

УДК 541.64 : 547.344 : 547.1'128

ПОЛИМЕРЫ НА ОСНОВЕ НЕПРЕДЕЛЬНЫХ ПРОИЗВОДНЫХ
КАРБОРАНОВ*Мельник О. А., Сахарова А. А., Фрунзе Т. М.*

Обобщены литературные данные по полимеризации и сополимеризации непредельных производных карборанов, кремнийкарборансодержащих соединений и изучению физико-химических свойств полученных полимеров. Особое внимание удалено синтезу полимеров с дикарбаундекаборатными фрагментами и металлокарбоновым комплексам на их основе.
Библиография — 118 ссылок.

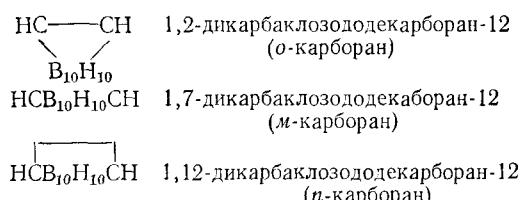
Оглавление

I. Введение	1529
II. Карбоцепные полимеры на основе непредельных производных карборана-12	1530
III. Кремнийкарборансодержащие полимеры	1537
IV. Полимеры, содержащие дикарбаундекаборатные фрагменты	1540

I. ВВЕДЕНИЕ

Одним из интересных достижений современной химии элементоорганических соединений является открытие в 1962—1963 гг. карборана-12, $C_2B_{10}H_{12}$, и его производных — нового класса электронодефицитных полизидрических систем [1—3]. Большие синтетические возможности, обусловленные высокой реакционной способностью связей B—H и C—H карборанового ядра, своеобразное термическое поведение карборанов [4, 5] вот уже более 20 лет привлекают внимание исследователей к этим соединениям бора.

Карборан-12 имеет три изомерные формы, которые схематически принято изображать следующим образом [6]:



На основе карборанов синтезирован обширный ряд соединений [6—11], многие из которых используются для получения различных классов полимеров, содержащих карборановые звенья в основной или в боковой цепи. Карборансодержащие полимеры получают как методами полимеризации, так и поликонденсации. Успехи в области синтеза этих полимеров рассмотрены в ряде монографий и обзоров [12—18], однако посвящены они, в основном, полимерам поликонденсационного типа. До настоящего времени практически нет обзоров по полимеризации и сополимеризации непредельных карборансодержащих мономеров и изучению свойств карбоцепных полимеров на их основе. Между тем, в последние годы в этом направлении наметился ощутимый прогресс. Особый интерес вызывает сополимеризация карборансодержащих соединений с винильными мономерами, позволяющая придать новые ценные свойства известным полимерам за счет введения в их структуру карборановых ядер, что, как правило, повышает температуру начала разложения полимеров и увеличивает выход коксового остатка.

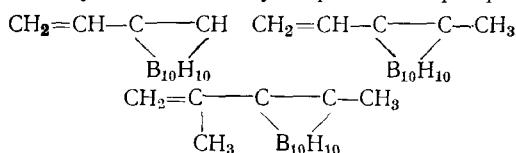
С 1984 г. в литературе появились сведения о полимеризации новых типов мономеров — непредельных производных дикарбаундекаборатов.

Поэтому специальный раздел обзора посвящен полимерам с дикарбакундекаборатными фрагментами и полимерным металлокарборановым комплексам на их основе.

II. КАРБОЦЕПНЫЕ ПОЛИМЕРЫ НА ОСНОВЕ НЕПРЕДЕЛЬНЫХ ПРОИЗВОДНЫХ КАРБОРАНА-12

Проблема синтеза полимеризационных карборансодержащих полимеров сводится к обычному и для других соединений исследованию реакционной способности мономеров и учету таких специфических свойств ико-саэдрических карборанов, как наличие пространственных затруднений за счет объемистых групп и электроноакцепторный характер карборанового ядра, понижающих электронную плотность двойной связи алкенилкарборанов [13]. Кроме того, следует отметить чувствительность карборановых групп к действию нуклеофилов [19]. В связи с этим долгое время попытки радикальной и ионной полимеризации алкенилкарборанов были безуспешными или приводили только к образованию олигомеров.

Первые карборансодержащие карбоцепные полимеры были синтезированы полимеризацией мономеров, содержащих винильную группу, непосредственно связанную с атомом углерода *o*-карборанового ядра:



Полимеризацию проводили в растворе или блоке в присутствии фениллития при 33—200°, получая полимеры с молекулярной массой $(1,4—7,1) \cdot 10^4$, которые предложили применять в качестве компонента твердого топлива для ракетных двигателей [20].

Впоследствии при комнатной температуре в растворе серного эфира в присутствии фениллития был получен поливинил-*o*-карборан с молекулярной массой (*ММ*) от 5 до $14 \cdot 10^4$ [21]. Полимеры представляли собой белые аморфные вещества с температурой размягчения 250—380° (в зависимости от *ММ*), растворимые в бензоле и эфире и нерастворимые в алифатических углеводородах. При радиационной полимеризации винил- и изопропенил-*o*-карборана в расплаве при 100—140° [22] также образуются растворимые полимеры с *ММ* до $2,5 \cdot 10^4$.

Поливинил-*o*-карборан, синтезированный полимеризацией винил-*o*-карборана при температуре 31° под действием γ -облучения [23—25], отличается по своим свойствам от описанных выше. Он не размягчается до 430°, хорошо растворим в спиртах, ацетоне и диметилсульфоксида, хуже — в гексане и бензоле. Найдено, что выход полимера линейно возрастает с увеличением дозы облучения, достигая 50% при дозе $3,5 \cdot 10^{21}$ эВ/г·ч. Скорость полимеризации пропорциональна интенсивности излучения в степени 0,76, при этом максимальная степень полимеризации составляет 11—12. Совокупность данных ИК-, ЯМР ^1H и ^{11}B -спектроскопии дала основание предположить, что полимеризация винил-*o*-карборана под действием γ -облучения протекает по типу «голова к хвосту».

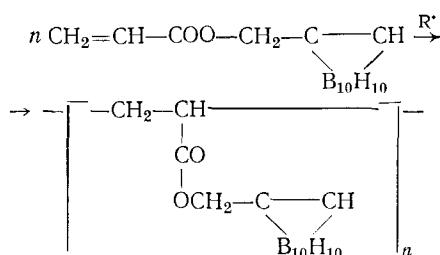
Все попытки получения полимера на основе изопропенил-*o*-карборана радикальной полимеризацией оказались безуспешными [21, 26]. При полимеризации этого мономера в присутствии перекиси трет-бутила, взятой в количестве 50 масс.%, получен лишь тример, и только при использовании AlCl_3 (~5%) удалось получить продукт с *ММ* 1790 и температурами размягчения и плавления 165 и 270° соответственно. Радиационной полимеризацией изопропенил-*o*-карборана [23] также получены димеры и тримеры с основной углеводородной цепью, боковыми карборановыми и концевыми винильными группами.

Из 1-аллил-*o*-карборана в присутствии AlCl_3 образуется твердое, стеклообразное вещество с молекулярной массой $(1,0—7,5) \cdot 10^4$ [21]. Продукты радиолиза 1-аллил-*o*-карборана γ -лучами ^{60}Co [27] делили на

фракции методом гель-хроматографии, исследовали методами ИК-, ЯМР- и хроматомасс-спектроскопии. Как оказалось, основными продуктами являются семь димеров с одинаковой массой 366, отличающиеся положением двух двойных связей в молекуле, и насыщенные олигомеры со степенью полимеризации 5, не зависящей от дозы и мощности облучения. Согласно предложенному механизму реакции, в результате отрыва атома водорода от аллилкарборана образуются радикалы аллильного типа, рекомбинацией которых получаются ненасыщенные димеры. Присоединение атома водорода к карборановому мономеру дает радикалы пропильного типа, благодаря которым происходит радикальный цепной процесс с передачей цепи, приводящей к образованию насыщенных олигомеров. В процессах образования димеров и олигомеров обрыв цепи происходит по бимолекулярному механизму.

