РАЗДЕЛ XXIII. ХИМИЯ

Гусева Е.В., Потапова А.В.

Комплексно-радикальная полимеризация метилметакрилата в присутствии тетра{пероксодихлорфосфинродий(III)}каликс[4]резорцина*Казанский национальный исследовательский технологический университет
Казанский кооперативный институт (филиал) Российского университета
(Россия, Казань)*

doi: 10.18411/lj-04-2019-252

idsp: ljjournal-04-2019-252

Аннотация

В статье рассмотрены кинетические закономерности комплексно-радикальной полимеризации метилметакрилата в присутствии тетра{пероксодихлорфосфинродий(III)}каликс[4]резорцина. Показано, что введение его в состав иницирующей системы увеличивает константу скорости реакции, сохраняет узкое молекулярно-массовое распределение и способствует образованию макромолекул с низким молекулярным весом.

Ключевые слова: метилметакрилат, полиметилметакрилат, комплексно-радикальная полимеризация, перекись бензоила, тетра{пероксодихлорфосфинродий(III)}каликс[4]резорцин, константа скорости реакции, диоксан, формамид

Abstract

The article considers the kinetic regularities of the complex-radical polymerization of methyl methacrylate in the presence of tetra{peroxodichlorphosphinrhodium(III)}calix[4]resorcine. It has been shown that introducing it into the initiating system increases the reaction rate constant, maintains a narrow molecular weight distribution and promotes the formation of macromolecules with a low molecular weight.

Keywords: methylmethacrylate, polymethylmethacrylate, complex-radical polymerization, benzoyl peroxide, tetra{peroxodichlorophosphinrhodium(III)}-calix[4]resorcine, reaction rate constant, dioxane, formamide

Большое количество различных композиционных материалов изготавливают из полиметилметакрилата (ПММА). Полимеризация метилметакрилата (ММА) – мономера ПММА – с участием радикальных частиц была и до настоящего времени остается основным способом синтеза полимера. В последние несколько десятилетий для управления ростом полимерной цепи в условиях радикальной полимеризации используют высокоэффективные иницирующие системы, содержащие соединения d-металлов с различными элементоорганическими молекулами [1-3]. В настоящее время одними из перспективных объектов синтетической органической химии являются супрамолекулы, научно-практический потенциал, которых огромен и проявляется в их агрегационных и каталитических свойствах [4-5]. Формирование комплексов металлов на основе супрамолекул способно снизить расход реагентов и подключить факторы управления каталитическим процессом, используя супрамолекулярный лиганд, например, в качестве гетерогенной фазы [6].

В качестве новой иницирующей системы в реакции радикальной полимеризации ММА нами использовалась смесь перекиси бензоила (ПБ) и тетра{пероксодихлорфосфинродий(III)}каликс[4]резорцина - соединение **1** (рис. 1) [7].

Рисунок 1 – Структурная формула лиганда и комплекса 1

Соединение **1** способно проявлять каталитические свойства за счет переноса одного или двух электронов вследствие электронного перераспределения между координационным центром и каликсрезорциновой матрицей [6]. Катализатор комплексно-радикальной полимеризации **ММА** подобного типа описан в [2], но в его структуре отсутствуют супрамолекулярные лиганды. Цель работы заключалась в исследовании кинетических закономерностей полимеризации **ММА** в присутствии иницирующей системы «**ПБ**+соединение 1».

Соединение **1** получено согласно [7]. Растворители - диоксан (Д), формамид (Ф), ацетон (А) и **ММА** использовали марок «Ч», чистили по стандартным методикам и перегоняли непосредственно перед применением. Количество используемого **ММА** (2.0 мл) и $C_{\text{ПБ}} = 0.025$ г/мл (0.1106 моль/л) оставались постоянными; каталитическая активность комплекса **1** исследовалась при минимально возможных концентрациях (C_1) от $0.5 \cdot 10^{-4}$ до $2.0 \cdot 10^{-4}$ моль/л. Такие концентрации в 10 раз меньше по сравнению с концентрациями комплексов в работах [2, 3].

