

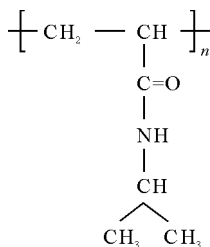
文章编号: 1000-4556(2007)04-0487-07

水/甲醇混合溶剂中 PNIPAAm
相变行为的 NMR 研究武文鹏^{1,2}, 王 念^{1,2}, 冯继文^{1*}[1. 波谱与原子分子物理国家重点实验室(中国科学院 武汉物理与数学研究所), 湖北 武汉 430071;
2. 中国科学院 研究生院, 北京 100049]

摘 要: 通过液体核磁共振(NMR)谱以及动力学参数测量研究了聚 N-异丙基丙烯酰胺(PNIPAAm)在水和甲醇的混合溶液中的相变行为. 通过 PNIPAAm 在水和甲醇混合溶剂中¹H 核磁共振谱、纵向弛豫时间 T_1 、横向弛豫时间 T_2 和自扩散系数 D 随甲醇含量的变化发现, 大分子在发生相变时, 在¹H 核磁共振谱中伴随有宽峰的出现和消失, 同时弛豫时间和自扩散系数均有显著变化. 实验结果表明, ¹H NMR 谱图以及弛豫时间和自扩散系数等多种核磁共振参数可以用来灵敏表征 PNIPAAm 在水和甲醇混合溶液中的相变行为.

关键词: NMR; PNIPAAm; 水; 甲醇**中图分类号:** O482.53 **文献标识码:** A

前言



聚 N-异丙基丙烯酰胺结构示意图
Structure of poly(N-isopropylacrylamide)

收稿日期: 2007-06-11; **收修改稿日期:** 2007-07-31**基金项目:** 国家自然科学基金项目资助(10474116).

作者简介: 武文鹏(1982-), 男, 山西文水人, 硕士研究生, 主要从事高分子核磁共振工作. * 通讯联系人: 冯继文, 电话: 027-87197343, E-mail: jwfeng@wipm.ac.cn.

聚 N-异丙基丙烯酰胺^[1] (PNIPAAm) 是一种具有温度敏感性质的聚合物, 当温度加热到其水溶液的最低临界溶解温度(LCST)之上时, PNIPAAm 会与水发生相分离, 导致其水溶液浑浊, 同时伴随由伸展的 coil(线团)到蜷曲的 globule(球体)的转变^[2]. 此外, PNIPAAm 还具有溶剂敏感的性质, 在常温下, PNIPAAm 在纯水和纯甲醇中均为可溶解状态, 但是当水和甲醇的比例达到一定程度的时候, PNIPAAm 就不再可溶, 并发生由 coil 到 globule 的转变; 而当甲醇的比例继续增加到另一个临界浓度时, 溶液又变得清澈, 大分子由 globule 重新回到 coil 态, 这种现象也叫重入型相变^[3]. 利用 PNIPAAm 的这两种性质, PNIPAAm 可用于药物输送^[4]、免疫分析^[5]、催化^[5]等领域.

过去的几十年中, 对于纯水溶剂中 PNIPAAm 的温度敏感性质的核磁共振(NMR)研究已有一些报道, 这些研究主要是通过对核磁共振的各种参数: 弛豫时间、化学位移以及自扩散系数随温度的变化来进行研究的. Tokuhiro^[6]等人对 PNIPAAm 各基团质子的弛豫时间 T_1 随温度的变化, Ohta 等人^[7]对 PNIPAAm 各基团的化学位移随温度的变化进行了研究, 他们发现相变前后二者均出现显著变化. Ohta 等人^[8]与 Sun 等人^[9]对 PNIPAAm 水溶液中水的弛豫时间 T_1 、 T_2 随温度的变化进行了研究, 他们发现在 PNIPAAm 的水溶液发生了相变以后, 溶液中水分子的运动性也发生显著改变. 此外, Larsson 等人^[10]对 PNIPAAm 的自扩散系数随温度的变化进行了研究, 他们发现相变以后 PNIPAAm 大分子收缩成为了一个球状的结构.

