

УДК 547.24 : 547.235

ПОЛИФОСФАЗЕНЫ

В. В. Киреев, Г. С. Колесников и И. М. Райгородский

Рассмотрены фосфазеновые полимеры, методы их получения, свойства и применение. Предложена новая классификация полифосфазенов. Библиография — 298 наименований.

ОГЛАВЛЕНИЕ

I. Введение	1504
II. Классификация полифосфазенов	1505
III. Гомополифосфазены	1506
1. Полигалогенфосфазены	1506
2. Полиорганфосфазены	1515
IV. Гетерополифосфазены	1518
1. Полимеры со связями $\text{—N}=\text{P}(\text{O})\text{—C}$ в цепи	1518
2. Гетерополифосфазены со связями $\text{—N}=\text{P}(\text{O})\text{—N}$ в основной цепи	1522
3. Полиэлементфосфазены	1523
4. Другие гетерополифосфазены	1526
V. Полимеры с фосфазеновыми группами в боковой цепи	1527
VI. Применение полифосфазенов	1527

I. ВВЕДЕНИЕ

Химия фосфазенов, берущая начало от работ Либиха¹, в последние годы сделала резкий скачок в своем развитии, что определяется, с одной стороны, научным интересом к этому своеобразному классу веществ, а с другой — большой практической ценностью многих фосфазеновых соединений, в особенности полимерных. В обзоре², опубликованном в 1943 г., цитировано 73 библиографических источника; исчерпывающий обзор Шоу и сотр.³, вышедший через 19 лет и посвященный химии фосфазенов, насчитывает уже 397 ссылок, а еще через 4 года число публикаций и сообщений в этой области увеличилось почти в 2 раза⁴.

В опубликованных ранее обзорах²⁻¹⁰ не были всесторонне и критически рассмотрены фосфазеновые полимеры. Имеющиеся же в литературе обзоры по фосфазеновым полимерам¹¹⁻¹⁴ ограничиваются рассмотрением отдельных типов и классов полифосфазенов.

В последние годы накопился новый обширный материал по синтезу, исследованию структуры и свойств полимерных фосфазенов, свидетельствующий о выделении этого раздела химии фосфазенов в отдельную, представляющую самостоятельный интерес, отрасль химической науки о полимерах.

В настоящей статье сделана попытка более подробно обобщить последние достижения химии фосфазеновых полимеров, не рассматривая циклические и линейные олигомеры и методы их получения, а также предложена новая классификация этих полимеров.

II. КЛАССИФИКАЦИЯ ПОЛИФОСФАЗЕНОВ

Первая попытка классификации фосфазеновых полимеров была сделана Шоу¹⁵, который предложил подразделять их на 2 класса: 1) полифосфазены, получаемые полимеризацией циклических фосфазенов; 2) полифосфазены, получаемые поликонденсацией; последние, в свою очередь, подразделяются на синтезируемые гомополиконденсацией только фосфазеновых мономеров (например, фосфамы) и поликонденсацией их с другими мономерами.

В основу другой классификации⁴ была положена природа заместителей, связанных с атомом фосфора в фосфазеновых полимерах; в соответствии с этим их разделяют на чисто неорганические (полигалогенфосфазены, политиоизоцианатфосфазены) и органозамещенные фосфазены. Однако, пользуясь обеими рассмотренными классификациями, трудно систематизировать все многообразие фосфазеновых полимеров.

Появление в последние годы новых многочисленных типов фосфазеновых полимеров позволяет, по нашему мнению, пересмотреть предложенные ранее классификации и принять за основу не способ получения фосфазеновых полимеров или природу боковых заместителей, а строение макромолекул этих полимеров.

Мы считаем, что систематизировать полифосфазены правильнее по принципу структурно-химической классификации высокомолекулярных соединений, предложенной Коршаком¹⁶. В соответствии с этим принципом все полифосфазены можно разделить на три больших класса: гомополифосфазены, гетерополифосфазены и полимеры с фосфазеновыми группировками в боковой цепи.

Гомополифосфазены — полимеры типа $\begin{array}{c} \text{R} \\ | \\ -\text{P}=\text{N}- \\ | \\ \text{R} \end{array}$ — основная цепь

макромолекул которых построена из чередующихся атомов фосфора и азота, а боковые радикалы могут быть как неорганическими (галогены, изотиоцианатные группы), так и органическими или элементоорганическими. Примерами гомополифосфазенов являются полидихлорфосфазен, полидиметилфосфазен, полидиалкоксифосфазены и т. п.

Гетерополифосфазены — полимеры, макромолекулы которых состоят из

звеньев типа $-\text{N}-\text{P}-\text{Э}-$, где Э — атомы или группы атомов иные, нежели фосфазогруппа. Примерами второго класса фосфазеновых полимеров являются

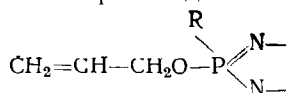
полиоксифениленоксифосфазены $-\text{N}=\text{P}(\text{O})-\text{C}_6\text{H}_4-\text{O}-$, полифениленфос-

фазены $-\text{C}_6\text{H}_4-\text{N}=\text{P}(\text{C}_6\text{H}_4)-\text{P}=\text{N}-$, полифениленсилилфосфазены

$-\text{Si}-\text{N}=\text{P}(\text{C}_6\text{H}_4)-\text{P}=\text{N}-$ и другие.

Полимеры с фосфазеновыми группировками в боковой цепи содержат макромолекулы с основной карбо- или гетероцепью и фосфазеновые группы в боковой цепи. Такие полимеры получают полимеризацией не-

насыщенных органических производных фосфазенов, например,



Предлагаемая нами классификация полифосфазенов аналогична общепринятой в химии органических и элементоорганических полимеров; в основу ее положен неизменный признак этих полимеров — структура макромолекул. Эта классификация позволяет систематизировать и известные фосфазеновые полимеры и полимеры, которые могут появиться в будущем.

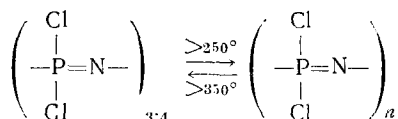
III. ГОМОПОЛИФОСФАЗЕНЫ

1. Полигалогенфосфазены

Линейные полигалогенфосфазены — неорганические полимеры со структурой элементарного звена макромолекул $-\text{N}=\text{P}-$, где $\text{X}=\text{Cl}$,

Вг, F. Эти полимеры отличаются прежде всего высокой термической стабильностью и огнестойкостью, хотя и находят ограниченное практическое применение из-за низкой гидролитической устойчивости. Тем не менее установление основных закономерностей образования галогенфосфазеновых полимеров всегда являлось и является до сих пор весьма важной задачей. Знание этих закономерностей могло бы открыть путь к получению так необходимых современной технике линейных полимеров и каучуков с высокой гибкостью макромолекул, сочетающейся с хорошей термостабильностью.

Еще в 1870 г. Вихельхаус¹⁷ при нагревании гексахлорциклотрифосфазотриена (ГХФ) наблюдал образование резиноподобного вещества. Позднее Стокс¹⁸, изучая полимеризацию циклохлорфосфазенов с числом атомов в цикле от 6 до 12, отметил, что она происходит очень медленно при 250° и быстро при 350°, причем немногим выше 350° начинается уже деполимеризация полимера:



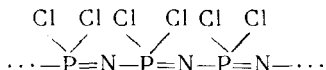
Стокс также отметил разложение полихлорфосфазена под действием горячей воды.

Шенк и Ремер¹⁹ наблюдали полимеризацию ГХФ и октахлорциклотетрафосфазотетраена (ОХФ) от 250 до 350° и описали физические свойства полихлорфосфазенового каучука, который в чистом виде бесцветен, прозрачен, нерастворим в органических растворителях, но сильно набухает в бензоле, устойчив на холоду к действию неорганических кислот. Под действием воды этот полимер теряет свою эластичность, превращаясь в хрупкую массу. Было также установлено, что и линейные маслообразные олигомеры хлорфосфазенов также могут превращаться в каучук, но при температуре ниже 200°.

Рено²⁰⁻²³ изучал полимеризацию ГХФ и проводил рентгенографические исследования образующихся полимеров; согласно его данным, эти полимеры имели аморфную или кристаллическую структуру. Было

отмечено влияние температуры полимеризации на величину молекулярного веса образующихся полимеров; температура стеклования их оказалась равной -47° .

Подробное изучение физических свойств полихлорфосфазенового каучука провел Мейер с сотр.²⁴⁻²⁷. Рассмотрев различные полигалогенфосфазены, Мейер²⁴ указал на наиболее вероятное расположение атомов фосфора и азота в макроцепи. На основании рентгенографических исследований хлорфосфазенового каучука для него была предложена волокнистая структура — аморфная в нерастянутом состоянии и кристаллическая — в растянутом. Главные валентности макромолекулы



как полагали, расположены в направлении, параллельном оси волокна, с периодом идентичности 5,16 Å, что соответствует двум элементарным звеньям.

Термоэластические свойства полихлорфосфазена дают возможность предполагать существование спиралевидных гибких длинных цепей²⁵⁻²⁷; рассчитанный по термоэластическим свойствам молекулярный вес оказался равным 20 000.

По рентгенографическим данным угол связи P—N—P в макромолекуле каучука был найден равным углу N—P—N и составляет $124^{\circ}28'$. По своим физико-механическим свойствам свежеприготовленный хлорфосфазеновый каучук не уступает органическим каучукам^{26, 27}.

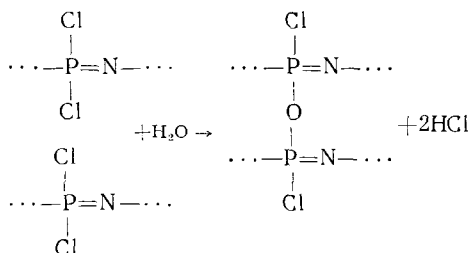
Фикельмон высказал предположение²⁹, что полихлорфосфазены состоят из сшитых макромолекул, а постепенное уменьшение их эластичности связано с процессами кристаллизации. При осторожном нагревании до 500° каучук превращается в черный неплавкий, нерастворимый продукт. Позднее³⁰ была обнаружена тенденция к более быстрой кристаллизации продукта полимеризации из чистого ГХФ, нежели полимера из смеси низкомолекулярных гомологов.

В следующей работе Фикельмон³¹ отметил, что процессы полимеризации циклических хлорфосфазенов и деполимеризация каучука являются равновесными процессами. Шмитц-Дюмон^{32, 33} пришел к выводу, что при полимеризации ГХФ и ОХФ истинное равновесие существует лишь в газовой фазе. При нагревании паров циклохлорфосфазенов до 600° образуется не каучук, а смеси ГХФ, ОХФ и высших гомологов в кристаллическом и жидком состояниях.

Эти результаты подтвердили Муре и Фикельмон³⁴, которые определили молярную теплоту испарения на элементарное звено PNCI_2 , равную 15,5 ккал, и показали невозможность достижения больших коэффициентов полимеризации в газовой фазе.

Исследованиями физико-механических свойств полихлорфосфазенового каучука в свете кинетической теории Куна занимался Шпекер^{35, 36}. Установив пропорциональную зависимость между модулем упругости и температурой в интервале от -60 до 160° , Шпекер нашел модуль упругости каучука равным 2—4,2 кгс/см². Близкие к этим пределам значения модуля упругости полихлорфосфазена были найдены и позже^{37, 38}. Рассчитанный по формуле Куна молекулярный вес каучука оказался равным 80 000, что соответствует 700 звеньям — PNCI_2 —. По мнению автора³⁶, увеличение модуля упругости полихлорфосфазена связано не с кристаллизацией каучука, а с гидролизом полимерных молекул и воз-

никновением сетчатой структуры:



Первые исследования кинетики термической полимеризации ГХФ были проведены Шмитц-Дюмоном³³. Систематические и подробные работы в этом направлении были выполнены Пататом и сотр.³⁹⁻⁴².

Патат и Колинский³⁹ исследовали полимеризацию циклических хлорфосфазенов в углеводородных растворителях в присутствии кислорода при 250—350°. Роль кислорода, по мнению авторов, сводилась к инициированию полимеризации, к обрыву цепи и сшиванию макроцепей. Однако далее было установлено⁴¹, что полимеризация при достаточной очистке циклохлорфосфазенов в отсутствие кислорода протекает по радикальному механизму с гомолитическим разрывом связи P—N в цикле как реакция второго порядка с энергией активации 42 ккал/моль.

Абель⁴³, который нашел, что порядок реакции блочной полимеризации циклохлорфосфазенов находится между 1 и 2, усомнился в радикальном механизме этого процесса.

Патат и Дерст⁴² нашли, что деполимеризация полихлорфосфазенового каучука является реакцией первого порядка с энергией активации 26 ккал/моль и скорость ее не зависит от присутствия кислорода. Тем не менее авторы утверждали, что и деполимеризация носит радикальный характер, но ее особенности связаны со структурой каучука. Они предположили, что полихлорфосфазен построен из мелких, связанных друг с другом циклических молекул. Такое строение каучука объясняет его высокий молекулярный вес и нерастворимость. При деполимеризации вследствие гомолитического разрыва связей эти кольца освобождаются друг от друга, образуя малые циклические молекулы. Вообще деполимеризация высших линейных галогенфосфазенов может быть использована как эффективный способ получения низших циклических гомологов^{44, 45}, причем выходы отдельных фосфазенов уменьшаются с увеличением цикла; так количества образующихся при деполимеризации полихлорфосфазена циклических три-, тетра-, пента-, гекса- и гептамеров относятся⁴⁴ как 20 : 15 : 8 : 5 : 1.

Исследуя термическую полимеризацию ГХФ в блоке при 275—350° и гидролиз полихлорфосфазенов, Джимблет⁴⁶ пришел к выводу, что полимеризация протекает в газовой фазе по радикальному механизму, а обрыв цепи осуществляется в блоке в результате рекомбинации. Также в блоке должны протекать реакции передачи цепи через молекулы полимера с образованием разветвленной и сетчатой структур⁴⁶. Было показано⁴⁷ влияние на термическую полимеризацию ГХФ его концентрации, температуры процесса и материала реактора. Процесс полимеризации описывается S-образной кинетической кривой.

