

УДК 678.7

ФОСФОРИЛИРОВАНИЕ КАРБОЦЕПНЫХ ПОЛИМЕРОВ

Хардин А. П., Тужиков О. И., Бондаренко С. Н.

Рассмотрены методы химической модификации карбоцепных полимеров различными фосфорилирующими агентами. Обобщены возможные пути использования высокомолекулярных соединений с фосфорсодержащими группами в боковой цепи.

Библиография — 186 ссылок.

ОГЛАВЛЕНИЕ

I. Введение	1173
II. Окислительное хлорфосфорилирование карбоцепных полимеров	1173
III. Фосфорилирование по реакциям Фриделя — Крафтса и Клея — Киннера — Пиррена	1175
IV. Фосфорилирование карбоцепных полимеров с использованием перегруппировки Арбузова	1178
V. Присоединение фосфорсодержащих соединений с подвижным атомом водорода по ненасыщенным связям макромолекул	1181
VI. Другие методы	1182
VII. Применение фосфорилированных карбоцепных полимеров	1190

I. ВВЕДЕНИЕ

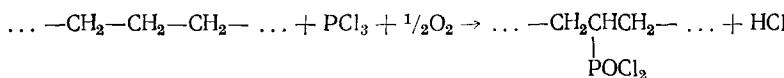
Полимер-аналогичные превращения высокомолекулярных соединений являются одним из важнейших способов введения в боковую цепь полимеров новых функциональных групп [1]. Одно из перспективных направлений данного метода — фосфорилирование карбоцепных полимеров, повышенный интерес к которому легко объяснить тем фактом, что введение атома фосфора в боковые цепи макромолекул различных полимеров позволяет не только улучшать такие важные свойства исходных высокомолекулярных соединений, как огнестойкость, гидрофильность, термостабильность, но и (в зависимости от типа вводимых фосфорсодержащих функциональных групп) получать полимерные материалы, способные к ионному обмену, сорбции ионов переходных металлов из растворов, а также синтезировать полимеры, обладающие окисительно-восстановительными свойствами и биологической активностью. Практически все крупнотоннажные высокомолекулярные соединения модифицированы различными фосфорилирующими агентами, и некоторые из полученных продуктов выпускаются в промышленном масштабе [2].

К настоящему времени накоплен обширный экспериментальный материал по фосфорилированию карбоцепных полимеров, однако в литературе нет публикаций, с достаточной полнотой обобщающих вопросы, связанные с этой проблемой. Имеющиеся монографии и работы обзорного характера [3—11] лишь частично восполняют пробел в систематизации и обобщении материалов этого раздела химии высокомолекулярных соединений и химии фосфора.

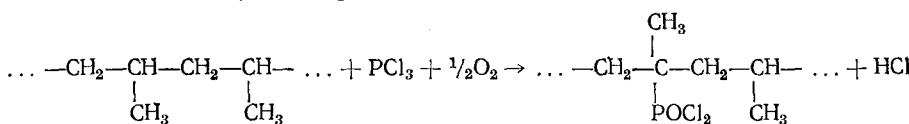
II. ОКИСЛИТЕЛЬНОЕ ХЛОРФОСФОРИЛИРОВАНИЕ КАРБОЦЕПНЫХ ПОЛИМЕРОВ

Одним из эффективных способов фосфорилирования карбоцепных полимеров является обработка их галогенидами фосфора и кислородом — реакция окислительного хлорфосфорилирования углеводородов.

В боковую цепь полиэтилена при этом могут быть введены фосфонилхлоридные группы [12—17] в соответствии со схемой [9—15]:



Реакцию проводят при температуре 80—80° С, когда полиэтилен образует в треххлористом фосфоре раствор. Скорость фосфорилирования определяется скоростью растворения кислорода в смеси. При использовании воздуха вместо кислорода указанная реакция протекает с меньшей скоростью. Полученные производные содержат до 16% фосфора. С увеличением степени фосфорилирования кристалличность полученного продукта по сравнению с исходным полиэтиленом уменьшается [12]. В аналогичных условиях функциональные группы $-\text{POCl}_2$ введены также в макромолекулу полипропилена [18—20]:



Предполагается, что фосфонилхлоридные группы связаны, главным образом, с третичным атомом углерода полимерной цепи. С увеличением степени фосфорилирования понижается твердость и жесткость полимера. Содержание фосфора в конечном продукте достигает 7 %.

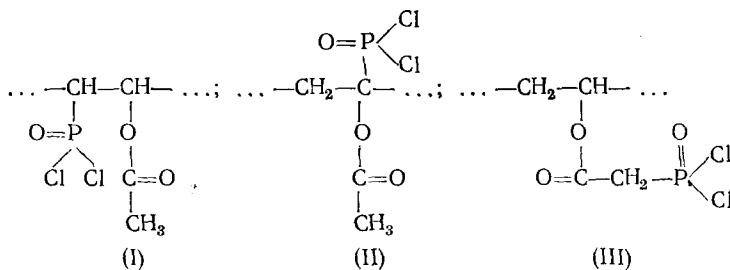
Авторами работ [21, 22] при обработке сополимера этилена и пропилена треххлористым фосфором и кислородом получены фосфорсодержащие эластомеры.

Исследовано также гетерогенное окислительное хлорфосфорилирование полиэтилена и сополимеров этилена с пропиленом [23—29]. При обработке тонких пленок полиэтилена парами треххлористого фосфора и кислорода протекают реакции, порядок которых по треххлористому фосфору равен 1, а по кислороду 0,5. Фосфорилирование имеет место преимущественно в аморфной фазе полимера.

В зависимости от строения цепей полиолефинов в реакции участвуют различные реакционные центры. Для разветвленных полимеров, таких как полиэтилен высокого давления и сополимеры пропилена с этиленом, основными реакционными центрами являются атомы водорода при третичных углеродных атомах.

Фосфонилхлоридные группы полиолефинов обладают высокой реакционной способностью и вступают в реакции гидролиза, алкоголиза и фенолиза, а также взаимодействуют с аминами и солями металлов. Гидролиз хлорфосфинированных полиолефинов приводит к соответствующим полимерным фосфоновым кислотам [12].

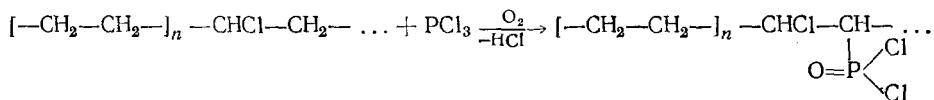
Исследовано окислительное хлорфосфорилирование поливинилацетата [30], в результате которого получены сополимеры, содержащие звенья следующего строения:



Как предполагают авторы работы [30], фосфор вступает, главным образом в цепь полимера с образованием фрагментов (I) и (II).

Показано [31—33], что аналогичная реакция протекает и при использовании хлорированных полиолефинов. В случае хлорированного

полиэтилена ее можно изобразить схемой:



Содержание фосфора в хлорированных полиэтилене и атактическом полипропилене возрастает с уменьшением содержания хлора в исходных полимерах и достигает соответственно 7,8% и 11,4%.

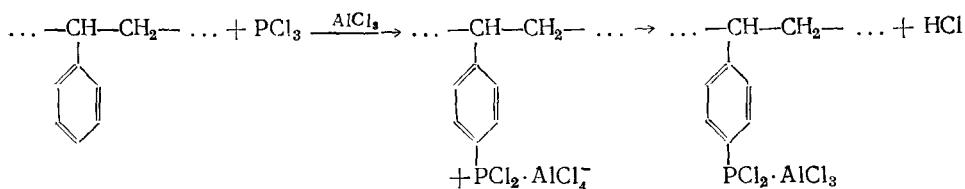
В ряде случаев вместо треххлористого фосфора в реакции были использованы алкил- и арилдихлорфосфины [34—36]. При этом получены полимеры, содержащие в боковой цепи группы, характерные для производных диалкил- или алкиларилфосфиновых кислот.

Следует отметить, что полиизобутилен, полиметилметакрилат и полистирол деструктируются при фосфорилировании, причем конечные продукты деструкции содержат незначительное количество фосфора [12]. Ряд авторов [37, 38] считает, что окислительное хлорфосфорилирование может быть отнесено к процессам, идущим по свободно-радикальному механизму.

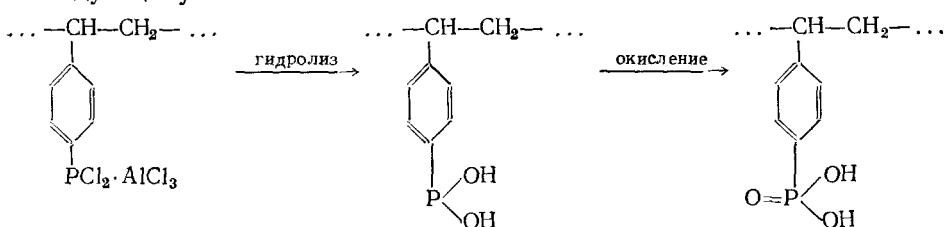
III. ФОСФОРИЛИРОВАНИЕ ПО РЕАКЦИЯМ ФРИДЕЛЯ — КРАФТСА И КЛЕЯ — КИННЕРА — ПИРРЕНА

Значительная часть публикаций по фосфорилированию карбоцепных полимеров связана с использованием реакции Фриделя — Крафтса. Наиболее подробно исследовано фосфорилирование сополимеров стирола с дивинилароматическими соединениями [39—47]. В качестве катализатора рекомендуются треххлористый алюминий, четыреххлористый титан, четыреххлористое олово и хлористый цинк. В большинстве работ используется треххлористый алюминий, хотя показано [48], что целесообразно для повышения степени фосфорилирования и снижения температуры реакции использовать более активный катализатор — трехбромистый алюминий.

Механизм процесса фосфорилирования может быть представлен схемой:



Комплекс дихлорангидрида полистиролфосфоновой кислоты с треххлористым алюминием в дальнейшем может быть подвергнут гидролизу и последующему окислению.



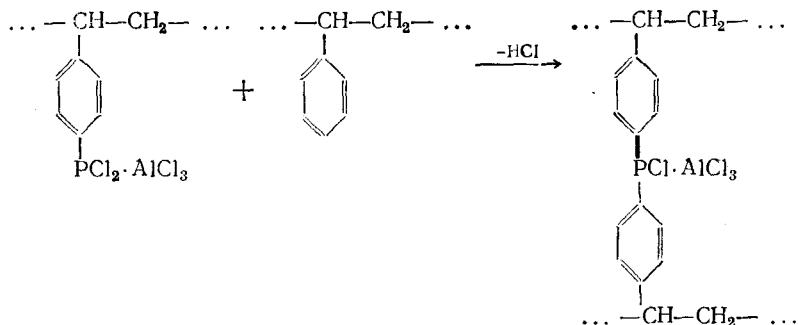
При этом в качестве окислителей используют азотную кислоту, SO_2Cl_2 смеси SO_2 и Cl_2 , Cl_2 и P_2O_5 и другие реагенты.

Взаимодействием сшитого полистирола с треххлористым фосфором и последующей обработкой полученного дихлорангидрида полистиролфосфоновой кислоты реагентом Гриньяра синтезированы монофункциональные катиониты [50]. Указывается, что замещение двух атомов хлора в дихлорангидриде полистиролфосфоновой кислоты вследствие пространственных затруднений происходит ступенчато. В жестких условиях,

при использовании этилмагнийбромида удается заменить 85% хлора, считая на дизамещение. В зависимости от структуры реагента Гриньяра степень конверсии снижается в ряду заместителей $C_2H_5 > C_3H_7 > C_4H_9 > CH_3$ с 54 до 35% [51].

В результате подробного изучения влияния условий реакции на степень превращения сополимеров стирола и дивинилбензола [42] установлена зависимость ее от ряда параметров: количества треххлористого алюминия и треххлористого фосфора, времени реакции, степени сшивания сополимеров, а также от их пористости.