Реакцию комплексно-радикальной полимеризации **ММА** проводили с использованием термостатируемого при $60.0 \pm 0.1^\circ\text{C}$ дилатометра [8]. Соединение **1** первоначально растворяли в 2 мл бинарной смеси растворителей формамид-диоксан, поскольку отдельно в каждом из используемых растворителей равномерного распределения **ММА** не происходит. Реакцию проводили при заполнении термостатируемого дилатометра приготовленными растворами. Измерения проводили с помощью катетометра, записывая время и показания высоты (h). Из полученных графических зависимостей $h=h(t)$ определяли значения dh/dt для расчёта скорости реакции по уравнению:

$$V_{\text{ПМ}} = \left(10^3 * \pi * r^2 / V * \delta_M * M \right) * (dh/dt), \text{ (моль/л*с)} \quad (1)$$

где r – радиус дилатометра в см; δ_M – параметр, связанный с контракцией мономера при полимеризации и равный разности обратных величин плотностей мономера и полимера, при 60°C для **ММА** $\rho_M = 0.899$ г/см³, для **ПММА** $\rho_P = 1.190$ г/см³; M – молекулярная масса мономера; V — начальный объем реакционной массы в мл при температуре T , получаемый из объема при $T_0 = 20^\circ\text{C}$ (V_0) с учетом коэффициента теплового расширения мономера (для **ММА** $\alpha = 0.001$ мл/град) по формуле:

$$V = V_0 * (1 + \alpha(T - T_0)), \text{ см}^3 \quad (2)$$

Порядок реакции определялся по тангенсу угла наклона зависимости скорости полимеризации от C_1 в логарифмических координатах. Расчет кинетических параметров для каждого состава иницирующей системы (**ПБ** + соединение **1**) проводили, исходя из измерений для трех повторяющихся серий экспериментов.

Молекулярно-массовое распределение (**ММР**) определяли методом дробного осаждения [9], где растворитель - ацетон, осадитель – дистиллированная вода. Согласно ГОСТ 18249-72 все измерения и вычисления проводились при концентрации полимера не более 0,01 г/см³. Молекулярную массу (M) вычисляли с помощью уравнения Марка-Хувика. Ошибка в определении M_w (по максимальному отклонению точек) не превышала 10% от среднего значения.

Спектры ИК (4000–450 см⁻¹) сняты на спектрометре «UR20» Karl Zeiss Jena; образцы выполнены в виде тонких пленок, выкристаллизованных из ацетона с дальнейшим высушиванием на водоструйном насосе до постоянной массы. Электронные спектры поглощения (ЭСП) в УФ- и видимой области записаны на спектрофотометрах «СФ-16» (200–350 нм) и «Specol» (350–700 нм); толщина кювет 1 см, концентрация растворенного вещества 1×10^{-3} моль/л. Спектры электронного парамагнитного резонанса (ЭПР) растворов полимера регистрировали на спектрометре «SE/X-2544» («Radiopan», Венгрия) при 300 К и 9.020 ГГц.

Исследование кинетических закономерностей (табл. 1, см ниже) реакции показало, что на начальном этапе полимеризации **ММА** в присутствии **ПБ** с добавкой любого количества **1** скорость процесса выше, чем в присутствии только **ПБ**. Скорость процесса ($V_{\text{пм}}$) и эффективная константа скорости ($k_{\text{эфф}}$) увеличиваются относительно холостого эксперимента (табл. 1, №1) при введении в иницирующую систему **1**, но зависимость между C_1 и $k_{\text{эфф}}$ носит неравномерный характер. При Ф: Д = 10: 90 (об.%) наблюдается увеличение $k_{\text{эфф}}$ при увеличении C_1 в пределах $(0.50 \div 1.25) \cdot 10^{-4}$ моль/л. Далее увеличение C_1 в пределах $(1.50 \div 2.00) \cdot 10^{-4}$ моль/л приводит к снижению $k_{\text{эфф}}$. При Ф: Д = 20:80 (об.%) $k_{\text{эфф}}$ остается практически одинакова при $C_1 = 0.50 \cdot 10^{-4}$, $1.50 \cdot 10^{-4}$ моль/л, а в интервале между вышеперечисленными концентрациями ($C_1 = 1.25 \cdot 10^{-4}$ моль/л) $k_{\text{эфф}}$ снижается. При Ф: Д = 30:70 (об.%) увеличение C_1 в пределах $(0.50 \div 1.00) \cdot 10^{-4}$ моль/л практически не изменяет $k_{\text{эфф}}$. Но далее увеличение C_1 до $1.5 \cdot 10^{-4}$ моль/л приводит к резкому снижению $k_{\text{эфф}}$.

Таблица 1

Кинетические параметры реакции полимеризации **ММА**; $[\text{ПБ}] = 0.1106$ моль/л

№	$C_1 \cdot 10^4$, моль/л	Ф: Д, (об.%)	$k_{\text{эфф}} \cdot 10^6$, 1/л·с-1	Порядок
1	-	-	1,08	
2	0.50	10:90	1,83	0,333
3	1,25		2,70	
4	1,50		2,28	
5	2,00		1,33	
6	0,50	20:80	1,63	0,124
7	1,00		1,39	
8	1,50		1,67	
9	0,50	30:70	1,43	0,108
10	1,00		1,40	
11	1,50		1,12	

Наибольшая $k_{\text{эфф}}$ наблюдается при Ф: Д = 10: 90 (об.%) и $C_1 = 1,25 \cdot 10^{-4}$ моль/л; наибольшие $k_{\text{эфф}}$ при Ф: Д = 20:80 и 30:70 (об.%) намного меньше и зафиксированы соответственно при $C_1 = 1.5 \cdot 10^{-4}$ и $0.5 \cdot 10^{-4}$ (моль/л).

