

ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ

Том (A) XXIV

1982

№ 10

УДК 541.64:539.2:537.5

ЭЛЕКТРОФИЗИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА И МОЛЕКУЛЯРНАЯ ПОДВИЖНОСТЬ КАРБОРАНСОДЕРЖАЩИХ ПОЛИГЕТЕРОАРИЛЕНОВ

*Воищев В. С., Валецкий П. М., Сидоренко В. И.,
Воищева О. В., Виноградова С. В., Коршак В. В.*

Методами электрической спектроскопии исследованы особенности молекулярных движений в линейных карборансодержащих полигетероариленах типа полиарилатов, полиамидов и полиимидов. Наряду с отнесением γ -процессов к определенным группам элементарного звена полимеров установлено, что в области сегментальных процессов полимерам с *m*-карборановыми группами в цепи присуща большая молекулярная подвижность.

Введение в элементарные звенья гетероцепных полимеров типа полиарилатов, полиамидов, полиимидов и т. п. дифенил-*o*- и *m*-карборановых групп приводит к существенному изменению их поведения в условиях термической или термоокислительной деструкции, выражающемуся, в частности, в образовании сетчатых полимеров за счет химических превращений по карборановым группам [1]. Поскольку превращения в полимерах в твердой фазе наряду с особенностями их химических свойств в значительной мере определяются молекулярной подвижностью [2], изучение особенностей последней имеет важное значение для исследования термических и термоокислительных процессов отдельных типов полимеров.

В связи с этим в настоящей работе методами релаксации дипольной поляризации и токов термостимулированной деполяризации изучены особенности молекулярной подвижности карборансодержащих гетероцепных полимеров типа полиарилатов, полиамидов, полиимидов, строение и свойства которых приведены в табл. 1. Суперпозиция релаксационных процессов в таких полигетероариленкарборанах, отличающихся лишь природой гетеросвязей или обрамлением у карборановых групп, позволяет более глубоко понимать природу этих процессов.

Методики измерения электропроводности γ_r , диэлектрической проницаемости ϵ' и тангенса угла диэлектрических потерь $\operatorname{tg} \delta$, а также температурных зависимостей токов термостимулированной деполяризации описаны ранее [3].

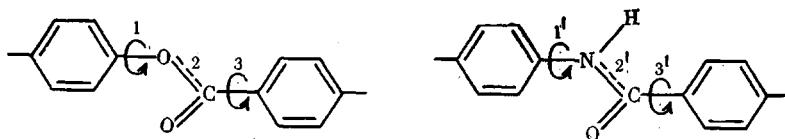
Известно [4], что полярные полимеры характеризуются наличием максимумов на температурных зависимостях $\operatorname{tg} \delta$, число которых индивидуально для полимера, и каждая область максимума $\operatorname{tg} \delta$ связана с определенным видом теплового движения. В области ниже температуры стеклования эти максимумы обусловлены движениями полярных групп, находящихся в основной или в боковой цепи макромолекул (γ - и β -процессы).

На рис. 1 показаны температурные зависимости тангенса угла диэлектрических потерь $\operatorname{tg} \delta$ и диэлектрической проницаемости ϵ' исследованных полиарилатов, полиамидов и полиимидов. Для карборансодержащих полигетероарилатов наблюдается один релаксационный максимум диэлектрических потерь (γ -процесс) в области отрицательных температур (-60 — -20°) с энергией активации дипольно-групповой релаксации 50 — 58 кДж/моль. Для карборансодержащих полиамидов γ -процесс смешен в сторону более высоких температур на 40 — 60° и имеет энергию активации ~ 60 — 70 кДж/моль. Карборансодержащие полиимиды, как и многие другие полиимиды [5, 6], характеризуются отсутствием γ -процесса.

Ярко выраженный β -процесс в области 160 , 180° , связанный с тепловым

движением более крупных кинетических единиц, наблюдается только у полиимидов, имеющих «шарнирные» элементы в диаминной и диангидридной компонентах.

