

Полимеры с ариленкарборановыми фрагментами в цепи

С.В.Виноградова, П.М.Валецкий, Ю.А.Кабачий

Институт элементоорганических соединений им. А.Н.Несмеянова Российской академии наук
117813 Москва, ул. Вавилова, 28, факс (095) 135 – 5085

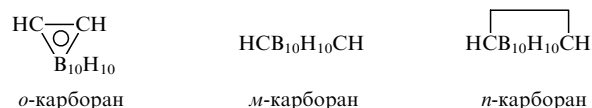
Обобщены результаты исследований в области полимеров с ариленкарборановыми фрагментами в цепи. Рассмотрены закономерности образования этих полимеров, их свойства и термическое своеобразие. Обсужден механизм термических превращений полиарилкарборанов. Показана перспективность радикального арилирования карборанов-12. Рассмотрены некоторые аспекты практического использования карборансодержащих полимеров. Библиография — 135 ссылок.

Оглавление

I. Введение	390
II. Синтез ароматических бифункциональных производных карборана-12	391
III. Линейные гетероцепные полимеры с диарилкарборановыми фрагментами в цепи	392
IV. Фенилкарборансодержащие полимеры термореактивного типа	403
V. Механизм термических превращений полиарилкарборанов и радикальное арилирование карборана-12	407
VI. Заключение	410

I. Введение

В 1962–1964 гг. появились сообщения о синтезе новых борорганических соединений общей формулы $C_2B_nH_{n+2}$, и, в частности, соединения $C_2B_{10}H_{12}$ — дикарбоклозодекаборана-12 (тривиальные названия «карборан» или «барен»),^{1–10} для которого известны три изомерных формы:



Почти в то же время были получены и первые карборансодержащие полимеры.^{10,11} С тех пор осуществлен синтез большого числа разнообразных гетероцепных и карбоцепных полимеров с *o*-, *m*- и *n*-карборановыми фрагментами в цепи, сведения о которых нашли отражение во многих работах обзорного характера.^{12–28}

Введение карборансодержащих фрагментов в полимерные цепи представлялось заманчивым, так как исследователи надеялись получить полимеры с повышенными термическими характеристиками, поскольку карбораны термически устойчивы: *o*-карборан выдерживает нагревание в инертной атмосфере до 475°C, после чего изомеризуется в более устойчивый *m*-карборан;²⁹ при нагревании *o*-карборана при 700°C образуется смесь *m*- и *n*-карборанов;³⁰ при длительном нагревании *m*-карборана при 615°C получен *n*-карборан.³¹

Вместе с тем на первых этапах при синтезе карборансодержащих полимеров на основе бифункциональных производных карборана (например, 1,2- и 1,7-бис(оксиметил)карборанов, 1,2- и 1,7-бис(карбоксиметил)карборанов и их производных) исследователи столкнулись с трудностями при получении высокомолекулярных полимеров.^{12, 24–27, 32} Высказывались предположения,^{12, 23, 25, 27} что это обусловлено специфическими свойствами карборана, представляющего собой сильную электроноакцепторную группу, а также структурными особенностями и связанными с ними стерическими затруднениями в реакциях синтеза полимеров.

Однако в последующем, благодаря развитию и установлению основных закономерностей полимерообразования и, в частности, поликонденсации, трудности достижения высоких молекулярных масс при синтезе карборансодержащих полимеров удалось преодолеть и научиться получать действительно высокомолекулярные полимеры.

Для синтеза карборансодержащих полимеров широко применялись карборансодержащие мономеры с функциональными группами непосредственно у карборанового ядра (*m*- и *n*-карборандикарбоновые кислоты, *m*- и *n*-карборанилендиамины, *o*- и *m*-бис(оксиметил)карбораны), на основе которых были получены разнообразные гетероцепные полимеры: полиэферы, полиамиды, полибензимидазолы, полиоксадиазолы, полибензоксазолы, полиимиды и многие другие.^{12, 19–27, 32–34} Однако поиск путей синтеза полимерных систем с повышенными термическими характеристиками привел к выводу, что для синтеза карборансодержащих полимеров перспективным является использование функциональных ароматических производных карборана. С конца 60-х годов химия карборансодержащих полимеров начала успешно развиваться. В настоящем обзоре рассмотрены и обобщены результаты исследований в этой области.

С.В.Виноградова. Доктор химических наук, профессор, главный научный сотрудник лаборатории гетероцепных полимеров ИНЭОС РАН. Телефон 135 – 6178. Область научных интересов: химия высокомолекулярных соединений, изучение процессов полимерообразования, синтез и исследование разного типа полимеров, изучение взаимосвязей между строением и свойствами полимеров.

П.М.Валецкий. Кандидат химических наук, заместитель директора ИНЭОС РАН, заведующий лабораторией синтеза полимеров. Область научных интересов: химия высокомолекулярных соединений, изучение процессов полимерообразования.

Ю.А.Кабачий. Кандидат химических наук, старший научный сотрудник той же лаборатории. Область научных интересов: синтез и исследование карборансодержащих мономеров и полимеров.

Дата поступления 18 января 1995 г.

II. Синтез ароматических бифункциональных производных карборана-12

Для синтеза полимеров с диариленкарборановыми фрагментами в макромолекуле необходимы функциональные ароматические производные карборана соответствующего строения. К началу исследований в этой области в литературе отсутствовали сведения о синтезе ди- и тетрафункциональных ароматических производных карборана. Поэтому на первом этапе химии этих мономеров было уделено большое внимание. В результате были разработаны способы синтеза таких соединений как 1,2- и 1,7-бис-(4-карбоксифенил)кар-

бораны, их хлорангидриды и дигидразиды, 1,2-бис-(4-оксифенил)карборан, диангидриды 1,2- и 1,7-бис-(3,4-дикарбоксифенил)карборанов и др.^{35–39} Ниже в качестве примера приведены схемы синтеза некоторых из них.

Так, 1,2- и 1,7-бис-(4-карбоксифенил)карбораны были получены окислением хромовым ангидридом соответствующих дитолильных производных *о*- и *м*-карборана.³⁵ На схеме 1 представлено получение этих дикарбоновых кислот и их хлорангидридов. 1,2-Бис-(4-оксифенил)карборан был синтезирован по схеме 2.³⁶

Диангидриды 1,2- и 1,7-бис-(3,4-дикарбоксифенил)карборана были получены по схеме 3.^{37,38} При этом тетраметил-

Схема 1

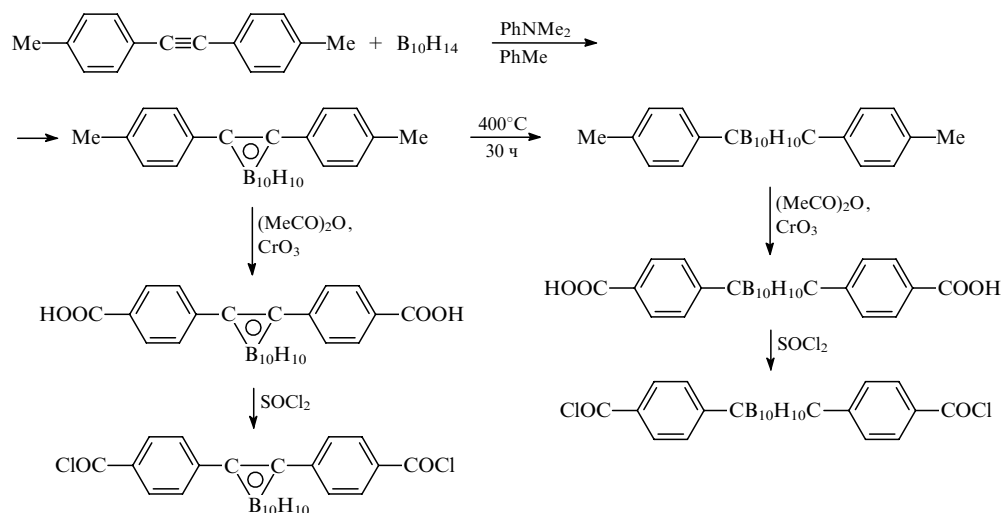


Схема 2

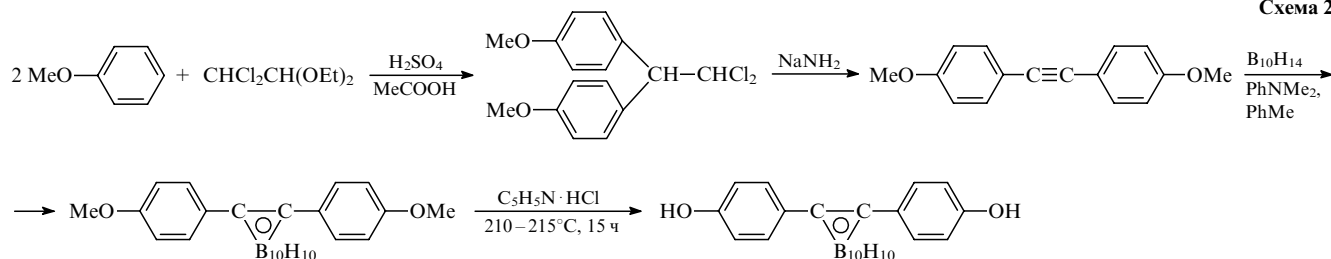
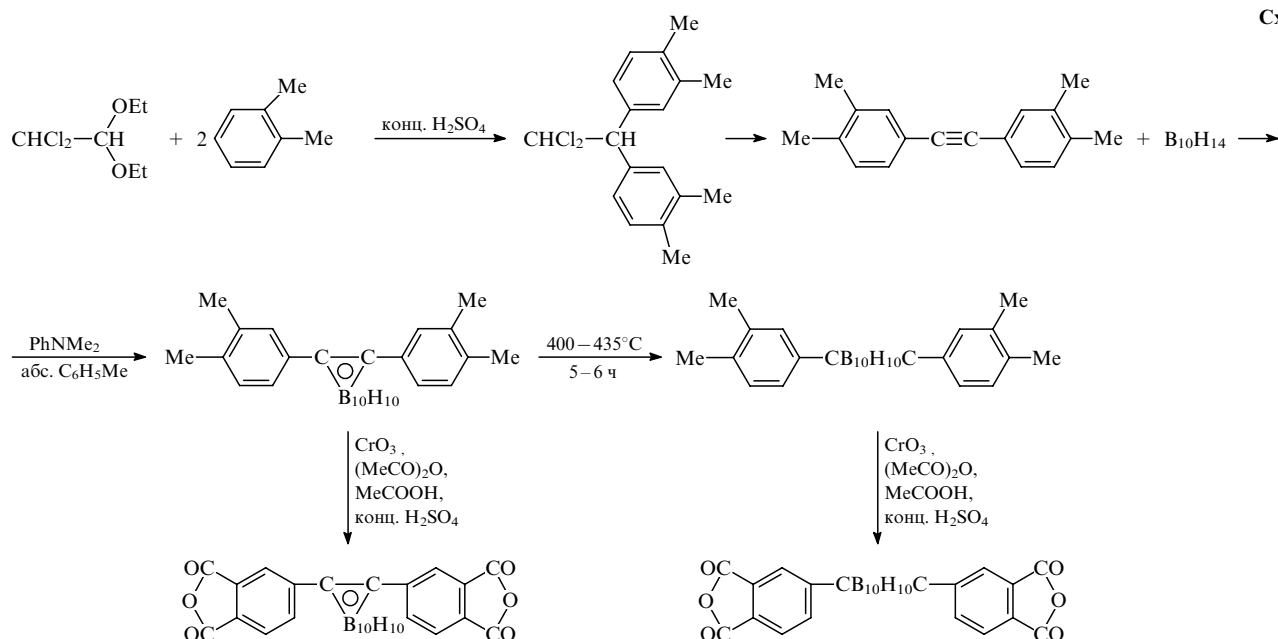


Схема 3



толан синтезировали как по реакции несимметричных дилидхлорэтаноов с NaNH_2 в ароматических углеводородах, так и дегидрохлорированием тех же соединений с помощью KOH в среде диметилсульфоксида.

Достаточно широкий набор исходных функциональных диариленсодержащих карборанов позволил синтезировать разнообразные линейные ароматические карборансодержащие гетероцепные полимеры, включая полимеры с гетероциклами в цепи: полиарилаты, полиэфиркетоны, полиамиды, поли-1,3,4-оксадиазолы, полиимиды, полиазофениленкарбораны, а также терморезистивные полимеры типа полифенилена, фенолформальдегидных и эпоксидных полимеров.

III. Линейные гетероцепные полимеры с диариленкарборановыми фрагментами в цепи

В настоящем разделе рассмотрены полиарилаты, полиэфиркетоны, ароматические полиамиды, поли-1,3,4-оксадиазолы, полиимиды и полиазофениленкарбораны с диариленкарборановыми фрагментами в цепи.

1. Полиарилаты

Синтез карборансодержащих полиарилатов с диариленкарборановыми фрагментами в цепи осуществляли методом

высокотемпературной или акцепторно-каталитической (в присутствии триэтиламина, схемы 4–6) поликонденсации в трех вариантах:

1) взаимодействием хлорангидридов 1,2- и 1,7-бис-(4-карбоксифенил)карборанов с различными двухатомными фенолами;

2) из 1,2-бис-(4-оксифенил)карборана (фенолкарборан) и хлорангидридов различных ароматических дикарбоновых кислот;

3) взаимодействием фенолкарборана с хлорангидридом 1,2-бис-(4-карбоксифенил)карборана.

Закономерности образования этих полимеров и их свойства рассмотрены в ряде работ.^{21, 25, 40–60}

С целью нахождения путей получения высокомолекулярных полиарилатов 1,2- и 1,7-бис-(4-карбоксифенил)карборанов на примере поликонденсации хлорангидридов этих кислот с 9,9-бис-(4-оксифенил)флуореном (фенолфлуорен) был исследован ряд закономерностей синтеза этих полимеров в условиях акцепторно-каталитической и высокотемпературной поликонденсации в растворе. Изучено влияние природы растворителя, концентрации исходных веществ, температуры и продолжительности реакции, способа введения мономеров на молекулярную массу и выход полимеров. Оказалось, что оба способа могут быть с успехом использованы для синтеза высокомолекулярных полимеров (табл. 1).

Схема 4

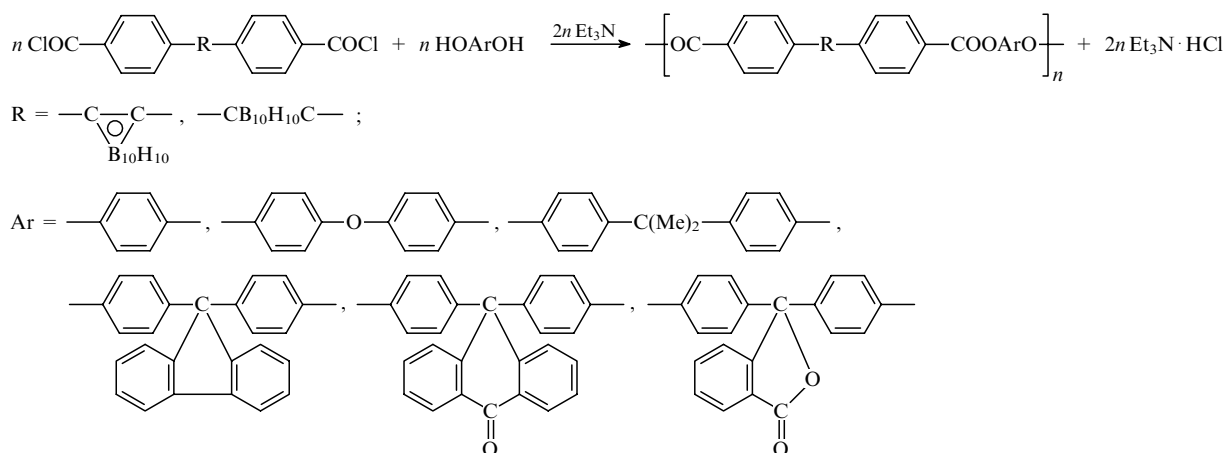


Схема 5

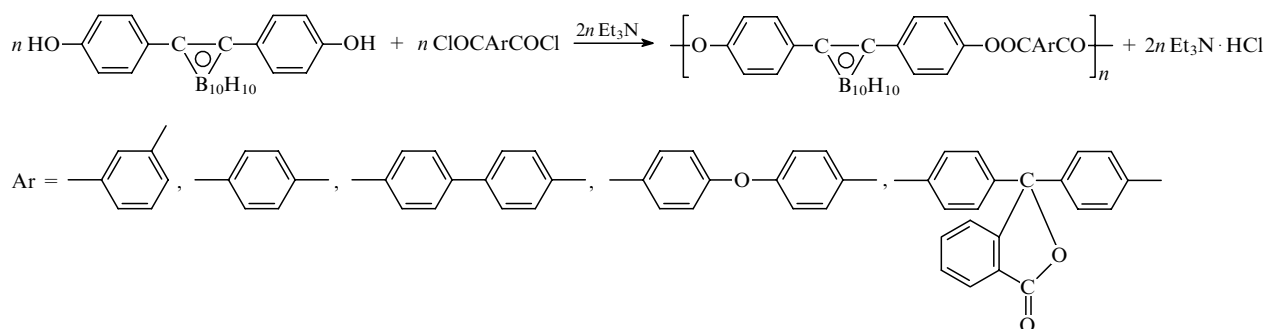


Схема 6

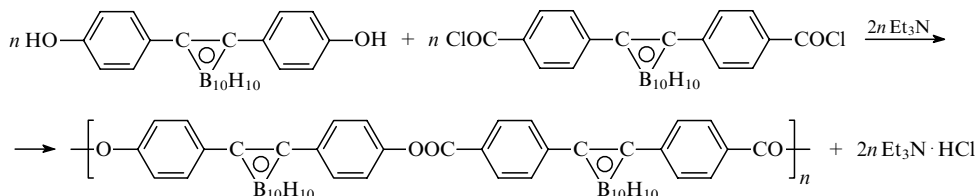


Таблица 1. Приведенные вязкости (η_{red}) и молекулярные массы (M_w) полиарилатов, полученных на основе хлорангидридов 1,2- (А), 1,7-бис-(4-карбоксифенил)карборанов (Б) и различных двухатомных фенолов акцепторно-каталитической (1) и высокотемпературной (2) поликонденсацией

Исходные компоненты синтеза полиарилатов		η_{red} , дл · г ⁻¹		$M_w \cdot 10^{-3}$	
двухатомный фенол	хлорангидрид кислоты	1	2	1	2
Гидрохинон	А	0.6	0.3	—	—
	Б	0.6	0.9	—	—
4,4'-Диоксидифенилосид	А	0.6	0.9	116	107
	Б	2.0	1.9	94	132
2,2-Бис-(4-окси-фенил)пропан	А	0.9	—	110	—
	Б	0.6	2.3	22	—
Фенолфлуорен	А	0.9	2.3	99	80
	Б	1.3	1.2	50	27
9,9-Бис-(4-окси-фенил)антрон-10 (фенолантрон)	А	0.9	0.5	66	52
	Б	1.1	0.7	76	—
Фенолфталеин	А	1.2	—	—	—
	Б	2.0	2.4	—	—

Примечание. η_{red} определена для 0.5%-ного раствора полимера в тетрахлорэтано при 25°C; M_w определена методом светорассеяния в хлороформе.

При акцепторно-каталитической поликонденсации полимеры наибольшей молекулярной массы получают, если проводить процесс в среде ацетона при 45–50°C в течение 1 ч, при внесении твердого хлорангидрида в раствор бисфенола и триэтиламина.

Изучение поликонденсации, происходящей при нагревании в высококипящих растворителях, показало, что на молекулярную массу карборансодержащих полиарилатов существенно влияет как природа растворителя, так и концентрация исходных соединений. Наиболее подходящими растворите-

лями оказались совол (хлорированный дифенил) и α -хлорнафталин. Оптимальная концентрация исходных веществ — 1–2 моль · л⁻¹. Поликонденсацию проводили при 220°C в течение 10–16 ч. Выходы карборансодержащих полиарилатов (1,2- и 1,7-бис-(4-карбоксифенил)карборанов) как при акцепторно-каталитической, так и при высокотемпературной полиэтерификации близки к количественным.

В табл. 2 приведены некоторые свойства полиарилатов 1,2- и 1,7-бис-(4-карбоксифенил)карборанов.

