

PDEA 和 P(DEA-co-NHMAA)稀水溶液相分离行为研究*

陈勇 柳明珠 金淑萍 陈世兰

(兰州大学化学化工学院, 兰州 730000)

摘要 运用紫外-可见分光光度法分别考察了聚 *N,N*-二乙基丙烯酰胺(PDEA)和 *N*-羟甲基丙烯酰胺(NHMAA)与 DEA 的共聚物 P(DEA-co-NHMAA)稀水溶液相分离行为. 结果发现, 当 P(DEA-co-NHMAA)中 NHMAA 的质量分数小于 5.25%时, 随着 NHMAA 含量的增加, 其最低临界溶解温度(T_{LCS})下降; 当 NHMAA 的含量大于 5.25%时, 随着 NHMAA 含量的增加, 其 T_{LCS} 上升; 与 PDEA 相比, P(DEA-co-NHMAA)相分离行为的浓度依赖性减弱; PDEA 和 P(DEA-co-NHMAA)从无规线团(coil)到蜷曲球(globular)的突然转变与从 globular 到 coil 的逐渐转变机理不同. 据此提出了 P(DEA-co-NHMAA)在稀水溶液中相变的分子机理.

关键词: PDEA, P(DEA-co-NHMAA), 温敏性, 稀水溶液, 相分离

中图分类号: O642, O645

聚 *N,N*-二乙基丙烯酰胺(PDEA)是温度敏感性聚合物, 在水溶液中, 随着温度升高, 其水溶液由均一的粘流体变为粘弹性微凝胶的分散体系, 发生相分离, 表现出最低临界溶解温度(T_{LCS})^[1-3]. 这种相转变性质广泛应用于对温度敏感的渗透控制和蛋白质变性等众多研究和应用领域^[4-8]. 在相分离时, PDEA 分子链的构象由伸展的无规线团状(coil)转变为蜷曲球(globular)^[9]. 从 coil 到 globular 转变不仅是高分子物理化学中的一个基本概念, 而且还与许多生物过程有关, 如蛋白质分子链的折叠和 DNA 链的堆积组装^[10]. 这种构象变化的驱动力一般认为是具有温度依赖性的作用力——氢键作用和疏水作用, 影响这种作用的因素能够改变温敏性聚合物在溶液中的相分离行为^[11-13].

研究表明, 与亲水性单体共聚可以增强氢键作用, 影响聚合物在溶液中的相分离行为, 从而可以提高温敏性聚合物的 T_{LCS} , 得到 T_{LCS} 接近人体生理温度的共聚物^[14-16]. *N*-羟甲基丙烯酰胺(NHMAA)能与一些含氯染色体键合, 可以增强含 NHMAA 共聚物与生物大分子的相互作用^[17]. 有关共聚物 P(DEA-co-NHMAA)性质及其在水溶液中的相分离行为研究尚未见文献报道. 吴奇等^[10]发现温敏性聚 *N*-异丙基丙烯酰胺(PNIPA)链从 coil 到 globular 转变是一个不可逆过程, 可能与链间(内)氢键有关. 与 PNIPA 相

比, PDEA 不是质子供体, 那么 PDEA 链从 coil 到 globular 转变是不是一个可逆过程? Idziak 等^[13]发现在 PDEA 的浓度足够稀(质量分数小于 0.5%), 在加热速率小于 $0.06\text{ }^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ 时, 紫外-可见光谱和 DSC 所得到的 T_{LCS} 是一致的, 即随着 PDEA 的浓度升高, 其 T_{LCS} 会降低. 这种浓度依赖性究竟受何种作用影响尚未见文献报道. 本文在以往工作基础上^[18-22], 考察了 P(DEA-co-NHMAA)中 NHMAA 含量对其水溶液相分离过程的影响以及 PDEA 和 P(DEA-co-NHMAA)稀水溶液相分离的浓度依赖性和可逆性, 发现上述两种聚合物和水分子形成的氢键与大分子链间及链内形成的氢键以及侧链乙基的疏水作用共同影响着分子链构象和相分离过程.

1 实验部分

1.1 原料

N-羟甲基丙烯酰胺(NHMAA), 北京化工厂, 分析纯, 使用前用三氯甲烷重结晶; 甲醇, 天津市化学试剂二厂, 分析纯, 加入硫酸镁二次蒸馏; 偶氮二异丁腈(AIBN), 上海试剂一厂, 分析纯, 用 95% 的乙醇重结晶; 溶剂三氯甲烷、丙酮、正己烷均为分析纯; 水为二次蒸馏水.

