

科技与开发

# 甲基丙烯酸聚乙二醇单酯的合成与表征

杨超<sup>1,2</sup>, 王云普<sup>1,2</sup>, 刘汉功<sup>1,2</sup>, 刘东杰<sup>3</sup>, 郭金山<sup>4</sup>

(1.省部共建生态环境高分子材料教育部重点实验室, 兰州 甘肃 730070; 2.西北师范大学高分子研究所, 兰州 甘肃 730070; 3.西安理工大学 材料科学与工程学院, 西安, 陕西 710048; 4.兰州大学 化学化工学院, 兰州 甘肃 730000)

**摘要:**以聚乙二醇单甲醚-400与甲基丙烯酸直接酯化反应,以甲苯为带水剂、对甲苯磺酸为催化剂,合成甲基丙烯酸聚乙二醇单酯。通过实验确定酯化反应的最佳条件:甲基丙烯酸与聚乙二醇单甲醚-400的摩尔比为2.5:1,反应温度115℃,阻聚剂对苯二酚为0.78%(以醇酸总质量计),反应时间为9h,催化剂对甲苯磺酸为3%(以醇酸总质量计),产率为87.5%。产品结构经IR和<sup>1</sup>HMR、<sup>13</sup>CNM表征,证明为目标产物。

**关键词:**甲基丙烯酸;聚乙二醇单甲醚400;甲基丙烯酸聚乙二醇单酯;酯化反应

中图分类号: TQ325.7

文献标识码: A

文章编号: 1006-253x(2008)01-001-3

## Synthesis and Characterization of Methylacrylic Acid Polyethylene Glycol Single Methyl Ether (400) Ester

YANG Chao<sup>1,2</sup>, WANG Yun-pu<sup>1,2</sup>, LIU Han-gong<sup>1,2</sup>, LIU Dong-jie<sup>3</sup>, GUO Jin-shan<sup>4</sup>

(1.Key Laboratory of Eco-environment-Related Polymer Materials Ministry of Education, Lanzhou 730070, Gansu, China; 2.Institute of Polymer, Northwest Normal University, Lanzhou 730070, Gansu, China; 3.Institute of material science and engineer, Xi'an University of Technology, Xi'an, Shanxi, China; 4.College of Chemistry and Chemical Engineering; Lanzhou University, Lanzhou 730000, Gansu, China)

**Abstract:** Polyethylene glycol acrylate (PEGA) was synthesized by condensation of PEG (400) and methacrylic acid. 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 FT-IR and <sup>1</sup>HNMR. The ester yield reached 81% according to <sup>1</sup>HNMR.

**Key words:** methacrylic acid; methylacrylic acid polyethylene glycol single methyl ether (400) ester; pethacrylate polyglycol monoester; esterification

甲基丙烯酸聚乙二醇酯类是一类重要的化工原料,由于聚乙二醇支链具有很好的极性、水溶性和柔性,具有类似冠醚的结构特性,在诸多领域都有重要用途。涂料方面,该单体制备的丙烯酸树脂由于有长而柔软极性侧基的存在,既具有良好的柔韧性,又具有较好的耐溶剂性<sup>[1]</sup>,还可制备亲水性树脂,具有防雾作用,从而有望用于汽车玻璃和浴室镜等<sup>[2]</sup>。在聚合

物电解质方面,由于聚乙二醇支链对碱金属离子有强烈的络合能力和氧化还原稳定性,形成的络合物表现出较好的快离子导电性。官建国等<sup>[3]</sup>采用甲基丙烯酸聚乙二醇酯与甲基丙烯酸盐共聚,制备的聚合物电解质,离子导电率在30℃时为 $4.0 \times 10^{-6} \text{ S/cm}$ 。此外,甲基丙烯酸聚乙二醇酯还在吸水树脂、药物缓释凝胶、固定化酶、减水剂、分散剂、热敏材料等方面具有很重

