

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].

R	$\lambda_{\text{макс.}}$, нм	$\lg \epsilon$
H	285	4,29
CH ₃	300	4,12
OCH ₃	325	4,12
Ph	344	4,48
N(CH ₃) ₂	380	4,39
C ₆ H ₂ (Bu-t) 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, бутилкаучука (БК) и изопренового каучука (СКИ-3) в присутствии дигидроксифенилметановых 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 спектре 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 метиленхинонов (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, рКа 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 ($\epsilon = 80000 \text{ л} \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$), растворы желтого цвета - при 390-400 нм, который совпадает с максимумом поглощения раствора гидрогальвиноксила ($\lambda = 398 \text{ нм}$; $\epsilon = 35000 \text{ л} \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$) (рис.1). В отличие от последнего желтый цвет растворов солей гидрогальвиноксила может 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
18-краун-6	Бензол	$1 \cdot 10^{-2}$ - $1 \cdot 10^{-5}$	Желтый
K	Ацетон	$1 \cdot 10^{-1}$ - $1 \cdot 10^{-5}$	Фиолетовый
K	Бензол	$1 \cdot 10^{-2}$ - $1 \cdot 10^{-5}$	Желтый
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. $c(1) 2,5 \times 10^{-4}$ моль/л; 2 - калиевая соль гидрогальвиноксила в бензоле (концентрация $1,2 \times 10^{-5}$ моль/л); 3 - тетраэтиламмонийная соль гидрогальвиноксила в ацетоне (концентрация $1,1 \times 10^{-4}$ 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 батохромные 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 гидрогалъвиноксила (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 гидрогалъвиноксила 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 гидрогалъвиноксила и его солей в различных растворителях № п/п Катион Растворитель

Концентрация, моль/л	dC(CH ₃) ₃ , м.д.	dHa и dHa, м.д.	dHb или dHb,, м.д.	dHc, м.д.
4	JH-H, Гц	г	1	N(C ₂ H ₅) ₄ CDCl ₃ 3·10 ⁻² 1,37 7,23 7,00 2
Li	Ацетон-d ₆ 0,1	1,36	7,45	7,13
3б	Li Бензол-d ₆ 2·10 ⁻³	1,36; 1,46; 1,53	7,40	6,99; 7,76 6,89 2,4
4в	Li бензол-d ₆ - ацетон-d ₆ (1:1) 1·10 ⁻³	1,37 7,42 7,16	5	H Бензол-d ₆ 5·10 ⁻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-d₆; в) раствор получен добавлением ацетона-d₆ к раствору №3; г) константа спин-спинового взаимодействия между протонами b и b ϕ Таблица 4 - Параметры спектров ЯМР ^{13}C солей гидрогалъвиноксила в растворах фиолетового цвета (Cсолей = 0,1 моль/л) Катион Растворитель dC1, м.д. 3JC1-H, Гц dC2, м.д. dC3, м.д. 1JC3-H, Гц dC4, м.д. dC5, м.д. 1JC5-H, Гц N(C₂H₅)₄ CDCl₃ 180,0 (т) 14 118,7 (с) 131,3 (д) 151 141,8 (с) 148,6 (д) 146 Li ацетон-d₆ 178,1 117,1 129,7 139,4 148,2

