

PHẢN ỨNG ĐIỀU CHẾ POLYETYLEN GLYCOL DIACRYLAT VÀ COPOLYME HÓA VỚI METYL METACRYLAT

Phạm Lê Phong, Hoàng Ngọc Cường

Trường Đại học Khoa Học Tự Nhiên, ĐHQG-HCM

(Bài nhận ngày 25 tháng 10 năm 2007, được chấp nhận đăng ngày 11 tháng 04 năm 2008)

TÓM TẮT: Polyetylen glycol diacrylat (PEGDA) đã được tổng hợp từ PEG400 và acryloyl clorua. Cấu trúc phân tử của PEGDA lần đầu tiên được xác định bằng khối phổ cho thấy hầu hết các phân tử PEGDA đều có hai nhóm acrylat ở hai đầu mạch. Cấu trúc này còn được xác định bằng phổ NMR, IR. Điều kiện của phản ứng tổng hợp PEGDA cũng đã được tối ưu: dung môi tốt nhất là THF, tỷ lệ số mol acryloyl clorua / PEG bằng 3 và thời gian là 1 ngày.

Phản ứng homopolyme hóa mạch gốc tự do của PEGDA được thực hiện không dung môi, do đó độ nhớt của phản ứng cao và hiệu suất chỉ đạt được 77 % (tương ứng 23% tan trong axeton). Phản ứng copolyme hóa PEGDA với MMA, khi hàm lượng PEGDA tăng, hiệu suất phản ứng giảm (% tan trong axeton tăng), độ trương trong EG tăng và T_g giảm. PEGDA là chất có độ nhớt cao, vai trò chất hóa dẻo lấn át vai trò khâu mạng của nó.

1. GIỚI THIỆU

Polyetylen glycol (PEG) là một polyme có khả năng hoà tan trong nước cũng như dung môi hữu cơ hương phươg. Nhờ tính chất này PEG được dùng làm chất nhũ hoá, chất tẩy rửa, chất hóa dẻo, chất bôi trơn. Ngoài ra PEG không độc, không mùi, trung tính, có khả năng bôi trơn, không bay hơi, không gây dị ứng nên còn được dùng trong dược phẩm [1]. Với xu hướng biến tính PEG nhằm ứng dụng trong các lĩnh vực như polyme, y tế, sinh học,... nhiều nghiên cứu đã được thực hiện. Trong phần nghiên cứu này sẽ tập trung trên hướng biến tính PEG thành polyetylen glycol diacrylat (PEGDA). Do có hai nhóm chức vinyl nên PEGDA có thể dùng làm chất khâu mạng nhằm làm tăng độ bền của polyme, trong khi vẫn có nhóm PEG tạo tính mềm dẻo và tính ưa nước của hệ khâu mạng thu được.

Để đồng trùng hợp PEG với các polyme vinyl khác, Gibson cùng cộng sự [2] đã thực hiện phản ứng acrylat hóa PEG bằng phản ứng ester hóa với anhydric metacrylic (AM) ở điều kiện thường (hoặc vi sóng) hoặc phản ứng với 2-isocyanatetyl metacrylat. Phản ứng trên PEG 1000 cho thấy ở nhiệt độ phòng với tỷ lệ mol AM/PEG = 2,2 phản ứng đạt độ chuyển hóa 82% sau 4 ngày. Tuy nhiên, dưới tác dụng của vi sóng (1100W) độ chuyển hóa đạt tương đương sau 4 phút. Với điều kiện thí nghiệm tương tự và tác nhân acrylat hóa là 2-isocyanatetyl metacrylat cho độ chuyển hóa cao hơn (93%).

PEGDA còn được dùng làm mạng lưới có chứa vòng giả ete crown để tạo phức với ion kim loại (Co^{2+} , Ni^{2+} , Zn^{2+} , Cd^{2+} , Cr^{2+} , Cu^{2+} , Nd^{2+} , Li^{+}) nhờ phản ứng polyme quang hóa [3].

Poly(tetrametylen ete) glycol diacrylat [$\text{CH}_2=\text{CHCO}_2(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})\text{COCH}=\text{CH}_2$] với phân tử lượng 250 – 2000 đã được Malucelli cùng cộng sự [4] tổng hợp từ phản ứng của diol tương ứng với axit acrylic, xúc tác bằng axit p-toluensulfonic. Sản phẩm diacrylat luôn có phân tử lượng nhỏ hơn diol ban đầu do phản ứng cắt mạch xảy ra trong môi trường axit. Mạng mỏng oligome diacrylat đã được khâu mạng bằng tia UV. Bằng phương pháp phân tích nhiệt và DMTA cho thấy T_g của hệ khâu mạng phụ thuộc phân tử lượng của oligome và mật độ khâu mạng ($1/M_c$).

