

Psevdoživa polimerizacija akrilnih monomerov s PVC-ksantatnim makroinicijatorjem

Pseudoliving Polymerization of Acrylic Monomers with PVC-Xanthate Macroinitiator

Huškić M.¹, Kemijski inštitut, Ljubljana
A. Šebenik², Univerza v Ljubljani, Fakulteta za kemijo in kemijsko tehnologijo

Iz PVC in kalijevega n-propil ksantata smo sintetizirali makroinicijatorje z različnim deležem vezanega ksantata. Z UV svetlobo smo pri različnih temperaturah in razmerjih reaktantov cepili na makroinicijator metil akrilat (MA), metil metakrilat (MMA) in etil akrilat (EA). Reakcija poteka hitreje z MA in EA, predvsem kot kopolimerizacija in homopolimerizacija. Dobljene produkte smo ekstrahirali z etanolom ter določili delež homopolimera, ki je najmanjši pri cepljenju z MMA. Makroinicijator, kopolimere in homopolimer smo opredelili z UV in NMR spektroskopijo.

Ključne besede: kopolimerizacija, metil metakrilat, metil akrilat, etil akrilat, ksantat, PVC, UV

The PVC-n-propyl xanthate macroinitiators with various amount of xanthate groups were synthesised. The grafting of the initiators with methylacrylate (MA), methyl methacrylate (MMA) and ethylacrylate (EA) was carried out at different temperatures and weight ratios between monomers and initiators. Reaction with EA and MA is faster than with MMA and involves copolymerization and homopolymerization. The products were extracted with ethanol to determine the part of homopolymer which is the lowest in PMMA grafting. Macroinitiators, copolymers and homopolymers were analysed by UV, ¹H and ¹³C NMR spectroscopy.

Key words: graft copolymerization, methyl methacrylate, methylacrylate, ethylacrylate, xanthate, PVC, UV

1. Uvod

Z razvojem tehnologij in novih izdelkov se pojavljajo vedno nove zahteve po materialih s specifičnimi kombinacijami fizikalnih in kemijskih lastnosti. Ker polimerov, ki bi ustrezali vsem zahtevam, vedno ni možno dobiti, željene lastnosti dosežemo z njihovo kombinacijo ali modifikacijo. To lahko naredimo fizikalno z mešanjem raznih polimerov, ali kemijsko s sintezo cepljenih ali blok kopolimerov. Kopolimerizacije lahko potekajo po radikalskem ali ionskem mehanizmu. Z ionsko kopolimerizacijo lahko pripravimo zelo čiste kopolimere z definirano strukturo, vendar je delo izredno zahtevno. Radikalne kopolimerizacije so enostavnejše, vendar poteka tudi nezaželjena homopolimerizacija. Najnovejše raziskave potekajo na področju živih ali psevdoživih radikalskih kopolimerizacij. Pri tem na polimer vežemo aktivno skupino, ki se pod vplivom UV svetlobe odcepi; na polimerni verigi nastane radikal, ki začne polimerizacijo, medtem ko radikal na aktivni skupini ne reagira z monomerom, pač pa le z radikalom na rastoči verigi. S tem zaključí rast verige, istočasno pa omogoča ponovno iniciacijo z istim ali drugim monomerom. Kot inicijatorji se pogosto uporabljajo žveplove spojine kot so: dialkil ditiokarbamati, alifatski in aromatski disulfidi itd¹⁻⁵. Te skupine se lahko nahajajo na kon-

ceh polimerne verige kot ostanek inicijatorja pri sintezi homopolimera ali pa jih vežemo na že obstoječi polimer^{6*}.

Dosedanje raziskave kažejo, da je tudi radikal na aktivni skupini sposoben sprožiti polimerizacijo, kar povzroči nastanek neželenega homopolimera.

2. Eksperimentalni del

2.1. Materiali:

PVC, Wacker C 65 V, tetrahidrofuran (THF), Carlo Erba, metil metakrilat (MMA), Merck, etilakrilat (EA), Merck, metilakrilat (MA), Fluka.

