

# ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ

Том (A) XXI

## СОЕДИНЕНИЯ

№ 1

1979

УДК 541.64 : 547.241

### ТЕРМИЧЕСКАЯ ПОЛИМЕРИЗАЦИЯ ЦИКЛИЧЕСКИХ ХЛОРЦИКЛОФОСФАЗЕНОВ

*Киреев В. В., Коршак В. В., Митропольская Г. И.,  
Сулковски В.*

Исследована термическая полимеризация гексахлорциклотрифосфазена в присутствии добавок октахлорциклотетрафосфазена и высших хлорциклофосфазенов ( $\text{PNCl}_2$ )<sub>5-7</sub> при 210—270° и установлено, что паряду с образованием полидихлорфосфазена процесс сопровождается изменением относительного содержания в реакционной смеси высших циклических гомологов. С позиций ионизационного механизма полимеризации предложена наиболее вероятная схема реакций, приводящих на начальных стадиях к увеличению содержания высших хлорциклофосфазенов: схема включает специфическое взаимодействие циклов с растущими макрокатионами азофосфония, в результате которого расширение циклов происходит за счет концевого фрагмента  $\sim \text{N}=\overset{\text{P}}{\underset{|}{\text{+}}} \text{--}$  растущего макрокатиона.

В связи с широким использованием полидихлорфосфазена для синтеза на его основе различного типа термостойких и негорючих полифосфазенов в последнее время значительно возрос интерес к исследованию процессов полимеризации хлорциклофосфазенов, особенно гексахлорциклотрифосфазена (ГХФ).

Несмотря на значительное число работ по изучению термической полимеризации ГХФ [1], по-прежнему остается невыясненным механизм этого процесса; наиболее предпочтительным является ионизационный механизм, включающий образование в качестве активной частицы катиона циклического азофосфония и его последующего роста [1—3], хотя не могут быть полностью отвергнуты и радикальные схемы [4].

Из-за отсутствия четких представлений о механизме полимеризации ГХФ и других хлорциклофосфазенов до настоящего времени не решена и проблема синтеза высокомолекулярного линейного полидихлорфосфазена в контролируемых условиях. Процесс полимеризации ГХФ подвержен влиянию многих, часто трудноконтролируемых факторов [5, 6], что обусловливает нестабильность свойств полидихлорфосфазена (ПХФ), особенно его растворимости, молекулярной массы и ММР.

Имеющиеся в литературе сведения по термической полимеризации хлорциклофосфазенов относятся в основном к полимеризации ГХФ; значительно меньше изучена полимеризация октахлорциклотетрафосфазена (ОХФ) [1] и практически совсем не исследована термическая полимеризация высших циклических хлорфосфазенов ( $\text{PNCl}_2$ )<sub>n</sub>, где  $n \geq 5$ .

Изучение влияния этих веществ на полимеризацию ГХФ представляет как теоретический, так и практический интерес. Так, в патентном сообщении [7] указано, что использование добавок ОХФ при термической полимеризации ГХФ позволяет получать преимущественно линейный растворимый полидихлорфосфазен.

Целью настоящей работы явилось исследование блочной термической полимеризации смесей хлорциклофосфазенов, в частности ГХФ с ОХФ, а также ГХФ с высшими хлорциклофосфазенами (ВХЦФ) общей формулы ( $\text{PNCl}_2$ )<sub>n</sub> ( $n \geq 5$ ).

**Исходные вещества.** Хлорциклофосфазены получали разделением образующейся при частичном аммонолизе пятихлористого фосфора смеси циклических гомологов ГХФ и ОХФ выделяли вакуумной вакууме 1–2 тор при 80–120°; они имели т. пл. 113 и 124° соответственно. Оставшиеся ВХЦФ разделяли на додекахлорциклогексафосфазен (гексамер) и смесь декахлорцикlopentaфосфазена (пентамер) и тетрадекахлорциклогептадофосфазена (гептамер) трехстушенчатой экстракцией охлажденным до –50° н-гексаном и последующей кристаллизацией гексамера, который после повторной кристаллизации имел т. пл. 92°. Пента- и гептамеры использовали в виде смеси, состав которой определяли по спектрам ЯМР<sup>31</sup>Р.

