

疏水化修饰的聚 N-异丙基丙烯酰胺高分子的水溶液性质研究*

史向阳 吴世康**

(中国科学院感光化学研究所 北京 100101)

孙曹民

(北京理工大学 北京 100081)

摘 要 为了研究不同疏水化修饰的聚 N-异丙基丙烯酰胺(PNIPAM)高分子的水溶液性质,合成了一系列 N-异丙基丙烯酰胺(NIPAM)和长链丙烯酸酯及丙烯酸胆固醇酯的共聚物.利用表面张力法证实了该类共聚物在室温下都具有良好的表面活性,在水溶液中能够形成胶束.利用荧光探针法,研究了共聚物的低温临界溶液温度(Lower Critical Solution Temperature, LCST),发现,随着丙烯酸酯碳链及其配比(摩尔投料比)的变化,共聚物的 LCST 变化不明显,但它们都比均聚的 PNIPAM 要低;利用荧光偏振法研究了共聚物在水溶液中的微粘度,发现其微粘度不随共聚物中丙烯酸酯链长和配比的变化而变化,说明了该类共聚物在室温下能够形成相类同的胶束内核.

关键词 水溶性高分子,胶束,荧光探针,微粘度

两亲高分子在同一分子中包含有疏水和亲水链段,它们具有独特的水溶液行为,并在很多领域得到了广泛应用^[1],诸如食物的增稠剂、包覆胶乳基涂料^[2]的流变学调节剂以及石油回收的添加剂和水处理的絮凝剂^[3]等等.两亲高分子的这些物理性能,在很大程度上依赖于它们的化学组成.通过改变分子中亲水和亲油基的比例,可以改变其物理性能,因而其研究倍受重视.

在水溶液中,聚 N-异丙基丙烯酰胺(PNIPAM)大分子随着温度升高会产生分子链的折叠,它的最低临界溶解温度(LCST)为 32~36℃(随其分子量的不同而异)^[4],即在低于 LCST 时,它能完全溶解于水溶液中,而在 LCST 之上,则会产生沉淀.已经有文献报道利用 PNIPAM 均聚物作为固定化酶^[5]及控制酶活性^[6]的热敏载体,以及用作为蛋白和配体识别的调节剂^[7].近年来的研究发现,疏水化修饰的 PNIPAM 共聚物可以使其疏水部分作为锚基插入类脂双层膜中,利用 PNIPAM 的温度效应调节类脂双层膜中药物的释放^[8,9],因而有必要对疏水化修饰的 PNIPAM 共聚物的水溶液性质进行研究.

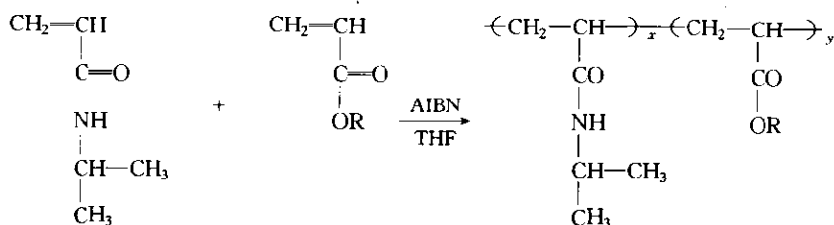
本工作合成和表征了 NIPMA 和丙烯酸十二酯、十四酯、十六酯、十八酯及丙烯酸胆固醇酯的共聚物,其摩尔投料比均为 100:1.对于 NIPAM 和丙烯酸十八酯,还合成了摩尔比为 200:1 和 50:1 的共聚物.本工作拟利用荧光探针法和其它方法对疏水化修饰的 PNIPAM 体系的水溶液性质进行研究.

