

УДК 678.86:546.27

ВЛИЯНИЕ КАРБОРАНОВЫХ ГРУППИРОВОК И СТРОЕНИЯ ОКРУЖАЮЩИХ ИХ ОРГАНИЧЕСКИХ ФРАГМЕНТОВ НА РЕАКЦИОННУЮ СПОСОБНОСТЬ МОНОМЕРОВ И СВОЙСТВА ПОЛИМЕРОВ

© 1992 г. *Бекасова Н.И., Комарова Н.Г.*

Обобщены результаты исследований в области карборансодержащих полимеров с точки зрения влияния карборановых ядер и строения органических фрагментов, соседних с карборановыми группировками, на реакционную способность мономеров и свойства получаемых полимеров.

Библиография – 109 ссылок.

ОГЛАВЛЕНИЕ

I. Введение	647
II. Влияние карборановых группировок на реакционную способность мономеров.....	648
III. Влияние карборановых группировок на свойства карборансодержащих полимеров.....	652
IV. Влияние расположения карборановых группировок в макромолекуле и строения фрагментов, непосредственно связанных с ними, на свойства карборансодержащих полимеров	660

I. ВВЕДЕНИЕ

Первые сведения о синтезе и свойствах карборансодержащих полимеров появились в печати в 1963 г. [1, 2]. Работы по синтезу и исследованию свойств карборансодержащих полимеров интенсивно развиваются и в настоящее время. Эти полимеры привлекают к себе внимание исследователей целым рядом интересных и ценных свойств, например, сочетанием высокой термостойкости и хорошей растворимости. Многие из этих необычных полимеров способны выдерживать чрезвычайно жесткие условия, в которых обычные органические полимеры почти полностью разрушаются.

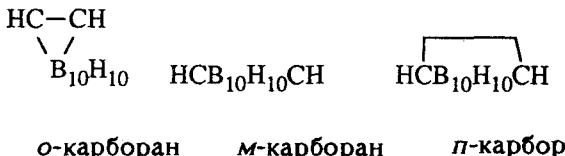
Карборансодержащие полимеры получают как поликонденсационным, так и полимеризационным методом. Описаны полимеры различной структуры: полиэфиры, поликарборанилены, полиамиды, полифенилены, полиуретаны, полисилоксаны, полизолы, полифосфазены и др. [3–14].

Обобщению данных по синтезу и исследованию свойств карборансодержащих полимеров посвящены недавно опубликованные обзоры [15–18].

Известно, что химическое строение элементарного звена полимера является одним из основных факторов, определяющих его свойства. Поэтому, исследование зависимости свойств полимеров от строения исходных компонентов имеет как теоретическое, так и практическое значение, так как дает возможность целенаправленного синтеза полимеров с заранее заданными свойствами. Специфические характеристики ико-саэдрических карборановых группировок: отрицательный индуктивный эффект и наличие пространственных затруднений, существенно влияют на реакционную способность мономеров и свойства получаемых полимеров.

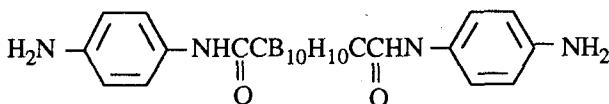
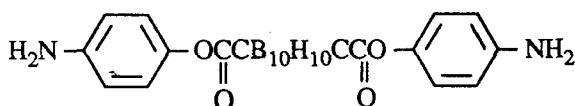
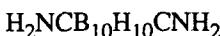
В данном обзоре сделана попытка обобщить теоретический и экспериментальный материал по синтезу и исследованию свойств карборансодержащих полимеров с точки зрения специфических характеристик карборановых группировок. Обзор посвящен полимерам, полученным на основе изомерных карборанов, которые графически принято

изображать следующим образом [19]:

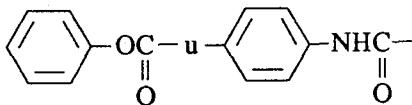


II. ВЛИЯНИЕ КАРБОРАНОВЫХ ГРУППИРОВОК НА РЕАКЦИОННУЮ СПОСОБНОСТЬ МОНОМЕРОВ

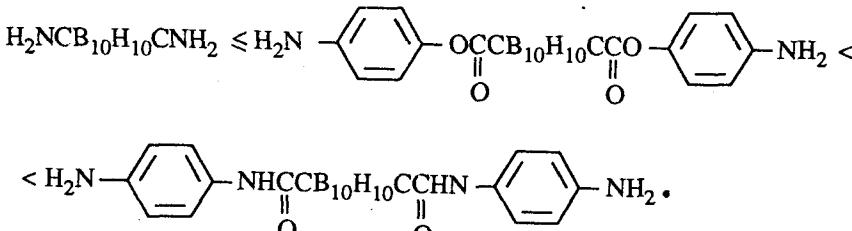
Присутствие объемистых карборановых группировок очень часто затрудняет протекание синтеза карборансодержащих полимеров. Но причина трудности синтеза заключается не только в стерическом ингибиовании поликонденсации карборановыми группировками (эффективный радиус Ван-дер-Ваальса равен 4 Å), но и во влиянии электроноакцепторности этих группировок на функциональные группы мономеров. Так, например, на основании кинетических данных ацилирования анилина дихлорагидридами *m*- и *n*-карборандикарбоновых кислот в среде различных растворителей было установлено, что дихлорангидрида *n*-карборандикарбоновой кислоты в 2–3 раза активнее дихлорангидрида *m*-карборандикарбоновой кислоты [20]. Это, вероятно, обусловливается тем, что *n*-карборановая группировка является более слабым акцептором электронов, чем *m*-карборановая. При изучении сравнительной реакционной способности в реакции ацилирования трех *m*-карборансодержащих диаминов следующего строения:



было показано, что введение между аминогруппой и *m*-карборановым ядром фрагментов:

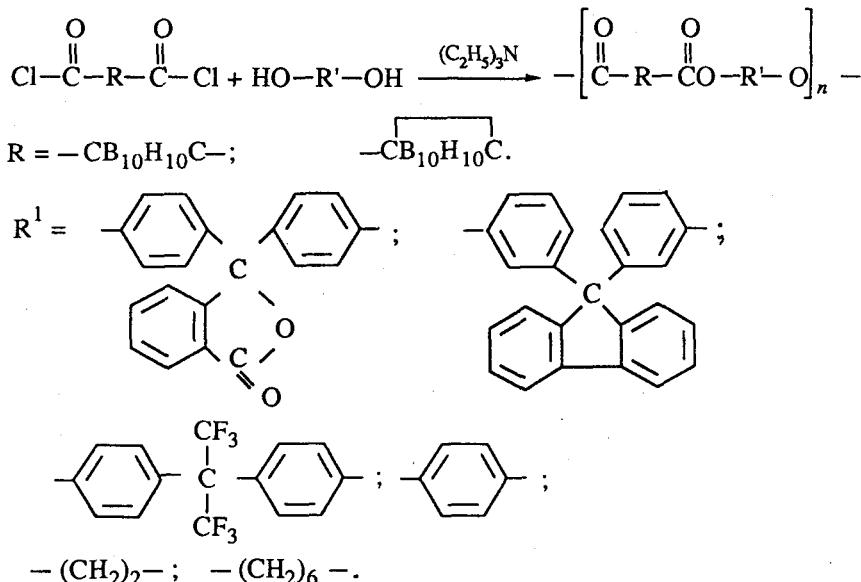


приводит к резкому увеличению реакционной способности диаминов в следующем ряду [21, 22]:

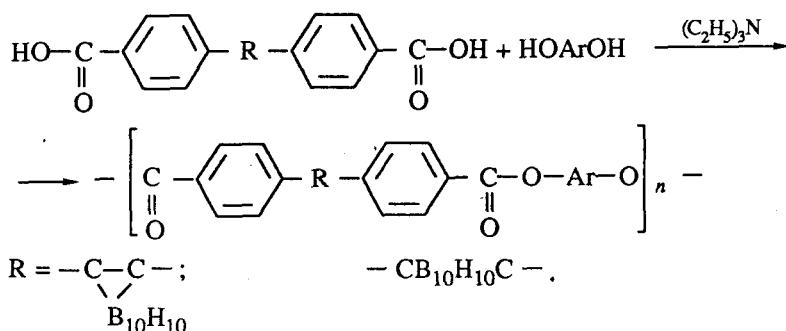


Кроме того, было установлено, что полиэтерификация *o*-карборансодержащих диолов протекает значительно медленнее полиэтерификации органических диолов [23]. Если *o*-карборановая группировка присутствует и в диоле и в дикарбоновой кислоте, то

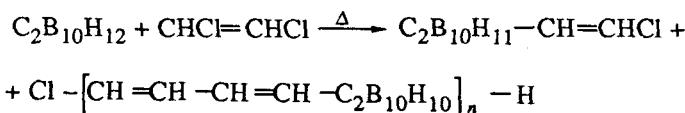
полиэтерификация протекает с такой низкой скоростью, что приводит к образованию низкомолекулярных соединений [24, 25]. Однако при правильном подборе как исходных реагентов, так и условий синтеза, позволяющем уменьшить стерическое ингибирование поликонденсации и повысить скорость реакции, оказалось возможным получить высокомолекулярные полиэфиры. Например, если проводить поликонденсацию дихлорангидридов *m*- и *n*-карборандикарбоновых кислот с различными диолами в растворе в присутствии катализатора, то образуются полиэфиры с молекулярной массой 20000 и выше [26–28]:



Высокотемпературной поликонденсацией в растворе совола при температуре 220°C или акцепторно-катализитической поликонденсацией в растворе ацетона были получены *o*- и *m*-карборандодержащие полиарилаты с молекулярной массой от 22000 до 132000 на основе 1,2- и 1,7-бис-(4-дикарбоксифенил) карборанов и различных двухатомных фенолов [29, 30]:

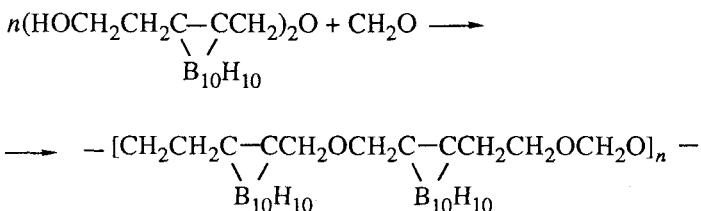


Различие в электроноакцепторности радикалов в ряду *o*- > *m*- > *n*-карборанов отражается на их реакционной способности к присоединению 1,2-дихлорэтилена [31]. При исследовании механизма и кинетики высокотемпературной конденсации *o*-, *m*- и *n*-карборанов с 1,2-дихлорэтиленом по схеме:



установлено, что *o*- и *m*-карбораны проявляют почти одинаковую реакционную способность в реакциях с 1,2-дихлорэтиленом в то время как *n*-карборан реагирует в 1,5 раза медленнее *o*-карборана.