Отмечено, что в условиях реакции происходит сшивание макромолекул [49]:

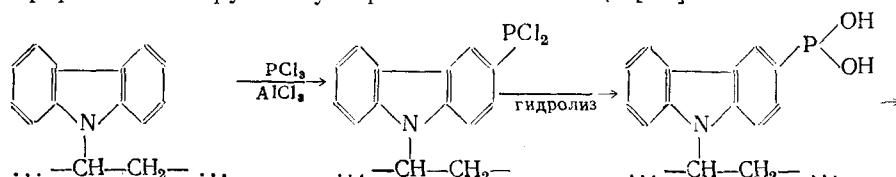


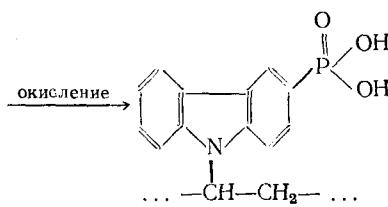
При исследовании кинетических закономерностей фосфорилирования стиролдивинилбензольных сополимеров установлено [45], что основной стадией, лимитирующей скорость процесса, является диффузия фосфорилирующего агента через пленку жидкости, прилегающую к поверхности гранул. Определенное влияние на скорость фосфорилирования могут оказывать диффузия фосфорилирующего агента в гранулах сополимера, а также его концентрирование в фазе набухшего сополимера. Выводы о внешнедиффузионном характере процесса фосфорилирования согласуются с данными работы [47], в которой указывается, что фронт фосфорилирования перемещается от поверхности к центру гранул и степень фосфорилирования зависит от глубины, на которую проникает в сополимеры фосфорилирующий агент. С увеличением степени сшивания сополимеров скорость реакции уменьшается, однако для сополимеров макропористой структуры, полученных в присутствии инертного растворителя, скорость реакции резко возрастает [52, 53].

В ряде работ [54, 55] осуществлено фосфорилирование привитого на полиэтиленовые или полипропиленовые пленки полистирола. Фосфорилирование проводили при температуре 40–65°C действием треххлористого фосфора в присутствии треххлористого алюминия. При последующем гидролизе и окислении азотной кислотой получены ионообменные мембранные с удовлетворительными электрохимическими характеристиками.

Фосфорилированием макропористых тройных сополимеров стирола, дивинилбензола (1–20%), акрилонитрила и этил-, метил- или бутилакрилата треххлористым фосфором в присутствии треххлористого алюминия получены модифицированные сополимеры, обладающие ионообменными свойствами, хорошей механической прочностью, повышенной пористостью и термостойкостью [56–59].

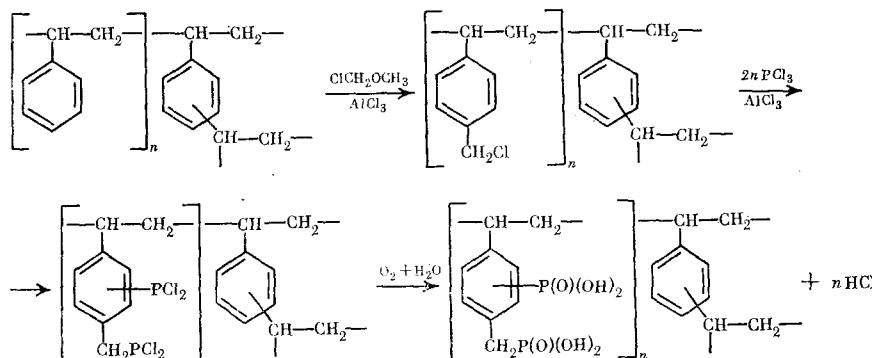
В результате одновременного действия треххлористого фосфора и треххлористого алюминия на поли-N-винилкарбазол получен продукт с фосфорнокислой группой у карбазольного кольца [60]:





Взаимодействие проводили в хлористом этиле при мольном соотношении поливинилкарбозол : катализатор : фосфорилирующий агент, равном 1 : 2,5 : 10, в интервале температур 20—140°С. Из фосфорилирующих агентов наиболее эффективными оказались PCl_3 и PB_3 , наилучшим катализатором — треххлористый алюминий. Степень фосфорилирования возрастила с увеличением температуры и достигала максимальной величины (11,4 % фосфора) при температурах 76°С (треххлористый фосфор) и 140°С (трехбромистый фосфор). Фосфорилированный поливинилкарбозол обладает ионообменными свойствами и не растворяется в обычных органических растворителях.

Обработкой хлорметилированных винилароматических сополимеров треххлористым фосфором в присутствии AlCl_3 получены полимеры с фосфорнокислыми группами в боковой цепи по схеме [61]:



В этом случае замещение может идти по Фриделю — Крафтсу в бензольное ядро или по Клею — Киннеру — Пиррену по хлорметильным группам. Так, авторы работ [62, 63] полагают, что имеют место обе реакции. Исследованиями Киннера и Пиррена [64] показано, что при взаимодействии хлористого бензила с PCl_3 и AlCl_3 имеет место фосфорилирование либо по хлорметильной группе, либо в ароматическое кольцо, а одновременное образование двух фосфорнокислых групп при одном бензольном кольце мало вероятно.

Фосфорилирование хлорметилированного сополимера стирола с дивинилбензолом дает меньшие степени конверсии по сравнению с фосфорилированием не хлорметилированного сополимера, что объясняется большей степенью набухаемости последнего в треххлористом фосфоре [33].

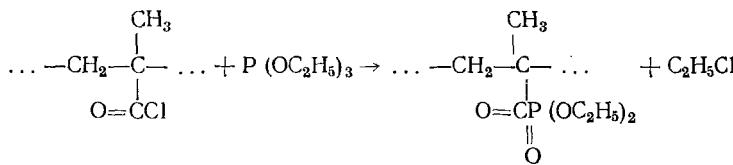
Хлорметилированием конденсированных ароматических продуктов переработки нефти с последующим их фосфорилированием треххлористым фосфором в присутствии катализаторов Фриделя — Крафтса и окислением получены фосфорнокислые катиониты [65]. Катализаторы по активности располагаются в ряд: $\text{SnCl}_4 > \text{FeCl}_3 > \text{AlBr}_3 > \text{AlCl}_3 > \text{ZnCl}_2$. Максимальная степень фосфорилирования достигается при отношении хлорметилированного асфальтида к PCl_3 или SnCl_4 , равном 1 : 10, при температуре 35—60° и продолжительности процесса от 1 до 2 ч. Благодаря своей структуре, сходной со структурой графита, они более эффективно противостоят действию γ -излучений при малых и больших дозах в сравнении с фосфорнокислыми катионитами на основе сополимеров стирола и дивинилбензола.

Азот- и фосфорсодержащие полимеры, обладающие ионообменными свойствами, синтезированы путем полимер-аналогичных превращений

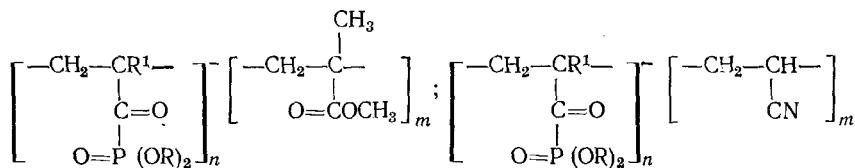
сополимеров стирола с дивинильными соединениями [66]. Исходные и хлорметилированные макросетчатые сополимеры стирола и дивинильных соединений фосфорилировали треххлористым фосфором в присутствии $AlCl_3$. В качестве дивинильных соединений использовали этилен-, гексаметилен- и декаметилендиметакриламиды, диметакриловые эфиры диоксидифенилсульфона и диоксифенилсульфоксида, диметакриламиды *m*-фенилендиамина, диаминодифенилового эфира, диаминодифенилметана и диаминодифенилсульфида. Для получения азот-, фосфорсодержащих амфотерных ионитов незамещенные CH_2Cl -группы в частично фосфорилированном хлорметилированном сополимере аминировались различными изомерами пиридиндикарбоновых кислот и их нитрилами в диметилформамиде при $100^\circ C$ [67]. Наличие в структуре полученных ионитов амидных, сложноэфирных, сульфоксидных, сульфидных, пиридиндикарбоновых и нитрильных групп способствовало повышению избирательности ионитов по отношению к сорбируемым ионам.

IV. ФОСФОРИРОВАНИЕ ҚАРБОЦЕПНЫХ ПОЛИМЕРОВ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ ПЕРЕГРУППИРОВКИ АРБУЗОВА

В одной из первых работ по изучению перегруппировки Арбузова на высокомолекулярных соединениях в качестве полимерной матрицы использованы поливинилхлорацетат, поли- α -хлоракрилат, поливинилхлорид и полимерные хлорангидриды акриловой и метакриловой кислот [68]. Реакцию проводили в растворе в диоксане при температуре $100-150^\circ C$ и при использовании полимерного хлорангидрида метакриловой кислоты; она протекала по схеме:



В случае, когда атом хлора непосредственно связан с углеродом главной цепи макромолекулы, степень фосфорилирования незначительна. Лучшие результаты получены при взаимодействии триэтилфосфита с поливинилхлорацетатом. Образовавшиеся полимеры были эластичны, гигроскопичны, не поддерживали горение, кислотоустойчивы и обладали хорошей адгезией к стеклу. Полимеры с аналогичными свойствами получены при взаимодействии триэтилфосфита с сополимерами акрилоил- или метакрилоилхлорида и метилметакрилата или акрилонитрила [69]:



Фосфорсодержащие винильные сополимеры синтезированы взаимодействием эфиров фосфоновой кислоты с галогенметильными группами, входящими в состав сополимера, с последующим гидролизом эфирных групп. Полученный продукт обладал ионообменными свойствами [70]. Катионообменная смола получена также при обработке триэтил- или триметилфосфитом галогенметилированных сополимеров моно- и полифункциональных соединений [71].

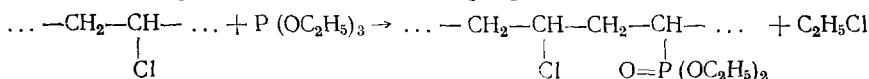
С целью повышения стабильности и негорючести полимеров и сополимеров винилхлорида предложено обрабатывать их триалкилфосфитами [72, 73].

Введение фосфонэтильных групп в боковую цепь сополимера винилхлорида с акрилонитрилом сопровождается повышением его термической стойкости, стойкости к действию кислот и органических растворителей при сохранении негорючести.

Фосфорсодержащие полимеры с улучшенными технологическими свойствами и прочностными показателями получены при взаимодействии триметилфосфита с хлорсульфированным полиэтиленом [74].

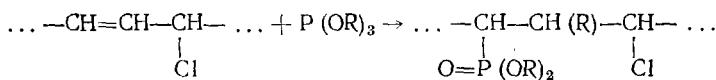
Несколько работ посвящено исследованию взаимодействия поливинилхлорида со смешанными алкил(арил)фосфитами [75—77]. По мнению авторов этих работ, реакция сопровождается перегруппировкой Арбузова, вследствие чего в исходном полимере появляются фосфорилированные звенья. В ходе модификации при 200° С наряду с основной реакцией отмечено протекание дегидрохлорирования полимера с образованием полисопряженных двойных связей. Вследствие этого модифицированные образцы приобретают окраску.

Исследовано взаимодействие триэтилфосфита с поливинилхлоридом при 80—200° С, протекающее по схеме [77]:

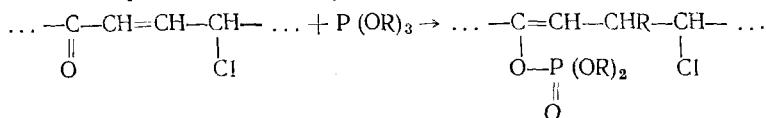


За ходом реакции следили по изменению содержания хлора и фосфора в конечном продукте. Полимеры представляли собой аморфные порошки, растворимые в органических растворителях. При температуре реакции до 180° С не происходит деструкции полимера, а при дальнейшем повышении температуры наблюдается образование трехмерной структуры.

