

·研究简报·

聚 *N*-异丙基丙烯酰胺-丙烯酸共聚微凝胶 与 Tb(III)相互作用的研究*

肖雨亭¹ 陈明清¹ 陆天虹^{2,3} MITSURU Akashi⁴ 黄晓华^{1,2**}

(¹江南大学化学与材料工程学院 无锡 214036)

(²南京师范大学化学与环境科学学院 材料科学重点实验室 南京 210097)

(³中国科学院长春应用化学研究所 长春 130022)

(⁴大阪大学工学部分子化学系 日本吹田市 565-0871)

关键词 聚 *N*-异丙基丙烯酰胺, 丙烯酸, 微凝胶, Tb(III), 荧光光谱

聚 *N*-异丙基丙烯酰胺(PNIPAM)微凝胶是一类具有独特的温度响应性,即具有最低临界溶解温度(LCST)的高分子化合物.由于具有了 LCST 性能,当 PNIPAM 微凝胶受热时,在较窄的温度范围内,溶胀于微凝胶内的溶剂被挤出^[1],从而导致微凝胶的粒子尺寸^[2]、粒子形态^[3,4]、亲水性^[5]、胶体稳定性^[6]以及微凝胶分散液的粘度、电泳流动性^[7]发生较大改变的现象.因此,近年来受到了人们的广泛关注.自从 1986 年 Pelton^[8]首次报道合成了 PNIPAM 微凝胶以来,不断有报道用类似方法^[9]和其他方法^[10]合成了 PNIPAM 微凝胶,也有用苯乙烯^[11]或丙烯酸类衍生物^[12,13]和 PNIPAM 合成了共聚微凝胶.

长期以来,人们对 PNIPAM 微凝胶的应用研究主要集中于药物控释^[14]、生化分离^[15,16]、化学传感器,以及催化剂^[12,17]等方面.而本文在合成了聚 *N*-异丙基丙烯酰胺-丙烯酸共聚微凝胶 P(NIPAM-co-AA)的基础上,利用稀土离子 Tb(III)优异的光、电、磁特性^[18],通过加入 Tb(III)离子与共聚微凝胶相互作用,探讨 PNIPAM 类微凝胶的一种新用途——荧光材料.这种材料即保留了 PNIPAM 微凝胶的大部分性能,又继承了稀土元素的一些特性.如果将其加入涂料中,不仅可制得发光涂料,还可以改善涂料的流变性能和涂膜性能^[19];加入油墨中,即可制得发光油墨,又可提高印刷品图案的干燥速度和耐水性;在生物化学和医学领域,可用做酶的载体^[20],与电泳技术结合,可作荧光探针用于临床诊断和治疗.因此,进行 Tb(III)与微凝胶相互作用的研究,无论在理论上

还是在实际应用上都具有潜在意义.

1 试剂与材料

N-异丙基丙烯酰胺(NIPAM),日本和光公司生产,正己烷重结晶提纯后使用;丙烯酸(AA),分析纯,中国医药(集团)上海化学试剂公司生产,减压蒸馏后使用;*N,N'*-亚甲基双丙烯酰胺(BA),日本和光纯药工业株式会社生产,直接使用;聚乙烯吡咯烷酮(PVP, K-30),分析纯,中国医药(集团)上海化学试剂公司进口分装,直接使用;偶氮二异丁腈(AIBN),化学纯,上海试剂四赫维化工有限公司生产,乙醇重结晶提纯后使用;TbCl₃,分析纯,上海跃龙化工有限公司生产,直接使用;无水乙醇,分析纯,上海振兴化工一厂生产,蒸馏提纯后使用;氮气,工业用高纯氮,中国华晶电子集团公司动力工厂生产.

2 仪器与测试方法

微凝胶粒径用德国 ALV-5000 型激光光散射仪测定,测试温度 295.8 K,测试角度 90 度,测试波长 632.8 nm;紫外光谱用美国 Lambda17 型紫外分光光度计测定,收集差光谱数据;红外光谱用美国 Nexus-670 型傅立叶红外分光光度计测定,KBr 盐片涂膜法,扫描范围 4000 ~ 500 cm⁻¹,扫描次数 156,分辨率为 4 cm⁻¹;荧光光谱用美国 Perkin-Elmer Ls50B 型荧光分光光度计在室温下测定.