* 1998-03-11 收稿,1998-05-12 修稿;国家自然科学基金资助课题(基金号 29733100); ** 通讯联系人

1 实验部分

1.1 样品制备与表征

NIPAM 按文献[10]方法合成, 丙烯酸十二酯(C_{12})、十四酯(C_{14})、十六酯(C_{16})、十八酯(C_{18})及丙烯酸胆固醇酯(C_{chol})由东方化工厂研究中心提供. 将 NIPMA (10mmol), 各种丙烯酸酯 0.1mmol (丙烯酸十八酯为 0.05mmol、0.1mmol、0.2mmol) 和 $AIBN \times 10^{-2}$ mmol 溶于 15mL 新蒸的四氢呋喃中, 氮气保护下搅拌. 保持反应温度为 $60 \sim 65^{\circ}\text{C}$, 反应 5h, 冷却, 将反应混合物倒入 400mL 乙醚中, 有白色沉淀物出现. 将此沉淀物重新溶于 40mL 四氢呋喃中, 重复以上过程 3 次, 得到较纯的白色粉末状聚合物. 反应式为:



共聚物组成比是利用 DPX-400 型核磁共振波谱仪, 通过测定不同单体具有的特征位置的质子峰面积比而确定的。例如图 1 所示为 N-异丙基丙烯酰胺-丙烯酸十四酯共聚物(简称为 NIPAM-C₁₄)以 CDCl₃ 为溶剂的 ¹H-NMR 谱图。其中化学位移 $\delta = 0.8$ 处的峰应归属于丙烯酸十四酯链端—CH₃ 上的氢, 而化学位移 $\delta = 3.9$ 处的峰则为 N-异丙基丙烯酰胺上的异丙基叔碳上的氢质子。通过计算这两种氢的峰面积比值, 就可得到各种共

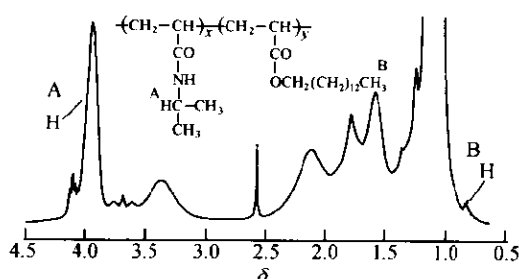


Fig. 1 ^1H -NMR spectrum of NIPAM-tetradecyl acrylate(C_{14}) copolymer in CDCl_3

共聚物分子量测定是采用 Waters 150C 型凝胶渗透色谱仪,以窄分布的聚苯乙烯试样为标准,四氢呋喃为流动相,结果示于表 1 和表 2。

Table 1 Some physico-chemical data of the copolymers studied

Polymer	Feed ratio	NIPAM: C _n ^{b)}	M_n	M_w	M_w/M_n	CMC(mg/mL)	LCST(°C)
PNIPAM	—	—	8671	21878	2.52	—	34.2
NIPAM-C ₁₂	100:1	139:1	4152	10004	2.41	0.073	30.1
NIPAM-C ₁₄	100:1	102:1	3322	7292	2.20	0.072	30.5
NIPAM-C ₁₆	100:1	111:1	3260	6491	1.99	0.069	31.0
NIPAM-C ₁₈	100:1	106:1	3156	5617	1.78	0.067	31.3
NIPAM-C _{chol}	100:1	—	2782	5453	1.96	0.059	31.3

a) The composition ratio of the products

Table 2 Some physico-chemical data of NIPAM- C_{18} copolymers with different composition

Polymer	Feed ratio	NIPAM: C_{18} ^{a)}	M_n	M_w	M_w/M_n	CMC(mg/mL)	LCST(°C)
NIPAM- C_{18}	200:1	222:1	2630	4550	1.73	0.061	30.4
NIPAM- C_{18}	100:1	106:1	3156	5617	1.78	0.067	31.3
NIPAM- C_{18}	50:1	64:1	2912	5198	1.79	0.082	29.2

a) The composition ratio of the products

1.2 表面张力测定

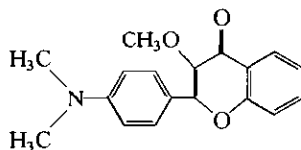
配置不同浓度的共聚物水溶液, 利用滴重法测量其水溶液的表面张力. 滴速为 5s/滴, 分别测量标准液体(水)和共聚物水溶液流经滴重计上规定刻度时的滴数, 按照公式^[11]

$$\sigma_1/\sigma_2 = N_2 d_1/d_2 N_1 \quad (1)$$

式中 σ_1 、 N_1 和 σ_2 、 N_2 分别为水和共聚物溶液的表面张力和滴数, d_1 和 d_2 分别为水和共聚物溶液的密度, 由于共聚物浓度较稀, 可以认为 d_1 和 d_2 相等. 已知水的表面张力在室温下为 71.97mN/m, 按公式(1), 就可计算出共聚物溶液的表面张力.

