

УДК 541.64:547.244

ТЕРМИЧЕСКИЕ И ЭЛЕКТРИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ОЛИГОМЕРНЫХ СОЛЕЙ *m*-КАРБОРАНДИКАРБОНОВОЙ КИСЛОТЫ В КОМПОЗИТАХ

© 1999 г. М. А. Сурикова, Н. И. Бекасова, Е. А. Барышникова,
А. А. Аскадский, В. В. Казанцева, Т. Н. Балыкова

Институт элементоорганических соединений им. А.Н. Несмиянова Российской академии наук
117813 Москва, ул. Вавилова, 28

Поступила в редакцию 26.03.98 г.
Принята в печать 10.06.98 г.

Исследованы термические и электрические свойства олигосолей *m*-карборандикарбоновой кислоты $\{^-\text{OOC}-\text{CB}_{10}\text{H}_{10}\text{C}-\text{COO}^-\text{Mt}^{2+}\}_n$ ($\text{Mt} = \text{Cu}, \text{Mg}, \text{Cd}, \text{Zn}, \text{Pb}$) в композициях с различными полимерами и оксидами металлов. Выявлено влияние природы полимерной матрицы и металла вводимой в нее олигосоли на термические свойства композитов. Электропроводность композитов на основе медной и свинцовой олигосолей с CuO в ходе термообработки до 600°C показывает стабильность в диапазоне 300 – 600°C . Найдено, что электропроводность композитов, термообработанных при 900°C , увеличивается на 4–12 порядков, при этом ρ_v большинства продуктов пиролиза и через два года остается практически неизменным.

Ранее [1–3] сообщалось о синтезе и свойствах олигомерных солей *m*-карборандикарбоновой кислоты $\{^-\text{OOC}-\text{CB}_{10}\text{H}_{10}\text{C}-\text{COO}^-\text{Mt}^{2+}\}_n$, где $\text{Mt} = \text{Cu}, \text{Mg}, \text{Ca}, \text{Zn}, \text{Cd}, \text{Pb}$.

Эти олигосоли в отличие от известных полисолей дикарбоновых кислот и двухвалентных металлов [4–8], выделяя водород при термическом разложении, обладают способностью восстанавливать собственный ион металла до свободного металла, оксиды различных металлов до металлов, ароматические кольца до циклогексановых [1, 2].

В работе [3] была установлена связь между термическими и электрическими свойствами олигомерных солей *m*-карборандикарбоновой кислоты и показано, что электропроводность термообработанных олигосолей возрастает на несколько порядков.

Олигосоли *m*-карборандикарбоновой кислоты являются окислительно-восстановительными системами, которые могут влиять на свойства полимерной матрицы и композиционного материала в целом; не исключено и обратное воздействие.

В настоящей работе рассмотрены термические и электрические свойства указанных выше олигосолей *m*-карборандикарбоновой кислоты в композициях с различными полимерами и оксидами металлов.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Термические и электрические свойства композитов изучали или на порошкообразных, тщательно растертых смесях компонентов, или на таблетках, полученных различными способами.

Образцы композитов для испытаний методом рентгенофазового анализа (РФА), содержащие 30 мас. % олигосолей, представляли собой либо порошки (ПЭ, полиоксиметилен (ПОМ)), либо таблетки, полученные методом прямого прессования. Композиции олигосолей с полииминоимидом на основе $\text{N},\text{N}'-(4,4'\text{-дифенилметан})\text{-бис-малеимида}$ и $\text{бис-}(4\text{-аминофенил})\text{метана}$ (ПАИС) получали методом прямого прессования с выдержкой 1 ч при 180 и 220°C (таблетки размером $5 \times 10 \times 4$ мм). Композиции новолака СФ-010 получали тем же методом, предварительно отвердив уротропином при 130 – 150°C в течение 2 ч, и выдерживали 1 ч при 180°C .

Дифрактограммы снимали на рентгеновском дифрактометре ДРОН-3, используя CuK_α -излучение. РФА осуществляли сравнением полученных дифрактограмм с литературными данными [9].

Газохроматографический анализ (ГХА) водорода, образующегося при разложении олигомерных солей и их смесей с оксидами и полимерами, проводили на хроматографе “Цвет-4” (колонка заполнена активированным углем СКТ-2, $L = 1$ м

и $d = 3$ мм) при комнатной температуре; газ-носитель аргон. Образцы – порошкообразные, тщательно растертые, за исключением композиций из эпоксидной смолы (отверженные таблетки). Предварительно ампулы с навесками вакуумировали при 0.133 Па, запаивали, прогревали при 220°C в течение 1 ч и подсоединяли к хроматографу.

