

• 研究简报 •

## Tb(III)与 PNIPAM 接枝核壳纳米微球相互作用的研究

殷伟庆<sup>a,b</sup> 陈明清<sup>a</sup> 陆天虹<sup>b,c</sup> MITSURU, Akashi<sup>d</sup> 黄晓华<sup>\*,a,b</sup>

(<sup>a</sup>江南大学化学与材料工程学院 无锡 214036)

(<sup>b</sup>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)

(<sup>c</sup>中国科学院长春应用化学研究所 长春 130022)

(<sup>d</sup>大阪大学工学部分子化学系 日本吹田市 565-0871)

**摘要** 利用透射电镜、X射线光电子能谱、动态激光光散射和荧光光谱技术对 Tb(III)与聚 *N*-异丙基丙烯酰胺(PNIPAM)接枝核壳纳米微球 PNIPAM-g-P(NIPAM-co-St) (PNNS)的相互作用进行了研究. 结果表明: Tb(III)和热敏性的核壳纳米微球PNNS 有显著的相互作用. 其一, Tb(III)可与 PNNS 中酰胺基团上的氧原子配位形成微球配合物 Tb(III)-PNNS; 其二, Tb(III)-PNNS 微球配合物兼具热敏性; 其三, 该配合物在 545 nm 处的荧光强度较 Tb(III)增大了 233 倍, Tb(III)与 PNNS 分子间能量传递达到 50%, 当 Tb(III) 质量分数为 12%时荧光强度最大.

**关键词** 聚 *N*-异丙基丙烯酰胺; Tb(III); 低临界溶解温度; XPS; 能量传递

## Study on the Interaction between Tb(III) and PNIPAM Grafted Core-Shell Nanoparticles

YIN, Wei-Qing<sup>a,b</sup> CHEN, Ming-Qing<sup>a</sup> LU, Tian-Hong<sup>b,c</sup>  
MITSURU, Akashi<sup>d</sup> HUANG, Xiao-Hua<sup>\*,a,b</sup>

(<sup>a</sup> School of Chemistry and Materials, Southern Yangtze University, Wuxi 214036)

(<sup>b</sup> College of Chemistry and Environmental Science, Nanjing Normal University, Nanjing 210097)

(<sup>c</sup> Changchun Institute of Applied Chemistry, Chinese Academy of Sciences, Changchun 130022)

(<sup>d</sup> Department of Applied Chemistry, Graduate School Engineering, Osaka University, Suita 565-0871, Japan)

**Abstract** The interaction between poly(*N*-isopropylacrylamide) PNIPAM grafted core-shell nano particles PNIPAM-g-P(NIPAM-co-St) (PNNS) and Tb(III) core-shell nanoparticles was characterized by transmission electron microscopy (TEM), X-ray photoelectron spectroscopy (XPS), dynamic light scattering (DLS) and fluorescence spectroscopy. It was found that there is a strong interaction between Tb(III) and PNNS core-shell nanoparticles. Firstly, Tb(III) mainly bonded to atom O of the carbonyl groups of PNNS to form the complex of Tb(III)-PNNS. Secondly, the Tb(III)-PNNS complex had the temperature responsive property. Thirdly, the maximum emission intensity of the complex at 545 nm was enhanced about 223 times compared to that of the pure Tb(III). The intramolecular energy transfer efficiency from PNNS to Tb(III) reached 50%. When the mass fraction of Tb(III) was 12%, the enhancement of the emission fluorescence intensity at 545 nm was the highest.

**Keywords** poly(*N*-isopropylacrylamide); terbium; lower critical solution temperature; XPS; energy transfer

文献报道, 聚 *N*-异丙基丙烯酰胺(PNIPAM)类核壳 纳米微球在 33 °C左右具有一个相转变温度或低临界溶

\* E-mail: wxhhuang@yahoo.com

Received February 21, 2006; revised May 14, 2006; accepted June 27, 2006.

国家自然科学基金(No. 20471030)、江苏省高新技术项目(BG2005040)资助项目.

