

УДК 541.64 : 536.4

**НИЗКОТЕМПЕРАТУРНЫЕ ПРЕВРАЩЕНИЯ  
КАРБОРАНСОДЕРЖАЩИХ ПОЛИАРИЛАТОВ**

**Журавлева Н. В., Виноградова Н. К., Павлова С.-С. А.**

Изучено поведение карборансодержащих полиарилатов в условиях низкотемпературной деструкции. Исследованы закономерности образования спиральных трехмерных структур с применением золь-гель-анализа. Показано, что в вакууме и в присутствии кислорода в спшивании полимерных цепей карборансодержащих полиарилатов принимают участие карбрановые фрагменты, образующие молекулярные связи В—О—В. На основании проведенных исследований гелеобразования в карборансодержащих полиарилатах были предложены условия их термообработки с целью улучшения механических свойств полимеров.

Разрыв полимерных цепей, их ветвление и спшивание характерны для всех синтетических и природных высокомолекулярных соединений в области низких температур. Цель настоящей работы — исследование карборансодержащих полиарилатов с целью установления влияния карбранового ядра на термические превращения полимеров. Строение цепи и температура размягчения полимеров приведены в табл. 1; все полимеры по данным рентгеноструктурного анализа были аморфными.

**Строение и свойства карборансодержащих полиарилатов**

**Таблица 1**

Обозначение полимера	Структура полимерного звена	T° размягч
<i>m</i> -ПЭХК	[—CO—C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> —C(B <sub>10</sub> H <sub>10</sub> )—C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> —COO—C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> OC <sub>6</sub> H <sub>4</sub> O]n	280
o-ПЭХК	[—CO—C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> —C(B <sub>10</sub> H <sub>10</sub> )—C—C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> —COOC <sub>6</sub> H <sub>4</sub> OC <sub>6</sub> H <sub>4</sub> —O—]n	290
ПЭФК	[—O—C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> —C(B <sub>10</sub> H <sub>10</sub> )—C—C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> —OCOC <sub>6</sub> H <sub>4</sub> OCO—]n	280
ПЭОБ	[—O—C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> CH <sub>2</sub> —C(B <sub>10</sub> H <sub>10</sub> )—C—CH <sub>2</sub> —C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> OCOC <sub>6</sub> H <sub>4</sub> —O—C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> —CO—]n	220

Золь-гель-анализ образцов полиарилатов, подвергнутых предварительной термообработке, проводили в стеклянных стаканчиках с впаянным в дно фильтром № 3 путем экстракции золь-фракции хлороформом. Содержание гель-фракции определяли по разности веса пустого стаканчика и стаканчика с высушенным гелем. Измерение вязкости полимеров проводили в капиллярном вискозиметре Уббелоде с висячим уровнем при  $25 \pm 0,1^\circ$ . Средневесовые молекулярные массы полимеров  $M_w$  определяли методом светорассеяния на приборе ФПС-2М в хлороформе. Прочность на разрыв σ и относительное удлинение ε пленок полимеров измеряли стандартным методом в лаборатории физики полимеров ИНЭОС АН СССР совместно с А. А. Аскадским.

При термообработке карборансодержащих полиарилатов *m*-ПЭХК, о-ПЭХК и ПЭФК (табл. 2) характеристическая вязкость растет в температурном интервале 225—275°, а при 300° ее значение падает, видимо,

в результате вовлечения наиболее высокомолекулярной фракции в образование геля. Иначе ведет себя полимер ПЭОБ: термообработка при 225–275° сопровождается падением вязкости, при 300° происходит возрастание ее значения и образование незначительного количества геля (~3%).

