

含 pH 敏感聚(4-乙烯基吡啶)的嵌段共聚物成核胶束化过程的 NMR 研究*

何振平 孙平川** 熊德安 马如江 林 海 史林后**

(功能高分子材料教育部重点实验室 南开大学高分子化学研究所 天津 300071)

摘 要 利用 NMR 技术研究了聚乙二醇-*b*-聚(4-乙烯基吡啶)(PEG₁₁₄-*b*-P4VP₁₀₇)和聚(*N*-异丙基基丙烯酰胺)-*b*-聚(4-乙烯基吡啶)(PNIPAM₅₃-*b*-P4VP₂₆₀)在逐步降低聚(4-乙烯基吡啶)链段质子化程度时嵌段共聚物的胶束化过程. 在开始形成胶束时, 吡啶环上氢原子的自旋-晶格弛豫时间(T_1)急剧减小. 结果表明, PEG₁₁₄-*b*-P4VP₁₀₇ 在质子化程度降为 0.54 时已有胶束生成, PNIPAM₅₃-*b*-P4VP₂₆₀ 在质子化程度降为 0.58 时也能观测到胶束生成的信号. 将两个嵌段共聚物各自制得胶束的溶液相混合, 观测到了发生在高分子链间的 2D NOE 信号, 这表明所制得溶液中胶束与高分子链间有链交换的动态平衡.

关键词 聚(4-乙烯基吡啶), NMR, 胶束

近年来, 环境敏感的嵌段共聚物的胶束化在药物控释、分子开关、催化等领域具有重要的潜在应用前景^[1-4]. 聚(4-乙烯基吡啶)(P4VP)由于其对 pH 的敏感特性, 受到科研工作者的广泛关注^[5-11]. 这些工作大都着重于通过调节溶液的 pH 值(氢离子浓度)得到以 P4VP 链段为核的胶束, 一般认为当体系 pH 值大于 P4VP 的 pK_a 值(约 4.7)时, P4VP 链变为不溶形成胶束的核, 但 P4VP 的 pH 敏感特性本质上是其吡啶环的质子化, 在 pK_a 附近 pH 值微小的改变, 其质子化程度有很大的变化, 故质子化程度更能准确的描述 P4VP 链段在溶液中的状态, 确定形成胶束时的临界质子化程度具有重要的应用价值. 核磁共振(NMR)波谱技术是获取分子间相互作用的有力手段, 近年来在大分子相互作用领域已经得到广泛应用^[12,13], 特别是由 2D NOESY NMR 技术可以获取大分子体系中空间距离小于 0.5 nm 的质子间相互作用的信息, 而利用自旋-晶格弛豫时间(T_1)则可以表征高分子在溶液中的运动能力.

本实验综合运用¹H 2D NOESY 及 T_1 等 NMR 技术研究了聚乙二醇-*b*-聚(4-乙烯基吡啶)及聚(*N*-异丙基基丙烯酰胺)-*b*-聚(4-乙烯基吡啶)随着质子化程度逐步降低形成胶束的过程, 得到了以 P4VP 链段为核的胶束在生成时的质子化程度

范围.

1 实验部分

1.1 样品与仪器

采用 ATRP 方法制备聚乙二醇-*b*-聚(4-乙烯基吡啶)(PEG₁₁₄-*b*-P4VP₁₀₇)^[14]和聚(*N*-异丙基基丙烯酰胺)-*b*-聚(4-乙烯基吡啶)(PNIPAM₅₃-*b*-P4VP₂₆₀)^[9], 均通过¹H-NMR 与 GPC 表征确认其组成.

氘代水, 氘代盐酸, 氘代氢氧化钠均购自北化崇熙公司; Varian UNITYplus-400 型 NMR 谱仪, 透射电镜(TEM T20ST, 加速电压 200 kV, 荷兰 Philips 公司); 光子相关谱仪(PCS 美国 Brookhaven), BI-9000AT 相关器, BI-100SM 光度计(美国 Coherent 公司), 激光波长为 514.5 nm.

