

# ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ

Том (A) IX

## СОЕДИНЕНИЯ

№ 5

1967

УДК 661.728.87 : 678.01 : 54

### ЩЕЛОЧНОЙ ГИДРОЛИЗ ФОСФИНАТОВ ЦЕЛЛЮЛОЗЫ \*

*А. Д. Киселев, Л. И. Куценко, Н. А. Аксенова*

Сведения о получении фосфинатов целлюлозы, состав которых может быть выражен общей формулой  $C_6H_7O_2[OP(O)R_2]_x(OH)_{3-x}$  (где  $R=CH_3-$ ,  $C_2H_5-$ ,  $n-C_3H_7-$  и  $n-C_4H_9-$ ) представлены в нашем предыдущем сообщении [1]. Там же дано сопоставление реакций образования диалкилфосфинатов и этилфосфината целлюлозы при действии хлорангидридов соответствующих кислот на целлюлозное волокно. Из ранее проведенных работ, подробный обзор которых дан в статье Рейда и Мазено [2], известно, что получить устойчивые фосфорнокислые эфиры целлюлозы непосредственным действием фосфорной кислоты на целлюлозу не удается. В последующем сообщении тех же авторов [3] имеются данные о хорошей химической стойкости фосфорилированных производных целлюлозы, полученных действием хлорокиси фосфора в пиридине. Петров и Нифантьев [4], получившие фосфиты и фосфиниты целлюлозы путем переэтерификации, указывают на их способность гидролизоваться при длительном действии воды. Высокой химической стойкостью отличаются образованные по типу простых эфиров целлюлозные производные хлорметилфосфиновой кислоты [5]. В отличие отmonoхлорангидридов, дихлорангидриды, в частности примененные нами этилфосфиновой, диметиламидофосфорной и диэтиламидофосфорной кислот, могут дать как полные (I), так и кислые (II) эфиры  $C_6H_7O_2[O_2P(O)R]_{0.5x}(OH)_{3-x}$  (I),  $C_6H_7O_2[OP(O)R(OH)]_x(OH)_{3-x}$  (II).

В данной статье проводится сопоставление гидролитической устойчивости диалкилфосфинатов и фосфорилированных производных целлюлозы, полученных действием дихлорангидридов.

### Экспериментальная часть

Активированный первичными аминами или раствором едкого натра (с последующим инклюидированием спиртом и бензolem или спиртом и пиридином) линтер при 20—80° подвергали действию хлорангидрида. Реакцию проводили в бензole в присутствии пиридинина или в безводном пиридине при модуле 40—50 и количестве хлорангидрида, соответствующем получению трехзамещенного эфира в случае фосфиновых кислот, и с двухкратным избытком для менее активных хлорангидридов диметил- и диэтиламидофосфорной кислоты.

После отделения фосфорилирующей смеси волокно промывали бензолом, хлороформом, спиртом, водой и высушивали при 70—80° до постоянного веса. Для определения гидролитической стойкости в щелочной среде фосфорилированное волокно подвергали действию 1%-ного раствора карбоната калия в течение 2 час. на кипящей водяной бане, после чего следовала тщательная промывка водой и высушивание до постоянного веса. Определяли изменение веса волокна и содержания в нем фосфора.

Набухание характеризовалось изменением толщины волокна, определенной посредством окулярного микрометра при увеличении  $\times 360$ . Толщину набухшего в воде

\* 3-е сообщение из серии «Фосфорилированные производные целлюлозы».

волокна сравнивали с толщиной его в среде, не вызывающей набухания (в ксиоле). Принимали среднее из 50—100 измерений.

Гигроскопичность фосфорилированных волокон была определена при 20° и относительной влажности 80%.

Потенциометрическое титрование проводили со стеклянным электродом на потенциометре ЛП-5.

### Результаты и их обсуждение

**Гидролитическая стойкость фосфорилированной целлюлозы в щелочной среде.** Ранее нами было установлено [1] что нагревание в воде не

Таблица 1

Действие 1%-ного раствора карбоната калия на  
фосфорилированное волокно  
(100°, время — 2 часа)

