

·研究简报·

Williamson 法合成两亲性聚醚砜酮-聚乙二醇接枝共聚物*

朱利平 朱宝库 冯勇祥 徐又一**

(浙江大学材料与化学工程学院高分子科学研究所 杭州 310027)

关键词 两亲性, 聚醚砜酮, 接枝共聚物, Williamson 合成法

含二氮杂萘酮结构的聚醚砜酮(PPEsk)是一种新型的耐热可溶解工程塑料,其玻璃化温度高达 263 ~ 305 °C,可用来制造耐高温气体分离、超滤和纳滤膜,表现出优异的综合性能^[1-4]。然而,膜材料本身的疏水特性使 PPEsk 膜在过滤操作中易遭受膜污染,导致膜性能下降,对膜材料进行亲水化改性以抑制膜污染是膜技术的一个重要研究领域^[5]。一些研究者对 PPEsk 材料进行了功能化改性,以期制得效果更好,性能更优的分离膜,例如,Dai 等对 PPEsk 进行磺化用于超滤和纳滤膜^[6,7];Xuan 等合成了主链上带羧基的 PPEsk^[8],以改善这种材料的亲水性;Su 等将 PPEsk 氯甲基化,成膜后用三甲胺进行处理,制得了季铵化 PPEsk 纳滤膜^[9];王漓江等合成了带环己烯结构的 PPEsk,在 PPEsk 主链引入活性基团,以便进行进一步的功能化^[10]。这些工作为改善和优化 PPEsk 的性能进行了有益的探索,拓宽了它的应用范围。

两亲性接枝共聚物以其独特的物化性质而受到广泛的关注,常被用作聚合物的表面改性剂和共混增容剂。通常,制备两亲性接枝共聚物是将亲水性低聚物通过功能基团键接到疏水性聚合物骨架上,使聚合物中刚硬的主链和柔韧的侧链在性质上互补^[11]。聚乙二醇(PEG)是一种具有良好生物相容性的水溶性聚合物,常被用作接枝共聚物的亲水链。本文试图通过氯甲基聚醚砜酮(CMPPEsk)与 PEG 醇盐之间的 Williamson 醚化反应,将 PEG 链共价连接在刚性的 PPEsk 主链上,得到的聚醚砜酮-聚乙二醇接枝共聚物(PPEsk-g-PEG)可用作 PPEsk 膜的表面改性剂,降低蛋白质与膜之间的相互作用,提高膜的亲水性和生物相容性。

1 主要原料、试剂和仪器

聚醚砜酮(PPEsk),特性粘数 $[\eta] = 0.65$ dL/g,大连宝力摩新材料有限公司,使用前充分干燥;氯甲醚(CME),上海海曲化学公司;1-甲基-2-吡咯烷酮(NMP),化学纯,上海五联化工厂,用 CaH₂ 干燥后减压蒸馏使用;聚乙二醇单甲醚(PEG-OH),分子量分别为 350 g/mol 和 750 g/mol, Aldrich;氢化钠(NaH),Aldrich;其余试剂为市售分析纯,使用前未进一步纯化。

实验采用 Vector22 型(Bruker Co., Germany)傅立叶变化红外光谱仪(KBr 压片);Avance DMX 500 MHz(Bruker Co., Germany)核磁共振仪测定¹H-NMR,CDCl₃ 为溶剂,TMS 为内标;¹³C CP-MAS NMR 测定采用 Avance AV 400 型核磁共振仪和标准 Bruker 4 mm 固体探针,MAS 转速 5000,交叉极化时间 1 min,弛豫延迟时间是 3 s。热失重分析在 Pyris 6 TGA (Perkinelmer, Germany)分析仪上进行, N₂ 环境升温速率为 10 K/min。