Полимеризацию проводили в стеклянных ампулах, промытых хромовой смесью и высушенных при 120°. Ампулы с хлорциклофосфазенами запаивали на воздухе или после вакуумирования при 10<sup>–3</sup> тор в течение 40 мин.

Конверсию хлорциклофосфазенов в полимер определяли весовым методом после высыждения ПХФ из раствора в бензole петролейным эфиром с т. кип. 40–70° и высушивания в вакууме. Выход ПХФ контролировали также по количеству непреагировавших хлорциклофосфазенов.

Молекулярную массу растворимого полимера определяли вискоизометрически в хлорформе при 25° и рассчитывали по уточненной формуле  $[\eta] = 6,3 \cdot 10^{-4} M^{0,81}$  [8].

Определение ГХФ и ОХФ в остатках после полимеризации их смеси проводили по ИК-спектрам, записанным на приборе «Spectromet-2000». Найденные нами коэффициенты экстинкции оказались равными:  $\varepsilon_{\text{ГХФ}} = 1091$  и  $\varepsilon_{\text{ОХФ}} = 495 \text{ л/моль}\cdot\text{см}$ . Аналитическими служили полосы валентных колебаний связей Р=N (1218 для ГХФ и 1310 см<sup>–1</sup> – для ОХФ).

Количество ВХЦФ в остатках после полимеризации определяли весовым методом после вакуумки в вакууме ГХФ и ОХФ. Состав ВХЦФ находили методом ЯМР<sup>31</sup>Р-спектроскопии. Спектры записывали на приборе «4Н-100» с рабочей частотой 25,25 МГц. Химические сдвиги определяли по отношению к 85%-ной Н<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>; они имели следующие значения [1]: для пентамера  $\delta_p = 17,8$  м.д., для гексамера  $\delta_p = 15,6$  м.д. и для гептамера  $\delta_p = 18,1$  м.д.

Ранее мы предварительно сообщили о том, что в процессе термической полимеризации смесей ГХФ и ОХФ происходит процесс перегруппировки циклов, приводящий к увеличению содержания в реакционной смеси абсолютного количества ОХФ [9]. Более детальное исследование этого процесса в выбранных нами условиях не подтвердило содержащегося в патенте [7] сообщения о повышении выхода растворимого ПХФ при использовании ОХФ: при введении к исходному ГХФ добавок ОХФ уже при общем выходе полимера 10% наблюдается появление в его составе гель-фракции, а при 50%-ной конверсии исходных циклов ее выход достигает 20–40% (табл. 1). Повышение температуры вместе с увеличением общей скорости полимеризации способствует и повышению доли нерастворимого полидихлорфосфазена.

Независимо от соотношения ГХФ и ОХФ в исходной смеси количество образующегося растворимого ПХФ сначала немного возрастает, затем постепенно уменьшается и при больших степенях превращения и при более высоких температурах образуется в основном сильно набухающий, но нерастворяющийся полимер.

Введение в ГХФ циклического гексамера в отличие от добавок ОХФ способствует образованию преимущественно растворимого полидихлорфосфазена (табл. 2), в то время как в присутствии смеси пента- и гептамеров образуется более значительное количество нерастворимого полимера, доля которого возрастает с повышением температуры и содержания в составе исходной смеси циклов пента- и гептациклофосфазенов (табл. 3). Интересно заметить, что смесь пента- и гептамеров (без ГХФ) образует в выбранных нами условиях полимеризации в основном нерастворимый ПХФ.

Как видно из табл. 1–3, во всех случаях наблюдается рост молекулярной массы растворимого ПХФ с повышением конверсии и отсутствие каких-либо корреляций между количеством вводимых в ГХФ добавок ОХФ или высших хлорциклофосфазенов.

