

P(NIPAM-co-NVP) 共聚物分子链水溶液中的可逆聚集研究*

黄云薇¹ 易国斌^{1**} 陈旭东² 杨 金²

(¹广东工业大学轻工化工学院 广州 510006)

(²中山大学化学与化学工程学院 聚合物复合材料及功能材料教育部重点实验室 广州 510275)

摘 要 用溶液聚合方法合成了线型聚(*N*-异丙基丙烯酰胺-co-*N*-乙烯基吡咯烷酮)共聚物,通过弹性光散射(elastic light scattering, ELS)、荧光光谱与动态光散射研究了共聚物水溶液分子链可逆聚集的温度和时间依赖性. 研究表明,升温时,ELS 强度增加,分子链聚集;降温时,ELS 强度降低,聚集的分子链解离. 荧光光谱研究表明,分子链在升温时发生了疏水缔合相互作用,从而使得分子链聚集集体荧光强度增加,降温时分子链发生解离,使荧光强度减弱. 动态光散射测得升温时聚合物的平均流体力学半径在最低临界溶解温度(LCST)时急剧增大,而后减小,降温过程的变化与升温相反. 此外,从弹性光散射容易得出,共聚物因含有亲水性 NVP 而使其 LCST 高于 PNIPAM 均聚物. 可见,通过弹性光散射、荧光光谱和动态光散射得到的共聚物分子链在水溶液中的可逆聚集行为是一致的.

关键词 聚(*N*-异丙基丙烯酰胺-co-*N*-乙烯基吡咯烷酮), 可逆聚集, 弹性光散射, 荧光光谱

聚集过程是大多数物质的凝聚态结构形成的基础,它的反过程为解离. 聚(*N*-异丙基丙烯酰胺)(PNIPAM)大分子侧链上同时具有亲水性的酰胺基(—CONH—)和疏水性的异丙基(—CH(CH₃)),线型 PNIPAM 呈现出明显的温度敏感特性,在 32℃ 附近表现出最低临界溶解温度(LCST),当溶液温度高于 LCST 时,PNIPAM 在水中的构象由伸展的无规线团聚集为紧缩小球,当温度降低到 LCST 以下时,蜷缩的 PNIPAM 链又能重新解离^[1]. 但均聚物 PNIPAM 的 LCST 限制了其应用. PNIPAM 共聚物的研究近年来受到广泛关注^[2,3]. 据报道,聚(*N*-异丙基丙烯酰胺-co-*N*-乙烯基吡咯烷酮)(P(NIPAM-co-NVP))的最低临界溶解温度高于 PNIPAM 均聚物,并且随着 NVP 含量增多,共聚物的 LCST 值升高^[4].

对聚合物溶液体系来说,在普通的荧光光谱仪上同步扫描激发和发射单色器所收集到的散射光,由于入射与散射波长相同,故归属于弹性光散射^[5]. 当散射体的尺寸小于波长的 1/20 时,所得到的弹性散射,即为 Rayleigh 散射. 相应地,共聚物水溶液中分子链刚开始聚集时或聚集的初期(聚集体的尺寸小于波长的 1/20),所监测到的散

射为 Rayleigh 散射. 随着分子链的不断聚集,当散射体的尺寸大于波长的 1/20 时,所得到的散射就只能称为弹性光散射(ELS). 弹性光散射技术是一种操作简单、灵敏度高、选择性好、仪器简单的光谱分析法. 一定条件下,散射光强度决定于单位体积的聚集数和单个聚集粒子的体积^[6]. 因此,ELS 强度的变化可以反映聚集体积的改变,粒子体积增大表现为 I_{ELS} 增加,粒子体积缩小相应地表现为 I_{ELS} 减小. 因此,弹性光散射方法可以通过 ELS 强度的改变来检测粒子体积的变化,达到表征聚合物溶液相分离过程中分子链的聚集变化的目的^[7].