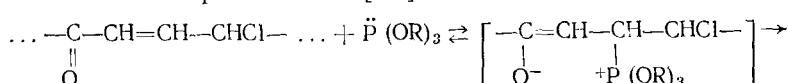
Подробное изучение механизма взаимодействия поливинилхлорида с триалкилфосфитами показало [79], что суждение о присоединении фосфорсодержащих соединений по двойной связи поливинилхлорида [78]

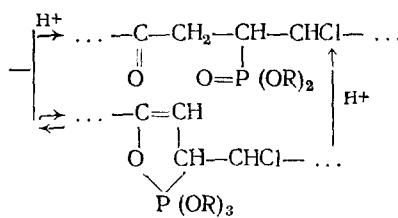


неверно. Так, при взаимодействии трибутилфосфита с 4-хлорпентеном-2 реакция с внутренними β -хлораллильными группами не идет. Основным процессом является дегидрохлорирование 4-хлорпентена-2. Если при этом не связывается выделяющийся хлористый водород, то происходитdealкилирование трибутилфосфита с образованием дибутилфосфористой кислоты [79]. Данные по озонолизу поливинилхлорида, предварительно обработанного фосфорсодержащим соединением [81] свидетельствуют об отсутствии ненасыщенных связей $\text{C}=\text{C}$ в основной цепи полимера и тем самым ставят под сомнение вероятность реакции триалкилфосфитов с карбонилаллильными группами макромолекул по механизму Перкова с образованием непредельных фосфитов [80]:



Отмеченный эффект может быть связан с протеканием реакции нуклеофильного присоединения в присутствии доноров протонов в условиях стабилизации поливинилхлорида органическими фосфитами, включающего атаку последних на β -атом углерода конъюгированной системы карбонилаллильной группировки с последующим протонированием биполярного иона и образованием устойчивого кетоfosфоната [81]. Таким образом, реакция органических фосфитов с поливинилхлоридом в сравнительно мягких условиях приводит к количественному раскрытию внутренних ненасыщенных связей $\text{C}=\text{C}$, присущих в макромолекулах полимера, с образованием одинарных связей $\text{C}-\text{C}$, что обусловлено взаимодействием органических фосфитов с карбонилаллильными группировками полимера по схеме [82]:

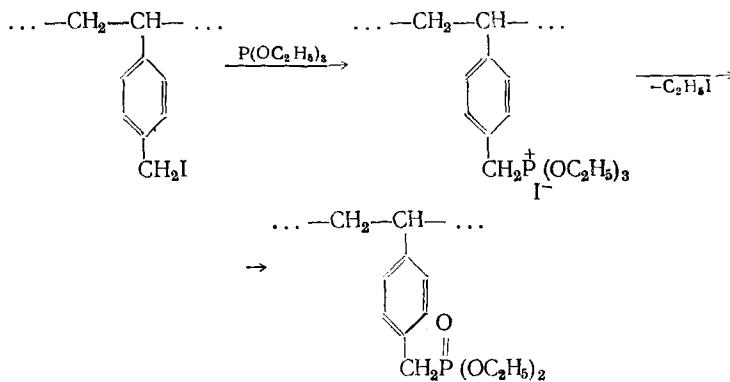




Наличие этого взаимодействия подтверждено методом конкурирующих реакций триалкил-, алкил- и арилфосфитов со смесью (в соотношении 1 : 1) метилвинилкетона (модель карбонилалильной группировки) и 4-хлорпентена-2 (модель β -хлоралильной группировки). Органические фосфиты избирательно реагируют с метилвинилкетоном, в то время как 4-хлорпентен-2 возвращается из реакции в неизменном виде (кроме продуктов его дегидрохлорирования) [79].

Хлорметилированные полистирол и его сополимер с винилиденхлоридом, а также поли-2,6-диметил-1,4-фениленоксид, содержащие бром в боковой цепи или в фенильном кольце, фосфорилируются триэтилфосфитом (при кипячении в присутствии диэтилкарбинола) с образованием несшитых полимеров с боковыми фосфонатными группами [83]. Полифосфонаты гигроскопичны; адсорбированная вода, количество которой возрастает с увеличением содержания фосфора, оказывает влияние на температуру стеклования полимеров. Полифосфонаты совмещаются с большим числом полимерных систем и, возможно, образуют «истинные» полимерные сплавы с ацетилцеллюлозой.

Более легко фосфорилируются органическими фосфитами иодметилированные производные полистирола [84, 85]:



При температуре выше 70° С наряду с арбузовской перегруппировкой с участием макромолекул наблюдается изомеризация триэтилфосфита под действием выделяющегося в процессе реакции иодистого этила. Показано [84], что значение констант скоростей арбузовской перегруппировки триэтилфосфита с иодметилированным полистиролом уменьшается в ходе реакции, а кажущаяся энергия активации имеет различные значения для низких и высоких температур.

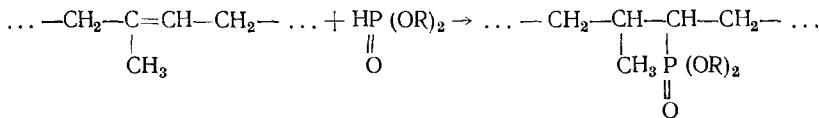
Продукты, содержащие фосфонатные группы в боковой цепи, получены обработкой эфиром фосфиновой кислоты полимеров оксистирола [86].

Диалкоксифосфонометилполистиролы получены взаимодействием хлорметилполистирола со смешанными алкилфосфитами общей формулы $(\text{RO})_2\text{POR}'$ (где R — алкил C_{3-7} , R' — метил или этил) при 20—30° С в течение 5—24 ч, а затем при 170—190° С в течение 10—20 ч [87].

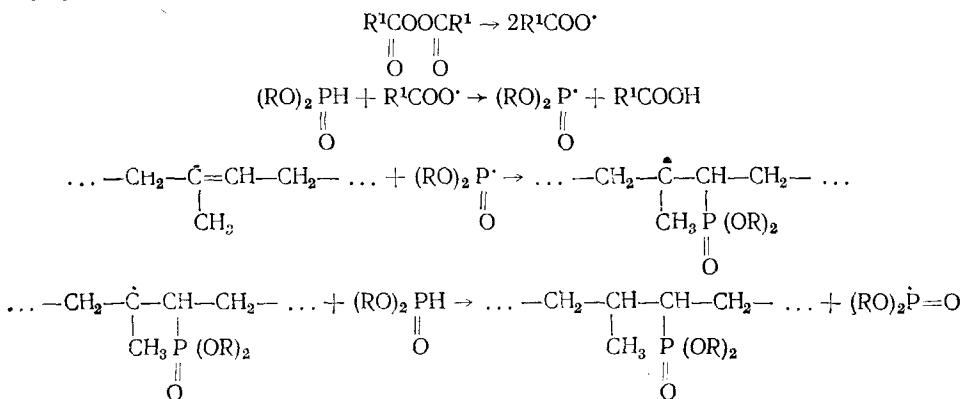
Нерастворимые полимеры, содержащие в боковой цепи поликалкилфосфоневые группы, получены при взаимодействии PR_3 с полимерами диена олефина и алкилгалогенолефина [88].

V. ПРИСОЕДИНЕНИЕ ФОСФОРСОДЕРЖАЩИХ СОЕДИНЕНИЙ С ПОДВИЖНЫМ АТОМОМ ВОДОРОДА ПО НЕНАСЫЩЕННЫМ СВЯЗЯМ МАКРОМОЛЕКУЛ

Присоединение неполных эфиров фосфористой кислоты, первоначально изученное на индивидуальных непредельных соединениях [89], в дальнейшем было исследовано и на полимерах. Впервые реакция была осуществлена на натуральном каучуке при обработке его диалкилфосфитами [90], а несколько позже — и на изопреновом каучуке [91]:



Как показали исследования, при проведении взаимодействия различных диалкилфосфитов с натуральным каучуком в присутствии перекиси бензоила удается ввести в каучук до 9—10% фосфора, что соответствует присоединению диалкилфосфитов к 60% всех двойных связей каучука. Полученные образцы вулканизатов обладают пониженной горючестью. С увеличением длины радикала в диалкилфосфористой кислоте содержание связанного фосфора в полимере уменьшается. Возможный механизм такого присоединения диалкилфосфита может быть представлен схемой:



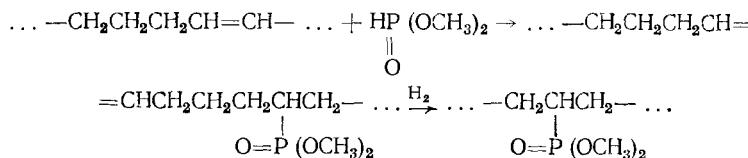
Полученные полимеры не растворяются в органических растворителях, а лишь набухают в них, что, по-видимому, связано со сшиванием в результате рекомбинации макрорадикалов.

Показана возможность присоединения диалкилфосфитов к дегидрохлорированному сополимеру винилхлорида с акрилонитрилом [92]. Однако содержание фосфора в конечном продукте невелико (1,6 масс. %).

Предложен способ получения фосфорсодержащего полиаллена обработкой полиаллена диалкилфосфитами в присутствии органических перекисей или в результате облучения γ -лучами при 20—140° С [93]. Исследовано взаимодействие диорганиофосфитов с продуктом этерификации поливинилового спирта хлорангидридом коричной кислоты [94]. Показано влияние природы инициатора на структуру получаемых полимеров. В случае перекисных соединений отмечено структурирование, тогда как в присутствии азодизобутиронитрила образования трехмерной сетки не наблюдалось. Повышение температуры до 120° С увеличивает степень фосфорилирования, но конечный продукт теряет растворимость. Введение фосфоновых групп пластифицирует исходный полимер, снижает температуру размягчения на 40—65°, увеличивает характеристическую вязкость и придает полимеру самогасящие свойства.

Присоединением (инициируемым перекисными соединениями) диметилфосфита по двойным связям полициклопентена, содержащего 82% *транс*-, 17% *цис*-двойных связей и 1% винильных боковых групп, при 85—90° в растворе толуола с последующим гидрированием остаточной ненасыщенности *n*-толуолсульфогидразином при 145° получены фосфо-

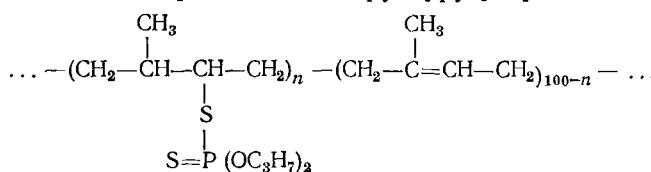
рилированные производные полициклопентена, содержащие 5—10 мол. % диметилфосфонатных групп [95]:



Дегидратированное волокно поливинилового спирта, содержащее 32—90 % двойных связей, фосфорилируется диалкилфосфитами путем присоединения последних по двойным связям [96].

Взаимодействием непредельных каучуков, взятых в виде водных латексов, стабилизованных оксиэтилированными алкилфенолами или высшими спиртами, с диалкилфосфитами при 80—90°С в присутствии радикальных инициаторов получены фосфорсодержащие каучуки для резино-технических изделий [97].

В результате взаимодействия *цикло*-1,4-полиизопрена с дизопропилдитиофосфорной кислотой в присутствии катализатора синтезирован фосфорсодержащий полимер, имеющий структуру [98]:

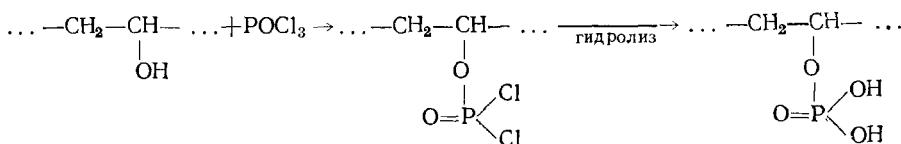


где $n=5-63$. Полимер содержит 0,7—6,9 масс.% фосфора и 0,9—16,6 масс.% серы. В аналогичных условиях проведено присоединение некоторых других эфиров диалкилдитиофосфорных кислот к ненасыщенным эластомерам [99—100]. Реакция легко протекает в присутствии перекиси бензоила или гидроперекиси изопропилбензола. Полученные продукты содержат 0,3—8 масс.% фосфора и 0,5—20% серы и хорошо растворимы в органических растворителях.

