

·研究简报·

铅离子敏感 *N*-异丙基丙烯酰胺共聚物微凝胶的制备*

罗巧芳 关 英 张拥军**

(南开大学化学学院高分子化学研究所 功能高分子教育部重点实验室 天津 300071)

摘 要 采用对 *N*-异丙基丙烯酰胺-丙烯酸共聚微凝胶进行改性的方法合成了含苯并 18-冠-6 功能基团的 PNIPAM 微凝胶. 红外和核磁共振等手段证明苯并 18-冠-6 基团被引入到微凝胶中. 改性后的微凝胶仍具有很好的温敏性, 但是相转变温度由改性前的 30℃ 提高到 42℃, 并且溶胀度也大大增加. 在不控制离子强度的条件下微凝胶的粒径随 Na^+ 浓度增加而减小, 但是随 Pb^{2+} 浓度增加微凝胶粒径先减后增. 在控制离子强度不变的条件下 Na^+ 浓度对微凝胶的粒径影响很小, 但是随 Pb^{2+} 浓度增加微凝胶粒径明显增大, 显示较强的铅离子敏感性.

关键词 微凝胶, 离子敏感, 温度敏感, 铅

微凝胶是直径在几十纳米到几个微米之间的交联的水凝胶粒子^[1], 其中温度敏感的聚 *N*-异丙基丙烯酰胺 (PNIPAM) 微凝胶是研究最多的一种微凝胶. 在常温下这种微凝胶处于高度溶胀的状态, 但是当加热到一定温度即急剧收缩, 发生所谓的体积相转变. 除了对温度敏感外, 经过适当修饰的 PNIPAM 微凝胶还可对 pH^[2,3]、光^[4,5]、电场等表现出响应性. 这些新型智能材料在分离、药物控释、传感器等诸多方面有着广阔用途.

铅是一种重要的环境污染元素. 随着工业的发展大量含铅的废水、废气、废渣流入环境, 再通过各种途径进入人体, 从而危害人体健康. 铅对骨髓造血系统、神经系统、消化系统及其他系统均有毒害作用. 由于其对中枢神经系统的毒害, 铅对儿童健康和智力的危害更为严重. 监测孕妇和婴幼儿血铅浓度是预防小儿痴呆的重要途径.

我们曾设计制备了单分散的具有葡萄糖敏感性的微凝胶^[6], 并将其作为结构单元组装成聚合胶态晶体阵列, 成功地制备了新型的葡萄糖传感器^[7]. 用同样的原理也可设计制备新型的铅离子传感器. 为此, 我们首先制备了一种铅离子敏感的微凝胶.

本文合成的微凝胶以苯并 18-冠-6 作为铅离子的敏感基元. 以冠醚作为敏感基元的阳离子敏感聚合物已有较多的报道. 1993 年 Irie 等首先报

道了聚(*N*-异丙基丙烯酰胺-co-4'-丙烯酰基苯并 18-冠-6) (P(NIPAM-co-AABC)) 能选择性识别 K^+ . 在 K^+ 存在下共聚物的临界最低溶解温度 (LCST) 可提高 7.4℃^[8]. Yamaguchi 课题组将此共聚物接枝到多孔滤膜的孔壁上, 通过控制 Ba^{2+} 浓度实现了滤孔打开和关闭^[8,10]. 最近褚良银等又制备了相同组分的水凝胶^[11] 和微凝胶^[12]. 但是交联后的 P(NIPAM-co-AABC) 的离子响应性并不理想. 此外, 这些工作也没有考察材料的铅离子响应性. 本文采用新的合成途径合成 P(NIPAM-co-AABC) 微凝胶, 初步结果表明, 这种微凝胶具有很好的铅离子响应性.

1 主要原料和试剂

N-异丙基丙烯酰胺 (NIPAM)、*N,N'*-亚甲基双丙烯酰胺 (BIS)、1-乙基-(3-二甲基氨基丙基) 碳酰二亚胺盐酸盐 (EDC) 购自 Acros. 4'-氨基苯并 18-冠-6 (ABC) 及十二烷基硫酸钠 (SDS) 购自 Aldrich. 过硫酸钾 (KPS)、丙烯酸 (AA) 和其他试剂购自天津化学试剂批发公司. NIPAM 在正己烷/丙酮中重结晶. AA 经减压蒸馏.