1 实验部分

1.1 实验原料

N-异丙基丙烯酰胺(NIPAM),分析纯,上海物竞化工科技有限公司,使用前用苯重结晶;*N*-乙烯基吡咯烷酮(NVP),化学纯,襄樊市金保罗化工科技有限公司,使用前减压蒸馏;2,2'-偶氮二异丁腈(AIBN),化学纯,上海凌峰化学试剂有限公司,使用前用 95% 乙醇重结晶;甲醇,分析纯(AR),广东化学试剂厂;蒸馏水,经二次蒸馏后用

* 2010-08-12 收稿,2010-10-08 修稿;国家自然科学基金(基金号 50973129,50673104)、广东省自然科学基金(基金号 7003702,7001781)和中科院纤维素化学重点实验室项目(项目号 LCLC-2005-168)资助;** 通讯联系人,E-mail:ygb116@163.com
doi:10.3724/SP.J.1105.2011.10234

于实验合成与分析测试。

1.2 共聚物的合成

用溶液聚合方法制备线性 P(NIPAM-co-NVP) 的步骤如下^[4,8]: 分别将 2.264 g 单体 NIPAM, 0.556 g 单体 NVP 和 0.00164 g 引发剂 AIBN(NIPAM: NVP: AIBN 投料摩尔比 1: 0.25: 0.001) 溶解于装有蒸馏水的三口烧瓶中, 通 N_2 , 密封, 在 65℃ 下反应 6 h, 然后用冰浴冷却停止反应. 将反应混合物倒入等量的甲醇中沉淀, 得到白色沉淀, 将白色沉淀溶解于蒸馏水中, 再用等量的甲醇沉淀, 如此反复循环以确保完全去掉残留单体, 最后在 50℃ 下真空干燥得到线性 P(NIPAM-co-NVP) 共聚物, 产率 73.6%.

1.3 测试方法与仪器

共聚物的分子量通过美国 Waters 公司的 1515 型凝胶渗透色谱仪进行表征。

弹性光散射和荧光光谱测定均采用美国 Varian 公司生产的荧光光谱仪, 弹性光散射测定采用同步扫描, 控温精度为 0.1°, 测定参数为, $\lambda_{ex} = \lambda_{em}$ (i. e., $\Delta\lambda = 0$ nm); 扫描范围 200 ~ 850 nm; 狭缝宽度(ex/em) 1.5 nm/1.5 nm. 荧光光谱测定参数为, $\lambda_{ex} = 290$ nm, λ_{em} : 305 ~ 550 nm; 狭缝宽度(ex/em) 为 5 nm/10 nm.

动态光散射测定采用 Brooken Haven BI-200SM 型光散射仪测得. 在测试之前, 样品溶液用 0.45 μ m 的密理博 Millex-LCR 过滤器进行过滤除尘.

聚合物溶液的吸收光谱通过日本 Shimadzu UV-3150 型分光光度计获得。

2 结果与讨论

2.1 共聚物的表征

共聚物分子量测定, 以标准聚苯乙烯为基准, *N,N*-二甲基甲酰胺(DMF)为流动相, 测得共聚物的重均分子量 $M_w = 8.4 \times 10^5$, 数均分子量 $M_n = 3.4 \times 10^5$, 分子量分布 $M_w/M_n = 2.48$.

2.2 共聚物水溶液光散射的温度依赖性

ELS 光强度能快速提供共聚物水溶液分子链聚集的有关信息, 图 1 是紫外吸收光谱和共聚物水溶液($c = 0.525$ g/L) 的 ELS 光谱, 图中可见, 共聚物最大散射波长(λ_{max}) 在 416 nm 左右, 而吸收峰在 228 nm, 说明最大散射峰远离吸收带. 这意味着, 最大散射峰出现在吸收峰下降过程中, 归属为弹性光散射^[7].

