

3. Введение в исходную смесь  $\text{CH}_3\text{OH}$  в количестве от 30 до 70 вес. % повышает число винилкарбонатных групп, вошедших в сополимер.

4. Полученные привитые сополимеры являются более стойкими к действию  $\gamma$ -радиации, чем исходный полиметилметакрилат.

Ленинградский технологический институт  
им. Ленсовета

Поступила в редакцию  
4 III 1968

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Н. К. Маратова, О. М. Климова, И. К. Карпов. Высокомолек. соед., **Б10**, 566, 1968.
2. A. Charigo, Химия и технология полимеров, 1959, № 1, 27.
3. A. Charigo, Radiation chemistry of polymeric systems., New York — London. Intersci. publ, 1962.
4. Сб. Радиационная химия полимеров, изд-во «Наука», 1966, стр. 176.
5. У. Бёрлент, А. Хофман, Привитые и блок-сополимеры, Изд-во иностр. лит., 1963.

УДК 678.746:678.01:54

### ФОСФОРИЛИРОВАНИЕ ПОЛИСТИРОЛА

*С. Л. Сосин, Е. И. Меренкова*

Понижение горючести пенопластов, используемых в качестве теплоизоляционных материалов, достигается в настоящее время введением в полимерные композиции различных антипиренов в виде добавок, состоящих из окислов металлов (сурьмы, висмута), галоид- и фосфорсодержащих соединений.

Кроме того, введение, например, фосфора в состав полимера может быть достигнуто сополимеризацией винильных мономеров с фосфорорганическими непредельными соединениями или фосфорилированием готового полимера [1, 2]. В последнем случае желательно избегать процессов сшивания, наблюдавшихся, например, при фосфорилировании полистирола треххлористым фосфором [3]. Непредельные фосфорорганические соединения являются большей частью малодоступными, способы их получения многостадийны и трудоемки.

Синтезам соединений этого класса и получению полимеров на их основе посвящены работы Колесникова с сотр. [4—6].

Обзор патентов за последние пять лет в области получения полимеров со свойствами самозатухаемости и пониженной горючести сделан Шмидтом [7].

Целью настоящей работы являлась попытка понижения горючести полистирола введением в состав полимера такого широко выпускаемого отечественной промышленностью фосфорсодержащего компонента, как трикрезилфосфат (ТКФ). Полистирол фосфорилировали прививкой к нему ТКФ в результате реакции Фриделя — Крафтса между хлорированным в боковую цепь ТКФ и полистиролом.

Ранее хлорированием ТКФ занимался Воскресенский [8, 9]. Полученный трихлортрикрезилфосфат применялся в качестве пластификатора поливинилхлорида и придавал негорючесть композициям на основе этого полимера. Хлорирование ТКФ проводили при комнатной температуре без катализатора и с катализатором  $\text{FeCl}_3$ . В обоих случаях получен хлорированный ТКФ с галоидом в бензольном ядре.

Мы проводили хлорирование ТКФ в условиях, облегчающих вступление галоида в боковую цепь.

ТКФ подвергали фотохлорированию газообразным хлором по методике, описанной в работе [10]. ТКФ с 1% активатора — динитрила азоизомасляной кислоты нагревали до  $100^\circ$  и пропускали ток хлора. Хлорирование

прерывали при достижении привеса, соответствующего монохлортрикрезилфосфату. Длительность реакций составила около 3 час. Очистку готового продукта производили промывкой водой бензольного раствора до нейтральной реакции промывных вод. После сушки и отгонки бензола продукт применяли без перегонки, так как даже при перегонке в вакууме наблюдалось его разложение. Свойства исходных веществ приведены ниже.

Продукт	Трикрезилфосфат	Хлорированный трикрезилфосфат
$d_4^{20}$	1,1979	1,2767
$n_D^{20}$	1,5609	1,5673

Проводилось омыление хлорированного трикрезилфосфата (ХТКФ) спиртовым едким кали и сравнение результатов этого анализа с данными элементарного микроанализа продукта.

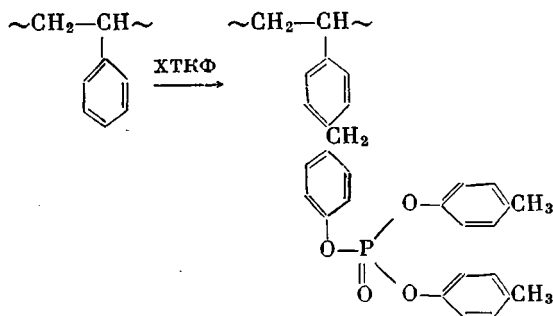
Содержание хлора в ХТКФ:

Вычислено по формуле в расчете на монохлортрикрезилфосфат ( $C_{21}H_{20}PO_4Cl$ )	8,85
Определено по результатам омыления продукта	8,90
Определено по данным микроанализа	11,54

Анализ приведенных данных показывает, что в указанных условиях реакция хлорирования направлена, главным образом, в боковую цепь, но около 23% хлора вступает в бензольное кольцо.

