

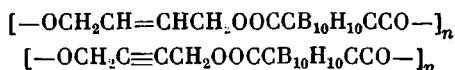
УДК 541.64:547.244

**МЕТОДЫ СТРУКТУРИРОВАНИЯ НЕНАСЫЩЕННЫХ
КАРБОРАНСОДЕРЖАЩИХ ПОЛИЭФИРОВ И ИССЛЕДОВАНИЕ
СВОЙСТВ ИХ СОПОЛИМЕРОВ**

*Коршак В. В., Бекасова Н. И., Соломатина А. И.,
Вагина Ж. П., Климентова Н. В., Супрун А. П.*

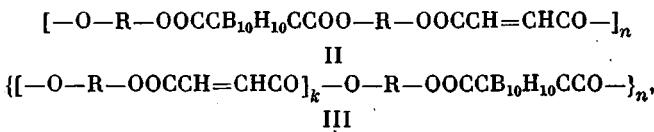
Рассмотрено влияние структуры ненасыщенных карборансодержащих полиэфиров на способность вступать в сополимеризацию с винильными соединениями в растворе в присутствии радикальных и ионных катализаторов, в эмульсии в присутствии катализаторов радикального типа и в блоке с помощью термохимического метода, под действием γ -облучения или высокого давления. Исследованы некоторые свойства образующихся сopolимеров. Найдено, что сopolимеры на основе карборансодержащих ненасыщенных полиэфиров характеризуются более высокой устойчивостью к термоокислению и более высокими адгезионными показателями по сравнению с аналогичными сopolимерами, в которых карборановые группировки отсутствуют.

Ранее были получены ненасыщенные полиэфиры следующих структур с карборановыми фрагментами в кислотной компоненте [1]: однородные



I

и смешанные полиэфирокарбораны, отличающиеся друг от друга методом получения



где $\text{R}=-(\text{CH}_2)_2-, -(\text{CH}_2)_4-, -(\text{CH}_2)_6-, -(C_2\text{H}_4)_2\text{O}-$, $k=3-36$.

Количество непредельных звеньев в элементарном звене этих полиэфиров, приходящееся на одно карборановое ядро, изменялось от 1 до 36, что соответствовало содержанию в них бора от 37,9 до 1,1%.

Важнейшим свойством ненасыщенных полиэфиров, открывавшим путь к их практическому применению, является способность к сополимеризации с различными виниловыми мономерами.

В соответствии с изложенным выше представляло несомненный интерес исследовать это свойство и у ненасыщенных карборансодержащих полиэфиров. Способность последних сополимеризоваться с ненасыщенными соединениями была исследована в растворе в присутствии радикальных и ионных катализаторов, в эмульсии в присутствии катализаторов радикального типа, в блоке с помощью термохимического метода, а также под действием γ -облучения (радиационно-химический метод) и высокого давления.

В качестве виниловых сомономеров использовали стирол, акрилонитрил и 1,1,2-трихлорбутадиен-1,3.

О полноте сополимеризации судили по количеству гель-фракции, получающейся после экстракции отверждённого полиэфирокарборана ацетоном в аппарате Сокслетта.

Так как метод отверждения путем радикальной или ионной сополи-

Таблица 1

Изменение количества гель-фракции, образующейся при сополимеризации ненасыщенных полизифиро-*m*- и *n*-карборанов со стиролом