В температурном интервале 225–275° замечены первые изменения в ИК-спектрах исследуемых полимеров: уменьшение интенсивности полос 1740 и 2600 см<sup>-1</sup>, соответствующих колебаниям связи В–Н в карбороановом ядре и карбонильной группы в сложноэфирной связи. Эти данные

Таблица 2  
Изменение гидродинамических свойств полиарилатов при термообработке в вакууме

Полимер	T°	$[\eta]$ , золь-фракции, дл/г	Гель, %	$\sigma$ , МПа	$\varepsilon$ , %
<i>m</i> -ПЭХК	Комнатная	0,72	0	68	76
	225	0,75	0	80	72
	250	0,81	0	—	—
	275	0,90	3	83	67
	300	0,76	70	80	37
	325	—	84	82	35
<i>o</i> -ПЭХК	Комнатная	0,49	0	58	22
	225	0,47	0	75	10
	250	0,50	0	—	—
	275	0,57	0	53	12
	300	0,43	18	47	10
	325	—	54	39	6
ПЭФК	Комнатная	0,54	0	57	34
	225	0,54	0	72	10
	250	0,56	0	63	11
	275	0,59	0	Расплав	34
	300	0,61	8		
	325	0,31	23		
ПЭОБ	Комнатная	0,74	0	76	49
	225	0,70	0	86	105
	250	0,63	0	—	—
	275	0,47	0	32	6
	300	0,62	3	Расплав	»
	325	—	28		

свидетельствуют о том, что начиная с 225° в карбороанодержащих полимерах протекают процессы разрыва цепи с разрушением сложноэфирной связи и наблюдаются изменения в карбороановых фрагментах, сопровождающиеся превращением связи В–Н в В–О–В (что подтверждается появлением полосы поглощения 1420 см<sup>-1</sup>, характерной для связи В–О–В). При температурах 225–275° в случае *m*-ПЭХК, *o*-ПЭХК и ПЭФК преимущественно происходит сшивание макромолекулярных цепей и наблюдается увеличение характеристической вязкости (табл. 2), причем в сшивании участвуют карбороановые ядра с образованием связей В–О–В. По всей вероятности, отличие в поведении полиарилата ПЭОБ от остальных можно объяснить строением его полимерной цепи: в данном случае метиленовые группы менее термически устойчивы, чем ароматические фрагменты и именно по ним идет распад полимерной цепи, что приводит к падению вязкости (табл. 2).

Однако наряду с реакциями распада с повышением температуры термообработки происходит интенсификация процессов сшивания, что в конечном итоге приводит к возрастанию характеристической вязкости и образованию геля при 300°. Такой переход от деструкции к структурированию в ходе низкотемпературных превращений, очевидно, связан с резким возрастанием скорости образования связей В–О–В, о чем можно судить по нарастанию интенсивности полосы поглощения в области 1420 см<sup>-1</sup> в

пиролизованных остатках всех четырех карборансодержащих полиарилатов в температурном интервале 300–350°.

Наибольшую информацию о формировании спицых структур при прогревании полимеров дает изучение закономерностей образования гель-фракции.

При рассмотрении данных по гелеобразованию в исследованном ряду полиарилатов следует выделить полимер *m*-ПЭХК, гель-фракция в котором обнаружена при температуре на 25° ниже, чем в других полимерах и в значительно больших количествах (табл. 2). Это хорошо согласуется с результатами работы [1], в которой показано, что при термообработке изомеров карборана в вакууме при температуре 560–600° происходит образование бис-производных карборанового ядра только из *m*- и *n*-карборана, *o*-карборан сначала претерпевает изомеризацию в *m*- или *n*-карборан, которые затем конденсируются в бис-соединения. В температурном интервале 300–375°, в котором изучали гелеобразование карборансодержащих полиарилатов, подобная изомеризация *o*-карборана в *m*-карборан, очевидно, не происходит. Возможно поэтому в *m*-карборансодержащем полиарилате *m*-ПЭХК процесс гелеобразования протекает интенсивней, чем в *o*-карборансодержащих полиарилатах *o*-ПЭХК, ПЭФК и ПЭОБ. На ИК-спектрах образцов полимеров, прогретых при температурах выше 325°, наиболее резкое возрастание интенсивности полосы 1420 см<sup>-1</sup> также наблюдается в случае полимера *m*-ПЭХК.

Изменение гидродинамических свойств при термообработке карборансодержащих полиарилатов при температурах до 375° отражается на механических свойствах пленок полимеров. Значения прочности на разрыв и относительных удлинений образцов полиарилатов *m*-ПЭХК, *o*-ПЭХК, ПЭФК и ПЭОБ, прогретых при 225°, увеличиваются (табл. 2). При 275° происходит ухудшение механических свойств полимеров *o*-ПЭХК и ПЭФК и ПЭОБ; дальнейшее повышение температуры термообработки сопровождается расплавом пленок, что делает невозможным измерение их прочности.