3 微凝胶的合成

共聚微凝胶用分散聚合法制备,将计算量的 NIPAM, AA, BA, PVP 混合溶于 200 mL 无水乙醇,倒入 250 mL 三颈烧瓶中,待全部溶解后,通氮气

* 2004-07-26 收稿, 2004-12-21 修稿;国家自然科学基金(基金号 20471030)、国家计委稀土专项基金(基金号 GFZ040628)、教育部重点项目(项目号 02059)、江苏省科技厅高新技术研究基金(基金号 BG2001045)资助; ** 通讯联系人

30 min, 然后加入 AIBN, 在 200 r/min 的搅拌下于 70℃ 水浴中恒温反应 8 h. 制得的分散液用纤维素透析膜在无水乙醇中透析 4 天.

4 P(NIPAM-co-AA) 微凝胶-Tb(III) 体系的合成

准确移取 1.00 mL 微凝胶分散液, 按 Tb(III) 的质量百分比 0.2% ~ 1.2% 准确移取 TbCl₃ 乙醇溶液, 再分别加入到分散液中, 乙醇定容至 5.00 mL, 常温常压下搅拌反应 24 h.

5 激光光散射分析

图 1 是激光光散射表征的微凝胶的粒径分布, 微凝胶的平均半径为 120 nm (R_h), 图 2 表明加入 Tb(III) 后, 其平均半径减小为 90 nm (R_h), 即微凝胶粒径缩小了 60 nm.

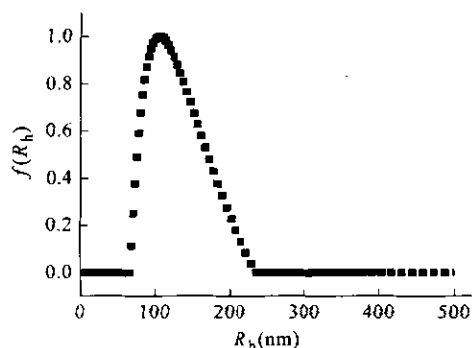


Fig. 1 Radius distribution of P(NIPAM-co-AA) microgel

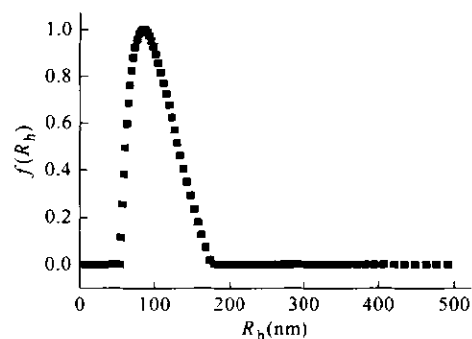


Fig. 2 Radius distribution of P(NIPAM-co-AA)-Tb(III) system

6 紫外光谱分析

图 3 是 TbCl₃ (a) 的乙醇溶液, P(NIPAM-co-AA) 微凝胶 (b), P(NIPAM-co-AA)-Tb(III) 体系 (c) 的紫外吸收光谱. 从图中可看出, TbCl₃ 溶液在整个测试波长范围内都没有明显的吸收, 而微凝胶及其与 Tb(III) 体系在可见光区没有明显吸收, 但是它们在紫外光区有较强吸收, 且两者峰形基本一致. 其中微凝胶在 204 nm 处紫外吸收峰属于微凝胶链段中羰基 C=O 的吸收, 对应于羰基的 $\pi \rightarrow \pi^*$

