

荧光淬灭法研究疏水缔合共聚物(PAM-*b*-PPOEA)_n 自组装聚集数*

戴玉华^{1,2**} 吴飞鹏² 李妙贞² 王尔镒²

(¹ 北京石油化工学院材料科学与工程系 北京 102617) (² 中国科学院理化技术研究所 北京 100101)

摘 要 运用荧光淬灭技术,包括稳态荧光淬灭法(SSFQ)和时间分辨荧光淬灭法(TRFQ),研究了疏水缔合水溶性丙烯酸胺-2-苯氧基丙烯酸酯多嵌段共聚物[P(AM/POEA)]在水溶液中自组装的聚集数.这类聚合物在水溶液中易形成胶束状聚集体,探针芘分子和淬灭剂二苯酮增溶于疏水微区,荧光测定结果很好地符合 Poisson 淬灭模型.实验结果表明聚合物链结构、聚合物浓度和无机盐对聚集体的尺寸具有重要影响.聚合物自组装聚集数 N_A 随疏水单体含量的增加和疏水嵌段长度的减小而增大,同时也随聚合物浓度和 NaCl 浓度增加而增大.另外对聚合物链结构、聚集数和溶液粘度的相互关系进行了讨论.

关键词 疏水缔合多嵌段共聚物(PAM-*b*-PPOEA)_n, 荧光淬灭, 聚集数, 粘度

近年来,疏水缔合水溶性共聚物因其独特的流变性能受到广泛的关注和研究.这类聚合物是含有少量疏水基团的水溶性功能性高分子.在水溶液中,由于疏水基团的疏水缔合作用,使共聚物发生分子内或分子间缔合,形成聚集体,从而引起溶液物理性质发生剧变.而聚集体结构和尺寸是决定溶液性能的主要因素,为获得聚集体这方面的信息,现在已有许多测定方法,如光散射^[1-3]、小角中子散射^[4]、核磁^[2,5-7]、电子自旋^[8,9]以及荧光方法^[10-12]等.其中聚集数 N_A (聚集体中含有的疏水链的平均数)是表征聚集体结构和尺寸的重要参数,因此有关各种自组装方式形成聚集体的聚集数的测定工作备受关注.

丙烯酸胺类共聚物是水溶性疏水缔合聚合物的品种,其疏水基团可以是长链的烷基^[13,14]或短链的芳烷基^[15].后者含有芳环,具有光学特征吸收,便于进行产物表征和缔合行为的研究.本文采用一种新疏水单体,乙基丙烯酸酯 2-苯氧基(POEA)作为疏水组分,它和丙烯酰胺(AM)通过胶束体系微多相共聚合反应,生成一种新型的具有疏水体多嵌段结构的水溶性共聚物(PAM-*b*-PPOEA)_n^[16].这类聚合物产品具有良好的疏水缔合性,在水溶液中溶液发生缔合形成聚集体.本文采用稳态荧光淬灭法(SSFQ)和时间分辨荧光法(TRFQ)着重研究了不同条件,包括疏水体的含量,疏水嵌段的数量和尺寸,以及聚合物浓度和无

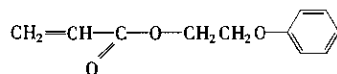
机盐等因素对聚合物疏水缔合形成聚集体尺寸的影响.

1 实验部分

1.1 原料

荧光探针化合物芘(Py)Fluka 公司产品,经乙醇二次重结晶使用;淬灭剂二苯酮(BP),BASF 公司产品.

多嵌段共聚物(PAM-*b*-PPOEA)_n 由 AM 和少量 POEA(≤ 1.0 mol%)组成,采用胶束共聚合方法合成的共聚物具有疏水嵌段结构.通过变化疏水体 POEA 浓度及其与表面活性剂十二烷基硫酸钠(SDS)的摩尔比,制备不同疏水体嵌段结构的共聚物(样品 A 和 B),详见文献[16].POEA 结构式表示如下:



POEA

1.2 溶液配制

将聚合物用 $0.5 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ NaCl 盐水配成不同浓度的溶液,样品完全溶解后,静置 24 h 待测.取一定量芘的乙醇溶液于 10 mL 容量瓶中,真空干燥除溶剂后,加入待测聚合物溶液,超声波振荡 10 min,静置 24 h,得到芘浓度为 $3 \times 10^{-7} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ (或 $5 \times 10^{-7} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$) 的聚合物 Stokes 溶液.同样方法配制含有二苯酮的聚合物 Stokes 溶液.