在最大散射波长考察共聚物弹性光散射的温度依赖性, 升温过程中, 弹性光散射强度 I_{ELS} 逐渐增加(图 1(a)), 而在降温过程中却减少(图 1(b)), 这可能是因为加热破坏了聚合物与相邻水分子间的氢键而发生脱水现象^[9], 于是聚合物分子链发生聚集, 从较低温度下良溶剂化的无规线团状态转变为较高温度下的致密小球状态, 并伴随着体积收缩^[10]. 而在降温过程中, 聚合物趋向于与水分子结合, 导致聚集的分子链膨胀和解离^[11].

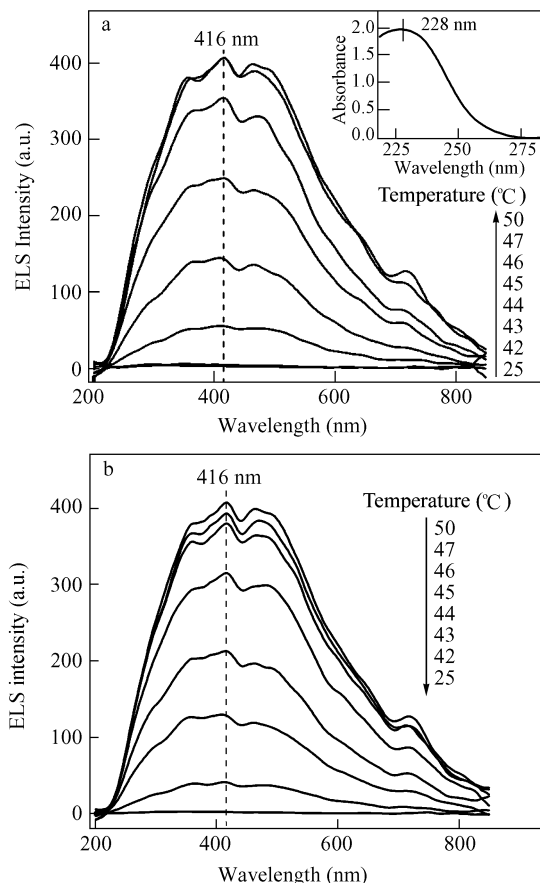


Fig. 1 Elastic light scattering (ELS) spectra of P(NIPAM-co-NVP) aqueous solution ($c = 0.525$ g/L) (a) heating and (b) cooling process

The inset of Fig. (a) shows the UV absorption spectra

从图 1 可进一步得到 ELS 强度(I_{416})对温度的依赖性, 图 2 为共聚物水溶液的 I_{416} 对温度的微分曲线. 升温过程中, 初始阶段, 共聚物 I_{416} 几乎不变, 然后在特定的温度下, I_{416} 急剧增加, 最后接近水平. 这是由于, (1) 这种转变归因于氢键和疏水相互作用之间的竞争. 随着温度升高, 聚合物开始脱水, 并且经历了从“无规线团-塌缩球”的构象转变, 导致 I_{416} 开始逐步增加, 可视为相分离的起始信号; (2) 其后, 亲水基团在最低临界溶解温度以

下具有活泼氢与水结合,而此时却被疏水基团包围并脱水,使得分子链开始聚集,于是聚集体积急剧增加,因此 I_{416} 大幅增加。(3)最后, I_{416} 升到最高处后达到平衡,这意味着共聚物分子链聚集暂停和共聚物相分离进入最后阶段。

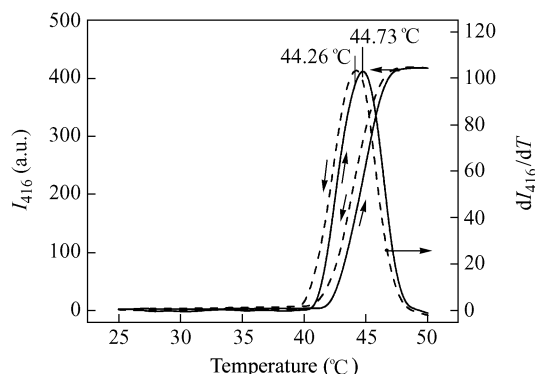


Fig. 2 Temperature dependence of ELS intensity at 416 nm (I_{416}) of P(NIPAM-co-NVP) copolymer aqueous solutions ($c = 0.525$ g/L) and the differential curve of I_{416} against temperature during heating (solid line) and cooling (dot line) process

