

УДК 541.64 : 547.241

ПОЛИФТОРАЛКОКСИФОСФАЗЕНЫ — ПЕРСПЕКТИВНЫЙ  
КЛАСС ЭЛЕМЕНТООРГАНИЧЕСКИХ ПОЛИМЕРОВ*Виноградова С. В., Тур Д. Р., Миносьяц И. И.*

Обобщены результаты синтеза полифторалкоксифосфазенов, а также полиорганосфосфазенов, содержащих наряду с фторалкоксигруппами различные нефторированные органические группы в качестве заместителей у атомов фосфора. Рассмотрены закономерности образования этих полимеров химической модификацией полидихлорфосфазена. Систематизированы литературные данные по свойствам полифторалкоксифосфазенов и областям их практического применения. Рассмотрены пути возникновения разноразветвленности макромолекул этих полимеров, влияние природы и количества аномальных звеньев на комплекс их свойств. Обращено внимание на принципиально важную особенность полифторалкоксифосфазенов — высокую чувствительность свойств к аномальным звеньям при содержании последних в количествах менее 1 мол. %.

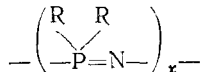
Библиография — 179 ссылок.

## ОГЛАВЛЕНИЕ

I. Введение	87
II. Синтез полифторалкоксифосфазенов	87
III. Свойства и области применения полифторалкоксифосфазенов	95
IV. Влияние разноразветвленности на свойства полифторалкоксифосфазенов	100

## I. ВВЕДЕНИЕ

Среди высокомолекулярных полиорганосфосфазенов общего строения:



в настоящее время наибольшее внимание привлекают полифторалкоксифосфазены, где  $\text{R} = \text{OAlk}_F$ , обладающие интересным с практической точки зрения комплексом свойств. Химическое строение их макромолекул имеет следующие особенности. Основная цепь построена из чередующихся атомов фосфора и азота, и каждый второй атом в цепи (азот) не имеет заместителей. Кроме того, наличие фторалкоксигрупп в качестве заместителей у атомов фосфора обуславливает у этих полимеров сравнительно высокое содержание фтора (более 40%). Это обеспечивает проявление у полифторалкоксифосфазенов следующих свойств: гибкости и эластичности при низких температурах, хорошую масло- и бензостойкость, повышенную огнестойкость, водо- и грязеотталкивающие свойства и др.

За последние 10 лет по полифторалкоксифосфазенам опубликовано сравнительно большое число работ, свидетельствующее о несомненном интересе исследователей к этим полимерам. Вместе с тем в ряде имеющихся обзоров [1—26] и монографий [27—34] полифторалкоксифосфазены рассмотрены либо наряду с другими полифосфазенами лишь как один из возможных типов таких полимеров, либо в каком-то конкретном аспекте их свойств и, следовательно, недостаточно полно и всесторонне.

В настоящем обзоре обобщены основные литературные данные по синтезу, свойствам и наиболее перспективным областям применения полифторалкоксифосфазенов.

## II. СИНТЕЗ ПОЛИФТОРАЛКОКСИФОСФАЗЕНОВ

Полифторалкоксифосфазены относятся к сравнительно новым полимерам. Первые сведения об успешном их синтезе были опубликованы практически одновременно в Советском Союзе [35] и в США [36, 37] только в 1965—1966 гг., когда в результате нуклеофильного замещения

атомов хлора в высокомолекулярном полностью растворимом полидихлорфосфазене на фторалкоксигруппы были достигнуты сравнительно глубокие степени замещения и получены полиорганодифосфазены с повышенной гидролитической устойчивостью.

Позднее были предприняты попытки синтеза полифторалкоксифосфазенов еще и другими способами. Так Пронс, Гринблат и Клебаский [38] пытались осуществить термическую полимеризацию *гексакис*-(3,3,3,2,2-пентафторпропокси)циклотрифосфазена, а Олкок и сотр. [39] — *гексакис*-(трифторэтоксид)циклотрифосфазена в расплаве в интервале температур 200—300°С по аналогии с полимеризацией гексахлорциклотрифосфазена [36, 37]. Однако оказалось, что полностью замещенные фторалкоксидциклотрифосфазены термически не полимеризуются. В то же время было показано, что циклы с различной степенью замещения хлора все же вступают в реакции как полимеризации, так и сополимеризации [38], но с образованием полимера меньшей молекулярной массы (характеристическая вязкость  $[\eta] = 0,5—0,6$  дл/г во фторорганических растворителях), чем при полимеризации гексахлорциклотрифосфазена. При сополимеризации частично замещенных циклов с гексахлорциклотрифосфазеном [39] с последующим замещением остаточного хлора на трифторэтоксигруппы были получены полиорганодифосфазены уже со значительно большей молекулярной массой (100 000—400 000). Полифосфазен с молекулярной массой 110 000 и  $[\eta] = 0,71$  дл/г в растворе тетрагидрофурана был получен Олкоком с сотр. [39] и при сополимеризации *гексакис*-(трифторэтоксид)циклотрифосфазена и гексахлорциклотрифосфазена.

Несмотря на то, что в результате указанных исследований была выявлена принципиальная возможность полимеризации частично замещенных циклов, этот способ синтеза полифторалкоксифосфазенов представляет скорее теоретический, чем практический интерес из-за его большей трудоемкости и меньших молекулярных масс образующихся полимеров, чем при использовании в качестве исходного сырья полидихлорфосфазена.

Наряду с попыткой термической полимеризации фторалкоксидциклотрифосфазенов изучалась также возможность их каталитической полимеризации [39, 40]. Из *гексакис*-(трифторэтоксид)циклотрифосфазена в присутствии CsCl в качестве катализатора при 275°С, однако, не наблюдалось образования высокомолекулярного поли-[*бис*-(трифторэтоксид)фосфазена] [39].

Колкман [40] изучал возможности полимеризации *гексакис*-(трифторэтоксид)циклотрифосфазена в присутствии катализаторов кислотного характера, таких как  $\text{BCl}_3$  (при 150°),  $\text{BF}_3$ ,  $\text{BBr}_3$  и  $\text{TiCl}_4$  (при 120—200°),  $\text{CF}_3\text{SO}_3\text{H}$ ,  $\text{CF}_3\text{Se}(\text{O})\text{OH}$ ,  $\text{HCl}$  и основного характера, таких как  $\text{K}_2\text{CO}_3$ ,  $\text{Li}_2\text{O}$ ,  $\text{MgO}$ ,  $\text{CaO}$ ,  $\text{BaO}$ ,  $\text{CoO}$ ,  $\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_3$ , а также воды (при 150°). Только в присутствии эквимольного количества  $\text{BCl}_3$  наблюдалось образование полифосфазена с молекулярной массой 23000—33000, в котором произошел обмен примерно половины исходных фторалкоксигрупп на хлор. *гексакис*-(Гексафторизопропоксид)циклотрифосфазен, по данным Колкмана [40], при 225° не полимеризуется и не вступает в реакцию с  $\text{BCl}_3$ .

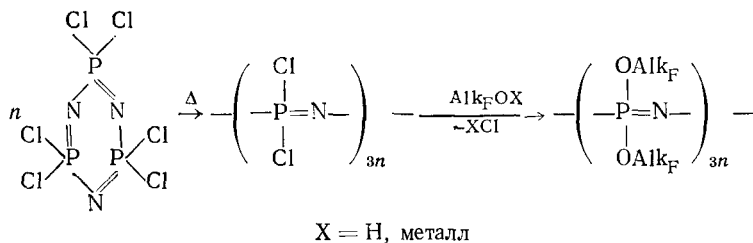
Таким образом, исследователям до сих пор еще не удалось найти реальный путь полимеризации полностью замещенных циклов — *гекса*-(фторалкоксид)циклотрифосфазенов.

Флиндт и Розе [41] показали, что из *трис*-(1,1,1-трифторэтоксид)-*N*-(триметилсилил)фосфинимина при 200° образуется поли-[*бис*-(трифторэтоксид)фосфазен] с молекулярной массой 10 000, растворимый в ацетоне, изобутилметилкетоне, тетрагидрофуране и этилацетате.

Еще один способ получения линейных олигомерных фторалкоксифосфазенов предложен исходя из гексахлорциклотрифосфазена и органосиланов формулы  $\text{ROSiMe}_3$ , где  $\text{R} = \text{HCF}_2\text{CF}_2\text{CH}_2$  и  $\text{HCF}_2(\text{CF}_2)_3\text{CH}_2$ , в присутствии в качестве катализатора смеси  $\text{H}_3\text{PO}_4$  и пиридина, а также полифосфорной кислоты [42—44].

Среди известных в настоящее время способов синтеза высокомолекулярных полифторалкоксифосфазенов наиболее перспективным представ-

ляется двухстадийный способ, состоящий в термической полимеризации гексахлорциклотрифосфазена с образованием полидихлорфосфазена и в последующем замещении в нем атомов хлора на фторалкоксигруппы, согласно следующей схеме:



Прежде чем перейти к углубленному анализу литературных данных по синтезу полифторалкоксифосфазенов этим методом, целесообразно кратко остановиться на промежуточном продукте — полидихлорфосфазене.

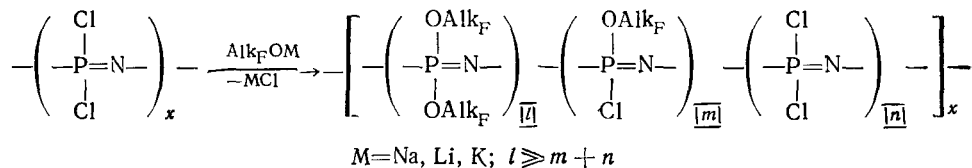
В ранних работах, посвященных полимеризации гексахлорциклотрифосфазена и достаточно подробно рассмотренных в ряде обзоров [45—48], преимущественно получали сшитый нерастворимый полидихлорфосфазен, практически не пригодный для проведения дальнейших реакций замещения хлора в нем на фторалкоксигруппы. Только в 1965—1966 гг. впервые был получен полностью растворимый полидихлорфосфазен [35—37] и показано, что сшитый полимер не является непосредственным продуктом полимеризации, а образуется из несшитого [36]. Показано также, что полностью растворимый полидихлорфосфазен можно получить в строго контролируемых температурных условиях ( $250 \pm 1^\circ$ ), путем прекращения нагревания, когда полимеризат теряет текучесть [28].

Между исследователями до сих пор нет единого мнения о химическом строении растворимого полидихлорфосфазена. Так, например, Синглер и соавт. [8] приписывают этому полимеру линейное строение, а Оллок [28] считает, что растворимый полидихлорфосфазен, полученный полимеризацией гексахлорциклотрифосфазена путем ограничения конверсии, почти наверняка имеет разветвленную структуру. В обоих случаях это, однако, лишь предположения исследователей, поскольку полидихлорфосфазен в их работах с этих позиций никак не охарактеризован.

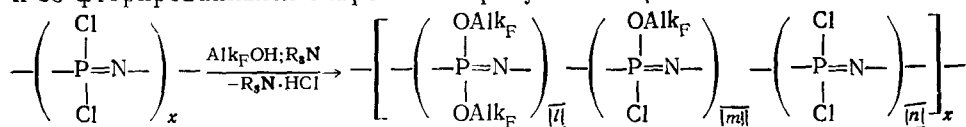
Впервые влияние разноразветвленности исходного полидихлорфосфазена, обусловленной разветвлениями его макромолекул, на синтез и свойства полиорганосфазенов было исследовано Коршаком с сотр. [49]. На примере полимераналогичного замещения атомов хлора в линейном [50, 51] и разветвленном [52] полидихлорфосфазенах на трифторэтоксигруппы экспериментально было показано, что наличие разветвлений затрудняет достижение глубоких степеней замещения и оказывает существенное влияние на растворимость и термомеханические свойства образующегося полиорганосфазена [49].

