

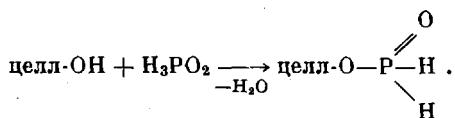
УДК 661.728 87

**СИНТЕЗ ЭФИРОВ ЦЕЛЛЮЛОЗЫ С ГИПОФОСФОРИСТОЙ
КИСЛОТОЙ ***

Д. А. Предводителев, Э. Е. Ницантьев, З. А. Роговин

В последние годы внимание исследователей привлекли фосфорилированные производные целлюлозы, содержащие остатки кислот трехвалентного фосфора. В литературе имеются сообщения о синтезе средних и кислых фосфитов [1, 2], фосфонитов [3] и фосфинитов [4, 5] целлюлозы. Настоящая работа посвящена разработке метода синтеза эфиров целлюлозы с гипофосфористой кислотой — последнего, ранее не описанного типа эфиров кислот трехвалентного фосфора и целлюлозы.

Для фосфорилирования целлюлозы мы использовали метод этерификации гипофосфористой кислотой, недавно разработанный применительно к алифатическим низкомолекулярным спиртам [6];



Нами исследованы два варианта осуществления этой реакции: нагревание целлюлозы с раствором гипофосфористой кислоты в органических растворителях (диметилформамид, четыреххлористый углерод) (I) и нагревание целлюлозы с небольшим количеством той же кислоты, адсорбированной волокном, в атмосфере аргона (II). Первый вариант не дал удовлетворительных результатов, несмотря на широкое изменение условий синтеза. Гипофосфиты целлюлозы с содержанием фосфора до 14%, что соответствовало степени замещения 0,95, удалось получить только при проведении реакции по варианту II в токе инертного газа — в этих условиях выделяющаяся при реакции этерификации вода легко удаляется из сферы реакции.

На рис. 1 приведены данные о влиянии основных факторов (времени, температуры, количества этерифицирующего агента) на содержание фосфора в получаемых эфирах целлюлозы. Увеличение времени реакции и количества гипофосфористой кислоты приводит к увеличению содержания фосфора в гипофосфитах целлюлозы. При повышении температуры реакции с 80 до 120° происходит закономерное повышение степени этерификации, однако при дальнейшем повышении температуры при прочих равных условиях содержание фосфора в продукте реакции уменьшается. Этот на первый взгляд неожиданный факт, вероятно, объясняется частичным разложением гипофосфористой кислоты при повышении температуры выше 120° до фосфина, который удаляется из сферы реакции, и фосфористой кислоты [7], которая также является этерифицирующим реагентом.

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

Для доказательства химического строения получаемого эфира целлюлозы проводили омыление этого эфира. Выделяющуюся гипофосфористую кислоту идентифицировали методом хроматографии на бумаге. Из продукта фосфорилирования целлюлозы, полученного при температуре этерификации выше 120° , при омылении выделена смесь гипофосфористой и фосфористой кислот, что подтверждает высказанные выше предположения о механизме этой реакции.

Однако определение наличия гипофосфористой кислоты в продуктах, выделяющихся при омылении, не является однозначным доказательством строения получаемого эфира целлюлозы. Известно, что гипофосфористая кислота в очень мягких условиях реагирует с ортоэфирами и ацетальми, образуя соответствующие алкилгипофосфиты [8]. Поэтому можно было предположить, что гипофосфористая кислота и с целлюлозой может реагировать по этому механизму, вы-

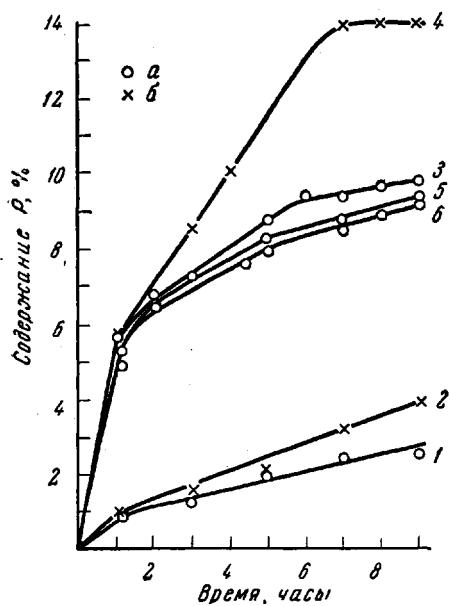


Рис. 1

Рис. 1. Зависимость содержания фосфора в гипофосфитах целлюлозы от условий фосфорилирования гипофосфористой кислотой

Условия обработки: *a* — при соотношении 1 моль гипофосфористой кислоты на одно элементарное звено макромолекулы целлюлозы; *b* — при соотношении 2 моля гипофосфористой кислоты на одно элементарное звено макромолекулы целлюлозы. 1, 2 — 100° , 3, 4 — 120° , 5 — 130° , 6 — 140° .