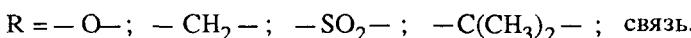
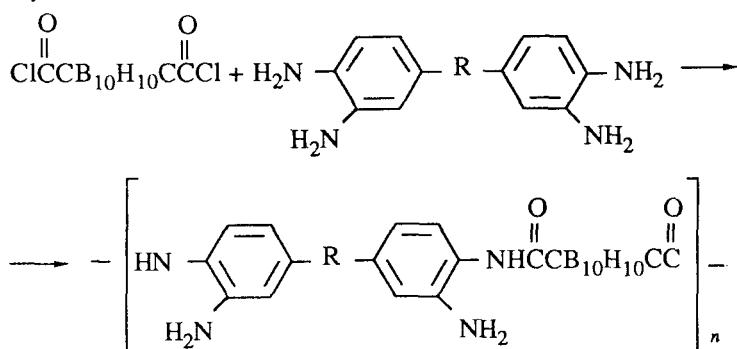
Пространственные затруднения, создаваемые объемными карборановыми группировками, очень сильно влияют на процесс образования полиформалей [1]. Так, *бис*-(оксиметил-1-*o*-карборанилметиловый) эфир с формальдегидом не реагирует. При взаимодействии же *бис*-(оксиэтил-1-*o*-карборанилметилового) эфира и формальдегида получен олигомер с молекулярной массой 4400:



Высказано предположение, что для образования полимеров необходимо, чтобы между последовательно расположеными карборановыми группировками расстояние было, по крайней мере, не менее пяти углеродных атомов.

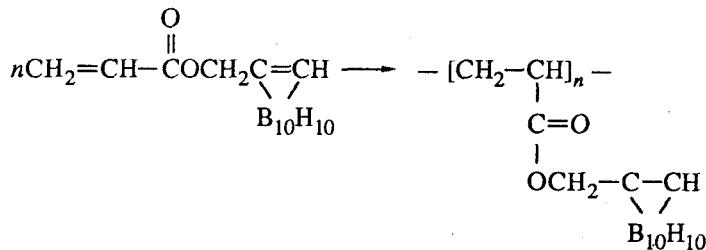
Стерические препятствия, создаваемые карборановой группировкой, оказывают большое влияние на процесс образования высокомолекулярных полиаминоамидов.

Обычно поликонденсация дихлорингидридов ароматических кислот с различными ароматическими тетрааминами приводит к образованию спицовых полимеров, так как разница в реакционной способности аминогрупп, находящихся в орто-положении друг к другу, мало изменяется после того, как прореагирует одна из них. При замене дихлорингидрида ароматической кислоты на дихлорангидрид *m*- или *n*-карборандикарбоновой кислоты разница в реакционной способности аминогрупп, находящихся в орто-положении друг к другу, увеличивается после того, как прореагирует одна из них, вследствие стерических препятствий, создаваемых карборановыми фрагментами. Поэтому удалось в определенных условиях получить высокомолекулярные полиаминоамиды по следующей схеме [32-35]:



Полимеризационный процесс для получения карборансодержащих полимеров используется реже, чем поликонденсационный. Работ, посвященных гомополимеризации алкенилкарборанов, опубликовано немного. Сложность проведения такого синтеза объясняется как пространственными затруднениями, создаваемыми объемными карборановыми группировками, так и электронно-акцепторным характером групп, вызывающим уменьшение электронной плотности двойной связи, а следовательно, и снижение ее реакционной способности. Легче протекает полимеризация мономеров, в которых карбоновая группа удалена от двойной связи. Например, 1-акрилоил-оксиметилен-

o-карборан легко полимеризуется в блоке в присутствии 2%-ного пероксида бензоила при температуре 60°C [36]:



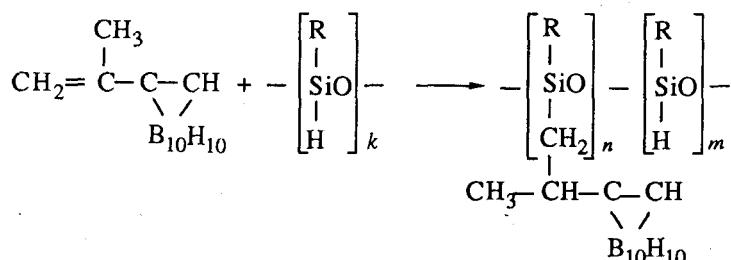
Поскольку гомополимеризация карборановых мономеров протекает с трудом, особый интерес вызывает сополимеризация карборансодержащих соединений с винильными мономерами, позволяющая придать новые ценные свойства известным полимерам за счет введения в их структуру карборановых ядер, что, как правило, повышает температуру начала разложения полимеров и увеличивает выход коксового остатка.

С целью модификации полиэтилена низкой плотности изучена радикальная сополимеризация этилена с изопропенил-*o*-карбораном при давлении 1400 кг/см² и температуре 160°C [37]. На основании данных ИК-спектроскопии установлено, что скорость сополимеризации и молекулярная масса сополимеров быстро понижаются с увеличением содержания производного *o*-карборана в реакционной смеси от 1 до 40 мол. %.

Изучено влияние структуры ненасыщенных *m*- и *n*-карборансодержащих полиэфиров на способность вступать в сополимеризацию со стиролом, акрилонитрилом и 1,1,2-трихлорбутадиеном-1,3 в блоке, растворе и эмульсии в присутствии радикальных и ионных инициаторов, под действием γ -облучения или высокого давления [38, 39]. Установлено, что введение электроакцепторных *m*-карборановых группировок в ненасыщенные полиэфиры понижает их реакционную активность, вследствие чего ненасыщенные полиэфиро-*m*-карбораны, в которых на одну непредельную связь приходится одно карборановое ядро, не способны к отверждению термохимическим методом и отверждаются только под действием γ -облучения и высокого давления.

В отличие от *m*-карборансодержащих полизэфиров все полизэфиры *n*-карборандикарборановой кислоты сополимеризуются со стиролом, что по-видимому, можно объяснить более слабыми электроноакцепторными свойствами *n*-карборанового ядра, которые практически не отражаются на реакционной способности ненасыщенных связей.

Имеющиеся в литературе сведения о получении карборансилоксановых полимеров методами полимеризации и сополимеризации малочисленны. Миграционной сополимеризацией изопропенил-*o*-карборана с полиалкилгидроксисилоксантами получали полисилоксаны, содержащие *o*-карборановые ядра в боковой цепи [40, 41].



$R = \text{CH}_3, \text{C}_2\text{H}_5, \text{C}_6\text{H}_5; k = n + m.$

Исследования показали, что без катализатора ниже температуры 200°C 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.

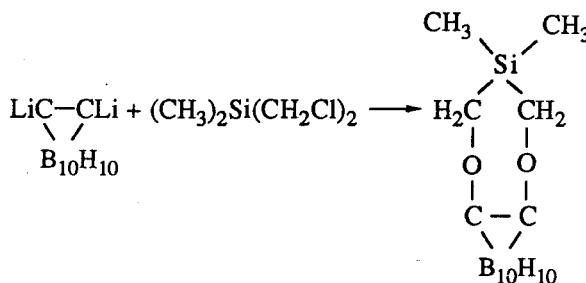
III. ВЛИЯНИЕ КАРБОРАНОВЫХ ГРУППИРОВОК НА СВОЙСТВА КАРБОРАНСОДЕРЖАЩИХ ПОЛИМЕРОВ

В 1963 г. Графштейн и Дворак [42] при попытке провести термическую дегидромеризацию и дегидрополимеризацию *o*-карборана нашли, что при температуре 465–500°C происходит изомеризация *o*-карборана в *m*-карборан, а в 1964 г. Папетти и Хайнинг [43] при нагревании *o*-карборана при 617°C получили третий изомер – *n*-карборан; причем в обоих случаях дегидрополимеры обнаружены не были. Имеются большие различия в химических и физических свойствах производных этих изомеров, которые можно отнести за счет разного расположения атомов углерода в *o*-, и *m*- и *n*-карборановом остеове, вследствие чего происходит уменьшение электроакцепторных свойств в ряду *o*-, *m*-, *n*-изомеров [44, 45] и увеличение термической стабильности *o*-, *m*- *n*-карборановых изомеров [46]. Кроме этого, в ряду *o*-, *m*-, *n*-карборановых изомеров наблюдается уменьшение кислотности атома водорода в CH-группе [47], легкости электрофильного, радикального и обменного галогенирования B–H-связи [48, 49], скорости нуклеофильного замещения атомов галогена в галогенпроизводных карборана на другие атомы и группы по сравнению с галогенпроизводными бензола и ферроцена [50]. В этом же ряду изомеров уменьшается сродство карборановой системы к электрону, а также легкость расщепления связи C_{карб}–C в карборансодержащих альдегидах, кетонах, кислотах и спиртах под действием нуклеофильных реагентов, поэтому производные *o*-карборана восстанавливаются гораздо легче других изомеров карборана [51–54], увеличивается стабильность к действию оснований [49, 55] и окислителей [56], увеличивается летучесть соединений и в большинстве случаев температура плавления [19].

Указанный порядок изменения физико-химических свойств в ряду *o*-, *m*-, *n*-карборанов и их производных связаны с более равномерным распределением электронной плотности в *n*-карборановом ядре (все десять атомов бора эквивалентны), по сравнению с *o*- и *m*-карборановыми ядрами.

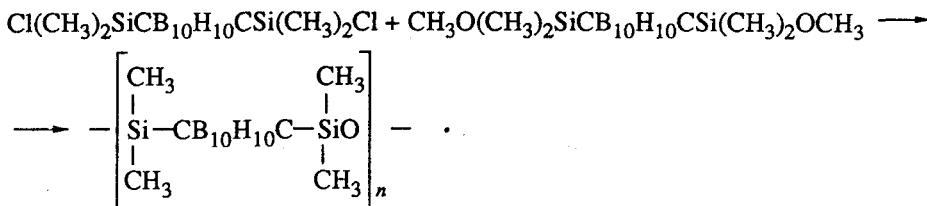
Изомерия карборанового ядра оказывает значительное влияние на процесс получения и свойства полимеров на основе различных изомерных производных карборанов.

Из рассмотрения большого числа исследований в области синтеза и изучения свойств карборансодержащих полимеров вытекает, что *m*- и *n*-карборановые изомеры более склонны к образованию полимеров, чем *o*-изомер, поскольку в процессе разработки методов синтеза полимеров с *o*-карборановыми ядрами в цепи, исследователи часто сталкиваются со стерическими проблемами. Одной из них обычно является склонность C,C'-дифункциональных *o*-карборановых производных к образованию экзо-полиэдрических колец. Это происходит, по-видимому, вследствие смежного расположения атомов углерода в *o*-карборановом ядре, имеющих длину ковалентной ординарной связи C–C (1,64–1,67 Å), превосходящую длину ковалентной ординарной C–C-связи (1,54 Å) алканов, что и благоприятствует образованию экзоциклов [57–59]. Поэтому первые попытки синтеза кремний-*o*-карборансодержащих полимеров линейного строения вследствие большой склонности исходных *o*-карборансилоксановых производных к образованию устойчивых циклических систем были безуспешными. Например, взаимодействием дилитий-*o*-карборана с диметилдихлорметилсиланом вместо ожидаемого полимера был получен циклический продукт [60]:



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 экзоциклических структур.

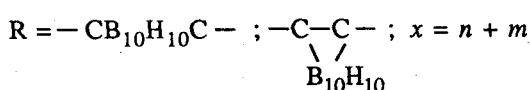
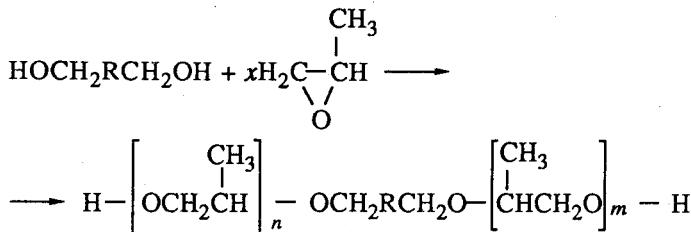
Так, поликонденсацией *m*-карборансодержащих хлорсиланов и алкоксисиланов в присутствии катализатора – хлористого железа – получены эластомерные *m*-карборансодержащие полисилоксаны [19, 61–65], синтез которых является важным с практической точки зрения достижением в развитии термостойких карборановых эластомеров.



Эти полимеры (фирменное название «Дексил») состоят из диалкил- или диарилсилоксновых звеньев, связанных *m*-карборановыми группами, и получаются кроме уже указанного метода поликонденсацией *m*-карборансодержащего дисиланола с активным силианом, например *bis*-(*N,N*-диметилкарбамато)диметилсиланом или *bis*-уреидосиланами, или *bis*-(*N,N*-диметиламино)диметилсиланом [11, 16, 63, 64], или непосредственно из *m*-карборана [65].

Имеются сообщения о синтезе полисилоксанов типа «Дексил», содержащих *n*-карбороановые группировки [66, 67]. Эти полимеры являются эластичными материалами, но более жесткими при низких температурах, чем соответствующие *m*-карборансодержащие полисилоксаны.

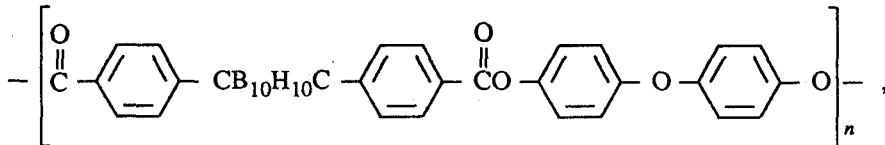
При проведении миграционной сополимеризации 1,2-бис-(оксиметил)-*o*-карборана с эпоксипропилтриэтиоксисиленом [68] и 1,2- или 1,7-бис-(оксиметил)-*m*-карборана с окисью пропилена [69, 70] было показано, что скорость реакции окиси пропилена с 1,2-бис-(оксиметил)-*o*-карбораном выше, чем с 1,7-бис-(оксиметил)-*m*-карбораном.



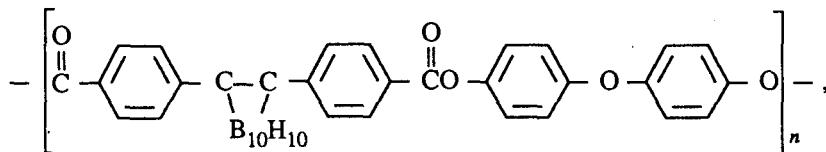
По-видимому, более сильный электроакцепторный характер *o*-карборанового ядра обуславливает большую протонную подвижность атомов водорода гидроксильной группы и тем самым способствует большей скорости реакции.

Коршак с соавт. [4] описали получение *o*-, *m*- и *n*-карборансодержащих эфиров целлюлозы ацилированием ее хлорангидридами *o*-, *m*- и *n*-карборанкарбоновых кислот в толуоле в присутствии пиридина при температуре 110°C. Установлено, что в указанных условиях происходит расщепление карборанового ядра в хлорангидридах *o*- и *m*-карборанкарбоновых кислот до аниона дикарбаундекарбона, в то время как ацилирование целлюлозы протекает лишь в незначительной степени (вводится ~2 мас. % бора). Хлорангидрид *n*-карборанкарбоновой кислоты взаимодействует с целлюлозой с образованием *n*-карборансодержащего эфира целлюлозы, который содержит ~40 мас. % бора и не растворяется ни в органических растворителях, ни в медно-аммиачном комплексе, ни в кадоксене (комплекс этилендиамина с гидроксидом кадмия). При нагревании в инертной среде в изотермическом режиме при температуре 300°C в течение 2 ч «коксовые» остатки *o*-, *m*- и *n*-карборансодержащей целлюлозы составляют соответственно 48, 39, 38% от исходной массы. «Коксовый» остаток исходной целлюлозы в таких же условиях не превышает 22 мас. %.

В работах [71, 72] показано влияние изомерии карбонового ядра на молекулярную подвижность макромолекул. Установлено, что колебания *o*-карборанового ядра в полиарилатах затруднены по сравнению с *m*-изомером как за счет более значительного сопряжения *o*-карборанового фрагмента с ароматическими ядрами, так и за счет стерических эффектов. Эта особенность отражается на релаксационных процессах в карборансодержащих полиэфирах, результаты исследования которых, проведенные различными методами, свидетельствуют об увеличении жесткости макроподцепей и повышении температуры размягчения при переходе от *m*- к *o*-карборансодержащим полиэфирам например:



$$T_{\text{разм}} = 240 - 260^\circ\text{C}$$



$$T_{\text{разм}} = 260 - 280^\circ\text{C}$$

Для карборансодержащих полиэфиров характерен в основном ионный характер электропроводности, причем электропроводность *o*-карборансодержащих полиэфиров на 1–2 порядка выше значений для соответствующих полиэфиров с *m*-карборановыми фрагментами [73]. Все полиэфиры, синтезированные на основе *bis*-(оксиметил)-*m*-карборана имеют $T_{\text{разм}}$ ниже, чем соответствующие полиэфиры, полученные на основе *bis*-(оксиметил)-*o*-карборана [74].

При исследовании свойств растворов полиарилатов, полученных акцепторно-катализической и высокотемпературной поликонденсацией, на основе 1,2- и 1,7-(4-карбоксифенил) карборанов и таких двухатомных фенолов как 4,4'-диоксидифенилоксид, 4,4'-

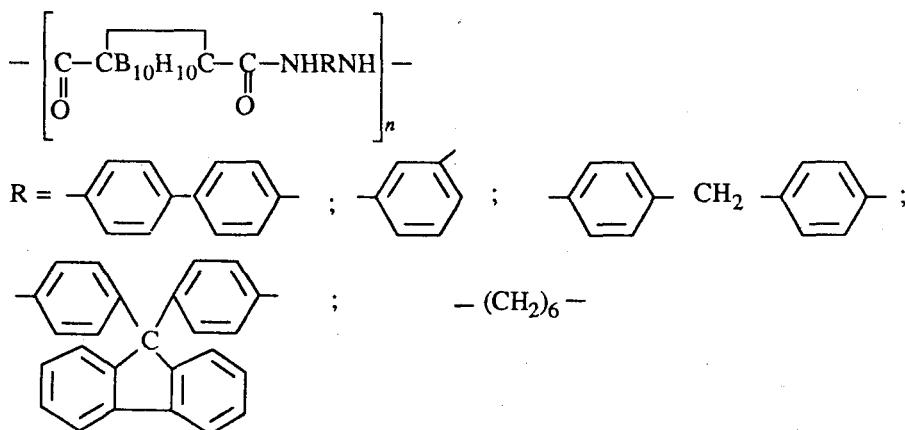
диоксидифенил-2,2-пропан, 9,9-бис-(4-оксифенил) флуoren и 9,9-бис-(4-оксифенил)-антрон-10 было установлено, что при близких значениях молекулярной массы полиарилаты с 1,7-дифенил-*m*-карборановыми фрагментами в цепи имеют существенно большее значение характеристической вязкости, чем полимеры с 1,2-дифенил-*o*-карборановыми фрагментами [75]. Это позволило авторам предположить, что полиарилаты на основе 1,2-бис-(4-карбоксифенил)-*o*-карборана представляют собой в растворе более плотные макромолекулярные клубки, что может быть приписано как стерическим факторам, так и большему влиянию дипольного момента в случае полиарилатов с *o*-карборановыми группами.

