

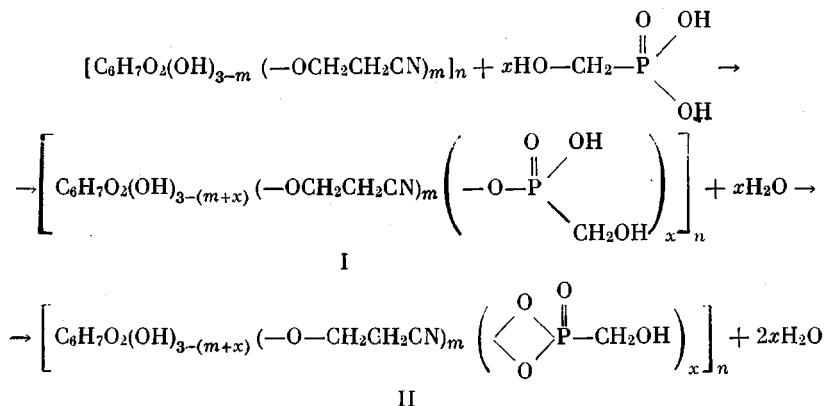
ФОСФОРСОДЕРЖАЩИЕ ИОНИТЫ НА ОСНОВЕ ЦИАНЭТИЛИРОВАННОЙ ЦЕЛЛЮЛОЗЫ

X. A. Шакиров, А. Ю. Юлдашев, Х. В. Усманов

В настоящее время целлюлозные иониты находят широкое применение в ионообменной хроматографии для разделения нуклеиновых кислот, белков, ферментов и вирусов [1–3], которые трудно улавливаются другими ионитами. Поэтому синтез новых ионитов на основе целлюлозы и их исследование является актуальной задачей современной химии.

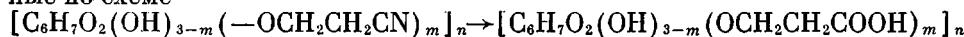
Важное место среди целлюлозных ионитов занимают фосфорсодержащие иониты, получаемые путем взаимодействия целлюлозы с различными фосфорсодержащими соединениями [4]. Синтез фосфорсодержащих ионитов на основе цианэтилированной целлюлозы (ЦЭЦ) в литературе не описан.

Цель данной работы — синтез фосфорсодержащих ионитов при взаимодействии ЦЭЦ с оксиметилфосфоновой кислотой (ОМФК) [5] по следующим схемам:



и их исследование.

Выбор в качестве исходного материала ЦЭЦ * обусловлен тем, что введение в макромолекулу целлюлозы цианэтильных групп придает ей хемо-, свето-, гнилостойкость и другие ценные свойства [6—8]. Кроме того, наличие нитрильных групп в ЦЭЦ открывает перспективу увеличения количества ионогенных групп за счет перевода нитрильных групп в карбоксильные по схеме



Взаимодействие ЦЭЦ с ОМФК происходит при обработке последней водным раствором ОМФК и мочевины с последующим высокотемпературным прогревом. Известно [9], что при 140–170° мочевина разлагается с образованием аммиака и изоциановой кислоты, которые являются нежелательными продуктами при синтезе фосфорсодержащих ионитов. Для предотвращения побочных процессов реакцию ЦЭЦ с ОМФК проводили при постоянном продувании сухого азота. Несмотря на это, выделяющийся в процессе реакции аммиак может присоединиться к фосфоновокислым группам синтезируемого продукта.

В связи с этим сорбционную ионообменную емкость (СОЕ) ** конечных продуктов определяли после переведения групп $\text{---}^{\text{ij}}\text{P} \text{---} \text{ONH}_4$ в макро-

* ЦЭЦ был получен В. И. Садовниковой, за что авторы выражают ей искреннюю благодарность.

** СОЕ определена в статистических условиях.

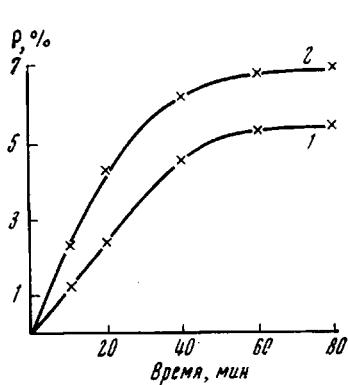


Рис. 1

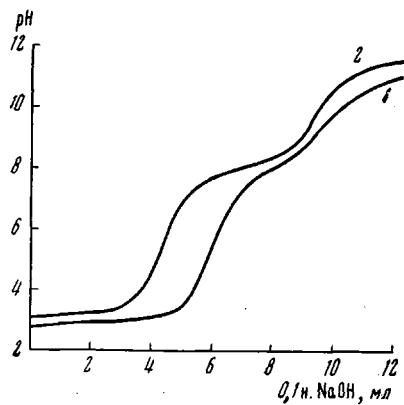


Рис. 2

Рис. 1. Зависимость содержания фосфора от времени реакции и соотношения компонентов:

1 — 1, 2 — 2 моля ОМФК на одно элементарное звено ЦЭЦ; температура реакции 150° , ЦЭЦ — 1,75% азота

Рис. 2. Кривые потенциометрического титрования фосфорсодержащей ЦЭЦ (1) и продукта после перевода нитрильных групп ЦЭЦ в карбоксильные (2)

молекуле целлюлозы в группы $\text{>} \text{P} - \text{OH}$, обработкой 0,1 н. раствором HCl .

Условия проведения реакции ЦЭЦ с ОМФК и полученные данные приведены в табл. 1 и на рис. 1.

Из данных табл. 1 видно, что с повышением температуры взаимодействия целлюлозы и ЦЭЦ с различным процентным содержанием азота с ОМФК увеличивается содержание фосфора и СОЕ конечных продуктов, т. е. реакция проходит согласно схеме I.

Такая зависимость сохраняется до 150° . Дальнейшее повышение температуры реакции приводит только лишь к возрастанию содержания фосфо-

Таблица 1

Взаимодействие целлюлозы и ЦЭЦ с ОМФК

Виды целлюлозы	Количество молей кислот на одно элементарное звено целлюлозы или ЦЭЦ	Время реакции, мин.	Температура реакции, $^\circ\text{C}$	Содержание фосфора, %	СОЕ по 0,1 н. раствору NaOH , $\text{мг}\cdot\text{экв}/\text{г}$
Целлюлоза	1	60	150	5,10	1,95
	2	60	150	6,20	2,43
	3	60	150	6,38	2,49
ЦЭЦ (N 1,75%)	1	60	150	5,29	2,10
	2	60	130	3,90	1,19
	2	60	150	6,79	2,64
	3	60	150	7,25	2,95
	1	60	170	6,15	1,98
	2	60	170	6,91	2,11
	1	10	200	5,86	1,71
	2	10	200	6,98	1,98
ЦЭЦ (N 3,8%)	1	60	150	5,02	1,97
	2	60	150	6,10	2,39
	3	60	150	6,29	2,49
ЦЭЦ (N 11%)	1	60	150	0,50	--
	2	60	150	0,97	--
	3	60	150	1,04	0,36

ра, однако СОЕ не увеличивается. Это можно объяснить тем, что при температуре выше 150° реакция проходит по схемам I и II.

Содержание фосфора зависит от времени реакции и от соотношения реагирующих компонентов (рис. 1, табл. 1); с увеличением продолжительности реакции до 60 мин., а мольного соотношения кислоты до 3 молей на 1 моль ЦЭЦ содержание фосфора и СОЕ возрастают. Более длительный процесс дает лишь незначительное повышение содержания фосфора. Увеличение мольного соотношения кислоты и ЦЭЦ до величины, большей 2 : 1, приводит к деструкции продуктов (последние превращаются в темный порошок). Исходя из этого, дальнейшие превращения проведены с продуктами, полученными при соотношении ЦЭЦ : ОМФК = 1 : 2.

Таблица 2

Омыление фосфорилированных ЦЭЦ

Температура обработки, °C *	До обработки			После обработки		
	N, %	P, %	СОЕ по 0,1 н. NaOH, мг-экв/г	N, %	P, %	СОЕ по 0,1 н. NaOH, мг-экв/г
20	1,83	5,29	2,10	1,49	5,03	2,02
20	4,11	6,10	2,39	4,00	5,87	2,37
60	1,83	5,29	2,10	0,45	4,13	2,18
60	4,11	6,10	2,39	1,12	5,01	2,88

* Образцы при 20° обработаны в течение 5 час., при 60° — 1,5 часа.

С целью перевода CN-групп, фосфорилированной ЦЭЦ в карбоксильные группы, образцы обрабатывали 4%-ным раствором NaOH (табл. 2).

Как видно, из данных табл. 2, в образцах, обработанных при 20°, незначительно понижается содержание фосфора и азота, а также СОЕ. Обработка образцов при 60° в течение 1,5 часа приводит к некоторому уменьшению количества фосфора, в то же время содержание азота заметно понижается. Определение ионообменных групп образцов до и после обработки раствором щелочи показало, что при 60°, несмотря на снижение содержания фосфора, СОЕ их повышается. Уменьшение содержания азота при возрастании СОЕ омыленных образцов свидетельствует об образовании карбоксильных групп. О наличии карбоксильных групп можно судить по характеру кривых потенциометрического титрования (рис. 2), из которых видно, что интервал нейтрализации соответствует как фосфоновокислым, так и карбоксильным группам.

Выводы

1. Взаимодействием цианэтилированной целлюлозы (ЦЭЦ) с оксиметилфосфоновой кислотой получены фосфорсодержащие целлюлозные иониты; выявлены условия реакции, при которых можно регулировать содержание фосфора и обменную емкость получаемых продуктов.

2. Показана возможность перевода нитрильных групп фосфорилированной ЦЭЦ в карбоксильные группы путем омыления их водным раствором щелочи.

Научно-исследовательский институт
химии и технологии хлопковой целлюлозы

Поступила в редакцию
29 IX 1970

ЛИТЕРАТУРА

1. Е. Г. Давыдова, В. В. Рачинский. Успехи химии, 34, 253, 1965.
2. Г. П. Шпота, М. А. Богацкий, В. М. Вишневский. Антибиотики, 1962, № 8, 714.
3. Г. В. Самсонов, А. А. Хинц, В. П. Саламатина. Антибиотики, 1958, № 6, 27.
4. Э. Е. Нифатьев. Успехи химии, 34, 2206, 1965.
5. Е. А. Гефтер, П. А. Мошкин, Л. Д. Перцов. Пласт. массы, 1961, № 4, 62.
6. А. J. Hall, Text. Recorder, 75, 896, 1967.
7. А. Б. Пакшвер, Химич. волокна, 1959, № 5, 3.
8. C. Conrad, D. J. Stanis, P. Hargrave, I. I. Gruly, Text. Res. J., 30, 339, 1960.
9. L. Segal, F. V. Eggerston, Text. Res. J., 31, 460, 1961.