

С. В. Бухаров, Н. А. Мукменева, Г. Н. Нугуманова

О ВЗАИМОСВЯЗИ СТРУКТУРЫ ПРОСТРАНСТВЕННО ЗАТРУДНЕННЫХ ФЕНОЛЬНЫХ СТАБИЛИЗАТОРОВ С ИХ ОКРАШИВАЮЩИМИ СВОЙСТВАМИ В ПОЛИМЕРАХ

Ключевые слова: пространственно затрудненные фенолы, окрашивание полимеров, метиленхиноны, мезомерные анионы, цветостабилизация полимеров.

Рассмотрены причины изменения цвета полимеров в присутствии ди(гидроксифенил)метановых стабилизаторов и возможности создания неокрашивающих стабилизирующих композиций на основе фенольных стабилизаторов.

Keywords: sterically hindered phenols, coloring of polymers, methylenequinones, mesomeric anions, stabilization of polymer color.

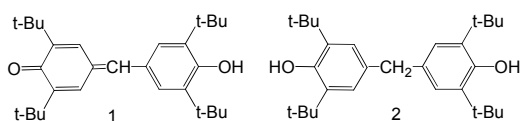
The reasons for changing the color of polymers in the presence of bis(hydroxyphenyl)methane stabilizers and possibility of creating a non-staining stabilizer compositions based on phenolic stabilizers considered.

Задача сохранения первоначального цвета (цветостабилизация) полимерных продуктов и изделий на их основе является важной составной частью общей проблемы стабилизации полимерных материалов. Изменение цвета полимеров вследствие их старения недопустимо для многих изделий из полиолефинов, поливинилхлорида, белых и цветных резин и др. полимеров [1].

В целом, изменение цвета полимерных материалов является результатом разнообразных химических процессов, среди которых следует выделить два основных направления: химические превращения, происходящие непосредственно в макромолекулах, и превращения добавок и сопутствующих примесей в составе полимера.

Известно, что для стабилизации полимеров широко используются многие типы соединений. Среди них большое практическое значение имеют фенольные антиоксиданты, способные ингибировать свободно-радикальный процесс окисления полимеров. Однако, ряд из них при этом превращаются в окрашенные продукты, придавая окраску полимерам.

Склонность к образованию таких продуктов определяется структурой стабилизаторов. В частности, метиленовый мостик в структуре ди(гидроксифенил)метановых стабилизаторов обуславливает тенденцию к появлению окраски [2], поскольку при их окислении образуются окрашенные метиленхиноны [3]. Так, например, длинноволновый максимум поглощения гидрогальвиноксила (1) - продукта окисления бис-(3,5-ди-*трет*-бутил-4-гидроксифенил)метана (2) – находится при 398 нм и определяет желтую окраску этого метиленхинона.

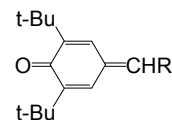


Как видно из табл.1, метиленхиноны, имеющие у α -углеродного атома менее электронодонорные по

сравнению с 4-гидрокси-3,5-ди-*трет*-бутилфенильным заместителем, поглощают только в ультрафиолетовой области.

Кроме того, в некоторых случаях ди(гидроксифенил)метановые стабилизаторы могут вызывать более глубокое фиолетовое окрашивание полимеров [4,5].

Таблица 1 - Длинноволновые максимумы поглощения в электронных спектрах α -замещенных 2,6-ди-*трет*-бутилметиленхинонов [6]



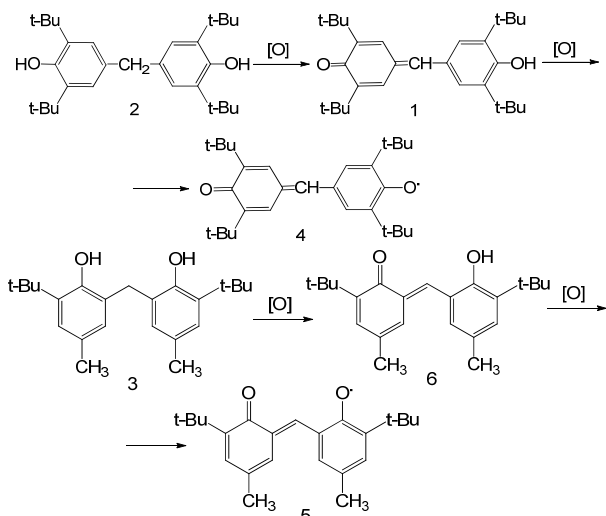
R	$\alpha_{\text{макс.}}, \text{нм}$	$\lg \epsilon$
H	285	-
CH ₃	300	4,29
OCH ₃	325	4,12
Ph	344	4,48
N(CH ₃) ₂	380	4,39
C ₆ H ₂ (Bu- <i>t</i>) ₂ -3,5-OH-4	398	4,54

Ниже представлены продукты превращений ди(гидроксифенил)метановых стабилизаторов, вызывающие окрашивание полимеров.

1. Хромофорные продукты превращений гидрогальвиноксила

В литературе имеются противоречивые сведения по поводу причин интенсивного окрашивания полимеров, в частности, бутылкаучука (БК) и изопренового каучука (СКИ-3) в присутствии ди-гидроксифенилметановых антиоксидантов - бис(3,5-ди-*трет*-бутил-4-гидроксифенил)метана (2) и бис(2-гидрокси-3-*трет*-бутил-5-метилфенил)метана (3). Так, авторы работ [4,5] утверждают, что причиной появления фиолетовой окраски (полоса поглощения в электронном спек-

тре с $\lambda_{\text{макс}} = 580-590$ нм) являются устойчивые радикалы (**4**) и (**5**), образующиеся при окислении указанных антиоксидантов в присутствии небольших количеств щелочи.



При разбавлении спирто-щелочных растворов метиленихинонов (**1**) и (**6**) каким-либо неполярным растворителем фиолетовый цвет меняется на желтый, а в электронных спектрах исчезает полоса поглощения при 580 - 590 нм и появляется полоса при 400 нм, что объясняется авторами превращением радикалов (**4**) и (**5**) в соединения (**1**) и (**6**) соответственно. В то же время известно, что длинноволновый максимум поглощения радикала (**4**) расположен при 420 нм, а при 578 нм поглощает анион соединения (**1**).