Следует отметить интересное влияние объемной кардовой группировки на структуру рассматриваемых карборансодержащих полиарилатов.⁴⁰ Так, полиарилаты, полученные из 1,2-бис-(4-карбоксифенил)карборана и двухатомных фенолов, имеющих в своем составе объемные группировки кардового типа (фталидную, флуореновую, антроновую), по данным рентгеноструктурного анализа обладают кристалличностью со средней степенью упорядоченности. Наоборот, карборансодержащим полиарилатам на основе таких двухатомных фенолов, как гидрохинон, 4,4'-диоксидифенилосид, 2,2-бис-(4-оксифенил)пропан свойственна аморфная или малоупорядоченная структура.

Переход от полиарилатов орто-изомера к полиарилатам более симметричного мета-изомера, 1,7-бис-(4-карбоксифенил)карборана, в случае двухатомных фенолов типа гидрохинона или 2,2-бис-(4-оксифенил)пропана приводит к повышению упорядоченности структуры полиарилатов.⁴² Эти полиарилаты, судя по данным рентгеноструктурного анализа, обладают достаточно высокой степенью упорядоченности. Полиарилаты 1,7-бис-(4-карбоксифенил)карборана и двухатомных фенолов с кардовой группировкой мало отличаются по степени упорядоченности от аналогичных полимеров на основе орто-карборансодержащего мономера. При переходе к полиарилатам на основе мета-изомера можно отметить лишь некоторую склонность к аморфизации.⁴²

Температуры размягчения полиарилатов на основе орто- и мета-изомеров бис-(4-карбоксифенил)карборана и двухатомных фенолов одного и того же строения при условии одинакового фазового состояния близки между собой. Наиболее высокие температуры размягчения (340–360°C) свойственны полиарилатам кардовых двухатомных фенолов.

Таблица 2. Свойства полиарилатов, полученных на основе хлорангидридов 1,2- (А), 1,7-бис-(4-карбоксифенил)карборанов (Б) и различных двухатомных фенолов акцепторно-каталитической полиэтерификацией

Исходные компоненты синтеза полиарилатов		Температура размягчения, ^a °C	Свойства пленки ^b		Температура начала уменьшения массы, ^c °C	Коксовый остаток при нагревании, %	
двухатомный фенол	хлорангидрид кислоты		σ , кгс · см ⁻²	ε , %		до 900°C ^d	при 400°C ^d
Гидрохинон	А	320	Хрупкая пленка		380	88	94
	Б	320	То же		380	85	91
4,4'-Диоксидифенилосид	А	290	500	23	390	85	90
	Б	280	990	10	390	81	85
2,2-Бис-(4-оксифенил)пропан	А	290	570	4	400	62	96
	Б	320	650	2	420	50	86
Фенолфлуорен	А	350	680	4	420	60	95
	Б	360	1050	5	400	58	90
Фенолантрон	А	350	470	—	410	70	96
	Б	340	920	4	400	—	98
Фенолфталеин	А	350	570	2	400	78	98
	Б	340	1100	7	400	80	98

^a За температуру размягчения принята температура, соответствующая точке пересечения касательных к наклонам термомеханической кривой в области начала течения; нагрузка на образец 0.8 кгс · см⁻², скорость нагревания 70 град · мин⁻¹.

^b σ — Прочность неориентированной пленки на разрыв; ε — относительное удлинение при разрыве.

^c Определена по термогравиметрической кривой при скорости подъема температуры 4.5 град · мин⁻¹ на воздухе.

^d Определен в изотермических условиях на воздухе в течение 3 ч.

Полиарилаты обоих изомеров бис-(4-карбоксифенил)-карборана растворяются во многих органических растворителях, включая ароматические углеводороды.⁴²

Изучение гидродинамических свойств растворов и молекулярно-массового распределения (ММР) полиарилатов на основе 1,2- и 1,7-бис-(4-карбоксифенил)карборанов позволило выявить специфический характер взаимодействия с растворителем полиарилатов с *о*- и *м*-карборановыми фрагментами в цепи.⁴³ При близких значениях молекулярной массы полиарилаты с 1,7-дифенилкарборановыми фрагментами в цепи независимо от способа получения имеют существенно большие значения характеристической вязкости, чем аналогичные полимеры с 1,2-дифенилкарборановыми фрагментами. Это позволило предположить, что полиарилаты 1,2-бис-(4-карбоксифенил)карборана в растворе представляют собой более плотные макромолекулярные клубки, что может быть обусловлено как стерическими факторами, так и большим влиянием дипольного момента в случае полиарилатов с *о*-карборановыми группами.

Для полиарилата 1,7-бис-(4-карбоксифенил)карборана и 4,4'-диоксидифенилоксида были определены параметры *K* и *a* уравнения Марка–Хаувинка.⁴³ В хлороформе и тетрагидрофуране величина *K* составляет $4.74 \cdot 10^{-4}$ и $2.7 \cdot 10^{-4}$, а значение *a* равно 0.71 и 0.70 соответственно. Коэффициент полидисперсности рассматриваемого полимера, синтезированного акцепторно-каталитической полиэтерификацией, равный 1.35, указывает на его сравнительно узкое ММР.⁴³

Методами диэлектрической спектроскопии протонного магнитного резонанса, термодеполяризации и радиотермолюминесценции исследованы механизмы релаксационных процессов полиарилатов 1,2- и 1,7-бис-(4-карбоксифенил)-карборана в широком интервале температур (от -196 до 300°C).^{44, 45, 50, 58} В результате установлены две области сужения резонансной линии, одна из которых — высокотемпературная, вблизи температуры стеклования полимеров — обусловлена сегментальным движением полимерной цепи, вторая — низкотемпературная, в интервале $-50 \div 150^\circ\text{C}$ — вызвана локальной подвижностью карборановых фрагментов цепи. Температура «размораживания» сегментальной подвижности существенно зависит от химического строения двухатомного фенола и слабо зависит от строения включаемых в цепь дифенилкарборановых фрагментов.

Было показано также, что колебания орто-карборанового ядра затруднены по сравнению с мета-изомером как за счет более значительного сопряжения *о*-карборанового фрагмента с ароматическими ядрами, так и за счет стерических эффектов. Это отражается на релаксационных процессах в карборансодержащих полиэфирах, результаты исследования которых свидетельствуют об увеличении жесткости макроцепей при переходе от *м*- к *о*-карборансодержащим полимерам.^{44, 58}

Методом полива из раствора полиарилатов 1,2- и 1,7-бис-(4-карбоксифенил)карборана получают бесцветные пленки, прочностные показатели которых приведены в табл. 2.

Был выполнен цикл исследований по изучению термических свойств полиарилатов 1,2- и 1,7-бис-(4-карбоксифенил)-карборанов на воздухе и в инертной атмосфере, в динамических и в изотермических условиях.^{21, 25, 40–42, 46–49, 51, 59} Оказалось, что начальная температура деструкции полимеров на $20–60^\circ\text{C}$ выше, чем обычных полиарилатов, и, кроме того, они имеют большие «коксовые» остатки ($50–90\%$ от первоначальной массы при нагревании на воздухе до 900°C), тогда как обычный полиарилат терефталевой кислоты и фенолфлуорена полностью сгорает уже при $650–700^\circ\text{C}$. Как видно из табл. 2, после прогрева на воздухе при 400°C в течение 3 ч карборансодержащие полиарилаты уменьшаются в массе на $2–15\%$, в то время как политерефталат фенолфлуорена начинает разлагаться еще до 400°C и степень его разложения через 3 ч составляет 35% . Анализ газообразных продуктов деструкции рассматриваемых карборансодержащих поли-

арилатов показал наличие в них более низкого содержания оксидов углерода и значительное содержание водорода.^{21, 25, 48, 49}

Обобщение полученных данных позволило установить, что карборановые ядра в полимерной цепи оказывают стабилизирующее влияние на термическую устойчивость сложной связи, повышая тем самым термостойкость полимера. Высказано предположение, что это стабилизирующее действие *о*-карборановых групп связано с их превращением в дикарбоундекарборатные группировки.⁴⁸

При сравнительном изучении термического поведения полиарилатов фенолфлуорена с 1,2-бис-(4-карбоксифенил)-карбораном и терефталевой кислотой была обнаружена интересная особенность:⁴⁷ в вакууме гелеобразование у *о*-карборансодержащего полиарилата начинается раньше, чем у полифлуорентерефталата, и достигает максимума при 350°C , в то время как содержание геля в случае полифлуорентерефталата составляет всего лишь 2.7% . В условиях окисления карборансодержащий полиарилат полностью сшивается уже при 275°C , а полифлуорентерефталат при 350°C содержит только 30% геля.

Изучены структурно-химические превращения *о*- и *м*-карборансодержащих полиарилатов при изотермическом нагревании в диапазоне температур $225–325^\circ\text{C}$ (с интервалом 25°C) в вакууме и в присутствии кислорода с привлечением ИК-спектроскопии и золь-гель анализа.⁵⁹ Анализ полученных результатов позволил сделать заключение, что при нагревании в вакууме и в условиях окисления в сшивании полимерных цепей карборансодержащих полиарилатов принимают участие карборановые фрагменты, образующие неорганические межмолекулярные связи В–О–В. *м*-Карборансодержащие полиарилаты по способности образовывать трехмерные структуры превосходят *о*-карборановые полимеры.

Методом электронной спектроскопии исследована электропроводность твердых продуктов пиролиза, образующихся при термообработке полиарилата 1,7-бис-(4-карбоксифенил)карборана и 4,4'-диоксидифенилоксида в течение 1 ч в вакууме (10^{-3} Торр) при $600, 900$ и 1200°C .⁶⁰ Ароматические ядра в полимерной цепи такого полиарилата помимо карборановых фрагментов разделены еще и сложноэфирными группами, не передающими по цепи π -сопряжение, в результате чего исходная система является малосопреженной и полупроводниковых свойств не обнаруживает. Сравнительно небольшое изменение электропроводности и энергии активации образцов, прогретых при 600°C , свидетельствует о невысокой степени реорганизации внутренней структуры полимера, приводящей к образованию конденсированных многоядерных систем в твердом пиролизате. Для образца, прогретого при 900°C , электропроводность при 150°C возрастает на ~ 12 порядков по сравнению с исходным полимером, при этом процесс электропроводности становится практически безактивационным ($E \approx 2.89 \text{ кДж} \cdot \text{моль}^{-1}$). По абсолютной величине электропроводности этот пиролизат находится на границе между полупроводниками и металлами. Наблюдаемое изменение электропроводности обусловлено образованием высокосопреженных многоядерных систем в пиролизате.

Для образцов, прогретых при 1200°C , электропроводность по абсолютной величине возрастает незначительно по сравнению с электропроводностью образца, прогретого при 900°C , однако после прогрева при 1200°C наблюдается отрицательный температурный коэффициент сопротивления α , равный 0.12 град^{-1} , т.е. с увеличением температуры электропроводность образцов не возрастает, как у типичных полупроводниковых материалов, а уменьшается, что характерно для материалов с металлическим характером проводимости. Следовательно, термообработка образцов при $900–1200^\circ\text{C}$, сопровождается существенной реорганизацией их внутренней структуры. Величина термо-ЭДС при 100°C для образ-

цов, полученных при 900 и 1200°C, составляет $9.3 \cdot 10^{-6}$ и $6.8 \cdot 10^{-6}$ В·град⁻¹ соответственно. Знак термо-ЭДС указывает на то, что основными носителями электрического тока являются электроны. Таким образом, в процессе пиролиза карборансодержащего полиарилата образуются протяженные области ароматических кольцевых систем, пространственно сшитых между собой остатками карборановых фрагментов.

Как было отмечено выше, для синтеза полиарилатов с дифенилкарборановыми фрагментами в цепи был использован 1,2-бис-(4-оксифенил)карборан (фенолкарборан).^{21, 54–56} Поликонденсацию фенолкарборана с хлорангидридами дикарбоновых кислот (см. схему 5) осуществляли методами акцепторно-каталитической и высокотемпературной поликонденсации. На примере поликонденсации фенолкарборана с хлорангидридом изофталевой кислоты исследовали ряд закономерностей этих процессов: влияния природы растворителя, температуры, концентрации исходных веществ и очередности их введения в сферу реакции на приведенную вязкость растворов получаемых полимеров и их структуру.

Оказалось, что при проведении акцепторно-каталитической полиэтерификации в ацетоне (гетерогенные условия) изменения температуры процесса, концентрации исходных веществ и порядка их введения в зону реакции не приводят к получению полимеров с высоким значением приведенной вязкости раствора. Не дало положительного результата и проведение акцепторно-каталитической поликонденсации в гомогенных условиях (в дихлорэтано, тетрагидрофуране, диоксане, бензоле), а также осуществление синтеза высокотемпературной поликонденсацией в среде совола и α -хлорнафталине при 220°C. Во всех случаях получались полимеры с невысокими значениями приведенной вязкости их растворов ($0.07–0.31$ дл·г⁻¹ в тетрахлорэтано). Молекулярная масса полимера с приведенной вязкостью 0.07 дл·г⁻¹, определенная методом светового рассеяния в тетрагидрофуране, составляла 8600. Причиной получения полимеров с невысокой молекулярной массой является их ограниченная растворимость в реакционной среде, обусловленная кристаллизацией полимеров в процессе их образования.⁵⁵

Склонность полиарилатов фенолкарборана к образованию высокоупорядоченных и плохо растворимых систем в еще большей мере проявляется при поликонденсации фенолкарборана с хлорангидридами терефталевой и 4,4'-дифенилдикарбоновых кислот. Такие полиарилаты, полученные высокотемпературной поликонденсацией, согласно данным рентгеноструктурного анализа, имеют высокоупорядоченную кристаллическую структуру и не растворяются ни в одном из известных для полиарилатов растворителей, даже в таких, как трифторуксусная и серная кислоты. При акцепторно-каталитической поликонденсации образуются полимеры с меньшей степенью упорядоченности, однако и в этом случае полиарилаты терефталевой кислоты не растворимы.⁵⁵

Предпринимались попытки получения указанных полиарилатов высокотемпературной поликонденсацией с применением тонкодисперсного магния в качестве катализатора, а также быстрым нагревом исходных компонентов в высококипящем растворителе до 250–340°C с последующей поликонденсацией при этих температурах в течение 1 ч и быстрым охлаждением исходного раствора до комнатной температуры. В этом случае полифенолкарборантерефталат сразу после синтеза растворялся в смеси тетрахлорэтано с фенолом, однако вскоре выпадал в осадок и затем уже не растворялся.⁵⁵

Наоборот, в тех случаях, когда образующиеся полимеры аморфны и хорошо растворимы, удается достичь высоких молекулярных масс. Это имеет место при поликонденсации фенолкарборана с хлорангидридами 4,4'-дифенилоксид- и 4,4'-дифенилфталиддикарбоновой кислот. В первом случае удалось получить полимер с приведенной вязкостью в тет-

рахлорэтано (ТХЭ), равной 0.92 дл·г⁻¹ (молекулярная масса $140 \cdot 10^3$), во втором — 0.62 дл·г⁻¹ (молекулярная масса $93 \cdot 10^3$). Оба полимера растворимы в хлороформе, тетра-хлорэтано, тетрагидрофуране, бензоле.

Поскольку одним из способов нарушения упорядоченности полимера является сополиконденсация, было проведено получение ряда смешанных полиарилатов изофталевой (или терефталевой кислот), фенолкарборана и фенолфталеина.⁵⁵ Оказалось, что при относительно высоком содержании в таких сополимерах остатков фенолфталеина степень упорядоченности образующегося сополимера снижается, улучшается его растворимость, при этом приведенная вязкость достаточно высока. Так, например, сополимер, полученный из фенолкарборана, фенолфталеина и хлорангидрида терефталевой кислоты, взятых в молярном отношении 0.5:0.5:1, имеет малоупорядоченную кристаллическую структуру, растворим в хлороформе, тетрахлорэтано, тетрагидрофуране, его приведенная вязкость в тетрахлорэтано составляет $1.53–1.67$ дл·г⁻¹. При повышении содержания в смешанных полиарилатах остатков фенолкарборана степень их упорядоченности увеличивается, снижается приведенная вязкость и растворимость.

Недавно акцепторно-каталитической поликонденсацией осуществлен синтез смешанных политерефталатов фенолкарборана и хлор- или метилгидрохинона. Исследована возможность получения на их основе элементоорганических жидкокристаллических полимеров.^{41, 52, 53} На жидкокристаллические свойства таких карборансодержащих сополиарилатов оказывает влияние как состав сополимера, так и его микроструктура. Например, при увеличении содержания в сополиарилате фенолкарборана и хлоргидрохинона остатков фенолкарборана от 0.4 до 0.6 моля температурный интервал существования мезофазы расширяется от 245–400°C до 230–400°C. Во всех случаях гомо- и сополиарилаты фенолкарборана получались с высокими выходами (85–95%).

В табл. 3 приведены данные о некоторых свойствах полиарилатов фенолкарборана. Сопоставляя данные табл. 2 и 3 можно заключить, что на температуру размягчения полиарилатов практически не влияет наличие связи *о*-карборановой группы с окси- или карбоксифенильными остатками. Так, если температура размягчения аморфного полиарилата фенолкарборана и 4,4'-дифенилоксиддикарбоновой кислоты составляет 275–285°C, то у изомерного аморфного полиарилата бис-(4-карбоксифенил)-*о*-карборана и 4,4'-диоксидифенилоксида она составляет 280–290°C. Сравнение же температур плавления кристаллических полиарилатов фенолкарборана с терефталевой и изофталевой кислотами (~400 и 245°C соответственно) с температурами плавления кристаллических полиэфиров 1,2-бис-(оксиметил)карборана с терефталевой и изофталевой кислотами⁶¹ (221 и 88°C соответственно) наглядно показывает целесообразность введения карборановых групп в полимерную цепь в виде дифенилкарборановых фрагментов с целью создания термостойких полимеров.

Как можно видеть из табл. 3, полиарилаты фенолкарборана термостойки и имеют высокие коксовые остатки при нагревании до 900°C как в инертной атмосфере, так и на воздухе.

Высокотемпературной поликонденсацией 1,2-бис-(4-оксифенил)карборана с хлорангидридом 1,2-бис-(4-карбоксифенил)карборана в среде α -хлорнафталина при 220°C в течение 15–18 ч был синтезирован полиарилат с повышенным содержанием дифенилкарборановых фрагментов, в цепи которого наряду со сложнэфирной группой содержатся лишь 1,2-дифенилкарборановые фрагменты (см. схему 6).⁵⁶ Этот полимер обладал наиболее высококристаллической структурой (степень кристалличности 55%) и был растворим лишь в тетрагидрофуране. Синтез полиарилатов акцепторно-каталитической поликонденсацией в ацетоне или

Таблица 3. Некоторые свойства полиарилатов фенолкарборана, полученных акцепторно-каталитической (I) и высокотемпературной (II) поликонденсаций

Хлорангидрид кислоты	Метод синтеза	$\eta_{\text{ред}}$, дл · г ⁻¹ (ТХЭ, 25°C)	Структура ^a	Температура размягчения, ^b °C	Температура начала потери массы, °C		Коксовый остаток при 900°C, %	
					на воздухе ^c	в гелии ^d	на воздухе ^c	в гелии ^d
Изофталевой	I	0.31	Кристаллический, малоупорядоченный	245				
	II	0.20		240	350	360	70	90
Терефталевой	I	—	Кристаллический, высокоупорядоченный	~ 400				
	II	—		> 400	380	380	82	88
4,4'-Дифенил- дикарбоновой	I	0.20	Кристаллический, среднеупорядоченный Кристаллический, высокоупорядоченный	~ 400				
	II	—		> 400	370	370	85	85
4,4'-Дифенилоксид- дикарбоновой	I	0.92	Аморфный »	275				
	II	0.46		285	380	400	75	88
4,4'-Дифенилфта- лидикарбоновой	I	0.62	» »	330	400	410	77	85
	II	0.28		300				

^a Данные рентгеноструктурного анализа; ^b см. примечание а к табл. 2; ^c см. примечание с к табл. 2; ^d скорость нагрева 5 град · мин⁻¹.

высокотемпературной поликонденсацией в соволе с быстрым нагреванием раствора исходных веществ до 320°C, выдерживании реакционной смеси при этой температуре в течение 1 ч с последующим быстрым охлаждением до 0°C дает образцы с меньшей степенью кристалличности. В последнем случае полимер растворим не только в тетрагидрофуране, но и в циклогексаноне. Все эти полимеры не плавятся до 400°C. Выше этой температуры начинается их термическая деструкция.

