

УДК 541.64 : 542.953

## СИНТЕЗ ФОСФОРОРГАНИЧЕСКИХ ОЛИГОМЕРОВ И ПОЛИМЕРОВ МЕТОДОМ ПОЛИКОНДЕНСАЦИИ

Г. Борисов

Один из способов повышения стойкости полимеров к горению — введение фосфора в их макромолекулы. Синтезировано много фосфорорганических полимеров [1] и некоторые из них производятся промышленностью.

Наши усилия были направлены главным образом на синтез фосфорорганических соединений, содержащих функциональные группы, и олигомеров с реакционно-способными концами.

Полученные нами полимеры и олигомеры были использованы для синтеза полимеров путем поликонденсации, а также для модификации свойств полиэфиров и полиуретанов в процессе их получения. Из окиси ди-(хлорметил)метилфосфина (ОДХМФ) [2] заменой атомов хлора на радикалы, содержащие функциональные группы, были получены бифункциональные мономеры [3]. Из синтезированной таким образом окиси ди-(карбометоксифеноксиметил)метилфосфина получены полиэферы, сополиэферы, смешанные полиэферы, а также олигоэферы и смешанные олигоэферы. Из олигоэфиров получены полиуретаны [4, 5].

Этерификацией акриловой или метакриловой кислот *бис*-(оксиметил)фосфиновой кислотой синтезированы полимеризационноспособные продукты [6]. Присоединением моно- и диконденсационных продуктов хлораля и гипофосфористой кислоты к диизоцианатам получены фосфор- и хлорсодержащие полиформамидополиуретаны и полиуретаны [7].

Рассмотренные выше фосфорсодержащие мономеры, олигомеры и полимеры базируются на относительно доступных фосфорсодержащих соединениях и отличаются тем, что атом фосфора входит в основную цепь макромолекулы и связан с ней связью С—Р. Для получения фосфорсодержащих полимеров со связями С—О—Р использованы эфиры фосфоновых кислот. Переэтерификацией их диолами синтезированы олигоэферы [8—10], а из олигоэфиров получены олигоэфирметакрилаты [9, 10].

Переэтерификацией диэтилфосфита 1,6-гександиолом синтезированы олигофосфиты [11]; при использовании в качестве диола *бис*-(оксипропан)полисульфида — фосфор- и серусодержащие полиэферы [12] и фосфор- и серусодержащие олигоэферы [13]. Полученные фосфор- и серусодержащие олигофосфиты и полиформамидополиуретаны на их основе были изучены в качестве добавок к ненаполненным смесям натурального каучука [14]. Они оказались хорошими противостарителями со специфическими свойствами. В процессе изучения этих свойств было установлено, что и полиуретаны, не содержащие фосфор, могут быть использованы как добавки [15], однако их противостарительные свойства слабее.

Фосфор- и серусодержащие олигоэферы синтезированы и при взаимодействии гександиола и  $P_2S_5$ , а также при взаимодействии олигофосфита, полученного переэтерификацией диэтилфосфита гександиолом и  $P_2S_5$  [11]. Более подробно эти результаты приведены в [16].

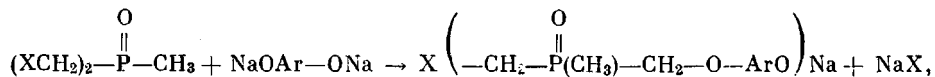
Как было сообщено выше, ранее для получения олигомеров и полимеров с С—Р-связями нами была использована окись *бис*-(карбометоксифеноксиметил)метилфосфина — производная ОДХМФ. Заслуживало внимания получение олигомеров и полимеров непосредственно из ОДХМФ и диолов, что позволяет синтезировать простые полиэферы и олигоэферы, содержащие фосфор.

Интерес к простым полиэферам, особенно к ароматическим, как термоустойчивым полимерам, в последние годы особенно возрос. Некоторые из них даже производятся в промышленных масштабах [17], а исследованию других посвящен ряд работ [18—22]. Одним из часто используемых методов их получения является нуклео-

офильное замещение атомов галогенов соответствующих дифункциональных галогенсодержащих соединений по реакции Вильямсона.

Имея в виду, что очень часто иодиды более реакционноспособны, чем хлориды, мы использовали и окись ди-(иодметил)метилфосфина (ОДИМФ). Ее получение было описано в [22], однако мы воспользовались методом [23], основанным на замене атомов хлора в ОДХМФ на иод *бис*-(хлорметил)фосфиновой кислоты в среде диметилформамида (ДМФА), которая проходит быстро и с почти количественным выходом.

