

УДК 661.728.87

ФОСФОРИЛИРОВАНИЕ МОДИФИЦИРОВАННЫХ ПРЕПАРАТОВ
ЦЕЛЛЮЛОЗЫ ХЛОРАНГИДРИДАМИ ФОСФОРНОЙ КИСЛОТЫ*А. Юлдашев, Р. В. Перлина, М. М. Садыков,
Х. У. Усманов*

В последние годы проводится много работ по фосфорилированию хлопковой целлюлозы фосфороганическими соединениями [1—7] с целью получения негорючих, бактерицидных, гнилостойких, ионообменных и других материалов.

Фосфорилирование модифицированных препаратов целлюлозы в литературе не описано. Между тем взаимодействие фосфороганических соединений с препаратами целлюлозы, содержащими в макромолекуле различные функциональные группы, может представлять определенный научный и практический интерес.

Известно, что приобретение целлюлозой тех или иных ценных свойств связано с количественным содержанием фосфора, введенного в ее состав, которое в свою очередь должно зависеть от реакционной способности функциональных групп препарата. Поэтому представляется целесообразным получение препаратов целлюлозы, содержащих функциональные группы, способные повысить ее реакционную способность к фосфорилированию.

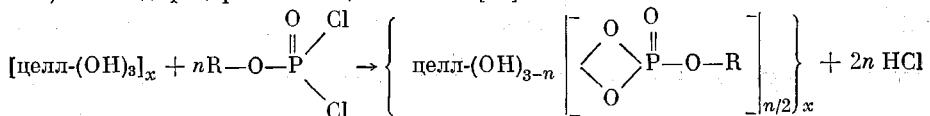
Целью данной работы было изучить фосфорилирование препаратов модифицированной целлюлозы, содержащих небольшие количества звеньев с альдегидными, а также первичными гидроксильными группами в положении 2 и 3, хлорангидридами фосфорной кислоты с тем, чтобы выяснить влияние этих групп на процесс фосфорилирования целлюлозы.

В качестве объектов исследования были взяты: 1) хлопковая целлюлоза, полученная из линта обработкой его 2%-ным едким натром при 150° в течение 4 час., последующей отбелкой гипохлоритом натрия и кисловкой 1%-ной соляной кислотой; 2) эта же целлюлоза, окисленная растворами йодной кислоты различных концентраций, содержащая небольшие количества альдегидных групп у 2-го и 3-го углеродных атомов [8]; 3) целлюлоза, содержащая первичные гидроксильные группы в положении 2 и 3 элементарного звена, полученная восстановлением препаратов, окисленных йодной кислотой, 0,95 M раствором боргидрида натрия в течение 24 час. при комнатной температуре [9]; 4) дихлорангидриды фосфорной кислоты, синтезированные взаимодействием хлороокси фосфора с соответствующими фенолами при 170—180° [10] с выходом ~80% от теоретического. Содержание альдегидных групп в препаратах целлюлозы определялось йодометрическим методом [11].

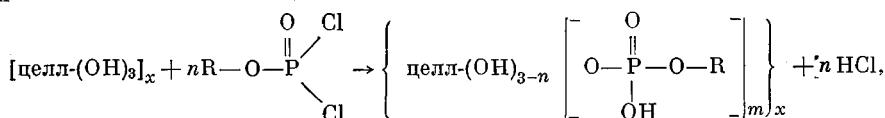
Фосфорсодержащие производные целлюлозы получали действием на соответствующие препараты целлюлозы дихлорангидридов фосфорной кислоты в среде бензола и пиридина. Во всех случаях условия реакции были следующие: препарат целлюлозы и дихлорангидрид фосфорной кислоты брали в соотношении 1 : 3, растворитель (бензол) — 30 мл, основание (пиридин) — 10 мл, температура 75—80°, время реакции — 30 мин. Реакционную способность препаратов целлюлозы к фосфорилированию определяли по количеству фосфора, присоединенного ими за время реакции [12].