Полимер, №	Структура полизифира	Формула звена полизифира	Соотношение ненасыщенных и карбоновых фрагментов	Содержание бора (найдено), %		Содержание гель-фракции, %
				в исходном полизифире	в гель-фракции	
1	I	$[-OCH_2CH=CHCH_2OOCB_{10}H_{10}CCO-]_n$	1 : 1	37,90	Не определяли	0
2	I	$[-OCH_2C\equiv CCH_2OOCB_{10}H_{10}CCO-]_n$	1 : 1	35,26	То же	0
3	II	$[-O(CH_2)_6OOCB_{10}H_{10}CCOO(CH_2)_6OOCCH=CHCO-]_n$	1 : 1	21,10	» »	0
4	III	$\{[-O(CH_2)_6OOCCH=CHCO-]_kO(CH_2)_6OOCB_{10}H_{10}CCO- \}_n$	3 : 1	9,75	2,60	78,5
5	III	$\{[-O(CH_2)_6OOCCH=CHCO]_kO(CH_2)_6OOCB_{10}H_{10}CCO- \}_n$	5 : 1	11,51	3,80	76,5
6	III	$\{[-O(C_2H_4)_2OOCCH=CHCO]_kO(C_2H_4)_2OOCB_{10}H_{10}CCO- \}_n$	10 : 1	3,82	Не определяли	78,5
7	I	$[-OCH_2CH=CHCH_2OOCB_{10}H_{10}CCO-]_n$	1 : 1	37,42	То же	60,0
8	I	$[-OCH_2C\equiv CCH_2OOCB_{10}H_{10}CCO-]_n$	1 : 1	36,63	15,60	58,0
9	III	$[-O(CH_2)_6OOCB_{10}H_{10}CCOO(CH_2)_6OOCCH=CHCO-]_n$	1 : 1	23,56	12,08	60,0
10	III	$\{[-O(CH_2)_6OOCCH=CHCO]_kO(CH_2)_6OOCB_{10}H_{10}CCO- \}_n$	3 : 1	13,71	3,81	84,6
11	III	$\{[-O(CH_2)_6OOCCH=CHCO]_kO(CH_2)_6OOCB_{10}H_{10}CCO- \}_n$	17 : 1	3,35	Не определяли	87,0
12	III	$\{[-O(C_2H_4)_2OOCCH=CHCO]_kO(C_2H_4)_2OOCB_{10}H_{10}CCO- \}_n$	26 : 1	1,24	То же	78,5

меризации является наиболее изученным и в экспериментальном отношении наиболее простым, исследования по сополимеризации ненасыщенных полиэфирокарборанов с виниловыми соединениями были начаты с этого метода.

При термохимическом методе отверждения, в котором в качестве сомономера использовали стирол, сополимеризацию исходных соединений (весовое соотношение 1:1) проводили в присутствии перекиси бензоила (2% от веса исходной смеси) при 80–100° по методике [2].

Полученные результаты показали (табл. 1), что в условиях термохимического отверждения полиэфиры-*m*-карбораны структуры III (табл. 1, полиэфиры 4–6), в которых соотношение ненасыщенных и карборановых фрагментов в элементарном звене полиэфира больше единицы, взаимодействуют со стиролом, а полиэфиры-*m*-карбораны структуры I, II (полиэфиры 1–3) с равномольным соотношением ненасыщенных и *m*-карборановых группировок в элементарном звене не сополимеризуются со стиролом.

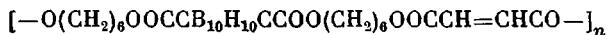
На основании этих данных можно сделать вывод, что введение в ненасыщенную полиэфирную цепь электроноакцепторного *m*-карборанового ядра приводит, по-видимому, к понижению реакционной способности ненасыщенных связей.

В отличие от *m*-карборансодержащих полиэфиров все полиэфиры *n*-карборандикарбоновой кислоты сополимеризуются со стиролом, что, по-видимому, можно объяснить более слабыми электроноакцепторными свойствами *n*-карборанового ядра, которые практически не отражаются на реакционной способности ненасыщенных связей (табл. 1, полиэфиры 7–12).

Нам также не удалось отвердить стиролом и 1,1,2-трихлорбутадиеном-1,3 полиэфирам-*m*-карбораны структуры I



и структуры II



в растворе в бензole или в хлористом метилене в присутствии эфирата трехфтористого бора, перекиси бензоила, перекиси *трет*-бутила и дициклогексилпероксидикарбоната. При сополимеризации ненасыщенного полиэфира-*m*-карборана структуры II



в эмульсии в присутствии перекиси бензоила, перекиси *трет*-бутила и дициклогексилпероксидикарбоната выход гель-фракции составил всего лишь 7%.

Известно, что высокие давления, исчисляемые тысячами атмосфер, вызывают ускорение реакции полимеризации [3]. Кроме того, встречаются и такие процессы полимеризации, осуществление которых возможно только при высоких давлениях [4].

Известно также, что ненасыщенные полиэфиры способны вступать в сополимеризацию под действием γ -облучения, что было впервые показано в работе [5] и в настоящее время широко применяется на практике [2, 5–7].

Эти методы сополимеризации целесообразно было применить прежде всего к полиэфирам структуры I и II, которые не сополимеризуются с виниловыми мономерами вышеперечисленными методами, а именно к полиэфирам с большим содержанием бора.