В работе [6] показано, что гидрогальвиноксил (**1**) в отличие от многих пространственно-затрудненных фенолов обладает довольно выраженными кислотными свойствами и легко образует соли. Определенный по данным рН-метрического титрования в водно(80 об.%) -метанольном растворе отрицательный логарифм константы диссоциации соединения (**1**) равен $10,38 \pm 0,1$. Для сравнения, pK_a диссоциации 2,6-ди-*трет*-бутилфенола в метаноле составляет 17,08.

Следовательно, можно заключить, что возникновение интенсивной фиолетовой окраски в щелочных растворах гидрогальвиноксила (**1**), по-видимому, связано с образованием солей, а не стабильного окрашенного радикала. Поэтому было проведено исследование взаимосвязи цвета растворов и твердых солей гидрогальвиноксила (**1**) с их структурой [6].

Показано (табл.2), что растворы солей соединения (**1**) могут иметь различный цвет в зависимости от полярности растворителя, размера катиона, наличия или отсутствия краун-эфира. Растворы фиолетового цвета имеют максимум поглощения в электронном спектре при 550-583 нм ($\epsilon = 80000$ л·моль⁻¹·см⁻¹), растворы желтого цвета - при 390-400 нм, который совпадает с максимумом поглощения раствора гидрогальвиноксила ($\lambda = 398$ нм; $\epsilon = 35000$ л·моль⁻¹·см⁻¹) (рис.1). В отличие от последнего желтый цвет растворов солей гидрогальвиноксила мо-

жет быть изменен на фиолетовый добавлением более полярного растворителя, например, ацетона.

Таблица 2 - Цвет растворов солей гидрогальвиноксила в различных растворителях

Катион	Растворитель	Концентрация, моль/л	Цвет
Li	Ацетон	$1 \cdot 10^{-1} - 1 \cdot 10^{-5}$	Фиолетовый
Li	Бензол	$1 \cdot 10^{-2} - 1 \cdot 10^{-5}$	Желтый
Li ⁺ 18-краун-6	Бензол	$1 \cdot 10^{-2}$	Красный ^а
K	Ацетон	$1 \cdot 10^{-1} - 1 \cdot 10^{-5}$	Фиолетовый
K	Бензол	$1 \cdot 10^{-2} - 1 \cdot 10^{-5}$	Желтый
K ⁺ 18-краун-6	Бензол	$1 \cdot 10^{-2} - 1 \cdot 10^{-4}$	Фиолетовый
Cs ⁺ 2-18-краун-6	Бензол	$1 \cdot 10^{-2} - 1 \cdot 10^{-4}$	Фиолетовый
N(C ₂ H ₅) ₄	Ацетон	$1 \cdot 10^{-1} - 1 \cdot 10^{-5}$	Фиолетовый
N(C ₂ H ₅) ₄	Бензол	$1 \cdot 10^{-4}$	Фиолетовый
N(C ₂ H ₅) ₄	Хлороформ	$1 \cdot 10^{-2}$	Фиолетовый

Примечание: а) в электронном спектре присутствуют оба обсуждаемых ниже максимума поглощения.

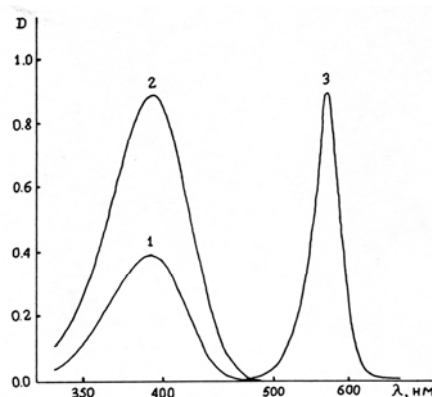


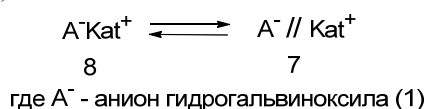
Рис. 1 - Электронные спектры растворов гидрогальвиноксила и его солей: 1 - соединение (1**) в ацетоне. $c_{(1)} 2,5 \cdot 10^{-4}$ моль/л; 2 - калиевая соль гидрогальвиноксила в бензоле (концентрация $1,2 \cdot 10^{-5}$ моль/л); 3 - тетраэтиламмонийная соль гидрогальвиноксила в ацетоне (концентрация $1,1 \cdot 10^{-4}$ моль/л)**

Зависимость поглощения фенолятов от размера катиона, полярности растворителя и ряда других факторов может быть обусловлена изменением состояния ионных пар, т.е. энергии электростатического взаимодействия между ионами [7]. В основном состоянии тесных ионных пар катион меньшего радиуса более эффективно взаимодействует с анионом, так как находится на более близком от него расстоянии. При фотовозбуждении

происходит перераспределение заряда аниона. Поскольку, согласно принципу Франка - Кондона, катион при этом не меняет своего положения, возбужденное состояние менее стабилизировано противоионом. Феноляту с меньшим по размеру катионом, имеющему меньшую энергию основного состояния, соответствует более высокочастотный переход.

Взаимодействие между анионом и катионом уменьшается не только с увеличением размера катиона, но и с возрастанием степени сольватации или в результате образования комплекса катиона металла с краун-эфиром. Указанные факторы вызывают, как правило, небольшие сдвиги максимумов поглощения тесных ионных пар [7]. Большие bathochrome сдвиги наблюдаются при превращении тесных ионных пар в сольваторазделенные. В последних катион фактически окружен молекулами растворителя и заметно отделен от аниона.

Большое различие в положении длинноволновых максимумов поглощения растворов солей гидрогалъвиноксидов (табл. 2) позволяет сделать заключение о существовании разных типов ионных пар в этих растворах. В растворах фиолетового цвета ($\lambda_{\text{макс.}} \approx 580 \text{ нм}$) присутствуют сольваторазделенные ионные пары (7) или свободные ионы, в растворах желтого цвета ($\lambda_{\text{макс.}} \approx 400 \text{ нм}$) - тесные ионные пары (8).