解温度(LCST). 当外界温度低于 LCST 时, 微球吸水溶胀; 而当外界温度高于 LCST 时, 微球剧烈收缩失水, 发生相分离. 这种相分离特性使它广泛应用于药物的控制释放<sup>[1]</sup>、生化分离<sup>[2]</sup>、催化剂<sup>[3]</sup>等方面. 长期以来人们对它的热敏性的研究及应用做了大量工作, 而对其荧光性质的研究还未见文献报道. 本文通过种子乳液聚合方法, 制得热敏性核壳纳米微球. 在此基础上加入 Tb(III) 与微球相互作用, 渴望得到性能更佳的医用高分子载体. 由于这种纳米材料既保留了微球的热敏性, 又继承了稀土元素光、电、磁<sup>[4,5]</sup>等特性, 有望拓宽该热敏性高分子的应用领域. 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<sup>[6]</sup>; 在生物化学和医学领域, 可用作酶的载体<sup>[7]</sup>, 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) 与热敏性微球相互作用的研究, 无论在理论上还是在实际应用上都具有较为重要的意义.

## 1 实验部分

### 1.1 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; 苯乙烯(St): 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; 过硫酸钾: 分析纯, 国药集团化学试剂有限公司生产, 重结晶提纯后使用; TbCl<sub>3</sub>: 分析纯, 上海跃龙化工有限公司生产, 标定后直接使用; 无水乙醇: 分析纯, 上海振兴化工一厂生产, 蒸馏提纯后使用.

### 1.2 仪器与测试方法

微球粒径采用德国 ALV-5000 型激光光散射仪测定, 测试温度 295.8 K, 测试角度 90°, 测试波长 632.8 nm; XPS 能谱用 PHI-550 型多功能电子能谱仪(德国 Perkin-Elmer 公司, 激发源: Al K $\alpha$  射线, 1487 eV, 电压: 10 kV, 电流: 30 mA)测定. 透射电镜用日立公司 H-7000 透射电镜测定; 荧光光谱用 Ls50B 荧光光度计(德国 Perkin-Elmer 公司)在室温下测定.

### 1.3 纳米微球的合成

微球的合成参照文献<sup>[8]</sup>方法进行, 反应产物在 Agilent 1100 series 凝胶色谱仪测得其数均分子量为  $8.57 \times 10^4$  g/mol, 分子量分布为 1.15. 将微球分散液用高速离心机离心沉淀, 并用去离子水反复洗涤. 将洗涤后的微球分散液置于 -60 ~ -70 °C 的冷冻干燥机中, 冷冻干燥 2~3 d, 得到絮状固体粉末.

### 1.4 PNNS-Tb(III)体系的合成

准确称取 0.05 g 微球粉末并将其分散在乙醇溶液

中, 按 Tb(III)的质量分数 6%~20%准确移取 TbCl<sub>3</sub> 乙醇溶液, 再分别加入到微球分散液中, 乙醇定容至 5.00 mL, 常温常压下搅拌反应 24 h, 余下步骤同上.

## 2 结果与讨论

### 2.1 透射电镜分析

图 1 是微球 PNNS(A)和含 Tb(III)微球 Tb(III)-PNNS(B)的透射电镜照片. 首先, 从图 1A 中我们可以看到, 微球 PNNS 是具有高度单分散性的微球, 其表面洁净, 直径约为 100 nm; 其次, 随着 Tb(III)的加入, 含 Tb(III)微球 Tb(III)-PNNS 表面亲水层厚度增大了约 5 nm, 而核的直径和粒径分布没有发生明显改变. 可能是由于 Tb(III)与核壳链段上 O 原子作用后, 核与壳之间的作用力主要表现为 Tb(III)之间的静电斥力, 导致微球表面亲水层厚度增大所致<sup>[9]</sup>; 另外, 苯乙烯和 NIPAM 共聚成核增大了核的刚性, 所以核的粒径没有发生明显改变<sup>[10]</sup>.

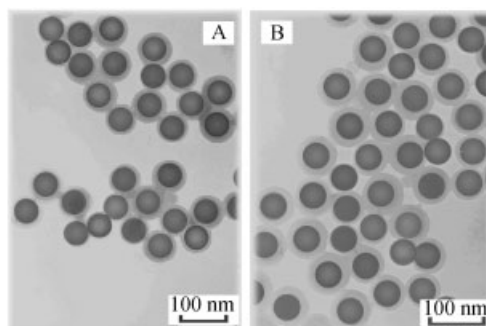


图 1 PNNS (A)和 Tb(III)-PNNS (B)的透射电子显微镜照片  
Figure 1 Transmission electron micrographs of PNNS (A) and Tb(III)-PNNS (B)