Показано влияние физического состояния на радиолиз твердых алкенил-*o*-карборанов, например, 1-аллил-*o*-карборана [28], который может существовать в трех мезомерных фазах: в диапазоне температур от -3 до -16° (фаза 1), от -16 до -36° (фаза 2) и ниже -36° (фаза 3). Средняя степень полимеризации олигомеров, полученных радиолизом аллилкарборана, равна 5 и не зависит от температуры в интервале от -50 до $+50^\circ$. Полученные результаты обсуждены с точки зрения влияния строения кристаллической решетки и диффузионноконтролируемых процессов. Авторы отмечают, что природа твердого состояния, т. е. кристалличность, играет важную роль в реакциях радиолиза. В работе [29] измерены дипольные моменты винил-, изопропенил- и аллил-*o*-карборанов. Методом INDO (частичное пренебрежение дифференциальным перекрыванием атомных орбиталей) выполнен квантовохимический расчет распределения заряда в этих соединениях и их дипольных моментов μ при экспериментальных (из литературы) значениях длин связей и валентных углов. При этом вычисленные абсолютные значения μ в ~ 2 раза превышают взятые из литературы экспериментальные значения. Но ориентация μ и распределение заряда, свидетельствующие о переносе отрицательного заряда в заместитель, качественно подтверждают, по мнению авторов, предположение о том, что при свободнорадикальной олигомеризации 1-алкенил-*o*-карборанов могут образовываться радикалы, приводящие к включению карборанового фрагмента в основную цепь. Однако преимущественно образуется карбоценной полимер с карборановыми группами в боковой цепи, что убедительно доказывается методом ЭПР.

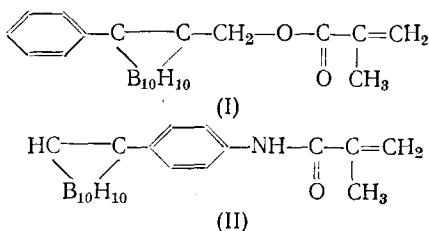
Легче протекает полимеризация мономеров, в которых двойная связь удалена от карборанового ядра, что способствует уменьшению стericеского влияния карборановой группы и образованию полимеров с большими молекулярными массами. Например, 1-акрилоилоксиметилен-*o*-карборан легко полимеризуется в блоке в присутствии 2% перекиси бензоила при 60° [26]:



Полимер представляет собой твердое, хрупкое, растворимое только в кипящем терфениле вещество, которое размягчается и становится каучукоподобным при температуре 165° . Плохая растворимость этого полимера связана, по мнению авторов [30], с сшивками, которые образуются за счет взаимодействия незамещенной CH-группы *o*-карборана и акриловой группы растущей цепи. В аналогичных условиях 1-метил-2-метакрилоилоксиметил-*o*-карборан дает полимер, хорошо растворимый в хлороформе.

Гомополимер 1-метакрилоилоксиметилен-*o*-карборана (МОК) с ММ 5000 получен при проведении реакции в бензоле в присутствии 2% динитрила азоизомасляной кислоты (ДАК) [22]. Позднее анализ структуры молекулы МОК с учетом удаленности карборанового ядра от двойной связи дал основание полагать [31, 32], что радикальной полимеризацией этого соединения можно получать более высокомолекулярные продукты. Проведенное исследование кинетики радикальной полимеризации МОК в бензоле выявило особенности этой реакции, показало влияние концентрации мономера в растворе на молекулярно-массовые характеристики, а также возможность получения полимеров с молекулярными массами $(1,5-40) \cdot 10^4$. Гель-эффект, столь характерный при полимеризации эфиров метакриловой кислоты, отсутствует. Определены порядки реакции полимеризации по мономеру и инициатору (1,28 и 0,44 соответственно) и энергия активации процесса (17,5 ккал/моль). Полимер с ММ $40 \cdot 10^4$ начинает интенсивно разлагаться на воздухе при 270° , не переходя в вязкотекущее состояние.

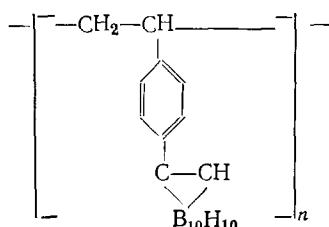
О синтезе и радикальной полимеризации в массе ранее не описанных метакрилоильных производных *o*-карборана: 1-метакрилоилоксиметилен-2-фенил-*o*-карборана (I) и 1-[4-(метакрилоилимино)фенил]-*o*-карборана (II) сообщено в работе [33].



Полученные из этих мономеров гомополимеры — бесцветные прозрачные блоки, нерастворимые в органических растворителях, характеризующиеся содержанием гель-фракции до 70%. По данным динамического термогравиметрического анализа (ДТГА) на воздухе, температуры начала разложения полимеров соединений (I) и (II) составляют 215 и 190° . Образование структурированных полимеров, по мнению авторов, может быть связано с наличием в синтезированных соединениях подвижных атомов водорода как в С—Н-группе карборана и *para*-положении фенильного кольца, так и в метиленовой группе $-\text{CH}_2-$, находящейся под влиянием двух электроноакцепторных групп в мономере (I) и амидного водорода в мономере (II).

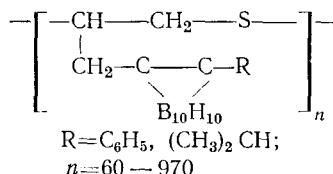
В последнее время появились работы [34—36], объясняющие структурирование в процессе синтеза карборансодержащих полимеров в присутствии перекисей участием свободных борцентрированных радикалов, приводящих к ветвлению и сетчатым структурам.

Исследована способность 4-(1-*o*-карборанил)стирола к полимеризации в различных условиях [37]. Полимеры с наиболее высокой молекулярной массой (до $6 \cdot 10^4$) и температурой размягчения $280-340^\circ$ получены термической полимеризацией при $160-200^\circ$. В присутствии радикальных инициаторов образуются полимеры с ММ $\sim 1,2 \cdot 10^4$ и температурой размягчения $320-340^\circ$. По анионному механизму полимеризация протекает медленно, а по катионному не идет совсем. На основании ИК-спектров полимеров авторы предположили, что во всех случаях полимеризация осуществляется по винильной группе, а полимер имеет следующее строение:



Исследована полимеризация *n*-(*o*-карборанил)фенилацетилена [38] в растворе ароматических растворителей в присутствии трифенилfosfinaцетилацетоната никеля. Использование этого катализатора дало возможность получить линейные полисопряженные карборансодержащие олигофенилацетилены с ММ 1230—1320. Предложен механизм образования активного центра и роста цепи. Синтезированные олигомеры представляют собой термопласти с температурой размягчения 80—115°.

В работе [39] исследована ионная полимеризация с раскрытием цикла 3-[алкил(арил)-*o*-карборанил]-1,2-эпитетиопропанов в массе и в растворе с целью получения полимеризационных полисульфидов с повышенной растворимостью и термостойкостью. Полимеры с наибольшей молекулярной массой ($2,5 \cdot 10^5$) получены по анионному механизму в растворе при использовании в качестве инициатора специально синтезированных циклических карборанилтиолятов кадмия. Катионная полимеризация под действием эфирата BF_3 протекает уже при —20°, однако приводит к полимерам с меньшей молекулярной массой ($1,7 \cdot 10^4$). Поликарборанилсульфиды с *o*-карборановой группой с боковой цепи представляют собой аморфные вещества, размягчающиеся при 50—120°, имеющие, по-видимому, следующее строение:

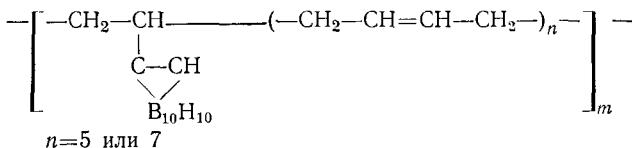


По данным ДТГА, температуры 5%-ной потери массы этих полимеров составляют 250—300°.

В литературе имеются лишь немногочисленные сведения о трехмерной полимеризации дифункциональных непредельных карборансодержащих мономеров. Карбоцепные спиртовые карборановые полимеры получены радикальной полимеризацией ненасыщенных соединений с двумя аллильными или акрилоильными группами [40, 41]. Так, сетчатый полимер на основе диаллилового эфира *m*-карборандикарбоновой кислоты [40] с температурой стеклования 300° синтезирован в блоке в присутствии смеси перекиси бензоила и перекиси *трет*-бутила в качестве инициатора. Между экспериментальной и расчетной температурами стеклования наблюдается хорошее соответствие, что свидетельствует о практически полной конверсии двойных связей аллильных групп. Методами ИК-спектроскопии и дифференциально-термического анализа исследована полимеризация бис(акрилоилоксиметилен)-*o*-карборана в присутствии перекисных инициаторов [41]. Показано, что наиболее эффективным инициатором полимеризации, приводящей к образованию термостойких полимеров, является перекись дикумила.

Таким образом, несмотря на трудности, возникшие у исследователей при изучении гомополимеризации карборансодержащих соединений, в последние годы в этой области достигнуты определенные успехи и синтезированы высокомолекулярные полимеры (ММ до 10^5).