Качественное отличие в состоянии ионных пар желтых и фиолетовых растворов солей гидрогалъвиноксидов можно наблюдать в спектрах ЯМР ^1H . Как видно из сопоставления данных табл. 2 и 3, в растворах фиолетового цвета кольцевые протоны и протоны *трет*-бутильных групп, принадлежащие феноксильному и циклогексадиеноновому кольцам, неразличимы, что может быть следствием делокализации отрицательного заряда аниона по системе сопряжения в сольваторазделенных ионных парах. В то же время в растворах желтого цвета, в тесных ионных парах заряды скомпенсированы и сохраняется неэквивалентность протонов циклогексадиенонового и феноксильного колец в спектрах ЯМР ^1H .

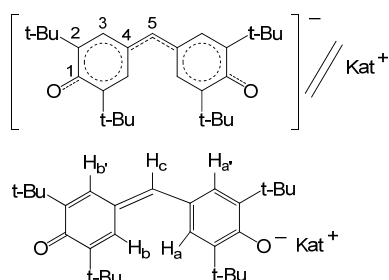


Таблица 3 - Параметры спектров ЯМР ^1H гидрогалъвиноксидов и его солей в различных растворителях

№ п/п ^а	Катион	Растворитель	Концентрация, моль/л	$\delta\text{C}(\text{CH}_3)_3$, м.д.	δH_a и δH_a , м.д.	δH_b или $\delta\text{H}_b'$, м.д.	δH_c , м.д.	$^4J_{\text{H-H}}$, Гц ^г
1	$\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_4$	CDCl_3	$3 \cdot 10^{-2}$	1,37	7,23		7,00	
2	Li	Ацетон- d_6	0,1	1,36	7,45		7,13	
3 ^б	Li	Бензол- d_6	$2 \cdot 10^{-3}$	1,36; 1,46; 1,53	7,40	6,99; 7,76	6,89	2,4
4 ^в	Li	бензол- d_6 – ацетон- d_6 (1:1)	$1 \cdot 10^{-3}$	1,37	7,42		7,16	
5	H	Бензол- d_6	$5 \cdot 10^{-3}$	1,35; 1,50; 1,57	7,42	7,01; 7,81	6,88	2,4

Примечание. а) растворы №1, 2, 4 имеют фиолетовый цвет, №3 и 5 – желтый; б) раствор получен разбавлением раствора №2 бензолом- d_6 ; в) раствор получен добавлением ацетона- d_6 к раствору №3; г) константа спин-спинового взаимодействия между протонами b и b'

Таблица 4 - Параметры спектров ЯМР ^{13}C солей гидрогалъвиноксидов в растворах фиолетового цвета ($\text{C}_{\text{солей}} = 0,1 \text{ моль/л}$)

Катион	Растворитель	δC_1 , м.д.	$^3J_{\text{C1-H}}$, Гц	δC_2 , м.д.	δC_3 , м.д.	$^1J_{\text{C3-H}}$, Гц	δC_4 , м.д.	δC_5 , м.д.	$^1J_{\text{C5-H}}$, Гц
$\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_4$	CDCl_3	180,0 (т)	14	118,7 (с)	131,3 (д)	151	141,8 (с)	148,6 (д)	146
Li	ацетон- d_6	178,1		117,1	129,7		139,4	148,2	

Следует отметить, что сопряжение между кольцами в молекулах солей гидрогалъвиноксидов, обуславливающее их окрашивание (наличие длинноволновых максимумов поглощения в электрон-

ных спектрах), предполагает копланарное расположение этих колец. В то же время эквивалентность ароматических протонов H_a и H_a' в спектрах

ЯМР ^1H нелинейных молекул солей гидрогальвиноксила, как и самого гидрогальвиноксила (1), может быть объяснена лишь вращением феноксильного кольца вокруг связи $\text{C}_{\text{Ar}} - \text{C}_{\text{винил}}$. Действительно, как видно из рис.2, с понижением температуры раствора эквивалентность указанных протонов исчезает.

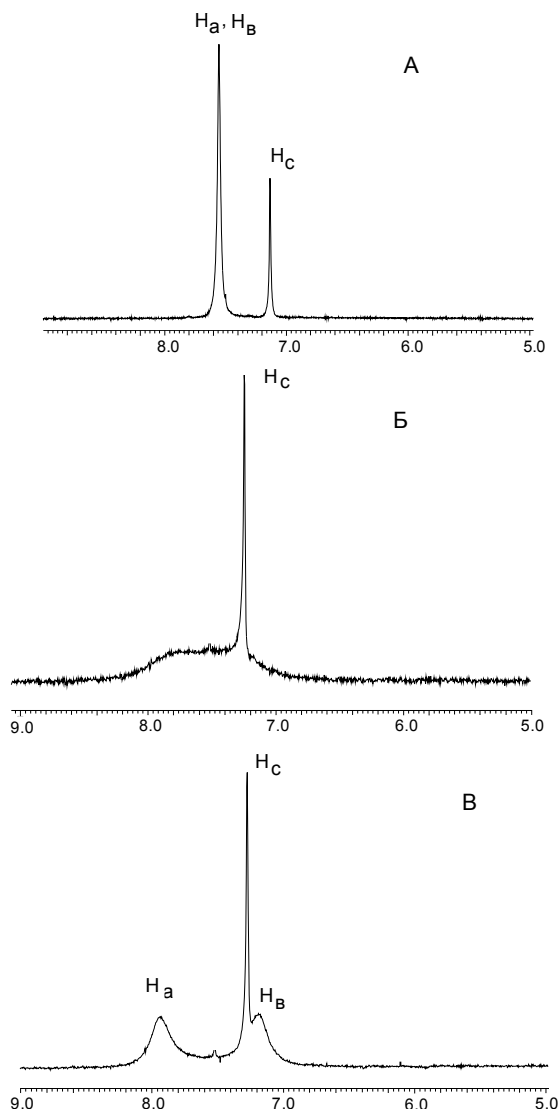


Рис. 2 - Фрагмент спектра ЯМР ^1H комплекса калиевой соли гидрогальвиноксила с 18-краун-6 (9). Ацетон- d_6 А - 20°C, Б - 70°C, В - 81°C