В некоторых работах [101—104] в качестве фосфорилирующего агента карбоцепных полимеров использованы кислоты фосфора. Так, фосфорсодержащий полиаллен получен обработкой полиаллена фосфорноватистой кислотой в присутствии радикальных инициаторов в атмосфере инертного газа [103]. Конечный продукт содержит 11 масс.% фосфора и представляет интерес для создания огнестойких полимерных материалов. Фосфорноватистая кислота оказалась наилучшим фосфорилирующим агентом в реакции гидрофосфорилирования полимеров, содержащих аллильные группы в боковой цепи [101]. По этой реакции получены полимеры, содержащие от 4 до 11% фосфора и обладающие самогасящими свойствами.

VI. ДРУГИЕ МЕТОДЫ

Эффективным фосфорилирующим агентом для гидроксилсодержащих полимеров является хлорокись фосфора. Взаимодействием с POCl_3 получены фосфорилированные производные поливинилового спирта [105—107]. После фосфорилирования полимер утрачивает способность растворяться в воде, а содержание фосфора в конечном продукте достигает 14,7 %. Потенциометрическая кривая гидролизованного продукта имеет вид, характерный для двухосновных кислот. Реакция протекает по схеме:

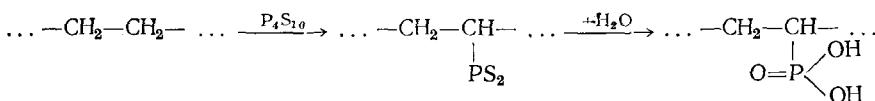


Степень превращения звеньев поливинилового спирта при фосфорилиро-

вании достигает 30—35%, что соответствует одной фосфорнокислой группе на каждые три гидроксильные группы в полимере.

Обработкой хлоркисью фосфора нитей, тканей и пленок, получаемых из поливинилового спирта, синтезирован ряд ионообменных материалов [108—110]. Показано, что аналогичная реакция может быть осуществлена и на других гидроксилсодержащих полимерах, например на полиоксистироле [111] и на полидиметилэтинилкарбоноле [112]. Фосфорсодержащий поливиниловый спирт получен также взаимодействием поливинилового спирта с фосфорной кислотой в присутствии N-метилпирролидона [113]. Фосфорилирование высокомолекулярных соединений сульфидом фосфора исследовано на примере полиэтилена, полипропилена, полистирола, полиакрилонитрила и синтетических каучуков.

Полиэтилен фосфорилируется в растворе хлорбензола при температурах, превышающих 100°С, и нормальном или избыточном давлении. Основная реакция и последующий гидролиз дитиофосфорных групп протекает по схеме [114]:

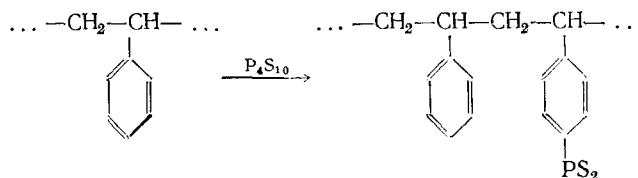


Содержание фосфора в продукте в зависимости от условий реакции и соотношения реагентов может изменяться в пределах от 3 до 10%.

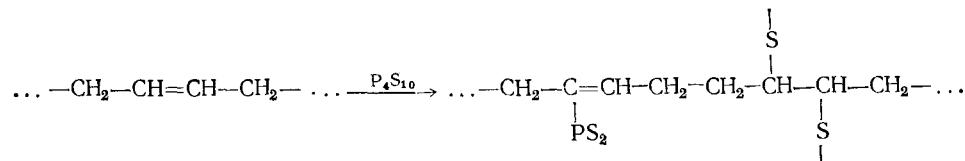
Фосфорилирование полипропилена при нормальном и повышенном давлении и температуре от 132°С до 200°С проводилось в автоклаве. Содержание фосфора в продукте при этом не превышало 1%. Низкая реакционная способность полипропилена объясняется экранированием третичных атомов углерода метиленовыми группами [114]. В фосфорилированном полипропилене содержится до 1% серы, что соответствует содержанию одного атома серы на 75 элементарных звеньев полимера.

При фосфорилировании полиакрилонитрила сульфидом фосфора удается ввести в полимер только 0,5% фосфора. В этом случае, как и в случае полипропилена, несмотря на повышенную реакционную способность третичного атома углерода, доступ к нему пространственно затруднен. Проведение фосфорилирования в более жестких условиях позволяет повышать содержание фосфора до 7,3%. При попытке провести гидролиз PS₂-групп в фосфорилированном полиакрилонитриле одновременно отмечено протекание гидролиза нитрильных групп до карбоксильных.

Исследовалось также фосфорилирование полистирола. В результате получены продукты, в которых атом фосфора в зависимости от условий реакции содержится в каждом втором, четвертом или десятом элементарном звене полимера. Группы PS₂ входят преимущественно в *пара*-положение бензольного ядра [10]:

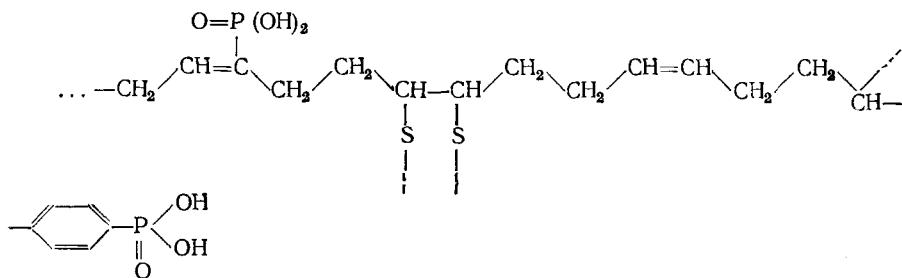


Исследовано также фосфорилирование различных каучуков [115]. Фосфорилирование бутадиенового каучука протекает по схеме:

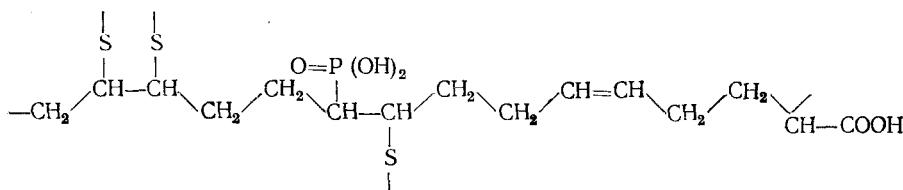


В случае фосфорилирования каучука СКС-30 в растворе хлорбензола при 132°С с помощью ИК-спектроскопии показано, что реакция протекает как по атомам углерода главной цепи макромолекул, так и по фе-

нильному заместителю. Конечный продукт содержит 11,5% фосфора и 22,7% серы и имеет следующее строение:



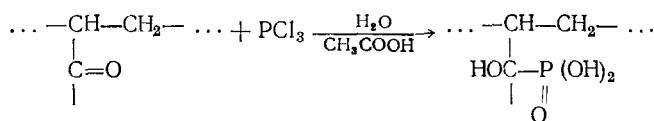
Фосфорилирование бутадиен-нитрильных каучуков протекает труднее, чем бутадиен-стирольных. После гидролиза полученные продукты имеют следующую структуру:



Все полученные фосфорсодержащие полимеры являются пластиками, нерастворимыми в воде, кислотах, щелочах и органических растворителях. Они плавятся при 200—300°С и обладают ионообменными свойствами.

Предложен [116] способ получения политиофосфоновых кислот с высокой молекулярной массой путем реакции полизобутилена с пятисернистым фосфором в присутствии серы с последующим гидролизом продукта реакции. Фосфор-, серу- и галогенсодержащие полимеры, отличающиеся повышенной кислотостойкостью, синтезированы взаимодействием полимеров алифатических углеводородов (или их сополимеров с винилацетатом, винилхлоридом) с трехгалогенидами фосфора и серой при температурах, превышающих 140°С [117].

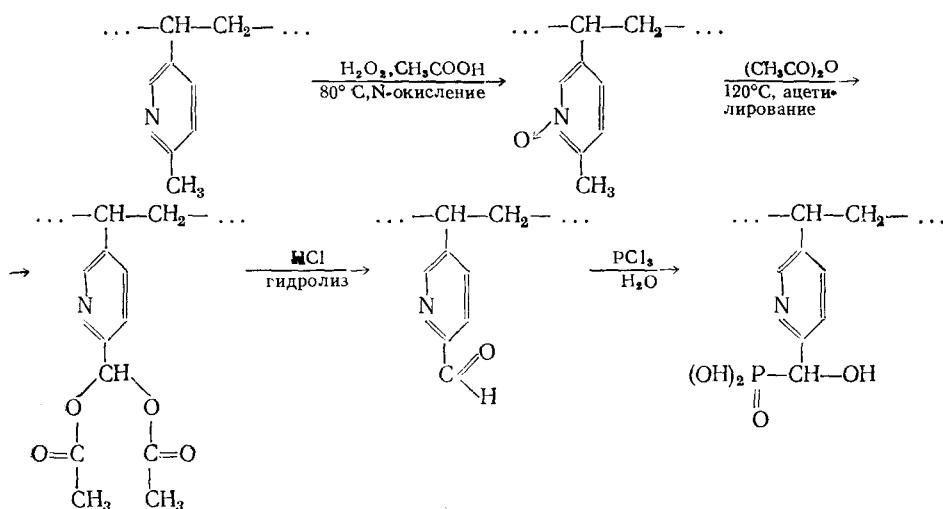
В результате реакции карбонилсодержащих полимеров с треххлористым фосфором получены полимеры, содержащие группы α -гидроксифосфоновых кислот [118]:



Субстратами могут быть как алифатические полимеры (например, поливинилметилкетон), так и ароматические (например, ацилированный полистирол) [119, 120]. Реакция идет и в случае использования ацилированного сополимера стирола с дивинилбензолом [121]. В результате обработки треххлористым фосфором привитого сополимера *цис*-бутадиенового каучука с акроленом образуется структурированный продукт, который содержит 0,5—0,7% фосфора и характеризуется повышенной огнестойкостью [122]. При взаимодействии низкомолекулярного полибутадиена, содержащего группы OH и COOH, с PCl_3 происходит фосфорилирование полимера не только по функциональным группам, но и по двойным связям [123].

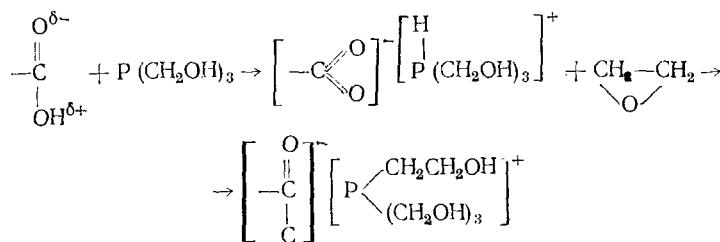
Фосфорсодержащие полимеры, обладающие ионообменными свойствами, получены при фосфорилировании полиакролеина [124] и сополимеров акролеина с дивинилбензолом путем обработки треххлористым фосфором [125].

Последовательными превращениями сополимеров 2-метил-5-дивинилпиридина с дивинилбензолом и с дизопропенилбензолом синтезированы новые пиридинфосфорсодержащие полимеры, обладающие ионообменными свойствами [126]:

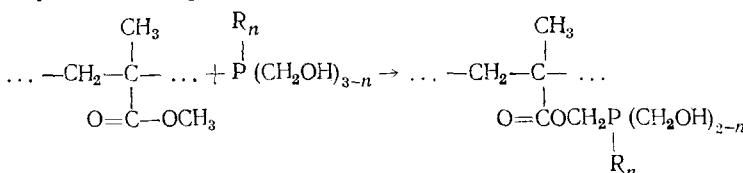


Продукты содержат 8—9% фосфора, 5—6% азота и обладают наибольшей селективностью по отношению к ионам индия и уранила.

