

在交联聚合物微球 GMA/MMA 表面接枝固载聚乙二醇的研究*

庄儒彬 高保娇** 张 健 李 丹

(中北大学化工系 太原 030051)

摘 要 以乙二醇二甲基丙烯酸酯为交联剂,采用悬浮聚合方法,制备了甲基丙烯酸缩水甘油酯(GMA)和甲基丙烯酸甲酯(MMA)的交联微球 GMA/MMA. 使用 Lewis 酸催化剂,通过环氧键的开环反应,将聚乙二醇(PEG)偶合接枝在交联微球 GMA/MMA 表面,实现了 PEG 的固载化,制得了三相相转移催化剂 PEG-GMA/MMA. 重点考察了各种因素对 PEG 接枝固载过程的影响,并研究了反应机理. 实验结果表明,以交联微球 GMA/MMA 为载体,可以顺利地实现 PEG 的固载化,这是制备 PEG 三相相转移催化剂的简捷途径. 实验发现, Lewis 酸也能催化环氧键的开环反应,而且比质子酸的催化更加有效. 溶剂的极性对偶合接枝反应的影响较大,采用极性大的溶剂有利于 PEG 的接枝固载. 偶合接枝体系中,过高的催化剂用量会导致 PEG 双端羟基参与接枝反应,使载体表面大分子之间发生附加交联,不利于 PEG 的接枝固载. 在适宜的反应条件下,接枝微球 PEG-GMA/MMA 表面的 PEG 接枝度可达 0.20 g/g.

关键词 聚乙二醇, 偶合接枝, 甲基丙烯酸缩水甘油酯, 三相相转移催化剂, 开环反应

相转移催化(phase-transfer catalysis, PTC)技术是加快两相之间(液-液、固-液)有机反应的有效手段,在有机合成中占有十分重要的位置^[1,2],可使某些用传统方法难以实现的反应顺利进行,而且反应条件温和,操作简便,合成效率高,不论在实验室或工业上都得到了广泛的应用,可用于多种反应类型,包括烷基化反应、取代反应、氧化反应及酯化反应等^[3~6],甚至还可用于大分子反应与生化反应^[7,8]. 相转移催化剂有两种类型,一类是□盐,包括季铵盐和季□盐;另一类是大杂环化合物,包括冠醚和氮杂穴状化合物^[9]. 两类相转移催化剂相比,冠醚类化合物的催化活性更优. 聚乙二醇(PEG)在水介质中分子呈曲链状态,具有络合金属正离子的能力,形成带正电荷的络合物,该络合物与冠醚/金属离子络合物相类似,能与负离子试剂结合形成离子对,从而将负离子试剂转入到有机相中与底物发生反应. 因此,聚乙二醇(PEG)被称为为开链冠醚^[10,11],是一种重要的相转移催化剂,而且与冠醚相比,PEG 具有无毒、价廉与易合成等优点^[12,13],在有机合成中具有良好的应用前景.

普通的两相相转移催化体系,催化剂难以分离回收,无法重复使用,而且还影响产物的纯度^[14,15],于是研究者们将相转移催化基团固载于聚合物载体或无机载体上,发展了三相相转移催

化技术(triphasic catalysis, TPC)^[16,17],其明显的优点在于可用简单的过滤方法分离出催化剂,进行循环使用,大大提高了合成效率. 将 PEG 固载于聚合物载体上形成三相相转移催化剂并应用于有机合成,虽已有报道,但研究者所采用的聚合物载体均为交联聚苯乙烯微球,需要先将微球进行化学修饰,而后才能将 PEG 得以固载^[18,19]. 本文制备了甲基丙烯酸缩水甘油酯(GMA)与甲基丙烯酸甲酯(MMA)的交联聚合物微球 GMA/MMA,利用微球表面环氧基团的开环反应,通过偶合接枝,简捷地实现了 PEG 的固载化,制得了三相相转移催化剂 PEG-GMA/MMA,深入研究了固载化过程中各种因素的影响规律. 对于促进聚乙二醇作为相转移催化剂在有机合成及高分子反应中的应用,具有明显的参考价值,类似的研究尚鲜见报道.

