

โคโพลิเมอร์ เซชันของสารกันเชื้อราประเภทลอโรเพนโละคริเลตกับไวนิลอะซิเตต



นางสาวศกามาศ ทองเจริญศิริกุล



วิทยานิพนธ์นี้เป็นส่วนหนึ่งของการศึกษาตามหลักสูตรปริญญาวิทยาศาสตรมหาบัณฑิต

ศูนย์วิทยาศาสตร์พยากร
บัณฑิตวิทยาลัย จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย
พ.ศ. 2530

ISBN 974-568-201-2

ลิขสิทธิ์ของบัณฑิตวิทยาลัย จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

013041

I10297315

COPOLYMERIZATION OF THE FUNGICIDAL CHLOROPHENYL ACRYLATES
WITH VINYL ACETATE

Miss Pakamas Tongjareonsirikul



A Thesis Submitted in Partial Fulfillment of the Requirements
for the Degree of Master of science

Department of Chemistry

Graduate School

Chulalongkorn University

1987

ISBN 974-568-201-2



Thesis Title COPOLYMERIZATION OF THE FUNGICIDAL CHLOROPHENYL ACRYLATES
WITH VINYL ACETATE

By Miss Pakamas Tongjareonsirikul

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

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

Thesis Committee

Phadet Sidisunthorn
-----Chairman

(Professor Phadet Sidisunthorn, Ph.D.)

Sup. Tantayanon
-----Thesis Advisor

(Assistant Professor Supawan Tantayanon, Ph.D.)

Supon Chotiwana
-----Thesis Advisor

(Supon Chotiwana, Ph.D.)

Pipat Karntiang
-----Member

(Associate Professor Pipat Karntiang, Ph.D.)

P. Tasakorn
-----Member

(Pienpak Tasakorn, Ph.D.)

ผกามาศ ทองเจริญศิริกุล : โคลิโพลิเมอร์เซชันของสารกันเชื้อราประเภทคลอโร-
 เฟนิลอะคริเลตกับไวนิลอะซิเตต (COPOLYMERIZATION OF THE FUNGICIDAL
 CHLOROPHENYL ACRYLATES WITH VINYL ACETATE) อาจารย์ที่ปรึกษา
 ผศ.ดร.ศุภวรรณ คันตยานนท์, อ.ดร.สุพล โชติวรรณ



ได้ทำการสังเคราะห์สารประเภทคลอโรเฟนิลอะคริเลต 4 ชนิด ได้แก่ เฟนอะ-
 คลอโรเฟนิลอะคริเลต (พีซีพีเอ) , 2,4,6-ไตรคลอโรเฟนิลอะคริเลต (2,4,6-ทีซีพีเอ) ,
 2,4,5-ไตรคลอโรเฟนิลอะคริเลต (2,4,5-ทีซีพีเอ) , และ 4-คลอโร-3-เมทิลเฟนิล-
 อะคริเลต (4-คลอโร-3-เอ็มพีเอ) ได้ผลิตภัณฑ์ที่สังเคราะห์ได้คิดเป็นร้อยละ 87, 90, 92
 และ 85 ตามลำดับ โครงสร้างทางเคมีของสารประเภทคลอโรเฟนิลอะคริเลตเหล่านี้ได้ถูก
 ตรวจสอบและพิสูจน์ โดยใช้วิธีทางสเปกโตรสโคปี ในจำนวนนี้พบว่าสารประเภทคลอโร-
 เฟนิลอะคริเลต 3 ตัวสุดท้ายเป็นสารใหม่ ยังไม่มีผู้ใดทำการสังเคราะห์มาก่อน สารคลอโร-
 เฟนิลอะคริเลตแต่ละตัวถูกนำไปทำปฏิกิริยาโคโพลิเมอร์เซชัน กับไวนิลอะซิเตต (วีเอซี)
 ในปริมาณของอัตราส่วนของโมโนเมอร์ที่ทำปฏิกิริยาหลายค่า การวิเคราะห์หาปริมาณของสาร
 คลอโรเฟนิลอะคริเลตในโคโพลิเมอร์ที่สังเคราะห์ขึ้น โดยใช้เทคนิคทางยูวี-วิชีเบิลสเปกโตร-
 สโคปี เปรียบเทียบกับโซโพลิเมอร์ของคลอโรเฟนิลอะคริเลตแต่ละชนิดซึ่งเตรียมขึ้นเพื่อให้
 เป็นสารมาตรฐาน และยังได้ทำการศึกษาการหาปริมาณของโคโพลิเมอร์โดยใช้โปรตอน-
 เอนเอ็มอาร์สเปกโตรสโคปีปรากฏว่า ได้ผลใกล้เคียงกับการใช้ ยูวี-วิชีเบิลสเปกโตรสโคปี
 ปฏิกิริยาโซโพลิเมอร์เซชันและโคโพลิเมอร์เซชันของ 4-คลอโร-3-เมทิลเฟนิลอะคริเลต
 กับไวนิลอะซิเตตเกิดขึ้นด้วยอัตราที่ช้าที่สุด ซึ่งชี้ให้เห็นว่าเกิดปฏิกิริยาการย้ายโซ่ของฟรีแรดิคัล
 ในระหว่างปฏิกิริยาโพลิเมอร์เซชัน