π^* 跃迁^[21], 但在微凝胶-Tb(III) 体系中却出现在 210 nm 处, 红移了 6 nm, 且吸光度也明显增加. 这可能是由于 (1) 微凝胶基质中的氧原子或氮原子与 Tb(III) 离子发生配位, 使其电子云离域程度增大, 共轭程度增强, 导致配合物中 π 电子活动范围更大, 实现 $\pi \rightarrow \pi^*$ 跃迁所需能量更低, 从而发生红移^[22]; (2) 作为配体的高分子微凝胶体积收缩, 刚性和平面性增强, 从而使 P(NIPAM-co-AA)-Tb(III) 体系吸光度明显增加. 另外, 两者在 220 nm 附近的肩峰属于 C=O 吸收, 对应于羰基的 $n \rightarrow \pi^*$ 跃迁^[21], 说明可能形成了微凝胶-Tb(III) 配合物而发生相应能级重组, 使禁阻跃迁得以实现.

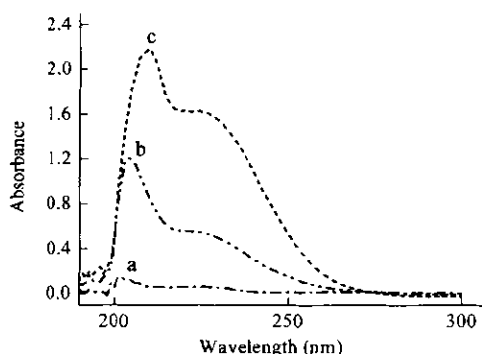


Fig. 3 UV-Visual absorption spectra of TbCl₃ (a), P(NIPAM-co-AA) microgel (b) and P(NIPAM-co-AA)-Tb(III) (c)

7 红外光谱分析

图 4 是 P(NIPAM-co-AA) 微凝胶 (a), P(NIPAM-co-AA)-Tb(III) (b) 体系的红外光谱. 其中微凝胶在 1731 cm⁻¹、1623 cm⁻¹ 的吸收峰分别归属于丙烯酸链段和酰胺链段中的 $\nu_{C=O}$ 特征吸收峰, 而微凝胶-Tb(III) 体系却相应出现在 1726 cm⁻¹、1619 cm⁻¹, 分别红移了 5 cm⁻¹、4 cm⁻¹, 这说明 (1) Tb(III) 可能和微凝胶链段中丙烯酸的羧基发生了配位. 因为, 羧基上的氧原子和 Tb(III) 配位后, 氧孤对电子部分转移到 Tb(III) 的外层空轨道上, 致使 C—O 的 δ 共价键键长伸长, 键能有所减弱. 同时, 羧基脱质子后形成共轭, 共轭离域扩大, 从而使这些特征峰向低波数移动^[23,24]; (2) Tb(III) 也可能和微凝胶的羰基 C=O 发生了配位, 致使部分电荷从 C=O 双键流向 Tb(III), 使其电子云密度平均化, 从而 C=O 双键被削弱, 最终使 $\nu_{C=O}$ 特征峰向低波数移动^[22,25]. 另外, 在 3278 cm⁻¹ 处的吸收峰归属于酰胺的 ν_{N-H} , 而微凝胶-Tb(III) 体系却出现在 3271 cm⁻¹ 处, 红移了 7 cm⁻¹, 说明 Tb(III) 可能和微凝胶的胺基也发生了

配位,致使氮孤对电子部分转移到 Tb(III) 的外层空轨道上,氮原子上电子云密度降低,使胺基特征峰红移.

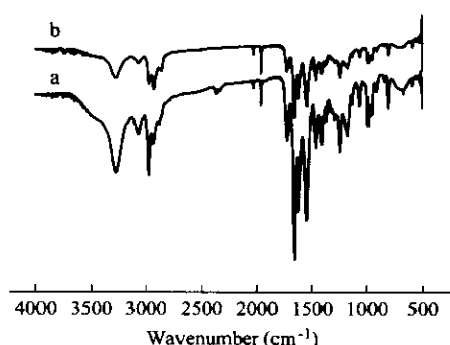


Fig. 4 FT-IR spectra of P(NIPAM-co-AA) microgel (a) and P(NIPAM-co-AA)-Tb(III) (b)

8 荧光光谱分析

图 5 给出了 TbCl₃ (a), P(NIPAM-co-AA) 微凝胶(b), P(NIPAM-co-AA)-Tb(III) 配合物(c)在 548 nm 发射波长下的激发光谱.发现, TbCl₃ 在紫外光区没有明显吸收,微凝胶及与 Tb(III) 的配合物在 315 nm 处有强的吸收,这与上述紫外吸收光谱实验结果相似.图 6 给出了 TbCl₃ (a), P(NIPAM-co-AA) 微凝胶(b), P(NIPAM-co-AA)-Tb(III) 配合物(c)在 315 nm 激发波长下的荧光发射光谱.由图 5、6 可以发现,(1)由于微凝胶-Tb(III) 配合物的生成使其在紫外吸收区对光的吸收大为增强(图 5c),这会导致配合物在紫外光激发下的荧光发射增强;(2)发现微凝胶作为配体在 395 nm 附近有其自身发射(图 6b),对应于微凝胶作为配体碳基的 $\pi \rightarrow \pi^*$ 跃迁^[26],其最大发射强度约为 380;(3)配合物中配体碳基的 $\pi \rightarrow \pi^*$ 跃迁最大发射强度下降为 326,而 Tb(III) 由未配位前(TbCl₃)较弱的发射转化为微凝胶-Tb(III) 配合物明显的特征发射,其中位于 490、545、585 nm 的发射峰分别归属于 Tb(III) 的 $^5D_4 \rightarrow ^7F_6$ 、 $^5D_4 \rightarrow ^7F_5$ 、 $^5D_4 \rightarrow ^7F_4$ 能级跃迁荧光发射^[27].特别是配合物 545 nm 处的荧光强度相对于 TbCl₃,增强了近 906%(图 6c).此时,配位体向 Tb(III) 的能量传递效率为 $(1 - I_{\text{配合物}}/I_{\text{配位体}}) \times 100\% = (1 - 326/380) \times 100\% = 16\%$ ^[26],这表明作为配体的微凝胶和 Tb(III) 不仅能量匹配,而且两者之间存在有效的能量传递;(4)根据能量传递的 Antenna 效应^[28],可以获知其能量传递机理是,配体吸收能量后跃迁至激发单重态(S_1),再经系间窜跃至激发三重态($S_1 \rightarrow T_1$);当配体激发三重

态(T_1)相当于或略高于 Tb(III) 激发态能级 $^5D_4$ 时,就产生无辐射能级传递过程($T_1 \rightarrow ^5D_4$),将能量传递给 Tb(III);然后当 Tb(III) 从激发态回到 ^7F_j ($j = 3, 4, 5, 6$) 时,就产生特征荧光,使中心离子产生跃迁^[29].从荧光强度与稀土含量变化趋势图(图略)可看出,当 Tb(III) 含量达到 0.6 wt% 时,开始产生荧光猝灭现象,但猝灭程度并不显著.这可能是因为微凝胶分散液是一种高度分散的体系,故配位于微凝胶表面的 Tb(III) 也呈高度分散状态,不易发生因 Tb(III) 聚集而产生的浓度猝灭.

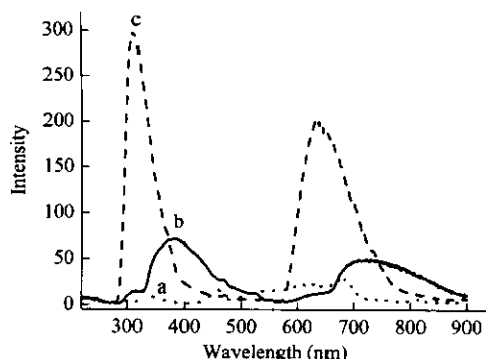


Fig. 5 Fluorescence excitation spectra of TbCl₃ (a), P(NIPAM-co-AA) microgel (b) and P(NIPAM-co-AA)-Tb(III) (c)
 $E_{\text{em}} = 548 \text{ nm}$; Split width: 5/5

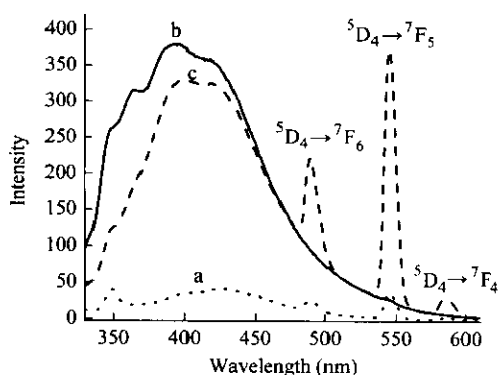


Fig. 6 Fluorescence emission spectra of TbCl₃ (a), P(NIPAM-co-AA) microgel (b) and P(NIPAM-co-AA)-Tb(III) (c)
 $E_{\text{ex}} = 315 \text{ nm}$; Split width: 5/5

综上所述,利用分散聚合法合成了聚 *N*-异丙基丙烯酰胺-丙烯酸共聚微凝胶及其与 Tb(III) 离子的配合物;激光光散射表明加入 Tb(III) 后,微凝胶粒径缩小了 60 nm;紫外及红外光谱表明微凝胶和 Tb(III) 发生了配位;荧光光谱表明 Tb(III) 与微凝胶之间能进行有效的能量传递,配合物的最佳激发波长 315 nm,在此激发波长下 Tb(III) 有

较强的荧光特征发射,且含量 0.6% 时强度最大。

REFERENCES

- 1 Pelton R H. *Adv Colloid Interface Sci*, 2000, 85: 1 ~ 33
- 2 Saunders B R, Crowther H M, Morris G E, Mears S J, Cosgrove T, Vincent B. *Colloid Surf A: Physicochem Eng Asp*, 1999, 149: 57 ~ 64.
- 3 Sneff H, Richtering W, Norhausen C. *Langmuir*, 1999, 15: 102 ~ 106
- 4 Sneff H, Richtering W. *J Chem Phys*, 1999, 111: 1705 ~ 1711
- 5 Kawaguchi H, Fujimoto K, Mizuhara Y. *Colloid Polym Sci*, 1992, 270: 53 ~ 57
- 6 Rasmussen M, Vincent B, Marston N. *Colloid Polym Sci*, 2000, 278: 253 ~ 258
- 7 Fernandez-Nieves A, Fernandez-Barbero A, Vincent B, Delas-Nieves F J. *Macromolecules*, 2000, 33: 2114 ~ 2118
- 8 Pelton R H, Chibate P. *Colloid Surf*, 1986, 20: 247 ~ 256
- 9 Kratz K, Hellweg T, Eimer W. *Polymer*, 2001, 42: 6631 ~ 6639
- 10 Kuckling D, Vo C D, Wohlrab S E. *Langmuir*, 2002, 18: 4263 ~ 4269
- 11 Duracher D, Sauzedde F, Elaissari A, Perrin A, Pichot C. *Colloid Polym Sci*, 1998, 276: 219 ~ 231
- 12 Clinton D J, Lyon L A. *Macromolecules*, 2000, 33: 8301 ~ 8306
- 13 Kratz K, Hellweg T, Eimer W. *Colloid Surf*, 2000, 170: 137 ~ 149
- 14 Kim E J, Cho S H, Yuk S H. *Biomaterials*, 2001, 22: 2495 ~ 2498
- 15 Duan V C, Kuckling D, Adler H J P, Schonhoff M. *Colloid Polym Sci*, 2002, 280: 400 ~ 409
- 16 Sowden M J, Thomas D, Vincent B. *Analyst*, 1993, 118: 1367 ~ 1369
- 17 Gan D J, Lyon A J. *J Am Chem Soc*, 2001, 123: 7511 ~ 7517
- 18 Rosendo A, Flores M, Cordoba G, Rodriguez R, Aroyo R. *Materials Lett*, 2003, 57: 2885 ~ 2893
- 19 Kim Y B, Kim H K, Hong J W. *Surface and Coatings Technology*, 2002, 153: 284 ~ 289
- 20 Yasu M, Shiroya T, Fujimoto K, Kawaguchi H. *Colloid and Surf B: Biointefaces*, 1997, 8: 311 ~ 319
- 21 Zhao Yaoxing(赵瑶兴), Sun Xiangyu(孙祥玉). *The Spectra Identification of Organic Molecules Structure(有机分子结构光谱鉴定)*. Beijing(北京): Science Press(科学出版社), 2003. 63 ~ 74
- 22 Liu H G, Park S, Jang K, Zhang W S, Seo H J, Lee Y. *Material Chem Phy*, 2003, 82: 84 ~ 92
- 23 Tang Jieyuan(唐洁渊), Zhang Wengong(章文贡). *Acta Polymerica Sinica(高分子学报)*, 2001, (4): 480 ~ 484
- 24 Tang Jieyuan(唐洁渊), Zhang Wengong(章文贡). *Acta Polymerica Sinica(高分子学报)*, 2002, (4): 479 ~ 486
- 25 Flores M, Rodriguez R, Arroyo R. *Materials Lett*, 1999, 39: 329 ~ 334
- 26 Huang Chunhui(黄春辉). *Coordinate Chemistry of Rare Earth(稀土配位化学)*. Beijing(北京): Science Press(科学出版社), 1997. 363 ~ 370
- 27 Wang Wen(王文), Wang Lianhui(汪联辉), Lin Meijuan(林美娟), Zhang Wengong(章文贡). *Journal of Functional Polymers(功能高分子学报)*, 2002, 15: 302 ~ 305
- 28 Cotton F A, Wilkinson G. *Advanced Inorganic Chemistry, A Comprehensive Text*, 4th ed. New York: Wiley-Interscience, 1980. 443 ~ 445
- 29 Yang Hong(杨红), Wang Zemin(王则民), Yu Xibin(余锡宾), Zhou Jianxiang(周健翔), Wang Xiaoyong(汪晓勇). *Journal of the Chinese Rare Earth Society(中国稀土学报)*, 2002, 20: 6 ~ 9

