

การสังเคราะห์พอลิ (เมทิลเมทาคริเลต) ที่ประกอบด้วยส่วนหัวเชื่อมรา



นางสาวนันทพร เดชพรหม

วิทยานิพนธ์นี้เป็นส่วนหนึ่งของการศึกษาตามหลักสูตรปริญญาวิทยาศาสตรมหาบัณฑิต
ภาควิชาเคมี

บัณฑิตวิทยาลัย จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย
พ.ศ. 2532
ISBN 974-569-256-5

ลิขสิทธิ์ของบัณฑิตวิทยาลัย จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

015950

T 1 9 1 5 1 1 9 1 1 6

SYNTHESIS OF POLY (METHYL METHACRYLATE) CONTAINING
FUNGICIDAL PENDANT



Miss Nuchaporn Dechprom

A Thesis Submitted in Partial Fulfillment of the Requirements

for the Degree of Master of Science

Department of Chemistry

Graduate School

Chulalongkorn University

1989

ISBN 974-569-256-5



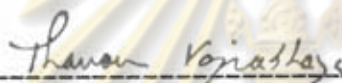
Thesis Title SYNTHESIS OF POLY (METHYL METHACRYLATE) CONTAINING
FUNGICIDAL PENDANT

By Miss Nuchaporn Dechprom


Department Chemistry

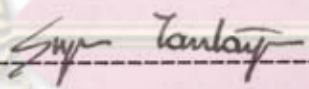
Thesis Advisor Assistant Professor Supawan Tantayanon, Ph.D.
Supon Chotiwana, Ph.D.


Accepted by the Graduate School, Chulalongkorn University in
Partial Fulfillment of the Requirements for the Master's Degree


----- Dean of Graduate School
(Professor Thavorn Vajrabhaya, Ph.D.)

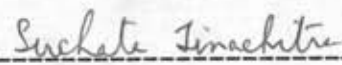
Thesis Committee


----- Chairman
(Professor Phadet Sidisunthorn, Ph.D.)


----- Thesis Advisor
(Assistant Professor Supawan Tantayanon, Ph.D.)


----- Thesis co-Advisor
(Supon Chotiwana, Ph.D.)


----- Member
(Associate Professor Pipat Karntiang, Ph.D.)


----- Member
(Associate Professor Suchata Jinachitra)



นุชพร เคชพรหม : การสังเคราะห์พอลิ(เมทิลเมทาคริเลต) ที่ประกอบด้วยส่วนฆ่าเชื้อรา (SYNTHESIS OF POLY(METHYL METHACRYLATE) CONTAINING FUNGICIDAL PENDANT) อ.ที่ปรึกษา : ผศ.ดร.ศุภวรรณ ตันตยานนท์, อ.ดร.สุพล โชติวารณ, 105 หน้า.

พอลิ(เมทิลเมทาคริเลต) ที่มีสารฆ่าเชื้อรารวมอยู่ด้วยได้แก่ เพนตะคลอโรฟีนอล 2,4,5-ไตรคลอโรฟีนอล 2,4,6-ไตรคลอโรฟีนอล และ 4-คลอโร-3-เมทิลฟีนอล สามารถสังเคราะห์ได้ 2 วิธี คือ วิธีแรกเป็นการปรับปรุงโครงสร้างทางเคมีของพอลิ(เมทิลเมทาคริเลต) โดยการหาทรานส์เอสเทอร์ฟิเคชันเพียงบางส่วนใช้เฟสทรานส์เฟอร์คิเคตไลต์ พบว่าสารฆ่าเชื้อราเข้าไปร่วมกับพอลิเมอร์ได้ วิธีที่สองเกี่ยวกับพอลิเมอร์เบลนด์ โดยการเปลี่ยนสารฆ่าเชื้อราเป็นไมลไมโนเมอร์ จากนั้นนำมาทำพอลิเมอร์เซชันจะได้ไฮโมโพลิเมอร์ของสารฆ่าเชื้อราที่มีน้ำหนักโมเลกุลต่ำ และนำมาเบลนด์กับพอลิ(เมทิลเมทาคริเลต) ได้ 2 วิธี คือ การตกตะกอนจากสารละลายของพอลิเมอร์ทั้งสองชนิดและการพอลิเมอร์เซชันเมทิลเมทาคริเลตในสารละลายพอลิเมอร์ของสารฆ่าเชื้อรา ในการศึกษาจากเอกซเรย์คอนทราสต์แมปปิงจะเห็นการกระจายตัวของสารฆ่าเชื้อราในพอลิเมอร์เบลนด์ และพบว่าสารฆ่าเชื้อราในพอลิเมอร์เบลนด์ที่ได้จากการตกตะกอนจะมีปริมาณมากกว่าอีกวิธีหนึ่ง การวิเคราะห์หาปริมาณของสารฆ่าเชื้อราในพอลิเมอร์ใช้ยูวี-วิสิเบิลสเปกโตรสโคปีและการวิเคราะห์จุลภาคอิเล็กตรอนโพรบเอกซเรย์ เปรียบเทียบกับไฮโมโพลิเมอร์ของสารฆ่าเชื้อราอะคริเลตแต่ละชนิดเป็นมาตรฐาน