Известно, что непредельные карборансодержащие соединения легко сополимеризуются с различными винильными мономерами. Так, сополимеризацией винил-*o*-карборана с бутадиеном получен каучукоподобный продукт следующего строения [21]:



Синтезированы сopolимеры изопропенил-*o*-карборана с бутадиеном радикальной сополимеризацией в блоке (молекулярная масса не превышала 1000) [42], в эмульсии [43] и акрилонилоксиметилен-*o*-карборана с

бутадиеном в эмульсии [44]. При радикальной сополимеризации винил-*o*-карборана с аллил-*o*-карбораном и 1-изопропенил-*o*-карборан-2-карбоновой кислотой образуются полимеры с M_M (6—55) · 10³ [21].

Описан [45] синтез карборансодержащих олигомеров на основе изопрена и винил- и изопропенил-*o*-карборанов при инициировании сополимеризации перекисью водорода и гидроперекисью кумола в растворе спирта. Для исследованных систем по интегральному методу Майо—Льюиса рассчитаны константы сополимеризации и показана малая активность алкенилкарборанов в сополимеризации с диенами. Полученные олигомеры имели молекулярные массы от 2000 до 3340 и содержали концевые гидроксильные группы. Исходя из зависимости степени полимеризации от концентрации мономеров и бифункциональности олигомера, авторы предположили, что обрыв цепи происходит по реакции рекомбинации, а реакции передачи цепи от алкенилкарборанового радикала на мономеры и растворитель отсутствуют.

Сополимеризацией изопропенил-*o*-карборана с метилакрилатом (МА) в присутствии ДАК получен сополимер, содержание бора в котором зависит от концентрации изопропенил-*o*-карборана в исходной смеси [26, 46]. Сополимер, содержащий 22% бора, представляет собой стеклообразное вещество с температурой размягчения 45—80°, сополимер с 10% бора размягчается при 45—50°. Приблизительно с таким же содержанием бора образуются сополимеры при сополимеризации МА с винил-*o*-карбораном [46].

В противоположность МА метилметакрилат (ММА) практически не вступает в сополимеризацию с изопропенил-*o*-карбораном в растворе толуола в присутствии ДАК [47]. Не сополимеризуется с MMA в этих же условиях и винил-*o*-карборан. Более высокая реакционная способность винил- и изопропенил-*o*-карборанов в сополимеризации с МА по сравнению с MMA обусловлена меньшими стерическими препятствиями и большей активностью макрорадикалов с концевыми звенями МА [46].

В сополимеризации со стиролом оба эти карборансодержащие мономера малоактивны, о чем свидетельствует низкое содержание бора (не больше 4%) в образующихся сополимерах. Позднее [48] удалось получить сополимеры указанных мономеров с *n*-хлорстиролом и *n*-метоксистиролом, где содержание бора достигало 25—50% от теоретического.

Аналогичные результаты получены при сополимеризации 1-винил-2-ферроцил-*o*-карборана и 1-изопропенил-2-ферроцил-*o*-карборана со стиролом и MMA [49]. Показано, что оба ферроцил-*o*-карборана входят в состав сополимеров с MMA в весьма ограниченном количестве и значительно более активны в сополимеризации со стиролом. Кроме того, во всех случаях при увеличении содержания ферроцил-*o*-карборанов в исходной смеси понижается молекулярная масса сополимеров.

Синтезирован также сополимер метакрилоилксиметилен-*o*-карборана с акрилоилферроценом с MM 3·10⁴ и сополимер винилферроцина, изо-с акрилоилферроценом с MM 3·10⁴ и сополимер винилферроцина, изопропенил-*o*-карборана и изопрена [50].

Проведена радикальная сополимеризация в массе и эмульсии акрилоилксиметилен-*o*-карборана с фторированными акрилатами [26, 51].

Некоторые из этих сополимеров — каучукоподобные вещества, растворимые в ацетоне, метилэтилкетоне или диэтилкетоне с MM 2,3·10³.

Сополимеры с содержанием бора до 24% получены радикальной сополимеризацией 1-метакрилоилксиметилен-2-фенил-*o*-карборана (I) и MMA в блоке в присутствии перекиси бензоила [52]. Найдено, что при любых исходных соотношениях мономеров сополимеры обогащены звеньями MMA. С возрастанием доли карборанового соединения (I) повышаются температуры размягчения и начала разложения сополимеров, а также выход коксового остатка. При сополимеризации MMA в тех же условиях с 1-[4-(метакрилоилимино)фенил]-*o*-карбораном (II) с содержанием последнего в реакционной смеси не более 5 мол.% (пределная растворимость) [52] образуются сополимеры с M_w (9,1—10,8) · 10⁴ и коэффициентами полидисперсности M_w/M_n 1,53—2,31.

С целью модификации полиэтилена низкой плотности проводили радикальную сополимеризацию этилена с изопропенил-*o*-карбораном при давлении 1400 кг/см², температуре 160°, в массе и в растворе [53]. Показано, что скорость реакции и молекулярная масса сополимеров понижается с увеличением содержания карборанового мономера в реакционной смеси. Для неглубокой суммарной конверсии мономеров при небольшом содержании изопропенил-*o*-карборана в исходной смеси (до 15 мол.%) относительная активность его оказалась выше, чем этилена. Сополимеры представляют собой твердые пластические массы, растворимые в ароматических углеводородах, дающие при прессовании при 130—170° прозрачные эластичные пленки. Изучено действие γ-излучения на сополимеры, содержащие 0,55—2,70 мол. % изопропенил-*o*-карборана [54]. Данные по измерению прочностных свойств сополимеров показывают, что при небольшом содержании бора их радиационная стойкость близка к стойкости полиэтилена. Установлено также, что после γ-облучения уменьшается устойчивость сополимеров к термоокислению.

Исследована сополимеризация винил-*o*-карборана со стиролом в соотношении 1 : 3, инициированная γ-лучами [55]. Показано, что сополимер состоит из 11—12 звеньев, причем на два звена винил-*o*-карборана приходится ~ девять звеньев стирола. Строение сополимера изучено с помощью метода ЯМР и флэш-пиролиза; он размягчается при 85° и плавится при 105°.

Сополимеризацией винил-*o*-карборана, изопропенил-*o*-карборана и акрилоилоксиметилен-*o*-карборана с изопреном, бутадиеном и хлоропреном в растворе при 65° в присутствии 4,4'-азо-*bis*(4-циано-*n*-пентанола) или 4,4'-азо-*bis*(4-циановалериановой кислоты) синтезированы сополимеры, содержащие концевые гидроксильные или карбоксильные группы [56]. Отмечается, что большое различие в полярности сомономеров обеспечивает легкость протекания сополимеризации. M_n сополимеров составляет 2200—7400, M_w/M_n 1,38—1,85. Во всех случаях с увеличением содержания ненасыщенных производных *o*-карборана в реакционной смеси от 5 до 50 масс. % выход и молекулярная масса сополимеров понижается.

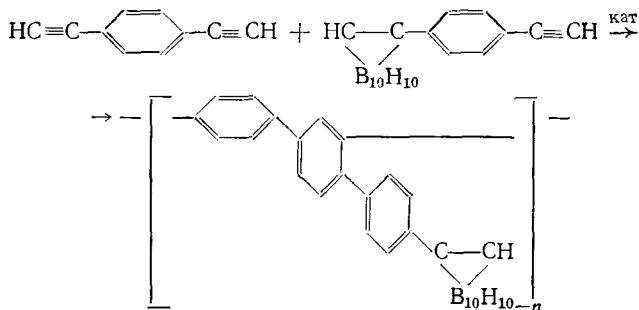
Получен сополимер MMA и 4-(1-*o*-карборанил)стирола с ММ 3,08 × 10⁴ и температурой размягчения 172—220° [37]. В то время как для ПММА по данным ДТГА потеря 2% массы наблюдается при 100°, сополимер теряет 2% массы при 250°. Впоследствии авторы [57, 58] провели радикальную и термическую сополимеризацию 4-(1-*o*-карборанил)стирола с MMA, изопреном и акрилоилферроценом. Синтезированные сополимеры с ММ до 2,8 · 10⁴ испытаны термомеханическим методом и методом релаксации напряжения в сканирующем режиме. Показано, что из-за разнозвенности имеет место как аддитивное изменение термических характеристик — температуры стеклования и начала потери массы (сополимеры с MMA), так и неаддитивное (сополимеры с изопреном). Для сополимеров с акрилоилферроценом [58] с ростом содержания в них карборановых звеньев наблюдается плавное повышение температуры стеклования и неаддитивное изменение термостойкости.

