

Polimerizacija metil metakrilata s PVC-ksantantnim makroiniciatorjem

Polymerization of Methyl Methacrylate Using PVC-xanthate Macroinitiator

F.Šemen, M.Huskić, A.Šebenik, Univerza v Ljubljani, Oddelek za kemijo in kemijsko tehnologijo.

Iz raztopine PVC in kalijevega *n*-propil ksantata smo sintetizirali PVC-ksantatni makroiniciator. Na makroiniciator smo pri različnih temperaturah, razmerjih reaktantov in časih polimerizacije pod vplivom UV svetlobe cepili metil metakrilat. Z ekstrakcijo z etanolom smo določili delež homopolimera. Makroiniciator, kopolimer in homopolimer smo opredelili z UV in NMR spektroskopijo.

Ključne besede: PVC, ksantat, metil metakrilat, polimerizacija, UV, NMR

The PVC-xanthate macroinitiator was synthesized from the THF/acetone solution of PVC and potassium *n*-propyl xanthate. With UV radiation methyl methacrylate was grafted onto the macroinitiator at different temperatures, times and with different ratios between reactants. The homopolymer was extracted with ethanol. The structure of macroinitiator, homopolymer and copolymer was determined by UV and NMR spectroscopy.

Key words: PVC, xanthate, methyl methacrylate, polymerization, UV, NMR

1 Uvod

V zadnjem desetletju potekajo intenzivne raziskave na področju sinteze reaktivnih oziroma živih polimerov s katerimi lahko načrtujemo strukturo in uporabne lastnosti polimerov. Polimerizacije potekajo po radikalskem, kationskem ali anionskem mehanizmu. Pri tem se vse več pozornosti posveča radikalskemu mehanizmu. Velik del raziskav na področju radikalske polimerizacije poteka z žveplovimi spojinami, dialkil ditiokarbamati, ter substituiranimi alifatskimi in aromatskimi disulfidi¹⁻⁵.

Ugotovili so, da reakcije potekajo večinoma po psevdoživem mehanizmu in, da spojine istočasno delujejo kot iniciatorji, prenašalci aktivnega mesta in zaključevalci verige.

Ksantati so organske žveplove spojine, katere so že uspešno uporabili kot iniciatorje za polimerizacijo nekaterih homopolimerov⁶⁻⁸. Največ raziskav pa poteka na kopolimerizaciji ksantirane celuloze z različnimi monomeri.

PVC v suspenziji ali raztopini reagira s kalijevimi ali natrijevimi ksantati in tiolati. Reakcija poteka po S_N2 mehanizmu⁹⁻¹¹. Pri tem se spremenijo fizikalne in termične lastnosti PVC.

2 Eksperimentalni del

2.1 Sintaza PVC-ksantatnega makroiniciatorja:

20g PVC smo raztopili v 100g tetrahidrofurana (THF),

kalijev propilksantat pa v zmesi 50g THF in 50g acetona ter ga dodali raztopini PVC. Reakcija je potekala 24 ur pri 40°C, nato smo dobljeni makroiniciator oborili z destilirano vodo ter ga dvakrat čistili s ponovnim raztapljanjem v THF in obarjanjem z vodo.

2.2 Polimerizacija metil metakrilata:

V kvarčno epruveto smo zatehtali 0.75g makroiniciatorja in ga raztopili v 8g THF. Dodali smo MMA v razmerju 1:1 in 1:5 glede na makroiniciator. Raztopino smo zamrznili v tekočem dušiku in vakuumirali. Polimerizirali smo v termostatu pri 30°C in 40°C z UV svetlobo valovne dolžine 254 nm. Po 4, 10 in 24 urah smo reakcijo prekinili z obarjanjem v heptanu.

Nekatere od tako dobljenih kopolimerov smo uporabili kot makroiniciatorje za ponovno polimerizacijo le, da smo zatehtali ustrezno večjo količino kopolimera. S tem smo ob predpostavki živega mehanizma obdržali enako razmerje med monomerom in številom aktivnih delcev.

2.3 Analize:

Makroiniciator in kopolimere smo raztopili v destiliranim THF v koncentraciji 0.5 mg/g in posneli UV spektre v območju 400-200 nm.

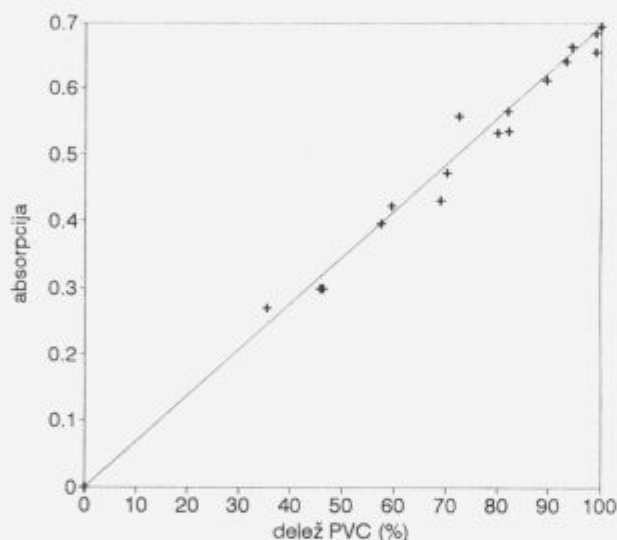
¹H in ¹³C NMR spektre smo snemali v raztopini devteriranega THF na Varian VXR 300 spektrometru.

Ekstrahirali smo v Soxlet aparatu.

3 Rezultati in diskusija

Ksantirani PVC ima v UV območju signal na 280 nm, katerega intenziteta je odvisna od količine vezanega ksantata. Ker je signal kalijevega ksantata pri 300 nm, lahko z UV spektroskopijo določamo tako delež vezanega ksantata kot tudi čistočo. Intenziteta uporabljenega makroinicijatorja je 0.7 kar pomeni, da je 0.9% Cl atomov zamenjanih z ksantatno skupino. Za izračun smo uporabili umeritveno krivuljo s-metil o-etil ksantata, $\epsilon = 11300 \text{ L mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$. Do enakega rezultata smo prišli tudi z ^1H NMR spektroskopijo.

Z analizo kopolimerov smo ugotovili linearno zmanjševanje intenzitete z manjšanjem deleža PVC (Slika 1). To kaže na ohranjanje števila aktivnih delcev med polimerizacijo. Rahel signal smo zasledili tudi v etanolnem ekstraktu.



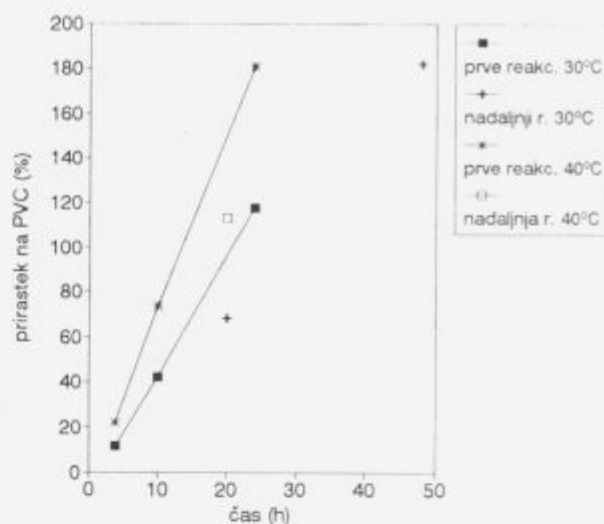
Slika 1: Odvisnost absorpcije UV svetlobe ($\lambda=280 \text{ nm}$) od deleža PVC makroinicijatorja v kopolimerih.

Figure 1: The dependence of absorption of UV light ($\lambda=280 \text{ nm}$) on content of macroinitiator in copolymer.

Slika 2 prikazuje odvisnost prirastka mase glede na PVC pri razmerju PVC : MMA = 1 : 5. V prvi stopnji vidimo linearno odvisnost od časa reakcije, medtem ko rezultati druge stopnje odstopajo. Prirastki so nižji od pričakovanih, kar lahko razložimo z zmanjšanjem števila aktivnih mest ali manjši absolutni koncentraciji MMA. Vidimo tudi, da je potreben določen čas da reakcija steče. Pri razmerju 1 : 1 je najvišji prirastek 25%.

Namen ekstrakcije je bil ločitev homopolimera od kopolimera in preostanka nezreagirane PVC. PMMA je popolnoma topen v 96% alkoholu in acetonu, višjemolekularni PVC pa je topen le v THF. Rezultati v tabeli 1 kažejo, nizko stopnjo homopolimerizacije v prvi stopnji reakcije in veliko večjo v drugi.

Z NMR spektroskopijo smo analizirali PVC, makroini-



Slika 2: Prirastki na PVC v odvisnosti od časa reakcije. Masno razmerje reaktantov PVC : MMA = 1 : 5, temperatura 30°C in 40°C.

Figure 2: The increase of the yield in dependence on the polymerization time. Weight ratio PVC : MMA = 1 : 5, $T=30^\circ\text{C}$ and 40°C . (■*) first reaction, (□+) second reaction.

ciator, kopolimere in ekstrakte. Potrdili smo potek predvidene reakcije ksantiranja PVC in ugotovili, da poteka tudi stranska reakcija. V ^1H spektru makroinicijatorja je triplet pri 0.9 ppm, ki je posledica stranske reakcije, kvartet metilne skupine ksantata pri 1 ppm, CH_2 skupina je delno prekrita s signalom THF, medtem ko je signal $\text{CH}_2\text{-O-}$ skupine popolnoma prekrit s signalom metinske skupine PVC. Povezavo teh treh signalov smo nedvoumno ugotovili z 2D COSY tehniko. Nastanek kvarteta si razlagamo z različno sterično vezavo ksantata na PVC. Zaradi različne okolice vezave dobimo dva tripleta, ki se delno prekrivata in tvorita kvartet. Stranska reakcija je zamreževanje, kar smo opazili pri merjenju molskih mas z GPC. Zaradi nastanka mikrogela merjenja niso bila mogoča.

Z NMR spektrom etanolnega ekstrakta smo potrdili vsebnost homopolimera nismo pa zaznali ksantatne skupine, kljub temu, da je opazna v UV spektru. Razlog za to je v premajhni količini ksantata. Spektri acetonske in THF faze kažejo, da se poskus ločitve kopolimera od morebiti neizreagirane PVC z acetonsko ekstrakcijo ni posrečil. Obe fazi vsebujeta kopolimer, le da je v acetonski fazi večji delež PMMA.

Tabela 1: Deleži posameznih faz ekstrahiranih vzorcev

VZOREC T(°C) / PVC : MMA / t(h)	DELEŽ PVC (%)	ETANOLNA F. (%)	ACETON. F. (%)	THF F. (%)
PVC-nPX	100	0,8	23,4	75,8
40/1:5/24	23,6	6,1	49,2	44,7
30/1:5/24	46,0	4,9	48,3	46,8
40/1:1/24	80,1	10,3	36,5	53,2
30/1:1/24	82,1	12,5	26,2	61,3
40/1:5/4	82,0	5,7	29,5	64,8
30/1:5/4	89,6	1,7	28,4	69,9
40/1:1/4	99,0	1,7	29,1	69,2
30/1:1/4	99,0	2,2	26,1	71,7
30/1:5/24+24	35,5	37,7	27,7	34,6
40/1:5/10+10	46,5	28,4	25,0	46,6
30/1:5/10+10	59,5	26,2	27,2	46,6

4 Zaključki

S ksantiranjem PVC dobimo makroiniciator, katerega lahko uspešno uporabimo za sintezo kopolimerov. Ker se ohranja količina aktivnih delcev sklepamo na psevdoživi mehanizem. Pri obsevanju z UV svetlobo pride do razpada C-S vezi med PVC in ksantatom. Na nastale radikale se veže monomer (M) tako, da nastane cepljeni kopolimer C-M-S. Labilna vez se tako ohranja med reakcijo. Vse sklopitve po psevdoživem mehanizmu niso uspešne, zato poteka tudi homopolimerizacija.

5 Zahvala

To delo je del projekta Sinteza in morfologija reaktivnih polimerov, ki ga financira Ministrstvo za znanost in tehnologijo republike Slovenije. Ministrstvu se za financiranje zahvaljujemo.

6 Literatura

- Y. Yagci, W. Schnabel: Light induced synthesis of block and graft copolymers, *Prog. polym. Sci.*, 15 551 1990
- A. Kuriyama, T. Otsu: Living radical polymerization of MMA with a tetrafunctional photoiniferter: Synthesis of a star polymer, *Polymer Journal*, 16 511 1984
- T. Otsu, T. Ogawa, T. Yamamoto, Solid-phase block copolymer synthesis by the iniferter technique, *Macromolecules*, 19 2087 1986
- M. Niwa, T. Matsumoto, H. Izumi, Kinetics of the photopolymerization of vinyl monomers by bis (isopropylxanthogen) disulfide. Design of block copolymers, *J. Macrom. Sci. Chem. A* 24 567 1987
- C. Van Kerckhoven, H. Van den Broeck, G. Smets, J. Huybrechts Dithiocarbamate telechelic polymers: Synthesis and block copolymerization, *Makromol. Chem.* 192 101 1991
- Y. Okada, T. Nakano, Y. Oono, Polymerization of MMA using O-ethyl dithiocarbonate-formic acid as an initiator, *Kobunshi Ronbunshu* 40 479 1983

- H. Yamakawa, S. Ozoe, Alkyl xanthate, production thereof, photo-polymerization initiator and polymerization employing the same, *Eur. pat. appl.*, 16 pp, 1991
- S. Aksoy, M. Balkan, K. Alyürük, Polymerization of propylene oxide and copolymerization of CS₂ and propylene oxide with xanthate salts, *Eur. Polym. J.* 25 935 1989
- S. Marian, G. Levin, Modification of PVC in solution or suspension by nucleophilic substitution, *J. Appl. Polym. Sci.* 26 3295 1981
- G. Martinez, C. Mijangos, P. Terroba, J. Millán, Stereoselective substitution on PVC using phase transfer catalysts, *J. Polym. Sci. A Polym. Chem.* 26 1629 1988
- M. Takeishi, Y. Naito, M. Okawara, Surfactant effects on heterogeneous polymer reaction: Nucleophilic substitution of PVC in water, *Angew. Makromol. Chem.* 28 111 1973