Несмотря на то что изучению молекулярной подвижности в полигетероариленах уделяется большое внимание, имеется несколько точек зрения на природу дипольно-групповых процессов (γ -процессов). Так, на основании изучения релаксационных процессов методами диэлектрической и ПМР-спектроскопии в некоторых карборан-содержащих полиарилатах было высказано предположение о том, что в области низких температур в тепловом движении участвуют независимо друг от друга две группы – сложноэфирная и карборановое ядро с примыкающими к ним кинетическими единицами [7]. Авторы работы [8] связывают γ -процесс с кооперативным движением фениленовых и карбонильных групп, а в работах [9, 10] этот процесс объясняют колебаниями фениленовых ядер относительно сложноэфирной связи. Авторы работ [11, 12] объясняют γ -процесс, наблюдаемый в полиамидах, ограниченными крутильными колебаниями плоской амидной связи между фенильными ядрами, в то время как в работах [13, 14] говорится, что основным видом молекулярного движения в ароматических полиамидах являются крутильные колебания фениленовых звеньев. В связи с этим для более полного понимания механизмов молекулярной подвижности в карборансодержащих полигетероариленах рассмотрим плоские конформации элементарных звеньев, общих для полиарилатов и полиамидов соответственно



В случае свободного вращения, как это имеет место в изолированных цепях, потенциальный барьер вращения вокруг связей 2 и 2' не менее 70 кДж/моль [15] из-за их квазисопряженного характера. Следовательно, вращение вокруг амидных и сложноэфирных связей $\text{HN} \cdots \text{CO}$ и $\text{O} \cdots \text{CO}$ сильно заторможено. Вследствие *транс*-планарной структуры амидных и сложноэфирных групп вращение вокруг примыкающих к ним связей независимо и незаторможено [16]. Барьеры вращения вокруг связей $\text{C}_\text{ap}-\text{NH}$ и $\text{C}_\text{ap}-\text{CO}$ практически одинаковы по величине и не превышают 12 кДж/моль [16]. Таким образом, свободное вращение вокруг связей 1 или 3 (1' или 3') сложноэфирных или амидных групп возможно только в случае кооперативного движения этих групп совместно с фениленовыми ядрами.

Поскольку в полиарилатах (и особенно в полиамидах) существуют весьма сильные межмолекулярные взаимодействия, в реальных полимерных цепях возникает дополнительная заторможенность вращению сложноэфирных и амидных групп. Кроме того, следует отметить, что карборан-содержащие полиарилаты и полиамиды имеют весьма высокую температуру стеклования, поэтому в области температур, где наблюдается γ -процесс, конформация макроцепей должна быть фиксированной, вследствие чего вращательное движение сложноэфирной и амидной групп невозможно. Ответственными за γ -процесс в полиарилатах или полиамидах должны быть некоторые структурные элементы цепи, общие для рассматриваемых полимеров. Такими структурными элементами для них являются фениленовые группы. Можно предположить, что γ -процесс обусловлен переориентацией фениленовых групп относительно соответствующих колinearных связей. С этой точки зрения становится понятным распределение интенсивностей максимумов $\text{tg } \delta$ у исследованных полимеров. Как видно из криевых, приведенных на рис. 1, *a*, *г*, положение на температурной шкале и интенсивность максимума $\text{tg } \delta$, соответствующего γ -процессу, зависит от химического строения элементарного звена полиарилата. Интенсивность максимума для ПАР-1 несколько меньше, чем для ПАР-2, а для ПАР-3 она вдвое выше, чем для ПАР-1. Форма максимумов для ПАР-1 и ПАР-3 имеет более симметричный вид, чем для ПАР-2 и ПАР-4, имеющих более пологий правый склон. Как будет показано ниже, это обусловлено тем, что в низкотемпературный релаксационный процесс для ПАР-2 определенный вклад вносит *o*-карборановое ядро, заторможенность которого ослаблена примыкающими метиленовыми группами. Анализируя температурные зависимости токов термостимулированной деполяризации (рис. 2, *a*) для ПАР-1, ПАР-2 и ПАР-3, видим, что интенсивности максимумов токов ТСД

