

УДК 541.64:547.241

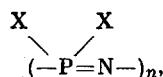
**НЕКОТОРЫЕ ПРОБЛЕМЫ В ОБЛАСТИ СИНТЕЗА
ПОЛИФОСФАЗЕНОВ И ВОЗМОЖНЫЕ ПУТИ
ИХ РЕШЕНИЯ**

Тур Д. Р., Виноградова С. В.

Обзор

Обобщены литературные данные и собственные результаты авторов по некоторым общим проблемам, касающимся синтеза высокомолекулярных полиорганофосфазенов с открытой цепью, в частности по проблемам исходного полидихлорфосфазена и разнозвенности макромолекул полиорганофосфазенов, возникающим в основном из-за гидролитической неустойчивости Р—Cl-связей в фосфазеновых структурах. На основе анализа экспериментальных данных, полученных различными исследователями, сделан вывод о том, что важной отличительной особенностью полифосфазенов является высокая чувствительность их свойств к таким незначительным количествам аномальных звеньев, с которыми в случае большинства других полимеров уже практически можно не считаться и которые принято называть следами. В силу данной специфики полифосфазенов для успешного решения задачи их синтеза и получения стабильных хорошо воспроизводимых результатов необходим научно обоснованный подход к управлению побочными процессами гидролиза. Некоторые из возможных путей такого подхода уже выявлены и рассмотрены в настоящем обзоре.

Полиорганофосфазены с открытой цепью — это сравнительно новый класс элементоорганических полимеров, основная цепь которых построена из чередующихся атомов Р и N



где X—OAlk, OAlk_F, OAr, NHAlk, NAlk₂, NHAr, Alk, Ar и т. п.

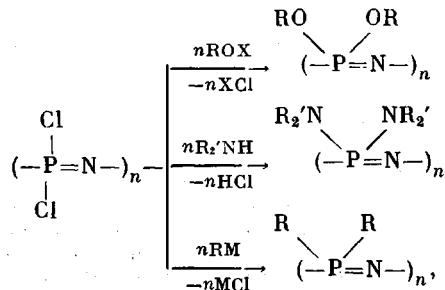
Успешный синтез первых представителей таких полимерных структур был осуществлен только в 1965—1966 гг. [1, 2].

Неорганическая природа основной цепи и особенности ее химического строения (каждый второй атом в цепи не имеет заместителей) в сочетании с боковыми органическими группами позволяют ожидать проявления у полиорганофосфазенов многих специфических свойств. И действительно, в результате проведенных к настоящему времени исследований уже выявлены такие весьма ценные свойства, как сочетание масло- и бензостойкости с гибкостью при низких температурах у вулканизованных фторалкохисфазеновых эластомеров [3—6], повышенная огнестойкость и низкие скорости распространения пламени и дыма в случае материалов на основе полифторалкохси- и полиарилоксифосфазенов, для которых обнаружены еще и низкие уровни выделения токсических продуктов при горении [6—8], способность у ряда полиорганофосфазенов к реализации жидкокристаллического состояния в широком интервале температур [9, 10], хорошая биологическая совместимость, пониженная тромбогенность некоторых полифосфазеновых систем [11, 12] и др.

Вместе с тем данных по механическим свойствам полиорганофосфазенов мало, и они в основном относятся к вулканизованным полифторалкохисфазеновым эластомерам. Как правило, пленки и вулканизаты на основе полиорганофосфазенов представляют собой эластичные, но сравнительно непрочные материалы [7], что существенно ограничивает возможности практического применения этих интересных полимеров.

Однако полученные к настоящему времени результаты еще нельзя считать оптимальными, поскольку не решены многие важные вопросы в области полифосфазенов. Цель настоящего обзора — рассмотрение некоторых общих проблем, касающихся синтеза высокомолекулярных полиорганофосфазенов с открытой цепью.

Среди известных в настоящее время способов синтеза полиорганофосфазенов с открытой цепью наиболее общее значение приобрели макромолекулярные реакции полидихлорфосфазена (ПХФ), приводящие к замещению гидролитически неустойчивых атомов хлора в нем на органические группы [13]



где R=Alk, Ar; R'=H, Alk, Ar; X=H, M; M — металл.

Исследования в этой области условно можно разделить на два этапа. Первый этап — это работы, выполненные до 1965—1966 гг., основной недостаток которых заключался в невысокой конверсии P—Cl-групп и (как следствие этого) в получении гидролитически неустойчивых полиорганофосфазенов вследствие использования ограниченно растворимого, частично спшитого ПХФ, образующегося при термической полимеризации гексахлорциклотрифосфазена (ГХФ) [14].

Началом второго принципиально нового этапа развития систематических исследований в области полиорганофосфазенов можно считать успешное применение в качестве исходного сырья для синтеза полифторалкинсифосфазенов полностью растворимого ПХФ [1, 2]. Было выявлено существенное различие между химическим поведением растворимого и нерастворимого ПХФ в реакциях замещения. Полностью растворимый ПХФ был получен путем ограничения конверсии ГХФ (прекращением нагревания, когда полимеризат теряет текучесть) в строго контролируемых температурных условиях, поскольку колебания температуры, как оказалось, способствуют образованию спшитого нерастворимого полимера [15].

Применение растворимого ПХФ позволило достичь значительно более глубоких степеней замещения хлора и соответственно получить полиорганофосфазены с повышенной гидролитической устойчивостью. При этом было установлено, что условия, необходимые для достижения высокой конверсии P—Cl-связей, зависят от химической природы нуклеофильных реагентов [7, 16]. Однако наряду с этим отмечается и весьма существенная невозможность ряда свойств целевых полиорганофосфазенов [7, 10], что определяет необходимость развития дальнейших исследований в области их синтеза.

Анализ литературных данных, а также полученные нами результаты позволяют уже сейчас выявить некоторые общие аспекты, касающиеся синтеза полиорганофосфазенов.

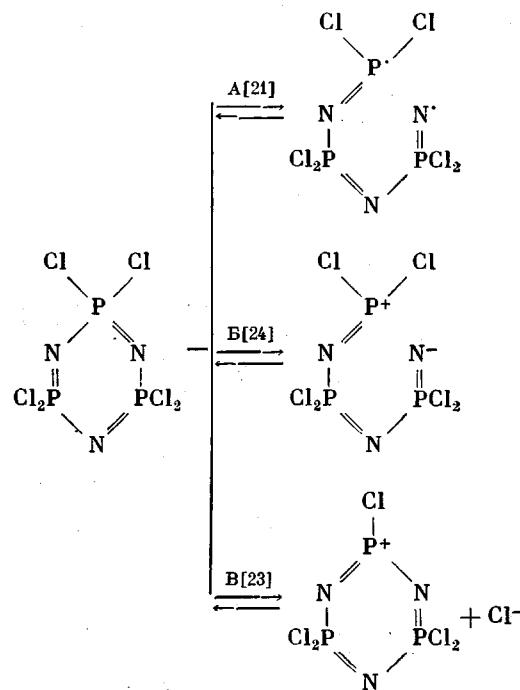
Один из них — синтез исходного полидихлорфосфазена полимеризацией хлорциклофосфазенов. Несмотря на то что применение растворимого ПХФ позволяет получать полиорганофосфазены, гидролитически значительно более устойчивые, чем ПХФ, проблеме исходного полидихлорфосфазена ни в коем случае нельзя считать решенной. В частности, при сравнении имеющихся в литературе данных (табл. 1) обнаруживается весьма существенное расхождение в абсолютных значениях выхода ПХФ, полученных различными авторами в идентичных, на первый взгляд, условиях полимеризации. Более того, как видно из табл. 1, выход ПХФ при

250° и при одинаковой продолжительности полимеризации отличается практически на порядок. Такая невоспроизводимость результатов свидетельствует о том, что существует еще много неясных вопросов, касающихся механизма и основных закономерностей формирования макромолекул ПХФ, знание которых необходимо для управления процессом полимеризации.

В литературе до сих пор нет единого мнения о строении растворимого ПХФ. Олкок [16], например, считает, что ПХФ, полученный из ГХФ, почти наверняка имеет разветвленную структуру. Другие же исследователи [7] приписывают этому полимеру линейное строение. Чувствительность ПХФ к гидролизу, к сожалению, затрудняет исследование его строения. Однако скорее всего следует ожидать, что растворимый ПХФ еще до гелеобразования представляет собой весьма разветвленный полимер, разнозвенность которого может оказывать существенное влияние на последующий процесс полимераналогичного замещения, а также на комплекс химических и физических свойств полиорганофосфазенов, синтезированных на его основе, аналогично тому, как это наблюдается в случае разветвленных органических полимеров [20]. В связи с этим важной задачей в области синтеза ПХФ представляется также и выявление побочных реакций, приводящих к разветвлению и спшиванию его макромолекул, и изучение тех условий полимеризации, которые позволяют управлять этим процессом.

О механизме полимеризации ГХФ еще нет единого мнения. Авторы ранних работ [14, 21, 22] отдавали предпочтение свободнорадикальному механизму, в то время как в более поздних исследованиях [23, 24] приводится ионный механизм полимеризации.

Олкок и Бест [25] провели анализ трех предполагаемых схем стадии инициирования



и исходя из обнаруженного ими весьма существенного возрастания проводимости и диэлектрической проницаемости ГХФ при температуре порядка 253°, а также из низких значений этих параметров вплоть до 350° в случае гексафеноксициклотрифосфазена отдали предпочтение стадии инициирования по схеме В.