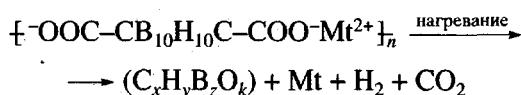
Для исследования электрических свойств композитов порошкообразные смеси олигосолей *m*-карборандикарбоновой кислоты и оксидов металлов таблетировали при комнатной температуре в пресс-форме при давлении 30 МПа, диаметр таблетки 10 мм, толщина 1–4 мм. В первую очередь на этих таблетках фиксировали электрическое сопротивление ρ_v при комнатной температуре. Затем проводили термическую обработку на воздухе в течение 10 мин при 900°C и снова измеряли электрическое сопротивление.

Тройные смеси эпоксидная смола ЭД-20, олигосоль, оксид меди (отвердитель полиэтиленполиамин (ПЭПА), 10% от ЭД-20) формировали вручную при комнатной температуре, отверждали в аргоне или на воздухе при различных температурах, определяли их электрическое сопротивление при комнатной температуре. Затем все таблетки прогревали на воздухе при 900°C в течение 10 мин и снова измеряли электрическое сопротивление.

Электрическое сопротивление порошкообразных смесей олигомерных солей и оксидов металлов фиксировали непрерывно при нагревании их на воздухе или в аргоне в специальной измерительной ячейке со скоростью ~2 град/мин до 500°C.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Было найдено, что разложение олигомерных солей *m*-карборандикарбоновой кислоты в матрицах различных полимеров протекает при значительно более низких температурах по сравнению с разложением чистых олигосолей. Предположительно разложение происходит по схеме



Свободные металлы Cu, Cd, Pb были обнаружены методом РФА в термообработанных в течение 1 ч композициях олигосолей с новолаком СФ-010 при 180°C. Свободные Cu и Cd были найдены в композициях олигосолей с ПАИС, нагретых в течение 1 ч при 180 и 220°C соответственно, а металлический Pb обнаружен после прогревания композиции в течение 2 ч при 220 и 160°C в матрицах ПЭ и ПОМ соответственно, тогда как температуры разложения чистых олигомерных солей Cu, Cd, Pb значительно выше и равны 250, 310 и 270°C [3].

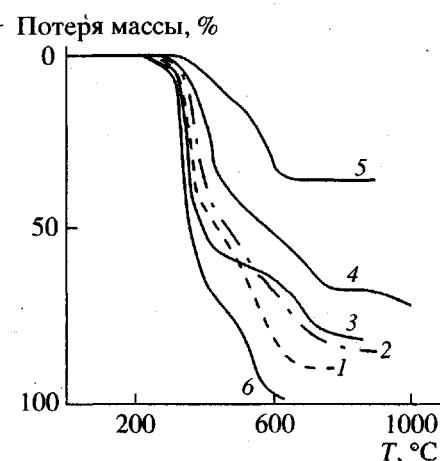


Рис. 1. Термогравиметрические кривые таблетированных и отверженных композиций на основе эпоксидной смолы ЭД-20 с олигосолями Zn (1, 3) и Pb (2, 4, 5). Количество солей 5 (1, 2), 30 (3, 4) и 40 мас. % (5). 6 – чистая отверженная ЭД-20.

Введение олигосолей в полимеры может повышать температуру начала разложения последних. Так, введение олигосолей Zn в количестве 5 мас. % повышает температуру начала потери массы ПАИС на ~70°C.

На рис. 1 показаны термогравиметрические кривые отверженных эпоксидной смолы ЭД-20, прогретой при 200°C без наполнителя и наполненной олигомерными солями Zn (5 и 30 мас. %) и Pb (5, 30 и 40 мас. %). Из рисунка следует, что термические характеристики системы зависят как от природы металла олигосоли, вводимой в композицию, так и от количества наполнителя. Введение 40 мас. % олигосоли Pb в эпоксидную смолу заметно увеличивает как температуру начала потери массы, так и коксовый остаток композита.

Методами ГХА исследовано влияние природы полимерной матрицы на термическую устойчивость олигомерных солей *m*-карборандикарбоновой кислоты (табл. 1). На основании данных табл. 1 можно видеть, что выделение водорода из олигомерных солей Cu, Cd, Pb в присутствии полимерных матриц либо уменьшается, либо увеличивается по сравнению с количеством водорода, выделяющегося из исходных олигосолей [2], хотя сами исследованные полимеры в указанных условиях водорода не выделяют. Так, уменьшение количества водорода происходит в матрицах ПС и полиарилата на основе эквимольной смеси изофталевой и терефталевой кислот и диана. Вероятно, как было показано в работе [2], водород частично расходуется на восстановление ароматического кольца, т.е. олигомерные соли *m*-карборандикарбоновой кислоты способны в сравнительно мягких условиях восстанавливать ароматическое ядро.

Таблица 1. Сравнительный хроматографический анализ на водород продуктов терморазложения олигосолей $-[-\text{OOC}-\text{C}_{\text{B}}_{10}\text{H}_{10}\text{C}-\text{COO}^-\text{M}^{2+}-]_n$ в чистом виде и в полимерной матрице (вакуум, 1 ч, 220°C)

Полимер +5 мас. % олигосоли	H_2 (моль/осново-моль) для солей металлов		
	Cu	Cd	Pb
Чистая олигосоль <i>m</i> -карбоновой кислоты и металла	0.138	0.019	0.059
ПС	0.034	0.004	0.002
Полиарилат	0.076	0.026	0.054
Полиоксиамид	0.157	0.029	—
ПЭ	0.220	0.019	0.068
ЭД-20	1.56	0.212	1.81

Таблица 2. Сравнительный газохроматографический анализ олигосолей $-[-\text{OOC}-\text{C}_{\text{B}}_{10}\text{H}_{10}\text{C}-\text{COO}^-\text{M}^{2+}-]_n$ и их смесей с CuO при различных температурах (нагревание в течение 1 ч в вакууме)

T, °C	Система*	H_2 , моль/осново-моль
220	Олигосоль Cu	0.138
	Олигосоль Cu + CuO (41)	0.049
220	Олигосоль Mg	0.009
	Олигосоль Mg + CuO (55)	0.002
350	Олигосоль Mg	0.610
	Олигосоль Mg + CuO (55)	0.340
220	Олигосоль Zn	0.160
	Олигосоль Zn + CuO (41)	0.003
350	Олигосоль Zn	0.513
	Олигосоль Zn + CuO (41)	0.210
220	Олигосоль Pb	0.059
	Олигосоль Pb + CuO (52)	0.016
250	Олигосоль Pb	0.300
	Олигосоль Pb + CuO (52)	0.300
350	Олигосоль Cd	0.942
	Олигосоль Cd + CuO (48)	0.745

* В скобках указано количество CuO, мас. %.

Существенное увеличение выхода водорода наблюдается при нагревании олигомерных солей Cu, Cd, Pb в матрице эпоксидной смолы ЭД-20 в присутствии отвердителя (ПЭПА), а также в матрице полиоксиамида на основе 3,3'-диокси-4,4'-дiamинодифенилметана и изофталевой кислоты. Это объясняется способностью карборановых

групп разлагаться в присутствии аминов и амидных группировок с выделением водорода [10].

Выделение водорода несколько возрастает с введением олигосолей Cu и Pb и в случае ПЭ, что связано, по-видимому, с частичнойшивкой ПЭ-цепочек в присутствии указанных олигосолей. Подтверждением этого служит увеличение выхода нерастворимой части ПЭ, термообработанного при 200°C в присутствии олигосоли Cu, по сравнению с исходным ПЭ, прогретым в тех же условиях.

Таким образом, в композитах проявляется взаимное влияние олигосолей *m*-карборандикарбоновой кислоты и полимерной матрицы. Термическая устойчивость олигосолей в композициях существенно зависит от природы полимерной матрицы, поскольку под ее воздействием понижается температура начала разложения олигосолей и увеличивается или уменьшается количество выделяющегося из *m*-карборанового ядра водорода (табл. 1).

В то же время введение олигомерных солей в полимерную матрицу повышает температуру начала потери массы и коксовый остаток полимера (рис. 1).

Представлялось целесообразным, используя обнаруженные нами свойства олигомерных солей *m*-карборандикарбоновой кислоты восстанавливать оксиды металлов [2], провести указанный выше процесс разложения олигосолей в их присутствии и изучить электрические свойства композитов. В композицию вводили такое количество оксида, которое могло быть восстановлено при полном выделении водорода из карборанового ядра.

Из сравнительного FXA олигомерных солей и их смесей с CuO (41–55 мас. %) (табл. 2) видно, что выделение H_2 при различных температурах у всех смесей меньше, чем у чистых олигосолей. Следовательно, водород расходуется на восстановление оксидов. Но так как количество выделяющегося в этих условиях H_2 недостаточно для полного восстановления оксидов металлов, то в прогретых бинарных системах велико содержание не восстановленных оксидов. Увеличение продолжительности прогревания, возможно, сдвигнет данный процесс в желательном направлении.

Из указанного ряда при повышенной температуре выпадает система Pb=CuO (табл. 2). Это можно объяснить, по-видимому, недоступностью для водорода CuO вследствие смачивания последнего жидким свинцом.

Оксиды металлов в композициях с олигосолями *m*-карборандикарбоновой кислоты, изначально участвующие в формировании токопроводящих структур, восстанавливаясь в ходе прогревания, должны увеличивать электропроводность системы в целом.

Мы изучали электропроводность двойных и тройных систем, содержащих наряду с олигосолями *m*-карборандикарбоновой кислоты либо оксид, либо полимер, либо и то и другое (в таблетках или в порошках).

На рис. 2 приведены зависимости ρ_v от температуры для порошкообразных смесей олигомерных солей *m*-карборандикарбоновой кислоты с оксидами CuO и Al_2O_3 на воздухе и в аргоне и исходных CuO и Al_2O_3 .

Удельное электросопротивление систем (порядка 10^6 – 10^{10} Ом см), фиксируемое при очень низких температурах (20 – 180°C), связано, по всей вероятности, с наличием как адсорбционной, так и кристаллизационной воды в системах, в том числе и в исходной Al_2O_3 (рис. 2а, кривая 6). Содержание воды по Фишеру в олигомерных солях падает в ряду $\text{Mg} \rightarrow \text{Zn} \rightarrow \text{Cu} \rightarrow \text{Pb}$ [2]. Если высушеннная при 80°C олигосоль Mg содержит 2 моля кристаллизационной воды и расплывается на воздухе, олигосоли Zn и Cu содержат по одной молекуле воды, то олигомерная соль Pb – гидрофобна.

Таким образом, сравнительно низкое ρ_v исходных образцов при комнатной температуре и подъем ρ_v при температурах до 200°C в системах $\text{Mg}-\text{CuO}$, $\text{Zn}-\text{CuO}$ и в чистом Al_2O_3 обусловлены обезвоживанием композиций или Al_2O_3 (рис. 2).

При дальнейшем повышении температуры происходит разложение олигосолей с выделением H_2 и металла как из олигосоли, так и из оксида, и образование токопроводящих слоев, что способствует интенсивному понижению электрического сопротивления (рис. 2).

В том же направлении действуют процессы окисления металла в системах, взаимодействие его с продуктами разложения карборанового ядра, а также присутствие изначально в композициях оксидов металлов, поскольку проводящие слои оксидов металлов и других соединений металлов обладают полупроводниковым характером проводимости.

Что касается систем $\text{Cu}-\text{Al}_2\text{O}_3$, $\text{Cu}-\text{CuO}$ и $\text{Pb}-\text{CuO}$, содержащих более гидрофобные по сравнению с Zn и Mg олигосоли Cu и Pb , то электропроводность у них появляется практически только после разложения соответственно олигомерных солей Cu и Pb , т.е. при температуре порядка 300°C (рис. 2, кривые 3–5).

Сравнение систем $\text{Cu}-\text{Al}_2\text{O}_3$ и $\text{Cu}-\text{CuO}$ выявляет вклад в ρ_v оксидов Al_2O_3 и CuO , существенно различных по своей проводимости [11].

Из работы [2] следует, что термическая устойчивость олигосолей, по данным ГХА, уменьшается в ряду $\text{Mg} > \text{Zn} > \text{Pb} > \text{Cu}$. Олигомерная соль Mg (рис. 2а, кривая 1), будучи наиболее стойкой термически, начинает разлагаться практически лишь при 360°C . В проводимость системы на уча-

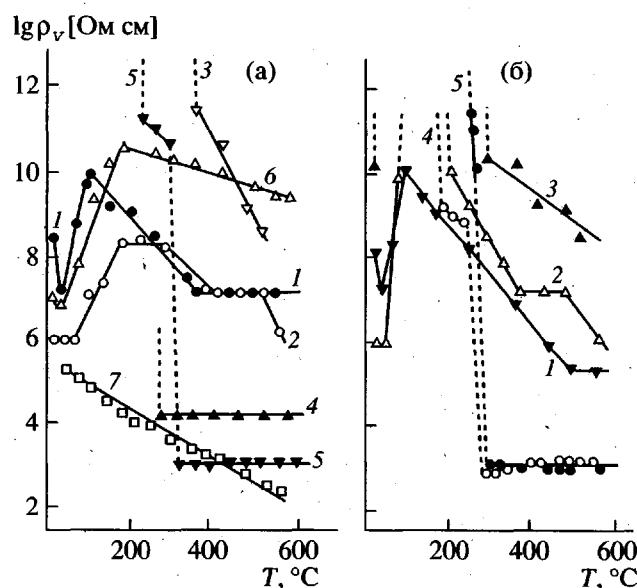


Рис. 2. Температурная зависимость удельного электрического сопротивления порошкообразных смесей $\text{Mg}-\text{CuO}$ (1), $\text{Zn}-\text{CuO}$ (2), $\text{Cu}-\text{Al}_2\text{O}_3$ (3), $\text{Cu}-\text{CuO}$ (4), $\text{Pb}-\text{CuO}$ (5), а также Al_2O_3 (6) и CuO (7) на воздухе (а) и в аргоне (б).

стке 100 – 360°C , видимо, вносит свой вклад в основном CuO .

Особенностью процессов, протекающих в композициях олигомерных солей *m*-карборандикарбоновой кислоты с оксидами металлов на воздухе и в аргоне, является наличие площадок ($\text{Mg}-\text{CuO}$, $\text{Cu}-\text{CuO}$, $\text{Pb}-\text{CuO}$), характеризующих, возможно, некие относительно стабильные структуры, возникающие в ходе термообработки композитов. Хотя после охлаждения для всех образцов, термообработанных до 500°C (кроме $\text{Pb}-\text{CuO}$), наблюдается повышение ρ_v (на 1–3 порядка в системах $\text{Cu}-\text{CuO}$, $\text{Zn}-\text{CuO}$, $\text{Mg}-\text{CuO}$ вплоть до полного исчезновения проводимости в системе $\text{Cu}-\text{Al}_2\text{O}_3$).

Введение оксидов в системы нивелирует влияние среды, поскольку конечные значения ρ_v при 500°C на воздухе и в аргоне практически одинаковы (рис. 2).

Некоторые особенности проявляют системы $\text{Cu}-\text{CuO}$, $\text{Pb}-\text{CuO}$ (рис. 2, кривые 4, 5). При термообработке на воздухе и в аргоне вблизи температуры их разложения практически спонтанно образуется структура, устойчивая в диапазоне 300 – 600°C . Возможно, это связано с одновременным присутствием окисленной и восстановленной форм одного и того же элемента, что создает условия для протекания окислительно-восстановительной реакции между данными формами, т.е. явление токопереноса [12].

РФА термообработанного при 900°C композита ЭД-20– $\text{Pb}-\text{CuO}$ обнаруживает Cu_2O , Cu и Pb .

Таблица 3. Электрические свойства композиций (таблетки) на основе олигосолей



и оксидов металлов (композиции термообработаны на воздухе 10 мин при 900°C)

Композиция	Содержание олигосоли в композиции, %	Значения ρ_v , Ом см		
		исходная композиция	прогретая композиция	чистая прогретая олигосоль [3]
Cu-CuO	59	$>10^{14}$	$<10^2$	8×10^5
Cu-Al ₂ O ₃	59	3×10^6	2×10^6	8×10^5
Mg-CuO	45	4×10^8	5×10^2	6×10^6
Zn-CuO	59	5×10^9	2×10^3	6×10^3
	48	1×10^6	$<10^2$	6×10^3
Pb-CuO	48	$>10^{14}$	5×10^2	1×10^4

Таблица 4. Электрические свойства композиций (таблетки) на основе олигосолей



(50 мас. %), ЭД-20 (20 мас. %), ПЭПА (10 мас. % от ЭД-20), CuO (30 мас. %) (композиции отверждены в разных условиях и термообработаны на воздухе 10 мин при 900°C)

Серия	Металл в олигосоли	Удельное электрическое сопротивление, ρ_v , Ом см	
		70°C, воздух, 12 ч	900°C, воздух, 10 мин
1	Cu	3×10^{10}	9×10^2
	Zn	3×10^8	3×10^3
	Pb	6×10^{10}	8×10^2
2	Cu	$6 \times 10^{11}*$	1×10^3
	Zn	$5 \times 10^{11}*$	1×10^2
	Pb	$2 \times 10^{12}*$	1×10^3
3	Cu	$4 \times 10^{11}**$	2×10^3
	Zn	$4 \times 10^{12}**$	4×10^2
	Pb	$3 \times 10^{13}**$	2×10^3

* Нагревание в аргоне при тех же условиях.

** Нагревание в аргоне при 100°C в течение 6 ч.

С обратимостью переходов разновалентных форм металлов связана, возможно, и устойчивость систем Cu-CuO и Pb-CuO во времени (рис. 2, кривые 4 и 5).

Результаты исследований таблетированных образцов двойных и тройных систем представлены в табл. 3 и 4 и на рис. 3. Электрическое сопротивление термообработанных на воздухе при 900°C композиций на основе олигомерных солей *m*-карборандикарбоновой кислоты и оксидов металлов (табл. 3) колеблется в пределах $<10^2$ – 10^6 Ом см. Значения ρ_v прогретых композитов (олигосоль–оксид) по сравнению с ρ_v исход-

ных смесей уменьшается на 4–12 порядков. Важным является и соотношение (олигосоль : оксид), что видно на примере систем Zn–CuO (табл. 3).

На рис. 3 приведена зависимость ρ_v от температуры для таблетированного отверженного чистого ПАИС (кривая 1), его композита с 60 мас. % олигосоли Zn (кривая 2) и чистой олигосоли Zn (кривая 3). Как видно из рис. 3, введение олигосоли Zn в полимерную матрицу смещает начало появления электропроводности композита на основе ПАИС по сравнению с чистым полимером и чистой олигосолью в сторону более низких температур. Это еще одно доказательство того, что термическая устойчивость олигосолей *m*-карборандикарбоновой кислоты в композициях существенно понижается.

В табл. 4 представлены электрические свойства тройных систем ЭД-20, олигосоль, CuO). Исходные композиции отверждали 2 ч при 70°C на воздухе или в аргоне (серии 1 и 2), 6 ч при 100°C (серия 3), и далее прогревали все отверженные композиции 10 мин при 900°C. Из табл. 4 следует, что условия термообработки вносят исключительно важный вклад в ρ_v конечных систем. Так, разница значений ρ_v отверженных образцов и их пиролизатов колеблется, например, в системе ЭД-20–Pb–CuO от 8 до 12 порядков.

Сразу отметим, что исходная ЭД-20, отверженная при 200°C в течение 1 ч и прогретая 1 ч при 500°C, практически не дает коксового остатка, тогда как термообработка тройных систем при 900°C приводит к образованию пористых образцов различной прочности, зависящей от природы металла вводимой олигосоли и режима термообработки: либо однородных хрупких (ЭД-20–Cu–CuO), либо к прочному оплавленному материалу (ЭД-20–Pb–CuO), либо к прочной таблетке (ЭД-20–Zn–CuO). Определяющими, по-видимому, являются все стадии термообработки композитов. Следовательно, присутствие эпоксидной смолы приводит к большей однородности и прочности некоторых образцов по сравнению с композитами, ее не содержащими.

Таким образом, введение олигосолей *m*-карборандикарбоновой кислоты в композиции с оксидами металлов позволяет реализовать их восстановительные свойства, утилизируя водород, выделяющийся при разложении *m*-карборанового ядра в процессе термообработки и восстанавливаящий собственный ион металла олигосоли и оксид любого металла до свободного металла.

Это в свою очередь дает возможность вводить в композиции любые высокодисперсные металлы в момент их образования, что сказывается на электрических свойствах композитов.

Действительно, электропроводность композитов возрастает более чем на 2–4 (табл. 3) и на

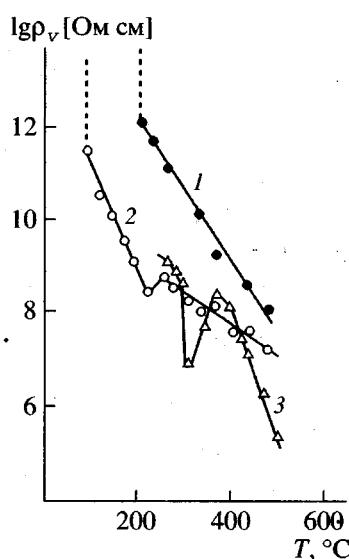


Рис. 3. Температурная зависимость удельного электрического сопротивления таблетированных и отверженных ПАИС (1), ПАИС + 60 мас. % олигосоли Zn (2). 3 – чистая олигосоль Zn.

1–5 порядков (табл. 4) по сравнению с электропроводностью исходных олигосолей в идентичных условиях и сохраняется практически неизменной в течение двух лет.

Следует отметить, что высокая температура пиролиза (900°C) несколько нивелирует влияние природы металла олигосоли в композите (табл. 3) для систем, содержащих CuO. Однако при умеренных температурах пиролиза в них четко выявляется природа металла олигосоли (рис. 2). Наи-

большую электропроводность и стабильность результатов дают системы Cu–CuO и Pb–CuO.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Сергеев В.А., Бекасова Н.И., Сурикова М.А., Барышникова Е.А., Генин Я.В., Виноградова Н.К. // Докл. РАН. 1993. Т. 332. № 5. С. 601.
2. Сергеев В.А., Бекасова Н.И., Сурикова М.А., Барышникова Е.А., Мишина Н.М., Балыкова Т.Н., Генин Я.В., Петровский П.В. // Высокомолек. соед. А. 1996. Т. 38. № 8. С. 1292.
3. Сергеев В.А., Аскадский А.А., Сурикова М.А., Казанцева В.В., Бекасова Н.И., Барышникова Е.А. // Высокомолек. соед. Б. 1997. Т. 39. № 2. С. 334.
4. Economy J., Mason J.H., Wohrer L.C. // J. Polym. Sci. A-1. 1970. V. 8. № 8. P. 2231.
5. Vancsone-Szmercsanyi I. // Kunststoffe. 1970. B. 60. № 10. S. 1066.
6. Ibidapo T.A. // Polym. Eng. Sci. 1989. V. 29. № 12. P. 777.
7. Ibidapo T.A., // Polym. Eng. Sci. 1990. V. 30. № 18. P. 1146.
8. Vancsone-Szmercsanyi I., Kallo A. // J. Polym. Sci., Polym. Chem. Ed. 1982. V. 20. № 3. P. 639.
9. Миркин Л.И. Справочник по рентгеноструктурному анализу поликристаллов. М.: Физматгиз, 1961.
10. Коршак В.В., Павлова С.-С.А., Грибкова П.Н., Балыкова Т.Н. // Acta Polymerica. 1981. B. 32. № 2. S. 61.
11. Физико-химические свойства окислов. М.: Металлургия, 1978. С. 211.
12. Костикова Г.П., Корольков Д.В., Костиков Ю.П. // Журн. общ. химии. 1995. Т. 65. № 5. С. 728.

Thermal and Electrical Properties of Oligomeric Salts of *m*-Carboranedicarboxylic Acid in Polymeric Composites

M. A. Surikova, N. I. Bekasova, E. A. Baryshnikova,
A. A. Askadskii, V. V. Kazantseva, and T. N. Balykova

Nesmeyanov Institute of Organoelement Compounds, Russian Academy of Sciences,
ul. Vavilova 28, Moscow, 117813 Russia

Abstract—Thermal and electrical properties of oligomeric salts (oligosalts) of *m*-carboranedicarboxylic acid $\left\{ -\text{OOC}-\text{CB}_{10}\text{H}_{10}\text{C}-\text{COO}^-\text{Mt}^{2+} \right\}_n$ ($\text{Mt} = \text{Cu}, \text{Mg}, \text{Cd}, \text{Zn}, \text{Pb}$) in composites with various polymers and metal oxides were studied. The effect of the nature of polymer matrix and metal of the introduced oligosalt on the thermal properties of the composites was established. After thermal treatment at temperatures below 600°C, the electric conductivity of the composites based on copper and lead oligosalts showed stability in the temperature range from 300 to 600°C. The electric conductivity of the composites thermally treated at 900°C was found to increase by 4–12 orders of magnitude, and the ρ values of most products of pyrolysis remained almost unchanged even after a two-year storage.