1.2 DEA 合成

N,N-二乙基丙烯酰胺(DEA)根据文献[18]合成,

2004-10-08 收到初稿, 2004-12-01 收到修改稿. 联系人: 柳明珠(E-mail: m-zliu@163.com; Tel: 0931-8912387). * 教育部博士点专项基金(20030730013)资助项目

用上海精密科学仪器有限公司 WYA-S 数字阿贝折射仪测得 DEA 折光指数为 $n_D^{20}=1.4672$, 用美国 Varian CP-3800 气相色谱测得纯度为 98.4%(质量分数).

1.3 PDEA 合成

采用自由基聚合法合成 PDEA, 甲醇作溶剂, AIBN 为引发剂(是单体摩尔数的 1%), 在氮气保护下, 60 °C 搅拌反应 10 h, 蒸去溶剂, 粗产品用丙酮溶解, 正己烷沉淀, 真空干燥箱中干燥 24 h, 纯化三次. 纯化后所得白色固体样品贮存在干燥器中. 收率为 60%.

1.4 P(DEA-co-NHMAA) 共聚物合成及组成

采用自由基聚合法合成 DEA 和 NHMAA 的共聚物(P(DEA-co-NHMAA)), NHMAA 在单体中的投料质量比分别为 3.85%、5.88%、10.0%、12.5%、16.7%. 制备和纯化方法与 PDEA 相同, 所得白色固体样品贮存在干燥器中. 用元素分析仪 (Vario EL, 德国)和红外光谱(Thermo Nicolet)测定 NHMAA 在共聚物中的质量分数分别为 2.78%(COP1)、5.25%(COP2)、8.86%(COP3)、10.50%(COP4) 和 16.23%(COP5), COP1~COP5 分别为不同 NHMAA 含量的共聚物.

1.5 聚合物水溶液 T_{LCS} 的测定

分别称取一定量 PDEA 和 P(DEA-co-NHMAA) 样品溶于二次蒸馏水中, 配制成 $5.3 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$ 的溶液, 用容量法依次制得 1、0.6、0.2 和 $0.08 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$ 的溶液, 放置过夜. 用日本岛津 UV-240 紫外-可见分光光度计测定溶液的透光率, 升降温速率均为 $0.05 \text{ } ^\circ\text{C} \cdot \text{min}^{-1}$, 检测波长为 500 nm, T_{LCS} 由透光率曲线斜率的初始变化点对应的温度来确定^[13].

2 结果与讨论

2.1 NHMAA 含量对 P(DEA-co-NHMAA) 稀水溶液相分离行为的影响

PDEA 和 P(DEA-co-NHMAA) 稀水溶液(浓度均为 $5 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$)的透光率随温度的变化曲线见图 1. 由图 1 得到的 P(DEA-co-NHMAA) 的 T_{LCS} 随共聚物中 NHMAA 含量的变化见图 2.

一般情况下, 与亲水性单体共聚可以提高温敏性高分子的 T_{LCS} ^[14-16]. 由图 2 知, 当共聚物中 NHMAA 的质量分数增加到 5.25% 时, 其 T_{LCS} 值由 $29.4 \text{ } ^\circ\text{C}$ 降低到 $28.3 \text{ } ^\circ\text{C}$; 从 5.25% 增加到 16.23% 时, T_{LCS} 值由 $28.3 \text{ } ^\circ\text{C}$ 升高到 $33.6 \text{ } ^\circ\text{C}$. 在 PDEA 的侧链上引入了

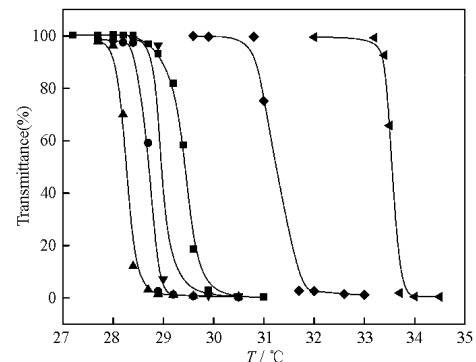


图 1 PDEA 和 P(DEA-co-NHMAA) 水溶液透光率对温度的依赖性

Fig.1 Dependence of transmittance of PDEA and P(DEA-co-NHMAA) aqueous solutions on temperature

■: PDEA, ●: COP1(2.78%, the mass fraction of NHMAA in P(DEA-co-NHMAA)), ▲: COP2(5.25%), ▼: COP3(8.86%), ◆: COP4(10.50%), ◀: COP5(16.23%)

