

УДК 541.64:661.728.89

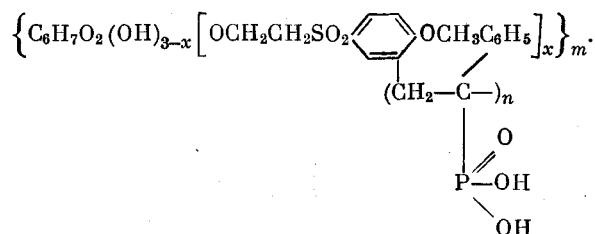
СИНТЕЗ ПРОИЗВОДНЫХ ЦЕЛЛЮЛОЗЫ
И α -ФЕНИЛВИНИЛФОСФИНОВОЙ КИСЛОТЫ *Т. Я. Жарова, М. А. Тюганова, Б. Б. Левин,
Е. А. Смирнова, З. А. Роговин

В последнее время фосфорсодержащие полимеры приобретают все большее значение. Эти полимеры обладают способностью к самозатуханию,

а при наличии в макромолекуле групп $\text{P}(\text{OH})_2$ также ионообменными

и комплексообразующими свойствами [1]. Известны способы получения привитых сополимеров целлюлозы с фосфорсодержащими полимерами [2].

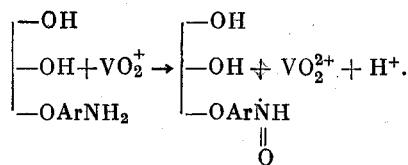
Нами изучалась возможность придания огнезащитных и ионообменных свойств целлюлозным материалам путем синтеза привитого сополимера целлюлозы с α -фенилвинилфосфиновой кислотой следующего состава:



В настоящее время найдены условия полимеризации α -фенилвинилфосфиновой кислоты (α -ФВФК) [3]. Колесниковым и сотрудниками [4] синтезировано хелатное соединение привитого сополимера поливиниловый спирт — полимер α -ФВФК, а также изучена сополимеризация α -ФВФК с метилметакрилатом и метакриловой кислотой в присутствии перекиси бензоила [5, 6]. Нами для синтеза привитого сополимера целлюлозы с α -ФВФК были использованы описанные ранее методы привитой сополимеризации, применяемые для химической модификации целлюлозных материалов [7—10]. При наличии в молекуле целлюлозы небольшого количества ароматических аминогрупп производное целлюлозы может играть роль восстановителя в окислительно-восстановительной системе, а в качестве окислителя могут быть использованы соли пятивалентного вана-

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

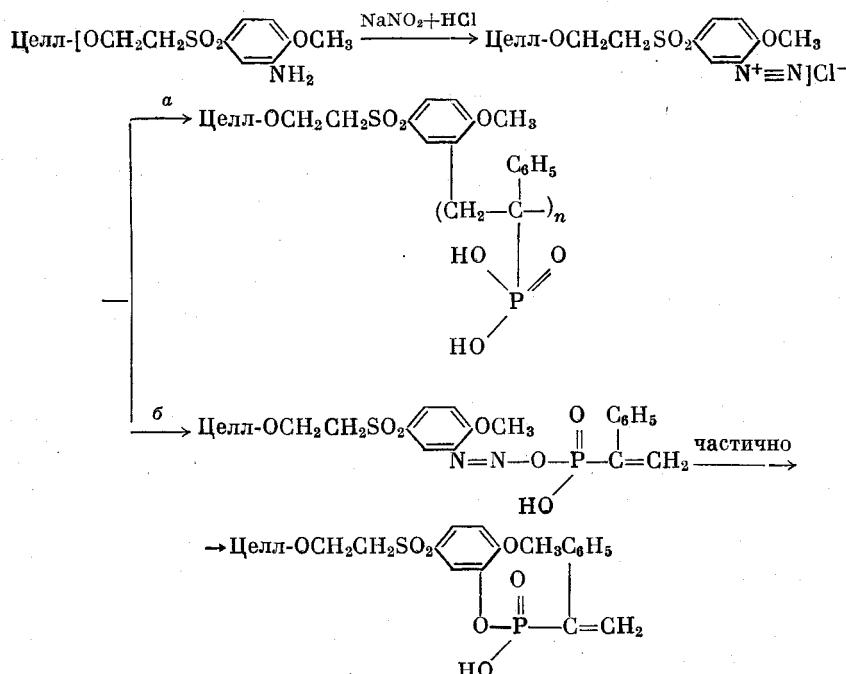
дия [10]. Образование гомополимера в этом случае не имеет места:



Однако при использовании этого метода для синтеза привитого сополимера целлюлозы и α -ФВФК содержание фосфора в образцах модифицированной целлюлозы после щадительной промывки не превышало 0,8%. Использование окислительно-восстановительной системы (метод Бриджес-форда [8]) и метода предварительного введения в макромолекулу целлюлозы перекисных групп [9] для синтеза привитого сополимера целлюлозы и α -ФВФК не дало положительных результатов. В образцах целлюлозы после завершения реакции были обнаружены только следы фосфора.