Шоу⁴⁸ предположил, что если эта реакция и идет с участием свободных радикалов, то их концентрация очень незначительна.

Радикальный механизм полимеризации стал вызывать еще большие сомнения после исследования радиационной полимеризации промыш-

ся цикл, который также может подвергнуться электрофильной атаке растущим концом другой макроцепи, давая начало разветвлению.

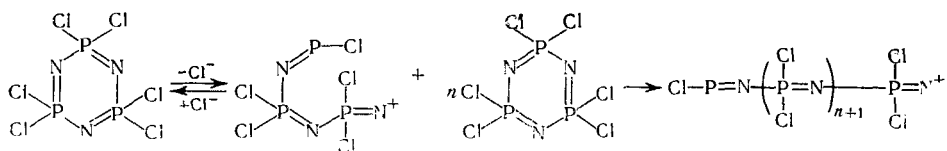
Исследуя масс-спектрометрически продукты разложения циклохлорфосфазенов, Брайон и Пэддок⁵⁸ показали, что при этом образуются преимущественно соединения ионного типа $P_n N_{n+1} Cl_{2n+1}^+$.

Гетеролиз связи $P-Cl$ в линейных молекулах полихлорфосфазенов является, видимо, и причиной их деполимеризации при более высоких температурах. Не исключено, что этот процесс может осуществляться на любом участке цепи. Следующие данные позволяют считать полимеризацию и деполимеризацию хлорфосфазенов равновесными реакциями⁵⁹: 1) при раздельном выдерживании при 600° линейного полихлорфосфазена и смеси тримера с тетрамером (ГХФ и ОХФ) в обоих случаях образуется смесь линейных и циклических хлорфосфазеновых олигомеров одинакового состава³³; 2) с повышением температуры уменьшается содержание полимера в равновесной смеси и увеличивается содержание низших циклов; 3) повышение давления благоприятствует образованию полимера⁶⁰; 4) полимеризация циклических хлорфосфазенов $(PNC l_2)_{3-7}$ — эндотермическая реакция, причем $\Delta H_{\text{полим}}$ уменьшается с увеличением размера цикла, составляя величину 1,39 ккал/моль для тримера и 0 — для гексамера⁶¹.

Видимо, как и в случае других неорганических полимеров, полимеризация хлорфосфазенов и деполимеризация полихлорфосфазенов включает равновесие между всеми гомологами $(PNC l_2)_n$ с n от 3 до 15 000, а направление процесса определяется изменением свободной энергии $\Delta G = \Delta H - T\Delta S$, т. е. изменениями энтропии и энтальпии системы⁶². Необходимо учесть и кинетических факторов⁶³.

Вероятнее всего деполимеризация полихлорфосфазенов протекает с участием ионных концевых групп: не исключено, что высокая полярность связей в основной цепи макромолекул полихлорфосфазена допускает и возможность перегруппировки связей, так же как это наблюдается у полисилоксанов⁶⁴.

Конекни и Дуглас⁵⁰ впервые наблюдали каталитическое действие многих органических соединений и металлов при полимеризации циклохлорфосфазенов. Было отмечено, что полимеризацию ГХФ вызывает и перекись трет-бутила, однако катализ в этом случае не может быть приписан разложению перекиси на радикалы, так как при 210° период ее полураспада очень невелик, в то время как полимеризация происходит в течение нескольких часов. Аналогично протекает реакция и в присутствии персульфата аммония⁶⁵. Исследование полимеризации циклохлорфосфазенов в присутствии бензойной кислоты, серного эфира, спиртов⁵² позволило предположить, что инициирующим актом роста цепи является гетеролиз молекулы ГХФ (или других циклов) по связи $P-N$ с образованием активного электрофильного центра на атоме азота

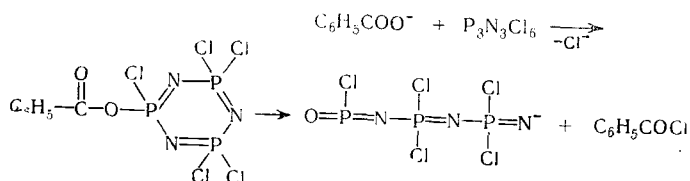


Джимблет установил, что кислород не влияет на скорость каталитической полимеризации ГХФ в присутствии бензойной кислоты; эта поли-

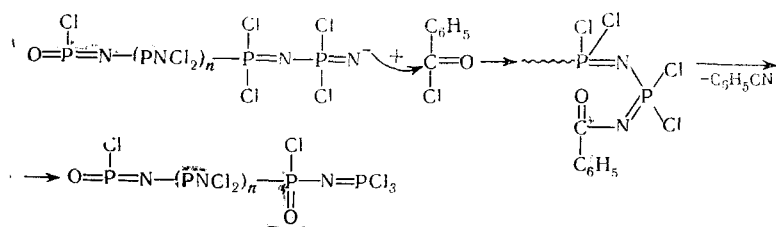
меризация может быть описана уравнением первого порядка с энергией активации 27,3 ккал/моль⁶⁶.

Изучение кинетики блочной полимеризации ГХФ при 240—250° позволило установить второй порядок этой реакции с величиной энергии активации 57 ккал/моль⁶⁷.

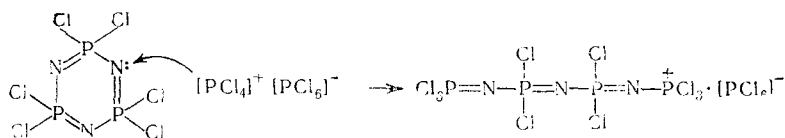
Исследовано влияние бензойной кислоты и ее солей на полимеризацию ГХФ⁶⁷. На основании анализа летучих продуктов полимеризации и ранее установленного характера взаимодействия солей бензойной кислоты и ГХФ⁶⁸ предложен наиболее вероятный механизм, который включает атаку анионом бензойной кислоты молекулы ГХФ и размыкание ее по схеме



Образовавшийся линейный анион взаимодействует с молекулами ГХФ, начиная рост цепи. Обрыв цепи представлен следующим образом:

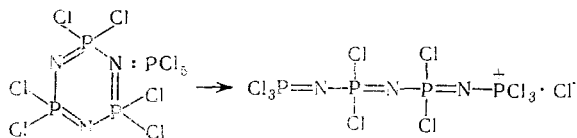


Этот анионный механизм, видимо, специфичен для действия бензойной и других карбоновых кислот. Иначе полимеризуются циклохлорфосфазены в присутствии кислот Льюиса. Первое сообщение о превращении циклических хлорфосфазенов в линейные при нагревании с PCl_5 , AlCl_3 , FeCl_3 и другими хлоридами появилось в 1959 г.⁶⁹. Позже, в патенте⁷⁰ указано, что такой процесс осуществляют нагреванием циклохлорфосфазенов в автоклаве при температурах выше 250° с различными хлоридами железа, фосфора, алюминия, сурьмы и т. п. После установления Бекке-Гёринг и сотр.^{71, 72} структуры и механизма образования линейных хлорфосфазенов стал очевидным характер протекающих при этом процессов, которые в случае PCl_5 можно представить следующим образом. Циклохлорфосфазен (например, ГХФ) подвергается атаке катионом $\{\text{PCl}_4\}^+$ с размыканием цикла:



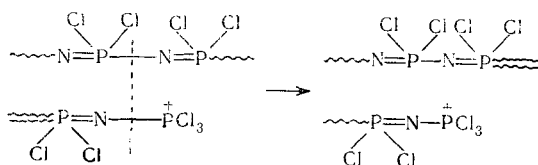
Рост цепи идет аналогичным образом с атакой линейным растущим катионом циклических молекул до исчерпывания циклофосфазена. Воз-

можно, что размыканию цикла предшествует его комплексообразование с PCl_5 :



В этом случае вместо гексахлорфосфатного аниона находится анион хлора. С другими хлоридами размыкание циклов идет, по-видимому, аналогично⁷³.

Вероятно, концевые катионные группы линейных молекул взаимодействуют не только с циклическими молекулами, но и с линейными макромолекулами, особенно после истощения циклических хлорфосфазенов:



Этот процесс деструкции линейных молекул под действием концевых групп будет, как и в случае многих поликонденсационных органических полимеров, приводить к образованию равновесной смеси, содержащей линейные и циклические хлорфосфазены⁷⁴. Полагают, что даже в процессе синтеза хлорфосфазенов аммонолизом PCl_5 часть линейных олигомеров может отщеплять циклизующиеся короткоцепочечные фрагменты⁷⁵.

При температурах выше 250° равновесие достигается довольно быстро — за 1—2 часа⁷⁰. Количество хлорида в реакционной смеси будет определять молекулярный вес образующихся линейных хлорфосфазенов.

Учитывая предложенную выше возможность деструкции полихлорфосфазенов в результате взаимодействия концевых групп и вследствие внутрицепного перераспределения связей, следует допустить также и возможность межцепного обмена, приводящего к образованию равновесной смеси линейных молекул. В то же время возможно и каталитическое расщепление макромолекул под действием других реагентов — например, хлора⁷⁶.

Способность хлоридов фосфора, алюминия, железа и др. к стабилизации линейных хлорфосфазенов иногда используют в процессе получения хлорфосфазенов аммонолизом PCl_5 . Аммонолиз осуществляют в присутствии этих хлоридов^{77, 78}, или даже в присутствии металлов^{79—81}, образующих хлориды в ходе аммонолиза.

Как следует из вышеизложенного, механизмы термической и каталитической полимеризации во многом близки, особенно на стадии роста цепи — во всех случаях это процесс роста полимерного иона.

Среди других способов полимеризации следует упомянуть о попытке твердофазной полимеризации ГХФ и ОХФ^{82, 83}. Хотя в расплавах радиационная полимеризация ГХФ не идет^{49—51}, облучение твердого тримера рентгеновскими лучами мощностью 50 кВ при $40—120^\circ$ приводит к образованию полимера⁸³. Однако скорость полимеризации невелика и достигает максимального значения, равного 0,8% в час при температуре плавления ГХФ. Действием γ -излучения при экспозиции 300 часов

и дозе 10^6 — 10^7 рентген удается достигнуть степени превращения ГХФ в полимер $\sim 15\%$, причем она уменьшается в присутствии воды, кислорода, растворителей и даже ОХФ⁸². В отличие от ГХФ тетрамерный хлорид не полимеризуется под действием рентгеновских лучей и γ -излучения. Это различие в их способности к радиационной полимеризации, видимо, связано со структурными особенностями ГХФ (большая способность ГХФ к полимеризации была отмечена ранее⁴¹) и хорошо согласуется с вычисленной теплотой полимеризации⁶¹. Отмечена идентичность полимеров, полученных термической и радиационной полимеризацией ГХФ⁸². При совместной твердофазной полимеризации изоморфных ГХФ и гексабромциклотрифосфазотриена скорость полимеризации ниже, чем при их раздельной полимеризации⁸⁴.

Следует отметить, что при определении количественных закономерностей полимеризации циклических хлорфосфазенов наблюдаются существенные расхождения в данных различных авторов (табл. 2) даже при ведении полимеризации в идентичных условиях. Это характеризует сложность процесса полимеризации циклохлорфосфазенов и влияние многих факторов на этот процесс.

ТАБЛИЦА 2

**Результаты кинетических исследований полимеризации ГХФ
и деполимеризации полидихлорфосфазена**

Процесс	Температура, °C	Кинетический порядок реакции	Энергия активации, ккал/моль	Ссылки на литературу
Полимеризация в отсутствие воздуха	250—300	2	42	41
Деполимеризация (следы кислорода)	250—500	1	26	42
Полимеризация в бензоле в присутствии различных катализаторов	210	1	—	52
Полимеризация в присутствии бензойной кислоты	200—210	1	27,3	66
Полимеризация в блоке	240—255	2	57	67
Полимеризация в присутствии бензойной кислоты и бензоата натрия	235	1	—	67
Полимеризация в блоке	250—300	1	51	47

Полагая наиболее точными значениями энергии активации полимеризации тримерного циклохлорфосфазена 27,3 ккал/моль⁶⁶ и деполимеризации — 26 ккал/моль⁴², Пэддок¹⁰ считает, что их разница точно соответствует мольной теплоте полимеризации ГХФ (1,39 ккал/моль), определенной методом дифференциального термического анализа⁶¹.

Имеется несколько сообщений и о полимеризации маслообразных гомологов хлорфосфазенов, которые при нагревании выше 130° также образуют хлорфосфазеновый каучук^{18, 85, 86}. Однако в оценке их способности к полимеризации необходимо учитывать, что эти гомологи могут содержать высшие циклические хлорфосфазены, способные к полимеризации вследствие раскрытия циклов, линейные хлорфосфазены с концевыми NH-группами⁸⁵, способные к поликонденсации с выделением HCl⁸⁶, а также к частичному гидролизу небольшими количествами воды с образованием высокомолекулярных соединений, в которых хлорфосфазеновые блоки связаны P—O—P связями^{85, 87}. Линейные полихлорфосфазены с концевыми ионными группами типа $\cdots P^+Cl_3 \cdot An^-$ термически устойчивы; они не изменяют молекулярных весов вплоть до температуры деполимеризации (хотя в них могут протекать процессы деструкции с участием концевых групп). Если эти линейные хлорфосфазе-

ны имеют небольшой молекулярный вес и не способны циклизироваться, то их термическая стабильность превышает 500° ⁷⁷.