1.3 荧光探针化合物

本研究选用的探针分子为 3-甲氧基-4'-N, N-二甲氨基黄酮(DMMF), 它的分子结构如下:



(DMMF)

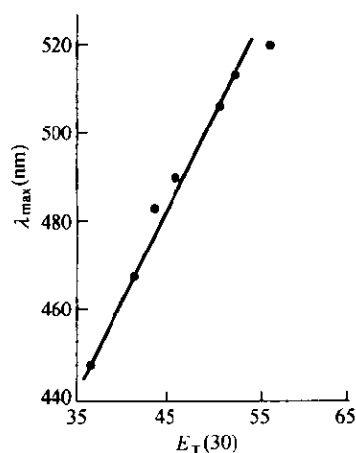


Fig. 2 The change of maximum emission wavelength of compound DMMF with the Dimroth $E_T(30)$ values

DMMF 按文献[12]合成. 这种探针分子具有下列特征: 若以 Dimroth $E_T(30)$ 值^[13]作为溶剂的极性参数, 与 DMMF 在不同溶剂中荧光光谱峰值波长 λ_{max} 作图, 如图 2 所示, 可以看出其间存在着良好的线性关系. 因此可用它为探针来检测其周围环境的极性, 并进而推断大分子在溶液中的构象变化.

1.4 荧光发射光谱及稳态偏振的测量

将 DMMF 溶于甲醇中, 浓度为 2.5×10^{-3} mol/L. 将 DMMF 的甲醇溶液加入到共聚物水溶液中, 使其最终浓度为 2.5×10^{-6} mol/L. 将共聚物溶于二次蒸馏中, 配置浓度为 0.01~1mg/mL 的水溶液. 荧光光谱在 Hitachi MPF-4 型荧光光谱仪上测得. 激发波长为 380nm, 发射光谱在 400~610nm 范围内记录. 激发和发射狭缝均为 12nm.

稳态偏振荧光的测量, 是在 Hitachi MPF-4 型荧光

光谱仪的激发和发射光路中插入偏振滤光片进行. 将发射偏振器平行于和垂直于激发偏振器时所求得强度 $I_{\parallel}$ 和 $I_{\perp}$ 组合起来, 按下式求得稳态偏振值 p 和荧光各向异性 r ^[14]

$$P = \frac{I_{\parallel} - I_{\perp}}{I_{\parallel} + I_{\perp}} \quad (2)$$

$$r = \frac{I_{\parallel} - I_{\perp}}{I_{\parallel} + 2I_{\perp}} \quad (3)$$

发射波长固定于 480nm, 样品在 400nm 处激发.

2 结果与讨论

2.1 共聚物胶束行为研究

根据共聚物的结构可以预期它们均具有两亲分子的性质, 因此有必要研究它在水溶液中的表面活性. 以共聚物 NIPAM- C_{14} (投料比 100:1) 和 NIPAM- C_{18} (投料比 200:1) 为例, 图 3 给出了利用滴重法测得的共聚物水溶液表面张力随浓度变化的等温曲线.

可以看到, NIPAM- C_{14} /100 和 NIPAM- C_{18} /200 共聚物的表面张力随其浓度的增大而逐渐下降. 当浓度分别大于 0.0718mg/mL 和 0.0612mg/mL 时, 其表面张力不再发生变化. 说明共聚物在水溶液中具有表面活性, 并能形成胶束, 其临界胶束浓度 CMC 分别为 0.0718mg/mL 和 0.0612mg/mL. 其它共聚物的临界胶束浓度 CMC 数据如表 1 和表 2 所示.

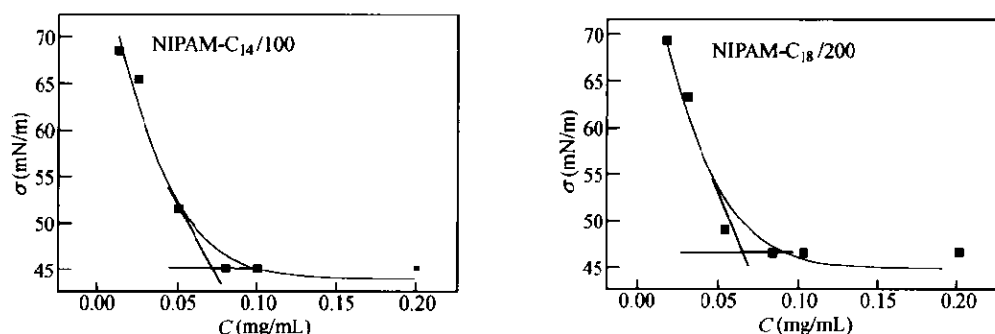


Fig. 3 The isotherms of surface tension of NIPAM- C_{14} /100 and NIPAM- C_{18} /200 copolymers in aqueous solution as a function of its concentration