收稿日期: 2007-10-30

作者简介: 杨超(1982-),男,满族,在读硕士,主要研究方向为涂料及不对称催化。

要的应用<sup>[4-10]</sup>。甲基丙烯酸聚乙二醇单甲醚酯的合成方法有很多,可采用酯交换法由低级酯(甲基丙烯酸甲酯)制备甲基丙烯酸高级酯,也可用直接酯化法由甲基丙烯酸和聚乙二醇单甲醚直接酯化制成。本研究采用直接酯化法,甲苯为脱水剂,对甲苯磺酸为催化剂,对苯二酚为阻聚剂。

## 1 实验部分

### 1.1 实验原料

聚乙二醇单甲醚-400,工业级,韩国进口;甲基丙烯酸,分析纯,天津博迪化学试剂公司;对甲苯磺酸,分析纯,上海三友化学试剂公司;甲苯,分析纯,天津大茂化学试剂公司;对苯二酚,分析纯,天津化学试剂公司;氢氧化钠,分析纯,天津化学试剂三厂

### 1.2 主要仪器

集热式恒温磁力搅拌器 DF-101S 型,河南巩义市仪器一厂;FTS 3000 傅立叶红外光谱仪,美国 DIGILAB;MERCURY 400 plus 超导傅立叶核磁共振谱仪 300MHz,美国 VARIAN。

### 1.3 实验步骤

$N_2$  保护下,在装有温度计,分水器和搅拌器的 250ml 三颈烧瓶中加入计量好的聚乙二醇单甲醚-400,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甲基丙烯酸、对甲苯磺酸和甲苯,搅拌,继续升温到 120,反应一定时间,至分水器中不再有水生成,反应结束。冷却至室温,依次用 10% NaOH,饱和食盐水洗涤,最后 60 下减压蒸去甲苯,得到无色透明的液体。

### 1.4 酯化率测定<sup>[11]</sup>

用移液管量取一定量(约 1g)反应液至锥形瓶中,用乙醇稀释后,以酚酞为指示剂,用已标定的标准 NaOH 溶液滴定至微红色,30s 内不褪色即为滴定终点,记录所耗碱量,计算所取样品的酸价和酯化率。

酸价的计算:  $\text{酸价} = C_{\text{NaOH}} \times V_{\text{NaOH}} \times 40 / m_{\text{样品}}$

式中:

C——NaOH 标准溶液摩尔浓度(mol/L);

V——滴定至终点所消耗的 NaOH 的体积(mL);

$m_{\text{样品}}$ ——所取样品的质量(g)。

酯化率的计算:  $\text{酯化率} = [(\text{初始酸度} - \text{检测时刻酸度}) / \text{初始酸度}] \times 100\%$

## 2 结果与讨论

### 2.1 反应产物的红外光谱

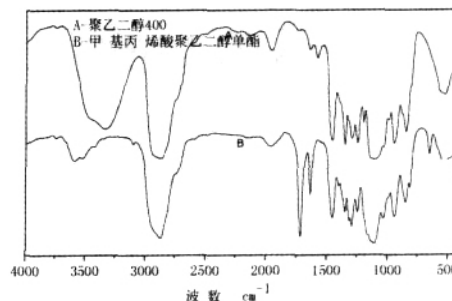


图1 聚乙二醇单甲醚(A)和甲基丙烯酸聚乙二醇单甲醚酯(B)红外谱图

图1中A为聚乙二醇单甲醚-400的红外光谱,B为甲基丙烯酸聚乙二醇单甲醚酯的红外光谱图。通过比较可以明显看出:A中 $3336.84\text{cm}^{-1}$ 为聚乙二醇单甲醚的-OH特征吸收峰, $1700 \sim 1750\text{cm}^{-1}$ 无明显的C=O的伸缩振动吸收峰, $1600 \sim 1650\text{cm}^{-1}$ 无明显的C=C的特征吸收峰;B中可以明显的看出 $3336.84\text{cm}^{-1}$ 的-OH特征吸收峰消失,说明-OH完全参加了酯化反应,特别是在 $1718.31$ 和 $1636.22$ 处分别出现了代表C=O和C=C的特征吸收峰, $946\text{cm}^{-1}$ 处为端烯烃的键面外弯曲振动峰,在 $854\text{cm}^{-1}$ 处为烯氢键的变形振动吸收峰。 $1283 \sim 1185\text{cm}^{-1}$ 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:生成物为甲基丙烯酸聚乙二醇单甲醚。