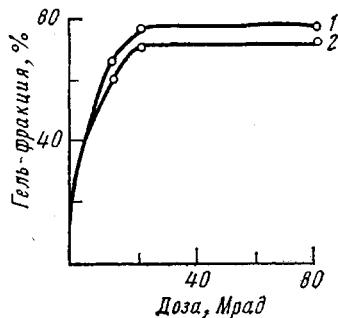
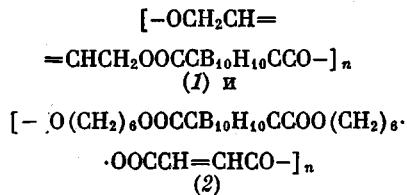
Сополимеризацию ненасыщенных *m*-карборансодержащих полиэфиров со стиролом и акрилонитрилом под действием высокого давления исследовали на примере полиэфира-*m*-карборанов структуры I при 80, 120 и 160° в присутствии инициаторов или без них. При сополимеризации со стиролом было использовано приблизительно то же весовое соотношение исходных соединений, что и при термохимическом отверждении;

Таблица 2

Влияние условий проведения сополимеризации ненасыщенных *m*-карборанов содержащих полиэфиров со стиролом и акрилонитрилом под давлением 1000 МПа на выход гель-фракции (Время сополимеризации 6 ч.)

Опыт, №	Формула звена полизэфира	Мономер	Весовое соотношение полизэфир : мономер	Инициатор (количество, вес. %)	Содержание бора в со-полимере, %	Выход гель-фракции, %	Температура отверждения, °C
1	$[-OCH_2CH=CHCH_2OOCCB_{10}H_{10}CCO-]_n$	Стирол	1 : 1,33	Перекись бензоила (1,0)	12,28	54,0	80
2		Стирол	1 : 1,6	Без инициатора	8,22	48,5	120
3		Акрилонитрил	4,5 : 1	Перекись <i>трет</i> -бутила (0,5)	27,33	35,0	160
4		Акрилонитрил	4,0 : 1	Без инициатора	24,45	52,0	160
5	$[-OCH_2C\equiv CCH_2OOCCB_{10}H_{10}CCO-]_n$	Стирол	1 : 1,5	Перекись бензоила	—	0	80–100
6		Стирол	1 : 1,5	Дициклогексилиперокси-карбонат	—	0	50
7	Полимеры структуры I						
8	$\{[-O(CH_2)_2OOCCH=CHCO]_k-O(CH_2)_2OOCCB_{10}H_{10}CCO\}_n$	Стирол	1 : 1	Перекись бензоила	14,56	75,0	80
9		Стирол	1 : 1	Перекись <i>трет</i> -бутила (1)	9,19	90,0	120
10		Стирол	1 : 2	Перекись <i>трет</i> -бутила (1)	16,40	85,0	120
		Стирол	1 : 1,5	Без инициатора	9,96	76,0	160
11	Полимеры структуры II						
12	$[-O(CH_2)_2OOCCH=CHCO]_k-O(CH_2)_2OOCCB_{10}H_{10}CCO-CH_2-CH_2-O(CH_2)_2OOCCB_{10}H_{10}CCO-]_n$	Стирол	1 : 1	Перекись бензоила	14,56	75,0	80
13		Стирол	1 : 1	Перекись <i>трет</i> -бутила (1)	9,19	90,0	120
14		Стирол	1 : 2	Перекись <i>трет</i> -бутила (1)	16,40	85,0	120
15		Стирол	1 : 1,5	Без инициатора	9,96	76,0	160

Зависимость количества гель-фракции от дозы облучения для полиэфиров строения



в случае акрилонитрила было взято такое соотношение исходных веществ, которое обеспечивало гомогенность системы.

Полученные результаты приведены в табл. 2.

Как свидетельствуют данные табл. 2, полиэфиро-*m*-карбораны с тройными связями в основной цепи полиэфира не вступают в сополимеризацию со стиролом (опыты 5 и 6) под действием давления в 1000 МПа.

Ненасыщенные *m*-карборансодержащие полиэфиры с двойными связями в основной цепи полиэфира в указанных условиях сополимеризуются со стиролом и акрилонитрилом как в присутствии инициатора, так и без него с выходом гель-фракции 35–54%. Следует отметить, что сополимеризация протекает легче со стиролом, чем с акрилонитрилом.

При применении высокого давления для сополимеризации ненасыщенных полиэфиро-*m*-карборанов (опыты 7–10), которые способны отверждаться термохимическим методом, оказалось, что в этом случае сополимеризация протекает как в присутствии инициатора, так и без него. При этом выход гель-фракции практически тот же, что и в условиях термохимического отверждения.