Очевидно, наибольшее значение $k_{\text{эфф}}$ при увеличении в системе объемного содержания формамида связано с наличием специфической сольватации соединения **1** вышеозначенным растворителем [6], при которой стерическая доступность активных центров комплекса максимальна.

Для любого полимера очень важной характеристикой является **ММР**. Полученные интегральные и дифференциальные (рис. 2) кривые **ММР** схожи друг с другом при использовании любой C_1 и при любом соотношении Ф: Д, но отличаются от таковых при использовании одного **ПБ**.

Рисунок 2 - Кривые молекулярно-массового распределения ПММА

Таким образом, введение **1** в состав иницирующей смеси позволяет сохранить узкое ММР, что имеет большое значение для прочностных характеристик полимера, и позволяет добиться небольших молекулярных весов макромолекул. Поскольку процесс радикальной полимеризации является цепным и большинство виниловых мономеров полимеризуется с образованием гигантских макромолекул. Очевидно, на начальном этапе реакции комплекс **1** способствует образованию комплексных радикалов, которые приводят к увеличению числа центров роста макромолекул. Очевидно, его строение близко к комплексу, описанному в работе [10]. В дальнейшем на стадии роста цепи комплекс **1** снижает активационный барьер для присоединения последующего мономерного звена. На стадии обрыва цепи присутствие комплекса **1** позволяет снизить активационный барьер рекомбинации макрорадикалов, что в свою очередь позволяет сохранить узкое молекулярно-массовое распределение.

В ИК спектрах образцов пленок полимера полоса поглощения (п.п.) в области 1639 см^{-1} , принадлежащая $\nu(\text{C}=\text{C})_{\text{vinyl}}$, отсутствует [11], что указывает на близкую к 100% конверсию мономера. Также наблюдается уменьшение интенсивности п.п. (d-d) переходов $\sim 440, 410, 380\text{ нм}$ в растворах полученных полимеров при сравнении ЭСП последних с ЭСП растворов комплекса **1** в начальный момент. Полоса переноса заряда металл-лиганд (ПЗМЛ) при $\sim 550, 530\text{ нм}$, наблюдаемая в комплексе **1** в виде дублета в ЭСП раствора полимера изменяется — низкочастотная компонента исчезает, интенсивность высокочастотной компоненты падает, п.п. перехода ($\sigma\text{---}\sigma^*$) при 340 нм становится широкой и фиксируется небольшое расщепление. Исследования методом электронного парамагнитного резонанса также не фиксирует парамагнитных продуктов в растворах полученного полимера.

Сравнение полученных данных в реакции полимеризации ММА по соединению **1** с иницирующими системами, представленными в работах [1, 2, 12] показало, что **1** является значительно более активным. В частности [2], при использовании смеси — $[2,2\text{-дихлорацетофенон}] = 39 \cdot 10^{-3}\text{ моль/л}$, $[\text{RhCl}(\text{PPh}_3)_3] = 19.5 \cdot 10^{-3}\text{ моль/л}$, $[\text{PPh}_3] = 27.3 \cdot 10^{-3}\text{ моль/л}$ при 60°C в тетрагидрофуране и $\text{C}_{\text{ММА}} = 7.5\text{ моль/л}$ получают следующие характеристики ПММА: время полимеризации — 21ч; соотношение [катализатор]/[инициатор] = 0.1; Конверсия — 75 %; $M = 18500$. Уменьшение $[\text{PPh}_3] = 0.14\text{ моль/л}$ увеличивает время полимеризации — 24ч; соотношение [катализатор]/[инициатор] = 0.5 и молекулярную массу $M = 28500$; при этом конверсия — 75 %. Для соединения **1** в составе иницирующей смеси получают следующие параметры полимеризации: время полимеризации — 1.5ч; соотношение [катализатор]/[инициатор] = 0.0113, конверсия — 100 % и $M = 36700$. Для исследуемой нами системы низкое соотношение [катализатор]/[инициатор] и непродолжительное время реакции является преимуществом, хотя и получаемая молекулярная масса M выше, однако незначительно при 100% конверсии мономера.

Таким образом, кинетические исследования реакции комплексно-радикальной полимеризации метилметакрилата в присутствие иницирующей системы «ИБ + соединение **1**» позволяют заключить, что введение соединения **1** в состав иницирующей смеси увеличивает константу скорости реакции. Таким образом, соединение **1** является катализатором комплексно-радикальной полимеризации

метилметакрилата. Протестированный катализатор способствует сохранению узкого молекулярно-массового распределения и образованию макромолекул с низким молекулярным весом.

