

УДК 541.64:547 (458.322.3+241)

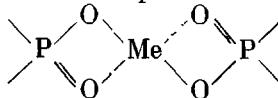
**ФОСФОРИЛИРОВАНИЕ ЦЕЛЛЮЛОЗЫ
ОКСИЭТИЛИДЕНДИФОСФОНОВОЙ КИСЛОТОЙ**

X. А. Шакиров, А. Юлдашев, Х. У. Усманов

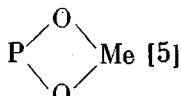
Фосфорилирование целлюлозы кислотами фосфора представляет большой практический и теоретический интерес, поскольку позволяет получать целлюлозные материалы, содержащие фосфоново-, фосфиново-, фосфорнокислые группы, обладающие катионообменными свойствами.

Описаны фосфорсодержащие катиониты, полученные взаимодействием целлюлозы с фосфорной [1], оксиметилфосфоновой [2], полифосфорными [3] кислотами, а также привитой сополимеризацией ее с α -фенилвинилфосфоновой кислотой [4]. Подобные иониты в отличие от синтетических за счет структурных особенностей матрицы характеризуются гидрофильностью, селективностью к поливалентным металлам, высокой сорбционной способностью крупных ионов, таких, как аминокислоты, белки, алколоиды и др. Их селективность к ионам металлов обусловливается образованием

комплексов с участием фосфорильной группы вида



или за счет образования четырехчленных циклов



Ранее была показана возможность получения сорбентов на основе целлюлозы и оксиэтилидендиfosfonовой кислоты (ОЭДФК) [6].

Цель данной работы — систематическое изучение фосфорилирования целлюлозы ОЭДФК и исследование ионообменных свойств полученных продуктов.

Выбор ОЭДФК для фосфорилирования обусловлен тем, что она, являясь комплексообразующим реагентом с металлами [7], может придать целлюлозе как ионообменные, так и комплексообразующие свойства, расширяя область применения получаемых ионитов.

Методика эксперимента и обсуждение результатов

Для фосфорилирования были взяты целлюлозные материалы: очищенные циклонный пух, хлопковое волокно и хлопчатобумажная ткань. ОЭДФК получена по описанной методике [8, 9] взаимодействием свежеперегнанного треххлористого фосфора с уксусной кислотой в присутствии воды и уксусного ангидрида. Найдено, %: С 11,64; Н 3,79; Р 29,50; т. пл. 103—105°.

Целлюлозный материал замачивали в растворе, состоящем из ОЭДФК, мочевины и воды, взятых в соотношении 40—60 : 60—40 : 100 соответственно при 70—90°. В зависимости от используемого целлюлозного материала для максимального набухания время замачивания варьировали от 5 до 35 мин. После отжима до необходимого соотношения кислота : целлюлоза продукт сушили при 105° в сушильном шка-

фу при продувании сухого азота и подвергали термообработке при температуре 120–200° в течение 5–100 мин. Фосфорилированную целлюлозу многократно промывали горячей дистиллированной водой до нейтральной реакции промывных вод и отсутствия качественной реакции на фосфор. Выделившийся в процессе реакции из мочевины аммиак частично может присоединяться к группам Р—ОН получаемого продукта с образованием группы Р—ОНН₄. Для переведения из NH₄-формы в Н-форму образцы обрабатывали раствором HCl с последующей промывкой дистиллированной водой до нейтральной реакции.

Величина ионообменной емкости связана с количеством введенного в целлюлозу фосфора. Поэтому было изучено влияние различных факторов — температуры, времени, соотношения реагирующих компонентов, вида целлюлозного материала — на процесс фосфорилирования, а также ионообменную емкость получаемых продуктов и найдены оптимальные условия реакции.

Как видно из рис. 1, содержание фосфора увеличивается с повышением температуры реакции: наибольшее количество фосфора вводится при 200°, при этом оптимальным является время термообработки 30 мин. Дальнейшее увеличение времени не приводит к повышению содержания фосфора, в то время как образцы темнеют. При 150–165° оптимальным временем реакции можно считать 50–60 мин.