### 2.2 XPS 能谱

图 2 为 TbCl<sub>3</sub>, PNNS 和 Tb(III)-PNNS 中有关原子的 XPS 能谱图. 比较这些能谱可发现, 在 Tb(III)-PNNS 中, O<sub>1s</sub> 和 N<sub>1s</sub> 的结合能分别为 532.42 和 400.30 eV, 与 PNNS 配体中对应的 O<sub>1s</sub> 和 N<sub>1s</sub> 的结合能相比, 分别增大了 1.50 和 0.55 eV. 而 Tb(III)-PNNS 中 Tb(III)的 4d<sub>5/2</sub> 的结合能为 150.99 eV, 比对应的 TbCl<sub>3</sub> 的 4d<sub>5/2</sub> 的结合能降低了 3.65 eV. 由于任何核外电子电荷分布的变化都会影响内层电子的屏蔽作用, 当外层电子密度减小时, 屏蔽作用减弱, 内层电子的结合能增加, 反之结合能将减小<sup>[11]</sup>. 因而推知, Tb(III)-PNNS 中羰基氧的电子转移到 Tb(III) 的外层空轨道上, 使其外层电荷密度增加, 内层电子结合能下降, 导致 O $\rightarrow$ Tb<sup>3+</sup>配位键的形成. 另外, 当氧原子与 Tb(III)配位后, 氧原子将电子传给 Tb(III), 由于诱导效应使得氮原子上的电子接着转移给氧原子, 导致氮原子的电子云密度相应降低<sup>[12]</sup>. 因此, XPS 测量的结果

表明, Tb(III)与微球 PNNS 是一种配位键合作用, 即 Tb(III)-PNNS 是一种配合物。

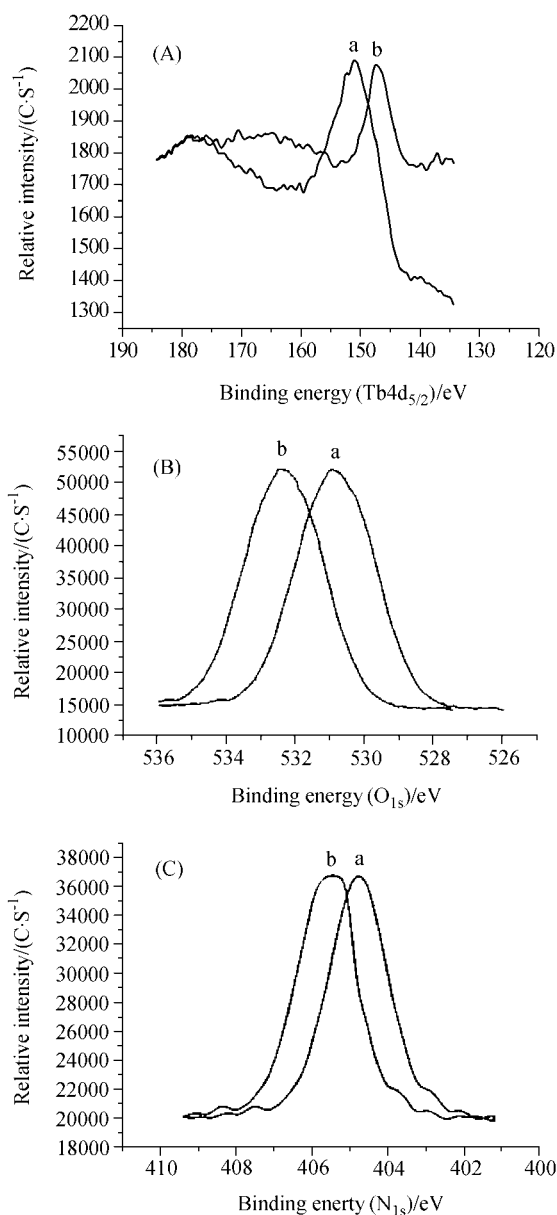


图2 在 PNNS (a)和 Tb(III)-PNNS (b)中 Tb<sub>4d</sub> (A), O<sub>1s</sub> (B) 和 N<sub>1s</sub> (C)的 XPS 谱图

Figure 2 The XPS spectra of Tb<sub>4d</sub> (A), O<sub>1s</sub> (B) and N<sub>1s</sub> (C) of PNNS (a) and Tb(III)-PNNS (b)

