

聚乙二醇丙烯酸酯的合成与表征^{*}

刘亚兰 雷忠利 赵俊超

(陕西师范大学化学与材料科学学院 陕西 西安 710062)

摘要:以聚乙二醇-400(PEG400)与丙烯酸直接缩合反应,在不加有毒带水剂的条件下合成了丙烯酸聚乙二醇酯(PEGA)。通过正交实验确定酯化反应的最佳条件:丙烯酸/PEG400的摩尔比为2.0:1.0,反应温度是110℃,阻聚剂对苯二酚为0.4%(以醇酸总质量计),反应时间为6小时,催化剂对甲苯磺酸为0.8%(以醇酸总质量计),产率为76.7%。产品结构经IR和¹HNMR表征,证明是所需的产物。

关键词:聚乙二醇丙烯酸酯;正交实验;合成;表征

中图分类号:O621.25 文章标识码:A

Synthesis and Characterization of Polyethylene Glycol Acrylate

LIU Ya-lan, LEI Zhong-li, ZHAO Jun-chao

College of Chemistry and Materials Science, Shaanxi Normal University, Xi'an 710062, China

ABSTRACT: Polyethylene glycol acrylate (PEGA) was synthesized by condensation of PEG(400) and acrylic acid without water-carrying reagent. The optimal condition of esterification was studied by the orthogonal design that the molar rate of acrylic acid to PEG was 2.0:1.0, the reaction temperature was 110℃, the reaction time is 6h, the amount of hydroquinone and p-methyl benzene sulfonic acid was 0.4% and 0.8%, respectively (according to the mass of PEG and acrylic acid). The structure of the PEGA was characterized by FTIR, and ¹HNMR. The ester yield reached 81% according to ¹HNMR.

Key words: Polyethylene glycol acrylate; Orthogonal design; Synthesis; Characterization

近年来,聚乙二醇醚接枝不饱和酸而形成的酯得到了广泛的应用^[1~6]。由于PEGA分子链具有良好的柔性和很好的极性,与丙烯酸系列树脂有很好的相容性,和丙烯酸酯、乙烯基化合物共聚来制备的丙烯酸树脂涂饰剂由于有长而柔软的极性侧基的存在,使得该涂饰剂既具有良好的柔韧性,又具有较好的耐溶剂性;另外,由于极性侧基在热处理时会发生交联反应,进一步提高了涂层的疏水和抗溶剂性能。邱伟丽^[7]等合成了含有纳米SiO₂的PEGA并以此为单体加入液态电解质,通过紫外光辐射固化,制备了凝胶态纳米复合聚合物电解质,具有电导率高、电化学稳定性和界面稳定性好的特点。李斌^[8]等将PEGA齐聚物在红外光固化体系中用作活性交联稀释剂,克服了小分子多官能团单体因柔性不好而导致固化膜较脆的缺点,研究了PEGA的红外光固化性能。王艳芳^[9]等研究了将PEGA作为预聚物,三羟甲基丙烷三丙烯酸为交联剂,在紫外光引发下交联聚合,实现了对脂肪酶的固定化,研究结果表明了所制备的固定化酶的催化活性比游离酶的催化活性大大提高,而且稳定性和对环境的适应性明显的增加。目前,虽然有文献^[8,10]等报道了PEGA的制备方法,但大多数存在有产率不高,操作条件苛刻,且使用了对人毒性很大甲苯或苯

(带水剂)的缺点。本实验采用了正交实验设计的方法,探讨了在没有带水剂的条件下合成PEGA的最佳工艺条件,该法未见相关文献报道。

1 实验部分

1.1 主要原料及仪器:

聚乙二醇(PEG-400),化学纯,上海化学试剂公司;丙烯酸,分析纯,天津市化学试剂研究所;集热式恒温加热器与磁力搅拌器,DF-101S型(河南巩义市英峪仪器一厂);傅立叶红外光谱仪,Bruker-505型(瑞士Bruker公司);超导傅立叶数字化核磁共振谱仪(CDCl₃作溶剂)。