Однако было обнаружено, что данный карборансодержащий полиарилат можно аморфизовать переосаждением полимера из раствора в тетрагидрофуране в охлажденную воду или метанол. Аморфизованные образцы растворяются в хлороформе, тетрагидроэтане и даже в бензоле, размягчаясь при 260–290°C. Аморфные образцы удается повторно закристаллизовать нагреванием 3%-ного раствора полимера в тетрагидроэтане (из которого в процессе кристаллизации начинает выпадать полимер) или медленным (в течение нескольких суток) упариванием раствора полимера в хлороформе. Полученные этим путем образцы не плавятся до 400°C.

Степень кристалличности полиарилата с 1,2-дифенилкарборановыми звеньями можно изменять и термообработкой. Так, последовательное нагревание одного и того же образца со степенью кристалличности 55% при 230, 290 и 330°C на воздухе в течение 30 мин приводит к понижению степени кристалличности до 26, 22 и 16% соответственно. При нагревании же образца при 450°C степень кристалличности снижается до 5–8%.

Таким образом, манипулируя условиями синтеза или последующей обработкой полимера можно направленно менять структуру этого дифенилкарборансодержащего полиарилата и тем самым его теплостойкость.

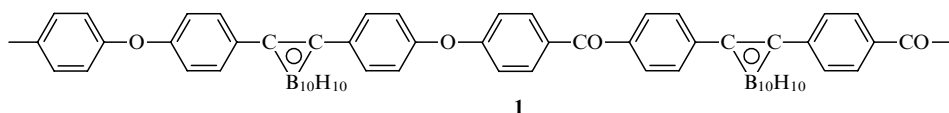
Изучение особенностей термической и термоокислительной деструкции полиарилата 1,2-бис-(4-оксифенил)карборана и 1,2-бис-(4-карбоксифенил)карборана^{56,57} выявило различие в поведении кристаллического и аморфизованного образцов при нагревании, которое может быть обусловлено различием в молекулярной подвижности в области температур 280–380°C.⁵⁷ Установлено, что аморфный полимер обладает большей термической устойчивостью. Так, аморфизованный образец не изменяет массу до ~650°C, в то время как кристаллические образцы обнаруживают уменьшение массы при 400°C.⁵⁶

Изучены структурные превращения полиарилата 1,2-бис-(4-оксифенил)карборана и 1,2-бис-(4-карбоксифенил)карбо-

рана и для сравнения полиарилата 4,4'-диоксифенила и 4,4'-дикарбоксифенила при термообработке (1 ч) в вакууме (10⁻³ Торр) в интервале температур 300–1200°C и установлены характерные области термических превращений полимеров.⁶² Температурный интервал существования ЭПР-поглощения для карборансодержащего полиарилата значительно шире (400–1200°C), чем у обычного полиарилата (400–700°C). Максимальное значение концентрации парамагнитных центров для карборансодержащего полиарилата достигается при 800°C, а для обычного — при 600°C.

Оказалось, что нагревание карборансодержащего полиарилата при 300°C практически не вызывает никаких изменений в кристаллическом образце полимера, а аморфный образец в аналогичных условиях становится кристаллическим. Повышение температуры до 400°C приводит к полному разрушению кристаллической структуры полимера и к его аморфизации. После нагревания до 500°C происходят значительные химические превращения, и образуется заметное количество борной кислоты. Это может свидетельствовать о взаимодействии карборановых групп и продуктов их термических превращений с химически связанным в полимере и продуктах его превращения кислородом. При 600°C полимерная структура полностью разрушается, а при 700°C образуются небольшие количества графитовых блоков. Дальнейшее повышение температуры вплоть до 1000°C не приводит к существенным изменениям в структуре образца. Структура образца остается пористой, количество графита увеличивается. Согласно данным динамического термогравиметрического анализа (ДТГА) в среде гелия при скорости нагревания 5 град · мин⁻¹ образцы карборансодержащего полиарилата вплоть до 900°C не обнаруживают области интенсивного распада. Уменьшение массы практически прекращается к 750°C и скорость изменения массы в интервале температур 700–750°C составляет всего лишь 0.01–0.02 % при изменении температуры на 1 град.

Сопоставление результатов рентгеноструктурного анализа и ЭПР-спектров термообработанных полимеров (карборансодержащего и обычного) позволяет прийти к заключению, что основное отличие полигетероарилкарборанов от их обычных органических аналогов заключается в смещении процессов глубокого распада и перестройки исходной структуры в область более высоких температур, а также в специфическом взаимодействии карборановых групп или продуктов их термических превращений с химически связанным кислородом.⁶²



2. Полиэфиркетоны

Недавно появились краткие сведения о простых ароматических полиэфиркетонах, в которых *o*-, *m*- и *p*-карборановые группы и фениленовые звенья соединены через кислород или СО-группу (как, например, в полимере типа 1).⁶³ Эти полимеры получают взаимодействием дифениленкарборандикарбоновых кислот соответствующего строения и дифенокси-фенилпроизводных карборана.

Полимеры имеют, как правило, аморфную структуру, температуру стеклования 180–220°C и образуют пленки из растворов в метилхлориде и хлороформе. Согласно данным ДТГА полимеры начинают терять массу при температуре 350–400°C без плавления, общая потеря массы при 1000°C составляет около 10–15%. Это позволило авторам предположить, что пиролиз таких полимеров в инертной атмосфере может привести к образованию керамического остатка карбида бора, диспергированного в графитовой матрице.

3. Полиамиды

Полиамиды с дифениленкарборановыми фрагментами в цепи были получены взаимодействием хлорангидридов 1,2- и 1,7-бис-(4-карбоксифенил)карборанов с ароматическими диаминами (схема 7) в условиях низкотемпературной поликонденсации в растворе или поликонденсации в среде органического растворителя – вода – акцептор хлористого водорода.^{21, 64–67}

Для выявления наиболее благоприятных условий синтеза были исследованы некоторые закономерности процессов образования полиамидов (природа растворителя, температура реакции, концентрация исходных компонентов и др.) на примере поликонденсации хлорангидрида 1,2-бис-(4-карбоксифенил)карборана с *m*-фенилендиамином и 1,2-бис-(4-карбоксифенил)карборана с 9,9-бис-(4-аминофенил)флуореном. Оказалось, что в случае низкотемпературного полиамидирования полимеры с наибольшей приведенной вязкостью получают при проведении процесса в среде диметилацетамида при –30°C (синтез в течение 1 ч при –30°C и выдержка при комнатной температуре в течение 1–2 ч) при концентрации исходных веществ 1.0 моль · л^{–1}.

При проведении поликонденсации в системе органический растворитель – вода лучшие результаты были получены при использовании тетрагидрофурана и концентрации исходных веществ 0.3 моль · л^{–1}. В этом случае в качестве акцептора хлористого водорода применяли NaHCO₃. Процесс проводили при комнатной температуре в течение 20 мин при интенсивном перемешивании реакционной массы. Оба метода можно успешно использовать для получения высокомолекулярных карборансодержащих полиамидов.

В качестве примера в табл. 4 представлены значения приведенной вязкости 0.5%-ных растворов полимеров в *N,N'*-диметилацетамиде при 25°C и их молекулярных масс, определенных методом светорассеяния в *N*-метил-2-пирролидоне.

По внешнему виду ароматические полиамиды 1,2- и 1,7-бис-(4-карбоксифенил)карборанов представляют собой белые волокнистые или порошкообразные вещества. Многие из них растворимы не только в амидных растворителях, но и в тетрагидрофуране, циклогексаноне, смеси тетрахлорэтана с фенолом, трикрезоле. Исключение составляет полиамид 1,4-фенилендиамина и 1,2-бис-(4-карбоксифенил)карборана, который не растворяется в перечисленных выше растворителях и даже в серной кислоте. Не растворимы синтезированные полиамиды и в тетрахлорэтаноле.

Из растворов дифенилкарборансодержащие полиамиды образуют бесцветные пленки высокой прочности. Так, например, неориентированные пленки полиамида 1,2-бис-(4-карбоксифенил)карборана с анилинфталенином и 4,4'-диаминодифениловым эфиром гидрохинона обладают прочностью на разрыв 750 и 760 кгс · см^{–2} и относительным удлинением при разрыве 5 и 30% соответственно. Прочность на разрыв пленки полиамида 1,7-бис-(4-карбоксифенил)карборана и анилинфлуорена составляет 940 кгс · см^{–2} при относительном удлинении при разрыве 20%. При 300°C пленка этого полимера сохраняет высокую прочность (370 кгс · см^{–2}), а ее относительное удлинение при такой температуре составляет 111%.

Большинство рассматриваемых полиамидов аморфны. Исключение представляют полиамиды анилинфлуорена и обоих изомеров бис-(4-карбоксифенил)карборана, а также

Схема 7

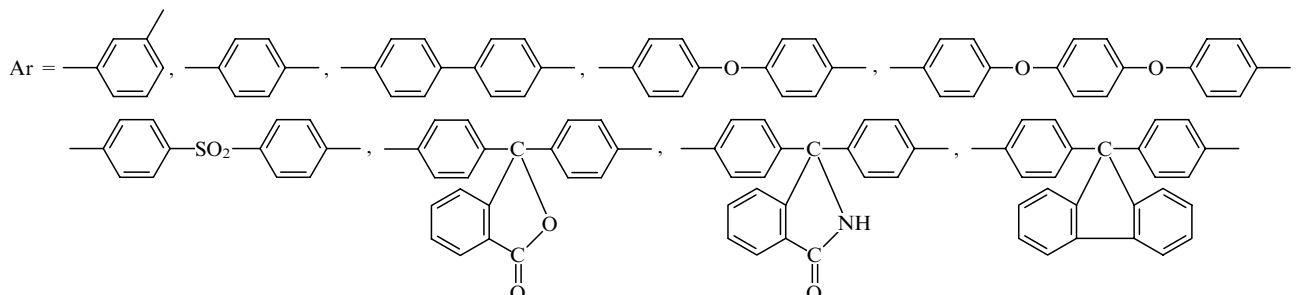
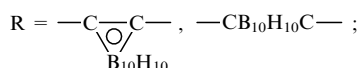
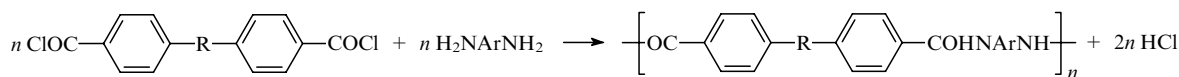


Таблица 4. Приведенные вязкости и молекулярные массы полиамидов, полученных из различных диаминов хлорангидридов 1,2- (А) и 1,7-бис-(4-карбоксифенил)карборанов (Б) низкотемпературной поликонденсацией в *N,N*-диметилацетамиде

Исходные компоненты синтеза полиарилатов		$\eta_{\text{ред}}$, дл · г ⁻¹ ($M_w \cdot 10^{-3}$)
диамин	хлорангидрид кислоты	
1,3-Фенилендиамин	А	0.74 (106)
	Б	0.60
1,4-Фенилендиамин	А	Не растворим
	Б	0.66
4,4'-Диаминодифенил	А	0.50
	Б	1.05
4,4'-Диаминодифенилоксид	А	0.91 (160)
	Б	0.79
4,4'-Диаминодифениловый эфир гидрохинона	А	0.81
	Б	—
4,4'-Диаминодифенилсульфон	А	0.40 (19)
	Б	0.40
9,9'-Бис-(4-аминофенил)флуорен	А	0.75 (70)
	Б	1.50 (70)
4,4'-Диаминодифенилфталид	А	0.75 (67)
	Б	0.70
4,4'-Диаминодифенилфталимид	А	0.50
	Б	—

Таблица 5. Термические свойства полиамидов, полученных из хлорангидридов 1,2- (А), 1,7-бис-(4-карбоксифенил)карборанов (Б), терефталевой кислоты (В) и различных диаминов

Исходные компоненты синтеза полиарилатов		Температура размягчения, ^а °C	Температура начала изменения массы, °C		Максимальное увеличение массы образца на воздухе, %	Температура достижения максимального увеличения массы ^б , °C	Температурный интервал интенсивного разложения в гелии, °C	Коксовый остаток при 900°C, %	
диамин	хлорангидрид		в гелии	на воздухе				в гелии	на воздухе
1,3-Фенилендиамин	А	310	420	410	14.9	520	470–580	96	67
	Б	320	410	420	9.0	520	420–560	92	66
1,4-Фенилендиамин	А	360	420	410	7.9	490	435–550	94	47
	Б	380	410	420	4.0	500	440–550	91	62
4,4'-Диаминодифенил	А	350	400	400	4.4	530	440–550	96	45
	Б	400	410	420	4.0	500	470–560	89	52
4,4'-Диаминодифенилоксид	А	325	410	410	12.7	460	420–560	92	49
	Б	300	400	380	—	—	420–560	90	33
4,4'-Диаминодифениловый эфир гидрохинона	А	280	—	—	—	—	—	—	—
	Б	—	—	—	—	—	—	—	—
4,4'-Диаминодифенилсульфон	А	305	380	410	9.0	490	400–570	87	45
	Б	320	380	370	—	—	440–520	82	60
9,9'-Бис-(4-аминофенил)флуорен	А	370	415	420	2.2	—	440–540	87	30
	Б	370	450	420	—	—	460–580	89	47
	В	—	410	390	—	—	450–620	53	13
4,4'-Диаминодифенилфталид	А	380	400	400	—	—	450–580	87	36
	Б	390	435	435	—	—	450–560	85	45
	В	—	360	380	—	—	440–600	48	16
4,4'-Диаминодифенилфталимид	А	385	—	—	—	—	—	—	—

^а См. примечание к табл. 2.

^б За температурный интервал принят интервал между двумя точками пересечения касательных к соответствующим ветвям S-образной кривой термогравиметрического анализа.

полимер бензидина и 1,7-бис-(4-карбоксифенил)карборана, которым свойственна кристаллическая малоупорядоченная структура.

В табл. 5 приведены термические свойства ароматических полиамидов 1,2- и 1,7-бис-(4-карбоксифенил)карборана. Видно, что этим полиамидам свойственны высокие температуры размягчения. Наиболее высокими температурами размягчения (370–400°C) обладают полиамиды бензидина, 1,4-фенилендиамина и диаминов с кардовыми группировками. Сравнение данных термомеханического исследования ароматических полиамидов 1,7-бис-(4-карбоксифенил)карборана⁶⁴ и *m*-карборандикарбоновой кислоты⁶⁹ позволяет заключить, что использование ароматических бифункциональных производных *m*-карборана приводит к значительно более теплостойким полиамидам. Так, например, если температуры размягчения полиамидов *m*-карборандикарбоновой кислоты с 1,4-фенилендиаминном, бензидином, 4,4'-диаминодифенилоксидом составляют 210, 250 и 220°C (во всех случаях с разложением), то температуры размягчения аналогичных полиамидов 1,7-бис-(4-карбоксифенил)карборана равны 380, 400 и 300°C соответственно.

В ряде работ исследовалось термическое и термоокислительное поведение карборансодержащих ароматических полиамидов.^{64–66, 68, 70, 71}

Как видно из табл. 5, температура начала изменения в весе для дифенилкарборансодержащих полиамидов в условиях ДТГА находится в интервале 370–435°C (на воздухе) и 380–450°C (в инертной среде).⁶⁵ Общая скорость деструкции у рассматриваемых карборансодержащих полиамидов значительно ниже, чем у обычных ароматических полиамидов. При нагревании до 900°C на воздухе и особенно в инертной

атмосфере полиамиды обоих изомеров бис-(4-карбоксифенил)карборана дают высокий коксовый остаток (до 30–60% на воздухе и до 82–96% в среде гелия), в то время как полиамиды терефталевой кислоты с кардовыми диаминами дают остаток 13–16% (на воздухе) и 48–53% (в среде гелия) (см. табл. 5).⁶⁵ Характер термической деструкции полиамидов с 1,2- и 1,7-дифенилкарборановыми фрагментами близок к деструкции полиамидов на основе *m*-карборандикарбоновой кислоты, однако начало их интенсивного разложения сдвигается в область более высоких температур. Амидные группы в карбораносодержащих полиамидах обладают большей гидролитической устойчивостью по сравнению с таковыми в обычных полиамидах. Следует также отметить, что *o*-карборановые группы стабилизируют амидную связь в полиамидах в большей степени, чем *m*-карборановые. Одной из причин увеличения в массе полиамидокарборанов при их нагревании на воздухе считают окисление карборанового ядра кислородом воздуха с образованием нелетучих кислородсодержащих соединений бора.⁶⁸

Исследованы электрофизические свойства полиамидов на основе 1,2- и 1,7-бис-(4-оксифенил)карборанов и анилин-флуорена и их молекулярная подвижность.⁷² Отмечается, что замена *o*-карборанового ядра на *m*-карборановый цикл сопровождается уменьшением жесткости макроцепей.

4. Поли-1,3,4-оксадиазолы

Для синтеза однородных и смешанных поли-1,3,4-оксадиазолов с дифенилкарборановыми фрагментами в цепи также были использованы 1,2- и 1,7-бис-(4-карбоксифенил)карбораны.^{73–75} Изучение закономерностей синтеза показало, что даже при длительном взаимодействии 1,2- и 1,7-бис-(4-карбоксифенил)карборанов с гидразинфосфатом или дигидразидами дикарбоновых кислот в полифосфорной кислоте

(PPA) при 180–200°C соответствующие поли-1,3,4-оксадиазолы не образуются. Не удалось получить полимеры и при взаимодействии дигидразидов 1,2- и 1,7-бис-(4-карбоксифенил)карборана с дикарбоновыми кислотами. Однако, если исходить из дихлорангидридов дикарбоновых кислот, то удастся получить однородные и смешанные карбораносодержащие поли-1,3,4-оксадиазолы с достаточно высокой молекулярной массой. В этом случае процесс протекает по схемам 8 или 9 и в сравнимых условиях приводит к продуктам, значительно отличающимся по молекулярной массе, а в случае производных 1,2-бис-(4-карбоксифенил)карборана — и по составу.

Так, полимеры, полученные на основе дигидразидов карбораносодержащих дикарбоновых кислот (см. схему 9), имеют более низкие приведенные вязкости (0.10–0.70 дл·г^{–1}) в смеси тетрачлорэтана с фенолом (3:1 по массе), чем продукты, полученные по схеме 8 (0.50–3.10 дл·г^{–1}). Состав смешанных поли-1,3,4-оксадиазолов на основе производных *o*-карборана соответствует мольному соотношению исходных веществ лишь тогда, когда в качестве исходного используют дигидразид 1,2-бис-(4-карбоксифенил)карборана (см. схему 9). При синтезе по схеме 8 соответствующие полимеры имеют заниженное по сравнению с мольным соотношением исходных веществ содержание остатков 1,2-бис-(4-карбоксифенил)карборана. Можно полагать, что одной из причин образования по схеме 9 полимеров меньшей молекулярной массы является уменьшение реакционной способности H₂N-групп дигидразидов карборандикарбоновых кислот, обусловленное наличием в их составе карборанового ядра с его электроноакцепторным характером.