### 2.3 激光光散射分析

为了考察微球及 Tb(III)-PNNS 微球配合物水溶液的热敏性, 实验同时测得了 PNNS 和 Tb(III)-PNNS [w(Tb)=12%]在 25~40 °C 的温度范围内随温度升高时, 流体动力学平均半径的变化<sup>[13]</sup>。由图 3 可知, 当温度升高到 32~34 °C 时微球和微球配合物的直径骤减, 表明 PNNS 和 Tb(III)-PNNS 具有热敏性质<sup>[14]</sup>。对照曲线 a 和曲线 b, 可以看出形成配合物后, 微球的 LCST 从 32 °C 增大到 34 °C 左右, 这是由于: Tb(III)离子与 PNNS 微球

发生配位, 作为 PNNS 配体的高分子微球刚性和平面性增强。根据 Tanaka<sup>[15]</sup>的假设, 只有当微球中的高分子链段满足一定的刚性条件时, 才具有敏感性。高分子链段的刚性程度不同, 微球发生不连续相转变的温度也不同。因此可以推测 Tb(III)离子的配位对微球 LCST 的影响是通过影响微球高分子链的构象而实现的。随着 Tb(III)离子参与配位, 微球高分子链段逐渐由蜷曲变为伸展, 导致微球粒径和链段的刚性增大, 从而使配合物的相转变温度升高。

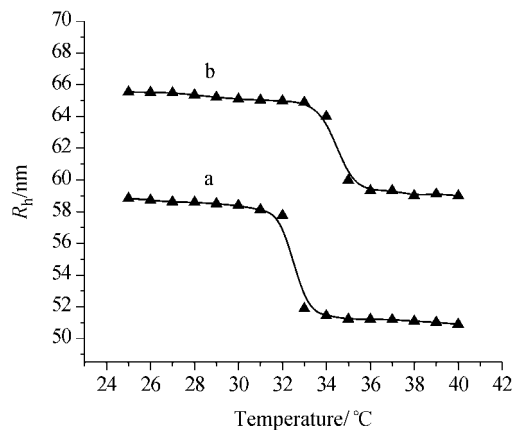


图3 温度对 PNNS (a)和 Tb(III)-PNNS [w(Tb)=12%] (b)流体动力学半径的影响

Figure 3 Effect of the temperature on the average hydrodynamic radius ( $R_h$ ) of PNNS (a) and Tb(III)-PNNS [w(Tb)=12%] (b)

### 2.4 荧光光谱分析

图 4 给出了 TbCl<sub>3</sub>, PNNS 和 Tb(III)-PNNS 的荧光激发光谱。由图可知, TbCl<sub>3</sub> 在紫外光区没有明显吸收, 而 Tb(III)-PNNS 在 230~260 nm 范围内较 PNNS 有更强的紫外吸收峰, 对应于微球链段中羰基 C=O 和苯环  $\pi \rightarrow \pi^*$

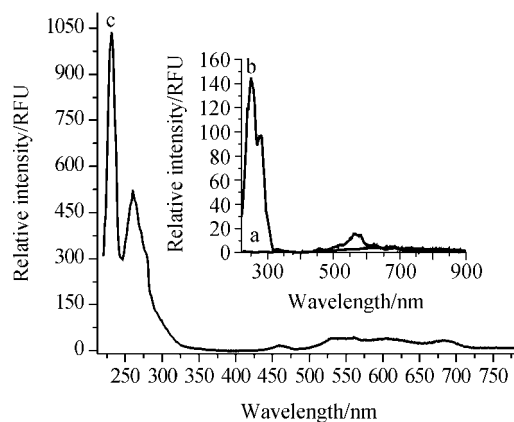


图4 TbCl<sub>3</sub> (a), PNNS (b)和 Tb(III)-PNNS (c)的激发光谱图  
发射波长为 546 nm, 狭缝为 5/5

Figure 4 Excitation spectra of TbCl<sub>3</sub> (a), PNNS (b) and Tb(III)-PNNS (c)

Em=546 nm, split width: 5/5

跃迁所产生的吸收<sup>[16]</sup>, 这表明 Tb(III)和 PNNS 形成了刚性平面的共轭结构, 它导致了电子的离域和对紫外光吸收的增强<sup>[17]</sup>.