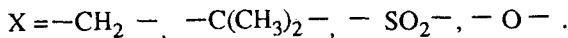
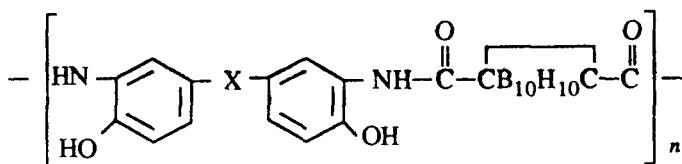
Установлено, что полиарилаты, полученные взаимодействием дихлорангидридов *n*-карборандикарбоновых кислот с различными бис-фенолами имеют температуры размягчения на 40–100°C выше, чем соответствующие полиарилаты *m*-карборандикарбоновой кислоты. Однако «коксовый» остаток *n*-карборансодержащих полиарилатов при температуре 800°C меньше «коксового» остатка *m*-карборансодержащих полиарилатов при той же температуре на 10–20 мас. % [26–28].

При изучении термической устойчивости полиарилатов с 1,2- и 1,7-дифенилкарбональными фрагментами в цепи на воздухе и в инертной атмосфере, как в динамических, так и в изотермических условиях, методом термогравиметрии установлено, что карбонатодержащие полиарилаты имеют температуру разложения на 20–60°C выше по сравнению с обычными полиарилатами [76]. Авторы отмечают, что всем *o*- и *m*-карбонатодержащим полиарилатам свойствен высокий «коксовый» осадок (50–90% от первоначальной массы полимера) при нагревании их на воздухе до температуры 900°C, тогда как обычные полиарилаты (например полиарилат Д-9) сгорают нацело уже при 650–700°C. В инертной атмосфере масса полиарилатов 1,2- и 1,7-бис-(4-карбоксифенил) карборанов начинает изменяться при тех же температурах, что и на воздухе, а «коксовый» остаток после термической деструкции у них даже выше, чем при нагревании на воздухе. На основании этого авторы высказывают предположение, что «коксовый» остаток, образующийся при нагревании *o*- и *m*-карбонатодержащих полиарилатов, обусловлен не только окислением, а вообще характерен для термической деструкции полиарилатов такого строения [76, 77].

Большинство из описанных *o*- и *m*-карборансодержащих полиамидов является аморфными полимерами, хорошо растворимыми в органических растворителях, а *n*-карборансодержащие полиамиды имеют кристаллическую структуру и обладают худшей растворимостью в органических растворителях, что объясняется более упорядоченной структурой *n*-карборансодержащих полиамидов, а также неполярностью *n*-карборанового ядра [76].

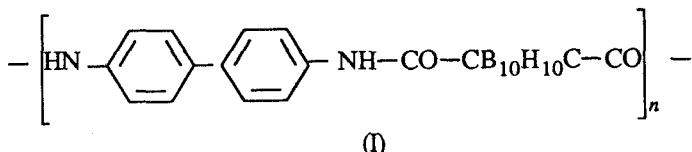
В отличие от неплавких *m*-карборансодержащих полиамидов и полиоксидамидов, *n*-карборансодержащие полиамиды и полиоксиамиды следующего строения:



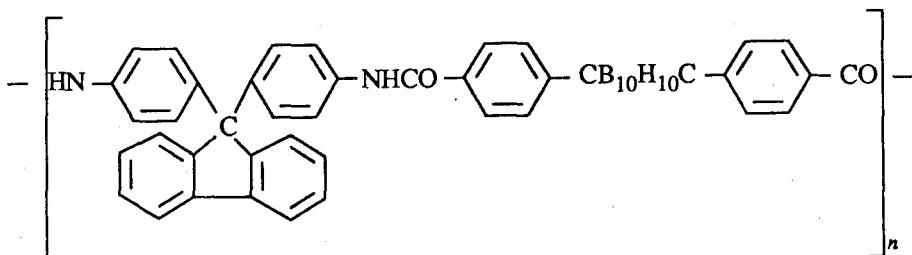


размягчаются в интервалах 250–460°C и 220–270° соответственно.

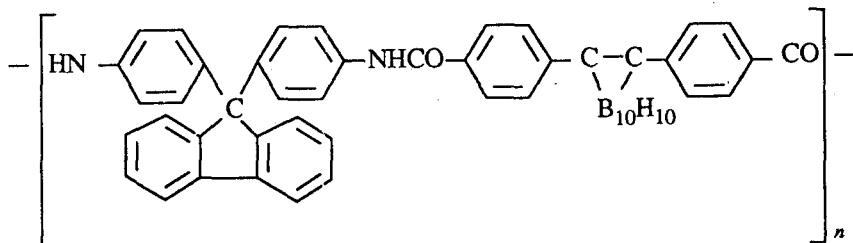
В обзорной статье Коршака с соавт. [79] детально рассмотрены вопросы деструкции *o*-, *m*- и *n*-карборансодержащих полиамидов (в вакууме, в атмосфере кислорода и паров воды при 200–800°C) следующего строения:



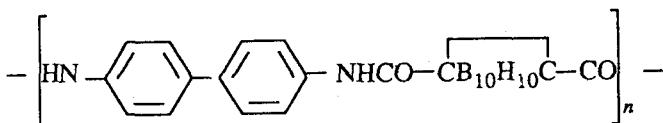
(I)



(II)



(III)



(IV)

В работе показано, что изомерия карборанового ядра существенно влияет на устойчивость полиамидов. Оказалось, что *n*-карборансодержащий полиамид (IV) по термостойкости уступает полиамидам, содержащим *m*- и *o*-карборановые фрагменты. Кроме того, если в *o*- и *m*-карборансодержащих полиамидах основным направлением деструкции является разрушение *o*- и *m*-карборановых фрагментов с выделением водорода, причем амидные группы становятся устойчивыми к реакциям гомолитического и гетеролитического распада, то в *n*-карборансодержащих полиамидах в основном происходит

дит разрыв связи NH–CO, а основным газообразным продуктом деструкции является диоксид углерода.

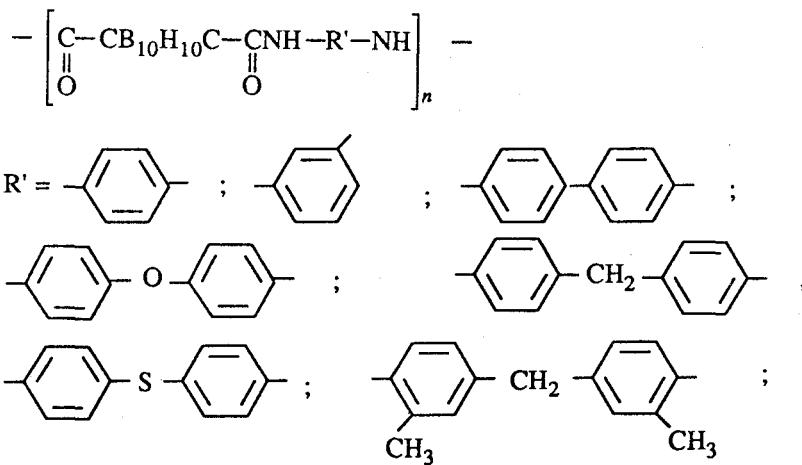
При деструкции в атмосфере насыщенных паров *o*- и *m*-карборановые фрагменты подвергаются более глубокому разрушению, о чем свидетельствует увеличение количества водорода и метана в продуктах гидролиза, по сравнению с деструкцией в вакууме. Процесс деструкции *n*-карборансодержащего полиамида аналогичен разложению ароматических полиамидов, т.е. присутствие избытка влаги вызывает более глубокий гидролиз амидных групп.

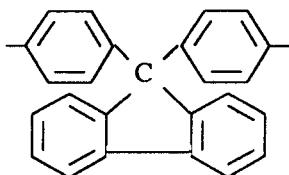
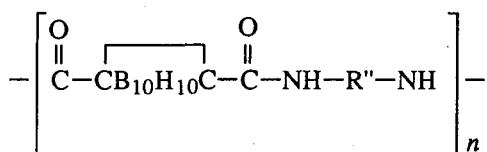
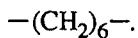
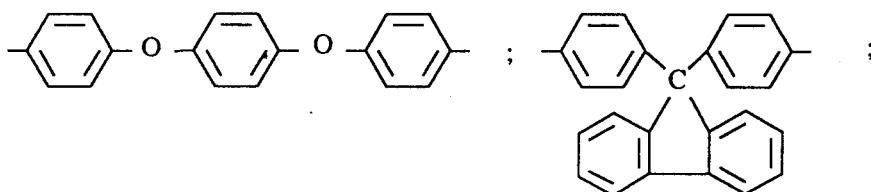
В условиях термоокислительной деструкции определяющим является окислительная устойчивость карборанового ядра и, как свидетельствуют экспериментальные данные, она для всех изомеров практически одинакова.

Однако сравнивая глубину и скорость деструкции полиамидов, содержащих *n*-карборановые (IV) и *m*-карборановые (I) фрагменты, в атмосфере кислорода, необходимо отметить, что распад *m*-карборановых фрагментов происходит значительно глубже. Следовательно, степень устойчивости изомеров карборана к действию кислорода не является единственным фактором, определяющим процесс окисления карборансодержащих полиамидов, а, как и в случае термодеструкции, существенную роль играют электроноакцепторные свойства, карборанового ядра. Хотя окислительные стабильности *m*- и *n*-изомеров карборана являются близкими величинами, распад карборанового ядра и стабилизация амидных групп происходят в большей степени в случае термоокисления *m*-карборансодержащего полиамида (I).

Антифрикционные свойства *m*-карборансодержащего полиамида (I) и его *n*-изомерного аналога (IV) исследованы в диапазоне температур 250–450°C [80]. На основании полученных результатов авторы делают вывод, что водород, в больших количествах образующийся при разложении *m*-карборансодержащих полиамидов, создает между трущимися поверхностями восстановительную среду, которая приводит к ингибированию окислительных процессов, протекающих при высоких температурах. Это в значительной мере обусловливает улучшение смазочных свойств антифрикционных пластмасс на основе *m*-карборансодержащих полиамидов по сравнению с *n*-карборансодержащими полиамидами (выделение водорода у которых в изученном интервале температур происходит в меньшем количестве) и по сравнению с полиамидами без карборановых фрагментов (которые практически не выделяют водород при этих температурах).