อัตราส่วนความว่องไวของโมโนเมอร์ ของแต่ละคลอโรเฟนิลอะคริเลตกับ ไวนิล
 อะซิเตต คำนวณหาโดยใช้วิธี ลิเนียร์เซชัน ซึ่งอนุพัทธ์โดยไพน์มานและรอสส์ (2493)
 พบว่าพีซีพีเอ-วีเอซี มีค่า อาร์ 1 เท่ากับ 2.18 และอาร์ 2 เท่ากับ 0.02 2,4,6-ที
 ซีพีเอ-วีเอซี มีค่า อาร์ 1 เท่ากับ 0.80 และ อาร์ 2 เท่ากับ 0.03 2,4,5-ทีซีพีเอ
 มีค่า อาร์ 1 เท่ากับ 0.981 และ อาร์ 2 เท่ากับ 0.035 4-คลอโร-3-เอ็มพีเอ มีค่า
 อาร์ 1 เท่ากับ 0.808 และ อาร์ 2 เท่ากับ 0.01

ภาควิชาเคมี.....
 สาขาวิชาเคมีอินทรีย์.....
 ปีการศึกษา2530.....

ลายมือชื่อนิสิต สุภาภรณ์ ทองเจริญศิริกุล
 ลายมือชื่ออาจารย์ที่ปรึกษา ศุภวรรณ คันตยานนท์

PAKAMAS TONGJAROENSIRIKUL : COPOLYMERIZATION OF THE FUNGICIDAL
 CHLOROPHENYL ACRYLATES WITH VINYL ACETATE. THESIS ADVISOR :
 ASSIST.PROF. SUPAWAN TANTAYANON, Ph.D., SUPON CHOTIWANA, Ph.D.

The four chlorophenyl acrylates; pentachlorophenyl acrylate (PCPA), 2,4,6-trichlorophenyl acrylate (2,4,6-TCPA), 2,4,5-trichlorophenyl acrylate (2,4,5-TCPA) and 4-chloro-3-methylphenyl acrylate (4-Cl-3-MPA), were synthesized with percentage yield of 87, 90, 92 and 85, respectively. Their chemical structures were confirmed by spectroscopic identification. The last three acrylates are the novel compounds as revealed by literature search. Each of these compounds was copolymerized with vinyl acetate (VAc) and with various monomer feeding ratios. Their homopolymers were prepared as well. The copolymer composition of each copolymer was then determined by UV-Visible spectroscopy using the corresponding homopolymer as a standard. In addition, determination of copolymer composition of poly(2,4,5-TCPA-co-VAc) by ¹H-NMR gave the same result as considered by UV-Visible spectroscopy. Particularly, both homopolymerization of 4-chloro-3-methylphenyl acrylate and its copolymerization with vinyl acetate exhibited the slowest rates of reactions. This indicated the chain transfer reaction had occurred during polymerization.