При высокотемпературной полициклизации в полифосфорной кислоте происходит гомополиконденсация дигидразидов дикарбоновых кислот с образованием поли-1,3,4-оксадиазолов. Этот процесс может протекать параллельно с

Схема 8

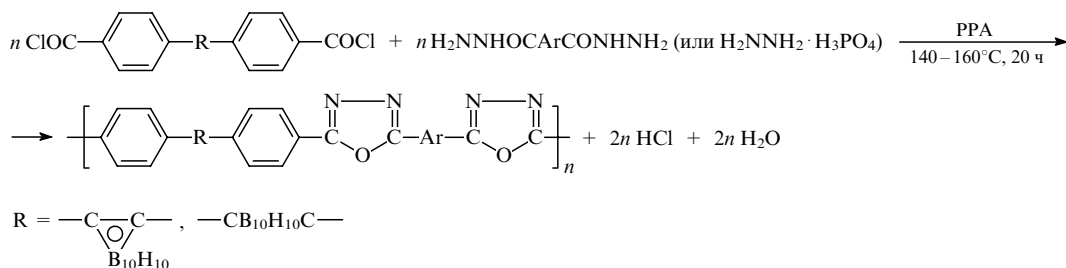
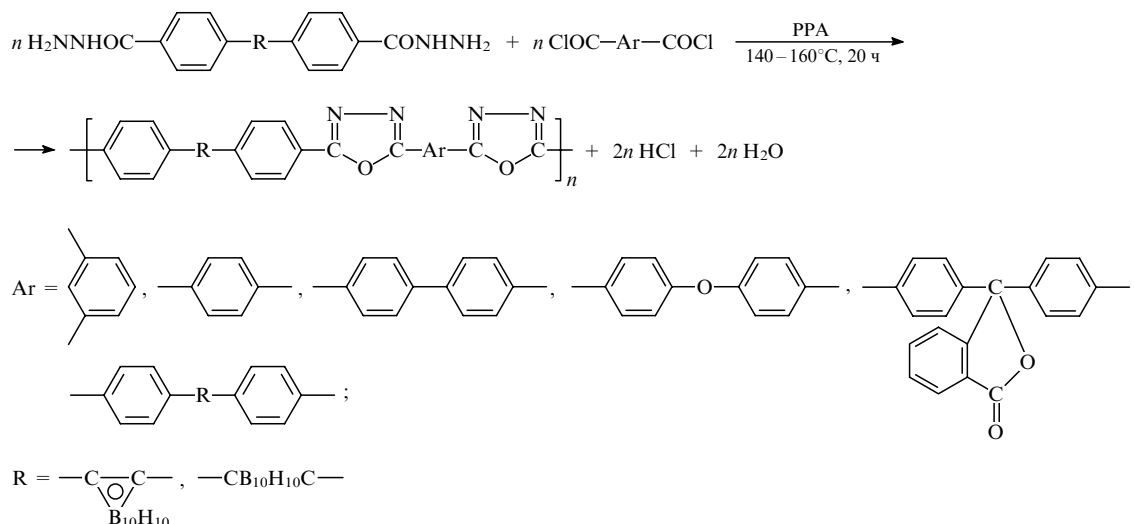
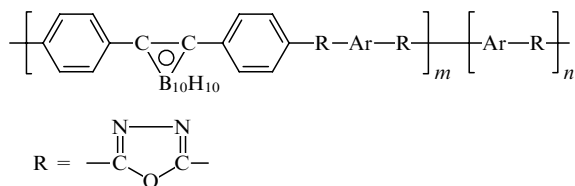


Схема 9



основным и приводить к обогащению полимера остатками ароматических дикарбоновых кислот, включенными в полимерные цепи в виде блоков соответствующих гомополи-1,3,4-оксадиазолов.



По-видимому, более выгодное в стерическом отношении строение производных 1,7-бис-(4-карбоксифенил)карборана позволяет получать на их основе смешанные поли-1,3,4-оксадиазолы состава, определяемого мольным соотношением исходных веществ (см. схему 8).⁷⁴

Наличие в составе полиоксадиазолов карборановых групп, особенно *о*-карборановой, придает им хорошую растворимость в органических растворителях. Температуры размягчения этих полимеров лежат, в зависимости от химического строения, в пределах 260–350°C. Наибольшими температурами размягчения (330–350°C) обладают гомополиоксадиазолы 1,2- и 1,7-бис-(4-карбоксифенил)карборанов и смешанный полиоксадиазол 1,7-бис-(4-карбоксифенил)карборана и терефталевой кислоты. Карборансодержащие гомополиоксадиазолы по сравнению с кардовыми полиоксадиазолами на основе 4,4'-дифенилфталиддикарбоновой кислоты (температура размягчения 390°C) размягчаются при температуре на 40–50°C ниже, это связано, по-видимому, с тем, что *о*- и *м*-карборановые группы в большей степени ослабляют межмолекулярные взаимодействия полимерных цепей, чем фталидные группировки.

Из растворов полимеров (например, из смеси тетрачлорэтан–фенол) получают прозрачные прочные пленки, обладающие в ряде случаев значительным удлинением при разрыве. Так, например, прочность на разрыв пленки полиоксадиазола 1,7-бис-(4-карбоксифенил)карборана и изофталевой кислоты составляет 1140 кгс·см⁻², а относительное удлинение при разрыве ~200%.⁷⁴ Большинство полученных полимеров аморфны или имеют аморфную структуру с признаками кристалличности. Согласно данным ДТГА, изменение массы дифенилкарборансодержащих полиоксадиазолов на воздухе происходит в диапазоне температур 380–440°C. Для большинства полиоксадиазолов с карборановыми группами на воздухе при температуре около 500°C наблюдается увеличение массы. При нагревании до 900°C коксовый остаток в ряде случаев составляет более 90% (например, коксовые остатки полиоксадиазолов 1,2- и 1,7-бис-(4-карбоксифенил)карборанов равны 98 и 97% соответственно).

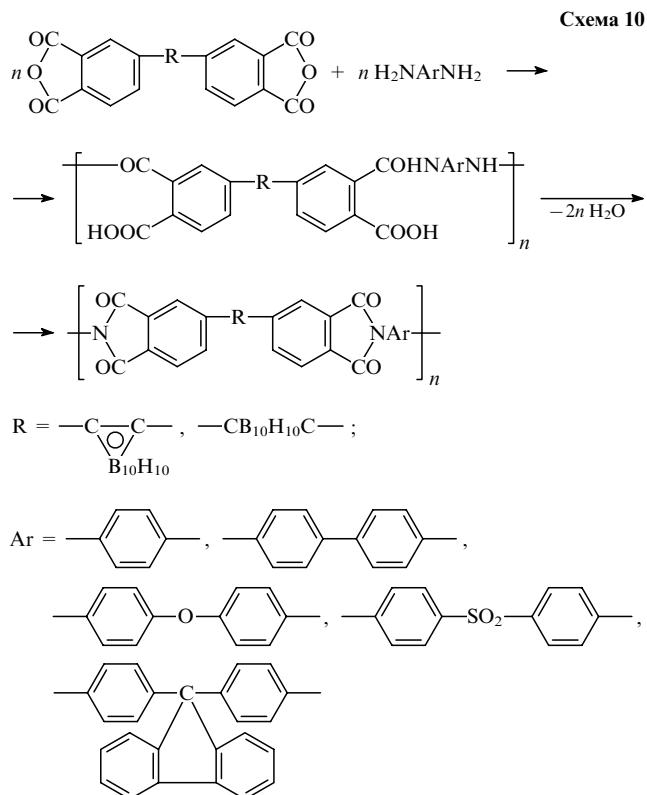
Изучение термической деструкции полиоксадиазолов и соответствующих модельных систем позволило прийти к заключению, что при относительно низких температурах (300–400°C) доминирующими становятся гидролитические процессы распада оксадиазольного цикла, а при повышении температуры возрастает роль гомолитических реакций. Наличие *о*- и *м*-карборановых ядер в полиоксадиазолах затрудняет протекание гетеролитических реакций распада.⁷⁵

5. Полиимиды

Разработка метода синтеза 1,2- и 1,7-бис-(3,4-дикарбоксифенил)карборанов, представленного на схеме 3, открыла возможность получения и исследования на основе этих соединений различных ароматических диаминов полиимидов с дифенил-*о*- и -*м*-карборановыми фрагментами в цепи.^{76–81}

Для синтеза карборансодержащих полиимидов исследовались как двухстадийная, так и одностадийная высокотем-

пературная поликонденсация в растворе.⁷⁷ На схеме 10 представлены синтезированные структуры полиимидов.



При двухстадийном методе синтеза было изучено влияние на процесс образования полиаминокислот в диметилацетамиде различных условий низкотемпературной поликонденсации: концентрации реагентов (0.3–0.7 моль·л⁻¹ или 10–30 мас.%), основности исходных диаминов, температуры реакции (0–50°C) и ее продолжительности (1.5–3.5 ч).⁷⁷ Полиаминокислоты с наибольшими значениями приведенной вязкости (до 1.84 дл·г⁻¹ в диметилацетамиде) получены в случае наиболее основного диамина (бензидина); при переходе от бензидина к 4,4'-диаминодифенилоксиду и затем к 4,4'-диаминодифенилсульфону значения η_{red} заметно понижаются, что впрочем наблюдается и для обычных полиаминокислот. В исследованном диапазоне изменение температуры и продолжительности реакции практически не сказывается на результатах синтеза. Оптимальными условиями синтеза *о*- и *м*-карборансодержащих полиаминокислот оказались следующие: концентрация 0.7 моль·л⁻¹ для орто-изомера и 0.3 моль·л⁻¹ для мета-изомера, температура 20–25°C, продолжительность реакции 1.5 ч.

Для получения полиимидов с дифенил-*м*-карборановыми фрагментами в цепи были использованы известные для обычных полиимидов методы одностадийной полициклизации и двухстадийной поликонденсации с термической или химической циклизацией на второй стадии. При двухстадийном методе синтеза более высокомолекулярные полиимиды с дифенил-*м*-карборановыми фрагментами в цепи получаются в случае химической циклизации. Приведенные вязкости их 0.5%-ных растворов в диметилацетамиде составляют 1.24–1.70 дл·г⁻¹; молекулярная масса полиимидов на основе 4,4'-диаминодифенилоксида при $\eta_{red} = 1.7$ дл·г⁻¹, определенная методом светорассеяния в диоксане, равна $115 \cdot 10^3$.

Обнаружено, что *о*-карборановая группа в диангидриде 1,2-бис-(3,4-дикарбоксифенил)карборана и макромолекулах полиимидов неустойчива к действию апротонных дипольных растворителей типа *N,N*-диметилацетамид, *N,N*-диме-

тилформамид, *N*-метилпирроллидон, а также к циклизующей смеси при химической циклизации, и претерпевает превращения до производных аниона дикарбаундекабората. Повышение содержания пиридина в циклизующей смеси сокращает продолжительность циклизации, способствуя одновременно увеличению выхода производного дикарбаундекабората. В случае 1,2-бис-(3,4-дикарбоксифенил)карборана при одностадийном методе синтеза также наблюдалась деструкция карборанового ядра, очевидно, уже под действием исходного диамина.⁷⁷ Однако все же оказалось, что синтез полиимидов с дифенил-*o*-карборановыми фрагментами можно успешно осуществить одностадийной поликонденсацией в высококипящем растворителе (нитробензол, *n*-хлорнитробензол, *n*-нитротолуол) при 170–190°C в присутствии хлористого водорода в качестве катализатора, если понизить основность аминогруппы ароматических диаминов за счет использования в качестве исходных *N,N*-диацильных производных. Из ацилпроизводных ароматических диаминов с HCO-, MeCO-, PhCO-, CF₃CO-группами первые два обладают наибольшей реакционной способностью.⁷⁸ Этот метод позволяет избежать в процессе синтеза деструкции *o*-карборанового ядра и тем самым успешно осуществить синтез полиимидов с незатронутыми дифенил-*o*-карборановыми фрагментами в цепи. Полиимиды с *o*-карборановыми группами можно синтезировать и двухстадийной поликонденсацией с термической циклизацией на второй стадии.

По внешнему виду рассматриваемые карборансодержащие полиимиды представляют собой порошко- или волокнообразные вещества желтого или серовато-белого цвета. Согласно данным рентгеноструктурного анализа, эти полимеры аморфны, за исключением полиимидов на основе 4,4'-диаминодифенилсульфона, обладающих некоторыми признаками кристалличности.

Полиимиды с дифенил-*o*- и дифенил-*m*-карборановыми фрагментами в цепи, обладая в целом характерными для ароматических полиимидов свойствами (высокая теплостойкость, хорошие механические и электрические свойства пленок), благодаря специфическому влиянию карборановых групп хорошо растворимы в широком круге растворителей. Наилучшей растворимостью из полученных карборансодержащих полиимидов обладают полиимиды 4,4'-диаминодифенилоксида и анилинфлуорена, которые растворимы даже в диоксане и тетрагидрофуране. Поливом из раствора рассматриваемых карборансодержащих полиимидов получают прочные пленки. Так, например, прочность пленки полиимиды на основе 1,7-бис-(3,4-дикарбоксифенил)карборана и 4,4'-диаминодифенилоксида, полученной двухстадийным методом с химической циклизацией полиамидокислоты, составляет 980 кгс·см⁻², а удлинение при разрыве — 88%.⁷⁷

Согласно данным термомеханических испытаний, карборансодержащие полиимиды на основе бензидина не размягчаются при нагревании. Из остальных полиамидов наибольшей теплостойкостью обладали полимеры на основе 1,7-бис-(3,4-дикарбоксифенил)карборана с *n*-фенилендиамином и анилинфлуореном, температуры размягчения которых составляли ~375 и ~380°C соответственно.

Методами электронной спектроскопии исследованы особенности молекулярных движений в карборансодержащих полиимиде и показано, что наблюдаемый в области 160–180°C внутримолекулярный релаксационный процесс связан с колебаниями гетероциклических фрагментов, примыкающих через ароматическое ядро к карборановым группам. Установлено увеличение жесткости цепи при переходе от *m*- к *o*-карборансодержащим полимерам.⁸⁰

Диэлектрическая проницаемость *m*- и *o*-дифенилкарборансодержащих полиимидов одинакова (3.8 при 23°C и частоте 1 МГц) и практически не изменяется в интервале температур от –170 до 270°C. По численному значению она близка к диэлектрической проницаемости полиимидов, не содержащих карборанового фрагмента. Тангенс угла ди-

электрических потерь для *o*-карборансодержащего полиимиды на основе 4,4'-диаминодифенилоксида при 23°C и частоте 1 МГц составляет $1.4 \cdot 10^{-3}$, а для *m*-карборансодержащего — $2.0 \cdot 10^{-3}$ (см.⁷⁹).

Согласно данным ДТГА, на воздухе и в инертной среде карборансодержащие полиимиды начинают изменять массу по сравнению с другими полигетероариленами с дифенилкарборановыми фрагментами при более высоких температурах, и процесс их распада протекает медленнее. На воздухе у *o*-карборансодержащих полиимидов масса начинает изменяться в интервале температур 430–450°C, а у их аналогов с *m*-карборановыми группами — при 450–470°C, причем этот процесс протекает с некоторым поглощением кислорода (~1–9% от первоначальной массы). При нагревании в инертной атмосфере масса у карборансодержащих полиимидов начинает изменяться при 500–510°C; ее уменьшение составляет всего лишь 5–7%, что в 8–10 раз меньше, чем у обычных полиимидов.⁸¹ При нагреве до 900°C коксовые остатки карборансодержащих полиимидов в инертной атмосфере в большинстве случаев составляют 92–97%.

При нагревании в изотермических условиях на воздухе (4 ч при 400°C) молекулярная масса полиимиды на основе 1,7-бис-(3,4-дикарбоксифенил)карборана и *n*-фенилендиамин не изменяется. Полиимиды, содержащие в цепи анионы дикарбоундекабората начинают терять массу при более низких температурах; их коксовые остатки при 900°C также довольно высоки (78–95%).⁷⁷

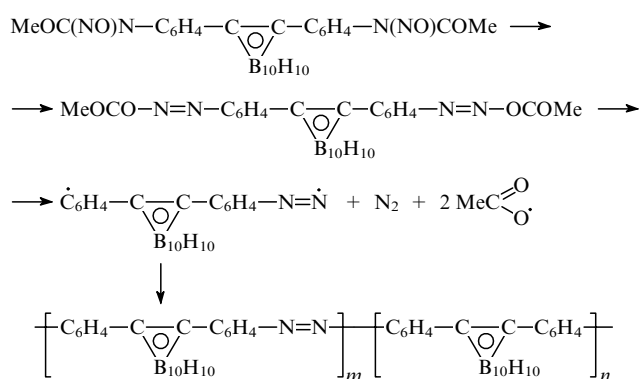
Изучен пиролиз при 1000°C полиимидов 1,2- и 1,7-бис-(3,4-дикарбоксифенил)карборанов с 4,4'-диаминодифенилоксидом или анилинфлуореном (и для сравнения полиимиды на основе диангидрида дифенилоксидтетракарбоновой кислоты и 4,4'-диаминодифенилоксида) в атмосфере аргона.⁸¹ Анализ продуктов пиролиза показал значительное отличие карборансодержащих полиимидов от обычных. Это проявляется в повышенном содержании в продуктах пиролиза водорода, оксида углерода, метана, бензола и в отсутствии таких характерных для пиролиза обычных полиимидов продуктов, как анилин и бензонитрил. Образование метана является следствием вторичных превращений за счет повышенного содержания водорода в летучих продуктах пиролиза. Полагают, что отсутствие или очень малое количество продуктов распада, содержащих азот имидного цикла, может свидетельствовать о связывании этих продуктов в нелетучих остатках, выход которых в условиях пиролиза достаточно высок. Продукты распада дифенилкарборанового или дифенилоксидного фрагментов, по-видимому, также остаются в карбонизованной матрице. Эти результаты позволили предположить, что наиболее подверженным гомолитическому распаду участком полимерной цепи карборансодержащих полиимидов является дифенилкарборановый фрагмент с примыкающим к нему имидным циклом, первичными продуктами распада которого и могут быть водород (из карборанового ядра), оксид углерода, бензол, а также моно- и дифенилкарборан.⁸¹

6. Полиазофениленкарборан

В работах^{82,83} описан синтез и некоторые свойства полиазофенилен-*o*-карборана. В качестве исходного мономера использован 1,2-бис-(*N*-нитроацетиламинофенил)-*o*-карборан. Рекомбинация фенильных и азофенильных продуктов его распада и приводит к образованию карборансодержащего полиазофенилена (схема 11).

Полиазофениленкарборан получали в суспензии циклогексана в воде при отношении последних 1 : 2. Концентрация мономера — 7.5 г·л⁻¹, температура — 50°C, продолжительность реакции — 4 ч. Выход полимера был близок к количественному. По внешнему виду полимер представлял собой порошок светло-коричневого цвета. Он хорошо растворим в хлороформе, бензоле, диметилформамиде, тетрагидрофура-

Схема 11



не, частично — в метаноле и ацетоне. Молекулярная масса его низкомолекулярной фракции (30%) составляла 820, более высокомолекулярной (70%) — 1560. Наличие сигнала ЭПР интенсивностью $3.3 \cdot 10^{17}$ спин $\cdot \text{г}^{-1}$ и поглощение в длинноволновой области электронного спектра свидетельствовало о наличии в этом полимере системы сопряженных связей.^{82, 83}

Полиазофениленкарборан обладает высокой термической и термоокислительной стабильностью. При изотермическом нагревании в среде гелия при 400°C вначале наблюдается уменьшение массы до 9%, после чего она практически не изменяется в течение 3 ч. По данным ДТГА (скорость нагрева — 4.5 град $\cdot$ мин⁻¹) карборансодержащий полиазофенилен устойчив до 350°C на воздухе, затем наблюдается увеличение массы образца, которое при 600°C составляет ~30%. По-видимому, это происходит за счет присоединения кислорода по связям В—Н. Коксовый остаток при 800°C составляет ~90% от первоначальной массы.

Полагают, что способность карборановых звеньев рассматриваемого полимера при высоких температурах присоединять кислород с образованием неактивных продуктов представляет интерес для использования такого полимера в качестве стабилизатора⁵⁷ и для ингибирования термоокислительной деградации термостойких полимеров.^{82, 83}

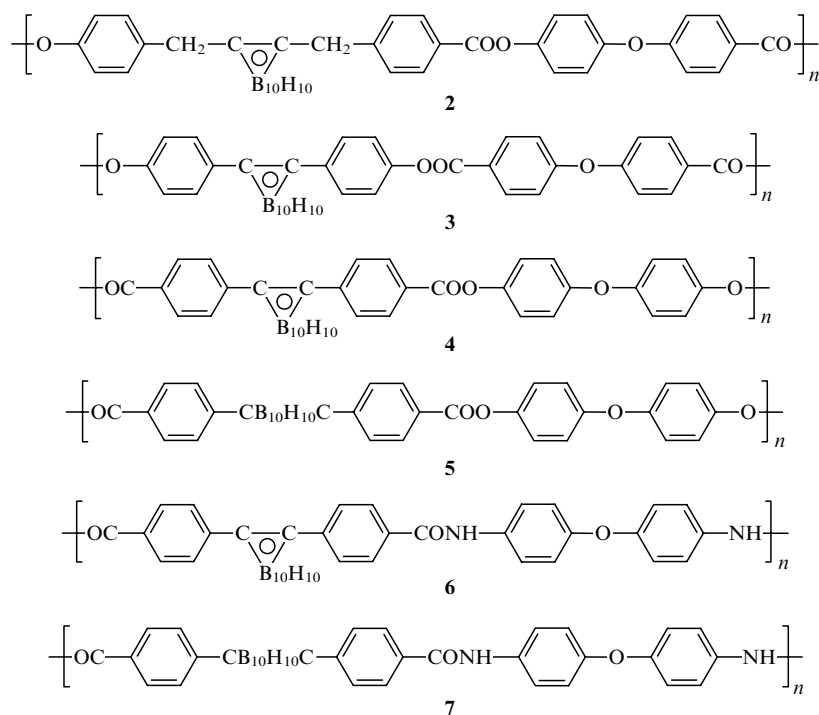
Отмечается также, что 1,2-бис-(*N*-нитроацетиламинофенил)-*o*-карборан может использоваться и для получения

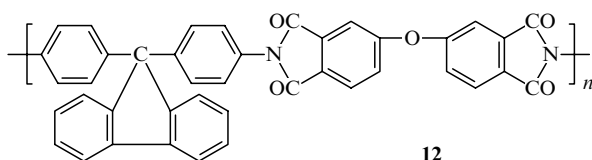
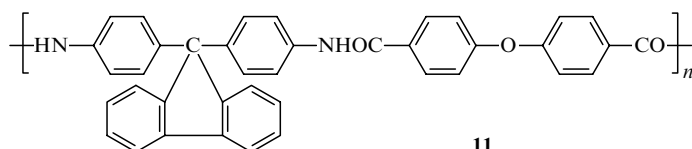
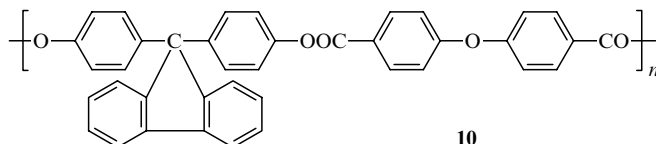
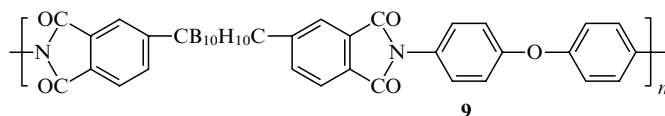
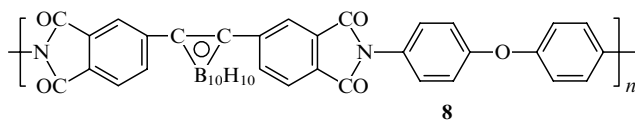
карборансодержащих сополимеров за счет сочетания процессов рекомбинации продуктов его распада с процессами радикальной полимеризации различных мономеров.^{82, 83} Например, эмульсионной сополимеризацией синтезированы сополимеры полиазофениленкарборана со стиролом, содержащие от 4 до 38 мас.% полиазофениленкарборановых фрагментов. Введение полиазофениленкарборана в макромолекулы полистирола существенно повышает термостойкость последнего. Так, интенсивная деструкция полистирола начинается при 300°C, а сополимера стирола, содержащего всего лишь 4% полиазофениленкарборана, при 350–360°C.

