

温度/pH 敏感性 P(MAA-g-DEAM)共聚物水溶液的相行为

余娟丽 刘守信* 房喻 高改玲 王明珍

(陕西师范大学化学与材料科学学院, 西安 710062)

摘要 利用大分子单体技术通过自由基共聚法合成了由甲基丙烯酸(MAA)和 *N,N*-二乙基丙烯酰胺(DEAM)组成的几种不同组成的 P(MAA-g-DEAM)接枝共聚物. 通过 UV-Vis 透光率的测定和荧光探针技术, 对共聚物水溶液的相行为进行了研究. 研究表明, 此接枝共聚物具有相互独立的温度和 pH 敏感性; 几种组成不同的 P(MAA-g-DEAM)接枝共聚物具有基本相同的低临界溶解温度(LCST); 它们的临界相变 pH 与接枝共聚物的组成有关, 敏感性 PDEAM 枝链的接枝率越高, 其临界相变 pH 越高. pH > 5.5 时, 接枝共聚物的主链是一种较为松散的线团构象; pH < 5.5 时, 接枝共聚物的主链是一种较为压缩的线团构象. 这种接枝共聚物高分子聚集体在新的纳米复合材料的合成方面有可能获得应用.

关键词: 温度和 pH 敏感性, 接枝共聚物, 相行为, 临界相变 pH, 低临界溶解温度

中图分类号: O641, O645

The Phase Behaviors of Temperature- and pH-sensitive Poly(methacrylic acid-g-*N,N*-diethylacrylamide) Dilute Aqueous Solutions

YU, Juan-Li LIU, Shou-Xin* FANG, Yu GAO, Gai-Ling WANG, Ming-Zhen

(School of Chemistry and Materials Science, Shaanxi Normal University, Xi'an 710062, P. R. China)

Abstract Several temperature- and pH-sensitive poly(methacrylic acid-g-*N,N*-diethylacrylamide) (P(MAA-g-DEAM)) graft copolymers with different compositions were synthesized by free-radical copolymerization utilizing macromonomer technique. The phase behaviors of P(MAA-g-DEAM) in dilute aqueous solutions were investigated by UV-Vis transmittance measurements and fluorescence probe technique. Studies demonstrated that the P(MAA-g-DEAM) copolymers had temperature- and pH-sensitivities, the two sensitivities were independent each other. These graft copolymers with different compositions had the approximately identical lower critical solution temperature (LCST), their critical phase transition pH values were dependent on the composition of graft copolymers and increased with increasing mass fraction of PDEAM. The PMAA main chain of P(MAA-g-DEAM) in dilute aqueous solution is an expanded coil conformation when the solution pH is higher than 5.5, and the PMAA main chain of P(MAA-g-DEAM) in dilute aqueous solution is a hyper-coiled conformation when the solution pH is less than 5.5. The unique properties of the graft copolymers may find some uses in the design and synthesis of novel nanocomposite materials.

Keywords: Temperature- and pH- sensitivity, Graft copolymer, Phase behavior, Critical phase-transition pH, Lower critical solution temperature

环境敏感性接枝共聚物及其水凝胶以其独特的性质引起人们越来越广泛的关注^[1-3]. Okano 等^[4]制得了新的接枝类型的 P(NIPAM-g-NIPAM)水凝

胶, 发现其比传统的水凝胶具有更迅速的温度响应性; Hoffman 等^[5]制得了 P(AA-g-NIPAM)接枝类型的水凝胶, 发现其水溶液与无规共聚物的水溶液相

Received: October 24, 2005; Revised: December 28, 2005. *Correspondent, E-mail: shouxinliu@126.com; Tel: 029-85307534.

国家自然科学基金(20373039)资助项目

比具有明显不同的温度、pH 响应性; Peppas 等^[6]报道了 P(MAA-g-PEG)接枝共聚物凝胶随溶液 pH 变化的溶胀-收缩行为. 而敏感性接枝共聚物及其水溶液性质的研究是敏感性水凝胶性质研究的基础, 为了从分子角度说明敏感性水凝胶材料的性质, 本文研究了温度和 pH 敏感性 P(MAA-g-DEAM)接枝共聚物水溶液的相行为.