1.2 实验步骤

在装有温度计、冷凝管和搅拌器的250ml三颈烧瓶中加入计量好的PEG(400),阻聚剂对苯二酚,升温到60℃,待PEG和对苯二酚搅拌均匀后,再依次加入一定量的丙烯酸和催化剂对甲苯磺酸,搅拌,继续升温到110℃,反应一定时间后,再升温到140℃且不再有水生成,反应结束,待反应体系的温度降到90℃时,进行减压蒸馏,除去未反应的丙烯酸和水,催化剂和阻聚剂以无色晶体析出,分离,得到棕黄透明的液体。将此

* 基金项目:陕西省科技计划资助项目(2004K07-G14)。

第一作者:刘亚兰(1981-),女,汉族,湖南常德,硕士研究生,主要从事高分子材料合成及性质研究

通讯作者:雷忠利(1963-),男,陕西师范大学副教授,博士,硕士生导师,主要从事高分子材料方面的研究

E-mail: liuyalan1981@126.com

(收稿日期:2006-04-14 接受日期:2006-04-28)

粗产品用 5%Na2CO3 溶液调到中性,然后用饱和的 NaCl 溶液洗涤,再用 30ml 乙醚萃取 PEGA,分离有机层,过滤,在低温下减压真空干燥 24h,得到纯的产品。

2 结果与讨论

2.1 合成 PEGA 的影响因素

根据初步实验结果,采用四因素三水平(L934)进行正交

实验,将 n(丙烯酸):n(PEG)(A),催化剂的用量(以醇酸总质量计)(B),阻聚剂的用量(以醇酸总质量计)(C),反应时间(D)设为考虑因素,因为醇酸的量是主要影响因素,所以将此因素作为主因素,实验结果见表 1。根据表 1 中水平效应值 R 的大小,决定了各因素影响的主次顺序为:A> B> D> C。最佳酯化条件为 A1B1C1D1,即 n(丙烯酸):n(PEG)= 2.0: 1.0,对甲苯磺酸= 0.8%,对苯二酚= 0.4%,反应时间 6h,酯化率为 76.7%。

表 1 正交实验结果

Table 1 Results and Analysis of the Orthogonal Design

No.	A	B	C	D	Yield
	/ mol•mol ⁻¹	/ %	/ %	/ h	/ %
1	2.0/ 1.0(A1)	0.8(B1)	0.4(C1)	6(D1)	76.6
2	A1	1.0(B2)	0.6(C2)	8(D2)	74.8
3	A1	1.2(B3)	0.8(C3)	10(D3)	70.4
4	2.5/ 1.0(A2)	B1	C2	D3	70.3
5	A2	B2	C3	D1	71.36
6	A2	B3	C1	D2	71.02
7	3.0/ 1.0(A3)	B1	C3	D2	67.23
8	A3	B2	C1	D3	67.48
9	A3	B3	C2	D1	66.49
K1	221.8	214.13	215.1	214.45	
K2	212.68	213.64	211.59	213.05	
K3	201.2	207.91	208.94	208.18	
R	6.87	2.07	2.05	2.09	

根据正交实验的结果,在最佳条件下进行 3 次重复实验,酯化率均在 76.7%。

2.2 酯化产物的测定和表征

2.2.1 PEGA 的 FTIR. 测定: 由图 2 可以看出: 合成的酯的红外光谱吸收中羟基的特征吸收已经明显减小,1730cm⁻¹ 左右处出现新峰为 - C= O 的伸缩振动所引起的特征吸收谱带,1640cm⁻¹ 处出现了 C= C 的特征吸收峰,990 cm⁻¹ 出现的峰

为端烯烃的 δ 键面外弯曲振动峰,在 810cm⁻¹ 处出现的峰为烯氢键的变性振动吸收峰。1283- 1185 cm⁻¹ 左右处 - C- O - C- 反对称和对称伸展振动峰没有变化,说明 PEG 的内部结构没有被破坏。结果表明:PEG 与丙烯酸发生了酯化反应,生成了 PEGA,而转化率较高。

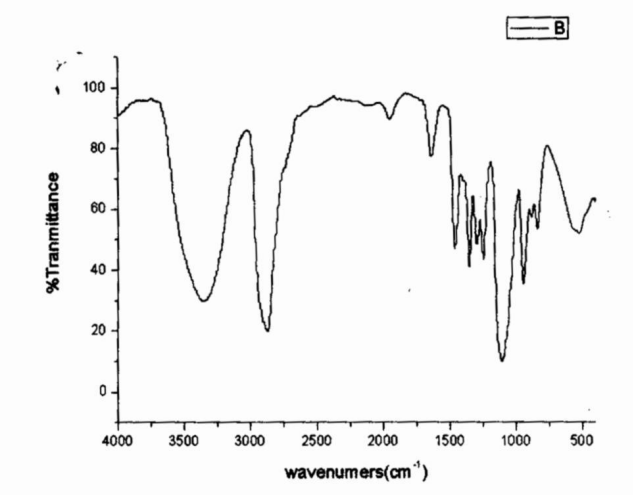


图1 PEG 原料红外谱图

Figure 1 Infrared Spectrogram of PEG Materials.