Общей закономерностью, свойственной для полимеризации ГХФ в присутствии добавок ОХФ и ВХЦФ (индивидуальных или смесей), является изменение их относительного содержания в смеси непреагировавших циклов, свидетельствующее, во-первых, о различной активности этих цик-

Таблица 1

## Блочная термическая полимеризация смесей ГХФ и ОХФ

| Весовое соотношение ГХФ и ОХФ в исходной смеси | T, °C * | Полидихлорфосфазен |                                |                               |                    | Содержание *** ОХФ в смеси непрореагировавших циклов, % от его исходного количества |
|--|---------|--------------------|--------------------------------|-------------------------------|--------------------|---|
|  |         | общий выход, %     | выход растворимого полимера, % | [η] **, дЛ/г (хлороформ, 25°) | M·10 <sup>-3</sup> |   |
| 95 : 5   | 210     | 21                 | 21                             | 0,37                          | 34                 | 230   |
|  |         | 25                 | 16                             | 0,42                          | 43                 | 320   |
|  |         | 27                 | 9                              | 0,58                          | 71                 | 180   |
|  |         | 250                | 11                             | 0,41                          | 40                 | 310   |
|  |         | 26                 | 15                             | 0,58                          | 71                 | 300   |
|  | 250     | 32                 | 12                             | 0,76                          | 110                | 470   |
|  |         | 2                  | 2                              | 0,48                          | 53                 | 330   |
|  |         | 12                 | 10                             | —                             | —                  | 170   |
|  |         | 230                | 3                              | 0,59                          | 74                 | 110   |
|  |         | 14                 | 7                              | —                             | —                  | 150   |
| 85 : 15  | 210     | 250                | 9                              | 0,80                          | 123                | 380   |
|  |         | 21                 | 12                             | 0,69                          | 95                 | 480   |
|  |         | 270                | 5                              | 0,55                          | 66                 | 370   |
|  |         | 34                 | 22                             | 0,70                          | 97                 | 280   |
|  |         | 57                 | 15                             | —                             | —                  | 150   |
|  | 230     | 77 : 23            | 11                             | 0,71                          | 101                | 300   |
|  |         | 24                 | 19                             | —                             | —                  | 280   |
|  |         | 20                 | 13                             | 0,75                          | 110                | 290   |
|  |         | 47                 | 26                             | —                             | —                  | 180   |
|  |         | 66                 | 12                             | —                             | —                  | 100   |
| 77 : 23  | 250     | 250                | 8                              | 0,65                          | 89                 | 330   |
|  |         | 41                 | 17                             | —                             | —                  | 220   |
|  |         | 68                 | 9                              | —                             | —                  | 120   |
|  |         | 270                | 47                             | 0,72                          | 102                | 120   |
|  |         | 63                 | 6                              | —                             | —                  | 110   |
|  | 210     | 50 : 50            | 4                              | 0,32                          | 27                 | 120   |
|  |         | 11                 | 11                             | 0,68                          | 94                 | 115   |
|  |         | 18                 | 10                             | 1,30                          | 270                | 130   |

\* Продолжительность полимеризации даже при близких значениях выхода в различных опытах значительно варьировалась, поэтому время полимеризации не приведено.

\*\* В случае образования частично растворимого ПХФ приведены [η] и M растворимых фракций.

\*\*\* Приведено выраженное в процентах отношение веса ОХФ, выделенного после полимеризации, к его весу в исходной смеси. Аналогично даны изменения количества других гомологов в табл. 2—4.

лов в полимеризации, и, во-вторых, о протекающих в процессе роста макромолекул перегруппировках хлорциклофосфазенов.

При всех исследованных соотношениях ГХФ : ОХФ содержание последнего в составе непрореагировавших циклов возрастает; при добавках гексамиера и смеси пента- и гептамеров содержание этих ВЦХФ в неполимерных остатках реакционной смеси повышается лишь при невысоких содержаниях ВЦХФ в исходных смесях с ГХФ.

Очень важными фактами в понимании основных особенностей термической полимеризации хлорциклофосфазенов являются следующие два обстоятельства. При полимеризации тщательно очищенного ГХФ (повторная возгонка в вакууме и последующая перекристаллизация из гексана с добавкой Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) до различных степеней конверсии появления в реакционной смеси других циклических хлорфосфазенов, по данным спектров ЯМР<sup>31</sup>P, не обнаружено. То же касается и смесей ГХФ с ОХФ или с гексамиером: абсолютное содержание двух последних циклов на начальных стадиях полимеризации возрастает, но других циклических гомологов при этом в реакционной смеси не найдено.