Chất điện ly gel được điều chế từ phản ứng polyme quang hóa của $\text{Oligo(etylen glycol)}_n$ dimetacrylat ($n = 3, 9, \text{ và } 23$) có mặt chất hóa dẻo $\text{oligo(etylen glycol)}_n$, và LiCF_3SO_3 do nhóm nghiên cứu của Reiche [5] thực hiện. Độ dẫn điện ion của gel là 1024 S/cm ở 258°C và độ dẫn tăng khi độ nhớt của chất hóa dẻo giảm.

Để kiểm soát độ khâu mạng, Lin [6] cũng cộng sự đã tạo màng bằng cách polyme quang hoá hỗn hợp PEG mono và diacrylat. Độ thấm CO_2 của màng thu được cao hơn 50 lần so với của PEG bán kết tinh.

Ngoài ra PEGDA được dùng làm composit để ứng dụng trong việc tiết thuốc chậm do có khả năng tương tích sinh học cao [7], dùng làm mạng lưới bẫy protein trong thiết bị đầu dò [8].

Vậy PEGDA đã được nghiên cứu nhằm ứng dụng trong nhiều lĩnh vực, tuy nhiên trong điều kiện ở Việt Nam để chủ động trong nguồn hóa chất (do việc nhập hóa chất mất thời gian và tốn kém), đề tài này tiến hành điều chế PEGDA từ PEG và acryloyl clorua (cũng được điều chế từ phòng thí nghiệm), sau đó thử phản ứng (co)polyme hóa (với MMA) trong điều kiện không dung môi.

2. THỰC NGHIỆM

Acryloyl clorua (AcrCl): tự điều chế trong phòng thí nghiệm từ axit acrylic và PCl_5 (Hiệu suất 97%, Độ tinh khiết GC-MS 98,70%), SOCl_2 (Hiệu suất 90%, Độ tinh khiết GC-MS 99,36%).

PEG 400: Merck (Đức). THF: Shanghai (Trung Quốc). CH_2Cl_2 : Shanghai (Trung Quốc). Acid acrylic: Merck (Đức). Metyl acrylat: Prolabo (Pháp).

Máy sắc ký lỏng ghép khối phổ LC-MSD-Trap-SL (Agilent).

2.1. Điều chế a,w- diacrylat polyetylen glycol (PEGDA) từ PEG400

Phản ứng được thực hiện trong tủ hút. Hòa tan 8,00 gam ($2 \times 10^{-2} \text{ mol}$) PEG 400 và 11,5 mL ($8 \times 10^{-2} \text{ mol}$) triethylamin vào 40 mL dung môi trong erlen 250 mL, khuấy đều và làm lạnh ở $0 - 5^\circ\text{C}$. Một dung dịch gồm 6,5 mL ($8 \times 10^{-2} \text{ mol}$) acryloyl clorua hòa tan trong 20 mL dung môi được nhỏ giọt vào hệ trong 30 phút ở $0 - 5^\circ\text{C}$. Sau khi cho hết dung dịch acryloyl clorua, tăng nhiệt độ hệ phản ứng lên tới nhiệt độ phòng và tiếp tục khuấy trong khí quyển nitơ 24 giờ. Hỗn hợp sau phản ứng được lọc áp suất kém để loại bỏ phần muối không tan. Dung dịch sau khi lọc được loại hết dung môi bằng cô quay, thu được một hỗn hợp bột nhão màu trắng đục. Cho 15 mL THF vào hỗn hợp trên để hòa tan sản phẩm. Lọc để tách bỏ phần chất rắn không tan. Cho 5,0 gam Na_2CO_3 khan vào dung dịch sau lọc, khuấy trong 30 phút. Ly tâm để loại bỏ chất rắn. Dung dịch sau khi ly tâm được loại dung môi và hút chân không trong 2 giờ. Cân sản phẩm và tính hiệu suất. Sản phẩm là chất lỏng sệt, màu vàng nhạt ngả nâu, mùi dầu cá, tan nhiều trong axeton, THF, anisol, CH_2Cl_2 , nước, ít tan trong toluen, n-hexan, cyclohexan. Sản phẩm được bảo quản trong môi trường nitơ, ở $0 - 5^\circ\text{C}$. Phân tích sản phẩm bằng phổ IR, LC-MS, $^1\text{H-NMR}$, $^{13}\text{C-NMR}$.

2.2. Polyme hóa PEGDA khơi mào bằng gốc tự do

Phản ứng thực hiện trong điều kiện không dung môi. 2,00 gam PEGDA được cho vào ống nghiệm 10 mL. Sau khi hệ được đuổi hết không khí và nạp đầy khí N_2 , 0,0200 gam benzoyl peroxid được cho vào, khuấy đều trong 5 phút cho đến khi hệ đồng pha. Ngừng khuấy và đặt ống nghiệm vào trong bể ổn nhiệt ở 80°C cho đến khi hệ hóa rắn hoàn toàn trong thời gian 30 phút. Quá trình trùng hợp xảy ra trong điều kiện không khuấy. Chất rắn sau khi lấy ra khỏi bình phản ứng được nghiền mịn và chiết soxhlet với dung môi axeton 10 giờ. Sấy khô, cân và

tính hiệu suất. Sản phẩm tạo thành được gọi là poly(PEGDA) là một polyme có màu nâu nhạt, mềm. Khối lượng 1,53 gam, hiệu suất 77%.