### 2.2 反应产物的<sup>1</sup>HNMR、<sup>13</sup>CNM分析

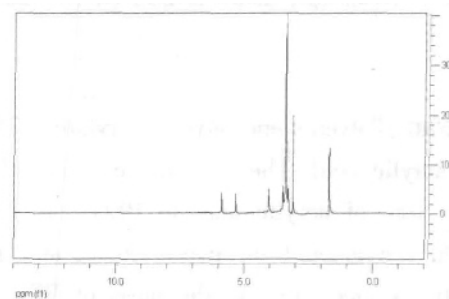


图3 甲基丙烯酸聚乙二醇单甲醚酯的<sup>1</sup>HNMR谱

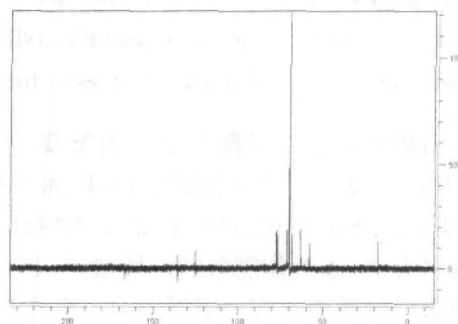


图4 甲基丙烯酸聚乙二醇单甲醚酯的<sup>13</sup>CNM谱

由图3可以看出:聚乙二醇单甲醚经过甲基丙烯酸酯化封端后,在5.35ppm和5.88ppm出现双键的质子峰,在3.5~3.2ppm处为聚乙二醇的氧乙烷结构单

元的质子峰没有变化。在 3.1ppm 为末端甲氧基的质子峰, 4.1ppm 处为靠近酯基的亚甲基的质子峰。

由图 4 可以看出: 167ppm 为酯基碳原子的化学位移, 136ppm 和 125ppm 为 C=C 中碳原子化学的位移, 77~68ppm 为聚乙二醇的氧乙烷结构单元的碳原子化学的位移, 58ppm 为甲氧基碳原子化学的位移; 18ppm 为甲基丙烯酸的甲基的碳原子化学的位移。通过 NMR 的结果分析进一步表明产物为甲基丙烯酸聚乙二醇单酯。

### 2.3 催化剂用量对酯化率的影响

在  $n_{(\text{MAA})}/n_{(\text{PEG})}$  为 2.5:1。反应温度为 115℃ 条件下, 考察催化剂(对甲苯磺酸)用量对反应酯化率影响, 结果见图 5。

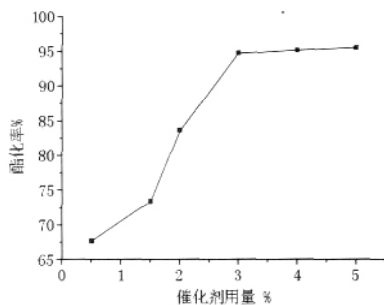


图 5 催化剂(对甲苯磺酸)用量对反应酯化率影响

由图 5 可以发现, 随着对甲苯磺酸用量的增大, 反应酯化率增大, 但对甲苯磺酸用量超过 3.0g 后, 酯化率不再有显著的变化, 因此对甲苯磺酸的用量确定为 3.0g。

### 2.4 反应温度对酯化率的影响

在  $n_{(\text{MAA})}/n_{(\text{PEG})}$  为 2.5:1, 不改变其他条件下, 考察反应温度对反应酯化率影响, 结果见表 1。