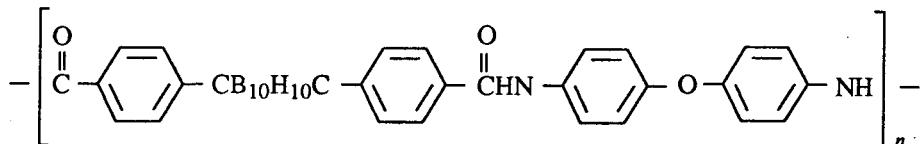
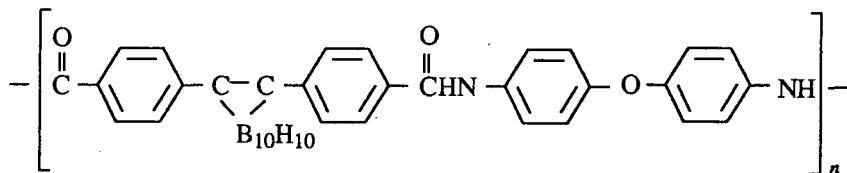
Изомерия карборанового ядра влияет на химическую устойчивость описанных карборансодержащих полиамидов. Так, *m*- и *n*-карборансодержащие полиамиды следующего строения устойчивы к действию кипящей воды и 40%-ной серной кислоты.





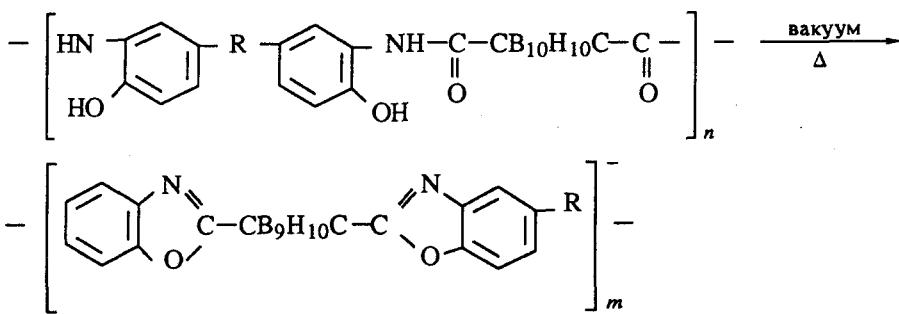
Однако при нагревании в 40%-ном водном растворе щелочи у *n*-карборансодержащих полиамидов наблюдается только щелочной гидролиз макромолекул, а у полиамидов с *m*-карборановыми фрагментами наряду со щелочным гидролизом происходит разрушение *m*-карборановых группировок.

Особенностью молекулярной подвижности карборансодержащих полиамидов следующего строения:



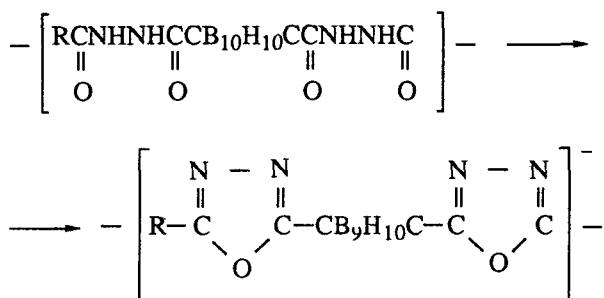
и изучению влияния их строения на электрофизические свойства посвящена работа [81]. Показано, что замена *o*-карборанового ядра на *m*-карборановое приводит к уменьшению жесткости макромолекул.

Существенное влияние оказывает изомерия карборанов на процесс образования полигетероциклов [12, 15, 82–88]. Так, по данным метода дифференциальной ИК-спектроскопии циклодегидратация *m*-карборансодержащих полиоксидамидов всегда сопровождается частичным превращением *m*-карборановых группировок в дикарбаундекарборатные:



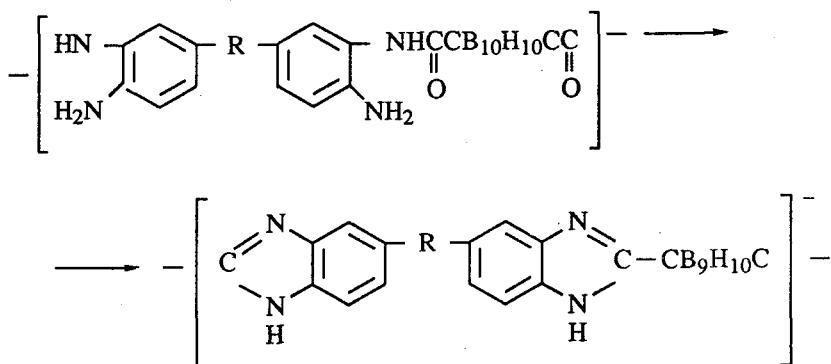
$R = -\text{CH}_2-, -\text{O}-, -\text{SO}_2-, -\text{C}(\text{CH}_3)_2-$.

Процесс превращения *m*-карборановых группировок в дикарбаундекаборатные в большей или меньшей степени наблюдается также и при образовании *m*-карборан-содержащих полиоксициазолов:



R = арилен, алкилен;

полибензимидазолов:

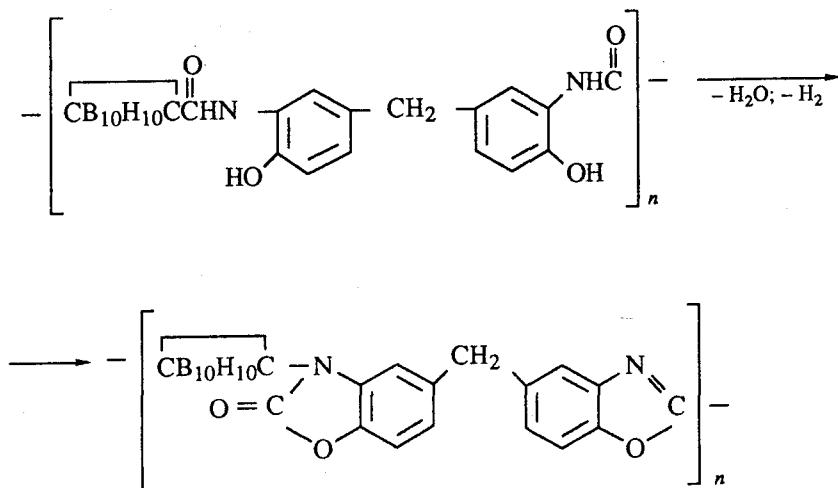


$R = -O-, -CH_2-, -SO_2-$:

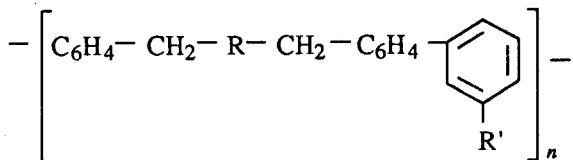
и происходит, по-видимому, как считают авторы, под действием амидной связи.

Так как *n*-карборановые фрагменты являются самыми устойчивыми из изомеров карборана к действию вещества основного характера, превращение *n*-карборансодержащих полиаминоамидов и полигидразидов в соответствующие полигетероциклы про-

текает гладко – без разрушения *n*-карборановых фрагментов. Однако в данном случае наряду с образованием бензоксазольных циклов авторы заметили, не наблюдавшееся ранее на полимерах, превращение оксиамида в бензоксалоновую [89]:



Из приведенных выше примеров следует, что свойства полимеров зависят от того, какой из изомеров карборана присутствует в них. Однако иногда изомерия карборана практически не отражается на свойствах полимеров. Так, при изучении свойств *o*-, *m*- и *n*-карборансодержащих полифениленов следующего строения:



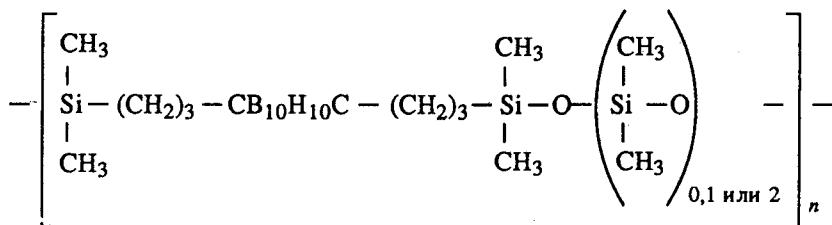
$R = o$ -, m - и n -карборанилен;

R' = фенил, бензил-*o*-, бензил-*m*- или бензил-*n*-карборанил, было установлено, что растворимость синтезированных олигофениленов и термостойкость полифениленов практически не зависят от того, на основе какого из изомеров карборана они получены [90–93].

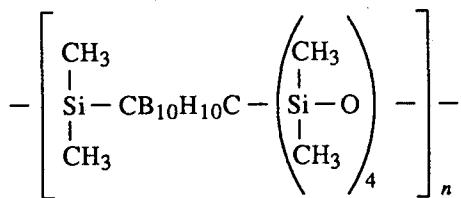
IV. ВЛИЯНИЕ РАСПОЛОЖЕНИЯ КАРБОРАНОВЫХ ГРУППИРОВОК В МАКРОМОЛЕКУЛЕ И СТРОЕНИЯ ФРАГМЕНТОВ, НЕПОСРЕДСТВЕННО СВЯЗАННЫХ С НИМИ, НА СВОЙСТВА КАРБОРАНСОДЕРЖАЩИХ ПОЛИМЕРОВ

Свойства карборансодержащих полимеров находятся в зависимости от расположения карборановых группировок в боковой или основной цепи макромолекул, а также от строения фрагментов, находящихся рядом с карборановыми группировками.