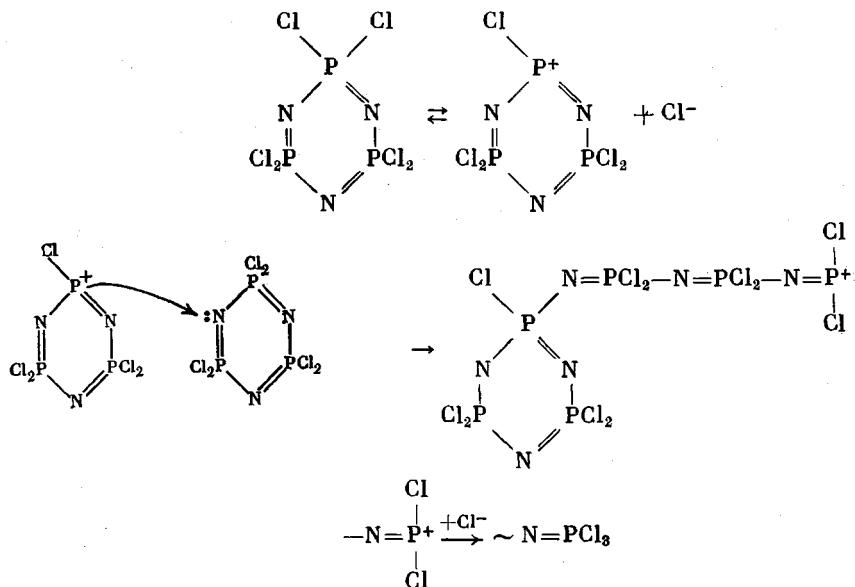
Таблица 1

Результаты полимеризации ГХФ при 250°

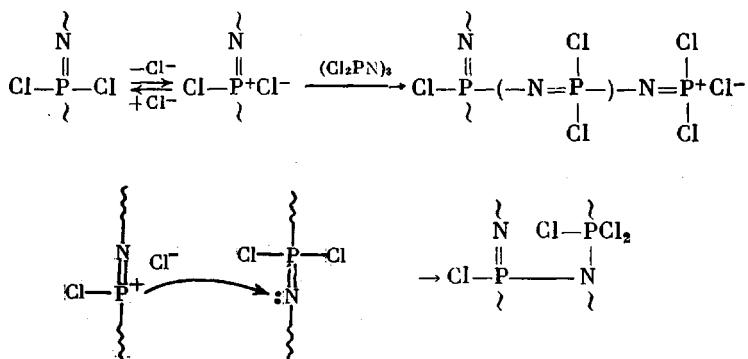
Продолжительность, ч	Выход ПХФ *	Литература	Продолжительность, ч	Выход ПХФ *	Литература
3	12	[15]	48	8	[18]
3	15	[17]	48	43	[19]
24	5	[18]	48	70	[15]
24	54	[18]			

* Образуется полностью растворимый полимер.

По мнению Олкока и Беста [25], катионный механизм некатализитической полимеризации ГХФ в массе может быть представлен следующим образом:



В рамках этой схемы разветвление и сшивание макромолекул Олкоком [16] представлено как отщепление хлорид-иона от среднего звена растущей макромолекулы с последующей атакой образовавшимся активным центром молекулы ГХФ или другой макромолекулы



Из опубликованных данных [18, 24] следует, что введение воды в реакционную систему оказывает заметное влияние на выход и значения характеристической вязкости растворимого ПХФ (рис. 1).

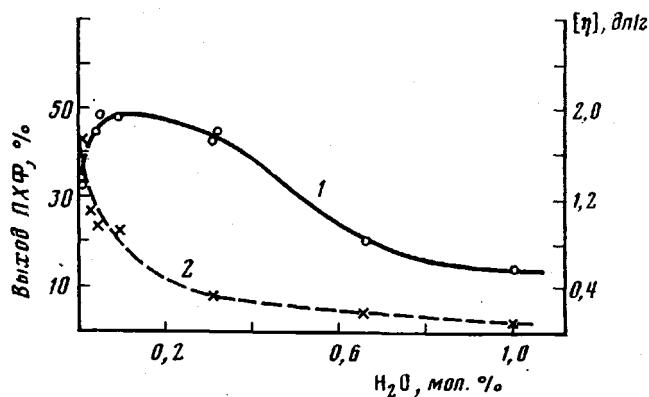
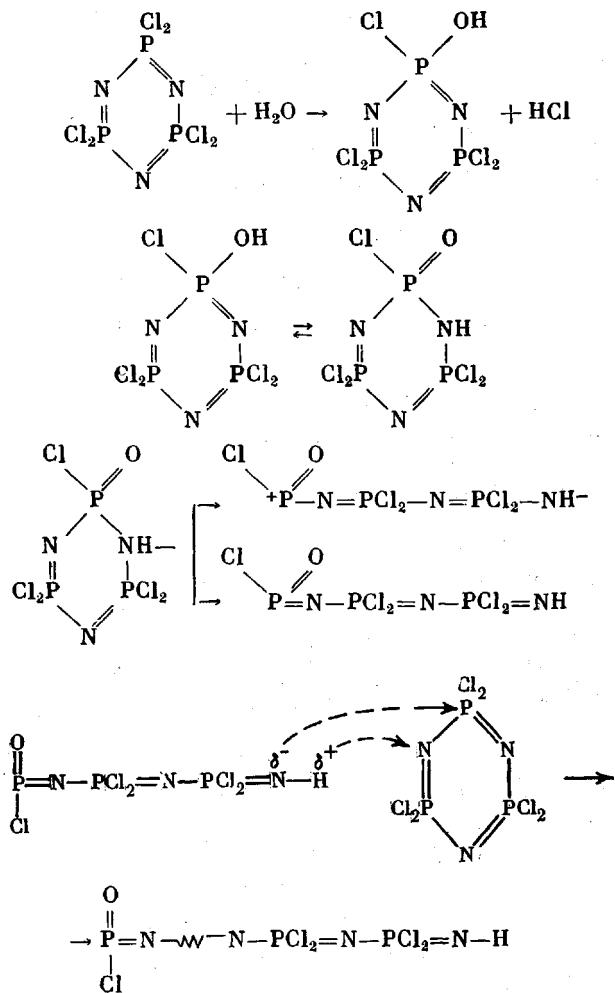


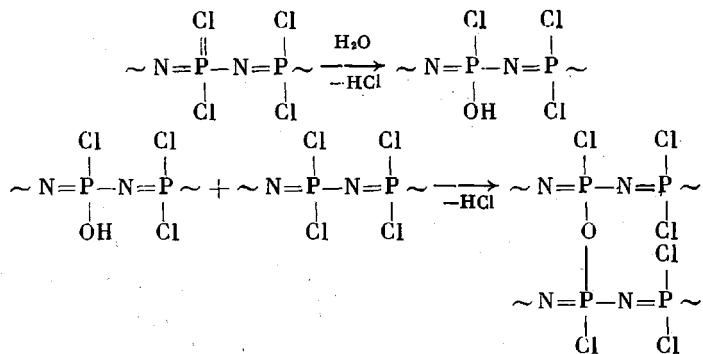
Рис. 1. Зависимость выхода ПХФ (1) и характеристической вязкости раствора ПХФ в хлороформе (2) от концентрации воды в полимеризационной системе при полимеризации ГХФ (15 ч, 250°) [18]

В присутствии воды Олкок с сотр. [18] предполагают совершенно иной механизм полимеризации



По их мнению, при термической полимеризации ГХФ, катализируемой небольшим количеством воды, образуется практически линейный ПХФ. При наличии же в полимеризационной системе воды в количестве > 1 мол. % часть ее может гидролизовать Р—Cl-связи в макромолекулах

ПХФ, что в дальнейшем приведет к образованию спиртотого полимера



Ни в одной из выше рассмотренных работ, однако, не учитывается то обстоятельство, что любая реакционная система уже содержит какое-то количество остаточной воды, величина которого зависит от конкретных условий проведения эксперимента. Вместе с тем результаты, полученные Маккалумом и Уэрником [24], а позднее также Олкоком и др. [18] при специальном введении воды в полимеризационную систему, позволяют ожидать, что и остаточная вода оказывает влияние на полимеризацию ГХФ.

Нами впервые было обращено на это внимание и экспериментально показано [17], что при проведении полимеризации в ампулах из пирекса при 250° остаточная вода практически количественно вступает в реакцию гидролиза ГХФ с образованием HCl и оксофосфазеновых циклов на ранних стадиях процесса, когда рост макромолекул ПХФ еще практически не наблюдается. Можно полагать, что наличие в составе пирекса основных окислов, таких как Na₂O и K₂O, оказывает катализитическое действие на гидролиз.

При исследовании влияния на полимеризацию таких факторов, как степень заполнения полимеризационных ампул (рис. 2), продолжительность реакции и влажность атмосферного воздуха при заполнении ампул (рис. 3) [17], а также тип стекла полимеризационных ампул (табл. 2) [27], была обнаружена взаимосвязь между условиями проведения эксперимента и количеством образующегося в полимеризационной системе HCl, с одной стороны, выходом и $[\eta]$ ПХФ — с другой, свидетельствующая в пользу катализа полимеризации ГХФ HCl. Катализитическое действие HCl подтверждено путем специального введения газообразного HCl в реакционную систему в ампулах из кварца, где не наблюдали ни гидролиза P—Cl-связей, ни образования ПХФ в отсутствие HCl [27]. Следует отметить, что ни один из предполагаемых ранее механизмов полимеризации не предусматривает такого участия HCl в данном процессе.

Исходя из полученных результатов, было выработано следующее представление о полимеризации ГХФ в присутствии воды и HCl, основанное

Таблица 2
Полимеризация ГХФ в ампулах из различного стекла
(Объемный коэффициент заполнения ампул 15%, время 5 ч, 250°) [27]

Тип стекла	Количество HCl *, мол. %	Конверсия ГХФ, ** %	$[\eta]$ (бензол), дл/г
Пирекс	0,31	16,7	2,81
	0,24	11,1	2,78
Молибден	0,19	6,5	2,01
	0,17	5,6	—
Кварц	0	0	0
	0	0	0

* Определено после полимеризации с точностью $\pm 0,05$ мол. %.