Эти данные позволяют заключить, что для получения надежных хорошо воспроизводимых результатов при синтезе полифторалкоксифосфазенов, в первую очередь, необходимо строго охарактеризовать исходный полидихлорфосфазен не только по молекулярно-массовым характеристикам, но и по степени разветвления.

Замещение атомов хлора в полидихлорфосфазене на фторалкоксигруппы в среде органических растворителей осуществлено двумя путями — конденсацией с фторалкоголями:



и со фторированными спиртами в присутствии третичных аминов:



Закономерности этих реакций изучены еще очень мало и большинство литературных данных по синтезу полифторалкоксифосфазенов в основном сводятся к описанию методик получения конкретных образцов таких полимеров.

Так, в ряде работ [36, 37, 53—67] описан синтез этих полимеров с использованием в качестве нуклеофильных реагентов фторалкоголятов натрия. Некоторые исследователи наряду с фторалкоголями натрия применяли для этой цели также фторалкоголяты лития [34, 60, 64, 65] и калия [65, 70].

Анализ литературных данных, к сожалению, не позволяет сделать вывод о преимуществах того или другого щелочного металла в данной реакции полимераналогичного замещения, а систематические исследования в этом направлении не проводились. Вместе с тем наиболее часто используются фторалкоголяты натрия, что, по-видимому, в основном обусловлено тем, что натрий наиболее доступен и прост в обращении.

По данным Шарова и соавт. [60, 65], природа щелочного металла может, однако, оказать влияние на фазово-агрегатное состояние фторалкоксифосфазеновых полимеров. В частности, в сравнительно мягких условиях синтеза — при низкой полярности реакционной среды (диэтиловый эфир — толуол или дибутиловый эфир — толуол) и при температуре реакции не выше 60° в случае использования фторалкоголятов лития образуются аморфные полимеры. Полимеры, полученные в тех же условиях, но с использованием фторалкоголятов натрия и калия, имеют кристаллическую структуру.

При синтезе полифторалкоксифосфазенов, основанном на макромолекулярной реакции полидихлорфосфазена с фторалкоголями натрия, в качестве растворителей для полидихлорфосфазена применялись бензол [37, 53—59, 65, 67], толуол [55—67], хлорбензол [55, 67] и тетрагидрофуран [57, 61, 62, 67]. Фторалкоголяты натрия получали в растворе тетрагидрофурана [37, 53—67], диоксана [55, 67] диэтилового эфира [65], дибутилового эфира [65] и метилового эфира диэтиленгликоля [55]. В процессе замещения атомов хлора в полидихлорфосфазене на фторалкоксигруппы фторалкоголями натрия образующиеся полиорганосфазены, как правило, выпадают в осадок [37, 53—60, 65—67]. В патентной литературе [61, 62] для повышения скорости реакции и степени замещения атомов хлора на фторалкоксигруппы предложено проводить реакцию замещения в гомогенных условиях, в среде тетрагидрофурана, где некоторые полифторалкоксифосфазены хорошо растворимы. Количество незамещенного хлора в них, согласно патентным данным [61, 62], при этом составляет 0,06 масс.%. В растворе тетрагидрофурана Олкок и Кук [57] также получили поли-[бис-(2,2,3,3-тетрафторпропокси)фосфазен], но со значительно большим содержанием незамещенного хлора (0,42 масс.%). В то же время в смеси таких растворителей, как бензол и тетрагидрофуран, несмотря на выпадение полимера в осадок, весьма успешно синтезирован ряд полифторалкоксифосфазенов, содержание хлора в которых не превышает 0,05 масс.% [56, 59]. Отсюда очевидно, что «гомогенность» или «гетерогенность» реакционной массы не всегда является определяющим фактором для достижения глубоких степеней завершения реакции замещения.

Среди исследователей нет также единого мнения о том, какая температура является оптимальной для успешного протекания процесса полимераналогичного замещения хлора на фторалкоксигруппы. Наиболее часто данная реакция проводилась при длительном кипячении реакционной среды [36, 37, 53, 55, 57, 58, 61, 62], однако в некоторых работах указаны и более низкие температуры, например 40° С [56, 59].

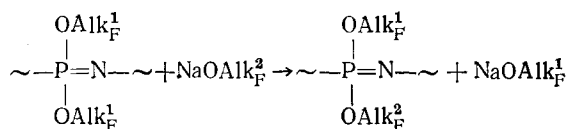
Такое состояние проблемы синтеза полифторалкоксифосфазенов определило целесообразность систематического исследования закономерностей их синтеза методом химической модификации полидихлорфосфазена фторалкоголями. На примере синтеза поли-[бис(трифторэтоксифосфазена)] нами было исследовано влияние различных факторов на глубину реакции полимераналогичного замещения атомов хлора в полидихлорфосфазене на фторалкоксигруппы [67, 69] и на эффективность побочных реакций гидролиза в процессе синтеза [66—68].

В результате проведенного исследования было установлено, что основная реакция полимераналогичного замещения хлора трифторэтилатом натрия на трифторэтоксигруппы, как правило, характеризуется глубокими степенями превращения, причем даже в тех случаях, когда образующийся полифторалкоксифосфазен не растворяется в реакционной среде и уже через несколько минут от начала реакции выпадает в осадок. Абсолютные же значения количества остаточного хлора при этом зависят от температуры, природы растворителей, концентрации и соотношения исходных компонентов. Наиболее глубокое протекание реакции замещения (вплоть до 99,95 мол.%) достигается в смеси растворителей типа бензол — тетрагидрофуран, толуол — тетрагидрофуран или в растворе тетрагидрофурана при комнатной температуре, продолжительности реакции ~3 ч, концентрации исходного полидихлорфосфазена ~20 г/л и трехкратном избытке трифторэтилата натрия в расчете на P—Cl-группу. Эффективность побочных реакций гидролиза определяется природой растворителей, температурой и продолжительностью процесса замещения и существенно зависит от количества в реакционной системе воды (даже на уровне  $10^{-2}$ — $10^{-3}$  об.%). В наименьшей степени побочные реакции гидролиза протекают при комнатной температуре, продолжительности процесса не более 3 ч и выпадении полифторалкоксифосфазена в процессе замещения в осадок, в частности из смеси толуол — тетрагидрофуран.

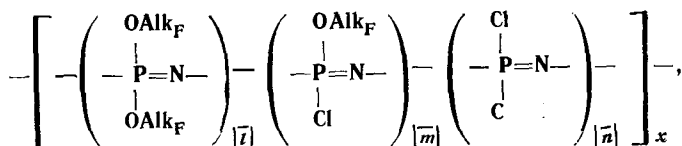
Поскольку незамещенные P—Cl-группы в полифосфазенах гидролитически весьма неустойчивы [28], актуальной задачей при синтезе полифторалкоксифосфазенов, естественно, является достижение глубоких степеней завершения реакции замещения. В связи с этим степень замещения представляется одной из важнейших характеристик таких полимеров. Количественно о ней можно судить по содержанию незамещенного хлора.

В табл. 1 приведено содержание незамещенного хлора в полифторалкоксифосфазенах, полученных замещением хлора в полидихлорфосфазене фторалкоголями Na, Li, K в различных условиях проведения реакции замещения. Как видно из табл. 1, авторы работ не всегда указывают количество незамещенного хлора в полимере. Кроме того, в ряде случаев его оценка произведена весьма приблизительно, а некоторые авторы [36, 53, 71] даже приводят содержание хлора, равное нулю, что мало вероятно, так как полимераналогичные реакции, как правило, не реализуются на 100%. В целом же синтезированные полифторалкоксифосфазены обычно характеризуются небольшим содержанием остаточного хлора по весу, что свидетельствует о глубоком протекании данной реакции полимераналогичного замещения.

К настоящему времени уже получено также большое число полифторалкоксифосфазенов, содержащих различные фторалкоксигруппы в качестве заместителей у атомов фосфора. Это, во-первых, полифторалкоксифосфазены, при синтезе которых для взаимодействия с полидихлорфосфазеном использовались смеси двух различных фторалкоголей [56, 59, 76—87] (см. табл. 2). Наряду с этим описано получение полифторалкоксифосфазенов реакцией обмена заместителей при нагревании в растворе, согласно следующей схеме [88, 89]:



## Полифторалкоксифосфазены



полученные замещением хлора в полидихлорфосфазене фторалкоголями

Alk <sub>F</sub>	Содержание Cl, масс. %	Ссылки
CF <sub>3</sub> CH <sub>2</sub>	не обнаружен	[36]
CF <sub>3</sub> CH <sub>2</sub>	0	[53, 71]
CF <sub>3</sub> CH <sub>2</sub>	0,03	[56, 59]
CF <sub>3</sub> CH <sub>2</sub>	0,057	[67]
CF <sub>3</sub> CH <sub>2</sub>	0,11	[57]
CF <sub>3</sub> CH <sub>2</sub>	<0,10	[60, 65]
CF <sub>3</sub> CH <sub>2</sub>	<0,06	[62]
CF <sub>3</sub> CH <sub>2</sub>	не приведено	[54, 58, 72—75]
CF <sub>3</sub> CF <sub>2</sub> CH <sub>2</sub>	не приведено	[2, 12, 28, 35]
CF <sub>3</sub> (CF <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> CH <sub>2</sub>	0,05	[56, 59]
CF <sub>3</sub> (CF <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> CH <sub>2</sub>	не приведено	[28, 35, 55]
CF <sub>3</sub> (CF <sub>2</sub> ) <sub>3</sub> CH <sub>2</sub>	<0,10	[60, 65]
CF <sub>3</sub> (CF <sub>2</sub> ) <sub>5</sub> CH <sub>2</sub>	не приведено	[35]
CF <sub>3</sub> (CF <sub>2</sub> ) <sub>6</sub> CH <sub>2</sub>	не приведено	[54, 72]
HCF <sub>2</sub> CF <sub>2</sub> CH <sub>2</sub>	0,42	[57]
HCF <sub>2</sub> CF <sub>2</sub> CH <sub>2</sub>	<0,10	[60, 65]
HCF <sub>2</sub> CF <sub>2</sub> CH <sub>2</sub>	не приведено	[2, 9, 28]
HCF <sub>2</sub> (CF <sub>2</sub> ) <sub>3</sub> CH <sub>2</sub>	0,03	[60, 65]
HCF <sub>2</sub> (CF <sub>2</sub> ) <sub>3</sub> CH <sub>2</sub>	<0,10	[60, 65]
HCF <sub>2</sub> (CF <sub>2</sub> ) <sub>5</sub> CH <sub>2</sub>	<0,10	[60, 65]
CF <sub>3</sub> O(CF <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> CH <sub>2</sub>	не приведено	[35]
CF <sub>3</sub> CHFCF <sub>2</sub> CH <sub>2</sub>	0,10	[70]

Применяя двухатомные фторированные спирты, например, 2,2,3,3,4,4-гексафторпентандиол, по этой реакции можно осуществить вулканизацию полифторалкоксифосфазенов [89, 90].