由表 1 可以看出, 在摩尔投料比相同的情况下, 随着共聚物中丙烯酸酯链长的增大, 其 CMC 数据依次减小. 对于这种现象可解释如下: 疏水化修饰的聚 N-异丙基丙烯酰胺可以看作一种高分子非离子表面活性剂, 亲水部分为 N-异丙基丙烯酰胺, 而疏水部分为丙烯酸酯的长烷基链, 随着丙烯酸酯链长的增大, 可引起其 CMC 值的降低. 但其 CMC 的降低并非像小分子表面活性剂那样, 即随着碳链的增大, 引起 CMC 下降不仅有较大的幅度, 并呈现一定的经验规律^[15]. 这显然是因所研究的高分子表面活性剂结构复杂, 不仅各自的分子量有所不同, 且其结构序列上也存在差异, 从而呈现出与小分子表面活性剂溶液性质上不同的结果.

在共聚物组成相同,摩尔投料比不同的情况下,如表 2 所示,则呈现出与上述结果相反的情况,即随着共聚物中丙烯酸十八酯组分的增大,其 CMC 越来越大.对于这种情况,我们初步认为,可能是由于随着共聚物中丙烯酸十八酯含量的增大,溶液中长链间发生聚集,影响它在溶液表面的吸附,使表面张力降低的趋势变缓,因而表现出 CMC 随长链化合物摩尔比增大而增大的结果.

2.2 荧光探针法研究共聚物的 LCST

以 NIPAM- C_{16} 共聚物为例,图 4 给出了探针化合物 DMMF 在 0.5mg/mL 的共聚物水溶液中随温度变化的荧光光谱.

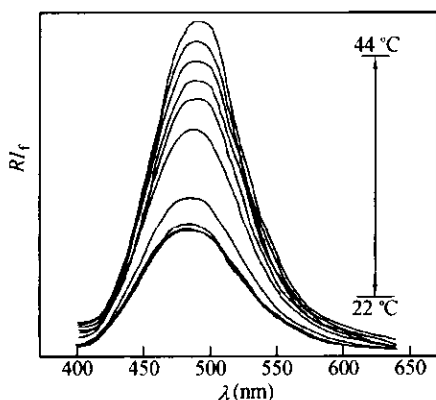


Fig. 4 Fluorescence spectra of DMMF in aqueous solution of NIPAM- C_{16} copolymer at different temperatures

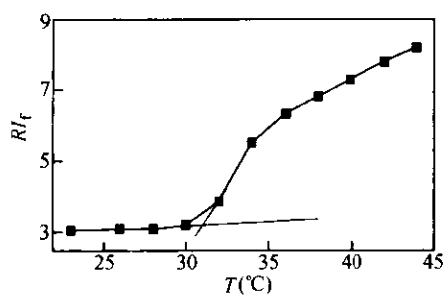


Fig. 5 The change of R/I of DMMF at 485nm with the temperature of NIPAM- C_{16} copolymer solution

可以看出,当温度范围在 20~30℃ 之间时,DMMF 在 485nm 处的荧光发射峰强度基本保持不变.当温度升高到 32℃ 时,DMMF 的荧光峰有一突跃.这表明在该温度以上,DMMF 周围环境的极性急剧减弱.利用相对荧光强度 R/I 对共聚物水溶液温度作图,如图 5 所示.

可以清楚看到,DMMF 在 485nm 处的荧光强度在 31℃ 时有一突跃,证明了共聚物水溶液在该温度时发生了相分离,这个温度就是共聚物的 LCST.用同法测定了不同共聚物的 LCST 结果见表 1.