2 PPEsk 的氯甲基化

PPEsk-g-PEG 的合成路线见图 1,合成的第一步为 PPEsk 的氯甲基化,其方法参见文献[12]。典型步骤如下,将 250 mL 三口烧瓶置于冰浴中,加入 10 g PPEsk 和 150 mL 浓硫酸(98%),强力搅拌使 PPEsk 充分溶解。逐滴滴加 30 mL CME,20 °C 下反应 2 h,将产品搅拌下在冰水混合物沉淀,再用大量水洗成中性,过滤,烘干,粗产品用氯仿/乙醇提纯 3 次。最后产品(CMPPEsk)在真空烘箱中 70 °C 干燥 24 h,待用。

CMPPEsk 的 FT-IR 图谱见图 2,在 754 cm⁻¹ 处的归属于 C—Cl 键伸缩振动的强吸收峰证明了 CMPPEsk 中氯甲基的存在。CMPPEsk 的¹H-NMR 表征参见文献[12], $\delta = 4.8$ (图 3 中 a 和 b)附近新

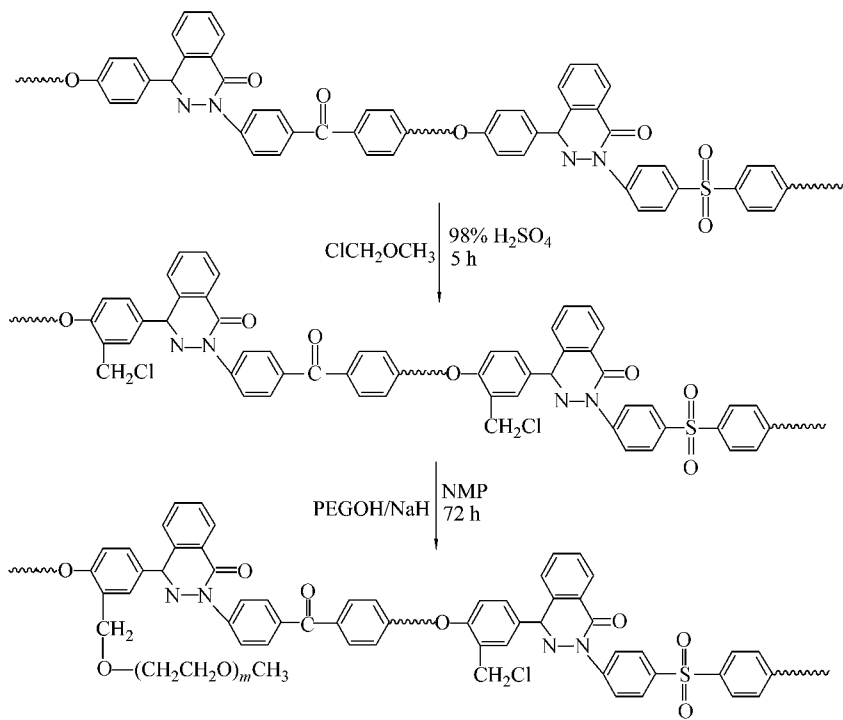


Fig. 1 Schematic diagram for the synthesis of PPESK-*g*-PEG graft copolymers

出现的谱峰归属于 $-\text{CH}_2\text{Cl}$ 中的 H. 以 $\delta = 8.63$ 处的归属于杂萘酮结构中酮邻位 H 的谱峰为参考峰 (图 3 中 c), 对峰面积进行积分, 可计算 CMPPESK 中氯甲基的取代率 (DS, 每个重复单元中 $-\text{CH}_2\text{Cl}$ 数目). 不同反应条件下, 氯甲基的 DS 列于表 1, 从表中数据可以看出, DS 随 CME 的用量增大而增大; 反应进行 5 h 左右, DS 达到最大值. 为了防止 PPESK 被浓硫酸磺化, 反应温度应控制在 30°C 以下.

Table 1 The DS of CMPPESK in various reaction conditions^a

Sample label	Reaction conditions			DS
	Mole ratio of CME/PPESK repeat unit	Temperature ($^\circ\text{C}$)	Time (h)	
CMPPESK-1	11.5	20	2	0.81
CMPPESK-2	34.5	20	2	1.65
CMPPESK-3	57.5	20	2	3.03
CMPPESK-4	57.5	20	5	3.22
CMPPESK-5	57.5	20	10	2.96
CMPPESK-6	57.5	30	10	2.47

^a For all chloromethylation experiments, the amounts of concentrated H_2SO_4 were 15 mL/g PPESK.

3 PPESK-*g*-PEG 的合成与表征

采用改进的 Williamson 醚化反应来制备 PPESK-*g*-PEG^[13], 典型步骤如下, 用 NMP 作为溶剂, 将 40 mL 含 10.0 mmol PEG-OH (分子量分别为

350, 750 g/mol) 溶液逐滴滴加到 40 mL 含 10.0 mmol 的 NaH 溶液中, 在室温下干燥 N_2 保护搅拌反应 2 h, 得到 PEG-OH 的醇盐溶液. 将制得的醇盐溶液逐滴滴加至含有 3 g CMPPESK (DS 为 3.22) 的 60 mL 溶液中 (NMP 为溶剂), 在室温下, 干燥 N_2 保护反应 72 h. 反应完毕后, 在反应混合物中加入适量乙酸终止反应, 再在去离子水中沉淀, 过滤, 烘干. 产品用氯仿/乙醇提纯 3 次, 再在索氏提取器中用水提取 48 h, 最后产品 60° 下真空干燥 48 h.

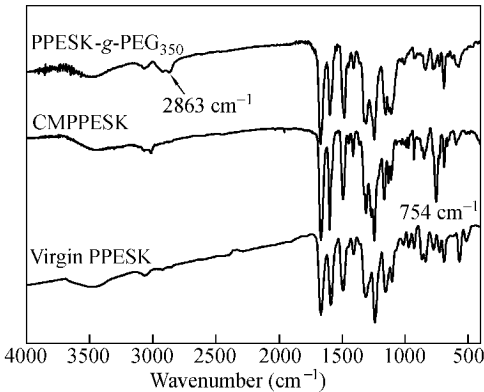


Fig. 2 FTIR spectra of virgin PPESK, CMPPESK and PPESK-*g*-PEG350

图 2 是 PPESK、CMPPESK 和 PPESK-*g*-PEG 的 FT-IR 图谱, 从图中可以看出, 相对于 CMPPESK,

接枝产物在 754 cm^{-1} 附近的 C—Cl 吸收峰大大收缩,这表明部分氯甲基已转化.而在 2863 cm^{-1} 附近出现了较强的 C—H 伸缩振动峰,这来源于 PEG 链节中较多的亚甲基.图 3 是接枝产物的 ^1H -NMR 图谱,PEG 链中的亚甲基 H(图 3 中 f)和端甲基 H(图 3 中 g)的谱峰分别出现在 $\delta = 3.4$ 和 3.7 .而 $\delta = 4.35$ 附近的谱峰归属于苯环与 PEG 链之间的亚甲基 H(图 3 中 d 和 e),这表明 PEG 已被共价连接在 PPESK 主链上.

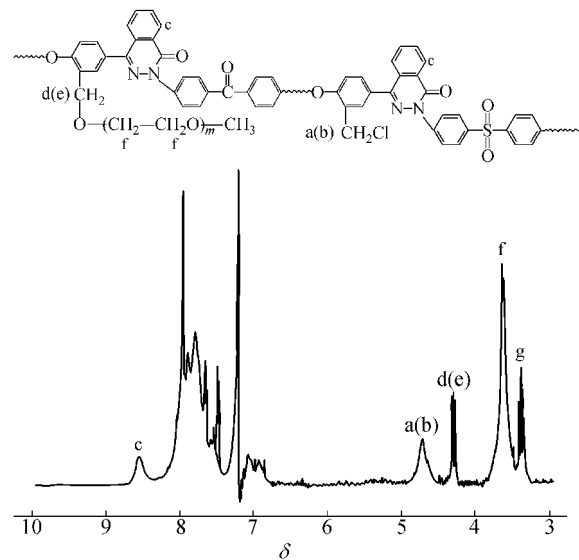


Fig. 3 ^1H -NMR spectrum of PPESK-*g*-PEG₃₅₀

图 4 是 PPESK 和 PPESK-*g*-PEG₃₅₀ 的固体 ^{13}C CP-MAS NMR 图谱,其中 $\delta = 58$ 和 69 分别归属于 PEG 链中端甲基和亚甲基的碳原子,而 $\delta = 64.6$ 处的谱峰则属于 PEG 与苯环相连接的碳原子,进一步证明了 PEG 在 PPESK 上的接枝.