1 实验部分

1.1 试剂与仪器

GMA(苏州南航化工有限公司),分析纯,使用前经减压蒸馏提纯; MMA(天津市瑞金特化学品有限公司),分析纯,使用前经减压蒸馏提纯; 乙二醇二甲基丙烯酸酯(EGDMA,山东烟台云开化工有限公司),工业级,使用前进行减压蒸馏; 聚乙二醇 400 (PEG, 北京化工厂),分析纯; 聚乙烯醇(PVA,聚合度为 2200,山西三维化工有限公司),

试剂级三氟化硼(BF_3 , 乙醚溶液, 天津市华东试剂厂), 分析纯 N,N -二甲基甲酰胺(DMF, 无锡市东风化工厂) 其它化学试剂均为市售分析纯试剂。

1700 型傅立叶红外光谱仪 (FTIR, 美国 Perkin-Elmer 公司); 438VP 型扫描电子显微镜 (SEM, 英国 LEO 公司); 带有测微尺的 XSZ-4 型双目生物显微镜 (太原光学仪器厂); SP3400 型气相色谱仪 (FID 检测器, Perkin Elmer 公司); TG16-WS 台式高速离心机 (湖南湘仪集团)。

1.2 GMA/MMA 交联微球的制备

采用悬浮聚合法制备 GMA 与 MMA 交联微球 GMA/MMA。将 2 g 的分散剂 PVA 及 5 g NaCl 溶于 100 mL 蒸馏水中, 构成连续相水相, 加入到装有搅拌器、冷凝管、导气管的四口瓶中; 将 3 mL GMA、4 mL MMA 与 2 mL EGDMA 混溶, 构成分散相油相, 加入到水相中, 搅拌下使两相充分分散, 同时通入氮气, 排除空气 30 min。加热使反应体系的温度升高到 75°C , 将 0.05 g 的引发剂 AIBN 溶于少量甲苯中, 加入到反应体系中, 在氮气保护下, 于 75°C 恒温搅拌反应 2 h, 然后将体系温度升高到 85°C 再反应 2 h, 制得半透明状的白色微球 (平均粒径为 $200\ \mu\text{m}$)。

1.3 聚乙二醇在 GMA/MMA 微球表面的接枝及表征

1.3.1 偶合接枝过程 称取 1 g 交联微球 GMA/MMA, 加入到装有搅拌器和回流冷凝管的四口烧瓶中, 再加入 40 mL 的溶剂 DMF, 使微球溶胀 3 h 后, 加入 1 mL 聚乙二醇与 0.5 mL 催化剂 BF_3 , 在水浴恒温 60°C 的条件下反应 6 h。反应结束后, 用乙醇和去离子水分别多次洗涤产物, 于干燥箱中室温条件下干燥 24 h, 制得接枝微球 PEG-GMA/MMA。

1.3.2 接枝微球的表征 采用 KBr 压片法测定交联微球 GMA/MMA 微球接枝前后的红外光谱, 并进行比较之, 以确认接枝微球 PEG-GMA/MMA 的化学结构。

采用称重法测定接枝微球 PEG-GMA/MMA 表面 PEG 的接枝量, 并按公式 (1) 计算接枝度 (grafting degree, GD)。

$$\text{GD} = \frac{m_2 - m_1}{m_2} \quad (1)$$

式中, m_1 (g) 为交联微球 GMA/MMA 的质量; m_2 (g) 为接枝微球 PEG-GMA/MMA 的质量。

1.4 考察各种因素对接枝反应的影响

固定其它反应条件, 分别采用质子酸 (硫酸) 与路易斯酸 (BF_3 与 SnCl_4) 为催化剂, 进行偶合接枝反应, 测定接枝微球 PEG-GMA/MMA 的接枝度, 考察催化剂性质对开环接枝反应的影响; 以 BF_3 为催化剂, 在相同的其它反应条件下, 改变溶剂种类, 进行偶合接枝反应, 测定 PEG 接枝度, 考察溶剂极性对接枝反应的影响; 改变偶合接枝反应的温度, 测定 PEG 接枝度随时间的变化, 考察温度的影响。

1.5 初步考察相转移催化剂 PEG-GMA/MMA 的催化活性

以氯化苄与乙酸钠合成乙酸苄酯的反应体系为模型体系, 初步考察 PEG-GMA/MMA 作为三相相转移催化剂的催化活性。2.5 mL 的氯化苄溶于 10 mL 氯仿, 构成油相, 加入到在装有电动搅拌器、回流冷凝管及温度计的四口瓶中, 再加入 50 mL 的乙酸钠水溶液 (浓度为 2 mol/L), 构成水相; 最后加入 4 g 接枝度为 0.15 的固体催化剂 PEG-GMA/MMA (体系中 PEG 的量为 1.5 mmol), 构成三相相转移催化反应体系。在 500 r/min 的搅拌速度下, 于 55°C 下恒温反应。在不同的反应时间, 取样离心分离, 取有机相, 采用气相色谱法分析氯化苄的转化率。

