

УДК 541.64:678.54:661(634+638)

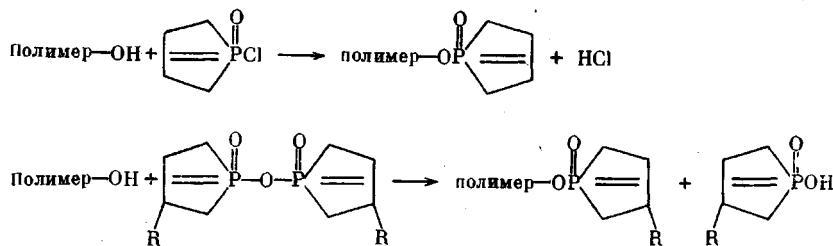
**СИНТЕЗ НОВЫХ ПРОИЗВОДНЫХ ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫХ
ПОЛИОКСИСОЕДИНЕНИЙ ДЕЙСТВИЕМ ХЛОРАНГИДРИДОВ
И АНГИДРИДОВ ЦИКЛОФОСФИНОВЫХ КИСЛОТ**

Д. А. Предводительев, В. А. Назарова, М. С. Бакшеева

Определенный интерес для дальнейшего расширения областей использования фосфорсодержащих производных полиоксисоединений представляют циклические эфиры кислот фосфора с целлюлозой, поливиниловым спиртом, фенолформальдегидной смолой. В литературе имеется только краткое сообщение о возможности получения циклических фосфитов целлюлозы действием амидов алкиленфосфористых кислот [1]. Однако алкиленфосфиты целлюлозы, содержащие в своем составе трехвалентный фосфор, обладают значительно меньшей гидролитической устойчивостью по сравнению с эфирами кислот пятивалентного фосфора.

Настоящая работа посвящена синтезу циклических эфиров кислот пятивалентного фосфора и полиоксисоединений (цикlopентенфосфинатов целлюлозы, поливинилового спирта, фенолформальдегидной смолы) действием на них ангидридов и хлорангидридов циклофосфиновых кислот, содержащих в своем составе ненасыщенные связи.

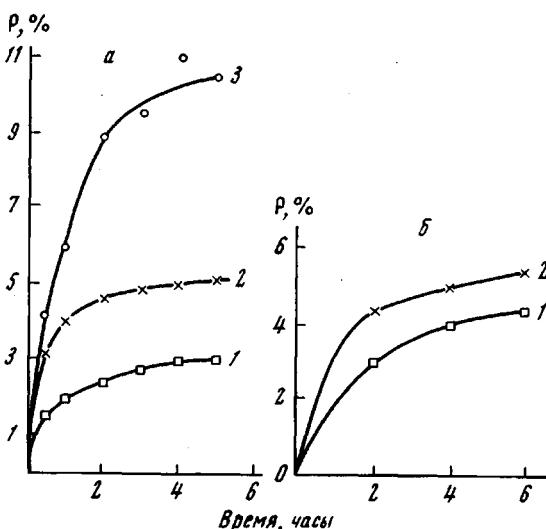
В качестве исходных фосфорсодержащих реагентов использовали 1-хлор-1-оксофосфациклопентен (ХФ), бис-(1-оксо-3-метилфосфациклопентен) оксид (БМФО), бис-(1-оксофосфациклопентен) оксид (БФО) [2]. Реакции полиоксисоединений с фосфорсодержащими реагентами протекают по следующим схемам:



где R = H, CH₃.