综上所述, 以前的研究主要是对线性 PNIPAAm 大分子和 PNIPAAm 水凝胶在水溶液中的相变行为进行了研究. 据我们所知, 迄今为止 PNIPAAm 大分子在双溶剂中的溶剂敏感性质的核磁共振研究尚未见有文献报道. 本工作通过对 PNIPAAm/水/甲醇体系中 PNIPAAm 的 NMR 谱图以及弛豫时间和自扩散系数等多种 NMR 参数随甲醇含量的变化的研究, 发现 PNIPAAm 大分子的基团质子 NMR 信号可以用来灵敏表征 PNIPAAm 在水/甲醇二元溶剂中发生的重入型相变.

1 实验部分

实验所用材料 PNIPAAm 购自 Polymer Source Inc, 其分子量特征为: $M_n = 112\ 400$, $M_w/M_n = 1.63$. 重水(D_2O)和氘代甲醇(CD_3OD)均为购自 Cambridge Isotope Laboratories Inc, 水为 99.9%氘代, 甲醇为 99.8%氘代. 实验中 PNIPAAm 的浓度为 50 mg/mL. 纵向弛豫时间 T_1 通过反转恢复脉冲序列^[11]来测量; 横向弛豫时间 T_2 通过 CPMG 脉冲序列^[11]来测量; 自扩散系数的测量则采用了双极性纵向涡流延迟(BPP-LED)脉冲序列^[12]. 上述所有 NMR 实验的具体参数设置为: 90° 脉冲宽度为 8.5 μs , 谱宽为 8 000 Hz, 采样时间为 0.8 s, 弛豫延迟为 60 s, 单脉冲实验累加次数为 32 次, 弛豫和自扩散实验累加次数均为 16 次, 实验温度为 25 $^\circ C$, 最高场梯度强度为 0.3248 T/m.

2 结果和讨论

2.1 1H NMR 谱

图 1 为水和甲醇混合溶液中 PNIPAAm 的 1H NMR 图谱, 其中图谱(A)~(G)分别代表甲醇的含量为 0%, 5%, 6%, 20%, 35%, 36%, 100%(注: 图中 1H NMR 谱并未

定标, 因而各个图谱中化学位移的差别不能看成为由甲醇含量改变所引起的实际的化学位移变化)。从图 1 中可以看出, 当甲醇的摩尔比例从 5% 增加到 6% 时, 属于大分子 PNIPAAm 的峰(a, b, c 和 d, 具体归属见图中文字说明)突然显著降低, 同时伴随宽化峰(δ 0~3)的出现[参见图谱 1(C)]; 当甲醇的摩尔比例为 20% 时, 大分子的 CH_3 、 CH (主链)、 CH_2 合并为一个强度很低的宽峰; 当甲醇的摩尔比进一步增加到 36% 时, 可分辨的大分子 PNIPAAm 的峰分辨又重新出现, 在 δ 0~3 范围的宽化峰消失。上述 PNIPAAm 的 NMR 图谱变化反映了水/甲醇二元溶剂中由甲醇浓度变化感生的 PNIPAAm 的相变。当 PNIPAAm 在水/甲醇二元溶剂中处于溶解状态时呈伸展的 coil 状, 并具有高度运动性。在这种情况下, PNIPAAm 中质子-质子之间的核偶极相互作用被分子的无规运动所平均, 导致窄化共振峰的出现。当 PNIPAAm 处于不溶状态时呈收缩的 globule 状, 高分子链的运动严重受限, 质子-质子之间的核偶极相互作用导致共振峰宽化, 使得不同位置的共振峰相互重叠而不能分辨。由此可知, 当甲醇浓度增加到 6% 时, PNIPAAm 发生 coil 到 globule 相变, 而当浓度进一步增加至 36% 时则由 globule 相重新进入到 coil 相, 即发生所谓的重入型相变。因此 NMR 的方法可以用来研究 PNIPAAm 的相变过程。

