

**ПОЛУЧЕНИЕ ФОСФОРПРОИЗВОДНЫХ ЦЕЛЛЮЛОЗЫ
ВЗАИМОДЕЙСТВИЕМ ТОЗИЛОВЫХ ЭФИРОВ
С ТРИАЛКИЛФОСФИТАМИ И НАТРИЙДИАЛКИЛФОСФИТАМИ**

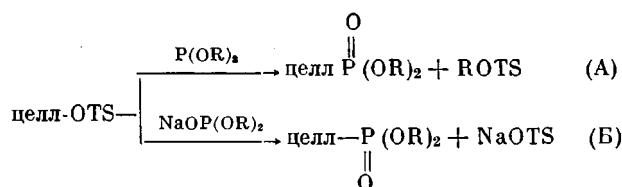
У. М. Муратова, А. Юлдашев

В предыдущих работах [1, 2] по реакциям Арбузова и Михаэлиса-Беккера получены фосфорсодержащие производные целлюлозы. Вместо галоидного алкила, обычно применяемого в указанных реакциях, была взята хлорdezоксицеллюлоза.

В литературе [3] описано взаимодействие тозиловых эфиров, спиртов с триэтилфосфитом и диэтилфосфористым натрием; взаимодействие тозиловых эфиров целлюлозы с указанными реагентами не изучено. Имеется лишь указание в виде схемы реакции [4] на возможность получения фосфорсодержащих производных целлюлозы действием диэтилфосфита натрия на тозилат целлюлозы.

Целью настоящей работы является синтез фосфорсодержащих производных целлюлозы взаимодействием ее тозиловых эфиров с триалкилфосфитами и натрийдиалкилфосфитами, а также исследование полученных продуктов.

Реакцию можно представить следующими схемами:



Здесь имеет место изомеризация трехвалентного фосфора в пятивалентный с образованием С—Р-связи на целлюлозе. Получающиеся производные можно назвать диалкиловыми эфирами целлюлозофосфиновой кислоты. Они должны обладать большей огнестойкостью и устойчивостью к гидролизу по сравнению с производными, содержащими С—О—Р-связь.

Результаты взаимодействия тозилатов целлюлозы с триалкилфосфитами на примере триэтилфосфита приведены в табл. 1—3.

Таблица 1

Зависимость содержания фосфора от температуры реакции
(Исходный тозилат целлюлозы содержит 10,8% S; γ = 114)

| Время, часы | Весовое соотно- шение тозилат целлюлозы : три- этилфосфит | Температура, °C | Найдено, % | | γ _P |
|----------------|--|--------------------|------------|------|----------------|
| | | | P | S | |
| 20 | 1 : 20 | 110—115 | 0,9 | 9,48 | 9,7 |
| 20 | 1 : 20 | 130—135 | 1,51 | 8,63 | 16 |
| 20 | 1 : 20 | 160—165 | 4,12 | 4,7 | 43 |
| 40 | 1 : 5 | 130—135 | 2,32 | 7,21 | 26 |
| 40 | 1 : 5 | 160—165 | 4,21 | 4,96 | 44 |

Табл. 1 характеризует влияние температуры на содержание фосфора в фосфорпропроизводных целлюлозы; как видно, продукты с наибольшим содержанием фосфора получены при 160—165°, что соответствует температуре кипения реакционной смеси.

Изучена зависимость содержания фосфора в фосфорсодержащих препаратах целлюлозы от продолжительности реакции и соотношения този-