Показана возможность получения фосфорсодержащих полимеров обработкой триметилолфосфином (в присутствии окиси этилена) полиакриловой и полиметакриловой кислот, а также сополимеров, содержащих карбоксильные группы [127]. Фосфорилирование полиакриловой и полиметакриловой кислот осуществлялось с использованием воды в качестве растворителя. Фосфорилирование карбоксилатных каучуков и сополимеров метакриловой кислоты со стиролом проводилось в бензole или толуоле. В случае полиметакриловой кислоты при трехкратном избытке фосфина степень фосфорилирования функциональных групп достигает 91%. Для полиакриловой кислоты степень фосфорилирования составляет 59,8%. Свойства полученных продуктов изменяются в зависимости от количества введенного фосфора. Если фосфорилированная полиакриловая кислота представляет собой порошкообразный продукт, то полиметакриловая кислота после фосфорилирования может быть каучукоподобной. Предложена схема протекания реакции:



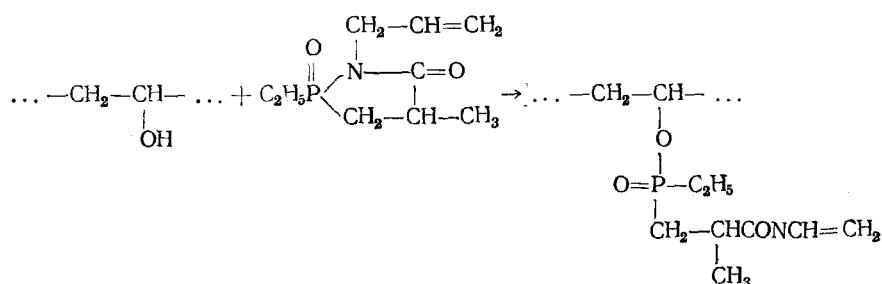
Сделана попытка провести переэтерификацию полиметилметакрилата путем его обработки различными производными фосфинов [128]:



$\text{R} = \text{CH}_3; \text{C}_3\text{H}_7; \text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2; n = 0 - 2$

Однако ввести фосфор в полимер не удалось, что, по мнению авторов [128], объясняется влиянием заместителя при α -атоме углерода, затрудняющего протекание переэтерификации.

В качестве фосфорилирующего агента для полиоксисоединений использован азофосфолан [129, 130]. Взаимодействие азофосфолана с поливиниловым спиртом протекает аналогично взаимодействию его с низкомолекулярными спиртами:

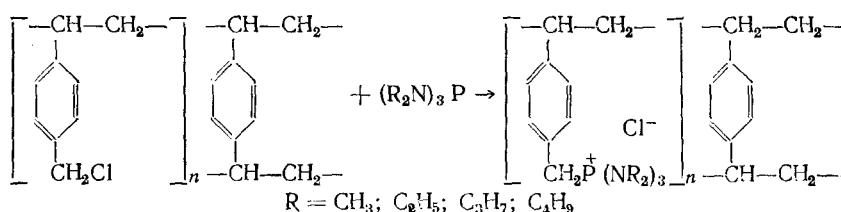


В конечный продукт вводится до 6,1% фосфора.

Фосфорсодержащие производные полиоксисоединений получены также при использовании в качестве фосфорилирующих агентов ангидрида 4-оксо-4-окси-4-фосфокапроновой кислоты [131], 1-хлор-1-оксо-3-метилфосфоцикlopентана [132] и ацетилфосфитов [133].

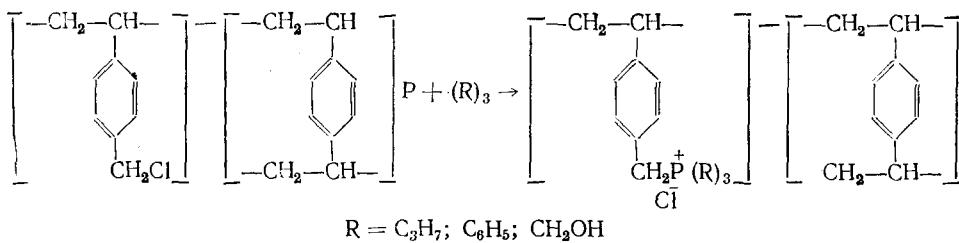
Взаимодействием диэтилфосфонацетальдегида с частично ацилированным поливиниловым спиртом получены диэтилфосфонацетали поливинилового спирта [134]. Синтезированные продукты растворимы в воде и содержат до 8% фосфора.

При реакции хлорметилированного сополимера стирола с дивинилбензолом и с амидами фосфористой кислоты получены [135] соответствующие высокомолекулярные полимерные квазифосфониевые соли:



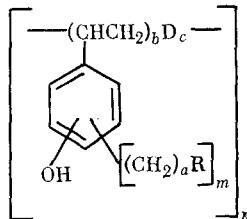
Для повышения степени фосфорилирования реакцию проводят без растворителя в избытке амидов фосфористой кислоты в атмосфере аргона. На степень фосфорилирования оказывают влияние не только условия проведения реакции, но и структура входящих в амид радикалов, с увеличением объема которых степень фосфорилирования уменьшается. Установлено, что максимальная степень фосфорилирования достигается при проведении реакции при 120°С в течение 10 ч. Квазифосфониевые соли — устойчивые вещества, не изменяющиеся при кипячении в течение 15 ч в водно-диоксановом растворе с 0,1 N раствором едкого натра и в концентрированной соляной кислоте.

Фосфорилированием хлорметилированных сополимеров стирола и дивинилбензола или дивинила различными фосфинами (в присутствии в качестве катализатора безводного треххлористого алюминия или без него) получены фосфорсодержащие полимеры следующего строения [136, 137]:



Взаимодействием триэтилфосфита при 100—140° С с хлорметилированными сополимерами стирола синтезированы полимерные четвертичные соли фосфония, содержащие более 8% фосфора [138].

Полимеры оксистирола, в состав которых входят фосфониевые группы вида



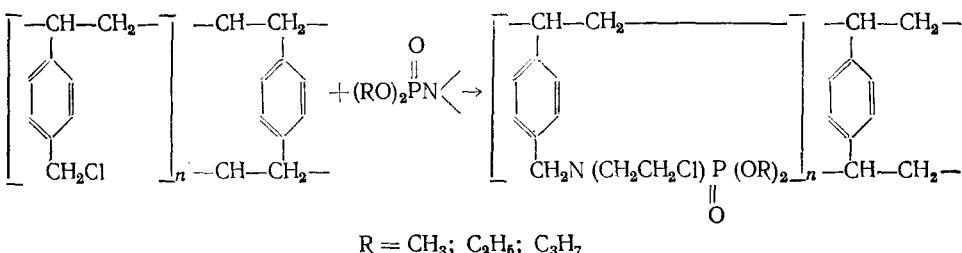
(где $a=0$ или 1; $m=0—2$; $n>3$; b — целое число; $c=0$ или целое число; D — звено сополимера; $\text{R}=\text{P}^+(\text{OR}')_p(\text{R}^2)_{3-p}\text{X}^-$; $p=1, 2$ или 3; R' — алкил C_{1-20} ; R^2 — Н или алкил C_{1-20} ; $\text{X}=\text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$) образуются при реакции галогенированного полиоксистирола с триэфирам $\text{P}(\text{OR}')_p\text{R}^2_{3-p}$ [139].

Описан способ [140] получения по аналогичной реакции гомогенных ионитовых мембран фосфорилированием трифенилфосфином хлорметилированного полистирола, привитого к пленкам из сополимеров фтористого винилидена и трифторметилена. Мембранны обладают высокой обменной емкостью и негорючестью.

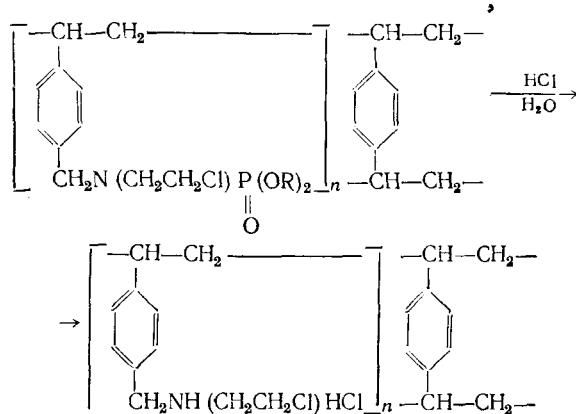
По данным работы [141], фосфорсодержащие полимеры образуются при взаимодействии триметилолфосфина с гомополимерами и сополимерами фторангидридов и ненасыщенных кислот. Конечные продукты содержат до 12% фосфора обладают повышенной огнестойкостью.

Водорастворимые смолы получены как продукты реакции сополимера стирола и галогенметильного производного стирола с трехзамещенным фосфином, протекающей при 60° С в течение 6 ч [142].

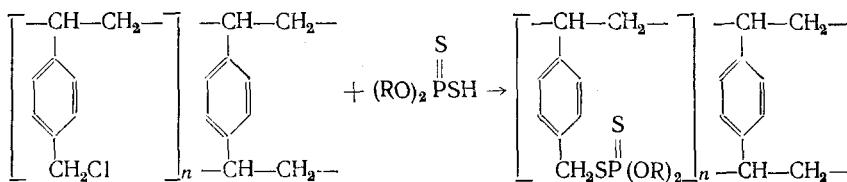
Взаимодействие этиленамидов диалкилфосфорных кислот с хлорметилированным сополимером стирола и дивинилбензола сопровождается расщеплением этилениминового кольца с образованием продуктов N-аминоэтилирования [135]:



Продукты N-фосфонаминоэтилирования неустойчивы в кислой среде и легко расщепляются по связи N—P с образованием диалкилфосфорной кислоты и сополимера хлористоводородной соли β -хлорэтилвинилбензиламина и дивинилбензола:

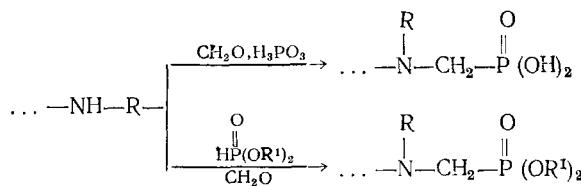


При нагревании хлорметилированного сополимера стирола и дивинилбензола при 150°С с О,О-диалкиловыми эфирами дитиофосфорной кислоты в отсутствие акцептора хлористого водорода или в его присутствии образуется сополимер эфиров О,О-диалкил-S-(*n*-винилбензил)тиофосфорной кислоты с *n*-дивинилбензолом [143]:



Степень фосфорилирования хлорметилированного сополимера стирола и дивинилбензола зависит от величины алкильного радикала в молекуле О,О-диалкилтиофосфорной кислоты и достигает 99,2%. С увеличением объема углеводородного радикала степень фосфорилирования уменьшается. Конечный продукт содержит 3,9—9,6% фосфора и 8,7—19,7% серы. Сополимеры эфиров О,О-диалкил-S-(*n*-винилбензил)тиофосфорной кислоты с *n*-дивинилбензолом легко алкилируют алифатические и ароматические амины с образованием солей соответствующих третичных аминов и сополимеров О-алкил-S-(*n*-винилбензил)тиофосфорных кислот.

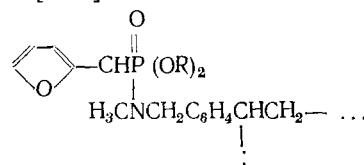
Первичные и вторичные аминогруппы, введенные в структуру макропористого сополимера метакрилата с дивинилбензолом путем аминолиза этилендиамином и гексаметилендиамином, вступают в конденсацию с формальдегидом и фосфористой кислотой или с ее алкиловыми эфирами [144]:



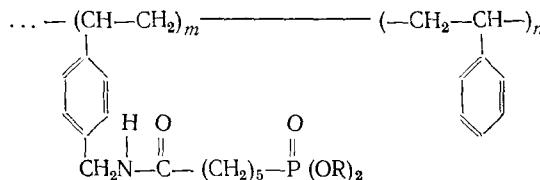
По аналогичной схеме протекает фосфорилирование аминированного сополимера стирола с дивинилбензолом [145—147].