Было изучено взаимодействие ОДХМФ и ОДИМФ с натриевыми солями 2,2-*бис*-(*n*-оксифенил)пропана (диана), *бис*-(*n*-оксифенил)метана, 2,7-диоксинафталина. Реакция протекает по схеме



где X = Cl; I; Ar — остатки соответствующих бисфенолов.

Основываясь на результатах экспериментов и выводах [3] о легкости прохождения реакции нуклеофильного замещения атомов хлора в ОДХМФ на фенолятную группу, получение полиэфиров проводили в ксилоле. Но при этом молекулярные веса полученных продуктов оказались не очень высокими. При использовании равномольных соотношений получали полиэфиры со степенью поликонденсации 3—8, представляющие собой смолообразные, светло-коричневые прозрачные продукты с невысокой температурой плавления; из их расплавов можно вытягивать нити. Они хорошо растворяются в хлороформе, низших спиртах, ацетоне, пиридине, уксусной кислоте, ДМФА, диметилсульфоксиде (ДМСО) и нерастворимы в ароматических углеводородах, CCl<sub>4</sub>, углероде, этиловом эфире, воде и др.

С целью подбора условий для получения полиэфиров с более высоким молекулярным весом, поликонденсацию проводили также в воде и ДМСО. Вопреки ожиданиям, при проведении реакции в среде ДМСО, когда реакционная смесь полностью гомогенна, получают эфиры с более низким молекулярным весом и значительно меньшим выходом по сравнению с синтезами в среде ксилола, где реакционная смесь гетерогенна. При использовании в качестве растворителя воды выходы почти не отличаются от полученных при проведении реакции в ксилоле. Кроме того, в этом случае был получен продукт с самым высоким молекулярным весом (табл. 1). Заслуживает внимания факт, что в первый момент полученные продукты не сразу осаждаются из водной среды, а находятся в тонкодиспергированном состоянии, что наблюдается даже визуально. Из табл. 1 видно, что на основе ОДИМФ получается продукт с более высоким молекулярным весом.

В ИК-спектрах полиэфиров присутствует полоса поглощения простой эфирной группы, связанной с ароматическим ядром или винильным радикалом при 1040 см<sup>-1</sup>, полосы поглощения ароматического ядра (1610 см<sup>-1</sup>) и гидроксильной группы (3600—3400 см<sup>-1</sup>). Присутствуют полосы поглощения, характерные для фосфорильной группы (P=O) при 1180 см<sup>-1</sup> и для метильной группы, непосредственно связанной с атомом фосфора

Таблица 1

$$\text{O}$$

$$\parallel$$
**Простые полиэфиры на основе Na-дифенолята диана и (XCH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>-P-CH<sub>3</sub> (1 : 1)**

X	Выход, %	Т. пл., °С	Найдено, %		Мол. вес	X	Выход, %	Т. пл., °С	Найдено, %		Мол. вес
			ОН-группы	галогены					ОН-группы	галогены	
Cl	72	120—126	1,17	4,93	950	I	79,2	118—125	0,23	8,62	2720
	60,5	112—118	1,03	3,74	1200		78,0	115—130	0,28	7,22	2730
I	66,5	120—126	0,28	3,30	4710	I	40	118—120	2,12	2,56	1210
	66,5	120—125	1,06	3,42	2240						

Таблица 2

$$\begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ (\text{XCH}_2)_2\text{—P—CH}_3 \end{array}$$
 Олигомеры на основе дифенолов и

Дифенол	Мольное соотношение NaOH : дифенол	Растворитель	Выход, %	Т. пл., °C	Содержание OH-групп, % *	Мол. вес *
Диан	1 : 1	Вода	85,6	82—84	$\frac{6,43}{6,25}$	$\frac{525}{546}$
	1 : 1	Ксилол	24,1	125—127	$\frac{2,31}{6,25}$	$\frac{1470}{546}$
	2 : 1	»	18,3	108—110	$\frac{3,74}{6,25}$	$\frac{910}{546}$
	2 : 1	ДМСО	36,6	95—97	$\frac{3,16}{6,25}$	$\frac{1080}{546}$
Бис-( <i>n</i> -оксифенил)метан	1 : 1	Вода	43,7	85—88	$\frac{6,21}{6,96}$	$\frac{550}{488}$
	1 : 1	Ксилол	39,6	98—100	$\frac{5,46}{6,96}$	$\frac{620}{488}$
2,7-Диоксинафталин	1 : 1	Вода	27,0	139—144	$\frac{5,65}{8,33}$	$\frac{600}{408}$

\* В числителе — найдено, в знаменателе — вычислено для олигомеров, в которых на один остаток окиси фосфина приходится два остатка дифенола.

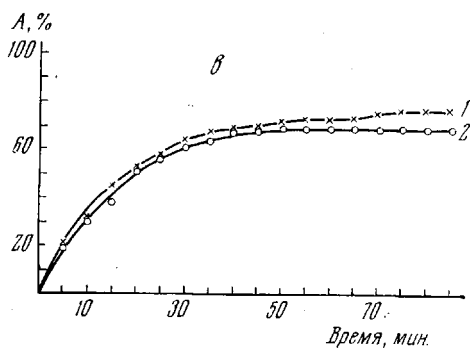
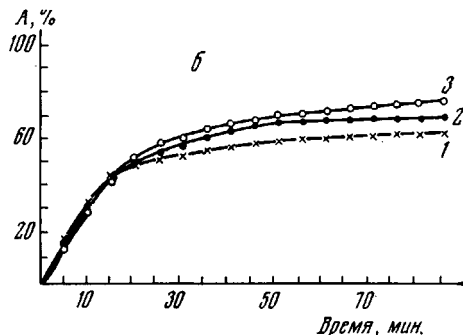
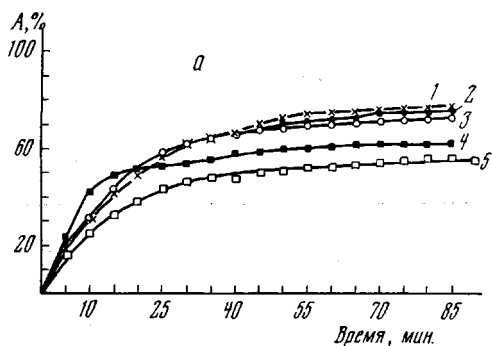
(1300  $\text{см}^{-1}$ ). Характерное поглощение гидроксильной группы, непосредственно связанной с атомом фосфора (2700—2560  $\text{см}^{-1}$ ), не наблюдается.

Характеристические вязкости растворов полученных полиэфиров в хлороформе относительно малы, что соответствует невысоким молекулярным весам; термостойкость сравнительно хорошая. При 250° за 10 час. полиэфир с молекулярным весом  $M = 2240$  теряет ~ 2% своего веса, а с  $M = 4700$  при 300° за 2 часа — 14%.

Полиэфиры обладают самозатухающими свойствами. В пламени они горят как вещества, содержащие ароматические ядра, но после удаления из огня сразу же гаснут. Для получения олигомеров с концевыми гидроксильными группами использовали избыток диола. Из табл. 2 видно, что вопреки взятому большому избытку динатриевой соли 2,2-бис-(*n*-оксифенил)пропана и при использовании ксилола или ДМСО в качестве растворителя получают олигомерные продукты со степенью поликонденсации, близкой к получаемой в случае, когда соотношение между исходными продуктами 1 : 1. Выходы в этом случае, однако, значительно ниже. В водной среде был получен олигомер, молекулярный вес которого (вычисленный по концевым OH-группам) очень близок к молекулярному весу предназначенного продукта. Хорошие результаты получены при использовании натриевых солей диолов, приготовленных из 1 моля диола и 1 моля NaOH.

Вторая часть нашей работы была направлена на получение олигомеров и полимеров, содержащих С—О—Р-связи. Основной метод, использованный нами, — перэтерификация диэтилфосфитов. Было интересно более подробно изучить эту реакцию с целью получения олигомеров с возможно низким молекулярным весом или проведения частичной перэтерификации при получении смешанных диалкилфосфитов, содержащих одну OH-группу в одном из радикалов.