ศูนย์วิทยทรัพยากร จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

ภาควิชาเคมี.....
สาขาวิชาเคมีอินทรีย์.....
ปีการศึกษา 2531.....

ลายมือชื่อนิสิต นุชพร เคชพรหม
ลายมือชื่ออาจารย์ที่ปรึกษา ศุภวรรณ ตันตยานนท์



NUCHAPORN DECHPROM : SYNTHESIS OF POLY(METHYL METHACRYLATE) CONTAINING FUNGICIDAL PENDANT. THESIS ADVISOR : ASSIS. PROF. SUPAWAN TANTAYANON, Ph.D. ,SUPON CHOTIWANA, Ph.D. 105 PP.

Four organic fungicides, i.e: pentachlorophenol, 2,4,5-trichlorophenol, 2,4,6-trichlorophenol and 4-chloro-3-methylphenol were incorporated into poly(methyl methacrylate) by two technics, the chemical modification of poly(methyl methacrylate) and polymer blends. The first technic involved partial transesterification of poly(methyl methacrylate) via phase transfer catalysis. Preliminary study showed that the fungicide could be satisfactorily introduced as a part of a polymer by such technic. For the polymer blends technic, the fungicide was firstly converted to the vinyl monomer which was subsequently homopolymerized to yield the corresponding low molecular weight homopolymer. It was then blended with poly(methyl methacrylate) by two methods; coprecipitation from the solution of two polymers and other method is to polymerize methyl methacrylate in the presence of the low molecular weight polymer of the fungicidal acrylate. It was clearly show by X-ray contour mapping that the fungicidal moieties were distributed evenly in the poly(methyl methacrylate) film obtained from both methods. However, the percentage of the fungicidal moieties in the principal polymer film is more precisely regulated when the coprecipitation method is applied. In addition, determination of the fungicidal moiety in polymer by UV-Visible spectroscopy and electron probe X-ray microanalysis using the corresponding fungicidal acrylate homopolymer as a standard.

ศูนย์วิทยทรัพยากร
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

ภาควิชาเคมี.....
สาขาวิชาเคมีอินทรีย์.....
ปีการศึกษา 2531.....

ลายมือชื่อนิสิต นุชพร เดชพรหม
ลายมือชื่ออาจารย์ที่ปรึกษา สุปาน ตันตยานนท์

ACKNOWLEDGEMENT

I would like to express my gratitude to my advisor, Assistant Professor Dr. Supawan Tantayanon, for her helpful suggestions and valuable assistance throughout the entire period of this research project. I would like also like to express my sincere thanks to my co-advisor, Dr. Supon Chotiwana, for his help in giving valuable advice and ideas for synthesis of polymers. I owe both of them a debt of gratitude for their guidance and discussion throughout the course of this study.

It is a pleasure to acknowledge my gratitude to Professor Dr. Phadet Sidisunthorn, Associate Professor Dr. Pipat Karntiang and Associate Professor Suchata Jinachitra for all their kind assistance and comments on this thesis.

I am particularly grateful to The Chemistry Department, The Organic Synthesis Unit Cell, the officer from Center of Scientific Research the use of those instruments such as UV, NMR, SEM, EA, and MS. Thanks are expressed to the members of Chemistry who have kindly helped in this project.

I am also grateful to Mrs. Woranat Satakarn, Head of Textile Chemistry Division, Bangkok Technical Campus, for her helpful during suggestions this course of study.

Finally, I would like to express my greatest appreciation

of my parent, for their encouragement throughout the entire study. And especial thanks is due to Mr. Wirot Prayoonwiwat, for his assistance in preparation of the manuscript and print of this thesis.