Синтез привитого сополимера целлюлозы и поли- α -ФВФК удалось осуществить путем diazотирования ароматических аминогрупп, введенных в макромолекулу целлюлозы. При последующем разложении соли diaзотания в присутствии солей металлов переменной валентности образуется макрорадикал на целлюлозе, который инициирует привитую сополимеризацию [7].

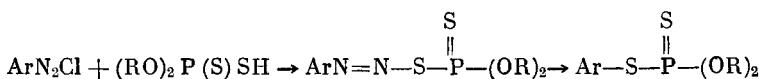
Однако при использовании этого метода наряду с реакцией привитой сополимеризации может протекать реакция взаимодействия солей diaзотания с α -ФВФК с образованием простого эфира целлюлозы. Следовательно, в выбранных нами условиях реакция модифицированной целлюлозы с α -ФВФК может протекать по следующим схемам:



Ниже приводятся основные результаты, полученные при исследовании этой реакции.

Синтез производных целлюлозы и α -ФВФК в присутствии кислорода воздуха. Целлюлозный материал, содержащий незначительное количество ароматических аминогрупп ($\gamma = 6-15$), обрабатывали водным раствором нитрита натрия в кислой среде при $2-3^\circ$ в течение 15 мин., за-

тем тщательно промывали ледяной водой и помещали в водный раствор α -ФВФК *, содержащий соли Fe^{2+} или Cu^{+} ; при использовании в качестве металлов переменной валентности солей Cu^{+} или Fe^{2+} были получены фосфорсодержащие производные целлюлозы. Было исследовано влияние различных факторов (концентрации мономера, температуры, модуля ванны) на количество фосфора, вводимое в макромолекулу целлюлозы. Повышение концентрации α -ФВФК до 20% в водном растворе, повышение температуры реакции с 50 до 80° не привело к заметному увеличению содержания фосфора. При увеличении модуля ванны с 50 до 100 содержание фосфора в модифицированной целлюлозе также оставалось неизменным. Однако, увеличивая содержание ароматических аминогрупп в исходной алкилированной целлюлозе, удалось повысить содержание фосфора с 1 до 2,5%. Известно [11], что при взаимодействии солей арилдиазония с диалкилдитиофосфатами наряду с образованием $(RO)_2P(S)SAr$ в качестве промежуточного продукта получается соединение типа $(RO)_2P(S)SN=N-Ar$ по схеме:



Учитывая вышеизложенное, можно предположить, что реакция солей диазония алкилированной целлюлозы и α -ФВФК в присутствии кислорода воздуха протекает по аналогичной схеме. Образующееся фосфорсодержащее производное целлюлозы сравнительно легко гидролизуется водой при повышенных температурах. Для выяснения возможности протекания указанной выше реакции было определено содержание фосфора, количество двойных связей и кислотные числа в образцах модифицированной целлюлозы. Полученные результаты приведены в табл. 1.

Таблица 1

Состав фосфорсодержащего производного целлюлозы, полученного в присутствии кислорода воздуха и в атмосфере инертного газа

Содержание азота в алкилированной ткани, %	Степень замещения	Содержание фосфора, %	Степень замещения по Р	Бромное число	Кислотное число	Кислотное число, теоретич. рассчитанное для продукта по схеме	
						<i>б</i>	<i>а</i>
В присутствии кислорода воздуха							
1,3 0,75	18 10	2,19 1,03	15 6	35,5 15,0	43,0 18,7	37,6 18,6	76 37,2
В атмосфере инертного газа							
1,3	18	4,13	45	18	127	—	149

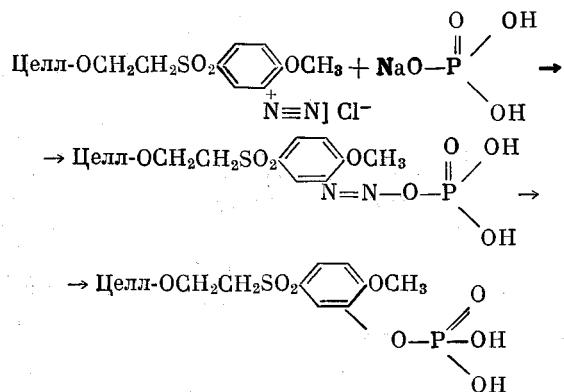
Примечание. Температура реакции 80°, продолжительность реакции 60 мин.

При обработке образцов фосфорсодержащей целлюлозы кипящей водой происходит постепенный гидролиз продукта с уменьшением количества фосфора.