* 2005-01-26 收稿,2005-04-05 修稿; ** 通讯联系人, E-mail: daiyuhua@bipt.edu.cn

共聚产品的主要特征参数见表 1.

Table 1 Characteristics of the various copolymers P(AM/POEA)

Sample	POEA (mol %)	N_H^a	M_w^b $\times 10^{-6}$	$[\eta]$ (mL·g ⁻¹)	K_H^c
A-1	0.16	2.4	16.3	963.4	0.40
A-2	0.44	2.4	16.9	988.4	0.45
A-3	1.03	2.4	9.4	629.8	0.96
B-1	0.44	4.0	15.0	901.6	0.72
B-3	0.42	1.5	10.9	707.2	0.64

^a POEA molecules per micelle; ^b M_w determined by viscometry; ^c Huggins constant

1.3 测定方法

稳态荧光测定 应用 Hitachi F-4500 荧光光谱仪在室温下测定不同样品的稳态荧光光谱. 芘荧光发射谱的激发波长为 339 nm, 狭缝宽度均为 2.5 nm. 荧光探针芘的浓度为 $3 \times 10^{-7} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ (或 $5 \times 10^{-7} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$), 淬灭剂二苯酮的浓度为 $1 \times 10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \sim 10 \times 10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$.

时间分辨荧光法 荧光衰减数据由 Edinburgh nF-900 单光子计数荧光寿命测定仪收集. 芘探针的激发波长为 339 nm, 发射波长为 390 nm, 浓度为 $3 \times 10^{-7} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ (或 $5 \times 10^{-7} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$), 淬灭剂二苯酮的浓度为 $4 \times 10^{-5} \sim 10 \times 10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$. 由静态发射谱核实, 芘在此实验条件下 (聚合物溶液浓度为 $0.8 \sim 1.2 \text{ g} \cdot \text{dL}^{-1}$) 均没有基激缔合物形成.

粘度法 用 NDJ-1 型粘度计 (上海科学仪器厂) 在室温下测定聚合物溶液的表现粘度 η_{app} , 转速为 6 r/min. 比浓粘度 η_{red} 按 $(\eta - \eta_0)/\eta_0 c_p$ 计算, c_p 聚合物浓度 $\text{g} \cdot \text{dL}^{-1}$.

2 结果与讨论

多嵌段共聚物(PAM-*b*-PPOEA)_n 是一类含有少量疏水单体 (POEA $\leq 1.0 \text{ mol}\%$) 的疏水缔合聚合物. 在水溶液中, 当浓度达到临界缔合浓度 (CAC) 以后, 发生疏水缔合形成分子间多分子聚合物聚集体, 使得溶液粘度大幅度增高^[15]. 聚合物的链结构, 如疏水体含量, 疏水嵌段数量和长度以及聚合物的浓度和无机盐不仅对它们的疏水缔合行为, 同时对形成的聚集体结构产生重要影响. 由于这类聚合物疏水体含量很低以及亲水主链的干扰, 应用核磁、电镜和光散射等方法测定它们聚集体的结构和尺寸遇到一定困难, 而荧光法比较灵敏, 是一种比较适用的测量手段.

2.1 荧光淬灭测定

目前, 荧光淬灭光谱方法已经广泛地应用于测定胶束的聚集数^[17,18]. 在测量过程中, 为保证仅在胶束内发生淬灭过程, 选用的荧光探针-淬灭剂必须是疏水性的, 对胶束具有高度亲和性, 并要求胶束内的淬灭过程比探针的荧光自衰减过程快得多. 由于芘的疏水性和长寿命荧光, 它经常用作胶束体系的探针, 而二苯酮类化合物和烷基吡啶氯化盐常作为相匹配的高效淬灭剂^[19]. 若探针 (探针浓度 $< [M]$) 和淬灭剂分子在胶束中呈 Poisson 分布, 在这样条件下可以通过测定胶束中探针的荧光强度随淬灭剂浓度 ($[Q]/[M]$ 在 $0.2 \sim 2$ 之间) 的变化 (稳态淬灭法), 或者固定淬灭剂浓度 ($[Q] \approx [M]$), 直接测定荧光衰减曲线 (时间分辨荧光淬灭法) 的方法, 求得聚集数 N_A . 以上方法也同样适用于缔合高分子形成的胶束状聚集体测定聚集数^[20].