1.2 实验过程

配置浓度为 3.53×10^{-2} mol/L 的 DCl 溶液和浓度为 6.06×10^{-2} mol/L 的 NaOD 溶液. 将 PNIPAM₅₃-*b*-P4VP₂₆₀ 和 PEG₁₁₄-*b*-P4VP₁₀₇ 分别溶于 DCl 溶液中, 得到 5.3 mg/mL 的 PNIPAM₅₃-*b*-P4VP₂₆₀ 溶液及 4.8 mg/mL 的 PEG₁₁₄-*b*-P4VP₁₀₇ 溶液. 在搅拌下用 NaOD 溶液分别逐步中和两种两嵌段溶液, 室温下(25℃)放置 48 h, 体系稳定后, 分别测得 P4VP 链段在不同质子化程度下的 T_1

* 纪念何炳林院士逝世 1 周年约稿, 2007-03-10 收稿, 2007-03-24 修稿. 国家自然科学基金(基金号 20474032)、国家杰出青年基金(基金号 50625310)和高等学校博士学科点专项科研基金(基金号 20070055024)资助项目; ** 通讯联系人, E-mail: spellbh@nankai.edu.cn;

shilingqi@nankai.edu.cn

值.待溶液中有胶束出现时,将 PNIPAM₅₃-*b*-P4VP₂₆₀和 PEG₁₁₄-*b*-P4VP₁₀₇各自形成的胶束溶液相混合,室温 48 h 稳定后进行 2D NOESY 实验.

本实验中,P4VP 链段的质子化程度(α)等于溶液中已质子化的 4VP 单元的摩尔数与 4VP 单元的总摩尔数之比,即 $\alpha = [\text{VPH}^+]/([\text{VPH}^+] + [\text{VP}])$.借助 P4VP 在水溶液中的表观离解常数 $\text{pK}_a \approx 4.7^{[9,15,16]}$ 可以计算出溶液中的 P4VP 链段的质子化程度. $\text{pK}_a = \text{pH} + \lg(\alpha/(1 - \alpha))$, α 为质子化程度(degree of protonation).在本实验平衡后所得的确定 pH 溶液中,VP 和 VPH⁺ 的浓度和为一定值,可设为 M_0 ,则 VP 和 VPH⁺ 的浓度分别为 $M_0 \times (1 - \alpha)$ 和 $M_0 \times \alpha$;氢离子浓度($[\text{H}^+]$)和 VPH⁺ 的浓度和也为一定值,可设为 M_1 ,则有 $M_1 = M_0 \times \alpha + [\text{H}^+]$.通过计算可以得到中和过程中不同 pH 值下的质子化程度.

2 结果与讨论

2.1 改变质子化程度形成胶束过程的表征

图 1 为 PEG₁₁₄-*b*-P4VP₁₀₇ 在逐步降低质子化程度过程中的核磁谱图.图 1 中吡啶环上的氢原子的化学位移随着质子化程度的降低明显的移向高场.这是由于在酸性条件下,吡啶环上氮原子被质子化,减弱了吡啶环上电子对外磁场的抗磁性^[17],故而相对未质子化时吡啶环上氢原子的化学位移向低场漂移.吡啶环的质子化程度越高,吡啶环上电子的抗磁性就越弱,化学位移的漂移就越大.

由图 1 可知,在质子化程度降低至 0.54 之前,信号强度没有变化;在质子化程度达到 0.54 时,此时 pH 值为 4.62,参照光散射数据表明此时已有胶束生成,但其信号强度变化很小,我们认为这是由于在刚形成胶束时 P4VP 链段仅仅形成了比较疏松的核,链运动还有很大的自由度,故而其信号强度几乎不受影响;之后其信号强度才有了明显降低,这是由于随着质子化程度的继续降低,P4VP 链段组成的核紧密度有所增加,P4VP 链段的活动空间受到更大限制致使其活动能力不断减弱,部分信号因展宽而消失,至质子化程度为 0 时所有 4VP 单元全部形成了紧密的核,不再能观测到溶液中的核磁信号^[18,19].一般认为在 pH 值大于 4.7 时 P4VP 链段变得不溶形成胶束的核,信号完全消失,但我们的试验结果表明在刚形成胶束

时 P4VP 链段的信号强度没有明显变化,之后随着质子化程度的降低仍能观测到部分核磁信号,至质子化程度为 0 时才完全消失.