图 5 为 TbCl<sub>3</sub>, PNNS 和 Tb(III)-PNNS 的荧光发射光谱. 其一, 由图 5 曲线 a 可知, TbCl<sub>3</sub> 特征发射很弱; 其二, PNNS 在 305 nm 附近有一很强的发射峰, 最高的发射峰强度为 1529(图 5, 曲线 b), 它们归属于 PNNS 中作为配体羰基和苯环的  $\pi \rightarrow \pi^*$  的跃迁<sup>[16]</sup>; 其三, 由 Tb(III)-PNNS 的荧光发射光谱(图 5, 曲线 c)可观察到 5 个荧光发射峰. 在 305 nm 处为一宽带发射峰, 荧光强度为 605, 仍然属于配体的荧光发射峰. 而其余 4 个峰位于 490, 545, 585 和 620 nm 的发射峰分别归属于 Tb(III)的  $^5D_4 \rightarrow ^7F_6$ ,  $^5D_4 \rightarrow ^7F_5$ ,  $^5D_4 \rightarrow ^7F_4$  和  $^5D_4 \rightarrow ^7F_3$  能级跃迁, 其中  $^5D_4 \rightarrow ^7F_5$  (545 nm) 的发射峰最强, 峰强达 1115, 峰宽较窄, 表明有很好的单色性; 其四, 与 TbCl<sub>3</sub> 的荧光发射光谱相比, Tb(III)-PNNS 中 Tb(III)的特征发射峰明显增强, 如在 545 nm 处的发射峰峰强增加 22300%左右. 此时, 将配体和配合物从 265~410 nm 的峰面积进行积分计算, 配体向 Tb(III)的能量传递效率为 50%<sup>[18]</sup>, 说明配体 PNNS 能有效地将吸收的能量传递给 Tb(III), 增强 Tb(III)的特征荧光发射.

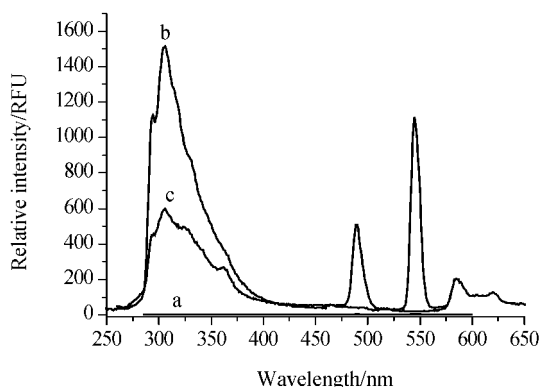


图 5 TbCl<sub>3</sub> (a), PNNS (b) 和 Tb(III)-PNNS (c) 的荧光发射光谱图

激发波长为 230 nm, 狭缝为 5/5

Figure 5 Fluorescence emission spectra of TbCl<sub>3</sub> (a), PNNS (b) and Tb(III)-PNNS (c)

Ex=230 nm, split width: 5/5

图 6 为 Tb(III)含量对 Tb(III)-PNNS 在 545 nm ( $^5D_4 \rightarrow ^7F_5$ ) 处荧光发射峰峰强的影响曲线. 由图可见, 545 nm 处的荧光峰峰强先随 Tb(III)含量的增加而增强, 在 Tb(III)的质量分数为 12% 时达到最强, 然后峰强随 Tb(III)含量的增加而降低, 但猝灭程度并不显著. 这可能是因为微球分散液是一种高度分散的体系, 故配位于微球表面的 Tb(III)也呈高度分散状态, 不易导致因 Tb(III)聚集而发生的浓度猝灭<sup>[19]</sup>.

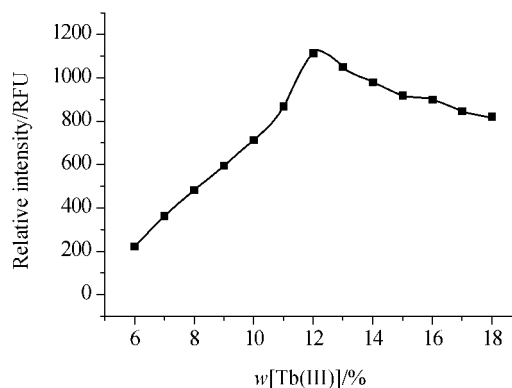


图 6 Tb(III)质量分数对 Tb(III)-PNNS 配合物 545 nm 处 ( $^5D_4 \rightarrow ^7F_5$ ) 荧光发射强度的影响(狭缝为 5/5)

Figure 6 Relationship between the  $^5D_4 \rightarrow ^7F_5$  fluorescence emission of Tb(III) and the mass fraction of Tb(III) ion in Tb(III)-PNNS (split width 5/5)

综上所述, 通过种子乳液聚合合成 PNNS 核壳纳米微球及其与 Tb(III)离子的配合物. 透射电镜、激光光散射的测量表明, Tb(III)-PNNS 具有高度单分散性和温度敏感性. XPS 能谱证明了 Tb(III)-PNNS 是一种二元配合物. 荧光光谱表明 Tb(III)与微球之间能进行有效的能量传递, 在 230 nm 激发波长下 Tb(III)有较强的荧光特征发射, 且含量  $w(\text{Tb})=12\%$  时强度最大.