-OH 和 -NH- 后, 一方面它和相邻的基团(乙基、羟甲基等)以氢键与水分子形成更多、更稳定的环状结构^[23], 使溶剂化的分子链以舒展线团的构象溶于水, 要破坏分子链周围这种有序的水结构, 就需要升高到更高温度以获得更多的能量, 使主链与水的相互作用参数突变而发生相转变, 而且侧链疏水乙基数量减少, 发生疏水缔合作用变得困难, 故导致 T_{LCS} 升高; 另一方面, 侧链上的 -OH 和 -NH- 在链段间形成氢键数量增多, 氢键更趋稳定, 使侧链乙基彼此更靠近、更集中, 疏水缔合作用更容易发生, 使水分子从溶剂化层易于排出, 主链与水的相互作用参数突变而发生相转变的温度降低, 即链段间的氢键作用使 T_{LCS} 降低. 当共聚物中 NHMAA 的含量增加到 5.25% 时, 链段间的氢键作用的增加大于侧链与水

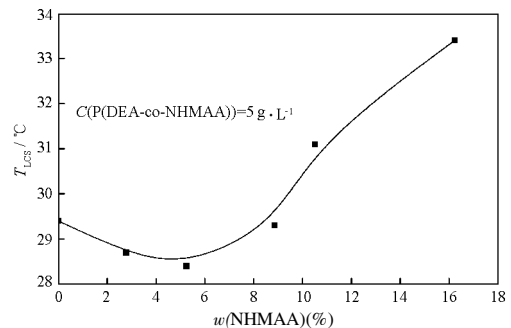


图 2 P(DEA-co-NHMAA) 水溶液的 T_{LCS} 对共聚物中 NHMAA 含量的依赖性

Fig.2 Dependence of T_{LCS} of P(DEA-co-NHMAA) aqueous solution on NHMAA mass fraction
 $w(\text{NHMAA})=m(\text{NHMAA})/m(\text{P}(\text{DEA-co-NHMAA})) \times 100\%$

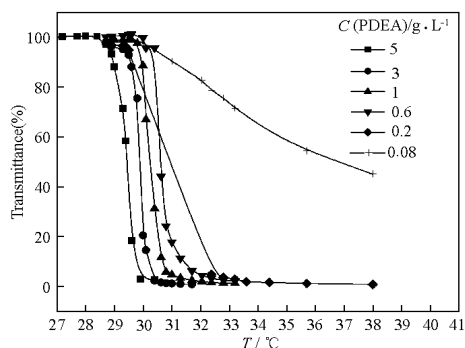


图3 PDEA 水溶液透光率对温度的依赖性

Fig.3 Dependence of transmittance of PDEA aqueous solution on temperature

的氢键作用的增加和疏水作用的减弱, 导致 T_{LCS} 降低. 在 5.25% 以上, 随着侧链上 -OH 和 -NH- 相对增加, 与水的氢键作用增加, 疏水乙基相对减少, 疏水缔合变得困难, 这两种作用超过了链段间的氢键作用, 因此, T_{LCS} 升高.

由图 1 也可以发现, P(DEA-co-NHMAA) 和 PDEA 水溶液都在较短的时间内发生相分离, 即亲水修饰后, 温度敏感性不变. 这是由于 NHMAA 与 DEA 有着相似的一次结构, 随着共聚物中 NHMAA 含量的增加, 虽然侧链乙基相对数量减少, 但是链段间的氢键作用的增加使侧链更为接近, 仍然有足够量的乙基发生了疏水缔合, 故导致温度敏感性不变.

2.2 PDEA 和 P(DEA-co-NHMAA) 稀水溶液的相分离的浓度依赖性

PDEA 和共聚物(COP3)的 T_{LCS} 值接近, 在不同浓度下, 它们的水溶液的透光率随温度的变化见图 3、4. 由图 3、4 知, 随着聚合物溶液浓度的降低, T_{LCS} 逐渐升高, 相变曲线趋缓, 敏感性下降, 表明

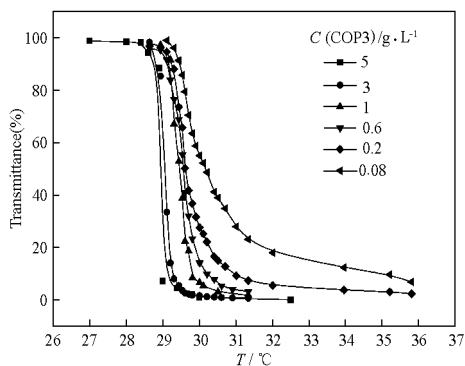


图4 P(DEA-co-NHMAA)(COP3)水溶液透光率对温度的依赖性

Fig.4 Dependence of transmittance of P(DEA-co-NHMAA)(COP3) aqueous solution on temperature