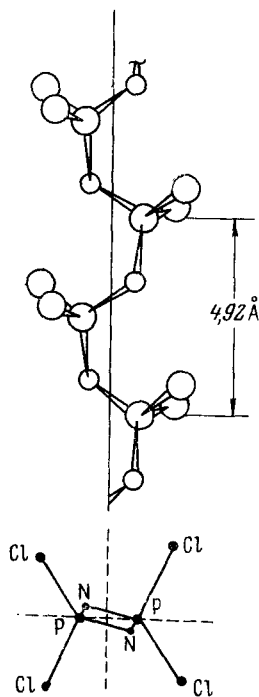
Оригинальный способ получения линейных полихлорфосфазенов разработали Якубович и сотр.⁸⁸⁻⁹⁰. Нагревание при $150-200^{\circ}$ низкомолекулярных линейных соединений типа $\text{Cl}(\text{PNCl}_2)_n-\text{P}(\text{O})\text{Cl}_2$ и $\text{R}(\text{PNCl}_2)_n-\text{P}(\text{O})\text{Cl}_2$ (где $\text{R}=\text{Cl}$, OR и др. группы, а $n \geq 1$) приводит к выделению POCl_3 и образованию линейного хлорфосфазенового полимера общей формулы $\text{P}_x\text{N}_x\text{Cl}_{2x-m}\text{R}_m$, свободного от поперечных межмолекулярных связей, присущих полимерам, получаемым термической полимеризацией циклохлорфосфазенов.

Так как гидролитическая стабильность полихлорфосфазена мала, ее пытались улучшить различными добавками и модификаторами, например силиконовым каучуком, стеаратами Ba , Sn и других солей⁹¹, а также проведением полимеризации ГХФ в присутствии 2,6-ди-*трет*-бутил-*p*-крезола⁹²; хотя в последнем случае и удается повысить гидролитическую стабильность полихлорфосфазена в 10 раз, она все же остается неудовлетворительной. Молекулярные веса линейных полихлорфосфазенов определяли различными методами: осмометрически и вискозиметриче-

ски³⁹⁻⁴², вискозиметрически и методом светорассеяния⁹³, а также по температурной зависимости модуля упругости^{35, 36}. Сопоставлением значений осмотических и вискозиметрических измерений Патат и сотр.^{39, 41} установили следующую зависимость для растворов полихлорфосфазенов в толуоле: $[\eta]=0,165 \cdot 10^{-4} M^{0,69}$. Рассчитанные по этой формуле значения молекулярных весов полихлорфосфазена составили⁴¹ величину порядка 10^6 . Позже⁹³, при исследовании полихлорфосфазена, разделенного высаживанием на несколько фракций, были установлены другие значения коэффициентов K и α для этого полимера в уравнении $[\eta]=K \cdot M^{\alpha}$: в толуоле $K=3,89 \cdot 10^{-3}$ и $\alpha=0,71$; в хлороформе: $K=1,32 \cdot 10^{-1}$ и $\alpha=0,56$. Расхождение значений констант с ранее найденными^{99, 41} авторы работ⁹⁹ объясняют полидисперсностью продуктов, с которыми работали Патат и сотр. Тем не менее абсолютные значения величин молекулярных весов полихлорфосфазенов, найденные различными авторами, удовлетворительно совпадают между собой и составляют величину порядка 10^5 .

Рентгеноструктурные исследования полихлорфосфазена⁹⁴ позволили установить, что его макромолекулы имеют не спиральную структуру²⁴⁻²⁷, а почти плоскую. Конформация цепи (см. рисунок) полихлорфосфазена характеризуется значениями углов вращения вокруг связей $\text{P}-\text{N}$ и $\text{N}-\text{P}$ соответственно 156 и 4° , что близко к *цис*-планарной конформации. Период идентичности равен $4,92 \text{ \AA}$ и включает два звена PNCl_2 ; угол связи $\text{PNP}=127^{\circ}$, а $\text{NPN}=119^{\circ}$; длина связи $\text{P}-\text{N}$ составляет $1,74 \text{ \AA}$.

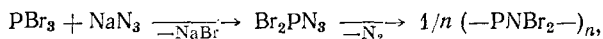
Другие галогенциклофосфазены также способны к термической полимеризации. Бромциклофосфазены при 250° и выше образуют эластомерные продукты⁹⁵⁻⁹⁷, которые в дальнейшем при нагревании образуют твердое хрупкое вещество, устойчивое к действию кислот и щелочей.



Пространственная модель линейного полихлорфосфазена

Полифторфосфазены^{98, 99} образуются при нагревании циклофторфосфазенов выше 300°.

Среди других способов получения полигалогенфосфазенов следует отметить получающий все большее развитие «азидный» метод. Так, нагреванием PBr_3 с азидом натрия при 170° в отсутствие растворителя, Херринг¹⁰⁰ получил полибромфосфазен:



который при нагревании до 200° образует эластомер.

2. Полиорганфосфазены

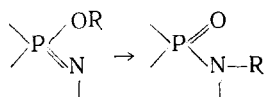
Химическая инертность $P-C$, $P-O-C$ и других связей и прежде всего их гидролитическая устойчивость позволяют надеяться на получение термостабильных и химически устойчивых полиорганфосфазенов с указанными связями в боковой цепи.

Принципиально возможны два пути синтеза таких высокомолекулярных полимеров: полимеризация циклических органофосфазенов и замещение галогенов в полигалогенфосфазенах на соответствующие группы.

Полимеризация циклоорганфосфазенов

Большинство исследований в этой области относятся к попыткам полимеризации алкил-, арил-, алкокси-, и арилоксициклофосфазенов. Наиболее доступные и легко получаемые с большими выходами алкокси- и арилоксициклофосфазены пытались превратить в линейные полимеры еще Липкин¹⁰¹. Нагревая продукты конденсации циклохлорфосфазенов с фенолятами, алкоголятами и их тиоаналогами Липкин получал водостойкие полимеры, нерастворимые в органических растворителях. Браун¹⁰² повторил опыты Липкина, но ему не удалось выделить чистых продуктов. При нагревании полученных им арилоксифосфазенов выше 320° их вязкость увеличивается, они теряют растворимость, но их состав не изменяется. Браун предположил, что здесь происходит полимеризация циклоарилоксифосфазенов с образованием линейных полимеров.

Исследованием термической полимеризации алкокси- и арилоксициклофосфазенов на воздухе и в азоте при 150—350° было установлено, что в этих условиях образуются низкомолекулярные полимеры¹⁰³. Осмоление и образование полимерных продуктов при перегонке в вакууме алкоксициклофосфазенов отмечали многие авторы³, однако позже было установлено¹⁰⁴, что образование полимеров при нагревании алкоксициклофосфазенов обусловлено побочными превращениями, связанными с недостаточной очисткой мономеров. Шоу и сотр.¹⁰⁵⁻¹⁰⁷ показали, что при 200° и выше циклические алкоксифосфазены претерпевают фосфазенфосфазановую перегруппировку:



но при этом не происходит полимеризации в результате раскрытия фосфазенового цикла, как это имеет место у галогенциклофосфазенов. Это же характерно и для циклофосфазенов, имеющих алкил- и арилзаместители у атома фосфора.

Одна из первых попыток полимеризации арилциклофосфазенов была предпринята Бодэ и сотр.^{108, 109}: многочасовое нагревание $(C_6H_5)_4P_3N_3Cl_2$,

(C_6H_5) $_2\text{P}_3\text{N}_3\text{Cl}_4$ и (C_6H_5) $_8\text{P}_4\text{N}_4$ при 250—300° приводит, по мнению авторов, к образованию полимеров, но эти полимеры не обладают каучукоподобными свойствами. Однако детальное исследование термической полимеризации (C_6H_5) $_8\text{P}_4\text{N}_4$ в интервале температур от 320 до 500° показало¹¹⁰, что полимеризация практически не идет, а образуется смесь низших циклических фенилфосфазенов. Циклические (CH_3) $_6\text{P}_3\text{N}_3$ и (CH_3) $_8\text{P}_4\text{N}_4$ ¹¹¹; (C_2H_5) $_6\text{P}_3\text{N}_3$ и (C_2H_5) $_8\text{P}_4\text{N}_4$ ¹¹² при нагревании также не полимеризуются, а при достижении 350—400° начинают разлагаться. Аналогичные результаты получены и при исследовании полимеризации изопропил- и фенилфосфазенов на воздухе и в азоте¹¹³.

В настоящее время известно только 2 случая образования высокополимеров из замещенных циклофосфазенов: при 150° три- и тетрамерный тиоизоцианатные циклофосфазены образуют каучукообразные полимеры^{114—116}; при нагревании полимеризуются также *трис*-(*о*-фенилендиокси)циклотрифосфазатриен и *трис*-(2,2-диоксифенил)циклотрифосфазатриен^{117, 119}.

Джимблет⁵³ полагает, что способность к полимеризации тиоизоцианатных циклофосфазенов связана с возможностью процесса ионизации связи P—NCS. Однако, как справедливо отмечено в работе Шоу и сотр.¹²⁰, здесь возможна как полимеризация в результате раскрытия фосфазеновых циклов, так и полимеризация с участием тиоизоцианатных групп и еще не известно, какой из этих двух процессов происходит в действительности. То же самое можно сказать и в отношении *трис*-(*о*-фенилендиокси)- и *трис*-(2,2-диоксифенил)циклотрифосфазатриенов: наряду с полимеризацией фосфазеновых циклов¹¹⁹ возможно также раскрытие пятичленных гетероциклов, которое может приводить к образованию полимеров, построенных из соединенных оксиароматическими звеньями замещенных фосфазеновых структур.

Таким образом, непосредственная термическая полимеризация органоциклофосфазенов не может быть пока использована для получения соответствующих гомополифосфазенов. Большие возможности открывает каталитическая полимеризация этих соединений. Райс с сотр.¹²¹ нагре-

ванием смеси (CH_3) $_2\text{P}(\text{NH}_2)_2\text{Cl}$ и NH_4Cl получили полимер $\left(\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ | \\ -\text{P}=\text{N}- \\ | \\ \text{CH}_3 \end{array} \right)_n$

с молекулярным весом $\sim 12\,000$ вместе с соответствующими тримером и тетрамером. Авторы полагают, что полимер образуется вследствие катализируемой протоном полимеризации циклических фосфазенов. Полидиметилфосфазен — кристаллический полимер, устойчивый при нагревании до 300°¹²¹.

Можно полагать, что в будущем удастся осуществить нонную полимеризацию многих органоциклофосфазенов.

Синтез полиорганопосфазенов из полигалогенфосфазенов

Реакционная способность галогенов в полигалогенфосфазенах позволяет легко заменять их на различные радикалы.

Первая попытка в этом направлении была предпринята в 1948 г., когда действием спиртов в присутствии пиридина на полихлорфосфазен с коэффициентом полимеризации 200 Гольдшмит и Дишон¹²² получили соответствующие полиалкоксипроизводные; при этом замещался не весь хлор; содержание алкоксигрупп было невелико и его не удалось повысить заменой спирто-пиридиновой смеси алкоголями. Действием метилата Na на линейный хлорфосфазеновый олигомер с коэффициентом

полимеризации И Бекке-Гёринг и Кох⁸⁵ получили соответствующий полиметоксифосфазен. Сообщалось о получении высокомолекулярных органооксифосфазенов действием на полихлорфосфазен смеси спиртов и пиридина¹²³⁻¹²⁶, алколюатов спиртов и фенолятов¹²⁷⁻¹³⁰ гликолей или алколюатов гликолей^{131, 132}.

Проведению алколюлиза полидихлорфосфазена благоприятствует его растворение¹²⁵ или набухание¹²⁷ в инертном растворителе. В этих условиях удастся заместить на алкоксигруппы 93—95% атомов хлора и получить устойчивые к гидролизу полиалкоксифосфазены. Действием на полихлорфосфазен в бензоле¹²⁹ растворов алколюатов или фенолятов в спирте, а также аминов¹³³ были получены соответственно полиалкокси арилокси- и аминоксифосфазены с высокими молекулярными весами. При этом установлено, что процесс не сопровождается существенной деструкцией основной цепи исходного полихлорфосфазена (см. табл. 3). По данным рентгеноструктурных исследований ориентированных линейных алкокси- или арилоксифосфазенов период идентичности их цепей составляет 4,8—4,92 Å, на основании чего им приписана структура плоскостного зигзага¹²⁹. С целью получения более химически инертных полимеров для алколюлиза полихлорфосфазена применяют фторированные^{125, 126, 127, 130, 134} или хлорированные спирты^{124, 128}, причем полиалкоксифосфазены можно получать и полиперэтерификацией низших алкоксипроизводных¹²⁵. Все синтезированные алкокси-, арилокси- и аминоксифосфазеновые полимеры обладают сравнительно невысокой термостабильностью — при 150—200° и выше они быстро претерпевают деструкцию с образованием низкомолекулярных линейных и циклических олигомеров¹²⁹.

Большую способность высокомолекулярных органофосфазенов к деполимеризации в сравнении с полихлорфосфазенами Алкок^{119, 135} связывает со структурой цепи и возрастающими при замене хлора на более объемные органические радикалы внутримолекулярными взаимодействиями, делающими более термодинамически устойчивыми циклические соединения. Однако возможно, что высокая гибкость и полярность связей полифосфазеновых цепей²⁷ также могут облегчать деструкцию макромолекул и образование циклофосфазенов вследствие внутримолекулярного перераспределения связей, аналогично наблюдаемому у полиорганосилоксанов⁶⁴.

Полидиметилфосфазен удалось также получить действием CH_3MgBr или CH_3Li на полихлорфосфазен¹³⁶.

Другие способы получения полиорганфосфазенов

Известен способ получения полиорганфосфазенов, основанный на использовании азидов щелочных металлов. Впервые этот способ был предложен для получения хлорфенильных¹⁰⁰ и перфторметильных¹³⁷ полифосфазенов, а затем распространен и на фенильные полифосфазены^{138, 139}.