## References

- Zhu, X.; De Graaf, J.; Winnik, F. M.; Leckband, D. *Langmuir* **2004**, *20*, 10648.
- Kawaguchi, H.; Fujimoto, K. *Bioseparation* **1998**, *7*, 253.
- Bergbreiter, D. E.; Case, B. L.; Liu, Y. S.; Caraway, J. W. *Macromolecules* **1998**, *31*, 6053.
- Rosendo, A.; Flores, M.; Cordoba, G.; Rodriguze, R.; Aroyo, R. *Mater. Lett.* **2003**, *57*, 2885.
- Ling, Q.-D.; Yang, M.-J.; Wang, W.; Lin, M.-J.; Zhang, W.-G. *Acta Chim. Sinica* **2005**, *63*, 637 (in Chinese). (凌启淡, 杨慕杰, 王文, 林美娟, 章文贡, 化学学报, **2005**, *63*, 637.)
- Kim, Y. B.; Kim, H. K.; Hong, J. W. *Surf. Coat. Technol.* **2002**, *153*, 284.
- Yasu, M.; Shiroya, T.; Fujimoto, K.; Kawaguchi, H. *Colloids Surf. B* **1997**, *8*, 311.
- Li, X.; Zuo, J.; Guo, Y.; Yuan, X. *Macromolecules* **2004**, *37*, 10042.
- Goodman, D.; Kizhakkedathu, J. N.; Brooks, D. E. *Langmuir* **2004**, *20*, 2333.
- Nakahama, N.; Fujimoto, K. *Langmuir* **2002**, *18*, 10095.
- Sabbatini, L.; Malitesta, C.; De Giglio, E.; Losito, I.; Torsi, L.; Zamboni, P. G. *J. Electron Spectrosc. Relat. Phenom.* **1999**, *100*, 35.
- Xu, J.; Huang, X.-H.; Zhou, N.-L.; Zhang, J.-S.; Bao, J.-C.;

- Lu, T.-H.; Li, C. *Mater. Lett.* **2004**, *58*, 1938.
- 13 Yang, H.; Yin, W.-S.; Wang, Z.-L.; Ding, Y.-W.; Zhang, G.-Z.; Cheng, R.-S. *Acta Chim. Sinica* **2004**, *62*, 610 (in Chinese).  
(杨琥, 尹唯斯, 王治流, 丁延伟, 张广照, 程镭时, 化学学报, **2004**, *62*, 610.)
- 14 Deng, Z.-W.; Hu, X.-X.; Li, L.; Yi, C.-F.; Xu, Z.-S. *Acta Polym. Sinica* **2005**, (2), 293 (in Chinese).  
(邓字巍, 胡晓熙, 李磊, 易昌凤, 徐祖顺, 高分子学报, **2005**, (2), 293.)
- 15 Tanaka, T.; Fillmore, D.; Sun, S. T. *Phys. Rev. Lett.* **1980**, *45*, 1636.
- 16 Zhao, Y.-X.; Sun, X.-Y. *The Spectra Identification of Organic Molecules Structure*, Science Press, Beijing, **2003**, pp. 63~74 (in Chinese).  
(赵瑶兴, 孙祥玉, 有机分子结构光谱鉴定, 科学出版社, 北京, **2003**, pp. 63~74.)
- 17 Feng, H.-Y.; Jian, S.; Wang, Y.-P.; Lei, Z.-Q.; Wang, R.-M. *J. Appl. Polym. Sci.* **1998**, *68*, 1605.
- 18 Lakowicz, J. R. *Principles of Fluorescence Spectroscopy*, Plenum Press, New York, **1983**, pp. 305~337.
- 19 Xiao, Y.-T.; Chen, M.-Q.; Lu, T.-H.; Mitsuru, A.; Huang, X.-H. *Acta Polym. Sinica* **2005**, (3), 458 (in Chinese).  
(肖雨亭, 陈明清, 陆天虹, 明石满, 黄晓华, 高分子学报, **2005**, (3), 458.)

(A0602216 YANG, X.; DONG, H. Z.)