

一种温度/pH 敏感性聚合物的合成及其溶液性能研究^{*}

蔡 松¹ 徐文萍¹ 刘增金¹ 梁 兵^{1**} 范晓燕²

(四川大学¹ 高分子材料工程国家重点实验室² 四川大学图书馆编目中心 成都 610065)

摘 要 通过官能团的合理设计,将具有亲水性的阳离子与具有疏水作用的苄基结合在同一单体上,合成了具有潜在温度和 pH 敏感性的新型单体——二甲基苄基(2-甲基丙烯酰氧乙基)溴化铵(DMBMAAB),并用¹H-NMR 和液相色谱法对其结构和纯度进行了表征.DMBMAAB 与丙烯酰胺(AM)在水溶液中通过自由基聚合合成出共聚物 P(DMBMAAB-co-AM),用核磁和元素分析法对其结构和组成进行了表征.P(DMBMAAB-co-AM)的水溶液表现出了与聚异丙基丙烯酰胺(PNIPAAm)相反的温度响应特性,PNIPAAm 具有最低临界溶解温度(LCST),而 P(DMBMAAB-co-AM) 具有最高临界溶解温度(HCST).当温度从 50℃ 上升到 70℃ 的过程中,P(DMBMAAB-co-AM) 共聚物溶液的透光率和表观粘度(表观性能)发生了急剧的变化,溶液外观由乳状液变为澄清液;另一个与 PNIPAAm 显著不同的特性是,该聚合物还具有非常明显的 pH 敏感性.当 pH 值从 11 变到 12 时,溶液的表观性能也发生了相当剧烈的变化.此外,表面活性剂(SDS)、盐(NaCl)等外界因素也对 P(DMBMAAB-co-AM) 共聚物溶液的表观性能具有明显的影响.结果表明,P(DMBMAAB-co-AM) 是一种具有多重响应的新型功能聚合物材料,分子链中亲水和疏水基团间的相互作用以及环境的变化是引起这一系列响应行为的主要原因.

关键词 温敏, pH, HCST, 多重响应, 阳离子

近年来,一些对环境刺激能作出响应的智能高分子材料越来越受到人们的关注.其中,具有温敏效应和 pH 响应特性的聚合物已成为高分子领域的研究热点^[1].它们在药物释放、基因工程和酶活性控制等一系列重大领域具有广泛而深入的应用^[2~4].

在具有温敏效应的聚合物中,聚 *N*-异丙基丙烯酰胺(PNIPAAm)是最典型的代表^[5].PNIPAAm 分子链中同时具有亲水性的氨基和疏水性的异丙基,氨基的亲水性在温度升高时会因为氢键的破坏而逐渐降低,因此 PNIPAAm 表现出明显的温敏效应.PNIPAAm 的最低临界溶解温度(LCST)为 32℃^[6],这与人体温度很接近,再加之具有优良的生物相容性,所以在生物医学方面的应用研究相当广泛.

虽然 PNIPAAm 的温敏效应十分优异,但它对 pH 却不敏感.具有 pH 响应性的聚合物,如聚丙烯酸(PAA)、聚乙烯吡啶(PVP)对温度又不敏感^[7].在很多情况下,需要材料同时具有温度、pH 响应性.为了达到这种多重响应的效果,目前主要

有两种方法,一是 NIPAAm 与 pH 敏感单体共聚^[8],二是让 NIPAAm 与 pH 敏感单体接枝^[9].以上两种方法虽然能在一定程度上使材料同时具有温度、pH 敏感性,但也存在一些问题,如共聚法中第二单体的加入会破坏 PNIPAAm 分子链的序列结构,使其温敏性下降甚至消失,因此需要控制第二单体的加量,但这又使第二单体提升 pH 响应性的作用不明显^[10,11];接枝法虽然不存在第二单体破坏 PNIPAAm 主链结构而降低温敏性的问题,但是接枝聚合的反应条件比较苛刻,过程和步骤比较繁琐^[12].