Как показали проведенные исследования, тип полимера, а также характер его подготовки (активирование, инклюидирование) оказывают значительное влияние на количество фосфора, вводимого при действии фосфорсодержащих реагентов. Так, хлорангидриды и ангидриды циклофосфиновых кислот не фосфорилируют целлюлозу (хлопковый пух, вискозная штапельная ткань), предварительно не подвергнутую активации или инклюидированию. Фосфорсодержащие производные поливинилового спирта, фенолформальдегидной смолы со значительным содержанием фосфора (до 13%) получены действием фосфорсодержащих реагентов на полимеры, не подвергнутые предварительным активирующими обработкам. Это, видимо, свя-

зано с большей кислотностью гидроксильных групп этих полиоксисоединений по сравнению с OH-группами целлюлозы. Скорость фосфорилирования хлорангидридами и ангидридами циклофосфиновых кислот хлопкового пуха, инклюдированного бензолом (табл. 1), значительно выше скорости фосфорилирования хлопкового пуха, активированного ледяной уксусной кислотой (кислота перед реакцией отмыта эфиром). В случае проведения реакции хлорангидридов и ангидридов циклофосфиновых кислот с хлопковым пухом, активированным ледяной уксусной кислотой (кислота не отмыта эфиром), реакция практически не идет. Хлорангидриды циклофосфиновой кислоты оказались более активными этерифицирующими агентами, чем ангидриды циклических фосфорсодержащих кислот. Скорость фосфорилирования полиоксисоединений циклическим ангидридом, содержащим в β -положении по отношению к атому фосфора метильную группу, меньше скорости фосфорилирования полимеров ангидридом, не содержащим этой группы в цикле. Например, при действии на инклюдированный хлопковый пух БМФО и БФО при 130° в течение 2 и 4 час. получены эфиры с содержанием фосфора 2,5; 4,4 и 3,4; 5,0% соответственно. При использовании в качестве исходных полимеров поливинилового спирта и фенолформальдегидной смолы эта закономерность выражена еще более резко. Так, при действии на поливиниловый спирт и фенолформальдегидную смолу БМФО и БФО при 130° в течение 4 час. получены эфиры полимеров с содержанием фосфора 7,0; 12,7 и 3,5; 12,5% соответственно.



Влияние условий обработки целлюлозы 1-хлорофосфацикlopентеном (а) и бис-(1-оксофосфацикlopентен)оксидом (б) на количество вводимого фосфора (12 (а) и 10 (б) молей фосфорсодержащего реагента на элементарное звено целлюлозы)

Температура обработки: а: 1 — 40, 2 — 60, 3 — 80°;
б: 1 — 100, 2 — 130°

При увеличении времени реакции и температуры закономерно возрастает количество фосфора, вводимого в макромолекулы полимеров (табл. 1 и рисунок). Существенное влияние на скорость реакции фосфорилирования полиоксисоединений производными циклофосфиновых кислот оказывают растворители, в среде которых проводится реакция. Наибольшая скорость фосфорилирования целлюлозы БФО наблюдается в присутствии пиридинина, а при фосфорилировании ХФ — в присутствии диметилформамида (табл. 2).

На основе синтезированных эфиров целлюлозы путем полимеризационных превращений были получены хлорциклофосфинаты целлюлозы. Реакцию проводили обработкой эфиров целлюлозы газообразным хлором по схеме

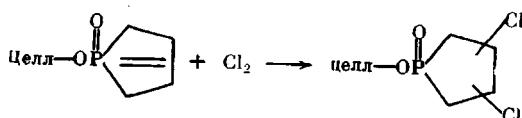


Таблица 1

Фосфорилирование целлюлозы, поливинилового спирта и фенолформальдегидной смолы 1-хлор-1-оксофосфациклоопентеном и бис-(1-оксофосфациклоопентен) оксидом (модуль 12)

