

ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ
СОЕДИНЕНИЯ

Том VII

№ 11

1965

УДК 661.728.87+678.01:54

ФОСФОРИЛИРОВАНИЕ ХЛОПКОВОЙ ЦЕЛЛЮЛОЗЫ НЕКОТОРЫМИ ЭФИРАМИ ФОСФОРИСТОЙ КИСЛОТЫ ЧЕРЕЗ ХЛОРЦЕЛЛЮЗУ

A. Юлдашев, У. М. Муратова, М. А. Аскаров

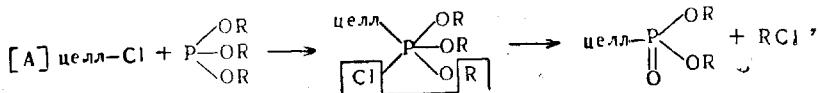
Одним из направлений современной химии целлюлозы является использование основных типов реакций, применяемых в органической химии, для синтеза новых производных целлюлозы. Среди новых производных целлюлозы особое место занимают элементоорганические производные, содержащие такие элементы, как фосфор, кремний, бор, алюминий, титан, олово и др., которые придают целлюлозным материалам некоторые практические ценные свойства: негорючесть, бактерицидность, гидрофобность, свето-, термо- и теплостойкость и др. Наши исследования касаются одного из типов таких производных, а именно фосфорсодержащих производных целлюлозы.

Известен ряд способов фосфорилирования целлюлозы [1—12]. Однако, несмотря на многочисленные работы в этом направлении еще не исчерпаны все пути фосфорилирования целлюлозы.

Для введения фосфора в молекулу целлюлозы нами использована реакция Арбузова [13]. В литературе имеется единственное указание [14] о фосфорилировании целлюлозы по Арбузову через ее хлорацетатное производное. Известно, что в исходном хлорацетате целлюлозы атом хлора связан с макромолекулой целлюлозы через ацетильную группу. Поэтому нам казалось интересным провести реакцию Арбузова не с хлорацетатом, а с хлорцеллюзой, которая содержит атомы хлора, связанные непосредственно с атомами углерода элементарных звеньев молекулы целлюлозы. Хлорцеллюзата была взята вместо галоидного алкила, обычно применяемого в арбузовской перегруппировке.

Кроме того, целью данной работы является систематическое исследование взаимодействия некоторых эфиров фосфористой кислоты и хлорцеллюлозы в различных условиях, а также изучение их свойств. В качестве эфиров фосфористой кислоты были взяты: полные эфиры — trimетил-, триэтил- и трипропилфосфиты, полученные по методике [15], и кислые эфиры — диметил- и диэтилфосфиты [13].

Хлорцеллюзата была получена по описанной нами [16] методике с некоторыми изменениями [17, 18] действием хлористого тионила на хлопковую целлюлозу в среде органического основания и хлорированного растворителя. Взаимодействие полных эфиров (A) фосфористой кислоты с хлорцеллюзой идет, видимо, по реакции Арбузова по следующей схеме:



где R = CH₃, C₂H₅, C₃H₇.

Взаимодействие кислых эфиров (Б) фосфористой кислоты с хлорцеллюзой идет по одной из двух возможных схем:



где R = CH₃, C₂H₅.

Были сняты ИК-спектры фосфорилированных материалов. В спектрах обнаружены полосы поглощения с частотами 1259 cm⁻¹, характерные для связи P=O [19]. Появление полосы поглощения в этой области в случае (А) свидетельствует о прохождении арбузовской изомеризации; в случае (Б) реакция идет по схеме II.

Изучены различные условия реакции (схема А) хлорцеллюзы с фосфитами на примере триэтилфосфита (ТЭФ). Выяснена зависимость содержания фосфора при фосфорилировании от содержания хлора в хлорцеллюзах. Опыты показали, что содержание хлора в хлорцеллюзах, по-видимому, практически не оказывает влияния на содержание фосфора в конечном продукте. Это наблюдается при взаимодействии хлорцеллюзы с триэтилфосфитом при молярном соотношении 1 : 30 в течение 20 час. при 158°, как это видно из следующих данных:

Содержание хлора в хлорцеллюзах, %	2,50	5,90	6,52	7,60	16,80
Содержание фосфора в фосфорилированной цепллюзах, %	1,57	1,49	2,03	1,29	1,60

Исследовано изменение содержания фосфора и хлора в фосфорилированной цепллюзах в зависимости от соотношений исходных компонентов. Данные приведены ниже:

Количество молей ТЭФ на элементарное звено хлорцеллюзы	30	40	50
Содержание фосфора в фосфорилированной цепллюзах, %	2,03	1,96	1,65
Содержание остаточного хлора в фосфорилированной цепллюзах, %	5,32	5,48	5,84
Изменение содержания хлора в фосфорилированной цепллюзах по сравнению с содержанием в исходной хлорцеллюзах, %	1,22	1,04	0,68

П р и м е ч а н и е. Исходная хлорцеллюзоза содержала 6,52% хлора, температура реакции 158—160°, продолжительность реакции 20 час.