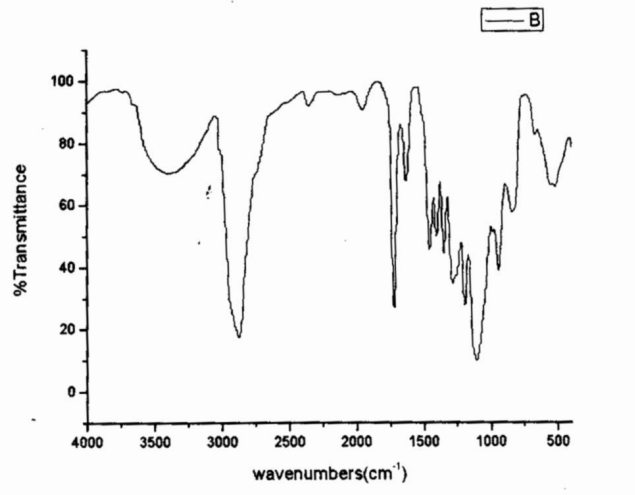


图2 PEGA 的红外谱图

Figure 2 Infrared Spectrogram of PEGA.

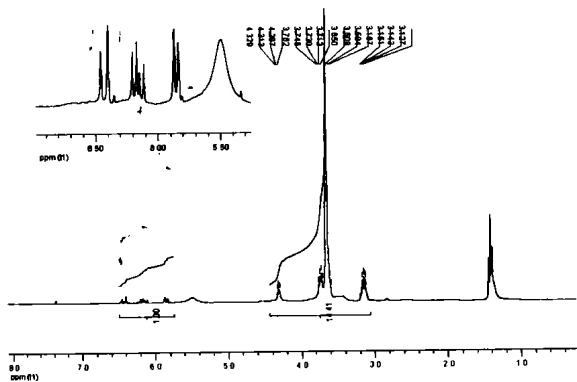
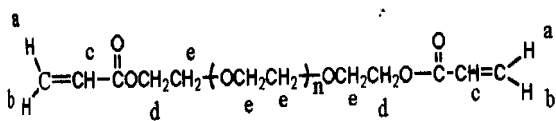
2.2.2 PEGA 的 ^1H NMR 测定

图3 PEGA 的核磁谱图

Figure 3 Nuclear Magnetic Spectrogram of PEGA



由图3可以看出: PEG 经过丙烯酸封端后, 在 5.7–6.4 ppm 出现双键的质子峰 a、b、c, 在 3.5–3.7 ppm 处 PEG 的氧乙烷结构单元的质子峰 e 没有变化。在 3.0–3.2 ppm 和 4.2–4.4 ppm 处为靠近酯基的亚甲基的质子峰的 d。通过 ^1H NMR 的结果分析进一步表明产物为 PEGA。

3 结论

(1) 通过本实验得到了合成 PEGA 的最好条件为: 丙烯酸/

PEG 的摩尔比为 2.0: 1.0, 反应温度是 110℃, 阻聚剂的用量为 0.4%, 反应时间为 6 小时, 催化剂的量为 0.8%, 产率为 76.7%。

