

*С. С. Гусев, И. С. Скорынина, Н. К. Воробьев, И. Н. Ермоленко*

## ИССЛЕДОВАНИЕ УСЛОВИЙ ФОСФОРИЛИРОВАНИЯ ЦЕЛЛЮЛОЗЫ КОНДЕНСИРОВАННЫМИ ФОСФАТАМИ

В различных областях современной техники широко применяются материалы, полученные путем пиролиза природных полимеров и приобретающие новые качества — термостойкость, теплозащитные свойства, электропроводность и др. Из промышленных методов получения таких материалов наиболее перспективен пиролиз волокнистых материалов, в частности целлюлозы. В связи с тем что выход продукта и его свойства в случае использования целлюлозы неудовлетворительны, употребляют модифицированные целлюлозные материалы. Хорошие результаты получены при использовании препаратов окисленной целлюлозы — монокарбоксилцеллюлозы.

Для практического использования необходим материал, содержащий в своем составе, помимо углерода, другие элементы, в частности фосфор и металлы. Введение таких металлов, как Ti, Nb, Al, в состав целлюлозного продукта позволяет получить жаростойкие соединения.

В связи с этим представляют интерес производные на основе модифицированной целлюлозы, имеющей в структуре связанный фосфор. Однако ассортимент таких волокнистых материалов ограничивается только продуктами кислого фосфата целлюлозы и его солей. Обычно кислые фосфаты целлюлозы ФЦ получают действием раствора фосфорной кислоты и мочевины на целлюлозу, в результате чего в составе производного образуются ионообменные или комплексообразующие функциональные группы. Обменная емкость и содержание фосфора в таких продуктах низкие. Металл вводится в состав ФЦ в основном путем ионообменной сорбции из водных растворов солей металлов. Такой процесс многостадийный. Более того, катионы Al, Nb, Ti ввести в состав производного целлюлозы невозможно из-за легкой гидролизваемости солей этих металлов.

В связи с вышеизложенным представляет несомненный интерес способ модификации целлюлозного материала, позволяющий, во-первых, значительно повысить содержание фосфора и обменную емкость получаемого продукта без увеличения степени этерификации, во-вторых — одновременно, в одну стадию, вводить в целлюлозу фосфор и металл. Для осуществления указанной цели нами разработан способ получения нового фосфорсодержащего производного целлюлозы, заключающийся в том, что ее волокна обрабатываются предварительно полученными конденсированными фосфатами или их комплексами с металлами.

Фосфорнокислые растворы с Ti и с Nb готовились следующим образом. Навеска окислов TiO<sub>2</sub> или Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> растворялась в платиновой чашке в HF (40%) с последующим добавлением 50 мл ортофосфорной кислоты марки «ч. д. а.» с  $d = 1,728$ . Полученные растворы нагревались до прекращения выделения паров HF, а затем подвергались термообработке при

температурах 200, 260, 300°C. Параллельно проводился «глухой опыт» с исходной ортофосфорной кислотой, прошедшей термообработку при соответствующих температурах. Полученные соединения Nb и Ti использовались для химической модификации целлюлозы.

Фосфорнокислый раствор с Al приготовлялся следующим образом. Определенные навески  $AlPO_4$  марки «ч» растворялись в 50 мл ортофосфорной кислоты марки «ч»,  $d = 1,728$  при температуре 200, 260, 300°C.

Фосфорилирование целлюлозного материала в форме отбеленной хлопчатобумажной ткани, предварительно освобожденной многостадийной промывкой горячей водой от оппрета, осуществлялось следующим образом. В приготовленные выше описанным способом соответствующие растворы добавлялся карбамид в весовом отношении 1:2 при температуре 130°C. Его роль та же, что и при этерификации фосфорной кислотой. Пропитка целлюлозы весом 2 г проводилась в полученном при 130°C расплаве в течение 30 мин. Термофиксация образцов осуществлялась в вакууме с остаточным давлением  $1 \cdot 10^{-1}$  мм рт. ст. при температуре 140° в течение 30 мин. После термофиксации образцы тщательно промывались горячей и холодной дистиллированной водой до нейтральной реакции. Количество химически связанного фосфора в полученном производном целлюлозы определялось колориметрически, количество связанного металла — весовым методом. Находилась обменная емкость. Производные целлюлозы и фосфорилирующие растворы исследовались методом ИК-спектроскопии.