2 结果与讨论

2.1 相转移催化剂 PEG-GMA/MMA 的制备过程

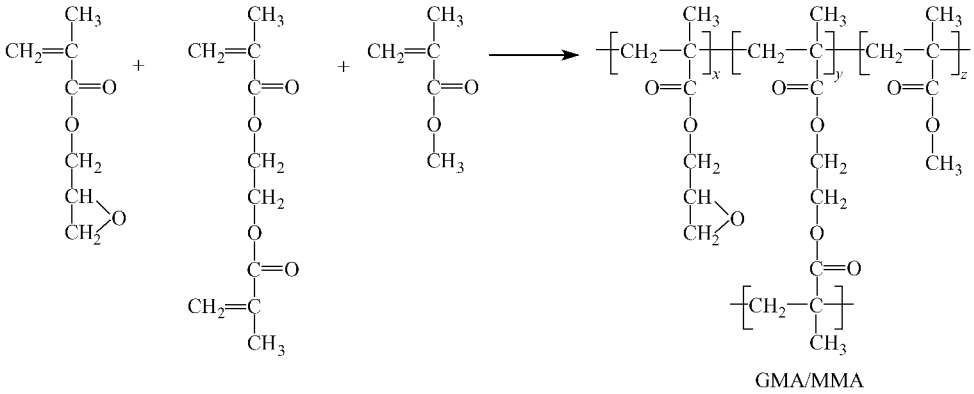
在悬浮聚合体系中, 使单体 GMA、MMA 与交联剂 EGDMA 发生共聚合, 制得了交联微球 PGMA/MMA/EGDMA (因为 GMA 与 MMA 为主单体, 故将交联微球记作为 PGMA/MMA); PEG 分子链具有端羟基, 在催化剂作用下, PEG 的端羟基作为亲核进攻基团, 使微球 PGMA/MMA 表面的环氧基团发生开环成醚反应, 从而将 PEG 偶合接枝在交联微球 PGMA/MMA 表面, 形成接枝微球 PEG-PGMA/MMA, 整个制备过程如图 1 所示。

2.2 微球的表征

2.2.1 红外光谱 图 2 为交联微球 GMA/MMA 与接枝微球 PEG-GMA/MMA 的红外光谱图。



(1) Copolymerization in a suspension system



(2) Coupling graft reaction

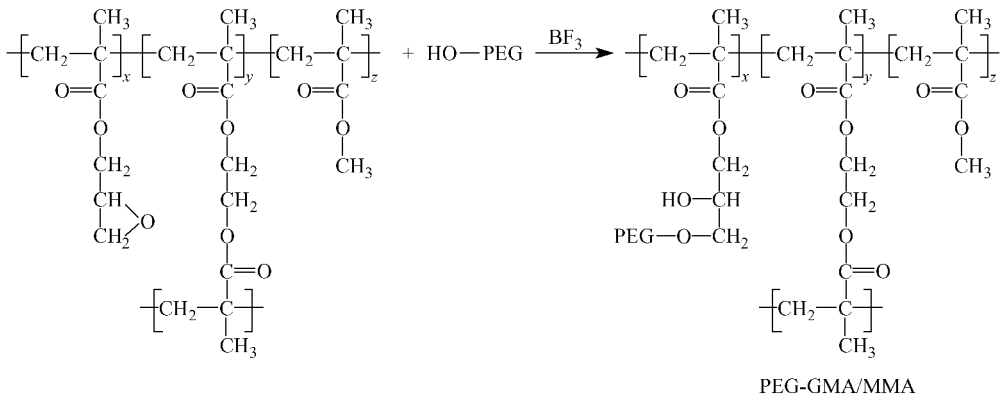


Fig. 1 Preparation process of microspheres PEG-GMA/MMA

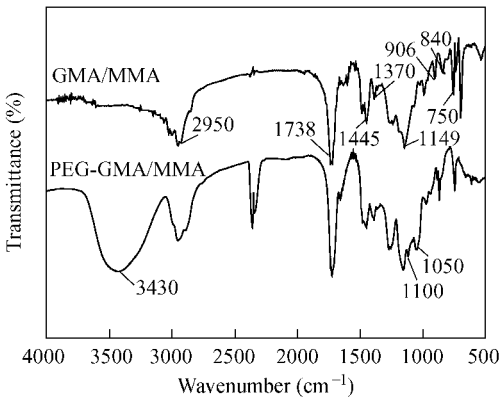


Fig. 2 FTIR spectra of GMA/MMA and PEG-GMA/MMA microspheres

GMA 单体单元中环氧键的特征吸收峰为 906 cm^{-1} 和 840 cm^{-1} 处的峰.