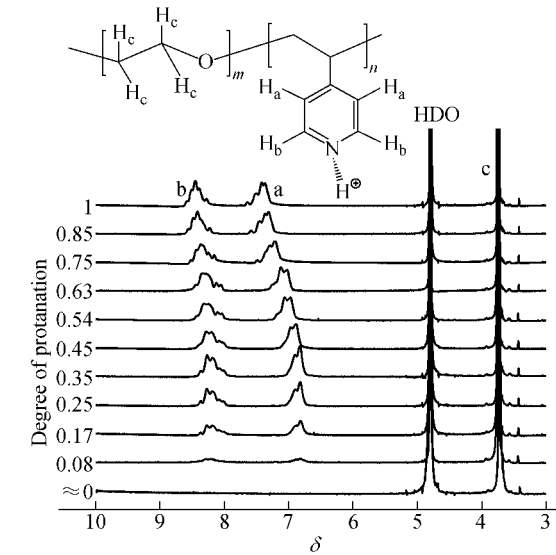


图 1 ¹H-NMR spectra of PEG₁₁₄-*b*-P4VP₁₀₇ in D₂O at different degree of protonation
The degree of protonation of each spectrum is indicated on the left side; Signal a is assigned to H_a of PEG₁₁₄-*b*-P4VP₁₀₇; Signal b is assigned to H_b of PEG₁₁₄-*b*-P4VP₁₀₇; Signal at $\delta = 4.8$ is assigned to HDO.

在实验过程中 PEG 链段的水溶性不受影响,故其氢原子的化学位移和信号强度没有变化.经实验测定,在本系列实验所处 pH 值变化范围内 H₂O 的核磁共振频率没有变化,故在核磁实验中可以采取锁场操作.

图 2 是 PNIPAM₅₃-*b*-P4VP₂₆₀ 在逐步降低质子化程度过程中的核磁谱图.在质子化程度逐步降低的过程中,PNIPAM₅₃-*b*-P4VP₂₆₀ 的核磁谱图与 PEG₁₁₄-*b*-P4VP₁₀₇ 有着相似的变化规律,随着 P4VP 链段的质子化程度降低,吡啶环上氢原子的化学位移向高场漂移.在质子化程度为 0.58 刚形成胶束时吡啶环上氢原子的信号强度几乎没有变化,此时 pH 值为 4.56,至质子化程度为 0 时信号消失.

自旋-晶格弛豫时间 T_1 能够表征分子在溶液中运动能力的强弱,运动能力不同则高分子链的相关时间 τ_c 不同, T_1 也相应变化,反映了分子的动态信息,被应用于胶束聚集行为的研究.图 3 中方程即表明了 T_1 与相关时间 τ_c 的数学关系,方程下方即 T_1 随着 τ_c 的增大而变化的示意

图^[20,21] .由图中可知,当 τ_c 小于 $1/\nu_0$ 时($\omega_0 = 2\pi \times \nu_0$, ν_0 为 Larmor 频率),随着分子的运动激烈程度不断减小,相关时间 τ_c 相应变大, T_1 相应变小 当 τ_c 等于 $1/\nu_0$ 时, T_1 出现最小值 若分子运动激烈程度持续减弱 τ_c 继续增大, T_1 值则会相应的变大.