Аминированием хлорметилированного полистирольного каркаса ди-этиловым эфиром N -метил- α -амино-2-фурилметилфосфоновой кислоты синтезирован анионит, при отщеплении сложноэфирных остатков которого образуется амфолит с группировками N -метиламино-2-фурилме-

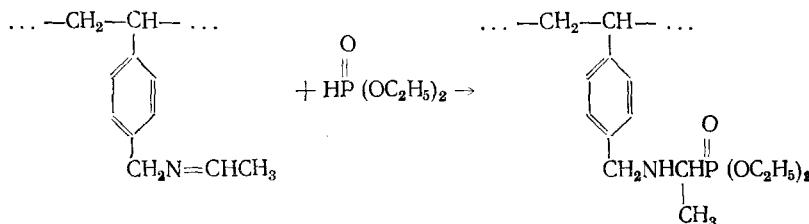
тилфосфоновой кислоты [148]:



Самозатухающий полимер получен введением в *para*-положение молекулы полистирола фосфорсодержащей группы путем обработки полимера *N*-оксиметил-2-(диэтилфосфон)ацетамидом, *N*-оксиметил-2-(дипропилфосфон)ацетамидом и др. в присутствии катализаторов Фриделля — Крафтса [149]



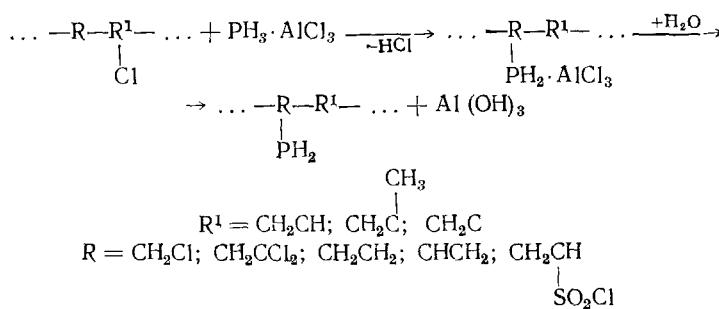
Конденсацией диалкилфосфитов с продуктами взаимодействия аминометилполистирола и ацетальдегида получен полимерный комплексон, содержащий 8—9% фосфора и 5—7% азота [150]:



Полимеры, содержащие фосфиновые группы, синтезированы взаимодействием галогенсодержащих полимеров (хлорметилированный полистирол, бромированный полибутидиен, поливинилхлорид, поли-*n*-бромстирол) в инертном растворителе при температурах от 40° до 200°С с фосфидами металлов [151].

Взаимодействием диалкилфосфитов щелочных металлов с частично хлорметилированным полистиролом получен самозатухающий полистирол, содержащий звенья $\text{CH}_2\text{CH}[\text{C}_6\text{H}_4-\text{CH}_2\text{P}(\text{O})(\text{OR})_2]$, где R — алкил или циклоалкил C_{1-8} [152]. Реакция протекает при 40—90°С в течение 6—8 ч, конечные продукты содержат 5—10% фосфора.

Сополимер хлорметилированного полистирола с дивинилбензолом взаимодействует с β -дифенилфосфинилфенилфосфином, обработанным калием в тетрагидрофуране; образуются трехмерные продукты с дифосфиновыми боковыми группами [153]. Фосфорилированием галогенсодержащих карбоцепных полимеров комплексным соединением фосфористого водорода с треххлористым алюминием синтезированы карбоцепные полимерные фосфины [154]:



Взаимодействие сопровождается побочной реакцией элиминирования хлористого водорода и, как следствие этого, образованием полиеновых структур в основных цепях макромолекул. На степень фосфорилирования значительное влияние оказывают температура, природа исходного галогенсодержащего карбоцепного полимера и кислоты Льюиса. В зависимости от условий проведения реакции в обрабатываемые полимеры вводится до 18% фосфора.

В качестве фосфорилирующего агента хлорметилированных сополимеров стирола и дивинилбензола может быть использована смесь красного фосфора и иода [155].

VII. ПРИМЕНЕНИЕ ФОСФОРИЛИРОВАННЫХ КАРБОЦЕПНЫХ ПОЛИМЕРОВ

Как отмечалось выше, фосфорилированные карбоцепные полимеры находят весьма разнообразное применение. Так, фосфорилированные сополимеры стирола с дивинилбензолом, содержащие фосфорнокислые группы и проявляющие ионообменные свойства, широко используются в процессах сорбции ионов переходных металлов из растворов ортофосфатов щелочных металлов, аммония, хлоридных растворов сложного солевого состава и из фосфорной кислоты [156—159]. Азотфосфорсодержащие полиамфолиты способны сорбировать ионы теллура [160], бериллия [161], никеля [162] из растворов электролитов — отходов металлобрабатывающей промышленности и их сточных вод. Азотфосфорсодержащие амфотерные иониты с группировками аминометилфосфоновой кислоты могут быть использованы для совместной сорбции меди и цинка из сорнокислых растворов [163], а полимеры с группировками оксиэтиленфосфоновой кислоты рекомендованы для очистки от железа фосфорной кислоты и электролитов [164].

Амфолиты на основе сетчатых сополимеров 2-метил-5-винилпиридина, сочетающие в одном элементарном звене сетчатой матрицы пиридиновые и α -аминометилфосфоновые группы, селективны по отношению к меди в присутствии кобальта, никеля, железа [165]. Фосфорсодержащие полимеры с оксиаминоалкилфосфоновыми и этилендиаминфосфоновыми группировками сорбируют уран из карбонатсодержащих растворов [166]. Комплексообразующие свойства также проявляют карбоцепные полимеры с дифторалкилфосфатными группами в боковой цепи [167].

Фосфорилированные сополимеры стирола с винилфенолами или с глицидиловыми эфирами винилфенолов использованы в качестве фосфорсодержащих полимерных носителей катализаторов, для которых характерны высокая набухаемость в углеводородных растворителях и повышенная стабильность [168]. Обработкой металлорганическими соединениями фосфорилированных полимеров, содержащих ароматические циклы, получены полимерные лиганды для металлокомплексных катализаторов [169]. Пиридинфосфиновые комплексы иридия, закрепленные на макропористых полистирол-дивинилбензольных полимерах с фосфиновыми группировками, проявили высокую активность при гидрировании олефинов [170], а комплекс гидридокарбонил-*трис*(трифенилфосфина) родия на сополимере стирола с дивинилбензолом является эффективным катализатором гидроформилирования пропилена [171].

Фосфорилированные карбоцепные полимеры использованы в качестве стабилизаторов старения высокомолекулярных соединений. На примере полиэтилена показано, что они являются эффективными ингибиторами термоокислительной деструкции [172] и могут быть применены как противостарители резин на основе синтетических каучуков [173—175].

Продукты взаимодействия триметилфосфина с карбоксилсодержащими, хлоропреновыми и нитрильными эластомерами использованы в качестве адгезивов при креплении различных типов резин к металлам [176], а резины на основе фосфорилированных карбоксилатных каучуков проявляют повышенную бензостойкость [177]. Фосфорсодержащий

этилен-пропиленовый каучук повышает термическую стабильность и рабочие свойства смазочных масел [178]. В качестве многофункциональной присадки к смазочным маслам, обладающей высокими антиокислительными, противоизносными и противозадирными свойствами, использован продукт взаимодействия низкомолекулярного полипирилена с дизопропилдитиофосфорной кислотой [179]. Аналогичные свойства проявляет фосфорсерусодержащий олигоизобутилен [180].

Полифосфонаты, полученные фосфорилированием полистирола, поли-2,6-диметил-1,4-фениленоксида или сополимера стирола с винилиденхлоридом использованы для получения полупроницаемых мембран, способных избирательно сорбировать отдельные органические жидкости из их смесей с другими жидкостями [181].

Продукт взаимодействия акрильного сополимера с пятиокисью фосфора использован как органофосфатный реакционноспособный катализатор термореактивных лаковых покрытий [182]. Фосфорсодержащий полистирол в комбинации с тетрахлорметаном нашел применение в пептидном синтезе [183]. Некоторые фосфорилированные карбоцепные полимеры проявляют бактерицидные свойства [184]. Они использованы в качестве инициаторов полимеризации [185], для предотвращения образования накипи, а также как флокулянты [186].

Таким образом, исследование фосфорилирования синтетических карбоцепных полимеров, несомненно, имеет как теоретическое, так и прикладное значение, а поиск новых фосфорилирующих агентов и расширение ассортимента используемых в этом процессе полимеров даст еще более широкие возможности для практического использования получаемых продуктов.

ЛИТЕРАТУРА

1. Литманович А. Д., Агасандян В. А. Энциклопедия полимеров, т. 2. М.: Советская энциклопедия, с. 874.
2. Салададзе К. М., Пацков А. Б., Титов В. С. Ионообменные высокомолекулярные соединения. М.: Госхимиздат, 1960, с. 356.
3. Виноградова С. В., Андreeва М. А. В кн.: Успехи в области синтеза элементоорганических полимеров. Ред. Коршак В. В. М.: Наука, 1980, с. 100.
4. Челнокова Г. Н., Артемова Ю. В. В кн.: Химия и технология синтетических высокомолекулярных соединений, т. 9. Ред. Коршак В. В. М.: Наука, 1967, с. 754.
5. Лейкин Ю. А., Ратайчак Р. В. В кн.: Химия и технология высокомолекулярных соединений. Т. 3. М.: Наука, 1971, с. 86.
6. Гефтер Е. Л. Фосфорорганические мономеры и полимеры. М.: Изд-во АН СССР, 1960, с. 193.
7. Сирота А. Г. Модификация структуры и свойств полиолефинов. Л.: Химия, 1974, с. 93.
8. Лисичкин Г. В., Юффа А. Я. Гетерогенные металлокомплексные катализаторы. М.: Химия, 1981, с. 60.
9. Ратникова Т. В. Каучук и резина, 1979, № 12, с. 18.
10. Бебих Г. Ф., Понизовцев Е. Ф. Проблемы химии и химической технологии. М.: Наука, 1977, с. 128.
11. Sander M., Steininger E. J. Macromol. Sci., 1968, v. 2, p. 57.
12. Steininger J. P., Sopchak W. P. J. Polymer Sci., 1960, v. 47, p. 417.
13. Рафиков С. Р., Ергебеков М. Е., Челнокова Г. Н., Ершова Т. В. Высокомолек. соед., 1965, т. 7, с. 65.
14. Korosy F., Shorr J. Bull. Res. Council Israel, 1962, v. A11, № 1, p. 40.
15. Сирота А. Г., Любецкий С. Г., Каркозова Р. Ф., Пукшанский М. Д., Иванюков Д. В., Петрова В. Ф., Америк В. В., Крылов П. В. Авт. свид. СССР 255901 (1968); Бюл. изобр., 1969, № 34, с. 11.
16. Schroeder J. P., Leonard E. C. Пат. США 3008932 (1961); РЖХим., 1963, 23T128.
17. Weiss R. A., Lenz R. W. J. Polym. Sci., 1977, v. 15, p. 1409.
18. Беллущ Д., Манасек З., Лазар М. Высокомолек. соед., 1963, т. 5, с. 145.
19. O'Neill W. A. Англ. пат. 907765 (1962); РЖХим., 1963, 14T16.
20. Manazek Z., Belluz D., Bokmer B. Chem. zvesti, 1963, v. 7, p. 318.
21. Leonard E. C., Loeb W. E., Mazon J. H., Wheelwright W. L. J. Appl. Polym. Sci., 1961, v. 5, p. 157.
22. Weiss R. A. Пат. США 4255540 (1979); РЖХим., 1981, 22C439П.
23. Каркозова Г. Ф., Любецкий С. Г., Зюзина Л. И., Сирота А. Г., Гольденберг А. Л. Пласт. массы, 1970, № 5, с. 33.
24. Каркозова Г. Ф. Автореф. дис. на соискание уч. ст. канд. хим. наук. Ленинград: ЛТИ, 1973.
25. Каркозова Г. Ф., Сирота А. Г., Любецкий С. Г., Гольденберг А. Л., Пукшанский М. Д., Колясова В. А. Ж. прикл. химии, 1973, т. 46, с. 1149.