Таблица 2

**Блочная термическая полимеризация смесей ГХФ и циклического гексамера при 250°**

| Весовое соотношение ГХФ : гексамер | Время полимеризации, часы | Полидихлорфосфазен |                                |                                 |                    | Содержание гексамера в смеси непрореагировавших циклов, % от его исходного количества |
|------------------------------------|---------------------------|--------------------|--------------------------------|---------------------------------|--------------------|---|
|                                    |                           | общий выход, %     | выход растворимого полимера, % | [η], д.л./г<br>(хлороформ, 25°) | M·10 <sup>-3</sup> |   |
| 95 : 5                             | 10                        | 4                  | 4                              | 0,50                            | 58                 | 180   |
|                                    | 20                        | 12                 | 12                             | 0,55                            | 64                 | 281   |
|                                    | 35                        | 26                 | 17                             | 0,60                            | 76                 | 300   |
|                                    | 45                        | 72                 | 19                             | 0,65                            | 88                 | 360   |
| 90 : 10                            | 10                        | 3                  | 3                              | 0,46                            | 49                 | 121   |
|                                    | 20                        | 7                  | 7                              | 0,53                            | 60                 | 130   |
|                                    | 35                        | 18                 | 17                             | 0,58                            | 71                 | 97  |
|                                    | 45                        | 56                 | 29                             | 0,62                            | 80                 | 68  |
|                                    | 60                        | 87                 | 32                             | 0,67                            | 91                 | 54  |
| 75 : 25                            | 10                        | 3                  | 3                              | 0,40                            | 38                 | 100   |
|                                    | 20                        | 5                  | 5                              | 0,47                            | 51                 | 100   |
|                                    | 35                        | 8                  | 8                              | 0,50                            | 58                 | 96  |
|                                    | 45                        | 22                 | 22                             | 0,58                            | 71                 | 92  |
|                                    | 55                        | 36                 | 36                             | 0,70                            | 90                 | 55  |
|                                    | 65                        | 59                 | 43                             | 0,72                            | 104                | 39  |

Таблица 3

**Блочная термическая полимеризация ГХФ с добавками смеси гепта- и пентамеров при 250°**  
(Весовое соотношение гептамер : пентамер в исходной смеси 77 : 23)

| Весовое соотношение ГХФ : смесь ВХЦФ | Время полимеризации, часы | Полидихлорфосфазен |                                |             |                    | Содержание ВХЦФ в смеси непрореагировавших циклов, % от их исходного количества |
|--------------------------------------|---------------------------|--------------------|--------------------------------|-------------|--------------------|---|
|                                      |                           | общий выход, %     | выход растворимого полимера, % | [η], д.л./г | M·10 <sup>-3</sup> |   |
| 95 : 5                               | 10                        | 7                  | 7                              | 0,72        | 104                | 191   |
|                                      | 20                        | 22                 | 22                             | 0,76        | 110                | 240   |
|                                      | 35                        | 55                 | 27                             | 0,80        | 122                | 281   |
|                                      | 46                        | 83                 | 29                             | 0,84        | 135                | 333   |
| 90 : 10                              | 10                        | 15                 | 15                             | 0,66        | 89                 | 120   |
|                                      | 20                        | 33                 | 33                             | 0,67        | 91                 | 146   |
|                                      | 35                        | 63                 | 34                             | 0,70        | 97                 | 151   |
|                                      | 45                        | 91                 | 23                             | 0,76        | 110                | 168   |
| 75 : 25                              | 10                        | 21                 | 21                             | 0,48        | 53                 | 85  |
|                                      | 20 *                      | 45                 | 45                             | 0,51        | 57                 | 101   |
|                                      | 22                        | 50                 | 50                             | 0,52        | 61                 | 107   |
|                                      | 20 **                     | 52                 | 49                             | 0,66        | 89                 | 111   |
|                                      | 34                        | 64                 | 36                             | 0,58        | 71                 | 121   |
|                                      | 46                        | 70                 | 29                             | 0,59        | 74                 | 130   |
| 50 : 50                              | 10                        | 41                 | 20                             | 0,76        | 110                | 55  |
|                                      | 20                        | 71                 | 13                             | 0,84        | 135                | 61  |
|                                      | 36                        | 86                 | 5                              | 0,99        | 177                | 49  |
| 0 : 100                              | 18                        | 84                 | 9                              | —           | —                  | —   |
|                                      | 26                        | 87                 | 6                              | —           | —                  | —   |