(2) 本实验的产品经过 FTIR、 ^1H NMR 等的分析, 证明是目标产物, 产品纯度比较高。

参考文献

- [1] Zhenping Cheng, Xiulin Zhu, E.T. Kang, K.G. Neoh. Brush-Type Amphiphilic Diblock Copolymers from "Living"/Controlled Radical Polymerizations and Their Aggregation Behavior[J]. Langmuir, 2005, 21(): 7180–7185
- [2] 钟世华. pH 值敏感水凝胶的合成及药物缓释性能研究[J]. 湖南城市学院学报, 2003, 24(3): 100–102
- [3] 李崇智, 冯乃谦, 王栋民, 等. 梳形聚羧酸系减水剂的制备[J]. 表征及其作用机理. 硅酸盐学报, 2005, 33(1): 87–92
- [4] 李崇智, 李永德, 冯乃谦. 聚羧酸系减水剂德合成工艺研究[J]. 建筑材料学报, 2002, 5(4): 326–330
- [5] 向建南, 徐广宇, 张伟强, 等. 羧酸类共聚物 AE 减水剂的合成与分散性能研究[J]. 湖南大学学报(自然科学版), 1999, 26(4): 30–33
- [6] 孙民伟, 张键, 高彦芳, 谢续明. 交联剂分子量对高吸水性树脂性能的影响. 高分子学报, 2004, (4): 595–599
- [7] 邱玮丽, 杨清河, 马晓华, 等. 纳米复合聚合物电解质新型制备方法及其性能[J]. 复合材料学报, 2005, 22(2): 16–20
- [8] 李斌, 张世海, 陈勇, 等. 聚乙二醇二丙烯酸酯共聚物的合成及其红外激光固化性能研究[J]. 高分子材料科学与工程, 2001, 17(5): 162–164
- [9] 王艳芳, 王杰, 宋锡瑾. 脂肪酶在聚乙二醇二丙烯酸酯交联聚合物上的固定化[J]. 浙江大学学报(自然科学版), 2004, 31(5): 557–559
- [10] 蒋笃孝, 宋龄瑛. 十二烷基苯磺酸催化合成聚乙二醇二丙烯酸酯的研究[J]. 精细石油化工, 1999, (6): 25–27

(上接第 35 页)

常规磁共振血管成像(MRA)利用血液流动和血液流动所致相位改变来成像, 易有血液流动相关的各种伪影(如湍流、涡流等引起), 扭曲的血管及与扫描层面平行的血管易致层内饱和, 血管显示不满意, 且有较多的假阳性和较明显的夸大效应, 使得检查结果可靠性不高。且检查时间长, 病人较难配合, 空间分辨率低, 易有呼吸、吞咽及身体移动所致血管错位现象, 目前主要用于血管病变的筛选检查, 对于检测静脉系统疾病存在一定缺陷^[1,2]。

磁共振血管造影(CE-MRA)主要是依据时间增强效应和相位效应原理, 应用超短 TR/TE 的梯度回波序列, 静脉注射 Gd-DTPA 后, 血液 T1 值明显缩短, 而血管周围的背景组织的质子由于短 TR 而明显饱和, 加上脂肪抑制技术, 去掉静止组织, 即可获得流动的血流图像, 再通过三维数据采集, 减影技术及最大信号投影技术的应用, 可以获得清晰的血管影像。这种方法克服了血流的饱和效应及去相位引起的信号丢失, 不受血流方向的影响。采用屏气技术, 去除运动伪影, 三维成像提高了空间分辨率^[3]。

无论是针对动脉或是静脉进行检查, 正确估计或测算延

时扫描时间都很重要, 如扫描过早, 造影剂尚未到达靶血管部位, 或造影剂峰值落在空间采集外围, 致检查失败。如果准确把握扫描时间, 血管结构显示清晰, 能够得到满意图像, 有利于作出正确的临床诊断。因此我们要尽量掌握好扫描时间^[4,5]。

参考文献

- [1] Zeh H, Choyke PL, Alexander HR, et al. Gadolinium enhanced 3DMRA prior to isolated hepatic perfusion from metastases[J]. J Comput Assist Tomogr, 1999, 23: 664–669
- [2] 祁吉, 范占明, 刘继生, 主译. 临床磁共振血管成像[M]. 北京: 人民卫生出版社, 1998: 11
- [3] Vaccaro AR, Klein GR, Flanders AE, et al. Long term evaluation of vertebral artery injuries following cervical spine trauma using magnetic resonance angiography[J]. Spine, 1998, 23(7): 789–794
- [4] 高元桂, 蔡幼, 蔡祖龙. 磁共振成像诊断学[M]. 北京: 人民军医出版社, 1993: 91
- [5] 宋金松, 刘玉清, 朱杰敏, 等. 三维增强磁共振血管造影[M]. 中华放射学杂志, 1999, 33: 602–605