图2的微分曲线也可表示相分离速率的大小.相分离前期表现为加速,然后开始下降,最大分离速率时的温度为44.73°C.由此可见,含有亲水性单体NVP的共聚物P(NIPAM-co-NVP)比PNIPAM均聚物具有更高的相转变温度.这是因为亲水链段NVP的亲水性对共聚物水溶液的相分离有强烈地影响,使得打破溶液的亲水和疏水相互平衡作用就越需要更高温度^[12-14].降温过程中的 I_{416} 变化与升温过程相反,聚集体降低到一定温度时首先膨胀,随后发生解离,最后恢复到原来的状态,聚集体分子链解离速率最大时温度为44.26°C,表现出迟滞现象,这是由于在聚合物分子塌缩成小球构象时,形成了分子内的相互作用力(通常认为是氢键),在降温时这种较强的作用继续维持着小球的塌缩状态,直到更低的温度时聚合物分子链才能伸展开来,所以在同一温度点上降温时的变形总是比升温时要大.另一方面,升温的过程中聚合物分子链之间可能发生缠结,在降温过程中需要较长的时间才能够解开,从而导致相分离过程的迟滞^[11].

2.3 共聚物水溶液光散射的时间依赖性

共聚物水溶液(0.525 g/L)在整个升、降温过程中 I_{416} 随时间的变化见图3.升温测试是将装好样品的比色皿放入荧光光谱仪中,每次检测前都从25°C加热到各测试温度后进行测试,降温测试

每次检测前都从50°C降温到各测试温度后进行测试.图3(a)中的时间0点为样品从25°C加热到各测试温度时开始测试的时刻,图3(b)中的时间0点为样品从50°C降温到各测试温度时开始测试的时刻。

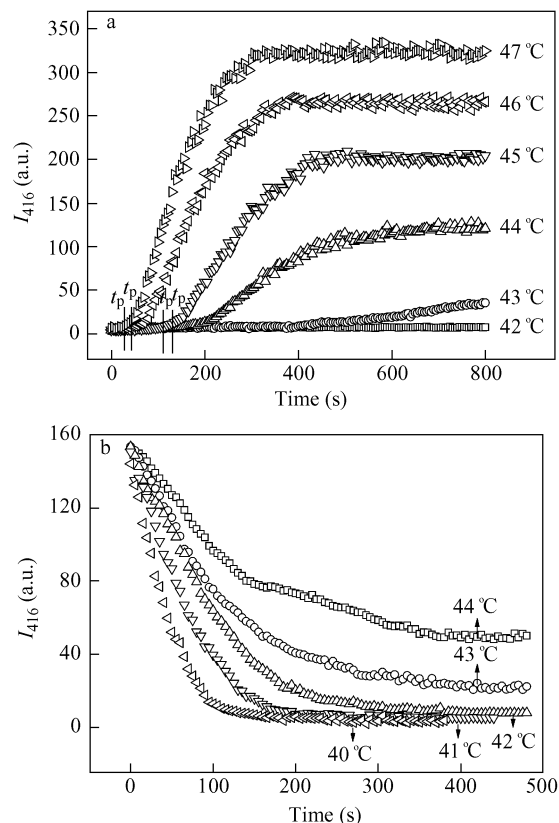


Fig. 3 Time dependences of I_{416} of P(NIPAM-co-NVP) copolymer aqueous solution ($c = 0.525$ g/L) at constant temperatures by heating (a) and cooling (b)