Фосфорилирующий реагент	Фосфорилированное волокно исходное		Волокно после действия раствора $K_2CO_3$		
	P, %	$\gamma$	вес. % от исходного	P, %	$\gamma$
$(CH_3)_2P(O)Cl$	6,0	37	75,6	1,2	7
То же	11,2	80	71,4	3,2	18
» »	13,3	103	49,0	2,5	14
$(C_2H_5)_2P(O)Cl$	4,8	30	94,9	4,4	26
То же	10,2	80	83,2	7,1	48
$(n-C_3H_7)_2P(O)Cl$	5,9	41	83,6	4,2	25
То же	8,4	68	89,0	7,2	54
$(n-C_4H_9)_2P(O)Cl$	2,9	18	97,8	2,5	15
То же	3,7	24	96,5	3,6	23,5
» »	9,8	104	97,4	9,7	101
$C_2H_5P(O)Cl_2$	2,1	15*	100	2,0	15
То же	5,5	33	105,3	5,3	36,5
» »	11,3	89	114,0	10,0	85
$(C_2H_5)_2N \cdot P(O)Cl_2$	6,5	49	105,8	6,1	45
$(C_2H_5)_2N \cdot P(O)Cl_2$	3,9	25	104,3	3,5	24

\* Для производных дихлорангидридов приводится степень замещения, подсчитанная с учетом содержания кислых и средних эфиров.

вызывает гидролиза фосфинатов целлюлозы. При действии горячего щелочного раствора диалкилфосфинаты целлюлозы гидролизуются (табл. 1).

При увеличении радикала диалкилфосфиновой кислоты от метила до *n*-бутила стойкость эфира увеличивается.

Вес диалкилфосфинатов после щелочной обработки во всех случаях уменьшается, причем убыль веса, соответственно с меньшей степенью омыления, падает по мере увеличения радикала. Фосфорилированное волокно, полученное действием на целлюлозу дихлорангидридов, после щелочной обработки увеличивается в весе. Это объясняется «поглощением» калия из раствора и свидетельствует о наличии кислого эфира. Разрыва связи C—O—P в данном случае не происходит и некоторое понижение содержания фосфора объясняется увеличением веса волокна.

Содержание азота в диметил- и диэтиламидофосфатах целлюлозы, определенное анализом, всегда оказывалось меньше теоретического и составляло от него 50—85%, еще более понижаясь после щелочной и, особенно, кислотной обработки волокна. Очевидно, амидогруппа в этих условиях способна отщепляться.

Большая гидролитическая устойчивость фосфорилированной целлюлозы, полученной действием дихлорангидридов связана с образованием кислых эфиров и, возможно, спивок. Различие в гидролитической стойкости диалкилфосфинатов обусловлено, прежде всего, разной их способностью к набуханию в воде (табл. 2).

Наиболее легко гидролизуются сильно набухающие диметилфосфинаты. По мере возрастания гидрофобности радикала уменьшается набухание и гигроскопичность диалкилфосфината целлюлозы и повышается устойчивость к действию гидролизующих агентов. Может при этом сказываться и химическая природа радикала. Для галоидоангидридов алкил- и диалкилфосфиновых кислот известно, что скорость реакции щелочного гидролиза их уменьшается при увеличении алкила [6].

Таблица 2  
Набухание в воде и гигроскопичность фосфорилированных производных целлюлозы

Фосфорилирующий реагент	Содержание фосфора, %	$\gamma$	Толщина волокна, % от исходной	Гигроскопичность, %
$(CH_3)_2P(O)Cl$	2,5	14	123	15,3
То же	6,0	37	173	20,0
» »	8,1	53	243	24,3
» »	10,8	77	284	29,2
» »	12,8	98	—	34,2
» »	15,5	130	—	42,1
» »	16,6	146	332	—
$(C_2H_5)_2P(O)Cl$	10,1	80	—	23,4
$(n-C_3H_7)_2P(O)Cl$	5,9	41	148	12,5
То же	6,6	48	149	13,4
» »	8,4	68	163	13,7
» »	9,0	75	163	14,0
$C_2H_5P(O)Cl_2$	4,1	—	—	14,7
То же	5,1	—	—	14,9
» »	6,3	—	—	13,5
» »	11,3	—	138	14,6
$(CH_3)_2N \cdot P(O)Cl_2$	3,6	—	155	18,4
То же	9,8	—	161	24,5

Гигроскопичность диметилфосфинатов целлюлозы резко возрастает прямо пропорционально степени замещения (до  $\gamma = 150$ ), для дипропилфосфината — увеличивается незначительно при увеличении содержания фосфора и практически не меняется у этилфосфината.