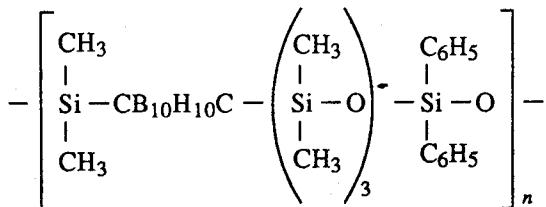
Установлено, что между структурой *m*-карборансодержащих полисилоксанов и их свойствами существует некоторая корреляция [19, 94]. Например, наблюдается снижение термостойкости и стойкости к окислению с увеличением силоксановых групп, не связанных с карбораном. Таким образом, полимеры типа:



чувствительны к термоокислению уже при 240°C (в атмосфере азота они стабильны до 350°C) [95], в то же время отличительной чертой всех дексилов (атом Si связан непосредственно с *m*-карборановым фрагментом) является их высокая термостойкость и сопротивление окислительным воздействиям при температурах 300–500°C [94, 96]; этот эффект объясняется как результат индуктивной стабилизации сильных групп за счет соседних электроакцепторных *m*-карборанильных групп. Частичное замещение метильных групп в дексилах на фенильные приводит к увеличению окислительной стойкости полимеров. Например, дексил-400:



окисляется при температуре 325°C, а полимер строения:

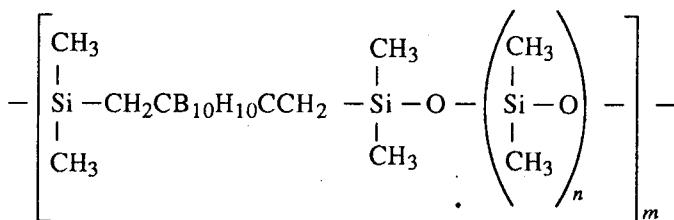


только при температуре 370°C [94].

Присутствие трифторметиловых радикалов в скелете «дексил» придает полимерам максимальную стабильность и стойкость к растворителям. Показано, что с увеличением количества силоксановых звеньев в дексилах, расположенных между двумя карборановыми группировками, температура размягчения полимеров уменьшается, однако, стойкость к термоокислительной деструкции изменяется незначительно и остается высокой (310–340°C) [96]. Отличием термической деструкции поли-*m*-карбораниленсилоксанов от термической деструкции обычных полисилоксанов является незначительное содержание циклических олигосилоксанов в составе продуктов разложения [97]. Авторы работы [97] полагают, что большой объем *m*-карборановой группировки препятствует образованию спиралевидной формы макромолекулы и тем самым затрудняется дейциклическая полимеризация *m*-карборанодержащих полисилоксанов. Отмечается также, что дексилы в отличие от обычных полисилоксанов легко расщепляются по связи Si–C_{карб} под действием нуклео- и электрофильных реагентов.

В работе [98] показано, что наличие метиленовых мостиков между карборановым ядром и атомом кремния уменьшает электронно-акцепторное влияние карборанового ядра на атомы кремния, благодаря чему система связей Si–CH₂–C_{карб} становится менее полярной и, следовательно, более устойчивой к действию нуклео- и электрофильных реагентов в отличие от связи Si–C_{карб}, которая в идентичных условиях легко расщепляется.

ляется с выделением *m*-карборана. Поэтому с целью повышения химической устойчивости *m*-карборанодержащих полисилоксанов был осуществлен синтез поли-*m*-карборо-ниленоргансилоксанов [99]. Молекулярная масса полученных полисилоксанов равна 171000–400000.



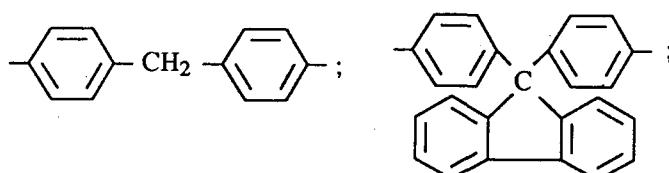
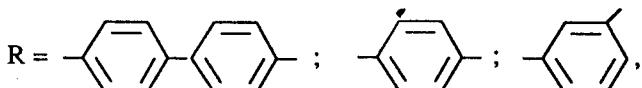
$$n = 2, 3, 5, 10, 80.$$

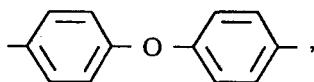
Установлено, что полиорганосилоксаны с 1,7-бис-(диметил-силилметил)-*m*-карборановыми звеньями по термической стабильности не уступает подобным полимерам с 1,7-бис-(диметилсилил)-*m*-карборановыми звеньями и превосходит последние по химической устойчивости. Изменение длины органосилоксанового блока между карборановыми группами дает возможность в широких пределах изменять физико-механические свойства полимеров.

Свойства карборансодержащих полиэфиров очень сильно зависят от химического строения органических фрагментов, находящихся между карборановыми группировками. Алифатические *m*- и *o*-карборансодержащие полиэфиры, получаемые взаимодействием карборансодержащих диолов и алифатических дикарбоновых кислот, как правило, являются низкомолекулярными вязкими жидкостями или хрупкими веществами с температурами размягчения до 100°C [3, 23, 24, 100]. Они полидисперсны [101], растворимы в ароматических углеводородах, хлоруглеводородах, ацетоне и нерастворимы в алифатических углеводородах, спиртах, воде; имеют аморфную структуру. Замена метиленовых групп в алифатических полиэфирах на CF_2 -группах снижает температуру размягчения этих полимеров [3, 23, 24, 100].

Полиэфиры, синтезированные поликонденсацией *бис*-(оксиметил)-*o*-карборана или *бис*-(оксиметил)-*m*-карборана с дихлорангидридами ароматических дикарбоновых кислот, обладают большей теплостойкостью и худшей растворимостью, чем полиэфиры этих же диолов и алифатических дикарбоновых кислот [74, 101, 102]. Например, полиэфир из дихлорангидрида терефталевой кислоты и *бис*-(оксиметил)-*o*-карборана имеет температуру размягчения 204°C [74], в то время как температуры размягчения полиэфиров *бис*-(оксиметил)-*o*-карборана и алифатических дикарбоновых кислот не превышают 100°C [3, 23, 24, 100].

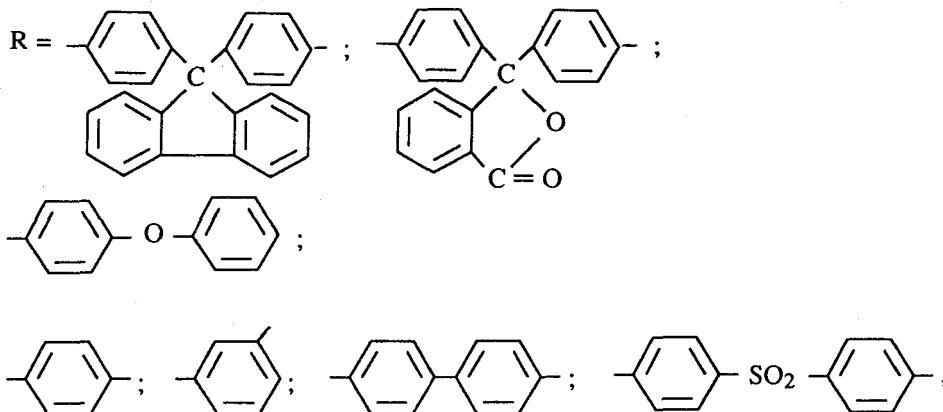
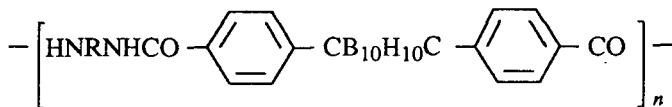
Все ароматические *m*-карборансодержащие полиамиды следующей структуры:





в которых NH-CO-связь находится рядом с карборановой группировкой, являются неплавкими веществами.

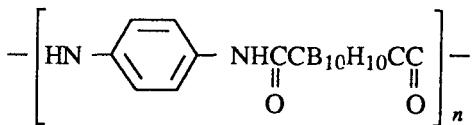
Полиамиды строения



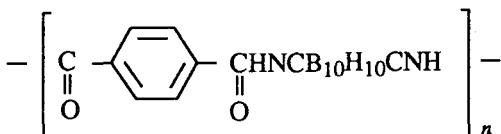
в которых NH-CO-связь отделена от *m*-карборановой группировки фениленовыми фрагментами, размягчаются в интервале 280–390°C.

При исследовании термической деструкции этих полиамидов в диапазоне температур 200–300°C было установлено, что введение фениленовых фрагментов между *m*-карборановым ядром и NH-CO-связью повышает температуру начала деструкции *m*-карборановых группировок приблизительно на 100°C. Одновременно с этим уменьшается устойчивость NH-CO-связи к реакциям гетеролитического и гомолитического распада [103].

Термическая устойчивость *m*-карборансодержащих полиамидов в значительной степени зависит от того, каким образом NH-CO-связь присоединяется к *m*-карборановой группировке. Так, полиамид строения:

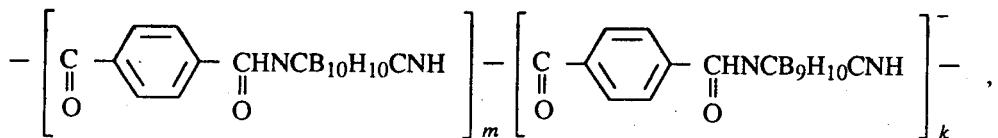


с молекулярной массой 42000 устойчив по данным ТГА и ИК-спектроскопии при нагревании на воздухе до 230°C, в то время как в полиамиде структуры:



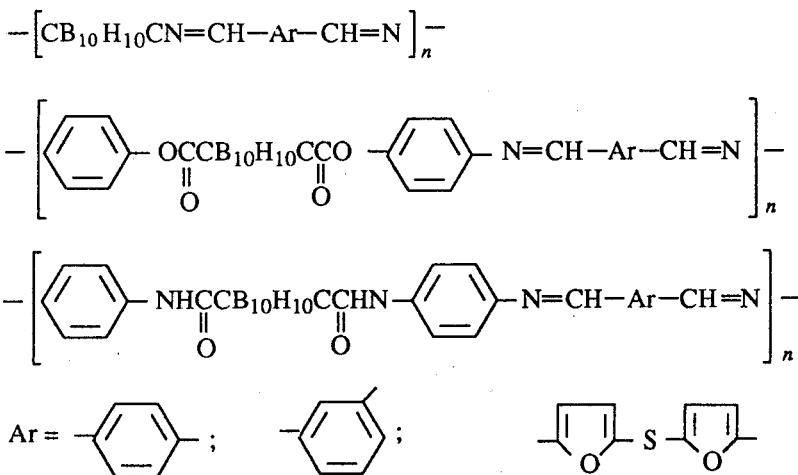
m-карборановый фрагмент оказался очень неустойчивым. Уже в процессе образования этого полиамида даже при температуре 20°C, по данным ИК-спектроскопии, происходит частичное превращение *m*-карборановых группировок в дикарбаундекаборатные.