Исходные фосфорнокислые растворы изучались методом бумажной хроматографии. Идентификация каждого из компонентов смеси по скрашенным пятнам проводилась на основании расчета величины коэффициента распределения  $R_f$ . Величины  $R_f$  для исследованных продуктов приведены в табл. 1. Как видно, с повышением температуры предварительной обработки исходных фосфорнокислых растворов степень конденсации исходного фосфата увеличивается, что согласуется с данными изучения ИК-спектров тех же растворов.

Таблица 1

Результаты хроматографического исследования фосфатов, использованных для фосфорилирования целлюлозы

Температура обработки, °C	Форма фосфата ( $R_f$ )			
	орто-	пиро-	тетра-	триполи-
300 (без карбамида)	0,61	0,41	0,125	
300 (с карбамидом)	0,61	0,41	0,125	
260 (без карбамида)	0,7	0,516	—	0,246
260 (с карбамидом)	0,7	0,515	—	
200 (без карбамида)	0,73	0,5	—	
200 (с карбамидом)	0,73	0,425	—	
Литературные данные	0,68— —0,73	0,42— —0,48	0,11— —0,22	0,21— —0,33

При получении образцов для спектрального исследования использовался способ полиэтиленовых «сэндвичей». Некоторое количество вязкого раствора помещалось между пленками полиэтилена, предварительно освобожденного от пластификатора. Толщина слоя вносимого соединения варьировалась в пределах 5—10μ. Такой способ подготовки образцов позволил получить спектры поглощения в интервалах частот 400—1300, 1500—1800 и 3000—3600  $cm^{-1}$  удовлетворительно прозрачных

для полиэтилена при использовании спектрофотометра UR-10. Точность определения волнового числа составляла  $\pm 4 \text{ см}^{-1}$ .

Спектры поглощения исходной ортофосфорной кислоты (ОФК) (рис. 1, кривая 2) характеризуются интенсивным поглощением в участках  $400\text{--}500 \text{ см}^{-1}$  (область нормальных колебаний  $\delta(\nu_4)$   $\text{PO}_4$  иона  $\text{PO}_4$ ) и  $1000\text{--}1100 \text{ см}^{-1}$  (область нормальных колебаний  $\nu_3$   $\text{PO}$  иона  $\text{PO}_4$ ).

В интервале  $800\text{--}1300 \text{ см}^{-1}$  характер поглощения сложен, однако, согласно интерпретации, приведенной в работе, можно предполагать, что в пределах  $870\text{--}900$ ,  $1150\text{--}1200$ ,  $1200\text{--}1300 \text{ см}^{-1}$  основной вклад вносит поглощение соответствующих структур:  $\text{P}(\text{OH})_3$  — внеплоскостное деформационное колебание,  $\text{P}=\text{O}$  — валентное колебание и  $\text{P}-\text{OH}$  — плоскостное деформационное колебание. С повышением температуры обработки ( $200^\circ\text{--}300^\circ$ ) спектр исходной ОФК становится более диффузным; несколько уменьшается интенсивность полосы при  $480 \text{ см}^{-1}$  и увеличивается поглощение в интервале  $1100\text{--}1300 \text{ см}^{-1}$  (кривая 3). Эти изменения связаны с протекающими в условиях опыта процессами дегидратации и с химическими превращениями ОФК, причем эти процессы протекают тем более глубоко, чем выше температура или время нагрева. Наблюдаемые изменения в спектре ОФК, прогретой при  $300^\circ$ , вероятно, подтверждают известное мнение о том, что в результате нагревания мы получим смесь продуктов, состоящих из конденсированных фосфатов. Частоты валентных колебаний связей  $\text{P}=\text{O}$  и  $\text{P}-\text{O}$  структуры  $\text{P}=\text{OH}$  при переходе к пирофосфатам смещаются в область высоких частот, образуя широкую область интенсивного поглощения в пределах  $1100\text{--}1300 \text{ см}^{-1}$ .