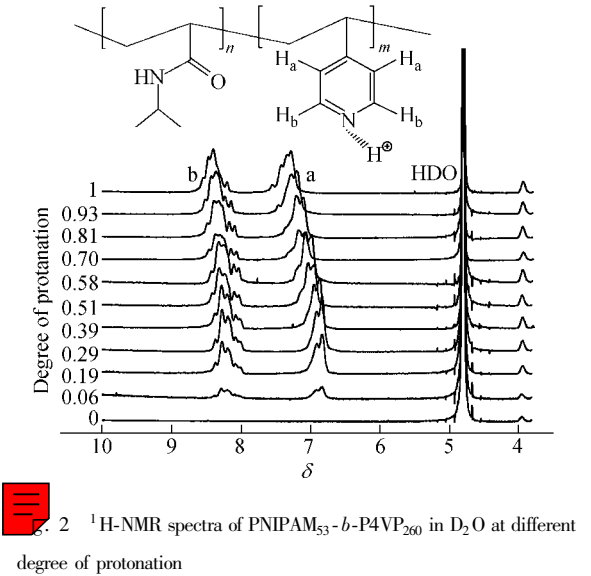


图 2 ^1H -NMR spectra of PNIPAM₅₃-*b*-P4VP₂₆₀ in D₂O at different degree of protonation

The degree of protonation of each spectrum is indicated on the left side; Signal a is assigned to H_a of PNIPAM₅₃-*b*-P4VP₂₆₀; Signal b is assigned to H_b of PNIPAM₅₃-*b*-P4VP₂₆₀; Signal at $\delta = 4.8$ is assigned to HDO.

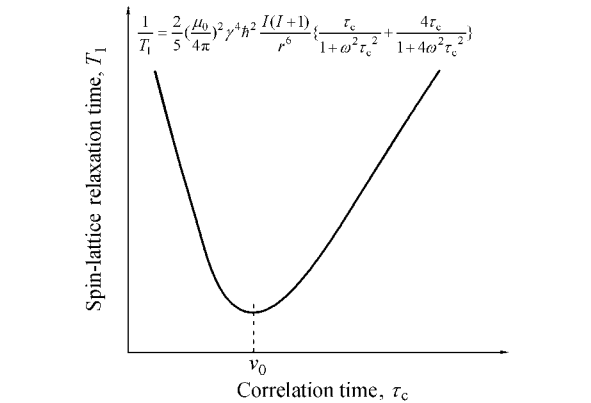


图 3 The sketch map of spin-lattice relaxation time (T_1) versus correlation time τ_c

图 4 为 PEG₁₁₄-*b*-P4VP₁₀₇ 在质子化程度降低过程中吡啶环上的氢(H_a, H_b)和 PEG 上的氢(H_c)的 T_1 的变化曲线. 本实验中, P4VP 链段在其质子化程度逐渐降低至 0.63 时, 由于其水溶性逐步降低 τ_c 逐渐增大, T_1 值缓慢下降, 表明此时没有发生相分离(生成胶束); 在质子化程度处于 0.63 至

0.54 间, T_1 的急剧降低对应着在此范围内有胶束生成, 这是因为此时 P4VP 链段的运动空间被限定在胶束核区域, 运动受限, 使得 τ_c 较大幅度的增加, 导致了 T_1 的急剧降低, 这与图 2 的结果相一致 随着质子化程度继续降低 P4VP 链段由于其水溶性越来越差, 兼活动空间受限, 运动能力持续变弱, 当 τ_c 等于 $1/\nu_0$ 时 T_1 出现极小值, 之后随着 τ_c 的继续增大 T_1 值开始逐渐变大^[20], 与图 3 相对照, 可知与其 T_1 的变化规律相符.

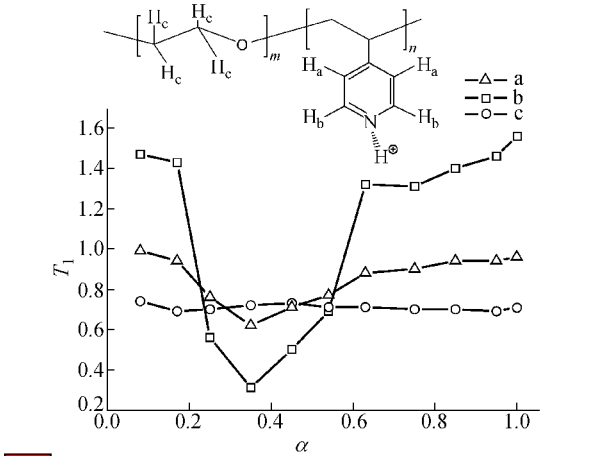


图 4 T_1 of H_a (a) and H_b (b) of the pyridyl and H_c (c) of the methylene in PEG chain of the diblock copolymer PEG₁₁₄-*b*-P4VP₁₀₇ at different degree of protonation at 25°C

在本实验 pH 值范围内 PEG 链段由于其水溶性不受影响, T_1 值基本没有变化.

