

Полиорганофосфазены с открытой цепью. Синтез и свойства

С.В.Виноградова, Д.Р.Тур, В.А.Васнев

*Институт элементоорганических соединений им. А.Н.Несмеянова Российской академии наук
117813 Москва, ул. Вавилова, 28, факс (095) 135 – 5085*

Рассмотрены различные методы синтеза полиорганофосфазенов с открытой цепью. С новых позиций проанализирован механизм полимеризации гексахлорциклотрифосфазена и основные закономерности формирования макромолекул полиорганофосфазенов полимераналогичными реакциями полидихлорфосфазена с различными нуклеофильными реагентами. Показаны возможности применения этого метода для направленного синтеза полиорганофосфазенов различного строения. Обсуждена возможность синтеза полиорганофосфазенов полимеризацией циклофосфазенов. Рассмотрена проблема разнородности полиорганофосфазенов и ее влияние на свойства этих полимеров. Подробно рассмотрены свойства полиорганофосфазенов и показано, что эти полимеры обладают интересными специфическими свойствами, открывающими перспективы для их успешной практической реализации. Библиография — 276 ссылок.

Оглавление

I. Введение	573
II. Синтез полифосфазенов	573
III. Свойства полиорганофосфазенов	583
IV. Заключение	590

I. Введение

Полиорганофосфазены с открытой цепью $[-PR_2=N-]_n$ — сравнительно новый класс элементоорганических полимеров. Они занимают своеобразное место среди элементоорганических полимеров. Неорганическая природа основной цепи этих полимеров, состоящей из чередующихся атомов азота и фосфора, и органическое обрамление атомов фосфора обуславливают проявление у некоторых из них ряда специфических свойств. Так, для них характерны сочетание гибкости и эластичности при низких температурах, повышенная огнестойкость и пониженное дымовыделение, устойчивость к углеводородным топливам и маслам, пониженная трюмогенность, хорошая биосовместимость и другие.

Первые представители фосфазенов (галогенфосфазены) были получены еще в начале прошлого века, однако определенные успехи в синтезе полиорганофосфазенов достигнуты только в 1965–1966 гг.

Последние два десятилетия характеризуются интенсивным развитием исследований в области полиорганофосфазенов. Получены высокомолекулярные полиорганофосфазены

с боковыми заместителями различного строения. Большое внимание уделяется исследованию закономерностей полимеробразования и всестороннему изучению свойств полиорганофосфазенов. Полученные данные, несомненно, нуждаются в обобщении. Отдельные вопросы, касающиеся синтеза и свойств полифосфазенов, изложены в ряде обзорных работ.^{1–39}

В настоящем обзоре рассмотрены синтез различных полиорганофосфазенов, структура их полимерных цепей, свойства и их взаимосвязь со строением макромолекул, перспективы практического использования полиорганофосфазенов.

II. Синтез полифосфазенов

Поиск новых ценных синтетических материалов стимулировал в последние три десятилетия интенсивное развитие исследований в области полифосфазенов. Большое внимание было уделено галогензамещенным полифосфазенам и, в частности, полидихлорфосфазену (ПДХФ), для которого характерны широкая область высокоэластического состояния (от -30 до 300°C), низкая температура стеклования (-60 ÷ -58°C), негорючесть и др.^{1, 32, 38, 40, 41} Однако из-за наличия хлора ПДХФ обладает таким существенным недостатком как гидролитическая нестойкость: при хранении на воздухе он очень быстро необратимо стареет и теряет свои свойства. Вместе с тем оказалось, что высокая активность атомов хлора ПДХФ открывает широкие синтетические возможности для получения новых полимерных материалов на его основе с использованием реакций полимераналогичного замещения. Анализ литературных данных показывает, что в настоящее время наиболее реальным путем получения высокомолекулярных полиорганофосфазенов с открытой цепью является двухстадийный способ их синтеза (схема 1).

С.В.Виноградова. Доктор химических наук, профессор, главный научный сотрудник лаборатории гетероцепных полимеров ИХЭОС РАН. Телефон: 135 – 6178.

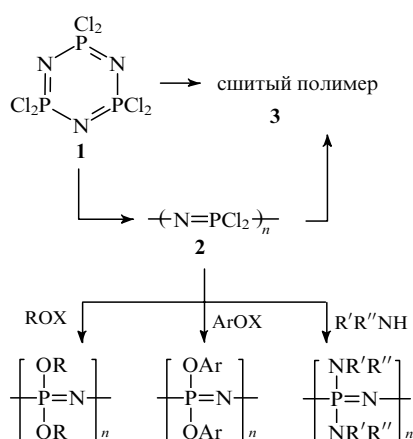
Д.Р.Тур. Кандидат химических наук, ведущий научный сотрудник той же лаборатории.

В.А.Васнев. Доктор химических наук, профессор, заведующий той же лабораторией.

Область научных интересов авторов: химия высокомолекулярных соединений, изучение процессов полимеробразования, синтез различного типа полимеров и исследование их свойств, установление взаимосвязи между строением и свойствами полимеров.

Дата поступления 10 февраля 1997 г.

Схема 1



R = Alk, Alk_F; X = H, Na, K, Li; R' = H, R'' = Alk, Ar;
R' = R'' = Alk.

На первой стадии полимеризаций гексахлорциклотрифосфазена (**1**, ГХЦТФ) получают высокомолекулярный растворимый ПДХФ (**2**). Вторая стадия — макромолекулярная реакция растворимого ПДХФ с различными нуклеофильными реагентами.

1. Закономерности образования ПДХФ

Полимеризация циклических галогенфосфазенов с раскрытием циклов представляет собой очень сложный процесс. При термической полимеризации ГХЦТФ в расплаве с высоким выходом образуется сшитый ПДХФ **3** (схема 1). Такой полимер, однако, не пригоден для синтеза полиорганфосфазенов из-за невысокой конверсии Р—Сl-групп при взаимодействии с нуклеофильными реагентами, вследствие чего образуются гидролитически неустойчивые полиорганфосфазены.

Оллок и Кугель⁴² показали, что сшитый полимер **3** не является непосредственно продуктом полимеризации ГХЦТФ **1**, а образуется из несшитого ПДХФ **2**. Полностью растворимый ПДХФ^{42, 43} был получен путем ограничения конверсии ГХЦТФ (прекращение нагревания в момент, когда полимеризационная масса начинает терять текучесть) в строго контролируемых температурных условиях. Как видно из приведенных в табл. 1 данных, повышение температуры способствует более быстрому образованию сшитого, нерастворимого полимера.⁴⁴

Согласно данным табл. 1, при 250°C сшитый полимер образуется при нагревании в течение 96 ч, а при 300°C — через 1.17 ч.

Предпринимались многочисленные попытки подобрать катализаторы полимеризации ГХЦТФ, для того чтобы осуществлять реакцию в более мягких условиях,^{1, 8, 9, 32, 37} но до

Таблица 1. Влияние температуры и продолжительности реакции полимеризации ГХЦТФ на выход растворимого ПДХФ.

Продолжи- тельность, ч	Выход раство- римого ПДХФ, %	Продолжи- тельность, ч	Выход раство- римого ПДХФ, %
250°C		300°C	
3	12.0	0.08	0
4	13.8	0.25	13.7
5	17.0	0.41	19.3
6	23.4	0.50	27.3
21	30.8	0.66	37.9
48	70.1	1.00	50.3
96	Гель	1.17	Гель

сих пор эти попытки не увенчались успехом. Поэтому термическая полимеризация хлорциклофосфазенов остается основным методом получения ПДХФ.

Однако этот метод синтеза ПДХФ имеет еще один существенный недостаток, а именно, невоспроизводимость результатов полимеризации. Обнаруживается заметный разброс в выходах растворимого ПДХФ (от 5 до 70%), полученного разными авторами, казалось бы, в идентичных условиях полимеризации.^{2, 44–47}

В литературе высказывались различные мнения о строении растворимого ПДХФ.^{1–4, 32} По-видимому, продукт полимеризации (до гелеобразования) представляет собой весьма неоднородный по строению полимер с неодинаковой и практически неуправляемой разнородностью.² Это, скорее всего, и приводит к невоспроизводимости выхода и свойств как самого ПДХФ, так и полиорганфосфазенов, синтезированных на его основе.^{12, 45, 48–51} Поэтому важной задачей в области синтеза полифосфазенов является изучение механизмов полимеризации ГХЦТФ и побочных реакций, приводящих к образованию разветвленного и сшитого полимера, с целью нахождения путей управления этими процессами.

В опубликованных ранее обзорах^{2, 12} были обсуждены возможные механизмы полимеризации ГХЦТФ, однако единого мнения по этому вопросу до сих пор нет.^{1, 2, 8, 12, 32, 46, 52–54} Здесь мы остановимся на механизме, который нам представляется наиболее вероятным. Специально поставленное исследование по изучению влияния следов остаточной воды на полимеризацию ГХЦТФ в замкнутой системе выявило интересные и принципиальные особенности этого процесса.^{2, 45} Было обнаружено, что характеристическая вязкость полученного ПДХФ зависит от условий проведения эксперимента, количества воды и образующегося хлористого водорода в системе, что свидетельствует в пользу катализа полимеризации хлористым водородом.^{2, 45, 50}

Исследования⁵⁵ показали, что гидролиз Р—Сl-групп в ГХЦТФ при 250°C осуществляется только при наличии в реакционной смеси в качестве примесей высших хлорциклофосфазенов, например октахлорциклотетрафосфазена (ОХЦТФ). Относительно влияния последнего на полимеризацию ГХЦТФ в литературе существовали противоречивые мнения: отмечался ускоряющий эффект тетрамера,⁵⁶ его ингибирующее действие,⁵⁷ а также отсутствие активной роли тетрамера в процессе полимеризации.⁵⁸

Детальное изучение этого вопроса показало, что так называемая «некаталитическая» полимеризация ГХЦТФ¹ в действительности катализируется хлористым водородом, образующимся при гидролизе связей Р—Сl в ОХЦТФ остаточной водой.⁵⁵ Существуют оптимальные количества тетрамера и остаточной воды, необходимые для успешного осуществления полимеризации тримера. Ни одна из ранее предложенных схем механизма полимеризации ГХЦТФ не предусматривала активного участия в нем хлористого водорода.²

Оказалось, что очень чистый ГХЦТФ (содержание ОХЦТФ ~ 10^{–3} мол.%) не гидролизует и не полимеризуется с заметной скоростью в условиях образования практически линейного полидихлорфосфазена (250°C, 50 ч).^{45, 49} Оптимальное количество ОХЦТФ составляет ~ 0.1–0.2 мол.% (табл. 2) и соответствует содержанию остаточной воды в полимеризационных ампулах. Если тетрамера больше, полимеризация ГХЦТФ существенно замедляется.

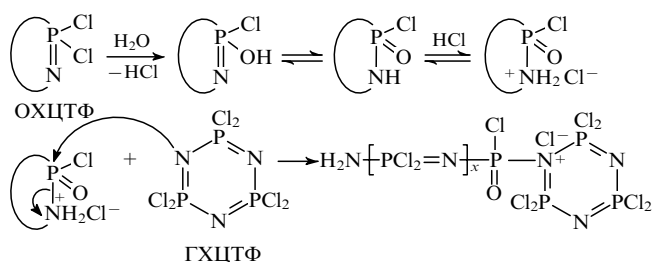
Известный факт, что тетрамер гидролизует легче тримера **1**, как оказалось, можно объяснить электронными эффектами.⁵⁵ Исследование электронного строения ОХЦТФ и ГХЦТФ расширенным методом Хюккеля показало ослабление связи Р—Сl в ОХЦТФ по сравнению с ГХЦТФ (заселенность по Малликену — 0.687 и 0.724 соответственно).

Приведенные выше результаты позволили заключить, что ОХЦТФ играет двоякую роль в полимеризации

Таблица 2. Результаты полимеризации ГХЦТФ в присутствии различных количеств ОХЦТФ (250°C, 50 ч).

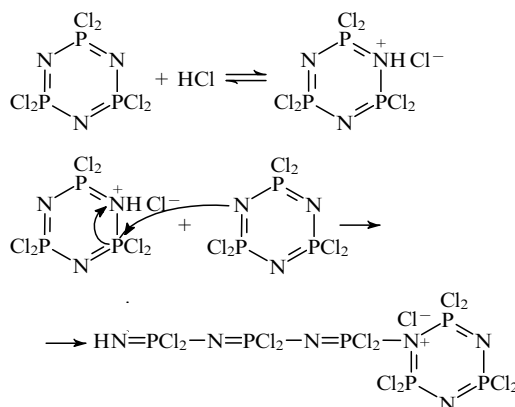
Количество ОХЦТФ в смеси с ГХЦТФ, мол. %		Выход ПДХФ, %	Характеристическая вязкость ПДХФ в толуоле (25°C), дл·г ⁻¹
суммарное	специально добавленное		
0.003	0	< 1	—
0.004	0	< 1	—
0.048	0	42	4.10
0.078	0.075	45	5.04
0.083	0.080	74	4.25
0.103	0.100	63	4.40
0.120	0	63	5.10
0.290	0	12	0.71
0.383	0.380	< 1	—
0.563	0.560	< 1	—

ГХЦТФ: обеспечивает образование катализатора (хлористого водорода), необходимого для начала роста цепи, и оказывает ингибирующее влияние на реакцию роста полимера. Это открывает возможность управлять процессом полимеризации ГХЦТФ путем варьирования соотношения остаточной воды и ОХЦТФ в реакционной системе.⁵⁵ Механизм полимеризации ГХЦТФ в присутствии ОХЦТФ, воды и хлористого водорода^{2, 12, 50} представлен на схеме 2.

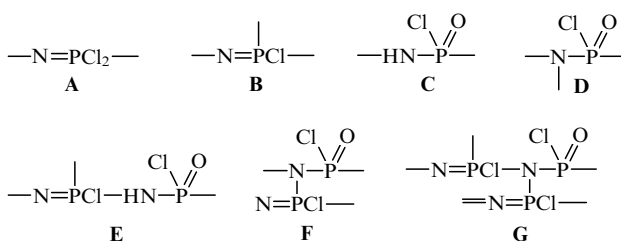
Схема 2

Первым актом реакции является гидролиз Р—Сl-связей в ОХЦТФ остаточной водой с образованием газообразного хлористого водорода и гидроксифосфазена и переход последнего в таутомерную оксофосфазановую форму. Последующее протонирование оксофосфазанового цикла хлористым водородом и нуклеофильная атака атомом азота фосфазенового цикла ГХЦТФ приводит к раскрытию оксофосфазанового цикла и началу роста полимерной цепи, содержащей концевую аминогруппу. Рост цепи происходит в результате дальнейшего присоединения ГХЦТФ к активному центру. В отсутствие гидролиза Р—Сl-связей, но в присутствии HCl⁵⁰ также происходит протонирование фосфазенового цикла, при этом образуются макромолекулы с концевой аминогруппой (схема 3).

Этот механизм инициирования и роста полимерной цепи⁴⁵ формально согласуется с представлением об ионном характере полимеризации ГХЦТФ, но отражает совершенно иной химизм данной реакции. Возможность протекания полимеризации по двум направлениям имеет принципиальное значение, так как открывает возможность управления процессом.^{2, 12, 50} Действительно, если первым этапом реакции является гидролиз Р—Сl-связей цикла, то это приводит к образованию полимерных цепей с концевыми аминогруппами. Эти концевые группы могут реагировать с Р—Сl-связями соседних макромолекул, обуславливая протекание побочных реакций. Указанные процессы, а также участие оксофосфазановых циклов в реакциях роста полимерных цепей, приводят к возникновению в полимере наряду со звеньями преобладающего типа А аномальных звеньев В—Г. В конечном итоге это способствует образованию

Схема 3

весьма разнородного полидихлорфосфазена, плохой воспроизводимости результатов синтеза и сравнительно низкому выходу растворимого полимера.

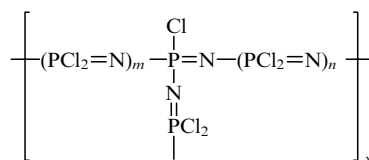


Перспективным является проведение полимеризационного процесса в отсутствие гидролиза, когда первым этапом полимеризации является протонирование фосфазенового цикла хлористым водородом. В этом случае открывается возможность получения ПДХФ с более инертными концевыми аминогруппами, а следовательно, с более совершенной, бездефектной конечной химической структурой.

Понимание механизма полимеризации ГХЦТФ позволило найти реальный способ управления синтезом ПДХФ, обеспечивающий хорошую воспроизводимую результатов, образование практически линейного ПДХФ с молекулярной массой порядка (5–10)·10⁶, со значительно более узким молекулярно-массовым распределением ($M_w/M_n < 1.4$), чем у ранее описанных полифосфазенов ($M_w/M_n \approx 7-79$ ^{3, 33, 59-63}), и выходом > 80%.^{2, 12, 50}

Решение проблемы заключается в предварительном обезвреживании полимеризационной системы с помощью реакции остаточной воды с Р—Сl-группами хлорциклофосфазена и последующего отделения от реакционной массы основных источников побочных реакций — фосфазеновых продуктов, содержащих гидролизованые фрагменты. Полимеризацию проводят при 250°C в цельнопаянной аппаратуре из стекла пирекс.⁴⁹ При этом в системе сохраняется хлористый водород, необходимый для начала роста полимерной цепи.

При изучении полимеризационного процесса было обнаружено снижение значений характеристической вязкости ПДХФ и одновременное возрастание констант Хаггинса с ростом продолжительности полимеризации. Это, по-видимому, свидетельствует о возникновении на более глубоких стадиях реакции⁵⁰ разветвленных макромолекул ПДХФ.



Их содержание и разноразветвленность полимера зависят от условий опыта (степень заполнения ампул мономером, количество катализатора (хлористого водорода), температура и продолжительность реакции).

Изучено влияние продолжительности процесса в предварительно прогретой полимеризационной системе на выход и характеристическую вязкость ПДХФ и его фторалкоксипроизводных.⁶³ Конверсия тримера, близкая к количественной (97%), достигается при продолжительности полимеризации 130 ч (250°C), причем образующийся ПДХФ полностью растворим в бензоле и толуоле. Высокие степени полимеризации $((4-5) \cdot 10^5)$ и практически полное совпадение кривых молекулярно-массового распределения у разных образцов ПДХФ при малых степенях конверсии тримера в сочетании с узким молекулярно-массовым распределением свидетельствуют о значительно более высокой скорости реакции роста цепи по сравнению с конкурирующими с ней побочными реакциями. На основании полученных результатов был сделан вывод о катионном механизме полимеризации ГХЦТФ в расплаве.⁶³ Тот же механизм отмечен и при осуществлении полимеризации тримера в растворе 1,2,3-трихлорбензола при использовании в качестве катализаторов сульфаминовой кислоты, сульфата аммония, толуолсульфокислоты и др.⁶⁴

Для исследования полимеризации ГХЦТФ в расплаве при 250°C был привлечен метод электронной микроскопии.⁶⁵ На ранних этапах полимеризации обнаружено наличие крупных сферических частиц, свидетельствующих о высокой скорости роста цепи. Отмечено существенное различие между образцами полидихлорфосфазена, полученными обычным способом (способ А) и с предварительным удалением из сферы реакции остаточной воды и фосфазеновых продуктов гидролиза (способ Б).^{49, 50} Формированию организованной надмолекулярной структуры полимера, синтезированного способом А, вероятно, препятствует наличие сшивок между его макромолекулами. Напротив, на отдельных участках электронной микрофотографии полимера, полученного по способу Б, хорошо видны надмолекулярные образования ламеллярного типа. Таким образом, структура ПДХФ в агрегированном состоянии на глубоких стадиях полимеризации зависит от способа синтеза.

В целом следует отметить, что несмотря на достигнутые определенные успехи в синтезе ПДХФ, пригодного для дальнейших реакций полимераналогичного замещения, многие важные вопросы еще требуют своего решения. Несомненно, перспективным и важным представляется поиск эффективных катализаторов термической полимеризации ГХЦТФ, которые позволили бы снизить температуру и продолжительность полимеризации и повысить выход растворимого ПДХФ.