Для получения фосфорсодержащего полимера нами проведена реакция Фриделя — Крафта между ХТКФ и полистиролом в хлорбензольном растворе (6%-ной концентрации). ХТКФ прикапывали к раствору полистирола в присутствии хлористого алюминия в течение одного часа. Мольное соотношение полистирол : ХТКФ равнялось 1 : 2. Продолжительность реакции от 2 до 6 час., температура 85—120°.

Наблюдение за ходом реакции проводили по выделившемуся хлористому водороду, который удаляли из сферы реакции током азота, поглощали водой и количественно определяли титрованием. Максимальное количество выделившегося хлористого водорода составляло 20% расчетного, что соответствует присоединению одной фосфатной группы на каждые пять звеньев полимерной цепи. Содержание фосфора в этом образце составляет 3,66%. Ввести большее количество фосфора при данных условиях реакции не удалось, что, вероятно, объясняется пространственными препятствиями



По окончании реакции к реакционной смеси добавляли бензол и раствор выливали на лед с соляной кислотой. В делительной воронке органический слой отделяли и тщательно промывали разбавленным раствором щелочи и затем водой до нейтральной реакции. Бензольный раствор сушили. Выделение фосфорилированного полимера из бензольного раствора

осуществляли осаждением изопропиловым спиртом и последующей сушкой в вакууме при 50°.

Был получен фосфорилированный продукт, по внешнему виду не отличающийся от исходного полимера, но при пробе на горючесть при внесении из пламени горелки проявляющий свойства самозатухаемости. Свойство самозатухаемости характерно для образцов с содержанием фосфора от 1,7% и выше и обуславливается одновременным наличием хлора и фосфора [7].

### Выводы

При действии на полистирол хлорированного трикрезилфосфата получается фосфорсодержащий полимер, обладающий свойством самозатухаемости.

Московский инженерно-строительный институт  
им. В. В. Куйбышева

Поступила в редакцию  
6 III 1968

### ЛИТЕРАТУРА

1. Л. П. Журавлева, Г. Л. Бутова, М. А. Гринюк, Ж. общ. химии, **37**, 231, 1967.
2. Е. В. Кузнецов, Р. С. Девитаева, Тр. Казанского химико-технологического ин-та, вып. 30, 1962, стр. 63.
3. Е. В. Тростянская, Лу Сянь-Жас, А. С. Тевлина, И. П. Лосев, Высокомолек. соед., **3**, 41, 1961.
4. Г. С. Колесников, Е. Ф. Родионова, Л. С. Федорова, Химия и применение фосфорорганических соединений, Изд-во АН СССР, 1962, стр. 255.
5. Г. С. Колесников, Е. Ф. Родионова, Л. А. Гаврилова, А. А. Моисеев, А. П. Аккерманцева, Авт. свид. 168426, 1965; Бюлл. изобретений, 1965, № 4.
6. Г. С. Колесников, Е. Ф. Родионова, Высокомолек. соед., **1**, 367, 644, 1959.
7. В. Шмидт, Химия и технология полимеров, 1966, № 8, 106.
8. В. А. Воскресенский, Химич. наука и пром-сть, **3**, 285, 1958.
9. В. А. Воскресенский, Химия и применение фосфорорганических соединений, Изд-во АН СССР, 1962, стр. 395.
10. Общий практикум по органической химии, под ред. А. Н. Коста, изд-во «Мир», 1965, стр. 143.

УДК 661.728.82:678.01:54

## ВЛИЯНИЕ ПОВЕРХНОСТНОГО ОМЫЛЕНИЯ НА ПРОЦЕСС СВЕТОВОГО СТАРЕНИЯ ТРИАЦЕТАТОВ ЦЕЛЛЮЛОЗЫ

*А. П. Паулаускас, Т. Язбутис*

Одним из существенных недостатков изделий из ацетатов целлюлозы является их низкая светостойкость [1]. Мало изучен и механизм светового старения ацетатов целлюлозы. Поэтому разработка рациональных методов светостойкости этих полимеров для увеличения срока их службы под воздействием светопогоды производится чисто эмпирическим путем [1—3].

В ранее выполненных работах [4—6] мы показали, что процесс деструкции триацетата целлюлозы при УФ-облучении и натуральной инсоляции обуславливается взаимодействием его с атмосферным кислородом, что приводит к окислению, отщеплению окисленных эфирных групп и распаду цепей. При этом резко понижается молекулярный вес, уменьшаются прочность, увеличивается количество карбоксильных и карбониль-