从图3可以看出,对于升温过程(a),共聚物水溶液的 I_{416} 在42°C时基本上不随时间发生改变,在43°C时有较小的增加,当到达44°C后, I_{416} 随时间的变化呈明显的S形曲线,并且升高温度,曲线变化更加显著,相分离的起始时间(t_p)也减小.这是由于,在42°C时共聚物还未发生明显的相分离,43°C时共聚物分子链缓慢开始聚集,到44°C后观察到明显的相分离,共聚物链聚集,再升高温度分子链的分散和聚集速率都增加,同时也增加了所形成的塌缩球之间碰撞的可能性.降温时(b),共聚物在不同的测试温度下 I_{416} 随时间都呈类似的曲线变化,并且测试温度降低,曲线的斜率都逐渐增大,这表明聚集分子链的解离速率随着温度降低而增加。

共聚物水溶液分子链在恒温时的相对聚集和

解离程度可由下式得出^[7]:

$$\alpha_t = R_t - R_{t_p}/R_\infty - R_{t_p} \quad (1)$$

α_t 是 t 时刻分子链的相对聚集和解离程度; R_t 和 R_{t_p} 是 ELS 分别在 t 和 t_p 时的相对强度, 相对强度定义为:

$$R = I_t/I_\infty \quad (2)$$

I_t 和 I_∞ 是共聚物水溶液的最大散射波长分别在时间 t 和 ∞ 的弹性光散射强度. 由公式(1)和(2)以及从图 3 得到的实验数据, 可得共聚物水溶液的相对聚集和解离程度随时间的变化(见图 4).

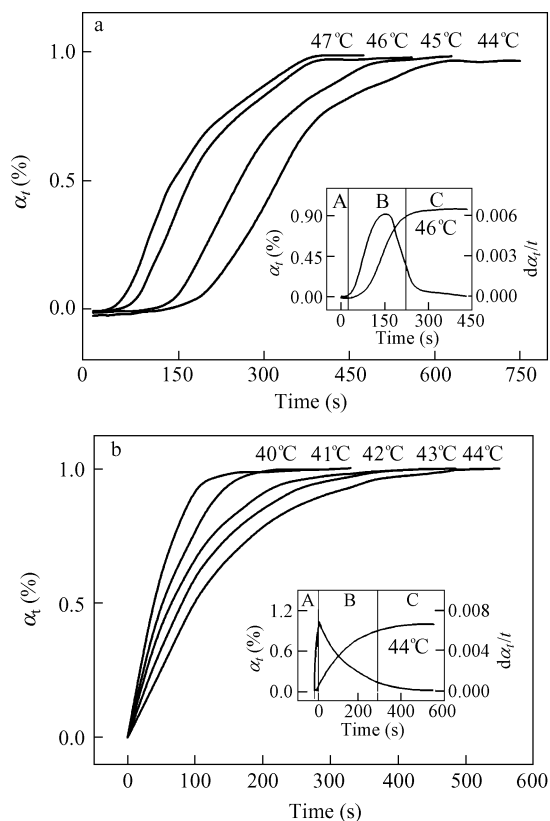


Fig. 4 Time dependences of relative extent of aggregation and dissociation of P(NIPAM-co-NVP) copolymer aqueous solutions (0.525 g/L) by heating (a) and cooling (b). The inset shows one of α_t - t plots and its differential curve.

从图 4 可以看出, 升温时, 升高温度曲线斜率增加, 而当降温时, 降低温度曲线斜率才增加, 且图 4 的升降温插图也可将聚集和解离过程划分成 3 个动力学阶段: (A) 初始阶段; (B) 主要阶段; (C) 后期阶段^[15].

2.4 共聚物水溶液的荧光光谱

共聚单体 *N*-乙基吡咯烷酮具有明显的荧光特性, 通过测定共聚物水溶液的荧光光谱可获得有关共聚物相分离的信息, 不同温度下共聚物

水溶液的荧光光谱见图 5. 图中可见, 溶液的最大荧光强度波长为 389 nm, 与最大弹性光散射强度 (416 nm) 有所区别. 图 5(a) 中的荧光强度随温度的升高而增强, 这是由于在加热过程中, 共聚物中的部分吡咯烷酮环开环破坏了聚合物的分子结构; 图 5(b) 中的荧光强度随温度的降低而减小, 这是由聚合物破坏了分子结构又重新成环所导致的.