* * *

Обобщая изложенное выше следует отметить, что разработка новых ди- и тетрафункциональных ароматических производных *o*- и *m*-карборана и изучение закономерностей образования на их основе полимеров, сделало возможным получение различных новых классов линейных гетероцепных полимеров, полимеров с дифенилкарборановыми фрагментами в цепи с высокой молекулярной массой. Эти полимеры обладают комплексом ценных свойств, и существенно превосходят по термическим характеристикам, а в ряде случаев и по растворимости, обычные органические аналоги.⁸³ Введение в полимерную цепь карборановых групп в виде дифенилкарборановых фрагментов существенно увеличивает термостойкость таких полимеров по сравнению с полимерами на основе бифункциональных алифатических производных карборана.

Исследование поведения линейных полигетероариленакарборанов типа полиарилатов 2–5, полиамидов 6, 7, полиимидов 8, 9 при сорбции в парах хорошего растворителя (ТГФ) показало, что в аморфных полимерах происходят структурные изменения с образованием термодинамически более совершенной структуры.⁸⁵ Оказалось, что температура начала гелеобразования мало зависит от изомерии карборанового ядра и его обрамления и в большей степени — от среды, в которой проводилась термообработка. На воздухе температура начала гелеобразования на 15–20°C ниже, чем в вакууме. У кардовых аналогов (полимеры 10–12) геле-фракция появляется при температурах на 50°C выше. После прохождения точки гелеобразования (~280°C) дальнейшее





структурирование протекает значительно быстрее у полимеров с *m*-карборановыми фрагментами в цепи, что может быть обусловлено как большей сегментальной подвижностью этих полимеров, так и меньшей глубиной протекающих параллельно чисто деструктивных реакций.

Существенное различие в поведении полигетероарилкарборанов от обычных органических аналогов, как в положении начальной точки гелеобразования, так и в скорости накопления гель-фракции, позволило предположить, что в исследованном интервале температур (250–350°C) образование межмолекулярных связей происходит в основном с участием карборановых групп. Это наиболее характерно для полимеров с *m*-карборановыми фрагментами и подтверждается тем, что близкий к количественному выход гель-фракции наблюдается у них при температурах ниже температуры начала гелеобразования полимеров, не содержащих карборановых групп.⁸⁵

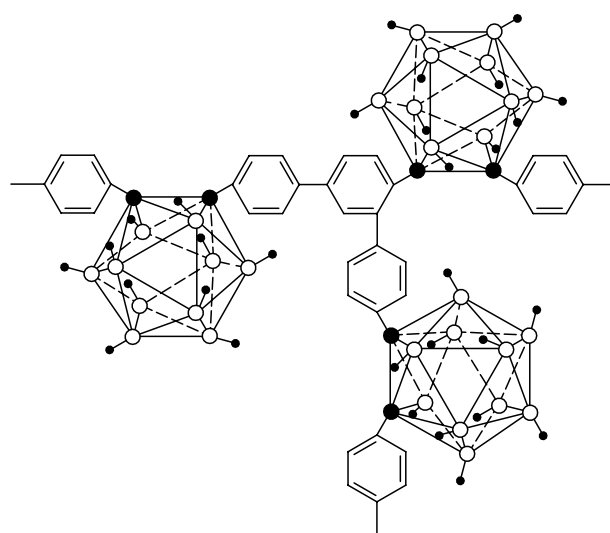
IV. Фениленкарборансодержащие полимеры термореактивного типа

Исследование линейных полигетероарилкарборанов типа полиарилатов, полиамидов, полиоксадиазолов, полиимидов и др. показало, что специфическим отличием этих полимеров от их обычных органических аналогов является их способность уже в области 250–270°C образовывать трехмерные термически устойчивые полимеры, в которых неорганические сетки, очевидно, сочетаются с органическими сетчатыми молекулами. Поэтому представлялось перспективным использовать это специфическое свойство ароматических производных карборана-12 в полимерах термореактивного типа, содержащих наряду с карборановыми группировками реакционноспособные функциональные группы. Можно было ожидать, что введение карборановых групп в такие системы приведет к полезному взаимному дополнению свойств термореактивных и карборансодержащих полимеров, в первую очередь, в тех традиционных для термореактивных олигомеров и полимеров областях применения, где наряду с просто-

той переработки требуется высокая термическая устойчивость и образование вторичных продуктов коксования.

Теперь мы остановимся на фениленкарборансодержащих полимерах полифениленового, эпоксидного, фенолформальдегидного и полициануратного типов.

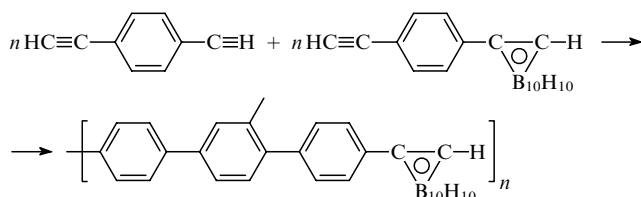
Ниже приведены *o*-карборансодержащие олигофенилены, полученные из дифенил-*o*-карборана.



Поликонденсацию дифенил-*o*-карборана осуществляли в присутствии кислот Льюиса (AlCl₃, MoCl₅ и др.) и окисляющих агентов (MnO₂, CuCl₂ и др.) при 120–220°C.^{86,87} Данные олигомеры имеют молекулярную массу 1300, температуру размягчения около 300°C, не плавятся до 350°C и хорошо растворимы в органических растворителях (хлороформ, бензол, ацетон и др.). Согласно данным ДТГА, уменьшение их массы на воздухе при 600°C составляет 1.6%, а при 900°C — 11.6%.

В работе⁶³ упоминается о получении поликарборанфениленов взаимодействием 1,7- $\text{Cu}_2\text{C}_2\text{B}_{10}\text{H}_{10}$ с $m\text{-C}_6\text{H}_4\text{I}_2$, взятых в молярном отношении 1:1. При этом наряду с образованием полимерного продукта возможно образование макроциклических систем, в которых мета-карборановые фрагменты связаны с 1,3-дизамещенными фениленовыми ядрами. При замене $m\text{-C}_6\text{H}_4\text{I}_2$ на 1,3- или 2,6-дизамещенные пиридины наряду с полимерным продуктом образуются макроциклические системы, в которых m -карборановые фрагменты связаны с пиридиновыми кольцами.

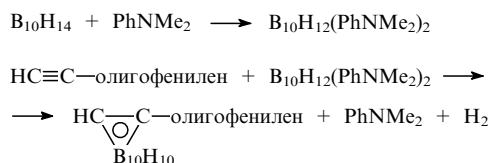
Осуществлен синтез n -(1- o -карборанил)фенилацетилена взаимодействием диэтинилбензола с декабораном в присутствии диметиланилина в среде толуола.⁸⁸ Совместной полициклотримеризацией этого карбораносодержащего ацетилена с диэтинилбензолом (взятых в равном соотношении) в присутствии каталитической системы $\text{NiCl}_2 \cdot 2\text{PPh}_3 \cdot 2\text{NaBH}_4$ получены карбораносодержащие полифенилены.



При эквимолекулярном соотношении исходных веществ образуются полностью растворимые сополимеры с выходом 75% и содержанием бора 18.7%. Согласно данным ДТГА, в атмосфере гелия их масса уменьшается при 900°C лишь на 6%, в то время как у гомополифенилена, полученного из диэтинилбензола, — на 15%. Эти борсодержащие полифенилены весьма термостойки: они испытывают лишь небольшие деформации вплоть до температур их термического разложения (выше 600°C).

С целью регулирования содержания карборановых групп в сополимерах осуществлена также совместная полициклотримеризация o -карборанилфенилацетилена (КФА) с диэтинилбензолом (ДЭБ) и фенилацетиленом (ФА). При молярном соотношении исходных веществ КФА : ДЭБ : ФА = 0.5 : 1 : 1 были получены сополимеры с выходом 73% и содержанием бора 11%. При этом имело место образование до 27% нерастворимого полимера за счет частичного структурирования. Отмечается, что смешанные карбораносодержащие полифенилены обладают повышенной термоокислительной устойчивостью. Так, тройной сополимер при 350°C вначале несколько увеличивает массу (до 4%), после чего она практически не изменяется в течение 5 ч; потеря массы полимера за 5 ч при 550°C лишь немного превышает 40%.⁸⁸

Показано, что олигофениленкарбораны рассматриваемого типа могут использоваться в качестве исходных для получения π -арентрикарбонильных комплексов переходных металлов.⁸⁹ Введение o -карборановых групп в олигофенилен было осуществлено и за счет химической модификации олигофенилена, содержащего тройные связи, декабораном по следующей схеме:⁹⁰



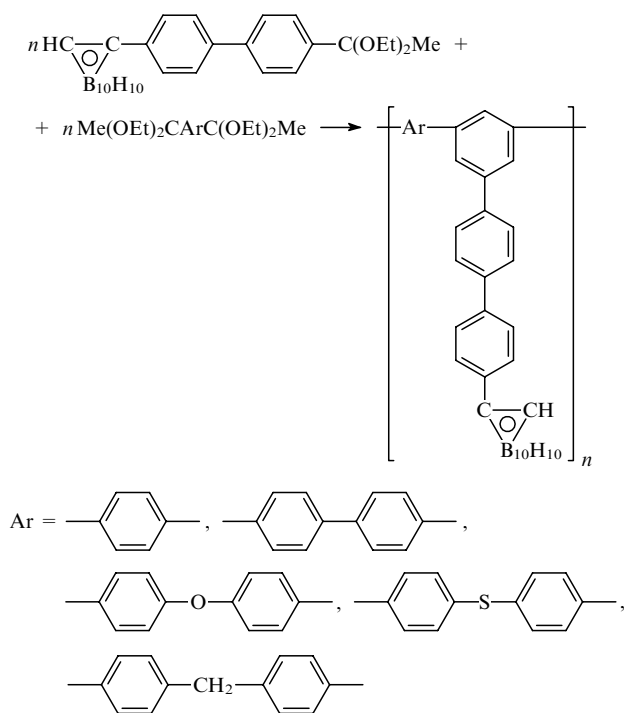
Олигофениленкарборан представляет собой аморфный порошок светло-коричневого цвета, хорошо растворимый в обычных органических растворителях. Анализ полученного полимера позволил заключить, что в выбранных условиях химической модификации замена этильных групп олиго-

фенилена на карборановые происходит практически количественно. Отсутствие в таком олигофениленкарборане остаточных этильных групп обуславливает неспособность последнего (в отличие от олигофенилена) переходить в неплавкое и нерастворимое состояние в процессе нагревания до 300°C.

Олигофениленкарборанам свойственна большая термостойкость (как в инертной атмосфере, так и на воздухе), чем исходному олигофенилену. Выход коксового остатка для олигофениленкарборана, согласно данным ДТГА, в атмосфере гелия составляет 84.5% при 900°C, в то время как для обычного олигофенилена он равен 68%.

Полифенилены с фенилкарборановыми фрагментами в цепи могут быть получены также с помощью тримеризационной поликонденсации моно- и диацетилароматических соединений при использовании в качестве одного из мономеров карбораносодержащего ацетилароматического производного.^{91–97}

В частности, при использовании в качестве карбораносодержащего мономера этилкетальацетилдифенил- o -карборана был получен форполимер полифениленового типа.^{91,92}



Синтез форполимера проводили в разных вариантах: при 0 и 20°C в растворе бензола при пропускании сухого хлористого водорода; при –20°C в растворе o -дихлорбензола с сухим HCl; при 100 и 150°C в растворе o -дихлорбензола или дитолилметана в присутствии 10%-ной n -толуолсульфокислоты в качестве катализатора.^{91,92} Конечные полимеры получали термообработкой при 450°C.⁹²

Были синтезированы также карбораносодержащие полифенилены на основе 4,4'-диацетилдифенил- и 4-ацетилбензилкарборанов, в которых фениленовая группа отделялась от карборанового ядра метиленовой группой.^{94–96} Следует отметить, что при полициклоконденсации ацетилкарборанов или их этилкеталей в составе олигомера увеличивается доля побочных еноновых ($\dots-\text{R}-\text{CO}-\text{CH}=\text{C}(\text{Me})-\text{R}-\dots$) и поливиниленовых фрагментов (по сравнению с их содержанием в форполимерах без карборановых ядер), т.е. в процессе полициклоконденсации образуются разноразличные полимеры.^{92,93}

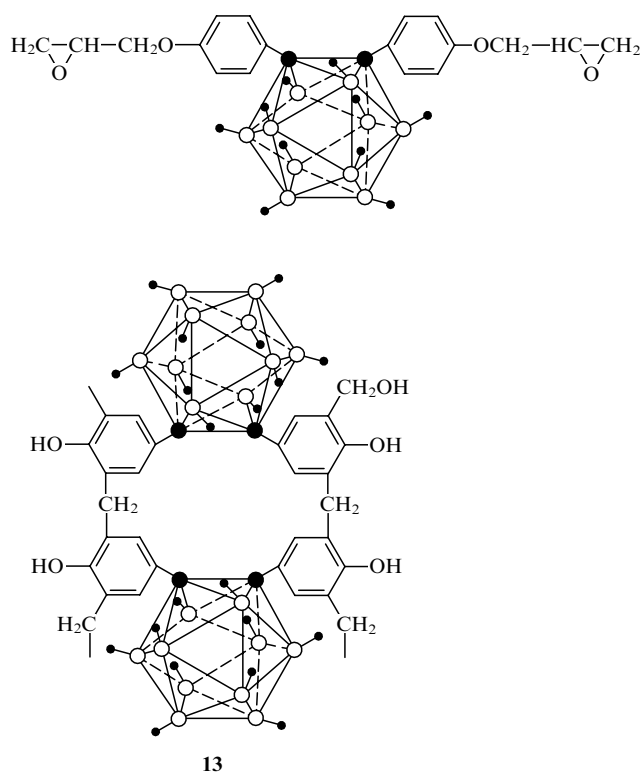
Олигофенилены, содержащие в своем составе дифенил- o -карборановые группы, обладали худшей растворимостью по

сравнению с форполимерами на основе диацетилдобензилкарборанов: они полностью растворялись только в реакционном растворе, хлороформе и *o*-дихлорбензоле и не растворялись в бензоле, толуоле и диоксане,⁹² в то время как карборансодержащие олигофенилены на основе диацетилдобензилкарборановых производных хорошо растворяются в толуоле, циклогексаноне, диоксане, ацетоне, бензоле и др.⁹³

Термообработанные карборансодержащие полифенилены обладают высокой термостойкостью. Согласно данным ТГА, полимеры, полученные на основе диацетилдобензилкарборанов, при температуре 400°C на воздухе увеличивают массу на 18% вследствие окисления карборановых группировок по связи В—Н; уменьшение массы при 800°C на воздухе составляет 17%. В условиях изотермического прогрева при 700°C в течение 7–8 ч полимеры практически не изменяют свою массу.⁹³

Отмечается,⁹² что термостойкость полимеров на основе этилкетала ацетилдифенил-*o*-карборана выше, чем термостойкость аналогичных полимеров на основе этилкетала ацетилбензил-*o*-карборана при одинаковом или более высоком для последних содержании бора и примерно одинаковой приведенной вязкости исходных форполимеров. Термомеханические испытания полимеров с дифенил-*o*-карборановыми группировками в составе макромолекул на пластометре показали, что они не деформируются до 280°C и нагрузках до 200 кгс·см⁻² (см.⁹²).

Разработаны эпиксидные и фенолформальдегидные олигомеры на основе 1,2-бис-(4-оксифенил)карборана.



13

Для синтеза эпиксидных и фенолформальдегидных фенилкарборансодержащих олигомеров и полимерных систем на их основе с успехом может быть использован не только индивидуальный 1,2-бис-(4-оксифенил)карборан, но и смеси бороксифениленкарборанов (обычно моно-, ди-, тризамещенные фенолкарбораны без разделения их на индивидуальные вещества), получаемые гидролизом (В-*m*-карборанил)фенилборатов и (В-*m*-карборанил)фенилсиликатов, синтезированных высокотемпературной конденсацией *o*-карборана с фениловыми эфирами ортокремниевой или ортоборной кислот.^{98–100}

Получение и свойства термореактивных эпиксифениленкарборановых и фенолкарборанформальдегидных олигомеров рассмотрены в работах^{19, 21, 98–111}.

Эпиксидные олигомеры на основе 1,2-бис-(4-оксифенил)карборана синтезировали двухстадийным способом.¹⁰¹ Вначале проводили реакцию фенолкарборана с эпихлоргидрином в присутствии каталитических количеств третичного амина при 50–90°C в течение 6–12 ч. Образующийся дихлоргидрин выделяли и обрабатывали в сухом инертном растворителе (хлорированные углеводороды и т.п.) при температуре, не превышающей 40–50°C, твердой щелочью, взятой в стехиометрическом соотношении. В зависимости от выбранного молярного соотношения фенолкарборана: эпихлоргидрин, получали олигомерные продукты различной молекулярной массы или диглицидиловый эфир 1,2-бис-(4-оксифенил)карборана (см. соединение 13). При отношении компонентов 1:5 образуется соединение, наиболее близкое по составу к диглицидиловому эфиру; его температура плавления составляет 130–135°C. *o*-Карборансодержащие эпиксидные олигомеры хорошо растворимы в этаноле, ацетоне, хлороформе, тетрагидрофуране, бензоле и др.