Phổ IR của poly(PEGDA) (cm^{-1}): 1746 (C=O); 1212 (C-O, ester); 1149 (C-O, eter).

2.3. Tổng hợp copolyme PEGDA-MMA khơi mào bằng gốc tự do

Cho 1,00 gam MMA, 0,100 gam PEGDA và chất khơi mào benzoyl peroxit (tỷ lệ 1% khối lượng so với monome) vào ống nghiệm 10 mL. Đậy kín ống nghiệm bằng nút cao su và sục khí nitơ trong 10 phút. Đặt ống nghiệm vào bể ổn nhiệt ở 100°C trong 6 giờ. Ủ nhiệt sản phẩm 3 giờ ở 50°C . Lấy sản phẩm khỏi ống nghiệm, nghiền nhỏ và chiết soxhlet 10 giờ với dung môi axeton. Sau khi sấy khô, cân để xác định phần trăm tan trong axeton, sản phẩm tiếp tục được kiểm tra độ trương trong etylen glycol.

Trong quá trình khảo sát, tỷ lệ PEGDA được thay đổi từ thấp đến cao nên sản phẩm chuyển từ trạng thái cứng sang mềm và màu sắc từ không màu cho đến vàng nhạt.

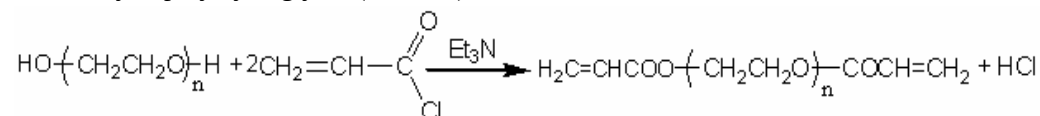
Để xác định khả năng tương hợp của PEGDA với MMA, sản phẩm được phân tích bằng DSC và so sánh với mẫu “trắng” là mẫu MMA không có PEGDA và mẫu poly(PEGDA).

3. KẾT QUẢ VÀ BIỆN LUẬN

3.1. Tổng hợp PEGDA

3.1.1. Phân tích cấu trúc sản phẩm PEGDA

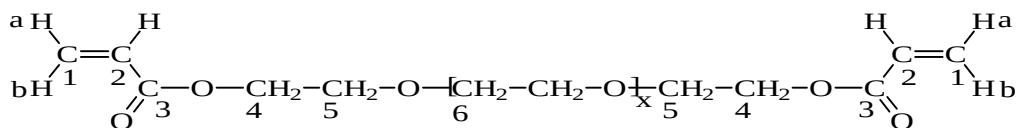
Phản ứng giữa PEG400 và lượng thừa acryloyl clorua xúc tác bằng triethylamin tạo thành α,ω -diacrylat polyetylen glycol (PEGDA).

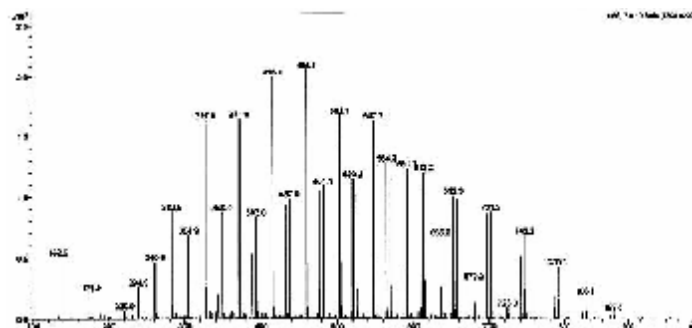


So sánh phổ IR của PEGDA và phổ IR của PEG400 cho thấy sự xuất hiện thêm các tín hiệu 810, 1195, 1633 (C=C), 1724 (C=O) chứng tỏ có sự hiện diện của nhóm ester acrylat. Sự mất đi của tín hiệu 3409, biểu trưng cho dao động OH đã cho thấy nhóm OH đã bị thay thế hoàn toàn.

Phổ ^1H -NMR của PEGDA cũng cho thấy xuất hiện nhóm acrylat: 6,35 (2H, d, $J=17\text{Hz}$, H1b); 6,20 (2H, dd, $J=17\text{Hz}$, $J=10\text{Hz}$, H2); 5,96 (2H, d, $J=10\text{Hz}$, H1a); 4,22 (4H, t, $J=4,5\text{Hz}$, H4); 3,64 (4H, t, $J=4,5\text{Hz}$, H5); 3,53 (8,7H, m, H6)

Phổ ^{13}C -NMR: 165,5 (C=O, C3); 131,7 ($\text{CH}_2=$, C1); 128,2 ($=\text{CH}$, C2); 70,6 (CH_2 , C6); 69,5 (CH_2 , C5); 65,2 (CH_2 , C4).





