

УДК 661.728.87

## ФОСФОРИЛИРОВАНИЕ ЦЕЛЛЮЛОЗЫ ФОСФОРИСТОЙ КИСЛОТОЙ

© *Е.В. Лагуткина\**, *Е.С. Скрипченко*, *А.П. Бессонова*

*Алтайский государственный университет, пр. Ленина, 61, Барнаул, 656049  
(Россия) E-mail: lagutkina@chem.asu.ru*

Исследовано влияние параметров процесса (температура, продолжительность процесса, количество фосфорилирующего агента) на содержание фосфора в фосфорилизованной целлюлозе.

### **Введение**

Большой интерес для дальнейшего расширения областей использования модифицированных целлюлозных материалов представляет введение фосфорсодержащих группировок и, в частности, остатков фосфористой кислоты. Введение этих групп в макромолекулу целлюлозы создает возможность получения негорючих целлюлозных материалов, а также волокон и тканей, обладающих ионообменными или комплексообразующими свойствами [1].

Введение фосфора и, в частности, остатков фосфорсодержащих кислот в макромолекулу целлюлозы возможно любым из методов химической модификации целлюлозы [2].

Реакция целлюлозы с фосфористой кислотой может быть осуществлена в нескольких вариантах: в органическом растворителе, в расплаве фосфористой кислоты, в инертном газе. Второй способ позволяет получить фосфиты целлюлозы с содержанием фосфора до 17%, но продукт реакции сильно деструктирован. В инертном газе реакция при температуре 120–130 °С длится 3–15 ч, содержание фосфора при этом достигает 14% [3].

Этерификация осуществлена также действием на целлюлозу раствора фосфористой кислоты в органическом растворителе при температуре 80–100 °С или расплава кислоты в токе инертного газа. Были получены кислые фосфиты целлюлозы  $\text{Целл-O-P(ОН)}_2$  с  $\gamma = 120\text{--}130$ . Учитывая сильную деструкцию целлюлозы в результате действия сравнительно сильной кислоты при повышенной температуре в течение длительного времени (6–15 ч) и возможность получения этого эфира более мягкими методами, можно сделать вывод, что этот вариант синтеза [4] непригоден для практического использования.

Цель данной работы – исследовать процесс фосфорилирования целлюлозы фосфористой кислотой в среде ксилола.

### **Экспериментальная часть**

Фосфорилирование проводилось в грушевидной колбе с обратным холодильником при нагревании на металлической бане. В качестве фосфорилирующего агента использовалась фосфористая кислота, в качестве растворителя – ксилол. Температура реакции варьировалась от 80 до 130 °С, продолжительность синтеза 1–5 ч. Реакция проводилась при перемешивании.

Фосфор определяли спектрофотометрическим методом, сжигая исследуемое вещество по Шенигеру [5].

ИК-спектры записаны на спектрофотометре SPECORD 75IR. Вещества исследовали в твердом состоянии в матрице бромистого калия.

### **Обсуждение результатов**

В работе рассмотрен метод фосфорилирования целлюлозы фосфористой кислотой в среде органического растворителя – ксилола. Исследовано влияние трех факторов на процесс фосфорилирования и содержание фосфора в конечных продуктах: количества фосфористой кислоты, температуры, продолжительности процесса (табл. 1–3). Все опыты проводились в атмосфере азота.

При выяснении оптимальных соотношений целлюлозы и фосфористой кислоты установлено, что увеличение концентрации последней приводит к повышению содержания фосфора в готовых продуктах толь-

\* Автор, с которым следует вести переписку.

ко до определенного предела; последующее повышение концентрации фосфористой кислоты не увеличивает степень фосфорилирования.

С увеличением времени реакции происходит снижение содержания фосфора в конечном продукте, что свидетельствует об образовании моно-, ди- и тризамещенных фосфитов.

Анализ экспериментальных данных позволяет сделать вывод о том, что с увеличением температуры происходит увеличение содержания фосфора в фосфите целлюлозы. Однако значительное повышение температуры (свыше 130 °С) нецелесообразно, так как приводит к сильной деструкции продукта фосфорилирования.

Проведен ИК-спектральный анализ образцов исходной сульфитной целлюлозы и ее фосфита, содержащего 5,53% фосфора. При сравнении полученных спектров обнаружено появление в спектре фосфита целлюлозы полос поглощения, соответствующих фосфорсодержащим фрагментам. Широкая размытая полоса поглощения в области 1000–1200 см<sup>-1</sup> соответствует валентным колебаниям группы Р=О. Смещение данной полосы в сторону меньших частот по сравнению с теоретическим значением свидетельствует о включении группы Р=О в водородную связь. Полоса поглощения в области 2380–2440 см<sup>-1</sup> соответствует валентным колебаниям Р–Н-группы. Диффузный характер этой полосы показывает, что эта группа также включена в водородную связь.

Таблица 1. Влияние количества фосфористой кислоты на содержание фосфора в фосфите целлюлозы (продолжительность процесса 1 ч, температура 80 °С)

Мольное соотношение реагентов целлюлоза : Н <sub>3</sub> РО <sub>3</sub>	Содержание фосфора (%)
1 : 1	4,39
1 : 2	4,72
1 : 3	5,53
1 : 4	5,56

Таблица 2. Влияние температуры на процесс фосфорилирования целлюлозы (продолжительность – 1 ч, мольное соотношение – целлюлоза : Н<sub>3</sub>РО<sub>3</sub> = 1 : 3)

Температура, °С	Содержание фосфора, %
80	4,49
100	5,55
130	5,65

Таблица 3. Влияние продолжительности процесса фосфорилирования на содержание фосфора в фосфите целлюлозы

Мольное соотношение реагентов – целлюлоза : Н <sub>3</sub> РО <sub>3</sub>	Температура, °С	Продолжительность, ч	Р, %
1 : 2	80	1	4,72
		2	4,00
		3	3,92
		4	3,77
		5	3,45
1 : 3	100	1	5,09
		5	4,80

### Выводы

1. Показано, что при фосфорилировании целлюлозы фосфористой кислотой образуются фосфиты с содержанием фосфора до 5,65%.

2. Изучено влияние температуры, продолжительности процесса, количества реагента на степень фосфорилирования.

### Список литературы

1. Роговин З.А. Химия целлюлолы. М., 1972. С. 302.
2. Роговин З.А. Химические превращения и модификация целлюлозы. М., 1967. 176 с.
3. Нифантьев Э.Е. Фосфорилирование целлюлозы // Успехи химии. 1965. Т. XXXIV. Вып. 14. С. 2206–2219.
4. Петров К.А. и др. Фосфорилированные полисахариды. IV. Методы фосфорилирования целлюлозы фосфористой кислотой // Целлюлоза и ее производные. М., 1963. С. 90–93.
5. Гельман Н.Э., Шанина Т.М. Количественный анализ элементарорганических соединений // Журнал аналитической химии. 1962. Т. 17. Вып. 8. С. 998.

Поступило в редакцию 10 сентября 2005 г.

После переработки 23 сентября 2005 г.