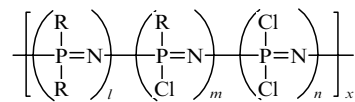
2. Синтез полиорганосфосфазенов на основе полидихлорфосфазена

Наиболее общим и доступным способом получения полиорганосфосфазенов является полимераналогичное замещение хлора в ПДХФ. Следует отметить, что закономерности этих реакций изучены еще очень мало и большинство литературных данных по синтезу полиорганосфосфазенов сводится в основном к описанию методик получения тех или иных конкретных полимеров.

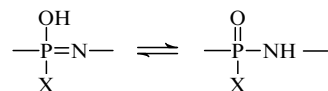
Важной характеристикой полиорганосфосфазенов является их возможная разноразветвленность.^{2, 3, 12, 14} Известно, что свойства этих полимеров зависят от присутствия незначительных количеств аномальных звеньев в их составе.

В процессе синтеза полиорганосфосфазенов из ПДХФ разноразветвленность может возникать по нескольким причинам и иметь различную химическую природу. В первую очередь — это разветвления, присутствовавшие в исходном полимере. Данных о влиянии таких разветвлений на свойства полиор-

ганосфосфазенов накоплено еще очень мало, что, по-видимому, связано с отсутствием достаточно строгих их характеристик. Однако этот тип разноразветвленности можно практически исключить, применяя для проведения полимераналогичных реакций линейный ПДХФ. Другой тип разноразветвленности возникает из-за неполноты замещения атомов хлора в ПДХФ. В результате образуются неоднородные по структуре полимеры, содержащие наряду с полностью замещенными звеньями частично замещенные и исходные звенья.



Наличие даже небольших количеств аномальных звеньев (< 1 мол. %) с незамещенными Р—Сl-группами значительно снижает термическую, гидролитическую и термогидролитическую устойчивость полифторалкокси- и полиарилоксифосфазенов, а также способствует их распаду при фотолизе.^{3, 12} Из-за протекания побочных реакций гидролиза могут возникать также аномальные, частично гидролизированные звенья, содержащиеся в полимерной цепи в виде двух таутомерных форм.



Эти звенья еще менее устойчивы и способствуют деструкции полимерных цепей.

Многообразие аномальных звеньев, возникающих при синтезе полиорганосфосфазенов, существенно затрудняет получение стабильных, хорошо воспроизводимых результатов. Поэтому полиорганосфосфазены с ценными свойствами могут быть получены только при очень глубоком проведении реакции полимераналогичного замещения в условиях, обеспечивающих практически полное отсутствие побочных реакций гидролиза.

Наиболее подробно исследовалось полимераналогичное замещение хлора в ПДХФ на фторалкоксигруппы (см. ранее опубликованные обзоры^{2, 3}). В качестве нуклеофильных агентов в этих реакциях использовались алкоголяты натрия,^{3, 42, 44, 46, 47, 66–76} калия^{75, 77, 78} и лития^{36, 74, 75, 77, 79–81}, а также фторспирты (процесс замещения проводили в присутствии триэтиламина).^{3, 48, 82}

Поскольку ряд закономерностей образования полифторалкоксифосфазенов был уже рассмотрен в ранее опубликованном нами обзоре,³ здесь мы на них останавливаться не будем. Отметим лишь, что на примере изучения полимераналогичного замещения хлора в ПДХФ под действием трифторэтилата натрия^{66, 76, 83–85} было показано, что большое влияние на глубину замещения хлора и протекание крайне нежелательных побочных реакций гидролиза оказывают условия проведения процесса. Эффективность этих реакций во многом определяется природой реакционной среды, температурой и продолжительностью процесса замещения, 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, выпадении полифторалкоксифосфазена в процессе замещения в осадок, например, из смеси толуол–тетрагидрофуран, при глубокой осушке всех используемых веществ и реакционной аппаратуры.^{5, 83} Успешное решение последней задачи оказалось возможным, в частности, при применении в качестве высушивающих агентов молекулярных сит.^{83, 86} Это обеспечило стабильность молекулярно-массовых характеристик получаемого полимера в условиях последующего термогидролиза в кипящем водном ацетоне, что свидетельствовало о практически полном отсутствии реакций гидролиза в процессе получения полифторалкокси-

фосфазенов при использовании молекулярных сит в качестве обезвоживающих агентов. Так, в частности, удалось получить поли[бис(трифторэтоксифосфазен)] (ПБТФЭФ) с содержанием остаточного хлора 0.04 мас.%, с молекулярной массой 10^7 . После 10-часового кипячения в 10%-ном водном ацетоне молекулярно-массовые характеристики полимера не изменились.⁸⁶

Гидролитические процессы при синтезе полифторалкоксифосфазенов играют очень большую роль с точки зрения возможности получения высокомолекулярных полимеров. Отмечается (табл. 3), что если конверсия Р–Cl-групп в побочных реакциях гидролиза ниже $1 \cdot 10^{-4}$ %, то молекулярная масса ПБТФПФ практически не чувствительна к гидролитической деструкции. Возрастание конверсии до $\sim 1 \cdot 10^{-3}$ % может привести к снижению молекулярной массы в 2 раза, а при конверсии $\sim 1 \cdot 10^{-2}$ % — даже в 10 раз.¹⁴

Таблица 3. Влияние конверсии Р–Cl-групп в побочных реакциях гидролиза на молекулярную массу поли[бис(тетрафторпропокси)фосфазена] (ПБТФПФ) по данным¹⁴.

Число макро-молекул, %	Число Р–Cl-групп в одной макро-молекуле	Конверсия Р–Cl-групп, %	$\bar{M}_n \cdot 10^{-6}$	Характеристическая вязкость $[\eta]^a$ ПБТФПФ в ТГФ, дл·г ⁻¹
0	0	0	13.2	6.94
1	1	$1.16 \cdot 10^{-5}$	13.1	6.89
10	1	$1.16 \cdot 10^{-4}$	12.0	6.40
100	1	$1.16 \cdot 10^{-3}$	6.6	3.85
100	10	$1.16 \cdot 10^{-2}$	1.2	0.90

^a $[\eta] = 6.15 \cdot 10^{-6} M^{0.85}$ (см.⁵⁹).

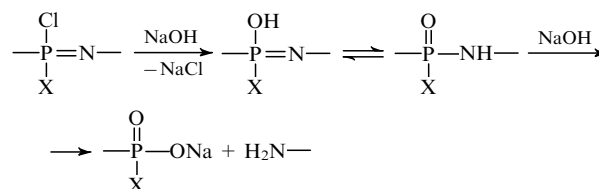
Если синтезу и исследованию свойств полифторалкоксифосфазенов посвящено большое количество работ (см. обзоры^{1,3}), то обычные полиалкоксифосфазены (ПАФ) значительно менее изучены. Вместе с тем большая доступность обычных спиртов по сравнению с фторспиртами делала весьма желательным проведение работ по синтезу таких полиорганосфазенов. Сведения по синтезу и свойствам ПАФ содержатся в ряде публикаций.^{44, 87–100}

Для нахождения путей синтеза высокомолекулярных ПАФ было предпринято систематическое исследование конденсации высокомолекулярного ПДХФ с алкоголями натрия ряда спиртов.⁹⁰ В табл. 4 приведены примеры влия-

ния условий синтеза этих полимеров на конверсию Р–Cl-групп в ПДХФ и характеристическую вязкость ПАФ.^{90,91}

Установлено, что глубина реакции замещения атомов хлора в ПДХФ на алкоксигруппы по сравнению с замещением на фторалкоксигруппы в значительно большей степени зависит от температуры и продолжительности реакции, химической природы нуклеофильного агента, полярности реакционной среды. Так, в условиях, оптимальных для синтеза полифторалкоксифосфазенов,³ а именно, при проведении реакции в смеси толуола с ТГФ при 25°C в течение 3 ч конверсия Р–Cl-групп в Р–ОС₄H₉-группы достигает только $\sim 80\%$. Наиболее целесообразным оказалось проведение данного процесса в смеси толуола и соответствующего спирта. В частности, в смеси толуола и бутанола при 110°C за 3 ч достигается высокая конверсия Р–Cl-групп ($> 99.98\%$), и, что особенно важно, полученные результаты хорошо воспроизводятся.

Следует учитывать, что при синтезе ПАФ проблема побочных реакций гидролиза оказывается значительно более сложной. В отличие от фторсодержащих спиртов, кислотность обычных спиртов ($pK_a \approx 16–18$, вода) равна или ниже кислотности воды. Поэтому при взаимодействии остаточной воды с алкоголями образуется NaOH, который вызывает протекание побочных реакций гидролиза.



X = Cl, OAlk.

Эффективность этих реакций определяется количеством остаточной воды в реакционной системе и соотношением скоростей основной и побочных реакций. В наименьшей степени побочные реакции протекают при соблюдении глубокой осушки всех компонентов и реакционной аппаратуры и проведении процесса замещения в условиях, обеспечивающих высокую скорость основной реакции.⁹⁰

Совокупность выявленных закономерностей позволила успешно осуществить синтез высокомолекулярных ПАФ с малым содержанием дефектных звеньев (Р–Cl, Р–ОН, Р=О)^{90–93} в результате глубокой конверсии Р–Cl-групп в исходном ПДХФ. Условия проведения синтеза ПАФ приведены в табл. 4 и 5.^{90–92}

К важным факторам, оказывающим существенное влияние на скорость и глубину замещения в реакциях алколиза ПДХФ, относится активность групп Р–Cl в полифосфазено-

Таблица 4. Условия синтеза некоторых полиалкоксифосфазенов (ПАФ) и их характеристики.

Нуклеофильный агент	Реакционная среда	T, °C	$[\eta]$ ПДХФ, дл·г ⁻¹ (толуол, 25°C)	Характеристика ПАФ		
				$[\eta]$, дл·г ⁻¹ (ТГФ, 25°C)	содержание Cl, ^a мас.%	содержание Р–Cl-групп, ^b мол.%
C ₃ H ₇ ONa	CH ₃ C ₆ H ₅ –C ₃ H ₇ OH	95	4.10	3.30	< 0.01	< 0.02
C ₄ H ₉ ONa	CH ₃ C ₆ H ₅ –THF	25	3.50	0.36	6.85	17.21
C ₄ H ₉ ONa	CH ₃ C ₆ H ₅	25	5.74	0.53	5.26	11.40
C ₄ H ₉ ONa	CH ₃ C ₆ H ₅ –C ₄ H ₉ OH	110	5.74	4.03	< 0.01	< 0.02
C ₇ H ₁₅ ONa	CH ₃ C ₆ H ₅ –C ₇ H ₁₅ OH	110	4.10	5.62	< 0.01	< 0.03
C ₂ H ₅ OC ₂ H ₄ ONa	CH ₃ C ₆ H ₅	25	5.74	0.98	0.70	1.80
C ₂ H ₅ OC ₂ H ₄ ONa	CH ₃ C ₆ H ₅ –C ₂ H ₅ OC ₂ H ₄ OH	60	4.40	7.90	1.23	3.80
C ₂ H ₅ OC ₂ H ₄ OLi	CH ₃ C ₆ H ₅ –C ₂ H ₅ OC ₂ H ₄ OH	100	4.40	Нерастворим	< 0.01	< 0.03

Примечание. Продолжительность синтеза — 3 ч; количество алкоголя натрия — 3 моля в расчете на Р–Cl-группу, концентрация ПДХФ в толуоле — 0.17 моль·л⁻¹, концентрация алкоголя в спирте — 2.5 моль·л⁻¹. ^a Определено методом кулонометрического титрования.

^b Количество Р–ОН-групп в образцах < 0.1 мол.%.

Таблица 5. Условия синтеза и характеристика полиалкоксифосфазенов $[-P(OR)_2=N-]_n$.

OR	Условия синтеза		$[\eta]$, дл·г ⁻¹ (ТГФ, 25°C)	Содержание, мол. %	
	T, °C	t, ч		P—Cl ^a	P—OH ^b
ОСН ₃	60	6	2.93	0.04	2.0
ОС ₂ H ₅	70	5	6.50	0.06	2.7
ОС ₃ H ₇	80	3	3.30	0.02	0.2
ОС ₃ H ₇ ^c	80	3	1.36	0.02	2.1
ОС ₄ H ₉	110	3	3.70	0.03	0.1
ОС ₄ H ₉ ^c	110	3	2.70	0.03	2.7
ОС ₅ H ₁₁	110	3	4.08	0.03	0.1
ОС ₆ H ₁₃	110	3	5.62	0.03	0.1
ОС ₇ H ₁₅	110	3	4.50	0.04	0.1
ОС ₈ H ₁₇	110	3	6.07	0.04	0.1

Примечание. В качестве реакционной среды использовали СН₃С₆H₅—РОН (0.18 моль RОНa в 72 мл РОН; 0.02 моля ПДХФ в 116 мл толуола); характеристическая вязкость ПДХФ в толуоле при 25°C равна 4.1 дл·г⁻¹. ^a Рассчитано из содержания хлора, определенного кулонометрическим титрованием. ^b Определено методом ЯМР ¹H. ^c Содержание воды в системе > 3·10⁻³ об.%; в остальных случаях < 3·10⁻³ об.%.

вом компоненте, которая в ходе реакции может изменяться под влиянием уже прореагировавших групп.^{14, 101, 102} соседней группы у того же атома фосфора (эффект «ближнего соседа»), а также прореагировавших групп у соседних атомов фосфора (эффект «дальнего соседа»). От эффекта соседних групп зависит строение аномальных незамещенных звеньев цепи. Так, установлено, что в реакциях алкоголиза ПДХФ фторалкоксигруппы обладают ускоряющим эффектом «ближнего соседа».¹⁰² Это приводит к наличию в полифторалкоксифосфазенах наряду с полностью замещенными звеньями исходных звеньев с двумя атомами хлора у фосфора $-PCl_2=N-$ (даже при глубокой конверсии P—Cl-групп, > 99.9%). Результаты квантово-химических расчетов позволили предположить, что ускоряющее влияние соседних фторалкоксигрупп в реакциях полимераналогичного замещения полидихлорфосфазена определяется в основном полярными эффектами.¹⁰² В отличие от фторалкоксигрупп обычные алкоксигруппы характеризуются замедляющим влиянием «ближнего соседа», в результате образующиеся ПАФ содержат частично замещенные звенья типа $-PCl(OAlk)=N-$. Следовательно, при одинаковой конверсии P—Cl-групп в ПДХФ количество аномальных незамещенных звеньев в обычных ПАФ в 2 раза больше, чем в полифторалкоксифосфазенах. Кроме того, для глубокого замещения атомов хлора в ПДХФ алкоголями обычных спиртов требуются более жесткие условия, включающие повышенные температуры.⁹⁰ Из-за высокой активности и равной реакционной способности атомов хлора в исходном ПДХФ эффект «дальнего соседа» в реакциях алкоголиза выражен менее ярко, чем эффект «ближнего соседа».¹⁰² Подобно алкоголизу, от эффекта «соседней группы» зависит и гидролитическая устойчивость аномальных звеньев с незамещенными P—Cl-группами, и, соответственно, стабильность и воспроизводимость свойств полиорганосфазенов.¹⁴

Методом спектроскопии ЯМР ³¹P исследована микроструктура трех образцов ПБТФПФ с разной степенью конверсии P—Cl-групп, полученных при мольных соотношениях P—Cl-групп и 2,2,3,3-тетрафторпропилата натрия, равных 1:0.25, 1:0.50 и 1:0.75.¹⁰¹ Оказалось, что расположение звеньев $-PCl_2=N-$ (А) и $-P(OR)_2=N-$ (В) по цепи схематически можно представить следующим образом:

25%-ная конверсия:

... АААААААА... → ...ВАААВВВВ...ВВВВВВВВ... ,

50%-ная конверсия:

...АААААААА... → ...ВВВВВВВВ... ,

75%-ная конверсия:

...АААААААА... → ...ВВВВВВВВ... .

При 25%-ной конверсии сополимер состоит преимущественно из триад ААА и звена В, а также из небольшой доли диад ВВ и соответственно гексад АААААА. При 50%-ной конверсии в полимере в основном имеет место чередование диад АА и ВВ. В случае 75%-ной конверсии триады ВВВ разделены исходным звеном А.

Наличие исходных звеньев А в полифторалкоксифосфазенах даже при глубокой конверсии P—Cl-групп хорошо согласуется с имеющимися данными по фотолизу поли[бис(трифторэтоксифосфазена)]. Согласно этим данным в продуктах деструкции присутствует трифторэтоксифторалкоксифосфазен, содержащий два геминальных атома хлора.¹⁰³

На протекание процесса полимераналогичного замещения хлора в ПДХФ большое влияние оказывает химическое строение замещающего агента.^{80, 81, 101–109}

На рис. 1 представлены результаты взаимодействия ПДХФ с 2,2,3,3-тетрафторпропилатом лития, фенолятом и *o*-аллилфенолятом лития.¹⁰⁵ Из приведенных данных видно, что уже через 15 мин достигается 96%-ная степень замещения хлора в ПДХФ на тетрафторпропоксигруппы. Процесс замещения хлора на феноксигруппы в аналогичных условиях проходит интенсивно в первые 2 ч до 50%-ного превращения. В течение суток степень замещения увеличивается лишь до 60%, после чего реакция резко замедляется. При использовании же *o*-аллилфенолята лития процесс замедляется уже после 25–30%-ного замещения.^{105, 106} Изучение закономерностей нуклеофильного замещения атомов хлора в ПДХФ на феноксигруппы методом спектроскопии ЯМР ³¹P показало, что первоначально происходит замещение лишь одного атома хлора у каждого атома фосфора, и образующийся полимер после 24 ч реакции имеет преимущественно строение $[-N=PCl(OC_6H_5)-]_n$. Наблюдаемое существенное снижение скорости замещения при использовании фенолятов объясняется, по-видимому, уменьшением активности ато-

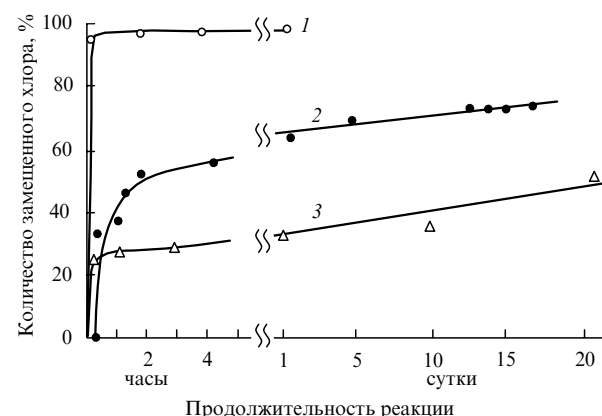


Рис. 1. Зависимость степени замещения атомов хлора в ПДХФ (раствор в ТГФ, концентрация 0.5 моль·л⁻¹) от продолжительности его взаимодействия с трехкратным мольным количеством тетрафторпропилата (1), фенолята (2) и *o*-аллилфенолята (3) лития (растворы в ТГФ, концентрация 2 моль·л⁻¹) при 20°C.

мов хлора, имеющих в ближайшем окружении фенокси-группы, к дальнейшим нуклеофильным атакам как фенолята, так и других нуклеофильных агентов. Так, в отличие от исходного ПДХФ полихлорфеноксифосфазен гидролитически довольно стабилен.¹⁰⁵ При его взаимодействии с тетрафторпропилом лития в приведенных выше условиях (продолжительность реакции 24 ч) образуются полимеры, содержащие значительно большее количество хлора (6.64%), чем политетрафторпропоксифосфазен (содержание хлора < 1.00%). Это свидетельствует о заметно меньшей активности хлора в полихлорфеноксифосфазене по сравнению с полихлортетрафторпропоксифосфазеном.¹⁰⁵

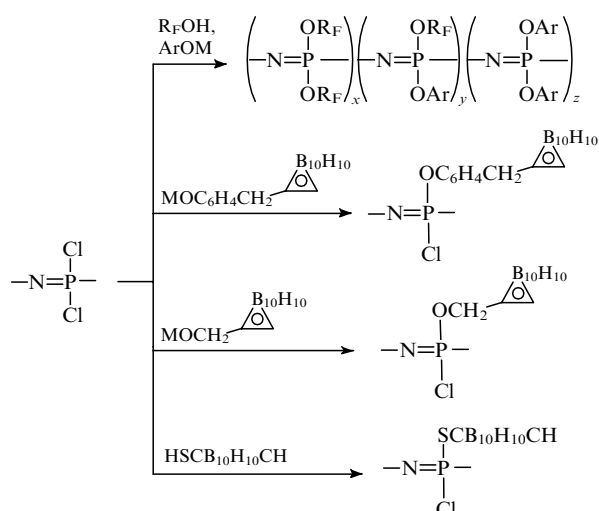
При синтезе полиорганосфазенов путем одновременного добавления к ПДХФ смеси тетрафторпропила и фенолята лития, взятых в молярном соотношении 1 : 1 на ПДХФ, значительная часть фенолята лития остается непрореагировавшей, а строение звена полученного полимера, согласно данным элементного анализа, может быть представлено формулой $\text{NP}(\text{OC}_6\text{H}_5)_{0.5}(\text{OCH}_2\text{CF}_2\text{CF}_2\text{H})_{1.5}\text{Cl}_{0.2}$. Таким образом, в условиях конкурирующего нуклеофильного замещения возможность образования звеньев $-\text{N}=\text{P}(\text{OCH}_2\text{CF}_2\text{CF}_2\text{H})(\text{OC}_6\text{H}_5)-$ и тем более $-\text{N}=\text{P}(\text{OC}_6\text{H}_5)_2-$ резко падает,^{80, 105} в результате чего происходит обогащение полимера звеньями с фрагментами более реакционноспособного нуклеофильного агента, каким в данном случае является тетрафторпропилат. Основываясь на данных спектроскопии ЯМР ^{31}P ,⁸⁰ можно предположить, что в условиях конкурирующего замещения образуется разнотипный полимер статистического строения, содержащий набор атомов фосфора с различным обрамлением.



$\text{OR} = \text{OCH}_2\text{CF}_2\text{CF}_2\text{H}$, $\text{OAr} = \text{OC}_6\text{H}_5$.

В работе⁸⁰ было показано, что конечное строение полиорганосфазенов зависит от очередности введения используемых нуклеофильных реагентов в сферу реакции. Для получения полиорганосфазенов заданного состава смешанного обрамления процесс замещения целесообразно проводить с первоочередным введением в сферу реакции менее реакционноспособного реагента до достижения заданной степени замещения с последующим введением в реакцию более реакционноспособного компонента (первое уравнение на схеме 4).

Схема 4



$\text{R}_\text{F} = \text{CH}_2\text{CF}_2\text{CF}_2\text{H}$, CH_2CF_3 ;
 $\text{Ar} = \text{C}_6\text{H}_5$, $\text{C}_6\text{H}_4\text{Cl}$, $\text{C}_6\text{H}_4\text{CH}_2-\text{CH}=\text{CH}_2$;
 $\text{M} = \text{Na}$, Li .

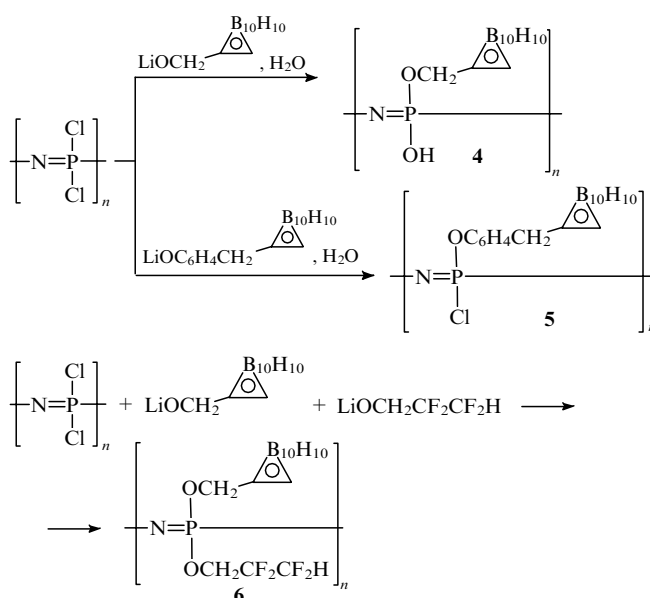
Остановимся на одном моменте синтеза полиорганосфазенов смешанного строения. Недавно было отмечено,¹⁰⁷ что при проведении реакции в присутствии тетра-

бутиламмонийбромида или 15-краун-5-эфира процесс усложняется тем, что фенокси-группы в образующихся фрагментах $-\text{NP}(\text{OCH}_2\text{CF}_3)(\text{OC}_6\text{H}_5)-$ могут замещаться на трифторэтоксигруппы, причем избыток трифторэтилата натрия приводит к замещению фенокси-групп в звеньях $-\text{NP}(\text{OCH}_2\text{CF}_3)(\text{OC}_6\text{H}_5)-$, но не в звеньях $-\text{NP}(\text{OC}_6\text{H}_5)_2-$. Реакция обмена значительно замедляется после того как заместится определенное число фенокси-групп. В этой же работе отмечается, что тетра-*n*-бутиламмонийбромид может быть успешно использован в качестве ускорителя синтеза полиорганосфазенов с объемными боковыми группами или при замещении хлора в ПДХФ слабыми нуклеофилами.

Для получения карборанзамещенных полиорганосфазенов в качестве нуклеофильных реагентов были использованы литиевые производные фенол-*o*-карборана и *m*-карборана, мономеркапто-*m*-карборана, *o*-карборанилметилат лития, *o*-карборанилметилфенолят лития, а также бис(гидроксиметил)-*o*-карборан и его литиевое производное.^{108–112} При использовании литиевых производных фенол-*o*-карборана и *m*-карборана получались продукты, строение которых установить не удалось вследствие их большой неустойчивости.¹⁰⁸ При использовании мономеркапто-*m*-карборана, *o*-карборанилметилата лития и *o*-карборанилметилфенолята лития (см. схему 4) удалось получить карборансодержащие полифосфазены с выходом 60–70%.¹⁰⁸ Максимальная степень замещения хлора составляла всего 50%, что, очевидно, обусловлено пространственным влиянием карборановых заместителей.

В полихлорфосфазенах с меркапто-*m*-карборанильными и *o*-карборанилметоксильными группами в боковых цепях оставшиеся незамещенными атомы хлора гидролитически нестабильны.¹⁰⁸ В процессе выделения этих полимеров содержащиеся в них атомы хлора частично или полностью гидролизуются (схема 5, полимер 4). В аналогичных условиях атомы хлора в полимере 5 гидролитически устойчивы.

Схема 5



При последовательном добавлении к ПДХФ *o*-карборанилметилата лития и тетрафторпропила лития образуется полимер, содержащий при одном атоме фосфора и карборанилметокси-, и тетрафторпропокси-группы (полимер 6). Реакцию бис(гидроксиметил)-*o*-карборана с ПДХФ проводили либо в среде ТГФ в присутствии триэтиламина при 20–50°C, либо алколятным методом при 20–22°C.^{109, 110, 112} Полученные данные свидетельствуют о принципиальной возможности замещения двух атомов хлора при одном атоме фосфора в ПДХФ на карборансодер-

3. Синтез полиорганодифосфазенов полимеризацией циклофосфазенов

Синтез полиорганодифосфазенов полимеризацией полностью замещенных органоциклофосфазенов позволяет избежать нежелательных побочных процессов, которые имеют место при их синтезе из ПДХФ из-за гидролитической неустойчивости хлора. Кроме того, этот метод позволяет получать полиорганодифосфазены с регулярным расположением замещающих групп у атомов фосфора по полимерной цепи. Однако, как уже отмечалось в ряде обзорных работ^{1, 3, 10, 11, 32}, попытки осуществить синтез полиорганодифосфазенов этим методом в большинстве случаев не приводили к желаемому результату. Так, попытки заподимеризовать алкил-, арил-, алкилокси- и арилоксизамещенные циклотрифосфазены термически при 150–350°C либо оканчивались неудачей, либо приводили к образованию лишь низкомолекулярных продуктов.^{127–131} Полностью замещенные фторалкоксидциклотрифосфазены с пентафторпропокси-¹³² и трифторэтоксигруппами¹³³ также не удалось заподимеризовать ни термически при 200–300°C, ни под давлением при 250°C.⁶⁴

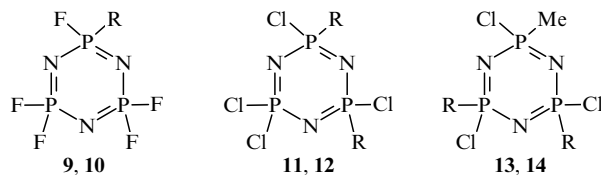
Предпринимались попытки заподимеризовать фторалкоксидциклотрифосфазены^{64, 133, 134} в присутствии разнообразных катализаторов. Однако лишь при использовании эквимольного количества BCl_3 удалось получить полифосфазен с молекулярной массой 23 000–33 000, но и в этом случае половина фторалкоксигрупп заместилась на хлор.¹³⁴

Тем не менее замещенные хлорциклофосфазены с различной степенью замещения атомов хлора на органо группы все же вступают в реакцию полимеризации и сополимеризации.^{132, 133, 135} Так, полифосфазен с молекулярной массой 110 000 был получен сополимеризацией гексатрифторэтоксидциклотрифосфазена и гексахлорциклотрифосфазена.¹³³ Каучукоподобный полимер получали сополимеризацией смеси триметилтрихлорциклотрифосфазена и тетраметилтетрахлорциклотетрафосфазена.¹³⁵ Исследована термическая полимеризация в массе геминально замещенных циклотрифосфазенов $\text{C}_6\text{H}_5(\text{X})\text{P}_3\text{N}_3\text{Cl}_4$ ($\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}, \text{CH}_3, \text{C}_4\text{H}_9$).¹³⁶ При 250°C соединение с $\text{X} = \text{Cl}$ полимеризуется за 20–56 ч, соединение с $\text{X} = \text{Br}$ — за 4.5–24 ч. Продукты полимеризации мономеров с $\text{X} = \text{CH}_3$ и C_4H_9 содержат широкий набор веществ: от олигомеров до полимеров.

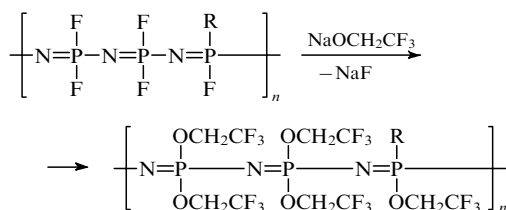
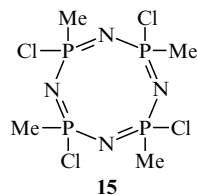
Олкоком и Тернером¹³⁷ рассмотрено поведение при нагревании замещенных циклотрифосфазенов сложного строения. Оказалось, что их термолит при температуре выше 200°C в отсутствие и в присутствии гексахлорциклотрифосфазена в качестве инициатора полимеризации приводит к образованию лишь низкомолекулярных полиорганодифосфазенов.

Ниже приведены различные замещенные циклические фосфазены, продукты их полимеризации и сополимеризации с гексахлорциклотрифосфазеном, а также полиорганодифосфазены, полученные полимераналогичным замещением остаточных атомов галогена в продуктах полимеризации на трифторэтоксигруппы.¹³⁸ Полимеризацию хлорциклофосфазенов осуществляли при 210–250°C, а фторзамещенных циклофосфазенов — при 250–300°C. Молекулярные массы полученных конечных полимеров составляли $(2.8 - 12.0) \cdot 10^5$ (см.¹³⁸).

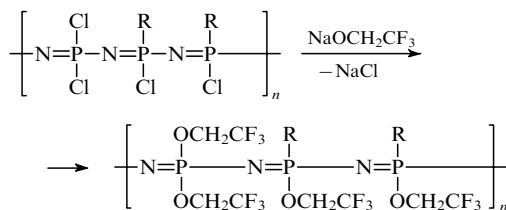
Олкоком и Нгоу¹³⁹ осуществлен синтез ряда новых фосфазеновых полимеров термической полимеризацией 1,1-бис(трихлорфосфазо)тетрахлорциклотрифосфазена с последующим дозамещением атомов хлора в полученном полимере на различные органические боковые группы. Полимеризацию проводили при 150°C при пониженном давлении в течение 2 ч. Термической полимеризацией фенилпента-



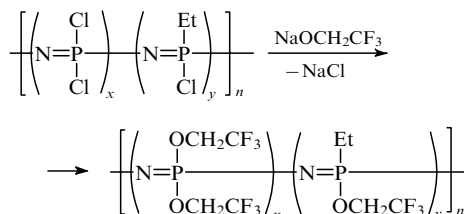
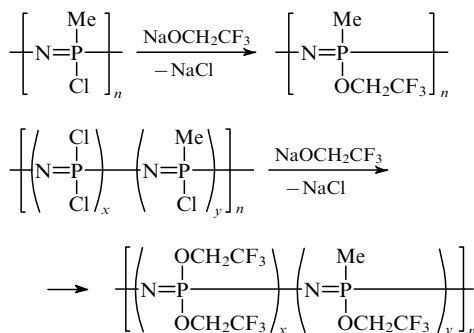
R = Bu^t (9), Ph (10), Me (11, 13), Et (12, 14).



R = Bu^t, Ph.

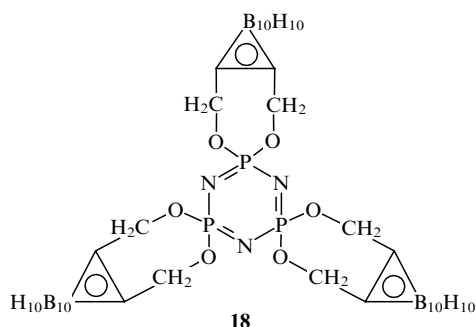
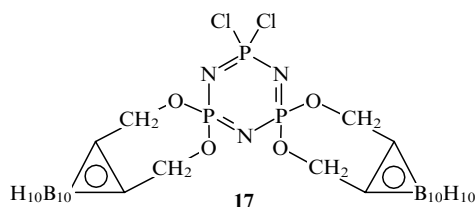
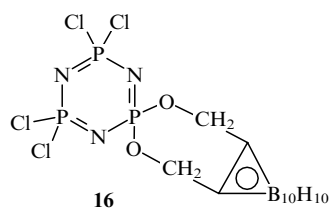


R = Bu^t, Et.

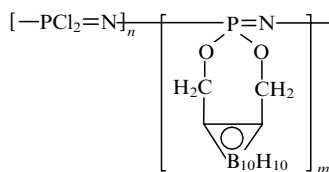


фторциклотрифосфазена при 300°C в течение 48–72 ч синтезирован полифенилпентафторфосфазен: $[-\text{N}=\text{PPhF}-\text{N}=\text{PF}_2-\text{N}=\text{PF}_2-]_n$.¹⁴⁰ На его основе полимераналогичным замещением фтора осуществлен синтез полиорганодифосфазенов с боковыми группами Me_3SiCH_2 , а также полифосфазенов смешанного обрамления, содержащих наряду с Me_3SiCH_2 -группами трифторэтоксигруппы.

Синтезированы моно- (16), ди- (17) и три-*o*-карборанил-замещенные (18) циклотрифосфазены.^{110, 141, 142}



Только при полимеризации монозамещенного соединения **16** (полимеризацию проводили в расплаве при 220°C в течение 2 ч) с выходом 60% удалось получить полностью растворимый в ТГФ полимер с приведенной вязкостью в этом растворителе 0.52 дл·г⁻¹ (см.¹⁴¹). Результаты спектроскопии ЯМР ³¹P позволили предположить, что этот полимер имеет нерегулярное расположение атомов фосфора с карборановыми группировками. Вероятно, макромолекула полимера содержит статистически расположенные по цепи фрагменты:

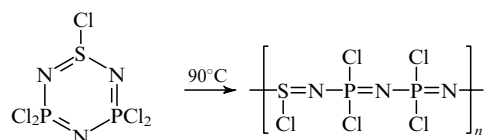


$$n = 1-4, m = 1-2.$$

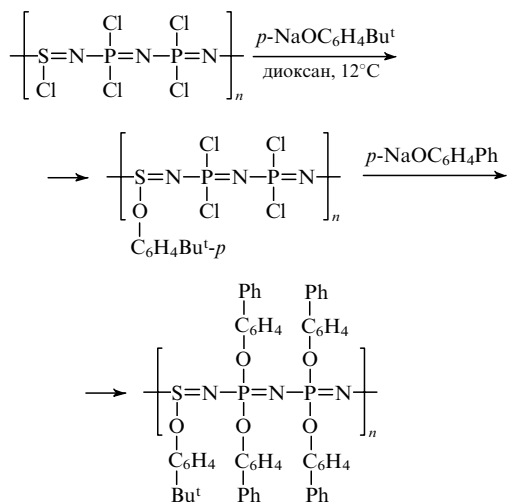
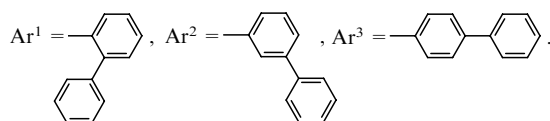
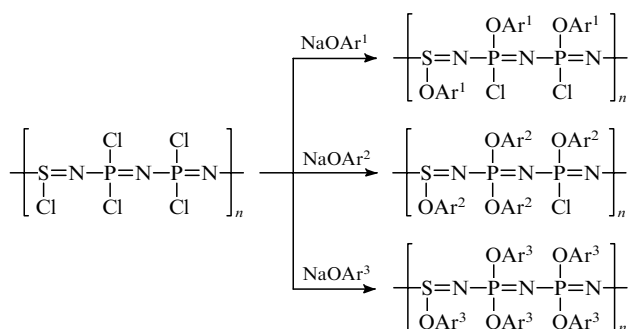
Образование такого полимера протекает в более мягких условиях, чем полимеризация гексахлорциклотрифосфазена и ранее известных карборанциклофосфазенов.¹⁴³ Для повышения гидролитической устойчивости этого карборансодержащего полимера осуществляли дозамещение оставшихся атомов хлора на тетрафторпропокси группы.¹⁴¹

Описано также получение циклических и полимерных фосфазенов с метил- и фенил-*o*-карборановыми группировками.^{144, 145} Термическую полимеризацию (метил-*o*-карборанил)- или (фенил-*o*-карборанил)пентахлорциклофосфазенов осуществляли при 250°C в течение 120 ч. Оставшиеся в полимере атомы хлора, неустойчивые к гидролизу, дозамещали на трифторэтоксигруппы.

Остановимся еще на одном типе полифосфазенов — политиофосфазенах, полимерные цепи которых наряду со звеньями —P=N— содержат серосодержащие фрагменты. Полимеризацией циклического тиофосфазена N₃P₂SCl₅ получен полихлортиофосфазен.¹⁴⁶



Полимеризацию осуществляли в ампулах из стекла пирекс при 90°C и при комнатной температуре. Интересно, что для полимеризации свежеперегнанного образца при 90°C требуется несколько суток, в то время как полимеризация образца, предварительно простоявшего ночь при комнатной температуре, протекает за 4–5 ч. Выход полимера после двукратного переосаждения составил 32%. Полихлортиофосфазен оказался гидролитически нестойким. Осуществлены его полимераналогичные превращения с различными алколятами натрия.



Следует отметить, что какое-то количество хлора в таких полимерах все же остается незамещенным. Молекулярные массы этих полимеров составляют > 10⁵.

Таким образом, приведенные выше данные показывают, что несмотря на многочисленные попытки получить полиорганофосфазены непосредственно из полностью органо-замещенных циклофосфазенов, до сих пор не удалось найти условия для их успешной полимеризации. Более обнадеживающие результаты получаются при полимеризации частично органо-замещенных галогенциклофосфазенов. Однако из-за гидролитической неустойчивости образующихся полимеров требуется последующее замещение

атомов галогена на те или иные органо группы. Безусловно, исследования по полимеризации органо замещенных циклофосфазенов требуют дальнейшего развития. В настоящее же время, несомненно, наиболее перспективным методом синтеза полиорганосфосфазенов является рассмотренный нами выше двухстадийный способ.

III. Свойства полиорганосфосфазенов

1. Химические свойства

В ряде публикаций^{1-3,9} отмечается химическая устойчивость полиорганосфосфазенов, которая, однако, сильно зависит от их строения и дефектности структуры. Так, наличие в полифосфазенах аномальных звеньев существенно ухудшает их гидролитическую устойчивость. Полностью замещенные полиорганосфосфазены с инертными боковыми алкокси- и арилоксигруппами устойчивы к действию атмосферной влаги, слабых кислот и оснований.^{1,4,9} Полидифеноксифосфазен не изменяется в течение 48-часового кипячения в 1 N HNO₃ и 1 N водном растворе КОН.¹⁴⁷

Сведения о действии различных кислот на полифторалкоксифосфазены противоречивы. Сообщалось, что эти полимеры в твердом состоянии при низких температурах устойчивы к действию концентрированной серной⁶⁷ и ледяной уксусной кислот.¹ Вместе с тем имеются данные о том, что сильные неорганические кислоты и ледяная уксусная кислота вызывают ухудшение механических свойств этих полимеров.¹⁴⁸ Отмечалась хорошая устойчивость вулканизированных полифторалкоксифосфазенов к действию кипящей воды^{67,148} неизменность их свойств при контакте на холоду с концентрированными растворами NaOH и КОН в течение многих месяцев.^{1,67,148} Гидролитическая устойчивость полифторалкоксифосфазенов при умеренно высоких температурах зависит от суммарного содержания в полимере всех аномальных звеньев с группами P—Cl, P—OH и P(O)—NH (табл. 6).^{3,66,76}

В табл. 6 приведены некоторые характеристики для поли[бис(трифторэтоксифосфазена)]. Рассмотрены два образца этого полимера: в одном из них (образец А) содержание аномальных звеньев составляет < 0.18 мол.%, а в другом (образец В) — 0.2 < x < 1.0 мол.%. Если для полимера В после 20-часового кипячения в водном ацетоне

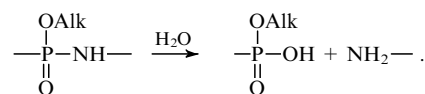
Таблица 6. Некоторые характеристики поли[бис(трифторэтоксифосфазена)], содержащего звенья преобладающего типа —P(OCH₂CF₃)₂=N— и аномальные звенья —P(OCH₂CF₃)Cl=N—, —PCl₂=N—, —P(OCH₂CF₃)(OH)=N—, —P(O)(OCH₂CF₃)—NH—, —P(OH)Cl=N— и —P(O)Cl—NH—.

Характеристики	Образец	
	А	В
Суммарное содержание аномальных звеньев x, мол. %	< 0.18	0.2 < x < 1.0
Молекулярная масса	10 · 10 ⁶	3 · 10 ⁶
[η] в ацетоне, дл · г ⁻¹		
после синтеза	3.70	1.64
через 20 ч	3.63	0.14
через 3 года	3.68	0.65
σ _{ист} ^а , кгс · см ⁻²		
после синтеза	1920	810
через 3 года	2260	80
ε, % ^б		
после синтеза	680	510
через 3 года	760	13

^а σ_{ист} — прочность неориентированной пленки на разрыв;

^б ε — удлинение при разрыве.

характеристическая вязкость сильно снижается (с 1.64 до 0.14 дл · г⁻¹), то для образца А она остается практически неизменной.⁷⁹ Это указывает на то, что при определенном содержании аномальных звеньев в составе полифосфазена он подвергается гидролитической деструкции, протекающей, например, по реакции



Поли[бис(трифторэтоксифосфазен)], содержащий ≥ 0.2 мол. % незамещенного хлора, гидролитически настолько неустойчив, что уже при комнатной температуре теряет растворимость в органических растворителях, по-видимому, за счет образования сшивок между макромолекулами в результате дальнейших химических реакций.^{3,66,76}

Полиорганосфосфазены в соответствующих условиях могут претерпевать различные химические превращения. Описано взаимодействие поли[бис(4-метоксифеноксифосфазена)] и поли[бис(4-бензилоксифеноксифосфазена)] с VBr₃, приводящее к образованию полимера [—N=P(OC₆H₄OH)₂—]_n.¹⁴⁹ Этот полимер содержит в боковых заместителях свободные НО-группы, по которым возможна его дальнейшая химическая модификация.

Исследована возможность протекания обменных реакций поли[бис(трифторэтоксифосфазена)] со сложными эфирами и гидроксилсодержащими соединениями.¹⁵⁰ Оказалось, что в насыщенном растворе полифосфазена и дибутил-адипата в присутствии тетрабутоксититана при 240°C за 20 ч реакция замещения трифторэтоксигрупп на алкоксигруппы протекает на 10%. При взаимодействии полифосфазена с м-крезолом и ундециловым спиртом при температурах до 240°C обменные реакции практически не идут. Реакции замещения трифторэтоксигрупп в полифосфазене на алкоксигруппы проходят успешно только при использовании соответствующих алколюлятов щелочных металлов. Так, обработкой полифосфазена [=NP(OR)₂—]_n алколюлятом R'ONa, где R и R' — радикалы типа F(CF₂)_xCH₂ или H(CH₂)_yCH₂ (x и y составляют от 0 до 9), получены полимеры смешанного обрaмления [=NP(OR)(OR')—]_n.^{107,151–153} Растворы исходных компонентов в сухом ТГФ смешивали при 25°C, затем кипятили в течение 4 ч.^{152,153} При использовании бифункциональных алколюлятов, например гексафторпентандиолат динатрия, может быть осуществлено структурирование полифосфазена.¹⁵¹

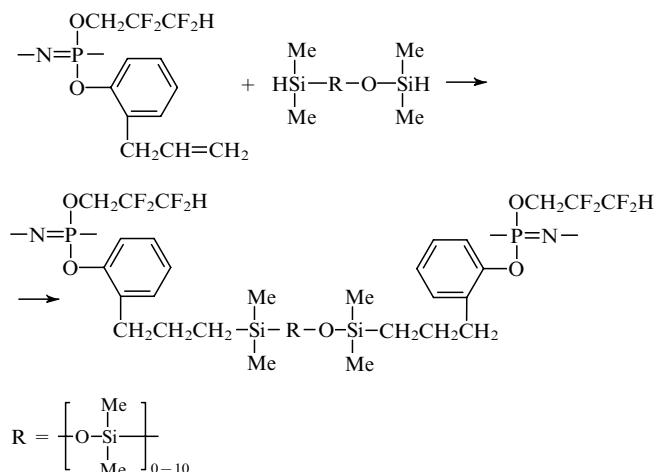
Описаны отверждаемые диизоцианатами и ангидридами дикарбоновых кислот полиорганосфосфазены смешанного обрaмления, содержащие у некоторых боковых заместителей свободные гидроксильные группы.¹⁵⁴

Полиорганосфосфазены, имеющие в своем составе наряду с боковыми алкокси-, фторалкокси- и арилоксигруппами 0.5–35 мол. % органических радикалов с NH-связями, вулканизуются при комнатной температуре сшивающими агентами с эпокси-, ангидридными или NCO-группами.¹⁵⁵ Полифторалкоксифосфазены, содержащие в боковых цепях небольшое количество (0.1–5%) групп ОС₆H₄Alk-о в композициях с различными наполнителями, способны отверждаться пероксидами и серой под действием облучения с высокой энергией, образуя прочные соединения.¹⁵⁶ Получены полиорганосфосфазены, содержащие в качестве обрaмляющих групп остатки аллилового, n- и изобутиловых спиртов,^{157–159} аллилового эфира оксibenзойной кислоты.^{160–162} Такие полифосфазены в соответствующих условиях могут отверждаться, а также вступать в сополимеризацию с непредельными мономерами.¹⁶²

Предпринятые попытки структурирования полифторалкоксифосфазенов методами вулканизации фторкаучуков не увенчались успехом.¹⁶³ Однако введение в их состав

реакционноспособной *o*-аллилфенокси-группы $[-N=P(CH_2CF_2CF_2H)_{2-x}(OC_6H_4CH_2CH=CH_2)_x-]$, где $x = 0.02-1.00$, придадо им способность отверждаться термически в присутствии инициаторов, а также радиационным и химическим путем.¹⁶³ Было обнаружено, что в качестве вулканизирующих агентов этих полифосфазенов могут быть использованы кремнийорганические гидриды различного строения. Отверждение ими осуществляли в присутствии платинохлористоводородной кислоты как в растворе, так и на пленках при 20–65°C в течение 0.25–10 ч.^{163,164} Можно ожидать, что процесс отверждения протекает согласно схеме 6.

Схема 6



Однако структурирование исследуемых полифосфазенов кремнийорганическими моногидридами позволяет предположить и иной путь взаимодействия, а именно, радикальный.¹⁶³

Разработан метод получения гибридных полифосфазеновых сополимеров взаимодействием политетрафторпропоксифосфазенов, содержащих 2 и 5 мол.% *o*-аллилфенокси-групп, или полихлорфеноксифосфазена, содержащего 2 мол.% *o*-аллилфенокси-групп, с полисилоксанами.¹⁶⁵ В качестве последних использовали полисилоксановый каучук с диметил-, метилфенил- и метилвинилсилоксановыми звеньями (содержание метилфенилсилоксановых звеньев — 8.0 мол.%, метилвинилсилоксановых — 0.3 мол.%), а также силоксановый полимер состава $[OSiHnEt]_m$, где $m = 10-15$. В первом случае реакцию осуществляли прогревом пленок, содержащих 2 мол.% пероксида бензоила, при 90°C. Через 5 ч прогрева содержание нерастворимой части составляло ~30–70% в зависимости от использованного полифосфазена. Реакцию полифосфазенов с силоксановым полимером с концевыми Si—H-группами проводили в присутствии платинохлористоводородной кислоты на пленках путем их прогрева при 65°C. В ряде случаев уже через 2 ч содержание нерастворимой части в продуктах реакции составляло ~90%. Такие гибридные полифосфазенсилоксановые системы, судя по термомеханическим испытаниям, превосходят полиорганосфазены по эластичности и теплостойкости.¹⁶⁵ Полиарилоксифосфазены самозатухают на воздухе с образованием очень небольшого количества дыма.^{33,166} Кислородный индекс их воспламеняемости составляет 24–65. Полифторалкоксифосфазены не горят на воздухе. Кислородный индекс их воспламеняемости — 47–65, а в ряде случаев — даже 80.^{3,77,167,168}

Имеются данные о том, что вероятность распада полиалкокси- и полиарилоксифосфазенов при фотолизе^{103,169} зависит от содержания в них незамещенных P—Cl-групп. При отсутствии последних полиорганосфазены обладают высокой светостойкостью.

В публикациях^{1,3,8,9,11,32,34,36,44,47,104,121–123,131,170–180} приведены данные по действию на полиорганосфазены температуры. Олкок¹ отмечает, что процесс термообработки полиорганосфазенов сопровождается деполимеризацией и разложением, при этом объемистость боковых заместителей у фосфора сильно влияет на устойчивость полимера к деполимеризации. Так, полиарилоксифосфазены более устойчивы к нагреванию, чем алкоксизамещенные. Последние полностью разлагаются при 550°C, в то время как арилоксипроизводные уменьшаются в массе на 50% при 600°C (скорость подъема температуры — 10 град·мин^{–1}).⁴⁷ Продуктами разложения полиарилоксифосфазенов являются главным образом циклические и линейные олигомеры.^{104,170} В табл. 7 и 8 приведены термические характеристики некоторых полидиарилоксифосфазенов и полидиариламинофосфазенов.

Из представленных данных следует, что температуры начала разложения ариламинопериодических ниже, чем полиарил-оксифосфазенов. Согласно вискозиметрическим измерениям, разрушение многих полиорганосфазенов начинается в температурном интервале 100–200°C.^{9,69,104,170,177} Так, уменьшение молекулярной массы полидифенокси- и полиди(*m*-хлорфенокси)фосфазенов обнаруживается уже при 130–160°C.^{170,177} На деструктивные процессы полиорганосфазенов, по-видимому, большое влияние могут оказывать концевые группы полимерных цепей, о чем свидетельствует, например, увеличение скорости деструкции полидибутоксифосфазена при 200°C в вакууме^{9,180} с понижением молекулярной массы полимера и повышением концентрации P=O и P—OH-групп.

В ряде работ приводятся данные термогравиметрического анализа о термостойкости полифторалкоксифосфазенов, однако они часто противоречат друг другу.^{3,70,171} Так, в работе⁷⁰ сообщается, что температура

Таблица 7. Термические характеристики некоторых полидиарилоксифосфазенов $[-N=P(OAr)_2-]_n$.^{34,122}

Ar	Температура разложения, °C	
	в аргоне	в кислороде
C ₆ H ₅	380	400
<i>p</i> -MeC ₆ H ₄	310	310
<i>m</i> -MeC ₆ H ₄	350	340
<i>p</i> -ClC ₆ H ₄	400	385
<i>m</i> -ClC ₆ H ₄	380	375
<i>p</i> -EtC ₆ H ₄	285	250
<i>p</i> -MeOC ₆ H ₄	340	233
<i>p</i> -Bu ^t C ₆ H ₄	350	—
3,4-Me ₂ C ₆ H ₃	315	—
3,5-Me ₂ C ₆ H ₃	340	—

Примечание. Термогравиметрический анализ проводили при скорости нагревания 10 град·мин^{–1}.

Таблица 8. Термические характеристики некоторых полидиариламинофосфазенов $[-N=P(NHAr)_2-]_n$.¹²³

Ar	T, °C	Ar	T, °C
<i>p</i> -MeC ₆ H ₄	250	<i>p</i> -MeOC ₆ H ₄	266
<i>m</i> -MeC ₆ H ₄	262	<i>p</i> -ClC ₆ H ₄	265
<i>p</i> -EtC ₆ H ₄	245	<i>m</i> -ClC ₆ H ₄	253
<i>m</i> -EtC ₆ H ₄	243	<i>p</i> -FC ₆ H ₄	260
<i>p</i> -Bu ^t C ₆ H ₄	253	<i>m</i> -FC ₆ H ₄	249

Примечание. Термогравиметрический анализ проводили на воздухе при скорости нагревания 20 град·мин^{–1}.

уменьшения массы поли[бис(трифторэтоксифосфазена)] составляет $\sim 200^\circ\text{C}$, а в работах ^{5, 6, 34, 171} — приводятся температуры $350\text{--}360^\circ\text{C}$. Оценка молекулярно-массовых характеристик этих полимеров проведена в работах ^{69, 172–174}. Оказалось, что молекулярная масса полифторалкоксифосфазенов сравнительно быстро снижается при $150\text{--}200^\circ\text{C}$, что, по-видимому, связано с наличием дефектных звеньев в их макромолекулах. Была сделана попытка конкретизировать природу дефектных групп и активных центров, инициирующих распад полифосфазеновой цепи в поли[бис(трифторэтоксифосфазене)].¹⁷⁶ Показано, что термическая деполимеризация этого полимера соответствует модели деполимеризации с двухступенчатым инициированием, при котором нормальные фосфазеновые звенья сначала трансформируются в дефектные. Такими дефектными звеньями могут быть оксофосфазеновые звенья типа $-\text{P}(\text{O})(\text{CH}_2\text{CF}_3)-\text{NH}-$ и $-\text{P}(\text{O})(\text{CH}_2\text{CF}_3)-\text{NCl}-$. Они вызывают возникновение активных центров деполимеризации, что приводит к полной термической деструкции рассматриваемого полимера уже при температуре выше 200°C . Дефектные оксофосфазеновые звенья могут возникать в процессе синтеза полимера при гидролизе $\text{P}-\text{Cl}$ -связей и последующей таутомерной перегруппировки, а также образовываться при термических превращениях нормальных фосфазеновых групп при температурах порядка 400°C . Высказано предположение,¹⁷⁶ что этот механизм деполимеризации является общим для всех алкокси- и арилоксиполифосфазенов.

С целью выяснения возможности повышения термической устойчивости полиорганосфосфазенов был осуществлен синтез полифосфазенов, содержащих карборановые группы.^{108–111, 141} Было показано, что на воздухе 5%-ное уменьшение массы этих полимеров наблюдается при сравнительно невысоких температурах ($200\text{--}270^\circ\text{C}$). Однако положительный вклад карборановых группировок проявляется в области

высоких температур. Коксовый остаток исследованных полимеров на воздухе при 500°C составляет $50\text{--}80\%$, а в гелии даже при 900°C подчас достигает 100% , в то время как исходный полидихлорфосфазен и некоторые полиорганосфосфазены уже при температурах $500\text{--}570^\circ\text{C}$ полностью разлагаются.¹²¹

На рис. 2 сопоставлены термогравиметрические кривые карборансодержащего полифосфазена (3 и 4) и полимеров, не содержащих карборановых групп (1 и 2). Как видно, при нагревании на воздухе карборансодержащий полимер значительно меньше изменяется в массе, чем полифосфазены $[-\text{N}=\text{P}(\text{OCH}_2\text{CF}_3)(\text{OC}_6\text{H}_4\text{Cl})-]_n$ и $[-\text{N}=\text{P}(\text{OC}_6\text{H}_5)\text{Cl}-]_n$. В гелии же при нагревании вплоть до очень высоких температур масса карборансодержащего полимера вообще не изменяется.

Таким образом, термостойкость полиорганосфосфазенов зависит от ряда факторов: химического строения обрамляющих фосфор групп, наличия в полифосфазеновой цепи дефектных фрагментов, влияния концевых групп макромолекул и молекулярной массы полимера. На термостойкость полиорганосфосфазенов можно воздействовать как регулированием этих факторов, так и введением в материалы на их основе специальных стабилизирующих добавок.^{3, 8, 9, 181–185}

2. Физические свойства

Физические свойства полиорганосфосфазенов тесно связаны с их химическим строением. Получить представление о том, как влияет химическое строение полиорганосфосфазенов на их растворимость, можно из данных табл. 9. Видно, что некоторые полиорганосфосфазены хорошо растворимы в доступных органических растворителях, что открывает возможности для изучения гидродинамических, реологических, молекулярно-массовых характеристик и других свойств этих полимеров, сведения о которых содержатся в ряде публикаций.^{1, 3, 9, 33, 48, 59–63, 87, 91, 121–126, 177, 186–193} Результаты исследования молекулярно-массового распределения полифосфазенов неоднозначны. Во многих работах отмечалось широкое молекулярно-массовое распределение этих полимеров.^{1, 3, 60–62, 121–126, 177} Так, для полифторалкоксифосфазенов в ряде работ приводились коэффициенты полидисперсности порядка $7\text{--}79$.^{3, 60–62} Вместе с тем на примере

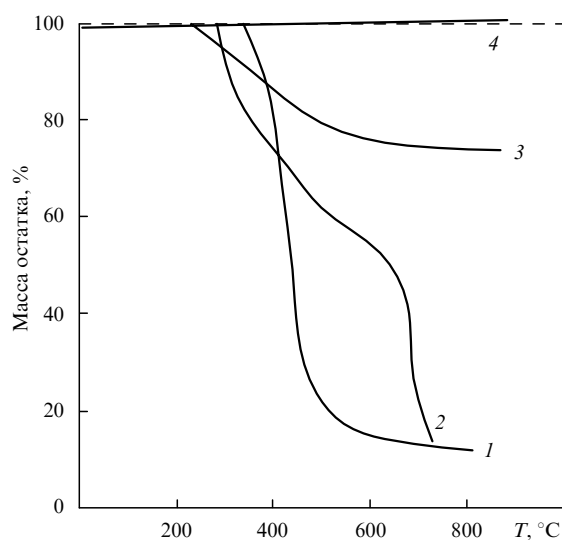


Рис. 2. Термогравиметрические кривые полиорганосфосфазенов смешанного обрамления на воздухе (кривые 1, 2, 3) и в гелии (4); скорость подъема температуры $4.5\text{ град}\cdot\text{мин}^{-1}$.

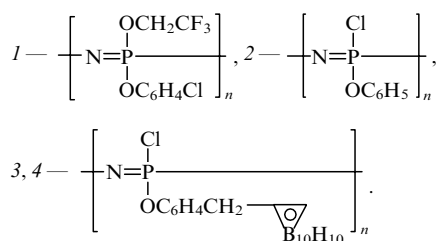


Таблица 9. Растворимость полиорганосфосфазенов $[-\text{N}=\text{PR}_2-]_n$.

R	Растворители	Нерастворители	Ссылки
OEt	Спирты, бензол, простые эфиры, кетоны	Вода, этанол, алифатические углеводороды	1, 32, 44, 92
OBu	Гексан, бензол, хлороформ, ТГФ, циклогексан, этилацетат	Метанол, вода	90–92
OCH_2CF_3	Ацетон, этилацетат, ТГФ, диметиловый эфир, ДМФА, этиленгликоль, метилэтилкетон	Этанол, диэтиловый эфир, ароматические и алифатические углеводороды	1, 3, 4, 42, 44, 48, 143
$\text{OCH}_2\text{C}_2\text{F}_4\text{H}$	ТГФ, ацетон	Алифатические углеводороды	1, 3, 16
$\text{OCH}_2\text{C}_7\text{F}_{15}$	Растворители не найдены		3, 47
OPh	Бензол, толуол, ДМФА, диоксан, хлороформ, хлорбензол, ТГФ	Ацетон, гексан, этанол, вода, ДМСО	1, 32, 44
$\text{NHC}_6\text{H}_{13}$	ТГФ	Метанол	120

Таблица 10. Параметры уравнений $[\eta] = k_{\eta} M^a$ и $S_0 = k_S M^{1-b}$ полифосфазенов $[-N=P(OR)_2-]_n$.

R	k_{η}	a	$k_S \cdot 10^{14}$	$1-b$	Диапазон $x_{S_0} \cdot 10^{-3}$	Ссылки
CH ₂ CF ₃	$1.77 \cdot 10^{-4}$	0.59	35.20	0.47	45.0–122.1	13, 192
CH ₂ (CF ₂) ₂ H	$6.10 \cdot 10^{-6}$	0.85	1.17	0.39	3.6–63.1	13, 192
CH ₂ (CF ₂) ₄ H	$6.74 \cdot 10^{-7}$	1.00	2.95	0.33	7.1–23.7	13, 192
(CH ₂) ₂ CH ₃	$2.03 \cdot 10^{-4}$	0.65	27.00	0.45	4.8–20.9	91
(CH ₂) ₃ CH ₃	$1.17 \cdot 10^{-4}$	0.70	33.30	0.43	2.7–28.7	91
(CH ₂) ₅ CH ₃	$9.36 \cdot 10^{-6}$	0.88	56.00	0.37	4.0–16.1	91

поли[бис(тетрафторпропокси)фосфазена] было показано, что полифторалкоксифосфазены могут получать-ся и с узким молекулярно-массовым распределением ($M_w/M_n = 1.03, 1.39$), если их синтез осуществлять в контролируемых условиях.⁶³ Невысокий коэффициент полидисперсности, равный 1.09, приводится и для поли[бис(октафторпентилокси)фосфазена].¹³ Отмечается, что в случае полиарилоксифосфазенов коэффициент полидисперсности может достигать 30.¹²¹ Согласно данным гелепроникающей хроматографии, для этих полимеров наблюдается бимодальное молекулярно-массовое распределение.^{9, 177, 191} Коэффициент полидисперсности поли[бис(фениламино)фосфазена] составляет 13.4.¹²⁴

Для ряда полифторалкокси- и полиалкоксифосфазенов были определены параметры уравнений Марка–Куна–Хауvinка и зависимости константы седиментации от молекулярной массы в растворе ТГФ (табл. 10).^{13, 91, 192}

Для этих же полимеров были рассчитаны конформационные параметры и показано, что величины статистического сегмента Куна растут с увеличением длины бокового заместителя.^{91, 192} Так, значения сегмента Куна для полифосфазенов с R = (CH₂)₂CH₃, (CH₂)₃CH₃ и (CH₂)₅CH₃ составляют $53 \cdot 10^{-8}$, $72 \cdot 10^{-8}$ и $110 \cdot 10^{-8}$ см соответственно. Для поли[бис(фторалкокси)фосфазенов] с R = CH₂CF₃, CH₂(CF₂)₂H и CH₂(CF₂)₄H они равны $44 \cdot 10^{-8}$, $122 \cdot 10^{-8}$ и $160 \cdot 10^{-8}$ см соответственно. Эти данные позволили сделать вывод о том, что при сравнимой длине бокового заместителя равновесная жесткость макромолекул полиалкоксифосфазена значительно ниже, чем у полифторалкоксифосфазена. Замена в боковом заместителе атома кислорода у полидигексилоксифосфазена на NH-группу приводит к возрастанию сегмента Куна примерно в 3 раза: так, у полидигексиламинофосфазена величина сегмента Куна составляет $350 \cdot 10^{-8}$ см (см.⁹¹).

В ряде работ^{2, 3, 48, 62, 186, 193, 194} при исследовании концентрационной зависимости приведенной вязкости растворов полиалкокси- и полифторалкоксифосфазенов был обнаружен аномальный характер зависимости: возрастание значений приведенной вязкости при разбавлении, как это имеет место в случае разбавленных растворов полиэлектролитов. Исследованы вискозиметрические, кондуктометрические и диэлектрические свойства разбавленных растворов в ТГФ и ацетоне четырех образцов поли[бис(фторэтокси)фосфазена].¹⁹³ Были обнаружены следующие необычные свойства этих полимеров:

- 1) заметное влияние на значение приведенной вязкости скорости сдвига;
- 2) возрастание приведенной вязкости при уменьшении концентрации полимера в растворе;
- 3) уменьшение абсолютных величин и изменение характера концентрационной зависимости приведенной вязкости раствора полимера в присутствии различных количеств соли (KI);
- 4) уменьшение абсолютных значений приведенной вязкости и константы седиментации S_0 растворов при переходе от более полярного растворителя к менее полярному.

Таблица 11. Температуры стеклования и плавления полидиалкоксифосфазенов $[-N=P(OR)_2-]_n$.⁹²

R	Фазовое состояние полимеров при 20°C	$T_{ст}, ^\circ C$	$T_{пл}, ^\circ C$
Me	Аморфное	–77	Не кристаллизуется
Et	»	–97	–
Pr	Мезоморфное	–107	–
Pr	Аморфное	–107	–
Bu	Мезоморфное	–107	–
Bu	Аморфное	–108	–
C ₅ H ₁₁	Мезоморфное	–110	–
C ₆ H ₁₃	Аморфное	–104	–
C ₇ H ₁₅	»	–96	–17
C ₈ H ₁₇	»	–77	4

Примечание. Температуры стеклования и плавления определены методом дифференциальной сканирующей калориметрии (ДСК).

Сочетание подобных гидродинамических свойств весьма характерно для линейных полиэлектролитов.¹⁹⁵

Ответственными за полиэлектролитный характер разбавленных растворов ряда полиорганосфосфазенов, например поли[бис(трифторэтокси)фосфазена], являются присутствующие в макромолекулах полимера аномальные звенья, такие как $-P(OCH_2CF_3)_2 = N-$ и $-P(OH)(OCH_2CF_3) = N-$.^{2, 186, 193, 194}

Возникновение ионизированных групп можно объяснить внутри- или межмолекулярным взаимодействием двух различных звеньев, например, образованием четвертичных атомов азота и соответствующих противоионов хлора.¹⁸⁶ Хотя, судя по данным электронно-микроскопического исследования разбавленных растворов полимера в полярных и умеренно полярных растворителях, таких как ацетон и тетрагидрофуран, образование ионизированных групп в полимере носит преимущественно внутримолекулярный характер.¹⁹⁶

Работы^{197–200} посвящены изучению эффекта Керра в растворах полифторалкоксифосфазенов. Так, изучение динамического и электрического двойного лучепреломления растворов полифосфазенов строения $-P[OCH_2(CF_2)_2H]_2 = N-$, $-P[OCH_2(CF_2)_4H]_2 = N-$ и $-P(OCH_2CF_3)_2 = N-$ показало, что значения удельной постоянной Керра этих полимеров в этилацетате составляют $4.8 \cdot 10^{-8}$, $5.7 \cdot 10^{-8}$ и $7 \cdot 10^{-8}$ см⁵·г^{–1}·(300В)^{–2} соответственно. Согласно этим исследованиям, молекулы полифосфазенов ориентируются в электрическом поле за счет постоянного дипольного момента, коллинеарного с вектором, соединяющим концы молекулярной цепи. Это обуславливает существенный вклад крупномасштабного движения в ориентацию макромолекул полифосфазена в электрическом поле.

Большое влияние на теплостойкость полиорганосфосфазенов оказывает их химическое строение. Ранее уже были приведены данные по температурам стеклования различных полифторалкоксифосфазенов и показано, что для многих из них они имеют весьма низкое значение.³ Например, температура стеклования полифосфазена $\{-N=P[OCH_2(CF_2)_2OCF_3]_2-\}_n$, определенная термомеханическим методом, составляет $-99^\circ C$.⁷⁷

В табл. 11–14 приведены данные о температурах стеклования и плавления ряда полиорганосфосфазенов с различным боковым обрамлением. Сопоставление их позволяет заключить, что самыми низкими температурами стеклования обладают полиалкокси- и полифторалкоксифосфазены. Переход к арилоксизаместителям сопровождается увеличением температур стеклования полифосфазенов, наиболее же высокими температурами стеклования обладают полиди-

Таблица 12. Температуры плавления и стеклования некоторых полидиарилоксифосфазенов $[-N=P(OAr)_2-]_n$.

Ar	$T_{ст}, ^\circ C^a$	$T_{пл}, ^\circ C^b$	$T_{пл}, ^\circ C^c$
C_6H_5	-1 (5.5)	160	390
$p-CH_3C_6H_4$	3 (0.3)	152	340
$m-CH_3C_6H_4$	-25 (-25)	90	348
$p-ClC_6H_4$	5 (4)	167	365
$m-ClC_6H_4$	-37 (-24)	66	370
$m-C_2H_5C_6H_4$	-30 (-18)	43	—
$p-CH_3OC_6H_4$	6 (13)	125	—

^a $T_{ст}$ определены как методом ДСК, так и термомеханическим анализом (цифры в скобках). ^b $T_{пл}$ определены методом ДСК при скорости подъема температуры 20 град·мин⁻¹ (см. ¹²²). ^c $T_{пл}$ определены методом пенетрации.³⁴

ариламинофосфазены (табл. 14). Температуры стеклования полиорганосфосфазенов смешанного обрамления, как видно из табл. 13, можно варьировать, изменяя как химическую природу заместителей у атома фосфора, так и их соотношение.

Теплостойкость полиорганосфосфазенов с реакционноспособными боковыми группами можно изменять и за счет их дальнейшей химической модификации,¹⁶³ что, в частности, иллюстрирует рис. 3.

Во многих публикациях содержатся сведения о физическом, в частности о фазовом, состоянии полиорганосфосфазенов (см., например, работы ^{3, 19, 34, 70, 77, 93, 94, 100, 121, 201–246}). При исследовании физических превращений полиорганосфосфазенов с помощью сканирующей калориметрии, термоаналитического метода, ядерного магнитного резонанса и рентгенографии ^{3, 19, 34, 70, 77, 121, 202–208} у некоторых из них было обнаружено наличие двух температурных переходов, несмотря на то, что они относятся к гибкоцепным полимерам и не содержат в своей структуре мезогенных групп. 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, является истинной температурой плавления ($T_{пл}$). Для ряда полиорганосфосфазенов эти два перехода разделены необычно широким интервалом температур, составляющим подчас 150–250^oC и выше.^{6, 34} Так, например, T_1 и $T_{пл}$ для

Таблица 13. Температуры стеклования полиарилоксифторалкоксифосфазенов $[-N=P(OR')(OR'')-]_n$.

OR'	OR''	Количество групп, % ^a		$T_{ст}, ^\circ C$	Ссылки
		OR'	OR''		
OC_6H_5	OC_6H_5	100	—	-8	1
OC_6H_5	OCH_2CF_3	41	46	-30 ^b	81
OC_6H_5	$OCH_2CF_2CF_2H$	37	53	-50 ^b	81
OC_6H_4Cl-p	OC_6H_4Cl-p	100	—	-12	121
OC_6H_4Cl-p	OCH_2CF_3	78	8	-20 ^b	81
OC_6H_4Cl-p	OCH_2CF_3	52	47	-25 ^b	81
OC_6H_4Cl-p	$OCH_2CF_2CF_2H$	59	33	-40 ^b	81
$OCH_2CF_2CF_2H$	$OCH_2CF_2CF_2H$	—	100	-60 ^b	81
OCH_2CF_3	OCH_2CF_3	—	100	-66	1

^a По данным элементного анализа. ^b По данным термомеханических испытаний при нагрузке на образец 0.8 кгс·см⁻² и скорости нагрева 1 град·мин⁻¹. За $T_{ст}$ принята температура 2%-ной деформации образца.

Таблица 14. Температуры стеклования некоторых полидиариламинофосфазенов $[-N=P(NHAr)_2-]_n$.^{36, 123}

Ar	$T_{ст}, ^\circ C$	Ar	$T_{ст}, ^\circ C$
C_6H_5	105	$p-Bu^nC_6H_4$	53
$p-MeC_6H_4$	97	$p-MeOC_6H_4$	92
$m-MeC_6H_4$	76	$p-ClC_6H_4$	85
$p-EtC_6H_4$	88	$m-ClC_6H_4$	80
$m-EtC_6H_4$	61	$m-FC_6H_4$	80

Примечание. $T_{ст}$ определена на термоанализаторе при скорости подъема температуры 10 град·мин⁻¹.

поли[бис(трифторэтокси)фосфазена] и полихлорфеноксифосфазена составляют ~ 90 и 240–250^oC;^{13, 34} 169 и 356^oC³⁴ соответственно.

В ряде работ исследовано фазовое состояние полидиалкоксифосфазенов.^{92–94, 244} Проанализировано влияние длины боковых алкоксигрупп (от метокси- до октилоксигрупп) в полифосфазенах на их температуры стеклования и кристаллизации, а также на способность к образованию мезофаз (см. табл. 11). На примере полидибутоксифосфазена было показано, что мезофаза образуется только при суммарном содержании в полифосфазене дефектных звеньев < 0.1 мол.%.^{93, 94} Таким образом, на мезоморфные свойства полиорганосфосфазенов исключительно большое влияние оказывает химическая однородность их структуры. Переход полидибутоксифосфазена из мезоморфного в изотропное состояние в области 200^oC характеризуется небольшим тепловым эффектом (1.3 Дж·г⁻¹). На примере полидипентилоксифосфазена было показано, что образование мезофазы зависит не только от содержания в полимере дефектных звеньев, но и от условий приготовления образца: при медленном испарении растворителя (бензол, ТГФ, хлороформ) из раствора полимера образуется мезофаза, а при быстром испарении или осаждении полимера — аморфная фаза.⁹⁴

В широком интервале температур (от -100 до 100^oC) исследованы ИК- и КР-спектры полидиалкоксифосфазенов $[-N=P(OC_mH_{2m+1})_2-]_n$, где $m = 1–9$.^{247, 248} Высказано предположение о спиральном строении основной полимерной цепи. Отмечается, что наблюдаемые при некоторых температурах изменения в спектрах обусловлены конформационными переходами в боковых цепях. При понижении температуры растет количество *транс*-изомеров и уменьшается количество *гаиш*-изомеров.

В работах ^{6, 13, 34, 201, 208, 210–232, 244, 245} рассмотрены различные вопросы фазового состояния полифторалкоксифосфазенов. Изучение фазового состояния в гомологическом ряду полифторалкоксифосфазенов с различной длиной бокового заместителя^{231, 245} показало, что температуры стек-

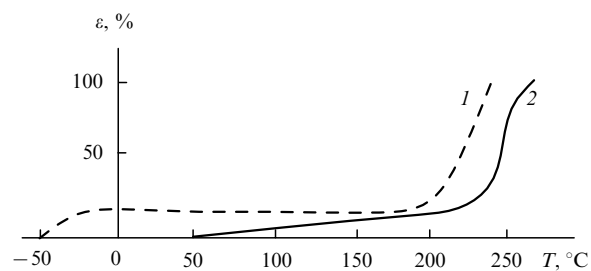


Рис. 3. Термомеханические кривые поли(тетрафторпропокси)(*o*-аллилфеноксифосфазена) $-N=P(OCH_2CF_2CF_2H)_{1.96}(OC_6H_4CH_2CH=CH_2)_{0.04}-$. 1 — до отверждения; 2 — после отверждения тетраметилгидросилоксаном в пленке при 65^oC в течение 4 ч в присутствии платинохлористоводородной кислоты. Нагрузка на образец — 0.8 кгс·см⁻², скорость нагревания — 1 град·мин⁻¹.

лования полимеров повышаются с увеличением длины боковой группы, в то время как температуры перехода в мезоморфное состояние, характеризующее гексагональную упаковку основных цепей макромолекул, практически не изменяются. Увеличение температурного интервала существования полимера с более длинными боковыми заместителями в мезоморфном состоянии происходит за счет повышения температуры перехода полимера в изотропный расплав.

В одном из обзоров¹³ отмечается, что полифторалкоксифосфазены имеют лабильную структуру, зависящую от условий получения полимера и его термической предыстории. Главной причиной формирования мезоморфного состояния является специфическое взаимодействие основной полимерной цепи с боковыми цепями, содержащими большое число электроотрицательных атомов фтора. Значительное внимание уделялось исследованию поли[бис(трифторэтоксифосфазена)]. Отмечается, что своеобразное строение мезофазы этого полимера обуславливает способность полимерного материала в мезоморфном состоянии течь подобно жидкости. Изотропный расплав полифосфазена сохраняет основные черты строения мезофазы, отличаясь свернутой конформацией макромолекул.²¹² В области 453–493 К существенно изменяются реологические свойства и ряд структурных характеристик мезофазного расплава полимера, что сопровождается тепловым эффектом.²¹³ Предполагают, что в этой области температур происходит конформационное превращение макромолекул полимера с образованием структуры промежуточной между одномерной слоевой и двумерной псевдогексагональной. Обнаружена высокая чувствительность мезофазы поли[бис(трифторэтоксифосфазена)] к приложенному давлению: при увеличении давления до 400 МПа происходит повышение температуры перехода T_1 полимера из кристаллического состояния в мезоморфное, резкое расширение области существования мезофазы, а также ее упорядочение.²¹¹

Исследованы температурные переходы и ориентационный порядок в поверхностных слоях пленок поли[бис(трифторэтоксифосфазена)].²³⁰ Температура стеклования этого полимера составляет -70°C , температура перехода мезофазы в новую модификацию равна 120°C , а температура перехода в изотропный расплав и аморфное состояние 225°C . Показано, что сегментная оптическая анизотропия поли[бис(трифторэтоксифосфазена)] в блоке в 2 раза выше, чем в растворе. Это указывает на сильное ориентационное взаимодействие молекул полимера, обуславливающее большую термодинамическую жесткость цепей этого полимера в блоке, чем в растворе. Отмечается, что структура одноосноориентированных волокон поли[бис(трифторэтоксифосфазена)] претерпевает радикальные изменения после отжига выше точки перехода в мезофазу. Меняется тип упаковки — неравновесная α -фаза переходит в термодинамически стабильную γ -орторомбическую форму.²¹⁶ Высказано предположение о спонтанном распрямлении макромолекул этого полимера в мезоморфном состоянии.

С помощью различных физических методов подробно изучены фазовые переходы в полиорганосфосфазенах с частично фторированными алкоксигруппами $\{-\text{N}=\text{P}[\text{OCH}_2(\text{CF}_2)_x\text{CF}_2\text{H}]_2-\}_n$ ($x = 1, 3, 5$) из кристаллической фазы в мезофазу, которая может рассматриваться как конформационно разупорядоченный кристалл.^{217–220, 224} Температуры фазовых переходов данных полимеров линейно уменьшаются с увеличением длины боковых заместителей. Структура поли[бис(пентафторпропокси)фосфазена] исследована в широком диапазоне температур.^{221, 222} Выявлена склонность полимера в состоянии мезофазы к высокой ориентации макромолекулярных цепей в процессе экструзии. Подтвержден кондис-кристаллический тип мезофазы с псевдогексагональной упаковкой.²²² Установлено, что поли[бис(гептафторбутоксифосфазен)] способен существовать в кондис-кристаллическом и

мезоморфном состояниях. Мезофаза данного полимера обладает высоким ориентационным и позиционным порядком в базисной плоскости, но характеризуется конформационным беспорядком.

В ряде работ^{208, 233, 243} рассмотрена физическая структура поли[бис(галогенфеноксифосфазенов)]. Отмечается, что структура их мезофаз относится к псевдогексагональной. Заметное влияние на физическую структуру оказывает термическая предыстория изготовления образца.²⁴³ Мезоморфное состояние реализуется и в полиорганосфосфазенах с такими боковыми заместителями, как 4- n - $\text{C}_5\text{H}_{11}\text{OOC}\text{C}_6\text{H}_4$, 4- n - $\text{C}_4\text{H}_9\text{OOC}\text{C}_6\text{H}_4$ и 4- n - $\text{C}_{10}\text{H}_{21}\text{OOC}\text{C}_6\text{H}_4$.²³⁴

Исследование структуры и фазовых переходов в полидиалкиламинофосфазенах показало, что линейные химически высокооднородные полифосфазены этого типа образуют термически обратимые упорядоченные фазы.¹¹⁹ Дополнительной движущей силой в самоорганизации таких полимеров является их способность к образованию водородных связей между NH-группами.²⁴⁴

В ряде публикаций^{235–240, 246} имеются сведения о газопроницаемости полифторалкоксифосфазенов. В частности, отмечается, что поли[бис(трифторэтоксифосфазен)] обладает высокими параметрами селективности газопереноса и является перспективным материалом для газоразделительных мембран (например, для разделения CO_2 -содержащих смесей).²³⁵ Коэффициент проницаемости этого полифосфазена для пары CO_2/CH_4 составляет ~ 10 . Особый интерес представляет мезофаза поли[бис(трифторэтоксифосфазена)], которая может обеспечить получение мембран, стабильно работающих при повышенных температурах.²³⁵

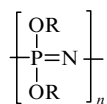
Фазовое состояние полиорганосфосфазенов оказывает большое влияние на свойства композиционных материалов на их основе. Изучены расплавы смесей поли[бис(трифторэтоксифосфазена)] с полиэтиленом^{13, 241, 242} и ABS-пластиком (тройной сополимер акрилонитрила, бутадиена и стирола).²¹⁵ Оказалось, что необычные реологические свойства изотропного и мезофазного полифосфазена дают возможность модифицировать технологические свойства сверхвысокомолекулярных полиэтиленов. Небольшие добавки полифосфазена резко снижают вязкость полиэтилена в процессе экструзии и позволяют получать экструдаты с хорошим качеством поверхности.²⁴¹ Уменьшение вязкости расплава примерно на 40% наблюдалось для смесей ABS-пластиков с 10% поли[бис(трифторэтоксифосфазена)]. Полагают, что увеличение эластичности образцов, полученных на основе этих смесей, при $225–240^\circ\text{C}$ (при температурах переработки) обусловлено ориентационными эффектами, имеющими место в мезофазном полифосфазене.

Многие полиорганосфосфазены обладают хорошими пленкообразующими свойствами (конечно, для этого они должны иметь высокую молекулярную массу и однородную химическую структуру). Отмечается,⁸³ в частности, что высокие значения разрывной прочности пленок из поли[бис(трифторэтоксифосфазена)] ($\sim 2000 \text{ кгс}\cdot\text{см}^{-2}$) реализуются только при молекулярной массе порядка $10\cdot 10^6$. Данные табл. 6 наглядно демонстрируют также влияние разноразности полимера на прочность полифосфазеновых пленок. Показано, что пленки поли[бис(трифторэтоксифосфазена)] высокой молекулярной массы и с высокой химической однородностью макромолекул обладают длительной климатической устойчивостью к условиям холодного (Якутск, Россия)²⁴⁹ и тропического²⁵⁰ климата. Так, сохраняемость этих пленок в условиях холодного климата составляет ~ 18 лет, в то время как у полиэтилена она равна лишь двум годам.

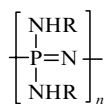
3. Медико-биологические свойства

Высокая реакционная способность полидихлорфосфазена открывает широкие возможности для получения разнообраз-

ных полиорганосфосфазенов со специфическими биологическими свойствами и для разработки на их основе материалов медицинского назначения. Это тромборезистентные,^{14, 251, 252} саморассасывающиеся,²⁵³ биологически инертные,^{35, 36} биологически активные материалы,^{254–260} лекарственные препараты^{35, 254–256} и т. д. В частности, проведено исследование восьми различных полиорганосфосфазенов на биосовместимость в опытах на мышцах крыс *in vivo*.³⁶



19–22



23–26

R = CH₂CF₃ (19), C₆H₄Me-*p* (20),
C₆H₄Buⁱ-*p* (21),
C₆H₄Buⁱ-*p* (22),
R = Ph (23), C₆H₄Me-*p* (24),
C₆H₄(CH₂)₃Me (25),
C₆H₄C₆H₄Cl-*m* (26)

Оказалось, что их воздействие на организм так же невелико, как и у распространенных силиконовых материалов. Такие полиорганосфосфазены могут быть нанесены в виде пленочных покрытий на имплантируемые изделия, а также введены в состав тех или иных композиций.

Особенно интересные результаты были получены при изучении медико-биологических показателей поли[бис(трифторэтоксифосфазена)]^{14, 251, 261–263} с молекулярной массой порядка $16 \cdot 10^6$ и минимальной разноразветвленностью (содержание аномальных звеньев с незамещенными Р–Сl-группами составляло лишь $5.8 \cdot 10^{-4}$ м. д.).²⁵¹ В опытах на собаках *ex vivo* по тромбоцитарному тесту и по динамике пристеночного тромбообразования были исследованы тромборезистентные свойства более 100 образцов полиорганосфосфазена^{14, 262} в виде пленок и бесшовных трубок. Приведенные на рис. 4 результаты свидетельствуют о том, что по тромборезистентности (количеству тромбоцитов, адгезированных на поверхности исследуемых полимеров при контакте с кровью) поли[бис(трифторэтоксифосфазен)] существенно превосходит политетрафторэтилен и полиэтилен медицинского назначения.^{14, 251} Полифосфазен существенно превосходит полиэтилен и по динамике пристеночного тромбообразования.

Прочностные характеристики пленок поли[бис(трифторэтоксифосфазена)] (табл. 15) сохраняются на хорошем уровне и после двухлетнего контакта с сывороткой крови (исследования проводились в условиях *in vitro*).²⁶¹ При токсикологической оценке на изолированном сердце лягушки, половых клетках самцов животных, изолированных эритроцитах было также установлено, что пленки этого полифосфазена не обладают общетоксическим действием, характе-

Таблица 15. Механические свойства неориентированных пленок поли[бис(трифторэтоксифосфазена)] после контакта с сывороткой крови при 40°C.

Продолжительность контакта, мес	$[\eta]$, дл · г ⁻¹ (ацетон)	$\sigma_{р.у.}$, кгс · см ⁻²	$\sigma_{р.и.}$, кгс · см ⁻²	ε , %	E , кгс · см ⁻²
0	4.00	190	1160	530	725
3	2.90	215	1400	580	910
6	2.70	230	1370	505	1000
8	3.02	170	840	395	1120
12	2.73	160	840	415	1600
16	2.60	140	700	390	1550
24	2.68	146	653	347	1200

Примечание. $\sigma_{р.у.}$ и $\sigma_{р.и.}$ — условное и истинное разрывное напряжения прочности, отнесенные соответственно к исходной и разрывной площадям поперечного сечения образца; ε — относительное удлинение при разрыве; E — модуль упругости.

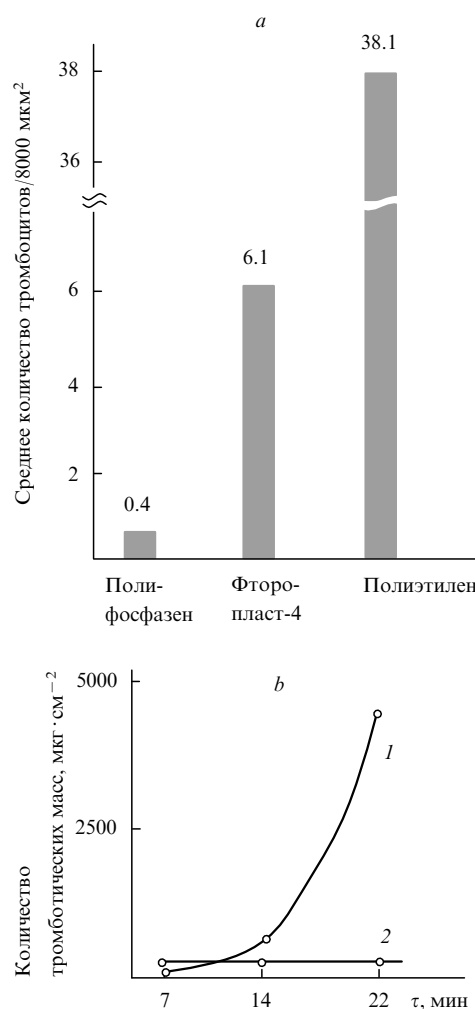


Рис. 4. Тромборезистентные свойства (а) и динамика пристеночного тромбообразования (продолжительность контакта полимера с кровью — 1 мин) (b) 100 образцов поли[бис(трифторэтоксифосфазена)] ($M = 16 \cdot 10^6$, содержание аномальных звеньев 0.06 мол. %), испытанных на 10 беспородных собаках. 1 — полиэтилен, 2 — полифосфазен.

ризуются высокой химической устойчивостью и отсутствием токсического действия на органы.²⁶²

Биологическая апробация полифосфазена²⁶⁴ в виде моноволоконных нитей проводилась *in vivo* в течение 6 месяцев на 12 крысах, 4 кроликах и 2 собаках. Сшивающие нити из полифосфазена использовали во время хирургических операций в различных структурах тканей. Было установлено, что такие сшивающие нити не вызывают воспаления в тканях, быстро покрываются соединительной тканью, не сорбируют тканевую жидкость, антисептичны, не токсичны, в тканях живого организма рассасываются с регулируемой скоростью (от 2 недель до 6 месяцев и более).²⁶⁴ Конечными продуктами деградации полифосфазеновых нитей являются фторсодержащий спирт, фосфат и аммиак. Сделано заключение, что по комплексу медико-биологических свойств полифосфазеновые шовные материалы являются изделиями широкого хирургического назначения. Из полифосфазенового волокна может быть также изготовлено специальное армированное трикотажное волокно для бесшовных трубок в эндопротезах, используемых в реконструктивно-восстановительной хирургии верхних дыхательных путей, и для других целей.

IV. Заключение

В настоящее время основным методом синтеза полиорганосфазенов является полимераналогичное замещение атомов хлора в полидихлорфосфазене на различные органо-группы. Этот метод открывает широкие возможности для направленного дизайна полимерной цепи а, следовательно, и варьирования свойств этих полимеров. Однако он характеризуется плохой воспроизводимостью результатов эксперимента. Тем не менее, зная закономерности образования полидихлорфосфазена и его дальнейших полимераналогичных превращений, можно преодолеть эти трудности и получить высококачественные полиорганосфазеновые материалы с длительной работоспособностью.

Полиорганосфазены характеризуются большим разнообразием специфических свойств и могут представлять практический интерес в различных областях. 1, 3, 8, 9, 12, 14, 24, 31, 33, 35, 36, 265–275 Перспективным является получение на их основе полимерных материалов для эксплуатации при низких температурах (морозостойкие эластомеры, смазки и др.). Вулканизаты полифторалкоксифосфазеновых эластомеров устойчивы к топливу и маслам, гидравлическим жидкостям, обладают высокой кислородо- и озоностойкостью, работоспособны в широкой области температур от –65 до 175°C. По устойчивости к многократным деформациям при низких температурах они превосходят резины на основе фтор- и фторсиликоновых каучуков.²⁶⁶ Они могут применяться для изготовления антивибрационных и уплотняющих прокладок, колец и манжет, топливных шлангов и др. в аэрокосмических, нефтехимических и других отраслях промышленности.^{3, 4, 14, 31, 33, 148, 168, 265, 266, 268} В условиях холодного климата перспективно применение как самих полифторалкоксифосфазенов, так и других материалов, где они использовались в качестве низкотемпературных модификаторов.²⁴⁹

Некоторые полиорганосфазены могут использоваться в качестве огнезащитных изделий.³³ Так, полиарилоксифосфазены сочетают повышенную огнестойкость с пониженным дымовыделением. Представляется возможным применение этих эластомеров в качестве изолирующих материалов для замкнутых пространств типа подводных лодок и самолетов, для изоляции электрических кабелей, для изготовления изоляционных пенопластов.^{265–267}

Имеются данные об использовании полиорганосфазенов в качестве эластичного клея-герметика для инертных материалов,¹⁶⁴ для импрегнирования текстильных изделий с приданием им водо- и грязеотталкивающих свойств.²⁷² В качестве модификаторов полиорганосфазены улучшают в ряде случаев технологические свойства (эластичность, огнестойкость, термостабильность) полиэтилена и ABS-пластика,^{13, 241, 242} поливинилфенилсилоксанового каучука,^{270, 271} полиэфиров, фенольных и эпоксидных полимеров^{10, 24} и др.

Известны примеры использования полиорганосфазенов в таких нетривиальных областях, как полимерные каталитические системы,^{14, 113, 254} твердые электролиты,^{273, 275} электроды химических источников тока.²⁷⁴

Полиорганосфазены, несомненно, перспективны и для медико-биологических целей в качестве саморассасывающихся шовных материалов широкого хирургического назначения, анестезирующих и лекарственных препаратов,^{14, 35, 36, 251–264, 276} тромборезистентных материалов для надежно функционирующих искусственных органов (протезов кровеносных сосудов, клапанов сердца, искусственных желудочков сердца, эндопротезов дыхательных путей и др.).

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (проект № 95–03–09470).

Литература

1. H.R.Allcock. *Phosphorus-Nitrogen Compounds*. Academic Press, New York, London, 1972
2. Д.Р.Тур, С.В.Виноградова. *Высокомолекулярные соединения*, **24А**, 2247 (1982)
3. С.В.Виноградова, Д.Р.Тур, И.И.Миноссянц. *Успехи химии*, **53**, 87 (1984)
4. R.E.Singler, N.S.Schneider, G.L.Hagnauer. *Polym. Eng. Sci.*, **15**, 321 (1975)
5. Н.А.Платэ, В.П.Шибяев. *Гребнеобразные полимеры и жидкие кристаллы*. Химия, Москва, 1980
6. N.S.Schneider, G.R.Desper, J.I.Beres. In *Liquid Crystalline Order in Polymers*. (Ed. A.Blumstein). Academic Press, New York, 1978
7. H.R.Allcock. *Science*, **193**, 1214 (1976)
8. Е.С.Кронгауз. В кн. *Успехи в области синтеза элементоорганических полимеров*. (Под ред. В.В.Коршака). Наука, Москва, 1988. С.97
9. В.В.Киреев, Г.И.Митропольская, З.К.Зинович. *Успехи химии*, **51**, 266 (1982)
10. В.В.Киреев, В.И.Астринов, Е.А.Чернышов. *Успехи химии*, **50**, 2270 (1981)
11. С.В.Виноградова, М.А.Андреева. В кн. *Успехи в области синтеза элементоорганических полимеров*. (Под ред. В.В.Коршака). Наука, Москва, 1980. С.108
12. Д.Р.Тур, С.В.Виноградова. *Полиорганосфазены с открытой цепью*. Изд-во КГУ, Казань, 1984
13. V.G.Kulichikhin, E.M.Antipov, E.K.Borisenkova, D.R.Tur. In *Liquid Crystalline and Mesomorphic Polymers*. (Eds V.P.Shibaev, L.Lam). Springer-Verlag, Berlin, 1994, P.258
14. D.R.Tur, S.V.Vinogradova, V.V.Korshak, V.Janout, P.Cefelin, G.Borisov. *Acta Polym.*, **39**, 424 (1988)
15. H.R.Allcock. *Chem. Eng. News*, **46**, 68 (1968)
16. H.R.Allcock. *Chem. Rev.*, **72**, 315 (1972)
17. H.R.Allcock. *Am. Chem. Soc. Polym. Prepr.*, **13**, 774 (1972)
18. И.А.Грибова, У.Бан-юань. *Успехи химии*, **30**, 3 (1961)
19. R.E.Singler, G.L.Hagnauer. *Army Res. Develop. Newsmag.*, **14**, 20 (1973)
20. H.R.Allcock. *Chem. Br.*, **10**, 118 (1974)
21. D.P.Tate. *Rubber World*, **172**, 41 (1975)
22. H.R.Allcock. *Chem. Technol.*, **5**, 552 (1975)
23. H.R.Allcock. *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.*, **16**, 147 (1977)
24. В.В.Киреев, Г.С.Колесников, И.М.Райгородский. *Успехи химии*, **38**, 1504 (1969)
25. H.R.Allcock, T.Fuller, K.Matsumura, J.L.Schmeltz. *Am. Chem. Soc. Polym. Prepr.*, **19**, 92 (1978)
26. R.E.Singler, G.L.Hagnauer. In *Organometallic Polymer Symposium*. (New Orleans, 1977). Academic Press, New York, 1978. P.257
27. Г.В.Гроздова. *Хим. пром-сть за рубежом*, (7), 68 (1980)
28. H.R.Allcock. *Sci. Progr.*, **66**, 355 (1980)
29. H.R.Allcock. *Chem. Mater.*, **6**, 1476 (1994)
30. R.E.Singler, G.L.Hagnauer. *Am. Chem. Soc. Polym. Prepr.*, **22**, 148 (1981)
31. D.F.Lohr, J.A.Beckman. *Rubber Chem. Technol.*, **55**, 271 (1982)
32. H.R.Allcock. *Heteroatom Ring Systems and Polymers*. Academic Press, New York, 1967
33. Р.Синглер, Г.Хагнауэр. В кн. *Металлоорганические полимеры*. Мир, Москва, 1981. С.265
34. Н.Шнейдер, К.Деспер, Р.Синглер, М.Александр, П.Сегалин. В кн. *Металлоорганические полимеры*. Мир, Москва, 1981. С.277
35. Г.Оллок. В кн. *Металлоорганические полимеры*. Мир, Москва, 1981. С.288
36. К.Уэйд, С.Гоурлей, Р.Райс, А.Хегуэли, Р.Синглер, Дж.Уайт. В кн. *Металлоорганические полимеры*. Мир, Москва, 1981. С.293
37. В.П.Давыдова, М.Г.Воронков. *Полифосфазены*. Изд-во АН СССР, Москва; Ленинград, 1962
38. В.Б.Толстогузов. *Неорганические полимеры*. Наука, Москва, 1967
39. В.А.Пономаренко, С.П.Круковский, А.Ю.Алыбина. В кн. *Фторсодержащие гетероцепные полимеры*. Наука, Москва, 1973. С.289

40. С.М.Живухин, В.Б.Толстогузов, В.В.Киреев. *Высокомолекулярные соединения*, **6**, 1111 (1964)
41. H.Specker. *Angew. Chem.*, **65**, 299 (1953)
42. H.R.Allcock, R.L.Kugel. *J. Am. Chem. Soc.*, **87**, 4216 (1965); *Inorg. Chem.*, **5**, 1716 (1966)
43. А.с. 217638 СССР; *Бюл. изобрет.*, (16), 15 (1968)
44. H.R.Allcock, R.L.Kugel, K.J.Valan. *Inorg. Chem.*, **5**, 1709 (1966)
45. V.V.Korshak, S.V.Vinogradova, D.R.Tur, N.N.Kazarova, L.I.Komarova, L.M.Gilman. *Acta Polym.*, **30**, 245 (1979)
46. H.R.Allcock, J.E.Gardner, K.M.Smeltz. *Macromolecules*, **8**, 36 (1975)
47. G.Allen, C.J.Lewis, S.M.Todd. *Polymer*, **11**, 31 (1970)
48. V.V.Korshak, S.V.Vinogradova, D.R.Tur, N.N.Kazarova. *Acta Polym.*, **31**, 669 (1980)
49. А.с. 761495 СССР; *Бюл. изобрет.*, (33), 126 (1980)
50. V.V.Korshak, S.V.Vinogradova, D.R.Tur, N.N.Kazarova. *Acta Polym.*, **31**, 568 (1980)
51. Н.Н.Казарова. Дис. канд. хим. наук. ИНЭОС АН СССР, Москва, 1981
52. F.Patat, K.Frombling. *Monatsh. Chem.*, **86**, 718 (1955)
53. D.Chakrabarty, B.M.Ghosh. *J. Polym. Sci.*, **62**, 130 (1962)
54. H.R.Allcock, R.J.Best. *Can. J. Chem.*, **42**, 447 (1964)
55. В.В.Коршак, С.В.Виноградова, Д.Р.Тур, Т.А.Ширнина, В.П.Петровский, И.В.Станкевич, Р.Ш.Бакурадзе, В.А.Губанов. *Высокомолекулярные соединения*, **29Б**, 164 (1987)
56. Пат. 2220800 ФРГ; *Chem. Abstr.*, **78**, 98262 (1973)
57. В.В.Киреев, В.В.Коршак, Г.И.Митропольская, В.Сулковский. *Высокомолекулярные соединения*, **21А**, 100 (1979)
58. G.L.Hagnauer. *J. Macromol. Sci.*, **16A**, 385 (1981)
59. Д.Р.Тур, В.В.Коршак, С.В.Виноградова, Г.И.Тимофеева, Ц.А.Гогуадзе, Н.О.Алиханова, А.И.Тарасов, В.И.Дубовицкий. В кн. *Поликонденсационные процессы '85*. Изд-во Болгарской АН, София, 1986. С.152
60. D.W.Carlson, E.O'Rourke, J.K.Valaitis, A.G.Altenu. *J. Polym. Sci., Polym. Chem. Ed.*, **14**, 1379 (1976)
61. P.K.Ho, M.C.Williams. *Am. Chem. Soc. Polym. Prepr.*, **21**, 47 (1980)
62. G.L.Hagnauer, N.S.Schneider. *J. Polym. Sci., Polym. Chem. Ed.*, **10**, 699 (1972)
63. Д.Р.Тур, В.В.Коршак, С.В.Виноградова, С.А.Павлова, Г.И.Тимофеева, Ц.А.Гогуадзе, Н.О.Алиханова. *Докл. АН СССР*, **291**, 364 (1986)
64. A.N.Majumdar, S.G.Young, R.L.Merker, J.H.Magill. *Macromolecules*, **23**, 14 (1990)
65. Е.М.Белавтсева, Л.Г.Радченко, Д.Р.Тур, Т.А.Ширнина, V.V.Korshak, S.V.Vinogradova. *Acta Polym.*, **34**, 569 (1983)
66. S.V.Vinogradova, D.R.Tur, I.I.Minos'yants, O.L.Lependina, N.I.Larina, V.V.Korshak. *Acta Polymer.*, **33**, 598 (1982)
67. Пат. 3838073 США; *РЖХим.*, 12 С 346 (1975)
68. T.M.Connelly, J.K.Gillham. *Am. Chem. Soc. Polym. Prepr.*, **15**, 458 (1974)
69. H.R.Allcock, W.J.Cook. *Macromolecules*, **7**, 284 (1974)
70. T.M.Connelly, J.K.Gillham. *J. Appl. Polym. Sci.*, **20**, 473 (1976)
71. Пат. 4129529 США; *РЖХим.*, 13 С 440 (1979)
72. Пат. 4128710 США; *РЖХим.*, 13 С 439 (1979)
73. Пат. 4267311 США; *РЖХим.*, 1 С 463 (1982)
74. Н.С.Суркова, У.А.Сидорович, Г.И.Иванова, В.В.Королько. *Каучук и резина*, (1), 34 (1981)
75. В.А.Губанов, Г.И.Иванова, А.И.Пономарев, М.П.Гринблат. *Каучук и резина*, (1), 25 (1991)
76. S.V.Vinogradova, D.R.Tur, I.I.Minos'yants, L.I.Komarova, V.V.Korshak. *Acta Polymer.*, **33**, 331 (1982)
77. В.Н.Шаров, Г.А.Иванова, В.В.Королько, В.П.Милешкевич, А.Л.Клебанский, Т.И.Саратовкина, Е.А.Сидорович, Н.С.Суркова, С.К.Курлянд, В.В.Пчелинцев. *Высокомолекулярные соединения*, **23А**, 1389 (1981)
78. Пат. 3896058 США; *РЖХим.*, 8 С 349 (1976)
79. В.Н.Шаров, Г.А.Иванов, В.В.Королько, В.П.Милешкевич, А.Л.Клебанский, В.В.Пчелинцев, Е.А.Сидорович, С.К.Курлянд. *Докл. АН СССР*, **239**, 1113 (1978)
80. Е.Г.Булычева, П.В.Петровский, М.А.Андреева, В.В.Коршак, С.В.Виноградова. *Высокомолекулярные соединения*, **24А**, 135 (1984)
81. М.А.Андреева, Е.Г.Булычева, Е.А.Любавская, Г.Л.Слонимский, В.В.Коршак, С.В.Виноградова. *Высокомолекулярные соединения*, **21А**, 48 (1979)
82. С.В.Виноградова, Д.Р.Тур, В.В.Коршак, Л.М.Гильман, Н.Н.Казарова. *Высокомолекулярные соединения*, **20А**, 1491 (1978)
83. И.И.Миносьянц. Дис. канд. хим. наук. ИНЭОС АН СССР, Москва, 1983
84. Д.Р.Тур, В.В.Коршак, С.В.Виноградова, Д.А.Еспенбетова, Т.А.Ширнина, Г.Борисов, В.Васильева, Г.Райниш, К.Дитрих, Г.Ульрих. В кн. *Тез. докл. IX Междунар. микросимпозиума по поликонденсации*. Будапешт, 1983. С.66
85. Д.Р.Тур, И.И.Миносьянц, В.В.Коршак, С.В.Виноградова, Г.Л.Слонимский, М.Р.Ильина, И.И.Дубовик. В кн. *Тез. докл. IV Всесоюз. конф. по химии фторорганических соединений*. Изд-во ТашГУ, Ташкент, 1982. С.250
86. А.с. 1024482 СССР; *Бюл. изобрет.*, (23), 83 (1983)
87. В.В.Киреев, Т.С.Кленова, В.В.Коршак, Л.В.Дубровина, В.Г.Сартания, Н.В.Тростенюк, О.Г.Фортунатов. *Высокомолекулярные соединения*, **18А**, 228 (1976)
88. В.В.Киреев, Ф.А.Биттирова, Г.И.Митропольская, А.К.Микитаев, В.С.Папков, М.Н.Ильина. *Высокомолекулярные соединения*, **26А**, 140 (1984)
89. Ф.А.Биттирова, В.В.Киреев, А.К.Микитаев. *Высокомолекулярные соединения*, **23Б**, 30 (1981)
90. В.В.Коршак, С.В.Виноградова, Д.Р.Тур, Н.П.Провоторова, Г.И.Тимофеева, Г.Борисов. В кн. *Поликонденсационные процессы '85*. Изд-во Болгарской АН, София, 1986. С.77
91. Д.Р.Тур, Г.И.Тимофеева, Л.В.Дубровина, Н.И.Мухамедова. *Высокомолекулярные соединения*, **37А**, 1732 (1995)
92. D.R.Tur, N.P.Provotorova, S.V.Vinogradova, V.I.Bakhmutov, M.V.Galakhov, V.P.Zhukov, D.Ja.Tsvankin, V.S.Papkov. *Makromol. Chem.*, **192**, 1905 (1991)
93. V.S.Papkov, M.N.I'ina, V.P.Zhukov, D.Ja.Tsvankin, D.R.Tur. *Macromolecules*, **25**, 2033 (1992)
94. Д.Р.Тур, В.С.Папков, И.И.Дубовик, Н.П.Провоторова, Д.Я.Цванкин, С.В.Виноградова, Г.Л.Слонимский. *Высокомолекулярные соединения*, **31Б**, 483 (1989)
95. И.Б.Сокольская, В.В.Киреев, Н.Т.Кротова, В.В.Кочервинский, Ю.В.Зеленев. *Высокомолекулярные соединения*, **25Б**, 215 (1983)
96. В.В.Кочервинский, И.Б.Сокольская, В.В.Киреев, В.В.Коршак, Ю.В.Зеленев. *Высокомолекулярные соединения*, **24А**, 1275 (1982)
97. И.Б.Сокольская, В.В.Киреев, В.М.Чукова, В.В.Кочервинский, Ю.В.Зеленев. *Высокомолекулярные соединения*, **25Б**, 874 (1983)
98. И.Б.Сокольская, Я.С.Фрейдзон, В.В.Кочервинский, В.П.Шибяев. *Высокомолекулярные соединения*, **28А**, 300 (1986)
99. J.Bravo, M.P.Tarazona, E.Saiz. *Macromolecules*, **24**, 4089 (1991)
100. H.R.Allcock, M.S.Connelly, J.T.Sisko, S.Al-Shali. *Macromolecules*, **21**, 323 (1988)
101. Д.Р.Тур, В.В.Коршак, С.В.Виноградова, Н.П.Провоторова, П.В.Петровский. *Изв. АН СССР. Сер. хим.*, 2292 (1987)
102. Д.Т.Тур, И.В.Станкевич, Р.Ш.Бакурадзе, Н.П.Провоторова, С.В.Виноградова. *Высокомолекулярные соединения*, **31Б**, 107 (1989)
103. J.P.O'Brien, W.T.Ferrari, H.R.Allcock. *Macromolecules*, **12**, 108 (1979)
104. H.R.Allcock, G.Y.Moore, W.I.Cook. *Macromolecules*, **7**, 571 (1974)
105. М.А.Андреева, Е.Г.Булычева, В.В.Коршак, С.В.Виноградова. В кн. *Поликонденсационные процессы и полимеры*. Изд-во КБГУ, Нальчик, 1984. С.80
106. М.А.Андреева, Е.Г.Булычева, В.В.Коршак, С.В.Виноградова. В кн. *Тез. докл. VII Всесоюз. конф. по химии фосфорорганических соединений*. Ленинград, 1982. С.121
107. H.R.Allcock, Y.V.Kim. *Macromolecules*, **27**, 3933 (1994)
108. В.В.Коршак, А.И.Соломатина, Н.И.Бекасова, М.А.Андреева, Е.Г.Булычева, С.В.Виноградова, В.Н.Калинин, Л.И.Захаркин. *Высокомолекулярные соединения*, **22А**, 1988 (1980)
109. В.В.Коршак, Н.И.Бекасова, С.В.Виноградова, А.И.Соломатина, Е.Г.Булычева. *Высокомолекулярные соединения*, **29А**, 844 (1987)
110. V.V.Korshak, N.I.Bekasova, S.V.Vinogradova, A.I.Solomatina, M.P.Prigozhina, E.G.Bulychova. *Acta Polym.*, **38**, 622 (1987)
111. А.с. 602513 СССР; *Бюл. изобрет.*, (14), 86 (1978)

112. В.В.Коршак, Н.И.Бекасова, А.И.Соломатина, М.А.Андреева, Е.Г.Булычева, Е.П.Жилина. В кн. *Тез. докл. XXVI Всесоюз. конф. по высокомолекулярным соединениям*. Алма-Ата, 1985. С.87
113. V.Janout, P.Čefelin, D.R.Tur, S.V.Vinogradova. *Polym. Bull.*, **15**, 303 (1986)
114. V.Janout, P.Čefelin, N.P.Provotorova, D.R.Tur, S.V.Vinogradova. *J. Polym. Sci. Polym., Chem. Ed.*, **25**, 3489 (1987)
115. B.Valter, B.Masař, V.Janout, H.Mrudkova, P.Čefelin, D.R.Tur, S.V.Vinogradova. *Makromol. Chem.*, **192**, 1549 (1991)
116. А.с. 658144 СССР; *Бюл. изобрет.*, (15), 87 (1979)
117. V.V.Korshak, S.V.Vinogradova, D.R.Tur, L.M.Gilman. *Acta Polym.*, **31**, 85 (1980)
118. M.Gleria, F.Minto, G.Fontana, R.Bertani, G.Facchin. *Macromolecules*, **28**, 4399 (1995)
119. Д.Р.Тур, Н.И.Мухаметова, М.В.Герасимов, И.И.Дубовик, М.Н.Ильина, Н.Н.Лапина, Л.И.Комарова, Б.В.Локшин, В.С.Папков. В кн. *Тез. докл. III Всероссийского симпозиума по жидкокристаллическим полимерам*. Черногловка, 1995. С.78
120. Д.Р.Тур, Н.И.Мухаметова, М.В.Герасимов, М.Н.Ильина, И.И.Дубовик, В.С.Папков. *Высокомол. соединения*, **37Б**, 1574 (1995)
121. G.Allen, S.C.J.Lewis, S.M.Todd. *Polymer*, **11**, 44 (1970)
122. R.S.Singler, G.L.Hagnauer, N.S.Schneider, B.R.LaLiberte R.E.Sacher, R.W.Matton. *J. Polym. Sci., Polym. Phys. Ed.*, **12**, 433 (1974)
123. J.E.White, R.E.Singler, S.A.Leone. *J. Polym. Sci., Polym. Chem. Ed.*, **13**, 2531 (1975)
124. L.Busilini, M.Osellame, S.Lora, G.Bezzine. *Makromol. Chem.*, **17**, 277 (1977)
125. H.R.Allcock, D.P.Mack. *Chem. Commun.*, 685 (1970)
126. H.R.Allcock, W.J.Cook, D.P.Mack. *Inorg. Chem.*, **11**, 2584 (1972)
127. M.Yokoyama, F.Yamado, S.Kawasaki, K.Suzuki. *J. Chem. Soc. Jpn., Ind. Chem. Sect.*, **66**, 613 (1963)
128. A.J.Bilbo. *Z. Naturforsch.*, **15B**, 330 (1960)
129. M.Yokoyama, A.Furishiro, H.Saito, M.Otsuka. *J. Chem. Soc. Jpn., Ind. Chem. Sect.*, **68**, 185 (1965)
130. H.R.Allcock. *Inorg. Chem.*, **5**, 1320 (1966)
131. H.H.Sisler, S.E.Frazier, R.G.Rice, M.G.Sanchez. *Inorg. Chem.*, **5**, 326 (1966)
132. В.Н.Пронс, М.П.Гринблат, А.Л.Клебанский. *Высокомол. соединения*, **16А**, 1620 (1974)
133. H.R.Allcock, J.L.Schmutz, K.M.Kosydar. *Macromolecules*, **11**, 179 (1978)
134. F.Kolkman. Diss. Dokt. Naturwiss. Ant. Chem. Ruhr-Univ. Bochum, 1980; *РЖХим.*, 10 С 300 (1980)
135. В.Н.Пронс, М.П.Гринблат, А.Л.Клебанский. *Журн. орг. хим.*, **41**, 482 (1971)
136. H.R.Allcock, M.S.Connelly. *Macromolecules*, **18**, 1330 (1985)
137. H.R.Allcock, M.L.Turner. *Macromolecules*, **26**, 3 (1993)
138. H.R.Allcock, G.S.McDonnell, J.L.Desorcie. *Macromolecules*, **23**, 3873 (1990)
139. H.R.Allcock, D.C.Ngo. *Macromolecules*, **25**, 2802 (1992)
140. H.R.Allcock, W.D.Coggio. *Macromolecules*, **26**, 764 (1993)
141. В.В.Коршак, Н.И.Бекасова, М.П.Пригожина, Е.Г.Булычева, С.В.Виноградова. *Высокомол. соединения*, **27Б**, 847 (1985)
142. В.В.Коршак, Н.И.Бекасова, М.П.Пригожина. *Изв. АН СССР. Сер. хим.*, 2128 (1986)
143. L.L.Fewell, R.J.Basi, J.A.Parker. *J. Appl. Polym. Sci.*, **28**, 2659 (1983)
144. H.R.Allcock, A.G.Scopelianos, J.P.O'Brien, M.I.Bernheim. *J. Am. Chem. Soc.*, **103**, 350 (1981)
145. A.G.Scopelianos, J.P.O'Brien, H.R.Allcock. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, (4), 198 (1980)
146. H.R.Allcock, J.A.Dodge, I.Manners. *Macromolecules*, **26**, 11, (1993)
147. J.R.McCallum, J.Tarner. *J. Polym. Sci., Polym. Chem. Ed.*, **6**, 3163 (1968)
148. J.C.Vicic, K.A.Reynard. *J. Appl. Polym. Sci.*, **21**, 3185 (1977)
149. A.Medici, G.Fatin, P.Pedrin, M.Gleria, F.Minto. *Macromolecules*, **25**, 2569 (1992)
150. А.И.Тарасов, Б.М.Абдуллин, В.А.Васнев, Г.Д.Маркова, С.В.Виноградова, Е.Б.Варганова. *Обменные реакции полифторорганосфазенов с гидроксилсодержащими соединениями и сложными полиэфирами*. Москва, 1996; деп. в ВИНТИ №1407-В96
151. Пат. 3732175 США; *РЖХим.*, 4 С 398 (1974)
152. Пат. 3888800 США; *РЖХим.*, 5 С 321 (1976)
153. H.R.Allcock, G.Y.Moore. *Macromolecules*, **5**, 231 (1972)
154. Пат. 3948820 США; *РЖХим.*, 23 С 354 (1976)
155. Пат. 3844983 США; *РЖХим.*, 21 С 565 (1975)
156. Пат. 3970533 США; *РЖХим.*, 8 Т 155 (1977)
157. Пат. 3702833 США; *РЖХим.*, 16 С 398 (1973)
158. Пат. 3888799 США; *РЖХим.*, 5 С 320 (1976)
159. Пат. 1355238 Англия; *РЖХим.*, 8 С 382 (1975)
160. Пат. 49-37820 Япония; *РЖХим.*, 17 С 376 (1975)
161. Пат. 49-37821 Япония; *РЖХим.*, 16 С 313 (1975)
162. Пат. 48-30165 Япония; *РЖХим.*, 15 С 487 (1974)
163. В.В.Коршак, С.В.Виноградова, М.А.Андреева, Е.Г.Булычева, К.А.Андрианов, А.А.Жданов, Е.Ф.Родионова, Н.Г.Василенко. *Высокомол. соединения*, **23А**, 428 (1981)
164. А.с. 566853 СССР; *Бюл. изобрет.*, (28), 74 (1977)
165. В.В.Коршак, С.В.Виноградова, М.А.Андреева, Е.Г.Булычева, М.В.Тельнова. *Синтез и исследование полимеров, содержащих полифосфазеновые и полисилоксановые фрагменты*. Москва, 1986; деп. в ВИНТИ N 3134-3-86
166. E.J.Quinn, R.L.Dieck. *J. Fire Flam.*, **7** (5), 358 (1976)
167. S.V.Peddada, J.H.Magill. *J. Fire Flam.*, **11**, 63 (1980)
168. G.S.Kyker, T.A.Antkowiak. *Rubber Chem. Technol.*, **47** (1), 32 (1974)
169. W.T.Ferrar, J.P.O'Brien, H.R.Allcock. *Polym. Prepr.*, **19**, 557 (1978)
170. J.R.McCallum, J.Tanner. *J. Macromol. Sci.*, **4**, 481 (1970)
171. M.Zeldin, W.H.Jo, E.M.Pearce. *Macromolecules*, **13**, 1163 (1980)
172. N.Hiraoka, W.Lee, L.W.Welsh, R.W.Allen. *Macromolecules*, **12**, 753 (1979)
173. J.K.Valaitis, G.S.Kyker. *Am. Chem. Soc. Polym. Prepr.*, **19**, 860 (1978)
174. J.K.Valaitis, G.S.Kyker. *J. Appl. Polym. Sci.*, **23**, 765 (1979)
175. S.V.Peddada, J.H.Magill. *Macromolecules*, **16**, 1258 (1983)
176. В.С.Папков, М.Н.Ильина, Д.Р.Тур, Г.Л.Слонимский. *Высокомол. соединения*, **31А**, 2294 (1989)
177. G.L.Hagnauer, B.R.LaLiberte. *J. Appl. Polym. Sci.*, **20**, 3073 (1976)
178. H.R.Allcock, C.H.Kolich, W.G.Kossa. *Inorg. Chem.*, **16**, 3362 (1977)
179. V.D.Mochel, T.C.Cheng. *Macromolecules*, **11**, 176 (1978)
180. С.С.Титов. Дис. канд. хим.наук. МХТИ им.Д.И.Менделеева, Москва, 1969
181. G.S.Kyker, J.K.Valaitis. *Am. Chem. Soc. Polym. Prepr.*, **18**, 488 (1977)
182. G.S.Kyker, J.K.Valaitis. *Adv. Chem. Ser.*, **169**, 293 (1978); *Chem. Abstr.*, **90**, 56031 (1979)
183. Пат. 3843596 США; *РЖХим.*, 12 С 372 (1975)
184. Пат. 4017458 США; *РЖХим.*, 1 С 342 (1978)
185. Пат. 4051103 США; *Chem. Abstr.*, **88**, 24106g (1978)
186. V.V.Korshak, S.V.Vinogradova, D.R.Tur, I.I.Minos'yants, L.M.Gilman, T.I.Borisova. *Acta Polym.*, **33**, 114 (1982)
187. I.I.Selvaraj, S.Chaklanobis. *J. Electrochem. Soc.*, **142**, 3434 (1995)
188. R.E.Singler, G.L.Hagnauer, J.J.Beres, N.S.Schneider, C.R.Desper. *Am. Chem. Soc. Polym. Prepr.*, **19**, 859 (1978)
189. Р.К.Но, М.С.Уильямс. *Polym. Eng. Sci.*, **21**, 233 (1981)
190. S.M.Aharoni. *Am. Chem. Soc. Polym. Prepr.*, **22**, 116 (1981)
191. G.Allen, G.Y.Moore. *Polymer*, **13**, 253 (1972)
192. Д.Р.Тур, Г.И.Тимофеева, З.Тузар, С.В.Виноградова. *Высокомол. соединения*, **31Б**, 712 (1989)
193. V.V.Korshak, S.V.Vinogradova, D.R.Tur, I.I.Minos'yants, L.M.Gilman, T.I.Borisova. *Acta Polymer.*, **33**, 109 (1982)
194. Д.Р.Тур, И.И.Миносьянц, Л.М.Гильман, Т.И.Борисова, В.И.Фролов. В кн. *Тез. докл. VIII Международного микросимпозиума по поликонденсации*. Алма-Ата, 1981. С.149
195. Г.Моравец. *Макромолекулы в растворах*. Мир, Москва, 1967. С.398
196. D.R.Tur, E.M.Belavtseva, I.I.Minos'yants, L.G.Radchenko, Yu.F.Shchetnev, V.V.Korshak, S.V.Vinogradova. *Acta Polym.*, **33**, 266 (1982)

197. Е.И.Рюмцев, И.Н.Штенникова, Д.Р.Тур, В.Г.Куличихин. *Журн. техн. физики*, **15**, 72 (1989)
198. Е.И.Рюмцев, И.П.Коломиец, И.Н.Штенникова, Г.Ф.Колбина, Д.Р.Тур, В.Г.Куличихин. *Высокомолекулярные соединения*, **34A**, 134 (1992)
199. E.I.Rumtsev, I.N.Shtennikova, D.R.Tur, G.F.Kolbina, E.V.Korneeva, V.G.Kulichikhin. *Eur. Polym. J.*, **28**, 1031 (1992)
200. Е.И.Рюмцев, И.Н.Штенникова, Д.Р.Тур, Г.Ф.Колбина, Е.Ф.Корнеева, В.Г.Куличихин. *Высокомолекулярные соединения*, **32B**, 648 (1990)
201. Л.К.Голова, Г.Я.Рудинская, С.А.Купцов, О.Е.Бородина, Н.В.Васильева, А.Т.Калашник, Д.Р.Тур, С.П.Папков. *Высокомолекулярные соединения*, **34A**, 135 (1992)
202. N.S.Schneider, C.R.Desper, R.E.Singler. *J. Appl. Polym. Sci.*, **20**, 3087 (1976)
203. N.S.Schneider, C.R.Desper, R.E.Singler. *Am. Chem. Soc. Org. Plast. Chem.*, **37**, 523 (1977)
204. N.S.Schneider, C.R.Desper, R.E.Singler. *Am. Chem. Soc. Polym. Prepr.*, **18**, 856 (1977)
205. M.N.Alexander, C.R.Desper, P.L.Sagalyn, N.S.Schneider. *Macromolecules*, **10**, 721 (1977)
206. C.R.Desper, M.N.Alexander, P.L.Sagalyn, N.S.Schneider. *Am. Chem. Soc. Polym. Prepr.*, **18**, 73 (1977)
207. N.S.Schneider, C.R.Desper, R.E.Singler, M.N.Alexander, P.L.Sagalyn. In *Organometallic Polymer Symposium. (New Orleans, 1977)*. Academic Press, New York, 1978. P.271
208. Ю.К.Годовский, В.С.Папков. В кн. *Жидкокристаллические полимеры*. (Под ред. Н.А.Платэ). Химия, Москва, 1988. С.124
209. A.J.Jaglowksi, R.E.Singler, E.D.T.Atkins. *Macromolecules*, **28**, 1668 (1995)
210. В.С.Папков, В.М.Левитин, И.И.Дубовик, Г.Л.Слонимский, Д.Р.Тур, С.В.Виноградова, В.В.Коршак. *Докл. АН СССР*, **284**, 1423 (1985)
211. В.Е.Древаль, Э.И.Френкин, Д.Р.Тур, В.Г.Куличихин. *Высокомолекулярные соединения*, **37A**, 248 (1995)
212. Е.М.Антипов, В.Г.Куличихин, Е.К.Борисенкова, Д.Р.Тур, Н.А.Платэ. *Высокомолекулярные соединения*, **31A**, 2385 (1989)
213. Е.М.Антипов, В.Г.Куличихин, Е.К.Борисенкова, В.В.Баранчеева, Д.Р.Тур, Н.А.Платэ. *Высокомолекулярные соединения*, **32A**, 116 (1990)
214. E.Antipov, S.Kuptsov, V.Kulichikhin, D.R.Tur, N.Plate. *Makromol. Chem. Makromol. Symp.*, **26**, 69 (1989)
215. V.Kulichikhin, O.Vasil'eva, I.Parsamyan, D.Tur, K.Udipi, R.Kruse. In *The Polymer Processing Society. (Abstract of Reports of the 10th Annual Meeting)*. Akron, 1994. P.360
216. Е.М.Антипов, В.Г.Куличихин, Л.К.Голова, Н.П.Кручинин, Д.Р.Тур, Н.А.Платэ. *Высокомолекулярные соединения*, **32A**, 108 (1990)
217. М.В.Герасимов. Дис. канд. хим. наук, ИНЭОС РАН. Москва, 1994
218. M.V.Gerasimov, A.F.Bulkin, D.R.Tur, V.S.Papkov. In *Abstracts of Reports of the 25th Europhysics Conference on Macromolecular Physics. Vol. 16D*. St.Petersburg, 1992. P.125
219. M.V.Gerasimov, I.I.Dubovik, M.N.II'ina, D.R.Tur, V.S.Papkov. In *Abstracts of Reports of the 28th Europhysics Conference on Macromolecular Physics. Vol. 17H*. Ulm, 1993. P.13.10
220. D.Ya.Tsvankin, M.V.Gerasimov, V.P.Zhukov, I.I.Dubovik, D.R.Tur, V.S.Papkov. *J. Polym. Sci. B, Polym. Phys.*, **30**, 851 (1992)
221. А.Н.Задорин, Е.М.Антипов, В.Г.Куличихин, Н.П.Цуканова, Д.Р.Тур, Н.А.Платэ. *Высокомолекулярные соединения*, **35A**, 142 (1993)
222. А.Н.Задорин, Е.М.Антипов, В.Г.Куличихин, Д.Р.Тур. *Высокомолекулярные соединения*, **35A**, 675 (1993)
223. Е.А.Антипов, А.Н.Задорин, С.А.Купцов, Н.П.Цуканова, Д.Р.Тур, В.Г.Куличихин. *Высокомолекулярные соединения*, **35A**, 1540 (1993)
224. М.В.Герасимов, И.И.Дубовик, М.Н.Ильина, Д.Р.Тур, В.С.Папков. В кн. *Тезисы III Всероссийского симпозиума по жидкокристаллическим полимерам*. Черноголовка, 1995. С.76
225. А.Е.Грищенко, Е.И.Рюмцев, В.К.Гурков, Д.Р.Тур, В.Г.Куличихин. В кн. *Тез. докл. III Всероссийского симпозиума по жидкокристаллическим полимерам*. Черноголовка, 1995. С.77
226. M.Kojima, J.H.Magill. *Makromol. Chem.*, **186**, 649 (1985)
227. M.Kojima, W.Kenge, J.H.Magill. *Polym. Commun.*, **24**, 329 (1983)
228. M.Kojima, W.Kenge, J.H.Magill. *Macromolecules*, **17**, 1421 (1984)
229. S.Matsuzawa, K.Jamaura, T.Tanigami, M.Higuchi. *Coll. Polym. Sci.*, **263**, 888 (1985)
230. А.Е.Грищенко, В.Г.Куличихин, Е.И.Рюмцев, Д.Р.Тур, В.К.Гурков. *Высокомолекулярные соединения*, **38B**, 1593 (1996)
231. А.Н.Задорин, Е.М.Антипов, Д.Р.Тур, В.Г.Куличихин. *Высокомолекулярные соединения*, **36A**, 91 (1994)
232. T.R.Russell, D.P.Anderson, R.S.Stein. *Macromolecules*, **17**, 1795 (1984)
233. C.R.Desper, N.S.Schneider. *Macromolecules*, **9**, 426 (1976)
234. М.В.Дьяченко, Я.С.Фрейдзон, В.П.Шибаетов, Д.Р.Тур. *Высокомолекулярные соединения*, **31B**, 490 (1990)
235. Л.Е.Странныкова, Д.Р.Тур, В.В.Тепляков, Н.А.Платэ. *Высокомолекулярные соединения*, **36A**, 1906 (1994)
236. L.E.Strannikova, D.R.Tur, V.V.Teplyakov, N.A.Plate. In *Abstracts of Reports of the International Congress on Membranes (ICOM'93)*, Heidelberg, 1993. P.2.18
237. T.Hirose, Y.Kamiya. *J. Appl. Polym. Sci.*, **38**, 809 (1989)
238. M.Kajiwaru. *Sep. Sci. Technol.*, **26**, 841 (1991)
239. E.Drioli, S.-M.Zhang, A.Basile, G.Gollemme, S.N.Gaeta, H.-C.Zhang. *Gas Separ. Purif.*, **5**, 252 (1991)
240. H.R.Allcock, C.J.Nelson, W.D.Coggio, I.Manners, W.J.Koros, D.R.B.Walker, L.A.Pessan. *Macromolecules*, **26**, 1493 (1993)
241. Е.К.Борисенкова, Д.Р.Тур, И.А.Литвинов, Е.М.Антипов, В.Г.Куличихин, Н.А.Платэ. *Высокомолекулярные соединения*, **32A**, 1505 (1990)
242. А.В.Семаков, Г.Я.Кантор, Е.К.Борисенкова, Б.С.Ходырев, Д.Р.Тур, В.Г.Куличихин. *Высокомолекулярные соединения*, **34B**, 29 (1992)
243. S.G.Young, M.Kojima, J.H.Magill, F.T.Lin. *Polymer*, **33**, 3215 (1992)
244. В.С.Папков. В кн. *Тез. докл. III Всероссийского симпозиума по жидкокристаллическим полимерам*. Черноголовка, 1995. С.20
245. А.Н.Задорин, Д.Р.Тур. В кн. *Тез. докл. III Всероссийского симпозиума по жидкокристаллическим полимерам*. Черноголовка, 1995. С.73
246. Л.Э.Странныкова, Д.Р.Тур, В.В.Тепляков, Н.А.Платэ. В кн. *Тез. докл. III Всероссийского симпозиума по жидкокристаллическим полимерам*. Черноголовка, 1995. С.91
247. Б.В.Локшин, Л.И.Комарова, И.А.Гарбузова, Н.Н.Лапина, Д.Р.Тур, В.С.Папков. *Высокомолекулярные соединения*, **39A**, 977 (1997)
248. B.V.Lokshin, L.I.Komarova, I.A.Garbuzova, N.N.Lapina, D.R.Tur. *Mikrochim. Acta*, **14**, 413 (1997)
249. Д.Р.Тур, И.С.Филатов, А.И.Архипенко, С.В.Виноградова, Н.П.Провоторова, Г.Л.Слонимский. *Высокомолекулярные соединения*, **30B**, 922 (1988)
250. Д.Р.Тур, С.В.Виноградова, А.И.Калачев, В.И.Дубовицкий, Г.Л.Слонимский, М.Н.Ильина, И.И.Дубовик, Е.М.Белавцева, Л.Г.Радченко. *Пласт. массы*, (5), 20 (1987)
251. D.R.Tur, V.V.Korshak, S.V.Vinogradova, N.B.Dobrova, S.P.Novikova, M.B.II'ina, E.S.Sidorenko. *Acta Polym.*, **36**, 627 (1985)
252. T.X.Neenan, H.R.Allcock. *Biomaterials*, **3**, 78 (1982)
253. H.R.Allcock, T.S.Fuller, K.Matsumura, P.E.Austin. *Am. Chem. Soc. Polym. Prepr.*, **21**, 111 (1980)
254. H.R.Allcock. *J. Polym. Sci., Polym. Symp.*, **70**, 71 (1983)
255. H.R.Allcock, R.W.Allen, J.P.O'Brien. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 717 (1976)
256. H.R.Allcock, R.W.Allen, J.P.O'Brien. *J. Am. Chem. Soc.*, **99**, 3984 (1977)
257. H.R.Allcock, A.G.Scopelianos. *Macromolecules*, **16**, 715 (1983)
258. H.R.Allcock, P.E.Austin, T.X.Neenan. *Am. Chem. Soc. Polym. Prepr.*, **26**, 200 (1985)
259. H.R.Allcock, T.X.Neenan, N.S.Kossa. *Macromolecules*, **15**, 693 (1982)
260. H.R.Allcock, W.C.Hymer, P.E.Austin. *Macromolecules*, **16**, 1401 (1983)
261. D.R.Tur, V.V.Korshak, S.V.Vinogradova, G.L.Slonimskii, M.N.II'ina, I.I.Dubovik, N.P.Provotorova, N.B.Dubrova, E.V.Smurova. *Acta Polym.*, **37**, 203 (1986)
262. D.R.Tur, V.V.Korshak, S.V.Vinogradova, N.B.Dobrova, S.P.Novikova, M.B.II'ina. In *Abstracts of Reports of the 26th Microsymposium on Macromolecules. Polymers in Medicine and Biology*. Prague, 1984. P6-1

263. Д.Р.Тур, В.В.Коршак, С.В.Виноградова, Н.Б.Доброва, Е.В.Смурова, С.П.Новикова. В кн. *Синтетические материалы медицинского назначения. (Тез. докл. VI симп.). Алма-Ата, 1983. С.126*
264. Д.Р.Тур, В.Г.Куличихин, А.С.Лапченко, В.Т.Пальчун. В кн. *Современные подходы к разработке эффективных перевязочных средств, шовных материалов и полимерных имплантатов. (Тез. докл. II Междунар. конф.). Москва, 1995. С.351*
265. H.Penton. *Euror. Rubber J.*, **168**, 20 (1986)
266. M.G.De Poortere. In *Proceedings of the Rubber Conference. IRC 86. Vol.2. Göteborg, 1986. P.473*
267. D.P.Tate, D.F.Lohr. *Am. Chem. Soc. Polym. Prepr.*, **25**, 283 (1984)
268. S.H.Rose, K.A.Reynard. *Am. Chem. Soc. Polym. Prepr.*, **13**, 778 (1972)
269. A.H.DiEdwardo, F.Zitomer, D.Steutz, R.E.Singler, D.P.Macaione. *Org. Coat. Prepr.*, **36**, 737 (1976)
270. А.с. 821473 СССР; *Бюл. изобрет.*, (15), 137 (1981)
271. Л.Н.Белкина, М.А.Андреева, М.М.Тимошин, М.И.Грицев, Е.Г.Булычева, М.С.Британ, В.В.Коршак, С.В.Виноградова. *Обмен опытом в радиопром.*, (2), 23 (1982)
272. Пат. 6512493 Нидерланды; *Chem. Abstr.*, **65**, 3997b (1966)
273. H.R.Allcock, P.E.Austin, T.X.Neenan, J.T.Sisko, P.M.Blonsky, D.F.Shriver. *Macromolecules*, **19**, 1508 (1986)
274. H.R.Allcock. *Am. Chem. Soc. Polym. Prepr.*, **18**, 857 (1977)
275. P.Zurer. *Chem. Eng. News*, **62** (45), 23 (1984)
276. И.И.Ланцов, А.С.Лапченко, Д.Р.Тур. *Вестник оториноларингологии*, (6), 43 (1996)

POLYORGANOPHOSPHAZENES WITH THE OPEN CHAIN. SPECIFIC FEATURES OF SYNTHESIS AND PROPERTIES

S.V.Vinogradova, D.R.Tur, V.A.Vasnev

*A.N.Nesmeyanov Institute of Organoelement Compounds Russian Academy of Sciences
28, Ul. Vavilova, 117813 Moscow, Russian Federation, Fax + 7(095)135-5085*

The tendencies in the development of the field of poly(organophosphazenes) with the open chain were considered. From new point of view the mechanism of hexachlorocyclotriphosphazene polymerisation and the basic principles of the formation of macromolecules of poly(organophosphazenes) by polymeranalogous reactions of poly(dichlorophosphazene) with various nucleophilic reagents were analysed. The widest possibilities of this synthetic method for the purposeful design of poly(organophosphazenes) of various structures were shown. The possibilities of the synthesis of poly(organophosphazenes) by polymerisation of cyclophosphazenes were also discussed. The problem of possible different-unit structure of poly(organophosphazenes) and its influence on the synthesis and properties of these polymers were considered. The properties of poly(organophosphazenes) were considered in detail and it was shown that these polymers possess specific unusual valuable properties that the regarded as providing opportunities for their successful practical application.

Bibliography — 276 references.

Received 10th February 1997