Это противоречие (между окрашиванием солей гидрогальвиноксила и вращением феноксильного кольца, нарушающим сопряжение) является кажущимся, поскольку частоты вращательных и колебательных переходов на несколько порядков ниже частот электронных переходов [8]. Относительно электронных переходов вращение замедленно, т.е. во время электронного перехода молекулы имеют фиксированное копланарное расположение колец, что обуславливает появление длинноволновых максимумов поглощения в электронных спектрах и окраску растворов солей гидрогальвиноксила.

Изучение кристаллической структуры тетраэтиламмониевой соли гидрогальвиноксила (10) ме-

тодом рентгеноструктурного анализа [9] показало, что в интенсивно окрашенном кристалле этого соединения объемные катионы тетраэтиламмония находятся в пространстве между анионами гидрогальвиноксила и не образуют с ними тесных ионных пар (рис. 3). Это приводит к уплощению анионов по сравнению с нейтральной молекулой гидрогальвиноксила (угол между плоскостями колец в этих соединениях равен соответственно 14 и 19°), что способствует увеличению степени сопряжения между кольцами.

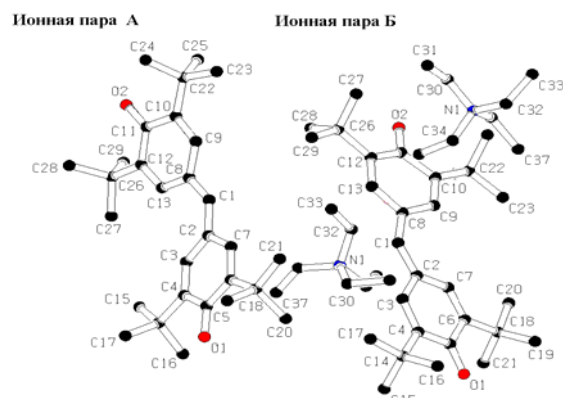


Рис. 3 - Геометрия независимой части кристаллической структуры тетраэтиламмониевой соли гидрогальвиноксила (10)

Интенсивную фиолетовую окраску имеют также кристаллы комплекса 18-краун-6 с калиевой солью гидрогальвиноксила (9). Как видно из рис. 4, катион калия в кристалле этого соединения расположен напротив кислородного атома аниона. Однако кристаллическая упаковка, по-видимому, не позволяет реализовать достаточно эффективное электростатическое взаимодействие зарядов.

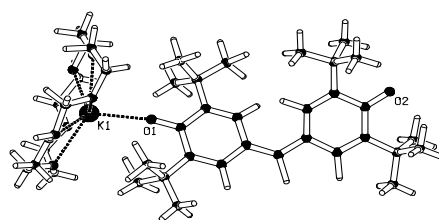


Рис. 4 - Геометрия комплекса 18-краун-6 с калиевой солью гидрогальвиноксила (9) в кристалле

Твердая калиевая соль гидрогальвиноксила имеет такую же интенсивную окраску, как и комплекс этой соли с краун-эфиром, что указывает на одинаковое состояние ионных пар в кристаллах этих соединений.

Таким образом, можно констатировать, что возникновение интенсивной фиолетовой окраски растворов гидрогальвиноксила в присутствии оснований связано с солеобразованием и обусловлено возникновением сольваторазделенных ионных

пар. Факторы, влияющие на электростатическое взаимодействие между ионами, такие как природа растворителя, объем катиона, определяют цвет растворов солей соединения (1). Такая же причина – уменьшение электростатического взаимодействия между ионами – обуславливает интенсивную окраску твердых солей гидрогалъвиноксила. Следовательно, образование мезомерных анионов приводит к появлению фиолетовой окраски как в растворах, так и в твердой фазе. При этом важное значение имеет то обстоятельство, что в отличие от пространственно затрудненных фенолов, не имеющих в *para*-положении электроноакцепторных заместителей, кислотная диссоциация экранированных фенолов, фенольное кольцо которых находится в сопряжении с циклогексациеноновым, в частности гидрогалъвиноксила, протекает легко и наблюдается уже в присутствии солей слабых кислот, таких как карбонат натрия, сульфид натрия, ацетат натрия, и в основных растворителях. Растворы при этом приобретают интенсивную фиолетовую окраску, исчезающую при добавлении кислот.

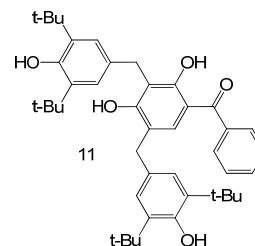
В полимерных композициях ионизация α -гидроксифенилзамещенных метиленхинонов, образующихся в процессе окисления ди(гидроксифенил)метановых антиоксидантов, происходит, по-видимому, под действием содержащихся в этих композициях компонентов основного характера, применяемых, в частности, в производстве каучуков. Так, например, при производстве бутилкаучука и изопренового каучука в качестве антиагломерата используют стеарат кальция, который вводится на стадии дегазации вместе со стабилизатором (3) в виде щелочной суспензии. В работе [10] показана зависимость окрашивания изопренового каучука, стабилизированного бис(2-гидрокси-3-*tert*-бутил-5-метилфенил)метаном (3), от содержания стеарата железа, образующегося из стеарата кальция, и содержащихся в полимере солей железа. В полиэтиленовых композициях стеарат кальция применяется в качестве нетоксичного стабилизатора, обладающего смазывающими свойствами.

Образование самих метиленхиноидных соединений происходит в ходе ингибированного окислительного процесса с участием ди(гидроксифенил)метановых стабилизаторов, а также в результате их окисления и окислительного дегидрирования хинонами, которое особенно легко протекает в присутствии оснований.

