

Н. А. Мукменева, Г. Н. Нугуманова, А. А. Момзяков

ФОСФОРСОДЕРЖАЩИЕ СТАБИЛИЗАТОРЫ ПОЛИМЕРОВ. 2. СИНТЕЗ И СВОЙСТВА СЕРУСОДЕРЖАЩИХ ОЛИГОЭФИРОВ ФОСФОРИСТЫХ И ФОСФОНИСТЫХ КИСЛОТ

Ключевые слова: стабилизаторы полимеров, синергический эффект, бисфенолы, полиперэтерификация, олигофосфиты, производные трехкоординированного фосфора.

Статья представляет собой продолжение публикаций в области фосфорорганических стабилизаторов полимеров. Описаны подходы к выбору объектов исследования и методы синтеза фенольных производных трехкоординированного фосфора.

Keywords: stabilizer for polymers, synergic effect, bisphenols, poly-transesterification, oligophosphites, derivatives of threecoordinated phosphorus atom.

The paper carries on with publications in the field of organophosphorus stabilizers and contains some approaches to selection of objects for investigation and methods of synthesis of phenol derivatives of threecoordinated phosphorus atom.

В настоящей статье представлены результаты исследования методов синтеза и свойств олигомерных производных трехкоординированного фосфора на основе серусодержащих бисфенолов, являющихся перспективными стабилизаторами полимеров [1,2].

Традиционный подход к выбору стабилизаторов полимеров предусматривает использование индивидуальных химических соединений, содержащих в своем составе реакционно-способный центр, действующий по одному определенному механизму [3]. Однако, такой монофункциональный стабилизатор не всегда обеспечивает высокую степень защиты полимеров от старения.

Важной тенденцией в области полимерной химии, развивающейся в мировой практике в последние годы, является применение смесей нескольких стабилизаторов разнопланового действия, обуславливающих синергический (усиливающий) эффект стабилизации. Обнаружение подобных эффектов взаимного усиления стабилизирующего действия многокомпонентных систем логически подводит к идее создания стабилизаторов, в молекуле которых могут одновременно содержаться несколько реакционных центров, способных выполнять различные функции при стабилизации полимеров (полифункциональные стабилизаторы) [2].

Для получения подобных соединений может быть использован метод полиперэтерификации моноэфиров кислот 3-х координированного фосфора тиобисфенолами, который базируется на основополагающих работах в области фосфорорганической химии [3,4]. Одним из оптимальных условий при проведении этих реакций является использование эквимолекулярных количеств реагирующих веществ. Избыток гидроксилсодержащего компонента приводит к образованию разветвленных олигомеров, о чем свидетельствует очень быстрое нарастание вязкости

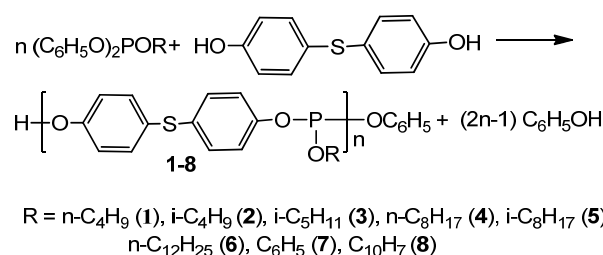
реакционной массы и уменьшение растворимости олигомера [5].

Степень и скорость полиперэтерификации существенно зависит от строения исходного бисфенола, при этом она может осуществляться как в отсутствие, так и в присутствии катализаторов. В случае использования неалкилированного тиобисфенола реакция проходит без катализатора, в то время как для алкилированных бисфенолов, таких как 1,1'-тиобис(4-гидрокси-2-метил-5-трет-бутилфнол), требуется катализатор. Это, с большой долей вероятности, обусловлено пространственно-затрудненной структурой бисфенола.

В качестве катализаторов могут быть применены металлический натрий, алкоголяты щелочных металлов и др. Наибольшей активностью обладает металлический натрий.

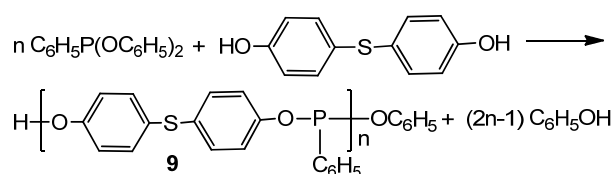
Для синтеза олигофосфитов методом перэтерификации могут быть использованы полные алифатические и ароматические эфиры фосфористой кислоты. При этом триалкилфосфиты перэтерифицируются гидроксилсодержащими соединениями в сравнительно жестких условиях с обязательной отгонкой из реакционной среды одного из образующихся продуктов. Триарилфосфиты подвергаются алкоголизу в мягких условиях, однако при их использовании повышается вероятность образования разветвленных и сшитых структур.