2.2. Sinteza PVC-nPX makroinicijatorja:

20% raztopino PVC v tetrahidrofuranu (THF) smo zmešali z raztopino kalijevega n-propil ksantata v zmesi THF/acetona (razmerje 1:1). Reakcija je potekala pri 40°C. S spreminjanjem količine ksantata in časa reakcije smo dobili makroinicijatorje z različnim številom aktivnih mest. Dobljene makroinicijatorje smo izoborili z destilirano vodo ter jih trikrat čistili s ponovnim raztapljanjem v THF in izobaranjem z vodo.

2.3. Kopolimerizacija PVC-nPX z akrilati:

V kvarčno bučko smo zatehtali 1g makroinicijatorja in ga raztopili v 10 g THF. Dodali smo monomer, da smo dobili razmer-

¹ mag. kem. tehn. Miroslav HUŠKIĆ
Kemijski inštitut
Hajdrihova 19, 61115 Ljubljana

je makroiniciator: monomer 1:1, 1:3 ali 1:5. Raztopino smo ohladili na -15°C, prepihali z dušikom in obsevali z UV svetlobo valovnih dolžin 254 in 366 nm, pri temperaturi 20°C in 40°C. Reakcijo smo prekinili s prekinitvijo obsevanja ter nato z izobarjanjem v metanolu. Po sušenju smo z tehtanjem določili količino vezanega monomera.

2.4. Analize:

Določevanje vezanega ksantata na PVC z UV spektroskopijo:

Makroiniciatorje smo raztopili v čistem THF (0,5 mg/g) in jim merili UV spektre. Signal vezane ksantatne skupine je pri 280 nm. Za kvantitativno določitev smo uporabili umeritveno krivuljo s-metil-o-etil ksantata, $\epsilon=11300 \text{ Lmol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$, $\lambda=278 \text{ nm}$.

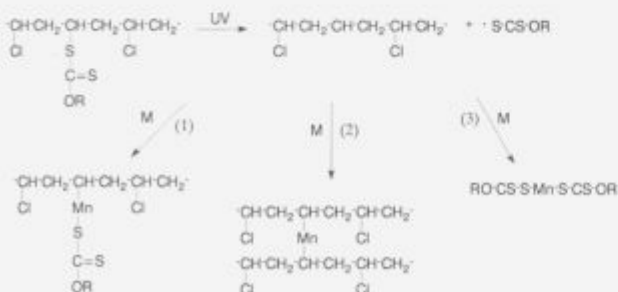
Določevanje deleža homopolimera:

Po končanem cepljenju MMA na makroiniciator smo dobili produkt, ki je bil zmes homopolimera PMMA in kopolimera PVC-MMA. Običajno je v produktu več kopolimera tako, da je v alkoholu topen homopolimer porazdeljen v matrici netopnega kopolimera. Ker je zato del homopolimera za ekstrakcijo nedostopen, smo uporabili metodo selektivnega izobarjanja. 0,8 g produkta smo raztopili v 13 g THF, segreti do vrelišča in po kapljicah dodali 40 g vročega destiliranega 96% etanola. Pri tem se izobori PVC, medtem ko PMMA ostane v raztopini in se izobori šele med ohlajanjem. Z rofaparjem smo odstranili topila in posušen produkt 48 ur ekstrahirali v Soksletovem aparatu z etanolom da odstranimo ves homopolimer.

Kopolimeri metil akrilata (MA) in etil akrilata (EA) niso primerni za selektivno izobarjanje, zato smo jih le ekstrahirali.

3. Rezultati in diskusija

Pri obsevanju raztopine makroiniciatorja in monomera z UV svetlobo poteka več reakcij. V prvi stopnji poteka cepitev C-S vezi med verigo PVC in ksantatno skupino, pri čemer nastaneta dva radikala. Radikala lahko reagirata z monomerom po psevdoživem mehanizmu z vrivanjem monomera med PVC in ksantatno skupino ali pa povzročita običajno radikalno polimerizacijo, pri čemer nastaneta makroradikala PVC-M• in •M-nPX. Z različnimi sklopitvami teh makroradikalov nastanejo tri vrste makromolekul. (Slika 1) Pri sklopitvi obeh makroradikalov nastane cepljeni kopolimer, ki ima na koncu še vedno aktivno ksantatno skupino. S sklopitvijo dveh PVC-M• radikalov se povežeta dve PVC verigi v zamrežen produkt. Nastali kopolimer ni sposoben nadaljnje polimerizacije. S sklopitvijo dveh •M-nPX makroradikalov nastane homopolimer, ki ima na obeh koncih verige aktivno ksantatno skupino in je zato sposoben nadaljnje rasti.



Slika 1: Mehanizem cepljenja akrilatnih monomerov na PVC-nPX makroiniciator.
Figure 1: Mechanism of the grafting of acrylic monomers on PVC-nPX macroinitiator

Poleg teh reakcij pa poteka tudi homopolimerizacija kot posledica vzbujanja monomernih molekul z UV svetlobo. Ta reakcija je izrazita pri MA in EA, manj pa pri MMA.

Z variranjem količine ksantata in časa reakcije smo pripravili tri makroiniciatorje z različno količino vezanega ksantata. Tabela 1 prikazuje rezultate kopolimerizacije makroiniciatorjev z MMA pri temperaturi 20°C in 40°C ter času reakcije 5 ur. Reakcija poteka hitreje pri 366 nm in pri višji temperaturi, v nasprotju s pričakovanji pa ni bistveno odvisna od količine vezanega ksantata. Z zvišanjem deleža ksantatnih skupin od 0,54% na 0,86% se prirastki povečajo nato pa ostanejo približno enaki.

Tabela 1: Odvisnost prirastka reakcije PVC-nPX in MMA v odvisnosti od valovne dolžine, temperature in razmerja makroiniciator/monomer.

Table 1: Dependence of the yield of reaction between PVC-nPX and MMA on a wavelength, temperature and macroinitiator/monomer ratio.

čas=5 ur	razmerje PVC/mon	prirastek (%)		prirastek (%)	
		$\lambda=254 \text{ nm}$	$\lambda=366 \text{ nm}$	$\lambda=254 \text{ nm}$	$\lambda=366 \text{ nm}$
		T=20°C	T=40°C	T=20°C	T=40°C
PVC-0,54X	1:1	2,5	12,3	4,1	17,3
	1:3	20,3	40,5	24,7	60,9
	1:5	28,4	65,5	48,4	96,5
PVC-0,86X	1:1	7,5	12,5	10,3	20,4
	1:3	22,1	51,3	34,3	62,7
	1:5	37,1	65,9	55,7	101,5
PVC-1,30X	1:1	8,1	15,4	8,5	19,6
	1:3	19,4	53,6	36,9	66,7
	1:5	34,4	83,0	57,0	107,3

Reakcije z MA in EA so veliko hitrejše, zato smo jih izvajali le pri 20°C. Rezultati so prikazani v tabeli 2. Hitrost reakcije pri cepljenju EA in MA se z večanjem deleža ksantatnih skupin le malo poveča.

Tabela 2: Odvisnost prirastka reakcije med PVC-nPX makroiniciatorjem in EA oziroma MA od razmerja makroiniciator/monomer, pri temperaturi 20°C in času reakcije 5 ur.

Table 2: Dependence of the yield of reaction between PVC-nPX and EA and MA on a wavelength and macroinitiator/monomer ratio. Temperature is 20°C, time of reaction is 5 hours.

čas=5 ur	razmerje PVC/mon	Prirastek (EA) (%)	Prirastek (EA) (%)	Prirastek (MA) (%)	Prirastek (MA) (%)
		$\lambda=254 \text{ nm}$	$\lambda=366 \text{ nm}$	$\lambda=254 \text{ nm}$	$\lambda=366 \text{ nm}$
PVC-0,54X	1:1	28,7	38,3	26,8	36,8
	1:3	120,4	187,3	124,8	178,8
	1:5	214,5	343,1	232,0	361,1
PVC-1,3X	1:1	32,6	41,0	36,1	59,0
	1:3	131,2	193,5	159,1	188,4
	1:5	230,7	366,1	278,8	377,8

Ker je namen dela pridobiti kopolimer PVC-akrilat, je potrebno določiti v kolikšni meri poteka homopolimerizacija kot stranska reakcija. To smo določili z ekstrakcijo v Soxhlet aparatu z 96% etanolom. Rezultati kažejo, da pri reakciji z EA in MA v glavnem poteka le homopolimerizacija. Razmerje kopolimer/homopolimer je približno 0,1. Višje vrednosti so običajno pri produktih z manjšim deležem akrilata. Razlog je v tem, da se pri takih produktih večji del akrilata nahaja v matrici PVC, ki je zato nedostopen za ekstrakcijo. Pri produktih z visokim deležem akrilata je PVC porazdeljen v matrici akrilata

in je zato ekstrakcija bolj popolna. Vpliv valovne dolžine na delež kopolimera ni opazen.