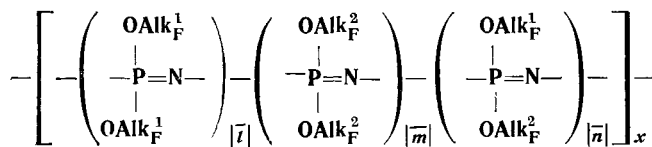
Однако в большинстве случаев вулканизирующиеся фторалкоксифосфазеновые полимеры содержат в своем составе в небольшом количестве третий заместитель у атомов фосфора с реакционноспособной группой, сшивающей полимер при последующих химических реакциях, например, двойные связи, активные HO- и NH-группы, Si-содержащие и другие группы [91—98]. Во-вторых, к этому типу можно отнести полифосфазены, содержащие в качестве обрамления у атомов фосфора соизмеримые количества фторалкокси- и нефторированных алкокси- или арилокси-групп.

Из таких полимеров описаны полиорганфосфазены с двумя различными алкоксигруппами у атомов фосфора, содержащий 1,6 молей трифторэтоксигрупп и 0,4 моля этоксигрупп [73, 74], а также полифосфазены с тремя различными заместителями, где алкоксигруппы с числом атомов углерода <16 составляют до 35 мол. % [99]. Синтезированы и способные к отверждению диизоцианатами и диангидридами тетракарбоновых кислот полифосфазены указанного типа с реакционноспособными гидроксильными группами в составе алкокси-заместителей [100].

При синтезе полифосфазенов с фторалкокси- и арилоксигруппами различные исследователи использовали фторалкоголяты и феноляты натрия [101, 102] или лития [103—109]. При обработке же полидихлорфосфазена 4-цианфенолом в качестве акцептора HCl применялся Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>, а затем осуществлялась последующая конденсация частично замещенного полифосфазена с трифторэтилатом натрия [110].

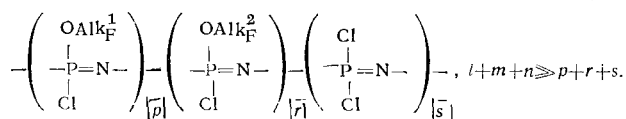
В ряде случаев, когда при использовании различных нуклеофильных реагентов не удавалось достичь глубоких степеней завершения реакции замещения полидихлорфосфазена, дальнейшее замещение весьма успеш-

Полифторалкоксифосфазены с двумя различными фторалкоксигруппами  
в качестве заместителей у атомов фосфора \*



$\text{Alk}_F^1$	Содержание, моль	$\text{Alk}_F^2$	Содержание, моль	Ссылки
$\text{CF}_3\text{CH}_2$	1	$\text{CF}_3(\text{CF}_2)_2\text{CH}_2$	1	[56, 59, 76—81]
То же	1	то же	3	[77]
»	2	»	1	[80]
»	3	»	1	[77]
$\text{CF}_3\text{CH}_2$	1	$\text{CF}_3(\text{CF}_2)_3\text{CH}_2$	1	[77]
$\text{CF}_3\text{CH}_2$	1	$\text{HCF}_2(\text{CF}_2)_2\text{CH}_2$	1	[82]
$\text{CF}_3\text{CH}_2$	1	$\text{HCF}_2(\text{CF}_2)_3\text{CH}_2$	1	[56, 59, 79, 81, 83, 84]
То же	0,64	то же	0,36	[85, 86]
»	0,65	»	0,35	[87]
$\text{CF}_3\text{CH}_2$	1	$\text{CF}_3\text{CHFCF}_2\text{CH}_2$	1	[70]
То же	1	то же	3	[70]
»	3	»	1	[70]
$\text{CF}_3\text{CF}_2\text{CH}_2$	1	$\text{CF}_3(\text{CF}_2)_2\text{CH}_2$	1	[2, 12]
$\text{CF}_3\text{CF}_2\text{CH}_2$	1	$\text{CF}_3(\text{CF}_2)_4\text{CH}_2$	1	[77]
$\text{CF}_3(\text{CF}_2)_2\text{CH}_2$	1	$\text{CF}_3(\text{CF}_2)_6\text{CH}_2$	1	[80]
$\text{HCF}_2\text{CF}_2\text{CH}_2$	1	$\text{HCF}_2(\text{CF}_2)_3\text{CH}_2$	1	[77]
$\text{HCF}_2\text{CF}_2\text{CH}_2$	1	$\text{HCF}_2(\text{CF}_2)_5\text{CH}_2$	1	[77, 79, 84]

\* В действительности химическое строение сополимеров представляется значительно более сложным из-за наличия некоторого количества аномальных звеньев, содержащих незамененный хлор:



но проводилось трифторэтилатом натрия [111—119], а также 2,2,3,3-тетрафторпропилатом лития [109, 120, 121]. При этом, как правило, были получены полимеры, содержащие ~50% фторалкоксигрупп в качестве заместителей у атомов фосфора.

Оллок и сотр. [122—124] получили окрашенные полифторалкоксифосфазены путем замещения части атомов хлора в полидихлорфосфазене на хромофорные группы, и остальных — на трифторэтоксигруппы. В качестве хромофорных реагентов ими были использованы натриевые производные 2-окси-1-азонафталина, *n*-фенилазоанилина, 2-амино-1-фенилнафталина, 1-фенилазо-4-*n*-оксифенилазонафталина и т. п., мольное соотношение обычных и хромофорных заместителей при этом составляло от 1 : 1 до 15 000 : 1.

Наряду с полидихлорфосфазеном в качестве исходного сырья при синтезе полимеров, содержащих фторированные и нефторированные группы у фосфора, Оллок и сотр. [125—127] использовали также полидифторфосфазен. В частности, большая реакционная способность полидифторфосфазена по сравнению с полидихлорфосфазеном позволила осуществить замещение 50—90% атомов фтора на алкильную и фенильную группы, в то время как в полидихлорфосфазене фениллитий замещает только 10% хлора [114]. Оставшиеся атомы хлора в обоих случаях были замещены трифторэтилатом натрия. Однако работа с полидифторфосфазеном сопряжена со значительными экспериментальными трудностями вследствие его высокой чувствительности к побочным процессам гидролиза.

Как уже отмечалось выше, описано несколько попыток осуществить замещение атомов хлора в полидихлорфосфазене на фторалкоксигруппы конденсацией с фторспиртами в присутствии третичных аминов. Так еще

в 1964 г. Лентон и соавт. [128] сообщили о получении сшитого частично замещенного полимера при обработке набухшего в бензоле полидихлорфосфазена смесью трифторэтанола с пиридином. Согласно патентным данным [53], из нерастворимого полидихлорфосфазена при его обработке смесью трифторэтанола и триэтиламина можно получить растворимый полифторалкоксифосфазен, содержащий ~2% незамещенного хлора.

Следует отметить, что, несмотря на значительно меньшее число публикаций по синтезу полифторалкоксифосфазенов в присутствии третичных аминов, уже выявлен ряд закономерностей этого процесса. В частности, была исследована макромолекулярная реакция полидихлорфосфазена с трифторэтанолом в присутствии триэтиламина в тетрагидрофуране в интервале температур  $-5 \div +60^\circ \text{C}$  [129, 130]. При этом было показано, что наряду с замещением атомов хлора на трифторэтоксигруппы в данном случае имеет место побочное взаимодействие полидихлорфосфазена с триэтиламином, приводящее к образованию разноразветвленного полимера, содержащего в лучшем случае ~3% незамещенного хлора.

Тэйт и соавт. [131] провели синтез полиорганосфосфазенов замещением хлора в полидихлорфосфазене трифторэтанолом и другими нефторированными нуклеофильными реагентами в присутствии триэтиламина в тетрагидрофуране при  $80-120^\circ$ . Авторы сообщили, что при этом были получены полностью замещенные несшитые полимеры. На основании этих результатов авторами сделан вывод о том, что в ранее проводимых синтезах побочные реакции, сопровождающиеся сшиванием полиорганосфосфазенов, обусловлены присутствием следов влаги в реакционной среде, а неполное замещение атомов хлора происходило вследствие малого времени и мягких условий реакции.

Данный способ синтеза полиорганосфосфазенов был использован и для получения большого числа полифосфазенов, содержащих в качестве заместителей у атомов фосфора трифторэтоксигруппы и различные нефторированные группы [132—147]. Однако, согласно патентным данным, такие полимеры содержат 2 масс. % [133] и более [138—140, 146] незамещенного хлора, что в значительной степени противоречит сообщению о протекании полного замещения хлора в присутствии триэтиламина [131].

В присутствии триэтиламина другие авторы [148] получили еще и фосфазеновые полимеры, содержащие заместители на основе тиенильных спиртов и трифторэтоксигруппы у атомов фосфора.

В целом имеющиеся в литературе данные по синтезу полифторалкоксифосфазенов в присутствии третичных аминов указывают на то, что степень завершения этой реакции значительно меньше, чем в случае конденсации полидихлорфосфазена с фторалкоголями; в то же время она значительно превышает 50%, и предельный ее характер на уровне 90—95% нельзя объяснить ни понижением реакционной способности второго атома хлора после замещения первого, ни возрастанием пространственных затруднений. По нашему мнению [130], можно предположить, что этот эффект обусловлен свойствами макромолекул в растворе, в частности образованием ассоциатов между частично замещенными макромолекулами полифосфазенов из-за меньшей скорости реакций замещения в присутствии третичных аминов по сравнению с алкоголями.

С целью выяснения возможностей синтеза привитых сополимеров на основе полифосфазенов проведена конденсация полидихлорфосфазена с высокомолекулярным полиарилсульфоноксидом, содержащим реакционноспособную концевую гидроксильную группу в растворе тетрагидрофурана в присутствии триэтиламина с последующим замещением атомов хлора в полифосфазеновых фрагментах на фторалкоксигруппы фторалкоголями натрия [149] или трифторэтанолом в присутствии триэтиламина [150]. Полученные при этом привитые сополимеры аналогично гомофторалкоксифосфазенам, синтезированным в присутствии третичных аминов, содержат сравнительно большое количество незамещенного хлора (2—3 масс. %).

Из приведенного выше обзора литературных данных по синтезу полифторалкоксифосфазенов видно, что к настоящему времени синтезировано



уже сравнительно большое число полифторалкоксифосфазенов и полифосфазенов с различными заместителями, включая фторалкоксигруппы в качестве заместителей у атомов фосфора. Однако большинство работ — это патентные данные, ставящие своей целью получение новых полифосфазеновых структур. Что же касается закономерностей образования этих полимеров, то они изучены в основном только для поли-[бис(трифторэтоксифосфазена)]. Это затрудняет обобщение литературных данных с целью выявления общих принципов синтеза полифторалкоксифосфазенов.

Однако все же детальное рассмотрение конкретных экспериментальных данных, приведенных в работах различных исследователей, позволяет заключить, что наиболее успешно протекает процесс полимераналогичного замещения атомов хлора в полностью растворимом полидихлорфосфазене фторалкоголями и прежде всего фторалкоголями натрия. Именно этот способ синтеза обеспечивает получение наиболее высокомолекулярных полифторалкоксифосфазенов со сравнительно высокой степенью завершения реакции замещения.

### III. СВОЙСТВА И ОБЛАСТИ ПРИМЕНЕНИЯ ПОЛИФТОРАЛКОКСИФОСФАЗЕНОВ

Несмотря на то, что по синтезу полифторалкоксифосфазенов еще много неясных вопросов, требующих дальнейшего исследования, уже выявлен ряд специфических и весьма ценных с практических позиций свойств этих полимеров.