Таблица 2

Зависимость содержания фосфора от продолжительности реакции и соотношения исходных компонентов
 (160—165°; исходный тозилат целлюлозы содержит 10,8% S; γ = 114)

| Время, часы | Весовое соотношение тозилат целлюлозы : триэтилфосфит | Найдено, % | | γ_P |
|-------------|---|------------|------|------------|
| | | P | S | |
| 5 | 1:20 | 2,62 | 6,6 | 28 |
| 10 | 1:20 | 3,23 | 6,02 | 34 |
| 15 | 1:20 | 3,93 | 4,9 | 41 |
| 20 | 1:20 | 4,12 | 4,7 | 43 |
| 30 | 1:20 | 4,28 | 4,5 | 44,5 |
| 40 | 1:20 | 4,42 | 4,19 | 46 |
| 50 | 1:20 | 4,74 | 3,89 | 49 |
| 10 | 1:5 | 3,51 | 5,53 | 37 |
| 20 | 1:5 | 3,87 | 5,1 | 40 |
| 20 | 1:10 | 4,07 | 4,92 | 42,5 |

лата и триэтилфосфита (табл. 2). Приведенные данные показывают, что содержание фосфора повышается с увеличением продолжительности реакции; причем в первые 10—20 час. скорость реакции выше, чем в последующие. Увеличение продолжительности реакции до 50 час. не дает значительного повышения содержания фосфора.

При проведении реакции в течение 5—10 час. получаются продукты, сохраняющие внешний вид и структуру исходных тозилатов целлюлозы, в дальнейшем происходит растворение целлюлозных продуктов в триэтилфосфите.

Осажденные фосфорсодержащие производные представляют собой порошкообразные вещества. Как видно из табл. 2, изменение соотношения компонентов почти не оказывает влияния на содержание фосфора в полученных продуктах.

Табл. 3 характеризует состав фосфорпроизводных целлюлозы в зависимости от состава исходных тозилатов: в одних и тех же условиях, независимо от степени замещения тозилатов, получаются препараты с одинаковым содержанием фосфора. При определении состава полученных производных оказалось, что количество отщепившихся тозиловых групп (определенных по содержанию серы) больше, чем количество введенных фосфорсодержащих. Это, видимо, объясняется тем, что наряду с замещением тозиловых групп происходит также их омыление, вызываемое действием высокой температуры и длительным временем реакции. Исходя из этого был рассчитан химический состав некоторых полученных фосфорсодержащих производных целлюлозы (табл. 3).

Триалкилфосфиты могут реагировать не только с тозильной группой, но и с гидроксильными группами целлюлозы (реакция переэтерификации). Поэтому нами поставлены параллельные опыты взаимодействия триэтилфосфита с целлюлозой в тех же условиях, что и с тозилатом целлюлозы. В полученных продуктах содержание фосфора не превышало 0,4% и практически этими данными можно пренебречь. Следовательно, реакция в принятых нами условиях проходит за счет изомеризации триэтилфосфита. Кроме того, наличие в ИК-спектрах полученных продуктов полосы поглощения 1240 cm^{-1} , характерной для P=O-связи, свидетельствует об образовании производных пятивалентного фосфора, тогда как в случае переэтерификации указанная связь не могла бы образоваться.

Для выяснения влияния кислорода воздуха на реакцию тозилата целлюлозы с триэтилфосфитом опыты проводили в запаянных ампулах в атмосфере сухого азота и без азота, а также в колбах с обратным холодиль-

Таблица 3

Зависимость состава фосфорсодержащих производных целлюлозы от состава тозиловых эфиров
 (Температура реакции — 160—165°; весовое соотношение тозидат целлюлозы : триэтилфосфит 1 : 20)