实验中在 P4VP 链段的质子化程度为 0.54 时已有胶束生成; 此时初始氢离子浓度为 3.53×10^{-2} mol/L 的 DCl 溶液中已有 49% 的氢离子被中和, 即 4.8 mg 的 PEG₁₁₄-*b*-P4VP₁₀₇ 溶入 1 mL pH 值为 1.74 ($-\lg(3.53 \times 10^{-2} \times 0.51) = 1.74$) 的酸液中便有胶束生成. 在质子化程度为 0.63 时尚没有胶束生成, 此时初始氢离子浓度为 3.53×10^{-2} mol/L 的 DCl 溶液中已有 42% 的氢离子被中和, 即 4.8 mg 的 PEG₁₁₄-*b*-P4VP₁₀₇ 溶入 1 mL pH 值为 1.69 ($-\lg(3.53 \times 10^{-2} \times 0.58) = 1.69$) 的酸液中不会有胶束生成.

图 5 为 PNIPAM₅₃-*b*-P4VP₂₆₀ 在质子化程度降低过程中吡啶环上的氢(H_a, H_b)和 PNIPAM 上的氢(H_d)的 T_1 的变化曲线. 其变化规律与图 4 很相似. 在质子化程度降低至 0.69 之前, τ_c 仅缓慢增大, H_a 与 H_b 的 T_1 缓慢下降, 表明此时尚未生成胶束 在质子化程度处于 0.69 至 0.58 间, T_1 的急

剧降低对应着在此范围内 τ_c 的大幅度增加,有胶束生成 之后随着质子化程度的继续降低,P4VP 链段组成的核逐渐紧密,在 τ_c 等于 $1/\nu_0$ 时 T_1 出现极小值.

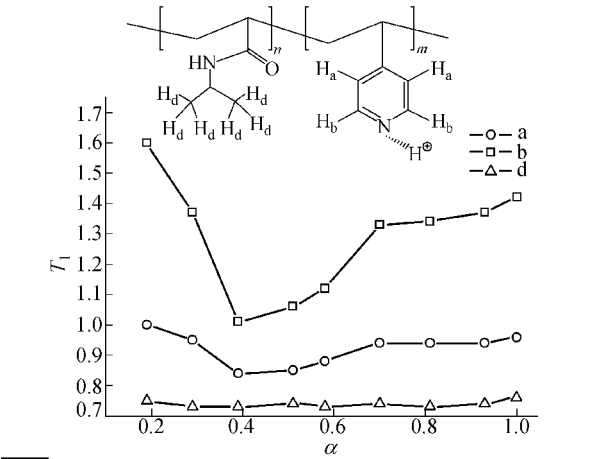


Fig. 5 T_1 of H_a (a) and H_b (b) of the pyridyl and H_d of the methyl of PNIPAM of the diblock copolymer PNIPAM₅₃-*b*-P4VP₂₆₀ at different degree of protonation at 25°C

在本实验 pH 变化范围内 PNIPAM 链段由于其水溶性基本不受影响,其 T_1 值基本保持恒定值.

在 P4VP 的质子化程度为 0.58 时,嵌段聚合物 PNIPAM₅₃-*b*-P4VP₂₆₀ 溶液中已有胶束形成,此时初始氢离子浓度为 3.53×10^{-2} mol/L 的 DCl 溶液中已有 38% 的氢离子被中和,即 5.3 mg 的 PNIPAM₅₃-*b*-P4VP₂₆₀ 溶入 1 mL pH 值为 1.66 ($-\lg(3.53 \times 10^{-2} \times 0.62) = 1.66$) 的酸液中便有胶束生成.在质子化程度为 0.69 时尚没有胶束生成,此时初始氢离子浓度为 3.53×10^{-2} mol/L 的 DCl 溶液中已有 26% 的氢离子被中和,即 5.3 mg 的 PNIPAM₅₃-*b*-P4VP₂₆₀ 溶入 1 mL pH 值为 1.59 ($-\lg(3.53 \times 10^{-2} \times 0.74) = 1.59$) 的酸液中不会有胶束生成.