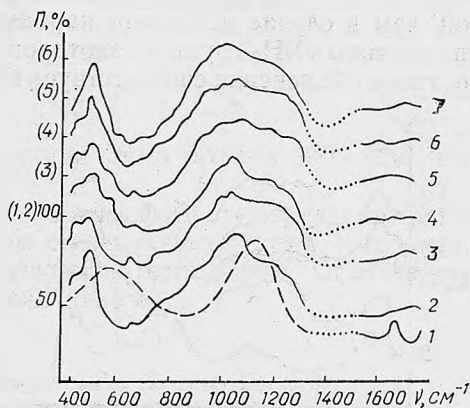
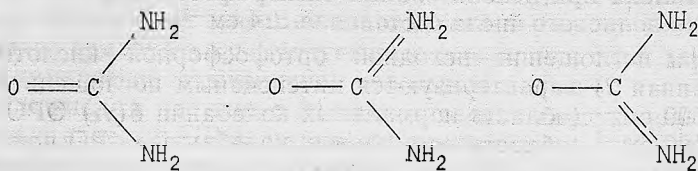


Рис. 1. Спектр поглощения ортофосфорной кислоты.

При исследовании методом ИК-спектроскопии исходных фосфорнокислых растворов Al, Ti, Nb, термообработанных при температуре  $200^\circ\text{C}$ , установлено, что в спектре появляется полоса с частотой максимума  $650 \text{ см}^{-1}$  (кривая 4), которая свидетельствует об изменении оптических параметров цепочки  $\text{O}=\text{P}=\text{O}$  фосфат иона. С повышением температуры обработки исходных фосфорно-кислых растворов Al, Ti, Nb до  $300^\circ$  наиболее характерным становится интенсивное поглощение при  $600 \text{ см}^{-1}$  и в области  $900\text{--}1250 \text{ см}^{-1}$ . Обращают на себя внимание широкие полосы при  $720$  и  $920 \text{ см}^{-1}$  (кривые 5, 6, 7). Дегидратация ОФК, содержащей катионы, приводит, как известно, к образованию систем конденсированных фосфатов. Такое заключение, очевидно, соответствует и спектральным данным — наличию широких полос в области  $720$  и  $920 \text{ см}^{-1}$ . Как вытекает из исследований Буша и Герке, колебания полицепочек  $\text{P}=\text{O}=\text{P}$ , в спектрах триполифосфатов лежат соответственно в пределах  $690\text{--}760$  (валентные, симметричные) и  $890\text{--}950 \text{ см}^{-1}$  (валентные, симметричные). Введение карбамида в растворы полифосфатов приводит к образованию продуктов их взаимодействия, причем на состав этих соединений, вероятно, влияет природа фосфатанионов. ИК-спектры позволяют в этом случае сделать определенные суждения по изменениям характеристических частот карбамида. Известно, что электронная структура карбамида представляется как смесь равновероятных структур.



В случае осуществления связи между анионами соли и водородом карбамида можно ожидать изменений частот валентных колебаний  $\text{NH}_2$ -групп. Если образовавшаяся водородная связь будет более прочной, чем в случае исходного карбамида, естественно ожидать уменьшения частоты  $\nu\text{NH}_2$ -групп и некоторого возрастания  $\nu\text{C}=\text{O}$  групп. Очевидно, такое объяснение соответствует нашему случаю.

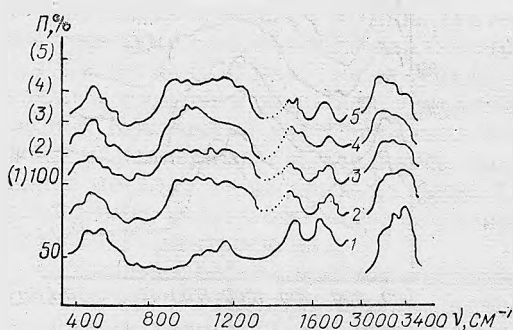


Рис. 2. Спектр поглощения соединений карбамида с металлосодержащими полифосфатами.