С целью повышения термоокислительной устойчивости ПММА синтезированы в блоке по радикальному механизму сетчатые сополимеры MMA с дифункциональными непредельными изомерными производными карборанов — диаллиловыми эфирами *m*- и *n*-карборандикарбоновых кислот [59, 60] и с 1,2-ди(метакрилоилоксиметилен)-*o*-карбораном [61, 62]. Проведенное исследование термоокислительной деструкции всех полученных сополимеров показало, что введение от 0,1 до 0,5 мол. % *m*- и *o*-карборановых фрагментов в цепь ПММА приводит к резкому повышению термоокислительной устойчивости полимера, а наличие в структуре сополимеров *n*-карборановых ядер снижает ее. Предполагают, что небольшие количества *m*- и *o*-карборанов действуют как ингибиторы радиально-цепных процессов.

Изучены термические и механические релаксационные свойства сетчатых сополимеров MMA и диаллилового эфира *m*-карборандикарбон-

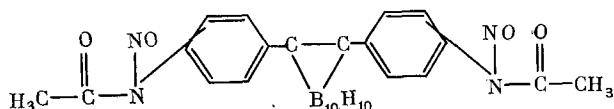
вой кислоты различного состава и из сравнения экспериментальных и расчетных температур стеклования определена структура сетки [40]. Найдено, что при высокой концентрации карборанового сомономера сетка состоит из двух компонентов, один из которых представляет собой продукт взаимодействия MMA с частью взятого в реакцию диаллилового эфира *m*-карборандикарбоновой кислоты, а второй — сетку на основе гомополимера карборанового мономера. В результате формируются образцы, обладающие двумя температурами основного перехода и двумя областями релаксационных процессов различной интенсивности.

Осуществлена реакция совместной поликликотримеризации *n*-(*o*-карборанил)фенилацетилена с *n*-диэтилbenзолом в присутствии $\text{NiCl}_2 \cdot 2\text{PPh}_3 \cdot 2\text{NaBH}_4$ или $\text{Al}(\text{изо-}\text{C}_4\text{H}_9)_3 \cdot \text{TiCl}_4$ по схеме [63]:

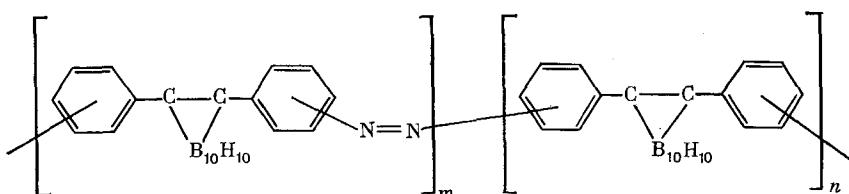


При взаимодействии эквимолекулярных количеств исходных веществ получены растворимые в толуоле соолигофениленкарбораны с высоким содержанием бора. С увеличением количества *n*-(*o*-карборанил)-фенилацетилена в исходной смеси выход олигомера и его молекулярная масса падают (от 78 до 20% и от 3350 до 1020 соответственно). *o*-Карборансодержащие олигофенилены характеризуются высокой термической и термоокислительной устойчивостью. Кроме того, в работе [64] они рассматриваются как лиганды для получения π -ареновых комплексов карбоната хрома. Использование при сополимеризации *n*-(*o*-карборанил)фенилацетилена и *n*-диэтилbenзола каталитической системы «трифенилфосфин — ацетилацетонат никеля» [38] дало возможность получать термореактивные карборансодержащие полиарилацетилены с выходом до 93% более высокой молекулярной массы.

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



получен *o*-карборансодержащий полизофенилен (ПАФК) следующего строения [65, 66]:



Путем сочетания процессов рекомбинации продуктов распада ΔK с процессами радикальной полимеризации различных винильных мономеров можно получать сополимеры с карборановыми звеньями. Так, эмульсионной сополимеризацией стирола с продуктами распада ΔK были синтезированы сополимеры, содержащие от 4 до 38% фрагментов ПАФК. Показано, что введение карборановых фрагментов в макромолекулы

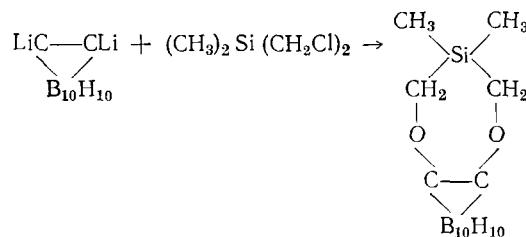
полистирола существенно повышает термоокислительную устойчивость последнего.

Рассмотрено влияние природы ненасыщенных *m*- и *n*-карборансодержащих полиэфиров на способность к сополимеризации с винильными соединениями в блоке, растворе и эмульсии в присутствии радикальных и ионных инициаторов, под действием γ -облучения или высокого давления [67, 68]. В качестве винильных сомономеров использовали стирол, акрилонитрил и 1,1,2-трихлорбутадиен-1,3. Найдено, что сopolимеры карборансодержащих ненасыщенных полиэфиров характеризуются более высокой устойчивостью к термоокислению и более высокими адгезионными показателями по сравнению с аналогичными сopolимерами, в которых карборановые группы отсутствуют.

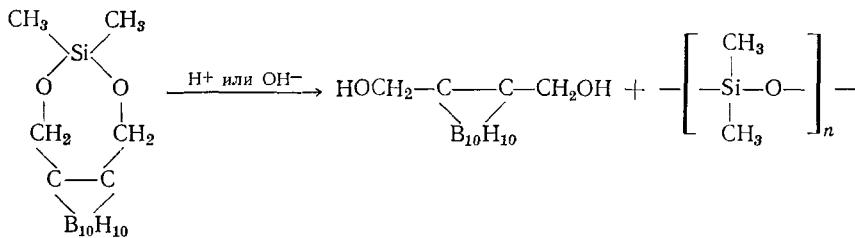
Полимеры и сopolимеры на основе алкенилкарборанов могут использоваться в различных областях: в качестве пластификаторов и катализаторов горения [44], как материалы с повышенной термоокислительной устойчивостью [59], в kleях для увеличения их термостабильности [69, 70], для получения анионитов [71] и для модификации каучуков [72, 73].

III. КРЕМНИЙКАРБОАНСОДЕРЖАЩИЕ ПОЛИМЕРЫ

Известно [15], что к числу полимеров, сочетающих гидролитическую и химическую устойчивость с высокой термостойкостью, относятся кремнийкарборансодержащие полимеры. Первые попытки синтеза таких соединений методами полимеризации и поликонденсации оказались безуспешными, так как исходные *o*-карборансилоксановые производные проявляли большую склонность к образованию устойчивых циклических систем. Это происходило, по-видимому, вследствие смежного расположения атомов углерода в *o*-карборановом ядре, имеющих длину ковалентной ординарной C—C-связи (1,64—1,67 Å), значительно превосходящую длину ковалентной ординарной C—C-связи (1,54 Å) олефинов, что и благоприятствовало образованию экзоциклов [74—76]. Например, взаимодействием дилитий-*o*-карборана с диметилдихлорметилсиланом получен устойчивый циклический продукт [77]:

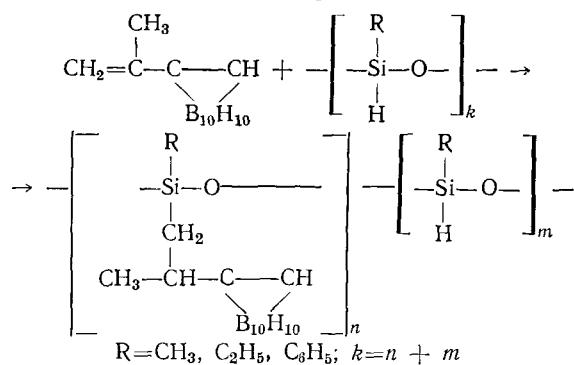


При реакции 1,2-бис(оксиметилен)-*o*-карборана с диметилдихлорсиланом также образуется семичленное циклическое соединение [78]. При попытке раскрытия этого цикла с целью получения линейного полимера вследствие гидролиза образуются исходный карборандиол и полидиметилсилоксан:



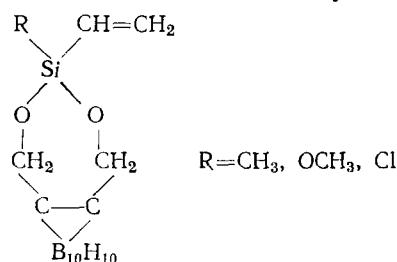
Поэтому исследования были продолжены в направлении синтеза моносилий-*o*-карборановых мономеров, на основе которых реакциями поликонденсации были синтезированы различные полимеры, содержащие *o*-карборановые группы в боковой цепи.