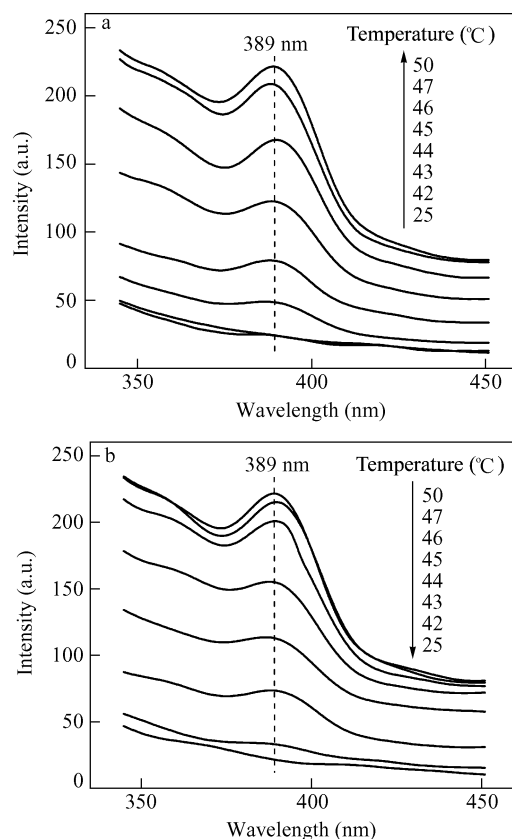


Fig. 5 Fluorescence spectra of P(NIPAM-co-NVP) copolymer aqueous solution during (a) heating and (b) cooling process

取最大荧光波长所对应的强度进行分析得图 6. 图 6 显示的与弹性光散射所得的图 2 有相似的 S 形曲线变化规律. 荧光强度的急剧增加, 说明在聚合物水溶液中出现了疏水微区, 分子链发生了聚集^[16]. 降温过程与升温时相反, 表明聚集的分子链发生解离. 此外, 荧光强度微分曲线变化最大点在加热时为 45.21°C, 冷却时为 44.48°C, 与弹性光散射的 44.73°C 和 44.26°C 接近, 且降温时的荧光光谱变化也存在滞后现象. 可见, 荧光光谱与弹性光散射光谱均可对共聚物水溶液在整个升、降温过程中分子链聚集、解离行为进行合理的解释. 且荧光强度与弹性光散射强度在升温、降温过

程中的变化情况非常相似,说明由弹性光散射所测到的结果是准确可靠的.

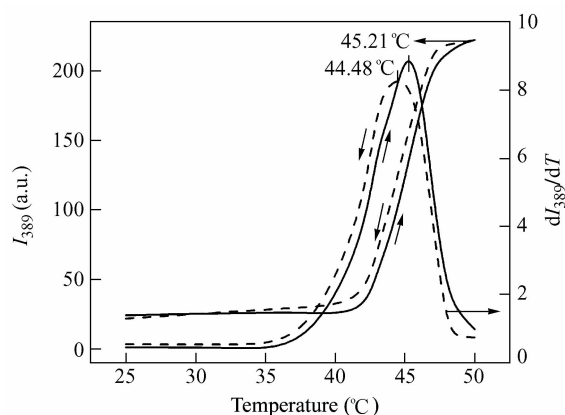


Fig. 6 Temperature dependence of fluorescence intensity at 389 nm (I_{389}) of P(NIPAM-co-NVP) copolymer aqueous solution and the differential curve of I_{389} against temperature in the whole heating (solid line) and cooling (dot line) cycle

2.5 共聚物在水溶液中平均流体力学半径的温度依赖性

进一步测试了共聚物水溶液的动态光散射,得到水溶液中共聚物聚集体平均流体力学半径随温度的变化情况(图7).图中可见,从25°C升温到42°C的过程中,共聚物的平均流体力学半径变化不大,可视为基本恒定,这与ELS强度在初始阶段几乎不变一致.当到达43°C附近时,共聚物开始出现相分离,分子链聚集导致半径急剧增加,单个聚集粒子的体积显著增大,在ELS中表现为 I_{ELS} 急剧增大.继续升温,共聚物分子链进一步聚集收缩,聚集体尺寸又逐渐减小(例如,43°C到46°C的变化),直至收缩成为致密的小球,聚集体尺寸逐渐趋于稳定.聚集体的平均流体力学半径在降温时的变化与升温时相反,并且也同ELS测试结果一样存在一个滞后过程.因此,通过动态光散射测试得出的共聚物平均流体力学半径的变化情况与通过弹性光散射、荧光光谱得到分子链的聚集和解离行为一致.

3 结论

采用弹性光散射光谱研究了线型P(NIPAM-

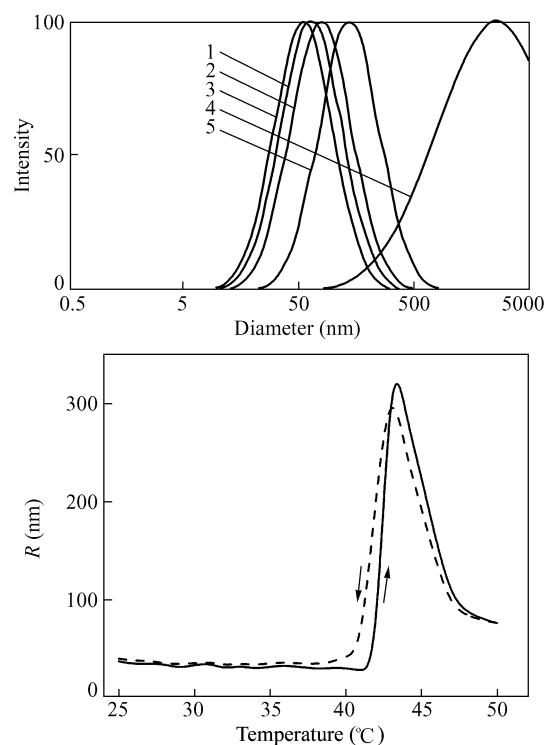


Fig. 7 Temperature dependence of radius of P(NIPAM-co-NVP) copolymer in aqueous solution during heating (arrow up) and cooling (arrow down) process
1) 32°C; 2) 37°C; 3) 41°C; 4) 43°C; 5) 46°C

co-NVP)共聚物水溶液在整个升温 and 降温过程中分子链的可逆聚集,并结合荧光测试的强度变化和动态光散射测试的半径变化辅助验证了弹性光散射测得的分子链聚集变化.在较低温度时,聚合物分子链呈无规线团构象,加热到43°C时转变成塌缩球构象,然后塌缩球进一步收缩;在冷却过程中,聚集的分子链先膨胀后解离开来,但整个过程有一个滞后现象,最后分子链构象恢复到原始状态.

弹性光散射可以提供丰富的高分子链聚集方面的信息,在表征大分子的聚集方面是一种灵敏、简便、可行的方法.高分子链的这种coil-to-globule与globule-to-coil聚集和解离过程可以解释一些生物过程,如蛋白质分子链的折叠、DNA分子的堆积等.因此,研究高分子链的聚集变化无疑是非常重要的.