2.2 透射电镜对胶束形态的表征

图 6 中(a)为 P4VP₁₀₇-*b*-PEG₁₁₄ 在质子化程度为 0.08 时的 TEM 图片,胶束直径在 45 nm 左右;(b)为 P4VP₂₆₀-*b*-PNIPAM₅₃ 在质子化程度为 0.19 时的 TEM 图片,胶束直径在 37 nm 左右.可知,在本实验质子化程度降低的过程中形成了球形胶束.

2.3 PEG₁₁₄-*b*-P4VP₁₀₇ 和 PNIPAM₅₃-*b*-P4VP₂₆₀ 胶束混合后的 2D NMR

核 Overhauser 效应(简称 NOE)是指空间距离

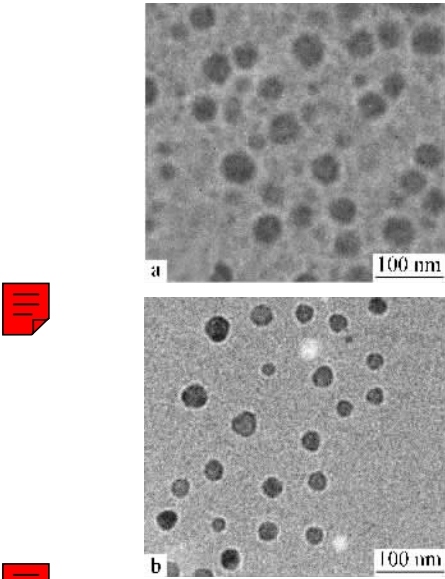


Fig. 6 TEM images of PEG₁₁₄-*b*-P4VP₁₀₇ micelles prepared with about 92% 4VP units deprotonized (a) and PNIPAM₅₃-*b*-P4VP₂₆₀ micelles prepared with about 81% 4VP units deprotonized (b)

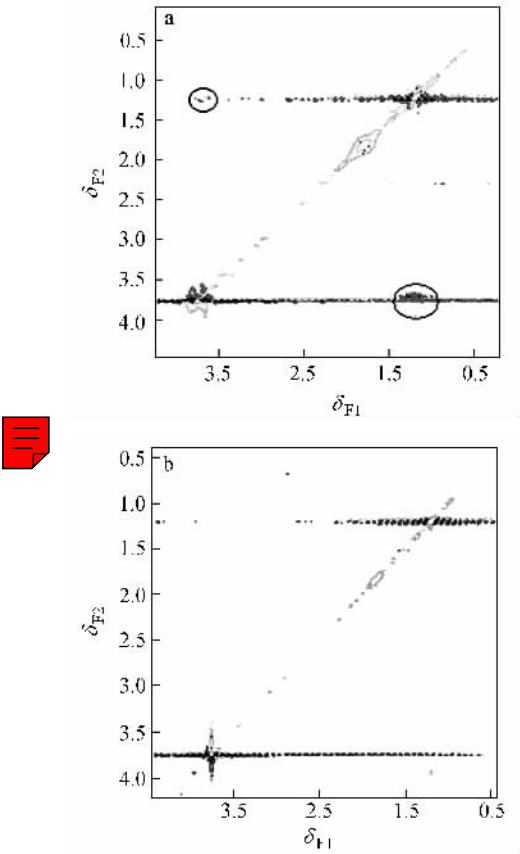


Fig. 7 (a) Contour plot of 2D ^1H - ^1H NOESY spectrum of the 1:1 (V:V) mixture of PEG₁₁₄-*b*-P4VP₁₀₇ micelles with the degree of protonation of 0.54 and PNIPAM₅₃-*b*-P4VP₂₆₀ micelles with the degree of protonation of 0.58; Circles indicate where cross peaks between PEG and PNIPAM should occur in case of close proximity. (b) Contour plot of 2D ^1H - ^1H NOESY spectrum of the 1:1 (V:V) mixture of PEG₁₁₄-*b*-P4VP₁₀₇ micelles with the degree of protonation of 0.45 and PNIPAM₅₃-*b*-P4VP₂₆₀ micelles with the degree of protonation of 0.51