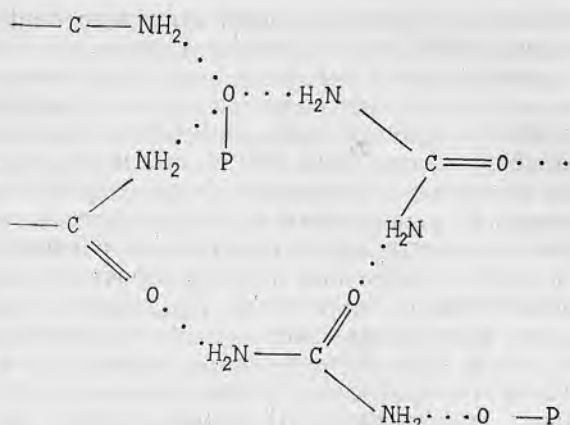
На рис. 2 приведены результаты спектрального исследования соединений карбамида с металлосодержащими полифосфатами. Наблюдаемое перераспределение интенсивностей трех полос в области  $3100\text{--}3600\text{ см}^{-1}$  (кривые 3, 4, 5) указывает на то, что водород карбамида участвует во взаимодействиях, по энергии значительно больших, чем в случае исходного карбамида (кривая 1). Об этом свидетельствует уменьшение интенсивности поглощения полосы  $3481\text{ см}^{-1}$

и увеличение интенсивности полосы  $3200\text{ см}^{-1}$ . С другой стороны, перераспределение интенсивностей в интервале частот  $1600\text{--}1700\text{ см}^{-1}$ , где проявляются деформационные колебания  $(\delta)\text{NH}_2$  и валентные колебания связей  $\text{C}=\text{O}$ , также подтверждает предположение об образовании более прочных водородных связей. Интенсивность полосы при  $1610\text{ см}^{-1}$  резко уменьшается ( $\delta_{\text{NH}_2} + \nu_{\text{C}=\text{O}}$ ), и в основном становится характерной только полоса с максимумом при  $1680\text{ см}^{-1}$ . Эту частоту следует отнести к валентному колебанию  $\text{C}=\text{O}$ -групп, возмущенных водородной связью. Можно было бы ожидать также увеличения частот колебаний связей  $\text{C}-\text{N}$  в области  $1490\text{--}1510\text{ см}^{-1}$ , так как в результате образования водородной связи должны несколько измениться параметры связей  $\text{C}-\text{N}$ . Однако в нашем случае сделать определенное заключение относительно этого невозможно вследствие методических трудностей.

Необходимо отметить, что независимо от типа катиона металла спектры образовавшихся соединений практически идентичны (рис. 2, кривые 3, 4, 5). В случае образования прочных водородных связей с участием аминогрупп карбамида и фосфатаниона вполне оправданной, на наш взгляд, может быть структура, соответствующая предложенной Сулайманкуловым при исследовании строения продуктов взаимодействия карбамида с отдельными неорганическими лигандами. В нашем случае она выглядит так, как показано на стр. 127.

Наличие широких интенсивных полос в областях при  $720$  и  $920\text{ см}^{-1}$  в спектрах поглощения таких продуктов может служить доказательством образования смеси полифосфатных систем, включающих соединения карбамида.

В процессе модификации целлюлозы фосфорнокислыми растворами



металлов, прошедших термообработку при температурах 200—300°, наблюдалось следующее (табл. 2).

1. С увеличением температуры обработки фосфорилирующего раствора, сопровождающимся нарастанием степени конденсации, количество связанного фосфора в составе производного целлюлозы, полученного при использовании этого раствора, увеличивается.