聚 *N,N*-二乙基丙烯酰胺(PDEAM)是一种温敏性高分子, 其低临界溶解温度(LCST)约为 30 °C^[7]; 聚甲基丙烯酸(PMAA)是一种 pH 敏感性高分子, 水溶液中 PMAA 构象取决于溶液的 pH^[8-10]. UV 透光率的测定是研究环境敏感性高分子相变行为常用的方法之一^[11]; 荧光探针技术在高分子相互作用和高分子链段在不同环境中的构象行为等研究领域有着广泛的应用^[11]. 本文以 MAA 和 DEAM 为原料, 利用大分子单体技术通过自由基聚合, 合成了以 PMAA 为骨架链以 PDEAM 为接枝链的温度和 pH 敏感性 P(MAA-g-DEAM)接枝共聚物, 以 UV 透光率的测定和荧光探针技术为主要手段, 对 P(MAA-g-DEAM)在稀水溶液中的相行为进行了研究.

1 实验部分

1.1 试剂及仪器

甲基丙烯酸(MAA), 分析纯, 天津市化学试剂二厂, 用前经减压蒸馏; *N,N*-二乙基丙烯酰胺(DEAM)自制, 具体方法见文献[12]; 甲基丙烯酰氯自制, 具体方法见文献[13]; 巯基乙胺盐酸(HSCH₂CH₂NH₂·HCl), 分析纯, Acros organics 公司; 吡(Py), 分析纯, Aldrich 公司, 用前经乙醇三次重结晶; *N,N*-二甲基甲酰胺(DMF), 分析纯, 西安试剂厂; 乙醚及甲醇, 分析纯, 西安试剂厂; 偶氮二异丁腈(AIBN), 化学纯, 上海试剂四厂, 用 95%的乙醇重结晶; 对苯二酚, 二级纯试剂, 北京市北郊化工厂; 硝基甲烷, 分析纯, 医药公司北京采购供应站; 实验用水为二次蒸馏水; 透析袋, 截取分子量 3500, Servar 公司; 溶液 pH 的调节分别用 0.5 mol·L⁻¹ HCl 和 0.5 mol·L⁻¹ 的 NaOH 溶液. 溶液透光率在 TU-1901 紫外-可见分光光度计上测定, 所有荧光光谱均在荧光/磷光/发光仪(Perkin-Elmer LS-50B)上测定, pH 在 PHS-1 酸度计上测定, 利用凝胶渗透色谱测定分子量在 Waters-breeze(美国 Waters 公司)上进行.

1.2 合成

1.2.1 低聚物(NH₂-PDEAM)的制备

具体方法参见文献[12]. 由 DEAM 在链转移剂 HSCH₂CH₂NH₂·HCl 存在下通过自由基聚合合成. 取 0.3994 g 巯基乙胺盐酸和 0.1620 g 过硫酸钾分别配成 50 mL 的水溶液, 取巯基乙胺盐酸水溶液 25 mL, 以及 8 mL DEAM 配成 250 mL 水溶液混合于 500 mL 的三颈烧瓶中, 反应混合液通 N₂ 20 min 后, 加入 25 mL 的过硫酸钾溶液, 在 N₂ 保护下, 40 °C 反应进行 90 min 之后, 将反应体系在冰水浴中搅拌 30 min, 然后装入透析袋中在二次蒸馏水中渗析 3 d, 经冷冻干燥后得白色固体产品. 均聚物 PMAA 和 PDEAM 亦通过自由基聚合合成, 具体方法参见文献[14].

1.2.2 NH₂-PDEAM 大分子单体的制备

具体方法参见文献[12]. 取 13.75 g K₂CO₃ 溶于 125 mL 水中, 取 7.4 mL 甲基丙烯酰氯和 6.45 g NH₂-PDEAM 溶于 250 mL 乙醚中, 4 °C 剧烈搅拌下, 逐滴滴加 K₂CO₃ 溶液, 历时 1 h, 再于室温下搅拌 2 h 后, 在冰浴中保持 30 min. 分液除去上层乙醚, 将下层溶液装入透析袋中在二次蒸馏水中渗析 3 d, 经冷冻干燥后得白色固体产品. 利用凝胶渗透色谱法测得大分子单体的分子量 M_n 为 5.65×10^3 .