При этом образуются разнозвенные полиамиды следующего строения:

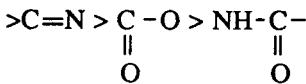


которые медленно разрушаются при хранении. Так как при деструкции этого полимера при комнатной температуре не образуется диоксид и оксид углерода, то авторы работы [103] считают, что в данном случае происходит разрыв макромолекул по дикарбаундекаборатным фрагментам. Следовательно, можно сделать вывод, что при наличии в макромолекулах нуклеофильных амидных фрагментов устойчивость карборановых фрагментов понижается, причем тем сильнее, чем ближе нуклеофильный фрагмент находится к карборановому ядру.

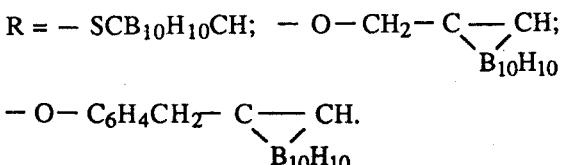
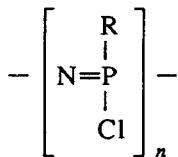
При изучении термических и физико-механических свойств *m*-карборансодержащих полишифтовых оснований следующего строения:



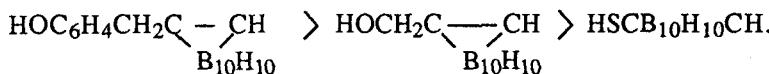
было установлено, что химическая и термическая устойчивость на воздухе этих полимеров зависит от структуры органических фрагментов, стоящих рядом с *m*-карборановым ядром, и уменьшается в следующем ряду [104, 105]:



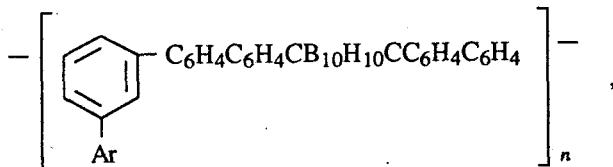
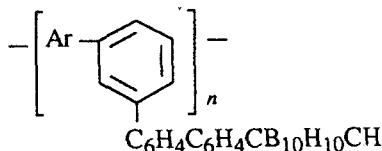
Реакцией полимераналогичных превращений полидихлорфосфазена с различными карборансодержащими нуклеофилами синтезированы следующие карборансодержащие полифосфазены:



Авторы показали, что с точки зрения положительного влияния на термическую и гидролитическую устойчивость полифосфазенов исследованные карборановые реагенты можно расположить в следующий ряд:



Получены и исследованы полифенилены следующей структуры:



содержащие *o*-, *m*- и *n*-карборановые фрагменты только в боковой или только в основной цепи макромолекул [90, 107–109]. Авторы этой работы отмечают, что введение карборановых фрагментов в боковую цепь полифениленов приводит к повышению их термостойкости, однако этот эффект меньше, чем у полифениленов, содержащих карборановые группировки в основной цепи макромолекул.

Таким образом, на основании изложенного выше, можно сделать вывод, что на свойства карборансодержащих мономеров оказывает влияние не только изомерия карборана, но и расположение и строение органических фрагментов, соседних с карборановой группировкой.

ЛИТЕРАТУРА

1. Green J., Mayes N., Kotloby A.P. et al. // J. Polym. Sci. Polym. Lett. 1964. V. 2. № 1. P. 109.
 2. Пат. 3109031 США // РЖХим. 1965. 11C287П.
 3. Жигач А.Ф., Соболевский М.В., Саршивили И.Г., Акимов Б.А. // Пласт. массы. 1965. № 5. С. 20.
 4. Коршак В.В., Бекасова Н.И., Комарова Л.Г. и др. // Высокомолекуляр. соединения. 1974. Т. 26А. № 1. С. 43.
 5. Захаркин Л.И., Писарева И.В. // Изв. РАН. Сер. хим. 1983. № 5. С. 1158.
 6. Коршак В.В., Бекасова Н.И., Комарова Л.Г., Кац Г.А. // Высокомолекуляр. соединения 1984. Т. 26А. № 1. С. 48.
 7. Коршак В.В., Бекасова Н.И., Комарова Л.Г. // Там же. 1982. Т. 24А. № 11. С. 2424.
 8. Коршак В.В., Жигач А.Ф., Соболевский М.В. и др. // Пласт. массы. 1968. № 7. С. 48.
 9. Фролова З.М., Саршивили И.Г., Соболевский М.В. и др. // Там же. 1976. № 2. С. 35.
 10. А. с. 296789 // Б. Е. 1971. № 9. С. 86.
 11. Hodaya E., Kawakami I.H., Kopf P.W. et al. // J. Polym. Sci. Polym. Chem. Ed. 1977. V. 15. № 9. P. 2229.
 12. Коршак В.В., Вагин В.В., Изыннеев А.А., Бекасова Н.И. // Высокомолекуляр. соединения. 1975. Т. 17А. № 9. С. 1894.
 13. Allcock H.R., Scopelianoc A.G., Whittl R.R., Tollefson N.M. // J. Amer. Chem. Soc. 1983. V. 105. № 5. P. 1316.
 14. Fewell L.L., Basi R.J., Parker J.A. // J. Appl. Polym. Sci. 1983. V. 28. № 11. P. 2659.
 15. Бекасова Н.И. // Успехи химии. 1984. Т. 53. № 1. С. 107.
 16. Peters E.N. // End. and Eng. Chem. Prod. Res and Develop. 1984. V. 23. № 1. P. 28.
 17. Успехи в области синтеза элементоорганических полимеров / Под ред. В.В. Коршака. М.: Наука, 1988. С. 60.
 18. Мельник О.А., Сахарова А.А., Фрунзе Т.М. // Успехи химии. 1988. Т. 57. № 9. С. 1529.
 19. Grimes R.N. // Carboranes N.Y.-L. Acad. Press, 1970. P. 183.
 20. Воробьев Н.К., Смирнова Л.И., Чижова Е.А. // Изв. вузов. Химия и технология. 1971. Т. 14. № 6. С. 955.