Finally, the monomer reactivity ratios of each chlorophenyl acrylate with vinyl acetate were determined using linearization method derived by Fineman and Ross (1950). It revealed that for PCPA--VAc, $r_1 = 2.18$, $r_2 = 0.02$; for 2,4,6-TCPA--VAc, $r_1 = 0.80$, $r_2 = 0.03$; for 2,4,5-TCPA--VAc, $r_1 = 0.981$, $r_2 = 0.035$ and for 4-Cl-3-MPA--VAc, $r_1 = 0.808$, $r_2 = 0.01$.

ภาควิชา เคมี
 สาขาวิชา เคมีอินทรีย์
 ปีการศึกษา 2530

ลายมือชื่อนิสิต พกามาต
 ลายมือชื่ออาจารย์ที่ปรึกษา สุปาน ตันตยานอน



ACKNOWLEDGEMENTS

I am deeply indebted to my advisors, Dr. Supawan Tantayanon and Dr. Supon Chotiwana, for their innumerable valuable suggestions, their keen encouragement and patient support throughout this work.

It is a pleasure to acknowledge my gratitude to Dr. Pipat Karntiang, Dr. Phadet Sidisunthorn and Dr. Pienpak Tasakorn for all their kinds of assistance and comments on this thesis. Thanks are expressed to the staff members of Chemistry who have kindly helped with suggestions during this course of study.

Thanks are also expressed to The Chemistry Department, The Organic Synthesis Unit Cell and The Dr. Baurech Khamthong's fellowship to support throughout the course of study.

ศูนย์วิจัยทรัพยากร
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย



CONTENT

	PAGE
ABSTRACT (IN THAI)	iv
ABSTRACT (IN ENGLISH)	v
ACKNOWLEDGEMENT	vi
LIST OF TABLES	xi
LIST OF FIGURES	xiv
LIST OF SCHEME	xix
CHAPTER I. INTRODUCTION	1
1.1 Polymerization	1
1.2 The Composition in paints	4
1.3 Polymer containing chemically bound fungicides	5
1.4 Objectives	9
II. EXPERIMENTAL	10
2.1 General information	10
2.2 Synthesis of fungicidal acrylate monomers ...	11
2.2.1 Pentachlorophenyl acrylate (PCPA)	11
2.2.2 2,4,6-Trichlorophenyl acrylate (2,4,6-TCPA)	12
2.2.3 2,4,5-Trichlorophenyl acrylate (2,4,5-TCPA)	14
2.2.4 4-Chloro-3-methylphenyl acrylate (4-Cl-3-MPA)	15
2.3 Preliminary study of copolymerization	16
2.3.1 Bulk polymerization	16
2.3.2 Solution polymerization	18

	PAGE
2.4 Solution copolymerization of fungicidal acrylate monomers with vinyl acetate	20
2.4.1 Pentachlorophenyl acrylate with vinyl acetate	20
2.4.2 The novel chlorophenyl acrylates with vinyl acetate	
2.5 Homopolymerization of the chlorophenyl acrylates	25
2.6 Determination of copolymer composition by UV-Visible spectroscopy	26
2.7 Preliminary study of copolymer composition by ^1H NMR	35
III. RESULTS AND DISCUSSION	36
3.1 The chlorophenyl acrylate monomers	36
3.1.1 Syntheses of the chlorophenyl acrylates	36
3.1.2 Structural elucidation of the synthesized chlorophenyl acrylates	39
3.1.2.1 Pentachlorophenyl acrylate ..	39
3.1.2.2 2,4,6-Trichlorophenyl acrylate	45
3.1.2.3 2,4,5-Trichlorophenyl acrylate	50
3.1.2.4 4-Chloro-3-methylphenyl acrylate	54
3.2 Preliminary study of copolymerization	59
3.3 Copolymerization of the fungicidal acrylate monomers with vinyl acetate	61
3.3.1 Pentachlorophenyl acrylate with vinyl acetate	61