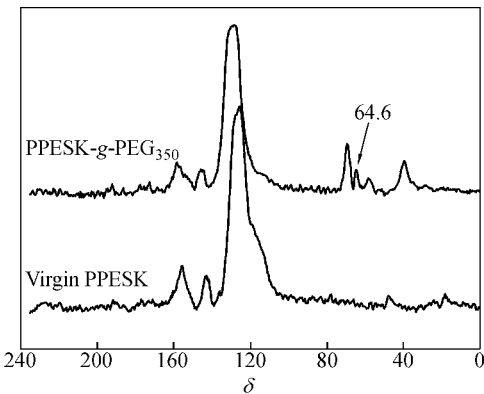


Fig. 4 Solid-state ^{13}C CP-MAS NMR spectra of the virgin PPESK and PPESK-*g*-PEG₃₅₀

在图 3 中 $\delta = 4.8$ (a, b) 处残留较强的

$-\text{CH}_2\text{Cl}$ 质子峰以及图 4 中 $\delta = 39.4$ 处归属于 $-\text{CH}_2\text{Cl}$ 碳的谱峰,表明 CMPESK 只有部分氯甲基与 PEG 醇钠起反应. PEG 在 PPESK 上的接枝度 (GD, 每个重复单元中 PEG 的链数目) 可由图 3 中 d(e) 峰面积与参考峰 (c) 面积的比值求得,其结果见表 2. 以 CMPESK 中氯甲基的转化率来定义接枝效率 (grafting efficiency), 表 2 数据表明 PEG-OH 分子量较小时,接枝效率更高,这归因于低分子量 PEG-OH 的端羟基化学活性更高.

Table 2 The grafting efficiency of PPESK-*g*-PEG for PEG₃₅₀ and PEG₇₅₀

Sample label	DS of used CMPESK (%)	GD of PEG (%)		Grafting efficiency ^a (%)
		^1H -NMR	TGA	
PPESK- <i>g</i> -PEG ₃₅₀	3.22	1.18	1.09	36.6
PPESK- <i>g</i> -PEG ₇₅₀	3.22	0.79	0.71	24.5

^a Grafting efficiency denoted the percentage of $-\text{CH}_2\text{Cl}$ transformation

4 PPESK-*g*-PEG 的热失重分析

PPESK, CMPESK-4 以及 PPESK-*g*-PEGs 的热失重曲线见图 5,从图中可以看出, CMPESK 和 PPESK-*g*-PEGs 呈现两个分解温度,第一个在大约 250°C 附近,当温度升至 320°C , TGA 曲线又趋于平缓,这主要由 $-\text{CH}_2\text{Cl}$ 和 PEG 链的分解引起^[14],第二个在 470°C 附近,归因于 PPESK 主链的分解.因此,由 PEG 接枝产物在 320°C 的热失重比率可计算 PEG 的接枝率 (GD),结果见表 2,所得数据与 ^1H -NMR 分析结果基本吻合.

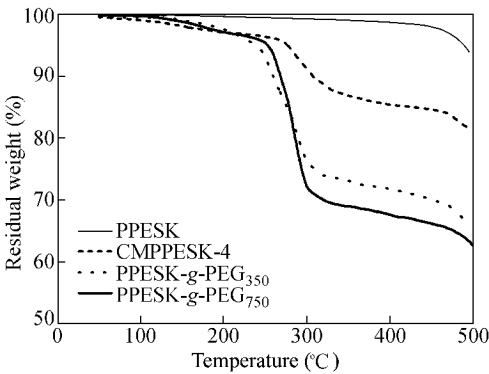


Fig. 5 The TGA curves of the original PPESK, CMPESK and PPESK-*g*-PEGs

尽管 CMPESK 中氯甲基与 PEG-OH 醇钠的反应效率较低,但由于氯甲基化程度高,得到的 PPESK-*g*-PEGs 中 PPESK 主链含有较多的梳状 PEG 侧链, PEG 链在接枝产物中重量比率可达 30% 以上(见图 5). 接枝产物在水中不溶解,且与

PPESK 膜材料具有较好的相容性,可作为 PPESK 多孔膜的亲水改性添加剂.