2 微凝胶的合成

P(NIPAM-co-AA) 微凝胶的合成是将 1.426 g NIPAM、0.043 g BIS、0.102 g AA 以及 0.029 g SDS 溶于 100 mL 水中, 通氮除氧并加热到 70℃. 1 h 后加入 5.0 mL 0.060 mol/L KPS 引发聚合. 反

* 2009-11-16 收稿, 2009-12-18 修稿; 科技部国际科技合作项目 (基金号 2007DFA50760)、国家自然科学基金 (基金号 20974050) 及教育部博士点基金新教师项目 (基金号 20070055079) 资助项目; ** 通讯联系人, E-mail: yongjunzhang@nankai.edu.cn

应在 70℃ 通氮条件下进行 5 h. 水中透析 1 周.

P(NIPAM-co-AABC) 微凝胶的合成, 将 0. 108 g ABC 和 0. 242 g EDC 溶于 45 mL 水中, 再滴加 5 mL P(NIPAM-co-AA) 微凝胶溶液. 反应 4 h. 产物透析纯化 2 天.

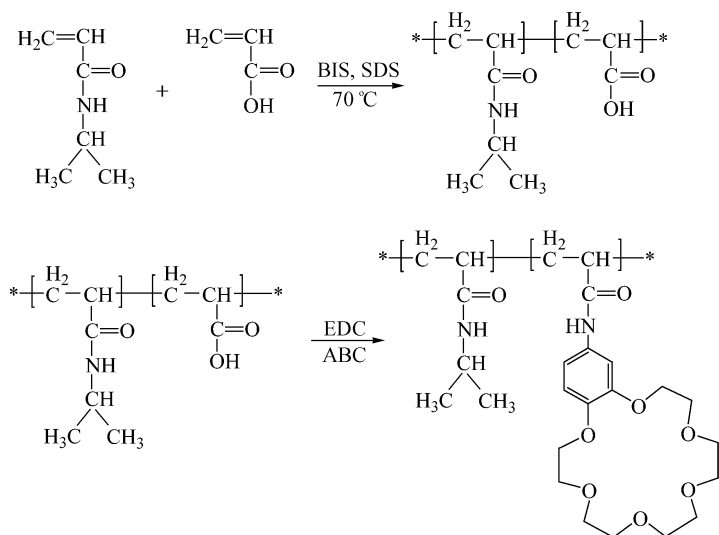
3 表征

在 Brookhaven 90Plus 激光粒度仪上用动态光散射法测定微凝胶的流体力学半径 R_h . 散射角为 90°. 红外光谱用 Bio-Rad FTS-6000 红外光谱仪测定. 核磁共振谱用 Varian UNITY-plus 400 核磁共

振谱仪测定. 溶剂为氘代水.

4 讨论

现有的文献报道均采用直接共聚的办法合成共聚物 P(NIPAM-co-AABC) 及其水凝胶和微凝胶. 我们采取了一条不同的合成路线. 首先合成聚(N-异丙基丙烯酰胺-co-丙烯酸) (P(NIPAM-co-AA)) 微凝胶, 然后在 EDC 催化下将苯并 18-冠-6 接到微凝胶上. 新的微凝胶制备路线如示意式 1 所示.



Scheme 1 Synthesis of P(NIPAM-co-AABC) microgels by modification of P(NIPAM-co-AA) microgels with 4'-aminobenzo18-crown-6 (ABC) under EDC catalysis