Таблица 2

Содержание фосфора и металла, обменная емкость фосфатов целлюлозы, полученных действием конденсированных фосфорнокислых растворов

Температура приготовления фосфата, °С	Вводимый металл	Содержание фосфора, вес. %	Обменная емкость	Содержание металла в зольном остатке, вес. %	Остаток после пиролиза при 700°С, вес. %
200	—	1,66	1,7	—	50
200	Al	{ 3,46	2,0	0,61	—
		{ 2,33	1,5	0,83	53
200	Ti	{ 6,4	4,9	0,85	—
		{ 3,3	4,5	0,83	52
260	—	5,2	2,0	—	58
260	Al	{ 7,6	1,85	1,03	50
		{ 7,7	1,87	2,04	—
260	Ti	{ 7,7	5,1	1,63	55
		{ 8,6	9,8	5,8	—
300	—	8,0	3,5	—	60
300	Al	{ 5,0	2,1	6,3	—
		{ 7,05	2,3	6,5	58
300	Ti	{ 7,8	6,0	4,3	—
		{ 8,8	9,8	7,0	60
300	Nb	{ 4,1	3,4	4,3	55
		{ 6,0	2,3	4,0	—
Обычное фосфорилирование		1.8	2,4	—	40

2. Повышение температуры предварительной обработки фосфорилирующего раствора, не содержащего металл, приводит к увеличению обменной емкости модифицированной целлюлозы. В присутствии металла такой закономерности не обнаруживается.

3. С увеличением температуры обработки фосфорилирующего раствора с металлом содержание последнего в производном целлюлозы увеличивается.

4. Фосфорилирование целлюлозы конденсированными фосфатами Al, Ti и Nb приводит к большему обогащению фосфором производного

целлюлозы по сравнению с соответствующей конденсированной кислотой, полученной нагреванием ОФК при тех же температурах.

Обогащение модифицированной целлюлозы фосфором и металлом необходимо связывать со степенью конденсации фосфорилирующих растворов. Последняя при соответствующих температурах в присутствии металлов выше (а конденсация ОФК ниже), и взаимодействие целлюлозы в этом случае протекает с конденсированными фосфатами большего молекулярного веса. Нельзя исключить также связывание металлов в продуктах с участием обменных групп и различной реакционной способности фосфорной кислоты, фосфатных и полифосфатных комплексов металлов при взаимодействии с целлюлозой. По данным наших опытов можно заключить, что происходит взаимодействие целлюлозы с конденсированными фосфатами. Для подтверждения правильности этого предположения было проведено фосфорилирование целлюлозного материала свежеприготовленным пирофосфатом Al, пирофосфатной кислотой и ортофосфорной кислотой. В табл. 3 представлены данные, характеризующие обменную емкость и содержание фосфора.

Таблица 3

Содержание фосфора и обменная емкость целлюлозы, модифицированной фосфорными кислотами

Способ модификации	Содержание фосфора, вес. %	Обменная емкость, мг-экв/г
$H_3PO_4$	5,3	1,76
$H_4P_2O_7$	8,2	2,48
$Al(H_4P_2O_7)$	10,7	1,8

Содержание P в модифицированном образце резко увеличивается с увеличением степени конденсации фосфата.

Полученные по предлагаемому способу образцы отличаются высокой огнестойкостью (табл. 4), превышающей огнестойкость фосфата целлюлозы, полученного в аналогичных режимах по известным ранее способам на базе ортофосфорной кислоты.

Таблица 4

Огнестойкость фосфатов целлюлозы

Продолжительность горения, сек			Скорость горения, см/сек	Потеря веса испытуемого материала, %	F, вес. %	Модификация
действия пламени	горения после удаления источника	тления после удаления источника				
10	0	0	0	10	7,5	Предлагаемый способ
»	»	2	0,211	16	3	Известная модификация
»	»	»	0,37	17	»	