Следует отметить, что существенное преобладание процесса спшивания необязательно является отрицательным фактором для полимерного материала, иногда его можно рассматривать, как проявление термореактивных свойств исходного полимера, приводящего к образованию спицового полимера с новым комплексом свойств. С этой точки зрения полимер *m*-ПЭХК выгодно отличается в исследованном ряду: интенсивный процесс гелеобразования приводит к повышению прочностных характеристик его пленок вплоть до 325°. Прогревание при более высокой температуре сопровождается уменьшением прочности, но форма образца полиарилата *m*-ПЭХК сохраняется до 800°, что также свидетельствует о склонности последнего к образованию трехмерных структур.

Принимая во внимание значение процессов спшивания в изменении молекулярно-массовых и физико-механических свойств полимера, исследовали закономерности образования и параметры сеток, возникающих в результате нагревания полимера.

Такие расчеты проводили с использованием золь-гель-анализа в рамках теории Чарлзби [2].

Количественное соотношение вероятностей разрыва  $P_0$  и спшивания  $q_0$  полимерных цепей рассчитывали по уравнению

$$S + \sqrt{S} = P_0/q_0 + 1/q_0 \cdot \bar{n} \cdot \tau, \quad (1)$$

где  $S$  – золь-фракция, соответствующая дозе энергии;  $\bar{n}$  – степень полимеризации, рассчитанная из средневесовой молекулярной массы.

Хотя уравнение (1) выведено первоначально для полимеров, подвергшихся действию излучения высоких энергий, дальнейшими исследованиями было показано [3], что спивание полимерных цепей при термостаре-

ний происходит по закону случая, поэтому уравнение (1) применимо и для процессов термообработки. При этом все расчеты относятся ко времени нагревания  $\tau$ . Параметры  $P_0$  и  $q_0$  определяются из графика зависимости  $S + \sqrt{S}$  от  $1/\tau$ .

В исследованных карбонатсодержащих полимерах при  $300^\circ$  разрыв цепей с наибольшей вероятностью происходит в ПЭОБ:  $P_0 = 14,5 \cdot 10^{-3}$ .

При более высокой температуре старения ( $325-375^\circ$ ) наблюдается значительное повышение вероятности спшивания полимерных цепей в

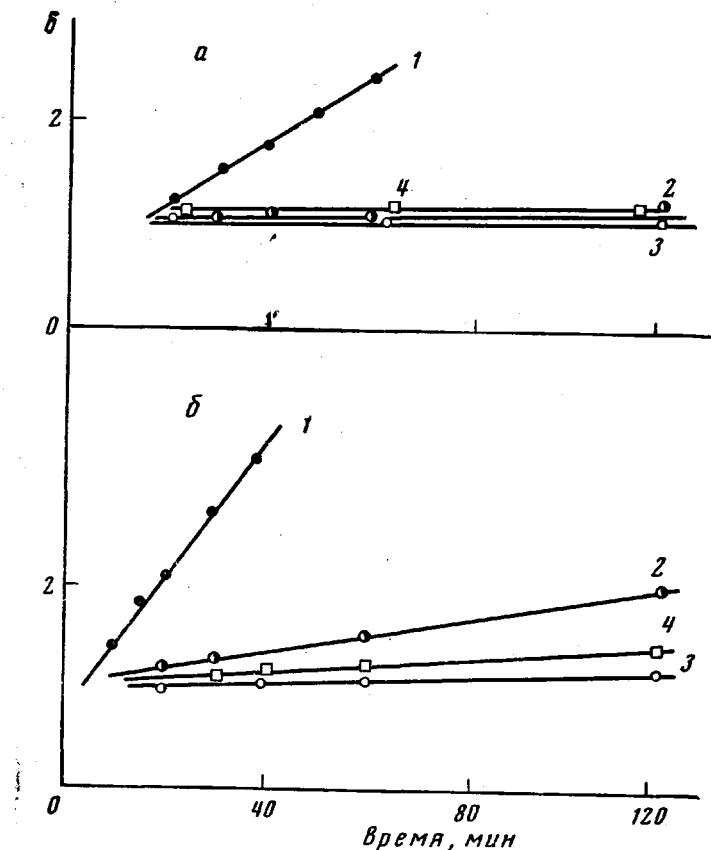


Рис. 1. Кинетика образования поперечных связей между полимерными цепями  $\delta$  в полиарилатах *m*-ПЭХК (1), *o*-ПЭХК (2), ПЭФК (3) и ПЭОБ (4) при температурах  $300^\circ$  (а) и  $325^\circ$  (б) в вакууме

*m*-карбонатсодержащем полиарилате *m*-ПЭХК по сравнению с *o*-карбонатсодержащими полиарилатами.

Таким образом, высокая величина гель-фракции (табл. 2) для *m*-карбонатсодержащего полиарилата ПЭХК обусловлена большей вероятностью спшивания полимерных цепей за счет возникновения связей В—О—В между *m*-карбонатовыми фрагментами по сравнению с *o*-карбонатовыми.

Показательным параметром образования спицых структур является накопление поперечных связей  $\delta$  в процессе термообработки полимеров. Для полимерных систем с «наиболее вероятным» исходным распределением макромолекул количество поперечных связей на одну макромолекулу рассчитывают [2] по формуле

$$\delta = \frac{2}{S + \sqrt{S}} \quad (2)$$

Линейная зависимость  $\delta$  от  $2/(S+\sqrt{S})$  является доказательством того, что образование поперечных связей происходит по случайному закону, что, в свою очередь, является основным предположением теории Чарлзби [4].

На рис. 1 приведены кинетические кривые накопления поперечных связей  $\delta$  при термообработке карборансодержащих полиарилатов в вакууме при 300 и 325°. Видно, что наибольшее количество поперечных сшивок  $\delta$  в каждый момент времени образуется при старении *m*-карборансодержащего полиарилата *m*-ПЭХК по сравнению с *o*-карборансодержащими

Таблица 3

Изменение показателей гель-фракции карборансодержащих полиарилатов *m*-ПЭХК и *o*-ПЭХК в процессе прогревания при 350°

Полимер	Время, мин	Гель-фракция, %	$M_c \cdot 10^{-2}$	Равновесная степень набухания $\alpha \cdot 10^{-2}$ , %
<i>m</i> -ПЭХК	10	68	125	53
	15	77	107	39
	20	81	98	30
	60	88	78	22
<i>o</i> -ПЭХК	25	10	214	143
	30	30	199	117
	40	48	179	109
	60	68	148	68

полиарилатами. В то же время изменение строения полимерной цепи, связанное с изомерией положения *o*-карборанового фрагмента в кислотной (*o*-ПЭХК), фенольной (ПЭФК) или оксибензольной (ПЭОБ) компонентах полимерной цепи, существенно не сказывается на интенсивности образования гель-фракции, о чем свидетельствует практически одинаковое количество поперечных связей, возникающих при термостарении этих полимеров (рис. 1, кривые 2–4). Так, например, при 325° за 40 мин на каждую макромолекулу полиарилата *m*-ПЭХК приходится порядка трех поперечных связей, а в полиарилатах *o*-ПЭХК, ПЭФК и ПЭОБ  $\delta=1,1-1,3$ .

Если изменение растворимости, количество гель-фракции и некоторые механические свойства полимеров характеризуются числом поперечных связей между макромолекулами  $\delta$ , то способность гель-фракции к набуханию определяется термодинамическим поведением гибких цепей, закрепленных обоими концами, т. е. зависит от длины цепи  $M_c$  между поперечными связями [2].

Величину  $M_c$  вычисляют по формуле

$$M_c = \frac{\bar{M}_w(S+\sqrt{S})}{2(1+S)} \quad (3)$$

Значения величины  $M_c$ , найденные для исследуемых карборансодержащих полиарилатов *m*-ПЭХК, и *o*-ПЭХК, приведены в табл. 3.

Независимым методом рассчитаны величины равновесной степени набухания гель-фракции полиарилатов *m*-ПЭХК и *o*-ПЭХК, которые также представлены в табл. 3.