稳态荧光淬灭法 (steady-state fluorescence quenching, SSFQ), 测定样品在不同淬灭剂浓度条件下芘荧光强度 (I) 的变化, 应符合公式 1 关系^[17]

$$\ln(I_0/I) = [Q]/[M] \tag{1}$$

式中, $[Q]$ 淬灭剂摩尔浓度, $[M]$ 胶束状聚集体的摩尔浓度.

则聚集体中疏水体的平均聚集数 N_A 可由公式 2 计算

$$N_A = [H]/[M] = c_p c_H/[M] \tag{2}$$

式中, $[H]$ 为疏水体的摩尔浓度, c_p 聚合物浓度 ($\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$), c_H 聚合物疏水体含量 ($\text{mol} \cdot \text{g}^{-1}$).

时间分辨荧光淬灭法 (time-resolved fluorescence quenching, TRFQ) 中, 在一定 $[Q]$ 条件下, 芘的荧光衰减遵循 Infelta-Tachiya 方程式 (公式 4)^[16]:

$$\ln[I(t)/I(0)] = A_3[\exp(-A_4 t) - 1] - A_2 t \tag{3}$$

式中, $I(t)$ 和 $I(0)$ 分别为时间 t 和 0 时的荧光强度, 参数 A_2 、 A_3 、 A_4 通过方程模拟得到. 若在荧光寿命瞬间内, 胶束中探针和淬灭剂的分布固定不变 (即不发生胶束间的迁移和交换), 则

$$A_2 = k_0, A_3 = [Q]/[M], A_4 = k_0$$

k_0 , 芘自身的荧光衰减速率常数; k_0 , 激发态芘的准一级淬灭速率常数. 由 A_3 求得聚集体的摩尔浓度 $[M]$ 后, 由公式 2 便可求得聚集数 N_A .

在本实验中,采用芘为荧光探针和二苯酮为淬灭剂相匹配,测量缔合聚合物自组装聚集数 N_A . 已知共聚物 (PAM-*b*-PPOEA)_{*n*} 是含有少量疏水体 POEA 的水溶性缔合高分子,在水溶液中它容易发生疏水缔合作用,形成胶束状聚集体 (micelle-like aggregate),由聚合物侧链疏水体形成核,而水溶性主链形成外层. 伴随聚集体的形成,溶液粘度产生大幅度提升^[16]. 在此体系中疏水性荧光探针芘和淬灭剂二苯酮分子增溶于疏水体构成的微区,荧光淬灭过程发生在聚集体内.

芘探针荧光光谱中第三和第一振动峰的比值 (I_3/I_1) 随所处微环境的极性而变化,极性降低, I_3/I_1 值增大. 在同一浓度 (c_p 为 $1.2 \text{ g} \cdot \text{dL}^{-1}$, > CAC) 条件下,不同疏水体含量共聚物样品 A-1、A-2、A-3 的 I_3/I_1 值分别为 0.65、0.75 和 0.86,已知芘在水中的 I_3/I_1 值为 0.54,这证明了芘增溶于疏水微区,并显示了微区的疏水性随聚合物疏水体含量增高而增强.

为进一步验证芘-二苯酮匹配用于测量本聚合物水溶液中分子聚集体系的可靠性,首先检测了芘探针和二苯酮淬灭剂在聚合物溶液中的淬灭过程. 以样品 A-3 为例,得到的淬灭曲线如图 1 所示. 芘相对荧光强度 (I_0/I) 随二苯酮 (BP) 浓度的关系曲线,图 1(a) 按 Perrin 公式绘制 (静态淬灭),图 1(b) 按 Stern-Volmer 公式绘制 (动态淬灭). 不难看出曲线 (a) 呈现良好线性,并通过起始零点,符合 Perrin 公式 (式 1),而曲线 (b) 弯曲,不符合 Stern-Volmer 公式. 证明芘-二苯酮相匹配作为本体系的探针和淬灭剂符合静态淬灭条件,符合公式 1 关系. 同时测定了它们的荧光衰减动力学过程,如图 2 所示,衰减曲线前面部分快速衰减,属于淬灭过程,后面部分慢速衰减,属于芘的自衰减过程. 可以看到随淬灭剂浓度增大,快速衰减过程加快,而它们的慢速衰减部分依然相互平行,表明芘荧光寿命相同. 测得的聚集体内芘的荧光寿命 τ_0 分别为 330.7 ns ($[\text{BP}] = 4 \times 10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$) 和 332.8 ns ($[\text{BP}] = 8 \times 10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$),即聚集体内芘自身的荧光寿命保持一定,不受淬灭剂浓度影响. 以上两项结果证明实验选择的条件和测量体系符合 Poisson 淬灭过程,说明了芘-二苯酮适用于本研究体系测定 N_A 值^[17].