Для получения линейных термопластичных олигоарилалкилфосфитов лучше использовать смешанные эфиры фосфористых кислот, в частности, алкилдифенилфосфиты:



Использование в реакциях переэтерификации смешанных эфиров дифенилфосфористой кислоты бисфенолом дает ряд несомненных преимуществ. Во-первых, они позволяют получать линейные термопластичные олигомеры с заданным значением молекулярных масс с количественным выходом. Во-вторых, реакция переэтерификации диарилалкилфосфитов протекает с высокой скоростью, что обусловлено легкостью отрыва ароксирадикала вследствие его большей электроотрицательности по сравнению с алкоксигруппами [3].

Синтез олигофосфонита осуществляется переэтерификацией дифенилового эфира фенилфосфонистой кислоты тиобисфенолом (190°C, эквимольное соотношение компонентов, выход количественный, молекулярная масса 1340, температура размягчения 83°C).



Синтезированные олигоэфиры фосфористых и фосфонистых кислот представляют собой вязкие жидкости или стеклообразные вещества, легко растворяющиеся во многих органических растворителях: бензоле, дихлорэтано, хлороформе, диоксане, четыреххлористом углероде, диэтиловом эфире. Нерастворимы в петролейном эфире, предельных углеводородах, спирте, воде, обладают адгезией к стеклу, металлу, дереву.

В ИК-спектрах олигоэфиров имеются полосы поглощения в области 3300–3400 см⁻¹, характеризующие наличие гидроксильных групп в их молекуле.

В соответствии с данными дифференциально-термического анализа, олигоэфиры обладают высокой термостабильностью, которая зависит от природы заместителей у атома фосфора и варьируется в пределах от 260°C до 330°C.

Исследование молекулярно-массового распределения (ММР) олигофосфитов, в частности, для соединения **7**, показано, что изученный олигомер имеет узкое ММР основных фракций со степенью неоднородности равной 0,15.

Установлено, что синтезированные олигоэфиры не летучи при 175°C в течение 60 мин.

Полученные олигомеры, являясь производными трехкоординированного фосфора, способны вступать в реакции с продуктами термоокислительной деструкции карбоцепных полимеров (пероксидные радикалы, гидропероксиды), тем самым предотвращая их иницилирующее действие на распад полимеров [6].

В качестве модельной реакции исследовано взаимодействие олигофосфита **1** с гидропероксидом кумола (ГПК). Показано, что реакция ГПК с олигофосфитом идет в стехиометрическом соотношении 1:1. Взаимодействие олигофосфита **1** и ГПК подчиняется закономерностям реакции второго порядка, с константой скорости $1,3 \times 10^{-2}$ л/моль·сек (при 10°C) и энергией активации 12,9 ккал/моль.

Таким образом, олигофосфиты и олигофосфониты на основе тиобисфенолов характеризуются совокупностью ценных качеств: высокой термической и гидролитической стабильностью, нелетучестью, хорошей совместимостью с полимерами, способностью связывать активные продукты, иницирующие деструкцию полимеров, что, в целом, обуславливает их высокую эффективность при стабилизации полимеров [2].

Литература

1. Эмануэль, Н.М. Химическая физика старения и стабилизации полимеров / Н.М. Эмануэль, А.Л. Бучаченко. – М.: Наука. – 1982. – 359с.
2. 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. – 280 p.
3. Кирби, А. Органическая химия фосфора / А. Кирби, С. Уоррен – М.: Мир, 1971. – 403с.
4. Нифантьев, Э.Е. Химия фосфор-органических соединений / Э.Е. Нифантьев. – М.: Издательство Московского университета, 1971. – 352с.
5. Кадырова, В.Х. Полимерные и циклические фосфиты и фосфониты и использование их в качестве неокрашивающих стабилизаторов полимеров: дис. ... канд. техн. наук / В.Х. Кадырова. – Казань, 1973. – 157с.
6. Кирпичников, П.А. Фосфорорганические стабилизаторы полимеров: эффективность и механизм действия / П.А. Кирпичников, Н.А. Мукменева, Д.Г. Победимский // Успехи химии. – 1983. – Т.52. – Вып. 11. – С.1831-1851.

© Н. А. Мукменева – д-р хим. наук, проф. каф. технологии синтетического каучука КНИТУ; Г. Н. Нугуманова – канд. хим. наук, доцент каф. технологии синтетического каучука КНИТУ, gulia_nn@yahoo.com; А. А. Момзяков – студ. Института полимеров КНИТУ.