表 1 反应温度对酯化率的影响

反应温度/℃	95	100	105	110	115	120
酯化率/%	86.7	90.0	92.2	93.1	95.4	瓶壁出现大量聚合物

由表 1 可以看出, 随着反应温度的提高, 反应酯化率提高, 反应温度 115℃ 酯化率最高, 达到 95.4% 但反应温度超过 115℃, 产物会发生聚合, 影响产率。

### 2.5 反应时间对酯化率的影响

在  $n_{(\text{MAA})}/n_{(\text{PEG})}$  为 2.5:1, 反应温度为 115℃, 催化剂加入量为总质量 2% 的条件下, 反应时间对反应酯化率的影响见图 6。由图 6 可见, 反应的酯化率随着反应时间的增加而增大, 但当反应时间达到 9h 后, 再增加反应时间对反应酯化率的提高影响不大, 而且反应时间过长, 会导致单体聚合, 使产率下降。因此, 反应的最佳反应时间应为 9h。

### 2.6 醇酸比对酯化率的影响

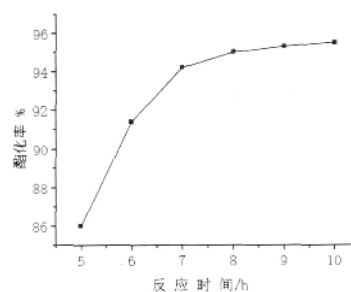


图 6 反应时间对酯化率的影响

其他条件不变, 考察醇酸比对酯化率的影响, 实验结果见图 7。由图 7 可知, 醇酸比对酯化率有一定的影响, 随着醇酸比的增加, 甲基丙烯酸浓度增加, 有利于提高醇的转化率, 酯化率相应提高。当醇酸比增加到 2.5 时, 酯化率几乎不再提高, 如果再进一步提高醇酸比, 在酯化物中会余留较多的甲基丙烯酸, 同时也会引入更多的阻聚剂, 浪费原料, 影响产物纯度。综合考虑, 醇酸比为 2.5 合适。

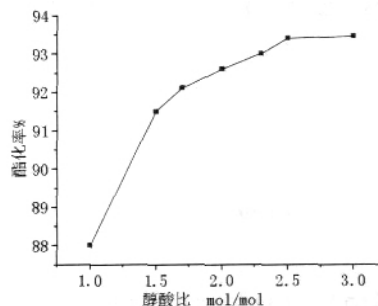


图 7 醇酸比对酯化率的影响

## 3 结论

(1) 由于酯化反应为可逆反应, 在试验条件下, 反应生成的水被及时分出, 有效地抑制了逆反应的进行, 能够显著提高甲基丙烯酸 / 聚乙二醇缩合反应的酯化率。

(2) 醇酸比和催化剂用量的增大, 反应温度的提高和反应时间的延长, 甲基丙烯酸 / 聚乙二醇反应酯化率首先增大然后趋于定值。

(3) 甲基丙烯酸 / 聚乙二醇缩合反应较理想的反应条件: 甲基丙烯酸 / 聚乙二醇单甲醚 -400 的摩尔比为 2.5:1, 反应温度 115℃, 阻聚剂对苯二酚为 0.78% (以醇酸总质量计), 反应时间为 9h, 催化剂对甲苯磺酸为 3% (以醇酸总质量计), 酯化率可达 95.4%, 产率可达 87.5%。

参考文献:

(下转第 11 页)

因此反应温度不宜过高,采用 45 加料,55 恒温的方法比较合适。

### 2.7 改性石油树脂与国外同类产品的性能比较

表 6 为改性石油树脂与国外同类产品上海金森树脂有限公司 E-2203LC 和科龙公司的 C-1100 的性能比较。

表 6 自制改性树脂与 E-2203LC、C-1100 之间的性能比较

样品名称	E-2203LC	C-1100	自制改性树脂
软化点/℃	89~96	95	87.5
色度/Ga	≤4	4+	2
蜡雾点/℃	≤104℃	88	92℃
180℃熔融粘度/mPa·s	≤250	185	190
热稳定性/Ga	9	6+	6
Mn	1012	1257	997
Mw	2332	2782	2572
Mz	4823	6799	4895