3.3.2	2,4,6-Trichlorophenyl acrylate with vinyl acetate	64
3.3.3	2,4,5-Trichlorophenyl acrylate with vinyl acetate	65
3.3.4	4-Chloro3-methylphenyl acrylate with vinyl acetate	65
3.4	Homopolymerization of the fungicidal acrylate monomer	71
3.5	Determination of the copolymer composition ..	72
3.5.1	Pentachlorophenyl acrylate composition in copolymer	72
3.5.2	The novel chlorophenyl acrylates in the copolymers	75
3.6	Preliminary study of copolymer composition by ¹ H NMR	78
3.7	Monomer reactivity ratios of the chlorophenyl acrylate and vinyl acetate	86
3.7.1	Pentachlorophenyl acrylate and vinyl acetate	86
3.7.2	2,4,6 Trichlorophenyl acrylate and vinyl acetate	92
3.7.3	2,4,5-Trichlorophenyl acrylate and vinyl acetate	92

	PAGE
3.7.4 4-Chloro-3-methylphenyl acrylate and vinyl acetate	92
IV. CONCLUSION	99
REFERENCES	101
APPENDIX	105
VITA	109



ศูนย์วิทยทรัพยากร
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

LIST OF TABLES

TABLE		PAGE
2.1	Bulk copolymerization of pentachlorophenyl acrylate with vinyl acetate.....	16
2.2	Bulk copolymerization of 2,4,5-trichlorophenyl acrylate with vinyl acetate.....	17
2.3	Solution polymerization.....	19
2.4	Data for copolymerization of pentachlorophenyl acrylate with vinyl acetate in benzene.....	21
2.5	Data for copolymerization of 2,4,6-trichlorophenyl acrylate with vinyl acetate in benzene.....	22
2.6	Data for copolymerization of 2,4,5-trichlorophenyl acrylate with vinyl acetate in benzene.....	23
2.7	Data for copolymerization of 4-chloro-3-methylphenyl acrylate with vinyl acetate in benzene..	24
2.8	Homopolymerization of the chlorophenyl acrylates	25
2.9	Relationship between concentration and UV-Visible absorption of poly(PCPA).....	27
2.10	Relationship between concentration and UV-Visible absorption of poly(PCPA-co-VAc).....	28
2.11	Relationship between concentration and UV-Visible absorption of poly(2,4,6-TCPA).....	29
2.12	Relationship between concentration and UV-Visible absorption of poly(2,4,6-TCPA-co-VAc).....	30
2.13	Relationship between concentration and UV-Visible absorption of poly(2,4,5-TCPA).....	31

TABLE	PAGE
2.14 Relationship between concentration and UV-Visible absorption of poly(2,4,5-TCPA-co-VAc).....	32
2.15 Relationship between concentration and UV-Visible absorption of poly(4-Cl-3-MPA).....	33
2.16 Relationship between concentration and UV-Visible absorption of poly(4-Cl-3-MPA-co-VAc).....	34
3.1 The chlorophenyl acrylates.....	37
3.2 Elemental analysis of the chlorophenyl acrylates	38
3.3 Assignment of the various important bands in the infrared spectrum of pentachlorophenyl acrylate	40
3.4 Assignment of the various important bands in the infrared spectrum of 2,4,6-trichlorophenyl acrylate.....	46
3.5 Assignment of the various important bands in the infrared spectrum of 2,4,5-trichlorophenyl acrylate.....	51
3.6 Assignment of the various important bands in the infrared spectrum of 4-chloro-3-methylphenyl acrylate.....	55
3.7 Homopolymerization of the fungicidal acrylate monomer.....	71
3.8 Mole fractions of 2,4,5-trichlorophenyl acrylate and vinyl acetate at time t	83
3.9 Copolymerization of pentachlorophenyl acrylate (F_1) and vinyl acetate (F_2).....	88