0.5 nm 范围内的磁性原子核之间发生偶极偶合, 当对其中一个核进行辐射达到跃迁饱和态时, 另一个核的 NMR 谱峰强度会发生改变的现象. 借助于交叉弛豫完成磁化传递而进行二维实验可以得到二维核 Overhauser 效应 NMR 谱. 图 7(a) 是将 PEG₁₁₄-*b*-P4VP₁₀₇ 和 PNIPAM₅₃-*b*-P4VP₂₆₀ 在质子化程度分别为 0.54 和 0.58 时形成的胶束溶液相混合, 平衡 48 h 后的 2D NMR NOESY 谱图. 由图可以得出, 质子化程度分别为 0.54 和 0.58 时各自形成的胶束相混合后, PEG 和 PNIPAM 上的甲基有 NOE 信号(圆线区域内), 这说明 PEG 链亚甲基上的氢原子与 PNIPAM 上甲基的氢原子空间距离在 0.5 nm 范围内, 由于胶束浓度很稀故信号较弱. 图 7(b) 为 PEG₁₁₄-*b*-P4VP₁₀₇ 和 PNIPAM₅₃-*b*-P4VP₂₆₀ 在质子化程度分别为 0.45 和 0.51 时各自形成的胶束混合后的 2D NOESY 谱图. 与图 7(a) 相对照, 图 7(b) 没有在圆线相应区域内出现 NOE

信号. 可知在 PEG₁₁₄-*b*-P4VP₁₀₇ 和 PNIPAM₅₃-*b*-P4VP₂₆₀ 质子化程度较高时所形成胶束与高分子单链间存在动态平衡, 故混合后的胶束间会有高分子链交换现象发生. 若把继续降低质子化程度后两种嵌段聚合物各自生成的胶束再混合, 得到的胶束由于紧密核的束缚, 胶束与高分子链溶液间不会有高分子链交换的发生, 故观测不到 NOE 信号.

本文用¹H-NMR 2D NOESY, *T*₁ 及 TEM 等技术联合研究了降低两嵌段高聚物中 P4VP 链段的质子化程度生成胶束的过程. 结果表明 PEG₁₁₄-*b*-P4VP₁₀₇ 在 P4VP 链段的质子化程度降到 0.63 以下才会有胶束的形成, PNIPAM₅₃-*b*-P4VP₂₆₀ 链段在 P4VP 链段的质子化程度降到 0.69 以下才会有胶束形成. 并证实了本实验所研究的体系在刚形成的有松散核的胶束和高分子单链间存在动态平衡.