1.2.3 P(MAA-g-DEAM) 接枝共聚物的制备

具体方法参见文献[12]. 由 MAA 和 NH₂-PDEAM 大分子单体经过自由基聚合制备, 反应体系以 DMF 作溶剂, 反应混合液通 N₂ 气 20 min 后, 加入 AIBN, 在 N₂ 保护下于 70 °C 反应 24 h, 共合成四种组分的产物, 合成时各组分的投料比见表 1.

将反应体系静置过夜, 反应液浓缩后, 滴加到乙醚中使产物析出, 室温下真空干燥, 粗产品用甲醇溶解后在乙醚中析出, 反复纯化 3 次. 利用凝胶渗透色谱法测得 1[#]、2[#]、3[#]、4[#] 样品的分子量 M_n 依次为 2.01×10^5 , 2.05×10^5 , 2.26×10^5 , 2.84×10^5 .

1.3 P(MAA-g-DEAM)溶液 UV 透光率的测定

将 1[#]、2[#]、3[#] 和 4[#] 样品分别配制成浓度为 0.2% (*w*)的水溶液, 测定 500 nm 处各溶液在不同 pH 下的

表 1 合成 P(MAA-g-DEAM) 接枝共聚物时各组分的投料比

Sample	Code	<i>n</i> (MAA): <i>n</i> (DEAM)
1 [#]	P(MAA-g-DEAM)-5	95:5
2 [#]	P(MAA-g-DEAM)-10	90:10
3 [#]	P(MAA-g-DEAM)-20	80:20
4 [#]	P(MAA-g-DEAM)-30	70:30

透光率,以透光率对溶液 pH 作图. 同样,测定浓度为 0.2%(w)的 1[#]、2[#]、3[#] 和 4[#] 样品水溶液在不同温度下的透光率,以透光率对温度作图.

1.4 P(MAA-g-DEAM) 溶液的荧光探针分析

用于探针实验的溶液按下述过程制备:将 Py 溶于乙醚中得浓度约为 $1 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的储备液,使用前将上述溶液再用乙醚稀释到 $0.01 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$,移取 1 mL 到 10 mL 容量瓶中,室温下放置过夜使乙醚挥发至干,然后再向含 Py 探针的各容量瓶中加入浓度为 0.001%(w)的 P(MAA-g-DEAM)溶液,调节溶液的 pH 后,超声处理 20 min,室温放置过夜,以保证体系达到溶解平衡,测定不同 pH 值下 P(MAA-g-DEAM)溶液(浓度均为 0.001%(w))中 Py 的荧光光谱. 计算 I_3 / I_1 的比值,以 I_3 / I_1 对溶液的 pH 作图.

1.5 荧光猝灭实验

以硝基甲烷为猝灭剂,先将其配制成 $1.8 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的甲醇溶液,然后用微量进样器向盛有 3 mL P(MAA-g-DEAM)(0.001%(w))和 Py 所构成溶液的荧光池中加入 $5 \mu\text{L}$ 猝灭剂溶液,将此含猝灭剂的溶液振摇 10 min 后进行荧光强度测定. 重复同样操作 6 次得到对应于不同浓度猝灭剂的一组荧光光谱.