图 1 所示的是改性前后微凝胶的红外光谱图. 改性前的微凝胶在 1713 cm^{-1} 处显示羧酸的吸收峰, 改性后此峰几乎完全消失, 表明羧酸几乎完全转变为了酰胺. 改性后的微凝胶还显示了苯并 18-冠-6 基团的特征吸收峰, 分别是 (1) 1512 cm^{-1} 处苯环双键的伸缩振动; (2) 1225 cm^{-1} 处 $\text{Ar}-\text{O}-\text{R}$ 结构中 $\text{C}-\text{O}$ 键的不对称伸缩振动; (3) 1130 cm^{-1} 处 $\text{R}-\text{O}-\text{R}'$ 结构中 $\text{C}-\text{O}$ 键不对称伸缩振动; 以及 (4) 1066 cm^{-1} 处 $\text{Ar}-\text{O}-\text{R}$ 结构中 $\text{C}-\text{O}$ 对称伸缩振动^[12]. 这些结果表明, 苯并 16-冠-6 基团被引入了微凝胶. P(NIPAM-co-AABC) 微凝胶的 $^1\text{H-NMR}$ 谱分别在化学位移 δ 1. 16、3. 92 及 7. 78 处显示异丙基 $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$, 冠醚 $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O}-$ 及苯环的吸收峰, 同样证明了苯并 18-冠-6 基团的引入.

根据投料比本文制备的 P(NIPAM-co-AA) 微凝胶 AA 含量约为 10 mol%, 因此相应的 P(NIPAM-co-AABC) 微凝胶中苯并 18-冠-6 基团

的含量也是约 10 mol%. 这两种微凝胶的温敏行为如图 2 所示. 随着温度的升高两种微凝胶均发生明显的体积相转变. P(NIPAM-co-AA) 微凝胶的相转变温度为 30°C , 而 P(NIPAM-co-AABC) 微凝胶的相转变温度为 42°C , 提高了 12°C 之多. 图 2 还显示, 在完全收缩状态下, P(NIPAM-co-AABC) 微凝胶的粒径仅略大于 P(NIPAM-co-AA) 微凝胶, 而在较低温度下, 当二者都处于完全溶胀状态时, P(NIPAM-co-AABC) 微凝胶的粒径大大大于 P(NIPAM-co-AA) 微凝胶. 这些结果表明, AABC 相当于一个亲水的单体, 因此共聚微凝胶的相转变温度提高, 同时溶胀度增大. 值得注意的是文献 [12] 制备的化学结构相同的 P(NIPAM-co-AABC) 微凝胶相转变温度约为 31°C , 与纯 PNIPAM 微凝胶相似. 导致这种差异的原因可能是两种微凝胶不同的微观结构. 研究表明微凝胶的温敏行为与功能性基团在微凝胶中的分布密不可分^[13]. P(NIPAM-co-AA) 微凝胶中羧酸基团的

分布较为均匀,以此为基础制备的 P(NIPAM-co-AABC)微凝胶中苯并 18-冠-6 基团的分布也较为均匀^[13]. 由于两种单体聚合速率不同,直接共聚得到的 P(NIPAM-co-AABC)微凝胶中功能基团的分布将是不均匀的,因此表现出不同的行为.

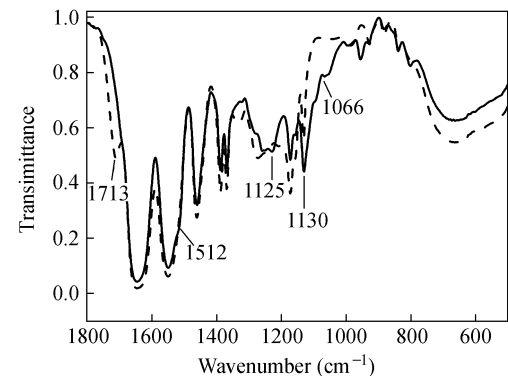


Fig. 1 FTIR spectra of P(NIPAM-co-AA) (dash line) and P(NIPAM-co-AABC) microgels (solid line)

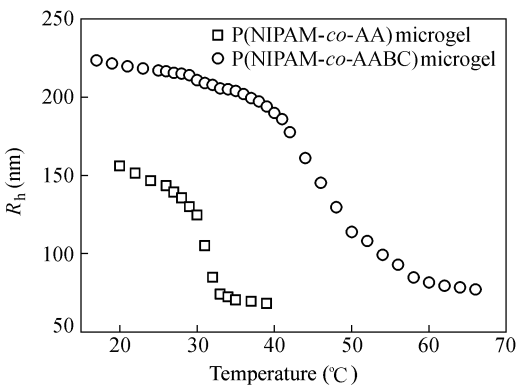


Fig. 2 Hydrodynamic radii (R_h) of P(NIPAM-co-AA) (□) and P(NIPAM-co-AABC) (○) microgels as a function of temperature
pH = 3.5