Из табл. 3 следует, что сшивание при прогревании полиарилата *m*-ПЭХК идет интенсивней, чем в полимере *o*-ПЭХК, что выражается как в более быстром уменьшении длины участков полимерной цепи, заключенных между образующимися поперечными связями  $M_c$ , так и в уменьшении равновесной степени набухания гель-фракции полимера *m*-ПЭХК по сравнению с *o*-ПЭХК.

Проведение аналогичных исследований в условиях окисления позволило нам оценить влияние химического строения карборансодержащих

полиэфиров на их основе и проследить за соотношением процессов, приводящих к разрыву или спшиванию макромолекулы по сравнению с данными, полученными в условиях вакуума.

Были проведены исследования низкотемпературных превращений карборансодержащих полиарилатов *m*-ПЭХК, *o*-ПЭХК, ПЭФК, ПЭОБ в присутствии кислорода.

Из табл. 4 видно, что процесс гелеобразования в условиях термоокисления в *m*-карборансодержащем полиарилате *m*-ПЭХК начинается с 250°

Таблица 4

Изменение гидродинамических свойств карборансодержащих полиарилатов при термоокислении при разных температурах за 1 ч

Полимер	T°	[η], дл/г	Гель, %	σ, МПа	ε, %
ПЭХК	Исходная	0,72	0	68	76
	225	0,70	0	87	86
	250	0,87	5	100	86
	275	0,42	79	91	68
	300	—	84		
<i>o</i> -ПЭХК	Исходная	0,49	0	58	22
	225	0,46	0	66	13
	250	0,49	0	69	11
	275	0,57	4	73	13
	300	—	10	—	
ПЭФК	Исходная	0,54	0	57	34
	225	0,60	0	82	14
	250	0,63	0	80	11
	275	0,53	следы	42	3
	300	—	3	Расплав	
ПЭОБ	Исходная	0,74	0	76	49
	225	0,72	0	78	10
	250	0,68	0	Расплав	
	275	—	6		
	300	—	60		

(гель-фракция образуется при прогревании полимера *m*-ПЭХК в вакууме с 275°).

В *o*-карборансодержащих полимерах *o*-ПЭХК и ПЭФК и ПЭОБ спшивание макроцепей начинается с 275° с образованием за 1 ч меньших количеств геля. Очевидно, это можно объяснить большей склонностью *m*-карборанового ядра к окислению по сравнению с *o*-карборановым фрагментом, что отмечали в работе [5].

Образование гель-фракции в *o*-карборансодержащих полимерах *o*-ПЭХК и ПЭФК при термоокислении протекает менее интенсивно, чем в вакууме: так при 300° в вакууме за 1 час в *o*-ПЭХК и ПЭФК обнаружено 18 и 8%, а в кислороде — 10 и 3% геля соответственно (табл. 4). По-видимому, это обусловлено тем, что термоокисление карборансодержащих полиарилатов при 300° уже сопровождается выделением таких продуктов деструкции, как водород и окислы углерода, в вакууме же температура начала газовыделения на 25–50° выше. Таким образом, при конкуренции реакций спшивания и разрыва полимерных цепей в условиях низкотемпературного термоокисления *o*-карборансодержащих полиарилатов *o*-ПЭХК и ПЭФК доминирующую роль играют последние.

Из приведенных в табл. 5 данных видно, что отношение вероятности разрыва полимерных цепей к вероятностям спшивания  $P_0/q_0$  для *o*-карборансодержащих полиарилатов *o*-ПЭХК и ПЭФК при 275–300° больше единицы, что свидетельствует о преобладании реакций распада макромолекул в этих полимерах над их спшиванием. В то же время при термоокис-

лении *m*-карборансодержащего полиарилата *m*-ПЭХК спивание цепей преобладает над деструкцией.

Наименьшая скорость процесса гелеобразования наблюдается при термообработке полимера ПЭФК: при 275° гель практически не образуется и лишь при 300° обнаружено небольшое количество гель-фракции (табл. 4, 5).