本试验合成的新型阳离子季铵盐单体 DMBMAAB,既包含亲水性的铵盐阳离子,又包含疏水性的苄基,具有独特的空间和电荷结构.它与 AM 的共聚物 P(DMBMAAB-co-AM)不但同时具有温敏效应和 pH 响应性,而且其温敏效应与普通具有 LCST 的 PNIPAAm 及其衍生物完全不同,它是一种具有最高临界溶解温度(HCST)的新型温敏材料.P(DMBMAAB-co-AM)的水溶性随着温度的升高而增强,当温度较低时,其分子链与水

^{*} 2009-11-10 收稿,2010-01-06 修稿;高分子材料工程国家重点实验室自主研究课题(项目号 GFZ2008002)资助;** 通讯联系人,

E-mail: bill85@sohu.com

doi: 10.3724/SP.J.1105.2010.09388

2 结果与讨论

2.1 DMBMAAB 的结构及纯度分析

用¹H-NMR 对 DMBMAAB 的结构进行了表征,如图 2 所示.

在 $\delta = 7.5$ 附近的峰是苯环($-\text{C}_6\text{H}_5$)氢的吸收峰, $\delta = 1.82$ 和 3.03 的峰分别对应于与乙烯基相连的甲基氢($\text{CH}_2 = \text{C}(\text{CH}_3)-$)和与氮原子相连的甲基氢($-\text{N}^+(\text{CH}_3)_2-$), $\delta = 4.57$ 、 4.51 和 3.69 的峰是 3 个亚甲基氢的吸收信号,分别对应于与酯基相连的亚甲基氢($-\text{COOCH}_2-$)、与氮原子相连的亚甲基氢($-\text{CH}_2\text{N}^+(\text{CH}_3)_2-$)和与苯基相邻的亚甲基氢($-\text{CH}_2-\text{C}_6\text{H}_5$). 由于甲基和酯基的诱导效应,使得乙烯基上的两个氢的吸收峰产生了明显的裂分,它们位于 $\delta = 6.05$ 和 5.66 . 此外,在 $\delta = 4.67$ 还能看到一个尖细的小峰,那是 D_2O 中不完全取代残留氢的吸收信号. 各峰积分面积之比 $\text{h}:\text{b}:\text{a}:\text{d}:\text{e}:\text{g}:\text{f}:\text{c} = 4.99:0.99:1.00:2.01:1.98:2.00:5.92:2.98$ 近似于各基团氢原子数目之比. 该结果证明了本实验已合成出目标产物 DMBMAAB,且在¹H-NMR 图中未见杂质峰,表明产物较纯.

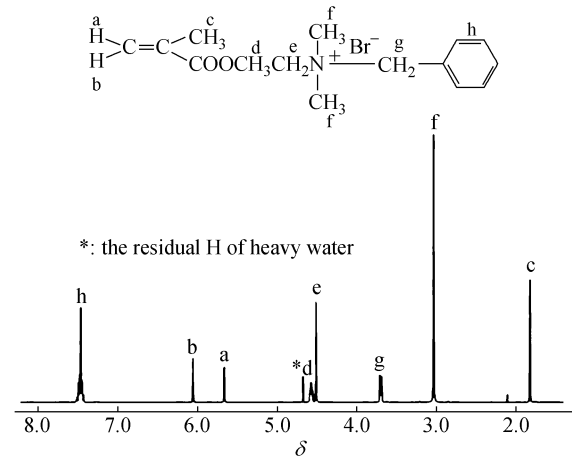


Fig. 2 ¹H-NMR spectrum of the DMBMAAB

为了进一步得到产物 DMBMAAB 的纯度,本实验用液相色谱仪对纯度进行了表征. 测试条件为流动相乙腈和水(质量比乙腈:水 = 95:5),流速 1.0 mL/min ,检测波长 252 nm ,柱温 35°C . 用面积归一化法求得 DMBMAAB 纯度为 99.46% .

2.2 P(DMBMAAB-co-AM) 的结构及组成

用¹H-NMR 对共聚物的结构进行了表征,图 3 是 M5 的核磁谱图. $\delta = 7.5$ 附近的峰是苯环($-\text{C}_6\text{H}_5$)氢的吸收峰, $\delta = 2.95$ 的峰对应于与氮原子相连的甲基氢($-\text{N}^+(\text{CH}_3)_2-$),这两个信号是功能单体 DMBMAAB 的特征吸收峰,这说明 DMBMAAB 参与了反应并成功进入到聚合物链中. 位于 $\delta = 1.5$ 和 2.1 附近的峰分别是主链亚甲基氢和次甲基氢的吸收信号. 由于水与 P(DMBMAAB-co-AM)有较强的氢键相互作用,在干燥过程难以除尽,所以在 $\delta = 4.75$ 还能看到残留水的吸收峰. 酰胺氢的信号掩藏在基线中,在谱图中基本看不到.

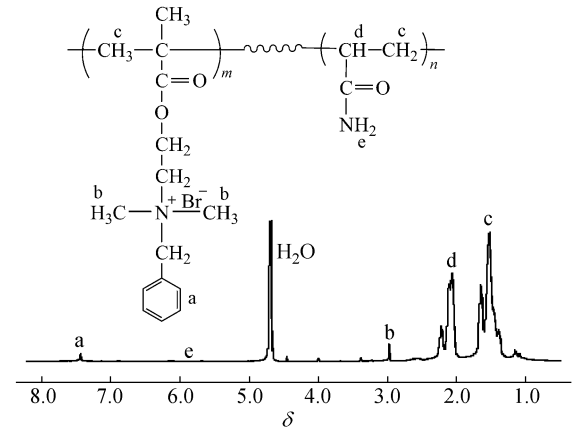


Fig. 3 ¹H-NMR spectrum of the P(DMBMAAB-co-AM)

用元素分析法对共聚物的组成进行了表征,测试结果如表 2 所示. 由表 2 可以看出,当单体组成为 100:2.5 时,聚合物的组成为 100:2.44;而当单体组成为 100:10 时,聚合物的组成为 100:6.08. DMBMAAB 因为侧链的位阻效应反应活性

Table 2 Ultimate composition of the copolymer

Code	C (%)	H (%)	N (%)	Ultimate composition	Conversion	Viscosity-average
				AM/DMBMAAB (molar ratio)		molecular weight ($\times 10^4$)
M-2.5	49.938	7.092	17.725	100:2.44	86.2	157 ^a
M-5	44.852	7.673	15.566	100:4.71	84.6	143 ^a
M-10	46.226	7.797	15.584	100:6.08	80.5	—

^aViscosity was measured by an Ubbelohde viscometer at the temperature of 70°C and the viscosity-average molecular weight was calculated with the formula for polyacrylamide: $M = 802[\eta]^{1.25}$, M is viscosity-average molecular weight, $[\eta]$ is limiting viscosity number.

相对较低,随着 DMBMAAB 用量的增加,它在聚合物中的摩尔含量将会减少较多.特性黏数用乌氏黏度计于 70℃ 下测定,并用聚丙烯酰胺分子量计算公式得出 P(DMBMAAB-co-AM) 的近似分子量.在相同的反应条件下,聚合物的转化率和黏均分子量都随 DMBMAAB 用量的增加而降低.

2.3 P(DMBMAAB-co-AM) 溶液的温度响应特性

分别对功能单体含量不同的 3 组聚合物进行温度响应特性的考察,以 550 nm 单色光测试溶液透光率的变化情况来表征其温度敏感性.如图 4 所示,M2.5 的透光率随温度的升高几乎没有变化,M10 的透光率虽然随温度的升高而升高,但变化幅度不大,温敏效应不明显. M5 的透光率对温度的响应十分灵敏,当温度在 50℃ 以下时,透光率变化不大;当温度从 55℃ 上升到 70℃ 的过程中,溶液的透光率急剧升高;当温度超过 70℃ 时,透光率又趋于稳定.

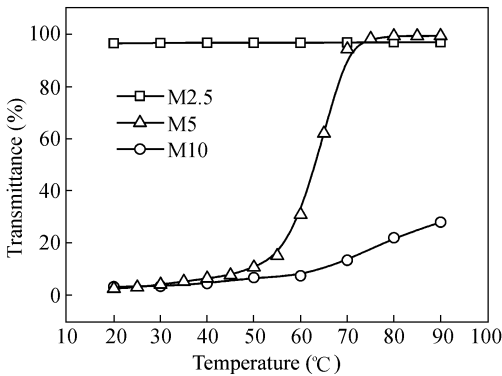


Fig. 4 Temperature sensitivity of the P(DMBMAAB-co-AM) with different DMBMAAB contents

以上结果说明,共聚物的温敏性受功能单体含量的影响非常明显,只有适量的 DMBMAAB 比例才能使聚合物表现出明显的温度响应特性,太少或太多都将使共聚物的温敏性减弱甚至消失.功能单体含量太低不能使聚合物在水溶液中产生缔合,所以透光率几乎没有变化;而功能单体太多其聚合物在水溶液中的缔合太强,升高温度不能使缔合的粒子完全解开,其透光率变化不大;适量的功能单体既可以使共聚物在水溶液中发生缔合,又可以使缔合粒子在温度升高后被解开,其聚合物的温敏效应最为明显.据此,下面以 M5 作为研究的对象,分别考察其一系列刺激响应行为.