Синтез эпиксифениленкарборанового олигомера с молекулярной массой 400 и температурой размягчения 30°C осуществляли в одну стадию на основе смеси моно-, ди- и триоксифениленкарборанов^{98, 99} в среде эпихлоргидрина в присутствии 40%-ного водного раствора гидроксида натрия (молярное отношение бороксифениленкарборанов, эпихлоргидрина и щелочи составляло 1:10:(2–4)) при 60°C в течение 2–3 ч. Полученные эпиксифениленкарборановые олигомеры отверждаются с помощью известных отвердителей (ангидриды кислот, амины).^{99, 101} Изучение процесса отверждения олигоэпиксифениленкарборана в присутствии 30 мас.% анилиноформальдегидного олигомера (образец 1) или 15 мас.% полиэтиленамина (образец 2) показало, что наиболее интенсивно олигоэпиксид структурируется в последнем случае.⁹⁷ Прогрев композиции олигоэпоксида с полиэтиленамином в течение 1 ч при 100 и 125°C приводит к ~97%-ной степени отверждения. Более медленно процесс структурирования протекает для композиции олигоэпоксида с анилиноформальдегидным олигомером. Степень отверждения этой композиции в интервале температур 100–200°C непрерывно возрастает, достигая за 8 ч нагрева примерно 91%. Согласно данным ДТГА, на воздухе (скорость нагрева 5 град·мин⁻¹) оба образца олигоэпоксидов, отвержденных при 200°C, начинают терять массу в области температур 250–300°C, причем скорость деструкции образца 1 несколько выше, чем образца 2: при 350 и 600°C масса образца 1 уменьшается на 24 и 37%, а образца 2 — на 8 и 21% соответственно. Однако общее уменьшение массы для обоих образцов при 900°C одинаково и составляет 35%. Обычный же (некарборансодержащий) эпиксидолигомер, отвержденный анилиноформальдегидным олигомером, при 600°C сгорает полностью.⁹⁷

Взаимодействием формальдегида с 1,2-бис-(4-оксифенил)карбораном (фенолкарборан) или со смесью фенолкарборана и фенола при разном соотношении исходных веществ осуществлен синтез однородных и смешанных фенолформальдегидных полимеров с дифениленкарборановыми фрагментами в цепи.^{21, 100, 101, 104, 109} Изучение закономерностей поликонденсации фенолкарборана с формальдегидом (реакцию проводили в изопропиловом спирте при 93–94°C в присутствии NaOH, используя водный раствор формальдегида) и строения получаемого продукта показало, что в данном процессе, согласно данным ИК-спектроскопии, производные дикарбаундекабората не образуются.¹⁰³ Отмечается, что в зависимости от природы катализатора, условий проведения процесса и соотношения исходных компонентов могут быть получены олигомеры как резольного, так и новолачного типов.¹¹¹ Олигомеры резольного типа образуются в присутствии основных катализаторов (например, NaOH, NH₄OH, Ba(OH)₂), а олигомеры новолачного типа —

в присутствии кислотных катализаторов (например, соляной кислоты, *n*-толуолсульфокислоты) при молярном отношении фенолкарборана к формальдегиду от 1 : 0,8 до 1 : 4.

В работе¹⁰⁷ описан синтез смешанных резолов на основе фенолкарборана и фенола, взятых в отношении от 1 : 3 до 1 : 21 при молярном отношении формальдегида и фенольных компонентов 1,5 : 1. Поликонденсацию проводили без растворителя в присутствии 25%-ного водного раствора аммиака (0,3 моля на 1 моль фенолов) при 90°C в течение 3 ч. С уменьшением содержания в олигомере карборансодержащих групп его температура размягчения снижалась — от 110 до 60°C, а молекулярная масса увеличивалась с 650 до 890. В отличие от резола, полученного на основе только фенолкарборана, смешанные карборансодержащие резолы обладают повышенной текучестью. Отверждаются эти олигомеры в обычных для фенолформальдегидных резолов условиях, образуя резиты, содержащие лишь 2–4% растворимой в ацетоне фракции.

Исследование химических превращений при нагревании карборансодержащих резолов и соответствующих им резитов показало, что в интервале температур от 50 до 200°C структурирование карборансодержащего олигомера протекает по обычному для резолов механизму. При температурах 200–300°C и выше карборановые группы резитов претерпевают заметные химические превращения, глубина которых существенно зависит от условий нагревания (воздух, вакуум).¹⁰⁴ Полагают, что именно химические превращения по карборановым группам резитов обуславливают их повышенную термическую устойчивость и высокий выход коксового остатка по сравнению с известными полимерами.

Наибольшие отличия в устойчивости обычных фенолформальдегидных и карборансодержащих резитов наблюдаются при термоокислительной деструкции. Согласно данным ДТГА, на воздухе карборансодержащий резит при температурах 350°C и выше начинает увеличивать массу (при 900°C это увеличение составляет 4%), в то время как обычный отвержденный резол в этих условиях полностью разлагается.¹⁰⁴

Повышенной термической стабильностью обладают и смешанные карборансодержащие резиты на основе фенолкарборана и фенола, причем уменьшение их массы при нагревании на воздухе находится в определенной зависимости от содержания карборановых групп. Однако введение в состав сополимера даже небольших количеств карборановых групп существенно уменьшает потерю массы. Так, для отвержденного соолигомера, полученного при молярном отношении фенолкарборан : фенол = 1 : 21, уменьшение массы при 900°C составляет 45%.¹⁰⁶

Выяснению природы высокой термостойкости карборансодержащих резитов посвящен ряд работ.^{105, 107–110} Анализ структурных превращений карборансодержащих резитов в широком диапазоне температур (200–2500°C) с привлечением рентгеноструктурного анализа и различных спектральных методов исследования позволил предположить, что наиболее характерным для фенолкарборанформальдегидного резита в области 300–450°C является окисление групп В–Н карборановых фрагментов и другие процессы, связанные с их расхождением, что сопровождается выделением заметного количества водорода. Это приводит к повышению плотности сетки резитов за счет образования энергетически прочных связей В–В, В–О–В, В–С.

Благодаря наличию такой термически устойчивой макросетчатой системы возникающие радикальные частицы (крупные молекулярные образования или низкомолекулярные продукты деструкции) не имеют возможности выйти из «клетки» и подвергаются вторичным процессам рекомбинации. Не исключалось также, что водород, отщепляющийся от групп В–Н, может взаимодействовать с радикальными частицами, ингибируя дальнейшие процессы распада полимера.¹⁰⁸

Высокая термостойкость фенолкарборанформальдегидных и эпоксифениленкарборановых полимеров была использована и для повышения термических характеристик отвержденных полимерных композиций на основе обычных полимеров этого типа.^{98, 112} Так, отвержденные композиции из фенолфталеинформальдегидного и фенолкарборанформальдегидного (на основе бороксифенилен-*m*-карборанов) резолов деструктурируются в меньшей степени, чем фенолфталеинформальдегидный резит. Согласно данным ДТГА, на воздухе уменьшение в весе при 900°C отвержденного образца, полученного при равном массовом отношении резолов, составляет 40%, тогда как фенолфталеинформальдегидный резит при той же температуре практически полностью разлагается. В присутствии 50 мас.% эпоксифениленкарборанового олигомера выход коксового остатка на 60% выше, чем в случае немодифицированного фенолфталеинформальдегидного резита.⁹⁸

Модификация эпиксидного олигомера (на основе 1,1,3-три(оксифенил)пропана и эпихлоргидрина) карборансодержащим фенолформальдегидным олигомером (на основе 1,2-бис-(4-оксифенил)карборана и формальдегида) позволяет повысить термостойкость и коксовое число отвержденного эпоксифенолформальдегидного полимера.¹¹² Так, если для отвержденного полимера, полученного при массовом отношении эпиксид : карборансодержащий резол = 3,3 : 1, температура начала разложения на воздухе около 260°C, выход коксового остатка при прогреве до 600°C составляет 60%, уменьшение массы при нагревании в вакууме при 350°C в течение 3 ч составляет 15%, то для соответствующего отвержденного эпоксифенолформальдегидного полимера на основе того же олигоэпоксида и анилинфенолформальдегидного олигомера температура начала разложения на воздухе около 200°C, выход коксового остатка при нагревании до 600°C составляет 20%, уменьшение массы при нагревании в вакууме при 350°C за 3 ч составляет 45%.

Остановимся еще на одном типе полимеров с дифенилкарборановыми фрагментами в цепи. Дифенилкарборановые фрагменты в состав макромолекул были введены посредством термической полициклотримеризации дициановых эфиров 1,2-бис-(4-оксифенил)карборана (схема 12).¹¹³ Такие карборансодержащие полимеры с *S*-триазиновыми циклами в макромолекуле получают с высокой степенью превращения (98%) функциональных групп, т.е. эти полимеры на конечной стадии процесса представляют собой регулярно сшитые, частосетчатые системы. Температура начала деформации такого полимера составляет 375°C при нагрузке на образец 0,8 кгс·см⁻²; температура начала разложения на воздухе, согласно данным ДТГА, равна 385°C; полимер имеет аморфную структуру.

Полициклотримеризацией дифенил-*m*-карборансодержащих бисцианамидов или их смеси с ароматическими моно- и бис(цианамидами) синтезированы карборансодер-

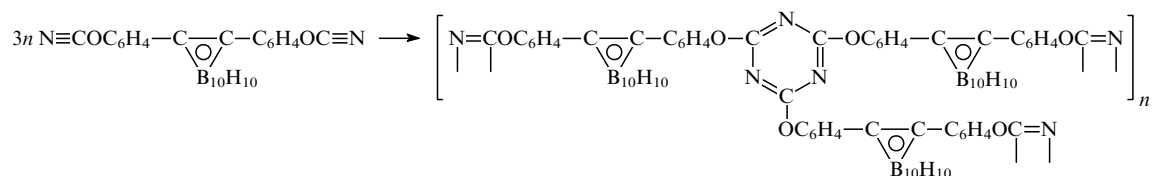
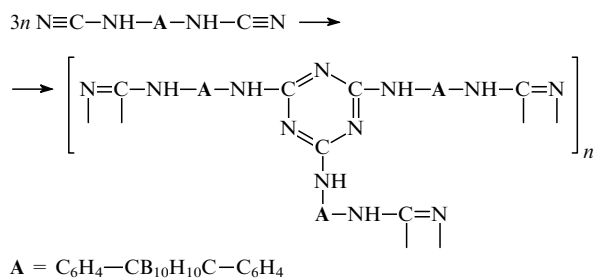


Схема 12

жащие шитые тепло- и термостойкие полимеры, содержащие в основной цепи меламиновые структуры.^{113, 114}



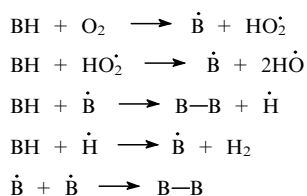
Температура деформации полимеламина на основе 4,4'-бис-(4-цианамидофенил)карборана составляет 490°C; температура начала уменьшения массы на воздухе 370°C. Согласно данным рентгеноструктурного анализа, полимер имеет аморфную структуру с признаками кристалличности.

V. Механизм термических превращений полиариленкарборанов и радикальное арилирование карборана-12

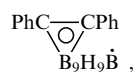
Исследование линейных полигетероариленкарборанов показало (см. гл. III), что наиболее характерным для них является образование в сравнительно мягких условиях (250–300°C) трехмерных сеток, ответственных за которые являются реакции с участием карборановых групп. При этом в присутствии кислорода образование новых связей в карборансодержащих полимерах протекает интенсивнее по сравнению с инертной средой или вакуумом. Несомненно, выяснение природы и механизма образования новых термически устойчивых связей с участием карборановых групп имеет принципиальное значение для объяснения поведения полиариленкарборанов при повышенных температурах и формирования термостабильных вторичных продуктов. С учетом этого было предпринято исследование термических превращений 1,2-дифенил-*o*-карборана.¹¹⁵

Было установлено, что при нагревании дифенил-*o*-карборана на воздухе в интервале 260–300°C в продукте реакции, протекающей с выделением водорода, наряду с исходным соединением присутствует вещество, которое по данным гель-проникающей хроматографии, эбулиоскопии и масс-спектрометрии представляет собой димер дифенил-*o*-карборана. Детальный анализ этого соединения различными спектральными методами позволил предположить, что в этих условиях дифенилкарборановые фрагменты в димере соединены одинарной связью В–В, в образовании которой вероятнее всего участвуют наиболее удаленные от атомов углерода в икосаэдре *клозо*-карборана-12 атомы бора в положении 9 или 12.

Изучение условий проведения этой реакции показало, что в присутствии фенолов (известные ингибиторы свободнорадикальных реакций) выход димера резко снижается, в то время как нагревание 1,2-дифенил-*o*-карборана в присутствии пероксида *трет*-бутила — источника свободных радикалов — сопровождается образованием димера в значительно более мягких условиях. Полученные результаты позволили предположить, что реакция, лежащая в основе димеризации 1,2-дифенил-*o*-карборана, имеет радикальный характер и при нагревании его на воздухе инициируется кислородом.

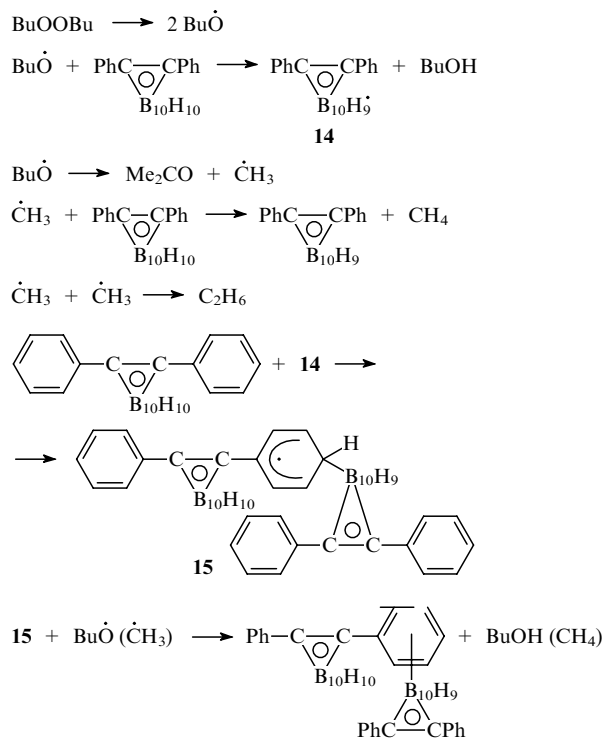


Следует отметить, что образование димера происходит и при нагревании в вакууме, однако для этого требуются значительно более жесткие условия (500°C и выше). Очевидно, при высокотемпературном прогреве происходит гомолитический разрыв связи В–Н карборанового ядра с образованием радикалов



рекомбинация которых приводит к димеру. Столь жесткие условия, необходимые для получения димера в вакууме, свидетельствуют о том, что кислород является инициатором как образования димера дифенил-*o*-карборана, так и, очевидно, структурирования карборансодержащих полимеров.

Изучение термического распада пероксида *трет*-бутила в среде 1,2-дифенил-*o*-карборана при 150°C в течение 5 ч показало, что при этом образуются полимерные карборансодержащие продукты с максимально наблюдаемой по данным гель-проникающей хроматографии степенью полимеризации ($n = 10$): *трет*-бутанол, ацетон, метан, этан и в незначительных количествах водород.¹¹⁶ Выход полимерных продуктов прямо пропорционален количеству распавшегося пероксида и составляет 58–70% от теоретического. Рассчитанный выход продуктов полимеризации 1,2-дифенил-*o*-карборана и суммарное количество получающихся бутанола и метана близки между собой. Изучение строения карборансодержащих продуктов методами спектроскопии ЯМР ¹³C и ¹¹B позволило заключить, что в этих условиях образуются димеры и олигомеры (за счет связи бор–углерод). Они представляют собой смесь изомеров по атомам бора 1,2-дифенил-*o*-карборана и положению в ароматическом ядре. Протекающие при термоллизе пероксида *трет*-бутила реакции можно представить следующей схемой:

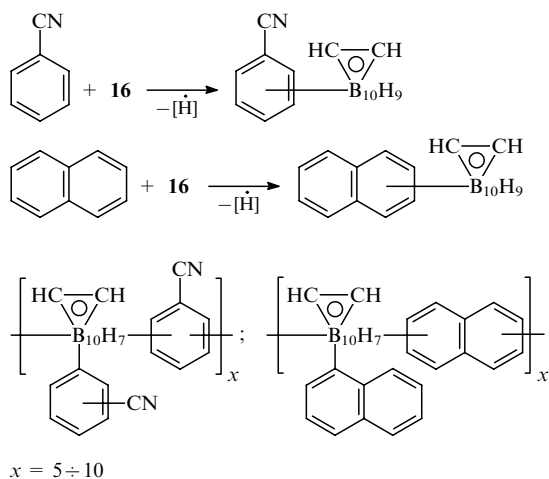
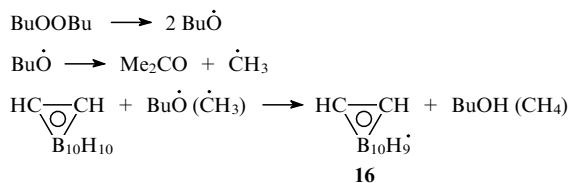


Практически полное отсутствие в продуктах реакции молекулярного водорода, совпадение суммарных молярных количеств метана и бутанола с суммарным количеством связей В–С в продуктах олигомеризации 1,2-дифенил-*o*-карборана и факт образования связи В–С позволили предложить в качестве механизма радикальной реакции 1,2-дифенил-*o*-карборана бимолекулярное ароматическое гомоли-

тическое замещение, идущее через образование промежуточного радикального σ -комплекса *o*-карборанильного радикала с ароматическим соединением.

Борцентрированные карборанильные радикалы были получены за счет отрыва атома водорода от В–Н-групп *o*-, *m*- и *n*-карборанов *трет*-бутоксильными радикалами. Они были зафиксированы методом ЭПР в виде спин-аддуктов с 4-метил-2,4,6-три-*трет*-бутилциклогекса-2,5-диен-1-оном.¹¹⁷

Для подтверждения этого механизма ди- и олигомеризации 1,2-дифенил-*o*-карборана в присутствии источника свободных радикалов было исследовано взаимодействие *o*- и *m*-карборанов с такими ароматическими соединениями, как бензонитрил и нафталин в присутствии пероксида *трет*-бутила при 200°C.¹¹⁸ В этом случае установлено протекание реакций в соответствии со следующей схемой:

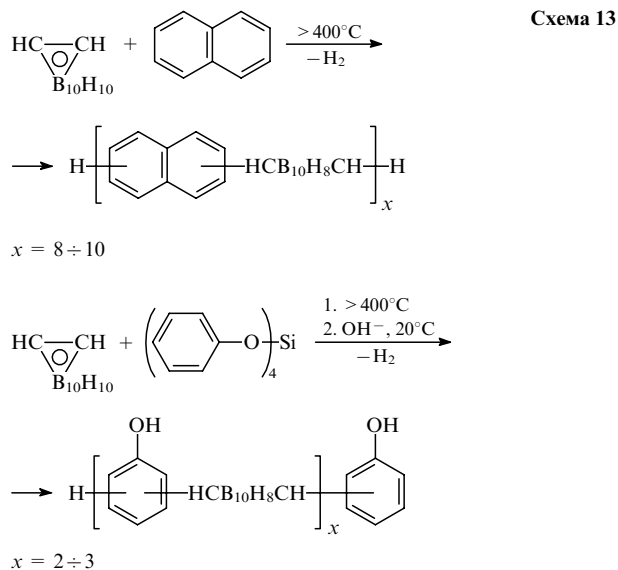


В условиях, когда промежуточные продукты не удаляются, происходит образование только олигомерных продуктов с $x = 5 \div 10$. Продуктов рекомбинации карборанильных радикалов и ароматических соединений обнаружено не было.

Поскольку источниками свободных радикалов могут быть и продукты гомолиза связей при повышенных температурах, карбораны-12 были подвергнуты нагреванию при температурах 350–490°C в присутствии ароматических соединений (нафталина),¹¹⁹ а также в газовой фазе при 630–750°C.¹²⁰ Действительно, было установлено, что при этом имеет место термическая радикальная конденсация карборанов-12 с ароматическими соединениями как в конденсированной, так и в газовой фазе с выделением водорода.

В конденсированной фазе при степенях превращения 85–95% (по карборану-12) образуются растворимые в ароматических углеводородах, кетонах и других растворителях олигомеры (схема 13).

Термическая конденсация в газовой фазе (при 630–750°C) изучена на примере взаимодействия *m*-карборана с бензолом.¹²⁰ Оказалось, что продуктами этой конденсации при небольших степенях превращения *m*-карборана (до 33%) являются изомерные борзамещенные фенил-*m*-карбораны, а именно, 2-, 4-, 5- и 9-фенил-*m*-карбораны, 2-фенил-*n*-карборан и дифенил. При больших степенях превращения, что достигалось повторным введением реакционного раствора в реактор, наблюдалось появление неидентифицированных, более высокомолекулярных продуктов, предположительно дизамещенных *m*-карборанов. Повышение температуры реакции



приводило к увеличению выхода дифенила, что, по-видимому, обусловлено большей энергией активации этой побочной реакции по сравнению с энергией активации термической конденсации *m*-карборана и бензола. Последняя протекает, очевидно, также как и в конденсированной фазе, через стадию образования промежуточного борцентрированного радикала. Продукты термической конденсации в газовой фазе аналогичны продуктам конденсации в конденсированной фазе и представляют собой смесь всех возможных изомеров *m*-карборана, причем содержание их в смеси соответствует количеству эквивалентных атомов бора в молекуле *m*-карборана и практически не зависит от температуры в исследованном интервале температур. Атомы углерода *m*-карборана не участвуют в этой реакции.¹²⁰

На примере взаимодействия *m*-карборана с нафталином при температурах 350–490°C было предпринято изучение кинетики данного процесса.¹¹⁹ Реакцию проводили в стеклянных ампулах в газовой фазе. Концентрацию исходных реагентов измеряли с помощью газожидкостной хроматографии.

Частные порядки реакции по каждому компоненту были рассчитаны по уравнению

$$\ln W_0 = \ln k + n \ln [\text{HCB}_{10}\text{H}_{10}\text{CH}]_0 + m \ln [\text{C}_{10}\text{H}_8]_0,$$

где W_0 — начальная скорость расходования *m*-карборана в моль $\cdot$ л⁻¹ $\cdot$ с⁻¹, k — константа скорости реакции, n — порядок реакции по *m*-карборану, m — порядок реакции по нафталину, $[\text{HCB}_{10}\text{H}_{10}\text{CH}]_0$ — исходная концентрация *m*-карборана в моль $\cdot$ л⁻¹, $[\text{C}_{10}\text{H}_8]_0$ — исходная концентрация нафталина в моль $\cdot$ л⁻¹.

Найдено, что порядки реакции по *m*-карборану и по нафталину близки к единице. Эффективная энергия активации реакции в интервале температур 440–490°C составляет 221 ± 6 кДж $\cdot$ моль⁻¹, что существенно меньше прочности связи С–Н нафталина, равной ~ 419 кДж $\cdot$ моль⁻¹ (см.¹¹⁹).

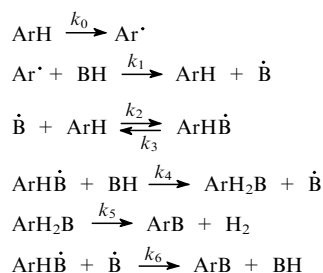
Установлено, что скорость реакции *m*-карборана и нафталина при степенях превращения от 0 до 30% и температурах 440–490°C описывается уравнением

$$\begin{aligned} -\frac{d[\text{C}_{10}\text{H}_8]}{d\tau} &= \frac{d[\text{HCB}_{10}\text{H}_{10}\text{CH}]}{d\tau} = \\ &= k [\text{HCB}_{10}\text{H}_{10}\text{CH}]_0^{0.95 \pm 0.04} [\text{C}_{10}\text{H}_8]_0^{1.01 \pm 0.03}, \end{aligned}$$

где

$$k = (6.3 \cdot 10^{11.0 \pm 1.0}) \exp\left(-\frac{221 \pm 6}{RT}\right), \text{ л} \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{с}^{-1}.$$

Отсюда был сделан вывод, что взаимодействие карборана-12 с ароматическими соединениями при высоких температурах описывается следующей схемой:



где ArH — ароматическое соединение, BH — карборан-12.

Эта схема в принципе аналогична механизму реакции цепного радикального присоединения к олефинам, известной как реакция Хараша.¹¹⁹ Тогда в соответствии со схемой скорость реакции карборана-12 будет равна скорости реакции ароматического соединения:

$$-\frac{d[\text{BH}]}{d\tau} = -\frac{d[\text{ArH}]}{d\tau} = k_4[\text{ArH}\dot{\text{B}}][\text{BH}],$$

и при условии $k_3 \gg k_4[\text{BH}]$ получаем

$$-\frac{d[\text{BH}]}{d\tau} = -\frac{d[\text{ArH}]}{d\tau} = k_4 \left(\frac{k_2}{k_3}\right)^{1/2} \left(\frac{k_0}{k_6}\right)^{1/2} [\text{ArH}][\text{BH}].$$

Поскольку реагенты в данной реакции полифункциональные, вместо текущих концентраций при небольших степенях превращений можно использовать исходные концентрации. Бимолекулярной реакцией отрыва в данной схеме является реакция ароматического гомолитического замещения.¹¹⁹

Предложенная схема реакции и экспериментальные данные дают суммарный порядок реакции, равный 2, обусловленный значительным ускорением реакций под влиянием образующихся радикальных фрагментов. Следует ожидать, что в исследованной реакции фактором, определяющим скорость молекулярной реакции роста цепи, является устойчивость (термодинамическая стабильность) σ -радикального комплекса в условиях высоких температур.

Это подтверждалось данными, полученными при конденсации монозамещенных производных бензола, которая приводит, как видно из табл. 6, к образованию двух (орто- и пара-) изомеров по положению карборанильной группы в ароматическом ядре, каждый из которых состоит из четырех изомеров по положению замещения в *m*-карборановом ядре.

Таблица 6. Состав *B*-арил-*m*-карборанов, полученных из PhX и *m*-карборана термической конденсацией при 440°C и мольном отношении арена: *m*-карборан = 1 : 15

Заместитель X	Содержание пара-изомеров, %			Содержание орто-изомеров, %			пара: орто
	2-	4-, 5-	9-	2-	4-, 5-	9-	
H	21.5	6.5	15.0	—	—	—	—
Me	20.1	62.8	17.1	24.9	59.0	16.1	1.62
Ph	19.6	62.4	18.0	20.7	60.3	19.0	1.73
(Me) ₃ Si	20.1	62.5	17.4	22.0	63.0	15.0	2.02
MeO	22.3	61.9	15.8	24.4	63.5	12.1	1.41
PhO	16.9	67.6	15.5	19.2	65.2	15.6	1.65
Cl	17.8	62.0	20.2	24.6	47.2	28.2	2.34
CF ₃	15.3	61.4	23.3	20.2	58.0	21.8	1.46

Примечание. Изомеры *m*-карборана в положениях 4 и 5 представлены в виде суммы.

Из табл. 6 видно, что характер заместителя оказывает влияние на соотношение изомеров в положениях 2 и 9 в *m*-карборане. Поскольку *m*-карборанильная группа в положениях 2 и 9 проявляет различный индуктивный эффект¹²² (положительный в положении 9 и отрицательный в положении 2) следует ожидать, что наличие в фенильном ядре электронодонорного заместителя будет увеличивать стабильность радикального комплекса с *m*-карборанильным радикалом в положении 2, а электроакцепторного — в положении 9, тем самым увеличивая скорость образования, т.е. содержание того или иного изомера в продуктах реакции.

Олигофенилен-, олигонафтилен- и олигоантраценкарбораны, полученные высокотемпературной поликонденсацией *o*-карборана с соответствующим ароматическим соединением под давлением при 400–460°C, представляют собой окрашенные порошки от светло-желтого (бензол) до темно-коричневого (антрацен) цвета. При степени завершенности реакции по карборану, равной 95%, олигомеры хорошо растворимы в ацетоне, бензоле и хлороформе. Было найдено, что для олигофениленкарборана уравнение Марка–Куна–Хауvinка имеет вид

$$[\eta] = 4.622 \cdot 10^{-4} M^{0.59 \pm 0.09}$$

(характеристическую вязкость определяли в толуоле). Среднее значение сегмента Куна для этого олигомера, равное 12.0 Å, позволяет отнести эту структуру к гибкоцепным.¹²³

Термическая конденсация карборана-12 возможна и с ферроценом. С целью изучения механизма этой реакции исследована кинетика процесса при 440°C. Из зависимостей начальных скоростей расхождения ферроцена от исходной концентрации в отсутствие карборанов-12 найдено, что скорость расхождения ферроцена в этих условиях описывается соотношением

$$-\frac{d[(\text{C}_5\text{H}_5)_2\text{Fe}]}{d\tau} = k[(\text{C}_5\text{H}_5)_2\text{Fe}]^{2.48 \pm 0.17},$$

где $k = (1.2 \pm 0.5) \cdot 10^3 \text{ с}^{-1}$.

Исследование зависимости начальных скоростей расхождения ферроцена и карборана-12 от исходной концентрации карборанов-12 показало, что изменение концентрации последних практически не оказывает влияния на скорость расхождения ферроцена. Таким образом, скорость расхождения ферроцена в ходе реакции с карборанами-12 также описывается приведенным выше соотношением.

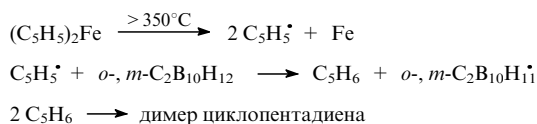
Скорость расхождения карборанов-12 пропорциональна их концентрации согласно соотношению

$$\frac{d[\text{C}_2\text{B}_{10}\text{H}_{12}]}{d\tau} \sim [\text{C}_2\text{B}_{10}\text{H}_{12}]^{1.76 \pm 0.12}.$$

Полученные данные позволили заключить, что конденсация ферроцена с карбораном-12 принципиально отличается от реакции карборанов-12 с ароматическими соединениями,¹¹⁹ прежде всего, по-видимому, вследствие высокой скорости термической деструкции ферроцена.

С достаточной степенью обоснованности можно полагать, что реакция конденсации ферроцена с карборанами-12 осуществляется исключительно за счет радикальных продуктов деструкции ферроцена, которая, в свою очередь, является гетерогенным автокаталитическим процессом. При этом радикальные продукты деструкции гибнут быстрее, чем диффундируют в объем газовой фазы, что определяет сильную зависимость скорости расхождения карборанов-12 от их концентрации.

Наличие циклопентадиена и его димера среди продуктов деструкции ферроцена с карбораном-12 при температурах более 350°C указывает на то, что первичными продуктами являются циклопентадиенильные радикалы.



Образование нестабильных и реакционноспособных *o*- и *m*-карборанильных радикалов является уже, по-видимому, достаточным условием получения продуктов конденсации *B*-ферроценил-*o*- и *B*-ферроценил-*m*-карборанов в ходе дальнейших их превращений в результате реакций, аналогичных реакциям гомолитического ароматического замещения.

Реакция прямого термического арилирования карборанов-12 отличается от рассмотренной вначале реакции арилирования по механизму гомолитического радикального ароматического замещения в присутствии источника свободных радикалов, очевидно, лишь механизмом образования борцентрированных радикалов. В общем виде радикальное арилирование карборанов-12 может быть представлено схемой 14.

Приведенные выше результаты исследований имеют важное значение для понимания и практического решения проблемы получения высокотермостойких полимеров на основе карборанов-12.

Во-первых, становятся понятными превращения в таких полимерах при повышенных температурах, приводящие к образованию густосетчатых трехмерных систем и обеспечивающие материалам на их основе длительную работоспособность.

Во-вторых, карбораны-12 можно и нужно рассматривать как ингибиторы термической и термоокислительной деструкции, так как радикальные продукты деструкции органических фрагментов полимеров, взаимодействуя с карборановыми группами, переходят в неактивную форму. Карборановые группы с борцентрированными радикалами способны завязывать новые устойчивые связи типа В—С (см. схему 14); нельзя также исключить и образование связей В—В по реакции рекомбинации. Таким образом, можно представить себе карборансодержащую полимерную матрицу при повышенных температурах как систему с определенным динамическим равновесием, в которой термический распад химических связей компенсируется образованием новых. Необходимым следствием полученных результатов является также и то, что карборановые группы следует обязательно вводить в полимерные системы в сочетании с

ароматическими соединениями, чтобы обеспечить условия для рассмотренных выше превращений.

В-третьих, несомненно, важным является то, что найденная реакция прямого арилирования карборанов-12 позволяет по-новому, значительно проще решить проблему синтеза карборансодержащих мономеров и реакционных олигомеров. Для этого необходимо ввести в реакцию термической конденсации соответствующие ароматические соединения.

Для иллюстрации процесса в конденсированной фазе достаточно приведенного на схеме 13 примера с тетрафеноксисилоном, продукт взаимодействия которого с *o*-карбораном дает реакционноспособный мономер с более устойчивыми *m*-карборановыми группами, который может использоваться как таковой. Продукты же его гидролиза представляют собой карборансодержащие фенолы — исходные для синтеза практически важных полимеров, в частности, фенолформальдегидного и эпоксидного типов.⁹⁸ В случае арилирования карборанов-12 в газовой фазе в проточной системе достаточно взять соответствующие производные бензола.

VI. Заключение

С конца 60-х годов был выполнен обширный цикл исследований по разработке новых полимеров с ариленкарборановыми фрагментами в цепи. Разработаны оригинальные методы синтеза различных бифункциональных карборансодержащих ароматических мономеров и исследованы процессы образования на их основе новых высокомолекулярных карборансодержащих полимеров. Детально исследован механизм химических превращений полиариленкарборанов, позволивший понять причины их термического своеобразия и найти новые перспективные пути синтеза карборансодержащих мономеров и полимеров.

Конечно, карборансодержащие полимеры — незначительные полимеры, и в соизмеримом будущем таковыми не будут, как, впрочем, и многие другие интересные полигетероарилены со специфическими свойствами. Карборансодержащие полимеры — это полимеры специального назначения, используемые прежде всего в тех областях, где от полимерных материалов требуются повышенные термические характеристики.^{17, 19–25, 124–133}

Так, перспективным оказалось использование в качестве основы клеевых составов карборансодержащих фенолформальдегидных полимеров,^{125, 132} поскольку отвержденные карборансодержащие резолы отличаются высокой термо-

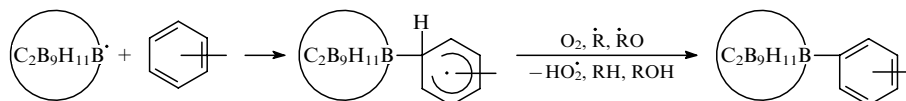
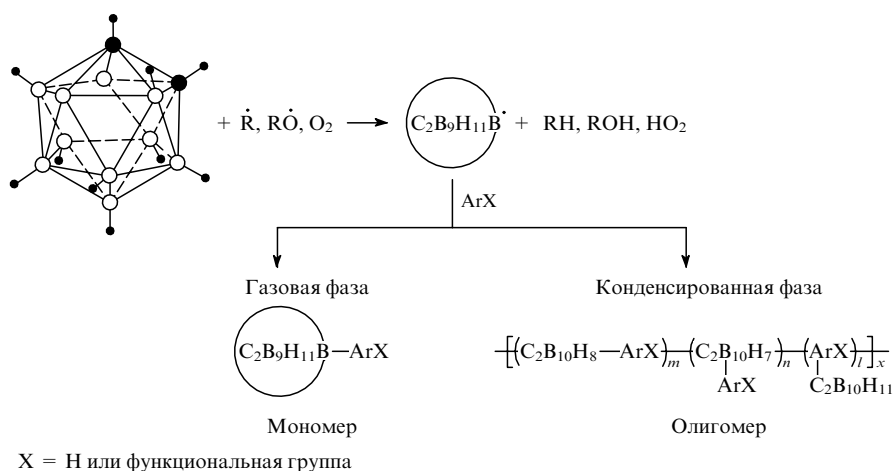


Схема 14

стойкостью. Карборансодержащие резиты практически не изменяют массы при старении в течение 1000 ч при 350°C, тогда как обычные фенолформальдегидные полимеры в этих условиях полностью разрушаются.

Сочетание высоких термических свойств карборансодержащих резитов с повышенными адгезионными характеристиками, вообще специфичными для фенолформальдегидных полимеров, позволило получить клеевые композиции с длительной работоспособностью при 350–500°C. Прочностные характеристики таких клеев практически не изменяются после длительного старения при 500°C. Так, при склеивании стали клеем на основе карборансодержащего фенолформальдегидного полимера разрушающее напряжение при сдвиге клеевого соединения до старения при 20°C и при 500°C составляет 120 кгс·см⁻², а после 500 ч старения при 500°C при 20°C и 500°C — 116 и 118 кгс·см⁻² соответственно.

Оказалось успешным применение в термостойких клеевых композициях и карборансодержащих эпоксидных полимеров.^{19, 22, 23, 25, 125, 130, 132} Положительно также использование эпоксикарборановых олигомеров в композициях с фурановыми полимерами в качестве активаторов процесса графитизации в технологии изготовления углеродных материалов.¹³¹

Описано применение карборансодержащих полифениленов, синтезируемых полициклоконденсацией карборансодержащих ациллароматических соединений и их кеталей, в качестве термостойких связующих для стеклопластиков с рабочей температурой 400°C, и изготовления термостойких конструкционных материалов.^{97, 126–128}

Предложено использовать для получения термостойких антифрикционных самосмазывающихся коксующихся пластмасс, обеспечивающих работу узлов сухого трения при экстремальных температурах 350–500°C и выше, карборансодержащие полимеры различных классов: полиамиды, полиарилаты, полиимиды, полиоксадиазолы, способные в процессе изготовления материала превращаться в высокопрочный кокс, представляющий собой пространственно структурированную полимерную систему без изменения первоначальной массы и формы изделия.^{124, 129, 133} Например, термообработанные материалы из карборансодержащих полиарилатов (получены на основе хлорангидрида 1,2-бис-(4-карбоксифенил)карборана и фенолфлуорена или 1,2-бис-(4-оксифенил)карборана) и графита имеют следующие физико-механические характеристики: твердость 18–20 кгс·мм⁻², коэффициент трения 0.05–0.09, интенсивность линейного износа (2.5–5)·10⁻⁹, предельная рабочая температура 500°C. Использование в качестве карборансодержащих полимеров в композициях полиоксадиазола на основе 1,2-бис-(4-карбоксифенил)карборана или полиимида на основе 1,7-бис-(3,4-дикарбоксифенил)карборана и 4,4'-диаминодифенилоксида позволяет получить материал с предельной рабочей температурой 600°C при сохранении им высоких физико-механических характеристик.

Карборансодержащие полимеры благодаря своему специфическому поведению при повышенных температурах могут также использоваться в качестве стабилизаторов термической и термоокислительной деструкции других полимеров,^{11, 21, 25, 82, 83, 134, 135} изготовления термостойких теплозащитных материалов и других целей.