в области $-120 - -110^\circ$ находятся приблизительно в таком же соотношении ($i_1 < i_2 < i_3$), как и максимумы γ -процессов, полученные из диэлектрических измерений ($\text{tg } \delta_1 < \text{tg } \delta_2 < \text{tg } \delta_3$). Это позволяет связать максимум при $-120 - -110^\circ$ на температурных зависимостях токов термостимулированной деполяризации с размораживанием подвижности фениленовых групп. Симбатное возрастание максимумов тока и тангенса угла диэлектрических потерь (в ~ 2 раза для ПАР-3 по сравнению с ПАР-1) свидетельствует о том, что основной вклад в γ -процесс вносят фениленовые группы, имеющие соседние атомы различной природы, поскольку число таких фениленовых групп в элементарном звене ПАР-3 вдвое больше, чем в ПАР-1. Для ПАР-1 два фенильных кольца в элементарном звене находятся в симметричном окружении атомов кислорода. Полностью ароматическим полиарамилатам, имеющим большие значения электрических моментов (μ равно соответственно 4,53, 4,93 и 6,99 D для ПАР-1, ПАР-2 и ПАР-3 [17]), соответствуют и большие значения токов термостимулированной деполяризации и $\text{tg } \delta$ в максимумах. Этот факт не является тривиальным, а указывает на корреляцию между полярностью элементарного звена полимера как целого и диэлектрической активностью фениленовых групп, входящих в эти звенья как составляющие.

Для ПАР-2 и ПАР-4 наблюдается также максимум тока термостимулированной деполяризации в области -60 — -50° . В этой же области тем-

Строение и некоторые свойства полигетероариленкарборанов*

* По данным рентгеноструктурного анализа, все полимеры аморфные.

По данным рентгеноструктурного анализа, все полимеры аморфные.
 ** Определены для полимеров ПАР-1, ПАР-2, ПАР-3, ПАР-4, ПИ-1, ПИ-2 в ТГФ, для ПА-1 и ПА-2 — в N-метилпирролидоне (M_w определены методом светорассеяния).

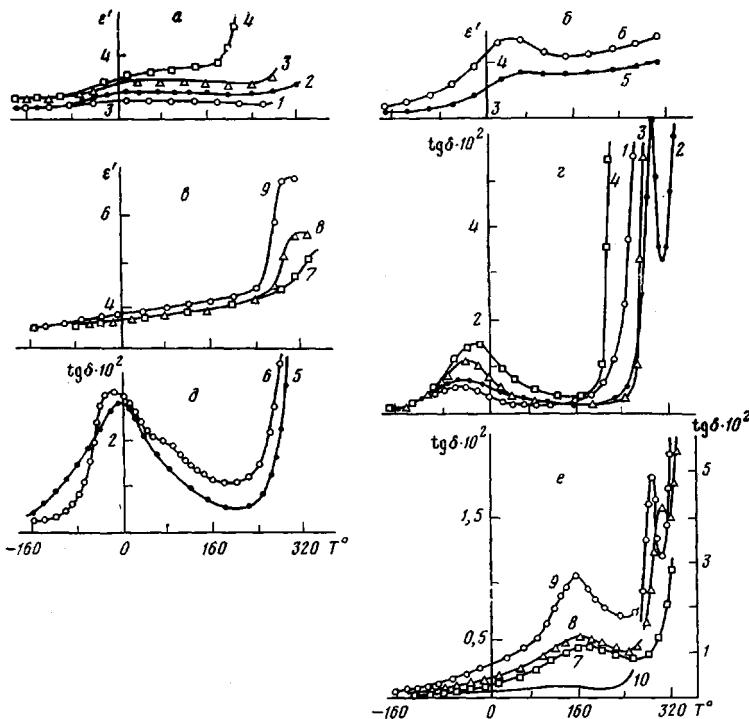


Рис. 1. Температурные зависимости диэлектрической проницаемости (*a–e*) и тангенса угла диэлектрических потерь (*c–e*) карборансодержащих полиарилатов (*a, c*), полиамидов (*b, d*) и полиимидов (*e*) на частоте 1 кГц (здесь и на рис. 2, 3 номера кривых соответствуют номерам полимеров в табл. 2); 3 – полиимид ДФО, 10 – Н-пленка