26. Каркозова Г. Ф., Сирота А. Г., Любецкий С. Г., Зюзина Л. И., Гольденберг А. Л. Высокомолек. соед., 1973, т. 15Б, с. 730.
27. Чернявский Г. В., Шрубович В. А., Качан А. А. Авт. свид. СССР 191114 (1965); Бюл. изобр., 1967, № 3, с. 92.
28. Сирота А. Г., Пукишанский М. Д., Рябинов Е. П., Качан А. А., Чернявский Г. В., Хилькис С. С., Берова И. С., Шрубович В. А. Авт. свид. СССР 250449 (1968); Бюл. изобр., 1969, № 26, с. 93.
29. Sage D., Berlicat P., Vallet G. Angew. makromol. Chem., 1976, В. 54, S. 151.
30. Рафиков С. Р., Челнокова Г. Н., Артемова Ю. В. Высокомолек. соед., 1965, т. 7, с. 1609.
31. Кузнецов Е. В., Девитаева Р. С., Саррос Т., Клоз Л. Б. Труды Казанского химико-технологического ин-та, 1969, вып. 40, ч. 2, с. 72.
32. Hartmann M., Huller M., Pinther P., Hackbart B. Z. Chem., 1980, В. 20, S. 64.
33. Popescu F., Percec S. Rev. Roumaine chim., 1973, v. 18, p. 1427.
34. Кузнецов Е. В., Девитаева Р. С. Авт. свид. СССР 143551 (1960); Бюл. изобр., 1960, № 24, с. 43.
35. Yolles S. Пат. США 2829137 (1958); РЖХим., 1960, 94666.
36. Drayson F., Evans H. C., Garner P. J. Англ. пат. 873070 (1961); РЖХим., 1963, 7142.
37. Соборовский Л. З., Зиновьев Ю. М., Зиглин М. А. Докл. АН СССР, 1949, т. 67, с. 293.
38. Mayo F. R., Dyrham L. I., Griggs K. S. J. Amer. Chem. Soc., 1963, v. 85, p. 3156.
39. Австралия. пат. 164917 (1955); РЖХим., 1956, 59784.
40. Kressman T., Tue F. Пат. ФРГ 947206 (1956); РЖХим., 1957, 64829.
41. Bregman J. Пат. США 2911378 (1959); РЖХим., 1961, 19П175.
42. Тростянская Е. Б., Лу-Синь-жао, Тевелина А. С., Лосев И. П. Высокомолек. соед., 1961, т. 3, с. 41.
43. Кияма Хироси, Дзишумия Йоита. Яп. пат. 14496 (1962); РЖХим., 1965, 240510.
44. Abrams I. Пат. США 2844546 (1958); РЖХим., 1960, 71676.
45. Макаров С. Б., Пахомова Э. М., Есенина Г. Н., Егоров А. В. Труды ВНИИ химических реагентов и особо чистых химических веществ, 1972, вып. 34, с. 66.
46. Popescu F. Rev. Roumaine chim., 1970, v. 15, p. 1355.
47. Popescu F. Ibid., 1968, v. 13, p. 1061.
48. Котлярова С. В. Автореф. дис. на соискание уч. ст. канд. хим. наук. М.: МХТИ, 1965.
49. Popescu F. Rev. Roumaine chim., 1969, v. 14, p. 1525.
50. Лейкин Ю. А., Даванков А. Б., Черкасова Т. А. Авт. свид. СССР 194309 (1965); Бюл. изобр., 1967, № 8, с. 82.
51. Лейкин Ю. А., Черкасова Т. А., Даванков А. Б., Коршак В. В. Высокомолек. соед., 1970, т. 12Б, с. 469.
52. Николаева А. В., Грибанова И. Н., Холькина М. Д., Яковлева Н. И. Изв. СО АН СССР. Сер. хим., 1967, вып. 3, № 7, с. 91.
53. Пашков А. Б., Слабская Л. Д., Люстгартен Е. И., Леготина А. Б. Пласт. массы, 1970, № 7, с. 9.
54. Тевелина А. С., Котлярова С. В., Лосев И. П. В сб.: Теория и практика ионного обмена. Алма-Ата: Изд. АН КазССР, 1963, с. 71.
55. Тевелина А. С., Котлярова С. В., Лосев И. П. В сб.: Высокомолек. соед. Химические свойства и модификация полимеров. М.: Наука, 1964, с. 189.
56. Тевелина А. С., Котлярова С. В., Агапова Э. П. Высокомолек. соед., 1964, т. 6, с. 1327.
57. Тевелина А. С., Котлярова С. В. Там же, 1964, т. 6, с. 2073.
58. Тевелина А. С., Колесников Г. С., Сивидова С. Н., Смирнова Л. В. Пласт. массы, 1968, № 1, с. 18.
59. Popescu F., Percec S., Poinescu I. Rev. Roumaine chim., 1973, v. 18, p. 1067.
60. Piclichiowski I., Mogawiec E. J. Appl. Polym. Sci., 1976, v. 20, p. 1803.
61. Зубакова Л. Б., Тевелина А. С., Даванков А. Б. Синтетические ионообменные материалы. М.: Химия, 1978, с. 40.
62. Kennedy J., Davier P. V. Chem. Ind., 1956, p. 378.
63. Kennedy J., Lane E. S. J. Appl. Chem., 1958, v. 8, p. 459.
64. Kinnear A. M., Perren E. A. J. Chem. Soc., 1952, p. 3437.
65. Поконова Ю. В., Александрова Г. А., Персинен А. А., Проскуряков В. А. Авт. свид. СССР 471025 (1974); Бюл. изобр., 1978, № 35, с. 185.
66. Ергожин Е. Е., Нуриходжаев З. А., Рафиков С. Р., Продиус Л. Н. Высокомолек. соед., 1979, т. 21А, с. 2248.
67. Курманалиев М., Ергожин Е. Е., Жубанов В. А., Рафиков С. Р. Там же, 1972, т. 14А, с. 2285.
68. Ростовский Е. Н., Щелкунова О. В., Бондарева Н. С. В сб.: Высокомолек. соед. Химические свойства и модификация полимеров. М.: Наука, 1964, с. 151.
69. Ростовский Е. Н., Бондарева Н. С. Авт. свид. СССР 167302 (1964); Бюл. изобр. 1965, № 1, с. 37.
70. Австралия. пат. 164917 (1955); РЖХим., 1956, 59784.
71. Англ. пат. 726925 (1955); РЖХим., 1958, 19874.
72. Борисенко З. В., Сорокин О. С., Роскин Е. С., Бондарева Н. С., Ростовский Е. Н. Хим. волокно, 1973, № 5, с. 55.
73. Борисенко З. В., Роскин Е. С., Бондарева Н. С., Ростовский Е. Н. Тр. проблемн. лабор. Ленинградского ин-та текстил. и лег. пром., 1971, вып. 13, с. 160.

74. Завлин П. М., Соколовский М. А., Тенишева Р. С., Розенгард Л. А. Авт. свид. СССР 163753 (1963); Бюл. изобр., 1964, № 13, с. 64.
75. Зильберман Е. Н., Мейман С. Б., Куликова А. Е. Высокомолек. соед., 1967, т. 9А, с. 1554.
76. Верижников Л. В., Кирпичников П. А., Колюбакина Н. С., Мукменева Н. А., Карпова С. И. Там же, 1971, т. 13А, с. 714.
77. Такэмото Киити, Маэкава Хироси, Кобунси Қагаку. Chem. High Polym., 1965, v. 22, p. 813.
78. Минскер К. С., Мукменева Н. А., Берлин А. А., Казаченко Д. В., Янбердина М. Я., Агаджанян С. И., Кирпичников П. А. Докл. АН СССР, 1976, т. 226, с. 1088.
79. Мукменева Н. А., Агаджанян С. И., Кирпичников П. А., Минскер К. С. Там же, 1977, т. 233, с. 375.
80. Allen J. F., Johnson O. H. J. Amer. Chem. Soc., 1955, v. 77, p. 2871.
81. Harvey R. C. Tetrahedron, 1966, v. 22, p. 2561.
82. Минскер К. С., Мукменева Н. А., Колесов С. В., Агаджанян С. И., Петров В. В., Кирпичников П. А. Докл. АН СССР, 1979, т. 244, с. 1134.
83. Cabasso I., Jagur-Grodzinski J. David V. J. Appl. Polym. Sci., 1974, v. 18, p. 1969.
84. Рафиков С. Р., Джилкибаева Г. М., Челнокова Г. Н., Шалтупер Г. Б. Высокомолек. соед., 1970, т. 12А, с. 1608.
85. Рафиков С. Р., Павлов С. А., Шалхметова Ш. Там же, 1969, т. 11А, с. 1990.
86. Фудзивара Хироси, Такахаси Синъо, Сэкитани Шасааки. Яп. заявка 51-123092 (1978); РЖХим., 1979, 8С356.
87. Николаев А. В., Фокин А. В., Киряллова Н. В. Авт. свид. СССР 418484 (1972); Бюл. изобр. 1974, № 9, с. 83.
88. Hakehys J. W. Jr., McKinley S. V. Пат. США 3919126 (1975); РЖХим., 1976, 14С500.
89. Пудовик А. Н., Фролова М. М. Ж. общ. химии, 1952, т. 22, с. 2052.
90. Завлин П. М., Соколовский М. А., Тенишева Р. С. Ж. прикл. химии, 1964, т. 37, с. 928.
91. Береснев В. В., Кирпичников П. А., Игошкина Л. В. Тр. Казанского хим.-технол. ин-та, 1967, вып. 36, с. 435.
92. Борисенко З. В., Грачев В. И., Клименко И. Б., Роскин Е. С. Тр. проблемн. лаб. Ленинградского ин-та текст. и легк. пром., 1971, т. 13, с. 163.
93. Нифантьев Э. Е., Капралов А. И., Магдеева Р. К., Фокина Т. В., Табер А. М., Калечиц И. В. Авт. свид. СССР 652188 (1977); Бюл. изобр., 1979, № 10, с. 106.
94. Бондарева Н. С., Сантурян Ю. Г., Ростовский Е. Н. Высокомолек. соед., 1976, т. 18Б, с. 471.
95. Agulta C., MacKnight W. J. J. Polym. Sci., 1977, v. 15, p. 547.
96. Колантаров И. Л., Орлов Н. Ф. Высокомолек. соед., 1968, т. 10Б, с. 202.
97. Хардин А. П., Каргин Ю. Н., Крюков Н. В., Кочнов А. Б., Тубольцев С. А., Попов Ю. В., Шемякин В. А. Авт. свид. СССР 691464 (1978); Бюл. изобр. 1979, № 38, с. 80.
98. Береснев В. В., Кирпичников П. А. Высокомолек. соед., 1967, т. 9Б, с. 809.
99. Береснев В. В., Кирпичников П. А. Тр. Казанского химико-технологич. ин-та, 1967, т. 36, с. 457.
100. Митенко Н. Т., Кирпичников П. А. Аспирантские работы Казанского химико-технол. ин-та, 1970, с. 27.
101. Нифантьев Э. Е., Капралов А. И., Магдеева Р. К. Высокомолек. соед., 1977, т. 19Б, с. 803.
102. Нифантьев Э. Е., Сокуренко А. М., Тер-Ованесян М. Д., Кабанов В. А., Каргин В. А., Зубов В. П., Гудкова И. П., Рабовская Н. С., Матвеева Л. М., Колесова Л. М. Авт. свид. СССР 290035 (1968); Бюл. изобр., 1971, № 2, с. 61.
103. Магдеева Р. К., Капралов А. И., Нифантьев Э. Е., Табер А. М., Калечиц И. В. Авт. свид. СССР 630261 (1977); Бюл. изобр., 1978, № 40, с. 79.
104. Нифантьев Э. Е., Магдеева Р. К., Капралов А. И., Разумова И. В., Чичагова Ю. Л., Табер А. М., Калечиц И. В. Высокомолек. соед., 1980, т. 22А, с. 2348.
105. Цейтлин Л. А., Меос А. И., Вольф Л. А. Хим. волокно, 1961, № 6, с. 22.
106. Котакэ Яку, Ида Кайдзи, Кидо Синъяти. Яп. пат. 8144 (1959); РЖХим., 1961, 13П496.
107. Daul G. C., Keid J. D., Roinhardt R. M. Ind. Eng. Chem., 1954, v. 46, p. 1042.
108. Эгава Хироаки. J. Chem. Soc. Japan, Ind. Chem. Soc., 1965, v. 68, p. 1769.
109. Хонри Йосиаки. Яп. пат. 6970 (1963); РЖХим., 1964, 12С527.
110. Вольф Л. А., Цейтлин Л. А., Меос А. И. Авт. свид. СССР 145972 (1961); Бюл. изобр. 1962, № 7, с. 30.
111. Фудзивари Хироси, Такахаси Синъо. Яп. заявка 53-49054 (1978); РЖХим., 1979, 11С244.
112. Кряжев Ю. Г., Ржепка А. В., Окладникова З. А., Шостаковский М. Ф. Авт. свид. СССР 249630 (1968); Бюл. изобр., 1969, № 25, с. 70.
113. Оиси Масаро. Яп. заявка 53-115794 (1978); РЖХим., 1979, 19С240.
114. Бебих Г. Ф., Сакодынская Т. П. Высокомолек. соед., 1966, т. 8, с. 343.
115. Бебих Г. Ф., Линьков В. С., Вольфович С. И. Там же, 1966, т. 39, с. 1136.
116. Пат. ПНР 83963 (1976); РЖХим., 1978, 8С394.
117. Miller C. Пат. США 3020271 (1962); РЖХим., 1963, 9Т66.
118. Marvel C. S., Wright J. C. J. Polym. Sci., 1952, v. 8, p. 495.
119. Lohr K. H. Пат. ГДР 14282 (1958); РЖХим., 1959, 62875.
120. Marhol M., Chelicek J. Coll. Czech. Chem. Commun., 1966, v. 31, p. 3881.