图 3 显示的是 P(NIPAM-co-AABC)微凝胶在不同浓度 NaCl 和 $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ 存在下的粒径变化. 可以看到,微凝胶的粒径随溶液中 NaCl 浓度的升高而减小,而随着铅离子浓度的升高,微凝胶粒径先是迅速减小,然后逐渐增大. 无机盐对 P(NIPAM-co-AABC)微凝胶存在两方面的作用. 一方面,随着离子强度的增大,水逐渐变为 PNIPAM 的不良溶剂,因此微凝胶溶胀度降低,粒径变小. 另一方面,阳离子可与苯并 18-冠-6 基团结合,使其亲水性进一步提高,因此微凝胶溶胀度增大,粒径增大. 由于 Na^+ 与苯并 18-冠-6 基团的结合常数较小^[14],因此在 NaCl 溶液中微凝胶粒

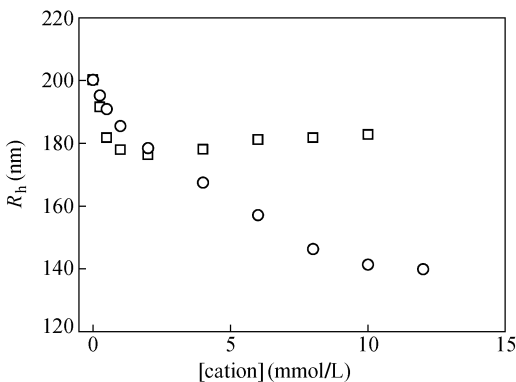


Fig. 3 Hydrodynamic radii of P(NIPAM-co-AABC) microgels in the presence of $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ (□) or NaCl (○)
 $T = 37^\circ\text{C}$; pH = 3.5

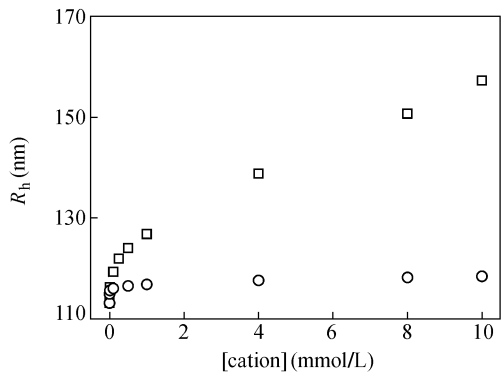


Fig. 4 Hydrodynamic radii of P(NIPAM-co-AABC) microgels in the presence of $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ (□) or NaCl (○)
 $I = 0.03 \text{ mol/L}$; $T = 37^\circ\text{C}$; pH = 3.5

径单调减小. 而 Pb^{2+} 与苯并 18-冠-6 基团的结合常数较大^[14],两种方面影响共同作用下,微凝胶粒径呈现先减后增的现象.

为了消除离子强度的影响,我们在保持离子强度不变的条件下对 P(NIPAM-co-AABC)微凝胶对两种离子的响应进行了研究. 如图 4 所示,在 NaCl 存在条件下,微凝胶粒径只有稍许增大,并且几乎不再随着 Na^+ 浓度提高而变化,这再次证明 Na^+ 与苯并 18-冠-6 基团的结合常数较小. 与此相反,随着溶液中 Pb^{2+} 离子浓度的提高,微凝胶粒径迅速增大. 和没有 Pb^{2+} 时相比, $[\text{Pb}(\text{NO}_3)_2] = 10 \text{ mmol/L}$ 时微凝胶的粒径提高了近 40%,体积则增大了约 170%.