ператур для ПАР-1 и ПАР-3, содержащих *o*-карборановые ядра, присоединенные непосредственно к фенильным кольцам, максимум проявляется очень слабо в виде изгиба на правом склоне кривой. π -сопряжение карборанового ядра с фенильными кольцами практически отсутствует [18]. Это позволяет считать возможным его движение относительно связи $C_{\text{карб}}-C_{\text{ар}}$. Ранее [17] на основании изучения дипольных моментов модельных соединений было показано, что степень заторможенности движения *o*-карборанового ядра, заключенного между фенильными группами, значительно выше, чем у *m*-карборанового ядра. Таким образом, наблюдаемый в области -50° максимум для ПАР-2 (рис. 2, *a*) можно связать с размораживанием подвижности *m*-карборанового ядра, по-видимому, совместно с прилегающими к нему кинетическими единицами. Введение мостиковых метиленовых групп между *o*-карбораном и фенильными ядрами ослабляет их взаимодействие: фенилбензоатные группы можно рассматривать как изолированные, а движение *o*-карборанового ядра практически свободным. Поэтому максимум в области -60° для ПАР-4 можно связать с локальным движением мелких кинетических единиц, включающих в себя *o*-карборановые ядра.

Таким образом, более высокие значения максимумов $\text{tg } \delta$ и асимметрия их правых склонов для ПАР-2 по сравнению с ПАР-1 и для ПАР-4 по сравнению с ПАР-3 обусловлены наложением двух релаксационных процессов: первый связан с подвижностью фениленовых групп, второй – с подвижностью соответствующих карборансодержащих фрагментов.

На основании вышеизложенного наиболее интенсивный максимум на температурных зависимостях токов термостимулированной деполяризации в области -90 – -80° для ПА-1 и ПА-2 (рис. 2, *b*) и максимум на температурной зависимости $\text{tg } \delta$ можно связать с размораживанием подвижности фениленовых групп. Смещение температуры максимумов тока и $\text{tg } \delta$ в сторону более высоких температур для ПА-1 и ПА-2 по сравнению с соответствующими карборансодержащими ПАР-1 и ПАР-2 (т. е. при

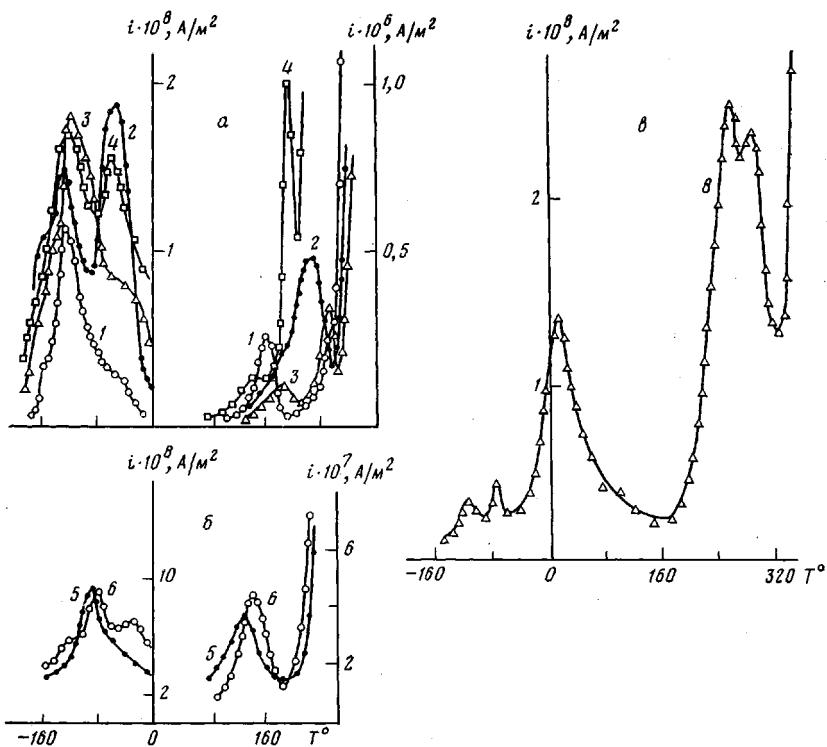


Рис. 2. Температурные зависимости токов термостимулированной деполяризации карборансодержащих полиарилатов (а), полиамидов (б) и полиимидов (в)