2. Хромофорные продукты превращений 3,5-ди-(3',5'-ди-*tert*-бутил-4'-гидрокси-бензил)2,4-дигидроксибензофенона

Полифункциональный стабилизатор 3,5-ди-(3',5'-ди-*tert*-бутил-4'-гидроксибензил)-2,4-дигидроксибензофенон (11) имеет существенный недостаток по сравнению с тетра-[метилен(3,5-ди-*tert*-бутил-4-гидроксифенил)пропионил]-метаном (Irganox 1010), а именно - вызывает окрашивание полимера. Это обстоятельство препятствует применению

соединения (11) для стабилизации полиэтилена светлых марок.



Стабилизатор (11) имеет в своей структуре ди(гидроксифенил)метановые фрагменты и, следовательно, может вызывать окрашивание полимеров в результате окислительных превращений и ионизации образующихся метиленхинонов. При этом можно ожидать возникновения различных окрашенных продуктов, часть из которых приведена на схеме 1. Кроме того, в присутствии оснований окрашенные феноляты могут образовываться из самого соединения (11).

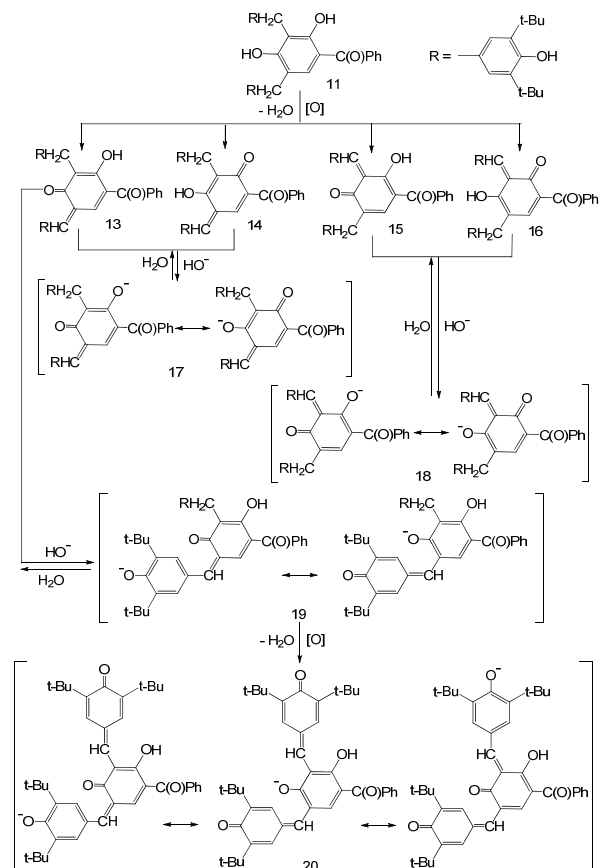


Схема 1

Как видно из рис. 5, добавление щелочи к растворам 2,4-дигидроксибензофенона (12) и стабилизатора (11) приводит к появлению более интенсивных и более длинноволновых максимумов поглощения в их электронных спектрах. Добавление кислоты восстанавливает исходный вид спектров, таким образом, эти максимумы можно отнести к фенолятам соединений (12) и (11).

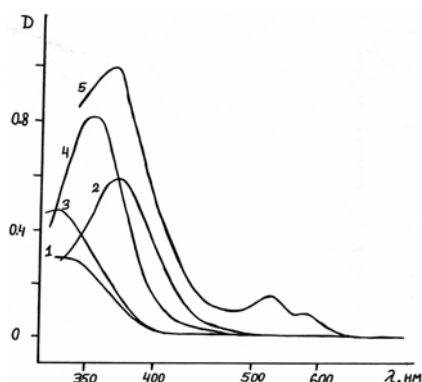


Рис. 5 - Электронные спектры ацетоновых растворов: 1 - бензофенона (11), $\epsilon=4650$; 2 - бензофенона (11) в присутствии КОН, $\epsilon = 8380$; 3 - 2,4-дигидроксibenзофенона (12); 4 - 2,4-дигидроксibenзофенона (12) в присутствии КОН; 5 - раствора 2 через двое суток

Для подтверждения приведенных рассуждений мы провели окисление соединения (11) двуокисью свинца. При этом был получен продукт, молекулярная масса которого по данным хромато-масс-спектрального анализа соответствует соединениям (13-16).

Как видно из рис. 5 и 6, максимум поглощения неионизированных метиленихионов (13)–(16) в видимой области электронного спектра лишь немного смещен в длинноволновую область по сравнению с соответствующим максимумом фенола (11). Различия в молярных коэффициентах поглощения этих соединений в указанной области также невелики. Иная картина наблюдается при добавлении щелочи в раствор метиленихионов (13)–(16). Раствор при этом приобретает темно-красный цвет, а в электронном спектре появляются интенсивные максимумы поглощения с $\lambda_{\text{макс.}} = 375$ и 520 нм. Полоса поглощения с $\lambda_{\text{макс.}} = 520$ нм имеет плечо в области 580 нм. Интенсивность поглощения в области плеча увеличивается при стоянии щелочного раствора на воздухе. Подкисление раствора приводит к исчезновению длинноволновых максимумов и восстановлению спектра (1) на рис. 6.

Таким образом, спектральное поведение смеси модельных метиленихионов (13)–(16) хорошо согласуется с превращениями, представленными на схеме 1. Полосу с $\lambda_{\text{макс.}} = 375$ нм следует отнести к поглощению менее сопряженных анионов (17)–(18). Интенсивность поглощения при 580 нм увеличивается при выдерживании щелочных растворов (11) и (13)–(16) на воздухе, что, по-видимому, связано с углублением окислительного процесса. В связи с этим оно может быть отнесено к поглощению наиболее окисленного и наиболее сопряженного мезомерного аниона (20). В этом случае полоса с $\lambda_{\text{макс.}} = 520$ нм относится к поглощению мезомерного аниона (19).