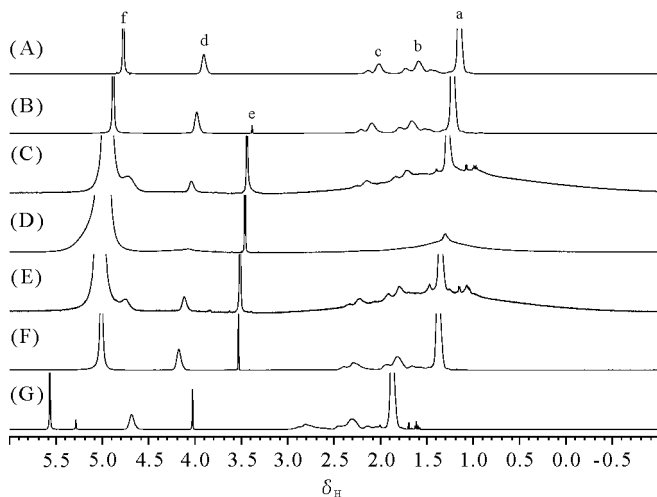


图 1 PNIPAAm 在水和甲醇混合溶液中的 ^1H NMR 图谱。其中谱(A)~(G)分别代表甲醇的含量为 0%, 5%, 6%, 20%, 35%, 36%, 100%。峰 a、b、c、d 分别代表 PNIPAAm 的甲基、亚甲基、主链的次甲基和侧链的次甲基, 峰 e 代表甲醇的甲基, 峰 f 代表溶剂的羟基。

Fig. 1 ^1H NMR spectra of PNIPAAm in water/methanol mixtures, with different mole fraction of methanol [(A) 0%, (B) 5%, (C) 6%, (D) 20%, (E) 35%, (F) 36%, (G) 100%]. Peaks a, b, c and d represent CH_3 , CH_2 , CH of main chain and CH of side chain of PNIPAAm respectively, while peak e and f represent methyl of methanol and OH of solvent respectively.

上述两个相变可以从共振峰强度与甲醇浓度的曲线更清楚地看出。图 2 为大分子 PNIPAAm 甲基峰的峰高随甲醇浓度的变化曲线。从图可以看到, 当甲醇的摩尔浓度从 5% 增加到 6% 时, 峰强突然大幅度减小, 对应于由伸展的 coil 状态到蜷曲的 globule 状态的相变; 当甲醇的摩尔浓度由 35% 增加至 36% 时, PNIPAAm 的甲基峰强突然显著增

加, 对应于由蜷曲的 globule 状态到伸展的 coil 状态的重入型相变.

值得指出的是图谱 1(C)及(E)中的 f 峰分裂成为两个峰, 即在主峰 f 的右边还出现了一个小的肩膀峰. 为了确定其真实性, 我们进行了多次重复实验验证, 发现该信号仍然存在. 此外, 我们还测定了该信号的 T_2 弛豫时间和自扩散系数, 并将测定的数值与羟基峰和大分子信号的对值值进行了比较, 并由此初步确定该信号为与大分子 PNIPAAm 结合的束缚水(或者甲醇羟基)的信号.

2.2 纵向弛豫时间与甲醇含量的关系

图 3 为水和甲醇混合溶液中 PNIPAAm 的 CH_3 基团质子信号的 T_1 弛豫时间与甲醇含量的关系图. 由图可以看到, 当大分子 PNIPAAm 处于低甲醇浓度($x_m < 6\%$)(这里 x_m 代表甲醇的摩尔浓度)和高甲醇浓度($x_m > 35\%$)的混合溶液中时, PNIPAAm 大分子在溶液中呈伸展的 coil 状态, 其 T_1 弛豫时间比较短; 当大分子 PNIPAAm 处于中间甲醇浓度($6\% < x_m < 35\%$)时, PNIPAAm 处于收缩的 globule 状态, 高分子链的运动严重受限, 类似于固体的情况, 此时高分子的运动相关时间 τ_c 显著变长. 由于大分子的分子量为 $M_n = 112\,400$, 在 T_1 弛豫时间与分子运动相关时间 τ_c 的关系图中^[13] 位于 T_1 弛豫时间极小值的右侧, 此时 T_1 弛豫时间随 τ_c 的增加而变大, 因此在 PNIPAAm 处于中间甲醇浓度范围以内时, 大分子的 T_1 弛豫时间显著变长. 由此可以知道, 大分子的信号是完全可以用来灵敏表征 PNIPAAm 重入型相变的发生.