REFERENCES

1 Jian Xigao(蹇锡高),Chen Ping(陈平),Liao Gongxiong(廖功雄),Zhu Xiuling(朱秀玲),Zhang Shouhai(张守海),Wang Jinyan(王锦艳). Acta Polymerica Sinica(高分子学报),2003,(4) 469 ~ 475

2 Jian X G,Dai Y,Zeng L,Xu R X.J Appl Polym Sci,1999,71 (14) 2385 ~ 2390

3 Jian X G,Dai Y,He G H,Chen G H.J Membr Sci,1999,161 185 ~ 191

4 Qin P Y,Chen C X,Han B B,Takuji S,Li J D,Sun B H.J Membr Sci,2006,268 181 ~ 188

5 Hilal N,Ogunbiyi O O,Miles N J,Nigmatullin R.Separ Sci & Tech,2005,40 1957 ~ 2005

6 Dai Y,Jian X G,Liu X M,Guiver M D.J Appl Polym Sci,2001,79 1685 ~ 1692

7 Dai Y,Jian X G,Zhang S H,Guiver M D.J Membr Sci,2001,188 195 ~ 203

8 Xuan Y N,Gao Y,Huang Y,Jian X G.J Appl Polym Sci,2003,88 1111 ~ 1114

9 Su Y,Jian X G,Zhang S H,Wang G Q.J Membr Sci,2004,241 225 ~ 233

10 Wang Lijiang(王漓江),Jian Xigao(蹇锡高),Liu Yanjun(刘彦军). Acta Polymerica Sinica(高分子学报),2001,(3) 361 ~ 366

11 Hou S S,Kuo P L. Polymer,2001,42 2387 ~ 2394

12 Su Yi(苏仪),Jian Xigao(蹇锡高),Zhang Shouhai(张守海). Functional Material(功能材料),2004,35 (3) 385 ~ 388

13 Park J Y,Acar M H,Akthakul A,Kuhlman W,Mayes A M. Biomaterials,2006,27 856 ~ 865

14 Zhang A Q,Li X D,Nah C W,Hwang K J,Lee M H.J Polym Sci Part A Polym Chem,2003,41 22 ~ 29

AMPHIPHILIC PPESK-*g*-PEG GRAFT COPOLYMERS
SYNTHESIZED *via* WILLIAMSON METHOD

ZHU Liping, ZHU Baoku, FENG Yongxiang, XU Youyi
(Institute of Polymer Science, Zhejiang University, Hangzhou 310027)

Abstract Amphiphilic graft copolymers having poly(phthalazinone ether sulfone ketone) (PPESK) backbones and poly(ethylene glycol) side chains were synthesized through a modified Williamson ether method. Initially, chloromethylated PPESK (CMPPEK) was prepared using chloromethylether as chloromethylation agent. Then, PPESK-*g*-PEGs were synthesized *via* the coupling of CMPPEK with alkoxides formed from PEG mono methyl ether (PEG-OH) and sodium hydride. Two PEG-OHs with the average molecular weight of 350 g/mol and 750 g/mol, respectively were used as the grafting reactants. The grafting of PEG-OHs onto PPESK backbones was confirmed by FT-IR, ¹H-NMR and solid ¹³C CP-MAS NMR. The grafting degrees of PEG-OH were calculated from ¹H-NMR analysis, and the obtained results were approximately consistent with those from TGA analysis. The resultant PPESK-*g*-PEG copolymers were hydrophilic, but water insoluble, rendering them potential candidates as surface modifying additive for PPESK porous membranes.

Key words Amphiphilic, Poly(phthalazinone ether sulfone ketone) (PPESK), Graft copolymer, Williamson ether synthesis