Имеющиеся в литературе сведения о получении карборансилооксановых полимеров методами полимеризации и сополимеризации малочисленны. Миграционной сополимеризацией изопропенил-*o*-карборана с полиалкилгидросилюксанами получали полисилюксаны, содержащие *o*-карборановые ядра в боковой цепи [79, 80]:



Исследования показали, что без катализатора ниже 200° реакция практически не протекает, причем даже при более высоких температурах скорости сополимеризации оставались низкими, что можно объяснить электронной дефицитностью карборанового ядра, дезактивирующей близлежащую непредельную связь, и пространственными затруднениями. С увеличением содержания бора в полимере его растворимость в ароматических углеводородах и спиртах уменьшается. По данным ДТГА указанные полимеры на воздухе стабильны до 400—500°.

Карбоцепные кремнийкарбораны содержащие полимеры синтезированы радикальной полимеризацией в блоке карборановых экзоциклических винилсиланов с различными заместителями у атома кремния [81, 82]:



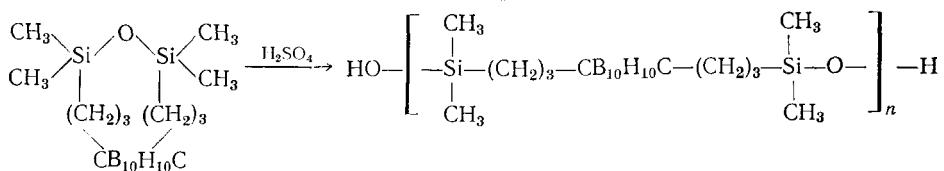
В качестве инициатора использовали смесь перекиси бензоила и перекиси *трет*-бутила. Установлено, что при полимеризации соединения с $\text{R} = \text{CH}_3$ образуется лишь димер, в других случаях были получены нерастворимые гомополимеры с выходом до 80%. В тех же условиях осуществлена сополимеризация указанных винилсиланов с MMA и стиролом при различных соотношениях мономеров [81—83]. При сополимеризации с MMA получены как линейные растворимые ($\text{ММ} (4,0-6,9) \cdot 10^5$), так и трехмерные сополимеры; линейные сополимеры со стиролом имеют молекулярные массы до $1,6 \cdot 10^5$. Образование нерастворимых полимеров и сополимеров с MMA обусловлено тем, что в некоторых случаях гомо- и сополимеризация проходят не только по винильной группе, но и сопровождаются частичным раскрытием цикла и конденсацией образующихся силанольных групп SiOH [82]. Рассмотрено влияние заместителя у атома кремния на реакционную способность экзоциклов и показано, что наибольшую активность в реакции сополимеризации проявляет мономер с $\text{R} = \text{OCCH}_3$. Отмечается, что с увеличением содержания кремнийкарборанового соединения в реакционной смеси возрастает мольная доля его в сополимере и уменьшаются выход и молекулярная масса сополимеров. Кроме того, температуры начала потери массы сополимеров и выход коксового остатка повышаются с ростом мольной доли экзоцикла в сополимере, в то время как температуры размягчения понижаются.

Изучена реакция миграционной сополимеризации эпоксипропилокси-пропилтриэтиоксисилана с 1,2-бис(оксиметилен)-*o*-карбораном [80, 84], протекающая с образованием на первой стадии линейного олигомера. На второй стадии, когда содержание эпоксигрупп достигает минимального значения, подвергаются алкоголизу этиоксигруппы, и продукт из вязкотекущего переходит в эластическое состояние.

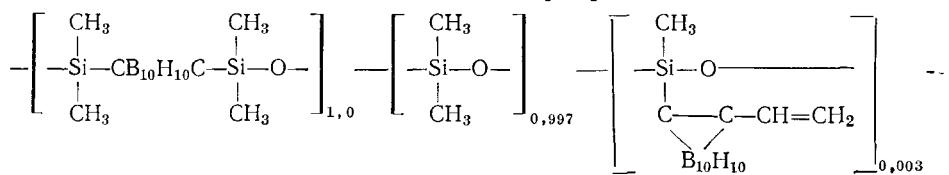
Исследование деформационной теплостойкости силоксанкарборановых олигоэфиров показало [84], что, в отличие от большинства полимеров, с повышением температуры продукт не размягчается и не плавится, увеличиваясь при этом в объеме при температуре выше 360°. В связи с высокой термической стабильностью полученных олигомеров, сочетающейся с хорошей адгезией к стеклу и металлам и диэлектрическими свойствами, они могут быть использованы в качестве термоизоляционных покрытий.

Неудачи при попытке синтеза силил-*o*-карборановых соединений линейного строения побудили исследователей обратиться к *m*-карборановым системам, в которых несмежное расположение углеродных атомов исключает возможность образования эзоциклических структур. При этом стабильность при высоких температурах сохраняется.

Так, полимеризацией циклического *m*-карбораниленсилоксана в присутствии кислых катализаторов был получен эластомерный *m*-карборан-содержащий полисилоксан с молекулярной массой 8500 [85]:



С практической точки зрения важным достижением в развитии термостойких карборановых эластомеров является синтез поли-*m*-карборансилоксанов [6, 86, 87]. Эти полимеры (фирменное название «Дексил») состоят из dialkил- или diarylsiloxановых звеньев, связанных *m*-карборанодержащими хлорсиланами и аллоксисиланами в присутствии катализатора FeCl₃. Высокая термоокислительная стабильность, хорошие механические и эластические свойства указанных полимеров явились предпосылкой для разработки технологии получения термостойких силоксанкарборановых каучуков [88—90]. С этой целью были синтезированы полимеры марки «Дексил-201», в которых часть метильных групп замещена на винильные производные *o*-карборана:



что позволило провести отверждение по свободнорадикальному механизму.

Имеются сообщения [91—93] о синтезе по аналогии с Дексилами карборансилоксановых эластомеров, содержащих в силоксановой цепи карбораны C₂B₅H₇ и C₂B₈H₁₀. Для предотвращения кристаллизации и улучшения эластичности эти эластомеры были модифицированы введением в основную или боковую цепь 5—20% винил-*o*-карборана [94, 95]. Установлено, что нагревание таких модифицированных полимеров в атмосфере азота до 350° и на воздухе до 250° не оказывает заметного влияния на температуру стеклования, при этом даже сохраняется растворимость полимера в ксиоле. После нагревания в атмосфере азота до 550° полимеры сшивается.

Подводя итог анализу литературных данных по полимеризации и сополимеризации кремнийкарборанодержащих мономеров, можно сде-

лять вывод, что полимеризационные методы синтеза кремнийкарборан-содержащих полимеров до сих пор остаются малоизученными. Об этом свидетельствуют и обзоры последних лет [17, 18, 96—98], которые в основном посвящены вопросам получения карборансилоксановых полимеров методами поликонденсации.

IV. ПОЛИМЕРЫ, СОДЕРЖАЩИЕ ДИКАРБАУНДЕКАБОРАТНЫЕ ФРАГМЕНТЫ

Кроме полиэдрических карборанов, т. е. карборанов с замкнутой структурой (клоzo-карборанов), известны открытые карборановые структуры или *нидо*-карбораны.

o- и *m*-Карбораны-12 при взаимодействии с нуклеофильными реагентами типа алкоголятов щелочных металлов [19] или аминов [99] селективно расщепляются с отрывом атома бора из третьего положения

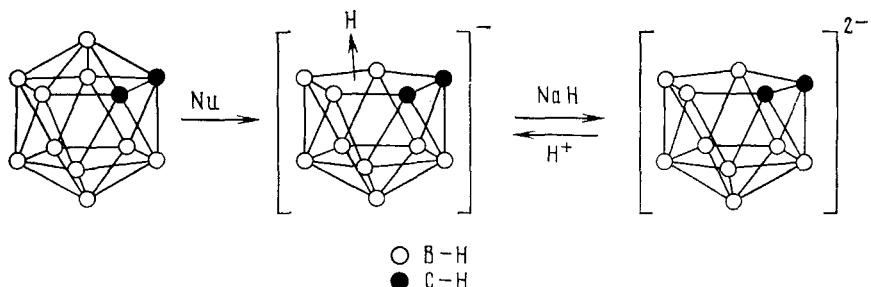
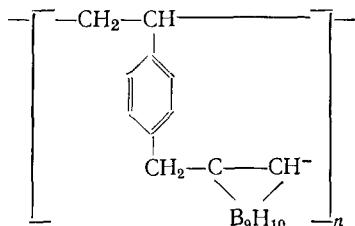


Рис. 1. Схема получения аниона дикарбаундекабората (13) и дикарболлид-иона [100]

o- и *m*-карборановых ядер с образованием анионов дикарбаундекаборатов (13). Анионы дикарбаундекаборатов (13) являются кислотами и при обработке NaH отщепляют протон и дают дикарболлид-ион (рис. 1) [100].