对于共聚物在水溶液中的相分离现象,我们已在另文中作了讨论,这里只对荧光探针法研究共聚物的 LCST 时所具有的灵敏性作一讨论.由于所选用的 DMMF 探针分子对其周围微环境的极性变化非常敏感,因而在温度低于 LCST 时,探针分子探测的只是高分子伸展的线团结构,线团结构不变,其荧光强度基本不变;而当温度升高至 LCST 之上时,高分子因脱水而形成了紧密的折叠结构.由于探针分子的亲油性和对极性变化的敏感性,因此其荧光强度出现突跃.随着温度的继续升高,高分子链的折叠结构更为紧密,因而其荧光强度不断增大.可见,利用荧光探针法能够非常直观地反映出共聚物在水溶液中的产生相分离的温度.

由表 1 可见,随着丙烯酸酯碳链及其配比(摩尔投料比)的变化,共聚物的 LCST 变化不明显,但它们都比均聚的 PNIPAM 要低.一般认为,两亲高分子内憎水组分的增多会导致其 LCST 的降低^[16],所以各种疏水化修饰的 PNIPAM 的 LCST 均比均聚的 PNIPAM 低.从理论上讲,配比相同的共聚物会随着丙烯酸酯碳链的增长,导致 LCST 的降低;而且在本研究中,还合成了不同配比的丙烯酸十八酯和 NIPAM 共聚物,共聚物的 LCST 也应

随着丙烯酸十八酯配比的增大而降低.而实验结果则表现为共聚物的 LCST 变化不随丙烯酸酯碳链及其配比(摩尔投料比)的变化而改变(如表 2),主要原因可能是,各种共聚物上的疏水长烷基碳链因形成胶束,而不能暴露于水中,因此对 PNIPAM 的 LCST,不能产生疏水化应有的贡献.

2.3 共聚物水溶液的微粘度研究

荧光偏振法研究探针分子所处环境的微粘度,具有较强的理论背景.一般在低粘滞性或非玻璃态溶液中,荧光的去偏振作用可用 Perrin 公式来表达^[17]:

$$1/P - 1/3 = (1/P_0 - 1/3)(1 + KT_\tau/\eta V)$$
 (4)

式中 P_0 是当体系中不发生分子旋转及发光分子与相邻分子间无相互作用(如能量转移)条件下的极限偏振值, K 和 T 则分别为 Boltzman 常数和绝对温度, τ 是荧光寿命, V 是分子体积, η 是发光分子的环境粘度.因此,如已知 P_0 及 τ 值,并估计出在溶液中发光分子的体积 V ,可按测得的 P 值算出探针分子所处的环境粘度.可见,用荧光探针法研究发光物质在介质中的扩散运动,借以测定介质的微粘度,是行之有效的.

为了比较不同共聚物水溶液体系的微粘度,本工作利用 DMMF 作为探针分子,测得了它们在浓度分别为 0.5g/L、1g/L、2g/L 时,DMMF 的偏振度 P 和荧光各向异性 r ,结果如表 3 所示.

Table 3 Fluorescence polarization and fluorescence anisotropy of DMMF in amphiphilic PNIPAM solutions

Polymer	P-C ₁₂ /100	P-C ₁₄ /100	P-C ₁₆ /100	P-C ₁₈ /100	P-C _{cho} /100	P-C ₁₈ /200	P-C ₁₈ /50
P(0.5g/L)	0.30	0.31	0.33	0.33	0.33	0.33	0.33
r(0.5g/L)	0.23	0.23	0.25	0.25	0.25	0.25	0.25
P(1g/L)	0.32	0.32	0.33	0.34	0.34	0.34	0.33
r(1g/L)	0.24	0.24	0.25	0.25	0.26	0.26	0.25
P(2g/L)	0.33	0.33	0.33	0.33	0.35	0.33	0.33
r(2g/L)	0.25	0.25	0.25	0.25	0.26	0.25	0.25

由表 3 可见,探针分子的偏振度和荧光各向异性基本上不依赖于共聚物中烷基链的长度和取代程度的变化,同时也不依赖于共聚物在水溶液中的浓度变化,虽然在一定程度上可以看到一些变化,但变化不大,难以找到规律.表明不同疏水化修饰的 PNIPAM 在水溶液中能够形成基本相同的胶束内核.而对于 PNIPAM 均聚物水溶液,则测试不到 DMMF 的偏振度和荧光各向异性,原因在于,均聚的 PNIPAM 在水溶液中不能形成胶束,不能形成疏水微区,DMMF 所处的环境仍为水介质所致.