2 结果与讨论

2.1 P(MAA-g-DEAM)溶液相行为的 UV 透光率法研究

图 1 为 25 °C 时接枝共聚物和均聚物溶液(0.2%(w))的透光率随 pH 的变化曲线. 图 1 表明, pH 改变时, PMAA 和 PDEAM 均聚物溶液的透光率几乎没有变化,而接枝共聚物 P(MAA-g-DEAM)溶液的透

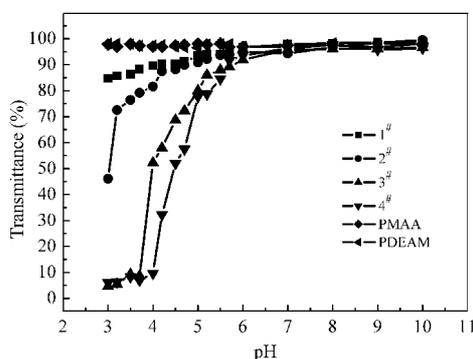


图 1 25 °C 时接枝共聚物和均聚物溶液(0.2%(w))的透光率随 pH 的变化

Fig.1 Curves of transmittance vs pH for 0.2%(w) aqueous solutions of graft copolymers and homopolymers at 25 °C

光率却发生了明显的变化. 接枝共聚物溶液的透光率随 pH 的降低在 pH 为 5.5 附近开始明显降低;组成不同,溶液透光率降低的程度不同,从 1[#] 溶液到 4[#] 溶液,透光率降低程度依次增加. 这是由于 pH < 5.5 时, MAA 主要以羧基(—COOH)形式存在,接枝共聚物骨架链 PMAA 上侧链甲基疏水相互作用和羧基的亲水性使 PMAA 在较低的 pH (pH < 5.5) 时形成一种类胶束结构的压缩线团构象. 在溶液浓度较高(0.2%(w))时,骨架链 PMAA 上的羧基与接枝链 PDEAM 上的酰胺基之间的氢键作用存在于 P(MAA-g-DEAM)分子内和分子之间,具体过程见图 2 所示. 另外,由图 1 可以看出, 2[#] 到 4[#] 溶液的临界相变 pH(取溶液透光率为 50% 时所对应的 pH)依次增高,在 P(MAA-g-DEAM)中, PDEAM 相对含量越高,高分子链内和链间形成氢键的数目就越多,相变的 pH 就越高. 因此, 2[#]、3[#] 和 4[#] 溶液的临界相变 pH 依次为 3.4、4.0 和 4.5, 1[#] 溶液透光率的变化幅度较小.

图 3 为不同 pH 时 P(MAA-g-DEAM)溶液(0.2%(w))的透光率随温度变化的关系曲线. 结果表明, 1[#]、2[#]、3[#] 和 4[#] 溶液的透光率均在 30 °C 时开始有所降低,不同组成的接枝共聚物 P(MAA-g-DEAM) 的 LCST 基本相同(约为 30 °C). 由图 3 可以看出, 4[#] 样品温敏性 PDEAM 链接枝率最高, $T > \text{LCST}$ 时,其溶液透光率降低得最快. 1[#] 样品接枝率最低,枝链之间的距离较大,当 $T > \text{LCST}$ 时,溶液透光率的降低比较平缓. 所以 1[#] 到 4[#] 溶液有着基本相同的 LCST, 但溶液透光率随温度的变化却大不相同. 同时,在研究的 pH 范围(pH=6.5, 7.0, 9.0), 溶液 pH 值的变化对同一种接枝共聚物透光率的变化趋势没有影响,即对 PDEAM 枝链的温敏性没有影响. 这是由于在研