Таблица 5

Закономерности образования спицовых структур при термоокислении карборансодержащих полиарилатов *m*-ПЭХК, *o*-ПЭХК, ПЭФК и ПЭОБ

Полимер	Время, мин	<i>S</i>	<i>S+V̄S</i>	<i>q<sub>0</sub>·10<sup>-3</sup></i>	<i>P<sub>0</sub>/q<sub>0</sub></i>	<i>P<sub>0</sub>·10<sup>-3</sup></i>	<i>S<sub>∞</sub></i>
<i>m</i> -ПЭХК *	20	0,32	0,886	—	—	—	—
	30	0,26	0,770	2,16	0,55	1,19	0,16
	60	0,21	0,668	—	—	—	—
<i>m</i> -ПЭХК **	10	0,69	1,521	—	—	—	—
	15	0,40	1,032	1,11	0,22	0,24	0,05
	20	0,27	0,790	—	—	—	—
	30	0,18	0,615	—	—	—	—
	60	0,15	0,537	—	—	—	—
<i>o</i> -ПЭХК *	30	0,99	1,985	—	—	—	—
	60	0,96	1,940	4,32	1,89	8,17	—
	90	0,94	1,817	—	—	—	—
<i>o</i> -ПЭХК **	30	0,98	1,970	—	—	—	—
	60	0,91	1,864	1,36	1,70	2,31	0,80
	90	0,87	1,803	—	—	—	—
	120	0,85	1,772	—	—	—	—
ПЭФК **	60	0,97	1,955	—	—	—	—
	90	0,96	1,940	3,93	1,89	7,43	—
	120	0,94	1,910	—	—	—	—
ПЭОБ *	30	0,99	1,985	—	—	—	—
	60	0,94	1,910	4,34	1,79	7,77	0,86
	90	0,90	1,856	—	—	—	—
	120	0,84	1,772	—	—	—	—
ПЭОБ **	20	0,99	1,985	—	—	—	—
	30	0,74	1,600	1,08	0,74	0,80	0,25
	60	0,44	1,103	—	—	—	—
	120	0,36	0,960	—	—	—	—

\* При 275°, \*\* при 300°.

Следует отметить, что при термоокислении полимера ПЭФК выделяется меньше водорода, чем из остальных полиарилатов. Ранее авторы работы [6] показали, что присутствие электроноакцепторного заместителя у атома углерода в *o*-карборане облегчает расщепление последнего под действием нуклеофильных реагентов, а электронодонорного — замедляет.

По-видимому, при расположении *o*-карборанового ядра в фенольной части полимера ПЭФК электроноакцепторный индукционный эффект карбонильной группы в некоторой степени подавляется электронодонорным мезомерным влиянием атома кислорода, расположенного между карбонильной и карборановой группами, вследствие чего превращения *o*-карборанового ядра с образованием связей В—О—В идут трудней, чем в *o*-ПЭХК.

Одновременно с ростом величин гель-фракции изменяются механические свойства пленок карборансодержащих полиарилатов, подвергнутых термоокислительной деструкции (табл. 4): при 225–275° происходит увеличение прочности при растяжении и относительном удлинении пленок полиарилатов *m*-ПЭХК, *o*-ПЭХК и ПЭФК; лишь образец полимера ПЭОБ

уже при  $250^\circ$  теряет форму, что делает невозможным дальнейшие измерения. Начиная с  $300^\circ$  ухудшаются механические свойства образцов полимеров *o*-ПЭХК и ПЭФК; только *m*-карборансодержащий полиарилат *m*-ПЭХК, в котором гелеобразование идет наиболее интенсивно, до температуры  $325^\circ$  сохраняет форму и некоторую прочность пленки (табл. 4).