Видно, что с увеличением количества молей триэтилфосфита на элементарное звено хлорцеллюзы содержание фосфора в продукте уменьшается и соответственно изменяется содержание хлора по сравнению с исходным.

Установлено, что содержание фосфора повышается с увеличением продолжительности реакции фосфорилирования, что подтверждается понижением содержания хлора. Ниже приведены соответствующие данные:

Продолжительность реакции, часы	5	10	20	50
Содержание фосфора в фосфорилированной цепллюзах, %	1,15	1,75	2,03	2,24
Содержание остаточного хлора в фосфорилированной цепллюзах, %	6,03	5,70	5,32	5,02
Изменение содержания хлора в фосфорилированной цепллюзах по сравнению с содержанием в исходной хлорцеллюзах, %	0,49	0,82	1,22	1,50

П р и м е ч а н и е. Исходная хлорцеллюзоза содержала 6,52% хлора, количество молей ТЭФ на элементарное звено хлорцеллюзы — 30, температура реакции 158—160°.

Кроме того, из приведенных данных видно, что изменение содержания фосфора происходит быстрее, чем изменение содержания хлора. Это можно объяснить тем, что процесс фосфорилирования идет, по-видимому, не только с участием атомов хлора, но и с участием гидроксильных групп.

Изучено влияние температуры на степень фосфорилирования целлюлозы, для чего проведена серия опытов при различных температурах — от 60° до температуры кипения реакционной смеси (158—160°). Оказалось, что при проведении реакции ниже температуры кипения смеси фосфорилирование происходит незначительно и содержание фосфора не превышает одного процента, а повышение температуры реакции до температуры кипения приводит к резкому изменению содержания фосфора, как это видно из приведенных данных:

Температура реакции, °С	60	100	135	158
Содержание фосфора в фосфорилированной целлюлозе, %	0,32	0,36	0,41	2,03

Причина. Исходная хлорцеллюлоза содержала 6,52% хлора, количество молей ТЭФ на элементарное звено хлорцеллюлозы — 30, время реакции 20 час.

Фосфорилирование хлорцеллюлозы триметилфосфитом (ТМФ) происходит глубже, чем триэтилфосфитом при более низкой температуре и меньшей продолжительности реакции, как это видно из данных, приведенных ниже:

Продолжительность реакции, часы	5	10	15
Содержание фосфора в фосфорилированием продукте, %	8,5	10,66	15,04

Причина. Исходная хлорцеллюлоза содержала 6,52% хлора, количество молей ТМФ на элементарное звено хлорцеллюлозы — 15, температура реакции 110—112°.

Более легкое фосфорилирование триметилфосфитом объясняется тем, что перегруппировка Арбузова, как известно, происходит тем легче, чем меньше радикалы в фосфите [13].

Фосфорилирование трипропиляфосфитом происходит только лишь при температуре кипения смеси (190—200°) и приводит к получению сильно деструктированного порошкообразного продукта темного цвета.

Взаимодействие хлорцеллюлозы с кислыми эфирами фосфористой кислоты (схема Б) проводили аналогично реакции с триэтилфосфитом, но в присутствии органического основания. При фосфорилировании хлорцеллюлозы с содержанием хлора 6,52% диметилфосфитом при температуре реакции 158—160° в течение 20 час. и при молярном соотношении компонентов 1 : 30 содержание фосфора в конечном продукте составляло 6,2%, а при фосфорилировании диэтилфосфитом — 5,39%. Фосфорилирование диалкилфосфитами до глубоких степеней нами не исследовано, но большую их реакционную способность можно предположить за счет наличия подвижного атома водорода при фосфоре.

Полученные образцы целлюлозы не распространяют пламени и затухают при вынесении из пламени горелки; они обладают сильным бактерицидным действием.