Следует отметить, что сопряжение между кольцами в молекулах солей гидрогалъвиноксила, обуславливающее их окрашивание (наличие длинноволновых максимумов поглощения в электронных спектрах), предполагает копланарное расположение этих колец. В то же время эквивалентность ароматических протонов H_a и $H_{a\phi}$ в спектрах ЯМР 1H нелинейных молекул солей гидрогалъвиноксила, как и самого гидрогалъвиноксила (1), может быть объяснена лишь вращением феноксильного кольца вокруг связи CAr - Свинил. Действительно, как видно из рис.2, с понижением температуры раствора эквивалентность указанных протонов исчезает. Рис. 2 - Фрагмент спектра ЯМР 1H комплекса калиевой соли гидрогалъвиноксила с 18-краун-6 (9). Ацетон- d_6 А - 20 $^{\circ}C$, Б - 70 $^{\circ}C$, В - 81 $^{\circ}C$ Это противоречие (между окрашиванием солей гидрогалъвиноксила 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 гидрогалъвиноксила. Изучение кристаллической структуры тетраэтиламмониевой соли гидрогалъвиноксила (10) методом рентгеноструктурного анализа [9] показало, что в интенсивно окрашенном кристалле этого соединения объемные катионы тетраэтиламмония находятся в пространстве между анионами гидрогалъвиноксила и не образуют с ними тесных ионных пар (рис. 3). Это приводит к уплощению анионов по сравнению с нейтральной молекулой гидрогалъвиноксила (угол между плоскостями колец в этих соединениях равен соответственно 14 и 19 $^{\circ}$), что способствует увеличению степени сопряжения между кольцами. Рис. 3 - Геометрия независимой части кристаллической структуры тетраэтиламмониевой соли гидрогалъвиноксила (10) Интенсивную фиолетовую окраску имеют также кристаллы комплекса 18-краун-6 с калиевой солью гидрогалъвиноксила (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 гидрогалъвиноксила (9) в кристалле Твердая калиевая соль гидрогалъвиноксила 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 гидрогалъвиноксила 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 пара-положении электроноакцепторных заместителей, кислотная диссоциация экранированных фенолов, фенольное кольцо которых находится в сопряжении с циклогексадиеноновым, 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 метиленихинонов, 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-трет-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 метиленихиноидных соединений происходит в ходе ингибированного окислительного процесса с участием ди(гидрокси-фенил)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 ϕ ,5 ϕ -ди-трет-бутил-4 ϕ -гидрокси-бензил)2,4-дигидроксибензофенона Полифункциональный стабилизатор 3,5-ди-(3 ϕ ,5 ϕ -ди-трет-бутил-4 ϕ -гидроксибензил)-2,4-дигидроксибензофенон (11) имеет существенный недостаток по сравнению с тетра-[метилен(3,5-ди-трет-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 метиленихинонов. 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-дигидроксибензофенона (12); 4 - 2,4-дигидроксибензофенона (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 хроматомасс-спектрального анализа соответствует соединениям (13-16). Как видно из рис. 5 и 6, максимум поглощения неионизированных метиленихинонов (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 метиленихинонов (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 метиленихинонов (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 – а-(гидроксифенил) замещенные метиленхиноны (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 - метиленхинонов (13)–(16), $\epsilon = 8690$; 2 - метиленхинонов (13)–(16) в присутствии КОН, $\epsilon_{375} = 22100$, $\epsilon_{520} = 16200$; 2а - раствора 2 через сутки выдерживания на воздухе; 3 - максимум поглощения, полученный в результате вычитания спектра 2 из спектра 2а. 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, метиленхинон (21), образующийся при окислении агидола-40 (22) и поглощающий в ультрафиолетовой области (табл. 1), ввиду отсутствия сопряжения между фенольными и циклогексадиеновыми кольцами не может генерировать подобного аниона. Легко убедиться, что 2,4,6-трис(3-ф,5-ф-ди-трет-бутил-4-ф-гидроксibenзил)резорцин в этом плане уступает агидолу-40, поскольку циклогексадиеновые 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 а-гидроксифенилметиленхиноидных 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 а-гидроксифенилметиленхинонов в бесцветные продукты. Известно, что стерически затрудненные метиленхиноны 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 гидрогалъвиноксила (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 гидрогалъвиноксила (1). Индивидуальные продукты присоединения воды и морфолина удалось получить в реакции гидрогалъвиноксила (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 гидрогалъвиноксила (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 метиленихинонам 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 гидрогальвиноксила (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 гидрогальвиноксила (1) и меркаптофенола (26), однако в твердой фазе соединение (27) термически устойчиво до температуры плавления (192oC). 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 -гидроксифенилметиленихиноидные соединения взаимодействуют с меркаптофенолом (26) с возникновением бесцветных, устойчивых при переработке расплава полимера и его эксплуатации продуктов. Так, например, при переработке экструзией при 190o C полиэтилена низкого давления (ПЭНД) марки 273, стабилизированного 2,4,6-трис(3 ϕ ,5 ϕ -ди-трет-бутил-4 ϕ -гидроксibenзил)резорцином (28), происходит окрашивание полимера. В то же время применение стабилизирующей композиции, состоящей из соединений (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-бальной 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 (t),
 цветостабильность бутилкаучука, физико-механические показатели
 вулканизатов

Стабилизатор (0,2 %мас.)	Цвет	б, баллы	Вулканизат	Модуль 300%, МПа σ _p , МПа ε, %	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