2.2 疏水体含量对 N_A 的影响

在同一实验条件下 ($0.5 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 盐水中样品

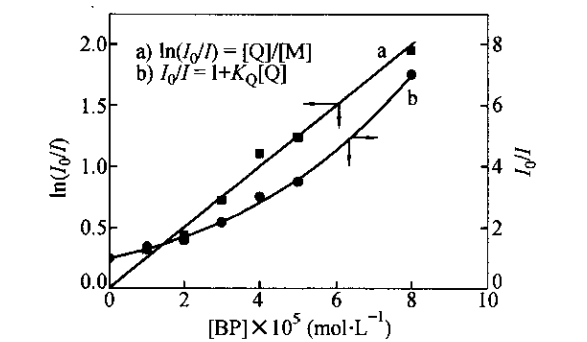


Fig. 1 Plots of $\ln(I_0/I)$ and I_0/I for pyrene in aqueous solutions of copolymer as a function of BP concentration
[Py]: $5 \times 10^{-7} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$; c_p : $1.2 \text{ g} \cdot \text{dL}^{-1}$

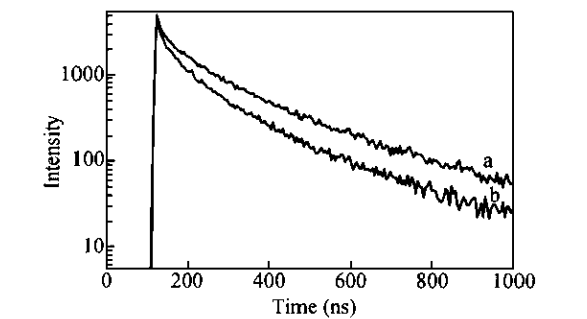


Fig. 2 Fluorescence decay curves of pyrene in the aqueous solution of copolymer A-3 containing different concentration of BP: $4 \times 10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ (a) and $8 \times 10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ (b)
[Py]: $5 \times 10^{-7} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$

浓度为 $1.2 \text{ g} \cdot \text{dL}^{-1}$), 分别用 SSFQ 和 TRFQ 测定了共聚物 A-1、A-2、A-3 的聚集数, 结果见表 2, 两种方法得到的结果相近, 通常 SSFQ 得到的结果偏小. 由表可看出随疏水单体含量增大, 聚集体的聚集数明显增大, 导致聚集体的体积增大, 宏观上表现为粘度迅速增加. 然而疏水单体含量较高的样品 A-3 却反常, 这是由于疏水体含量高, 聚合物链上疏水嵌段数增加, 使得聚合物分子链内缔合产生环状链的几率增加, 导致聚合物链收缩, 流体力学体积减小, 所以宏观上表现为溶液粘度并不单一地随疏水单体含量增加而增大.

Sample	POEA (mol%)	c_p ($\text{g} \cdot \text{dL}^{-1}$)	η_{red} ($\text{dL} \cdot \text{g}^{-1}$)	N_A	
				SSFQ	TRFQ
A-1	0.16	1.2	780.4	—	5.4
A-2	0.44	1.2	1301.3	7.4	11.9
A-3	1.03	1.2	1110.3	43.5	49.0
A-2	0.44	0.8	618.5	—	9.6
A-3	1.03	0.8	337.3	14.4	18.5

另外,聚合物浓度增加,聚集数也明显增大,如样品 A-3 在 c_p 为 $1.2\text{ g}\cdot\text{dL}^{-1}$ 时, N_A 为 49(43), 当 c_p 为 $0.8\text{ g}\cdot\text{dL}^{-1}$ 时, N_A 为 18.5(14.4). 这由于共聚物 P(AM/POEA) 在水溶液中, 疏水缔合形成的聚集体具有胶束状结构, 一般均出现聚集数随浓度而增大的现象^[21].