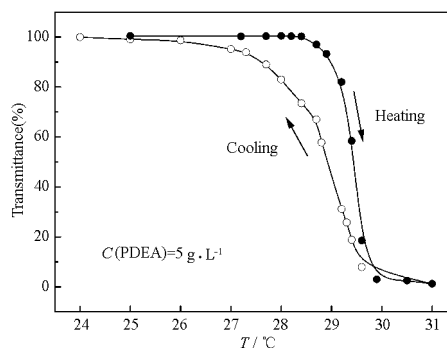


图5 PDEA 溶液的相变曲线

Fig.5 The curves of phase transition of PDEA aqueous solution

PDEA 和共聚物(COP3)的相分离过程对浓度有依赖性. 随着 PDEA 和共聚物(COP3)浓度的降低, 分子链间平均距离增加, 因布朗运动造成的大分子侧链间接触几率随之减少^[10], 这就需要更高的温度从而获得更多能量, 以加速链段运动, 也需要更长的时间使侧链相互接近, 使发生的疏水相互作用以及侧链间形成氢键作用强于侧链与水的氢键作用, 发生从 coil 到 globular 转变. 从图 3、4 中还发现, 当浓度由 $5 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$ 降低到 $0.6 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$ 时, PDEA 溶液的 T_{LCS} 升高了 $1.2 \text{ } ^\circ\text{C}$, 而共聚物(COP3)溶液的 T_{LCS} 只升高了 $0.4 \text{ } ^\circ\text{C}$; 当浓度为 $0.08 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$ 时, PDEA 溶液相变曲线明显趋缓, 温度敏感性消失, 而共聚物(COP3)溶液仍具有温度敏感性. 这是因为与 PDEA 相比, 共聚物(COP3)侧链间能够形成更多的氢键, 氢键附近的乙基的接触几率增加, 因此, 即使在很低浓度下, 共聚物(COP3)仍可发生从 coil 到 globular 转变. 即由于氢键作用, 共聚物(COP3)相分离行为的浓度依赖性减弱.

2.3 升降温过程中 PDEA 和 P(DEA-co-NHMAA) 相变行为的可逆性研究

在缓慢恒速加热-冷却循环中, 我们考察了 PDEA 和共聚物(COP3)水溶液(浓度均为 $5 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$)透光率随温度的变化, 见图 5 及图 6.

由图 5 知, PDEA 水溶液的升温 and 降温曲线不重合, PDEA 线性分子链从 coil 到 globular 转变是不可逆过程. 这是因为当 $T < T_{LCS}$ 时, 分子链构象为无规疏松线团, 随着温度升高, 其侧链与水分子形成的环状氢键结构^[23]逐渐被破坏, 侧链之间逐渐形成氢键, 同时, 乙基之间疏水作用增强, 使无规线团逐渐蜷曲; 当温度达到 T_{LCS} 时, 侧链之间氢键和乙基之间疏水作用超过侧链与水分子的氢键作用,

和 P(DEA-co-NHMAA)分子链从 coil 到 globular 的转变是发生疏水缔合的自加速突变过程, 而从 globular 到 coil 的转变是缓慢溶胀的渐变过程, 从 coil 到 globular 转变与其逆过程转变机理不同, 它与链间(内)形成的氢键和大分子与水形成的氢键有关. 依据上述实验结果提出了 P(DEA-co-NHMAA) 在水溶液中相变的分子机理.

