

Kemijska modifikacija PVC

Chemical Modification of PVC

M. Huskić¹, Kemijski inštitut Ljubljana

A. Šebenik, Fakulteta za kemijo in kem. tehnologijo, Ljubljana

Prejem rokopisa - received: 1995-10-04; sprejem za objavo - accepted for publication: 1995-12-22

Nukleofilna substitucija klora v PVC s ksantatnimi skupinami poteka po stereospecifičnem S_N2 mehanizmu, predvsem na mezomernih delih verige. Poleg substitucije potekata še zamreževanje in razpad ksantata. Substitucija poteka hitreje s kalijevim n-propil kot kalijevim etil ksantatom. Dobljenim produktom se spremenijo polarnost, topnost in temperatura steklastega prehoda, kar omogoča uporabo produktov za cepljenje ali mešanje z drugimi polimeri.

Ključne besede: PVC, nukleofilna substitucija, ksantati, temperatura steklastega prehoda, NMR

Nucleophilic substitution of chlorine in PVC with potassium xanthate proceeds by stereospecific S_N2 mechanism mostly on the m-position of PVC chain. Beside the substitution, also the crosslinking and decomposition of xanthate groups are going on. The reaction proceeds faster with potassium n-propyl than with potassium ethylxanthate. The formed products have different solubility, polarity and glass transition temperature. The products are suitable for grafting and compounding with other polymers.

Key words: PVC, nucleophilic substitution, xanthates, glass transition, NMR

1 Uvod

PVC ima relativno slabe uporabne lastnosti. Je krhek, zmehča se pri 70-80°C, razgrajuje ga svetloba, termični razpad pa se začne že pri 100°C. Med njegove dobre lastnosti pa štejemo kemijsko odpornost in zmanjšano gorljivost. Razlog za zelo veliko in predvsem široko uporabo PVC je njegova sposobnost mešanja z različnimi mehčali, polnili, stabilizatorji itd. Izdelki iz PVC imajo zato lahko zelo različne fizikalne lastnosti. Lahko so trdi in krhki, žilavi ali celo elastični^{1,2}.

S kemijsko modifikacijo lahko spremenimo fizikalne in kemijske lastnosti PVC, lahko pa vnesemo tudi nove funkcionalne skupine in s tem nove možnosti uporabe. Kemijsko lahko modificiramo PVC z nukleofilno substitucijo, pri čemer mora biti reaktant bolj nukleofilan kot bazičen, sicer poteče eliminacija. Temu pogoju zadostijo v glavnem le žveplove spojine, kot so ditiokarbamati, tiolati, merkaptani itd. Nukleofilne substitucije s temi spojinami potekajo že pri sobni temperaturi po S_N2 mehanizmu v dveh stopnjah. V prvi stopnji poteka hitra substitucija na centralnem C atomu mm triade, v drugi, počasnejši stopnji, pa poteka substitucija na rm triadi.

2 Eksperimentalni del

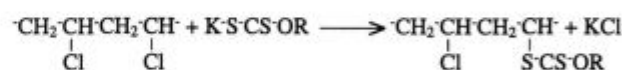
2.1 Materiali:

PVC, Wacker C 65 V; tetrahidrofuran (THF), aceton, Carlo Erba.

¹ Dr. Miroslav HUSKIĆ
Kemijski inštitut
1115 Ljubljana, Hajdrihova 19

2.2 Nukleofilna substitucija Cl atomov s ksantatno skupino:

Nukleofilno substitucijo s kalijevim ksantatom smo izvedli po že objavljeni metodi³.



2.3 Določevanje vezanega ksantata z UV spektroskopijo

PVC-EtX in PVC-nPX smo raztopili v predestiliranim THF (0,5 mg/g) in posneli UV spektre v območju 200-400 nm. Signal ksantatne skupine se nahaja pri 280 nm. Za kvantitativno določitev smo uporabili umeritveno krivuljo s-metil o-etil ksantata, $\epsilon=11300 \text{ L mol}^{-1}\text{cm}^{-1}$, $\lambda=278 \text{ nm}$.

2.4 Določevanje temperature steklastega prehoda

Temperaturo steklastega prehoda smo merili z diferenčnim dinamičnim kalorimetrom DSC-7, Perkin-Elmer. Zatehtali smo 15 mg vzorca in ga dvakrat segrevali s hitrostjo 20°C/min od 28°C do 100°C. Podani so rezultati drugega segrevanja.

2.5 ¹H in ¹³C NMR spektroskopija

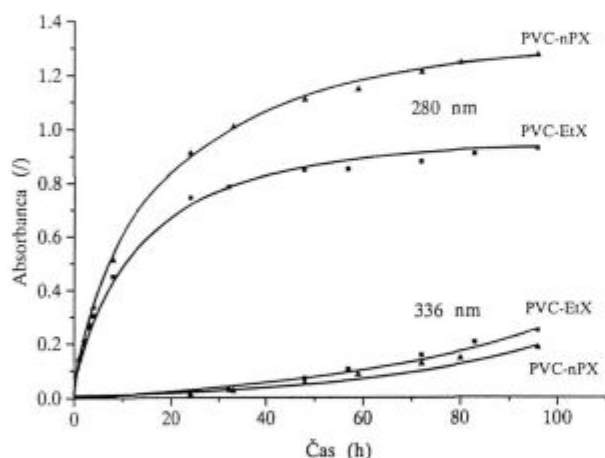
NMR spektre smo posneli z Varianovim spektrometrom VXR-300 pri frekvenci 300 MHz za ¹H in 75 MHz za ¹³C NMR spektre. Za točno asignacijo smo uporabili APT, COSY in HETCOR tehnike. Vzorce smo raztopili v deuteriranem THF v koncentraciji 10 mas.%. Kemijske premike navajamo glede na standard TMS.

3 Rezultati in diskusija

Pri nukleofilni substituciji Cl atomov s ksantatno skupino potekajo istočasno tri reakcije in sicer substitucija, zamreževanje in razpad ksantata, zato je kinetična analiza praktično nemogoča. Reakcija poteka hitreje pri višjih temperaturah in pri uporabi nPX, kar je presenetljivo, ker je nPX nukleofil večji kot EtX in s tem bolj sterično oviran. To si lahko razložimo s hitrejšim zamreževanjem vezane etilksantatne skupine ali s hitrejšim razpadom EtX. Obe reakciji pa sta počasni, saj nam je po 4 dneh pri 45°C uspelo zamenjati le 1,7% (nPX) oziroma 1,2% (EtX) klorovih atomov.

Ker je ksantatna skupina močan kromofor, ki absorbira UV svetlobo, lahko delež ksantatnih skupin, vezanih na verigi PVC, zasledujemo bodisi z merjenjem UV absorpcije PVC-X v raztopini THF ali pa z ^1H in ^{13}C NMR spektroskopijo.

V UV spektru se pri reakciji najprej pojavi signal ksantatne skupine pri 280 nm, kasneje pa še manjši signal pri 336 nm, ki je posledica zamreževanja³. Odvisnost obeh absorbcij od časa reakcije prikazuje **slika 1**. Ugotavljamo, da absorbanca pri 280 nm raste hitreje pri substituciji z nPX, medtem ko je pri valovni dolžini 336 nm absorbanca višja pri substituciji z EtX. Višja absorbanca PVC-EtX pri 336 nm pomeni, da je več vezanih ksantatnih skupin zamrežilo.



Slika 1: Primerjava absorbcij PVC-nPX in PVC-EtX pri 280 nm in 336 nm v odvisnosti od časa reakcije pri temperaturi 45°C

Figure 1: The comparison of absorbances of PVC-nPX and PVC-EtX at 280 nm and 336 nm in dependence of time at the temperature 45°C

Točnost UV analize smo preverili z ^1H NMR spektroskopijo. V ^1H NMR spektru poleg signalov PVC opazimo še kvartet pri 1,05 ppm (PVC-nPX) oziroma 1,40 ppm (PVC-EtX). Signal je sestavljen iz dveh tripletov, ločenih zaradi mezomerne in racemne konfiguracije PVC verige na mestu vezave. S primerjavo intenzitete tega signala s signalom metinske skupine PVC smo določili delež vezanih ksantatnih skupin. Rezultati so primerljivi z izjemo vzorcev z zelo majhnim (0,3%) ali velikim (1,36%) deležem vezanih ksantatnih skupin. Rezultati so podani v **tabeli 1**.

Dosedanje raziskave nukleofilne substitucije klora v PVC nam kažejo, da reakcija poteka po stereospecifičnem $\text{S}_{\text{N}}2$ mehanizmu, pri čemer so najbolj reaktivne mm triade, manj rr triade, medtem ko rr triade ne sodelujejo v reakciji⁴⁻⁶. Iz rezultatov meritev, ki smo jih dobili z ^{13}C NMR spektroskopijo,

ugotavljamo, da je delež mm triad pri vzorcu z 0,47 mol% ksantatnih skupin večji kot pri čistem PVC, medtem ko je delež rr triad manjši. To je naključna sprememba, ki je posledica razlik pri merjenju (koncentracija vzorca, viskoznost...) ali integriranju. Z nadaljnjim večanjem deleža ksantatnih skupin se kaže predvideni stereospecifični potek reakcije. Rezultati so podani v **tabeli 2**.

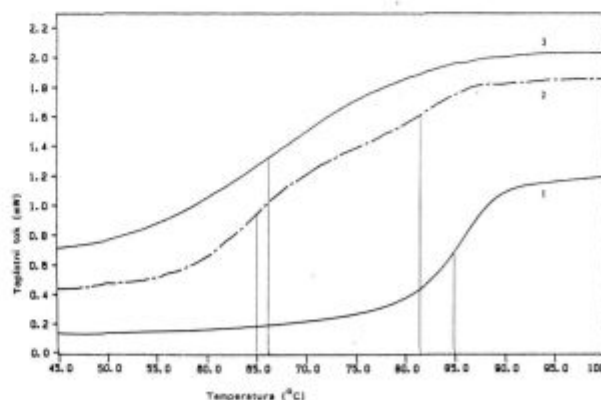
Tabela 1: Primerjava količine vezanega ksantata iz ^1H NMR in UV spektra

| Čas reakcije (h) | Temperatura (°C) | Mol.% PVC-X ^1H NMR | Mol.% PVC-X UV |
|------------------|------------------|------------------------------|----------------|
| 11 | 30 | 0,23 | 0,32 |
| 81 | 30 | 1,25 | 1,06 |
| 96 | 30 | 1,21 | 1,24 |
| 12 | 35 | 0,50 | 0,47 |
| 36 | 35 | 0,90 | 0,90 |
| 72 | 35 | 1,02 | 0,98 |
| 96 | 35 | 1,66 | 1,36 |

Tabela 2: Odvisnost deleža mm, mr in rr triad od količine vezanega ksantata

| PVC-X (mol %) | mm (%) | mr (%) | rr (%) |
|---------------|--------|--------|--------|
| 0 (PVC) | 18,65 | 48,82 | 32,53 |
| 0,47 | 20,85 | 48,78 | 30,37 |
| 0,88 | 19,51 | 48,65 | 31,84 |
| 1,14 | 17,10 | 46,63 | 36,28 |
| >1,7 | 15,04 | 45,99 | 38,97 |
| >2,3 | 13,82 | 44,64 | 41,54 |

Slika 2 prikazuje spremembe temperature steklastega prehoda (T_g) v odvisnosti od deleža vezanih ksantatnih skupin. T_g PVC-a (krivulja 1) je pri 85°C v relativno ozkem območju 75-95°C. Z vezavo ksantatne skupine uvedemo sicer večjo, vendar gibljivo stransko verigo. T_g se zato zniža, območje prehoda pa ni več tako ozko, kar otežuje določitev. Število vezanih ksantatnih skupin je majhno, njihova porazdelitev pa naključna. Ksantatne skupine vplivajo na T_g le na krajšem segmentu



Slika 2: DSC krivulje PVC in PVC-nPX

- 1) PVC
- 2) PVC z 0,146 mol% ksantatnih skupin
- 3) PVC z 1,039 mol% ksantatnih skupin

Figure 2: DSC curves of PVC and PVC-nPX

- 1) PVC
- 2) PVC with 0.146 mol% of xanthate groups
- 3) PVC with 1.039 mol% of xanthate groups

verige PVC, v bližini mesta substitucije, medtem ko na daljši, nemodificirani del verige, skorajda ne vplivajo. Pri nizki stopnji substitucije (krivulja 2), kjer imamo le eno do dve ksantatni skupini, vezani na verigo PVC, zato opazimo dva steklasta prehoda. Z večanjem števila ksantatnih skupin na verigi se krajšajo nemodificirani segmenti med dvema ksantatnima skupinama. Ker pa so še vedno različno dolgi, je steklasti prehod v širokem temperaturnem območju, vendar pa opazimo le en T_g (krivulja 3).

Sklepamo lahko, da vgradnja ksantatne skupine v PVC deluje kot notranje mehčalo. Že majhna količina vezanega ksantata zniža T_g za 10-15°C, znižanje pa je večje pri PVC-EtX kot pri PVC-nPX. Rezultati so podani v tabeli 3.

Tabela 3: Odvisnost temperature steklastega prehoda PVC-X od deleža ksantatnih skupin

| mol.% EtX | T_g (°C) | mol.% nPX | T_g (°C) |
|-----------|------------|-----------|------------|
| 0,112 | 74,6 | 0,146 | 65,0; 82,0 |
| 0,205 | 69,7 | 0,196 | 65,0; 80,0 |
| 0,289 | 65,2 | 0,316 | 71,7 |
| 0,659 | 58,7 | 0,523 | 64,0 |
| 0,869 | 57,1 | 0,978 | 67,1 |
| 0,929 | 59,8 | 1,039 | 66,3 |

4 Sklepi

Poleg nukleofilne substitucije klorovih atomov v PVC s ksantati potekata še zamreževanje in razpad kalijevih ksanta-

tov. Substitucija poteka po stereospecifičnem S_N2 mehanizmu, hitreje z nPX kot z EtX. Vezava ksantatne skupine na verigo zniža temperaturo in razširi območje steklastega prehoda.

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.

5 Literatura

- ¹ P. V. Smallwood, M. J. Bunten, *Encyc. Polym. Sci. and Eng.*, vol. 17, Editor J. I. Kroschwitz, J. Wiley and Sons, New York, 1989, 295-376
- ² J. A. Byrdsen, *Plastics Materials*, Fifth Ed. Butterworths, London, 1989, 291-341
- ³ M. Huskić, A. Šebenik, Sinteza PVC-ksantatnih makroinicijatorov, *Polimeri*, 15, 1994, 78
- ⁴ J. Millan, G. Martínez, C. Mijangos, Nucleophilic Substitution on PVC Effect of the Tacticity, *Polym. Bull.*, 5, 1981, 407
- ⁵ G. Martínez, C. Mijangos, P. Terrobe, J. Millan, Stereoselective Substitution on PVC Using Phase Transfer Catalysts, *J. Polym. Sci., Polym. Chem.*, 26, 1988, 1629
- ⁶ R. Spitz, M. F. Llauro-Darricades, A. Michel, A. Guyot, C. Mijangos, G. Martínez, J. Millan, Configurational Stereoselectivity in the nucleophilic substitution of PVC with Sodium Thiophenolate: NMR Study and Monte-Carlo Simulation of the reaction, *J. Polym. Sci., Polym. Chem.*, 24, 1986, 1753