在接枝微球 PEG-GMA/MMA 的红外光谱中, 906 和 840 cm^{-1} 处的环氧键特征吸收已经消失, 同时在 3430 、 1050 及 1100 cm^{-1} 处出现了 3 个新峰. 3430 与 1050 cm^{-1} 处的峰为 PEG 羟基的特征吸收峰, 前者为缔合羟基的特征吸收, 后者为 PEG 端羟基(伯醇)的特征吸收. 1100 cm^{-1} 处的峰为 PEG 分子链中醚键 $\text{C}-\text{O}-\text{C}$ 的特征吸收. 上述谱峰的变化充分表明, 聚乙二醇已通过环氧基团之间的开环成醚反应, 偶合接枝在交联微球 GMA/MMA 表面, 形成了接枝微球 PEG-GMA/MMA.

2.2.2 微球的形貌 图 3 是交联微球 GMA-EGDMA-MMA 的 SEM 照片. 可以看出, 微球的球形度良好, 粒径比较均匀, 通过调节共聚合条件, 可以制得粒径不同的微球. 从放大倍数大的 SEM 照片中还可以看到, 微球表面分布有微孔, 这是由于在微球制备过程中引入少量致孔剂甲苯(引发剂溶剂)所致. 在交联微球表面接枝 PEG 后, 微球的球形度依然保持良好.

在交联微球 GMA/MMA 的红外光谱中, 显示出 3 种甲基丙烯酸酯类单体单元的共同特征吸收峰, 1738 cm^{-1} 处的峰为酯羰基的特征吸收; 1149 cm^{-1} 处的峰为酯基中 $\text{C}-\text{O}-\text{C}$ 的不对称伸缩振动吸收; 2950 cm^{-1} 处的峰为则为主链侧甲基的特征吸收. 1445 与 1370 cm^{-1} 处的峰为 MMA 单体单元中酯甲基的特征吸收; 750 cm^{-1} 处的峰为 EGDMA 单体单元中两个相邻亚甲基的振动吸收.

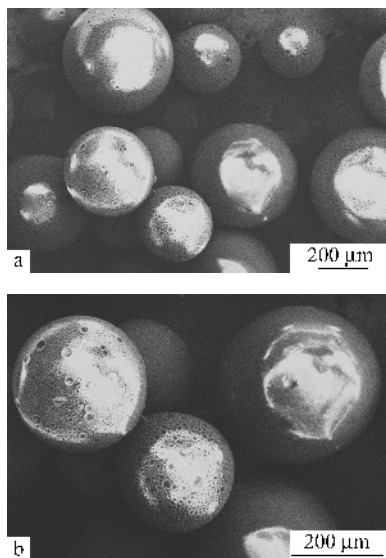


图 3 SEM images of microspheres of GMA/MMA crosslinked with EGDMA

2.3 各种因素对接枝反应的影响

2.3.1 催化剂性质的影响及路易斯酸催化开环机理 本研究分别采用质子酸和路易斯酸两类催化剂,进行了接枝反应,考虑到在较高反应温度下若使用盐酸, HCl 会挥发,故质子酸采用稀硫酸.在两类酸催化剂用量相同的条件下(催化剂的物质的量为 PEG 物质的量的 5%),测定了接枝微球 PEG-GMA-MMA 表面 PEG 接枝度随时间的变化,如图 4 所示.