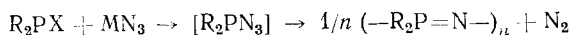
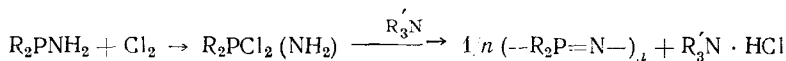


ТАБЛИЦА 3

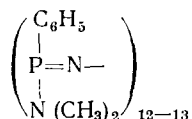
Элементарное звено полимера	Мол. вес · 10 ⁻³	T _с , °C	Растворитель
PN(OC ₂ H ₅) ₂	2 000	—84	Этанол
PN(OCH ₂ CF ₃) ₂	1 700	—66	Кетоны
PN(OC ₆ H ₅) ₂	3 700	—8	Бензол
PN(OCH ₃) ₂	640	—76	Метанол
PN(NHC ₆ H ₅) ₂	1 650	91	Бензол
PN[N(CH ₃) ₂] ₂	363	—4	Водный раствор кислоты
PN(NC ₅ H ₁₀) ₂	697	19	Бензол

При $R=CF_3$ образуется только полимерный твердый, воскообразный продукт с температурой размягчения 95° и хорошей стойкостью к сильным кислотам и окислителям¹³⁷. При $R=C_6H_5$ в основном образуются низшие циклические гомологи.

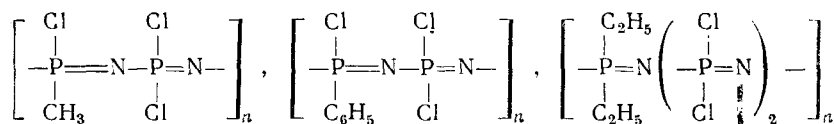
Линейные олигомерные фторсодержащие органофосфазены с выходом до 40% (остальное — циклические фосфазены) образуются по следующей схеме¹⁴⁰:



Полученный этим методом полифторметилфосфазен аналогичен синтезированному азидным способом¹³⁷. Нагреванием гидразиофосфинов при 200° были синтезированы смешанные полиариламиноалкилфосфазены формулы¹⁴¹:



Якубович и сотр.¹⁴² пиролизом фосфазенфосфоксидов при 220° получили нерастворимые полимеры следующего состава:



IV. ГЕТЕРОПОЛИФОСФАЗЕНЫ

К этому классу полифосфазенов мы относим полимеры, содержащие в основной цепи фосфазеновые группы или структуры, соединенные различными органическими, элементоорганическими или неорганическими

радикалами и группами атомов: $-N=P-\Theta$ (Θ =алкилен, арилен, оксиалкиленокси-, оксиариленокси-радикалы, остатки аминов, диаминов, группы $-NH-$, $O-B-$ и т. п.).

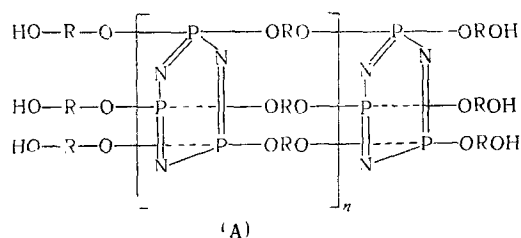
1. Полимеры со связями $-N=P-O-C-$ в основной цепи

Этот тип гетерополифосфазенов, получаемых на основе циклических и линейных галогенфосфазенов и различных полиоксисоединений, является одним из наиболее перспективных в практическом отношении полимеров, подобных по структуре фенольным смолам, но отличающихся от них более высокой термостабильностью и огнестойкостью.

В настоящее время известны три способа получения таких полимеров¹⁴³: взаимодействием хлорфосфазенов с дифенолами¹⁴⁴⁻¹⁴⁷ с фенолятами дифенолов^{148, 149} и полиперезтерификацией алкоксифосфазенов многоатомными фенолами¹⁵⁰⁻¹⁵².

Хотя реакция хлорфосфазенов со спиртами и фенолами известна давно³, впервые получение полимеров на основе хлорфосфазенов и многоатомных фенолов запатентовал Редфарн в 1957 г.¹⁴⁴. Этот способ

заключается в нагревании при 170—190° смеси кристаллических хлорфосфазенов преимущественно тримера и тетрамера с резорцином, гидрохиноном, 2,2-ди-(4-оксифенил)-пропаном и другими ароматическими полиоксисоединениями, используемыми в количестве 75—100% от беса хлорфосфазенов. Процесс сопровождается выделением HCl и образованием смол, способных отверждаться при нагревании с параформом или гексаметиленetetраминном. Однако образующиеся по этому способу смолы отличаются плохой растворимостью из-за высокой функциональности исходных хлорфосфазенов; кроме того, высокая температура процесса способствует частичному разрушению фосфазеновых циклов в этих смолах под действием выделяющегося HCl. Эти недостатки удалось исключить, проводя поликонденсацию исходных веществ в органических растворителях при температуре ниже 130° в присутствии акцепторов HCl — третичных аминов^{145–146}. Использование избытка дифенолов и ограниченная растворимость их в реакционной смеси приводит к постепенному, последовательному замещению атомов хлора в циклохлорфосфазенах и образованию смол с преимущественным содержанием структур типа (для случая ГХФ):



Однако эти смолы все же содержат до 10% остаточного хлора и часто труднорастворимы. Молекулярный вес растворимых смол колеблется в пределах 10—15 тыс.; их очищают от следов третичных аминов осаждением водными растворами кислот¹⁵³ и отверждают нагреванием с веществами-донорами формальдегида¹⁵⁴ или в присутствии кремний- и оловоорганических отвердителей¹⁵⁵.

Исследование реакции ГХФ с дифенолами^{143, 147, 156–158}, проведенное с целью выяснения оптимальных условий образования полимеров на их основе, показало, что в чистом виде исходные вещества практически не взаимодействуют до 180° как в расплаве, так и в среде органических растворителей. Заметная реакция начинается выше 190°, и скорость ее существенно зависит от полярности среды, которая также влияет на состав и строение продуктов реакции и при осуществлении ее в присутствии третичных аминов^{143, 156–158}.

Определены порядок и константы скорости реакции эквимолекулярных количеств ГХФ и дифенолов и сделано предположение о том, что и без катализаторов и в присутствии третичных аминов реакция протекает мономолекулярно с гетеролизом связи P—Cl¹⁵⁷. Это предположение хорошо согласуется с образованием пиридиновых комплексов ГХФ и SnCl₄⁵⁶ и фосфазенпиридиновых солей⁵⁵.

Из продуктов реакции эквимолекулярных количеств ГХФ и дифенолов методом жидкостной адсорбционной хроматографии выделены и охарактеризованы бис-пентахлориклотрифосфазотриены — простейшие гомологи рассматриваемого ряда полифосфазенов¹⁵⁹. Изучение последних позволило сделать некоторые предположения о схеме их образования^{157, 158}.

Для получения только растворимых смол осуществляют взаимодействие эквимолекулярных количеств циклохлорфосфазенов и дифенолов с последующей заменой остающихся в олигомерах атомов хлора на различные группы атомов и радикалы^{160, 161}.

С этой же целью можно уменьшить функциональность исходных веществ, используя вместе с дифенолами одноатомные фенолы¹⁶² или замещая в исходных циклохлорфосфазенах часть атомов хлора на инертные фенил-^{163–165} или феноксирадикалы^{166, 167}. Так, линейные полимеры с т. разм. 110–120° и молекулярными весами около 12 000 получены нагреванием в вакууме при 310° дихлоргексафенилциклотетрафосфазотетраена и резорцина; при использовании в тех же условиях гидрохинона молекулярный вес полимера составляет всего 5000¹⁶³. Более высокомолекулярные полимеры были получены из того же циклофосфазена и 4,4-диоксидифенилоксида; молекулярный вес неочищенного полимера составляет 42 000 при осуществлении реакции в расплаве и 115 000 — в растворителе; при этом молекулярные веса отдельных фракций превышают 250 000–500 000¹⁶⁴.

Июкояма с сотр.¹⁶⁸ повторили опыты Редфарна¹⁴⁴ и также получили смолы, нерастворимые в большинстве растворителей. Применение вместо дифенолов 2,6-диметил-*p*-крезола^{169, 170} приводит к образованию полимеров, аналогичных описанным выше. Было найдено, что до 200° с циклохлорфосфазенами взаимодействуют только метилольные группы¹⁶⁹, а выше 200° начинают реагировать и фенольные ОН-группы; при этом гомоконденсации метилольных групп не происходит¹⁷⁰.

Выделение НСl и содержание в образующихся смолах некоторого количества остаточного хлора — основные недостатки способа получения

гетерополифосфазенов с
$$\text{—N=P—O—C—}$$
 связями реакцией хлор-

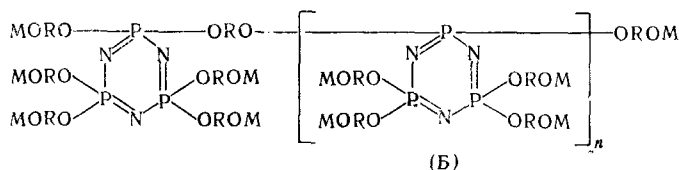
фосфазенов с полиоксисоединениями. Эти недостатки могут быть исключены применением вместо хлорфосфазенов их алкокси-производных^{150–152}. Исследована кинетика полиперезтерификации гексабутоксидиклотрифосфазотриена дифенолами и показано, что образующиеся при этом полимеры аналогичны синтезируемому из циклохлорфосфазенов¹⁵².

Вместо полностью замещенных алкоксидифосфазенов взаимодействию с дифенолами подвергают также фосфазеновые соединения общей формулы $[\text{PN}(\text{OR})_m(\text{OH})_{2-m}]_n$, (где $m \leq 2$, n — целое число ≥ 3 , а $\text{R} = \text{CH}_3, \text{C}_2\text{H}_5, \text{C}_4\text{H}_9$), которые синтезируют алкоголизом циклохлорфосфазенов низшими спиртами. При конденсации этих фосфазенов с диоксисоединениями образуются водорастворимые полимеры¹⁷¹, содержащие соединенные с атомами фосфора ОН-группы. Такие же полимеры можно получить и гидролизом смол, циклические фосфазеновые структуры которых содержат остаточные P—Cl -связи^{172, 173}.

Весьма перспективным является способ получения полифосфазено-

вых полимеров со связями
$$\text{—N=P—O—C—}$$
 взаимодействием хлор-

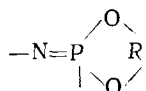
фосфазенов и фенолятов многоатомных фенолов^{148, 149}, отличающийся высокой скоростью даже при сравнительно низких температурах. Так, реакция ГХФ с диспергированным в диоксане или метилэтилкетоне дифенолятом 2,2-ди(4-оксифенил) пропана заканчивается за 2–4 часа и приводит к образованию растворимых и нерастворимых смол типа (А) (стр. 1519). Если же взаимодействие ГХФ с избытком дифенолята проводить в среде, являющейся растворителем для обоих исходных компонентов (в спиртах), то образуются полимеры типа (Б)¹⁴⁹ ($\text{M} = \text{Na}$ или K):



После замены фенолятных групп в этих продуктах на ОН-группы образуются смолы, аналогичные феноло-формальдегидным. Реакция циклохлорфосфазенов с дифенолятами ускоряется в присутствии пиридина или NaI¹⁷⁴.

Смолы типа (Б), также как и типа (А), легко отверждаются при нагревании с веществами-донорами формальдегида; они являются также удобными объектами для модификации или для получения на их основе других полимеров. Так, смола типа (А)¹⁴⁶ применяют для модификации бутадиен-акрилонитрильного сополимера¹⁷⁵, а смола (Б) с фенолятными группами легко эпоксидируется при действии эпигалогенгидринов, образует эпоксидные фосфазеновые смолы¹⁷⁶. Последние получены также эпоксидированием гексаоксиариленоксициклофосфазотриенов^{177, 178} (которые синтезируют из монофенолятов дифенолов и ГХФ¹⁷⁹) или при использовании глицидилового эфира ГХФ¹⁸⁰; в то же время попытка получить такие эфиры эпоксидированием аллилоксифосфазенов надуксусной кислотой оказалась неудачной¹⁸¹.

При взаимодействии циклохлорфосфазенов с диоксисоединениями (особенно с гликолями) наряду с полимерными продуктами образуются вещества спирановой структуры с атомом фосфора в спиртогруппах



а также происходит частичная дегидратация глико-

лей¹⁸². Так, при реакции *o*-дифенолов (в частности, пирокатехина) с ГХФ или ОХФ в тетрагидрофуране в присутствии $(C_2H_5)_3N$ ¹⁸³ или в пиридине¹⁸⁴ образуется некоторое количество *трис*- и *тетракис*-(*o*-фенилендиокси)-циклофосфазенов. Интересно, что эти вещества способны к образованию соединений включения с молекулами различных веществ¹⁸⁵.

Другие циклические эфиры были синтезированы из ГХФ и ОХФ и таких дифенолов как 2,2-диоксидифенил, толуилен-2,3-дитиол, 2,3-диоксинафталин¹¹⁷.

Значительно шире проявляется способность к циклообразованию при взаимодействии циклохлорфосфазенов с гликолями и другими полифункциональными алифатическими соединениями^{186, 187}. Увеличение алифатического радикала между ОН-группами гликоля уменьшает вероятность образования спирановых структур. Это особенно заметно в случае полиалкиленгликолей^{188, 189, 190, 191}, при использовании которых образуются полимерные продукты, применяемые в производстве пенополиуретанов¹⁸⁹⁻¹⁹¹. Этот же эффект достигается при частичной замене хлора в исходных циклохлорфосфазенах на феноксигруппы¹⁹² или на остатки перфторалкилфенолов¹⁹³. Замыкание цикла при использовании гликолей или аминоспиртов может происходить и на разные атомы фосфора циклофосфазена¹⁹⁴.

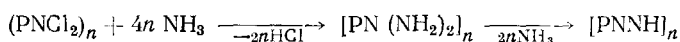
Фосфазеновые полимеры на основе ароматических полиоксисоединений отличаются высокой термостабильностью и огнестойкостью: они выдерживают длительное нагревание на воздухе при 300°¹⁹⁵ и допускают кратковременные перегревы до 500°¹⁷¹, причем в ряде случаев деструкция начинается с разрушения фосфазеновых циклических структур¹⁶⁴; эти полимеры также стойки к действию различных химических агентов¹⁴⁵.