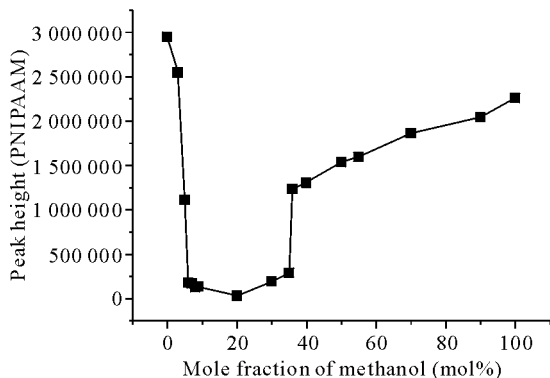


图 2 PNIPAAm 的 CH_3 基团质子的峰强与甲醇摩尔浓度的关系图

Fig. 2 Variation of methyl proton intensity of PNIPAAm in water/methanol mixture, as a function of methanol concentration

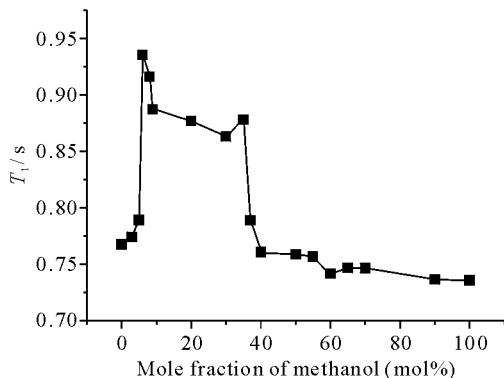


图 3 PNIPAAm 的 CH_3 基团质子的 T_1 弛豫时间随甲醇含量的变化曲线

Fig. 3 Methyl ^1H T_1 of PNIPAAm in water/methanol mixture vs mole fraction of methanol

2.3 横向弛豫时间与甲醇含量的关系

图 4 为水和甲醇混合溶液中 PNIPAAm 的 CH_3 基团质子信号的横向弛豫时间 T_2 与甲醇含量的关系图. 由图可以看到, 2 个相变过程, 即由 coil 到 globe 的相变和由 globe 到 coil 的重入型相变可以用 T_2 弛豫时间的突变来表征. 当发生由 coil 到 globe 的相变时, T_2 显著降低, 大分子的 T_2 弛豫时间在相变以前和相变以后相差大约 2 个数量级, 表明相变以后大分子的运动显著变慢, 因此我们可以用大分子的 T_2 弛豫时间来灵敏表征大分子的相变. 图中我们还注意到, 处于溶解状态的 PNIPAAm 大分子在纯甲醇

和纯水溶液中具有最长的 T_2 弛豫时间, 这似乎意味着纯溶剂(水或甲醇)状态下的 PNIPAAm 大分子可动性较强.