** Определено с точностью $\pm 0,5$ абс. %.

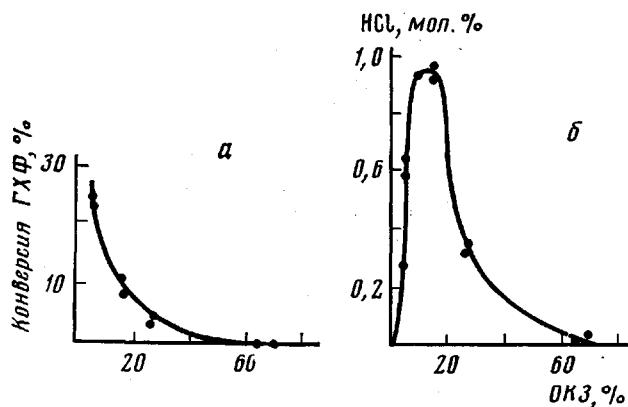


Рис. 2. Зависимость степени превращения ГХФ (а) и количества свободного HCl в полимеризационной системе (б) от объемного коэффициента заполнения ампул (ОКЗ) после прогревания при 250° в течение 1 ч; характеристическая вязкость определена в бензоле [17]. ОКЗ = $(V'/V) \cdot 100\%$, где $V' = 0,502$ мл/г – удельный объем ГХФ [26], V – объем ампулы в мл, приходящийся на 1 г ГХФ. Абсолютная влажность воздуха 4,29 г/м³

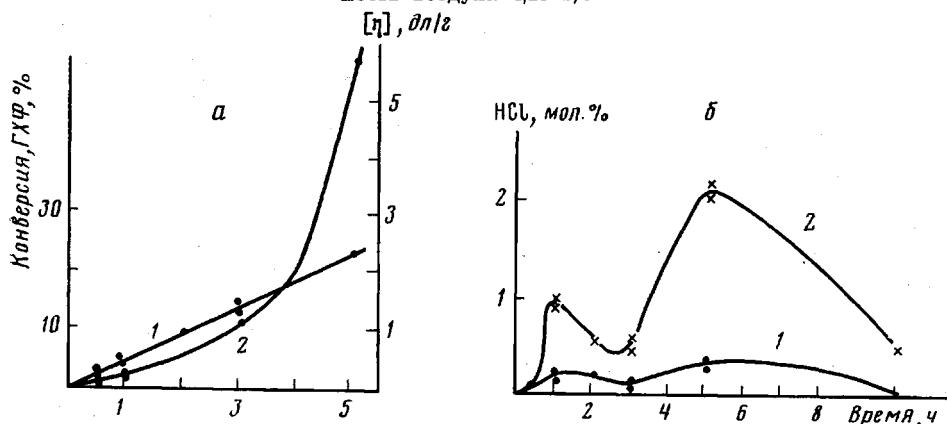
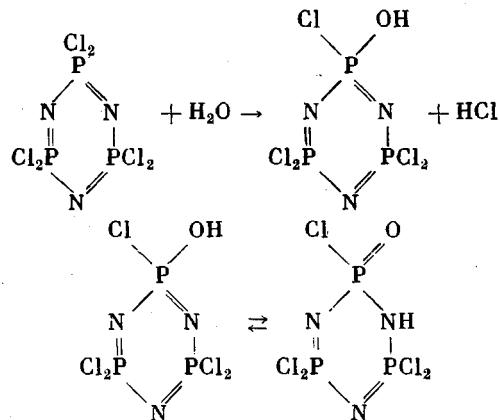
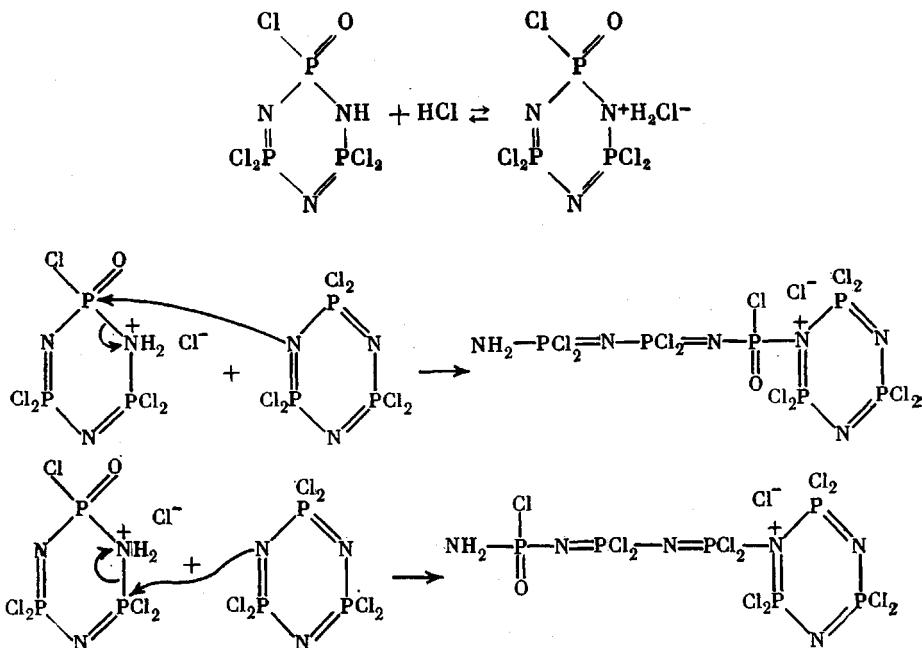


Рис. 3. Зависимость степени превращения ГХФ (1) и характеристической вязкости раствора ПХФ в бензоле (2) (а), а также количества свободного HCl в полимеризационной системе (б) от продолжительности полимеризации при 250° и объемном коэффициенте заполнения ампул 15%. б: абсолютная влажность воздуха 4,29 (1) и 14,66 г/м³ (2) [17]

на некотором сходстве с полимеризацией лактамов в присутствии протонных кислот [28]. Первым этапом реакции является гидролиз P–Cl-связей в ГХФ остаточной водой с образованием гидроксифосфазена и газообразного HCl и переход гидроксифосфазена в таутомерную оксофосфазановую структуру

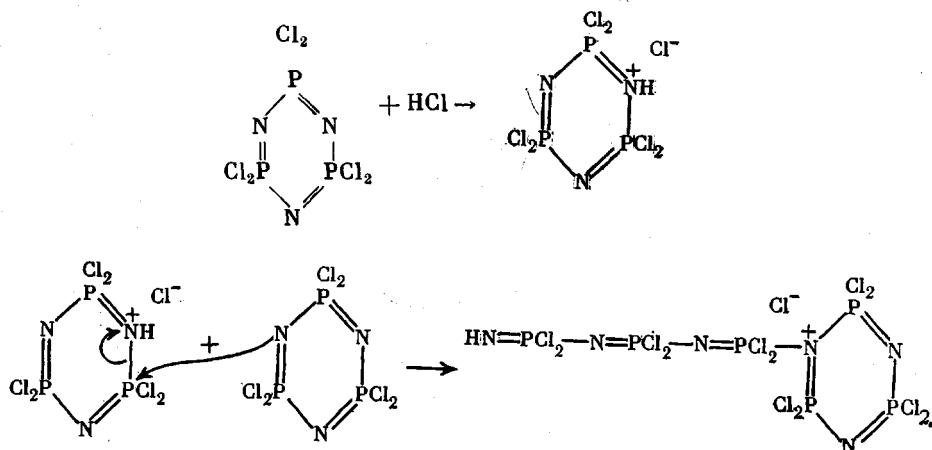


Последующее протонирование оксофосфазанового цикла HCl и нуклеофильная атака атомом азота фосфазенового цикла приводят к раскрытию оксофосфазанового цикла и к началу роста полимерной цепи



Рост полимерных цепей, содержащих концевые аминогруппы, происходит в результате дальнейшего присоединения ГХФ к активному центру.

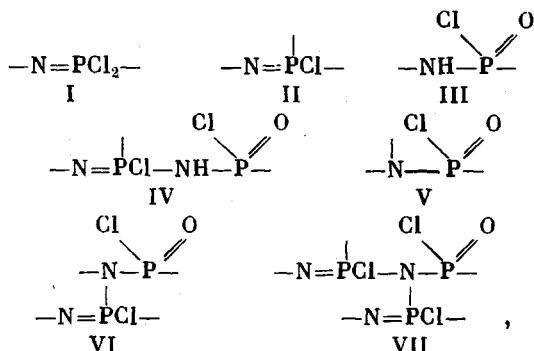
Полимеризация ГХФ в отсутствие гидролиза Р—Cl-связей (в ампулах из кварца), но в присутствии HCl свидетельствует также о возможности протонирования фосфазенового цикла и образования макромолекул с концевой имидогруппой, не содержащих Р=O-связей



Таким образом, этот механизм инициирования и роста полимерных цепей [17] формально согласуется с представлением об ионном характере механизма полимеризации ГХФ, но отражает совершенно иной химизм данного процесса и (что особенно важно) показывает возможность образования макромолекул с двумя типами реакционноспособных концевых групп: NH₂⁻ и NH=.

В отличие от выдвинутых ранее и рассмотренных выше причин образования разъединенного и спирального полимера данное представление о механизме полимеризации позволяет полагать, что в присутствии остаточной воды наряду с ростом макромолекул за счет раскрытия фосфазенового

цикла протекают побочные реакции между макромолекулами с участием концевых амидо- и имидогрупп и P—Cl-связей [27]. Это (а также участие оксофосфазановых циклов в реакциях роста полимерных цепей) приводит к возникновению в полимере наряду со звенямими преобладающего типа (I) различного строения аномальных звеньев (II—VII)



что в конечном итоге способствует образованию весьма разнозвенного разветвленного или спирального ПХФ. Наличие побочных реакций, несомненно, затрудняет управление процессом полимеризации, что в свою очередь приводит к невоспроизводимости результатов и к сравнительно низкому выходу растворимого ПХФ, наблюдаемому в большинстве случаев.

Вместе с тем данный подход к полимеризации ГХФ в отличие от предложенных другими исследователями механизмов этого процесса позволяет выявить существенное различие между химической природой основной и побочных реакций. Это, очевидно, и является ответом на вопрос, как из растворимого полимера на более глубоких стадиях полимеризации образуется спиртой ПХФ.

Весьма интересным представляется и тот факт, что в полимеризационной системе одновременно возможны два пути начала роста полимерных цепей, сопровождаемые различными побочными реакциями, зависящими от химической природы реакционноспособных концевых групп. Первый путь — это протонирование оксофосфазанового цикла, которому сопутствует большое число побочных реакций за счет возникающей при этом концевой NH₂-группы с образованием аномальных звеньев типа III—VII и весьма разветвленного или спирального полимера. Второй же путь — протонирование фосфазанового цикла — сопровождается лишь одной (приводящей к возникновению аномальных звеньев типа II) побочной реакцией концевой NH-группы. Исходя из этого, целесообразно было бы направить полимеризацию исключительно по второму пути с тем, чтобы существенно уменьшить сопутствующие побочные реакции.

Одно из возможных решений этой проблемы основано на обезвоживании реакционной системы с помощью реакции между остаточной водой и ГХФ с последующим отделением от реакционной массы основных источников побочных реакций — фосфазановых продуктов, содержащих гидролизованные фрагменты [27]. Сохранение при этом в полимеризационной системе образовавшегося в результате гидролиза HCl, необходимого для начала роста полимерных цепей, позволяет проводить полимеризацию преимущественно по второму направлению. Экспериментально эта задача успешно решена проведением всех необходимых операций в цельнопаянной аппаратуре из стекла «пирекс» [29].

Такой подход к термической полимеризации ГХФ в массе обеспечивает хорошую воспроизводимость результатов, высокие молекулярно-массовые характеристики и выход (вплоть до 80%) полностью растворимого ПХФ (табл. 3), особую чистоту целевого продукта и (что также весьма важно) позволяет практически количественно регенерировать не вступивший в полимеризацию ГХФ. Его качество после отделения от полимера таково, что он может быть непосредственно (без дополнительной очистки) использован для полимеризации [29].

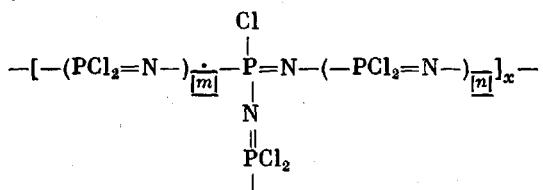
Таблица 3

Результаты полимеризации ГХФ в ампулах из пирекса
в предварительно прогретой полимеризационной системе [27]
(Объемный коэффициент заполнения ампул 15%, 250°)

Продолжительность, ч	Конверсия ГХФ *, %	$[\eta]$ (бензол), дл/г	Константа Хаггинаса
10	56,9	2,93	0,37
10	51,1	2,87	0,47
20	59,3	2,18	0,34
20	67,1	1,96	0,57
50	77,4	2,26	1,14
50	79,6	2,34	0,82

* Определено с точностью $\pm 0,5$ абс. %.

Разветвления макромолекул за счет побочных реакций с участием концевой NH-группы и P—Cl-связей основной цепи в данном случае возникают на более глубоких стадиях полимеризации и их можно регулировать,арьирируя такими условиями, как степень заполнения ампул, количество катализатора (HCl), продолжительность и температура процесса [27]. Образующийся при этом ПХФ, однако, в целом мало разветвлен. С учетом разнозвенности его строение схематически можно изобразить следующей формулой:



Таким образом, данное представление о механизме полимеризации ГХФ и побочных реакций интересно не только с точки зрения понимания химической природы образования разветвленного и спирального ПХФ, но и с практических позиций ввиду возможностей нахождения на его основе путей управления процессом полимеризации.

Наряду с проблемой образования ПХФ к важным аспектам в области синтеза полиорганофосфазенов с открытой цепью следует отнести и разнозвенность макромолекул этих полимеров.

Помимо звеньев преобладающего типа с двумя органическими группами в качестве заместителей у атома фосфора в их составе возможно также наличие аномальных звеньев. Эти звенья могут оказывать влияние на свойства полиорганофосфазенов подобно тому, как это наблюдается в случае многих разнозвенных органических полимеров [20].

Разнозвенность полиорганофосфазенов может возникать вследствие нескольких причин, иметь различную химическую природу и соответственно проявлять различное влияние на их свойства. Поэтому для получения воспроизводимых результатов и выявления оптимальных свойств этих полимеров необходимо знать природу аномальных звеньев и причины их возникновения, а также те условия, которые позволяют регулировать количество этих звеньев.

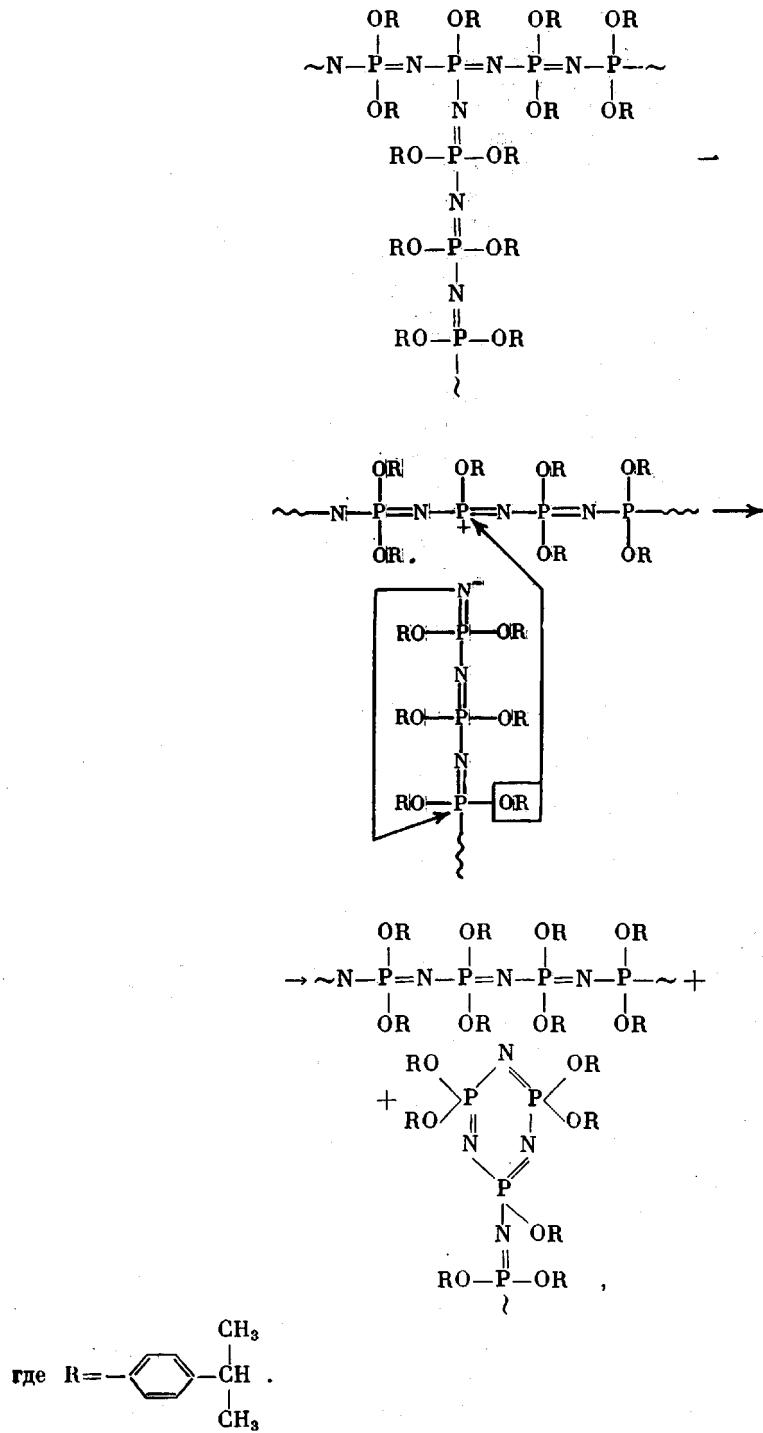
В настоящее время мы еще не располагаем надежной информацией о том, какие аномальные звенья имеются в макромолекулах полиорганофосфазенов и каково их влияние на свойства полимеров. Однако анализ литературных данных по синтезу и некоторым свойствам полиорганофосфазенов, а также полученные нами результаты позволяют уже сейчас выявить несколько типов разнозвенности.

В первую очередь это разнозвенность, приобретенная от ПХФ. Возникающие при полимеризации ГХФ и рассмотренные выше разветвления макромолекул ПХФ, а также аномальные звенья различного химического

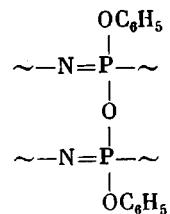
строения в узлах ветвления, естественно, сохраняются и в макромолекулах полиорганофосфазенов.

Данных о влиянии разветвлений на свойства полиорганофосфазенов еще накоплено очень мало, что, по-видимому, связано с отсутствием достаточно строгих характеристик, которые позволили бы определить химическую природу и степень разветвления макромолекул.

Так, например, некоторые авторы полагают, что деполимеризация поли-[бис-(4-изопропилфенокси)fosфазена] может инициироваться разрывом цепи в слабых точках, содержащих ветвления в качестве заместителей у атома фосфора, по следующей схеме [30]:



Разветвления (или сшивки) другой химической природы, содержащие в узлах ветвления Р—О—Р-группы



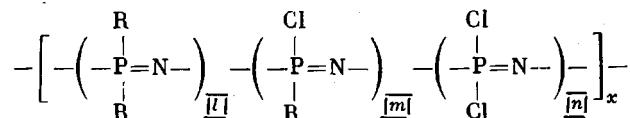
по мнению Олкока и др. [31], наоборот, препятствуют деполимеризации.

Нами на примере аморфных образцов поли-[бис-(трифторэтокси)fos-фазена], синтезированных путем замещения атомов хлора в практически линейном и разветвленном ПХФ 2,2,2-трифторэтанолом в присутствии три-этиламина, было показано, что температура размягчения, определенная из термомеханических кривых, убывает в ряду полученных полимеров от 170° для линейного до 115° в случае наиболее разветвленного образца [32].

Даже эти несколько примеров наглядно показывают заметное влияние разветвлений на химические и физические свойства полиорганофосфазенов. Поэтому выявление путей управления процессом разветвления макромолекул имеет несомненное значение для химии полифосфазенов. Некоторые из таких путей уже рассмотрены выше при обсуждении проблемы синтеза исходного ПХФ.

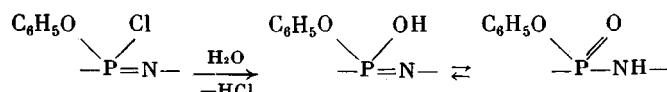
Другой тип разнозвенности полиорганофосфазенов возникает из-за неполного замещения атомов хлора в исходном ПХФ.

Как известно, полимераналогичные превращения, к которым, в частности, относятся и замещения атомов хлора в ПХФ на органогруппы, как правило, не реализуются на 100%. Поэтому в результате таких реакций обычно образуются разнозвенные полимеры, в которых наряду с конечными продуктами остаются также промежуточные и исходные звенья. Достижение глубоких степеней завершения процесса полимераналогичного замещения может затрудняться и за счет разветвлений макромолекул исходного ПХФ [32]. В случае полиорганофосфазенов строение таких разнозвенных полимеров без учета других возможных побочных процессов в общем виде можно представить следующим образом:



Влияние аномальных звеньев с Р—Cl-связями на свойства полиорганофосфазенов можно проиллюстрировать следующими примерами.

Смешанный полифосфазен, содержащий 60 мол. % феноксигрупп и 40 мол. % (~15 вес. %) хлора в качестве заместителей у атомов фосфора, при комнатной температуре гидролитически значительно более устойчив, чем ПХФ. При хранении на воздухе в течение года он сохраняет прозрачность, растворимость и элементный состав [33]. Однако содержание незамещенного хлора в полидифеноксифосфазене даже меньше 0,4 вес. %, по данным Олкока и др. [31], способствует деструкции этого полимера при повышенных температурах, возможно, из-за гидролиза Р—Cl-связей и протонирования атомов азота



Деструкция полифторалкооксифосфазеновых эластомеров при 135—200°, проходящая по закону случая, также в значительной степени связывается исследователями с наличием дефектных звеньев с Р—Cl-группами в макромолекулах и с последующим их гидролизом [34].

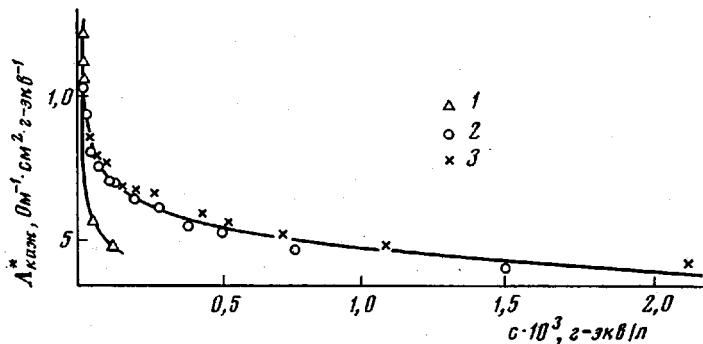
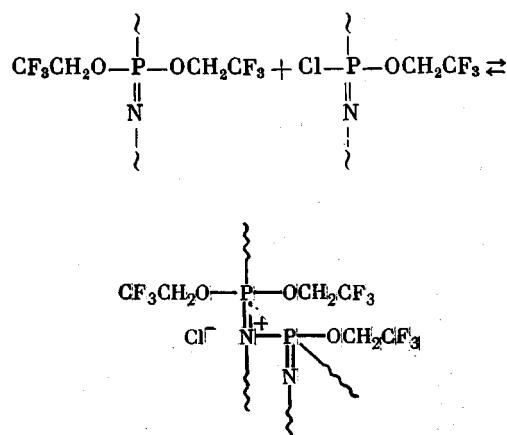


Рис. 4. Концентрационная зависимость «кажущейся» эквивалентной проводимости $\Lambda_{\text{каж}}^*$ раствора образцов поли-[бис-(трифторэтокси)фосфазена] в ТГФ [39]. Содержание незамещенного хлора в образцах 0,082 (1), 0,65 (2) и 0,87 вес. % (3)

О'Бриен и др. отмечают, что вероятность распада полиалкокси- и полиарилоксифосфазенов при фотолизе [35, 36] зависит от содержания незамещенных в процессе синтеза Р—Cl-групп, так как они увеличивают количество поглощенного света. В отсутствие этих групп, согласно литературным [35], полиорганиофосфазены обладают высокой светостойкостью. Следует отметить, что в данном случае речь, по-видимому, идет не о полном отсутствии звеньев с Р—Cl-связями, а о том незначительном их содержании, которое уже не оказывает влияние на фотолиз полимера.

На примере поли-[бис-(трифторэтокси)фосфазена] нами было показано, что наличие в этом полимере аномальных звеньев, содержащих незамещенный хлор, при определенном их количестве может придать полимеру и другие новые свойства, не характерные для звеньев преобладающего типа. В частности, поли-[бис-(трифторэтокси)фосфазен], содержащий 0,6–0,9 вес. % хлора, по данным гидродинамических, кондуктометрических и диэлектрических исследований в разбавленных растворах таких органических растворителей, как ТГФ и ацетон, обладает свойствами полиэлектролита [37–39]. При этом «кажущаяся» эквивалентная проводимость, рассчитанная на фрагмент цепи, содержащий один атом хлора, в широком интервале концентраций практически совпадает для образцов с различным остаточным количеством хлора (рис. 4). При меньшем (на порядок) содержании хлора в образцах (0,08 вес. %) свойства полиэлектролита выражены уже очень слабо; их удается обнаружить только методом кондуктометрии в очень разбавленных растворах ($c < 1,0 \text{ г/л}$).

Возникновение ионизированных групп в данном случае можно представить как внутри- или межмолекулярное взаимодействие двух различных звеньев, а именно образование четвертичных атомов азота и соответствующих противоионов хлора по следующей схеме [39]:



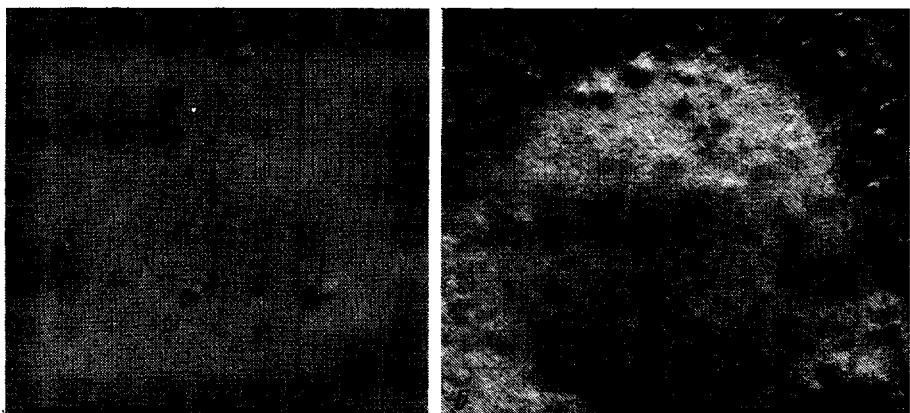
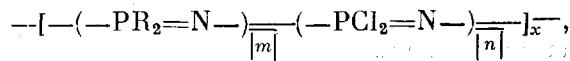


Рис. 5. Электронные микрофотографии поли-[бис-(трифторэтокси)фосфазена] [40]:
а – ТГФ, $U=75$ кэВ, $\times 60\,000$; б – гексафтобензол, $U=6$ кэВ, $\times 87\,000$

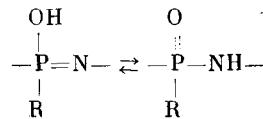
При электронно-микроскоическом исследовании разбавленных растворов поли-[бис-(трифторэтокси)фосфазена] [40] выявлены два типа структур: индивидуальные макромолекулы в полярных и в умеренно полярных растворителях (рис. 5, а) и ассоциаты в неполярных растворителях, состоящие из мелких частиц сферической формы (рис. 5, б). Это позволяет полагать, что в разбавленных растворах ацетона и ТГФ образование ионизированных групп в полимере носит преимущественно внутримолекулярный характер.

Таким образом, рассмотренные выше примеры показывают, что влияние даже небольшого количества незамещенных Р–Cl-групп на свойства полиорганиофосфазенов весьма заметно. В настоящее время уже начал формироваться количественный подход к его оценке. В связи с этим большое значение имеет нахождение условий, обеспечивающих достижение глубоких степеней замещения, достаточно точное определение хотя бы суммарного количества остаточного хлора в полимере, исходя из эмпирической формулы



и установление его допустимого предела для каждой конкретной полифосфазеновой структуры.

Кроме разветвлений и аномальных звеньев с Р–Cl-группами вследствие гидролиза может возникать еще один тип разновидности полиорганиофосфазенов. Эти аномальные звенья могут содержаться в полимере в виде двух таутомерных форм [41]



Здесь необходимо обратить внимание на то, что к образованию гидролизованных фрагментов приводит не только рассмотренный выше гидролиз незамещенных Р–Cl-связей в целевых полиорганиофосфазенах, но и побочные реакции гидролиза в процессе их синтеза, на возможность протекания которых уже обратили внимание некоторые исследователи [42–45].

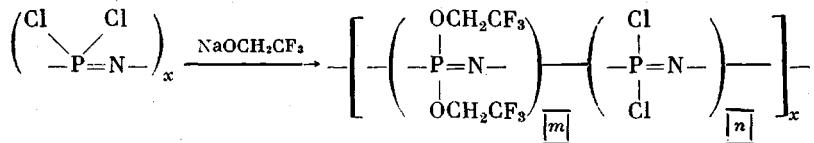
Так, Дик и Гольдфарб [42] в 1977 г. сообщили о синтезе высокомолекулярных ($M \sim 1\,000\,000$) полиарилоксифосфазеновых сополимеров в условиях, исключающих, по их мнению, доступ влаги. Для этой цели все операции с исходными компонентами проводили в боксе в атмосфере сухого N_2 и P_2O_5 , а влагу из реакционной системы удаляли азеотропной отгонкой с бензолом. К сожалению, авторами этой работы не приведены количественные данные об остаточной влаге в таких условиях.

Количественная оценка остаточной воды при синтезе полиорганиофосфазенов встречается лишь в некоторых недавно опубликованных патентах. В частности, Хергенротером и Халасой [43] разработан способ синтеза полифосфазенов с N,N-диалкилалкилендиаминогруппами в качестве боковых заместителей в среде ТГФ, содержащего $25 \cdot 10^{-4}\%$ воды. Этими же авторами предложен также способ синтеза полифосфазеновых сополимеров, содержащих N-замещенные пиррольные заместители у атомов фосфора, согласно которому реакционная среда должна содержать $\leq 0,1\%$ воды [44]. Приведенные данные, однако, еще не несут достаточной информации об эффективности побочных реакций гидролиза при синтезе полиорганиофосфазенов.

Многообразие возможных комбинаций органических, Cl-, OH-, фосфорильных групп и разветвлений у атомов фосфора, их относительные количества, распределение различных звеньев по цепи, а также композиционная неоднородность полимера, естественно, должны сказываться на свойствах полиорганиофосфазенов. Исходя из этого, не трудно понять, почему получение надежных хорошо воспроизводимых результатов при синтезе этих полимеров до сих пор является крайне сложной задачей. Такие обстоятельства создают существенные трудности и при исследовании закономерностей формирования химической структуры полиорганиофосфазенов, поскольку на успех можно рассчитывать только при комплексном решении перечисленных вопросов.

Кроме того, отличительной особенностью полиорганиофосфазенов, как это видно из рассмотренных в настоящем обзоре литературных данных, во многих случаях является высокая чувствительность их свойств к таким незначительным количествам аномальных звеньев, с которыми в случае большинства других полимеров уже практически можно не считаться и которые принято называть следами. Это, безусловно, еще в большей степени затрудняет исследование и требует высокой чувствительности выбранных методов контроля. Поэтому в области полифосфазенов очень важны методические разработки аналитического характера по созданию новых высокочувствительных методов исследования и контроля, например для определения количества незамещенного хлора и содержания остаточной воды в реакционной системе в пределах сотых и тысячных долей процента.

На примере поли-[бис-(трифторэтокси) фосфазена]



нами была предпринята попытка такого комплексного подхода к исследованию закономерностей синтеза полифторалкоксиофосфазенов [45, 46].

Прежде чем приступить к рассмотрению обнаруженных закономерностей, целесообразно кратко остановиться на использованных методах контроля, чтобы охарактеризовать реальные возможности их применения с учетом вышеизложенных требований.

Для определения содержания остаточной воды в растворителях и в 2,2,2-трифторэтаноле применяли метод кулонометрического титрования с использованием реактива Фишера и бипотенциометрической индикации конечной точки титрования. Измерения проводили на разработанной в Институте пищевой промышленности установке, обеспечивающей точность $\pm 0,0002$ об. % [47].

Количество незамещенного хлора в образцах поли-[бис-(трифторэтокси) фосфазена] определяли кулонометрическим титрованием при постоянной силе тока и методом рентгенофлуоресцентного анализа. Методические разработки, специально выполненные для этой цели в лаборатории микроанализа ИНЭОС АН СССР, обеспечивают точность измерения в случае кулонометрического титрования $\pm 0,03$ вес. %, в случае рентгенофлуоресцентного анализа — $\pm 0,01—0,005$ вес. % [46].

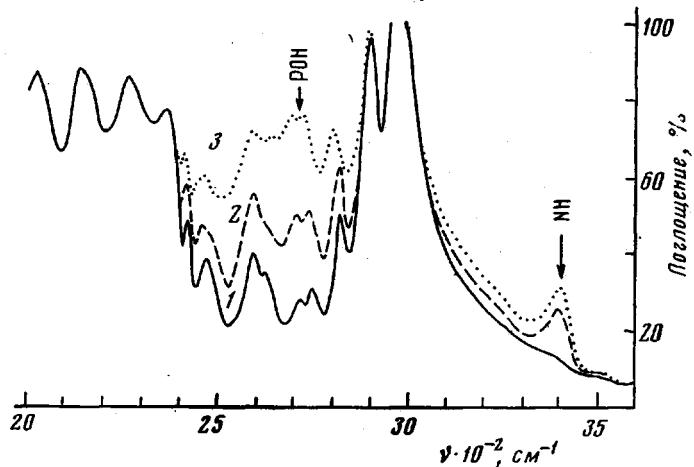


Рис. 6. ИК-спектры поли-[бис-(трифторэтокси)fosфазена], синтезированного при 70° в различных условиях [45]: 1 — смесь толуол — ТГФ; содержание остаточной воды 0,037 моль на повторяющееся звено полимера, продолжительность 3 ч; 2 — то же, продолжительность 20 ч; 3 — раствор ТГФ, содержание остаточной воды 0,022 моль на повторяющееся звено полимера, продолжительность 3 ч. Суммарное содержание остаточной воды рассчитано исходя из количества остаточной воды в растворителях и в 2,2,2-трифторэтаноле

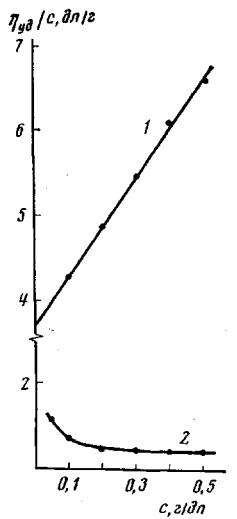


Рис. 7

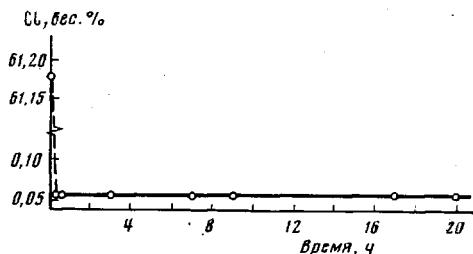


Рис. 8

Рис. 7. Концентрационная зависимость η_{sp}/c поли-[бис-(трифторэтокси)fosфазена] в ацетоне при 25°, синтезированного при 70° в смеси толуол — ТГФ (содержание остаточной воды 0,037 моль на повторяющееся звено полимера) [45]: 1 — продолжительность 3, 2 — 20 ч

Рис. 8. Зависимость содержания остаточного хлора в поли-[бис-(трифторэтокси)fosфазене] от продолжительности процесса замещения при 70°. Концентрация ПХФ в бензоле 30 г/л; $[\eta] = 3,37 \text{ дL/g}$; концентрация $\text{CF}_3\text{CH}_2\text{ONa}$ в ТГФ 1,25 моль/л; 6 молей трифторметилата натрия и 6 молей 2,2,2-трифторэтанола на повторяющееся звено полимера, $[\eta]$ полиорганофосфазена в ацетоне 4,36 дL/g [46]

Значительно более трудной задачей оказалась оценка небольших количеств гидролизованных аномальных звеньев в полимере. Пока что нами найдены лишь качественные методы их идентификации. Это, во-первых, характерные для валентных колебаний РО—Н- и N—Н-связей полосы поглощения в ИК-спектрах в областях 2720 и 3400 см⁻¹ соответственно [45], которые в некоторых случаях удается обнаружить при толщине образца ~60 мкм (рис. 6). Во-вторых, для этой цели было использовано то обстоятельство, что при содержании хлора менее 0,1 вес. % полиэлектролитные свойства полифосфазена обусловлены наличием Р—ОН-групп

в полимере [39]. В частности, к таким свойствам относится аномальный характер концентрационной зависимости вязкости раствора (рис. 7, кривая 2). И наконец, в тех случаях, когда количество гидролизованных звеньев было настолько мало, что с помощью первых двух методов они не обнаруживались, полимер подвергали условному тесту — 20-часовой обработке кипящим водным ацетоном [45] с последующей оценкой величины $[\eta]$. Наблюдаемое различие между образцами 1 и 2 в табл. 4, со-

Таблица 4

**Результаты гидролиза поли-[бис-(трифторэтиокси)fosфазена]
в кипящем растворе водного ацетона * [45]**

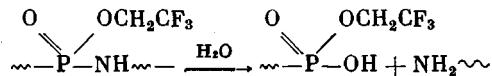
Образец, №	Содержание H_2O при синтезе полимера, моль/осново-моль, ПХФ	Остаточный Cl, %	$[\eta]$ (ТГФ), дл/г	
			исходного полимера	полимера после гидролиза
1	0,051 **	0,029	1,97	1,60
2	0,319 ***	0,034	1,90	0,41

* Концентрация полимера 1,5 г/дл, количество воды 10% от объема ацетона; продолжительность 20 ч.

** Рассчитано исходя из количества остаточной воды в растворителях.

*** Введено дополнительно 0,1% от объема ТГФ.

держащими близкие количества незамещенного хлора, но полученными при различном содержании воды в реакционной среде, позволяет полагать, что в водном ацетоне в первую очередь протекает деструкция гидролизованных в процессе синтеза фрагментов по следующей схеме:



При исследовании эффективности побочной реакции гидролиза в условиях синтеза поли-[бис-(трифторэтиокси)fosфазена] [45] было установлено, что она при 70° имеет место даже в случае использования растворителей со сравнительно небольшим количеством остаточной воды (0,005–0,006 об. %).

Для выявления условий, обеспечивающих высокую скорость основной реакции замещения, достижение глубоких степеней замещения и практически отсутствие побочных реакций гидролиза при синтезе поли-[бис-(трифторэтиокси)fosфазена], нами было изучено влияние различных факторов (температуры и продолжительности реакции, концентрации и соотношения исходных компонентов, природы растворителя и др.) на глубину замещения хлора в линейном ПХФ на трифторэтиоксигруппы, а также на эффективность побочных реакций гидролиза при замещении [46].

Поскольку зависимость степени замещения от продолжительности процесса в литературе ранее не рассматривалась, нами была изучена реакция замещения во времени в условиях, аналогичных описанным в работе Олкока и Кука [48]. Оказалось, что при 70° уже через 15 мин после начала реакции содержание остаточного хлора в линейном полифосфазене составляет 0,057 вес. % (рис. 8), что соответствует степени замещения на трифторэтиоксигруппы ~99,80% и практически не меняется при дальнейшем нагревании вплоть до 20 ч. Это свидетельствует о высокой скорости реакции замещения в данных условиях.

При проведении процесса замещения в различных растворителях наблюдается весьма сложный характер взаимосвязи между природой растворителей и протеканием основной и побочных реакций (табл. 5). Особое внимание здесь следует обратить на то, что при переходе от гетерогенных систем, где полимер во время синтеза выпадает в осадок, к гомогенным условиям проведения реакции (в растворе в ТГФ) эффективность побочных реакций гидролиза настолько возрастает, что образуется сравнитель-

Таблица 5

**Результаты синтеза поли-[*бис*-(трифторэтокси)фосфазена]
в различных растворителях [46]**
(Продолжительность реакции 3 ч при 70° в присутствии 6 молей NaOCH₂CF₃
и 6 молей HOCH₂CF₃ на повторяющееся звено полимера)

Растворитель для NaOCH ₂ CF ₃ *	Раствори- тель для ПХФ **	[η] ПХФ (бензол), дл/г	Характеристика полиорганофосфазена			
			растворимость в реакционной среде	Cl, вес. %	[η] (ацетон), дл/г после синтеза	[η] (ацетон), дл/г после дест- рукции
ТГФ	Бензол	2,92	Не растворим	0,060	3,30	2,06
	Толуол	3,28	То же	0,032	2,80	1,69
	Хлорбензол	2,30	»	0,031	2,55	1,25
Диоксан	Толуол	3,23	Не растворим	0,067	3,76	-
ТГФ	ТГФ	3,30	Растворим	0,041	- ***	-
Трифторэтанол	ТГФ	3,30	Растворим	0,200	Не растворим	-
	Бензол	2,92	Не растворим	6,700	То же	-

* Концентрация NaOCH₂CF₃, 1,25 моль/л.

** Концентрация ПХФ ~30 г/л.

*** η_{UD}/c в ацетоне с разбавлением возрастает; [η] в ТГФ 0,30 дл/г, $k_X = 0,18$.

Таблица 6

**Влияние температуры синтеза на устойчивость поли-[*бис*-(трифторэтокси)фосфазена]
($c = 1,5$ г/дл) к гидролизу в водном (10 об.%) ацетоне
при кипячении в течение 20 ч [46]**

Температура синтеза, °C	[η] (ацетон), дл/г		Температура синтеза, °C	[η] (ацетон), дл/г	
	после синтеза	после деструкции		после синтеза	после деструкции
0	4,23	3,01	50	4,34	3,98
20	3,70	3,63	70	3,76	2,54

но низкомолекулярный продукт с аномальной концентрационной зависимостью приведенной вязкости в ацетоне. Это обстоятельство не учитывают некоторые исследователи [49], предлагая вместо гетерогенных условий именно такой способ проведения процесса замещения для повышения скорости и степени замещения атомов хлора в ПХФ. Вместе с тем, как видно из табл. 5, замещение в гомогенных условиях в растворе в ТГФ при прочих сопоставимых условиях, за некоторым исключением, в действительности не дает выигрыша по содержанию остаточного хлора при сравнении с гетерогенной системой.

Из данных, приведенных на рис. 9 и в табл. 6, видно, что наиболее благоприятное сочетание глубоких степеней замещения атомов хлора на трифторэтоксигруппы с отсутствием побочных реакций гидролиза в смеси толуола в ТГФ наблюдается при осуществлении синтеза при комнатной температуре.

Весьма заметно также влияние концентрации раствора исходного ПХФ на степень превращения в данной макромолекулярной реакции. При этом оптимальной концентрацией в толуоле для ПХФ с $[\eta] = 2-4$ дл/г является концентрация порядка 20 г/л (рис. 10).

Наряду с этим существенное влияние на результаты синтеза поли-[*бис*-(трифторэтокси)фосфазена] оказывает соотношение исходных компонентов. Глубокое замещение атомов хлора на трифторэтоксигруппы с образованием гидролитически устойчивого полимера (табл. 7) достигается только при большом избытке трифторэтилата натрия в реакционной среде. При небольшом же его избытке полнота реакции замещения значительно уменьшается и (что особенно нежелательно) понижается гидролитическая устойчивость полимера.

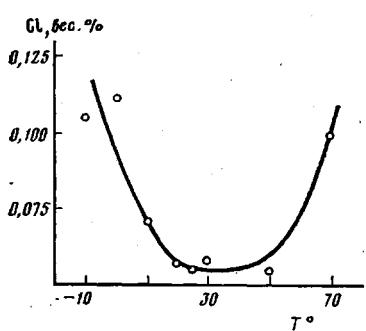


Рис. 9

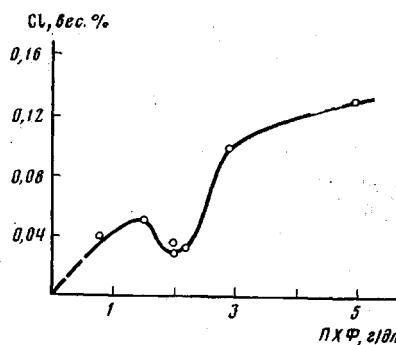


Рис. 10

Рис. 9. Зависимость количества незамещенного хлора в поли-[бис-(трифторметокси)-фосфазене] от температуры реакции. Концентрация ПХФ в толуоле 28,9 г/л; $[\eta] = 2,73$ дл/г; $k_x = 0,40$. Концентрация трифторметилата натрия в ТГФ 1,25 моль/л. Продолжительность реакции 3 ч [46]

Рис. 10. Зависимость количества незамещенного хлора в поли-[бис-(трифторметокси)-фосфазене] от концентрации раствора ПХФ в толуоле. Температура реакции 70°; продолжительность 3 ч, концентрация трифторметилата натрия в ТГФ 1,25 моль/л [46]

Что же касается допустимого предела остаточного хлора в поли-[бис-(трифторметокси)-фосфазене], то он не должен превышать 0,05 вес. %, к тому же при условии, что в полимере практически полностью отсутствуют гидролизованные в процессе синтеза аномальные звенья. Только такой полиорганофосфазен выдерживает кипячение в водном ацетоне без изменения своих молекулярно-массовых характеристик.

Знание этих закономерностей, несомненно, имеет практическое значение, так как позволяет целенаправленно регулировать содержание аномальных звеньев в данном полиорганофосфазене и обеспечивает получение хорошо воспроизводимых результатов при его синтезе.

В заключение следует подчеркнуть, что рассмотренные в настоящем обзоре некоторые аспекты синтеза ПХФ и стабильности свойств полиорганофосфазенов в основном возникают из-за гидролитической неустойчивости Р-Cl-связей в фосфазеновых структурах. Гидролиз этих связей в исходном низкомолекулярном продукте (ГХФ) существенно влияет на основные закономерности образования и на строение промежуточного продукта — ПХФ. Образующиеся вследствие этого разветвления, а также гидролиз Р-Cl-связей на стадии ПХФ вносят разнозначность в структуру полиорганофосфазенов и соответственно влияют на их свойства. И наконец, склонность незамещенных Р-Cl-связей в полиорганофосфазенах к гидролизу способствует деструкции макромолекул, что также приводит к изменению свойств полимеров.