2. Гетерополифосфазены со связями $\text{—N}=\overset{\text{R}}{\underset{|}{\text{P}}}\text{—N}$ в основной цепи

Полимеры со связями $\text{—N}=\overset{\text{R}}{\underset{|}{\text{P}}}\text{—N}$ в основной цепи макромолекул

($\text{R}=\text{H}$ или органический радикал) получают из хлорфосфазенов и аммиака или органических аминов. Простейший представитель этого класса полифосфазенов — фосфам — впервые был получен пропусканьем аммиака над расплавом ГХФ или нагреванием ГХФ с NH_4Cl ¹⁹⁶.

Исследуя аммонолиз хлорфосфазенов Муре и Роке ¹⁹⁷ показали, что при нагревании синтезированных аминфосфазенов происходит необратимая потеря аммиака и образование полимерного продукта — фосфама:



Фосфам — неплавкое порошкообразное вещество, которое на ранних стадиях образования может растворяться в воде; он термически устойчив до $550\text{—}600^\circ$ и превращается в $(\text{PN})_x$ при нагревании выше 800° . Для ускорения образования фосфама пиролиз аминфосфазенов осуществляют в присутствии NH_4Cl с пропусканьем сухого HCl ¹⁹⁸.

Одрит и Ссверби ^{199, 200} изучали образование фосфама из циклоаминфосфазенов термогравиметрическим способом. Они установили, что образующиеся фосфамы нельзя характеризовать исходя из размеров фосфазенового цикла, из которого они были получены. Рентгеноструктурные исследования показали, что фосфамы являются аморфными веществами, и Штегеру ²⁰¹ методом ИК спектроскопии не удалось определить, сохраняются ли в них размеры фосфазеновых колец. Он пришел к выводу, что фосфам построен из беспорядочно расположенных фосфазогрупп, соединенных структурными элементами —N= и —NH— .

Более детальные исследования Миллера и Шоу ²⁰² показали, что образование фосфама при пиролизе чистых $\text{P}_3\text{N}_3(\text{NH}_2)_6$ и $\text{P}_4\text{N}_4(\text{NH}_2)_8$ в атмосфере азота происходит в области 300° ; на это указывали величина потери веса и состав остатка. Потеря в весе была прослежена при нагревании фосфама до 1000° , однако образования нитридов фосфора $(\text{P}_3\text{N}_3)_y$ и $(\text{PN})_x$, в отличие от предыдущих сообщений ²⁰³, они не наблюдали. Во многих случаях материал тигля, в котором проводили пиролиз аминфосфазенов, реагировал с реакционной смесью ²⁰⁴. Доказательством сохранения фосфазенового кольца при образовании фосфама из аминциклофосфазенов служит тот факт, что фосфам, полученный из $\text{P}_3\text{N}_3(\text{NH}_2)_6$, имеет меньшую плотность, чем продукт, синтезированный из $\text{P}_4\text{N}_4(\text{NH}_2)_8$ ²⁰². Описано также приготовление пен на основе фосфама ²⁰⁵.

Реакция деаммонолиза была использована для получения органо-замещенных фосфама; так, пиролизом соединений общей формулы $\text{P}_3\text{N}_3\text{R}_x(\text{NH}_2)_{6-x}$ (R — органический радикал, который может быть фторирован, а $x \geq 3$) получают полимеры, устойчивые выше 300° ^{206, 207}. Более термостабильные полимеры получают нагреванием фениламиноциклофосфазенов ^{208–210} выше 300° и остаточном давлении $10^{-3}\text{—}10^{-4}$ мм рт. ст.

Органозамещенные фосфамы синтезируют также реакцией хлорфосфазенов с аминами. Чаще для этого используют анилин и ГХФ или ОХФ: из образующихся при взаимодействии этих веществ анилоциклофосфазенов при пиролизе выделяется анилин и образуется фенилфосфам ²¹¹. Последний можно снова превратить в исходные циклические структуры нагреванием с анилином, что невозможно в случае незаме-

щенного фосфам²⁰². Фенилфосфам образуется также при нагревании анилохлорфосфазенов, получаемых при неполном замещении хлора в исходных хлорфосфазенах на остатки анилина²¹². Сообщалось также и о получении полимеров из хлорфосфазенов и бутиламина²¹³.

Термо- и огнестойкие полимеры получают реакцией смеси кристаллических хлорфосфазенов с ацетанилидом^{102, 214, 215}. Процесс сопровождается выделением HCl и CH₃COCl и, как полагают¹⁰², идет через стадию образования циклических продуктов (PNNC₆H₅)_n с их последующей термической полимеризацией в линейный полимер. Аналогичные полимеры образуются и при взаимодействии хлорфосфазенов с дифенилмочевинной и другими амидами¹⁰². Следует отметить, что попытка синтезировать такие же полимеры аммонолизом трихлорфосфазосоединений RN=PCl₂ оказалась безуспешной²¹⁶; вместо них получают поли-

меры типа $\begin{array}{c} \text{Cl} \\ | \\ -\text{P}-\text{NH}- \\ || \\ \text{NR} \end{array}$, которые разлагаются выше 200° с образованием солянокислого анилина.

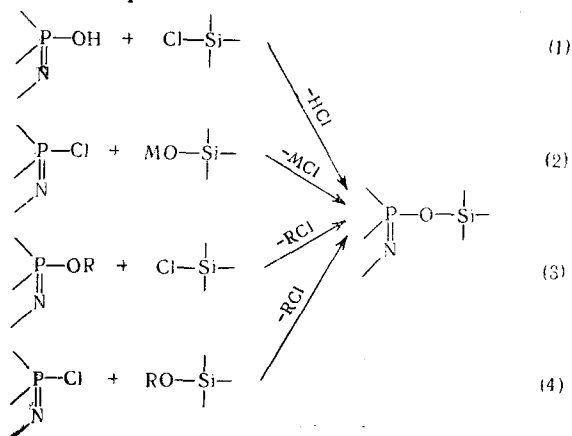
Описано получение фосфазеновых полимеров на основе хлорфосфазенов и органических диаминов^{164, 217, 218}. Для этого обычно применяют смесь кристаллических хлорфосфазенов, в которых часть атомов хлора может быть замещена на инертные органические радикалы. Но в этом случае возможно образование циклических спирановых структур, особенно если исходный диамин содержит между аминогруппами алкильный радикал с 2—4 атомами углерода^{219, 220}.

Водорастворимые полимеры со связями $\begin{array}{c} | \\ -\text{N}=\text{P}-\text{N}- \\ | \end{array}$ в основной

цепи, видимо, образуются также при одновременной обработке линейных хлорфосфазенов метанолом и аммиаком^{221, 222}.

3. Полиэлементофосфазены

В последние годы появились сообщения о синтезе гетерополифосфазенов, содержащих кремний, бор, германий и другие элементы. Большая часть исследований относится к кремнийсодержащим фосфазенам со связями $\begin{array}{c} | \\ -\text{N}=\text{P}-\text{O}-\text{Si}- \\ | \end{array}$ в основной цепи. Существует четыре способа получения таких полимеров:



где М — щелочной металл или Н; R — алкил, X — галоген.

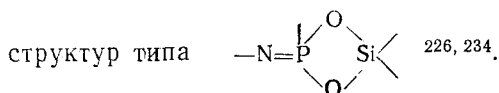
Первые синтезы кремнийсодержащих полифосфазенов по реакции (1) осуществил в 1958—1959 гг. Дюмон^{223–225}, используя взаимодействие трифенилдиоксихлорциклотрифосфазотриена с диорганодихлорсиланами. Была отмечена высокая термическая и гидролитическая стабильность образующихся полимеров. Вместо диоксифосфазенового производного можно использовать также и трехфункциональный мономер $P_3N_3(OC_6H_5)_3(OH)_3$ ²²⁶, что приводит к получению трехмерных или способных к отверждению полимеров.

Для получения силоксифосфазеновых полимеров аналогичного типа по реакции (2) используют дифенилсиландиол и линейные или циклические хлорфосфазены^{227–229}. С более реакционноспособными линейными хлорфосфазенами реакция идет в более мягких условиях и приводит к образованию термостойких полимеров²²⁷, которые можно применять для изготовления асбестопластиков²²⁸. Однако во всех случаях конденсации дифенилсиландиола с хлорфосфазенами сопровождается побочными реакциями гомоконденсации диоксисилана и гидролиза хлорфосфазенов или образующихся полупродуктов водой, выделяющейся при конденсации диоксисилана. Поэтому получаемые по реакции (2) полимеры содержат связи P—OH, а также значительные количества водорастворимых полиметафосфимовых кислот²²⁹. Доля указанных побочных реакций не уменьшается при использовании акцепторов (например, хиолина). Это связано, видимо, с тем, что системы хлорфосфазен — третичный амин являются сильными дегидратирующими агентами⁸.

Поэтому представлялось целесообразным заменить дифенилсиландиол его силанолятом, не способным к гомоконденсации, и тем исключить появление воды в реакционной смеси. Однако на примере моносиланолятов и моносиланов было показано²³⁰, что их реакция с гексахлорциклотрифосфазотриеном идет не по схеме (2), а значительно сложнее и приводит к расщеплению фосфазенового цикла и образованию смеси низкомолекулярных продуктов, в том числе и дисилоксанов. Было высказано предположение, что в определенных условиях полисилоксаны могут реагировать с хлорфосфазенами с расщеплением Si—O—Si-связи²³⁰. Так, нагреванием гексаэтилдисилоксана и ГХФ при 240° в ампуле в течение 6 час. получены олигомерный жидкий и твердый нерастворимый полимеры, содержащие кремний и фосфор²³¹.

Принципиально новым является способ получения органосилоксифосфазеновых полимеров, заключающийся во взаимодействии циклических или линейных алкоксифосфазенов с органогалогенсиланами²³². Его преимуществами являются высокая скорость реакции при сравнительно мягких условиях ее осуществления и отсутствие побочных превращений.

Исследование кинетики этой реакции на примере тексабутоксциклотрифосфазотриена и триорганогалогенсиланов²³³ позволило предположить, что процесс протекает с гетеролизом связи кремний — галоген и атакой катионом силикония атома кислорода алкоксифосфазена. При изучении условий образования органосилоксифосфазеновых полимеров на основе дифенилдихлорсилана и фенилтрихлорсилана²²⁶ было отмечено сильное уменьшение молекулярных весов образующихся полимерных продуктов за счет частичного образования циклических спирановых



Образование последних удается исключить при использовании в качестве исходных веществ трифенокситриалкоксциклотрифосфазотрие-

нов, в которых феноксигруппы не реагируют с хлорсиланами. В этом случае удастся получить трехмерные или способные к последующему отверждению полимеры. Силоксифосфазеновые полимеры получены также взаимодействием циклохлорфосфазенов с органоэтоксисиланами²³⁵.

Методом ДТА и изотермическим нагреванием было установлено, что получаемые по реакции (3) органосилоксифосфазеновые полимеры начинают заметно разлагаться при 200° в результате отщепления остаточных алкоксигрупп, в то время как термодеструкция основной цепи начинается выше 300°.

Сообщения Дюмона^{223, 224} о высокой гидролитической стабильности фосфазеновых полимеров со связями —N=P—O—Si— в последующем не подтвердились. Исследование гидролитической устойчивости олигомерных и отвержденных органосилоксифосфазеновых полимеров показало, что они дозольно легко расщепляются под действием воды по связям =P—O—Si— с образованием оксифосфазенов и оксисиланов или продуктов их гомоконденсации^{226, 234}.

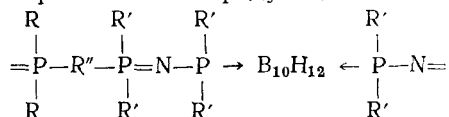
Боле гидролитически устойчивы кремнийсодержащие фосфазеновые полимеры, получаемые реакцией алкоксифосфазенов с талоидалкилсиланами²³⁶.

Интересны борсодержащие фосфазеновые полимеры различного типа^{237–239} и, в частности, со связями —N—P—O—B— . Такие полимеры получают взаимодействием борной и органоборных кислот с ГХФ и его алкоксипроизводными²³⁷ или конденсацией борной кислоты (и других неорганических кислот) с циклическими кислыми алкоксифосфазенами общей формулы $[\text{PN}(\text{OR})_x(\text{OH})_{2-x}]_n$, где $n=3,4$, а $x \leq 2$ ²³⁸. При использовании полных²³⁷ и кислых²³⁸ алкоксифосфазенов происходит катализируемая протонами полиперезтерификация их борной и органоборными кислотами, сопровождающаяся выделением соответствующего спирта.

При непосредственном взаимодействии ГФХ и борных кислот реакция идет только в присутствии третичных аминов и приводит к образованию с выходом 50–70% неплавкого и нерастворимого полимерного продукта, отличающегося, по данным ДТА, высокой термостабильностью (потеря веса при 600° — менее 20%), но легко гидролизующегося кипящей водой.

Гидролитически стабильные борсодержащие фосфазеновые полимеры с высокой температурой размягчения получают реакцией бис-(азидо-диарилфосфино)декаборана с дифосфинами такими, как бис-(дифенилфосфино)-этан, 1,4-бис-(дифенилфосфино)бензол и т.п.²³⁹.

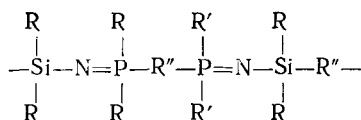
Процесс, осуществляемый нагреванием исходных веществ в инертных растворителях и сопровождаемый выделением азота, приводит к образованию полимеров, построенных из чередующихся звеньев типа



(где R и R' — арил, а R'' — алкилен или арилен). Элементоорганические полимеры такого же типа синтезируют взаимодействием Na-производного декаборана с $\text{P}_3\text{N}_3\text{B}_6$ ²⁴⁰.