Методика эксперимента

В круглодонную колбу с обратным холодильником, снабженным хлоркальциевой трубкой, помещали хлорцеллюлозу (с различным содержанием хлора) и соответствующие эфиры фосфористой кислоты. Реакционную массу нагревали до необходимой температуры в течение необходимого времени при периодическом встряхивании. По окончании реакции продукт отфильтровывали и промывали последовательно эфиром, спиртом, водой и еще раз спиртом и эфиром.

Выводы

1. Получены фосфорсодержащие производные целлюлозы взаимодействием хлорцеллюлозы и эфиров фосфористой кислоты; подтверждена возможность перегруппировки Арбузова в присутствии хлорцеллюлозы вместо галоидного алкила.

2. Изучено влияние температуры, продолжительности реакции, соотношения исходных компонентов, а также содержания хлора в хлорцеллюлозе на степень фосфорилирования.

3. Показано, что фосфорилирование кислыми эфирами происходит быстрее, чем полными, причем степень фосфорилирования тем больше, чем меньше радикал исходного фосфорсодержащего реагента.

4. Полученные продукты обладают пониженнной горючестью и сильным бактерицидным действием.

Научно-исследовательский институт химии
и технологии хлопковой целлюлозы

Поступила в редакцию
11 XII 1964

ЛИТЕРАТУРА

1. I. D. Reid, Industr. and Engng. Chem., 41, 2828, 1949.
2. G. P. Топеу, Пат. США 2759924; Chem. Abstrs., 51, 713, 1957.
3. С. Н. Muendel, W. A. Selke, Industr. and Engng. Chem., 47, 374, 1955.
4. К. А. Петров, Э. Е. Ницантьев, И. И. Сопикова, М. А. Белавинцев, Сб. «Целлюлоза и ее производные», Изд. АН СССР, 1963, стр. 91.
5. Н. Н. Изнаирская, Пласт. массы, 1959, № 2, 16.
6. У Мэй-янь, Т. Я. Жарова, З. А. Роговин, Ж. прикл. химии, 35, 1820, 1962.
7. З. А. Роговин, У Мэй-янь, М. А. Тюганова, Т. Я. Жарова, Е. Л. Гефтер, Высокомолек. соед., 5, 506, 1963.
8. К. А. Петров, Э. Е. Ницантьев, Высокомолек. соед., 4, 242, 1962.
9. У Мэй-янь, М. А. Тюганова, Е. Л. Гефтер, З. А. Роговин, Сб. Целлюлоза и ее производные, Изд. АН СССР, 1963, стр. 37.
10. К. А. Петров, Э. Е. Ницантьев, И. И. Сопикова, М. И. Меркулова, Сб. «Целлюлоза и ее производные», Изд. АН СССР, 1963, стр. 87.
11. К. А. Петров, Э. Е. Ницантьев, Высокомолек. соед., 4, 348, 1962.
12. У Мэй-янь, З. А. Роговин, Высокомолек. соед., 5, 706, 1963.
13. А. Е. Арбузов, Избранные труды, Изд. АН СССР, М., 1952, стр. 41.
14. C. S. Marvel, B. R. Bluestein, J. Polymer Sci., 6, 351, 1951.
15. П. М. Завлин, Б. И. Ионин, Ж. прикл. химии, 33, 2376, 1960.
16. У. М. Муратова, М. А. Аскarov, А. Юлдашев, Химия и физико-химия природных и синтетических полимеров, вып. 2, Изд. «Наука», Ташкент, 1964, стр. 153.
17. А. И. Поляков, З. А. Роговин, Высокомолек. соед., 5, 11, 1963.
18. S. Fumasoni, G. Schirra, Ann. chimica, 53, 894, 1963; РЖХим, 11C270, 1964.
19. Л. Беллами, Инфракрасные спектры молекул, Изд. иностр. лит., 1957.

PHOSPHORYLATION OF COTTON CELLULOSE BY PHOSPHORUS ACID ESTERS VIA CHLOROCELLULOSE

A. Yuldashev, U. M. Muratova, M. A. Askarov

Summary

Phosphorus-containing cellulose derivatives have been obtained by reaction of chlorocellulose and some other neutral and acid esters of phosphorus acid such as trimethyl, triethyl and tripolyphosphites and dimethyl and diethyl phosphites. The Arbuzov rearrangement of the trialkyl phosphites occurs in the presence of chlorocellulose. The dependence of the phosphorus content in the phosphorylated cellulose on the chlorine content of chlorocellulose and also the effect of the reactant ratios, reaction time and reaction temperature on the degree of phosphorylation has been investigated. Phosphorylation of chlorocellulose by acid phosphorus acid esters takes place more readily than with the neutral esters. The products are of diminished flammability and possess strong bactericidal action.