Приведенный анализ свидетельствует о том, что окрашивание химически стойких полимеров в присутствии стабилизатора (11), как и в случае использования антиоксидантов (3) и (2), возникает в

результате окислительных процессов, протекающих прежде всего с участием этих соединений. Причем первичные продукты окисления – α -(гидроксифенил) замещенные метиленихионы (13)–(16), как и соединения (7), (1), имеют относительно коротковолновые и мало интенсивные максимумы поглощения в видимой области и, следовательно, могут быть причиной лишь слабо-желтого окрашивания. Основной вклад в цветообразование вносят мезомерные анионы, в рассматриваемом случае структуры (19) и (18), образующиеся из продуктов окисления (13)–(16) в присутствии даже слабых оснований, например, стеарата кальция, вводимого в полиэтиленовые композиции.

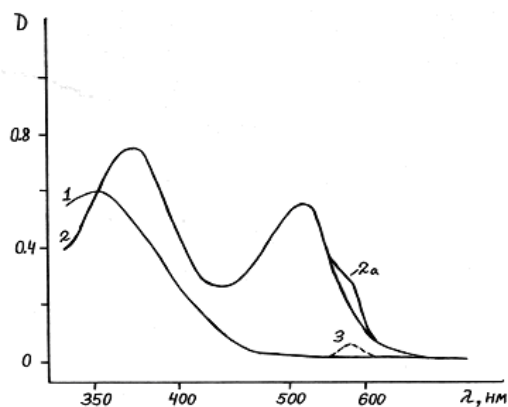
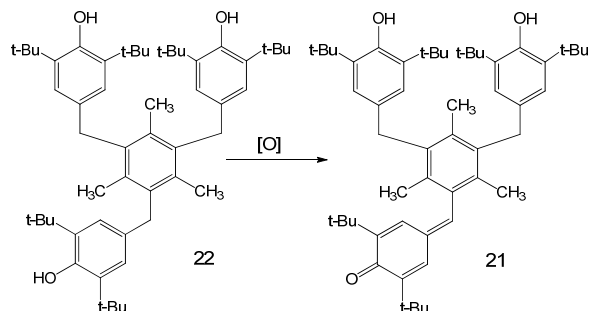


Рис. 6 - Электронные спектры ацетоновых растворов: 1 - метиленихионов (13)–(16), $\epsilon = 8690$; 2 - метиленихионов (13)–(16) в присутствии КОН, $\epsilon^{375} = 22100$, $\epsilon^{520} = 16200$; 2a - раствора 2 через сутки выдерживания на воздухе; 3 - максимум поглощения, полученный в результате вычитания спектра 2 из спектра 2a

Здесь следует отметить, что в качестве неокрашивающих стабилизаторов больше подходят такие фенольные антиоксиданты, которые не содержат в своей структуре ди(гидроксифенил)-метановых фрагментов, способных в результате окислительных превращений в присутствии оснований образовывать окрашенные мезомерные анионы. Так, метиленихион (21), образующийся при окислении агидола-40 (22) и поглощающий в ультрафиолетовой области (табл. 1), ввиду отсутствия сопряжения между фенольными и циклогексadiеновыми кольцами не может генерировать подобного аниона.



Легко убедиться, что 2,4,6-трис(3',5'-ди-*трет*-бутил-4'-гидроксифенил)резорцин в этом плане уступает агидолу-40, поскольку циклогексadiensоновые фрагменты продукта окисления замещенного резорцина находятся в сопряжении с центральным резорциновым кольцом, что обуславливает возможность образования окрашенных мезомерных анионов.

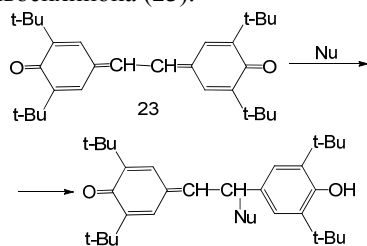
Следует иметь в виду, что некоторые пространственно-затрудненные фенольные антиоксиданты могут генерировать ди(гидроксифенил)-метановые соединения в результате окислительных превращений. Так, например, известно, что причиной фиолетового окрашивания 2,6-ди-*трет*-бутил-4-метилфенола при длительном нагревании на воздухе в щелочной среде является образование мезомерного аниона (9).

Для решения проблемы окрашивания полимеров, стабилизированных ди(гидроксифенил)-метановыми антиоксидантами, необходимо предотвратить накопление в системе α -гидроксифенилметиленихиноидных продуктов. Это, во-первых, позволит избежать возникновения желтой окраски, свойственной самим этим продуктам, а во-вторых, исключить возможность образования окрашенных мезомерных анионов.

3. О возможности получения неокрашивающих стабилизирующих композиций на основе ди(гидроксифенил)метановых стабилизаторов

Одним из вариантов получения неокрашивающих стабилизирующих композиций на основе ди(гидроксифенил)метановых стабилизаторов могло бы быть превращение образовавшихся α -гидроксифенилметиленихинонов в бесцветные продукты.

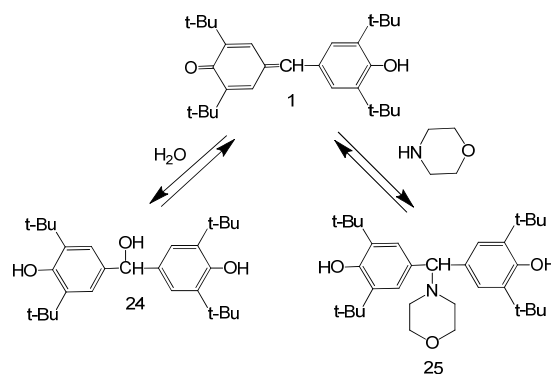
Известно, что стерически затрудненные метиленихиноны обладают высокой реакционной способностью по отношению к нуклеофильным агентам [11] и легко образуют бесцветные продукты присоединения. Так, например, весьма разнообразна в этом плане химия 3,5,3',5'-тетра-*трет*-бутилстильбенхинона (23).