在环氧化合物的开环反应中,一般使用质子酸或碱性化合物作为催化剂,本研究中的微球

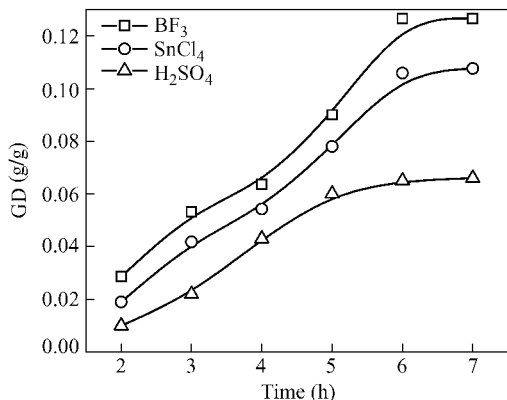
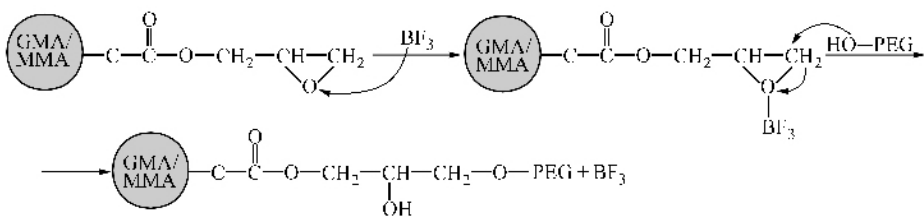


图 4 Variation of PEG grafting degree with time using different catalysts
Reaction temperature 60℃ ; Solvent dioxane

GMA/MMA 是甲基丙烯酸酯类聚合物微球,为防止其水解,故采用酸性催化剂,并探索路易斯酸催化剂的催化效果.从图 4 可以看出,使用路易斯酸催化剂,PEG 的接枝度明显高于使用质子酸的结果,而 BF_3 的催化活性又比 SnCl_4 强.路易斯酸催化剂的中心原子是强电子受体,而 GMA/MMA 侧链上环氧基团中的氧原子具有孤对电子,二者可以相结合形成络合物,使环氧环上的 α 碳原子显正电性,PEG 的端羟基作为亲核进攻基团则向环氧基团进攻,使环开裂,导致 PEG 在 GMA/MMA 表面的键合(或接枝).路易斯酸催化剂催化 GMA/MMA 侧链上环氧键开环反应的机理可表示如下.



在路易斯酸催化剂中, BF_3 的酸性比 SnCl_4 强,故 BF_3 比 SnCl_4 催化环氧键开环反应的活性更高.本研究探索性实验的结果表明,使用路易斯酸代替质子酸,催化环氧基团开环成醚反应的效果更好.

2.3.2 催化剂用量的影响 以 BF_3 (乙醚溶液)为催化剂,改变其用量,进行了偶合接枝反应,图 5 给出了催化剂用量不同时接枝度随时间的变化曲线.为了更清楚地显示催化剂用量的影响,由图

5 中反应时间为 6 h 的接枝度数据,进一步得到接枝度与催化剂用量的关系曲线,如图 6 所示.

图 5 与图 6 显示,在偶合接枝体系中,PEG 在交联微球 GMA/MMA 表面的接枝度随催化剂用量呈现先上升后下降的趋势,当催化剂用量为 0.8 mL 时接枝度最高(0.20 g/g).出现此现象的可能原因是产生了附加交联. PEG 分子链具有双端羟基,当催化剂用量太大时(在本体系中超过 0.8 mL)时,会促进两个端羟基都参与环氧键的开环

反应,从而使微球 GMA/MMA 表面的大分子链间发生附加交联(相对于微球原来的交联),对进一步的接枝形成了位阻,故当催化剂用量太大时,PEG 接枝度反而下降.因此,对于本研究体系,催化剂用量不应超过 0.8 mL.

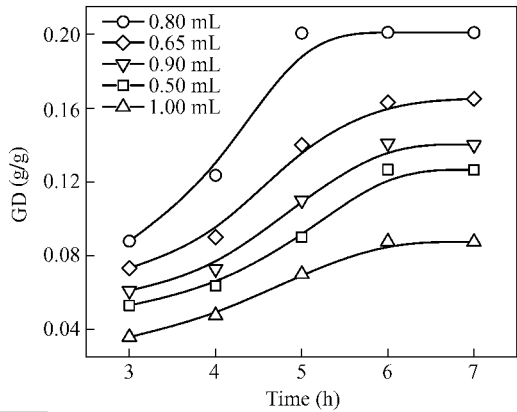


图 5 不同用量催化剂时 PEG 接枝度的变化
反应温度 60℃; 溶剂 二氧六环; 催化剂 BF_3

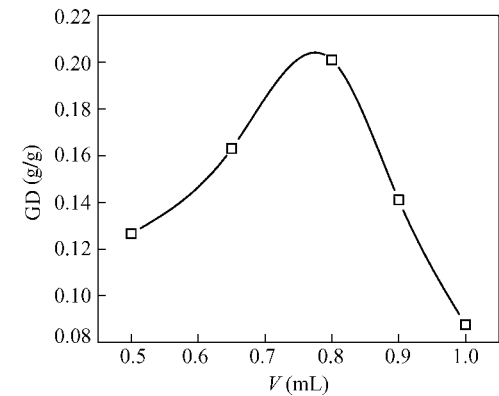


图 6 PEG 接枝度随所用 BF_3 量的变化

2.3.3 溶剂种类的影响 分别选取 1,4-二氧六环、*N,N*-二甲基甲酰胺、两者的混合溶剂(体积比为 1:1)及甲苯 4 种溶剂,以 BF_3 为催化剂,进行了偶合接枝反应,图 7 给出了接枝微球 PEG-GMA/MMA 的接枝度随时间的变化曲线.

从图 7 可以看出,在相同的反应条件下使用不同的溶剂,GMA/MMA 交联微球接枝聚乙二醇的效果不同,使用 4 种溶剂,接枝度从大到小的顺序为 DMF>混合溶剂>二氧六环>甲苯. PEG 在 GMA/MMA 交联微球上的偶合接枝反应,不仅发生在微球表面,同时也发生在溶胀后的交联网络中.如果交联微球在溶剂中能被充分溶胀,交联网

络能充分伸展开来,则一方面可使 GMA 大分子链中的环氧键充分暴露在溶剂中,另一方面可促进聚乙二醇顺利扩散进入交联网络中,促使两者顺利地发生开环接枝反应.微球在溶剂中的溶胀性能与溶剂的性质密切相关.对于极性聚合物,要同时考虑溶度参数 δ 与极性参数(介电常数 ϵ),溶剂的 δ 及 ϵ 与聚合物越接近,则两者的性质越接近,溶剂对聚合物的溶胀性能越好.表 1 列出了 4 种溶剂的溶度参数(混合溶剂的溶度参数按体积百分数平均计算)及介电参数.

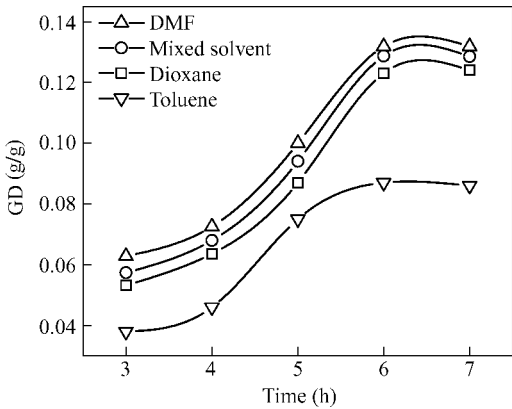


图 7 不同溶剂时 PEG 接枝度的变化
反应温度 60℃; 催化剂 0.5 mL BF_3

Table 1 Solubility parameter and dielectric constant data for different substances

Solvent	DMF	Dioxane	Mixed solvent	Toluene
$\delta (\text{J}^{0.5}/\text{cm})$	6.4	4.8	5.6	4.3
ϵ	24.8	20.5	22.7	2.4

实验发现,DMF 是线型共聚物 P(GMA-co-MMA)的良溶剂,故可以初步判断,其极性与共聚物 P(GMA-co-MMA)相近,即共聚物的极性较强,DMF 的 δ 及 ϵ 的数值应该与 P(GMA-co-MMA)相近,因此 DMF 对交联共聚物 GMA/MMA 的溶胀性能好,以 DMF 为溶剂进行偶合接枝反应时,得到了高的接枝度.其它 3 种溶剂, δ 与 ϵ 依此减小,极性依此减弱,与共聚物 P(GMA-co-MMA)的两常数差距将依此变大,它们对交联共聚物 GMA/MMA 的溶胀性能将依此变差,因此以它们为溶剂时,接枝度必然会依此降低,尤其是采用弱极性溶剂甲苯时,交联共聚物 GMA/MMA 的溶胀性能很差,故 PEG 的接枝度很低.

2.3.4 反应温度的影响 在不同的反应温度下进行了接枝反应,图 8 给出了不同温度下 PEG

接枝度随时间的变化曲线. 从图中看出, 温度越高, 由于接枝反应的速率加快, 在相同反应时间内的接枝度就越高, 符合一般动力学的规律. 从图中还可以发现, 在反应开始阶段, 接枝度随反应时间迅速增大, 当反应进行到一定的时间后, 接枝度就几乎不再随时间变化. 此现象符合一般接枝聚合的规律, 一旦接枝聚合物层的密度 (接枝聚合物层的致密程度还受反应条件的影响) 达到一定数值, 由于聚合物链相互缠绕交迭, 形成了动力学位垒^[20,21], 使被接枝的大分子 (偶合接枝) 或单体 (逐步接枝) 难以穿过此接枝聚合物层扩散到活性位点, 接枝聚合几乎处于停顿状态, 故接枝率不再随时间变化.