REFERENCES

- 1 Sun B J, Lin Y N, Wu P Y. *Macromolecules*, 2008, 41: 1512 ~ 1520
- 2 Zhu Dongyu (朱东雨), Guo Jianwei (郭建维), Liang Liyan (梁利岩), Luo Jianxin (罗建新), Li Huan (李欢), Lü Mangeng (吕满庚). *Acta Polymerica Sinica* (高分子学报), 2010, (7): 857 ~ 863

- 3 Li Zhenquan(李振泉), Qian Jian(钱健), Cao Xulong(曹绪龙), Song Xinwang(宋新旺), Wu Feipeng(吴飞鹏). Acta Polymerica Sinica (高分子学报), 2010, (3): 329 ~ 333
- 4 Zhang G Z, Wu C. Adv Polym Sci, 2006, 195: 101 ~ 176
- 5 Lu W, Shang J C. Spectrochim Acta Part A, 2009, 74: 285 ~ 291
- 6 Yguerabide J, Yguerabide E E. Anal Biochem, 1998, 262: 157 ~ 176
- 7 Zhang W Z, Chen X D, Luo W A. Macromolecules, 2009, 42: 1720 ~ 1725
- 8 Jin S P, Liu M Z, Chen S L. European Polymer Journal, 2008, 44: 2162 ~ 2170
- 9 Katsumoto Y, Tanaka T, Sato H. J Phys Chem A, 2002, 106(14): 3429 ~ 3435
- 10 Fujishige S, Kubota K, Ando I. J Phys Chem, 1989, 93: 3311 ~ 3313
- 11 Li Kai(李凯), Zang Qingchuan(张青川), Liu Hong(刘红), Wu Xiaoping(伍小平), Zhang Guangzhao(张广照). Journal of Experimental Mechanics(实验力学), 2006, 21(3): 259 ~ 264
- 12 Lu T, Vesterinen, E, Tenhu H. Polymer, 1998, 39: 641 ~ 650
- 13 Lowe T L, Virtanen, J, Tenhu H. Polymer, 1999, 40: 2595 ~ 2603
- 14 Lowe T L, Virtanen J, Tenhu H. Langmuir, 1999, 15: 4259 ~ 4265
- 15 Chen H W, Li J F, Ding Y W. Macromolecules, 2005, 38: 4403 ~ 4408
- 16 Shen Yanqing(沈燕清), Wang Pengfei(汪鹏飞), Wu Shikang(吴世康). Acta Polymerica Sinica(高分子学报), 1994, (4): 504 ~ 508

REVERSIBLE AGGREGATION OF POLY(*N*-ISOPROPYLACRYLAMIDE-*co-N*-VINYLPIRROLIDONE) COPOLYMERS IN AQUEOUS SOLUTIONS

HUANG Yunwei¹, YI Guobin¹, CHEN Xudong², YANG Jin²

(¹ School of Light Industry and Chemical Engineering, Guangdong University of Technology, Guangzhou 510006)

(² Key Laboratory for Polymer Composite and Functional Materials of the Ministry of Education, Sun Yat-sen University, Guangzhou 510275)

Abstract Poly (*N*-isopropylacrylamide-*co-N*-vinylpyrrolidone) [P (NIPAM-*co*-NVP)] copolymers were synthesized, and their reversible aggregation in aqueous solutions were investigated in the whole heating and cooling process with elastic light scattering (ELS) spectroscopy, fluorescence and dynamic light scattering (DLS). The ELS results indicated that I_{ELS} gradually increases in the heating process while decreases in the cooling process. Fluorescence spectra also suggested that the hydrophobic interaction occurred during heating and caused the aggregation of copolymer molecular chains and the increasing of fluorescence intensity, while the intensity was opposite during cooling owing to the dissociation of molecular chains. When the temperature increased, the hydrodynamic radius of this copolymer molecules measured by DLS increased rapidly at the LCST value and then decreased, and the cooling process was also contrary to the heating. Thus, fluorescence spectra and light scattering confirmed with the elastic light scattering in measuring the aggregation behavior of copolymer chains. Besides, ELS can get the conclusion easily that the copolymer with hydrophilic comonomer NVP has a higher transition temperature than the PNIPAM homopolymer has. It was concluded that reversible aggregation of P(NIPAM-*co*-NVP) copolymers in aqueous solutions could be described by ELS as well as by Fluorescence and DLS.

Keywords Poly (*N*-isopropylacrylamide-*co-N*-vinylpyrrolidone), Reversible aggregation, Elastic light scattering, Fluorescence