Таким образом, казалось бы, что связывание α -гидроксифенилзамещенных метиленихинонов - продуктов окисления ди(гидроксифенил)-метановых стабилизаторов, способных генерировать интенсивно окрашенные мезомерные анионы, не представляет особой проблемы. Для этой цели можно было бы использовать различные промышленно доступные спирты, амины, меркаптаны и др.

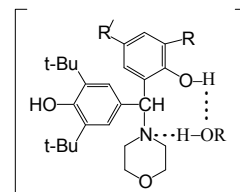
Однако при использовании гидрогальвиноксидов (1) в качестве модельного α -гидроксифенилзамещенного метиленихинона было установлено, что длительное выдерживание при 20° С, а также нагревание его растворов с такими соединениями, как моно- и диэтаноламины, дифенилгуанидин, диэтилгидроксиламин, трис(2,4-ди-*трет*-бутилфенил)фосфит, диметилфосфористая кислота, не дало никаких результатов. При растворении соединения (1) в этиловом спирте через некоторое время методом тонкослойной хроматографии регистрируется образование определенного количества продукта присоединения, однако дальнейшее выдерживание раствора, его нагревание и добавление кислоты не приводит к исчерпыванию гидрогальвиноксидов (1).

Индивидуальные продукты присоединения воды и морфолина удалось получить в реакции гидрогальвиноксидов (1) с избытком водного аммиака и морфолина [12].



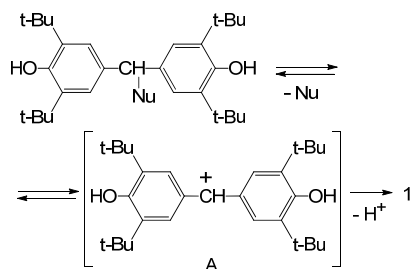
Продукты (24) и (25) устойчивы в кристаллическом состоянии, однако в растворах хлороформа, бензола, спирта, ацетона, ДМСО более или менее быстро распадаются с образованием гидрогальвиноксидов (1). Более интенсивно этот процесс протекает в полярных растворителях и при добавлении кислоты.

В литературе описан процесс обратимой диссоциации в протонных растворителях замещенных ди(гидроксифенил)метановых производных, одна из гидроксильных групп которых находится в *орто*-положении к метиновому углеродному атому [13]. Авторы считают, что диссоциация происходит в результате согласованного процесса переноса протона с участием молекулы растворителя.



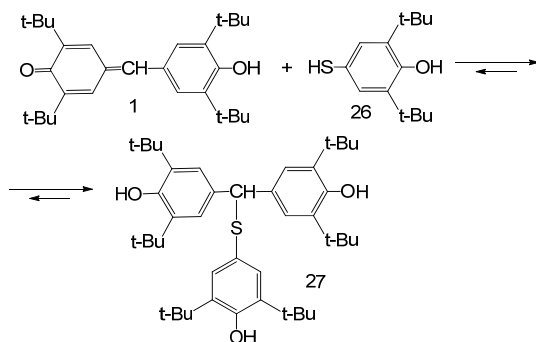
Приведенные выше данные свидетельствуют о том, что наличие протонных растворителей и *орто*-расположение одной из гидроксильных групп не являются необходимыми условиями диссоциации подобных соединений. По-видимому, движущей силой обсуждаемого процесса является

высокая устойчивость образующегося в качестве интермедиата ди(гидроксифенил)метильного карбкатиона (А), что обуславливает протекание диссоциации даже в растворителях, не способных к специфической сольватации.



Таким образом, обратимость присоединения нуклеофилов к α -гидроксифенилзамещенным метиленхинонам оказалась существенным препятствием для их превращения в неокрашенные соединения и, следовательно, для составления неокрашивающих стабилизирующих композиций на основе ди(гидроксифенил)метановых стабилизаторов.

В дальнейшем было установлено, что продукты взаимодействия гидрогалвиноксидов (1) с тиолами и, в частности, с 2,6-ди-*трет*-бутил-4-меркаптофенолом (26) можно получить уже при эквимолярном соотношении реагентов [12].



Для сульфида (27) также характерна частичная диссоциация в растворах до гидрогалвиноксидов (1) и меркаптофенола (26), однако в твердой фазе соединение (27) термически устойчиво до температуры плавления (192°C). Это обстоятельство позволяет использовать меркаптофенол (26) в качестве компонента не окрашивающих полимеры стабилизирующих композиций на основе ди(гидроксифенил)метановых стабилизаторов. Образующиеся из последних в процессе ингибированного окисления α -гидроксифенилметиленхиноидные соединения взаимодействуют с меркаптофенолом (26) с возникновением бесцветных, устойчивых при переработке расплава полимера и его эксплуатации продуктов. Так, например, при переработке экструзией при 190° С полиэтилена низкого давления (ПЭНД) марки 273, стабилизированного 2,4,6-трис(3',5'-ди-*трет*-бутил-4'-гидроксифенил)резорцином (28), происходит окрашивание полимера. В то же время применение стабилизирующей композиции, состоящей из соедине-

ний (28) и (26), позволяет сохранить первоначальный цвет полимера в процессе экструзии.

Таблица 5 - Цветостабильность ПЭНД в присутствии стабилизаторов

Стабилизатор	Содержание, %мас.	Цветность после экструзии, баллы ^а
(28)	0,1	3
(28)+(26)	0,05+0,05	1

Примечание: а) оценивали по 10-балльной цветовой шкале (1-белый, 10-черный)

В практике стабилизации полимеров в настоящее время широко применяются неокрашивающие смесевые композиции «фенольный антиоксидант – эфир фосфористой кислоты» [14].

Различные фирмы-производители предлагают широкий набор смесевых стабилизаторов подобного типа для стабилизации различных полимеров. В частности, фирма Ciba Specialty Chemicals производит смеси стабилизаторов под общим названием «Blends» разных марок в зависимости от природы сокомпонентов и их соотношения в составе композиции. Они представляют собой двойные смеси, включающие фенольный антиоксидант (например, Irganox 1010) и эфир фосфористой кислоты (например, Irgafos 168).