TABLE	PAGE
3.10 Copolymerization reactivity ratios calculated from the data of Gruber and Elias.....	90
3.11 Copolymerization of 2,4,6-trichlorophenyl acrylate (F_1) and vinyl acetate (F_2).....	93
3.12 Copolymerization of 2,4,5-trichlorophenyl acrylate (F_1) and vinyl acetate (F_2).....	95
3.13 Copolymerization of 4-chloro-3-methylphenyl acrylate (F_1) and vinyl acetate (F_2).....	97
4.1 Copolymerization reactivity ratios.....	101



ศูนย์วิทยทรัพยากร
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

LIST OF FIGURES

FIGURE		PAGE
1.1	A polymer releasing fungicide on attack by fungi	7
1.2	Control release organotin.....	8
2.1	The concentration-absorption profile of poly(PCPA)	27
2.2	The concentration-absorption profile of poly(2,4,6-TCPA)	29
2.3	The concentration-absorption profile of poly(2,4,5-TCPA)	31
2.4	The concentration-absorption profile of poly(4-Cl-3-MPA)	33
3.1	Infrared spectrum of pentachlorophenyl acrylate (KBr)	39
3.2	UV-Visible spectrum of pentachlorophenyl acrylate (CHCl ₃)	40
3.3	Mass spectrum of pentachlorophenyl acrylate	42
3.4	¹ H-NMR spectrum of pentachlorophenyl acrylate (CDCl ₃)	43
3.5	a ¹ H-NMR spectrum of methyl acrylate	44
	b ¹ H-NMR spectrum of ethyl acrylate	44
3.6	Infrared spectrum of 2,4,6-trichlorophenyl acrylate(neat)	45

FIGURE	PAGE
3.7 UV-Visible spectrum of 2,4,6-trichlorophenyl acrylate (CHCl_3)	48
3.8 ^1H -NMR spectrum of 2,4,6-trichlorophenyl acrylate (CDCl_3)	48
3.9 Mass spectrum of 2,4,6-trichlorophenyl acrylate	49
3.10 Infrared spectrum of 2,4,5-trichlorophenyl acrylate (KBr)	50
3.11 UV-Visible spectrum of 2,4,5-trichlorophenyl acrylate (CHCl_3)	52
3.12 ^1H MNR spectrum of 2,4,5-trichlorophenyl acrylate (CDCl_3)	52
3.13 Mass spectrum of 2,4,5-trichlorophenyl acrylate	53
3.14 Infrared spectrum of 4-chloro-3-methylphenyl acrylate (neat)	55
3.15 UV-Visible spectrum of 4-chloro-3-methylphenyl acrylate (CHCl_3)	56
3.16 ^1H NMR spectrum of 4-chloro-3-methylphenyl acrylate (CDCl_3)	56
3.17 Mass spectrum of 4-chloro-3-methylphenyl acrylate	58
3.18 Infrared spectrum of poly(PCPA-co-VAc) I-1 (KBr)	62
3.19 Infrared spectrum of poly(PCPA-co-VAc) VIII-1 (KBr)	62
3.20 Infrared spectrum of poly(PCPA) (KBr)	63