Таблица I
Влияние условий реакции и вида целлюлозного материала на содержание фосфора и обменную емкость

Исходный целлюлозный материал	Соотношения ОЭДФК на одно элементарное звено целлюлозы	Условия обработки		Содержание фосфора, %	СОЕ по 0,1 н. раствору NaOH, мг-экв/г
		температура реакции, °С	время реакции, мин.		
Хлопчатобумажная ткань	1:1	120	100	Следы	—
	1:1	150	60	1,10*	0,39
	0,5:1	165	60	0,89	0,30
	1:1	165	60	1,42	0,45
	0,5:1	200	30	1,20	0,40
	1:1	200	30	1,97**	0,63
	1:1	120	100	0,69	—
	1:1	150	60	1,79	0,58
	0,5:1	165	60	1,43	0,44
	1:1	165	60	2,10	0,67
Хлопковое волокно Ф-108	0,5:1	200	30	1,85	0,62
	1:1	200	30	2,95	0,93
	1:1***	165	60	3,61	1,20
	1:1***	200	30	4,52	1,49

* Прочность ткани по основе 17,9 кГ (исходная прочность 21,2 кГ).

** Прочность ткани по основе 13,4 кГ.

*** Циклонный пух.

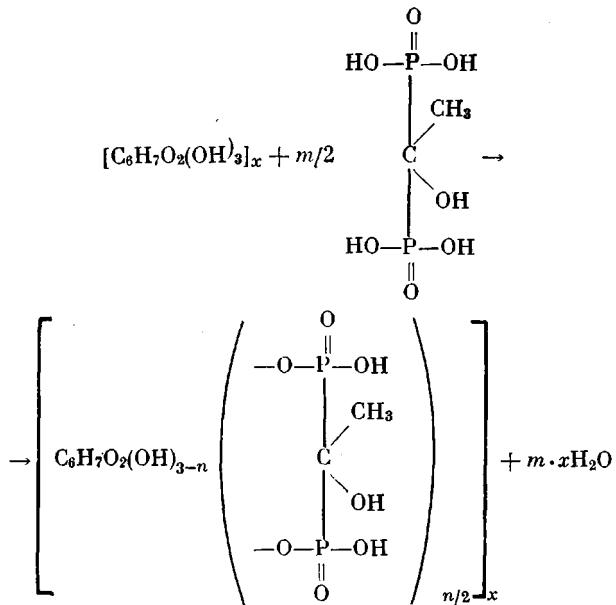
В табл. 1 приведены данные зависимости ионообменной емкости синтезированных образцов от условий реакции и вида целлюлозного материала. Ионообменная емкость определена в статических условиях (СОЕ).

Наряду с основным процессом фосфорилирования целлюлозы ОЭДФК может протекать побочная реакция целлюлозы с изоциановой кислотой, образующейся из мочевины, применяемой для снижения деструкции, с образованием карбаматов целлюлозы [10]. Действительно, образцы содержали от 0,5 до 2% азота.

Наличие четырех фосфоновокислотных функциональных групп в ОЭДФК, двух вторичных и одной первичной спиртовых гидроксильных групп целлюлозы приводит к образованию продуктов различного химического состава, разделение которых практически невозможно. Количество фосфоновокислотных групп, придающих конечному продукту катионо-

обменные свойства, определяли методом потенциометрического титрования. Кривая потенциометрического титрования (рис. 2) характеризуется двумя перегибами соответственно при pH 6,2 и 10, что указывает на присутствие двух фосфонокислотных групп в синтезированных производных целлюлозы.

В связи с изложенным выше авторы считают наиболее вероятной реакцию взаимодействия целлюлозы с ОЭДФК по следующей схеме:



В ИК-спектрах полученных продуктов (рис. 3) в отличие от спектра целлюлозы должны появиться новые полосы поглощения, характерные для связей $\text{P}-\text{C}$, $\text{P}=\text{O}$, $\text{P}-\text{O}-\text{C}$, $\text{C}-\text{OH}$.

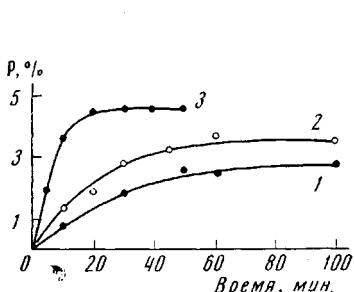


Рис. 1

Рис. 1. Зависимость процентного содержания фосфора от времени реакции при 150 (1); 165 (2) и 200° (3)

Рис. 2. Кривая потенциометрического титрования фосфорилированного целлюлозного образца

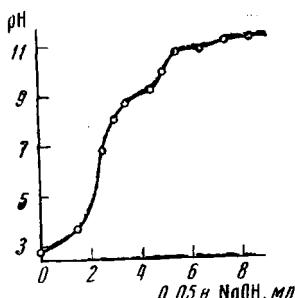


Рис. 2

В спектре фосфорилированного продукта (рис. 3, спектр 3) появляется полоса поглощения в области 640 см^{-1} . Эту полосу, которая присутствует и в ОЭДФК, можно отнести к валентным колебаниям связи $\text{P}-\text{C}$ [11].