| Исходный тозиловый эфир | Время реакции, часы | Найдено, % | | Вычислено, % | | Брутто-формулы полученных продуктов |
|--|---------------------------|------------|------|--------------|------|--|
| | | P | S | P | S | |
| $C_6H_7O_2(OH)_{2,945}(OSO_2C_6H_4CH_3)_{0,655}$ $S = 7,99\%$ | 20 | 4,09 | 2,75 | 4,35 | 3,00 | $C_6H_7O_2(OH)_{2,45}(OSO_2C_6H_4CH_3)_{0,22} \left[\begin{array}{c} O \\ \\ P \end{array} (OC_2H_5)_2 \right]_{0,33}$ |
| То же | 10 | 2,89 | 4,21 | 3,01 | 4,30 | $C_6H_7O_2(OH)_{2,43}(OSO_2C_6H_4CH_3)_{0,33} \left[\begin{array}{c} O \\ \\ P \end{array} (OC_2H_5)_2 \right]_{0,24}$ |
| $C_6H_7O_2(OH)_{1,86}(OSO_2C_6H_4CH_3)_{1,14}$ $S = 10,8\%$ | 20 | 4,12 | 4,7 | 4,54 | 5,12 | $C_6H_7O_2(OH)_{2,1}(OSO_2C_6H_4CH_3)_{0,47} \left[\begin{array}{c} O \\ \\ P \end{array} (OC_2H_5)_2 \right]_{0,48}$ |
| То же | 10 | 3,23 | 6,02 | 3,62 | 6,5 | $C_6H_7O_2(OH)_{2,07}(OSO_2C_6H_4CH_3)_{0,59} \left[\begin{array}{c} O \\ \\ P \end{array} (OC_2H_5)_2 \right]_{0,34}$ |
| $C_6H_7O_2(OH)_{1,4}(OSO_2C_6H_4CH_3)_{1,6}$ $S = 12,52\%$ | 20 | 3,92 | 8,04 | 4,20 | 8,22 | $C_6H_7O_2(OH)_{1,55}(OSO_2C_6H_4CH_3)_{0,95} \left[\begin{array}{c} O \\ \\ P \end{array} (OC_2H_5)_2 \right]_{0,5}$ |

ником. Как и следовало ожидать, кислород воздуха не оказывает никакого влияния на глубину реакции, что видно из следующих данных:

| Опыт | В запаянной ампуле в атмосфере, N_2 | В запаянной ампуле без N_2 | В колбе с обратным ходильником |
|--------------------|---------------------------------------|------------------------------|--------------------------------|
| Время, часы | 10 | 10 | 20 |
| Содержание P , % | 3,53 | 3,51 | 4,12 |

Реакцию по схеме Б проводили взаимодействием тозилатов целлюлозы различной степени замещения с натрийдиалкилфосфитами в различных условиях в среде органических растворителей. Реакция в среде тетрагидрофурана, являющегося хорошим растворителем для натриевых солей диалкилфосфористых кислот, не дала положительных результатов. Добавление к тетрагидрофурану диметилформамида, в котором растворяется исходный тозилат, привело к получению продуктов с большим содержанием фосфора. Результаты опытов приведены в табл. 4.

Таблица 4

Взаимодействие тозилатов целлюлозы с диалкилфосфитами натрия

(Растворитель — равновесная смесь тетрагидрофурана и диметилформамида, модуль ванты — 1 : 50, температура — 82—85°)

| тозилцеллюлоза | Исходные вещества | | Мольное соотношение исходных веществ | Время, часы | Найдено, % | | γ_P |
|----------------|-------------------|---------------------------|--------------------------------------|-------------|------------|------|------------|
| | S , % | γ_S | | | P | S | |
| 10,8 | 114 | Диметилфосфористый натрий | 1 : 10 | 1 | 11,4 | 0,87 | 101 |
| 7,99 | 65,5 | То же | 1 : 10 | 1 | 8,3 | 0,71 | 60,4 |
| 10,8 | 114 | » | 1 : 10 | 0,5 | 9,34 | 1,73 | 85,5 |
| 10,8 | 114 | » | 1 : 5 | 1 | 6,5 | 3,56 | 62,5 |
| 10,8 | 114 | » | 1 : 10 | 3 | 12,4 | 0,21 | 108 |
| 10,8 | 114 | Диэтилфосфористый натрий | 1 : 10 | 1 | 10,2 | 0,44 | 100 |
| 10,8 | 114 | То же | 1 : 10 | 3 | 10,87 | 0,20 | 106 |

Как видно из табл. 4, содержание фосфора в полученных производных целлюлозы зависит от γ_S тозилового эфира, соотношения исходных компонентов и продолжительности реакции: содержание фосфора увеличивается с увеличением количества диалкилфосфита натрия и возрастанием времени реакции.