При радиационном отверждении полиэфиры структуры I и II в смеси со стиролом (весовое соотношение 1:1) в вакуумированных запаянных ампулах подвергали γ -облучению на изотопной установке Co^{60} (доза облучения 10, 20 и 80 Мрад; температура облучения 20 и 80°). Было установлено, что исследованные ненасыщенные *m*-карборансодержащие полиэфиры вступают в сополимеризацию со стиролом под воздействием γ -облучения, при этом оптимальной дозой облучения, соответствующей максимальному выходу гель-фракции 70–78%, является доза в 20 Мрад (рисунок), как и в случае радиационного отверждения олигоэфиромалеинатов [7]. Содержание бора в образующихся сополимерах составляет 12–16%. Изменение температуры облучения не отражается на выходе гель-фракции.

Сравнительные исследования термической устойчивости сополимеров ненасыщенных полиэфирокарборанов со стиролом и акрилонитрилом свидетельствуют о том, что первые сополимеры характеризуются более высокой термостойкостью, чем вторые (температура 5%-ной потери веса на воздухе составляет соответственно 300–400° и 250–280°), поэтому сополимеры ненасыщенных полиэфирокарборанов со стиролом были изучены более детально. Результаты исследования показали, что изменение содержания бора в сополимерах в интервале 3–16% не оказывает существенного влияния на их термостойкость, которая в большинстве случаев превышает аналогичную характеристику для исходных полиэфирокарборанов [1].

Согласно лит. данным [8–10], термодеструкция сополимеров полиэфиромалеинатов со стиролом начинается при более низких температурах, чем термодеструкция самих полиэфиромалеинатов, что авторы указанных сообщений объясняют разрывом в первую очередь C–C-связи между основной полиэфирной цепью и спивающим агентом. Более высокую термическую устойчивость отвержденных ненасыщенных полиэфирокарборанов по сравнению с неотверженными, по-видимому, можно объяснить способностью карборановых группировок стабилизировать гомолитический распад полимеров [11].

Исследование химической стойкости стирольных сополимеров нена-

сыщенных полизифирокарборанов, которую оценивали по потере веса исследуемых образцов после выдержки последних в течение 3 сут. в 30%-ных H_2SO_4 и HNO_3 , показало, что в указанных условиях эти сополимеры деструктируются (убыль в весе лежит в пределах 0,2–8%). Лучшую химическую стойкость имеют ненасыщенные полизифирокарбораны, отверженные радиационным методом.

На примере стирольных сополизифиро-*m*-карборанов структуры III, полученных под давлением, были оценены их теплостойкость, ударная вязкость, ударопрочность и плотность. Установлено, что с увеличением

Таблица 3

Физико-механические характеристики стирольных сополимеров ненасыщенного полизифиро-*m*-карборана $\{-[O(CH_2)_2OOCCH=CHCO]_kO(CH_2)_2OOCB_{10}H_{10}CO\}_n$

Содержание полизифира в сополимере, %	Теплостойкость, °C	Ударная вязкость, кг/см ²	Твердость по Бринелю, МПа	Плотность при 20°, г/см ³	Модуль упругости $E \cdot 10^{-3}$, МПа
28	140	1,7	1,3	1,18	1,57
13	140	1,3	1,7	1,13	1,00

Таблица 4

Прочность kleевых соединений алюминиевых пластин

(Весовое соотношение ненасыщенный полизифир : стирол = 1,0 : 1,0; температура склеивания 80°, время выдержки 6 ч.)

Полизифир, №	Исходный полизифир	Молекулярная масса по концевым группам	Содержание бора в исходном полизифире, %	$\sigma_{\text{сдв}}$ при 25°, МПа
1	$[-OCCH=CHCO-O(CH_2)_k-]^n$	4600	—	4,5
2	$\{[-OCCH=CHCOO(CH_2)_kO]^n - O(CH_2)_k OOCB_{10}H_{10}COO-\}_n$	4000	12,03	8,8
3	$\{[-(OCCH=CHCOO(CH_2)_kO)]_k - O(CH_2)_k OOCB_{10}H_{10}COO-\}_n$	6030	11,67	6,0
4	$\{[-(OCCH=CHCOO(CH_2)_kO)]_k O(CH_2)_k OOCB_{10}H_{10}COO-\}_n$	3800	8,9	7,9
5	$\{[-OCCH=CHCOO(CH_2)_kO]^n - O(CH_2)_k OOCB_{10}H_{10}COO-\}_n$	8000	3,6	9,2
6	$\{[-O(C_2H_4O)_2-OCCH=CHCO]\}_n$	4000	—	4,0
7	$\{[-O(C_2H_4O)_2-OCCH=CHCO]\}_k O(C_2H_4O)_2-OCCB_{10}H_{10}COO-\}_n$	2470	4,4	6,5
8		6000	1,24	6,8
9	$\{[-O(C_2H_4O)_2-OCCH=CHCO]\}_k O(C_2H_4O)_2-OCCB_{10}H_{10}COO-\}_n$	3700	7,32	4,9

содержания бора в сополимере ударопрочность этих сополимеров уменьшается, ударная вязкость растет, а плотность и теплостойкость практически не изменяются (табл. 3).

Оценку влияния количественного содержания бора в сополимерах на адгезионные свойства последних проводили на полизифиро-*m*- и полизифиро-*p*-карборанах структуры III путем сравнительного испытания на сдвиг алюминиевых пластин, склеенных стирольными растворами ненасыщенных полизифирокарборанов и стирольными растворами аналогичных полизифиромалеинатов, не содержащих карбоновых группировок.

Полученные результаты представлены в табл. 4.

Как видно из табл. 4, прочность kleевого шва на сдвиг в случае *m*-карборанов содержащих сополимеров превышает на 50% и более эту характеристику для аналогичного полизифиромалеината, в котором карбоновые группировки отсутствуют. Изменение содержания бора в исходном полизифире, а следовательно, и в сополимере, практически не отражается на прочности kleевого шва.

При испытании образцов, склеенных стирольными растворами *p*-карборанов содержащих ненасыщенных полизифиров (табл. 4, полизифиры 3 и 9), установлено, что модифицирующая *p*-карборандикарбоновая кис-

лота лишь незначительно улучшает адгезионные свойства ненасыщенных полизифиров.

Исходные соединения. Ненасыщенные *m*- и *n*-карборанодержащие полизиферы синтезировали по методике [4]. Для их синтеза использовали хроматографически чистые дихлорангидриды карбоникарбоновых кислот.

Некоторые характеристики полученных полизифирокарборанов приведены в табл. 5.

1,1,2-Трихлорбутадиен-1,3 синтезировали и очищали по методике [12], хранили в запаянных ампулах при температуре сухого льда или жидкого азота. Перед использованием перегоняли в вакууме в токе азота. (т. кип. 32°/665 Па, n_D^{20} 1,5345, d 1,37 г/см³; по лит. данным [12] т. кип. 32/665 Па, n_D^{20} 1,5350).

Стирол очищали по известной методике [13]. После двукратной перегонки над молекулярными ситами в токе аргона он имел т. кип. 145,2°; n_D^{20} 1,5468; d 0,906 г/см³; по лит. данным [13] т. кип. 145,2°; n_D^{20} 1,5468, d 0,906 г/см³. Акрилонитрил очищали также по методике [13] и перегоняли в токе аргона (т. кип. 77,3°, n_D^{20} 1,3910, d 0,8060; по лит. данным [13] т. кип. 77,3°, n_D^{20} 1,3911, d 0,8060 г/см³.

Таблица 5

Исходные полизифирокарбораны

Структура полизифира	Содержание бора, %	Молекулярная масса (по концевым группам)	Температура 5%-ной потери веса на воздухе, °C	Соотношение ненасыщенных и карборановых азенев
I	35,19–37,90	2600–4088	150–275	1 : 1
II	18,41–29,00	1770–3620	250–275	1 : 1
III	1,12–11,57	2400–9900	180–380	36 : 1

Сополимеризация ненасыщенных полизифирокарборанов. Навеску полизифирокарборана и стирола перемешивали в течение 5–10 мин при 50–60°. Полученный стирольный раствор полизифирокарборана заливали в пробирки, добавляли 2% перекиси бензоила (от веса исходной смеси) и нагревали в атмосфере инертного газа при 80–100° в течение 8–10 ч. Условия сополимеризации приведены в табл. 1.

Сополимеризацию ненасыщенных полизифирокарборанов со стиролом и акрилонитрилом с применением давления проводили в тефлоновых ампулах при 80, 120 и 160° и давлении 1000 МПа. Условия сополимеризации приведены в табл. 2.

Облучение образцов ненасыщенных полизифирокарборанов проводили в стеклянных ампулах на установке для радиационных исследований с излучателем Co^{60} дозами облучения от 20 до 80 Мрад при температуре 20–80°. Дозиметрию осуществляли с помощью ферросульфатного дозиметра.