图 5 是质量分数为 0.5% 的 M5 溶液透光率

和表观黏度随温度的变化图,考察温度范围为 20 ~ 90℃.

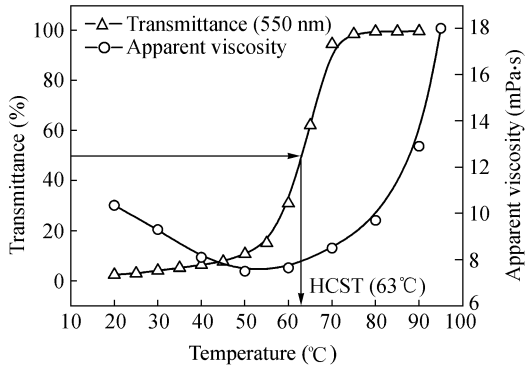


Fig. 5 The relation between apparent property and temperature

溶液的透光率随着温度的升高而增大,在 55 ~ 70℃ 之间增长最为迅速,80℃ 之后趋于平稳.随着温度的上升,分子链段的运动能力增强,缔合的粒子不断减小,直至消失,透光率不断升高.定义透光率变为 50% 时的温度为 HCST, M5 溶液的 HCST 为 63℃

溶液表观黏度呈先降低再升高的趋势,在 20 ~ 55℃ 的范围内黏度降低,之后又逐渐升高.导致这种现象的原因可能是因为,随着温度的升高,连接在粒子与粒子之间的链首先被解开,而此时的温度还不足以解开粒子本身,溶液就由最开始相互束缚的粒子网络变成没有链段约束的分散粒子群,所以溶液的黏度会降低.当温度进一步升高,链段运动能力不断增强,粒子本身被逐渐解开,此时溶液中伸展的分子链不断增多,溶液的黏度开始大幅升高.

图 6 为不同温度下 P(DMBMAAB-co-AM) (M5) 溶液的光学显微照片,放大倍数为 1000 倍.可以看出,室温时溶液中存在着大量的粒子,溶液外观对应为乳状液;升温至 63℃ 左右时,粒子大量消失,溶液透光率变大,溶液外观对应为半透明乳液;升温至 80℃ 后,已几乎看不到粒子,溶液变为澄清液.

图 7 为 P(DMBMAAB-co-AM) 溶液在室温下的粒子尺寸及其分布图.图中显示,室温下该乳状液的粒子直径主要分布在 1 ~ 5 μm 之间,体积平均粒径为 2.38 μm.可以看出 P(DMBMAAB-co-AM) 溶液在室温下缔合紧密,比一般的乳液具有更大的粒子,此时的透光率在 5% 以下.

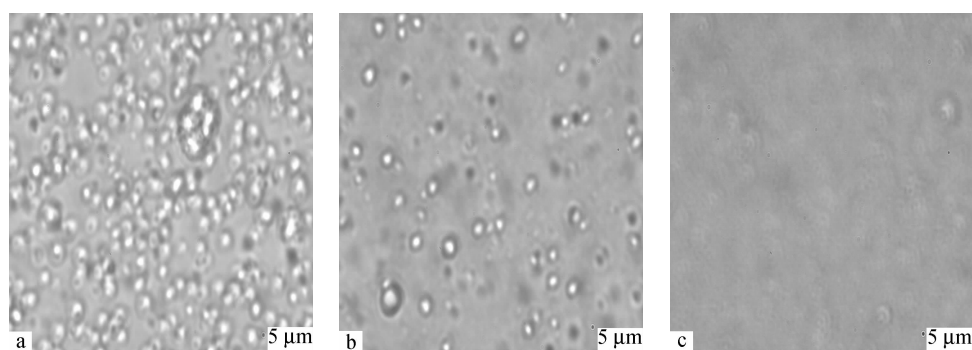


Fig. 6 Microscope picture of the M5 solution at different temperatures ($\times 1000$)
a) 22°C; b) 63°C; c) 80°C