Литература

1. Л.И.Захаркин, В.И.Станко, В.А.Братцев, Ю.П.Чаповский, О.Ю.Охлобыстин. *Изв. АН СССР. Сер. хим.*, 2238 (1963)
2. Л.И.Захаркин, В.И.Станко, В.А.Братцев, Ю.А.Чаповский, А.И.Климова, О.Ю.Охлобыстин. *Докл. АН СССР*, 155, 1119 (1964)
3. Л.И.Захаркин, В.И.Станко, В.А.Братцев, Ю.П.Чаповский, Ю.Т.Стручков. *Изв. АН СССР. Сер. хим.*, 2069 (1963)

4. M. Fein, J. Bobinski, N. Mayes, N. Schwartz. *Inorg. Chem.*, 2, 1111 (1963)
5. B. Fein, D. Grafstein, J. Paustian, J. Bobinski, B. Lichstein, N. Mayes, N. Schwartz, M. Cohen. *Inorg. Chem.*, 2, 1115 (1963)
6. T. Heying, J. Ager, S. Clark, D. Mangold, H. Goldstein, M. Hillman, R. Polak, J. Scymanski. *Inorg. Chem.*, 2, 1089 (1963)
7. R. Hoffmann, W. Lipscomb. *Inorg. Chem.*, 2, 231 (1963)
8. T. P. Onak, R. E. Williams, H. G. Weiss. *J. Am. Chem. Soc.*, 84, 2830 (1962)
9. I. Sahpiro, C. D. Good, R. E. Williams. *J. Am. Chem. Soc.*, 84, 3837 (1962)
10. Б.М.Михайлов. *Химия бороводородов*. Наука, Москва, 1967
11. Пат. 3109031 США; *РЖХим.*, 11С287П (1965)
12. J. Green, N. Mayes, A. P. Kotloby, M. M. Fein, E. L. O'Brien, M. S. Cohen. *J. Polym. Sci. B, Polym. Lett.*, 2, 109 (1964)
13. R. N. Grimes. *Carboranes*. Academic Press, New York, London, 1970. P. 183
14. В.В.Коршак, А.Ф.Жигач, М.В.Соболевский. В кн. *Прогресс полимерной химии*. Наука, Москва, 1969. С. 321
15. H. Schroeder. *Inorg. Makromol. Chem. Rev.*, 1, 45 (1970)
16. T. Heying. In *Progress in Boron Chemistry*. Pergamon Press, Oxford, London, 1970. P. 119
17. E. N. Peters. *Ind. Eng. Chem., Prod. Res. Dev.*, 23, 28 (1984)
18. В.В.Коршак. *Термостойкие полимеры*. Наука, Москва, 1969
19. Н.И.Бекасова. *Успехи химии*, 53, 107 (1984)
20. Н.И.Бекасова, Н.Г.Комарова. *Успехи химии*, 61, 647 (1992)
21. S. V. Vinogradova, P. M. Valetskii, N. I. Bekasova. *Chem. Rev.*, 18, 1 (1993)
22. Н.И.Бекасова, Л.Г.Комарова. В кн. *Успехи в области синтеза элементоорганических полимеров*. (Под ред. В.В.Коршака). Наука, Москва, 1988. С. 56
23. Н.И.Бекасова, В.А.Замятина. В кн. *Успехи в области синтеза элементоорганических полимеров*. (Под ред. В.В.Коршака). Наука, Москва, 1980. С. 43
24. В.В.Коршак, В.А.Замятина, Н.И.Бекасова. В кн. *Борорганические полимеры*. Наука, Москва, 1975. С. 26
25. П.М.Валецкий. *Карбоцепные и гетероцепные полимеры с карборановыми группами в цепи*. Гомель, 1972
26. В.В.Коршак, И.Г.Саришвили, А.Ф.Жигач, М.В.Соболевский. *Успехи химии*, 36, 2068 (1967)
27. В.В.Коршак, И.Г.Саришвили, Н.И.Бекасова. *Химия и технология высокомолекулярных соединений*. (Сер. Итоги науки и техники). Т. 8. Изд-во ВИНТИ, Москва, 1976. С. 5
28. V. I. Bregadze. *Chem. Rev.*, 92, 209 (1992)
29. D. Grafstein, J. Dvorak. *Inorg. Chem.*, 2, 1128 (1963)
30. S. Papetti. *Ind. Eng.*, 5, 334 (1966)
31. S. Papetti, T. Heying. *J. Am. Chem. Soc.*, 86, 2295 (1964)
32. J. Green, N. Mayes, M. Cohen. *J. Polym. Sci. Part A*, 2, 3113 (1964)
33. Р.А.Свицин, А.Ф.Жигач, И.Г.Саришвили, А.А.Аскадский, П.З.Сорокин. *Пласт. массы*, (8), 18 (1965)
34. А.Ф.Жигач, М.В.Соболевский, И.Г.Саришвили, Б.А.Акитов. *Пласт. массы*, (5), 20 (1965)
35. В.И.Станко, П.М.Валецкий, С.В.Виноградова, Т.Н.Вострикова, А.И.Калачев. *Журн. орг. химии*, 39, 573 (1969)
36. А.с. 334221 СССР; *Бюл. изобрет.*, 12, 92 (1972)
37. А.с. 364618 СССР; *Бюл. изобрет.*, 5, 75 (1973)
38. В.В.Коршак, В.И.Станко, П.М.Валецкий, С.В.Виноградова, Т.А.Бурцева, Л.А.Гливка, И.С.Титова. *Тетрафункциональные производные дифенил-о- и -м-карборана*. Москва, 1973; деп. в ВИНТИ №5752 (1973)
39. А.с. 293810 СССР; *Бюл. изобрет.*, 6, 54 (1971)
40. В.В.Коршак, С.В.Виноградова, А.И.Калачев, П.М.Валецкий, В.И.Станко. *Высокомол. соединения*, 13А, 848 (1971)
41. С.В.Виноградова, В.А.Васнев, П.М.Валецкий. *Успехи химии*, 63, 885 (1994)
42. В.В.Коршак, С.В.Виноградова, А.И.Калачев, П.М.Валецкий, Н.С.Титова, В.И.Станко. *Высокомол. соединения*, 14А, 1306 (1972)
43. Л.В.Дубровина, Н.Ф.Иванова, А.И.Калачев, П.М.Валецкий, С.В.Виноградова. *Высокомол. соединения*, 15Б, 834 (1973)
44. И.И.Иванов, А.И.Калачев, П.М.Валецкий, С.В.Виноградова, В.В.Коршак, Ю.В.Зеленев. *Высокомол. соединения*, 21А, 1264 (1979)

45. И.И.Иванов, В.С.Маточкин, А.И.Калачев, Ю.В.Зеленев, П.М.Валецкий, С.В.Виноградова, В.В.Коршак. *Докл. АН СССР*, **213**, 338 (1973)
46. С.Р.Рафиков, С.А.Павлова, И.В.Журавлева, Р.С.Аюпова, П.М.Валецкий, А.И.Калачев, С.В.Виноградова, В.И.Станко, В.В.Коршак. *Докл. АН СССР*, **207**, 1133 (1972)
47. С.Р.Рафиков, И.В.Журавлева, Р.С.Аюпова, П.М.Валецкий, А.И.Калачев, С.В.Виноградова, В.В.Коршак. *Докл. АН СССР*, **213**, 603 (1973)
48. С.Р.Рафиков, И.В.Журавлева, Р.С.Аюпова, А.И.Калачев, П.М.Валецкий, С.В.Виноградова, В.В.Коршак. *Высокомол. соединения*, **15A**, 1706 (1973)
49. С.Р.Рафиков, И.В.Журавлева, Р.С.Аюпова, А.И.Калачев, П.М.Валецкий, В.И.Станко, С.В.Виноградова, В.В.Коршак. *Докл. АН СССР*, **195**, 1351 (1970)
50. В.С.Маточкин, А.И.Калачев, Ю.В.Зеленев, П.М.Валецкий, С.В.Виноградова, В.В.Коршак. *Докл. АН СССР*, **204**, 1359 (1972)
51. В.Г.Данилов, А.И.Калачев, С.В.Виноградова, П.М.Валецкий, В.И.Станко, В.В.Коршак. *Высокомол. соединения*, **13A**, 2360 (1971)
52. S.V.Vinogradova, V.A.Vasnev. *Chem. Rev.*, in press (1995)
53. Ю.В.Войтекунас. Дис. канд. хим. наук. ИНЭОС РАН, Москва, 1993
54. А.с. 316706 СССР; *Бюл. изобрет.*, **12**, 83 (1971)
55. П.М.Валецкий, Е.К.Ляменкова, С.В.Виноградова, В.И.Станко, В.В.Коршак. *Высокомол. соединения*, **16A**, 305 (1974)
56. П.М.Валецкий, Е.К.Ляменкова, Т.М.Бабчиничер, А.И.Калачев, В.П.Лебедев, С.В.Виноградова, В.И.Станко, В.В.Коршак. *Высокомол. соединения*, **15A**, 2200 (1973)
57. Е.К.Ляменкова, И.В.Журавлева, Р.С.Аюпова, В.С.Папков, П.М.Валецкий, С.В.Виноградова, С.А.Павлова, В.В.Коршак. *Высокомол. соединения*, **17A**, 698 (1975)
58. В.С.Воищев, В.А.Белоглазов, В.И.Сидоренко, О.В.Воищева, Б.И.Сажин, П.М.Валецкий. *Высокомол. соединения*, **21B**, 423 (1979)
59. И.В.Журавлева, Н.К.Виноградова, С.А.Павлова. *Высокомол. соединения*, **23A**, 2351 (1981)
60. В.С.Воищев, П.М.Валецкий, В.А.Белоглазов, В.И.Сидоренко, С.В.Виноградова. *Высокомол. соединения*, **26A**, 204 (1984)
61. В.В.Коршак, А.Ф.Жигач, М.В.Соболевский. *Высокомол. соединения*, **12A**, 2737 (1970)
62. Л.С.Стрельченко, В.И.Сидоренко, Я.В.Генин, А.И.Калачев, П.А.Пшеничкин, П.М.Валецкий, С.В.Виноградова, В.В.Коршак. *Высокомол. соединения*, **23A**, 1229 (1981)
63. W.Clegg, H.M.Colquhoun, R.Coult, M.A.Fox, W.R.Gill, P.Z.Herbertson, J.A.N.MacBride, K.Wade. In *Current Topic in the Chemistry of Boron*. (Ed. G.W.Kabalka). Royal Society of Chemistry, Cambridge, 1994. P.232
64. В.В.Коршак, П.М.Валецкий, Л.А.Гливка, С.В.Виноградова, Н.С.Титова, В.И.Станко. *Высокомол. соединения*, **14A**, 1043 (1972)
65. П.М.Валецкий, Л.А.Гливка, Л.В.Дубровина, С.В.Виноградова, В.Г.Данилов, В.И.Станко, В.В.Коршак. *Высокомол. соединения*, **15A**, 1227 (1973)
66. Т.Н.Балыкова, П.Н.Грибкова, Л.А.Гливка, П.М.Валецкий, С.В.Виноградова, В.В.Коршак. *Высокомол. соединения*, **15A**, 2441 (1973)
67. А.с. 235299 СССР; *Бюл. изобрет.*, **5**, 74 (1969)
68. В.В.Коршак, С.А.Павлова, П.Н.Грибкова, Т.Н.Балыкова, Ю.П.Аветисян, Н.И.Бекасова, Л.Г.Комарова, П.М.Валецкий, С.В.Виноградова. *Высокомол. соединения*, **18A**, 835 (1976)
69. В.В.Коршак, Н.И.Бекасова, Л.Г.Комарова. *Высокомол. соединения*, **12A**, 1866 (1970)
70. С.А.Павлова, П.Н.Грибкова, Т.Н.Балыкова, Ю.Л.Аветисян, В.В.Коршак. *Высокомол. соединения*, **19A**, 161 (1977)
71. V.V.Korshak, S.A.Pavlova, P.N.Gribkova, T.N.Balykova. *Acta Polym.*, **32**, 61 (1981)
72. В.С.Воищев, В.А.Белоглазов, П.М.Валецкий, В.И.Сидоренко. *Высокомол. соединения*, **23B**, 123 (1981)
73. А.с. 317685 СССР; *Бюл. изобрет.*, **31**, 92 (1971)
74. В.В.Коршак, С.В.Виноградова, Л.А.Гливка, П.М.Валецкий, В.И.Станко. *Высокомол. соединения*, **15A**, 1495 (1973)
75. П.Н.Грибкова, Т.Н.Балыкова, Л.А.Гливка, П.М.Валецкий, С.В.Виноградова, В.В.Коршак. *Высокомол. соединения*, **15A**, 1506 (1973)
76. А.с. 401160 СССР; *Бюл. изобрет.*, **13**, 226 (1974)
77. В.В.Коршак, С.В.Виноградова, Т.А.Бурцева, П.М.Валецкий, В.И.Станко, М.С.Клебанов. *Высокомол. соединения*, **17A**, 959 (1975)
78. Т.А.Бурцева, И.И.Пономарев, Г.С.Гурбич, П.М.Валецкий, С.В.Виноградова, В.В.Коршак. *Синтез полиимидов из диацильных производных ароматических диаминов*. Москва, 1977; деп. в ВИНТИ №2966 (1977)
79. В.С.Воищев, Т.А.Бурцева, О.В.Воищева, П.М.Валецкий, В.В.Коршак. *Высокомол. соединения*, **18B**, 912 (1976)
80. В.С.Воищев, П.М.Валецкий, В.И.Сидоренко, О.В.Воищева, С.В.Виноградова, В.В.Коршак. *Высокомол. соединения*, **24A**, 2211 (1982)
81. А.И.Аксенов, Т.А.Бурцева, П.М.Валецкий, С.В.Виноградова, В.В.Коршак. *Высокомол. соединения*, **22B**, 602 (1980)
82. А.А.Берлин, А.П.Маслюков, Б.Г.Герасимов, В.Н.Калинин, Л.И.Захаркин. *Докл. АН СССР*, **230**, 841 (1976)
83. A.A.Berlin, B.G.Gerasimov, A.A.Ivanov, A.P.Maslyukov, V.N.Kalinin, L.I.Zakharkin. *J. Macromol. Chem.*, **A14**, 999 (1980)
84. В.В.Коршак, С.В.Виноградова, П.М.Валецкий, Н.И.Бекасова. *Вест. АН СССР*, **11**, 23 (1974)
85. В.И.Сидоренко. Дис. канд. хим. наук. ИНЭОС АН СССР, Москва, 1981
86. А.с. 396352 СССР; *Бюл. изобрет.*, **36**, 48 (1973)
87. Пат. 118223 ГДР; *Chem. Abstr.*, **86**, 55946 (1977)
88. В.В.Коршак, В.А.Сергеев, Л.И.Вдовина, Л.И.Захаркин, В.Н.Калинин, В.Г.Данилов. *Высокомол. соединения*, **17B**, 916 (1975)
89. В.А.Сергеев, Л.И.Вдовина. *Высокомол. соединения*, **23B**, 405 (1981)
90. В.А.Сергеев, Ю.А.Черномордик, Л.И.Захаркин, В.Н.Калинин, В.В.Коршак. *Высокомол. соединения*, **17B**, 476 (1977)
91. А.с. 717086 СССР; *Бюл. изобрет.*, **7**, 128 (1980)
92. В.В.Коршак, М.М.Тепляков, И.А.Хотина, В.Н.Калинин, И.И.Тугов, В.П.Елагина. *Высокомол. соединения*, **23A**, 1461 (1981)
93. В.В.Коршак, М.М.Тепляков, Ц.Л.Гелашвили, В.Н.Калинин, Л.И.Захаркин. *Высокомол. соединения*, **22A**, 262 (1980)
94. А.с. 663697 СССР; *Бюл. изобрет.*, **19**, 81 (1979)
95. А.с. 704955 СССР; *Бюл. изобрет.*, **47**, 107 (1979)
96. V.V.Korshak, M.M.Teplyakov, Ts.L.Gelashvili, S.M.Komarov, V.N.Kalinin, L.I.Zakharkin. *J. Polym. Sci., Polym. Lett. Ed.*, **17**, 115 (1979)
97. М.М.Тепляков. *Успехи химии*, **48**, 344 (1979)
98. М.Г.Бакланова, А.И.Калачев, Н.И.Курыкова, П.М.Валецкий, С.В.Виноградова, Г.М.Цейтлин. *Пласт. массы*, (2), 23 (1989)
99. А.И.Калачев, Л.И.Комарова, Н.И.Курыкова, П.М.Валецкий, С.В.Виноградова. *Пласт. массы*, (4), 10 (1990)
100. А.И.Калачев, Л.И.Комарова, Н.И.Курыкова, С.В.Виноградова. *Пласт. массы*, (7), 49 (1984)
101. А.с. 390116 СССР; *Бюл. изобрет.*, **30**, 82 (1973)
102. А.с. 484233 СССР; *Бюл. изобрет.*, **34**, 60 (1973)
103. Г.А.Коломеец, Л.И.Голубенкова, П.М.Валецкий, С.В.Виноградова, В.И.Станко, В.В.Коршак. *Пласт. массы*, (2), 19 (1974)
104. Г.А.Коломеец, Л.И.Комарова, А.Б.Блюменфельд, Л.И.Голубенкова, Б.М.Коварская, П.М.Валецкий, С.В.Виноградова, В.В.Коршак. *Высокомол. соединения*, **18A**, 1386 (1976)
105. А.И.Аксенов, Г.А.Коломеец, Л.И.Голубенкова, П.М.Валецкий, С.В.Виноградова, В.И.Станко, В.В.Коршак. *Докл. АН СССР*, **227**, 603 (1976)
106. Г.А.Коломеец, Л.И.Голубенкова, П.М.Валецкий, В.И.Станко, С.В.Виноградова, В.В.Коршак. *Пласт. массы*, (10), 30 (1976)
107. Л.С.Стрельченко, П.М.Валецкий, П.А.Пшеничкин, Л.С.Тян, Т.М.Абрамова, Л.И.Голубенкова, С.В.Виноградова, В.В.Коршак. *Высокомол. соединения*, **19B**, 325 (1977)
108. Л.С.Стрельченко, П.М.Валецкий, П.А.Пшеничкин, Т.М.Абрамова, Л.И.Голубенкова, С.В.Виноградова, В.В.Коршак. *Высокомол. соединения*, **21B**, 135 (1979)
109. Т.М.Абрамова, С.Г.Алексеева, П.М.Валецкий. *Высокомол. соединения*, **22A**, 1637 (1980)

110. Л.С.Стрельченко, И.М.Юрковский, П.М.Валецкий, П.А.Пшеничкин, Т.К.Кучинская, С.В.Виноградова, В.В.Коршак. *Высокомол. соединения*, **22Б**, 72 (1980)
111. А.с. 393915 СССР; *Бюл. изобрет.*, **11**, 228 (1974)
112. А.с. 487914 СССР; *Бюл. изобрет.*, **38**, 63 (1975)
113. В.А.Панкратов, Д.Ф.Кутепов, Г.И.Шукуров. *Пласт. массы*, (2), 12 (1983)
114. А.с. 517599 СССР; *Бюл. изобрет.*, **22**, 76 (1976)
115. В.И.Сидоренко, Н.И.Васюкова, А.И.Кузаев, Ю.С.Некрасов, П.М.Валецкий, С.В.Виноградова, В.В.Коршак. *Высокомол. соединения*, **22Б**, 884 (1980)
116. Ю.А.Кабачий, В.И.Сидоренко, А.И.Кузаев, Т.А.Бабушкина, П.М.Валецкий, С.В.Виноградова, В.В.Коршак. *Докл. АН СССР*, **281**, 633 (1985)
117. Б.Л.Туманский, П.М.Валецкий, Ю.А.Кабачий, Н.Н.Бубнов, С.П.Солодовников, В.В.Коршак, А.И.Прокофьев, М.И.Кабачник. *Изв. АН СССР. Сер. хим.*, 2413 (1984)
118. Ю.А.Кабачий, П.М.Валецкий, С.В.Виноградова, В.В.Коршак. *Докл. АН СССР*, **280**, 1180 (1985)
119. Ю.А.Кабачий, П.М.Валецкий, С.В.Виноградова, В.В.Коршак. *Докл. АН СССР*, **291**, 888 (1986)
120. Ю.А.Кабачий, А.И.Яновский, П.М.Валецкий, Ю.Т.Стручков, С.В.Виноградова, В.В.Коршак. *Докл. АН СССР*, **280**, 1390 (1985)
121. Р.З.Магарил. В кн. *Механизм и кинетика гомогенных термических превращений углеводов*. Химия, Москва, 1970. С.17
122. Н.И.Кобелькова. Дис. канд. хим. наук. ИНЭОС АН СССР, Москва, 1983
123. И.И.Твердохлебова, Т.В.Щорс, Ю.А.Кабачий, В.М.Меньшов, И.А.Ронова, Е.Л.Шукина, О.И.Суткевич, П.М.Валецкий. *Высокомол. соединения*, **35**, 427 (1993)
124. V.V.Korshak, I.A.Gribova, A.N.Chumaevskaya, S.V.Vinogradova, N.I.Bekasova, P.M.Valetsii. *Plaste Kautsch.*, **22**, 324 (1975)
125. Д.А.Кардашов, А.П.Петрова. *Полимерные клеи*. Химия, Москва, 1983
126. А.с. 757550 СССР; *Бюл. изобрет.*, **31**, 96 (1980)
127. А.с. 919326 СССР; *Бюл. изобрет.*, **38**, 296 (1982)
128. А.с. 663697 СССР; *Бюл. изобрет.*, **19**, 81 (1979)
129. А.с. 378094 СССР; *Бюл. изобрет.*, **37**, 232 (1973)
130. А.П.Петрова. В кн. *Термостойкие клеи*. Химия, Москва, 1977. С.42
131. Е.Ф.Колпикова, А.С.Фиалков, Т.С.Быкова, Д.С.Константинова, С.В.Виноградова, А.И.Калачев, П.М.Валецкий. *Пласт. массы*, (5), 46 (1990)
132. Д.А.Кардашов. *Пласт. массы*, (11), 51 (1977)
133. V.V.Korshak, I.A.Gribova, A.N.Chumaevskaya, B.M.Mgeladze. *J. Appl. Polym. Sci.*, **23**, 1915 (1979)
134. Yu.A.Kabachii, P.M.Valetsii. *Int. J. Polym. Mater.*, **14**, 3 (1990)
135. А.А.Берлин, А.А.Иванов, Б.Г.Герасимов, А.П.Маслюков. *Докл. АН СССР*, **241**, 125 (1978)

ARYLENECARBORANE POLYMERS

S.V.Vinogradova, P.M.Valetsii, Yu.A.Kabachii

*A.N.Nesmeyanov Institute of Organoelement Compounds, Russian Academy of Sciences
28, Ul.Vavilova, 117813 Moscow, Russian Federation, Fax: +7(095)135-5085*

The results of investigation of arylenecarborane polymers are summarised. The regularities of formation, properties of these polymers and their thermal features are considered. The mechanism of the thermal conversion of polyarylenecarboranes is discussed. It is shown that the carborane-12 radical arylation is promising. Some aspects of practical application of carborane-containing polymers are considered. Bibliography — 135 references.

Received 18th January 1995