Фосфорилирующий агент	Исходный полимер	Температура обработки, °C	Время обработки, часы	Содержание P, %
1-хлор-1-оксофосфациклоопентен	Инклюнированный бензолом хлопковый пух	80	2	9,00
			4	11,00
	Хлопковый пух, активированный ледяной уксусной кислотой (кислота отмыта эфиром)	80	2	1,00
»	Поливиниловый спирт	80	2	4,70
			4	5,20
	Фенолформальдегидная смола	80	2	7,75
Бис-(1-оксофосфациклоопентен)-оксид	Инклюнированный бензолом хлопковый пух	100	2	3,00
			4	4,00
		130	2	4,40
			4	5,00
То же	Хлопковый пух, активированный ледяной уксусной кислотой (кислота отмыта эфиром)	100	2	1,43
			4	1,64
		130	2	2,90
»	Поливиниловый спирт	100	2	8,42
			4	11,65
		130	2	10,95
»	Фенолформальдегидная смола	100	2	12,7
			4	5,35
		130	2	6,14
			4	11,7
			4	12,5

В результате реакции в макромолекулу модифицированной целлюлозы на один атом фосфора было введено два атома хлора.

Строение полученных эфиров полиоксисоединений подтверждено данными ИК-спектроскопии. В ИК-спектрах циклофосфинатов целлюлозы наблюдаются полосы в области $1210-1250 \text{ см}^{-1}$, которые следует отнести к валентным колебаниям Р=O-групп. Увеличение поглощения в области $1030-1060 \text{ см}^{-1}$ в спектре фосфорсодержащей целлюлозы следует связать с наличием в эфире связей С—O—P [3]. В спектрах ненасыщенных эфиров кислот фосфора и целлюлозы имеется пик поглощения в области $1610-1620 \text{ см}^{-1}$, который соответствует валентным колебаниям двойных связей [4]. В ИК-спектрах хлорциклофосфинатов целлюлозы исчезают полосы в области $1610-1620 \text{ см}^{-1}$ и появляются полосы в области $860-890 \text{ см}^{-1}$, которые можно отнести к связям C—Cl.

Полученные действием ангидридов и хлорангидридов циклофосфиновых кислот фосфорсодержащие производные целлюлозы, поливинилового спирта, фенолформальдегидной смолы при содержании фосфора 2—4% не горят и не тлеют, причем огнестойкость эфиров полиоксисоединений не изменяется после водных обработок. Так, например, при обработке модифицированного препарата целлюлозы с содержанием фосфора 4,5% в течение 30 мин. кипящей водой или 1 н. раствором HCl в течение 3 час. при комнатной температуре количество фосфора практически не изменяется.

Таблица 2

Влияние растворителей на фосфорилирование целлюлозы производными циклофосфиновой кислоты

(Модуль 12; 3 моля фосфорилирующего агента на одно элементарное звено целлюлозы)

Фосфорилирующий агент	Растворители	Температура обработки, °C	Время обработки, часы	Содержание F, %
1-хлор-1-оксофосфа-цикlopентен	Диметилформамид	80	2	7,47
			4	8,32
То же	Диэтиланилин	80	2	2,16
			4	2,84
»	Диоксан	80	2	4,51
			4	5,00
»	Бензол	80	2	2,76
			4	3,42
<i>Bis</i> -(1-оксофосфацикло-пентен)оксид	Диметилформамид	100	2	1,17
			4	2,11
То же	Пиридин	100	2	3,40
			4	4,98
»	Диэтиланилин	100	2	2,93
			4	3,34
»	Диоксан	100	2	1,94
			4	3,20

Экспериментальная часть

В качестве исходных поликсисоединений использовали инклюдированный бензолом или активированный ледяной уксусной кислотой хлопковый пух, поливиниловый спирт и фенолформальдегидную смолу, высушенные в вакууме над P_2O_5 [5].

Инклюдирование хлопкового пуха (СП-1800) обрабатывали 10%-ным раствором $NaOH$ в течение 3 час. при $0-5^\circ$, многократно промывали 1%-ным раствором уксусной кислоты и водой до $pH = 6$, выдерживали сутки в метаноле и сутки в абсолютном метаноле. Метанол вытесняли сухим бензолом и выдерживали в нем целлюлозу в течение 5 суток. Перед реакцией бензол отгоняли в вакууме.

Хлорангидриды и ангидриды циклофосфиновой кислоты получали и очищали по известным методикам. Физические константы синтезированных продуктов отвечали литературным данным [2].

Фосфорилирование полимеров хлорангидридами и ангидридами циклофосфиновой кислоты. К 1 г полимера добавляли 14,5 г ХФ (12 молей хлорангидрида на одно элементарное звено в случае целлюлозы) или 13,7 г БФО (10 молей ангидрида на одно элементарное звено в случае целлюлозы) и нагревали в колбе с обратным холодильником. После обработки модифицированные полимеры многократно промывали хлороформом и сушили в вакуумном экскаторе. Условия реакции и содержание фосфора в полученных препаратах модифицированных полимеров приведены в табл. 1.

Фосфорилирование инклюдированного бензолом хлопкового пуха производными циклофосфиновой кислоты в органических растворителях. К 1 г инклюдированного хлопкового пуха добавляли 2,52 г ХФ или 4,03 г БФО, доливали растворитель до общего объема 12 мл и нагревали в колбе с обратным холодильником. Условия реакции и содержание фосфора для полученных поликсисоединений приведены в табл. 2.

Хлорирование циклопентенфосфинатов целлюлозы. В стеклянную трубку помещали циклопентенфосфинат целлюлозы ($P = 4,38\%$) и в течение 6 час. при 20° пропускали сухой хлор. Полученный образец дихлорцикlopентанфосфина целлюлозы промывали хлороформом и сушили в вакуумном экскаторе. Найдено, %: Cl 10,3. Вычислено, %: Cl 10,04.

Выводы

1. Синтезированы циклопентенфосфинаты целлюлозы, поливинилового спирта и фенолформальдегидной смолы действием на эти полимеры хлорангидридов и ангидридов циклофосфиновых кислот.
2. Исследовано влияние продолжительности и температуры обработки, растворителей и типа фосфорсодержащих реагентов на содержание фосфора в модифицированных поликоксисоединениях.
3. Путем полимераналогичных превращений циклопентенфосфинатов целлюлозы синтезированы дихлорцикlopентанфосфинаты целлюлозы.

Всесоюзный научно-исследовательский институт
искусственного волокна

Поступила в редакцию
15 V 1969

ЛИТЕРАТУРА

1. Д. А. Предводителев, Э. Е. Нифантьев, З. А. Роговин, Высокомолек. соед., 8, 213, 1966.
2. Н. К. Близнюк, З. Н. Кваша, А. Ф. Коломиец, Ж. общ. химии, 37, 1811, 1967.
3. Н. И. Гарбуз, Р. Г. Жбанков, Д. А. Предводителев, Э. Е. Нифантьев, З. А. Роговин, Ж. прикл. спектроскопии, 7, 854, 1967.
4. Б. А. Арбузов, А. О. Визель, Ю. Ю. Самитов, Ю. Ф. Таренко, Изв. АН СССР, серия химич., 1967, 673.
5. Д. А. Предводителев, В. К. Буянова, А. А. Конкин, Высокомолек. соед., Б12, 74, 1970.

SYNTHESIS OF NEW HIGH MOLECULAR WEIGHT POLYHYDROXYDERIVATIVES BY ACTION OF CHLORIDES AND ANHYDRIDES OF CYCLOPHOSPHINIC ACIDS

D. A. Predvoditelev, V. A. Nazarova, M. S. Baksheeva

Summary

Phosphorous containing derivatives of cellulose, polyvinyl alcohol, phenolformaldehyde resin have been synthesized for the first time by action of anhydrides and chlorides of cyclophosphinic acids. Effects of the reaction conditions (time, temperature, solvents, nature of the reagents) on the phosphorous content in the products have been studied. Dichlorcyclopentanephosphinates of cellulose have been synthesized by polymeranalogous reaction from the cyclopentenephosphinates of cellulose. Up to 13% of phosphorous can be introduced into the macromolecules. Polyoles with 2-4% of phosphorous are flame-resistant.