Таким образом, анализ полученных результатов позволил сделать выводы, что в условиях вакуума и окисления в сшивании полимерных цепей карборансодержащих полиарилатов принимают участие карборановые фрагменты, образующие неорганические межмолекулярные связи В—О—В,

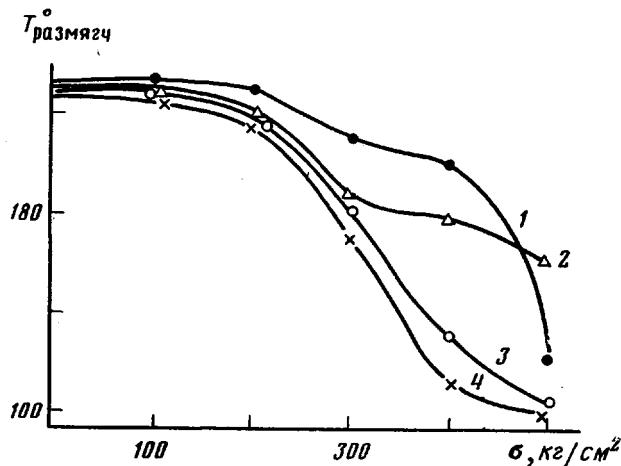


Рис. 2. Термомеханические кривые полиарилата *m*-ПЭХК, подвергнутого предварительной термообработке в течение 1 ч: 1 — при  $275^\circ$  в присутствии кислорода, 2 — при  $275^\circ$  в вакууме, 3 — при  $225^\circ$  в присутствии кислорода, 4 — исходный *m*-ПЭХК

что подтверждено ИК-спектроскопическими исследованиями. Проведение золь-гель-анализа исследуемых полиарилатов позволило выявить особое место *m*-карборансодержащего полиарилата *m*-ПЭХК по способности образовывать трехмерные структуры по сравнению с *o*-карборансодержащими полимерами.

На основании проведенных исследований процесса гелеобразования карборансодержащих полиарилатов были предложены условия проведения их термообработки с целью улучшения механических свойств. Было изучено изменение температуры размягчения в зависимости от нагрузки для полиарилата *m*-ПЭХК, способного сохранять прочность при разных температурах в вакууме и в присутствии  $O_2$ . Из рис. 2 видно, что наиболее эффективным является термообработка *m*-ПЭХК при  $275^\circ$  в  $O_2$ , т. е. в условиях, когда гелеобразование в этом полимере происходит в наибольшей степени.

Авторы благодарят П. М. Валецкого и В. И. Сидоренко за предоставленные образцы полимеров.

#### ЛИТЕРАТУРА

- Станко В. И., Валецкий П. М., Климова А. И., Климова Т. П. О бискарборанах, образующихся в условиях термической изомеризации *o*-карборана. — Ж. общ. химии, 1977, т. 47, вып. 2, с. 399.
- Чарлзби А. Ядерные излучения полимеров. М.: Изд-во АН СССР, 1968, 522 с.
- Журавлева И. В., Родз В. В. Термическая деструкция некоторых ароматических полиэфиров. — Высокомолек. соед. А, 1968, т. 10, № 3, с. 569.
- Charlesby A., Pinner S. H. Analysis of the behaviour of irradiated polyethylene and other polymers. — Proc. Roy. Soc. A, 1959, v. 249, № 1258, p. 367.

5. Коршак В. В., Павлова С.-С. А., Грибкова П. Н., Балыкова Т. Н., Аветисян Ю. Л., Бекасова Н. И., Комарова Л. Г., Валецкий П. М., Виноградова С. В. Термоокислительная деструкция карборансодержащих полиамидов.— Высокомолек. соед. А, 1976, т. 18, № 4, с. 835.
6. Захаркин Л. М., Кириллова В. С. Исследование расщепления о-карборанов до (3)-1,2-дикарбундекарборатов под действием аминов.— Изв. АН СССР. Серия химич., 1975, с. 2596.

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

Поступила в редакцию  
24.X.1980

## LOW-TEMPERATURE TRANSFORMATIONS OF CARBORANE-CONTAINING POLYARYLATES

*Zhuravleva I. V., Vinogradova N. K., Pavlova S.-S. A.*

### Summary

The behaviour of carborane-containing polyarylates in conditions of low-temperature degradation has been studied. The regularities of the formation of cross-linked three-dimensional structures were studied using sol-gel analysis. The participation of carborane fragments forming the molecular B—O—B bonds in cross-linking of polymer chains of carborane-containing polyarylates in vacuum and in the presence of oxygen was shown. On the basis of these studies of gelation in carborane-containing polyarylates the conditions of their thermal treatment are proposed providing the improving of their mechanical properties.