Методы исследования полизифирокарборанов. Среднечисленную массу ненасыщенных полизифирокарборанов определяли по кислотному и гидроксильному числам согласно методике [14].

Навеску измельченного сополимера 1–2 г помещали в стакан с 30%-ной азотной или серной кислотой, доводили до кипения и выдерживали при 20–22° в течение 3 сут. Затем сополимер отфильтровывали, промывали водой и экстрагировали в аппарате Сокслетта в течение 18 ч от низкомолекулярных продуктов, после чего сушили в вакууме и взвешивали.

Термогравиметрические исследования полизифирокарборанов и сополимеров на их основе были выполнены в лаборатории исследования полимеров ИНЭОС АН СССР на дериватографе (скорость подъема температуры 4,5 град/мин).

Физико-механические показатели опытных образцов отверженных полизифирокарборанов определяли следующим образом: теплостойкость – на приборе «Пластометр» при нагрузке 10 МПа и росте температуры; ударную вязкость – на приборе «Диностат»; верность по Бринелю – на приборе ТП-1 при нагрузке 2,5 МПа; плотность сополимеров определяли в изопропиловом спирте; предел прочности kleевого шва при сдвиге – согласно ГОСТ 9147-65.

Авторы выражают благодарность В. М. Жулину и А. А. Жарову за обсуждение и помощь при проведении опытов под давлением, а также Б. Л. Цетлину за обсуждение и помощь при проведении опытов с использованием радиационно-химического метода отверждения.

ЛИТЕРАТУРА

- Соломатина А. И., Бекасова Н. И., Коршак В. В., Изынин А. А., Вагина Ж. П., Дьяченко А. В. Пласт. массы, 1976, № 9, с. 13.
- Омельченко С. И. Сложные олигоэфиры и полимеры на их основе. Киев: Наукова думка, 1976.
- Коршак В. В., Полякова А. М., Сучкова М. Д. Изв. АН СССР. Отд. хим. н., 1959, с. 1111.

4. Гоникберг М. Г. Химическое равновесие и скорость реакции при высоких давлениях. М.: Химия, 1959.
5. Smits Y. V., Lomton E. I. Science, 1951, v. 113, p. 2947.
6. Багдасарьян Х. С. Теория радикальной полимеризации. М.: Наука, 1966.
7. Виденина Н. Г. Дис. на соискание уч. ст. канд. хим. наук. Киев: ИХВС АН УССР, 1969.
8. Савичева О. И. Дис. на соискание уч. ст. канд. хим. наук. М.: НИИПМ, 1972.
9. Зильберман Е. Г. Дис. на соискание уч. ст. канд. хим. наук. М.: НИИПМ, 1972.
10. Коварская Б. М., Стриженова А. С., Чубисова Н. И., Гинцберг Э. Г., Михайлов Э. В., Каганова Е. Л. Пласт. массы, 1965, № 5, с. 5.
11. Аветисян Ю. Л., Грибкова П. Н., Павлова С. А., Грибова И. А., Коршак В. В. Высокомолек. соед. А, 1979, т. 21, № 3, с. 502.
12. Matsuda T., Jimoto T. Bull. Chem. Soc. Japan, 1967, v. 40, № 8, p. 1991.
13. Серенсон Х., Кемпбел Г. Препартивные методы химии полимеров. М.: Мир, 1965.
14. Коршак В. В., Виноградова С. В. Гетероцепные полизэфиры. М.: Наука, 1968.

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

Поступила в редакцию
30.XI.1981

**METHODS OF STRUCTURIZATION OF UNSATURATED
CARBORANE-CONTAINING POLYESTERS AND STUDY
OF PROPERTIES OF THEIR COPOLYMERS**

*Korshak V. V., Bekasova N. I., Solomatina A. I., Vagina Zh. P.,
Klimentova N. V., Suprun A. P.*

S u m m a r y

The influence of the structure of unsaturated carborane-containing polyesters on their capacity to be copolymerized with vinyl compounds in solution in the presence of radical and ionic catalysts, in emulsion in the presence of catalysts of radical type and in bulk with the aid of thermochemical initiation, under the action of γ -irradiation and high pressure is discussed. Some properties of polymer products have been studied. The copolymers on the basis of carborane-containing unsaturated polyesters were found to have the higher thermooxidative resistance and higher adhesional parameters comparing with analogous copolymers without carborane fragments.