ศูนย์วิทยทรัพยากร
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย



CONTENTS

	PAGE
ABSTRACT (IN THAI).....	iv
ABSTRACT (IN ENGLISH).....	v
ACKNOWLEDGEMENT.....	vi
LIST OF TABLES.....	xii
LIST OF FIGURES.....	xiv
LIST OF SCHEME.....	xix
CHAPTER I. INTRODUCTION.....	1
1.1 A fungicide in paint.....	1
1.2 Phase transfer catalysis in the chemical modification of polymer.....	6
1.3 Polymer blends.....	9
1.4 Objective.....	10
II EXPERIMENTAL.....	12
2.1 Materials.....	12
2.2 Instrumentation.....	13
2.3 Chemical modification of polymeric matrix.....	14
2.3.1 Suspension polymerization of methyl methacrylate.....	14
2.3.2 Saponification of poly (methyl methacrylate) by using phase transfer catalysis.....	15
2.3.3 Immobilization of fungicidal molecules into the polymer matrix.....	16

2.3.3.1 Preliminary study of the reaction between poly (MMA - <u>co</u> - MAA) with thionyl chloride.....	16
2.3.3.2 With pentachlorophenol.....	16
2.3.3.3 With 2,4,5-Trichlorophenol.....	17
2.3.3.4 With 2,4,6-trichlorophenol.....	18
2.3.3.5 With 4 - chloro -3- methylphenol	18
2.4 Syntheses of fungicidal acrylate monomers...	18
2.4.1 Pentachlorophenyl acrylat.(PCPA).....	18
2.4.2 2,4,5-Trichlorophenyl acrylate (2,4,5 - TCPA).....	20
2.4.3 2,4,6-Trichlorophenyl acrylate (2,4,6 - TCPA).....	20
2.4.4 4 - chloro -3- methylphenyl acrylate (4-Cl-3-MPA).....	21
2.5 Homopolymerization.....	22
2.5.1 General procedure.....	22
2.5.2 Homopolymerization of pentachlorophenyl acrylate.....	23
2.5.3 Solution polymerization of methyl methacrylate.....	24
2.6 Polymer blends.....	24
2.6.1 Polymerization of methyl methacrylate in fungicidal acrylate polymer solution	24
2.6.2 Precipitation from the solution of PMMA and fungicidal acrylate polymer.....	26
2.7 Morphology of polymer blends by scanning electron microscopic technic.....	27

	2.8 Determination of the fungicidal moiety in polymer.....	28
	2.8.1 By UV-Visible spectroscopy.....	28
	2.8.1.1 In copolymer.....	28
	2.8.1.2 In polymer blends.....	33
	2.8.2 By electron probe X-ray microanalysis...	36
	2.8.2.1 In polymer blends.....	36
	2.8.2.2 In copolymer.....	36
III	RESULTS AND DISCUSSION.....	37
	3.1 General remarks.....	37
	3.2 Chemical modification of polymer matrix.....	38
	3.2.1 Suspension polymerization of methyl methacrylate.....	39
	3.2.2 Saponification of poly (methyl methacrylate) using phase transfer catalysis.....	42
	3.2.3 Immobilization of fungicidal molecules into the polymer matrix.....	43
	3.3 Syntheses of fungicidal acrylate monomers...	48
	3.4 Homopolymerization.....	52
	3.4.1 The fungicidal acrylate monomers.....	52
	3.4.2 Homopolymer of pentachlorophenyl acrylate	56
	3.4.3 Solution polymerization of methyl methacrylate.....	57
	3.5 Polymer blends.....	58
	3.5.1 Polymerization methyl methacrylate in fungicidal acrylate polymer solution....	58
	3.5.2 Precipitation from the solution of PMMA and fungicidal acrylate polymer.....	60
	3.6 Morphology of polymer blends by scanning electron microscopic technic.....	63

3.7 Determination of the fungicidal moiety in polymer.....	68
3.7.1 By UV-Visible spectroscopy.....	68
3.7.1.1 In copolymer.....	68
3.7.1.2 In polymer blends.....	74
3.7.2 By electron probe X-ray microanalysis...	80
3.7.2.1 In polymer blends.....	80
3.7.2.2 In copolymer.....	86
IV CONCLUSION.....	89
REFERENCES.....	91
APPENDIX.....	97
VITA.....	105



ศูนย์วิทยทรัพยากร
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

LIST OF TABLES

TABLE	PAGE
2.1 The fungicidal acrylate homopolymers.....	23
2.2 Homopolymerization reaction of pentachlorophenyl acrylate in the presence of chain transfer agent	24
2.3 Polymerization of methyl methacrylate in the fungicidal acrylate polymer solution.....	25
2.4 Polymer blends between PMMA with fungicidal acrylate polymers.....	27
2.5 Relationship between concentration and absorbance of poly (PCPA).....	29
2.6 Relationship between concentration and absorbance of poly (2,4,5-TCPA).....	30
2.7 Relationship between concentration and absorbance of poly (2,4,6-TCPA).....	31
2.8 Relationship between concentration and absorbance of poly (4-Cl-3-MPA).....	32
2.9 Relationship between concentration and absorbance of the copolymer containing fungicidal chlorophenol.....	33
2.10 Relationship between concentration and absorbance of polymer blends between PMMA with poly (PCPA) and poly (2,4,5-TCPA).....	34