Диалкилфосфиты, как сравнительно легко доступные фосфорорганические соединения, являются объектом усиленных исследований. В литературе имеется много сообщений о перэтерификации их диолами. В большинстве случаев усилия направлены на получение высокомолекулярных продуктов. Однако опубликованные



Зависимость степени завершенности реакции (A) от времени:

a — диметилфосфита с диолами (1 : 2): 1 — этиленгликоль; 2 — диэтиленгликоль; 3 — 1,6-гександиол; 4 — амиловый спирт; 5 — триэтиленгликоль; б — диметилфосфита и диэтиленгликоля в мольном соотношении 1 : 1 (1); 1 : 4 (2) и 1 : 2 (3); в — диметилфосфита и 1,6-гександиола (1 : 2) в присутствии катализатора (1); без катализатора (2)

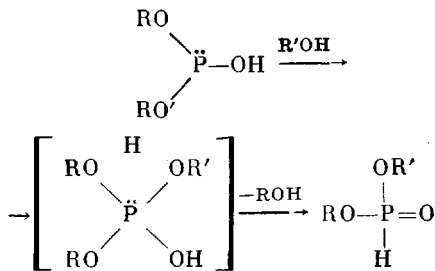
различных диолов имеют почти один и тот же ход. Характер вышеуказанной зависимости находится в соответствии с зависимостью, полученной при перэтерификации диэтилфосфита гександиолом при 150° [24]. Ход этой зависимости при одной и той же концентрации диметилфосфита (ДМФ) и различных концентрациях использованных диолов также одинаков (рисунок, б). Одинаковые начальные скорости (табл. 3) свидетельствуют о том, что скорость процесса в этом случае определяется одним и тем же фактором. Следует отметить, что завершенность реакции (до 65%-ной конверсии) в присутствии катализатора (рисунок, в) и без него при одних и тех же мольных соотношениях, одинакова.

результаты противоречивы. Некоторые авторы [24] сообщают о получении полимеров с высоким молекулярным весом; другие [25] — о получении олигомеров.

Известно [26], что при перэтерификации диэтилфосфита высшими одновалентными спиртами до определенной степени законченности реакции были изолированы смешанные диалкилфосфиты. Установлено, что при перэтерификации диалкилфосфитов диолами при этих же условиях также получают смешанные диалкилфосфиты, но выделение их затруднено.

Наши исследования показывают также [11], что при получении олигомеров с возможно низким молекулярным весом наибольшие трудности встречаются при устранении избытка диола. При повышении температуры и при использовании вакуума возможна дальнейшая поликонденсация, приводящая к повышению молекулярного веса.

Предложенные до сих пор механизмы реакции перэтерификации в общих чертах сводятся к следующему [27, 28]



В соответствии с взглядами, высказанными в работе [29], определяющим фактором при перэтерификации эфиров трехвалентного фосфора является наличие свободной пары электронов у атомов фосфора.

Попытки показать возможность моноперэтерификации с кинетической точки зрения дали следующие результаты.

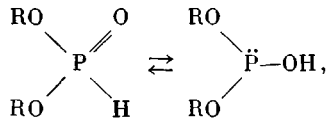
Приведенные на рисунке, а данные по степени завершенности реакции показывают, что до 65%-ной конверсии кривые для

Начальные скорости ( $w_0$ ) переэтерификации диметилфосфита диолами

с·10 <sup>-4</sup> , моль/л		с·10 <sup>-4</sup> , моль/л· ·мин	с·10 <sup>-4</sup> , моль/л		с·10 <sup>-4</sup> , моль/л· ·мин	с·10 <sup>-4</sup> , моль/л		с·10 <sup>-4</sup> , моль/л· ·мин	с·10 <sup>-4</sup> , моль/л		с·10 <sup>-4</sup> , моль/л· ·мин	с·10 <sup>-4</sup> , моль/л		с·10 <sup>-4</sup> , моль/л· ·мин
ДМФ	ГД		ДМФ	ЭГ		ДМФ	ДЭГ		ДМФ	ТЭГ		ДМФ	АА*	
1,75	6,98	0,31	—	—	—	2,14	8,48	0,45	1,63	6,36	0,28	1,90	7,7	0,61
2,96	5,98	0,67	3,26	12,6	0,65	3,21	6,70	0,73	3,35	5,18	0,50	3,24	6,5	0,84
4,70	4,70	1,25	4,84	10,0	1,38	5,36	5,36	1,11	—	—	—	4,98	5,0	1,45
6,95	2,98	1,46	6,86	6,86	1,90	—	—	—	6,10	3,36	0,80	—	—	—
2,96**	5,98	0,67	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—

\* АА — аллиловый спирт. \*\* Опыт проводили в отсутствие катализатора.