**Влияние характера химических связей в молекулах фосфорилированной целлюлозы на ее гидролитическую стойкость.** Известно, что кислые алкилфосфаты, в отличие от триалкилфосфатов, очень устойчивы в щелочной среде [7]. Аналогичное положение должно иметь место и для алкилфосфинатов (фосфонатов) целлюлозы и других производных, полученных с применением дихлорангидридов.

Наличие кислого эфира  $C_6H_7O_2[OP(O)C_2H_5(OH)]_x(OH)_{3-x}$  в этилфосфинате целлюлозы было обнаружено по «поглощению» калия из раствора карбоната калия. Содержание калия в образовавшейся эфиро-соли определяли по зольности и непосредственным микрохимическим анализом [8] (табл. 3). Количество кислого эфира рассчитывалось по калию, определенному анализом, и оно изменялось в пределах от 60 до 90% для разных образцов этилфосфината, причем обнаружить закономерную зависимость от содержания фосфора не удалось (табл. 3).

Для того чтобы выяснить, не происходит ли превращение среднего эфира в кислый при длительном нагревании этилфосфината целлюлозы в щелочной среде, содержание кислого эфира определяли еще другими способами. В одном из них была использована методика, аналогичная примененной Рейдом [3]. 10—20 навесок этилфосфината по 0,1—0,15 г при комнатной температуре встряхивали в течение 72 час. с 0,025—0,05 н. раствором  $Ba(OH)_2$ , причем количество раствора, добавленного к каждой последующей навеске, отличалось на 0,5—1 мл. После выдерживания определяли pH раствора со стеклянным электродом.

Графическая зависимость pH от количества добавленного раствора  $\text{Ba}(\text{OH})_2$  для четырех образцов этилфосфината представлена на рисунке. Были получены кривые, типичные для одноосновных кислот со скачком pH в интервале 3—10.

Таблица 3

Содержание кислого эфира в этилфосфинате целлюлозы, определенное по «поглощению» калия из раствора карбоната калия

Р, %		Зольность, %	К, %		Теоретическое содержание К в кислом эфире, %	Содержание кислого эфира, %
в этилфосфинате	после действия раствора $\text{K}_2\text{CO}_3$		из зольности	по химическому анализу		
2,08	1,93	5,45	0,80	1,47	2,47	59,5
3,66	3,31	—	—	3,47	4,17	83,3
4,40	4,20	14,2	3,80	3,47	5,30	65,5
5,08	4,27	15,0	4,82	4,84	5,38	89,9
5,25	5,10	16,9	4,87	5,64	6,43	87,7
11,25	10,0	31,6	9,70	10,0	12,6	70,5

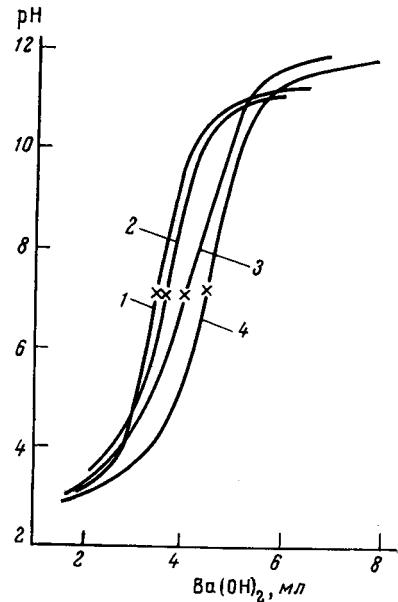
По кривым было рассчитано содержание фосфора, входящего в состав кислого эфира. Этим же способом построенные кривые для «диметиламидофосфата» целлюлозы имели другой характер — ступеньку, две точки перегиба и скачок pH в области 6—10. Волокна этилфосфината после тщательной промывки водой всегда показывали по метилоранжу кислую реакцию, а «диметиламидофосфат» — нейтральную.

По другому способу содержание кислого эфира определяли из результатов обратного титрования. К навеске около 0,5 г этилфосфината целлюлозы добавляли определенное количество титрованного раствора 0,05 н.  $\text{Ba}(\text{OH})_2$ , и после длительного выдерживания при встряхивании избыток щелочи оттитровывали кислотой. По количеству израсходованной щелочи определяли содержание фосфора в кислом эфире. Результаты обеих серий опытов представлены в табл. 4.

Содержание кислого эфира в этилфосфинатах целлюлозы по результатам потенциометрического и обратного титрования получается того же порядка, как и по поглощению калия из растворов карбоната — 65—90%.

Повторное превращение этилфосфината целлюлозы в солевую форму с последующим переводом в кислую показывает, что содержание фосфора при этом уменьшается на 0,3—0,4%, и количество кислого эфира не увеличивается.