2.11	Relationship between concentration and absorbance of polymer blends between PMMA with poly (2,4,5-TCPA) and poly (4-Cl-3-MPA).....	35
3.1	Yield of the fungicidal acrylate monomers.....	49
3.2	UV absorption of fungicidal acrylates.....	50
3.3	Assignments of the proton NMR signals of fungicidal acrylates in CHCl_3	50
3.4	Assignments of the various important bands in IR spectra of fungicidal acrylates....	51
3.5	Assignments of mass spectra of fungicidal acrylates.....	52
3.6	Percent conversion of fungicidal acrylate homopolymers.....	53
3.7	Inherent viscosity of poly (PCPA) at various ratio the benzene - carbon tetrachloride...	57
3.8	The incorporation of the fungicidal into the copolymer.....	73
3.9	The incorporation of poly (PCPA) and poly (2,4,5-TCPA) into the polymer blends....	78
3.10	The incorporation of poly (2,4,6-TCPA) and poly (4-Cl-3-MPA) into the polymer blends	79
3.11	The amount of chlorine of poly (PCPA) and poly(2,4,5-PCPA) in polymer blends.....	85
3.12	The amount of chlorine of poly (2,4,6-TCPA) and poly (4-Cl-3-MPA) in polymer blends.....	86

LIST OF FIGURES

FIGURE		PAGE
1.1	The paint film before and after exterior exposure	
	a) simply blending a fungicide.....	4
	b) anchoring a fungicide to the binder	4
1.2	A polymer releasing fungicide on attack by fungi.....	5
2.1	The calibration curve between absorbance versus concentration of poly(PCPA).....	29
2.2	The calibration curve between absorbance versus concentration of poly(2,4,5-TCPA)....	30
2.3	The calibration curve between absorbance versus concentration of poly(2,4,6-TCPA)....	31
2.4	The calibration curve between absorbance versus concentration of poly(4-Cl-3-MPA)....	32
3.1	Scanning electron micrograph of poly(methyl methacrylate).....	39
3.2	Infrared spectrum of poly(methyl methacrylate) (film).....	40
3.3	Infrared spectrum of methyl methacrylate (neat).....	40
3.4	Infrared spectrum of poly(methacrylic acid) (KBr).....	41

FIGURE

PAGE

3.5 Infrared spectrum of poly (methyl methacrylate-co-methacrylic acid).....	41
3.6 Infrared spectrum of poly (methyl methacrylate-co-methacryloyl chloride)(KBr)...	45
3.7 Infrared spectrum of PCPM copolymer (KBr)	46
3.8 Infrared spectrum of 2,4,5 - TCPM copolymer(KBr).....	46
3.9 Infrared spectrum of 2,4,6 - TCPM copolymer(KBr).....	47
3.10 Infrared spectrum of 4-Cl-3 - MPM copolymer(KBr).....	47
3.11 Infrared spectrum of poly(2,4,5-TCPA) (KBr)	54
3.12 Infrared spectrum of poly(2,4,6-TCPA) (KBr)	55
3.13 Infrared spectrum of poly(4-Cl-3-MPA) (KBr)	55
3.14 Infrared spectrum of poly(PCPA) (KBr).....	56
3.15 Infrared spectra of MHPA (KBr).....	61
3.16 Infrared spectrum of 5-MHTA (KBr).....	61
3.17 Infrared spectrum of 6-MHTA (KBr).....	62
3.18 Infrared spectrum of 4-MHCA (KBr).....	62
3.19 Scanning electron micrographs of	
a) PMMA.....	64
b) Poly (PCPA).....	64
c) MHPA.....	64
d) EMHPA.....	64
3.20 Scanning electron micrographs of	
a) poly (2,4,5-TCPA).....	65
b) 5-MHTA.....	65
c) 5-EMHTA.....	65