Hình 1. Phổ MS của PEG400

Phổ MS của tác chất PEG400 (Hình 1) cho các tín hiệu cách nhau 44 đơn vị đặc trưng cho nhóm ($\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O}$) sau:

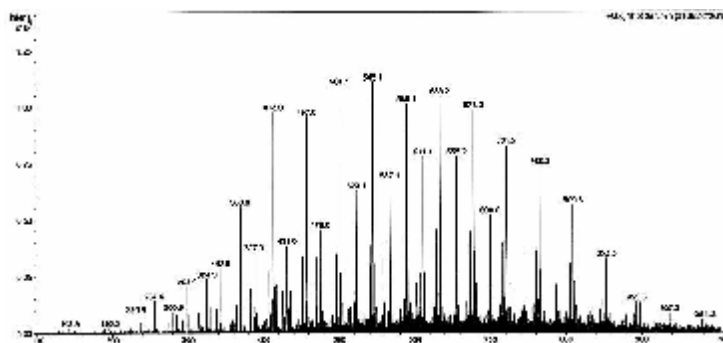
Cấu trúc	M	Tín hiệu khối phổ (Cường độ)					
		$M + \text{H}^+$		$M + \text{NH}_4^+$		$M + \text{Na}^+$	
$\text{HO}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_5\text{H}$	238	239	0,26			261	0,47
$\text{HO}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_6\text{H}$	282	283	0,88			305	0,69
$\text{HO}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_7\text{H}$	326	327	1,64	344	0,19	349	0,91
$\text{HO}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_8\text{H}$	370	371	1,66	388	0,55	393	0,84
$\text{HO}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_9\text{H}$	414	415	2,03	432	0,97	437	1,02
$\text{HO}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_{10}\text{H}$	458	459	2,10	476	1,06	481	1,10
$\text{HO}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_{11}\text{H}$	502	503	1,68	520	1,16	525	1,01
$\text{HO}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_{12}\text{H}$	546	547	1,64	564	1,30	569	1,16
$\text{HO}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_{13}\text{H}$	590	591	1,24	608	1,08	613	1,21
$\text{HO}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_{14}\text{H}$	634	635	0,68	652	1,02	657	1,02
$\text{HO}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_{15}\text{H}$	678	679	0,32	696	0,88	701	0,88
$\text{HO}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_{16}\text{H}$	722	723	0,08	740	0,52	745	0,70
$\text{HO}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_{17}\text{H}$	766			784	0,19	789	0,43
$\text{HO}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_{18}\text{H}$	810			828	0,06	833	0,19
$\text{HO}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_{19}\text{H}$	854			872	0,03	877	0,06

Phổ MS cho biết sản phẩm là một hỗn hợp chứa các polyme có độ trùng hợp khác nhau. Từ phân tử lượng và cường độ các mũi đặc trưng của $[\text{M} + \text{H}^+]$: tính được phân tử lượng trung bình số $M_n = 453$. Tương tự cho các ion $[\text{M} + \text{NH}_4^+]$: $M_n = 546$; $[\text{M} + \text{Na}^+]$: $M_n = 511$. Từ đó tính được phân tử lượng trung bình số của các phân tử trước khi bị ion hóa trong phổ MS $M_n = 496$.

Với phân tử lượng trung bình xác định bằng phương pháp khối phổ này có lẽ giá trị nên ghi là PEG500 thì hợp lý hơn. Ngoài ra đây là một polyme đa phân tán có phân tử lượng từ 238 đến 854 tương ứng với 5-19 mắt xích.

Tuy nhiên kết quả phân tử lượng xác định bằng phương pháp định phân nhóm chức axit và hydroxyl cuối mạch cho thấy phân tử lượng trung bình số của PEG400 là $M_n = 404$ g/mol. Tất nhiên phân tử lượng trung bình số xác định bằng các phương pháp khác nhau đều có chứa sai số của phương pháp. Như vậy để đơn giản và dễ thực hiện phản ứng biến tính nhóm hydroxyl có hiệu quả nên lấy giá trị phân tử lượng PEG thu được từ phương pháp định phân, hoặc một cách gần đúng $M_n = 400$ g/mol.

Sau khi phản ứng với acryloyl clorua, sản phẩm thu được cho kết quả khối phổ như trên hình 2.



Hình 2. Phổ MS của PEGDA

Phổ MS toàn phần của PEGDA cho các mũi đặc trưng cho các phân tử sau:

Cấu trúc	M	Tín hiệu khối phổ		
		$M + H^+$	$M + NH_4^+$	$M + Na^+$
$CH_2=CHCOO(CH_2CH_2O)_3COCH=CH_2$	258	-	-	281
$CH_2=CHCOO(CH_2CH_2O)_4COCH=CH_2$	302	-	-	325
$CH_2=CHCOO(CH_2CH_2O)_5COCH=CH_2$	346	-	-	369
$CH_2=CHCOO(CH_2CH_2O)_6COCH=CH_2$	390	-	-	413
$CH_2=CHCOO(CH_2CH_2O)_7COCH=CH_2$	434	435	452	457
$CH_2=CHCOO(CH_2CH_2O)_8COCH=CH_2$	478	479	496	501
$CH_2=CHCOO(CH_2CH_2O)_{11}COCH=CH_2$	522	523	540	545
$CH_2=CHCOO(CH_2CH_2O)_{12}COCH=CH_2$	566	567	584	589
$CH_2=CHCOO(CH_2CH_2O)_{13}COCH=CH_2$	610	611	628	633
$CH_2=CHCOO(CH_2CH_2O)_{14}COCH=CH_2$	654	655	672	677
$CH_2=CHCOO(CH_2CH_2O)_{15}COCH=CH_2$	698	699	716	721
$CH_2=CHCOO(CH_2CH_2O)_{16}COCH=CH_2$	742	743	760	765
$CH_2=CHCOO(CH_2CH_2O)_{17}COCH=CH_2$	786	787	804	809
$CH_2=CHCOO(CH_2CH_2O)_{18}COCH=CH_2$	830	831	848	853
$CH_2=CHCOO(CH_2CH_2O)_{19}COCH=CH_2$	874	-	-	897

Khối phổ của PEGDA cho các mũi tương tự của tác chất PEG ($M+H^+$, $M+NH_4^+$, $M+Na^+$) và cho thấy hỗn hợp polyme gồm chứa các phân tử oligome PEGDA với độ trùng hợp từ 3-19. Nếu giả sử trong sản phẩm có chứa phân tử PEG monoacrylat, khi đó phải có tín hiệu MS của M (theo công thức trên) – 54. Tuy nhiên trên phổ MS không có các tín hiệu này nên có thể kết luận hầu hết các phân tử đều có hai nhóm acrylat cuối mạch.

Khối phổ của PEG cho thấy độ trùng hợp nhỏ nhất là 5, trong khi PEGDA lại chứa các phân tử có độ trùng hợp của PEG là 3 và 4, tuy nhiên với lượng rất nhỏ. Có lẽ trong quá trình phản ứng, một phần nhỏ PEG bị cắt mạch và sau đó mới phản ứng với acryloyl clorua. Theo như Malucelli [4], khi phản ứng của diol với axit acrylic được xúc tác bằng axit p-toluensulfonic sản phẩm diacrylat luôn có phân tử lượng nhỏ hơn diol ban đầu do phản ứng cắt mạch xảy ra tốt hơn trong môi trường axit. Do đó để tránh giảm cấp nên thực hiện phản ứng trong môi trường bazơ (có mặt amin).

3.1.2. Ảnh hưởng của dung môi đến hiệu suất cô lập:

Dung môi sử dụng phải thỏa mãn hai điều kiện: Hòa tan tốt tác chất và sản phẩm và hòa tan ít hoặc không hòa tan sản phẩm phụ là muối triethylamonium clorua. Muối này phải được loại bỏ dễ dàng ra khỏi hỗn hợp phản ứng. Do đó, phản ứng được khảo sát trong một số dung môi khác nhau.

Bảng 1. Hiệu suất điều chế PEGDA theo dung môi

Dung môi	Độ phân cực [9]	Hiệu suất cô lập (%)
Toluen	33,9	19
$CHCl_3$	39,1	49
CH_2Cl_2	40,7	63
THF	37,4	87
Axeton	42,2	31

Điều kiện phản ứng chung: PEG400: 8,00 gam (0,02 mol); $CH_2=CHCOCl$: 6,5 mL (0,08 mol); Trietyl amin: tỷ lệ mol 1:1 so với $CH_2=CHCOCl$; Dung môi: 60 mL; Thời gian: 24 giờ.

Từ bảng 1 cho thấy THF là dung môi tốt nhất cho phản ứng, kế đến là CH_2Cl_2 . Với dung môi $CHCl_3$ tuy cho hiệu suất cô lập cao thứ 3 sau THF và CH_2Cl_2 nhưng lọc muối rất khó và lâu, đồng thời hòa tan muối rất nhiều, không có lợi, không nên chọn làm dung môi cho phản ứng. Dung môi có độ phân cực cao sẽ hòa tan nhiều muối amonium, làm cho dung dịch trở nên nhớt gây khó khăn cho quá trình lọc; hoặc dung môi có độ phân cực thấp như toluen, tương tác giữa PEG và dung môi không đủ mạnh để tách PEG ra khỏi chất rắn đều làm giảm hiệu suất cô lập sản phẩm. Bên cạnh đó, việc lựa chọn THF hay CH_2Cl_2 còn có thêm ưu điểm là có độ phân cực trung bình nên hỗ trợ tốt cho phản ứng thế S_N^2 .