FIGURE	PAGE
3.21 Infrared spectrum of poly (VAc) (film)	55
3.22 Infrared spectrum of poly(2,4,6-TCPA-co-VAc) I-1 (KBr)	56
3.23 Infrared spectrum of poly(2,4,6-TCPA-co-VAc) VIII-1(KBr).....	56
3.24 Infrared spectrum of poly(2,4,5-TCPA-co-VAc) I-1 (KBr)	57
3.25 Infrared spectrum of poly(2,4,5-TCPA-co-VAc) VIII-1 (KBr)	57
3.26 Infrared spectrum of poly(4-Cl-3-MPA-co-VAc) I-1 (KBr)	58
3.27 Infrared spectrum of poly(4-Cl-3-MPA-co-VAc)VII-1 (KBr)	58
3.28 Infrared spectrum of poly(2,4,6-TCPA) (KBr) ..	59
3.29 Infrared spectrum of poly(2,4,5-TCPA) (KBr) ...	59
3.30 Infrared spectrum of poly(4-Cl-3-MPA) (KBr) ...	70
3.31 UV-Visible spectra (CHCl ₃) of	
a) Poly(PCPA)	74
b) Poly(PCPA-co-VAc)	74
3.32 UV-Visible spectra (CHCl ₃) of	
a) Poly(2,4,6-TCPA)	75
b) Poly(2,4,6-TCPA-co-VAc)	75
3.33 UV-Visible spectra (CHCl ₃) of	
a) Poly(2,4,5-TCPA)	76
b) Poly(2,4,5-TCPA-co-VAc)	76

FIGURE

PAGE

- 3.34 UV-Visible spectra (CHCl_3) of
- a) Poly(4-Cl-3-MPA) 77
- b) Poly(4-Cl-3-MPA-co-VAc) 77
- 3.35 The NMR spectrum of the mixture of 2,4,5-TCPA and vinyl acetate in benzene- d_6 and in the presence of PMMA at 60°C
- a) after 30 minutes of reaction 80
- b) after 69 minutes of reaction 81
- c) after 165 minutes of reactions 82
- 3.36 The mole ratio of 2,4,5-TCPA at time t 84
- 3.37 Plot of $\frac{f_1(1-2F_1)}{(1-f_1)F_1}$ VS. $\frac{f_1^2(F_1-1)}{(1-f_1)^2F_1}$ according to equation (1), the data of PCPA-VAc 39
- 3.38 Dependence of copolymer composition F_1 on the comonomer composition f_1 : (\bullet) observed from the first run (\blacktriangle) observed from the second run (-) predicted from equation (2) using $r_1 = 2.18$ and $r_2 = 0.02$ as the parameter values. 89
- 3.39 Plot of $\frac{f_1(1-2F_1)}{(1-f_1)F_1}$ VS. $\frac{f_1^2(F_1-1)}{(1-f_1)^2F_1}$ according to equation (1), the data of 2,4,6-TCPA-VAc 94
- 3.40 Dependence of copolymer composition (F_1) on the comonomer composition (f_1): (\bullet) observed from the first run (\blacktriangle) observed from the second run (-) predicted from equation (2) using $r_1 = 0.80$ and $r_2 = 0.03$ as the parameter values 94

FIGURE	PAGE
3.41 Plot of $\frac{f_1(1-2F_1)}{(1-f_1)F_1}$ VS. $\frac{f_1^2(F_1-1)}{(1-f_1)^2F_1}$ according to equation (1), the data of 2,4,5-TCPA-VAc	96
3.42 Dependence of copolymer composition (F_1) on the comonomer composition (f_1) : (o) observed from the first run (Δ) observed from the second run (-)predicted from equation (2) using $r_1 = 0.981$ and $r_2 = 0.035$ as the parameter values	96
3.43 Plot of $\frac{f_1(1-2F_1)}{(1-f_1)F_1}$ VS. $\frac{f_1^2(F_1-1)}{(1-f_1)^2F_1}$ according to equation (1), the data of 4-Cl-3-MPA	98
3.43 Dependence of copolymer composition (F_1) on the comonomer composition (f_1) : (o) observed from the first run (Δ) observed from the second run (-)predicted from equation (2) using $r_1 = 0.808$ and $r_2 = 0.01$ as the parameter values	99

ศูนย์วิทยทรัพยากร
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

LIST OF SCHEME

SCHEME

PAGE

1 The composition in paint

4



ศูนย์วิทยทรัพยากร
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย