

перекрыванием адсорбционных оболочек, то L , очевидно, имеет смысл удвоенной толщины адсорбционного слоя.

ЛИТЕРАТУРА

1. Scheutjens J. M. H. M., Fleer G. J. // J. Phys. Chem. 1980. V. 84. № 2. P. 178.
2. Липатов Ю. С., Привалко В. П., Демченко С. С., Титов Г. В. // Докл. АН ССР. 1985. Т. 284. № 3. С. 651.

Институт химии высокомолекулярных соединений АН УССР

Поступило в редакцию
29.VII.1986

УДК 541.64:547.241

О ВЛИЯНИИ ОКТАХЛОРЦИКЛОТЕТРАФОСФАЗЕНА НА ПОЛИМЕРИЗАЦИЮ ГЕКСАХЛОРЦИКЛОТРИФОСФАЗЕНА

Коршак В. В., Виноградова С. В., Тур Д. Р., Ширнина Т. А.,
Петровский П. В., Станкевич И. В., Бакурадзе Р. Ш.,
Губанов В. А.

Полидихлорфосфазен (ПДХФ) получают полимеризацией гексахлорциклотрифосфазена (Δ ГХФ): $(PCl_2=N)_s \rightleftharpoons (-PCl_2=N-)_x$.

При синтезе исходного ГХФ образуются также высшие хлорофосфазены. Наиболее трудно количественно отделить от ГХФ октахлорциклотетрафосфазен (ОХФ). Поэтому очень важно оценить влияние ОХФ на полимеризацию ГХФ. Существуют противоречивые мнения — отмечают

Результаты полимеризации тримера в присутствии различных количеств тетрамера (250°, 50 ч)

Количество ОХФ в смеси с ГХФ *, мол. %		Выход полимера, %	[η] (толуол, 25°), дл/г
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	—

* Остаточное количество тетрамера в исходном тримере определено методом ЯМР ^{31}P .

ускоряющий эффект [1], ингибирующее действие [2] и даже отсутствие активной роли ОХФ в процессе полимеризации ГХФ [3].

Нами установлено, что так называемая термическая «некатализическая» полимеризация ГХФ [4] в действительности катализируется HCl, образующимся при гидролизе PCl-групп в присутствующем ОХФ остаточной водой. При исследовании влияния различных количеств ОХФ на полимеризацию ГХФ в условиях образования практически линейного ПДХФ [5, 6] показано, что очень чистый ГХФ ($\sim 10^{-3}$ мол. % ОХФ) при 250° (50 ч) с заметной скоростью не гидролизуется и не полимеризуется. Оп-

тимальное количество ОХФ, необходимое для образования HCl, составляет ~0,1 мол.-% (таблица) и соответствует содержанию остаточной воды в полимеризационных ампулах после отпаивания от вакуумной системы (10^{-2} мм рт. ст.) со смазанными кранами. Если ОХФ больше, чем остаточной воды, полимеризация ГХФ существенно замедляется. Известный факт, что ОХФ гидролизуется легче, чем ГХФ [4], можно объяснить электронными эффектами. Исследование электронного строения расширенным методом Хюккеля показало ослабление связи P—Cl в ОХФ (заселенность по Малликену 0,687) по сравнению с ГХФ (0,724).

Следовательно, ОХФ играет двойную роль в процессе полимеризации ГХФ: обеспечивает образование катализатора (HCl), необходимого для начала роста цепи, и оказывает ингибирующее влияние на реакцию роста цепи. Это позволяет управлять процессом полимеризации путем варьирования отношения остаточной воды и ОХФ в реакционной системе.

ЛИТЕРАТУРА

1. Reynard K. A., Rose S. H. Пат. 2220800 ФРГ // Chem. Abstrs. 1973. V. 78. 98262.
2. Киреев В. В., Коршак В. В., Митропольская Г. И., Сулковский В. // Высокомолек. соед. А. 1979. Т. 21. № 1. С. 100.
3. Nagnauer G. L. // J. Macromolec. Sci. A. 1981. V. 16. № 1. Р. 385.
4. Олкок Г. Фосфоразотистые соединения. М., 1976. С. 358.
5. Korsak V. V., Vinogradova S. V., Tur D. R., Kasarova N. N., Komarova L. I., Gilman L. M. // Acta Polymerica. 1979. В. 30. № 5. S. 245.
6. Коршак В. В., Виноградова С. В., Тур Д. Р., Казарова Н. Н. А. с. 761495 СССР // Б. И. 1980. № 33. С. 126.

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

Поступило в редакцию
3.XI.1986