REFERENCES

- 1 Ta ng Y Q, Liu S Y, Armes S P, Billingham N C. *Biomacromolecules*, 2003, 4 :1636 ~ 1645
- 2 Kim S Y, Shin I L, Lee Y M, Cho C S, Sung Y K. *J Controlled Release*, 1998, 51 :13 ~ 22
- 3 Kwon G S, Laird F M. *Drug Development Research*, 2006, 67 :15 ~ 22
- 4 Solomatin S V, Bronich T K, Bargar T W, Eisenberg A, Kabanov V A. *Langmuir*, 2003, 19 :8069 ~ 8076
- 5 Burillo G, Bucio E, Arenas E, Lopez G P. *Macromol Mater Eng*, 2007, 292 :214 ~ 219
- 6 Qi B, Zhao Y. *J Polym Sci Part A Polym Chem*, 2006, 44 :1734 ~ 1744
- 7 Ma R J, Wang B L, Liu X J, He Z P, Shi L Q. *Langmuir*, 2007, 23 :7498 ~ 7504
- 8 Zheng P W, Jiang X W, Zhang X, Zhang W Q, Shi L Q. *Langmuir*, 2006, 22 :9393 ~ 9396
- 9 Xu Y L, Ma R J, Zhang W Q, An Y L, Zhu X X, Shi L Q. *Polymer*, 2007, 48 :1711 ~ 1717
- 10 Zhang W Q, Ma R J, An Y L, Xu Y L, Wu K, Shi L Q. *Macromolecules*, 2005, 38 :8850 ~ 8852
- 11 Fujii S, Armes S P, Binks B P, Murakami R. *Langmuir*, 2006, 22 :6818 ~ 6825
- 12 Voets I K, de Keizer A, de Waard P, Frederik P M, Bomans P H, Schmalz H. *Angew Chem Int. Ed*, 2006, 45 :6673 ~ 6676
- 13 Wang T Z, Mao S Z, Miao X J, Zhao S, Yu J Y, Du Y R. *J Colloid Interf Sci*, 2002, 241 :465 ~ 458
- 14 Zhang W Q, Miao Z J, Wu K, An Y L, Shi L Q. *Macromol Chem Phys*, 2005, 206 :2354 ~ 2361
- 15 Kirsh Y E, Komarova O P. *Polymer Science U. S. S. R.*, 1976, 18 :223 ~ 228
- 16 Satoh M, Yoda E, Hayashi T, Komiyama J. *Macromolecules*, 1989, 22 :1808 ~ 1812
- 17 Chen D Y, Peng H S, Jiang M. *Macromolecules*, 2003, 36 :2576 ~ 2578
- 18 Barboiu V, Holerca M N, Streba E, Luca E. *J Polym Sci, Part A Polym Chem*, 1996, 34 :261 ~ 270
- 19 Cheng F, Yang X G, Peng H S, Chen D Y, Jiang M. *Macromolecules*, 2007, 40 :8007 ~ 8014
- 20 Qiu Zuwen(裘祖文), Pei Fengkui(裴奉奎). *Spectroscopy of Nuclear Magnetic Resonance(核磁共振波谱)*. Beijing(北京) Science Press(科学出版社), 1989. 253 ~ 257
- 21 Sun P C, Li B H, Wang Y N, Ma J B, Ding D T, He B L. *Eur Polym J*, 2003, 39 :1045 ~ 1050

INVESTIGATION OF THE MICELLIZATION PROCESS OF DIBLOCK COPOLYMERS CONTAINING pH SENSITIVE POLY(4-VINYLPYRIDINE) BY NMR

HE Zhenping, SUN Pingchuan, XIONG De'an, MA Rujiang, LIN Hai, SHI Linqi

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

Abstract The micellization process of poly(ethylene glycol)-*b*-poly(4-vinylpyridine) (PEG₁₁₄-*b*-P4VP₁₀₇) and poly(*N*-isopropylacrylamide)-*b*-poly(4-vinylpyridine) (PNIPAM₅₃-*b*-P4VP₂₆₀) in acidic aqueous solutions with varying degree of protonation of P4VP was investigated by NMR. When the micelles began to form due to the hydrophobicity of P4VP was resulted from its deprotonated, the NMR signal of pyridyl stayed unchanged. The signal kept becoming weaker with the decrease of the degree of protonation until no NMR signal can be detected at the point that all the 4VP unites were deprotonated. At the mean time, the spin-lattice relaxation time (T_1) decreased significantly when the P4VP blocks began to transfer to aggregation from their unimer state. The results indicated that micelles of PEG₁₁₄-*b*-P4VP₁₀₇ were formed at the degree of protonation of 0.54, while the micelles of PNIPAM₅₃-*b*-P4VP₂₆₀ were achieved at the point of 0.58. The two-dimensional Nuclear Overhauser Effect (2D NOE) signal was also detected when the micelle solutions made separately from PEG₁₁₄-*b*-P4VP₁₀₇ (at the degree of protonation of 0.54) and PNIPAM₅₃-*b*-P4VP₂₆₀ (at the point of 0.58) were mixed, which indicated the exchanges of macromolecules between micelles and the diblock copolymer in solution. However, no corresponding 2D NOE signal appeared while the micelle solutions were achieved at lower degree of protonation. This fact might imply the different mobility of the P4VP blocks, which formed the micelles core, at different degree of protonation.

Keywords P4VP, NMR, Micelle