STUDY ON THE INTERACTION OF POLY(*N*-ISOPROPYLACRYLAMIDE-*co*-ACRYLIC ACID) MICROGEL WITH TERBIUM(Ⅲ)

XIAO Yuting¹, CHEN Mingqing¹, LU Tianhong^{2,3}, MITSURU Akashi⁴, HUANG Xiaohua^{1,2}

(¹ School of Chemistry and Materials, Southern Yangtze University, Wuxi 214036)

(² College of Chemistry and Environmental Science, Nanjing Normal University, Nanjing 210097)

(³ Changchun Institute of Applied Chemistry, Chinese Academy of Sciences, Changchun 130022)

(⁴ Department of Applied Chemistry, Faculty of Engineering, Kagoshima University, Kagoshima 890-0065, Japan)

Abstract The *N*-isopropylacrylamide and acrylic acid copolymeric microgel was prepared by dispersion polymerization. The complex of microgel containing terbium(Ⅲ) was prepared and characterized by dynamic laser scattering(DLS), UV spectrum, FT-IR and Fluorescence spectrum. The DLS results indicated that the particle radius decreased from 120 nm to 90 nm after the terbium adding into microgel. In the UV spectrum, the main absorption peak was red shifted from 204 nm to 210 nm, correspondingly, the peaks of carbonyl groups and the amino groups of the microgel also underwent a red shift in FT-IR spectrum by adding terbium(Ⅲ) ions. The above measurements indicated that the terbium ion could bind with the oxygen atom in carbonyl groups and the nitrogen atom in amino groups of microgel. The fluorescence spectrum showed that the Tb(Ⅲ)-microgel complex possessed a good fluorescence properties showing the characteristic emissions of terbium(Ⅲ) ions and the complex exhibited the strongest fluorescence emission at 0.6% ration.

Key words Poly(*N*-isopropylacrylamide), Acrylic acid, Microgel, Terbium, Fluorescence spectrum