В подобных системах особенно значительны синергические эффекты. При этом один компонент (фенольный антиоксидант) способен обрывать кинетические цепи окисления, другой (эфир фосфористой кислоты) – разрушать гидропероксиды без образования радикалов, т.е. подавлять вырожденное разветвление кинетических цепей, что обеспечивает длительную защиту полимерного материала от окисления и окрашивания. Существенно, что именно наличие фосфитного компонента обеспечивает цветостабилизирующий эффект при старении полимеров.

Ниже представлены примеры зависимости эффективности действия стабилизирующей смеси «фенольный антиоксидант – эфир фосфористой кислоты» от состава стабилизирующей композиции в различных полимерах.

Так, трис-(2,4-ди-*трет*-бутилфенил)фосфит (29) зарекомендовал себя в качестве эффективного цветостабилизатора бутилкаучука в присутствии фенольных антиоксидантов (табл. 6). Применение антиокислительной композиции Antioxidant 2246 + фосфит позволило увеличить цветостойкость полимера на 3-4 балла (по 10-балльной цветовой шкале) в сравнении с образцами полимера, в частности бутилкаучука, не содержащими фосфит. При экспозиции в течение 6 месяцев на воздухе при комнатной температуре образцы бутилкаучука, стабилизированного смесью фосфита с Antioxidant 2246, не изменили цвет, в то время как каучук, содержащий только Antioxidant 2246, приобрел светло-коричневую окраску.

Таблица 6 - Влияние состава стабилизаторов на индукционный период окисления (τ), цветостабильность бутилкаучука, физико-механические показатели вулканизатов

Стабилизатор (0,2 %мас.)	Цвет ^б , баллы	Вулканизат		
		Модуль 300%, МПа	σ_p , МПа	ϵ , %
–	2÷3			
Фосфит (29)	2		18,0	590
Antioxidant 2246	6		20,1	770
Antioxidant 2246 + фосфит (29) (1:1)	3		19,8	680
Antioxidant 2246 + фосфит (29) (2:1)	3		21,2	750
Antioxidant 2246 + фосфит (29) (1:2)	2		18,4	600

^а по 10-бальной цветовой шкале (исходный цвет – 1 балл);

^б через 3 часа, 443 К, воздух

Такой подход представляет особый интерес с позиций использования ди(гидроксифенил)-метановых антиоксидантов, окрашивающих полимеры в условиях ингибирования термоокислительной деструкции.

Литература

1. Mukmeneva, N.A. Polyfunctional Stabilizers for Polymers / N.A. Mukmeneva, S.V. Bukharov, G.N. Nugumanova, A.M. Kochnev. - New York: Nova Science Publishers Inc., 2009. – 280p.
2. Фенольные стабилизаторы, состояние и перспективы / Я. А. Гурвич [и др.] – М.: ЦНИИТЭНефтехим, 1990. – 74 с.
3. Рогинский, В.А. Фенольные антиоксиданты. Реакционная способность и эффективность / В.А. Рогинский. - М.: Химия, 1988. - 247с.

4. Афанасьев, С.В. Исследование продуктов окисления 2,2-метилен-бис(4-метил-6-трет-бутилфенола), образующихся в процессе выделения бутилкаучука БК 2045М / С.В. Афанасьев, Е.П. Лазарева, А.Н. Жданова // Вестник Московского университета. – Сер. 2. Химия. – 1989. – Т.30. – №4. – С. 406-408.
5. Афанасьев, С.В. О причинах образования окрашенных продуктов на основе Агидола 1 и Агидола 2 в каучуках / С.В. Афанасьев // Каучук и резина. – 1994. – №4. – С. 20-22.
6. Бухаров, С.В. О взаимосвязи цвета и структуры в растворах гидрогалльинооксида и его солей / С.В. Бухаров [и др.] // Журнал общей химии. – 1998. – Т.3. – С. 211-213.
7. Ионы и ионные пары в органических реакциях / под ред. И.П. Белецкой. – М.: Мир, 1975. – 424 с.
8. Бенуэлл, К. Основы молекулярной спектроскопии / К. Бенуэлл. – М.: Мир, 1985. – 384 с.
9. Подъячев, С.Н. Кристаллическая и молекулярная структура гидрогалльинооксида и его тетраэтиламмонийной соли / С.Н. Подъячев [и др.] // Журнал общей химии. – 1999. – Т.69. – Вып.2. – С. 275-282.
10. Леонтьева, Н.А. Исследование ряда стабилизаторов для каучуков общего назначения / Н.А. Леонтьева [и др.] // Тез. докл. IX конференции «Деструкция и стабилизация полимеров». - Москва. - 2001. - С. 107-108.
11. Володькин, А.А. Стабильные метиленхиноны / А.А. Володькин, В.В. Ершов // Успехи химии. – 1988. – Т.57. – №4. – С. 595-624.
12. Бухаров, С.В. О цветостабилизации полимеров, содержащих ди(гидроксифенил)метановые стабилизаторы / С.В. Бухаров [и др.] // Журнал прикладной. – 2003. – Т.76. – Вып.9. – С. 1558-1562.
13. Комиссаров, В.Н. Фото- и термохромные основания Манниха. Производные 2,6-ди-трет-бутилфенола и ароматических орто-гидроксильдегидов / В.Н. Комиссаров // Журнал органической химии. – 1992. – Т.28. – Вып.3. – С. 513-517.
14. Мукменева, Н.А. Фосфорорганические антиоксиданты и цветостабилизаторы полимеров / Н.А. Мукменева, С.В. Бухаров, Е.Н. Черезова, Г.Н. Нугуманова. – Казань: Изд-во КГТУ, 2010. – 288с.

© С. В. Бухаров – д.х.н., профессор, зав. кафедрой ТООНС КНИТУ, svbukharov@mail.ru; Н. А. Мукменева – д.х.н., профессор кафедры ТСК КНИТУ, guliang1@rambler.ru; Г. Н. Нугуманова – к.х.н., доцент кафедры ТСК КНИТУ, guliang1@rambler.ru.