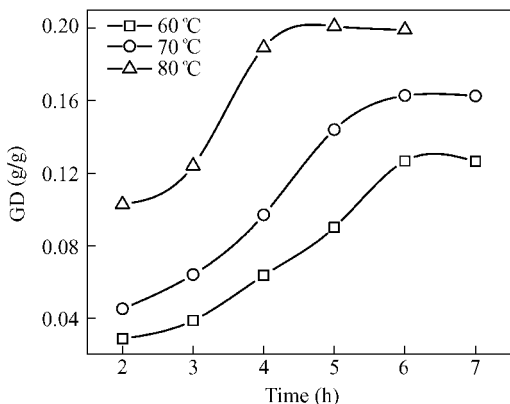


Fig. 8 Variation of PEG grafting degree with time at different temperatures

Reaction temperature 60°C; Catalyst 0.5 mL BF_3 ;

Solvent dioxane

从图 8 中可以看到, 反应温度越高, 曲线上出现最高接枝度的时间就越短 (80°C 反应, 4.5 h 后即出现 0.20 g/g 的最高接枝度). 这是因为当反应温度较高时, 接枝聚合反应的速率较快, 在较短的时间内, 载体表面就会形成缠绕交迭的接枝聚合物层, 阻碍接枝聚合的进行, 故到达最高接枝度的时间缩短.

2.4 微球 PEG-GMA/MMA 相转移催化活性

将所制备的微球 PEG-GMA/MMA 用于氯化苄与乙酸钠合成乙酸苄酯反应, 初步考察了 PEG-GMA/MMA 作为三相相转移催化剂的催化活性. 图 9 给出了反应体系中 (见 1.5 节) 氯化苄转化率

随时间的变化曲线.

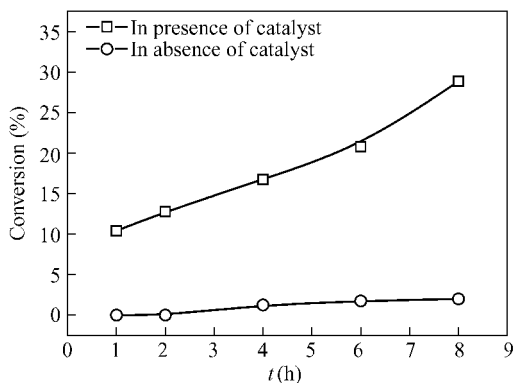


Fig. 9 Conversion of benzyl chloride with time

Reaction temperature 55°C

从图 9 中清楚地看出, 在不加入催化剂的体系中, 由于氯化苄与乙酸钠只能在两相界面上进行反应, 故反应速率很缓慢. 而加入三相相转移催化剂 PEG-GMA/MMA 后, 反应速率大大加快, 反应 8 h 后, 氯化苄转化率接近 30%, 充分显示出 PEG-GMA/MMA 的催化活性, 即固体催化剂表面的开链冠醚 PEG 可形成空穴, 络合 Na^+ 离子形成带正电荷的络合物, 有效地将亲核试剂乙酸根负离子携带进入有机相, 与氯化苄发生亲核取代反应, 形成乙酸苄酯. 关于三相相转移催化剂 PEG-GMA/MMA 对各种类型有机反应的催化作用以及催化体系的构成与催化性能的关系正在进一步的研究之中.

3 结论

通过环氧键的开环成醚反应, 将聚乙二醇 (PEG) 偶合接枝在交联微球 GMA/MMA 表面, 实现了 PEG 的固载化, 制得了接枝微球 PEG-GMA/MMA. 使用 Lewis 酸催化剂, 能更有效地催化环氧键的开环反应. 在偶合接枝反应过程中, 采用极性较大的溶剂有利于 PEG 在微球 GMA/MMA 表面的接枝固载. 催化剂用量不能过大, 否则会使 PEG 的双端羟基均参与偶合接枝, 引起载体表面的大分子链之间附加交联, 不利于 PEG 的接枝固载. 初步的研究表明, 接枝微球 PEG-GMA/MMA 是一种具有良好催化活性的三相相转移催化剂.