В основе способа получения обширного класса гетероцепных элементосодержащих фосфазеновых полимеров лежит реакция фосфинов с

элементоорганическими азидами²⁴¹. При взаимодействии соответствующих дифосфитов и элементоорганических диазидов получают жидкие фосфазеновые полимеры типа



где R и R' — алкил, арил, R'' — алкилен или арилен. Эти полимеры представляют интерес в качестве гидравлических жидкостей и смазочных масел или модифицирующих добавок к названным материалам^{242–244}.

4. Другие гетерополифосфазены

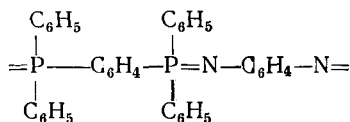
Известны многочисленные полифосфазены, содержащие в макромолекулах связи, отличающиеся от рассмотренных выше. Так, смолы, аналогичные меламинальдегидным, синтезируют взаимодействием аминокциклофосфазенов и альдегидов при 60–80° и pH 7–11²⁴⁵. Фосфазенсодержащие мочевины и полимочевины, полученные реакцией $\text{P}_3\text{N}_3\text{Cl}_4(\text{NH}_2)_2$ с полиизоцианатами²⁴⁶; однако этот процесс идет значительно сложнее, чем простое взаимодействие H_2N -групп с изоцианатными группами²⁴⁷. Более активен в реакции с изоцианатами $\text{P}_3\text{N}_3[\text{N}(\text{CH}_3)_2]_4(\text{NH}_2)_2$; это соединение легко образует мочевинное производное, но при взаимодействии с 2,4-толуилендиизоцианатом в любом соотношении происходит присоединение лишь двух молекул диаминоциклофосфазена к одной молекуле диизоцианата, а более высокомолекулярные продукты не образуются²⁴⁷. Мочевинные производные можно получить также из изоцианатациклофосфазенов и аминов²⁴⁸; при использовании гликолей синтезируют фосфазенсодержащие полиуретаны²⁴⁹.

Полифосфазеновые продукты синтезированы также реакцией ГХФ с гуанидином, мочевиной, гуанилмочевиной и другими амидами²⁵⁰.

Описан фосфазеновый аналог поликарбонатов, образующийся при фосгенировании оксциклофосфазенов²⁵¹, хотя, возможно, продукты фосгенирования имеют более сложное строение, так как реакции хлорциклофосфазенов с органическими кислотами и их солями приводят к разрушению фосфазеновых циклов⁶⁸.

Фосфазеновые полимеры с P—O—P-связями в основной цепи получают нагреванием смеси $\text{P}_3\text{N}_3\text{R}_4\text{Cl}_2$ и $\text{P}_3\text{N}_3\text{R}_4(\text{OC}_2\text{H}_5)_2$ (R = C_6H_5 или OC_6H_5); процесс сопровождается выделением хлористого этила и образованием термостабильных продуктов^{252–254}. Полифосфазены с такими же связями образуются при термической обработке алкоксифосфазенов при 150–350°²⁵⁵, а также при конденсации хлорциклофосфазенов с алкилфосфатами, сопровождаемой выделением алкилгалогенида и образованием полимеров, устойчивых до 500°²⁵⁶.

Размягчающийся при 150–200° полимер со структурными звеньями



получен взаимодействием 1,4-бис-(дифенилфосфино)бензола и 1,4-диазобензола²⁵⁷.

V. ПОЛИМЕРЫ С ФОСФАЗЕНОВЫМИ ГРУППАМИ В БОКОВОЙ ЦЕПИ

Впервые о полимеризации аллилового эфира циклотрифосфазена в вязкое масло сообщил Дишон²⁵⁸. Позднее²⁵⁹ были получены эмульсии из неопределенных эфиров циклофосфазенов. Неплавкие и нерастворимые полимеры образуются при полимеризации диметиламино- и фенилаллилоксициклотрифосфазатриенов в присутствии перекиси бензоила²⁶⁰. В ряде работ указано, что триаллилоксипроизводные фосфазенов не полимеризуются при комнатной температуре в течение 2 лет и сохраняют способность перегоняться в вакууме до 160°²⁶¹. Исследована полимеризация бутокси- и феноксиаллилоксициклофосфазенов, а также сополимеризация их с метилметакрилатом. Полученные сополимеры обладали невысокой термостабильностью¹⁸¹. Проведена сополимеризация аллилоксициклофосфазенов со стирилом при 70° в присутствии перекиси бензоила и динитрила азоизомасляной кислоты. Определение констант сополимеризации позволило сделать заключение о большей активности стирила; однако аллилоксициклофосфазен более активен, чем другие аллильные соединения²⁶². Термопластичные полимеры и сополимеры были получены на основе аллиламиноциклофосфазенов. Эти полимеры образуют прочные пленки с хорошей адгезией и, по данным ТГА, теряют на воздухе при 1000° 65% веса^{263, 264}.

VI. ПРИМЕНЕНИЕ ПОЛИФОСФАЗЕНОВ

В современной литературе, преимущественно патентной и рекламной, проявляются две основные тенденции практического использования фосфазеновых полимеров: применение гомо- и гетерополифосфазенов в качестве основы для приготовления наполненных пластиков, покрытий эластомеров и т. п. и применение полифосфазенов для модификации органических полимеров и других материалов с целью улучшения их термостабильности и огнестойкости²⁶⁵.

Применение полифосфазенов в качестве термостабильных и огнестойких материалов

Сравнительно давно пытались использовать выдающуюся термостабильность и огнестойкость полидихлорфосфазена, повысив его гидролитическую устойчивость заменой атомов хлора на другие атомы и группы. Один из вариантов такой замены основан на обнаруженной способности полидихлорфосфазенов в процессе их образования при термической полимеризации циклохлорфосфазенов химически связываться с различными силикатными материалами^{266, 267}. На этой основе были приготовлены эластичные электроизоляционные покрытия^{268, 269} и устойчивые до 500—600° полукерамические продукты²⁷⁰.

Однако с этой целью чаще используют органофосфазеновые полимеры. Первые попытки в этом направлении были сделаны Лишкиным¹⁰¹. Наибольшее практическое значение имеют продукты конденсации циклохлорфосфазенов с полиоксиароматическими соединениями^{144—146, 254}. Так, полиоксиариленоксифосфазены, получаемые по способу, описанному в патенте¹⁴⁴, рекомендуют для использования в качестве клеев, импрегнирующих составов и изготовления пресс-изделий. Такие же полимеры, синтезируемые в присутствии третичных аминов¹⁴⁶, применяют в качестве покрытий на стекле, керамике, металлах; эти покрытия отличаются высокой ударопрочностью, стойкостью к растворителям, кислотам и щелочам. При отверждении этих полимеров нагрева-

нием при 244° с 10% гексаметилентетрамина и давлении 176 кгс/см^2 получают пресс-изделия с пределом прочности при растяжении 422, при изгибе — 703 и при сжатии — 3160 кгс/см^2 ¹⁴⁵. Асбестопластики из полиоксиариленоксифосфазенов, получаемых по способу ¹⁷¹, имеют прочность при изгибе $1600\text{--}1700 \text{ кгс/см}^2$, причем после обработки при 500° в течение 50 час. она понижается не более чем наполовину ²⁷¹. Это же фосфазеновое связующее применяют и при изготовлении абразивных материалов ²⁷². Продукты конденсации циклохлорфосфазенов с полиоксиароматическими соединениями, аналогичные по строению фенольным смолам, но превосходящие их по термостабильности, а также продукты деаммонолиза фенил (фенокси) аминокислот ^{205–207} — несомненно одни из наиболее перспективных в практическом отношении фосфазеновых полимеров.

Применение полифосфазенов в качестве модификаторов органических полимеров

Добавки полифосфазенов к органическим полимерам (фенольным, полиэфирным, эпоксидным и другим смолам) вводят для повышения огнестойкости и термостабильности последних. Для этого используют полихлорфосфазен ^{273–275}, продукты его аминирования или алкохолиза ²⁷⁶; для модификации удобнее применять полифосфазены с —ОН, NH— и другими функциональными группами. Так, аминокислоты легко реагируют с эпоксидными смолами, образуя модифицированные продукты ²⁷⁷. Огнестойкие полиуретановые пены получают с использованием в качестве ОН-содержащего компонента продуктов конденсации хлорциклофосфазенов с гликолями ^{188–191}, а также введением полифосфазенов с NHR-группами в смесь компонентов, используемую для получения полиуретанов ²⁷⁸.

В качестве модифицирующего отвердителя полиэфирных композиций применяют азиридиновые производные полифосфазенов ²⁷⁹, а продуктами конденсации хлорциклофосфазенов и дифенолов модифицируют бутадиенакрилонитрильные сополимеры ¹⁷⁵. Были опубликованы работы об использовании хлорфосфазеновых олигомеров в качестве катализаторов полимеризации органоциклооксидов ^{280–281}. Получены сополимеры полихлорфосфазена со стиролом и акрилонитрилом ²⁸².

В качестве пластификаторов для лаков и целлюлозных пленок предложено применять алкоксиполифосфазены ^{122–123}. Широко используют полифосфазены различных типов для придания огнестойкости целлюлозным и другим полимерным материалам. Были опубликованы работы ^{283–287} о придании огнестойкости вискозному шелку, хлопку, хлопчатобумажным тканям, о повышении огнестойкости бумаги, об улучшении водо- и маслостойкости текстильных изделий ²⁸⁸. Обычно для этих целей применяют оксиметилфосфазены ²⁸⁵, водорастворимые фосфамы ^{289, 290}, продукты конденсации хлорфосфазенов с мочевиной и хлоранилином ²⁸⁶, продукты обработки линейных хлорфосфазенов аммиаком и метанолом ²²². Для улучшения огнестойкости текстиля используют также полиметоксифосфазены ²⁹¹ и латексы, получаемые полимеризацией неспределенных бромсодержащих алкоксициклофосфазенов ²⁵⁹.

Синтезированы ионообменные смолы на основе полихлорфосфазена ²⁹², сополимеры ненасыщенных фосфазеновых производных с винильными мономерами ^{263, 264}, композиции на основе фосфазеновых олигомеров и полиакрилонитрила ²⁹³ и сополимеры акрилонитрила с ГХФ ²⁹⁴.

Полихлорфосфазены применяют в качестве активаторов отверждения полисилоксанов ^{295, 296} и катализаторов полимеризации тетрагидро-

фурана²⁹⁷. Органозамещенные полифосфазены могут быть использованы для получения пленок, волокон, покрытий и т. п.²⁹⁸.

Несомненно, в ближайшие годы будут выявлены еще более многочисленные возможности использования полифосфазенов различного типа; этому в немалой степени способствуют как высокая термостабильность и другие ценные свойства полифосфазенов, так и их доступность.

ЛИТЕРАТУРА

1. J. Libig, *Ann.* 11, 139 (1834); цит. по³.
2. L. F. Audrieth, R. S. Steinmann, A. P. F. Toy, *Chem. Rev.*, 32, 109 (1943).
3. R. A. Shaw, B. W. Fitzsimmons, B. C. Smith, Там же, 62, 247 (1962).
4. T. Yvernault, G. Casteignau, *Bull. Soc. Chim. France*, 1966, 1464.
5. C. P. Haber, *Chem. Soc. Spec. Publ.*, 1960, No 15, 115.
6. И. А. Грибова, У Бан-юань, *Успехи химии*, 30, 3 (1961).
7. Е. Л. Гефтер, *Фосфорорганические мономеры и полимеры*, Изд. АН СССР, М., 1960.
8. В. П. Давыдова, М. Г. Воронков, *Полифосфазены*, Изд. АН СССР, 1962.
9. C. D. Schmulbach, *Prog. Inorg. Chem.*, 4, 275 (1962).
10. N. L. Paddock, *Quart. Rev.*, 18, 168 (1964).
11. С. М. Живухин, В. Б. Толстогузов, *Пласт. массы*, 1961, № 5, 26; 1963, № 5, 24.
12. В. В. Киреев, С. М. Живухин, С. И. Бельх, Там же, 1967, № 8, 20.
13. R. Pornin, *Bull. Soc. Chim. France*, 1966, 2861.
14. F. G. Gimblett, *Inorganic Polymer Chemistry*, Butterworth, L., 1963.
15. Р. А. Шоу, *Химия и технология полимеров*, 1960, № 1, 121; R. A. Schaw, *Polymer Sci.*, 50, 21 (1961).
16. В. В. Коршак, *Исследования в области высокомолекулярных соединений*, Изд. АН СССР, 1940, стр. 90.
17. H. Wichelhaus, *Ber.*, 3, 163 (1870).
18. H. N. Stokes, *J. Am. Chem. Soc.*, 17, 275 (1895).
19. R. Schenk, G. Romer, *Ber.*, 57b, 1343 (1924).
20. P. Renaud, *India Rubb. J.*, 84, 704 (1932); C. A., 27, 627 (1933).
21. P. Renaud, *Rubb. Chim. Tech.*, 5, 585 (1932); C. A., 27, 6015 (1933).
22. P. Renaud, *C. r.*, 194, 2054 (1932).
23. P. Renaud, *Ann. Chim.*, 3, 443 (1935).
24. K. A. Meyer, *Trans. Faraday Soc.*, 32, 148 (1936).
25. K. H. Meyer, W. Lotmar, G. W. Pankow, *Helv. Chim. Acta*, 19, 930 (1936).
26. K. H. Meyer, A. J. A. Van der Vyck, *J. Polymer Sci.*, 1, 49 (1946).
27. K. H. Meyer, A. J. A. Van der Vyck, *Rubb. Chem. Tech.*, 19, 525 (1946).
28. M. L. Huggins, *J. Chem. Phys.*, 13, 37 (1945).
29. A. M. Ficquelmont, *C. r.*, 204, 689 (1937).
30. J. A. Brydson, *Plastics*, 22, 384 (1957).
31. A. M. Ficquelmont, *S. r.*, 204, 867 (1937).
32. O. Schmitz-Dumont, *Angew. Chem.*, 50, 415 (1937).
33. O. Schmitz-Dumont, *Zschr. Elektrochem.*, 45, 651 (1939).
34. H. Moureu, A. M. Ficquelmont, *C. r.*, 213, 306 (1941).
35. H. Specker, *Ztschr. anorg. allg. Chem.*, 263, 133 (1950).
36. H. Specker, *Angew. Chem.*, 65, 299 (1953).
37. M. Yokoуama, *J. Chem. Soc. Japan*, 81, 481 (1960).
38. С. М. Живухин, В. Б. Толстогузов, В. В. Киреев, *Высокомол. соед.*, 6, 1110 (1964).
39. F. Patat, F. Kollinski, *Makromol. Chem.*, 6, 292 (1951).
40. F. Patat, *Angew. Chem.*, 65, 173 (1953).
41. F. Patat, K. Frombling, *Monatsh.*, 86, 718 (1955).
42. F. Patat, P. Derst, *Angew. Chem.*, 71, 105 (1959).
43. E. Abel, *Monatsh.*, 87, 373 (1956).
44. H. J. Krause, *Ztschr. Electrochem.*, 59, 1004 (1955).
45. Ам. пат. 2872283 (1959) C. A., 53, 17573 (1959).
46. F. G. R. Gimblett, *Plast. Inst. Trans. J.*, 28, 65 (1960).
47. D. C. Chatrabarty, B. N. Glosch, *J. Polymer Sci.*, 62, 179 (1962).
48. R. A. Shaw, *Chem. Ind.*, 1959, 412.
49. T. R. Manley, *Nature*, 184, 899 (1959).
50. J. O. Конесны, С. М. Douglas, *J. Polymer Sci.*, 36, 195 (1959).
51. M. W. Spindler, R. L. Vale, *Makromolek. Chem.*, 43, 231 (1961).
52. J. O. Конесны, С. М. Douglas, M. T. Gray, *J. Polymer Sci.*, 42, 383 (1960).