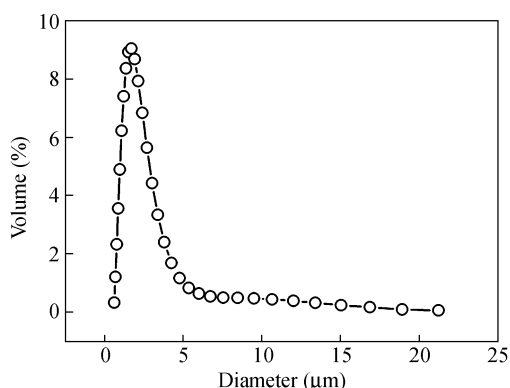


Fig. 7 Particle size distribution of the M5 at the room temperature

2.4 P(DMBMAAB-co-AM) 溶液的 pH 响应特性

考察 pH 从 1 ~ 14 的范围内, 溶液透光率和粘度值的变化情况, 如图 8 所示。

从图 8 中可以看出, P(DMBMAAB-co-AM) 溶液对酸和弱碱不敏感, 当 pH 在 1 ~ 11 的范围内溶液的透光率和黏度值几乎没有变化, 而在 11 ~ 12 之间发生突变, 透光率从 3.1% 增加到 75.7%, 表观黏度值从 10.8 mPa·s 增加到 79.98 mPa·s。之后随着 pH 进一步增大, 溶液的透光率随之增加, 而黏度值却由 pH 等于 11 时的峰值开始降低。

总的说来, 智能高分子材料的 pH 响应行为主要是由两种原因引起的。一是由于侧链的弱酸性或弱碱性基团随环境 pH 的变化将发生离解或质子化作用, 从而使侧链电荷状态发生改变^[13]。比如羧酸型侧链在酸性环境中其结构主要是非离子型的($-\text{COOH}$), 而当环境变为碱性时, 其结构将变为负离子型($-\text{COO}^-$)^[14]。又如胺基($-\text{NH}_2$)在碱性环境中其结构不变, 在酸性环境

下将变为正电荷型($-\text{NH}_3^+$)^[15]。二是由于带电荷结构的侧链在环境 pH 变化时的产生静电吸引或排斥作用, 从而引起聚合物主链的亲水—疏水状态发生变化^[15]。

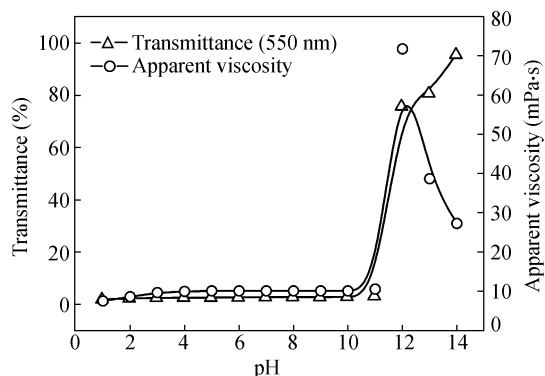


Fig. 8 The relation between apparent property and pH

P(DMBMAAB-co-AM) 溶液的 pH 响应行为源于以上第二种原因。由于 DMBMAAB 在分子链中是阳离子型侧链, 与酸中带正电荷的 H^+ 具有排斥作用, 所以 P(DMBMAAB-co-AM) 溶液对酸不敏感。而碱中含有带负电荷的 OH^- , 与阳离子有较强的相互吸引作用, OH^- 离子达到一定的浓度后, 在阳离子周围形成较强的负离子氛围, 负离子间的静电排斥作用将缔合粒子拉开, 分子链由疏水的缔合状态变成亲水的伸展状态, 于是溶液的透光率和黏度都将大幅度升高, 表现性能发生突变; 进一步增大 OH^- 离子的浓度, 负离子间的融合和其他因素的共同作用使情况变得更为复杂, 致使溶液透光率继续升高的同时而黏度出现下降。

2.5 P(DMBMAAB-co-AM) 溶液盐响应特性和表面活性剂响应特性

以 NaCl 做盐响应特性实验, 考察不同 NaCl

浓度下溶液的透光率和黏度值的变化情况,其响应特性如图 9 所示.

由图 9 可知, $P(\text{DMBMAAB-co-AM})$ 溶液对盐也有较灵敏的响应,溶液的透光率和黏度值随 NaCl 浓度的增大而增大,直到 NaCl 达到饱和之后透光率和黏度值不再增加. $P(\text{DMBMAAB-co-AM})$ 溶液的透光率和黏度值随 NaCl 浓度的增加变化相对较平缓,没有突变现象. NaCl 浓度的增加,虽然能增加溶液的极性,能增强 $P(\text{DMBMAAB-co-AM})$ 的亲水性,但同时也增强了疏水基团间的缔合作用,两种相反作用的结果,使得 NaCl 的影响没有突变性. 直到 NaCl 饱和时透光率还不到 70%, 还没完全解开缔合着的粒子.

以 SDS 做表面活性剂响应特性,在不同 SDS 浓度下考察 $P(\text{DMBMAAB-co-AM})$ 溶液透光率和黏度值的变化情况,其响应特性如图 10 所示.

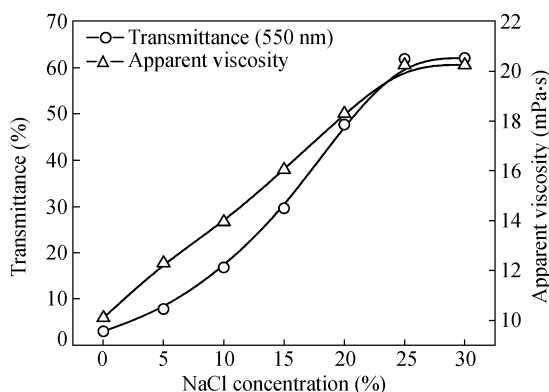


Fig. 9 The relation between apparent property and NaCl concentration

由图 10 可知, $P(\text{DMBMAAB-co-AM})$ 溶液对 SDS 非常敏感,特别是在 0 ~ 0.5% 的区间内,溶液表观性质变化最为明显. 当 SDS 浓度达到 0.5% 时,溶液透光率已接近 90%,溶液黏度也有大幅度的增加. 当 SDS 浓度大于 0.5% 时,溶液的

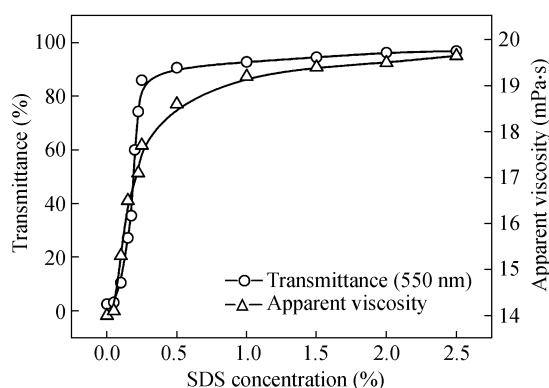


Fig. 10 The relation between apparent property and SDS concentration

透光率和黏度继续增加,但增长幅度不大. 黏度的上升趋势相对平缓,没有透光率的变化那么强烈. 表面活性剂 SDS 带有疏水性的烷基和亲水性硫酸根离子 ($-\text{SO}_4^-$), 由于 SDS 疏水基的介入拆散了 $P(\text{DMBMAAB-co-AM})$ 分子链原本相对较弱的缔合^[16], 导致溶液中缔合粒子的减少和独立分子链的增多,最终引起溶液表观黏度和透光率的较大改变.

3 结论

通过官能团的设计,利用疏水/亲水基团间微妙的相互作用,合成出了纯度较高的功能单体二甲基苄基(2-甲基丙烯酰氧乙基)溴化铵(DMBMAAB),并制备出了具有 HCST 的新型温度响应、pH 响应,以及盐和表面活性剂响应的多重响应材料 $P(\text{DMBMAAB-co-AM})$. 5 mol% DMBMAAB 含量的 $P(\text{DMBMAAB-co-AM})$ 溶液能够在 50 ~ 70℃ 间、pH 11 ~ 12 间、盐和表面活性剂的作用下,由乳状液变为澄清液,分子链间的缔合迅速消失,溶液的透光率和表观黏度(表观性能)相应地发生较为剧烈的变化.