замене сложноэфирных групп на амидные) указывает на существенное увеличение заторможенности движения фениленовых групп. Максимум в области -35° для ПА-2, по-видимому, связан с подвижностью *m*-карборанового ядра, возможно, совместно с прилегающими к нему фрагментами. Отсутствие аналогичного максимума для ПА-1 свидетельствует о более сильной заторможенности теплового движения кинетических единиц, включающих в себя *o*-карборановое ядро. Исходя из этого, асимметрия максимума $\text{tg } \delta$, соответствующего γ -процессу для ПА-2, вероятнее всего, обусловлена суперпозицией двух релаксационных процессов подобно тому, как это имеет место для ПАР-2 и ПАР-4. Только для полиамидов оба эти процессы смещены в сторону более высоких температур.

Для полиимидов наблюдаются в области -115 и -74° (рис. 2, в) незначительные по интенсивности максимумы по сравнению с теми, которые наблюдались для полиамидов или полиарилатов. Возможно, эти максимумы связаны с подвижностью небольшого количества полярных групп полиимидокислоты, оставшейся в результате неполной циклодегидратации. Хотя можно также предположить, что максимум при -74° обусловлен сильно ограниченным по амплитуде движением *m*-карборанового ядра, вследствие чего этот вид молекулярного движения отчетливо не проявляется на температурной зависимости $\text{tg } \delta$.

Отсутствие релаксационных максимумов на температурных зависимостях $\text{tg } \delta$ в области отрицательных температур (рис. 1, в, е) свидетельствует о том, что полиимиды различного химического строения характеризуются отсутствием γ -процесса, поскольку фениленовые группы сопряжены с соответствующими гетероциклами, а движение карборановых ядер в полиимидах, по-видимому, настолько затруднено как стерически, так и за счет донорно-акцепторного взаимодействия, что диэлектрическим методом не обнаруживается. Из всех изученных карборансодержащих полигетероариленов только в полиимидах наблюдается так называемый β -процесс в области 160 – 180° (рис. 1, в, е). Для сравнения на этом же рисунке

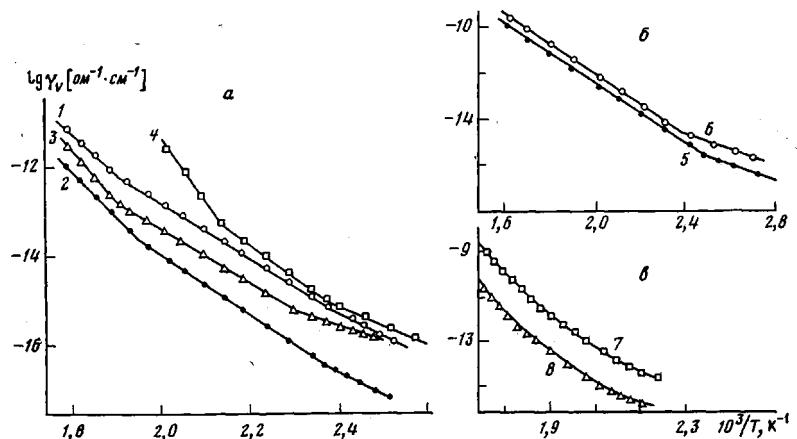
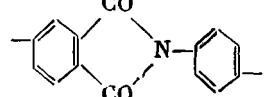


Рис. 3. Температурные зависимости электропроводности карборансодержащих полиарилатов (а), полиамидов (б) и полиимидов (в)

представлены температурные зависимости $\lg \gamma_v$ для полиимida на основе диангидрида пиромеллитовой кислоты и 4,4'-диаминодифенилоксида (ДФО) и Н-пленки [19]. Этот релаксационный процесс для о- и м-карборансодержащих полиимидов ПИ-1 и ПИ-2 может быть связан с крутильными колебаниями гетероциклических фрагментов