В силу отмеченной специфики полифосфазенов для успешного решения задачи их синтеза и получения стабильных хорошо воспроизводимых

Таблица 7

Результаты синтеза поли-[бис-(трифторметокси)-фосфазена] в смеси толуола и ТГФ при различном соотношении ПХФ, трифторметилата натрия и 2,2,2-трифторметанола [46]
(Продолжительность реакции 3 ч при 20°)

Количество $\text{NaOCH}_2\text{CF}_3^*$ и HOCH_2CF_3 , моль/основно-моль ПХФ	[η] ПХФ (толуол), дл/г	Характеристика полиорганофосфазена		
		Cl, вес. %	[η] (ацетон), дл/г	после синтеза
			после деструкции	
2,2	3,87	0,186	4,71	2,14
3,0	2,62	0,086	4,36	3,13
6,0	2,73	0,057	3,70	3,63

* Концентрация в растворе в ТГФ 1,25 моль/л.

результатов, естественно, необходим научно обоснованный подход к управлению побочными процессами гидролиза. Некоторые из возможных путей такого подхода выявлены и рассмотрены в данном обзоре.

Полученные к настоящему времени результаты, однако, следует считать лишь одним из этапов в развитии химии полифосфазенов. Создание полифосфазеновых структур с оптимальными свойствами, несомненно, требует еще дальнейших исследований.

ЛИТЕРАТУРА

1. Allcock H. R., Kugel R. L. J. Amer. Chem. Soc., 1965, v. 87, № 18, p. 4216.
2. Барташев В. А., Соколов Е. И., Клебанский А. Л., Саратовкина Т. И., Черняевская Т. Л., Шаров В. Н. А. с. 217638 (СССР). – Опубл. в Б. И. 1968, № 16.
3. Tate D. P. J. Polymer Sci. Polymer Symp., 1974, № 48, p. 33.
4. Singler R. E., Hagnauer G. L., Schneider N. S. Polymer News, 1978, v. 5, № 1, p. 9.
5. Шаров В. Н., Иванова Г. А., Королько В. В., Милешкевич В. П., Клебанский А. Л., Пчелинцев В. В., Сидорович Е. А., Курлянд С. К. Докл. АН СССР, 1978, т. 239, № 5, с. 1113.
6. Шаров В. Н., Иванова Г. А., Королько В. В., Милешкевич В. П., Клебанский А. Л., Саратовкина Т. И., Сидорович Е. А., Суркова Н. С., Курлянд С. К., Пчелинцев В. В. Высокомолек. соед. А, 1981, т. 23, № 6, с. 1389.
7. Singler R. E., Schneider N. S., Hagnauer G. L. Polymer Engng Sci., 1975, v. 15, № 5, p. 321.
8. Peddas S. V., Magill J. H. J. Fire and Flammabil, 1980, v. 11, № 1, p. 63.
9. Платэ Н. А., Шибаев В. П. Гребнеобразные полимеры и жидккие кристаллы. М.: Химия, 1980, с. 203.
10. Шнейдер Н. С., Деспер К. Р., Бирс Д. Д. В кн.: Жидкокристаллический порядок в полимерах/Под ред. Блюмштейна А. М. Мир, 1981, с. 314.
11. Allcock H. Science, 1976, v. 193, № 4259, p. 1214.
12. Wade C. W. R., Gourlay S., Rice R., Hegyeli A. Polymer Preprints, 1977, v. 18, № 1, p. 856.
13. Allcock H. R., Fuller T. J., Matsumura K., Schmutz J. L. Polymer Preprints, 1978, v. 19, № 2, p. 92.
14. Patat F., Frömling K. Monatsh. Chem., 1955, B. 86, № 5, S. 718.
15. Allcock H. R., Kugel R. L., Valan K. J. Inorgan. Chem., 1966, v. 5, № 10, p. 1709.
16. Олжак Г. Фосфоратистые соединения. М.: Мир, 1976, с. 563.
17. Korsak V. V., Vinogradova S. V., Tur D. R., Kusarova N. N., Komarova L. I., Gilman L. M. Acta Polymerica, 1979, B. 30, № 5, S. 245.
18. Allcock H. R., Gardner J. E., Smeltz K. M. Macromolecules, 1975, v. 8, № 1, p. 36.
19. Allen G., Lewis C. J., Todd S. M. Polymer, 1970, v. 11, № 1, p. 31.
20. Коршак В. В. Разновидность полимеров. М.: Наука, 1977, с. 301.
21. Gimblett F. G. R. Plastic Inst. Trans. and J., 1960, v. 28, № 74, p. 65.
22. Chakrabarty D., Ghosh B. M. J. Polymer Sci., 1962, v. 62, № 174, p. 130.
23. Eley D. D., Willis M. R. J. Chem. Soc., 1963, v. 233, № 3, p. 1534.
24. MacCallum J. R., Werninc A. J. Polymer Sci A-1, 1967, v. 5, № 11, p. 3061.
25. Allcock H. R., Best R. J. Canad. J. Chem., 1964, v. 42, № 2, p. 447.
26. Soulent J. R., Silverman M. S. J. Polymer Sci. A, 1963, v. 1, № 2, p. 823.
27. Коршак В. В., Виноградова С. В., Тур Д. Р., Казарова Н. Н. Acta Polymerica, 1980, B. 31, № 9, S. 568.
28. Rothe M., Reinisch G., Jaeger W., Schopov I. Makromolek. Chem., 1962, v. 54, № 1, p. 183.
29. Коршак В. В., Виноградова С. В., Тур Д. Р., Казарова Н. Н. А. с. 761495 (СССР). – Опубл. в Б. И. 1980, № 33.
30. Goldfarb L., Hann N. D., Dieck R. L., Messersmith D. C. J. Polymer Sci. Polymer Chem. Ed., 1978, v. 16, № 7, p. 1505.
31. Allcock H. R., Moore G. Y., Cook W. J. Macromolecules, 1974, v. 7, № 5, p. 571.
32. Коршак В. В., Виноградова С. В., Тур Д. Р., Казарова Н. Н. Acta Polymerica, 1980, B. 31, № 11, S. 669.
33. Андреева М. А., Булычева Е. Г., Любавская Е. А., Слонимский Г. Л., Коршак В. В., Виноградова С. В. Высокомолек. соед. А, 1979, т. 21, № 1, с. 48.
34. Kyker G. S., Valaitis J. K. In: Proc. Stab. and Degradat. Polymer Symp., 173rd Meet. Amer. Chem. Soc. Washington: D. C., 1978, p. 293.
35. Ferrar W. T., O'Brien J. P., Allcock H. R. Polymer Preprints, 1978, v. 19, № 2, p. 557.
36. O'Brien J. P., Ferrar W. T., Allcock H. R. Macromolecules, 1979, v. 12, № 2, p. 108.
37. Тур Д. Р., Миносьянц И. И., Гильман Л. М., Борисова Т. И., Фролов В. И. В кн.: 8-й Международный микросимпозиум по поликонденсации. Тез. докл. Алма-Ата, 1981, с. 149.
38. Коршак В. В., Виноградова С. В., Тур Д. Р., Миносьянц И. И., Гильман Л. М., Борисова Т. И., Фролов В. И. Acta Polymerica, 1982, B. 32, № 2, S. 109.
39. Коршак В. В., Виноградова С. В., Тур Д. Р., Миносьянц И. И., Гильман Л. М., Борисова Т. И., Фролов В. И. Acta Polymerica, 1982, B. 32, № 2, S. 114.
40. Тур Д. Р., Белавцева Е. М., Миносьянц И. И., Радченко Л. Г., Щегнев Ю. Ф., Коршак В. В., Виноградова С. В. Acta Polymerica, 1982, B. 32, № 4, S. 266.
41. Володин В. В., Зеленецкий С. Н., Зимнухов Ю. А., Киреев В. В., Коршак В. В. Докл. АН СССР, 1976, т. 228, № 5, с. 1102.

42. Dieck R. L., Goldfarb L. J. *Polymer Sci. Polymer Chem.*, Ed., 1977, v. 15, № 2, p. 361.
 43. Hergenrother W. L., Halasa A. F. Pat. 4225697 (USA). — Опубл. в РЖХим, 1981, 9C341П.
 44. Hergenrother W. L., Halasa A. F. Pat. 4243795 (USA). — Опубл. в РЖХим, 1981, 14C339П.
 45. Виноградова С. В., Тур Д. Р., Миносьянц И. И., Комарова Л. И., Коршак В. В. *Acta Polymerica*, 1982, B. 32, № 5, S. 331.
 46. Виноградова С. В., Тур Д. Р., Миносьянц И. И., Лепендина О. Л., Ларина Н. И., Коршак В. В. *Acta Polymerica*, 1982, B. 32, № 10.
 47. Петров С. И., Галицын А. Д., Касперович В. Л. *Ж. аналит. химии*, 1980, т. 35, № 11, с. 2195.
 48. Allcock H. R., Cook W. J. *Macromolecules*, 1974, v. 7, № 3, p. 284.
 49. Fieldhouse J. W., Graves D. F., Cole W. M., Stayer M. L., Fenske S. L. Pat. 4128710 (USA). — Опубл. в РЖХим, 1979, 13C439П.

Институт элементоорганических соединений
им. А. Н. Несмиянова АН СССР

Поступила в редакцию
22.III.1982

SOME PROBLEMS OF THE SYNTHESIS OF POLYPHOSPHAZENES WITH THE OPEN CHAIN AND POSSIBLE WAYS OF THEIR SOLUTION

Tur D. R., Vinogradova S. V.
Review

S u m m a r y

The literary data and authors results concerning some general problems of the synthesis of high-molecular polyorganophosphazenes with the open chain are summarized. On the basis of analysis of various experimental data the conclusion is made about the high sensitivity of properties of polyphosphazenes to such small fractions of anomalous units which are negligible for the majority of other polymers and can be considered as traces. Because of this feature of polyphosphazenes the problem of the reproducibility and stability of the data during their synthesis is related with the scientifically grounded approach to the control of the side processes of hydrolysis of P—Cl bonds in phosphazene structures. Some possible ways of such approach are discussed.