

661.728.8

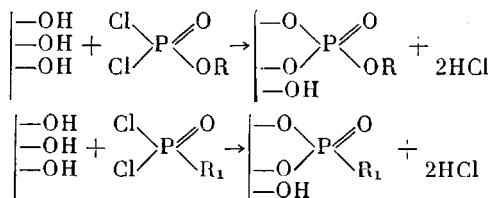
СИНТЕЗ НОВЫХ ПРОИЗВОДНЫХ ЦЕЛЛЮЛОЗЫ И ДРУГИХ  
ПОЛИСАХАРИДОВXXV. ВЛИЯНИЕ СТРОЕНИЯ ФОСФОРОГРАНИЧЕСКИХ ПРОИЗВОДНЫХ  
ЦЕЛЛЮЛОЗЫ НА ОГНЕСТОЙКОСТЬ ЦЕЛЛЮЛОЗНЫХ МАТЕРИАЛОВ\*З. А. Роговин, У Мэй-янь, М. А. Тюганова,  
Т. Я. Жарова, Е. Л. Гефтер

Одним из интересных и практически важных направлений исследований при разработке общей проблемы модификации и улучшения свойств целлюлозных материалов является получение огнестойких материалов, не загоряющихся и не распространяющих пламя. Разработка методов придания огнестойкости различным препаратам целлюлозы путем пропитки или разнообразных химических обработок посвящено большое количество исследований, некоторые из которых получили широкое практическое применение [1]. Однако большинство проведенных исследований носит чисто эмпирический характер. До настоящего времени не установлены основные закономерности, определяющие взаимосвязь между химическим строением реагентов, применяемых для огнезащиты целлюлозы, и эффективностью их действия как антиприренов, что, естественно, затрудняет дальнейшую успешную и целеустремленную работу в этом направлении.

Одним из наиболее эффективных классов соединений, используемых для огнезащиты целлюлозных материалов, являются соединения, содержащие фосфор, в частности фосфорогранические соединения [1]. Систематические исследования по выяснению условий применения и целесообразности использования различных веществ из этого класса соединений для указанной цели проводятся в настоящее время в нашей лаборатории. Основными вопросами при разработке этой проблемы являются выяснение взаимосвязи между строением фосфорогранических соединений и эффективностью их действия в качестве антиприренов. Результаты, полученные при изучении этого вопроса, излагаются в данной статье.

Для исследования были взяты различные алкил- и арилпроизводные фосфорных и фосфиновых кислот в виде хлорангидридов этих кислот.

В результате взаимодействия этих соединений с целлюлозой по схеме



были получены сложные эфиры целлюлозы с различными производными

\* 114-е сообщение из серии «Исследование строения и свойств целлюлозы и ее производных».

указанных кислот. Путем изменения условий обработки изменяли и степень этерификации (значение  $\gamma$ ) получаемых эфиров целлюлозы.

Нас интересовало выяснение следующих вопросов. 1. Влияние характера применяемой фосфорорганической кислоты (производные фосфорной или фосфиновой кислот), т. е. наличие в молекуле кислоты связей С — Р или С — О — Р на эффективность ее огнезащитного действия. При исследовании этого вопроса применяли производные кислот, содержащие один и тот же арильный или алкильный радикал.

2. Влияние характера радикала, вводимого в молекулу фосфорорганической кислоты (алкильный или арильный радикал), на огнезащитные свойства антипирена.

3. Влияние величины радикала (метильный или этильный радикал) введенного в состав алкилфосфиновой кислоты. Для выяснения этих вопросов в качестве ацилирующих реагентов были использованы дихлорангидриды метил-, этил- и фенилфосфиновой кислот, а также метил- и фенилфосфорной кислот.

В качестве критериев для характеристики огнезащитного действия каждого из указанных реагентов использовали 2 метода:

1-й метод. Определение потери веса образца после его сжигания. Чем меньше потеря веса при сжигании образца в одних и тех же условиях испытания, тем большее огнестойкость исследуемого целлюлозного материала и тем эффективнее действие антипирена. Однако этот метод не является вполне показательным. Препараты огнезащищенной целлюлозы, обладающие различной огнестойкостью (большим или меньшим распространением пламени после удаления источника воспламенения, наличием или отсутствием тления), могут в определенных условиях характеризоваться примерно одинаковой потерей в весе после сжигания. Некоторые данные, иллюстрирующие этот вывод, приведены ниже в экспериментальной части работы.

Значительно более наглядные результаты получаются при применении другого метода, предложенного американскими исследователями [2] и широко используемого при проведении аналогичных испытаний.

2-й метод. Определение угла воспламенения. Сущность этого метода заключается в определении угла воспламенения полоски целлюлозной ткани определенного размера ( $1 \times 7$  см) при поднесении к исследуемому образцу источника огня под различными углами. Наилучшей огнестойкостью обладают образцы, которые не воспламеняются, если источник огня поднести снизу к горизонтально расположенной длинной стороне полоски, т. е. под углом  $180^\circ$ . Если образец ткани не загорается только в том случае, когда источник пламени поднесен снизу к узкой стороне образца, т. е. перпендикулярно к полоске, то образец обладает средней огнестойкостью и характеризуется углом воспламенения в  $90^\circ$ .

Если при поднесении источника воспламенения снизу под углом  $180^\circ$  или  $90^\circ$  исходный образец воспламеняется, а пламя гаснет только при поднесении источника огня сверху полоски в вертикальном направлении, то исследуемый образец обладает слабой огнестойкостью и характеризуется углом воспламенения  $0^\circ$ . В интервале положения источника пламени к исследуемому образцу от  $0$  до  $180^\circ$  и могут быть расположены в отношении невоспламеняемости все целлюлозные материалы, обладающие в большей или меньшей степени огнезащитными свойствами.

Следовательно, при одной и той же степени огнестойкости (одинаковый угол, при котором не происходит воспламенения образца при поднесении источника воспламенения) эффективность действия фосфорорганического соединения тем больше, чем меньше степень этерификации соответствующего эфира целлюлозы, т. е. чем меньше количество фосфора, которое надо ввести в элементарное звено макромолекулы целлюлозы для получения требуемого эффекта. Наоборот, при одинаковом количе-

стве фосфора, введенного в молекулу эфира целлюлозы, эффективность огнезащитного действия вводимого радикала тем больше, чем больше величина угла между источником воспламенения и тканью, при котором воспламенение ткани не имеет места.

Влияние строения алкил производных фосфорной и фосфиновой кислоты на огнезащитные свойства этих соединений. Для выяснения этого вопроса были синтезированы эфиры целлюлозы с метил- и этилфосфиновыми кислотами и с метилфосфорной кислотой различной степени замещения (значение  $\gamma$  от 16 до 80—100). При помощи изложенных выше методов определены огнезащитные свойства этих производных целлюлозы.

Все эти классы эфиров целлюлозы были впервые синтезированы нами по описанной ниже методике. Полученные результаты приведены в табл. 1.

Таблица 1  
Влияние степени этерификации эфира целлюлозы  
с метилфосфиновой, этилфосфиновой и метилфосфорной  
кислотами на огнестойкость целлюлозной ткани

Состав эфира целлюлозы Р, %	$\gamma$	Огнестойкость ткани	
		значение угла воспламенения	потеря в весе после сжигания, %
<b>С метилфосфиновой кислотой</b>			
0	0	—	98,2
1,6	16,5	130°	88,5
2,08	22	180°	74,5
2,89	31,6	180°	58,5
5,24	60,6	180°	52,5
8,0	98,4	180°	53,2
<b>С этилфосфиновой кислотой</b>			
3,04	33,9	90°	82
4,09	47	180°	61,7
5,5	65,6	180°	58,2
<b>С метилфосфорной кислотой</b>			
2,05	21,8	90°	73,5
2,69	29,8	90°	68,8
3,96	45,5	90°	61,1
6,25	76,5	150°	58,4
6,8	84,5	150°	49,6

Приложение. Расчет значения  $\gamma$  эфира целлюлозы в этой таблице на основании определения содержания фосфора производится исходя из предположения, что при действии дихлорангидрида (производного фосфорной или фосфиновой кислоты) на целлюлозу одновременно этерифицируются две OH-группы в элементарных звеньях макромолекулы целлюлозы.

Из данных, приведенных в табл. 1, видно, что при введении в молекулу эфира целлюлозы сравнительно небольшого количества метилфосфиновой кислоты достигается высокий эффект огнезащиты. Введение в молекулу этого эфира целлюлозы 2% фосфора обеспечивает полную негорючесть целлюлозы. Эфир целлюлозы с метилфосфиновой кислотой указанного состава не тлеет и не воспламеняется при поднесении источника воспламенения под любым углом. Более детально об условиях получения эфира целлюлозы с метилфосфиновой кислотой см. [3].

Увеличение алкильного радикала в молекуле алкилфосфиновой кислоты при сохранении типа связи (C — P) без изменения  $\gamma$  снижает эффективность огнезащитного действия. Данные, подтверждающие это положение на примере этилфосфиновой кислоты, приведены в табл. 1.

Как видно из табл. 1, применение в качестве антипирена этилфосфиновой кислоты вместо метилфосфиновой кислоты также обеспечивает получение полностью негорючей и нетлеющей ткани. Однако для достижения

ия одного и того же эффекта негорючести (угол воспламенения  $180^\circ$ ) минимальное содержание фосфора в эфире целлюлозы с этилфосфиновой кислотой (и соответственно значение  $\gamma$ ) должно быть примерно в 2 раза больше, чем в эфире целлюлозы с метилфосфиновой кислотой.

Значительно более резкое изменение огнезащитных свойств фосфороганических соединений имеет место при использовании в качестве этирифицирующих реагентов хлорангидрида не алкилфосфиновой, а алкилфосфорной кислоты, т. е. при применении соединений, в молекуле которых вместо связи  $C - P$  имеется связь  $C - O - P$ . Данные об огнестойкости эфиров целлюлозы с метилфосфорной кислотой приведены в табл. 1.

Как видно из данных, приведенных в табл. 1, при синтезе эфира целлюлозы с метилфосфорной кислотой не удается полностью не воспламеняющегося материала даже при содержании 6,2–6,8% фосфора (значение  $\gamma = 76$ – $84$ ).

Максимально достигаемый для этих производных целлюлозы угол воспламенения составляет  $150^\circ$ , несмотря на то, что потеря в весе после сжигания у эфира целлюлозы с  $\gamma = 84$  примерно такая же, как у эфира целлюлозы с метилфосфиновой кислотой. Следовательно, отсутствие в молекуле фосфороганического соединения связи  $C - P$  значительно снижает, при прочих равных условиях, эффективность его действия в качестве антиприпана для целлюлозных материалов.

Это вывод подтверждается и при сравнении огнезащитных свойств эфиров целлюлозы с арилфосфиновой и арилфосфорной кислотами, содержащими одни и те же арильные остатки (фенильные). Исследование свойств этих эфиров целлюлозы представляет существенный интерес и для выяснения влияния характера радикала (алкил или арил), вводимого в молекулу фосфороганической кислоты, содержащего одни и те же типы связи на огнезащитные свойства целлюлозного материала.

Для выяснения этого вопроса нами были синтезированы по той же методике (действием дихлорангидридов соответствующих фосфороганических соединений в присутствии органических оснований для связывания  $HCl$ , выделяющегося в процессе этирификации) эфиры целлюлозы с фенилфосфорной и дифенилфосфорной кислотами и с фенилфосфиновой кислотой различной степени замещения.

Таблица 2

Сравнительные данные об огнестойкости эфиров целлюлозы с фенилфосфиновой и фенилфосфорной кислотами

Название	Состав эфира целлюлозы		Огнестойкость ткани	
	P, %	$\gamma$	значение угла воспламенения	потеря в весе после сжигания, %
Эфир целлюлозы с фенилфосфиновой кислотой	2,7	31,2	$130^\circ$	72,5
	5,87	79,3	$145^\circ$	56,7
	7,4	108,5	$160^\circ$	49,7
Эфир целлюлозы с фенилфосфорной кислотой	2,76	32,5	$90^\circ$	66,8
	5,92	83,4	$90^\circ$	60,4
	9,13	228	$90^\circ$	59,8
Эфир целлюлозы с дифенилфосфорной кислотой	2,35	14,8	$90^\circ$	75,5
	3,86	26,5	$90^\circ$	72,5
	8,3	114	$90^\circ$	52,6

Данные о влиянии состава и степени замещения полученных эфиров целлюлозы на их огнезащитные свойства приведены в табл. 2.

Как видно из данных, приведенных в табл. 2, замена метильной или даже этильной группы в молекуле фосфиновой кислоты на фенильную группу заметно снижает огнезащитные свойства эфиров целлюлозы.

Даже при введении в молекулу эфира целлюлозы с фенилфосфиновой кислотой свыше 7% фосфора не удается получить полностью негорючий материал, как это имеет место при получении эфиров целлюлозы с метил- и этилфосфиновыми кислотами значительно более низкой степени этерификации. Максимальное значение угла воспламенения этих производных целлюлозы не превышает 160°, что обеспечивает удовлетворительную, но не максимальную степень огнезащиты этих материалов.

Эфиры целлюлозы с фенилфосфиновой кислотой обладают, однако, значительно более высокой огнестойкостью, чем эфиры целлюлозы с фенилфосфорной кислотой той же или даже более высокой степени замещения. Для эфиров целлюлозы с фенилфосфорной кислотой не удалось получить значения угла воспламенения выше 90° даже при значениях  $\gamma$ , превышающих 200.

Значительное снижение огнестойкости эфиров целлюлозы с фосфорорганическими кислотами при замене в этих кислотах связи С — Р на связь С — О — Р подтвердилось и на примере эфиров целлюлозы с арилпроизводными соответствующих фосфорорганических кислот. Суммарные данные о влиянии строения фосфорорганических кислот на огнестойкость эфиров целлюлозы с этими кислотами приведены в табл. 3.

Таблица 3  
Влияние строения фосфорорганических кислот на огнестойкость эфиров целлюлозы с этими кислотами

Название	Строение элементарного звена	Максимальное значение угла воспламенения	Минимальное значение $\gamma$ эфира целлюлозы	
			Р. %	минимальное содержание фосфора в эфире целлюлозы, при котором достигается это значение
Эфир целлюлозы с метилфосфиновой кислотой	$C_6H_{10}O_2(OH)_x \left[ \begin{array}{c} O \\   \\ O-P(=O)(CH_3) \end{array} \right]_{3-x}$	180°	2,08	22
Эфир целлюлозы с этилфосфиновой кислотой	$C_6H_{10}O_2(OH)_x \left[ \begin{array}{c} O \\   \\ O-P(=O)(C_2H_5) \end{array} \right]_{3-x}$	180°	4,09	47
Эфир целлюлозы с метилфосфорной кислотой	$C_6H_{10}O_2(OH)_x \left[ \begin{array}{c} O \\   \\ O-P(=O)OC_2H_5 \end{array} \right]_{3-x}$	150°	6,25	76,5
Эфир целлюлозы с фенилфосфиновой кислотой	$C_6H_{10}O_2(OH)_x \left[ \begin{array}{c} O \\   \\ O-P(=O)C_6H_5 \end{array} \right]_{3-x}$	160°	7,4	108
Эфир целлюлозы с фенилфосфорной кислотой	$C_6H_{10}O_2(OH)_x \left[ \begin{array}{c} O \\   \\ O-P(=O)-O-C_6H_5 \end{array} \right]_{3-x}$	90°	9,13	228

### Экспериментальная часть

Дихлорангидрид метилфосфорной кислоты получали обычным методом действием  $POCl_3$  на метиловый спирт [3], т. кип. 58—60°/14 мм.

Найдено, %: Р 20,4; Cl 46,5.  $CH_3O_2PCl_2$ . Вычислено, %: Р 20,8; Cl 47,7

Дихлорангидрид этилфосфиновой кислоты получали по методу, описанному Соборовским и Зиновьевым [6], т. кип. 48°/4 мм,  $n_D^{20}$  1,463. По литературным данным [10]  $n_D^{20}$  1,4661.

Найдено, %: Р 21,1; Cl 48,8.  $C_2H_5OPCl_2$ . Вычислено, %: Р 21,09; Cl 48,3

Дихлорангидриды фенилфосфиновой кислоты получали по методу, описанному Гефтером [4], т. кип. 80—81°/1 м.м.

Найдено, %: Р 14,45; Cl 30,8.  $C_6H_5OPCl_2$ . Вычислено, %: Р 15,9; Cl 36,8.

Определение хлора в дихлорангидридах фосфорсодержащих кислот проводили по методике, описанной Гефтером [4].

Синтез эфира целлюлозы с метилфосфорной кислотой. Целлюлозную ткань, инклюдированную обычным способом (обработкой 10%-ным раствором NaOH при 2—5° 3 час. с последующей отмыкой 2%-ным раствором NaOH и 1%-ной  $CH_3COONa$  и затем обработкой абсолютным  $CH_3OH$  и абсолютным бензолом) обрабатывали 4%-ным раствором дихлорангидрида метилфосфорной кислоты в абсолютном пиридине; модуль ванны 1 : 40.

Для получения эфиров целлюлозы с различным содержанием фосфора реакцию проводили при температурах от 20 до 130° в течение 1 час. Полученный эфир целлюлозы многократно промывали горячей и холодной водой, затем ацетоном и сушили при 80°.

Содержание фосфора в эфирах целлюлозы с метилфосфорной кислотой определяли колориметрическим методом [8].

Синтез эфиров целлюлозы с этилфосфиновой кислотой, фенилфосфиновой и фенилфосфорной кислотами проводили по аналогичным методикам. Содержание фосфора в эфирах целлюлозы с указанными кислотами определяли объемным методом [9].

## Выводы

1. Исследовано влияние строения фосфорорганических кислот на огнестойкость частично замещенных эфиров целлюлозы с этими кислотами.

2. Впервые синтезированы эфиры целлюлозы различной степени замещения с метил- и этилфосфиновой кислотой, с фенилфосфиновой и фенилфосфорной кислотами.

3. Установлено влияние строения фосфорорганических кислот на огнестойкость полученных эфиров целлюлозы.

Московский текстильный  
институт

Поступила в редакцию  
13 IX 1961

## ЛИТЕРАТУРА

- С. И. Табкин, Основы огнезащиты целлюлозных материалов, Изд. Мин-ва коммунальн. хоз-ва, 1960; З. А. Роговин, Успехи химии, 28, 7, 50, 1959.
- A. Wilson, O. J. Reeves, M. Milligan, J. Text. Res., 8, 527, 1957.
- У Мэй-янь, Т. Я. Жарова, З. А. Роговин, Ж. прикл. химии, 35, 1820, 1962.
- Е. Л. Гефтер, Заводск. лаб., 24, 691, 1958.
- G. M. Kosolapoff, Organophosphorus compounds, N. Y., 1950.
- Л. З. Соборовский, Ю. М. Зиновьев, Ж. общ. химии, 24, 516, 1954.
- Е. Л. Гефтер, Ж. общ. химии, 28, 1338, 1958.
- W. Pons, M. Stanzbury, C. Hoffmann, J. Assoc. Offic. Agric. Chemists, 26, 492, 1953.
- И. М. Коренмай, Количественный микрохимический анализ, Госхимиздат, 1949, 102.
- Е. Л. Гефтер, Фосфорорганические мономеры и полимеры, Изд. АН СССР, 1960 г., стр. 103.

## SYNTHESIS OF NEW CELLULOSE AND OTHER POLYSACCHARIDE DERIVATIVES. XXV. EFFECT OF THE STRUCTURE OF ORGANOPHOSPHORUS DERIVATIVES OF CELLULOSE IN THE FIREPROOFING OF CELLULOSIC MATERIALS

Z. A. Rogovin, U. Mai-yan, M. A. Tyuganova, T. Ja. Zharova,  
E. L. Geftter

## Summary

The basic structural relations of organophosphorus compounds incorporated in the cellulose molecules to their efficiency as fireproofing agents have been determined. In the course of the study cellulose esters of various phosphorus-containing acids have been synthesized. It has been shown that the chemical structure of organophosphorus compounds greatly affects the flame resistance of the modified cellulose preparations.