2.4 自扩散系数与甲醇含量的关系

图 5 为水和甲醇混合溶液中 PNIPAAm 的 CH_3 基团质子信号的自扩散系数 D 与甲醇含量的关系图. 和前面的大分子横向弛豫时间的变化相似, 当大分子的水和甲醇混合溶液发生相变时 ($x_m = 6\%$), 大分子的自扩散系数显著变大, 按照 Stokes-Einstein 定理^[14], 此时 PNIPAAm 大分子的流体力学半径明显变小, 也即此时 PNIPAAm 大分子由 coil 结构而收缩成为了一个 globule 结构; 而当大分子的水和甲醇混合溶液发生重入型相变时 ($x_m = 36\%$), 大分子的自扩散系数显著变小, 即 PNIPAAm 大分子的流体力学半径也明显变大, 此时 PNIPAAm 大分子由 coil 结构而收缩成为了一个 globule 结构. 这里, 相变以前和相变以后, 大分子 PNIPAAm 的自扩散系数的变化很明显, 它们在相变以前和相变以后大约相差一个数量级, 因此大分子的自扩散系数也可以用来灵敏表征大分子 PNIPAAm 的相变特征.

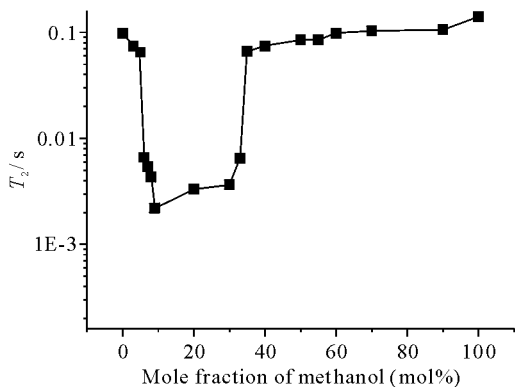


图 4 PNIPAAm 的 CH_3 基团质子的 T_2 弛豫时间随甲醇含量的变化曲线

Fig. 4 Methyl ^1H T_2 of PNIPAAm in water/methanol mixture vs mole fraction of methanol

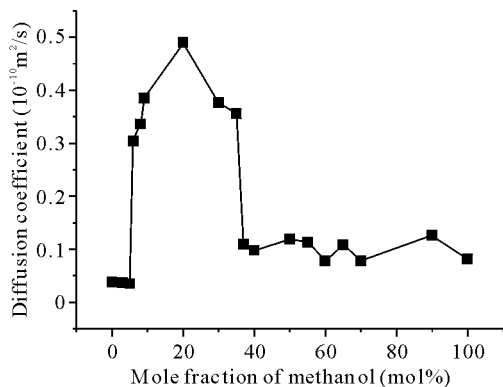


图 5 PNIPAAm(由 CH_3 基团质子表征)的自扩散系数随甲醇含量的变化曲线

Fig. 5 Diffusion coefficient (characterized by protons of CH_3) of PNIPAAm in water/methanol mixture with different mole fraction of methanol

3 结论

从上面 PNIPAAm 在水和甲醇混合溶液中的 ^1H NMR 图谱、弛豫时间和自扩散系数随甲醇含量的变化可以看出, 在发生相变时, 大分子信号的 NMR 图谱在发生相变和重入型相变时伴随有宽峰的出现和消失, 而弛豫时间和自扩散系数在相变临界浓度处均发生明显的变化, 因此我们可以用大分子的各种核磁共振参数来研究 PNIPAAm 在双溶剂中的相变行为.

参考文献:

- [1] Liu Song-bai(刘松柏), Chen Qun(陈群), Yang Guang(杨光). ^{13}C high-resolution spectrum of poly (N-isopropylacrylamide) as assigned with the aid of gaussian98 quantum chemical calculation[量子化学计算辅助聚(N-异丙基丙烯酰胺)溶液碳谱的归属][J]. Chinese J Magn Reson(波谱学杂志), 2001, 18(2): 135-141.
- [2] Schild H G. Poly(N-isopropylacrylamide): experiment, theory and application[J]. Prog Polym Sci, 1992, 17(2): 163-249.
- [3] Schild H G, Muthukumar M, Tirrell D A. Cononsolvency in mixed aqueous solution of poly(N-isopropylacrylamide)[J]. Macromolecules, 1991, 24(4): 948-952.
- [4] Li Shigeng(李世庚), Chen Li(陈莉), Yao Kangde(姚康德). Recent progress of poly(N-isopropylacrylamide) in the fields of biomedicine (聚异丙基丙烯酰胺在生物医学领域中的研究进展)[J]. Materials Review(材料导报), 2005, 19(5): 65-69.
- [5] Deng Zi-wei(邓字巍), Yi Chang-feng(易昌凤), Xu Zu-shun(徐祖顺). Application of thermosensitivity polymers based on poly (N-isopropylacrylamide)[聚(N-异丙基丙烯酰胺)类材料的应用][J]. J Functional Polymers (功能高分子学报), 2004, 17(2): 317-324.
- [6] Tokuhiko T, Amiya T, Mamada A, *et al.* NMR study of poly (N-isopropylacrylamide) gels near phase transition[J]. Macromolecules, 1991, 24(10): 2 936-2 943.
- [7] Ohta H, Ando I, Fujishige S, *et al.* A ^{13}C PST/MAS NMR study of poly(N-isopropylacrylamide) in solution and in the gel phase[J]. J Mol Struct, 1991, 245(3-4): 391-397.
- [8] Ohta H, Ando I, Fujishige S, *et al.* Molecular motion and ^1H NMR relaxation of aqueous poly (N-isopropylacrylamide) solution under high pressure[J]. J Polym Sci Part B Polym Phys, 1991, 29(8): 963-968.
- [9] Sun Ping-chuan, Li Bao-hui, Wang Yi-hong, *et al.* ^1H NMR studies of poly(N-isopropylacrylamide) gels near the phase transition[J]. European Polym J, 2003, 39: 1 045-1 050.
- [10] Larsson A, Kuckling D, Schönhoff M. ^1H NMR of thermoreversible polymers in solution and at interfaces; the influence of charged groups on the phase transition[J]. Colloid Surface A, 2001, 190(1-2): 185-192.
- [11] Mao Xi-an(毛希安). 现代核磁共振实用技术与应用[M]. Beijing(北京): Scientific and Technical Documents Publishing House(科学技术文献出版社), 2000.
- [12] Jiang Li-hong(姜立红), Wang Li-ming(王黎明), Yue Yong(岳勇), *et al.* Self-diffusion coefficient measurement using pgse and its application(自扩散系数的脉冲梯度-自旋回波的测量及其应用)[J]. Chinese J Magn Reson(波谱学杂志), 1997, 14(4): 319-323.
- [13] Qiu Zu-wen(裘祖文), Pei Feng-kei(裴奉奎). Spectroscopy of Nuclear Magnetic Resonance(核磁共振波谱)[M]. Beijing(北京): Science Press(科学出版社), 1989.
- [14] Stilbs P. Fourier transform pulsed-gradient spin-echo studies of molecular diffusion[J]. Prog NMR Spectrosc, 1987, 19(1): 1-45.

An NMR Study on Phase Transition of PNIPAAm in Water/Methanol Mixtures

WU Wen-peng^{1,2}, WANG Nian^{1,2}, FENG Ji-wen^{1*}

[1. State Key Laboratory of Magnetic Resonance and Atomic and Molecular Physics

(Wuhan Institute of Physics and Mathematics, The Chinese Academy of Sciences), Wuhan 430071, China;

2. Technical Institute of Physics and Chemistry, The Chinese Academy of Sciences, Beijing 100049, China]

Abstract: In this article, the phase transition of polymer PNIPAAm in water/methanol mixtures was studied by nuclear magnetic resonance (NMR) spectroscopy. It was found that ¹H NMR spectrum, relaxation time and diffusion coefficient of PNIPAAm changed dramatically when phase transition occurred at ~6 mol % methanol and reentrant transition occurred at ~36 mol % methanol. These results indicate that NMR spectroscopy can be used to characterize phase transition of PNIPAAm in water/methanol mixture sensitively.

Key words: NMR, phase transition, water, methanol

* Corresponding author: Feng Ji-wen, Tel: 027-87197343, E-mail: jwfeng@wipm.ac.cn.