Имеющиеся в литературе данные по свойствам полифторалкоксифосфазенов в основном относятся к полимерам с одинаковыми или двумя различными фторалкоксигруппами у атомов фосфора. Что же касается свойств полимеров с фторированными и нефторированными заместителями, то они изучены еще очень мало. Поэтому ниже будут рассмотрены литературные данные только по исследованию свойств полифосфазенов с фторалкоксигруппами.

Согласно литературным данным, полифторалкоксифосфазены могут иметь частично кристаллическую или аморфную структуру. Так, полифторалкоксифосфазены, синтезированные замещением атомов хлора в полидихлорфосфазене фторалкоголями натрия, как правило, имеют частично кристаллическую структуру. В частности, об этом свидетельствуют данные рентгенографии пяти фторалкоксизамещенных полифосфазенов:  $[\text{NP}(\text{OCH}_2\text{CF}_3)_2]_n$ ,  $[\text{NP}(\text{OCH}_2\text{C}_2\text{F}_4\text{H})_2]_n$ ,  $[\text{NP}(\text{OCH}_2\text{C}_2\text{F}_5)_2]_n$ ,  $[\text{NP}(\text{OCH}_2\text{C}_3\text{F}_7)_2]_n$ ,  $[\text{NP}(\text{OCHC}_2\text{F}_6)_2]_n$  [28, 30]. Наряду с этим в литературе имеются указания на то, что в сравнительно мягких условиях синтеза при использовании фторалкоголей лития образуются полностью аморфные полимеры [65]. Аморфный поли-[бис(трифторэтоксифосфазен)] был получен и при проведении реакции полимераналогичного превращения полидихлорфосфазена в присутствии триэтиламина и LiCl [49].

Аморфная или частично кристаллическая структура полимеров, полученных при использовании смеси фторалкоголей натрия, зависит от химического строения и соотношения последних [77]. В зависимости от химического строения и структуры эти фторалкоксифосфазеновые полимеры представляют собой мягкие пластики или эластомеры [28, 65, 77, 81].

Некоторые полифторалкоксифосфазены, как видно из табл. 3, хорошо растворимы в таких доступных органических растворителях, как ацетон, тетрагидрофуран, метилэтилкетон и др. С ростом числа  $\text{CF}_2$ -групп в боковых заместителях растворимость полимеров, однако, существенно ухудшается. Замена концевой  $\text{CF}_3$ -группы на  $\text{CF}_2\text{H}$ -группу в таких заместителях вновь обеспечивает хорошую растворимость полимеров.

Вместе с тем полифторалкоксифосфазены исключительно устойчивы к жидким углеводородам [87]. Они не растворяются в гексане и бензоле и достаточно устойчивы к воздействию ракетного топлива [151], что делает эти полимеры весьма перспективными для использования в качестве масло- и бензостойких каучуков.

№ п/п	Полимер	Растворители	Ссылки
1	$[\text{NP}(\text{OCH}_2\text{CF}_3)_2]_n$	ацетон, тетрагидрофуран, метилэтилкетон, циклогексанон, диметилформамид	[8,36,37]
2	$[\text{NP}(\text{OCH}_2\text{CF}_2\text{CF}_3)_2]_n$	этилтрифторацетат	[2,28]
3	$\{\text{NP}[\text{OCH}_2(\text{CF}_2)_2\text{CF}_3]_2\}_n$	фреон ТА*, фреон Е-1	[28,59]
4	$[\text{NP}[\text{OCH}_2(\text{CF}_2)_6\text{CF}_3]_2]_n$	растворитель не найден	[54]
5	$[\text{NP}(\text{OCH}_2\text{CF}_2\text{CF}_2\text{H})_2]_n$	ацетон, тетрагидрофуран	[2,28]
6	$\{\text{NP}[\text{OCH}_2(\text{CF}_2)_3\text{CF}_2\text{H}]_2\}_n$	ацетон	[59]
7	$\{\text{NP}[\text{OCH}_2\text{CF}_3][\text{OCH}_2(\text{CF}_2)_2\text{CF}_3]\}_n$	фреон Е-2***	[28,59,76]
8	$\{\text{NP}[\text{OCH}_2\text{CF}_3][\text{OCH}_2(\text{CF}_2)\text{CF}_2\text{H}]\}_n$	ацетон	[59,79]
9	$\{\text{NP}[\text{OCH}_2\text{CF}_3]_{0,64}[\text{OCH}_2(\text{CF}_2)_3\cdot\text{CF}_2\text{H}]_{0,36}\}_n$	метилизобутилкетон, тетрагидрофуран, метилэтилкетон, диметилформамид, ацетон, ацетонитрил, диметил-ацетамид, N-метил-пирролидон	[85]
10	$\{\text{NP}[\text{OCH}_2(\text{CF}_2)_2\text{CF}_3][\text{OCH}_2(\text{CF}_2)_6\cdot\text{CF}_3]\}_n$	фреон Е-2	[80]
11	$\{\text{NP}[\text{OCH}_2\text{CF}_2\text{CF}_2\text{H}][\text{OCH}_2(\text{CF}_2)_5\cdot\text{CF}_2\text{H}]\}_n$	ацетон	[79]

\* Фреон ТА — азеотропная смесь 1,1,3-трифтор-1,2,2-трихлорэтана и ацетона.

\*\* Фреон Е-1 —  $\text{F}(\text{CFCl}_2\text{CF}_2\text{O})\text{CH}_2\text{CF}_3$

\*\*\* Фреон Е-2 —  $\text{F}(\text{CFCl}_2\text{CF}_2\text{O})_2\text{CHFCF}_3$ .

ТАБЛИЦА 4

Молекулярно-массовые характеристики некоторых полифторалкоксифосфазенов

№ п/п	Полимер	$[\eta]$ , дл/г	$10^{-6}\bar{M}_w$	$10^{-4}\bar{M}_n$	$\bar{M}_w/\bar{M}_n$	Ссылки
1	$[\text{NP}(\text{OCH}_2\text{CF}_3)_2]_n$	1,27*	1,5	—	—	[31]
2	$\{\text{NP}[\text{OCH}_2\text{CF}_3]_{0,65}[\text{OCH}_2(\text{CF}_2)_3\text{CF}_2\text{H}]_{0,35}\}_n$	1,9*	8,2	26,7	30,6	[85]
3	$\{\text{NP}[\text{OCH}_2\text{CF}_3][\text{OCH}_2(\text{CF}_2)_3\text{CF}_2\text{H}]\}_n$	2,1*	—	—	6,8	[153]
4	$\{\text{NP}[\text{OCH}_2\text{CF}_3][\text{OCH}_2(\text{CF}_2)_2\text{CF}_3]\}_n$	0,96**	3,1	11,7	26,5	[80]
5	$\{\text{NP}[\text{OCH}_2\text{CF}_3][\text{OCH}_2(\text{CF}_2)_2\text{CF}_3]\}_n$	1,06**	13,0	16,4	79,2	[80]
6	$\{\text{NP}[\text{OCH}_2\text{CF}_3][\text{OCH}_2(\text{CF}_2)_2\text{CF}_3]\}_n$	1,47**	10,00	15,8	63,2	[80]
7	$\{\text{NP}[\text{OCH}_2\text{CF}_3][\text{OCH}_2(\text{CF}_2)_2\text{CF}_3]\}_n$	1,26**	31,0	63,0	49,2	[80]
8	$\{\text{NP}[\text{OCH}_2\text{CF}_3]_{0,65}[\text{OCH}_2(\text{CF}_2)_2\text{CF}_3]_{0,35}\}_n$	0,90**	16,0	23,0	68,3	[80]
9	$[\text{NP}[\text{OCH}_2(\text{CF}_2)_3\text{CF}_3]_2]_n$	1,40**	10,0	64,0	15,5	[80]

\* Растворитель — тетрагидрофуран.

\*\* Растворитель — фреон Е-2 (см. примечание к табл. 3).

Хорошая растворимость поли-[бис(трифторэтоксифосфазена)], а также некоторых полимеров с двумя различными фторалкоксигруппами у атомов фосфора, открывает возможности углубленного исследования гидродинамических и реологических свойств растворов и молекулярно-массовых характеристик этих полимеров. Уже опубликован ряд работ, посвященных изучению этих вопросов [31, 78, 80, 85, 152—155]. В табл. 4 приведены литературные данные по молекулярно-массовым характеристикам некоторых полифторалкоксифосфазенов. Как видно из табл. 4, все исследованные образцы характеризуются очень высокой молекулярной массой и широким молекулярно-массовым распределением.

По мнению Хагнауэра и Шнайдера [80], молекулы исследованных полифторалкоксифосфазенов являются относительно линейными, и их широкое молекулярно-массовое распределение следует отнести за счет механизма полимеризации гексахлорциклотрифосфазена, а не за счет разветвлений. Однако такой вывод авторов не объясняет значительных расхождений в молекулярно-массовых распределениях образцов № 4—6 (табл. 4), полученных из полидихлорфосфазена, синтезированного поли-

Температуры стеклования полифторалкоксифосфазенов

ТАБЛИЦА 6

№ п/п	Полимер	$T_{ст}, ^\circ\text{C}$	Метод*	Ссылки
1	$[\text{NP}(\text{OCH}_2\text{CF}_3)_2]_n$	-66	ДТА	[36, 37]
	То же	-53	ТА	[59]
	»	-73	ТМ	[65]
	»	-70	ДТА	[72]
2	$[\text{NP}(\text{OCH}_2\text{CF}_2\text{CF}_3)_2]_n$	~-25	ДТА	[2, 12, 28]
	То же	-76	ТМ	[65]
3	$\{\text{NP}[\text{OCH}_2(\text{CF}_2)_2\text{CF}_3]_2\}_n$	+14	ДТА	[2, 12, 28]
	То же	-65	ТА	[59]
	»	-79	ТМ	[65]
4	$\{\text{NP}[\text{OCH}_2(\text{CF}_2)_3\text{CF}_3]_2\}_n$	-80	ТМ	[65]
5	$\{\text{NP}[\text{OCH}_2(\text{CF}_2)_5\text{CF}_3]_2\}_n$	-63	ТМ	[65]
6	$\{\text{NP}[\text{OCH}_2(\text{CF}_2)_6\text{CF}_3]_2\}_n$	-40	ДТА	[72]
7	$[\text{NP}(\text{OCH}_2\text{CF}_2\text{CF}_2\text{H})_2]_n$	-75	ТМ	[65]
8	$\{\text{NP}[\text{OCH}_2(\text{CF}_2)_3\text{CF}_2\text{H}]_2\}_n$	-64	ТА	[59]
	»	-89	ТМ	[65]
9	$\{\text{NP}[\text{OCH}_2(\text{CF}_2)_5\text{CF}_2\text{H}]_2\}_n$	-72	ТМ	[65]
10	$\{\text{NP}[\text{OCH}_2(\text{CF}_2)_2\text{OCF}_3]_2\}_n$	-99	ТМ	[65]
11	$[\text{NP}(\text{OCH}_2\text{CF}_2\text{CHFCF}_3)_2]_n$	-67	ДТА	[70]

\* Методы: ДТА — дифференциальный термический анализ; ТА — торсионный анализ; ТМ — термомеханические испытания на приборе А. И. Марья [65].

меризацией одного и того же количества тримера (4 г) в идентичных условиях.

Значительной разветвленности макромолекул не обнаружили также Карлсон и соавт. [85]. Эти авторы предполагают, что широкое молекулярно-массовое распределение указывает на присутствие в полимере надмолекулярной структуры типа ассоциатов.

Таким образом, у исследователей пока нет единого мнения о причинах широкого молекулярно-массового распределения полифторалкоксифосфазенов.

В некоторых случаях при исследовании концентрационной зависимости приведенной вязкости растворов полифторалкоксифосфазенов во фреоне Е-2 был обнаружен аномальный ее характер, а именно возрастание значений  $\eta_{пр}$  с разбавлением [80]. Кроме того, многие образцы во фреоне Е-2 имели аномально высокие константы Хаггинса (часто более 1,0). Эти явления авторы связывают с агрегацией макромолекул из-за присутствия в полимере таких групп, как  $\text{P}-\text{OH}$ ,  $\text{>NH}$ ,  $\text{P}-\text{O}-\text{P}$  и  $\text{P}=\text{O}$ .

Наряду с этим недавно Ахарони [155] сообщил об обнаружении области мезоморфного поведения растворов поли-[бис(трифторэтоксифосфазена)].

Весьма интересные результаты были получены при оценке температур стеклования полифторалкоксифосфазенов. Как видно из данных, приведенных в табл. 5, для этих полимеров характерны низкие температуры стеклования. Это относится и к фторалкоксифосфазеновым эластомерам, у которых температуры стеклования лежат в интервале  $-64 \div -77^\circ$  [31].

Аллен и соавт. [156] в рамках модели атом-атомных потенциальных функций изучили энергетическую поверхность полиорганосфосфазенов и показали, что поверхность потенциальной энергии макромолекул полиалкоксифосфазенов, в том числе поли-[бис(трифторэтоксифосфазена)], содержат значительное число минимумов, разделенных невысокими барьерами. Это объясняет высокую гибкость этих полимеров и низкие температуры стеклования ( $T_{ст}$ ). При этом результаты теоретического расчета удовлетворительно согласуются с рентгеноструктурными данными, имеющимися для поли-[бис(трифторэтоксифосфазена)].

Вместе с тем обращает на себя внимание тот факт, что температуры стеклования, определенные различными исследователями для одной и той же фосфазеновой структуры, в ряде случаев весьма существенно

Термические переходы первого рода в полифторалкоксифосфазенах

Полимер	$T(1), ^\circ\text{C}$	$T_{\text{пл}}, ^\circ\text{C}$	Метод*	Ссылки
$[\text{NP}(\text{OCH}_2\text{CF}_3)_2]_n$	92	240	ДСК	[30, 32, 157]
$[\text{NP}(\text{OCH}_2\text{CF}_3)_2]_n$	83	240	ДТА	[72]
$[\text{NP}(\text{OCH}_2\text{CF}_3)_2]_n$	68	238	ТА	[59]
$[\text{NP}(\text{OCH}_2\text{CF}_3)_2]_n$	83	242	ДСК	[65]
$\{\text{NP}[\text{OCH}_2(\text{CF}_2)_2\text{CF}_3]_2\}_n$	131	241	ДСК	[65]
$[\text{NP}(\text{OCH}_2\text{CF}_2\text{CF}_2\text{H})_2]_n$	8	240	ДСК	[65]
$\{\text{NP}[\text{OCH}_2(\text{CF}_2)_5\text{CF}_2\text{H}]_2\}_n$	1	240	ДСК	[65]

\* ДСК — дифференциальная сканирующая калориметрия.

расходятся (см. табл. 5, полимеры № 1, 2, 3, 8). Причины такого расхождения пока неясны, но не исключено, что это в значительной степени связано с невоспроизводимостью результатов при синтезе полифторалкоксифосфазенов, о чем уже неоднократно упоминалось в литературе [8, 30].

Другая интересная особенность была обнаружена при исследовании физических превращений в полиорганосфосфазенах с помощью сканирующей калориметрии, термоаналитического метода, ядерного магнитного резонанса и рентгенографии [30, 32, 59, 65, 72, 157—162]. Это — наличие двух температурных переходов первого рода. В табл. 6 приведены имеющиеся по этому вопросу данные для полифторалкоксифосфазенов. Как видно из табл. 6, из полифторалкоксифосфазенов в этом аспекте в основном исследован поли-*[бис(трифторэтоксифосфазен)]*. При более низкой температуре перехода  $T(1)$  наблюдается плавление кристаллической фазы с сохранением определенной степени упорядоченности, т. е. при  $T(1)$  происходит переход полимера в мезоморфное состояние. Верхняя температура, при которой происходит переход в изотропную жидкость, представляет собой истинную температуру плавления  $T_{\text{пл}}$ . В поли-*[бис(трифторэтоксифосфазен)]* эти два перехода разделены необычно широким интервалом температур, составляющим  $150^\circ$  [30, 32]. Согласно недавно опубликованным данным [65], для некоторых полифторалкоксифосфазенов ширина этого интервала может даже превышать  $200^\circ$ .

С практических позиций температура  $T(1)$  определяет верхний предел температурного интервала, в котором возможна эксплуатация полимерных материалов. Выше температуры  $T(1)$  полимер может быть подвергнут формованию как термопласт, однако при этом происходит не вязкое течение, а сдвиг полужесткой структуры.

Более подробно останавливаться на этом явлении в полифторалкоксифосфазенах в настоящем обзоре нецелесообразно, поскольку этому вопросу посвящены несколько весьма подробных обзоров [30, 32].

В некоторых опубликованных в последнее время обзорах [29, 30, 32] при обсуждении вопроса о физических превращениях в полиорганосфосфазенах под действием тепла в качестве температуры начала термической деструкции поли-*[бис(трифторэтоксифосфазена)]*, определенной методом термогравиметрического анализа, указывается  $360^\circ$ . В действительности же вопрос о температуре начала уменьшения массы при нагревании этого полимера является более сложным и не столь однозначным. Это можно проиллюстрировать данными, полученными Конелли и Гилхамом [59], а также Зелдином и соавт. [75], при динамическом термогравиметрическом анализе поли-*[бис(трифторэтоксифосфазена)]* в атмосфере азота. Полученная первыми авторами температура начала уменьшения массы (при скорости нагревания  $2^\circ\text{C}/\text{мин}$ ) составляет  $\sim 250^\circ$ ; во второй же работе (скорость нагревания  $5^\circ\text{C}/\text{мин}$ ) она близка к  $350^\circ$ . Столь существенное расхождение в полученных результатах, естественно, нельзя объяснить только различной скоростью нагревания. Ско-

рее всего это должно быть связано с определенным различием в химической структуре образцов полимера, исследованных в различных работах.

Вместе с тем данные ТГА отражают уменьшение массы и дают лишь предварительные сведения о термостойкости полифторалкоксифосфазенов. С целью более глубокого изучения термостойкости этих полимеров проведен ряд изотермических экспериментов с последующей оценкой молекулярно-массовых характеристик исследованных полимеров [57, 71, 82, 86]. При этом оказалось, что уже в интервале температур 150—200° полифторалкоксифосфазены претерпевают сравнительно быстрое снижение вязкости и молекулярной массы. Разрыв макромолекул полифторалкоксифосфазенов в этом интервале температур происходит по закону случая и сопровождается крайне незначительной деполимеризацией [82].

Такое поведение полифторалкоксифосфазенов при сравнительно низких температурах, по-видимому, связано с наличием дефектных звеньев в их макромолекулах, в частности, с содержанием незамещенных  $P-Cl$ -связей, разветвлений и т. д.

Для увеличения термостойкости полифторалкоксифосфазенов в качестве стабилизаторов предложены *бис*-(8-оксихинолят) цинка и магния [97, 163], диметилдитиокарбамат цинка и свинца [164], а также 2-меркаптобензотиазол цинка [165]. Действие этих стабилизаторов направлено на дезактивацию дефектных групп в макромолекулах полифторалкоксифосфазенов путем комплексообразования со звеньями, содержащими связи  $P-Cl$ ,  $P-OH$ ,  $P=O$  [163].

Данные, полученные при исследовании фотолиза поли-[*бис*(трифторэтоксифосфазена)] [72, 73], свидетельствуют о том, что этот полимер обладает высокой светостойкостью. Однако оставшиеся незамещенными группы  $P-Cl$  способствуют деструкции полимера, так как увеличивают количество поглощенного образцом света.

Фторалкоксифосфазеновые полимеры весьма устойчивы к действию кипящей воды [55, 151]. Так, например, имеются данные о том, что некоторые вулканизаты после 900-часового пребывания при 100° и 100%-ной относительной влажности сохраняют ~85% от исходных прочностных характеристик [151]. На холоду они не изменяются даже при контакте с концентрированными растворами  $NaOH$  и  $KOH$  в течение многих месяцев [28, 55, 151]. Сведения о действии различных кислот на полифторалкоксифосфазены весьма противоречивы. Так, Розе и Рейнард [55] сообщили, что эти полимеры не реагируют при низкой температуре с концентрированной  $H_2SO_4$ . Олкок [28] отметил их устойчивость по отношению к ледяной уксусной кислоте. В более поздней публикации, однако, Вицик и Рейнард [151] обратили внимание на то, что сильные неорганические кислоты и ледяная уксусная кислота вызывают ухудшение механических показателей этих полимеров. По данным этих авторов, даже разбавленные растворы кислот вызывают небольшой гидролиз полифторалкоксифосфазенов. Следует отметить, что все изложенное выше относится к полифторалкоксифосфазенам, испытанным в твердом виде.

Полифторалкоксифосфазены не горят на воздухе. Кислородный индекс воспламеняемости этих полимеров и материалов на их основе составляет 47—65 [83, 166], а в некоторых случаях даже 80 [65].

По данным Олкока [28], пленки из поли-[*бис*(трифторэтоксифосфазена)] обладают высокими водоотталкивающими свойствами с краевым углом 100° и критическим поверхностным натяжением 19,7 дин/см. По последней характеристике они приближаются к тефлону (22 дин/см) и полидиметилсилоксану (18 дин/см) [28]. Олкок [28] отмечает, что пленки из поли-[*бис*(трифторэтоксифосфазена)] и поли-[*бис*(пентафторпропокси)фосфазена] очень гибкие и при растяжении легко ориентируются, давая материал с высокой разрывной прочностью. В то же время Синглер и соавт. [8] характеризуют поли-[*бис*(трифторэтоксифосфазен)] как эластичный, но непрочный материал. На основе фторалкоксифосфазеновых эластомеров получены материалы с пределом прочности 175 кг/см<sup>2</sup> при разрывном удлинении 200%, однако в целом для таких

вулканизаторов более характерно значение предела прочности  $\sim 100 \text{ кг/см}^2$  при удлинении 100—200% [31].

Что же касается возможных областей применения полифторалкоксифосфазенов, то в первую очередь следует отметить их перспективность в качестве масло- и бензостойких эластомерных материалов повышенной огнестойкости с широким диапазоном рабочих температур, включая хорошую морозостойкость. В частности, в настоящее время разрабатываются композиции на основе вулканизованных эластомеров для уплотняющих устройств масляных затворов, муфт, прокладок, топливных шлангов и т. п. с рабочим диапазоном температур от  $-60$  до  $+200^\circ$  [8, 31, 83, 151]. Предложен также способ применения полифторалкоксифосфазенов в текстильной промышленности для импрегнирования текстильных изделий с целью придания им водо- и грязеотталкивающих свойств [167]. Наряду с этим в патентной литературе имеются данные, согласно которым возможно применение полифторалкоксифосфазенов в качестве связующих в композициях для водонепроницаемых гальванических элементов [168—171] и для электродов химических источников тока [172].

Несомненный интерес вызывают исследования возможностей применения поли-[бис(трифторэтоксифосфазена)] для решения проблемы тромборезистентности и биосовместимости [33, 34, 172, 173]. Предварительные отборочные опыты *in vitro* [33], а также *in vivo* [34] позволили авторам этих работ сделать вывод о целесообразности дальнейшего исследования полифторалкоксифосфазенов с точки зрения возможностей их использования в медицине. Наряду с этим показано, что высокая устойчивость к тромбообразованию при контакте с нативной кровью и постоянство физико-химических и механических свойств после длительного контакта со средой, близкой по составу к крови, делает эти полимеры весьма перспективными для сосудистой хирургии [173].

Такое разнообразие свойств, перспективных с практических позиций, позволяет отнести полифторалкоксифосфазены к полимерам широкого назначения, что, по-видимому, и обуславливает возросший в последние пятнадцать лет интерес к этим полимерам.

В целом же анализ литературных данных по свойствам полифторалкоксифосфазенов позволяет сделать следующие выводы. С одной стороны, полифторалкоксифосфазены представляют собой несомненно интересные полимеры с большим разнообразием ценных свойств. С другой же стороны, при анализе этих свойств в ряде случаев обращает на себя внимание весьма существенная их невоспроизводимость. Поэтому часть из достигнутых к настоящему времени результатов, безусловно, еще нельзя считать оптимальными. Невоспроизводимость ряда свойств этих полимеров в первую очередь может быть вызвана возникновением аномальных звеньев в процессе синтеза, которые могут оказать влияние на их свойства — подобно тому, как это показано Коршаком [174] для многих разноразветвленных органических полимеров. Учитывая это, нам представляется целесообразным на этом вопросе остановиться специально.

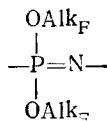
#### IV. ВЛИЯНИЕ РАЗНОЗВЕННОСТИ НА СВОЙСТВА ПОЛИФТОРАЛКОКСИФОСФАЗЕНОВ

Разнозвенность полифторалкоксифосфазенов в процессе их синтеза может возникать по нескольким причинам и иметь различную химическую природу.

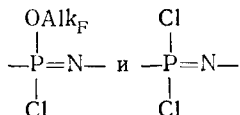
В первую очередь — это разветвления, приобретенные от исходного полидихлорфосфазена. Данный тип разнозвенности, однако, можно практически исключить за счет применения в качестве исходного сырья линейного полидихлорфосфазена, полученного согласно разработанному недавно способу полимеризации гексахлорциклотрифосфазена в предварительно прогретой полимеризационной системе [50, 51].

Другой тип разнозвенности возникает из-за неполного замещения хлора в исходном полидихлорфосфазене, которое, как впрочем и большинство других макромолекулярных реакций [175], не реализуется на 100%.

Исходя из этого, можно полагать, что полифторалкоксифосфазены содержат в своем составе наряду со звеньями преобладающего типа:

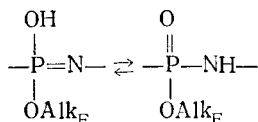


также и различные количества промежуточных и исходных звеньев:

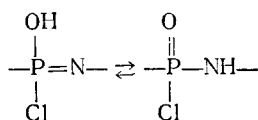


Поскольку при синтезе полифторалкоксифосфазенов, как правило, все же сравнительно легко достигаются весьма глубокие степени завершения реакции замещения (>99%), естественно ожидать, что в их молекулах в основном содержатся аномальные промежуточные звенья с одним незамещенным атомом хлора у фосфора. Однако Феррар и соавт. [73] при исследовании фотоллиза поли-[бис(трифторэтоксифосфазена)] в продуктах деструкции наряду с полностью замещенным на трифторэтоксигруппы циклическим тримером обнаружили и *гем*-1,1-N<sub>3</sub>P<sub>3</sub>Cl<sub>2</sub>·(OCH<sub>2</sub>CF<sub>3</sub>)<sub>4</sub>. Это является прямым доказательством наличия в полимере также и аномальных исходных звеньев с двумя незамещенными атомами хлора у фосфора. Оценкой суммарного содержания аномальных звеньев с незамещенными P—Cl-группами служит количество остаточного хлора в полифторалкоксифосфазенах.

Еще один очень существенный тип разноразветвленности, как было показано нами [66—68], может возникать из-за протекания побочных реакций гидролиза в процессе синтеза полифторалкоксифосфазенов. Образующиеся при этом аномальные звенья могут содержаться в полимере в виде двух таутомерных форм:



Кроме того, возможно также сочетание разноразветвленности различной химической природы в одном аномальном звене:



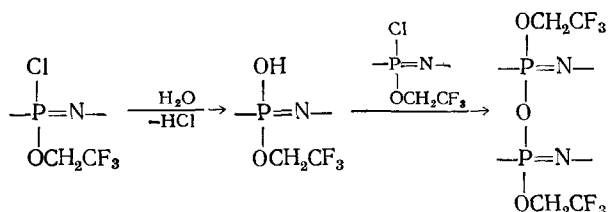
Такое многообразие аномальных звеньев существенно затрудняет получение стабильных, хорошо воспроизводимых результатов при синтезе полифторалкоксифосфазенов.

Это определило необходимость изучения влияния количества и природы аномальных звеньев на комплекс свойств полифторалкоксифосфазенов. При исследовании гидродинамических, кондуктометрических и диэлектрических свойств разбавленных растворов поли-[бис(трифторэтоксифосфазена)] с различной разноразветвленностью [176—178] тремя независимыми методами были выявлены ранее неизвестные полиэлектролитные свойства полифторалкоксифосфазенов в растворах органических растворителей и показано, что к возникновению ионогенных групп в этих полимерах приводит наличие аномальных звеньев с P—Cl- и P—ОН-группами при определенном их количестве. Важной особенностью этих полимеров является высокая чувствительность их свойств к небольшим количествам аномальных звеньев (менее 1 мол. %).

Электронномикроскопическое исследование разбавленных растворов поли-[бис(трифторэтоксифосфазена)] [179] позволило получить более

полную информацию о характере возникновения полиэлектролитных свойств полифторалкоксифосфазенов, свидетельствующую о том, что в разбавленных растворах полярных и умеренно полярных растворителей типа ацетона и тетрагидрофурана поли-[бис(трифторэтоксифосфазен)] находится в виде индивидуальных макромолекул, и образование нонизированных групп в нем носит преимущественно внутримолекулярный характер.

Наличие аномальных звеньев с остаточными P—Cl-группами и возникающими в результате побочных реакций гидролиза P—ОН и P(O)—NH-группами при очень малом их содержании существенно снижает гидролитическую устойчивость поли-[бис(трифторэтоксифосфазена)] [66, 67]. Так, например, полимер, содержащий  $\geq 0,2$  масс. % незамещенного хлора, гидролитически настолько неустойчив, что уже при комнатной температуре теряет растворимость в органических растворителях. Потеря растворимости в данном случае, по-видимому, связана с образованием сшивок между макромолекулами поли-[бис(трифторэтоксифосфазена)], согласно следующей схеме:



При содержании хлора  $< 0,2$  масс. % полимер гидролитически уже более устойчив. Однако при содержании хлора в интервале 0,06—0,20 масс. % все же наблюдается заметное снижение  $[\eta]$  после кипячения полимера в водном ацетоне ( $56^\circ$ ), т. е. при сравнительно невысокой температуре. Только в тех случаях, когда количество незамещенного хлора в поли-[бис(трифторэтоксифосфазене)] не превышает 0,06 масс. %, что (без учета других аномальных звеньев) соответствует содержанию хлора 0,21 мол. %, полимер гидролитически устойчив и при кипячении в водном ацетоне.

Все изложенное выше справедливо лишь в том случае, если в полимере практически полностью отсутствуют частично гидролизованные фрагменты. Их присутствие оказывает такое же неблагоприятное влияние на гидролитическую устойчивость полифторалкоксифосфазенов, как наличие незамещенных P—Cl-групп. Следовательно, гидролитическая устойчивость полифторалкоксифосфазенов при умеренно высоких температурах зависит от суммарного содержания всех аномальных звеньев с группами P—Cl, P—ОН и P(O)—NH. Этот вывод имеет непосредственное отношение к стабильности и воспроизводимости результатов, что ранее не учитывалось при получении полифторалкоксифосфазенов. Для обеспечения стабильности и хорошей воспроизводимости результатов при синтезе полифторалкоксифосфазенов суммарное содержание аномальных звеньев не должно превышать 0,2 мол. %. Поэтому ценные свойства полифторалкоксифосфазенов, характерные для звеньев преобладающего типа, могут быть реализованы только при очень глубоком проведении реакции полимераналогичного замещения в условиях, обеспечивающих практически полное отсутствие побочных реакций гидролиза, минимальную разноразветвленность этих полимеров.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Allcock H. R. Chem. Eng. News, 1968, v. 46, № 18, p. 68.
2. Allcock H. R. Chem. Rev., 1972, v. 72, p. 315.
3. Allcock H. R. Amer. Chem. Soc. Polym. Prepr., 1972, v. 13, № 2, p. 774.
4. Allcock H. R. Nuova chim., 1973, v. 49, № 9, p. 92.
5. Singler R. E., Hagnauer G. L. Army Res. and Develop. Newsmag., 1973, v. 14, № 1, p. 20.
6. Allcock H. R. Chem. Brit., 1974, v. 10, № 4, p. 118.



7. Tate D. P. Rubber World, 1975, v. 172, p. 41.
8. Singler R. E., Schenider N. S., Hagnauer G. L. Polym. Eng. Sci., 1975, v. 15, p. 321.
9. Allcock H. R. Chem. Technol., 1975, v. 5, p. 552.
10. Allcock H. R. Science, 1976, v. 193, № 4259, p. 1214.
11. Beckman J. A. Rev. gén. caoutch. et plast., 1976, v. 53, № 565, p. 95.
12. Allcock H. R. Angew. Chem. Int. Ed., 1977, v. 16, № 3, p. 147.
13. Calvert P. Nature, 1977, v. 266, № 5602, p. 497.
14. Singler R. E., Hagnauer G. L., Schneider N. S. Polymer News, 1978, v. 5, № 1, p. 9.
15. Struszyk H. Polim.—tworz. wielkocząsteczk., 1978, v. 23, № 3, p. 77.
16. Allcock H. R., Fuller T. J., Matsumura K., Schmutz J. L. Amer. Chem. Soc., Polym. Prepr., 1978, v. 19, № 2, p. 92.
17. Singler R. E., Hagnauer G. L. Proc. Organometallic Polymer Symposium (New Orleans, 1977). New York, 1978, p. 257.
18. Allcock H. R. Contemp. Topics Polym. Sci., v. 3. Proc. IX, Biennial Polymer. Symposium Div. Polym. Chem. (Key Biscayne, Florida, 1978). New York—London, 1979, p. 55.
19. Гроздова Г. В. Хим. пром-сть за рубежом, 1980, № 7, с. 68.
20. Allcock H. R. Sci. Progr., 1980, v. 66, № 263, p. 355.
21. Thakker R. A., Govindan K. P. Proc. Symposium Ind. Polymer. and Radiat. (Vallabh Vidyanagar, Gujarat, 1979), 1980, p. 41.
22. Виноградова С. В., Андреева М. А. Фосфорсодержащие полимеры. В кн.: Успехи в области синтеза элементоорганических полимеров. М.: Наука, 1980, с. 97.
23. Singler R. E., Hagnauer G. L. Amer. Chem. Soc. Polym. Prepr., 1981, v. 22, № 2, p. 148.
24. Куреев В. В., Митропольская Г. И., Зинович Э. К. Успехи химии, 1982, т. 51, с. 266.
25. Lohr D. F., Beckman J. A. Rubber Chem. Technol., 1982, v. 55, p. 271.
26. Тур Д. Р., Виноградова С. В. Высокомолек. соед., 1982, т. А. 24, с. 2247.
27. Оллок Г. Гетероциклические соединения и полимеры на их основе. М.: Мир, 1970.
28. Оллок Г. Фосфоразотистые соединения. М.: Мир, 1976.
29. Платэ Н. А., Шибеев В. П. Гребнеобразные полимеры и жидкие кристаллы. М.: Химия, 1980.
30. Шнейдер Н., Деспер К., Бирс Дж. В кн.: Жидкокристаллический порядок в полимерах/Под ред. А. Блюмштейна. М.: Мир, 1981, с. 314.
31. Синглер Р., Хагнауэр Г. В кн.: Металлоорганические полимеры/Под ред. Ч. Карраера, Дж. Шитса, Ч. Питтмена. М.: Мир, 1981, с. 265.
32. Шнейдер Н., Деспер К., Синглер Р., Александер М., Сагалин П. Там же, с. 277.
33. Оллок Г. Там же, с. 288.
34. Уэйд К., Гоурлэй Н., Райс Р., Хегуэли А., Синглер Р., Уайт Дж. Там же, с. 293.
35. Барташев В. А., Соколов Е. И., Клебанский А. Л., Саратовкина Т. И., Чернявская Т. Л., Шаров В. Н. Авт. свид. СССР 217638, 1966; Бюл. изобр., 1968, № 16, с. 74.
36. Allcock H. R., Kugel R. L. J. Amer. Chem. Soc., 1965, v. 87, p. 4216.
37. Allcock H. R., Kugel R. L., Valan K. J. Inorg. Chem., 1966, v. 5, p. 1709.
38. Пронс В. Н., Гринблат М. П., Клебанский А. Л. Высокомолек. соед., 1974, т. А16, с. 1620.
39. Allcock H. R., Schmutz J. L., Kosydar K. M. Macromolecules, 1978, v. 11, p. 179.
40. Kolkman F. Diss. Dokt. Naturwiss. Ant. Chem. Ruhr-Univ. Bochum., 1980; РЖХим, 1980, 10С300.
41. Flindt E. P., Rose H. Z. anorg. allgem. Chem., 1977, B. 428, S. 204.
42. Гольдин Г. С., Федоров С. Г., Никитина Г. С. Высокомолек. соед., 1976, т. Б18, с. 695.
43. Никитина Г. С., Федоров С. Г., Гольдин Г. С., Сухова Л. М. Химия и технология элементоорганических полупродуктов и полимеров. Волгоград, 1981, с. 24.
44. Федоров С. Г., Гольдин Г. С., Никитина Г. С. Тезисы докл. IV Всесоюз. конф. по химии фторорганических соединений. Ташкент: Изд. ТашГУ, 1982, с. 114.
45. Schaw R. A. J. Polymer Sci., 1961, v. 50, p. 21.
46. Давыдова В. П., Воронков М. Д. Полифосфазены. М.—Л.: Изд-во АН СССР, 1962.
47. Gimblett F. G. Inorganic Polymer Chemistry, London: Butterworths, 1963.
48. Куреев В. В., Живухин С. М., Белых С. И. Пласт. массы, 1963, № 8, с. 20.
49. Коршак В. В., Виноградова С. В., Тур Д. Р., Казарова Н. Н. Acta Polym., 1980, B. 31, S. 669.
50. Коршак В. В., Виноградова С. В., Тур Д. Р., Казарова Н. Н. Авт. свид. СССР 761495 (1978); Бюл. изобр., 1980, № 33, с. 126.
51. Коршак В. В., Виноградова С. В., Тур Д. Р., Казарова Н. Н. Acta Polym., 1980, B. 31, p. 568.
52. Korsak V. V., Vinogradova S. V., Tur D. R., Kasarova N. N., Komarova L. I., Gilman L. M. Ibid., 1979, B. 30, S. 245.
53. Allcock H. R., Kugel R. L. Пат. США 3370020 (1968).
54. Allen G., Lewis G. J., Todd S. M. Polymer, 1970, v. 11, p. 31.
55. Rose S. H., Reynard K. A. Пат. США 3838073 (1972); РЖХим., 1975, 12С346.
56. Connelly T. M., Gillham J. K. Amer. Chem. Soc. Polym. Prepr., 1974, v. 15, p. 458.
57. Allcock H. R., Cook W. J. Macromolecules, 1974, v. 7, p. 284.
58. Allcock H. R., Gardner J. E., Smeltz K. M. Ibid., 1975, v. 8, p. 36.
59. Connelly T. M., Gilham J. K. J. Appl. Polym. Sci., 1976, v. 20, p. 473.

60. Шаров В. Н., Иванова Г. А., Королько В. В., Милешкевич В. П., Клебанский А. Л., Пчелинцев В. В., Сидорович Е. А., Курлянд С. К. Докл. АН СССР, 1978, т. 239, с. 1113.
61. Fieldhouse J. A., Graves D. F., Cole W. M., Stayer M. L., Fensker S. L. Пат. США 4129529 (1977); РЖХим., 1979, 13С440.
62. Fieldhouse J. W., Graves D. F., Cole W. M., Stayer M. L., Fensker S. L. Пат. США 4128710 (1977); РЖХим., 1979, 13С439.
63. Elefritz R. A. Пат. США 4267311 (1977); РЖХим., 1982, 1С463.
64. Суркова Н. С., Сидорович Е. А., Иванова Г. А., Королько В. В. Каучук и резина, 1981, № 1, с. 34.
65. Шаров В. Н., Иванова Г. А., Королько В. В., Милешкевич В. П., Клебанский А. Л., Саратовкина Т. И., Сидорович Е. А., Суркова Н. С., Курлянд С. К., Пчелинцев В. В. Высокомолек. соед., 1981, т. А23, с. 1389.
66. Виноградова С. В., Тур Д. Р., Миносьянц И. И., Комарова Л. И., Коршак В. В. Acta Polymerica, 1982, В. 33, С. 331.
67. Виноградова С. В., Тур Д. Р., Миносьянц И. И., Лепендина О. Л., Ларина Н. И., Коршак В. В. Ibid., В. 33, С. 598.
68. Тур Д. Р., Миносьянц И. И., Коршак В. В., Виноградова С. В., Слонимский Г. Л., Ильина М. Н., Дубовик И. И. Тезисы докл. IV Всесоюзн. конф. по химии фтор-органических соединений. Ташкен: Изд. ТашГУ, 1982, с. 250.
69. Тур Д. Р., Коршак В. В., Виноградова С. В., Еспенбетова Д. А., Ширнина Т. А., Борисов Г., Васильева В., Райниш Г., Дитрих К., Ульрих Г. Тезисы IX Между-нар. микросимпозиума по поликонденсации. Будапешт, 1983, с. 66.
70. Reynard K. A., Gerber A. M., Rose S. H. Пат. США 3896058 (1973); РЖХим., 1976, 8С349.
71. Hiraoka Niroyaki, Lee Wenyang, Welsh L. W., Allen R. W. Macromolecules, 1979, v. 12, p. 753.
72. Allen G., Lewis C. J., Todd S. M. Polymer, 1970, v. 11, p. 44.
73. Ferrar W. T., O'Brien J. P., Allcock H. R. Amer. Chem. Soc. Polym. Prepr., 1978, v. 19, p. 557.
74. O'Brien J. P., Ferrar W. T., Allcock H. R. Macromolecules, 1979, v. 12, p. 108.
75. Zeldin M., Jo W. H., Pearce E. M. Ibid., 1980, v. 13, p. 1163.
76. Rose S. H. J. Polym. Sci., Polym. Letters, 1968, v. 6, p. 837.
77. Rose S. H. Пат. США 3515688 (1967); РЖХим., 1971, 7С534.
78. Hagnauer G. L., Schneider N. S., Singler R. E. Amer. Chem. Soc. Polym. Prepr., 1971, v. 12, p. 525.
79. Rose S. H., Reynard K. A. Amer. Chem. Soc. Polymer Prepr., 1972, v. 13, p. 778.
80. Hagnauer G. L., Schneider N. S. J. Polym. Sci., A-2, 1972, v. 10, p. 699.
81. Rose S. H., Reynard K. A., Sicks R. W. VII Int. Symp. on Fluorine Chemistry (San-ta Cruz., California), 1973, № P-41.
82. Valaitis J. K., Kyker G. S. Amer. Chem. Soc. Polym. Prepr., 1978, v. 19, p. 860.
83. Kyker G. S., Antkowiak T. A. Rubber Chem. Technol., 1974, v. 47, № 1, p. 32.
84. Kyker G. S. Пат. США 3867341 (1975); С. А., 1975, v. 83, 11881.
85. Carlson D. W., O'Rourke E., Valaitis J. K., Altenau A. G. J. Polym. Sci., Polym. Chem. Ed., 1976, v. 14, p. 1379.
86. Valaitis J. K., Kyker G. S. J. Appl. Polym. Sci., 1979, v. 23, p. 765.
87. Tate D. P. J. Polym. Sci., Polym. Symp., 1974, № 48, p. 33.
88. Allcock H. R. Пат. США 3888800 (1971); РЖХим., 1976, 5С321.
89. Allcock H. R., Moore G. V. Macromolecules, 1972, v. 5, p. 231.
90. Allcock H. R. Пат. США 3732175 (1971); РЖХим., 1974, 4С398.
91. Rose S. H., Reynard K. O. Пат. США 3702883 (1970); РЖХим., 1973, 16С398.
92. Rose S. H., Reynard K. O. Англ. пат. 1355238 (1971); РЖХим., 1975, 8С382.
93. Reynard K. A., Rose S. H. Пат. США 3844983 (1972); РЖХим., 1975, 21С565.
94. Rose S. H., Reynard K. A. Пат. США 3888799; РЖХим., 1976, 5С320.
95. Reynard K. A., Rose S. H. Пат. США 3948820 (1974); РЖХим., 1976, 23С354.
96. Rose S. H., Reynard K. A. Австрал. пат. 34927/71 (1971); РЖХим., 1977, 20С410.
97. Kyker G. S., Valaitis J. K. Amer. Chem. Soc. Polym. Preprints, 1977, v. 18, p. 488.
98. Kyker G. S., Antkowiak T. A., Halasa A. F. Пат. США 3970533 (1976).
99. Cheng T. Ch., Kyker G. S., Antkowiak T. A. Пат. США 3972841 (1975); РЖХим., 1977, 8С287.
100. Reynard K. A., Gerber A. H. Пат. США 4006125 (1975); РЖХим., 1977, 19С380.
101. Reynard K. A., Rose S. H. Пат. США 3700629 (1971); РЖХим., 1973, 16С397.
102. Allen G., Mortier R. M. Polymer, 1972, v. 13, p. 253.
103. Коршак В. В., Андрианов К. А., Виноградова С. В., Андреева М. А., Лагуткина Е. Г., Жданов А. А., Родионова Е. Ф., Василенко Н. П. Авт. свид. СССР 566853 (1975); Бюл. изобр., 1977, № 28, с. 74.
104. Коршак В. В., Виноградова С. В., Андреева М. А., Лагуткина Е. Г. Авт. свид. СССР 467610 (1973); Бюл. изобр., 1977, № 33, с. 208.
105. Коршак В. В., Виноградова С. В., Андреева М. А., Лагуткина Е. Г. Авт. свид. СССР 472560 (1974); Бюл. изобр., 1977, № 33, с. 208.
106. Андреева М. А., Булычева Е. Г., Любавская Е. А. Тезисы докл. Междунар. симп. по макромолекулярной химии (Ташкент, 1978), т. 4, М.: Наука, с. 8.
107. Андреева М. А., Булычева Е. Г., Любавская Е. А., Слонимский Г. Л., Коршак В. В., Виноградова С. В. Высокомолек. соед., 1979, т. А21, с. 48.
108. Коршак В. В., Виноградова С. В., Андреева М. А., Булычева Е. Г., Андрианов К. А., Жданов А. А., Родионова Е. Ф., Василенко Н. Г. Там же, 1981, т. А23 с. 428.

109. Андреева М. А., Булычева Е. Г., Коршак В. В., Виноградова С. В. Тезисы докл. VII Всесоюз. конф. по химии фосфоорганических соединений. Л.: Изд. ЛТИ им. Ленсовета, 1982, с. 121.
110. Zeldin M., Jo W. H., Pearce E. M. J. Polym. Sci., Polym. Chem. Ed., 1981, v. 19, p. 917.
111. Allcock H. R., Mack D. P. Chem. Commun., 1970, p. 685.
112. Allcock H. R., Cook W. J., Mack D. P. Inorg. Chem., 1972, v. 11, p. 2584.
113. Hergenrother W. J., Halasa A. F. Пат. США 4180647 (1978); РЖХим., 1980, 9C352.
114. Allcock H. R., Chu C. T.-W. Macromolecules, 1979, v. 12, p. 551.
115. Ritchie R. J., Allcock H. R. Amer. Chem. Soc. Polym. Prepr., 1979, v. 20, p. 549.
116. Allcock H. R., Ritchie R. J., Harris J. J. Macromolecules, 1980, v. 13, p. 1332.
117. Frösch R. A., Allcock H. R., O'Brien J. P., Scöpelianós A. G. Пат. США 4276403 (1980); РЖХим., 1982, 5C524.
118. Frösch R. A., Allcock H. R., O'Brien J. P., Scopelianos A. G., Fewell L. L. Пат. США 4288585 (1980); РЖХим., 1982, 11C434.
119. Allcock H. R., Scopelianos A. G., O'Brien J. P., Bernheim M. Y. J. Amer. Chem. Soc., 1981, v. 103, p. 350.
120. Федоров С. Г., Гольдин Г. С., Котова Е. В., Никитина Г. С., Зайцева Т. Ф., Мухина В. Д. Деп. в ОНИИТЭХИМ (г. Черкассы), № 3170/79 деп., 1979; РЖХим., 1980, 3C449Деп.
121. Коршак В. В., Соломатина А. И., Бекасова Н. И., Андреева М. А., Булычева Е. Г., Виноградова С. В., Калинин В. М., Захаркин Л. И. Высокомолек. соед., 1980, т. А22, с. 1988.
122. Allcock H. R., Fuller T. J., Matsumura K., Schmutz J. L. Amer. Chem. Soc. Polym. Prepr., 1978, v. 19, p. 92.
123. Allcock H. R., Wright S. D., Kosydar K. M. Macromolecules, 1978, v. 11, p. 357.
124. Allcock H. R., Kosydar K. M., Wright S. D. Пат. США 4242499 (1979); РЖХим., 1981, 15C443.
125. Allcock H. R., Patterson D. B., Evans T. L. J. Amer. Chem. Soc., 1977, v. 99, p. 6095.
126. Allcock H. R., Patterson D. B., Evans T. L. Macromolecules, 1979, v. 12, p. 172.
127. Allcock H. R., Evans T. L., Patterson D. B. Ibid., 1980, v. 13, p. 201.
128. Lenton M. V., Lewis B., Pearce C. A. Chem. Ind. (London), 1964, p. 1387.
129. Тур Д. Р., Гильман Л. М., Казарова Н. Н. Тезисы докл. Междунар. симп. по макромолекулярной химии (Ташкент, 1979), т. 4, М.: Наука, 1978, с. 79.
130. Виноградова С. В., Тур Д. Р., Коршак В. В., Гильман Л. М., Казарова Н. Н. Высокомолек. соед., 1978, т. А20, с. 1491.
131. Tate D. P., Hergenrother W. G., Kang J. W., Graves D. F. Amer. Chem. Soc., Polym. Prepr., 1979, v. 20, p. 177.
132. Hergenrother W. L., Halasa A. F. Пат. США 4175181 (1978); РЖХим., 1980, 7C454.
133. Hergenrother W. L., Halasa A. F. Пат. США 4179553 (1978), РЖХим., 1980, 11C390.
134. Hergenrother W. L., Halasa A. F. Пат. США 4179554 (1981), РЖХим., 1980, 11C391.
135. Hergenrother W. L., Halasa A. F. Пат. США 4179556; РЖХим., 1980, 11C392.
136. Hergenrother W. L., Halasa A. F. Пат. США 4182837 (1978); РЖХим., 1980, 23C417.
137. Hergenrother W. L., Halasa A. F. Пат. США 412836 (1978); РЖХим., 1980, 23C415.
138. Hergenrother W. L., Halasa A. F. Пат. США 4218556 (1978); РЖХим., 1981, 8C354.
139. Hergenrother W. L., Halasa A. F. Пат. США 4218557 (1978); РЖХим., 1981, 7C360.
140. Hergenrother W. L., Halasa A. F. Пат. США 4221899 (1978); РЖХим., 1981, 9C305.
141. Hergenrother W. L., Halasa A. F. Пат. США 4221900 (1979); РЖХим., 1981, 9C306.
142. Hergenrother W. L., Halasa A. F. Пат. США 4221904 (1978); РЖХим., 1981, 9C307.
143. Hergenrother W. L., Halasa A. F. Пат. США 4223102 (1978); РЖХим., 1981, 12C376.
144. Hergenrother W. L., Halasa A. F. Пат. США 4225697 (1978); РЖХим., 1981, 9C311.
145. Hergenrother W. L., Halasa A. F. Пат. США 4242495 (1979); РЖХим., 1971, 15C444.
146. Hergenrother W. L., Halasa A. F. Пат. США 4247680 (1978); РЖХим., 1981, 17C401.
147. Hergenrother W. L., Halasa A. F. Пат. США 4264759 (1978); РЖХим., 1981, 23C369.
148. Schulz D. N., Kang J. W. Пат. США 4223103 (1979); РЖХим., 1981, 12C377.
149. Коршак В. В., Виноградова С. В., Тур Д. Р., Гильман Л. М. Авт. свид. СССР 658144 (1976); Бюл. изобр., 1979, № 15, с. 87.
150. Коршак В. В., Виноградова С. В., Тур Д. Р., Гильман Л. М. Acta Polym., 1980, v. 31, p. 85.
151. Vicić J. C., Reynard K. A. J. Appl. Polym. Sci., 1977, v. 21, p. 3185.
152. Singler R. E., Hagnauer G. L., Beres J. J., Schneider N. S., Desper C. R. Amer. Chem. Soc. Polym. Prepr., 1978, v. 19, № 2, p. 859.
153. Ho P. K., Williams M. C. Ibid., 1980, v. 21, № 2, p. 47.
154. Ho P. K., Williams M. C. Polym. Eng. Sci., 1981, v. 21, № 4, p. 233.
155. Aharoni S. M. Amer. Chem. Soc. Polym. Prepr., 1981, v. 22, № 1, p. 116.
156. Allen R. W., Allcock H. R. Macromolecules, 1976, v. 9, p. 956.
157. Schneider N. S., Desper C. R., Singler R. E. J. Appl. Polym. Sci., 1976, v. 20, p. 3087.
158. Schneider N. S., Desper C. R., Singler R. E. Amer. Chem. Soc. Organic and Plastics Chemistry, 1977, v. 37, № 1, p. 523.
159. Schneider N. S., Desper C. R., Singler R. E. Amer. Chem. Soc. Polym. Prepr., 1977, v. 18, № 1, p. 856.

160. Alexander M. N., Desper C. R., Sagalyn P. L., Schneider N. S. *Macromolecules*, 1977, v. 10, p. 721.
161. Desper C. R., Alexander M. N., Sagalyn P. L., Schneider N. S. *Amer. Chem. Soc. Polym. Prepr.*, 1977, v. 18, № 2, p. 73.
162. Schneider N. S., Desper C. R., Singler R. E., Alexander M. N., Sagalyn P. L. *Organometallic Polymer Symposium* (New Orleans, 1977) New York, 1978, p. 271.
163. Kyker G. S., Valaitis J. K. *Stability Degradation Polymer Symposium 173rd Meet Amer. Chem. Soc.* (New Orleans, 1977). Washington, 1978, p. 293.
164. Kyker G. S., Beckman J. A., Halasa A. F., Hall J. E. Пат. США 3843596 (1973); РЖХим., 1975, 12С372.
165. Lohr D. E. Пат. США 4017458 (1976); РЖХим., 1978, 1С342.
166. Peddada S. V., Magill J. H. *Fire and Flammabil.*, 1980, v. 11, p. 63.
167. Нидерл. пат. 6512493 (1966); С. А., 1966, v. 65, 3997.
168. Kenichi Y., Kawakami A., Noboru K., Motoko Y., Tetsuichi E., Hidehito O. *Japan Kokai Tokyo Koho*, № 7901, p. 829; С. А., 1979, v. 90, 194699.
169. Kenichi Y., Akira K., Noboru K., Motoko Y., Tetsuichi E., Hidehito O. *Japan Kokai Tokyo Koho*, № 7910, p. 931; С. А., 1979, v. 90, 194702.
170. Kenichy Y., Akira K., Noboru K., Motoko Y., Tetsuichi K., Hidehito O. *Japan Kokai Tokyo Koho*, № 7901, p. 835; С. А., 1979, v. 90, 194701.
171. Auburn J. J. Пат. США 4223080 (1979); РЖХим., 1981, 13Л205.
172. Allcock H. R. *Amer. Chem. Soc. Polym. Prepr.*, 1977, v. 18, № 1, p. 857.
173. Тур Д. Р., Коршак В. В., Виноградова С. В., Доброва Н. Б., Смурова Е. В., Новикова С. П. Тезисы докл. VI симпозиума «Синтетические полимеры медицинского назначения». Алма-Ата: Наука КазССР, 1983, с. 126.
174. Коршак В. В. *Разнозвенность полимеров*. М.: Наука, 1977.
175. Платэ Н. А., Литманович А. Д., Ноа О. В. *Макромолекулярные реакции*. М.: Химия, 1977.
176. Тур Д. Р., Миносьянц И. И., Гильман Л. М., Борисова Т. И., Фролов В. И. Тез. докл. VIII Междунар. микросимпозиума по поликонденсации. Алма-Ата: Наука КазССР, 1981, с. 149.
177. Коршак В. В., Виноградова С. В., Тур Д. Р., Миносьянц И. И., Гильман Л. М., Борисова Т. И., Фролов В. И. *Acta Polym.*, 1982, В. 33, S. 109.
178. Коршак В. В., Виноградова С. В., Тур Д. Р., Миносьянц И. И., Гильман Л. М., Борисова Т. И., Фролов В. И. (*Ibid.*), 1982, В. 33, S. 114.
179. Тур Д. Р., Белавцева Е. М., Миносьянц И. И., Радченко Л. Г., Шетнев Ю. Ф., Коршак В. В., Виноградова С. В. (*Ibid.*), 1982, В. 33, S. 266.

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