3.1.3. Khảo sát hiệu suất cô lập theo tỷ lệ tác chất

Bảng 2. Ảnh hưởng của tỷ lệ AcrCl/PEG đến hiệu suất cô lập PEGDA

Thể tích AcrCl, mL	Số mol	Tỷ lệ mol AcrCl/PEG	Tỷ lệ nhóm chức	Hiệu suất, %	
				THF	CH_2Cl_2
5,0	0,06	3	1,5	86	69
6,5	0,08	4	2,0	87	63
8,5	0,10	5	2,5	55	25
10,0	0,12	6	3,0	20	*

Điều kiện phản ứng chung: PEG400: 8,00 gam (0,02 mol); Trietyl amin: tỷ lệ mol 1:1 so với $\text{CH}_2=\text{CHCOCl}$; Dung môi: 60 mL; Thời gian: 24 giờ. () không cô lập được sản phẩm.*

Để bảo đảm phản ứng xảy ra ở cả hai đầu nhóm hydroxyl của PEG, cần dùng lượng dư acryloyl clorua. Tuy nhiên cũng cần biết lượng dư cần thiết vì tác chất acryloyl clorua khá mắc nên tốn kém nếu dùng dư nhiều. Kết quả khảo sát được trình bày trong bảng 2.

Qua bảng 2 cho thấy khi tỷ lệ mol AcrCl/PEG từ 3 đến 4, tương đương tỷ lệ nhóm chức 1,5 đến 2 thì phản ứng luôn có hiệu suất cô lập cao và có xu hướng giảm khi tăng tỷ lệ AcrCl lên.

Thực nghiệm cho thấy khi tăng hàm lượng AcrCl-Et₃N thì sản phẩm càng khó cô lập, hiệu suất càng giảm. Nguyên nhân làm cho sản phẩm khó cô lập được là do khi tăng hàm lượng AcrCl-Et₃N lên đã làm cho độ phân cực của dung dịch phản ứng tăng. Muối Et₃N.HCl càng bị hòa tan nhiều vào dung dịch phản ứng và làm cho độ nhớt dung dịch tăng, gây khó khăn cho quá trình lọc hay ly tâm, nên làm giảm hiệu suất cô lập.

Vậy tỷ lệ mol AcrCl/ PEG tối ưu để thực hiện phản ứng là 3.

3.1.4. Khảo sát hiệu suất theo thời gian

Yếu tố thời gian cũng cần được khảo sát nhằm rút ngắn thời gian phản ứng có thể được.

Bảng 3. Hiệu suất cô lập PEGDA (%) khảo sát theo thời gian

Ngày	1	2	4	6
THF	87	92	88	91
CH ₂ Cl ₂	63	64	59	62
Axeton	31	64	69	65

Điều kiện phản ứng chung: PEG400: 8,00 gam (0,02 mol); $\text{CH}_2=\text{CHCOCl}$: 6,5 mL (0,08 mol); Trietyl amin: tỷ lệ mol 1:1 so với $\text{CH}_2=\text{CHCOCl}$; Dung môi: 60 mL.

Qua bảng 3 cho thấy: nếu dung môi là THF hoặc CH₂Cl₂ thì phản ứng được thực hiện sau một ngày là đủ. Đối với dung môi là axeton thì thời gian phản ứng là hai ngày. Số liệu hiệu suất trên chủ yếu phụ thuộc vào khả năng cô lập sản phẩm và loại muối amoni clorua vì theo lý thuyết acryloyl clorua có hoạt tính cao nên phản ứng xảy ra có thể đạt hiệu suất cao.

3.2. Tổng hợp Poly(PEGDA) và copolyme PEGDA-MMA khơi mào bằng gốc tự do:

Do PEGDA là một polyme có hai nối đôi tại hai đầu mạch nên khi trùng hợp mạch gốc tự do sẽ tạo thành poly(PEGDA) hay đồng trùng hợp mạch gốc tự do với MMA sẽ tạo thành copolyme PEGDA-MMA có cấu trúc mạng lưới với sự khâu mạng ngẫu nhiên.

Chính sự khâu mạng này đã làm cho poly(PEGDA) cũng như copolyme PEGDA-MMA không tan trong dung môi. Để đánh giá mức độ ảnh hưởng của PEGDA trên PMMA, poly(PEGDA) và copolyme PEGDA-MMA sẽ được khảo sát độ trương trong etylen glycol (EG). Thành phần mỗi polyme sẽ được phân tích bằng phổ IR.

Tín hiệu của C=O (1746 cm⁻¹) trên phổ IR cho thấy: Do các nối đôi C=C trong PEGDA đã tham gia vào phản ứng trùng hợp nên không còn tiếp xúc với C=O trong cấu trúc CH₂=CH-COO- nên tín hiệu của dao động C=O trong poly(PEGDA) lớn hơn tín hiệu của dao động C=O trong PEGDA (1724 cm⁻¹).

3.2.1. Đánh giá khả năng khâu mạng của copolyme PEGDA-MMA bằng độ tan trong axeton và độ trương trong etylen glycol (EG)

Copolyme PEGDA-MMA được xác định độ tan trong axeton (chiết soxhlet 10 giờ) và độ trương trong EG ở 110°C, 3 ngày. Với công thức tính độ tan và độ trương như sau:

Độ tan (%) = $(m_o - m)/m_o \times 100\%$; Độ trương (%) = $(m_t - m)/m_t \times 100\%$;

m_o , m : khối lượng mẫu trước và sau khi chiết bằng axeton trong 10 giờ.

m_t : khối lượng mẫu trương trong EG.

