

Следует отметить, что во всех опытах не было получено гомополимера  $M_2$ . Выход блок-сополимера в случае АН значительно ниже, чем в опытах с МХА, что обусловлено нерастворимостью ПАН в этой системе.

Рассмотренные закономерности полимеризации в системах акриловый мономер —  $H_3PO_4$  позволяют делать вывод, что указанные системы дают возможность осуществления блок-сополимеризации по механизму «живых» цепей.

*А. В. Оленин, М. Б. Лачинов, В. П. Зубов, В. А. Кабанов*

Поступило в редакцию  
9 X 1975

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Е. С. Гарина, Е. Г. Лагуткина, В. П. Зубов, В. А. Кабанов, Высокомолек. со-  
ед., Б14, 563, 1972.
2. Е. С. Гарина, Т. М. Кузнецова, В. П. Зубов, В. А. Кабанов, Докл. АН СССР,  
209, 380, 1973.

УДК 541.64:547.241

### ОБ ИЗМЕНЕНИИ РАЗМЕРА ЦИКЛОВ В ПРОЦЕССЕ ТЕРМИЧЕСКОЙ ПОЛИМЕРИЗАЦИИ СМЕСЕЙ $P_3N_3Cl_6$ и $P_4N_4Cl_8$

В связи с синтезом термостойких и негорючих полиперфторалкоксифосфазеновых полимеров значительно возрос интерес к исследованию процессов получения полидихлорфосфазена полимеризацией гексахлорциклотрифосфазотриена (ГХФ) и других циклических хлорфосфазенов [1, 2].

При изучении термической полимеризации смесей ГХФ с октахлорциклотетрафосфазеном (ОХФ) нами обнаружено не известное ранее явление изменения размера цикла хлорфосфазена, протекающее в процессе образования полидихлорфосфазена или предшествующее ему. Анализ с помощью ЯМР- $^{31}P$  и ИК-спектроскопии смесей ГХФ и ОХФ, отделенных от полимера через 10—120 мин. после начала полимеризации, показал увеличение абсолютного количества ОХФ в реакционной смеси. Проведенные на основании ИК-спектров количественные расчеты показали, что при выходе полидихлорфосфазена 8—50% в остающейся неполимерной части содержится ОХФ в 2—4 раза больше, чем в исходной смеси (таблица).

Изменение состава смеси ГХФ и ОХФ в начальной стадии  
полимеризации

T, °C	Время, мин.	Исходная смесь, г		Выход полимера, %	Содержание ОХФ в ре- акционной смеси, г
		ГХФ	ОХФ		
240	60	1,79	0,53	11,6	1,62
250	20	1,79	0,53	8,5	1,77
250	40	1,79	0,53	23,7	1,48
250	60	1,97	0,35	41,3	1,33

Следовательно, в условиях термической полимеризации (в стеклянных ампулах, в блоке) смеси ГХФ и ОХФ значительная часть шестичленных циклов превращается в восьмичленные (возможно также и в другие высшие хлорциклофосфазены). Пока не ясно, происходит ли это превращение

непосредственно или через какие-либо другие промежуточные продукты (циклические или линейные). Дальнейшее исследование такого интересного явления позволит получить дополнительные данные о механизме термической полимеризации хлорциклофосфазенов.

*B. Сулковски, B. B. Киреев, B. B. Коршак*

Поступило в редакцию  
9 I 1976

#### ЛИТЕРАТУРА

1. *B. B. Киреев, Г. С. Колесников, И. М. Райгородский, Успехи химии, 38, 1504, 1969.*
  2. *H. R. Allcock, J. E. Gardner, K. M. Smeltz, Macromolecules, 8, 36, 1975.*
-