1. Duquesne, E. Nickel-catalyzed supported ATRP of methyl methacrylate using cross-linked polystyrene triphenylphosphine as ligand / E. Duquesne, J. Habimana, Ph. Dege'e, and Ph. Dubois // *Macromolecules*. – 2005 – V. 38 - P. 9999-10006.
2. Moineau, G. Controlled radical polymerization of methyl methacrylate initiated by an alkyl halide in the presence of the Wilkinson catalyst / G. Moineau, C. Granel, Ph. Dubois, R. Jerome, Ph. Teyssie // *Macromolecules*. - 1998, V. 31. – P. 542-544.
3. Wang, J.S. Controlled "Living" Radical Polymerization. Halogen Atom Transfer Radical Polymerization Promoted by a Cu(I)/Cu(II) Redox Process / J.S. Wang, K. Matyjaszewski // *Macromolecules*. – 1995 – V. 28. – P. 7901-7910.
4. Паширова, Т.Н. Агрегационное поведение и каталитические свойства систем на основе аминотетраметиллированных каликс[4]резорцинаронов и полиэтиленгликолей / Т.Н. Паширова, С.С. Лукашенко, Э.М. Косачева, Л.И. Вагапова, А.Р. Бурилов, М.А. Пудовик, Л.А. Кудрявцева, А.И. Коновалов // *ЖОХ*. - 2008. – Т.78, № 3. - С.417-423.
5. Brodsky B.H., Bois J. D. Entrapment of a dirhodium tetracarboxylate unit inside the aromatic bowl of a calix[4]arene: Unique catalysts for C-H amination / B.H. Brodsky, J.D. Bois // *Chem. Commun.* - 2006. - P. 4715-4717.
6. Гусева, Е. В. Кинетика гомогенного дегидрирования муравьиной кислоты в присутствии супрамолекулярного комплекса родия(III) с Р-функционализированным каликс[4]резорцином / Е.В. Гусева, А.В. Потапова, А.М. Сайфутдинов, А.А. Наумова, В.К. Половняк // *ЖОХ*. - 2012. - Т. 82, № 5. - С.719-726.
7. Гусева, Е.В. Взаимодействие трихлорида родия с Р-функционализированными каликс[4]резорцинами в различных средах / Е.В. Гусева, Д.Т. Каримова, В.И. Морозов, А.А. Наумова, Е.Л. Гаврилова, В.К. Половняк, Е.А. Красильникова // *ЖОХ*. - 2010. - Т.80, № 1. - С. 51-63.
8. Методические разработки к практическим работам по синтезу ВМС: в 2 т. Т. 2/сост. В.П. Шибасева, М.Б. Лачинов, Е.В. Черникова. – М.: МГУ, 2002. – 80с.
9. Торопцева, А. М. Лабораторный практикум по химии и технологии высокомолекулярных соединений/А.М. Торопцева, К. В. Белгородская, В. М. Бондаренко. – Лен-д: Химия, 1972. – 416с.
10. Bagatin, I. A. Calix[4]arene Ligands with Phosphorus-Containing Groups Tethered at the Upper Rim / I.A. Bagatin // *Inorg. Chem.* - 1999. - V. 38. - P. 1585-1593.
11. Тарутина, Л.И. Спектральный анализ полимеров / Л.И. Тарутина, Ф.О. Позднякова. – Лен-д.: Химия, 1986. – 248с.
12. Lavnikova, I. V. Polymerization of methyl methacrylate in the presence of N-acetyl-L-aminocaproic acid acetylamide / I. V. Lavnikova, V. F. Zheltobryukhov, A. I. Rakhimov, N. A. Storozhakova // *Russian Journal of Applied Chemistry*. – 2002 - V. 75 - №. 2. - P. 302-304.

Маслыгина А.М., Хабибулина Н.В., Красноштанова А.А.

Оценка возможности использования экструдированного крахмалсодержащего сырья в рецептуре низкожирного веганского майонеза

*Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева
(Россия, Москва)*

doi: 10.18411/lj-04-2019-253

idsp: ljjournal-04-2019-253

Аннотация

В данной статье рассматриваются этапы разработки майонезного соуса на основе белково-крахмального ингредиента, полученного экструзионным способом, выполняющего в продукте роль эмульгатора, структурообразователя и наполнителя. Кроме того, ввиду отсутствия в составе майонезного соуса продуктов животного происхождения, в частности, яичных и молочных компонентов, его состав отвечает требованиям наиболее строгой формы вегетарианства – веганства.

Ключевые слова: майонез, модифицированный крахмал, экструзия, эмульсия