**Действие растворов нейтрального мыла на диметилфосфинат целлюлозы.** В связи с тем, что определение устойчивости фосфинатов целлюлозы в горячих щелочных растворах показало сравнительно легкую гидролизуемость волокнистого диметилфосфината, были проведены опыты на хлопчатобумажной ткани, фосфорилированной хлорангидридом диметил-



Кислотность этилфосфината целлюлозы

Содержание Р (%): 1 — 7,8; 2 — 7,6; 3 — 8,7; 4 — 8,4; × — точка эквивалентности, определенная графическим методом. Навески этилфосфината целлюлозы 0,1 г; раствор  $\text{Ba}(\text{OH})_2$  — 0,0496 н.

Таблица 4

**Содержание кислого эфира в этилфосфинате целлюлозы,  
определенное потенциометрическим и обратным титрованием**

Содержание Р, %			Содержание кислого эфира	
в этилфос- финате	в кислом эфи- ре по опреде- лению рН	в кислом эфире по обратному титрованию	по опреде- лению рН	по обратному титрованию
7,8	6,2	—	79,5	—
7,6	5,7	6,7	75,0	88,2
8,7	7,0	6,4	80,4	73,5
8,4	5,3	5,5	63,0	65,5

фосфиновой кислоты, с целью выяснения действия на нее горячих растворов нейтрального мыла.

Три образца фосфорилированной ткани, содержащие от 3 до 5% фосфора, подвергали пятикратной обработке раствором нейтрального мыла при 60° в течение 1 часа (табл. 5).

Таблица 5

**Изменение содержания фосфора в фосфорилированной  
ткани при повторном действии раствора нейтрального  
мыла**

в исходной ткани	Содержание фосфора, %				
	после обработок раствором мыла				
	1-й	2-й	3-й	4-й	5-й
3,2	2,7	2,6	2,3	2,8	2,4
4,9	4,6	4,4	4,0	3,9	3,4
5,0	4,4	3,9	4,3	4,0	3,3

Из приведенных данных следует, что и в этих условиях, хотя и медленно, происходит уменьшение содержания фосфора в диметилфосфинате целлюлозы.

### Выводы

Диалкилфосфинаты целлюлозы, устойчивые к длительному воздействию горячей воды, при нагревании в щелочной среде постепенно гидролизуются. Наиболее легко происходит гидролиз диметилфосфинатов. При увеличении радикала диалкилфосфиновой кислоты уменьшается набухание в воде и гигроскопичность и увеличивается гидролитическая стойкость диалкилфосфинатов целлюлозы.

В аналогичных условиях фосфорилированные производные целлюлозы, полученные действием дихлорангидридов, не гидролизуются вследствие наличия в их составе кислых эфиров.

Институт высокомолекулярных соединений  
АН СССР

Поступила в редакцию  
29 III 1966

### ЛИТЕРАТУРА

1. А. Д. Киселев, Н. А. Аксенова, Л. И. Куценко, Ж. прикл. химии, 38, 1355, 1965.
2. J. D. Reid, L. W. Mazzeno, Industr. and Engng Chem., 41, 2828, 1949.
3. J. D. Reid, L. W. Mazzeno, E. M. Burgas, Industr. and Engng Chem., 41, 2831 1949.

4. К. А. Петров, Э. Е. Нифантьев, Высокомолек. соед., 4, 242, 1962.
  5. R. Schiffner, G. Lange, Faserforsch. und Textiltechn., 11, 276, 1960.
  6. Химия и применение фосфорорганических соединений, Изд. АН СССР, 1962, стр. 28.
  7. R. H. A. Plimmeier, W. J. N. Burch, J. Chem. Soc., 1929, 279.
  8. И. М. Коренман, Количественный микрохимический анализ, Госхимиздат, 1949.
- 

## ALKALINE HYDROLYSIS OF CELLULOSE PHOSPHINATES

*A. D. Kiselev, L. I. Kutsenko, N. A. Aksanova*

### Summary

Cellulose dimethylphosphinates are easily hydrolyzed at heating in alkaline medium. When increasing the length of the radical in dialkylphosphinate of cellulose the resistance to hydrolysis is increased in parallel with decrease of swelling in water and hydroskopisity. The most stable are found to be the ethylphosphinates of cellulose due to presence of acid esters in their composition. The content of acid esters in ethylphosphinates as determined by different ways is varied in the range of 60—90%.