Реакции исследуемых препаратов целлюлозы с дихлорангидридами фосфорной кислоты, по-видимому, протекают по следующим схемам:

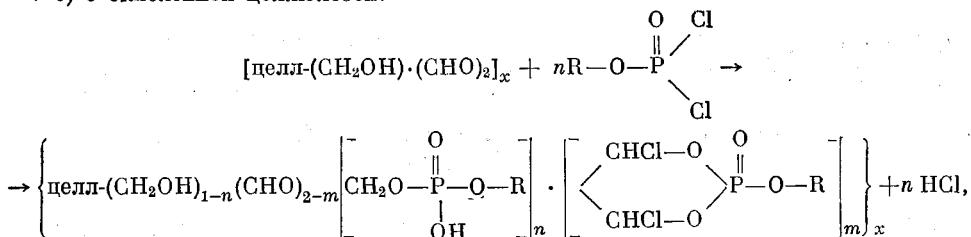
а) с немодифицированной целлюлозой [13]:



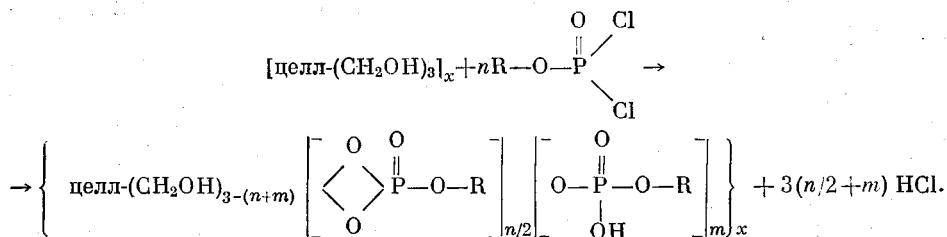
или



б) с окисленной целлюлозой:



в) с окисленной, а затем восстановленной целлюлозой:



Результаты опытов приведены в табл. 1—3.

Как видно из табл. 1, при взаимодействии с дихлорангидридом фенилфосфорной кислоты исходная окисленная, а также окисленная и затем восстановленная целлюлоза присоединяет различные количества фосфора,

Таблица 1

Содержание фосфора в различных препаратах целлюлозы *

№ пп	Наименование образца	Количество СНО-групп		Содержание фосфора, %
		%	на 100 глюкозных остатков	
1	Исходная целлюлоза	0,02	0,12	2,56
2	Целлюлоза, окисленная 0,02 M HNO ₄ 18 час	0,51	2,80	0,81
3	Восстановленный образец № 2	0,03	0,21	5,32

* Фосфорилирование проведено дихлорангидридом фенилфосфорной кислоты.

причем содержание фосфора в препарате, имеющем альдегидные группы в положении 2 и 3, является меньшим, а в препарате с первичными гидроксильными группами в положении 2 и 3 — большим, чем в немодифицированной целлюлозе. Эти данные указывают на различную реакционную способность исследуемых препаратов целлюлозы к фосфорилированию.

Представляло интерес выяснить влияние количества функциональных групп в препаратах целлюлозы на их реакционную способность к фосфорилированию. С этой целью было проведено фосфорилирование этим же хлор-

ангидридом препаратов целлюлозы, содержащих различные количества альдегидных и соответственно первичных гидроксильных групп в положении 2 и 3 элементарного звена.

Таблица 2

Влияние количества функциональных групп на процесс фосфорилирования целлюлозы*

№ № пп	Наименование образца	Количество СНО-групп		Содержание фосфора, %
		%	на 100 глюкоз- ных остатков	
1	Целлюлоза, окисленная $0,01 M$ HJ_4 , 24 часа	0,35	2,00	0,60
2	Целлюлоза, окисленная $0,02 M$ HJ_4 , 24 часа	0,59	3,50	0,45
3	Восстановленный образец № 2	0,04	0,25	5,30
4	Целлюлоза, окисленная $0,03 M$ HJ_4 , 24 часа	0,77	4,30	0,79
5	Восстановленный образец № 4	0,05	0,30	5,59

* Фосфорилирование проведено дихлорангидридом фенилфосфорной кислоты.

Из данных, приведенных в табл. 2, следует, что повышение содержания альдегидных групп в препаратах целлюлозы (от 2 до 4,3 на 100 глюкозных остатков) не оказывает влияния на процесс фосфорилирования. Во всех случаях количество фосфора, присоединяемое окисленными образцами, значительно меньше, чем количество, присоединяемое исходной целлюлозой (табл. 1).

Таблица 3

**Фосфорилирование препаратов целлюлозы дихлорангидридом
o-хлорфенилфосфорной кислоты**

№ № пп	Наименование образца	Количество СНО-групп		Содержание фосфора, %
		%	на 100 глюкоз- ных остатков	
1	Исходная целлюлоза	0,02	0,12	2,60
2	Целлюлоза, окисленная $0,02 M$ HJ_4 , 24 часа	0,59	3,50	0,71
3	Восстановленный образец № 2	0,04	0,25	5,05

Из этих же данных видно, что препараты целлюлозы, содержащие небольшое количество первичных гидроксильных групп в положении 2 и 3, присоединяют в тех же условиях примерно в 2 раза больше фосфора, чем исходная целлюлоза, что указывает на большую реакционную способность этих препаратов к фосфорилированию.

Для подтверждения полученных данных нами было проведено фосфорилирование исходной окисленной, а также окисленной, а затем восстановленной целлюлозы дихлорангидридом o-хлорфенилфосфорной кислоты. Результаты приведены в табл. 3.

Как видно из табл. 3, характер взаимодействия исследованных препаратов целлюлозы с дихлорангидридом o-хлорфенилфосфорной кислоты такой же, как и с дихлорангидридом фенилфосфорной кислоты, т. е. и в этом случае количественное содержание фосфора в окисленной целлюлозе является меньшим, а в окисленной и затем восстановленной целлюлозе — большим, чем в исходной.

Таким образом, полученные нами данные показали, что присутствие в элементарном звене макромолекулы целлюлозы небольших количеств как альдегидных, так и первичных гидроксильных групп у 2-го и 3-го углеродных атомов элементарного звена оказывает заметное влияние на фосфорилирование целлюлозы. При этом наличие альдегидных групп понижает, а наличие дополнительного количества первичных гидроксилов примерно в 2 раза повышает ее реакционную способность к фосфорилированию.

Фосфорсодержащие производные, полученные взаимодействием обоих хлорангидридов с препаратами целлюлозы, содержащими первичные гидроксили в положении 2 и 3 глюкозного остатка, являются более огнестойкими, чем соответствующие производные исходной целлюлозы.

Выводы

1. Получены фосфорсодержащие производные хлопковой целлюлозы взаимодействием модифицированных препаратов целлюлозы с хлорангидридами фосфорной кислоты.

2. Показано, что наличие дополнительного количества первичных гидроксильных групп в препаратах целлюлозы приводит к повышению их реакционной способности к фосфорилированию.

Научно-исследовательский институт
химии и технологии хлопковой целлюлозы

Поступила в редакцию
23 II 1965

ЛИТЕРАТУРА

1. З. А. Роговин, ЖВХО им. Д. И. Менделеева, **7**, 154, 1962.
2. К. А. Петров, Э. Г. Нифантьев, Высокомолек. соед., **4**, 242, 1962.
3. У Мэй-янъ, Т. А. Жарова, З. А. Роговин, Ж. прикл. химии, **35**, 1820, 1962.
4. З. А. Роговин, У Мэй-янъ, М. А. Тюганова, Т. Я. Жарова, Е. Л. Гефтер, Высокомолек. соед., **5**, 506, 1963.
5. У Мэй-янъ, З. А. Роговин, Высокомолек. соед., **5**, 706, 1963.
6. У Мэй-янъ, М. А. Тюганова, Е. Л. Гефтер, З. А. Роговин, Сб. Целлюлоза и ее производные, Изд. АН СССР, 1963, стр. 37.
7. А. Юлдашев, У. М. Муратова, М. А. Аскarov, Высокомолек. соед., **7**, № 11, 1965.
8. G. F. Davidson, T. P. Neveil, J. Text. Inst., **46**, 407, 1955.
9. F. S. H. Head, J. Text. Inst., **46**, 400, 1955.
10. И. К. Рубцова, Р. Д. Жилина, Ж. прикл. химии, **32**, 2604, 1959.
11. Е. Д. Каверзнева, В. И. Иванов, А. С. Салова, Изв. АН СССР, Отд. хим. н., 1952, 751.
12. Н. Э. Гильман, Т. М. Шанина, Ж. аналит. химии, **17**, 998, 1962.
13. У Мэй-янъ, Т. А. Жарова, З. А. Роговин, Ж. прикл. химии, **35**, 1820, 1962.

PHOSPHORILATION OF MODIFIED CELLULOSE SAMPLES WITH PHOSPHORIC ACID CHLORIDES

A. Yuldashev, R. V. Perlina, M. M. Sadykov, H. U. Usmanov

Summary

It was carried out phosphorylation of the samples of cellulose with small amounts of units containing aldehyde and primary hydroxyl groups at 2th and 3th carbon atoms with chlorides of phenylphosphoric and orto-chlorophenylphosphoric acids. Cellulose samples with additional primary hydroxyl groups add more phosphorus than native and oxidized cellulose.