Рис. 2. Зависимость содержания фосфора в фосфорилированной целлюлозе от условий обработки гипофосфитом аммония

Соотношение: 1 моль гипофосфита аммония на одно элементарное звено макромолекулы целлюлозы; 1 — 120° ; 2 — 130°

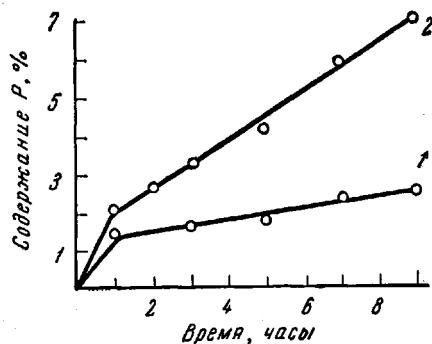


Рис. 2

зывающая деструкцию макромолекулы с разрывом ацетальных связей, с образованием гипофосфитов глюкозы или олигосахаров. Можно было предположить, что низкомолекулярные гипофосфиты в условиях синтеза будут реагировать между собой или с концевыми альдегидными группами с образованием полимерных продуктов, содержащих атомы фосфора в основной цепи.

Однако в принятых нами условиях проведения реакции этот гипотетический побочный процесс не мог иметь большого значения, так как средний коэффициент полимеризации целлюлозы после этерификации в указанных условиях и последующего омыления понижался всего в 3—3,5 раза. Гипофосфиты целлюлозы, так же как и другие фосфорсодержащие производные, обладают определенной огнестойкостью. Соответствующие экспериментальные данные приведены в табл. 1.

Исследованные эфиры целлюлозы мало устойчивы к действию гидролизующих агентов. Устойчивость к действию воды этих производных цел-

люлозы ниже, чем фосфитов целлюлозы. Так, например, при кипячении в течение 30 мин. в дистиллированной воде содержание фосфора в гипофосфите целлюлозы понижается с 4,6 до 1,2%, а при кипячении в течение часа — до 0,51%. Обработка гипофосфита целлюлозы 1 н. соляной кислотой в течение 3 час. уменьшает содержание фосфора до 1,13%.

Наряду с фосфорилированием целлюлозы гипофосфористой кислотой исследовали также возможность фосфорилирования целлюлозы гипофос-

Таблица 1

Влияние содержания фосфора в гипофосфитах целлюлозы на огнестойкость *

Содержание P, %	Огнестойкость	
	значение угла вспышки горючести	негорючность
2,4	90	Слабая
3,2	120	Ниже средней
4,2	160	Средняя
4,6	180	Высокая

* Изучение огнестойкости проводили по методу [9].

Таблица 2

Фосфорилирование целлюлозы гипофосфитом аммония

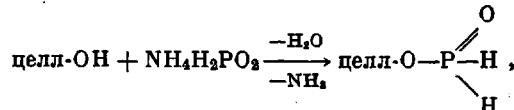
Продолжи- тельность ре- акции, часы	Анализ продуктов	
	содержание P, %	содержание N, %
1	2,14	0,79
2	2,65	1,08
3	3,21	1,2
5	4,17	1,23
7	5,88	1,77

Условия обработки. Температура 130°, целлюлозу пропитывают раствором гипофосфита аммония из расчета 1 моль гипофосфита аммония на одно элементарное звено макромолекулы целлюлозы.

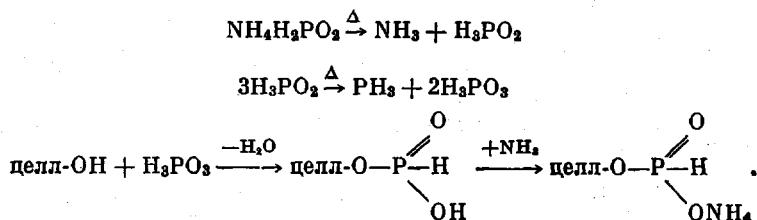
фитом аммония. Полученные результаты показали, что гипофосфит аммония значительно менее активный этерифицирующий агент, чем гипофосфористая кислота (рис. 2).

При этерификации целлюлозы гипофосфитом аммония продукты реакции наряду с химически связанным фосфором содержат большее или меньшее количество азота. С увеличением времени реакции закономерно повышается как содержание фосфора, так и содержание азота (табл. 2).

Этот факт может быть объяснен, если исходить из предположения, что взаимодействие гипофосфита аммония с целлюлозой в принятых нами условиях осуществляется по двум схемам: а) этерификация целлюлозы гипофосфористой кислотой:



б) этерификация целлюлозы фосфористой кислотой:



Образцы целлюлозы, содержащей фосфор и азот, при содержании фосфора 2,65%, не горят и не тлеют. Гидролитическая устойчивость таких образцов несколько выше, чем фосфорсодержащей целлюлозы, полученной действием гипофосфористой кислоты.

Экспериментальная часть

В качестве исходного продукта использовали вискозную шапельную ткань (СП 276), предварительно освобожденную от шлихты.

Гипофосфористую кислоту получали из гипофосфита натрия: 0,1 н. раствор гипофосфита натрия пропускали через катионообменник (Амберлит ИР-122), затем из водного раствора гипофосфористой кислоты в вакууме отгоняли воду.

Найдено, % : Р 47,1, Н₃РО₂. Вычислено, % : Р 46,9.

Молекулярный вес по эквиваленту титрования 68, вычислено 66.

Фосфорилирование целлюлозы гипофосфористой кислотой 1 г ткани замачивают в 41,3%-ном растворе гипофосфористой кислоты в метиловом спирте (модуль 20) в течение 15 мин., затем отжимают на плюсовке до привеса 98,3% (от веса ткани), помещают в сушильный шкаф и нагревают при продувании аргона (соотношение — 1 моль гипофосфористой кислоты на одно элементарное звено макромолекулы целлюлозы).

1 г ткани замачивают в 69,4%-ном растворе гипофосфористой кислоты в метиловом спирте (модуль 20) в течение 15 мин. Ткань отжимают на плюсовке до привеса 117,4% (от веса ткани), помещают в сушильный шкаф и нагревают при продувании аргона (соотношение — 2 моля гипофосфористой кислоты на одно элементарное звено макромолекулы целлюлозы). После указанной обработки ткань многократно промывают метиловым спиртом и ацетоном и сушат при 60°.

Фосфорилирование целлюлозы гипофосфитом аммония. 1 г ткани замачивают в 33,9%-ном растворе гипофосфита аммония в воде (модуль 20) в течение 15 мин., затем отжимают на плюсовке до привеса 151,2% (от веса ткани), помещают в сушильный шкаф и нагревают при продувании аргона (соотношение — 1 моль гипофосфита аммония на одно элементарное звено макромолекулы целлюлозы). После указанной обработки ткань промывают многократно метиловым спиртом и ацетоном и сушат при 60°.

Гидролиз фосфорилированной целлюлозы. 0,5 г фосфорилированной целлюлозы (обработанной гипофосфористой кислотой или гипофосфитом аммония) обрабатывают при комнатной температуре 20 мл 0,5 н. раствора едкого натра в течение 1 часа, затем раствор хроматографируют на бумаге «Genuine whatman» № 3 в системе пропанол — вода — 25%-ный раствор амиака — бутанол в соотношении 6,6 : 3,3 : 2 : 1. Образцы целлюлозы, фосфорилированной гипофосфористой кислотой при температурах ниже 120°, имеют $R_f = 0,60$. Образцы фосфорилированной целлюлозы, полученные при температурах выше 120°, имеют $R_f = 0,60$ и $R_f = 0,32$. Контрольные образцы фосфористой и гипофосфористой кислот, обработанные в тех же условиях, что и образцы фосфорилированной целлюлозы, имеют $R_f = 0,32$ и $R_f = 0,60$ соответственно.

Образцы целлюлозы, фосфорилированной гипофосфитом аммония, имеют $R_f = 0,60$ и $R_f = 0,32$.

Проявление хроматограмм проводили при обрызгивании их 0,1 н. раствором КМnO₄.

Выводы

1. Впервые синтезированы эфиры целлюлозы с гипофосфористой кислотой действием на целлюлозу гипофосфористой кислоты или гипофосфита аммония при повышенной температуре.

2. Исследовано влияние основных факторов на степень этерификации полученных эфиров целлюлозы и некоторые свойства этих эфиров. Показано, что гипофосфиты целлюлозы обладают низкой гидролитической устойчивостью.

Московский текстильный
институт

Поступила в редакцию
23 VI 1964

ЛИТЕРАТУРА

1. У Мэй-Янь, М. А. Тюганова, Е. Л. Гефтер, З. А. Роговин, Сб. Целлюлоза и ее производные, Изд. АН СССР, 1963, стр. 32.
2. К. А. Петров, Э. Е. Нифантьев, И. И. Сопикова, М. И. Меркулова, Сб. Целлюлоза и ее производные, Изд. АН СССР, 1963, стр. 86.
3. К. А. Петров, Э. Е. Нифантьев, Высокомолек. соед., 4, 242, 1962.
4. К. А. Петров, Э. Е. Нифантьев, Л. В. Хорхоян, В. Ф. Вобликов, Высокомолек. соед., 5, 348, 1963.
5. Е. С. Marton, J. F. Kolly, nat. США 2981730, 1961; РЖХим. 9П596, 1962.
6. Э. Е. Нифантьев, Л. П. Левитан, Ж. общ. хим., 35, 758, 1965.
7. Ю. В. Каракин, И. И. Ангелов, Чистые химические реагенты, М., Госхимиздат, 1955, стр. 294.
8. S. T. Fitch, J. Amer. Chem. Soc., 86, 61, 1964.
9. W. Reeves, O. McMillan, J. Guthrie, Text. Res. J., 8, 527, 1957.

SYNTHESIS OF CELLULOSE HYPOPHOSPHITES
D. A. Predvoditelev, E. E. Nifantev, Z. A. Rogovin

Summary

Cellulose hypophosphites have been synthesized by treating cellulose with hypophosphorus acid or ammonium hypophosphate at elevated temperatures.