53. F. G. R. Gimblett, Там же, **60**, 529 (1962).
54. D. D. Eley, M. R. Willis, J. Am. Chem. Soc., **85**, 1534 (1963).
55. Б. И. Степанов, Г. И. Мигачев, ЖОХ, **35**, 2254 (1965); ЖНХ, **11**, 1737 (1966).
56. С. М. Живухин, В. В. Киреев, ЖНХ, **9**, 2671 (1964).
57. H. R. Allcock, R. I. Best, Canad. J. Chem., **42**, 447 (1964).
58. C. Brion, N. L. Paddock, J. Chem. Soc., **A1**, 392 (1968).
59. H. R. Allcock, Chem. Eng. News, **46**, № 18, 68 (1968).
60. I. R. Soulen, M. S. Silverman, J. Polymer Sci., **1**, 823 (1963).
61. J. K. Jacques, M. F. Mole, N. L. Paddock, J. Chem. Soc., **1965**, 2112.
62. Неорганические полимеры, под ред. Ф. Стоуна и В. Грехема, «Мир», 1965, стр. 11.
63. G. Gee, Chem. Soc. Spec. Publ., **15**, 67 (1961).
64. В. В. Коршак, Успехи в области синтеза элементоорганических полимеров, «Наука», 1965, стр. 12.
65. R. L. Vale, Makromolek. Syn., **2**, 91 (1966).
66. F. G. R. Gimblett, Polymer, **1**, 418 (1960).
67. I. R. McCallum, A. Werninck, J. Polymer Sci., **5A**, 3061 (1968).
68. I. I. Bezman, W. R. Reed, J. Amer. Chem. Soc., **82**, 2167 (1960).
69. N. L. Paddock, H. T. Searle, Advances in Inorg. Chem. and Radiochem. **1**, 347 (1959) (в сб. «Неорганические полимеры», под ред. В. И. Спицына, ИЛ, 1961, стр. 180).
70. Англ. пат. 883587 (1961), канадск. пат. 575069; С. А., **56**, 13809.
71. M. Becke-Goering, E. Fluck, Angew. Chem., **74**, 382 (1962).
72. M. Becke-Goering, E. Fluck, W. Lehr, Ztschr. Naturforsch., **17b**, 126 (1962).
73. В. А. Головня, Е. А. Ионов, ЖНХ, **10**, 1749 (1965).
74. J. B. Carmichael, J. Makromolek. Chem., **1**, 207 (1966).
75. Е. Kobajashi, Nippon Kagaku Zasshi, **87**, 135 (1966); С. А., **65**, 11744 (1966).
76. Англ. пат. 894617 (1959); С. А., **56**, 6140 (1962).
77. Англ. пат. 904315 (1962).
78. Ам. пат. 3236870; С. А., **64**, 17638 (1966).
79. Авт. свид. 207883; Бюлл. изобр. **1968**, № 3, 13.
80. С. М. Живухин, В. В. Киреев, Г. С. Колесников, В. П. Попилин, Е. А. Филипов, ЖНХ, **14**, 1051 (1969).
81. Е. Kobajashi, J. Chem. Soc. Japan, Ind. Chem. Sect., **70**, 628 (1967).
82. V. Caglioti, D. Cordischi, A. Mele, P. Pompa, Industrial Uses Large Radiation Sources, **1**, 233 (1963).
83. V. Caglioti, D. Cordischi, A. Mele, Nature, **1962**, № 195, 491.
84. D. Cordischi, A. Delesite, A. Mele, P. Pompa, J. Makromolek. Chem., **1**, 219 (1966).
85. M. Becke-Goering, G. Koch, Ber., **92**, 1185 (1959).
86. С. М. Живухин, В. Б. Толстогузов, М. М. Левицкий, ЖПХ, **35**, 290 (1962).
87. Ам. пат. 3179489 (1963).
88. А. Я. Якубович, Н. И. Швецов, И. В. Лебедева, В. С. Якубович, ЖНХ, **8**, 1831 (1963).
89. А. Я. Якубович, Н. И. Швецов, И. В. Лебедева, В. С. Якубович, ЖНХ, **8**, 534 (1963).
90. Авт. свид. 176412, Бюлл. изобр. **1965**, № 22, 60.
91. С. М. Живухин, В. Б. Толстогузов, Ю. В. Мейтин, Высокомол. соед., **3**, 414 (1961).
92. M. Kajiwara, H. Saito, J. Chem. Soc. Japan, Ind. Chem. Sect., **66**, 621 (1963).
93. R. Knoesel, J. Parrod, U. Benoit, C. r., **251**, 2944 (1960).
94. E. Giglo, P. Pompa, A. Ripamonti, J. Polymer Sci., **59**, 293 (1962).
95. K. John, T. Moeller, J. Am. Chem. Soc., **82**, 2647 (1960).
96. N. C. Bean, R. A. Shaw, Chem. Ind., **1960**, 1189.
97. K. John, T. Moeller, J. Inorg. Nucl. Chem., **22**, 199 (1962).
98. F. Seel, J. Langer, Angew. Chem., **68**, 316 (1958).
99. F. Seel, J. Langer, Ztschr. anorg. allg. Chem., **295**, 316 (1958).
100. D. L. Herring, Chem. Ind., **1960**, 717.
101. Ам. пат. 2192921 (1940); С. А., **34**, 4836 (1940).
102. C. J. Brown, J. Polymer Sci., **3**, 481 (1950).
103. M. Yokoyama, F. Yamada, S. Kawasaki, K. Suzuki, J. Chem. Soc. Japan, Ind. Chem. Sect., **66**, 613 (1963).
104. B. W. Fitzsimmons, R. A. Shaw, J. Chem. Soc., **1964**, 1735.
105. B. W. Fitzsimmons, R. A. Shaw, Proc. Chem. Soc., **1961**, 258.
106. B. W. Fitzsimmons, C. Hewlett, R. A. Shaw, J. Chem. Soc., **1965**, 4799, 7432.
107. Англ. пат. 981213 (1964); С. А., **62**, 11735 (1965).

108. H. Bode, H. Bach, Ber., **75**, 215 (1942).
109. H. Bode, A. Thamer, Ber., **76**, 121 (1943).
110. В. В. Коршак, И. А. Грибова, Т. В. Артамонова, А. К. Бушмарина, *Высокомолекулярное соед.*, **2**, 377 (1960).
111. H. T. Searle, Proc. Chem. Soc., **1959**, 7.
112. A. J. Bilbo, Naturforsch., **15b**, 330 (1960).
113. M. Yokoyama, A. Fuzishiro, H. Saito, M. Otsuka, J. Chem. Soc. Japan, Ind. Chem. Sect., **68**, 185 (1965).
114. R. J. A. Otto, L. F. Audrieth, J. Am. Chem. Soc., **80**, 5894 (1958).
115. G. Tesi, R. J. A. Otto, F. G. Sherif, L. F. Audrieth, Там же, **82**, 528 (1960).
116. Англ. пат. 893295; С. А., **56**, 1271 (1962).
117. H. R. Allcock, R. L. Kugel, Inorg. Chem., **5**, 1016 (1966).
118. H. R. Allcock, J. Am. Chem. Soc., **86**, 9591 (1964).
119. H. R. Allcock, Inorg. Chem., **5**, 1320 (1966).
120. Р. А. Шоу, Р. Кит, С. Хьюллет, *Фосфазеновые соединения*; в сб. Синтезы неорганических соединений, «Мир», 1967, т. 2, стр. 93.
121. H. H. Sisler, S. E. Frazier, R. G. Rice, H. G. Sanchez, Inorg. Chem., **5**, 326 (1966).
122. F. Goldschmidt, B. Dishon, J. Polymer Sci., **3**, 481 (1948).
123. Ам. пат. 2586312 (1952); С. А., **46**, 5361 (1952).
124. Ам. пат. 2681295 (1954); С. А., **48**, 12419 (1954).
125. M. W. Lenton, B. Lewis, C. A. Pearse, Chem. Ind., **1964**, 1387.
126. A. L. Ginestra, G. Mattoigno, F. Tarly, Classe Sci. Fis. Mat. Nat., **34**, 175 (1964); С. А., **62**, 14839 (1965).
127. Ам. пат. 3271330; РЖХим., **1968**, 3С240.
128. M. C. Murey, J. F. Hundersoon, J. Makromolek. Chem., **1**, 187 (1966).
129. H. R. Allcock, R. L. Kugel, K. J. Valan, Inorg. Chem., **5**, 1709 (1966).
130. H. R. Allcock, R. L. Kugel, J. Am. Chem. Soc., **87**, 4216 (1965).
131. R. Pornin, J. Parrod, C. r., **262**, 898 (1966).
132. R. Pornin, Bull. Soc. Chim. France, **1968**, № 2, 759.
133. H. R. Allcock, R. L. Kugel, Inorg. Chem., **5**, 1716 (1966).
134. Авт. свид. СССР 217638; Бюлл. изобр., **1968**, № 16, 74.
135. H. R. Allcock, J. Polymer Sci., **A1**, 355 (1967).
136. Ам. пат. 3169933; РЖХим., **1967**, 3С247.
137. G. Tesi, C. P. Haber, C. M. Douglas, Proc. Chem. Soc., **1960**, 219.
138. K. L. Paciorek, Inorg. Chem., **3**, 96 (1964).
139. K. L. Paciorek, R. Kratzer, Там же, **3**, 594 (1964).
140. G. Tesi, C. M. Douglas, J. Am. Chem. Soc., **84**, 549 (1962).
141. M. Winjall, H. H. Sisler, Inorg. Chem., **4**, 655 (1965).
142. А. Я. Якубович, Н. И. Швецов, И. М. Филатова, В. С. Якубович, И. В. Лебедева, Н. В. Козлова, ЖНХ, **11**, 810 (1966).
143. С. М. Живухин, В. Б. Толстогузов, В. В. Киреев, Пласт. массы, **1963**, № 7, 24.
144. Англ. пат. 812126 (1959); Пат. ФРГ 1135365; Ам. пат. 2866773; Бельг. пат. 539823; С. А., **53**, 15640 (1959).
145. Annonce, Chem. Eng. News, **1961**, № 16, 63, Kunststoff-Berater, **6**, 359 (1962); Rev. Prod. Chim., **86**, 359 (1962).
146. Франц. пат. 1270800 (1961); С. А., **57**, 1501 (1962).
147. Авт. свид. СССР 176420, Бюлл. изобр. **1963**, № 21, 53.
148. Авт. свид. СССР 176420, Бюлл. изобр. **1965**, № 22, 61.
149. С. М. Живухин, В. В. Киреев, Г. С. Тихонова, Пласт. массы, **1966**, № 8, 15.
150. Авт. свид. 179928, Бюлл. изобр., **1966**, № 6, 76.
151. Авт. свид. 179929, Бюлл. изобр., **1966**, № 6, 76.
152. С. М. Живухин, В. Б. Толстогузов, Ф. И. Якобсон, *Высокомолекулярное соед.*, **8**, 727 (1966).
153. Ам. пат. 3299001 (1967); С. А., **66**, 55220 (1967).
154. Ам. пат. 31211704 (1964); С. А., **60**, 12187 (1964).
155. Ам. пат. 3314774 (1967); С. А., **67**, 36041 (1967).
156. С. М. Живухин, В. В. Киреев, А. Н. Зеленецкий, ЖПХ, **34**, 234 (1966).
157. С. М. Живухин, В. В. Киреев, Н. В. Аулова, Л. Т. Герасименко, ДАН, **158**, 896 (1964).
158. В. В. Киреев, Кандид. диссерт. МХТИ им. Д. И. Менделеева, 1964.
159. С. М. Живухин, В. В. Киреев, ЖОХ, **34**, 3142 (1964).
160. Авт. свид. 176392; Бюлл. изобр., **1965**, № 22, 57.
161. Авт. свид. 176423; Бюлл. изобр., **1965**, № 22, 62.
162. Hsu Ching-wu, Min Chin-Kao, Ko Ten Tzu Tung Hsun, **7**, 229 (1965); С. А., **64**, 9897 (1966).
163. D. L. Herring, C. M. Douglas, Inorg. Chem., **4**, 1012 (1965).