Валентные колебания группы $\text{P}=\text{O}$ лежат в области 1250 см^{-1} [12]. Однако фосфорпроизводные целлюлозы с кислыми группами обычно поглощают в более низких областях за счет обилия водородных связей [13]. В связи с этим полоса поглощения при 1225 см^{-1} принадлежит группам $\text{P}=\text{O}$.

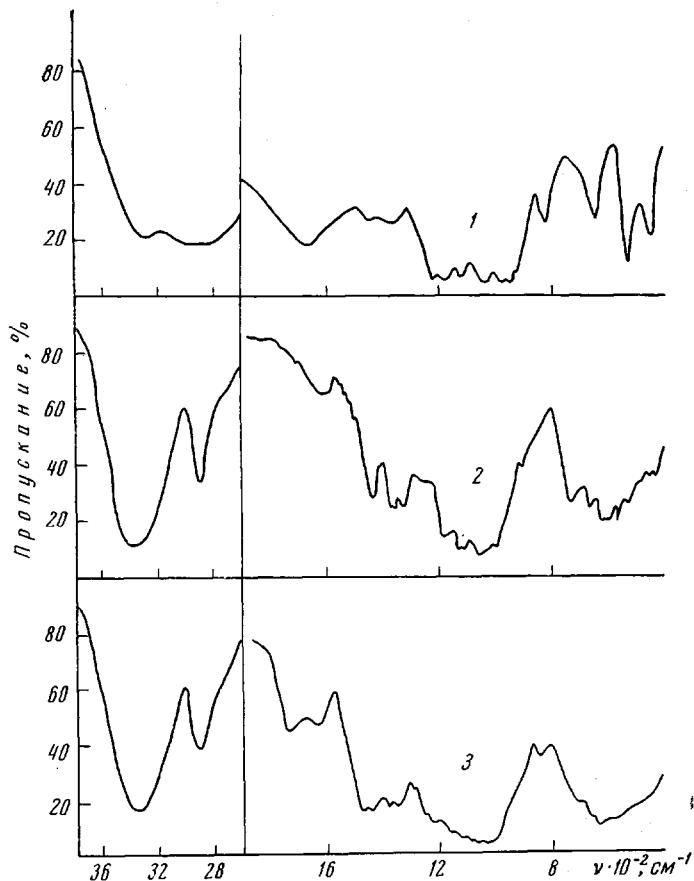


Рис. 3. ИК-спектры ОЭДФК (1); целлюлозы (2) и продукта взаимодействия целлюлозы с ОЭДФК (3)

Обнаружение полос поглощения связей Р—О—С и С—ОН, находящихся в области $990\text{--}1170\text{ см}^{-1}$ [13], где поглощает сама целлюлоза [14], затруднительно. Появление новых полос поглощения в областях 1730 и 1630 см^{-1} , относящихся к колебаниям групп С=О и NH₂, соответственно, видимо, можно объяснить образованием карбаматов целлюлозы, а также частичным окислением целлюлозы в процессе этерификации [3].

Одним из основных требований к ионообменникам является их устойчивость к гидролизу. Поэтому была изучена гидролитическая устойчивость конечных продуктов к воде и растворам кислот и щелочей. Полученные данные приведены в табл. 2.

Как видно из табл. 2, полученные производные целлюлозы обладают достаточной устойчивостью по отношению к гидролизующим реагентам, причем более высокой в кислой и водной средах, в которых они обычно работают.

На фосфорилированных целлюлозных ионитах изучена сорбция двухвалентных катионов металлов Ba²⁺, Ni²⁺, Co²⁺, Cu²⁺ из кислых растворов. Данные представлены в табл. 3.

Как видно из данных табл. 3, с увеличением содержания фосфора в образцах растет их ионообменная емкость. СОЕ по ионам никеля и кобальта больше, чем по ионам бария и меди. Количество меди и никеля опре-

Таблица 2
Гидролитическая устойчивость
фосфорилированной целлюлозы *

Реагенты	Концентрация гидролизующих реагентов, %	Температура, °С	Время, часы	P, %	СОЕ, мг-экв/г
HCl	1	25	24	4,41	1,46
	1	50	16	4,26	1,30
	4	25	8	4,20	1,38
	NaOH	25	8	3,98	1,20
		50	16	3,69	1,15
H ₂ O	4	25	8	3,35	1,00
		25	24	4,48	1,45
		80	2	4,43	1,41

* Первоначальное содержание фосфора в образце 4,50%, СОЕ по раствору NaOH 1,49 мг-экв/г.