5 结论

本文通过对 P(NIPAM-co-AA)微凝胶改性成功制备了含苯并 18-冠-6 功能基团的 PNIPAM 微凝胶. 改性后的微凝胶相转变温度提高约 12°C,溶胀度也大大增加. 在不控制离子强度的条件下

微凝胶的粒径随 Na^+ 浓度增加而减小,但是随 Pb^{2+} 浓度增加微凝胶粒径先减后增. 在控制离子强度不变的条件下 Na^+ 浓度对微凝胶的粒径影响很小,但是随 Pb^{2+} 浓度增加微凝胶粒径明显增大. 光散射的结果还表明,我们制备的 P(NIPAM-

co-AABC)微凝胶具有很好的单分散性. 预期这种微凝胶可自组装成为胶态晶体阵列,并可用于制备聚合胶态晶体阵列铅离子传感器. 这部分工作正在进行中.

REFERENCES

- 1 Pelton R. Adv Colloid Interf Sci,2000,85:1 ~ 33
- 2 Zhou S,Chu B. J Phys Chem B,1998,102:1364 ~ 1371
- 3 Hoare T, Pelton R. Macromolecules,2004,37:2544 ~ 2550
- 4 Gorelikov I,Field L M,Kumacheva E. J Am Chem Soc,2004,126:15938 ~ 15939
- 5 Nayak S,Lyon L A. Chem Mater,2004,16:2623 ~ 2627
- 6 Zhang Y,Guan Y,Zhou S. Biomacromolecules,2006,7:3196 ~ 3201
- 7 Liu Y,Zhang Y,Guan Y. Chem Commun,2009,1867 ~ 1869
- 8 Irie M,Misumi Y,Tanaka T. Polymer,1993,34:4531 ~ 4535
- 9 Yamaguchi T,Ito T,Sato T,Shinbo T,Nakao S. J Am Chem Soc,1999,121:4078 ~ 4079
- 10 Chu L Y,Yamaguchi T,Nakao S. Adv Mater,2002,14:386 ~ 389
- 11 Ju X J,Chu L Y,Liu L,Mi P,Lee Y M. J Phys Chem B,2008,112:1112 ~ 1118
- 12 Ju X J,Liu L,Xie R,Niu C H,Chu LY. Polymer 2009,50:922 ~ 929
- 13 Hoare T,McLean D. J Phys Chem B,2006,110:20327 ~ 20336
- 14 Izatt R M,Terry R E,Haymore B L,Hansen L D,Dalley N K,Avondet A G,Christensen J J. J Am Chem Soc,1976,98:7620 ~ 7626

SYNTHESIS OF *N*-ISOPROYLACRYLAMIDE COPOLYMER MICROGELS SENSITIVE TO LEAD IONS

LUO Qiaofang, GUAN Ying, ZHANG Yongjun

(Key Laboratory of Functional Polymer Materials, Ministry of Education, Institute of Polymer Chemistry,
College of Chemistry, Nankai University, Tianjin 300071)

Abstract Poly(*N*-isopropylacrylamide) microgel with functional benzo-18-crown-6 group was synthesized by modifying a parent poly(*N*-isopropylacrylamide-co-acrylic acid) microgel with 4'-aminobenzo18-crown-6 under EDC catalysis. The introduction of the functional groups was confirmed by IR and NMR. The resultant microgel is still thermosensitive, but the volume phase transition temperature shifts from 30°C to 42°C. The swelling degree of the microgels increases too, indicating the 4'-acrylamidobenzo-18-crown-6 monomer acts as an hydrophilic one. The effects of Na^+ and Pb^{2+} on the microgel size were studied by dynamic light scattering. When ionic strength is not controlled, the microgel size decreases with increasing $[\text{NaCl}]$, but first decreases followed by increasing with increasing $[\text{Pb}(\text{NO}_3)_2]$. When ionic strength is kept constant, increasing $[\text{Na}^+]$ has little effect on microgel size. In contrast, microgel size expands significantly with increasing $[\text{Pb}^{2+}]$. In this case, the effect of ionic strength was avoided. Because of its high affinity to 18-crown-6, the binding of Pb^{2+} with crown ether further increases its hydrophilicity, so the microgels swell to a larger extent. However the binding constant between Na^+ and 18-crown-6 is small, therefore it induces little swelling of the microgel particles. The light scattering results also show a narrow size distribution of the microgels. The monodisperse, lead-sensitive microgel may find application for the fabrication of new lead sensors.

Keywords Microgels, Ion sensitive, Thermosensitive, Lead