Таким образом, по схеме А получаются фосфорсодержащие производные целлюлозы, содержащие кроме фосфора, значительное количество серы, в то время как по схеме Б в определенных условиях происходит практически полное удаление серы (табл. 4).

Полученные препараты целлюлозы обладают огнестойкими свойствами и устойчивостью к гидролизу. Продукты с содержанием фосфора от 2% и выше не горят при вынесении из пламени; при обработке этих образцов 1 н. HCl в течение 3 час. или при кипячении в дистиллированной воде в течение 1 часа содержание фосфора не снижается, в то время как в производных целлюлозы, содержащих C—O—P-связь, при указанных обработках содержание фосфора уменьшается [5].

Выводы

1. Взаимодействием тозиловых эфиров целлюлозы с триалкилфосфитами и диалкилфосфористым натрием получены фосфорсодержащие производные целлюлозы, устойчивые к гидролизу и обладающие огнестойкими свойствами.

2. Изучено влияние температуры, продолжительности реакции, соотношения исходных компонентов и степени замещения тозиловых эфиров на содержание фосфора в получаемых производных целлюлозы.

3. Показано, что при взаимодействии тозиловых эфиров целлюлозы с триалкилфосфитами содержание фосфора в конечном продукте не зависит от степени замещения тозилата; при реакции с диалкилфосфитами натрия содержание фосфора повышается с увеличением степени замещения тозилата.

Институт химии и технологии
хлопковой целлюлозы

Поступила в редакцию
16 VIII 1967

ЛИТЕРАТУРА

1. А. Юлдашев, У. М. Муратова, М. А. Аскаров, Высокомолек. соед., 7, 1923, 1965.
2. У. М. Муратова, А. Юлдашев, Высокомолек. соед., Б10, 163, 1968.
3. Т. С. Muers, S. Preis, E. V. Jensen, J. Amer. Chem. Soc., 76, 4172, 1954.
4. З. А. Роговин, ЖВХО им. Д. И. Менделеева, 7, 154, 1962.
5. Д. А. Предводитель, М. А. Тюганова, Э. Е. Нифантьев, З. А. Роговин, Ж. прикл. химии, 40, 170, 1967.

УДК 678.01 : 53

ОПТИЧЕСКИЙ УРОВЕНЬ НАДМОЛЕКУЛЯРНОЙ ОРГАНИЗАЦИИ И СВЕРХБОЛЬШИЕ ПЕРИОДЫ В ОРИЕНТИРОВАННЫХ ПОЛИМЕРАХ

*С. Я. Френкель, В. Г. Баранов, Т. И. Волков,
Л. Г. Шалтыко*

Как было показано в предыдущих сообщениях [1—3], малоугловая поляризационная дифрактометрия позволяет выявить в организованных полимерных системах более или менее развитые формы периодической упорядоченности, связываемые соответственно с корреляционным или координационным ориентационным порядком [2, 4]. В [8], посвященном исследованию надмолекулярной организации в ориентированных «сферолитных» полипропиленовых пленках, было продемонстрировано возникновение различных типов продольной упорядоченности в зависимости от величины и, в особенности, режима вытяжки. В частности, при больших степенях вытяжки (500—800 %), H_v -дифрактограмма напоминает малоугловую рентгенограмму ориентированного кристаллизующегося полимера с очень размазанными в направлении оси ориентации рефлексами (рис. 1). Расчет периодичности по формуле Брэгга дает величину порядка 3 мк, что хорошо согласуется с микроскопическими наблюдениями полосатых структур в сильно растянутых пленках полипропилена [5]. Полученные результаты были интерпретированы с позиций общей концепции В. А. Каргина о надмолекулярной структуре полимеров в терминах перестроек, протекающих на относительно автономных уровнях надмолекулярной организации.

Ниже, с привлечением дополнительных экспериментальных данных, предлагается детализированная интерпретация, основанная на представлении о существовании сверхбольших периодов, регистрируемых оптическим малоугловым рассеянием.