2.3 疏水嵌段大小对 NA 的影响

研究表明由胶束共聚合反应制备的聚合物中疏水体呈嵌段分布^[22,23], 且疏水嵌段的长度可通过控制表面活性剂浓度与疏水单体浓度的比值, 即 SMR 值来调节, 一般近似地采用胶束中的疏水单体数的平均值 N_H 来表征^[24,25]. 已知共聚物疏水嵌段的尺寸对溶液粘度有重要影响^[16,26], 而嵌段尺寸如何影响溶液性质, 就需要了解它引起聚集体的结构变化, 为此在疏水单体含量相同条件下, 应用时间分辨荧光法分别测定了疏水嵌段长度不同的 3 种共聚物 B-1、B-2 和 B-3 的聚集数, 结果见表 3. 可看出随疏水嵌段长度 N_H 减小, 聚集数 N_A 增加. 这归结为疏水嵌段立体阻碍效应的结果, 疏水嵌段尺寸比较小, 有利于参与分子聚集, 使 N_A 增加, 这类似于表面活性剂支链比直链的聚集数低的状况. 然而溶液粘度并不完全随聚集数增大而升高, 如样品 B-3 粘度反而下降, 这是因为在疏水体含量一定情况下, 疏水嵌段长度小, 聚合物链上的嵌段数就增多, 分子链内缔合形成链环成分的机率增加, 这使得聚合物链收缩, 因此聚集体线团体积反而变小, 溶液粘度降低.

Table 3 N_A of the copolymers having different block length					
Sample	POEA (mol %)	N_H	c_p ($\text{g}\cdot\text{dL}^{-1}$)	N_A	η_{red} ($\text{dL}\cdot\text{g}^{-1}$)
B-1	0.44	4.0	1.2	8.8	641.5
B-2*	0.44	2.4	1.2	11.0	1301.3
B-3	0.42	1.5	1.2	13.7	832.5

* Sample B-2 is the same as sample A-2.

2.4 无机盐对 NA 的影响

无机盐对疏水聚合物形成聚集体的影响一直受到关注^[27]. 通常无机盐对聚合物添加降低了聚合物在水溶液中的溶解性, 使之易于发生疏水缔合, 生成聚集体, 导致聚集数增大. 表 4 列举了不同盐浓度下共聚物 A-2 在溶液中聚集数的变化. 可看出随水溶液的 NaCl 浓度增大, 聚集数增大. 这一结果与氯化钠对表面活性剂聚集数的影响是相同的^[18], 如 SDS, 在 $0\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 和 $0.5\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ NaCl 溶液中, 聚集数分别为 63 和 120. 另外从表上粘度数据可以看到聚集体尺寸对溶液宏观性能的重要影响, 一般水溶性聚合物溶液, NaCl 加入往往使聚合物水溶性降低, 聚合物链收缩, 造成溶液粘度显著下降. 而 (PAM-*b*-PPOEA)_n 这类疏水缔合共聚物的行为却相反, 在一定范围内, 随盐浓度增大, 聚集数明显增加, 聚集体体积增大, 使得聚集体线团占有的流体力学体积迅速增大, 造成溶液粘度大幅度提升.

Table 4 Variance of N_A in different NaCl concentration aqueous solutions of copolymer A-2(c_p : $1.2\text{ g}\cdot\text{dL}^{-1}$)

[NaCl]($\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$)	0	0.5	2.0	4.0
N_A	4.7	11.0	15.6	16.7
η_{red} ($\text{dL}\cdot\text{g}^{-1}$)	1138.2	1301.3	1626.7	1906.4

综合以上结果, 由胶束共聚合方法制备的多嵌段疏水缔合共聚物 (PAM-*b*-PPOEA)_n, 由于疏水体含量很低 ($\leq 1\text{ mol}\%$), 测定它们聚集体聚集数受到一定限制, 而采用荧光淬灭法可以比较方便地测定聚集体的尺寸, 这为进一步研究这类聚合物结构、聚集体尺寸和溶液性能关系提供了可靠的手段. 研究结果表明, 不仅聚合物结构, 如疏水体含量和嵌段长度, 与聚集数及溶液性质密切相关, 而且聚合物浓度和无机盐也有重要影响, 特别是无机盐产生的增粘特性具有重要应用价值.

REFERENCES

1 Akiyoshi K, Kang E C, Kurumada S, Sunamoto J, Principi T, Winnik F M. *Macromolecules*, 2000, 33: 3244 ~ 3249

2 Seery T A P, Yassini M, Hogen-Esch T E, Amis E J. *Macromolecules*, 1992, 25: 4784 ~ 4791

3 Noda T, Hashidzume A, Morishima Y. *Macromolecules*, 2000, 33: 3694 ~ 3704

4 Busse K, Kressler J, Eck D V, Horing S. *Macromolecules*, 2002, 35: 178 ~ 184

5 Petit-Agnely F, Iliopoulos I. *J Phys Chem B*, 1999, 103: 4803 ~ 4808

6 Yamamoto H, Morishima Y. *Macromolecules*, 1999, 32: 7469 ~ 7475

7 Petit F, Iliopoulos I, Audebert R. *Polymer*, 1998, 39: 751 ~ 753

8 Wang Y, Lu D, Long C, Han B, Yan H. *Langmuir*, 1998, 14: 2050 ~ 2054

- 9 Zhou J C, Chen S M, Duan H W, Jiang M, Zhang Y X. *Langmuir*, 2001, 17(18): 5685 ~ 5687
- 10 Smith G L, McCormick C L. *Macromolecules*, 2001, 34: 918 ~ 924
- 11 Hu Y, Smith G, Richardson M F, McCormick C L. *Macromolecules*, 1997, 30: 3526 ~ 3537
- 12 Li M, Jiang M, Zhang Y X, Qiu F. *Macromolecules*, 1997, 30(3): 470 ~ 478
- 13 Regalado E J, Selb J, Candau F. *Macromolecules*, 1999, 32(25): 8580 ~ 8588
- 14 Smith G L, McCormick C L. *Macromolecules*, 2001, 34(1): 918 ~ 924
- 15 Branham K D, Davis D L, Middleton J C, McCormick C L. *Polymer*, 1994, 35(20): 4429 ~ 4436
- 16 Dai Yuhua(戴玉华), Wu Feipeng(吴飞鹏), Li Miaozen(李妙贞), Wang Erjian(王尔健). *Acta Polymerica Sinica(高分子学报)*, 2003, (4): 525 ~ 529
- 17 Pierre P I. *Chem Phys Lett*, 1979, 61(1): 88 ~ 91
- 18 Turro N J, Yekta A. *J Amer Chem Soc*, 1978, 100(18): 5951 ~ 5952
- 19 Magny B, Iliopoulos I, Zana R, Audebert R. *Langmuir*, 1994, 10(9): 3180 ~ 3187
- 20 Winnik F M, Sudarshi T A R. *Collids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 1996, 118: 1 ~ 39
- 21 Maechling-Strasser C, Francois J, Clouet F, Tripette C. *Polymer*, 1992, 33(3): 627 ~ 636
- 22 Dowling K C, Thomas J K. *Macromolecules*, 1990, 23: 1059 ~ 1064
- 23 Ezell S A, McCormick C L. *Macromolecules*, 1992, 25: 1881 ~ 1886
- 24 Hill A, Candau F, Selb J. *Macromolecules*, 1993, 26(17): 4521 ~ 4532
- 25 Volpert E, Selb J, Candau F. *Macromolecules*, 1996, 29(5): 1452 ~ 1463
- 26 Volpert E, Selb J, Candau F. *Polymer*, 1998, 39(5): 1025 ~ 1033
- 27 Alexandridis P, Lindman B. *Amphiphilic Block Copolymers: Self-Assembly and Applications*. Amsterdam: Elsevier, 2000. 107 ~ 109

FLUORESCENCE QUENCHING STUDIES OF SELF-ASSEMBLY AGGREGATION NUMBERS OF HYDROPHOBICALLY ASSOCIATING COPOLYMER (PAM-*b*-PPOEA)_n

DAI Yuhua^{1,2}, WU Feipeng², LI Miaozen², WANG Erjian²

(¹ Department of Material Science and Engineering, Beijing Institute of Petrochemical Technology, Beijing 102617)

(² Technical Institute of Physics and Chemistry, Chinese Academy of Sciences, Beijing 100101)

Abstract The fluorescence quenching techniques, including steady-state fluorescence quenching (SSFQ) and time-resolved fluorescence quenching (TRFQ), were applied to determine the aggregation number (N_A) of self-assembled aggregates of the hydrophobically associating water-soluble multicopolymer of acrylamide (AM) and 2-phenoxyethyl acrylate (POEA). This polymer easily hydrophobically associates in water to form micelle-like aggregates, which serve as solubilization sites of pyrene probe molecules and quencher benzophenone. Fluorescence results measured were well fit to the Possion quenching model. It was found that the N_A was influenced significantly by the hydrophobe content and the hydrophobic block size of the copolymer. The N_A enhanced with increasing the hydrophobe content and decreasing the block length, as well as increased with increasing the concentration of copolymers and sodium chloride. The relationship among the polymer chain structure, aggregation number and viscosity of polymer solutions were discussed.

Key words Hydrophobical association multicopolymer (PAM-*b*-PPOEA)_n, Fluorescence quenching technique, Aggregation number, Viscosity