относительно связей $\text{C}_{\text{ap}} - \text{карборан} - \text{C}_{\text{ap}}$ и $\text{C}_{\text{ap}} - \text{O} - \text{C}_{\text{ap}}$, а для ДФО — относительно связей $\text{C}_{\text{ap}} - \text{O} - \text{C}_{\text{ap}}$, что не противоречит также результатам работы [17]. Уменьшение интенсивности релаксационного максимума $\lg \gamma_v$ в ряду ДФО, ПИ-2, ПИ-1, смещение его в сторону более высоких температур ($160, 165, 180^\circ$), сопровождающееся симбатным возрастанием энергии активации релаксации ($134, 155, 180$ кДж/моль соответственно), очевидно, обусловлено как эффектом межмолекулярных торможений, приводящих к ограничению амплитуды крутильных колебаний кинетических единиц, так и увеличением внутримолекулярных барьеров торможения. Учитывая это, можно сказать, что максимум тока термостимулированной деполяризации при 10° для ПИ-2 (рис. 2, в) связан с движением указанных выше гетероциклических фрагментов. Подтверждением этому может служить тот факт, что экстраполяция зависимости логарифма частоты максимума диэлектрических потерь (на частоте 1 кГц при 180°) от обратной абсолютной температуры, при которой зависимость $\lg \gamma_v$ проходит через максимум, на частоту 1 Гц дает значение температуры, совпадающей в пределах ошибки измерения с температурой максимума на зависимости тока термостимулированной деполяризации.

Резкое возрастание $\lg \gamma_v$ в области высоких температур (рис. 2) связано с двумя процессами: с увеличением сквозной электропроводности образцов полимеров и с развитием кооперативного движения сегментов. В ряду полиарилатов дипольно-сегментальный процесс (α -процесс) наблюдается (рис. 2, а) только для ПАР-2, имеющего большую гибкость макропепей по сравнению с ПАР-1 и ПАР-3 и самую низкую величину электропроводности во всем исследуемом интервале температур (рис. 3, а). Кажущаяся энергия активации этого процесса ~ 550 кДж/моль.

Известно, что метод термостимулированной деполяризации является более чувствительным индикатором температурных переходов в полимерах, чем метод релаксации дипольной поляризации [20]. Действительно, на температурных зависимостях токов термостимулированной деполяризации в области $195-252^\circ$ наблюдаются релаксационные максимумы при температурах T_2^* (табл. 2), соответствующие α -процессу. Значения кажущихся энергий активации E_2^* представлены в табл. 2. Как и следовало

ожидать, самую низкую температуру α -процесса T_1^* имеет ПАР-4, содержащий в основной цепи две метиленовые группы и вследствие этого имеющий самую высокую гибкость макроцепей.

Высокотемпературный релаксационный процесс в области 300° для ДФО и ПИ-2 (рис. 3, в) связан с возбуждением сегментальной вращательной подвижности скелета макромолекул. Существование вращательной подвижности в полиимидах доказывается смещением температуры α -процесса при введении в полиимидную цепь внутренних «шарниров» с заведомо различными барьерами вращения [21]. В ряду ДФО, ПИ-2, ПИ-1 жесткость цепи возрастает, что приводит к смещению дипольно-сегментального процесса в сторону более высоких температур. Кажущаяся энергия активации составляет ~ 360 – 420 кДж/моль. Максимум дипольно-сегментального процесса для ПИ-1 не проявляется, так как он, очевидно, расположен в более высокотемпературной области. Методом термостимулированной деполяризации обнаружено, что при переходе ПИ-2 из стеклообразного состояния в высокоэластическое наблюдаются два температурных перехода. Мультиплетность температурного перехода в ПИ-2 может быть обусловлена тем, что в аморфном полимере возможны разные уровни надмолекулярной организации [22, 23]. Переход в области 256° можно связать с «размораживанием» микроброуновского сегментального движения в более рыхлых и менее упорядоченных областях полиимida, второй температурный переход в области 287° — с «размораживанием» сегментального движения в более упорядоченных или более плотно упакованных областях полиимida. В карборансодержащих полиамидах α -процесс электрическими методами не обнаружен вплоть до 350°.