本工作利用了几种不同的方法对疏水化修饰的聚 N-异丙基丙烯酸酰胺高分子水溶液的物理化学行为进行了研究,并对得到的结果作了初步的分析和讨论.进一步的工作正在进行中.

REFERENCES

1 Ringsdorf H, Venzmer J, Winnik F M. *Macromolecules*, 1991, 24:1678~1686
2 Shaw K G, Leipold D P. *J Coat Technol*, 1985, 57:63~72

- 3 Constien V G. Polym. Prepr (Am Chem Soc, div Polym Chem), 1986, 27:243~244
- 4 Heskins M, Guillet J E. J Macromol Sci, Chem, 1968, 2:1441~1455
- 5 Shiroya T, Tamura N, Yasui M, Fujimoto K, Kawaguchi H. Colloids and Surfaces B: Bionterfaces, 1995, 4:267~274
- 6 Shiroya T, Yasui M, Fujimoto K, Kawaguchi H. Colloids and Surfaces B: Bionterfaces, 1995, 4:275~285
- 7 Stayton P S, Shimoboji T, Long C, Chukoti A, Chen G, Harris J M, Hoffman A S. Nature, 1995, 378:472~474
- 8 Hayashi H, Kono K, Takagishi T. Biochimica et Biophysica Acta, 1996, 1280:127~134
- 9 Polozova A, Winnik F M. Biochimica et Biophysica Acta, 1997, 1326:213~224
- 10 Plaut H, Ritter J J. J Amer Chem Soc, 1951, 73:4076~4077
- 11 ПУТЫЛОВА И Н(普季洛娃). Guildbook to the Experiment of Colloid Chemistry (胶体化学实验作业指南), Translated by the Research group of Physical Chemistry(南开大学物理化学教研组译). Beijing: Higher Education Press, 1957. 115~117
- 12 Wang Pengfei(汪鹏飞). Thesis for Ph D of Institute of Photographic Chemistry, Chinese Academy of Sciences. (中国科学院感光化学研究所博士学位论文), 1993. 147
- 13 Reichardt C, Dimroth K. Fortschr Chem Forsch, 1968, 1:11~17
- 14 Zhu Dachang(祝大昌). Analytics of Molecule Luminescence(分子发光分析法), Shanghai: Fu Dan University Press, 1985. 24~27
- 15 Zhao G X(赵国玺). Physical Chemistry of Surface Active Agents(表面活性剂物理化学). Beijing: Peking University Press, 1984. 164~168
- 16 Taylor L D, Cerankowski L D. J Polym Sci, Polym Chem Ed, 1975, 13:2551~2570
- 17 Hamai S, Kokubun H. Bull Chem Soc Jap, 1974, 47(1):24~27

WATER SOLUTION PROPERTIES OF HYDROPHOBICALLY MODIFIED POLY(N-ISOPROPYLACRYLAMIDES)

SHI Xiangyang, WU Shikang

(Institute of Photographic Chemistry, Chinese Academy of Sciences, Beijing 100101)

SUN Caomin(Beijing Institute of Technology, Beijing 100081)

Abstract To study the water solution properties of hydrophobically modified poly(N-isopropylacrylamides), the copolymers of NIPAM and a series of acrylic ester and cholesteryl acrylate were synthesized. The surface activity and micelle behavior of the copolymers in aqueous solution were determined by surface tension methods. Simultaneously, the Lower Critical Solution Temperature (LCST) of the copolymers was studied by fluorescence probe method. Results shows that the LCSTs of the copolymers have no obvious change with the change of the alkyl length of acrylic ester and the molar ratios of acrylic ester for the copolymers, but they are all lower than the homopolymer of Poly(N-isopropylacrylamide) (PNIPAM). The microviscosity of the copolymers in aqueous solution was studied by fluorescence polarization. Results show that their microviscosity do not change with the change of the alkyl length of acrylic ester and the molar ratios of acrylic ester for the copolymers. It indicates that at room temperature the copolymers can almost form the identical micellar structure.

Key words Water soluble polymers, Micelle, Fluorescence probe, Microviscosity