Была определена катионнообменная емкость полученного образца по 0,1 M раствору $CuCl_2$, которая составила 0,46 мг-экв/г. Если принять, что в результате указанной реакции образуется привитый сополимер (схема

* Для синтеза производных целлюлозы и α -ФВФК дважды использовали перекристаллизованную α -ФВФК; т. пл. 111–112°; содержание фосфора: найдено, %: 16,7; вычислено, %: 16,9.

ма *a*), то каждый атом фосфора должен быть связан не с одной группой OH, а с двумя; соответственно обменная емкость при таком же содержании фосфора должна быть в 2 раза больше, т. е. составлять 1 мг-экв/г. Следовательно, из приведенных данных можно сделать вывод, что в указанных условиях реакция модифицированной целлюлозы, содержащей ароматические аминогруппы, с α -ФВФК протекает в основном по схеме *b*, т. е. с образованием простого эфира целлюлозы, а не сополимера. Для подтверждения этого вывода о механизме взаимодействия алкилированной целлюлозы и α -ФВФК в присутствии кислорода воздуха было осуществлено взаимодействие целлюлозы, содержащей диазогруппы, с однозамещенным фосфатом натрия. Эта реакция должна протекать по схеме:

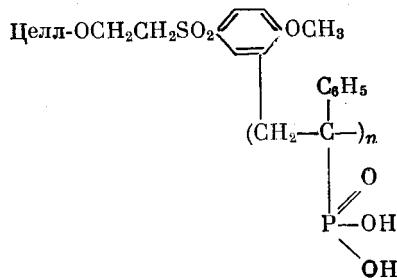


Полученный препарат целлюлозы, содержащий 1,96 % фосфора, легко гидролизовался при действии горячей воды — после длительного кипячения содержание фосфора понизилось до 0,9 %. Исследование полученных производных целлюлозы методом ИК-спектроскопии [12] подтвердило приведенное выше строение этого производного целлюлозы.

Синтез привитого сополимера целлюлозы и поли- α -ФВФК. Так как описанные выше опыты в присутствии кислорода воздуха не привели к получению привитого сополимера целлюлозы и α -ФВФК, то представляло интерес осуществить синтез фосфорсодержащих производных целлюлозы в атмосфере инертного газа. Для этого образцы алкилированной ткани после диазотирования и промывки ледяной водой помещали в ампулу с водным раствором мономера, содержащим $FeSO_4 \cdot 7H_2O$, после чего содержимое ампулы замораживали, из ампулы откачивали воздух, затем пропускали аргон в течение 10 мин. Эту обработку повторяли три раза, после чего ампулу запаивали и нагревали в шкафу. По окончании реакции образец модифицированной целлюлозы тщательно промывали водой и высушивали. Полученный образец модифицированной целлюлозы не поддерживает горения. Было определено содержание фосфора, количество двойных связей и кислотные числа (табл. 1).

Как видно из табл. 1, найденные значения кислотных чисел для образцов фосфорсодержащих производных целлюлозы, полученных в атмосфере азота, подтверждают наличие двух свободных OH-групп в каждом звене молекулы привитого полимера. Значительно более низкое значение бромного числа в препарате, полученном в указанных выше условиях, по сравнению с бромным числом для продукта, полученного по схеме б, дает возможность сделать вывод о том, что взаимодействие α -ФВФК с целлюлозой в указанных условиях протекает в основном по схеме а, хотя в некоторой степени частично имеет место и реакция алкилирования целлюлозы. Если бы эта реакция не имела места, то значение бромного числа в привитом сополимере должно было бы равняться нулю. Полученный

привитый сополимер имеет следующий состав:



Было исследовано влияние различных факторов на состав и огнезащитные свойства полученного привитого сополимера. Результаты приведены в табл. 2.

Таблица 2

Влияние концентрации мономера на состав фосфорсодержащих препаратов целлюлозы при проведении реакции в среде аргона

Концентрация мономера, %	Содержание фосфора, %	Привес образцов, % от веса исходной ткани	Огнезащищенность ткани
5	1,71	—	Горит
10	3,06	17,7	Держит пламя 3 сек.
15	3,92	23,0	{ Не поддерживает горения
20	4,06	26,1	

П р и м е ч а н и е. Температура реакции 80°, продолжительность реакции 60 мин., содержание азота в исходной алкилированной ткани 1,3% ($\gamma = 18$).

Как видно из табл. 2, при проведении реакции в среде инертного газа с повышением концентрации мономера в растворе, в отличие от осуществления реакции с тем же реагентом в присутствии кислорода воздуха, повышается количество вводимого в молекулу целлюлозы фосфора и соответственно улучшаются огнезащитные свойства ткани.

При увеличении содержания азота в исходной алкилированной ткани с 0,75% ($\gamma = 10$) до 1,7% ($\gamma = 26$) соответственно повышается содержание фосфора, вводимого в молекулу целлюлозы (с 2,1 до 4,72%). При повышении температуры реакции до 100° (время реакции 60 мин.) содержание фосфора заметно не изменилось.