从表中的数据可知,自制的改性树脂除软化点略低外,其它色度、蜡雾点、Z 均分子量等指标均达到或优于同类产品。由于实验条件的限制,本实验仅能在常压下进行,因此本实验所制备的树脂的软化点略低。在工业化生产中聚合反应将在高压、隔绝空气的密闭反应釜中进行,软化点等性能指标还可以得到进一步提高,尽管如此,本实验所得到的改性树脂基本能够超过或接近同类产品的水平。

### 3 结论

以上研究发现,增加苯乙烯、异戊烯改性剂能够降低树脂的蜡雾点,提高树脂的收率,但会造成树脂软化点的降低;减少溶剂虽然能降低树脂蜡雾点,提高树脂软化点,但会造成树脂收率的下降;增加催化剂,提高反应温度能提高软化点,但同时也提高了石油树脂的蜡雾点,降低了相容性。在改性剂总量不变的情况下提高苯乙烯、异戊烯的配比可引起软化点、蜡雾点的同时降低。因此,为了得到性能优异的 C<sub>5</sub> 石油树脂必须综合考虑以上影响,优化工艺条件。

### 参考文献:

- [1] 于豪翰,衣秀玉. 碳五馏分的利用[J]. 乙烯工业,1993,5(4):23-28.
- [2] 江兴盛,邱明伟,等. 石油树脂及其在热熔胶中的应用[J]. 中国粘合剂,1997,6(4):34-37.
- [3] Noriharu A, Shigeru S. Process for preparing hydrogenated petroleum resin [P]. US:4540480,1985.
- [4] 李西忠,肖力,等. 马来酸酐改性 C<sub>5</sub> 石油树脂研究[J]. 精细石油化工,1997,(6):7-9.
- [5] GB/T 4507-1999. 沥青软化点测试法(环球法)[S].
- [6] GB/T 12007.1-1989. 环氧树脂颜色测定方法加德纳色度法[S].
- [7] 傅建松. C<sub>5</sub> 单烯烃馏分改性间戊二烯石油树脂[J]. 石油炼制与化工,2000,31(5):33-36.

(上接第 3 页)

- [1] 栾世方,范浩军,王利军,等. 丙烯酸单聚乙二醇酯及抗溶剂型丙烯酸树脂涂饰剂的合成[J]. 中国皮革,2002,1(31):35-38.
- [2] 刘金锁,张海朗. 溴代单甲基丙烯酸聚乙二醇酯的合成[J]. 化学研究与应用,2006,18:534-536.
- [3] 官建国,过俊石,谢洪泉. 双甲基丙烯酸酐氧基聚乙二醇与甲基丙烯酸盐共聚及导电性[J]. 高分子材料科学与工程,1998,3(14):63-66.
- [4] 易国斌,崔英德,廖列文. 聚乙二醇单酯的合成及其在高吸水性树脂中的交联作用[J]. 化工进展,2001,(6):42-45.
- [5] 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.
- [6] 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.
- [7] 张妍,韩素玉,王景惠,等. 甲基丙烯酸聚乙二醇单酯的制备[J]. 河北化工,2006,29(9):23-24.
- [8] 朱惟德,陈洁,华家栋,等. 聚甲基丙烯酸-聚氨酯-聚乙二醇复合物的热敏性研究[J]. 上海大学学报(自然科学版),1999,5(5):381-384.
- [9] 何尚锦,贾启燕,石可瑜,等. N-乙烯基-2-吡咯烷酮-丙烯酸共聚物-聚乙二醇半互穿网络水凝胶的合成及其药物缓释性能[J]. 应用化学,2002,8(19):742-745.
- [10] Jrg Schmitz, Harald Frommelius, Ulrich Pegelow, et al. A new concept for dispersing agents in aqueous coatings[J]. Progress in Organic Coatings, 1999, 35: 191-196.
- [11] 胡国栋,游长江,刘治猛,等. 聚羧酸系高效减水剂酯化反应动力学研究[J]. 化学建材,2003,(4):38-40.