\* 230°; \*\* 270°.

Таблица 4

**Изменение содержания высших хлорциклофосфазенов ( $\text{NPCl}_2$ )<sub>n</sub> в процессе их совместной полимеризации с ГХФ при 250°**

| Опыт, №                                 | Весовое соотношение ГХФ : ВХЦФ | Состав исходной смеси ВХЦФ (%) с $n$ , равным |    |    | Выход ПХФ, % | Состав смеси ВХЦФ (%), выделенной после полимеризации с $n$ , равным |    |     | Изменение количества ВХЦФ (% к исходному) в процессе полимеризации с $n$ , равным |     |     |      |
|---|--------------------------------|---|----|----|--------------|--|----|-----|---|-----|-----|------|
|   |                                | 5   | 6  | 7  |              | 5  | 6  | 7   | общее количество ВХЦФ   | 5   | 6   | 7    |
| Ампулы запаяны на воздухе               |                                |   |    |    |              |  |    |     |   |     |     |      |
| 1                                       | 95:5                           | 20  | 3  | 77 | 14           | 10   | 8  | 82  | 240   | 126 | 730 | 260  |
| 2                                       | 90:10                          | 20  | 3  | 77 | 8            | 16   | 6  | 78  | 120   | 92  | 300 | 120  |
| 3                                       | 75:25                          | 20  | 3  | 77 | 23           | 12   | 10 | 78  | 85  | 48  | 334 | 90   |
| 4                                       | 95:5                           | 0   | 83 | 17 | 35           | 0  | 18 | 82  | 300   | 0   | 107 | 1450 |
| 5                                       | 95:5 *                         | 21  | 4  | 75 | 24           | 11   | 9  | 80  | 200   | 106 | 450 | 210  |
| 6                                       | 95:5 *                         | 11  | 19 | 70 | 31           | 10   | 20 | 70  | 250   | 220 | 260 | 250  |
| 7                                       | 90:10 *                        | 11  | 19 | 70 | 50           | 10   | 22 | 68  | 160   | 160 | 200 | 160  |
| Ампулы запаяны в вакууме $10^{-3}$ torr |                                |   |    |    |              |  |    |     |   |     |     |      |
| 8                                       | 95:5                           | 11  | 19 | 70 | 32           | 7  | 7  | 86  | 160   | 101 | 60  | 200  |
| 9                                       | 90:10                          | 11  | 19 | 70 | 16           | —  | —  | 100 | 80  | —   | —   | 114  |
| 10                                      | 90:10                          | 11  | 19 | 70 | 28           | 2  | 8  | 90  | 101   | 20  | 46  | 140  |
| 11                                      | 75:25                          | 11  | 19 | 70 | 20           | 10   | 16 | 74  | 72  | 66  | 60  | 76   |

\* Вместо ГХФ использована его смесь в ОХФ в весовом соотношении 9 : 1.

В то же время данные табл. 4, где приведены результаты по полимеризации ГХФ с добавками двух- и трехкомпонентных смесей ВХЦФ, показывают, что до значительных степеней конверсии (35–50%) в реакционной массе происходит изменение абсолютного содержания ВХЦФ – в большинстве случаев увеличение по отношению к исходному количества пента-, гекса- и гептамеров. При этом в наименьшей степени и не всегда увеличивается количество пентамера и в большей – двух других ВХЦФ.