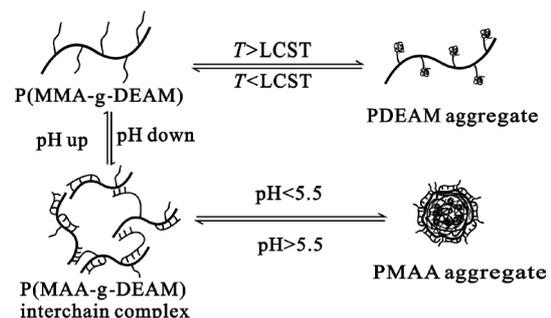


图 2 P(MAA-g-DEAM)的聚集过程

Fig.2 The aggregate process of P(MAA-g-DEAM) graft copolymers

LCST: lower critical solution temperature

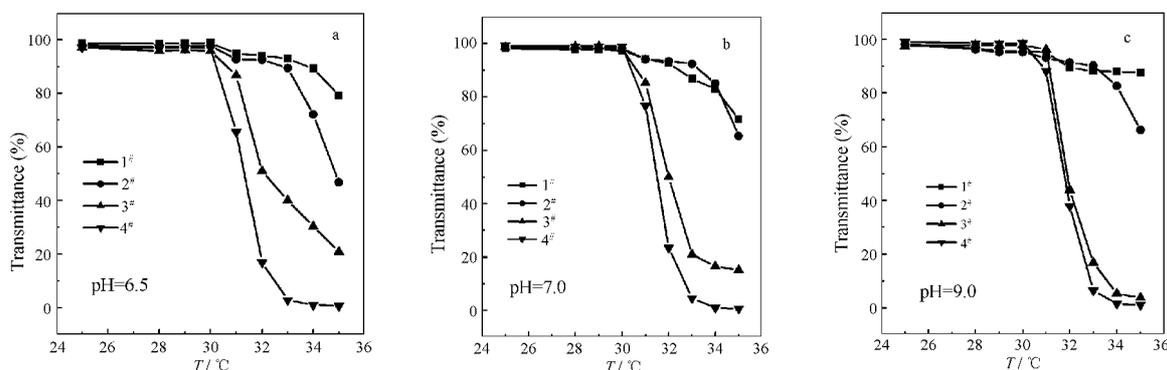


图3 P(MAA-g-DEAM)接枝共聚物溶液(0.2%(w))的透光率随温度的变化

Fig.3 Curves of transmittance vs temperature for 0.2%(w) aqueous solutions of P(MAA-g-DEAM) graft copolymers

究的 pH 范围, PMAA 骨架链基本上为比较松散的伸展构象, PMAA 骨架链和 PDEAM 枝链之间基本上没有氢键作用. 由于该接枝共聚物的主链是 PMAA 具有 pH 敏感性, 枝链是 PDEAM 具有温敏性, 在 pH 为 6.5、7.0 和 9.0 时透光率随温度变化的结果表明, 不同组成的接枝共聚物具有基本相同的 LCST, 这说明枝链的温敏性没有受主链的影响, 对温度的响应是独立的, P(MAA-g-DEAM)的温敏性和 pH 敏感性是相互独立互不影响的, 接枝共聚物这种特殊结构与无规共聚物和嵌段共聚物有明显的区别, 如图 2 所示.

2.2 P(MAA-g-DEAM) 构象行为的荧光探针研究

在 UV 透光率法研究的基础上, 利用荧光探针在分子水平上对共聚物溶液的构象行为进行了研究. 在室温下, Py 的荧光光谱由 5 个振动带组成, 其中带 3 和带 1 各自的强度随分子微环境的变化而变化, 因此带 3 和带 1 的强度之比(I_3/I_1)常被用作检测分子微环境的一个指标^[11, 15-16], I_3/I_1 越大表明极性越小, 反之亦然. 在稀水溶液中, pH<6.5 时 PMAA 分子中侧链甲基的相互聚集使 PMAA 分子中有疏水微区存在, 将适量的 Py 溶于 PMAA 溶液中, Py 将选择性地进入疏水微区, 表现出 Py 在疏水环境中特有的光谱特征. 图 4 表明, 1[#]、2[#]、3[#] 和 4[#] 溶液的 I_3/I_1 随 pH 的增大而降低, 其中 1[#] 和 2[#] 溶液的 I_3/I_1 降低的程度较大, 3[#] 和 4[#] 溶液的 I_3/I_1 降低的程度较小, 说明在 pH 较低时, 1[#] 和 2[#] 接枝共聚物大分子形成了较为压缩的线团构象, PMAA 骨架链上甲基的聚集形成的微区有一定的疏水性, 其性质与 PMAA 相似; 在 pH 较低时, 3[#] 和 4[#] 接枝共聚物大分子形成了较为松散的线团构象, 微区的疏水性较

弱. 由于 1[#] 和 2[#] 样品接枝率较低, PDEAM 枝链较少, 对 PMAA 主链的性质影响也较小, pH < 5.5 时 PMAA 主链转化为较为压缩的线团构象; 3[#] 和 4[#] 样品接枝率较高, PDEAM 枝链较多, 使 PMAA 主链的亲水性增加, 即使在 pH < 5.5 时, PMAA 骨架链表现为一种较为松散的线团构象. 所以, 枝链 PDEAM 量的多少对 PMAA 主链构象行为有较大影响, 随着枝链 PDEAM 量的增加, PMAA 主链的亲水性增加, 即使在 pH 较低条件下, P(MAA-g-DEAM)也表现为较为松散的线团构象.

2.3 荧光猝灭研究

通过猝灭效率的测定, 可以比较并推知探针所处位置的微环境, 从而区分不同组成的接枝共聚物的构象行为的变化. 利用修饰的 Webber 方程^[17]处理实验结果得近似直线(图 5), 修饰的 Webber 方程为

$$((I_0/I)-1)/[Q]^2=A+K_D/[Q]$$

其中, I_0 、 I 分别为猝灭剂浓度为 0 和 $[Q]$ 时的荧光强

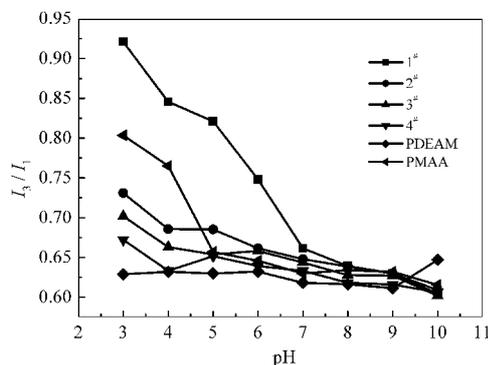


图4 PDEAM、PMAA 和 P(MAA-g-DEAM)溶液中 Py 的 I_3/I_1 值随 pH 的变化

Fig.4 Plots of I_3/I_1 value against pH for Py in PDEAM, PMAA and P(MAA-g-DEAM) aqueous solutions

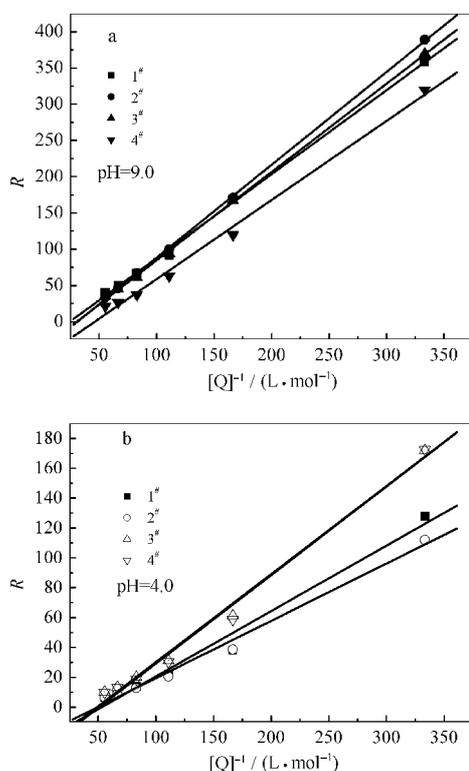


图5 荧光猝灭效应的修饰 Webber 方程曲线

Fig.5 The modified Webber's equation plots for the fluorescence quenching results

R stands for $((I_0/I)-1)/[Q]^2$

度; 直线斜率 K_D 为正常 Stern-Volmer 猝灭常数, K_D 越大猝灭效率越高; A 为描述偏离 Stern-Volmer 直线性度的一个常数。

从图 5a 得知, 在 $\text{pH}=9.0$ 时, 1[#]、2[#]、3[#] 和 4[#] 溶液体系的 K_D 在 $1.33 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 左右; 从图 5b 可看出, 在 $\text{pH}=4.0$ 时, 1[#]、2[#]、3[#] 和 4[#] 溶液体系的 K_D 在 $0.460 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 左右。比较图 5a 和图 5b 可知, $\text{pH}=9.0$ 时 Py 所处微环境的极性较 $\text{pH}=4.0$ 时大, 说明从 $\text{pH}=9.0$ 到 $\text{pH}=4.0$ 分子构象发生了变化, 分子构象变得更紧缩。原因在于, $\text{pH}=9.0$ 时主链 MAA 上的 $-\text{COOH}$ 在转化为 $-\text{COO}^-$, $-\text{COO}^-$ 阴离子之间相互排斥, 而 $\text{pH}=4.0$ 时主链 MAA 上甲基的疏水相互作用使分子构象变得更紧缩。利用 pH 的调节对 P(MAA-g-DEAM) 接枝共聚物的聚集行为进行调制, 达到胶束化的目的, 胶束化后的接枝共聚物高分子, 通过壳层交联所得的微凝胶作为微反应器在合成纳米复合材料上有望获得应用。

3 结论

P(MAA-g-DEAM) 接枝共聚物具有互相独立的温度和 pH 敏感性; 不同 PDEAM 接枝率的接枝共聚物的 LCST 基本相同; 温敏性 PDEAM 枝链的接枝率越高, 其临界相变 pH 越高, 对温度的响应越敏感; PDEAM 接枝率较低时, P(MAA-g-DEAM) 的构象行为类似于 PMAA 均聚物, 可以通过对 PDEAM 接枝率及溶液 pH 值的调节对 P(MAA-g-DEAM) 接枝共聚物的聚集行为进行调制, 达到胶束化的目的。

References

- Chen, H. W.; Li, J. F.; Ding, Y. W.; Zhang, G. Z.; Zhang, Q. J.; Wu, C. *Macromolecules*, **2005**, *38*: 4403
- Kaneko, Y.; Sakai, K.; Kikuchi, A.; Yoshida, R.; Sakurai, Y.; Okano, T. *Macromolecules*, **1995**, *28*: 7717
- Kuckling, D.; Wohlrab, S. *Polymer*, **2002**, *43*: 1533
- Yoshida, R.; Uchida, K.; Kaneko, Y.; Sakai, K.; Kikuchi, A.; Sakurai, Y.; Okano, T. *Nature*, **1995**, *374*: 240
- Chen, G.; Hoffman, A. S. *Nature*, **1995**, *373*: 49
- Klier, J.; Scranton, A. B.; Peppas, N. A. *Macromolecules*, **1990**, *23*: 4944
- Idziak, I.; Avoce, D.; Lessard, D.; Gravel, D.; Zhu, X. X. *Macromolecules*, **1999**, *32*: 1260
- Noda, I.; Tsuge, T.; Wagasawa, M. *J. Phys. Chem.*, **1970**, *74*: 710
- Daoust, H.; Thanh, H. L.; Ferland, P. *Can. J. Chem.*, **1985**, *63*: 1568
- Soutar, I.; Swanson, L. *Macromolecules*, **1994**, *27*: 4304
- Gao, F.; Ren, B. Y.; Tong, Z. *Polymer Bulletin*, **2000**, (4): 49 [高峰, 任碧野, 童真. 高分子通报(*Gaofenzi Tongbao*), **2000**, (4): 49]
- Shibanuma, T.; Aoki, T.; Sanui, K. *Macromolecules*, **2000**, *33*: 444
- Stempel, G. H.; Cross, R. P. *J. Am. Chem. Soc.*, **1950**, *72*: 2299
- Liu, S. X.; Fang, Y.; Hu, D. D.; Lü, H. W. *Acta Phys.-Chim. Sin.*, **2000**, *16*(3): 214 [刘守信, 房喻, 胡道道, 吕宏旺. 物理化学学报(*Wuli Huaxue Xuebao*), **2000**, *16*(3): 214]
- Kalyanasundaram, K.; Thomas, J. K. *J. Am. Chem. Soc.*, **1977**, *99*: 2039
- Dong, D. C.; Winnik, M. A. *Can. J. Chem.*, **1984**, *62*: 2561
- Morrisan, M. E.; Dorfman, R. C.; Clendening, W. D.; Kiserow, D. J.; Rossky, P. J.; Webber, S. E. *J. Phys. Chem.*, **1994**, *98*: 5534