Следует отметить еще один температурный переход (из одного подсостояния в другое в стеклообразном состоянии), обнаруженный в полиарилатах и в полиамидах в области 130–185° методами температурных зависимостей токов термостимулированной деполяризации и электропроводности и не обнаруживаемый методом релаксации дипольной поляризации. На температурных зависимостях тока для полиарилатов наблюдаются максимумы при температурах T_1^* в области 150–185°, а для полиамидов — в области 130–146° (табл. 2). Следует отметить, что для ПАР-2 и ПАР-4 этот максимум проявляется в виде уступа на низкотемпературном склоне максимума α -процесса. Эти максимумы хорошо разделяются как методом фракционной поляризации, так и грахоаналитическим методом. Некоторые релаксационные параметры, рассчитанные по экспериментальным кривым, представлены в табл. 2.

Известно [20], что гетерозаряд может быть обусловлен как ориентационной поляризацией, так и электропроводностью полимеров, поэтому для понимания механизма происхождения максимумов тока термостимулированной деполяризации сравним энергию активации релаксации E_1^* и температуру максимума T_1^* (табл. 2) с энергией активации электропроводности E_1 и температурой перегиба T_1 , определенных из зависимостей $\lg \gamma_v \sim 1/T$ (рис. 3, а, б). Корреляция величины T_1 со значением T_1^* свидетельствует о том, что изменение характера электропроводности и механизм

Таблица 2
Электрофизические свойства полигетероариленкарборанов

Полимер, №	Обозначение полимера	Электропроводность				Термостимулированная деполяризация			
		$E_1 \cdot 10^{19}$, Дж	$E_2 \cdot 10^{19}$, Дж	T_1 , °C	T_2 , °C	$E_1^* \cdot 10^{19}$, Дж	$E_2^* \cdot 10^{19}$, Дж	T_1^* , °C	T_2^* , °C
1	ПАР-1	1,76	2,06	145	242	1,63	—	162	—
2	ПАР-2	1,38	2,14	147	235	1,28	2,24	160	228
3	ПАР-3	1,15	2,03	158	245	0,99	2,96	185	252
4	ПАР-4	1,41	2,24	143	190	1,06	2,75	150	195
5	ПА-1	1,06	2,16	125	—	0,96	—	130	—
6	ПА-2	1,17	2,19	145	—	1,12	—	146	—
7	ПИ-1	1,17	2,29	179	270	—	—	—	—
8	ПИ-2	1,17	2,40	198	295	—	1,14	—	256

возникновения максимумов тока термостимулированной деполяризации при указанных температурах имеют единую природу. Совпадение в пределах ошибки эксперимента величин E_1 и E_1' позволяет связать максимум при температуре T_1 в соответствии с представлениями, развивающимися в работах [15, 16], с подвижностью примесных ионов, которые смешаются при поляризации. Можно предположить, что при поляризации ионы попадают в ловушки, представляющие собой структурные элементы макроцепей [20], а условия термического выхода их из ловушек определяются не только повышением тепловой энергии ионов, но и переходом полимеров в стеклообразном состоянии при температуре T_1 из одного подсостояния в другое. В работе [9] показано, что для ряда ароматических полимеров эти переходы наблюдаются в области 100–200°.

Таким образом, обобщая вышеизложенное, можно считать экспериментально установленным фактом увеличение жесткости цепи ароматических полимеров (полиарилатов, полиамидов, полиимидов) при замене *m*-карборанового ядра, на *o*-карборановое. Это находит свое отражение в увеличении температуры α -процессов, влияет на характер дипольно-групповой подвижности. γ -Процесс в полигетероариленах обусловлен переориентацией фениленовых групп, степень заторможенности и диэлектрическая активность которых определяются природой соседних атомов.

Литература

- Сидоренко В. И., Васюкова Н. И., Кузнецов А. И., Некрасов А. С., Валецкий П. М., Виноградова С. В., Коршак В. В. Высокомолек. соед. Б, 1980, т. 22, № 12, с. 884.
- Эмануэль Н. М. Успехи химии, 1979, т. 48, вып. 12, с. 2113.
- Воищев В. С., Михантьев Б. И., Сажин Б. И., Маленина Н. Д., Котов Б. В., Гордина Т. А. Высокомолек. соед. Б, 1973, т. 15, № 5, с. 361.
- Сажин Б. И., Лобанов А. М., Романовская О. С., Эйдельштадт М. П., Катков С. Н. Электрические свойства полимеров. Л.: Химия, 1977, с. 49.
- Воищев В. С., Сажин Б. И., Михантьев Б. И., Колнилов О. В., Якубович В. С., Котов Б. В. Высокомолек. соед. Б, 1973, т. 15, № 10, с. 775.
- Воищев В. С., Колнилов О. В., Гордина Т. А., Котов Б. В., Сажин Б. И., Михантьев Б. И., Праведников А. Н. Высокомолек. соед. Б, 1974, т. 16, № 4, с. 295.
- Иванов П. И. Пласт. массы, 1977, № 10, с. 25.
- Massa D. J., Rusanowsky P. P. Amer. Chem. Soc. Polymer Preprints, 1976, v. 17, № 2, p. 184.
- Нурмухаметов Ф. Н., Аскадский А. А., Слонимский Г. Л., Коршак В. В., Салазкин С. Н., Выгодский Я. С., Виноградова С. В. Высокомолек. соед. А, 1976, т. 18, № 4, с. 812.
- Rigby S. J., Dew-Hughes D. Polymer, 1974, v. 15, № 10, p. 639.
- Котухова А. М., Кандыбко А. М., Долматов С. А. Пласт. массы, 1978, № 10, с. 41.
- Домкин В. С., Кузнецова Г. А., Никифоров Н. И., Шишенкова Т. Е., Фоменко Л. Н. Высокомолек. соед. А, 1975, т. 17, № 6, с. 1341.
- Митченко Ю. И., Краснов Е. П., Долгов А. В. Высокомолек. соед. Б, 1972, т. 14, № 5, с. 367.
- Митченко Ю. И., Долгов А. В., Краснов Е. П. Высокомолек. соед. А, 1975, т. 17, № 9, с. 2091.
- Frosini V., Levita G., Landis J., Woodward A. E. J. Polymer Sci. Polymer Phys. Ed., 1977, v. 15, № 2, p. 239.
- Степаньян А. Е., Краснов Е. П., Лукашева Н. В., Толкачев Ю. А. Высокомолек. соед. А, 1977, т. 19, № 3, с. 628.
- Воищева О. В., Бурцева Т. А., Петров Г. А., Сидоренко В. И., Валецкий П. М., Воищев В. С. Ж. структ. химии, 1979, т. 20, № 1, с. 71.
- Лейтес Л. А., Виноградова Л. Е., Калинин В. Н., Захаркин Л. И. Изв. АН СССР, Сер. хим. 1970, № 11, с. 2596.
- Воищев В. С., Михантьев Б. И., Сажин Б. И., Шуваев В. П., Якубович В. С. Пласт. массы, 1972, № 8, с. 39.
- Лущекин Г. А. Полимерные электреты. М.: Химия, 1976, с. 27.
- Зубков В. А., Бирштейн Н. В. Высокомолек. соед. А, 1975, т. 17, № 9, с. 1955.
- Yeh G. S. Y. J. Macromolec. Sci. B, v. 6, № 3, p. 465.
- Аржаков С. А., Бакеев Н. Ф., Кабанов В. А. Высокомолек. соед. А, 1973, т. 15, № 5, с. 1154.

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

Поступила в редакцию
25.VI.1981

**ELECTROPHYSICAL PROPERTIES AND MOLECULAR MOBILITY
OF CARBORANE-CONTAINING POLYHETEROARYLENES**

*Voishchev V. S., Valetskii P. M., Sidorenko V. I.,
Voishcheva O. V., Vinogradova S. V., Korshak V. V.*

S u m m a r y

The features of molecular motions in linear carborane-containing polyheteroarylenes of polyarylate, polyamide and polyimide type have been studied by electrical spectroscopy methods. Besides the reference of γ -processes to definite groups of elementary unit of polymers the higher molecular mobility of polymers with *m*-carborane groups in the chain was found in the region of segmental processes.