При фосфорилировании целлюлозы указанным методом в ее производном содержится также группы кислого фосфата. Это соответствует наличию катионообменной емкости (см. табл. 2) и подтверждается следующими спектральными изменениями: возрастает интенсивность поглощения в участке  $400-500\text{ см}^{-1}$  (наложение колебаний O—P—O); перераспределяется поглощение в интервале  $550-700\text{ см}^{-1}$ ; увеличивается общее поглощение в областях  $900-1000$  и  $1200-1300\text{ см}^{-1}$  и интенсивность поглощения полосы  $1430\text{ см}^{-1}$  (рис. 3). Что касается изменений спектра в интервале  $900-1000\text{ см}^{-1}$ , то сделать определенный вывод не-

возможно из-за перекрытия полос поглощения. Тем не менее известно [7], что в этом участке могут лежать частоты внеплоскостных колебаний P—OH и частоты валентных колебаний P=O; увеличение поглощения в интервале 1200—1300 см<sup>-1</sup>, по-видимому, объясняется наложением полос, которые связываются с поглощением структур P—OH (плоскостные колебания) и связей P=O (валентные колебания). Изменение интенсивности полосы 1430 см<sup>-1</sup> (деформационные колебания СН<sub>2</sub>-групп целлюлозы), вероятно, свидетельствует о протекании процессов этерификации у С<sub>6</sub> элементарного звена. Однако такое заключение требует дополнительных исследований.

Спектральное изменение в участке 1600—1800 см<sup>-1</sup> позволяет судить об особенностях образования продуктов взаимодействия эфира целлюлозы с карбамидом. Интересной особенностью процесса фосфорилирования целлюлозы смесью конденсированных фосфатов является отсутствие химически связанного карбамида на целлюлозе. Это подтверждается практическим отсутствием в спектре (кривая 2 на рис. 3) интенсивного поглощения С=O и NH<sub>2</sub> карбомата целлюлозы [14]. Образование карбомата целлюлозы спектрально подтверждается при этерификации последней ОФК при температуре 140—170° в присутствии карбамида (ср. с кривой 3).

Данные, характеризующие зависимость выхода твердого остатка после пиролиза фосфорилированного продукта от содержания фосфора и металла, приведены в табл. 2. Они показывают, что предлагаемый способ модификации целлюлозного материала позволяет получать ионообменный материал с большим содержанием фосфора (~11%), достаточно высокой обменной емкостью (≈5 мг·экв/г) и значительно большей термостойкостью по сравнению с фосфатом целлюлозы, полученным обычным способом. Прочность получаемых угольных волокон ~30 кг/мм<sup>2</sup>

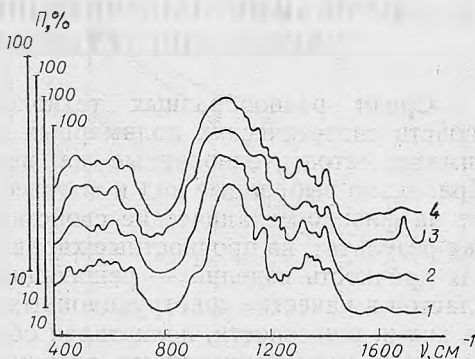


Рис. 3. Спектр поглощения кислого фосфата, содержащегося в продуктах фосфорилирования целлюлозы.

## Выводы

1. Новые ионообменные материалы с высоким содержанием фосфора и удовлетворительной емкостью получены путем взаимодействия целлюлозы с конденсированными металлофосфатными комплексами. Они являются хорошим полупродуктом для синтеза улучшенных углеграфитовых волокнистых материалов, они повышают выход угольного волокна и обеспечивают содержание в его составе фосфора и металлов.

2. Исследованы продукты взаимодействия целлюлозы с конденсированными фосфатами, полученными путем термообработки ортофосфорной кислоты, не содержащей и содержащей Al, Ti, Nb.

3. Показано, что возрастание степени конденсации фосфатов повышает содержание связанного фосфора в производном целлюлозы, а в присутствии металлов увеличивает связанный металл.

4. При этерификации целлюлозы фосфатами металлов в присутствии карбамида образуется производное фосфат целлюлозы, практически не содержащий карбоматов целлюлозы.