

## О ВЗАИМОДЕЙСТВИИ ЦЕЛЛЮЛОЗЫ С БОРНОЙ КИСЛОТОЙ

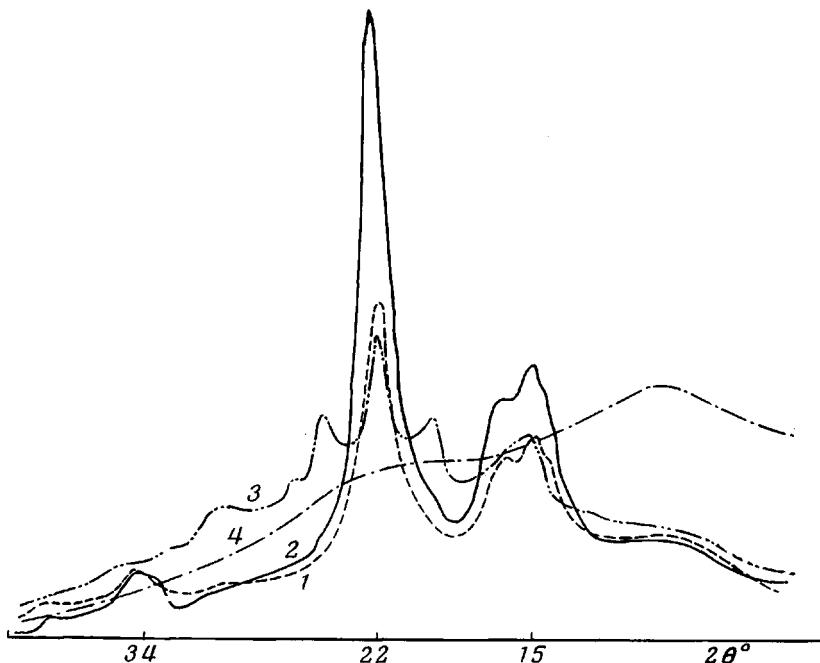
*И. Н. Ермоленко, Н. К. Воробьев*

При этерификации гидроксильных групп углеводов, в частности целлюлозы, низшими алкилбаратами [1—3] получаются полиборные эфиры целлюлозы, являющиеся не волокнистыми материалами, а кристаллическими соединениями, легко гидролизуемыми даже на воздухе. Ранее были синтезированы также устойчивые к гидролизу алкилбаренилпроизводные целлюлозы [4, 5].

Значительный практический интерес представило бы получение волокнистых кислых боропроизводных целлюлозы непосредственным взаимодействием целлюлозы с борной кислотой, или ее неорганическими производными, однако этот вопрос изучен недостаточно. В нашем исследовании модификация целлюлозы включает две стадии: обработку целлюлозы в расплаве борной кислоты и мочевины в соотношении 1 : 2 или в насыщенном растворе борной кислоты при 110—115°, а затем термообработку образцов при 180—260°. При одинаковых условиях модификации содержание бора в полученном продукте значительно выше при использовании расплава борной кислоты и мочевины для пропитки целлюлозы, чем насыщенного раствора борной кислоты. При борилировании для получения образцов с большим содержанием бора потребовались более высокие температуры термообработки, чем, например, при получении кислого фосфата целлюлозы действием фосфорной кислоты и мочевины. С увеличением температуры термообработки от 180 до 260° содержание бора в продукте возрастает от 0,52 до 8,0 вес. %. Продукты, содержащие связанный бор, образуются в условиях опытов лишь при температурах, начиная со 180° и выше, при которых известно протекание конденсации борной кислоты [6], что позволило нам предположить участие во взаимодействиях с целлюлозой не самой борной кислоты, а конденсированных боратов (либо их комплекса с мочевиной или продуктами ее термораспада), константы ионизации которых, как известно, отличаются от констант ионизации борной кислоты (например константы ионизации борной кислоты 9,2; 12,7; 13,7 [7], для тетраборной кислоты 4,0; 9,0 [8]). От этого фактора могут зависеть некоторые особенности исследуемого процесса и свойства продуктов. Кривая потенциометрического титрования модифицированной целлюлозы имеет только один перегиб в той же области, что и указанные борные кислоты при pH = 9,0. В пользу предположения об участии в реакции модификации целлюлозы поликислот свидетельствуют опыты, показывающие, что выход связанного бора может быть увеличен, если температуру термообработки уменьшить до 140°, а модификацию целлюлозы осуществляют предварительно полученной конденсированной метаборной кислотой.

Применение для термообработки целлюлозы высоких температур (260°), казалось бы, должно привести к ухудшению физико-механических свойств вследствие глубокой деструкции. Однако полученный продукт сохранил волокнистую структуру и существенно не изменял разрывную прочность и удлинение (например, вискозное волокно с прочностью 21,4 ркм после борилирования имело прочность 20,4 ркм и содержало 6,0% бора). В то же время исходная целлюлоза, нагретая до 260°, даже в вакууме уменьшает на 16—18% свой вес и практически полностью теряет прочность [9]. Этого можно ожидать от механических смесей целлюлозы с другими веществами и имеет место, в частности, для известных огнестойких пропиток (в отличие от этих пропиток для борсодержащей модифицированной целлюлозы не отмечено существенного повышения огнестойкости).

Ввиду повышенной термостойкости и других особенностей изучаемый нами вид модификации, независимо от суждения о строении этого продукта, представляется весьма интересным с точки зрения получения продуктов с технически ценными свойствами. Дальнейшее уточнение механизма реакции и строения продуктов потребует специального исследования. Одним из возможных процессов является рассматриваемое нами



предположение об этерификации целлюлозы конденсированными боратами, однако процесс может включать как химическую, так и физическую модификацию. Нельзя полностью исключить также включения нерастворимых борсодержащих конденсатов, хотя этому не соответствуют результаты отдельных опытов, показавших, что полученные в отсутствие целлюлозы нагреванием борной кислоты и мочевины соответствующие конденсаты растворимы в тех условиях, при которых нами осуществлялась отмыкация продукта модификации целлюлозы. Образцы модифицированной целлюлозы подвергали рентгеноструктурному анализу на дифрактометре (УРС-50) с излучением  $\text{Cu}\alpha$ . На рисунке приведены рентгенограммы исходной целлюлозы, модифицированной борной кислотой с содержанием бора 8%, целлюлозы IV, полученной по [10], и целлюлозы, нагретой в вакууме до 260°. Увеличение интенсивности рентгеновских рефлексов целлюлозы 002, 101, 101 при  $2\theta$ , равном соответственно 22,6; 15; 16 отсутствие пиков возможных кристаллических продуктов конденсации борной кислоты и мочевины, существенное различие рентгенограмм целлюлозы IV, борилированной и исходной целлюлозы, нагретой в вакууме при 260°, позволяют предположить, что модификация целлюлозы под действием борной кислоты протекает, по-видимому, преимущественно с участием менее упорядоченных микрообластей полимера.

Для оценки участия гидроксильных групп глюкопиранозного цикла полисахарида в реакции было проведено окисление целлюлозного материала в форме хлопчатобумажной ткани (бязь), модифицированного борной кислотой и немодифицированного в одинаковых условиях двуокисью

азота и иодной кислотой. Первая, как известно, реагирует преимущественно с первичными гидроксилами, а иодная кислота — преимущественно с гликолевой группировкой. В таблице содержатся данные по окислению исходной и модифицированной целлюлозы двуокисью азота и иодной кислотой. Содержание бора в составе продуктов до и после окисления модифицированной целлюлозы существенно не различается.

**Состав продуктов окисления двуокисью азота и иодной кислотой исходной и модифицированной целлюлозы**

Полимер	Содержание бора до окисления, вес. %	Содержание уроновых карбоксилов после окисления $\text{N}_2\text{O}_4$ , вес. %	Содержание алльдегидных групп после окисления $\text{HIO}_4$ , вес. %
Исходная целлюлоза	—	14,6	13,9
Модифицированная целлюлоза	4,0	8,2	10,0
	6,0	8,5	9,9
	7,0	8,0	9,9
	8,0	7,8	9,2

Результаты опыта свидетельствуют о том, что исследуемая модификация целлюлозы идет по всем трем гидроксилам элементарного звена макромолекулы, и в этом отношении процесс сходен с этерификацией, хотя и в иных условиях, гидроксильных групп моносахарида [11]. Модифицированная целлюлоза, содержащая бор, имела высокую химическую стойкость в агрессивных средах, например при действии 5н.  $\text{H}_2\text{SO}_4$  и 5н.  $\text{HCl}$  содержание бора в производном целлюлозы сохраняется. Существенное уменьшение бора в образцах происходило лишь при действии 3н.  $\text{NaOH}$  в течение суток. Это уменьшение, вероятно, можно объяснить как гидролизом полиборных цепочек, так и частичным омылением образовавшегося эфира целлюлозы и полиборной кислоты.

Как известно, некоторые свойства поликислот бора, фосфора, молибдена и вольфрама сходны между собой, поэтому с точки зрения нашего предположения об участии в исследуемой модификации целлюлозы полиборной кислоты было интересно определить возможность взаимодействия целлюлозы также с другими поликислотами. Опыты показали, что при действии на целлюлозу поликислот, полученных конденсацией молибденовой и вольфрамовой кислот, образуются продукты, содержащие соответственно до 4% связанного вольфрама и молибдена. Продукт, содержащий молибден, имеет электронообменные свойства, характерные для подобных соединений молибдена, и может представить интерес для применения в качестве электронообменного волокнистого сорбента (емкость по  $\text{Fe}^{2+}$  4,3 мг-экв/г).

#### Выводы

Проведена модификация целлюлозы действием расплава борной кислоты и мочевины. Содержание связанного бора в продукте достигает 8%. Продукты модификации целлюлозы молибденовой кислотой обладают электронообменными свойствами.

Институт общей  
и неорганической химии  
АН БССР

#### ЛИТЕРАТУРА

- Я. Я. Макаров-Землянский, В. В. Герцев, Ж. общ. химии, 35, 272, 1965.
- В. В. Герцев, Я. Я. Макаров-Землянский, Высокомолек. соед., 6, 1458, 1964.
- В. В. Герцев, Я. Я. Макаров-Землянский, Ж. общ. химии, 36, 1918, 1966.
- Э. М. Аковян, Е. А. Чайкина, Л. С. Гальбрейх, В. И. Брегадзе, О. Ю. Охлобыстин, З. А. Роговин, Высокомолек. соед., 59, 566, 1967.

Поступила в редакцию  
24 VI 1968

5. Э. М. Аковян, Е. А. Чайкина, Л. С. Гальбрайх, В. И. Брегадзе, О. Ю. Охлобыстин, З. А. Роговин, Высокомолек. соед., **Б10**, 428, 1968.
6. Н. Г. Ключников, Руководство по неорганическому синтезу, изд-во «Химия», 1965.
7. Б. В. Некрасов, Курс общей химии, Госхимиздат, 1962, стр. 542.
8. Справочник химика, Химиздат, 1952, стр. 493.
9. З. А. Роговин, Н. П. Шорыгина, Химия целлюлозы и ее спутников, Госхимиздат, 1953, стр. 224.
10. F. Ellefson, N. Nogata, J. Polymer Sci., **58**, 769, 1962.
11. В. В. Герцев, Я. Я. Макаров-Землянский, Высокомолек. соед., **6**, 1458, 1964.

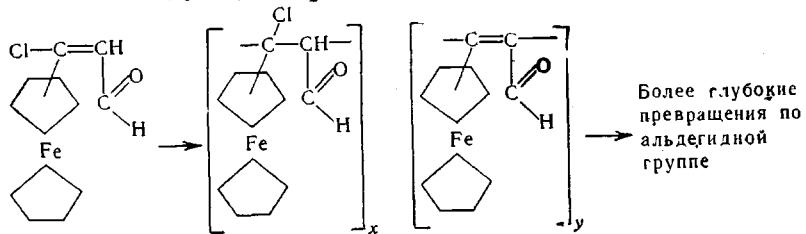
УДК 541.64:678.86

## ФЕРРОЦЕНСОДЕРЖАЩИЕ ПОЛИМЕРЫ И ИХ КАТАЛИТИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА

*М. А. Воронина, Т. П. Вишнякова, Я. М. Паушкин,  
М. А. Божилова, Л. Н. Алиев*

В работах [1—3] показано, что полимеры с сопряженными связями проявляют катализическую активность в различных реакциях.

Настоящая работа посвящена исследованию катализической активности пирополимеров, полученных на основе  $\beta$ -ферроценилхлоракролеина, в реакции дегидратации диметилвинилкарбинола (ДМВК). Применяемые в качестве катализаторов дегидратации пирополимеры получали термической полимеризацией  $\beta$ -ферроценилхлоракролеина (т. пл. 75—77°) в автоклаве без соприкосновения с металлом с частичной откачкой воздуха. Затем в аппарате Сокслета извлекали бензолом непрореагировавший мономер и низкомолекулярные продукты, а полученный полимер (бруттоформула  $C_{104}H_{95}Fe_8Cl_7$ ) подвергали термообработке при 200° в течение 3 час. и при 400° в течение 3 и 6 час. Схему получения пирополимеров можно записать следующим образом:



Условия получения различных пирополимеров и их характеристика даны в таблице.

Пирополимеры на основе ферроцена в литературе неизвестны, хотя легко получаемы и являются интересной группой полупроводниковых ма-

Характеристика пирополимеров на основе  $\beta$ -ферроценилхлоракролеина

Поли- мер, №	Исходное вещество	Условия реакции		Элементарный состав, %				Брутто-формула пирополимера
		температура, °C	время часы,	C	H	Fe	Cl	
1	$\begin{array}{c} \text{Cl} \\   \\ \text{C}=\text{CH}-\text{C}(=\text{O})-\text{H} \\   \\ \text{ФД} \end{array}$	100	0,08	53,50	4,08	20,00	11,21	$C_{104}H_{95}Fe_8Cl_7$
2	$C_{104}H_{95}Fe_8Cl_7$	200	3	53,43	4,04	20,80	11,18	$C_{99}H_{89}Fe_8Cl_4$
3	$C_{104}H_{95}Fe_8Cl_7$	400	3	53,70	2,69	21,00	10,81	$C_{132}H_{80}Fe_{11}Cl_9$
4	$C_{104}H_{95}Fe_8Cl_7$	400	6	54,10	2,45	21,19	10,55	$C_{106}H_{57}Fe_9Cl_7$