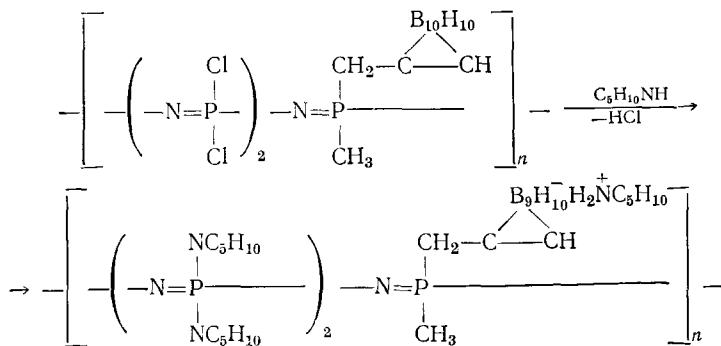
Отрицательный заряд аниона дикарбаундекабората приводит к появлению у системы электронодонорного эффекта по индукционному и резонансному механизмам, в отличие от нейтральных С-карборанильных групп, проявляющих электроноакцепторные свойства. Так, электронодонорный эффект (3)-1,2-дикарбаундекаборатной группы проявляется в значениях pK_a карбоновых кислот (3)-1,2-дикарбаундекаборатного ряда (6,9—7,3 в 50%-ном этаноле), которые являются очень слабыми кислотами по сравнению с карборанкарбоновыми [101].

Известны способы получения полимеров с дикарбаундекаборатными фрагментами [102—104], с расщеплением в них карборановых ядер спиртовыми щелочами или аминами. Однако эти способы многостадийны, причем каждая стадия занимает 3—8 дней. Так, в работах Хоторна с соавт. [102, 103] полистирол, сшитый 1%-ом дивинилбензола, подвергался последовательным превращениям по схеме: 1) хлорметилирование полистирола; 2) расщепление *o*-карборана в анион дикарбаундекабората спиртовой щелочью; 3) получение дикарболлид-иона ($7,8\text{-C}_2\text{B}_9\text{H}_{11}$)²⁻; 4) реакция хлорметилированного полистирола с дикарболлид-ионом, приводящая к получению полимера с дикарбаундекаборатными группами.



Рудольф с соавт. [104], также исходя из сшитого полистирола, получил указанные полимеры по следующей схеме: 1) хлорметилирование полистирола; 2) получение *o*-карбораниллития; 3) взаимодействие *o*-карбораниллития с хлорметилированным полистиролом; 4) расщепление пиперидином карборана, связанного с полистиролом, в анион дикарбаундекабората.

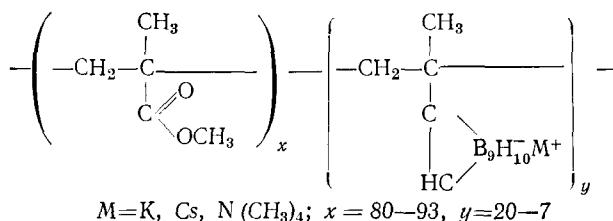
Позднее Оллок [105] получил *нидо*-карборанилполифосфазены взаимодействием карборансодержащих полифосфазенов с пиперидином в растворе тетрагидрофурана.



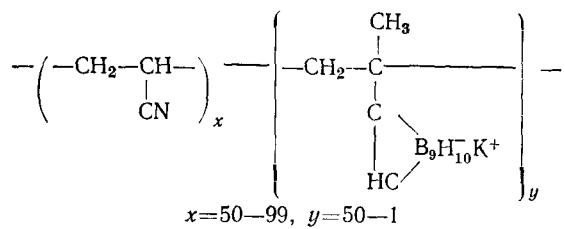
Различные превращения *m*-карборансодержащих полимеров очень часто сопровождаются расщеплением в них *m*-карборанового ядра до аниона дикарбаундекабората. Это происходит, например, при нагревании *m*-карборансодержащих полiamидов в диметилформамиде и концентрированных щелочах [106], при их термической и термоокислительной деструкции [107], при циклодегидратации *m*-карборансодержащих полiamиноамидов и полиоксиамидов [108, 109], а также в процессе образования полiamидов на основе *m*-карборанилендиамина и дихлорангидридов ароматических кислот [110]. В результате всех этих превращений образуются разнозвездные полимеры, свойства которых зависят от содержания в них дикарбаундекаборатных групп.

Позднее Коршак, Бекасова и др. [111—113] действием нуклеофильных агентов получили разнозвездные *m*-карборансодержащие полiamиды и методом ПМР показали, что максимально достигаемое без деструкции содержание дикарбаундекаборатных фрагментов в них составляет ~50%. Такие полiamиды отличаются от исходных по растворимости, химической и термоокислительной устойчивости.

Как уже упоминалось во введении, до 1984 г. сведения о получении полимеров с дикарбаундекаборатными фрагментами методом полимеризации или сополимеризации в литературе полностью отсутствовали. Известно, что винильные производные *o*-карборана проявляют низкую активность в реакции радикальной полимеризации. В работах [114—117] на примере 1-изопропенил-*o*-карборана было впервые показано, что переход от нейтральных *клозо*-карборанов к отрицательно заряженным *нидо*-карборановым структурам облегчает протекание реакции сополимеризации их ненасыщенных производных и установлена способность последних к сополимеризации с винильными мономерами. Синтезированные соли 1-изопропенил-(3)-1,2-дикарбаундекабората (ИДК), не полимеризуясь по радикальному и ионному механизмам, вступают, в отличие от 1-изопропенил-*o*-карборана [47], в реакцию сополимеризации с MMA и акрилонитрилом, образуя сополимеры, содержащие дикарбаундекаборатные фрагменты:



$M=K, Cs, N(CH_3)_4; x=80-93, y=20-7$



Радикальную сополимеризацию проводили в растворе при 60—80° в присутствии ДАК. Были изучены зависимости выхода, приведенной вязкости и состава сополимеров от условий проведения реакции [115, 117] и определены оптимальные параметры синтеза. Показано, что активность солей ИДК в сополимеризации с акрилонитрилом выше, чем с ММА: в первом случае удается ввести до 50 мол. % дикарбаундекаборатных звеньев в сополимер, во втором — до 20 мол. %. Молекулярные массы сополимеров с акрилонитрилом и ММА достигают $5,0 \cdot 10^4$ и $(2,5-5,2) \cdot 10^4$ соответственно. Было найдено, что выход и молекулярная масса сополимеров уменьшаются с ростом мольной доли дикарбаундекабората, а также с увеличением ионного радиуса катиона соли, что обусловлено

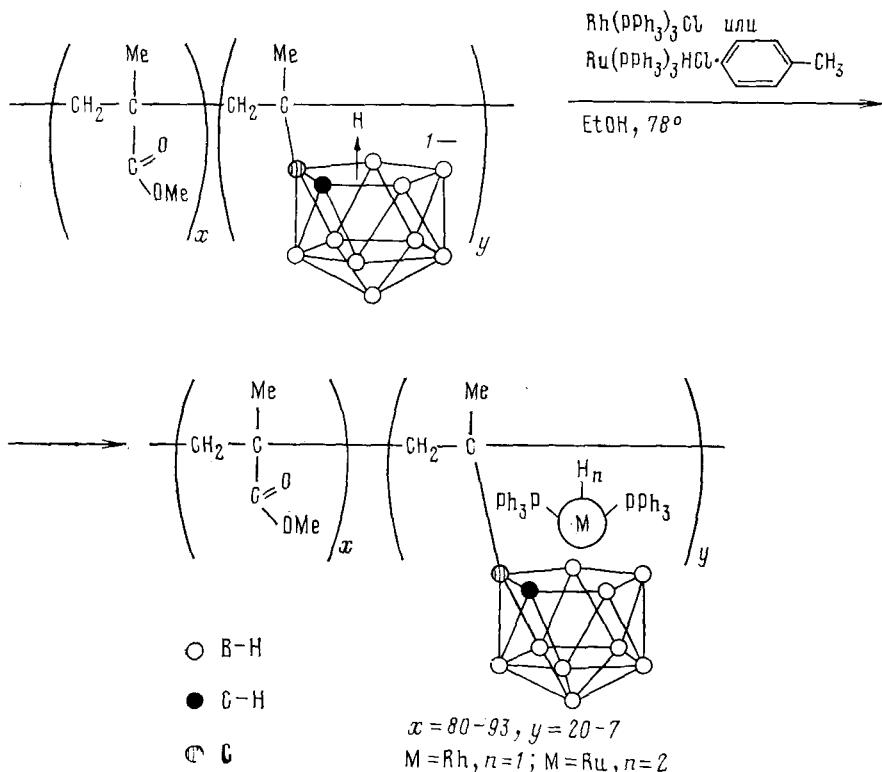


Рис. 2. Схема получения полимерных фосфинокарборановых комплексов Rh (I) и Ru(II) [114, 116]

ловлено, по всей вероятности, стерическими факторами.