164. A. J. Bilbo, C. M. Douglas, N. R. Fetter, D. L. Herring, J. Polymer Sci., **A1**, 6, 1671 (1968).
165. Ам. пат. 3230252 (1966); С. А., **64**, 8239 (1966).
166. Франц. пат. 1508933 (1968).
167. Англ. пат. 1013462 (1965); С. А., **64**, 9841 (1966).
168. М. Yokoyama, H. Cho, K. Kono, J. Chem. Soc. Japan, Ind. Chem. Sect., **67**, 1378 (1964); С. А., **62**, 10127 (1964).
169. М. Kajiwara, H. Saito, J. Chem. Soc. Japan, Ind. Chem. Sect., **68**, 1210 (1966), С. А., **65**, 7287 (1966).
170. М. Yokoyama, H. Saito, J. Chem. Soc. Japan, Ind. Chem. Sect., **67**, 1000 (1964).
171. Англ. пат. 940648; Франц. пат. 1281571; С. А., **60**, 731 (1964).
172. Авт. свид. СССР, 162432, Бюлл. изобр., **1964**, № 115, 59.
173. С. М. Живухин, В. В. Киреев, Пласт. массы, **1964**, № 7, 24.
174. Японск. пат. 8880, РЖХим., **1968**, 3С233.
175. Ам. пат. 3108989 (1963); С. А., **60**, 1902 (1964).
176. Авт. свид. СССР 219176, Изобр., № 18, 1968.
177. А. Ф. Николаев, Ван Эр-тень, Т. А. Зырянова, Пласт. массы, 1966, № 3, 17.
178. Авт. свид. СССР 162532, Бюлл. изобр., **1964**, № 10, 22.
179. А. Ф. Николаев, Ван Эр-тень, ЖОХ, **34**, 1883 (1964).
180. А. Ф. Николаев, Т. А. Зырянова, Г. А. Балаев, Г. М. Григорьева, Н. А. Дрейман, Пласт. массы, **1967**, № 9, 24.
181. В. К. Латов, Кандид. диссерт. МХТИ им. Д. И. Менделеева, 1966.
182. A. J. Matuszko, M. S. Chang, J. Org. Chem., **31**, 2004 (1966).
183. H. R. Allcock, J. Am. Chem. Soc., **85**, 4050 (1963), **86**, 2591 (1964).
184. J. Parrod, R. Pornin, C. r., **258**, 3022 (1964).
185. H. R. Allcock, L. A. Siegel, J. Am. Chem. Soc., **86**, 5140 (1964).
186. R. Pornin, J. Parrod, C. r., **260**, 1198 (1965).
187. R. Pornin, Bull. soc. chim. France, **1966**, № 9, 2861.
188. Голл. пат. 6400735 (1964); С. А., **62**, 1567 (1965).
189. Голл. пат. 6401103 (1964); С. А., **62**, 4170 (1965); Англ. пат. 1020254, С. А., **64**, 16084 (1966).
190. Голл. пат. 6402984 (1964); С. А., **62**, 10630 (1965).
191. Голл. пат. 6408119 (1965); С. А., **62**, 14806 (1965).
192. Авт. свид. 212522 СССР, Изобр., 1968, № 9, 78.
193. Бельг. пат. 630012 (1964); С. А., **60**, 15778 (1964).
194. A. Wende, D. Joel, Ztschr. Chem., **1963**, 467.
195. С. М. Живухин, В. Б. Толстогузов и др., Пласт. массы, **1964**, № 10, 19.
196. W. Couldbridge, Bull. Soc. Chem., **50**, 535 (1888); J. Chem. Soc., **53**, 399 (1888).
197. H. Moureu, P. Rocquet, C. r., **197**, 1643 (1933); **198**, 1691 (1934); **200**, 1407 (1935); Bull. Chim. Soc. France, **3**, 826, 829, 1801 (1936).
198. Пат. ФРГ 1015777; Англ. пат. 840387, Chem. Zbl. **1958**, 6645.
199. L. F. Audriecht, D. B. Sowerby, Chem. Ind., **1959**, 748.
200. L. F. Audriecht, D. B. Sowerby, Chem. Ber., **94**, 2670 (1961).
201. E. Steger, Angew. Chem., **69**, 145 (1957); Chem. Ber., **94**, 266 (1961).
202. M. C. Miller, R. A. Shaw, J. Chem. Soc., **1963**, 3233.
203. H. Moureu, A. M. Ficquelmont, C. r., **198**, 1417 (1934).
204. M. C. Miller, D. W. Rhys, R. A. Shaw, Ind. Eng. Chem., **40**, 183 (1964).
205. R. A. Shaw, T. Ogawa, J. Polymer Sci., **A3**, 3343 (1965).
206. Англ. пат. 8922775 (1960).
207. Ам. пат. 3384611 (1968).
208. Англ. пат. 961912 (1964); С. А., **62**, 1788 (1965).
209. Англ. пат. 981821; С. А., **62**, 14855 (1965).
210. Франц. пат. 1393692 (1965); С. А., **64**, 8238 (1966).
211. H. Bode, H. Clauzen, Ztschr. anorg. allg. Chem., **258**, 99 (1949).
212. Авт. свид. 158877 СССР, Бюлл. изобр., **1963**, № 23, 15.
213. Ам. пат. 2214769 (1941); С. А., **35**, 825 (1941).
214. Ам. пат. 2374646 (1946); С. А., **40**, 6885 (1946).
215. F. Yamada, Res. Repts Kogakuin Univ., **1958**, № 5, 48; РЖХим., **1959**, 10579.
216. С. М. Живухин, В. В. Киреев, Г. С. Колесников, С. С. Титов, Высокомол. соед., **A11**, 1600 (1969).
217. Англ. пат. 948186 (1965).
218. М. Yokoyama, S. Konja, J. Chem. Soc. Japan, Ind. Chem. Sect., **68**, 2444 (1965).
219. B. Cardillo, G. Mattogno, A. Melera, F. Tarli, Classe Sci. Fis. Mat. Nat., **37**, 194 (1964).
220. M. Becke-Goehring, B. Boppel, Ztschr. anorg. allg. Chem., **322**, 239 (1963).
221. Бельг. пат. 630055 (1963); С. А., **60**, 14159 (1964).

222. Англ. пат. 1032275 (1963); Франц. пат. 1327120 (1963); С. А., 59, 14160 (1963).
223. E. Dumont, Gummi und Asbest, **11**, 764 (1958).
224. E. Dumont, Kunststoff Plast., **6**, 30 (1959).
225. Пат. ФРГ 1042896 (1958); С. А., 55, 2204 (1961).
226. С. И. Белых, С. И. Живухин, В. В. Киреев, Г. С. Колесников, Высокомолек. соед., **A11**, 643 (1969).
227. Авт. свид. СССР 140206, Бюлл. изобр., **1961**, № 15, 40.
228. Авт. свид. СССР, 141298, Бюлл. изобр. **1962**, № 6.
229. С. М. Живухин, В. Б. Толстогузов, С. И. Белых, ЖНХ, **9**, 134 (1964).
230. С. М. Живухин, В. Б. Толстогузов, А. И. Иванов, ЖНХ, **7**, 2192 (1962).
231. Авт. свид. СССР, 149568; Бюлл. изобр. **1962**, № 16, 47.
232. Авт. свид. СССР, 218438; Изобр. **1968**, № 17, 81.
233. С. И. Белых, С. М. Живухин, В. В. Киреев, Г. С. Колесников, ЖОХ, **39**, 799 (1969).
234. С. И. Белых, Канд. диссерт. МХТИ им. Д. И. Менделеева, 1968.
235. Англ. пат. 1052388 (1966); С. А., **66**, 66064 (1967).
236. Авт. свид. СССР по заявке 1229212 (1969).
237. А. В. Дерябин, С. М. Живухин, В. В. Киреев, Г. С. Колесников, Пласт. массы, **1968**, № 3, 29.
238. Англ. пат. 933720 (1962); Ам. пат. 3164556; Франц. пат. 1296908; С. А., 58, 634 (1963).
239. Ам. пат. 3155630 (1964); С. А., **63**, 704 (1965).
240. Н. Т. Кузнецов, Г. С. Климчук, Изв. АН СССР, сер. неорганич. химии, **3**, 587 (1967).
241. W. Wiberg, F. Raschig, R. Sustmann, Angew. Chem., **74**, 388 (1962).
242. Ам. пат. 3311646 (1967); С. А., **67**, 12061 (1967).
243. Ам. пат. 3341478 (1967); С. А., **67**, 100585 (1967).
244. Ам. пат. 3341477 (1967); С. А., **67**, 100586 (1967).
245. Англ. пат. 903046 (1962).
246. Авт. свид. СССР 170684; Бюлл. изобр., **1965**, № 9, 71.
247. G. Tesi, A. J. Matuszko, R. Zimmer-Galler, M. S. Chang, Chem. Ind., **1964**, 629.
248. Н. И. Швецов, К. А. Нурпджанян, А. Я. Якубович, Ф. Ф. Сухов, ЖОХ, **33**, 3936 (1963).
249. Англ. пат. 893988 (1962); С. А., **57**, 11237 (1962); Англ. пат. 893285 (1962); С. А., **57**, 3081 (1962).
250. Ам. пат. 2637704, РЖХим., **1955**, 12850.
251. Пат. ФРГ 1039747 (1958); С. А., **54**, 20323 (1960).
252. Apopce, Chem. Week, **96**, 97 (1963).
253. Бельг. пат. 666739 (1966); С. А., **65**, 9054 (1966).
254. D. L. Releja, D. J. Klender, A. Marijama, US Govt. Res. Develop. Rep., **41**, 65 (1966); С. А., **67**, 54716 (1967).
255. M. Yokoyama, F. Yamada, S. Kawasaki, K. Suzuki, J. Chem. Soc. Japan, Ind. Chem. Sect., **66**, 613 (1963).
256. Франц. пат. 1428768; С. А., **65**, 12374 (1966).
257. Ам. пат. 3182028; С. А., **63**, 1897 (1965).
258. B. Dishon, J. Am. Chem. Soc., **71**, 2251 (1949).
259. Франц. пат. 1137880; Ам. пат. 2825718; С. А., **52**, 8624 (1958).
260. A. Wende, D. Joel, Ztschr. Chem., **3**, 466 (1963).
261. D. Joel, A. Wende, Plast und Kautsch., **13**, 643 (1966).
262. S. Konja, M. Yokoyama, J. Chem. Soc. Japan, Ind. Chem. Sect., **66**, 2450 (1965).
263. Ам. пат. 3329663; С. А., **67**, 64883 (1967).
264. H. R. Allcock, P. Forgione, R. L. Valan, J. Org. Chem., **30**, 947 (1965).
265. С. М. Живухин, В. Б. Толстогузов, В. В. Киреев, Бюлл. техн.-эконом. информации, **1964**, № 11, 93.
266. J. Remond, Rev. prod. chim., **1957**, № 1237, 195.
267. Ам. пат. 2788286; С. А., **51**, 17239 (1957).
268. Ам. пат. 2334710 (1944); С. А., **38**, 27687 (1944).
269. Ам. пат. 2382423 (1945); С. А., **39**, 4706 (1945).
270. Бельг. пат. 539824; Англ. пат. 801929; Ам. пат. 2860058; С. А., **53**, 11719 (1959).
271. R. F. Venner, Resin News, **2**, 4 (1962).
272. D. Brown, Gummi-Asbest-Kunststoff, **16**, 800 (1960).
273. Ам. пат. 282255 (1958); Chem. Zbl., **1959**, 16844.
274. N. L. Paddock, Kunststoff-Rundsch., **6**, 388 (1959).
275. Японск. пат. 9588 (1957); С. А., **53**, 8708 (1957).
276. Канадск. пат. 546057 (1957).
277. A. Wende, D. Joel, Plast. und Kautsch., **13**, 99 (1966).
278. Пат. ФРГ 1176841; С. А., **62**, 4180 (1965).

279. Англ. пат. 1086601; С. А., **67**, 11772 (1967).
280. Пат. ФРГ 930481 (1955); С. А., **52**, 6830 (1958).
281. Франц. пат. 1376923; С. А., **62**, 5416 (1965).
282. M. W. Spindler, R. L. Vale, Makromolek. Chem., **43**, 237 (1961).
283. D. M. Jones, T. M. Noone, J. Appl. Chem., **12**, 397 (1962).
284. Пат. ФРГ 1132130; Chem. Zbl., **1963**, 14526.
285. Ам. пат. 2668096; С. А., **48**, 6710 (1954).
286. Ам. пат. 2637704; С. А., **47**, 8292 (1953).
287. Франц. пат. 1157095 (1958).
288. Голл. пат. 65124993; С. А., **65**, 3997 (1966).
289. Франц. пат. 1081245 (1954).
290. Франц. пат. 1129540 (1957); Chem. Zbl., **1958**, 9652.
291. Франц. пат. 1225073; С. А., **55**, 17035 (1961).
292. Авт. свид. СССР 210361, Изобр., **1968**, № 6, 70.
293. Голл. пат. 6507518 (1965); С. А., **65**, 4051 (1966); Бельг. пат. 664706; С. А., **65**, 9133 (1966).
294. Ам. пат. 3259817 (1966); С. А., **65**, 10766 (1966).
295. Франц. пат. 1420061 (1965); С. А., **65**, 12390 (1966).
296. Франц. пат. 1434629 (1966); С. А., **66**, 17087 (1966).
297. Ам. пат. 3260684 (1966); С. А., **65**, 10693 (1966).
298. Ам. пат. 3364189 (1968); С. А., **68**, 50558 (1968).

Московский химико-технологический институт
им. Д. И. Менделеева.
