

В настоящей статье представлены результаты исследования методов синтеза и свойств олигомерных производных трехкоординированного фосфора на основе серосодержащих 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 полипереэтерификации 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 полипереэтерификации 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-бутилфенол), 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 переэтерификации могут быть использованы полные алифатические и ароматические эфиры фосфористой кислоты. При этом триалкилфосфиты переэтерифицируются 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, дихлорэтаноле, 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 иницирующее 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].