Kết quả được trình bày trong bảng 4.

Bảng 4. Độ tan trong axeton và độ trương trong EG của poly(PEGDA) và copolyme PEGDA-MMA

Copolymer PEGDA-MMA				Độ tan trong axeton, %	Độ trương trong EG, %
Tên mẫu	m_{PEGDA} , g	m_{MMA} , g	% PEGDA		
PMMA	0,0	10,0	0,0	100	-
M10	1,0	10,0	9,1	2	0
M20	2,0	10,0	16,7	4	0
M30	3,0	10,0	23,1	8	48
M35	3,5	10,0	25,9	12	231
poly(PEGDA)	10,0	0,0	100	23	530

Về lý thuyết nếu hiệu suất phản ứng xảy ra 100%, khi hàm lượng PEGDA tăng thì độ khâu mạng tăng, copolyme thu được hoàn toàn không tan trong axeton và độ trương trong EG giảm. Tuy nhiên kết quả thực nghiệm cho thấy poly(PEGDA) có độ tan lớn nhất (23%) (hay nói cách khác hiệu suất phản ứng là 77%) và copolyme PEGDA-MMA có hàm lượng PEGDA tăng thì độ tan trong axeton cũng tăng. Khi copolyme hóa PEGDA với MMA, MMA đóng vai trò vừa là tác chất vừa là dung môi nên làm độ nhớt của hệ phản ứng giảm đáng kể nên hiệu suất phản ứng tăng (% tan trong axeton giảm) khi hàm lượng MMA tăng. Bảng 4 cho thấy chỉ cần 10% khối lượng của PEGDA so với MMA đã làm cho độ tan trong axeton của sản phẩm copolyme giảm đáng kể, so với PMMA thì tan hoàn toàn. Điều này chứng tỏ khả năng khâu mạng của PEGDA đối với PMMA là rất tốt.

Kết quả đo độ trương trong EG (Bảng 4) cho thấy poly(PEGDA) có độ trương cao nhất (530%). Các mẫu copolyme có 10% và 20% PEGDA hầu như không trương; các mẫu copolyme có hàm lượng PEGDA 30% và 35% có độ trương tăng đáng kể trong EG (48% và 231%). Điều này cho thấy khả năng trương của copolyme trong EG bị ảnh hưởng chủ yếu bởi tương tác của EG với các chuỗi PEG hơn là chịu ảnh hưởng của độ khâu mạng.

Cấu trúc của copolyme thu được theo dự đoán cho thấy do khoảng cách giữa hai nhóm acrylat tương đối dài (PEG400) nên làm tăng khoảng trống giữa các mạch polyme do đó làm cho polyme mềm dẻo hơn (T_g giảm), dễ trương hơn và số lượng nút mạng trở nên ít quan trọng.

3.2.2. Đánh giá khả năng khâu mạng của poly(PEGDA) và copolyme PEGDA-MMA bằng phân tích nhiệt DSC

T_g của mẫu PMMA trùng hợp gốc tự do trong điều kiện khảo sát là 115°C. Khi đồng trùng hợp PEGDA với MMA, copolyme tạo thành sẽ được khâu mạng bởi PEGDA. Từ đó PEGDA có hai hướng tác động ngược chiều lên giá trị T_g của copolyme PEGDA-MMA:

- PEGDA đóng vai trò là chất khâu mạng PMMA, làm tăng giá trị T_g của copolyme PEGDA-MMA.
- PEGDA đóng vai trò như một chất hóa dẻo cho PMMA và làm giảm T_g của copolyme PEGDA-MMA.

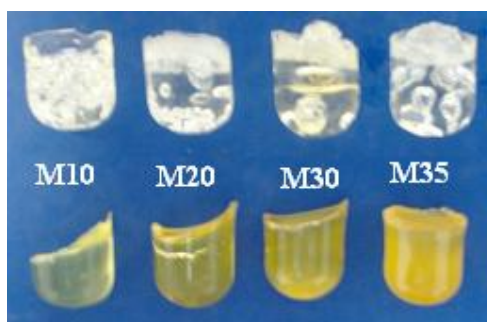
Kết quả phân tích DSC của copolyme PEGDA-MMA được trình bày trong bảng 5.

Bảng 5.Kết quả phân tích DSC của PMMA và copolyme PEGDA-MMA

Mẫu	PMMA	M10	M20	M30	M35
% PEGDA	0	9,1	16,7	23,1	25,9
T _g , °C	115	105	85	55	50

Kết quả từ DSC cho thấy copolyme chỉ có 1 giá trị T_g, đây là dấu hiệu của sự tương hợp giữa hai polyme. Sự khác biệt giữa hai polyme này chỉ ở nhóm PEG, tuy nhiên do PEGDA bị polyme hóa ngẫu nhiên trong khối MMA nên việc tách pha (nếu có) khó có thể xảy ra. Khi hàm lượng PEGDA trong copolyme tăng, T_g giảm. Kết quả này cho thấy vai trò hóa dẻo của PEGDA đã ảnh hưởng đến T_g mạnh hơn vai trò khâu mạng.