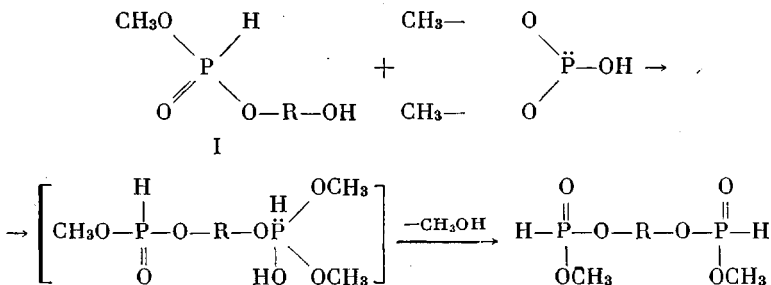
Известно, что диалкилфосфиты находятся в двух таутомерных формах



причем равновесие сильно смещено в сторону формы с пятивалентным фосфором.

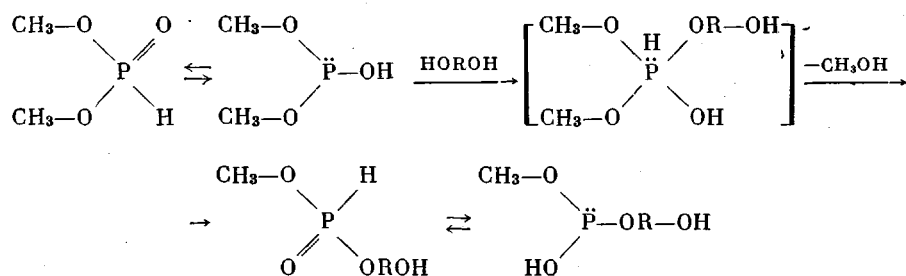
Одинаковые начальные скорости при одной и той же концентрации диметилфосфита можно объяснить, допустив, что первой стадией реакции является таутомерное превращение пятивалентного фосфора в трехвалентный. Это должно происходить с несколько меньшей скоростью, чем сама переэтерификация.

Полученные данные показывают, что переэтерификация ДМФ диолами зависит только от концентрации диметилфосфита. В результате опытов, для которых была взята самая низкая концентрация ДМФ, была получена самая низкая скорость переэтерификации. Такая же зависимость была установлена и для этиленгликоля (ЭГ), диэтиленгликоля (ДЭГ) и триэтиленгликоля (ТЭГ) (табл. 3). В соответствии со сделанными нами допущениями, скорость переэтерификации не должна зависеть от концентрации диола, т. е. реакция должна иметь первый порядок. При опытах, проведенных в растворе с целью определения порядка реакции по гександиолу (ГД), это не подтвердилось, что, естественно, можно объяснить, допустив возможность вступления продукта I, получаемого на первой стадии, в реакцию с ДМФ по схеме

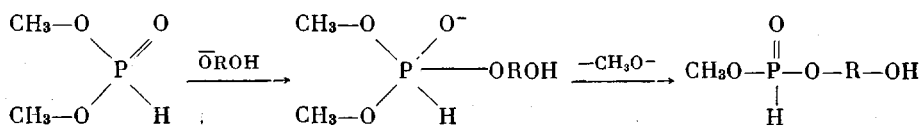


Участие I в реакции при значительном избытке ДМФ чувствительно и приводит к изменению общей скорости реакции.

Кривые рисунка, *a* показывают, что монозамещенный продукт I реагирует с диолами со скоростью, меньшей, чем скорость реакции между ДМФ и диолом. На основании сказанного можно предложить следующую вероятную схему реакции переэтерификации диметилфосфита диолами:



Эта вероятная схема не исключает возможности протекания реакции и с участием пятивалентного фосфора, особенно при использовании катализатора. В этом случае в реакционной среде кроме фосфит-аниона присутствует алкоголятный анион. Целесообразно допустить протекание реакции и согласно схеме



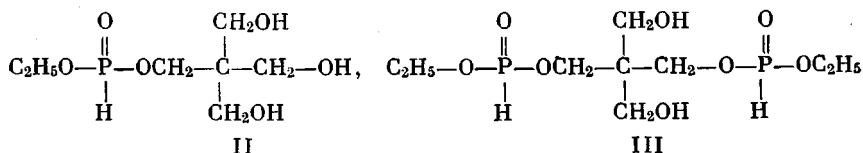
Длина углеродной цепи одного из радикалов — смешанного диалкилфосфита, не может быть единственной причиной пониженной скорости второй ступени реакции, так как ход кривых завершенности реакции для 1,6-гександиола и этиленгликоля один и тот же. Известно [30], что у диалкилфосфитов существует водородная связь, которая при переэтерификации ДМФ диолами, возможно, влияет на скорость реакции. В пользу этого свидетельствует и тот факт, что было изолировано соединение включения с мочевиной, молекулярный вес которого соответствует молекулярному весу продукта монопереэтерификации. Гександиол при определенных условиях образует соединения включения с мочевиной, тогда как ДМФ и продукты его реакции таких соединений не образуют. Подобный продукт был изолирован и с помощью колоночной хроматографии. Молекулярный вес его (195) соответствует молекулярному весу продукта, получаемого на первой стадии реакции. Чистоту изолированных веществ проверяли с помощью тонкослойной хроматографии.

Были проведены опыты по введению хлора в олигофосфиты. Как известно, одновременное присутствие фосфора и хлора в молекулах полимера значительно улучшает стойкость их к горению [31]. Одна из возможностей введения хлорных атомов в молекулы диалкилфосфитов — взаимодействие их с хлоралем [32]. Лабильный водородный атом в полифосфитах может быть также использован для модификации полученных полимеров. Так, например, продукт, полученный переэтерификацией диэтилфосфита (ДЭФ) этиленгликолем, был присоединен к хлоралу [33].

Нами были проделаны опыты по переэтерификации ДЭФ пентаэритритом или глицерином при использовании избытка ДЭФ. Также были проделаны опыты по присоединению хлорала к полученным олигомерам. Продукты реакции переэтерификации и взаимодействия с хлоралем были присоединены к толулендиизоцианату. Полученные олигофосфиты — про-

зрачные вязкие жидкости бледно-желтого цвета. Они растворяются в воде и этиловом спирте (табл. 4). В неполярных органических растворителях эти продукты нерастворимы. В их ИК-спектрах наблюдаются характерные полосы поглощения групп P=O (1175 см<sup>-1</sup>), P-O-C (1240-1190 см<sup>-1</sup>), OH (3400 см<sup>-1</sup>) и P-H (2400 см<sup>-1</sup>). Чистоту изолированных продуктов контролировали с помощью тонкослойной хроматографии (элюент — хлороформ или смесь хлороформа и эфира).

Опыты показали, что в зависимости от продолжительности проведения реакции переэтерификации получаются различные продукты. Из табл. 5 видно, что содержание фосфора в олигоэфире, полученном за 30 мин., соответствует приблизительно монозамещенному продукту, а за 90 мин. получается продукт III.



Это подтверждают результаты, полученные при переэтерификации ДМФ диолами. Реакция присоединения хлораля к продуктам переэтерификации ДЭФ пентаэритритом протекает более бурно, чем в случае ДЭФ и глицерина.

Таблица 5  
Переэтерификация диэтилфосфита пентаэритритом (2 : 1) при 140°

Продолжительность реакции, мин.	Количество выделившегося C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> OH, %	Найдено P *, %
30	34,5	14,59
60	38,7	15,85
90	44,8	17,16

\* Вычислено для II — 13,50; III — 19,30%.

Полученных на основе ДЭФ и пентаэритрита, наблюдается полоса поглощения при 620-625 см<sup>-1</sup>, отсутствующая в спектрах исходных продуктов.

Полученные олигофосфиты и фосфор- и хлорсодержащие олигоэфиры были присоединены к толуилендиизоцианату. Наблюдается определенное отличие в реакционной способности олигоэфиров.

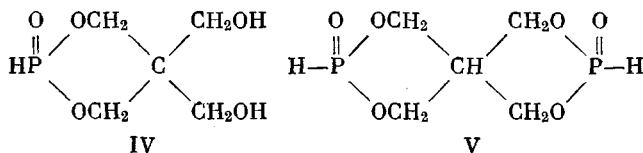
Олигоэфиры, полученные переэтерификацией ДЭФ пентаэритритом и глицерином, не реагируют с эквивалентными количествами 2,4-толуилендиизоцианата при комнатной температуре. Реакция протекает только при нагревании смеси до 40-50° в атмосфере азота. С фосфор- и хлорсодержащими олигоэфирами реакция протекает при комнатной температуре. Это свидетельствует о том, что в олигомерах, не содержащих хлор, количество гидроксильных групп относительно мало.

Было замечено также, что взаимодействие олигоэфиров, полученных при переэтерификации пентаэритрита ДЭФ (2 : 1) и не содержащих хло-

Таблица 4  
Синтез олигоэфиров переэтерификацией диэтилфосфита пентаэритритом или глицерином

Мольные соотношения ДЭФ : глицерин	Т, °С	Выход, %	<sup>η</sup> <sub>пр</sub> (0,5% хлороформ)
Пентаэритрит			
1 : 1	140	64	0,044
2 : 1	140	92	0,038
2 : 1	160	96	0,042
3 : 1	140	78	0,044
3 : 1	160	84	0,060
4 : 1	140	87	0,056
4 : 1	160	91	0,059
Глицерин			
2 : 1	120	72	0,022
3 : 1	120	63	0,021
4 : 1	120	82	0,029

ра, с 2,4-толуилдидиизоцианатом протекает только при нагревании смеси до 60–70°. Термостойкость этих полиуретанов, а также их устойчивость к действию концентрированных кислот и оснований по сравнению с другими полиуретанами хуже. Исходя из полученных данных, можно предположить, что в результате реакции переэтерификации ДЭФ пентаэритритом, особенно при использовании мольных соотношений 2 : 1, образуются моноциклические и спиранные структуры IV и V



Известно [34], что при полипереэтерификации триалкилфосфита пентаэритритом (независимо от способа проведения реакции) были получены отличающиеся по структуре продукты. При нагревании 1 моля пентаэритрита с 2 молями ТЭФ был изолирован продукт, обладающий спирановой структурой.

В литературе имеются данные [35], что для диоксисарколановых циклов характерно поглощение при 635 и 680  $\text{см}^{-1}$  в ИК-области, а для циклических фосфитов, полученных на основе *d*-маннита, характерны полосы поглощения при 615–622  $\text{см}^{-1}$  [36]. Наблюдаемые полосы поглощения при 620–625  $\text{см}^{-1}$  в ИК-спектрах, синтезированных на основе ДЭФ и пентаэритрита олигоэфиров, могут быть также, по-видимому, обусловлены наличием циклических продуктов.

Синтезированные полиуретаны в большинстве случаев представляют собой светло-коричневые порошки. Они обладают самозатухающими свойствами — после удаления из пламени гаснут через 1–2 сек.

### Выводы

1. Из полученных полифункциональных окисей фосфинов, фосфинистых и фосфиновых кислот синтезированы сложные и простые полиэфиры и олигоэфиры, а также продукты их присоединения к диизоцианатам.

2. Переэтерификацией эфиров фосфиновых кислот или диалкилфосфитов полиолами получены олигоэфиры; присоединением хлорала к олигофосфитам — фосфор- и хлорсодержащие олигоэфиры.

3. Изучена зависимость между строением и свойствами олигомеров и полимеров. Большинство полученных полимеров обладает самозатухающими свойствами и повышенной адгезией к стеклянным и металлическим поверхностям.

Институт органической химии  
София

Поступила в редакцию  
2 XII 1974

### ЛИТЕРАТУРА

1. Е. Л. Гефтер, Фосфорорганические мономеры и полимеры, Изд-во АН СССР, 1960.
2. М. И. Кабачник, Е. Н. Цветков, Докл. АН СССР, 143, 592, 1962.
3. Е. Н. Цветков, Г. Борисов, Хр. Сивриев, Р. А. Малеванная, М. И. Кабачник, Ж. общ. химии, 40, 285, 1970.
4. Г. Борисов, Хр. Сивриев, Е. Н. Цветков, М. И. Кабачник, Высокомолек. соед., А12, 620, 1970.
5. Г. Борисов, Хр. Сивриев, Изв. Болг. АН, Отд. хим. н., 3, 465, 1970.
6. Г. Борисов, М. Григорова, Докл. Болг. АН, 21, 335, 1967.
7. Г. Борисов, М. Григорова, Изв. Болг. АН, Отд. хим. н., 3, 509, 1970.
8. И. Панайотов, Н. Касабова, Г. Борисов, Докл. Болг. АН, 18, 453, 1965.
9. М. Михайлов, С. Герджикова, Г. Борисов, Докл. Болг. АН, 18, 833, 1965.
10. М. Михайлов, С. Герджикова, Г. Борисов, Докл. Болг. АН, 19, 737, 1966.
11. Г. Борисов, Гр. Чолаков, Изв. Болг. АН, Отд. хим. н., 3, 13, 1970.
12. Г. Борисов, П. Николински, М. Григорова, М. Михайлов, Докл. Болг. АН, 19, 733, 1966.
13. Г. Борисов, П. Николински, М. Григорова, М. Михайлов, Докл. Болг. АН, 19, 799, 1966.



14. Г. Борисов, Н. Николински, М. Григорова, Гр. Чолаков, М. Михайлов, Изв. Болг. АН, Отд. хим. н., 2, 147, 1969.
15. Г. Борисов, П. Николински, М. Григорова, Ст. Среброва, М. Михайлов, Изв. Болг. АН, Отд. хим. н., 2, 221, 1969.
16. G. Borisov, *Polymery*, 8, 388, 1970.
17. M. Tokarzewska, *J. Polymer Sci.*, 6, A-1, 777, 1968.
18. R. N. Johnson, A. G. Farnham, R. A. Clendinning, W. F. Hale, C. N. Merriam, *J. Polymer Sci.*, 5, A-1, 2375, 1967.
19. W. F. Hale, A. G. Farnham, R. N. Johnson, R. A. Clendinning, *J. Polymer Sci.*, 5, A-1, 2399, 1967.
20. Е. Е. Барони, В. Н. Карвонопуло, К. А. Ковырзина, Н. С. Курсанова, *Высокомолек. соед.*, Б10, 736, 1968.
21. H. M. Van Dort, C. A. M. Hoefs, E. P. Magre, A. J. Schöpf, K. Yntema, *Europ. Polymer J.*, 4, 275, 1968.
22. L. H. Chance, D. J. Daigle, G. L. Drake, *J. Chem. Engng Data*, 12, 282, 1967.
23. Э. Х. Мухаметзянова, А. Р. Пантелеева, И. М. Шермергорн, Изв. АН СССР, серия химич., 1967, 1597.
24. А. Н. Пудовик, Т. И. Евстафьев, *Высокомолек. соед.*, 5, 886, 1963.
25. В. И. Кодолов, С. С. Спасский, *Элементорганические мономеры и олигомеры*, Изд-во АН СССР, 1968, стр. 15.
26. Б. А. Арбузов, В. С. Виноградова, Докл. АН СССР, 83, 79, 1952.
27. К. А. Петров, Э. Е. Нифантьев, Р. Г. Гольцова, А. Н. Щеголев, Б. В. Бушмин, *Ж. общ. химии*, 32, 3727, 1962.
28. H. W. Hofmann, R. J. Ess, R. P. Usinger, *J. Amer. Chem. Soc.*, 78, 5817, 1956.
29. К. А. Петров, Э. Е. Нифантьев, Р. Г. Гольцова, *Ж. общ. химии*, 31, 2367, 1961.
30. А. Е. Арбузов, М. И. Бутаев, В. С. Виноградова, Докл. АН СССР, 54, 603, 1946.
31. C. J. Hilado, *Flammability Handbook for Plastics*, Technomic, 1969.
32. В. Teichmann, *J. Prakt. Chem.*, 1, 94, 1965.
33. Франц. пат. 1216521, 1960; РЖХим, 1961, 6П510.
34. Э. Т. Мукменев, Г. Камай, Докл. АН СССР, 153, 605, 1963.
35. Шагидуллин, Т. Е. Павлова, Изв. АН СССР, серия химич., 1966, 2091.
36. О. В. Воскресенская, Н. А. Макарова, П. А. Кирпичников, Э. Т. Мукменев, Изв. АН СССР, серия химич., 1968, 1393.

---

## SYNTHESIS OF PHOSPHORUS-CONTAINING OLIGOMERS AND POLYMERS BY POLYCONDENSATION

*G. Borisov*

### Summary

From polyfunctional phosphine oxides, phosphinous and phosphinic acids polymeric and oligomeric ethers and esters have been synthesized as well as their diisocyanates addition compounds. The transesterification of phosphonic acids esters or dialkyl phosphites by polyols has yielded oligoesters and the addition of chloral to oligophosphites-phosphorus- and chlorine-containing oligomers. Oligoester methacrylates and polyurethanes have been prepared from oligophosphites and from oligophosphites and diisocyanates, respectively. The relationship between the structure and properties of oligomers and polymers has been investigated. The majority of the polymers obtained have self-extinguishing properties and enhanced adhesion to glass and metal surfaces.