Рост содержания всех гомологов ВХЦФ наблюдается лишь тогда, когда в их смесь с ГХФ введен еще и ОХФ (опыты 5–7, табл. 4). Опыты 1–4, табл. 4 показывают, что когда в полимеризуемой смеси отсутствует какой-либо гомолог (или два), то увеличения содержания следующего за ним цикла не только не происходит, но его количество даже уменьшается. И наоборот: увеличение содержания в реакционной массе всех гомологов ВХЦФ наблюдается при наличии в исходной смеси всей цепочки циклических хлорфосфазенов – от тримера до гептамера.

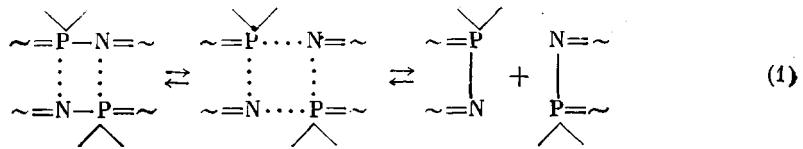
Этот факт наводит на мысль о ступенчатом характере процесса перегруппировки циклов, хотя это заключение и требует дальнейшего подтверждения. Однако несомненным является то, что на начальных стадиях полимеризации ГХФ с ОХФ или с добавками ВХЦФ происходит образование дополнительных количеств последних или непосредственно из ГХФ, или из продуктов полимеризации.

Важным обстоятельством является и то, что при проведении полимеризации смесей хлорциклофосфазенов в вакуумированных запаянных ампулах процессы перегруппировки циклов протекают в значительно меньшей степени (табл. 4).

Хотя еще не представляется возможным установить действительную схему реакций образования ВХЦФ в процессе блочной термической полимеризации смесей хлорциклофосфазенов, можно высказать следующие соображения относительно наиболее вероятных превращений циклов в изученных нами условиях.

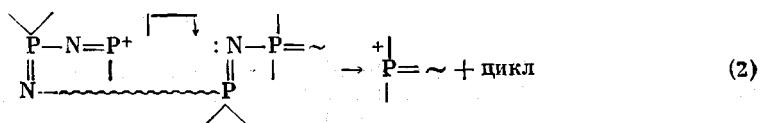
Возможным направлением процессов перегруппировки циклов при полимеризации ГХФ с добавками других циклических хлорфосфазенов

может быть протекание реакций обмена по схеме



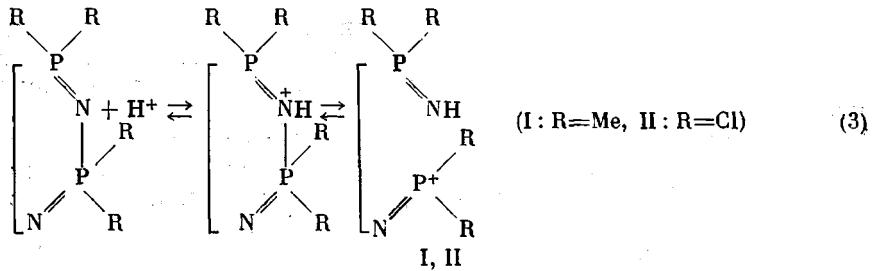
Однако в этом случае следовало бы ожидать образования равновесной смеси циклов различного размера и отсутствия влияния «заготовок» высших циклов на их последующее образование. В рамках схемы (1) невозможно предположить также и образования разветвленного или слабо вулканизированного полидихлорфосфазена и необходимо допустить макроциклическое строение этого полимера.

Если исходить из предложенного Олкоком [1, 2] ионизационного механизма термической полимеризации ГХФ, то образование циклов можно представить как следствие атаки растущего макрокатиона азофосфония на атом азота собственной цепи



Исходя из статистического характера процесса (2), также следовало бы ожидать образования равновесной смеси хлорциклофосфазенов, в частности, и при полимеризации чистого ГХФ; но, как отмечено выше, этого не наблюдается. В соответствии со схемой (2) также трудно объяснить и необходимость «заготовок» высших циклов для их последующего образования.