21. Воробьев Н.К., Чижова Е.А., Бекасова Н.И. и др. // Вопросы кинетики и катализа: Межвуз. сб. МХТИ. Иваново, 1976. Вып. 3. С. 9.
22. Бекасова Н.И., Комарова Л.Г., Комарова Н.Г. и др. // Журн. общ. химии. 1991. Т. 61. С. 2224.
23. Свицин Р.А., Жигач А.Ф., Саршивили И.Г. и др. // Пласт. массы. 1965. № 8. С. 18.
24. Creen J., Mayes N., Cohen M.S. // J. Polym. Sci. General Papers. 1964. V. 2. № 7. P. 3113.
25. Пат. 3258479 США/РЖХим. 1967. 21C304П.
26. Коршак В.В., Бекасова Н.И., Комарова Л.Г. // Высокомолекуляр. соединения. 1970. Т. 12А. № 8. С. 1866.
27. Korshak V.V., Bekasova B.I., Komarova L.G. // J. Polym. Sci. Polym. Chem. 1970. V. 8. № 9. P. 2351.
28. Коршак В.В., Бекасова Н.И., Комарова Л.Г., Парашина С.В. // Высокомолекуляр. соединения. 1973. Т. 15Б. № 10. С. 771.
29. Коршак В.В., Виноградова С.В., Калачев А.И. и др. // Там же. 1971. Т. 13А. № 4. С. 848.
30. Коршак В.В., Виноградова С.В., Калачев А.И. и др. // Там же. 1972. Т. 14А. № 6. С. 1306.
31. Серегина М.В., Кабачий Ю.А., Валецкий П.М. и др. // Там же. 1991. Т. 33Б. № 2. С. 105.
32. Коршак В.В., Бекасова Н.И., Вагин В.В., Изыннеев А.А. // Там же. 1973. Т. 15Б. № 1. С. 6.
33. Коршак В.В., Бекасова Н.И., Вагин В.В., Изыннеев А.А. // Докл. РАН. 1973. Т. 210. № 1. С. 110; Т. 212. № 3. С. 638.
34. Коршак В.В., Бекасова Н.И., Вагин В.В., Изыннеев А.А. // Высокомолекуляр. соединения. 1974. Т. 16А. № 4. С. 718.
35. Коршак В.В., Бекасова Н.И., Комарова Л.Г. и др. Синтез и исследование *n*-карборансодержащих линейных полиаминоамидов. М., 1975. 11 с. Деп. в ВИНТИ 11.06.75, № 1688.
36. Green J., Mayes N., Cohen M.S. // J. Polym. Sci. General Papers. 1965. V. 3. № 9. P. 3275.
37. Мельник О.А., Сахарова А.А., Фрунзе Т.М. и др. // Высокомолекуляр. соединения. 1984. Т. 26Б. № 5. С. 373.
38. Вагина Ж.П. Дис. ... канд. хим. наук. М.: ИНЭОС РАН. 1978. 133 с.
39. Коршак В.В., Бекасова Н.И., Соломатина А.И. и др. // Высокомолекуляр. соединения. 1983. Т. 25А. № 5. С. 989.
40. Соболевский М.В., Жигач А.Ф., Гриневич К.П. и др. // Пласт. массы. 1966. № 1. С. 21.
41. Гриневич К.П., Жигач А.Ф., Саршивили И.Г. // Кремнийорганические соединения. Тр. совещания. М.: НИИТЭХИМ, 1966. Вып. 4. С. 77.
42. Grafstein D., Dvorak J. // Inorg. Chem. 1963. V. 2. № 6. P. 1128.
43. Papetti S., Heying T.L. // J. Amer. Chem. Soc. 1964. V. 86. № 11. P. 2295.
44. Захаркин Л.И., Калинин В.Н., Шепилов И.П. // Докл. РАН. 1967. Т. 174. № 3. С. 606.
45. Захаркин Л.И., Калинин В.Н., Подвисоцкая Л.С. // Изв. РАН. Сер. хим. 1970. № 6. С. 1297.
46. Захаркин Л.И., Калинин В.Н., Балыкова Т.Н. и др. // Журн. общ. химии. 1973. Т. 43. № 10. С. 2258.
47. Петров Э.С., Яковлева В.А., Исаева Г.Г. и др. // Изв. РАН. Сер. хим. 1969. № 8. С. 1697.
48. Захаркин Л.И., Калинин В.Н. // Журн. общ. химии. 1966. Т. 36. № 12. С. 2218.
49. Калинин В.Н. Дис. ... канд. хим. наук. М.: ИНЭОС РАН, 1967. 168 с.
50. Захаркин Л.И., Калинин В.Н. // Изв. РАН. Сер. хим. 1987. № 11. С. 2577.
51. Станко В.И., Брегадзе В.И., Климова А.И. и др. // Там же. 1968. № 2. С. 421.
52. Захаркин Л.И., Калинин В.Н., Снякин А.Н. // Там же. 1968. № 1. С. 197.
53. Казанцев А.В. Дис. ... канд. хим. наук.. М.: ИНЭОС РАН, 1966. 171 с.
54. Львов А.И. Дис. ... канд. хим. наук. М.: ИНЭОС РАН, 1967. 122 с.
55. Захаркин Л.И., Калинин В.Н. // Изв. РАН. Сер. хим. 1967. № 2. С. 462.
56. Захаркин Л.И., Калинин В.Н., Подвисоцкая Л.С. // Журн. общ. химии. 1966. № 10. С. 1786.
57. Potenza J.A., Lipscomb W.N. // J. Amer. Chem. Soc. 1964. V. 86 № 9. P. 1874.
58. Potenza J.A., Lipscomb W.N. // J. Inorg. Chem. 1964. V. 3. № 12. P. 1673.
59. Voet D., Lipscomb W.N. // Ibid. 1964. V. 3. № 12. P. 1679.
60. Heying T.L., Ager J.M., Clark S.J. et al. // Ibid. 1963. V. 2. № 6. P. 1089.
61. Papetti S., Schaeffer B.B., Grey A.P., Heying T.L. // J. Polym. Sci. A 1. 1966. V. 4. № 6. P. 1623.
62. Пат. 3388090 США // РЖХим. 1970. 1C37П.
63. Stewart D.D., Peters E.N., Beard C.D. et al. // Macromolecules. 1979. V. 12. № 3. P. 373.
64. Peters E.N., Stewart D.D., Bohan I.I. et al. // J. Polym. Sci. Polym. Chem. Ed. 1977. V. 15. № 4. P. 973.
65. Пат. 4235987 США // РЖХим. 1981. 17C392П.
66. Коршак В.В., Замятина В.А., Бекасова Н.И. Бороорганические полимеры. М.: Наука, 1975. 254 с.
67. Heying T.L. // Progress in Boron Chemistry. Oxford – London: Pergamon Press, 1970. V. 2. P. 119.
68. Соболевский М.В., Жигач А.Ф., Саршивили И.Г. и др. // Пласт. массы. 1966. № 4. С. 19.
69. Акимов Б.А., Жигач А.Ф., Коршак В.В. и др. // Так же. 1966. № 7. С. 21.
70. Саршивили И.Г., Акимов Б.А., Жигач А.Ф., Соболевский М.В. // Там же. 1975. № 8. С. 73.
71. Воищев В.С., Белоглазов В.А., Сидоренко В.И. и др. // Высокомолекуляр. соединения. 1979. Т. 21Б. № 6. С. 423.
72. Иванов П.И., Калачев А.И., Валецкий П.М. и др. // Там же. 1979. Т. 21А. № 6. С. 1264.
73. Воищев В.С., Белоглазов В.А., Воищева О.В. и др. // Тез. докл. Междунар. симп. по макромолекулярной химии. Ташкент, 1978. Ч. 7. С. 128.
74. Коршак В.В., Жигач А.Ф., Соболевский М.В. и др. // Высокомолекуляр. соединения. 1970. Т. 12А. № 12. С. 2737.
75. Дубровина Л.В., Иванова Н.Ф., Калачев А.И. и др. // Там же. 1973. Т15Б. С. 835.

76. Данилов В.Г., Станко В.И., Калачев А.И. и др. // Там же. 1971. Т. 13А. № 10. С. 2360.
77. Рафиков С.Р., Журавлева И.В., Аюпова Р.С. и др. // Докл. РАН. 1970. Т. 195. № 6. С. 1351.
78. Коршак В.В., Бекасова Н.И., Комарова Л.Г. // Высокомолекуляр. соединения. 1972. Т. 14А. № 8. С. 1761.
79. Коршак В.В., Павлова С.-С.А., Грибкова П.Н., Балыкова Т.Н. // Acta Polym. 1981. В. 32. № 2. С. 61.
80. Коршак В.В., Грибова И.А., Павлова С.-С.А. и др. // Высокомолекуляр. соединения. 1979. Т. 21А. № 1. С. 24.
81. Вощев В.С., Белоглазов В.А., Валецкий П.М., Сидоренко В.И. // Там же. 1981. Т. 23Б. № 2. С. 123.
82. Коршак В.В., Кунчулля Д.П., Бекасова Н.И. // Там же 1973. Т. 15А. № 8. С. 1731.
83. Коршак В.В., Кунчулля Д.П., Бекасова Н.И. // Там же. 1973. Т. 15А. № 10. С. 2195.
84. Коршак В.В., Виноградова С.В., Гливка Л.А. и др. // Там же. 1973. Т. 15А. № 7. С. 1495.
85. А. с. 317679 СССР // Б.И. 1971. № 31. С. 91.
86. Коршак В.В., Соболевский М.В., Жигач А.Ф. и др. // Высокомолекуляр. соединения. 1968. Т. 10Б. № 8. С. 584.
87. Сурикова М.А., Берестнева Г.Л., Хомутов В.А. и др. // Там же. 1977. Т. 19Б. № 8. С. 597.
88. Бекасова Н.И., Коршак В.В., Сурикова М.А., Цейтлин Г.М. // Там же. 1974. Т. 16А. № 8. С. 1723.
89. Коршак В.В., Бекасова Н.И., Комарова Л.И., Сурикова М.А. // Там же. 1988. Т. 30А. № 2. С. 116.
90. Коршак В.В., Тепляков М.М., Гелашивили П.Л. и др. // Там же. 1980. Т. 22А. № 2. С. 262.
91. Korshak V.V., Teplyakov M.M., Gelashvili Ts.L. et al. // J. Polym. Sci. Polym. Lett. 1979. V. 17. № 3. Р. 115.
92. Тепляков М.М., Хотина И.А., Гелашивили Ц.Л., Коршак В.В. // Докл. РАН. 1983. Т. 271. № 4. С. 874.
93. Журавлева И.В., Виноградова Н.К., Гелашивили Ц.Л. и др. // Там же. 1984. Т. 1984. Т. 26А. № 1. С. 22.
94. Delman A.D., Stein A.A., Kelly I.I., Simms B.B. // J. Appl. Polym. Sci. 1967. V. 11. № 11. Р. 1979.
95. Mayes N., Green J., Cohen M.S. // J. Polym. Sci. A. 1. 1967. V. 5. № 2. Р. 365.
96. Peters E.N. // J. Macromol. Sci. C. 1979. V. 17. Р. 173.
97. Szekely T., Blazgo M. // Analytical Pyrolysis of inorganic thermostable Polymers: Proc. Intern. Symp. Hungary Budapest, 1977. Р. 365; С.А. 1977. № 10. 68829d.
98. Калинин В.Н., Измайлов Б.А., Казанцев А.А. и др. // Журн. общ. химии. 1981 Т. 51. Вып. 4. С. 859.
99. Измайлов Б.А., Калинин В.Н., Жданов А.А., Захаркин Л.И. // Высокомолекуляр. соединения. 1983. Т. 25А. № 6. С. 1253.
100. Пат. 3351616 США // РЖХим. 1969. 23C398П.
101. А.с. 194314 СССР // Б.И. 1967. № 8. С. 83.
102. А.с. 215496 СССР // Б.И. 1968. № 13. С. 80.
103. Коршак В.В., Грибкова П.Н., Комарова Л.Г., Бекасова Н.И. // Высокомолекуляр. соединения. 1972. Т. 14А. № 7. С. 1557.
104. Коршак В.В., Бекасова Н.И., Комарова Н.Г. и др. // Там же. 1989. Т. 31А. № 1. С. 54.
105. Korshak V.V., Bekasova N.I., Komarova N.G. et al. // Acta Polymerica. 1989. V. 40. № 7. Р. 439.
106. Коршак В.В., Соломатина А.И., Бекасова Н.И. и др. // Высокомолекуляр. соединения. 1980. Т. 22А. № 9. С. 1988.
107. А.с. 704955 СССР // Б.И. 1979. № 47. С. 107.
108. Коршак В.В., Тепляков М.М., Хотина И.А. и др. // Высокомолекуляр. соединения. 1981. Т. 23. № 7. С. 1461.
109. А.с. 717086 СССР // Б.И. 1980. № 7. С. 128.

Институт элементоорганических
соединений им. Н.А. Несмиянова
РАН, Москва

**RELATIONSHIP BETWEEN THE CARBORANE GROUPS AND THE STRUCTURE
OF THE SURROUNDING ORGANIC FRAGMENTS
AND THE REACTIVITY OF MONOMERS AND POLYMER PROPERTIES**

Bekasova N.I., Komarova N.G.

The results of research in the field of carborane-containing polymers from the point of view of the influence of carborane nuclei and the structure of the surrounding organic fragments adjacent to carborane ones on the reactivity of monomers and the properties of the polymers formed have been systematized.

The bibliography contains 109 references.