Такого рода сополимеры представляют интерес еще и потому, что они содержат дикарбаундекаборатные группы, способные служить лигандами в комплексах переходных металлов. Исходя из этого, сополимеры ММА с солями ИДК были использованы в качестве полимерной матрицы в синтезе полимерных металлокарборановых комплексов (рис. 2) [114, 116]. Особенностью структуры этих комплексов является то, что дикарболидильный лиганд металлокарборана непосредственно связан через атом углерода с основной цепью полимерной матрицы. Строение подтверждено данными элементного анализа, ИК- и ЯМР

³¹P-спектроскопии. Была исследована [114, 118] каталитическая активность синтезированных фосфинокарбоновых комплексов родия в реакциях гидрирования и изомеризации непредельных углеводородов и показано, что эти комплексы являются значительно более эффективными катализаторами указанных реакций по сравнению с известными ранее [102—104] родийкарбоновыми комплексами, закрепленными на полистироле.

* * *

*

Таким образом, на основании представленных литературных данных можно видеть, что использование методов гомо- и сополимеризации для синтеза карбонатодержащих полимеров дает возможность как получения новых высокомолекулярных соединений, так и модификации известных полимеров и придания им практически важных свойств. Большой интерес представляет изучение полимеризации непредельных производных дикарбаундекаборатов и свойств образующихся полимеров.

ЛИТЕРАТУРА

1. Захаркин Л. И., Станко В. И., Братцев В. А. и др./Изв. АН СССР. Сер. хим. 1963. С. 2238.
2. Onak T. P., Williams R. E., Weiss H. G./J. Amer. Chem. Soc. 1962. V. 84. P. 2830.
3. Shapiro I., Good C. D., Williams R. E./Ibid. 1962. V. 84. P. 3837.
4. Fein M. M., Grafstein D., Paustian J. E. et. al./Inogr. Chem. 1963. V. 2. P. 1115.
5. Grafstein D., Dvorak J./Ibid. 1963. V. 2. P. 1128.
6. Граймс Р. Карбонары. М.: Мир, 1974.
7. Михайлов Б. М./Химия бороводородов. М.: Наука, 1967. С. 431.
8. Станко В. И. Дис. ... докт. хим. наук. М.: МГУ, 1975.
9. Станко В. И., Братцев В. А., Князев С. П./Успехи химии. 1979. Т. 48. С. 241.
10. Калинин В. Н. Дис. ... докт. хим. наук. М.: ИНЭОС АН СССР, 1976.
11. Калинин В. Н./Успехи химии. 1980. Т. 49. С. 2188.
12. Коршак В. В., Сарашвили И. Г., Жигач А. Ф., Соболевский М. В./Там же. 1967. Т. 36. С. 2068.
13. Коршак В. В., Замятина В. А., Бекасова Н. И. Бороганические полимеры. М.: Наука, 1975.
14. Валецкий П. М. Карбоцепные и гетероцепные полимеры с карбоновыми группами в цепи. Гомель, 1972.
15. Коршак В. В., Сарашвили И. Г., Бекасова Н. И./Итоги науки и техники. Химия и технология высокомолекулярных соединений. М.: Изд-во ВИНИТИ, 1976. Т. 8. С. 5.
16. Успехи в области синтеза элементоорганических полимеров/Под ред. Коршака В. В. М.: Наука, 1980. С. 47.
17. Бекасова Н. И./Успехи химии. 1984. Т. 53. С. 107.
18. Коршак В. В., Козырева Н. М./Там же. 1985. Т. 54. С. 1841.
19. Wiesboeck R. A., Hawthorne M. E./J. Amer. Chem. Soc. 1964. V. 86. P. 1642.
20. Пат. 3109031 США/C. A. 1964. V. 60, 683.
21. Heying T. L./Progress in Boron Chemistry. V. 2. L.: Pergamon Press, 1970. P. 119.
22. Жигач А. Ф., Чикишев Ю. Г., Сирятская В. И. и др./Высокомолекуляр. соединения. 1970. Т. 12Б. С. 771.
23. Пат. 3699024 США/РЖХим. 1973, 19C350.
24. Wright J. R., Klingen T. J./J. Inogr. Nucl. Chem. 1970. V. 32. P. 2853.
25. Wright J. R., Klingen T. J./Ibid. 1973. V. 35. P. 1451.
26. Green J., Mayes N., Cohen M./J. Polym. Sci. 1965. V. A3. P. 3275.
27. Hepburn D. R., Klingen T. J./J. Inogr. Nucl. Chem. 1975. V. 37. P. 857.
28. Klingen T. J., Hepburn D. R./Ibid. 1975. V. 37. P. 1343.
29. Kindsvater J. H., Metzger R. M., Klingen T. J./Ibid. 1976. V. 38. P. 1093.
30. Gregor V., Plešek J., Neřmanek S./Polym. Sci. 1969. V. C16. P. 4623.
31. Иванчев С. С., Корнева Т. Д., Зайцева И. В. и др./Докл. АН СССР. 1985. Т. 282. С. 119.
32. Иванчев С. С., Корнева Т. Д., Зайцева И. В. и др./Высокомолекуляр. соединения. 1985. Т. 27А. С. 2291.
33. Мельник О. А., Сахарова А. А., Фрунзе Т. М. и др./Там же. 1984. Т. 26Б. С. 373.
34. Сидоренко В. И. Дис. ... канд. хим. наук. М.: ИНЭОС АН СССР, 1981.
35. Кабачий Ю. А., Валецкий П. М., Виноградова С. В., Коршак В. В./Докл. АН СССР. 1985. Т. 280. С. 1180.
36. Кабачий Ю. А., Сидоренко В. И., Кузав А. И. и др./Там же. 1985. Т. 281. С. 633.
37. Коршак В. В., Сосин С. Л., Захаркин Л. И. и др./Высокомолекуляр. соединения. 1981. Т. 23Б. С. 219.