REFERENCES

- 1 Yadav G D, Lande S V. Appl Catal A :General, 2005, 287 :267 ~ 275
- 2 Yadav G D, Bisht P M. Catal Commun, 2004, 5 :259 ~ 263
- 3 Kong Y-T, Kakiuchi T. Journal Electroanalytical Chemistry, 1998, 446 :19 ~ 23
- 4 Yadav G D, Jadhav Y B, Sengupta S. Chem Eng Sci, 2003, 58 :2681 ~ 2689
- 5 Li X, Santos J, Bu X R. Tetrahedron Lett, 2000, 41 :4057 ~ 4059
- 6 Yang H-M, Li Ch-Ch. J Mol Catal A, 2006, 246 :255 ~ 262
- 7 Sarhan A A, Abdelaal M Y, Abdel-Latif E H. Polymer, 1999, 40 :233 ~ 241
- 8 Yang H-M, Lin Ch-L. J Mol Catal A, 2003, 206 :67 ~ 76
- 9 Łeska B, Pankiewicz R, Schroeder G, Maia A. J Mol Catal A :Chem, 2007, 269 :141 ~ 148
- 10 Łeska B, Pankiewicz R, Schroeder G, Maia A. Tetrahedron Lett, 2006, 47 :5673 ~ 5676
- 11 Grinberg S, Kas'yanov V, Srinivas B. React Funct Polym, 1997, 34 :53 ~ 63
- 12 Jin G, Ido T, Goto S. Catal Today, 2001, 64 :279 ~ 287
- 13 Jin G, Ido T, Goto S. Catal Today, 2003, 79-80 :471 ~ 478
- 14 Satrio J A B, Glatzer H J, Doraiswamy L K. Chem Eng Sci, 2000, 55 :5013 ~ 5033
- 15 Baj S, Siewniak A, Socha B. Appl Catal A, 2006, 309 :85 ~ 90
- 16 Wu H-S, Wang C-S. Chem Eng Sci, 2003, 58 :3523 ~ 3534
- 17 Jin G, Ido T, Goto S. Catal Today, 2001, 64 :279 ~ 287
- 18 Baj S, Siewniak A, Socha B. Appl Catal A :General, 2006, 309 :85 ~ 90
- 19 Liu Zhaogang(刘兆刚), Zhu, Kai(朱凯). Chinese Journal of Organic Chemistry(有机化学), 2008, (2) :293 ~ 296
- 20 Bialk M, Prucker O, Rütke J. Colloid Surf A :Physicochem Eng Aspects, 2002, 198-200 :543 ~ 549
- 21 Tsubokawa N, Hayashi S, Nishimura J. Prog Org Coat, 2002, 44 :69 ~ 74

STUDIES ON GRAFTING AND IMMOBILIZING POLYETHYLENE GLYCOL ON POLYMERIC MICROSPHERES GMA/MMA

ZHUANG Rubin, GAO Baojiao, ZHANG Jian, LI Dan

(Department of Chemical Engineering, North University of China, Taiyuan 030051)

Abstract The copolymerization of glyceryl methacrylate (GMA) and methyl methacrylate (MMA) was performed in a suspension polymerization system using ethylene glycol dimethacrylate (EGDMA) as crosslinker, resulting in the crosslinked microspheres GMA/MMA. Via ring-opening reaction, polyethylene glycol (PEG) was grafted onto the surfaces of microspheres GMA/MMA in the coupling graft manner, the immobilization of PEG was realized, and a kind of phase-transfer catalysts PEG-GMA/MMA, namely, triphase catalyst, was prepared. The effects of various factors on the grafting reaction of PEG were studied, and the reaction mechanism was investigated. The experimental results show that the immobilization of PEG on microspheres GMA/MMA can be conducted favorably, and this is a shortcut route to prepare triphase catalysts of PEG. It is found that Lewis catalysts are more effective than protonic acids for the ring-opening reaction of epoxy groups. The polarity of the solvents affects the coupling graft reaction between PEG and microspheres GMA/MMA greatly, and to use the solvents with higher polarity is advantageous to the graft reaction. In the graft reaction system, the additional crosslinking will be produced between the micromolecules on microspheres GMA/MMA if the used amount of the catalyst is excessive, and the additional crosslinking is adverse to the coupling graft of PEG. Under the suitable conditions, the PEG graft degree of the grafted microspheres PEG-GMA/MMA can get up to 0.20 g/g.

Keywords Polyethylene glycol, Coupling graft, Glyceryl methacrylate, Thicatalyst, Ring-opening reaction