Produkti PVC-MMA vsebujejo bistveno večji delež kopolimera. Razmerje kopolimer/homopolimer pa je odvisno od valovne dolžine. Pri valovni dolžini 254 nm je razmerje približno 0,2-0,4, pri 366 nm pa 0,7-1,0.

Rezultati ekstrakcij za makroinicijator z 0,54 mol.% so prikazani v tabeli 3.

Tabela 3: Razmerje med kopolimerom in homopolimerom v odvisnosti od valovne dolžine in razmerja makroinicijator : monomer za PVC-0,54nPX, pri temperaturi 20°C.

Table 3: Copolymer/homopolymer ratio in dependence on a wavelength and macroinitiator/monomer ratio for PVC-0,54X at 20°C

PVC-0,54X	Razmerje kopolimer : homopolimer		
	MMA	MA	EA
366 nm 1:1	/	0,25	0,24
366 nm 1:3	0,88	0,10	0,15
366 nm 1:5	0,77	0,11	0,10
254 nm 1:1	/	0,29	0,30
254 nm 1:3	0,25	0,08	0,09
254 nm 1:5	0,35	0,08	0,08

4. Zaključek

Potek cepljenja akrilatov na ksantirani PVC z UV svetlobo je odvisen od valovne dolžine UV svetlobe, temperature in uporabljenega monomera. Z večanjem deleža ksantatnih skupin,

vezanih na PVC, se hitrost reakcije najprej povečuje. Nadaljnje povečanje ksantatnih skupin pa nima večjega vpliva na hitrost kopolimerizacije. Poleg kopolimerizacije poteka tudi homopolimerizacija, katere delež je pri polimerizaciji MMA odvisen od valovne dolžine svetlobe. Delež homopolimera je večji pri krajši valovni dolžini. Pri kopolimerizaciji z MA in EA je homopolimerizacija prevladujoča reakcija ne glede na valovno dolžino.

5. Literatura

- Y. Yagci, W. Schnabel: Light induced synthesis of block and graft copolymers, *Prog. Polym. Sci.*, 15, 1990, 551.
- A. Ajayaghosh, S. Das: Photografting of acrylic monomers on polystyrene support, *J. Appl. Polym. Sci.*, 45, 1992, 1617.
- T. Otsu, T. Ogawa, T. Yamamoto, Solid-phase block copolymer synthesis by the iniferter technique, *Macromolecules*, 19, 1986, 2087.
- M. Niwa, N. Higashi, M. Shimizu, T. Matsumoto, Molecular design of block and graft copolymers by vinyl-substituted xanthates, *Makromol.Chem.*, 189, 1988, 187.
- C. Van Kerckhoven, H. Van den Broeck, G. Smets, J. Huybrechts Dithiocarbamate telechelic polymers: Synthesis and block copolymerization, *Makromol.Chem.* 192, 1991, 101.
- S. Marian, G. Levin, Modification of PVC in solution or suspension by nucleophilic substitution, *J. Appl. Polym. Sci.* 26, 1981, 3295.
- G. Martinez, C. Mijangos, P. Terroba, J. Millan, Stereoselective substitution on PVC using phase transfer catalysts, 26, 1988, 1629.
- M. Takeishi, Y. Naito, M. Okawara, Surfactant effects on heterogeneous polymer reaction: Nucleophilic substitution of PVC in water, *Angew. Makromol.Chem.* 28, 1973, 111.
- A. Ajayaghosh, S. Das, Photografting of Acrylic monomers on polystyrene support, *J. Appl. Polym. Sci.* 45, 1992, 1617.