Để kiểm chứng khả năng tương hợp, các mẫu MMA khác được trộn với tỷ lệ 1,0/10, 2,0/10, 3,0/10 hoặc 3,5/10 PEG400/MMA và tiến hành trùng hợp trong điều kiện tương tự điều kiện trùng hợp các mẫu copolyme trên. Tuy nhiên, trong quá trình trùng hợp đã xảy ra hiện tượng tách pha giữa PMMA (cứng) và PEG 400 (mềm). Trái lại các mẫu copolyme PEGDA-MMA cho sản phẩm trong không tách pha.



Hình 1.Hình chụp sản phẩm tương ứng các mẫu M10, M20, M30, M50 với hàng trên chỉ trộn thô PEG 400 với MMA sau đó polyme hóa và hàng dưới cho hệ copolyme PEGDA-MMA.

4.KẾT LUẬN

Điều kiện phản ứng tổng hợp PEGDA đã được tối ưu nhằm sử dụng lượng acryloyl clorua tối thiểu trong thời gian ngắn nhất. Cấu trúc của PEG400 và PEGDA lần đầu tiên được xác định chi tiết bằng phổ MS cho thấy hầu hết các phân tử PEGDA đều có hai nhóm acrylat ở hai đầu mạch. Cấu trúc này còn được xác định bằng phổ NMR, IR.

Phản ứng (co)polyme hóa mạch gốc tự do của PEGDA với MMA được thực hiện không dung môi, do đó độ nhớt của phản ứng cao và độ chuyển hóa không thể đạt được 100%. Các tính chất của sản phẩm như độ tan, độ trương, T_g hầu như khác với những gì dự đoán. Hầu hết các tính chất này do PEG quyết định. Các mắt xích PEG trong PEGDA đóng vai trò như là chất hóa dẻo, tuy nhiên nhờ sự khâu mạng mà giảm đáng kể độ tan trong dung môi.

Việc tạo thành mạng lưới hoặc hydrogel vừa ưa nước vừa ưa dầu bằng phản ứng polyme hóa gốc tự do có ý nghĩa trong việc phát triển hướng ứng dụng của PEG trong lĩnh vực y sinh học.

POLYETHYLENE GLYCOL DIACRYLATE, SYNTHESIS AND COPOLYMERIZATION WITH METHYL METHACRYLATE

Pham Le Phong, Hoang Ngoc Cuong
University of Natural Sciences, VNU-HCM

ABSTRACT: Polyethylene glycol diacrylate (PEGDA) was obtained from the reaction of PEG400 with acryloyl chloride. The structures of PEGDA were characterized by LC-MS, IR, NMR. Comparing the mass spectra of PEG400 and PEGDA showed that the end groups of PEGDA were acrylates. The reaction conditions such as type of solvents, reactants ratio, reaction time were optimized. The highest reaction yield was obtained by using THF as solvent, AcrCl/PEG = 3 and after 1 day.

The radical polymerizations of PEGDA were done in bulk, therefore the viscosity of the reaction was very high, then the reaction yield was only 77% (23% dissolved in acetone). In the copolymerization of PEGDA with MMA, as the concentrations of PEGDA increased, the viscosity of the reaction increased, then the reaction yields decreased (the acetone soluble fractions in the product increased), the swellability in EG increased, and the T_g decreased. All of these changes were caused by the high viscosity of PEGDA and its role as the plasticizer was more important than as the crosslinking agent.

Key words: Polyethylene glycol diacrylate, crosslinked copolymers, LCMS, IR, NMR, T_g .

TÀI LIỆU THAM KHẢO

- [1]. <http://www.chemicaland21.com/industrialchem/functionalMonomer/POLYETHYLENE GLYCOL DIACRYLATE.htm>
- [2]. Lin-Gibson S., Bencherif S., Cooper J.A., Wetzel S.J., Antonucci J.M., Vogel B.M., Horkay F., and Washburn N.R., *Biomacromolecules* 5, 1280 (2004).
- [3]. Elliott B.J., Scranton A.B., Cameron J.H., Bowman C.N., *Chem. Mater.* 12, 633 (2000).
- [4]. Malucelli G., Gozzelino G., Bongiovanni R., Priola A., *Polymer* 37, 2565 (1996).
- [5]. Reiche A., Sandner R., Weinkauff A., Sandner B., Fleischer G., Rittig F., *Polymer* 41, 3821 (2000).
- [6]. Lin H., Freeman B.D., *J. Membr. Sci.* 239, 105 (2004).
- [7]. Raman R.M.K., Chellamuthu P., Tang L., Nguyen K.T., *Biotechnol. Prog.* 22, 118 (2006).
- [8]. Revzin A. et al., *Langmuir* 17, 5440 (2001).
- [9]. March J., *Advanced Org. Chem., Reactions, Mechanisms, and Structure*, 4th Ed. John Wiley & Sons p.361 (1992).