Образцы модифицированной целлюлозной ткани, полученные в атмосфере инертного газа, экстрагировали водой в течение 3 час. для удаления химически несвязанной α -ФВФК. В результате указанной обработки содержание фосфора понижалось с 5,1 до 4,72% для образца с исходной степенью замещения $\gamma = 26$.

Количество привитого полимера после удаления непрореагировавшего мономера обработкой горячей водой составляло от 18 до 24% от веса сополимера.

Образцы привитого сополимера целлюлозы и поли- α -ФВФК не поддерживают горения и обладают ионообменными свойствами. Была определена катионнообменная емкость двух образцов привитых сополимеров целлюлозы и поли- α -ФВФК с различным содержанием фосфора (3,6 и 2,8%) путем сорбции ионов Cu^{2+} , Ni^{2+} из растворов солей при различных pH растворов. Сорбционное равновесие устанавливается через сутки. Максимальная емкость по иону меди из растворов CuCl_2 при $\text{pH} = 3,3$ составляет 1 мг-экв/г, при $\text{pH} = 8,2$ емкость равна 1,1 мг-экв/г. Десорбцию

ионов меди и никеля проводили обработкой модифицированных производных целлюлозы раствором 0,1 н. HCl. Понижение катионнообменной емкости после трех циклов десорбции практически не имеет места; емкость образцов привитых сополимеров целлюлозы и поли- α -ФВФК после указанных обработок составляет 1,1 мг-экв/г. Следовательно, привитые сополимеры целлюлозы и поли- α -ФВФК обладают как огнезащитными, так и катионообменными свойствами.

Выводы

1. Исследовано взаимодействие модифицированной целлюлозы и α -фенилвинилфосфиновой кислоты в присутствии кислорода воздуха и в атмосфере инертного газа. Показано, что в присутствии кислорода воздуха протекает в основном реакция алкилирования модифицированной целлюлозы. При проведении реакции в атмосфере инертного газа преобладает реакция привитой сополимеризации целлюлозы и поли- α -фенилвинилфосфиновой кислоты.

2. Изучены некоторые свойства образцов привитых сополимеров целлюлозы и поли- α -фенилвинилфосфиновой кислоты. Показано, что эти материалы, содержащие свыше 3,6% фосфора, обладают огнезащитными свойствами.

Московский текстильный
институт

Поступила в редакцию
9 II 1966

ЛИТЕРАТУРА

1. В. И. Кодолов, С. С. Спасский, Успехи химии, 33, 1500, 1964.
2. УМэй-янь, З. А. Роговин, Высокомолек. соед., 5, 706, 1963.
3. Б. Б. Левин, И. Н. Фетин, Авторск. свид. № 179469, 1964; Бюлл. изобретений, 1966, № 5.
4. Г. С. Колесников, А. С. Тевлина, А. Б. Аловитдинов, Высокомолек. соед., 7, 1818, 1965.
5. Г. С. Колесников, А. С. Тевлина, А. Б. Аловитдинов, Высокомолек. соед., 7, 1913, 1965.
6. Б. Б. Левин, И. И. Фетин, Г. С. Колесников, Е. Ф. Родионова, Авторск. свид. 176682, 1963; Бюлл. изобретений № 23, 1965; Авторск. свид. 173408 1963; Бюлл. изобретений, № 15, 1955.
7. З. А. Роговин, Сунь Тун, А. Д. Вирник, Н. М. Хвостенко, Высокомолек. соед., 4, 571, 1962.
8. Д. Бриджейфорд, Химия и технол. полимеров, 1962, № 9, 61.
9. Б. Ш. Морин, Ю. Г. Кряжев, З. А. Роговин, Высокомолек. соед., 7, 1463, 1965.
10. Р. М. Лившиц, Д. А. Предводитель, З. А. Роговин, Сб. Целлюлоза и ее производные, Изд. АН СССР, 1963, стр. 60.
11. Н. Н. Мельников, А. Ф. Грапов, К. Д. Швецова-Шиловская, Ж. общ. химии, 29, 3291, 1959.
12. Л. Беллами, Инфракрасные спектры сложных молекул, Изд. иностр. лит., 1959.

SYNTHESIS OF DERIVATIVES OF CELLULOSE AND PHENYLVINYLPHOSPHINIC ACID

T. Ya. Zhavorova, M. A. Tyuganova, B. B. Levin, E. A. Smirnova,
Z. A. Rogovin

Summary

It has been studied interaction of modified cellulose with α -phenylvinylphosphinic acid in presence of oxygen and the atmosphere of inert gas. The graft copolymers obtained in the atmosphere of inert gas containing more than 3,6% of phosphorous have flame resistant and ion-exchange properties.