121. Макарова С. Б., Пахомова Э. М., Бабина О. В., Егоров Е. В. Авт. свид. СССР 280839 (1968); Бюл. изобр. 1970, № 28, с. 110.
122. Булаев Г. С., Иванов В. С., Конотопова С. Г. В сб.: Высокомолек. соед. Химические свойства и модификация полимеров. М.: Наука, 1964, с. 209.
123. Шагов В. С., Рымко Н. Н., Коноваленко Т. Н. Вестник Ленинградского ун-та, 1977, № 4, с. 140.
124. Анненкова В. З., Антоник Л. М., Анненкова В. М. Высокомолек. соед., 1973, т. 15А, с. 2104.
125. Лейкин Ю. А., Черкасова Т. А., Зорина А. И., Мещеряков М. А. Авт. свид. СССР 724528 (1976). Бюл. изобр., 1980, № 12, с. 90.
126. Баланкин Б. М., Тэслер А. Г., Кусова Г. О., Афанасьев Т. М. Ж. прикл. химии, 1980, т. 53, с. 914.
127. Тужиков О. И., Субботин В. Е., Толстов А. В. В сб.: Функциональные органические соединения и полимеры. Волгоград, 1974, с. 250.
128. Сафошкина Н. П., Тужиков О. И., Хардин А. П. Там же, 1974, с. 24.
129. Предводителев Д. А., Назарова В. А. ЖВХО им. Д. И. Менделеева, 1970, т. 15, с. 453.
130. Предводителев Д. А., Назарова В. А., Хайруллин В. К. Авт. свид. СССР 248977 (1968); Бюл. изобр. 1969, № 24, с. 89.
131. Предводителев Д. А., Назарова В. А., Хайруллин В. К. Авт. свид. СССР 244327 (1968); Бюл. изобр., 1969, № 18, с. 26.
132. Предводителев Д. А., Бакшева М. С., Протасова Л. Д., Кваша З. Н., Близнюк Н. К. Авт. свид. СССР 249640 (1968); Бюл. изобр., 1969, № 25, с. 72.
133. Нирафтьев Э. К., Фурсенко И. В., Предводителев Д. А. Высокомолек. соед., 1969, т. 11Б, с. 32.
134. Левин Я. А., Газидова Л. Х., Ягфарова Т. А., Коваленко В. И., Тейтельбаум Б. Л. (Там же), 1970, т. 12А, с. 574.
135. Бугтова Г. Л., Губницкая Е. С., Фещенко Н. Г. Ж. общ. химии, 1977, т. 47, с. 572.
136. Тростянская Е. Б., Лосев И. П., Макарова С. Б. Высокомолек. соед., 1963, т. 5, с. 325.
137. Рублев В. В., Тужиков О. И., Золотарева В. Ф. Ж. прикл. химии, 1975, т. 48, с. 2632.
138. Семеней В. Л., Ильинский А. А., Маловик В. В., Пивоваров М. Д., Химическая технология. Научно-производств. сб., 1974, № 2 (74), с. 59.
139. Фудзивара Хироси, Сэкитани Масааки, Такахаси Синео. Яп. заявка 53-47488 (1978); РЖХим., 1979, 5C354.
140. Колесникова Г. С., Тевлина А. С. Авт. свид. СССР 201637 (1965); Бюл. изобр., 1967, № 18, с. 98.
141. Горбунов Б. Н., Соломина Т. И., Тужиков О. И., Хардин А. П. Авт. свид. СССР 413158 (1972); Бюлл. изобр., 1974, № 4, с. 66.
142. Sexenith D., Frazza E. J. Пат. США 3168502 (1965); РЖХим., 1967, 4C209.
143. Фещенко Н. Г., Бугтова Г. Л., Губницкая Е. С. Ж. общ. химии, 1978, т. 48, с. 562.
144. Балакин В. М., Тэслер А. Г., Балакин С. М., Ильичев С. Н., Кобякова Т. С., Якухина О. М. Высокомолек. соед., 1976, т. 18Б, с. 423.
145. Лейкин Ю. А., Смирнов А. В., Донских А. И., Петропавловская Н. Н., Коршак В. В. Авт. свид. СССР 385977 (1971); Бюл. изобр., 1973, № 26, с. 87.
146. Ерохин Е. Е., Халикова В. К., Рафиков С. Р., Мухитдинова Б. А. Высокомолек. соед., 1981, т. 23Б, с. 862.
147. Балакин В. М., Тэслер А. Г., Выдрина Т. С. Изв. вузов. Химия и хим. технологии, 1979, т. 22, с. 1279.
148. Белов Ю. П., Даванков В. А., Рогожин С. В. Изв. АН СССР. Сер. хим., 1977, с. 1861.
149. Mango L. A., Webb J. L. Пат. США 4007318 (1977); РЖХим., 1977, 23C357.
150. Kennedy J., Ficken G. E. J. Appl. Chem., 1958, v. 8, p. 465.
151. Allum K. G., Hancock R. D., Robinson P. J. Англ. пат. 1277736 (1972); РЖХим., 1973, 5C427.
152. Mango L. A. Пат. США 3993635 (1976); РЖХим., 1977, 11C339.
153. Kreuzfeld H. Z. Chem., 1978, B. 18, S. 231.
154. Хардин А. П., Тужиков О. И., Бондаренко С. Н. Авт. свид. СССР (1980); Бюл. изобр., 1982, № 11, с. 108.
155. Фещенко Н. Г., Мазепа И. К., Маловик В. В., Бугтова Г. Л., Семеней В. Л., Король О. И. Авт. свид. СССР 783304 (1979); Бюл. изобр., 1980, № 44, с. 109.
156. Чемерисова А. М., Константинов В. А., Смирнов Н. Н. Ж. прикл. химии, 1980, т. 53, с. 1872.
157. Омосов В. Н., Кудрявский Ю. П., Казанцев Е. А. Изв. вузов. Цветн. металлургия, 1979, № 6, с. 76.
158. Телегина А. С. Тр. ВНИИ химич. реактивов и особо чистых химич. веществ, 1979, № 41, с. 147.
159. Филатова Л. Н., Курдюмова Т. Н., Галочкина Г. В. Там же, 1980, № 42, с. 150.
160. Дрейпа Е. Ф., Пахолков В. С., Лукьянов С. А. Ж. прикл. химии, 1981, т. 54, с. 1040.
161. Пахолков В. С., Рычков В. Н. Там же, 1981, т. 54, с. 1046.
162. Холмогоров А. Г., Кириллова В. П., Ильичев С. Н. Цветная металлургия, 1981, № 2, с. 29.
163. Балакин В. М., Драницына Н. В., Холманский Ю. Б., Тэслер А. Г., Морозова А. В. Ж. прикл. химии, 1981, т. 54, с. 781.

164. Ласкорин Б. Н., Жукова Н. Г., Полякова О. П., Медведь Т. Я., Поликарпова Ю. М., Кабачник М. И. Там же, 1981, т. 54, с. 373.
165. Балакин В. М., Тэслер А. Г., Кусова Г. О. Там же, 1981, т. 54, с. 680.
166. Новиков Ю. П., Михеева М. Н., Мясоедов Б. Ф., Ахманова М. В., Комаревский В. М. Радиохимия, 1980, т. 22, с. 336.
167. Yoshio O., Masaaki Y., Masao K. Пат. США 4277565 (1979); РЖХим., 1982, 10C507.
168. Алиев В. С., Алиев С. М., Азизов А. Г., Алмедов Д. Б., Вырощиков К. В., Мамедалиев Г. А., Стопоногова В. Г. Авт. свид. СССР 687083 (1977); Бюл. изобр., 1979, № 35, с. 110.
169. Ахмедов В. М., Алиев В. С., Ханметов А. А., Агаева Т. А., Алиев С. М. Авт. свид. СССР 696028 (1977); Бюлл. изобр., 1979, № 41, с. 99.
170. Bartholin M., Graillat G., Guyot A. J. Mol. Catal., 1981, v. 10, p. 377.
171. De Munck N. A., Verbruggen M. W., Scholten J. J. F. Ibid., 1981, v. 10, p. 313.
172. Бебих Г. Ф., Романова К. А., Капачадскене Я. П., Прозорович В. С. Высокомолек. соед., 1972, т. 14Б, с. 446.
173. Сараева В. П., Афанасьев В. А., Бебих Г. Ф. Каучук и резина, 1976, № 5, с. 29.
174. Бебих Г. Ф., Сараева В. П., Вандыш Е. Л., Ширкин Г. Н., Митрохина Ю. Н., Кузуб В. И., Гладких В. А., Чулюкина А. В. Авт. свид. СССР 789527 (1979); Бюл. изобр., 1980, № 47, с. 104.
175. Бебих Г. Ф., Сараева В. П., Вандыш Е. Л., Арестова Т. А. Авт. свид. СССР 794021 (1979); Бюл. изобр., 1981, № 1, с. 96.
176. Субботин В. Е., Огель А. М., Шемякин В. А., Сизова Н. М., Поплавский Э. И. В сб.: Функциональные органические соединения и полимеры. Волгоград, 1974, с. 261.
177. Субботин В. Е., Тужиков О. И., Лукасик В. А. Там же, 1974, с. 255.
178. Crawford J. Англ. заявка 8000450 (1980); РЖХим., 1981, 5C383.
179. Береснев В. В., Степанов Е. А., Кафитуллина С. Т., Юнусов О. А. Химия и технол. топлив и масел, 1980, № 10, с. 32.
180. Береснев В. А., Серобян А. К., Кирпичников П. А. Там же, 1978, № 8, с. 23.
181. Cabazzo I., Jagur-Grodzinski J., Vojsi D. Polymer Alloys Blends, Blocks, Crafts and Interpenetrat. Networks. Symp. 173 Meet Amer. Chem. Soc. (New Orleans) 1977; New York — London, 1977, p. 1.
182. Mohinder S. C. Пат. США 4209595 (1980); РЖХим., 1981, 2T562.
183. Appel R., Willms L. Chem. Ber., 1981, B. 114, S. 858.
184. Hartmann M., Stengel K. Acta Polym., 1980, B. 31, S. 612.
185. Ouchi T., Sakae M., Yamasaki T., Yamashita H., Imoto M. J. Chem. Soc. Japan, Chern. and Ind. Chem., 1980, p. 1888.
186. Masler W. E., Spaulding D. C. Пат. США 4207405 (1978); РЖХим., 1981, 5C390.

Волгоградский политехнический
институт