38. Кириленко Ю. К., Пляшкевич Л. А., Шитиков В. К. и др./Там же. 1984. Т. 26А. С. 1898.
39. Сергеев В. А., Неделькин В. И., Шустова Т. В., Захаркин Л. И./Изв. АН СССР. Сер. хим. 1983. С. 1905.
40. Аскадский А. А., Мельник О. А., Слонимский Г. Л. и др./Высокомолекуляр. соединения. 1985. Т. 27А. С. 151.
41. Макаревич Н. И., Сушко Н. И., Иванов А. И. и др./Изв. АН БССР. Сер. хим. 1984. № 6. С. 63.
42. Коршак В. В., Саршивили И. Г., Жигач А. Ф. и др./Высокомолекуляр. соединения. 1970. Т. 12Б. С. 751.
43. Пат. 3093687 США//С. А. 1963. В. 59. 13764.
44. Пат. 4097662 США//С. А. 1979. В. 90. 106620.
45. Грищенко В. К., Спирин Ю. Л., Ангелова А. В. и др./Синтез и физико-химия полимеров. Киев: Наук. думка, 1971. Вып. 9. С. 10.
46. Reed S. F./J. Polym. Sci. A-1. 1972. V. 10. P. 1557.
47. Reed S. F./Ibid. 1971. V. 9. P. 825.
48. Reed S. F./Ibid. A-1. 1973. V. 11. P. 305.
49. Reed S. F., Hill W. E./Ibid. A-1. 1972. V. 10. P. 937.
50. Зимакова Е. А., Чернышев Е. А., Лизина В. Н. и др./А. с. 384837 СССР//Б. И. 1973. № 25. С. 84.
51. Green J., Mayes N., Kolloby A. P. et al./J. Polym. Sci. 1964. V. B2. Р. 109.
52. Мельник О. А., Сахарова А. А., Фрунзе Т. М. и др./Высокомолекуляр. соединения. 1984. Т. 26Б. С. 373.
53. Самойлов С. М., Монастырский В. Н., Жигач А. Ф./Там же. 1976. Т. 18А. С. 731.
54. Богомазова Н. В., Лещенко С. С., Соболева Н. С., Карпов В. Л./Там же. 1978. Т. 20Б. С. 340.
55. Klingen T. J./J. Inogr. Nucl. Chem. 1980. V. 42. Р. 1109.
56. Reed S. F./J. Polym. Sci. Polym. Chem Ed. 1981. V. 19. Р. 1863.
57. Коршак В. В., Аскадский А. А., Слонимский Г. Л. и др./Высокомолекуляр. соединения. 1981. Т. 23А. С. 2051.
58. Коршак В. В., Сосин С. Л., Слонимский Г. Л. и др./Там же. 1986. Т. 28А. С. 245.
59. Коршак В. В., Фрунзе Т. М., Сахарова А. А. и др. А. с. 939450 СССР//Б. И. 1982. № 24. С. 125.
60. Мельник О. А., Балыкова Т. Н., Сахарова А. А., Фрунзе Т. М./Переработка, деструкция и стабилизация полимерных материалов. Тез. докл. республ. семинара-совещания. Т. 1. Душанбе: Ирфон, 1983. С. 217.
61. Фрунзе Т. М., Сахарова А. А., Мельник О. А., Балыкова Т. Н.—Деп. № 2244-84//РЖХим. 1984, 14C266.
62. Фрунзе Т. М., Сахарова А. А., Мельник О. А. и др./Высокомолекуляр. соединения. 1986. Т. 28Б. С. 623.
63. Коршак В. В., Сергеев В. А., Вдовина Л. И. и др./Там же. 1975. Т. 17Б. С. 916.
64. Сергеев В. А., Вдовина Л. И./Там же. 1981. Т. 23Б. С. 405.
65. Берлин А. А., Маслюков А. П., Герасимов Б. Г. и др./Докл. АН СССР. 1976. Т. 230. С. 841.
66. Berlin A. A., Gerasimov B. G., Ivanov A. A. et al./J. Macromol. Sci. 1980. V. A14. Р. 999.
67. Вагина Ж. П. Дис. ... канд. хим. наук. М.: ИНЭОС АН СССР, 1978.
68. Коршак В. В., Бекасова Н. И., Соломатина А. И. и др./Высокомолекуляр. соединения. 1983. Т. 25А. С. 989.
69. Чернихов А. Я., Яковлев М. Н., Рогов Н. С. и др. А. с. 763428 СССР//Б. И. 1980. № 34. С. 140.
70. Пат. 2487842 Франция//С. А. 1982. В. 97. 24703.
71. Ласкорин Б. Н., Жигач А. Ф., Денисов В. И. и др. А. с. 530040 СССР//Б. И. 1976. № 36. С. 54.
72. Френкель Р. Ш. А. с. 644792 СССР//Б. И. 1979. № 4. С. 89.
73. Френкель Р. Ш., Сафонов А. В. А. с. 1006438 СССР//Б. И. 1983. № 11. С. 136.
74. Potenza J. A., Lipscomb W. N./J. Amer. Chem. Soc. 1964. V. 86. Р. 1874.
75. Potenza J. A., Lipscomb W. N./Inogr. Chem. 1964. V. 3. Р. 1673.
76. Voet D., Lipscomb W. N./Ibid. 1964. V. 3. Р. 1679.
77. Heying T. L., Ager J. M., Clark S. I. et al./Ibid. 1963. V. 2. Р. 1097.
78. Schwartz N. N., O'Brien E., Karlan S., Fein M. M./Ibid. 1965. V. 4. Р. 661.
79. Соболевский М. В., Жигач А. Ф., Гриневич К. П. и др./Пласт. массы. 1966. № 1. С. 21.
80. Гриневич К. П., Жигач А. Ф., Саршивили И. Г., Соболевский М. В./Кремнийорганические соединения: Тр. совещ. М.: НИИТЭХИМ, 1966. Вып. 4. С. 77.
81. Фрунзе Т. М., Сахарова А. А., Мельник О. А./Тез. докл. V Всесоюз. конф. по химии и применению кремнийорганических соединений. Т. 1. Тбилиси, 1980. С. 240.
82. Фрунзе Т. М., Сахарова А. А., Мельник О. А. и др./Высокомолекуляр. соединения. 1981. Т. 23А. С. 2077.
83. Мельник О. А., Сахарова А. А., Фрунзе Т. М./Тез. докл. VI Всесоюз. конф. по химии и применению кремнийорганических соединений. Рига. 1986. С. 100.
84. Соболевский М. В., Жигач А. Ф., Саршивили И. Г. и др./Пласт. массы. 1966. № 4. С. 19.
85. Mayes N., Green J., Cohen M. S./J. Polym. Sci. A-1. 1967. V. 5. Р. 365.
86. Papetti S., Schaeffer B. B., Grey A. P., Heying T. L./Ibid. 1966. A-1. V. 4. Р. 1623.
87. Пат. 3388090 США//РЖХим. 1970. 1C371.

88. Knollmueller K. O., Scott R. N., Kwasnik H., Sieckhaus J. F.//J. Polym. Sci. A-1. 1971. V. 9. P. 1071.
89. Mininni R. M., Tobolsky A. V.//J. Appl. Polym. Sci. 1972. V. 16. P. 2555.
90. Roller M. B., Gillham J. K.//Ibid. 1973. V. 17. P. 2141.
91. Scott R. N., Knollmueller K. O., Hooks H., Sieckhaus. J. F.//J. Polym. Sci. A-1. 1972. V. 10. P. 2303.
92. Kesting R. E., Jackson K. F., Klusmann E. B., Gerhart F. J.//J. Appl. Polym. Sci. 1970. V. 14. P. 2525.
93. Kesting R. E., Jackson K. F., Newman J. M.//Ibid. 1971. V. 15. P. 3645.
94. Kesting R. E., Jackson K. F., Newman J. M.//Ibid. 1971. V. 15. P. 1527.
95. Roller M. B., Gillham J. K.//Ibid. 1972. V. 16. P. 3073.
96. Peters E. N.//J. Macromol. Sci. Rev. Macromol. Chem. 1979. V. C17. P. 173.
97. Cassidy P. E.//J. Macromol. Sci. 1981. V. A15. P. 1435.
98. Кожелевский Ю. А., Милешкевич В. П.//Журн. Всесоюз. хим. о-ва им. Д. И. Менделеева. 1981. Т. 26. С. 297.
99. Захаркин Л. И., Калинин В. Н.//Докл. АН СССР. 1965. Т. 163. С. 110.
100. Hawthorne M. F., Young D. C., Wegner P. A.//J. Amer. Chem. Soc. 1965. V. 87. P. 1818.
101. Захаркин Л. И., Кириллова В. С.//Изв. АН СССР. Сер. хим. 1976. С. 1107.
102. Sosinsky B. A., Kalb W. C., Grey R. A. et al.//J. Amer. Chem. Soc. 1977. V. 99. P. 6768.
103. Пат. 4062883 США//РЖХим. 1978. 17C399.
104. Chandrasekaran E. S., Thompson D. A., Rudolph R. W.//Inogr. Chem. 1978. V. 17. P. 760.
105. Allcock H. R., Scopelanos A. G., Whittle R. R., Tollefson N. M.//J. Amer. Chem. Soc. 1983. V. 105. P. 1316.
106. Коршак В. В., Бекасова Н. И., Комарова Л. Г.//Высокомолекуляр. соединения. 1970. Т. 12А. С. 1866.
107. Коршак В. В., Даыилов В. Г., Комарова Л. Г. и др.//Там же. 1971. Т. 13А. С. 1517.
108. Коршак В. В., Вагин В. В., Изынегов А. А., Бекасова Н. И.//Там же. 1975. Т. 17А. С. 1894.
109. Бекасова Н. И., Коршак В. В., Сурикова М. А., Цейтлин Г. М. Там же. 1974. Т. 16А. С. 1723.
110. Коршак В. В., Бекасова Н. И., Пригожина М. П.//Там же. 1973. Т. 15Б. С. 422.
111. Коршак В. В., Бекасова Н. И., Комарова Л. Г.//Там же. 1982. Т. 24А. С. 2424.
112. Коршак В. В., Комарова Л. Г., Петровский П. В., Бекасова Н. И.//Там же. 1983. Т. 25Б. С. 30.
113. Korshak V. V., Bekasova N. I., Komarova L. G., Surikova M. A.//Acta Polymerica. 1984. V. 35. P. 387.
114. Калинин В. Н., Мельник О. А., Сахарова А. А. и др.//Изв. АН СССР. Сер. хим. 1984. С. 2151.
115. Сахарова А. А., Мельник О. А., Фрунзе Т. М., Калинин В. Н.//Высокомолекуляр. соединения. 1985. Т. 27Б. С. 883.
116. Фрунзе Т. М., Сахарова А. А., Мельник О. А., Калинин В. Н.//Тез. докл. XXII Всесоюз. конф. по высокомолекул. соединениям. Алма-Ата, 1985. С. 104.
117. Мельник О. А., Сахарова А. А., Фрунзе Т. М., Калинин В. Н.//Высокомолекуляр. соединения. 1986. Т. 28Б. С. 710.
118. Калинин В. Н., Мельник О. А., Сахарова А. А. и др.//Изв. АН СССР. Сер. хим. 1985. С. 2442.

Институт элементоорганических
соединений им. А. Н. Несмиянова
АН СССР, Москва