Таблица 3
Катионообменные характеристики
фосфорилированной целлюлозы с разным содержанием
фосфора

Найдено в образцах, %	Соотношение ОЭДФК : осново- моль целлюлозы	СОЕ, мг-экв/г по ионам			
		Ba ²⁺	Ni ²⁺	Co ²⁺	Cu ²⁺
2,35	0,79	0,5 : 1	1,05	0,71	0,51
4,54	0,03	1 : 1	1,33	1,45	1,48

делено трилонометрически [15], кобальта и бария — весовым методом. Высокая ионообменная емкость при малом содержании фосфора к ионам вышеприведенных металлов, видимо, связана с образованием комплексов.

Выводы

1. Синтезированы новые фосфорсодержащие производные целлюлозы взаимодействием различных видов целлюлозы с оксиэтилидендиfosфновой кислотой и изучены ионообменные свойства полученных продуктов.

2. Данные потенциометрического титрования, ИК-спектроскопических исследований, химического анализа подтверждают образование фосфоновых производных целлюлозы; полученные соединения проявляют сравнительную гидролитическую устойчивость в кислой среде.

Научно-исследовательский институт
химии и технологий
хлопковой целлюлозы

Поступила в редакцию
30 VII 1971

ЛИТЕРАТУРА

- Х. У. Усманов, Д. Акрамова, Б. З. Ганиев, И. Х. Хакимов, М. Юнусов, Сб. Структура и модификация хлопковой целлюлозы, Ташкент, 1966, стр. 108.
- А. Юлдашев, Х. А. Шакиров, М. А. Аскarov, Узб. хим. ж., 1968, № 3, 65.
- И. С. Скорынина, С. С. Гусев, Н. К. Воробьева, И. Н. Ермоленко, Высокомолек. соед., А12, 2452, 1970.
- Т. Я. Жарова, М. А. Тюганова, Б. Б. Левин, Е. А. Смирнова, З. А. Роговина, Высокомолек. соед., А9, 698, 1967.
- В. Г. Силявский, Селективные иониты, изд-во «Техника», Киев, 1967.
- Х. А. Шакиров, А. Юлдашев, Х. У. Усманов, Н. М. Дятлова, Авт. свид. 306134; Бюлл. изобретений, 1971, № 19, 89.

7. М. И. Кабачник, Н. М. Дятлова, Т. Я. Медведь, М. В. Рудомино, ЖВХО им. Д. И. Менделеева, 13, 518, 1968.
 8. М. И. Кабачник, Р. П. Ластовский, Т. Я. Медведь, В. В. Мединцев, И. Д. Колпакова, Н. М. Дятлова, Докл. АН СССР, 177, 582, 1967.
 9. М. И. Кабачник, Т. Я. Медведь, Р. А. Ластовский, И. Д. Колпакова, Е. М. Уринович, Л. В. Крининская, Е. М. Миронова, Авт. свид. 292984, 1969, Бюлл. изобретений, 1971, № 5, 101.
 10. L. Segal, F. V. Eggerthon, Text. Res. J., 31, 460, 1961.
 11. L. W. Daasch, D. C. Smith, Analyt. chem., 23, 853, 1951.
 12. Л. Белами, Инфракрасные спектры сложных молекул, Изд-во иностр. лит., 1963.
 13. Р. Г. Жбанков, Инфракрасные спектры целлюлозы и ее производных, Минск, 1964.
 14. И. Н. Ермоленко, Спектроскопия и химия окислительных целлюлоз, Изд-во АН БССР, 1959.
 15. Р. Пришибиль, Комплексоны в химическом анализе, Госхимиздат, 1960.
-

PHOSPHORYLATION OF CELLULOSE BY HYDROXYETHYLIDENE DIPHOSPHONIC ACID

Kh. A. Shakirov, A. Yuldashev, Kh. U. Usmanov

Summary

A study has been made of the interaction between cellulose and hydroxyethylidene diphosphonic acid and also of the ion-exchange properties of the products obtained. The ion-exchange capacity has been shown to depend on the reaction conditions and the cellulose type. The formation of hydroxyethylidene diphosphonic derivatives of cellulose has been proved by potentiometric titration, IR-spectroscopy and chemical analysis.