REFERENCES

- 1 Nguyen M K, Huynh C T, Lee D S. *Polymer*, 2009, 50(20): 5205 ~ 5210
- 2 Wang Huangbing(王煥冰), Chen Xuesi(陈学思), Pan Caiyuan(潘才元). *Acta Polymerica Sinica*(高分子学报), 2008, (2): 161 ~ 167
- 3 Lee W F, Chiu R. *Mater Sci Eng: C*, 2002, 20(1-2): 161 ~ 66
- 4 Jen A C, Wake M C, Mikos A G. *Biotechnol Bioeng*, 1996, 50(4): 357 ~ 364
- 5 Zhang X Z, Zhuo R X. *Langmuir*, 2001, 17(1): 12 ~ 16
- 6 Zhang J T, Bhat R, Jandt K D. *Acta Biomater*, 2009, 5(1): 488 ~ 497
- 7 Xu X D, Zhang X Z, Cheng S X, Zhuo R X, Kennedy J F. *Carbohydr Polym*, 2007, 68(3): 416 ~ 423
- 8 Ramírez Y S, Bucio E, Burillo G. *Polym Bull*, 2008, 60(1): 79 ~ 87
- 9 Bucio E, Aliev R, Burillo G. *Polym Bull*, 2002, 47(6): 571 ~ 577

- 10 Wang B, Xu X D, Wang Z C, Cheng S X, Zhang X Z, Zhuo R X. *Colloids and Surfaces B: Biointerfaces*, 2008, 64(1): 34 ~ 41
- 11 Ogata T, Nagasako T, Umeki Y. *React Funct Polym*, 2007, 67(8): 700 ~ 707
- 12 Liu C C, Ni P H, Fang X, Zhou X D. *Colloid Polym Sci*, 2009, 287(1): 45 ~ 55
- 13 Mendrek S, Mendrek A, Adler H J, Dworak A J. *J Polym Sci, Part A: Polym Chem*, 2009, 47(7): 1782 ~ 1794
- 14 Michael J, Clement L, Luke M, Michael J D. *Int J Pharma*, 2009, 372(1-2): 154 ~ 161
- 15 Mohammad M F, Ali A O. *J Macromol Sci: Part A*, 2010, 47(1): 61 ~ 70
- 16 Ma Juntao(马俊涛), Cui Ping(崔平), Huang Ronghua(黄荣华), Dai Hua(代华). *Polymer Materials Science & Engineering(高分子材料科学与工程)*, 2004, 20(5): 136 ~ 139

SYNTHESIS AND AQUEOUS SOLUTION PROPERTY OF A TEMPERATURE/pH SENSITIVE COPOLYMER

CAI Song¹, XU Wenping¹, LIU Zengjin¹, LIANG Bing¹, FAN Xiaoyan²

(¹State Key Laboratory of Polymer Material Engineering, ²The Catalogue Center of Sichuan University Library,
Sichuan University, Chengdu 610065)

Abstract A temperature/pH-sensitive introducing monomer — dimethyl-benzyl-(2-methacryloxyethyl) ammonium bromide (DMBMAAB) was synthesized through the reasonable design of functional groups, combining the hydrophilic cation and hydrophobic benzyl on a same monomer. The structure and purity of DMBMAAB was characterized by ¹H-NMR analysis and liquid chromatography analysis respectively. The copolymer P(DMBMAAB-co-AM) of DMBMAAB and acrylamide (AM) was synthesized through the free radical polymerization in aqueous solution. The P(DMBMAAB-co-AM) was characterized by ¹H NMR analysis and elemental analysis. The aqueous solution of P(DMBMAAB-co-AM) exhibits a different temperature-response property compared to poly(*N*-isopropylacrylamide) (PNIPAAm), which exhibits a lower critical solution temperature(LCST) at 32°C, however the P(DMBMAAB-co-AM) exhibits a higher critical solution temperature(HCST). The transmittance and apparent viscosity (apparent property) changed evidently when heating the solution of P(DMBMAAB-co-AM) from 50°C to 70°C. The pH-sensitive property of P(DMBMAAB-co-AM) is another difference compared PNIPAAm, which is sensitive to temperature but not pH-sensitive; the apparent property changed sharply when pH rose from 11 to 12. Moreover, the apparent property of P(DMBMAAB-co-AM) solution can respond to other environmental stimuli, such as surfactant (SDS) and salt (NaCl). The results indicate that P(DMBMAAB-co-AM) is a kind of novel functional material, which exhibits the properties of multifactor response, and the interaction between hydrophilic and hydrophobic groups in the chains and environmental condition were the main reason for the stimuli-responsive behavior.

Keywords Temperature sensitivity, pH, HCST, Multifactor response, Cation