В работе [10] Олкок и Паттерсон при объяснении процессов взаимного превращения тримерного и тетрамерного диметилциклофосфазенов допускают возможность расщепления указанных циклов через стадию протонирования атома азота (протоны, по их мнению, могут генерироваться под влиянием фосфазенов из следов атмосферной влаги или влаги со стенок стеклянных ампул)

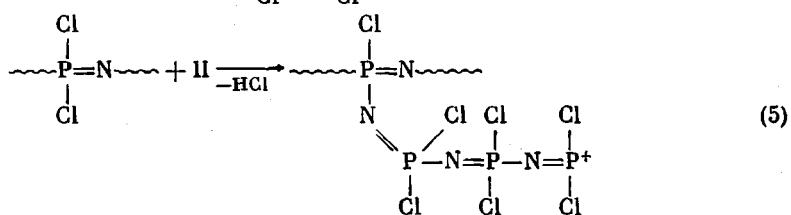
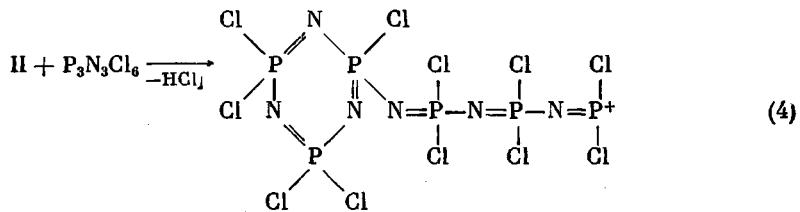


При последующей атаке линейным катионом азофосфония новой молекулы цикла и дальнейшем замыкании более длинного катиона по схеме аналогичной реакции (2) может произойти образование цикла большего размера. Но в отличие от наших данных в работе [10] не наблюдалось образования полимера — полидиметилфосфазена.

При термической полимеризации смесей хлорциклофосфазенов в использованных в настоящей работе условиях также не исключается возможность присутствия в реакционной смеси следов воды (адсорбционная влага на стенах стеклянных ампул, влага воздуха в запаянных без вакуума ампулах), поэтому донорами протонов могут явиться образующиеся при ее взаимодействии с хлорфосфазенами HCl или группы P—OH.

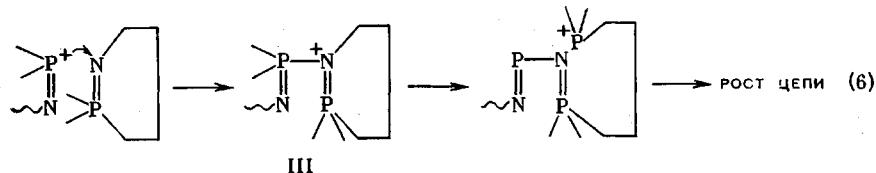
В отличие от диметилфосфазенов [10] в случае хлорфосфазенов группа NH линейного катиона типа II быстро прореагирует или с новой моле-

кулой цикла или со связью P—Cl линейной молекулы ПХФ. В последнем случае образуется начало разветвления, а в первом — может продолжаться рост макрокатиона, имеющего на другом конце фосфазеновый цикл (потенциальное место последующего разветвления):



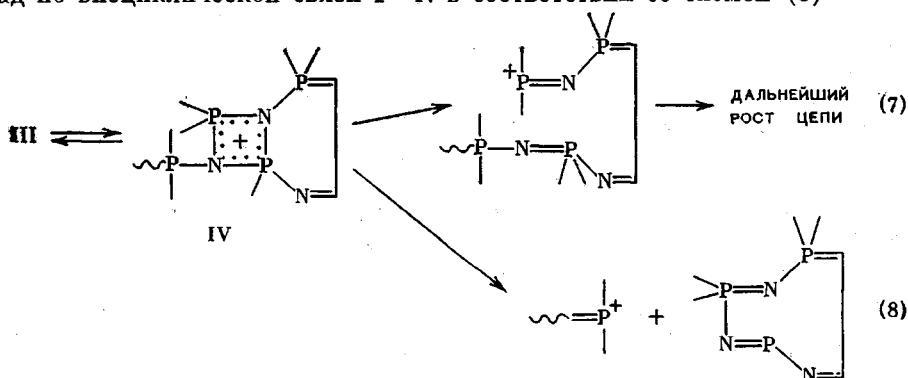
Протекание реакции (4) впервые постулировано в работе [6], где убедительно показано влияние кислотности реакционной среды на полимеризацию ГХФ; возможность этой реакции согласуется также с данными работ Олкока с сотр. [10, 11].

Положив в основу процессов термической полимеризации хлорциклофосфазенов реакции (3)–(5), рассмотрим возможные направления реакции растущего макрокатиона с циклическими молекулами хлорфосфазенов (в приведенных ниже схемах реакций атомы Cl для удобства не показаны):



Однако возможна некоторая стабилизация циклического катиона III за счет четырехцентрового переходного состояния IV, образованного двумя атомами исходного циклофосфазена и двумя концевыми атомами атакующего макрокатиона.

Превращение IV по схеме (7) приведет к увеличению длины макрокатиона и его последующему росту при взаимодействии с новыми молекулами циклофосфазенов. Но вследствие повышенной стабильности бициклического четырехцентрового катиона IV можно допустить и его распад по внециклической связи P—N в соответствии со схемой (8).



В результате реакции (8) образуется больший на один фрагмент  $P=N$  цикл, чем подвергнувшийся атаке, а макрокатион станет короче на одну группу  $P=N$ .

Следовательно, по предложенным схемам источником дополнительных структурных элементов, расширяющих циклы хлорфосфазенов при термической полимеризации, являются растущие макрокатионы азофосфония.

В рамках схем (6)–(8) остается пока неясной причина необходимости «заготовок» высших хлорциклофосфазенов для их последующего образования при полимеризации; возможно, это связано с проявлением матричного эффекта. Дальнейшее изучение процессов совместной полимеризации различных хлорциклофосфазенов и взаимных превращений циклов позволит получить дополнительные данные о механизме термической полимеризации этих соединений.

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

Поступила в редакцию  
14 IV 1978

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Г. Олкок, Фосфоразотистые соединения, «Мир», 1976.
2. H. R. Allcock, R. J. Best, Canad. J. Chem., 42, 477, 1964.
3. H. Takeshi, S. Hajime, J. Chem. Soc. Japan, Industr. Chem. Sec., 74, 1348, 1971.
4. J. R. McCallum, J. M. Masselli, J. Polymer Sci., B7, 743, 1969.
5. R. O. Colclough, G. Gee, J. Polymer Sci., C 16, 3639, 1968.
6. J. Emsly, P. B. Udy, Polymer, 13, 593, 1972.
7. Пат. ФРГ 2220800; Chem. Abstrs, 78, 98262, 1973.
8. R. Knoesel, J. Parrod, H. Benoit, Compt. rend., 251, 2944, 1960.
9. В. Сулковски, В. В. Киреев, В. В. Коршак, Высокомолек. соед., B18, 220, 1976.
10. H. R. Allcock, D. B. Patterson, Inorg. Chem., 16, 197, 1977.
11. H. R. Allcock, J. E. Gardner, V. M. Smeltz, Macromolecules, 8, 36, 1975.

---

#### THERMAL POLYMERIZATION OF CYCLIC CHLOROPHOSPHAZENES

Kireev V. V., Korshak V. V., Mitropolskaya G. I., Sulkovsky V.

#### Summary

Thermal polymerization of hexachlorocyclotetraphosphazene has been studied in the presence of additions of octachlorocyclotetraphosphazene and higher chlorocyclophosphazenes  $(PNCl_2)_{5-7}$  at 210–270° and it has been found that along with the formation of polydichlorophosphazene, the process is accompanied by the variation in relative content of higher cyclic homologues in the reaction mixture. On the basis of ionization polymerization mechanism the most probable scheme is presented for the reactions that lead at the initial stages to the increase of the content of higher chlorocyclophosphazenes: the scheme involves the specific interaction of cycles with the growing macrocations of nitrophosphonium, as a result of which the widening of cycles occurs due to the terminal fragment  $\sim N=P^+$  of the growing macrocation.

|  
|

---