FIGURE

PAGE

3.21	Scanning electron micrographs of	
	a) poly (2,4,6-TCPA).....	66
	b) 6-MHTA.....	66
	c) 6-EMHTA.....	66
3.22	Scanning electron micrographs of	
	a) poly (4-Cl-3-MPA).....	67
	b) 4-MHCA.....	67
	c) 4-EMHCA.....	67
3.23	UV-Visible spectra in CHCl_3 of	
	a) poly (PCPA).....	69
	b) PCPM copolymer.....	69
3.24	UV-Visible spectra in CHCl_3 of	
	a) poly (2,4,5-TCPA).....	70
	b) 2,4,5-TCPM copolymer.....	70
3.25	UV-Visible spectra in CHCl_3 of	
	a) poly (2,4,6-TCPA).....	71
	b) 2,4,6-TCPM copolymer.....	71
3.26	UV-Visible spectra in CHCl_3 of	
	a) poly(4-Cl-3-MPA).....	72
	b) 4-Cl-3-MPM copolymer.....	72
2.27	UV-Visible spectra in CHCl_3 of	
	a) MHPA.....	74
	b) EMHPA.....	74
3.28	UV-Visible spectra in CHCl_3 of	
	a) 5-MHTA.....	75
	b) 5-EMHTA.....	75

FIGURE

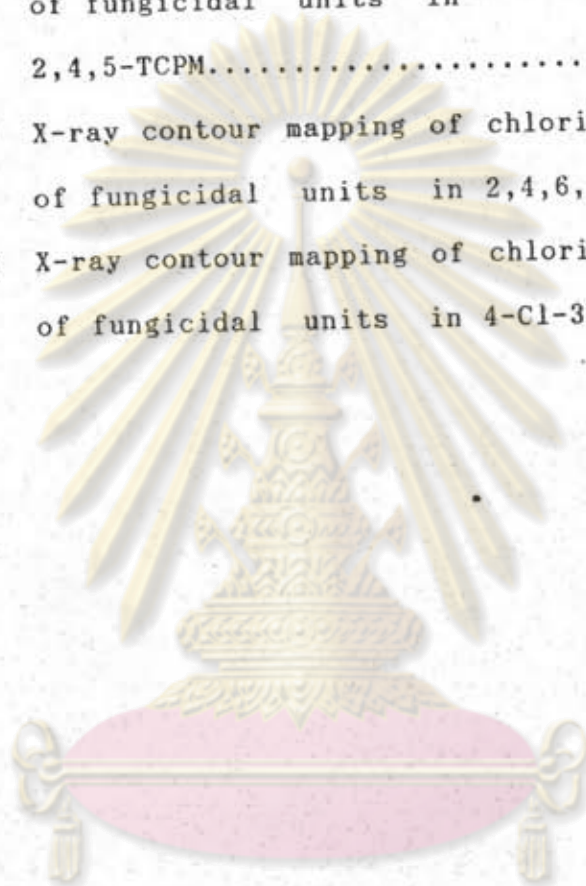
PAGE

3.29	UV-Visible spectra in CHCl_3 of	
	a) 6-MHTA.....	76
	b) 6-EMHTA.....	76
3.30	UV-Visible spectra in CHCl_3 of	
	a) 4-MHCA.....	77
	b) 4-EMHCA.....	77
3.31	X-ray contour mapping of chlorine distribution of fungicidal unit in	
	a) poly(PCPA).....	81
	b) MHPA.....	81
	c) EMHPA.....	81
3.32	X-ray contour mapping of chlorine distribution of fungicidal unit in	
	a) poly(2,4,5-TCPA).....	82
	b) 2,4,5-MHTA.....	82
	c) 2,4,5-EMHTA.....	82
3.33	X-ray contour mapping of chlorine distribution of fungicidal unit in	
	a) poly(2,4,6-TCPA).....	83
	b) 2,4,6-MHTA.....	83
	c) 2,4,6-EMHTA.....	83
3.34	X-ray contour mapping of chlorine distribution of fungicidal unit in	
	a) poly(4-Cl-3-MPA).....	84
	b) 4-MHCA.....	84
	c) 4-EMHCA.....	84

FIGURE

PAGE

3.35	X-ray contour mapping of chlorine distribution of fungicidal units in PCPM copolymer.....	87
3.36	X-ray contour mapping of chlorine distribution of fungicidal units in 2,4,5-TCPM.....	87
3.37	X-ray contour mapping of chlorine distribution of fungicidal units in 2,4,6,-TCPM.....	88
3.38	X-ray contour mapping of chlorine distribution of fungicidal units in 4-Cl-3-MPM copolymer	88



ศูนย์วิทยทรัพยากร
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

LIST OF SCHEME

SCHEME	PAGE
1.1 Phase transfer catalysis in nucleophilic substitution reaction	8



ศูนย์วิทยทรัพยากร
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย