

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 горючность при внесении из пламени горелки проявляющий свойства самозатухаемости. Свойство самозатухаемости характерно для образцов с содержанием фосфора от 1,7% и выше и обусловливается 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. Б. 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, 641, 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 светоустойчивости 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 инсолиации обусловливается взаимодействием его с атмосферным кислородом, что приводит к окислению, отщеплению окисленных эфирных групп и распаду цепей. При этом резко понижается молекулярный вес, уменьшается прочность, увеличивается количество карбоксильных и карбониль-

Фотоокисление различным способом обработанных образцов триацетатной ткани при облучении лампой ПРК-2

Вид обработки	Основные компоненты газа, %				Растворимость, %					
	H ₂	CO	CO ₂	CH ₄	до облучения			после облучения		
					CH ₂ Cl ₂	CH ₃ COCH ₃	нерас- твир- имый осадок	CH ₂ Cl ₂	CH ₃ COCH ₃	нерас- твир- имый осадок
Отварка	3,25	41,41	41,17	14,17	88,3	11	0,7	69	30,1	0,9
Омыление едкой щелочью концентрации										
2 г/л	2,07	39,70	41,04	17,19	87	10	3,0	60	38,5	1,5
4 г/л	1,64	33,55	52,27	12,54	90	6	4,0	56,5	40,7	2,8
То же, 8 г/л	2,80	38,17	53,62	15,41	90	5,5	4,5	61,5	31,7	7,8
Вид обработки	Сорбция влаги, %		Степень белизны, R = 540 м μ	Подцветка $\rho = 1 - \frac{R_{410}}{R_{540}}$		Удельная вязкость, Η _{уд.}				
	до облучения	после облучения		до облучения	после облучения	до облучения	после облучения	до облучения	после облучения	до облучения
						растворимой фракции в CH ₂ Cl ₂	растворимой фракции в CH ₃ COCH ₃	растворимой фракции в CH ₂ Cl ₂	растворимой фракции в CH ₃ COCH ₃	
Отварка	3,8	3,8	79,5	66,5	0,005	0,51	0,663	0,070	0,336	0,914
Омыление едкой щелочью концентрации										
2 г/л	3,8	3,8	81,5	70	0,005	0,46	0,681	0,023	0,391	0,053
4 г/л	4,2	4,3	79,5	67	0,02	0,43	0,733	0,017	0,398	0,067
То же, 8 г/л	4,3	4,4	81,8	65	0,07	0,48	0,670	0,035	0,355	0,050

ных групп. Было также установлено, что поверхностное омыление увеличивает срок службы триацетатных нитей и тканей в условиях воздействия светопогоды [4].

Цель данной работы — выяснение некоторых общих принципов влияния поверхностного омыления на световое старение триацетатов целлюлозы на основании развитых ранее представлений о механизме их химических превращений под влиянием света, кислорода и влаги [7—9]. Имелось также в виду выяснение некоторых вопросов механизма действия разных видов топохимического омыления на фотохимическую деструкцию триацетатных тканей.

Экспериментальная часть

В качестве объекта исследования использовали триацетатную ткань арт. 25102, из которой были подготовлены образцы: отваренные, отваренные и омыленные раствором едкой щелочи с концентрацией 2,4 и 8 г/л. Режимы отварки и поверхностного омыления описаны ранее [4].

Подготовленные образцы помещали в облучатель [10]. Реакционную камеру с образцом откачивали в течение 24 час. до 10^{-4} м μ для удаления остатков влаги и адсорбированных из воздуха газов. Облучение проводили в вакууме полным спектром квадровой лампы ПРК-2.

После 5 час. облучения опыт прерывали, газы откачивали насосом Топлера и анализировали на газовом хроматографе марки ХГ-2М. Кроме анализа газов определяли растворимость образцов в метиленхлориде и ацетоне, удельную вязкость растворов в ацетоне и метиленхлориде и степень белизны.

Обсуждение результатов

Исследование проводили по двум направлениям. Первую серию опытов проводили для выяснения состава и общего количества выделившихся газов в зависимости от различной интенсивности омыления. Результаты приведены в таблице и на рис. 1 и 2.

На рис. 1 показана хроматограмма выделившихся газов из различных образцов. Как видно из рис. 1, среди летучих продуктов обнаружены CO_2 (а); CH_4 (б); CO (в) и H_2 (г).

На рис. 2 показана кинетика выделения газов из обработанных разными способами образцов триацетатных тканей. Очевидно, что самое интенсивное выделение газов происходит у образцов только отваренных, в то время как у образцов, поверхностно омыленных едкой щелочью, газоизделие сравнительно мало зависит от интенсивности омыления.

Вторую серию опытов проводили для выяснения содержания компонентов газов, определения растворимости, удельной вязкости, коэффициента отражения видимой части спектра и подцветки инсолированных образцов после 5 час. облучения лампой ПРК-2 (см. таблицу). Как видно из таблицы, омыление резко изменяет характер деструкции волокна.

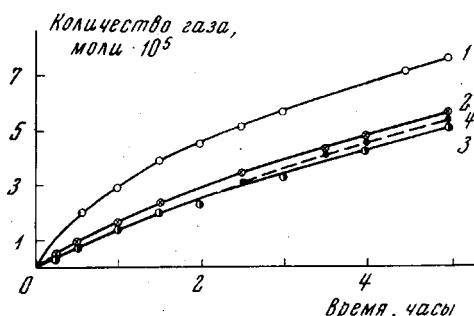


Рис. 2. Кинетика выделения газов при облучении образцов триацетатной ткани лампой ПРК-2:

1 — отваренных, 2—4 — омыленных едкой щелочью, конц. 4 (2); 2 (3) и 8 г/л (4)

ные, легко образуются при ультрафиолетовом облучении целлюлозы и некоторых ее производных. Такие перекиси могут служить источником образования уксусной кислоты и углеводородов, как вторичных продуктов фотоокислительного распада целлюлозы и некоторых ее производных.

По данным, полученным здесь (см. таблицу) и ранее опубликованным [6, 11], можно предположить, что реакция фотоокисления триацетатов

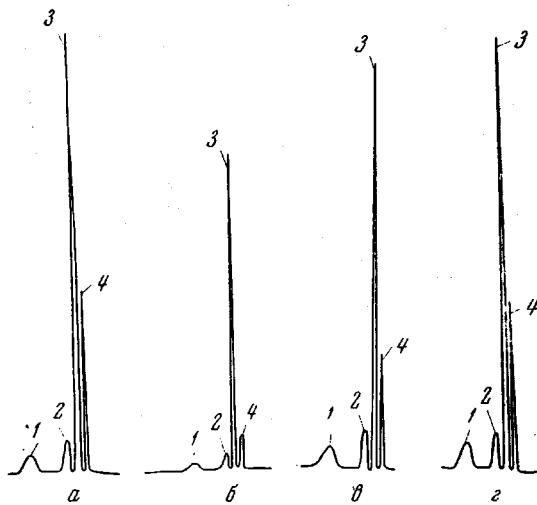


Рис. 1. Хроматограмма летучих продуктов, выделившихся после облучения триацетатной ткани:

1 — отваренных; 2—4 — омыленных едкой щелочью, конц. 2 (2), 4 (3) и 8 г/л (4); а — CO_2 ; б — CH_4 ; в — CO ; г — H_2 .

Фотоокисление подготовленных различным способом образцов триацетатной ткани приводит к значительному понижению вязкости; однако наибольшее изменение вязкости после облучения происходит в отваренных образцах. По изменению коэффициента отражения ($R 540 \text{ мкм}$) и коэффициенту подцветки можно судить о пожелтении триацетатной ткани. Как видно из таблицы, самое интенсивное пожелтение триацетатной ткани при облучении наблюдается в отваренных образцах.

Авторами [8] установлено, что перекиси эфиров, особенно слож-

ные, легко образуются при ультрафиолетовом облучении целлюлозы и некоторых ее производных. Такие перекиси могут служить источником образования уксусной кислоты и углеводородов, как вторичных продуктов фотоокислительного распада целлюлозы и некоторых ее производных.

целлюлозы характеризуется также наличием периода индукции, за которым следует период ускорения, когда быстро поглощается кислород и отщепляются летучие продукты окисления: уксусная кислота, H_2 , CO_2 , CO и др.

Полученные результаты показывают, что поверхностное омыление раствором едкой щелочи с малой концентрацией уменьшает фотоокислительную деструкцию триацетатов целлюлозы.

Облучение образцов и хроматографический анализ газов были проведены в лаборатории деструкции Института элементоорганических соединений АН СССР, за что выражаем глубокую благодарность С. Р. Рафикову и коллективу лаборатории.

Выводы

1. Изучено влияние разных видов поверхностного омыления на процесс светового старения триацетатной ткани.
2. Предполагается, что при облучении триацетата целлюлозы имеет место период индукции, за которым следует период ускорения; при этом выделяются летучие продукты H_2 , CO , CO_2 и CH_4 .
3. Установлено, что от деструкции и от пожелтения триацетатную ткань лучше всего защищает слабое поверхностное омыление.

Каунасский политехнический институт
Литовский научно-исследовательский
институт текстильной промышленности

Поступила в редакцию
7 III 1968

ЛИТЕРАТУРА

1. К. Махкамов, В. А. Смирнова, А. Н. Ушакова, А. Д. Вирник, В. А. Соцолова, З. А. Роговина, Химия, волокна, 1966, № 2, 62.
2. К. П. Демиденко, Изв. высш. учебн. завед., Текстильн. пром-сть, 49, 23, 1965.
- 3 Г. Ф. Пугачевский, Изв. высш. учебн. завед., Текстильн. пром-сть, 49, 13, 1965.
4. А. Паулаускас, Т. Язбутис, Тр. Высш. учебн. завед. ЛитССР, Химия и химич. технол., 8, 234, 1967.
5. А. Паулаускас, Р. Лепарските, Материалы VII республиканской научно-технической конференции по вопросам исследования и применения полимерных материалов, Вильнюс, 1966.
6. А. Паулаускас, Р. Лепарските, Текстильн. пром-сть, 1967, № 7, 19.
7. Е. Д. Каверзинева, В. И. Иванов, З. И. Кузнецова, Текстильн. пром-сть, 1954, № 3, 31.
8. О. П. Козьминина, В. И. Курлянкина, Е. М. Матвиева, М. К. Александрович, Ж. общ. химии, 28, 1958.
9. Ф. М. Рожанская, Г. В. Талаева, Е. Ф. Буторина, Текстильн. пром-сть, 1953, № 1, 20.
10. С. Р. Рафикова, Сюй Цзи-Пин, Высокомолек. соед., 3, 56, 1961.
11. А. Паулаускас, Р. Лепарските, Тр. Высш. учебн. завед. ЛитССР, Химия и химич. технол., 8, 237, 1967.