References

- 1 Taylor, L. D.; Cerankowski, L. D. *J. Polym. Sci., A: Polym. Chem.*, **1975**, **13**: 2551
- 2 Zeng, F.; Tong, Z.; Feng, H. *Polymer*, **1997**, **38**: 5339
- 3 Heskins, M.; Guillet, J. E. *Macromolecules*, **1993**, **26**: 3156
- 4 Chen, J. P.; Chu, D. H.; Sun, Y. M. *J. Chem. Technol. Biotechnol.*, **1997**, **69**: 421
- 5 Liu, F.; Zhou, R. X. *Biotechnol. Appl. Biochem.*, **1993**, **18**: 57
- 6 Sun, Y. M.; Chen, J. P.; Chu, D. H. *J. Biomed. Mater. Res.*, **1999**, **45**: 125
- 7 Lin, S. Y.; Chen, K. S.; Liang, C. R. *Polymer*, **1999**, **40**: 2616
- 8 Winnik, F. M.; Francesca, O. M.; Bossmann, S. H.; Garcia Garibay, M.; Turro, N. J. *Macromolecules*, **1992**, **25**: 6007
- 9 Plestil, J.; Ostanevich, Y. M.; Borbely, S.; Stejskal, J.; Ilavsky, M. *Polym. Bull.*, **1987**, **17**: 465
- 10 Wu, C.; Wang, X. H.; Gao, J. *Polymer Bulletin*, **1998**, **(3)**: 9
[吴奇, 汪晓辉, 高均. 高分子通报(*Gaofenzi Tongbao*), **1998**, **(3)**: 9]
- 11 Karayanni, K.; Staikos, G. *Eur. Polym. J.*, **2000**, **36**: 2645
- 12 Mun, G. A.; Nurkeeva, Z. S.; Khutoryanskiy, V. V.; Bitekenova, A. S. *Macromol. Rapid. Commun.*, **2000**, **21**: 381
- 13 Idziak, I.; Avoce, D.; Lessaed, D.; Gravel, D.; Zhu, X. X. *Macromolecules*, **1999**, **32**(4): 1260
- 14 Jin, M. R.; Hou, W. *J. Appl. Polym. Sci.*, **1995**, **56**: 285
- 15 Liu, H. Y.; Zhu, X. X. *Polymer*, **1999**, **40**: 6985
- 16 Chen, G.; Hoffman, A. S. *Macromol. Rapid. Commun.*, **1995**, **16**: 175
- 17 Yildiz, B.; Isik, B.; Kis, M. *Polymer*, **2001**, **42**: 2521
- 18 Bian, F. L.; Liu, M. Z. *Acta Phys.-Chim. Sin.*, **2002**, **18**(9): 776
[卞凤玲, 柳明珠. 物理化学学报(*Wuli Huaxue Xuebao*), **2002**, **18**(9): 776]
- 19 Bian, F. L.; Liu, M. Z. *Acta Phys.-Chim. Sin.*, **2004**, **20**(14): 337
[卞凤玲, 柳明珠. 物理化学学报(*Wuli Huaxue Xuebao*), **2004**, **20**(14): 337]
- 20 Liu, S. X.; Liu, M. Z. *Acta Phys.-Chim. Sin.*, **2004**, **20**(5): 478
[刘守信, 柳明珠. 物理化学学报(*Wuli Huaxue Xuebao*), **2004**, **20**(5): 478]
- 21 Liu, S. X.; Liu, M. Z. *J. Appl. Polym. Sci.*, **2003**, **90**: 3563
- 22 Bian, F. L.; Liu, M. Z. *Euro. Polym. J.*, **2003**, **39**(9): 1867
- 23 Bae, Y. H.; Okano, T.; Kim, S. W. *J. Polym. Sci., B: Polym. Phys.*, **1990**, **28**: 923
- 24 Maeda, Y.; Nakamura, T.; Ikeda, I. *Macromolecules*, **2002**, **35**(27): 10172

Study on the Phase Separation Behavior of Poly(*N,N*-diethylacrylamide) and P(*N,N*-diethylacrylamide-co-*N*-hydroxymethylacrylamide) Dilute Aqueous Solutions*

CHEN, Yong LIU, Ming-Zhu JIN, Shu-Ping CHEN, Shi-Lan
(College of Chemistry and Chemical Engineering, Lanzhou University, Lanzhou 730000)

Abstract The phase transition behaviors of poly(*N,N*-diethylacrylamide)(PDEA) and P(*N,N*-diethylacrylamide-co-*N*-hydroxymethylacrylamide) (P(DEA-co-NHMAA)) aqueous solutions were studied by UV-Vis spectro-photometer. The results suggest that when the mass fraction of NHMAA is below 5.25%, the lower critical solution temperature (T_{LCS}) decreases with the increasing of mass fraction of NHMAA. In contrast, T_{LCS} increases with the increasing of mass fraction of NHMAA when it is higher than 5.25%. Due to the stronger hydrogen bonds between side chains of the copolymer and water, as well as between two side chains of the copolymer in aqueous solution, the phase transition of P(DEA-co-NHMAA) aqueous solution, compared with the phase transition of PDEA aqueous solution, shows less dependence on the concentration. For PDEA and P(DEA-co-NHMAA) aqueous solutions, the abrupt transition from coil to globular and the gradual transition from globular to coil may involve different mechanisms. A model has been proposed for the structure of P (DEA-co-NHMAA) formed in dilute aqueous solution.

Keywords: PDEA, P(DEA-co-NHMAA), Thermosensitivity, Dilute aqueous solution, Phase transition

Received: October 8, 2004; Revised: December 1, 2004. Correspondent: LIU, Ming-Zhu(E-mail: m-zliu@163.com; Tel: 0931-8912387).

*The Project Supported by the Special Doctorial Program Funds of the Ministry of Education of China (20030730013)