

疏水化聚 *N*-异丙基丙烯酰胺胶束的极性*

史向阳 吴世康

(中国科学院感光化学研究所, 北京 100101)

摘要 利用 Kamlet-Taft 溶致变色比较法, 在确定了二种探针化合物的峰值波数与溶剂的溶致变色参数表达式的基础上, 研究了一系列不同疏水化修饰的聚 *N*-异丙基丙烯酰胺类共聚物水溶液胶束的极性 (π^*) 和氢键供体能力 (α)。结果发现, 在摩尔投料比相同时, 随着共聚物中丙烯酸酯烷基链的增长, 共聚物水溶液胶束的 π^* 越来越小, α 越来越大; 在共聚物组成相同时, 随着丙烯酸酯投料比的增大, 共聚物水溶液胶束的 π^* 也呈现相同的情况, 而 α 则无明显规律, 对此现象作了讨论。

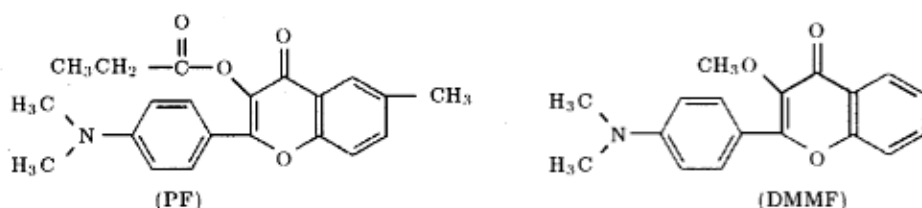
关键词: 水溶性高分子, Kamlet-Taft 溶致变色法, 荧光探针, 氢键供体能力

水溶性高分子溶液性质的研究近年来受到普遍关注^[1], 尤其是两亲的水溶性高分子, 它们在很多领域中都获得了广泛应用^[2-4]。这类高分子的物理化学性能在很大程度上依赖于它们的化学组成, 随着分子中亲水和亲油基比例的变化, 其物化性能也会发生变化, 因而其研究倍受人们重视。

聚 *N*-异丙基丙烯酰胺 (PNIPAM) 是一种热敏性水溶性高分子^[5], 已有文献报导可利用它作为固定化酶^[6]及控制酶活性^[7]的热敏载体, 并可作为蛋白和配体识别的调节剂^[8]。近年来的研究发现, 疏水化修饰的 PNIPAM 共聚物可利用其疏水部分作为锚基插入类脂双层膜中, 在药物释放体系中具有独特的应用^[9,10]。这种独特应用一定程度上和共聚物水溶液在室温下胶束的极性相关, 因此对胶束体系内的极性问题的研究也引起人们足够的重视。Ringsdorf^[11]等人利用 Pyrene 单体荧光光谱中的 III/I 峰的比值研究了 NIPAM 和 *N*-烷基丙烯酰胺类共聚物水溶液的微极性。但是利用 Kamlet-Taft 溶致变色法来研究该类共聚物水溶液的极性, 尚未见报导。

Kamlet-Taft 溶致变色法是 70 年代中期由 Kamlet、Taft 等人发展的定量确定本体溶剂的极性、氢键供体能力和氢键受体能力的有效手段^[12-14], 这些参数分别用 π^* 、 α 和 β 表示。这种方法主要是基于探针分子随着其周围环境极性的变化, 而产生溶致变色效应的结果。Labban 和 Marcus 曾利用该法研究了单乙醇胺、二乙醇胺和三乙醇胺的溶致变色参数^[15]。Vitha 和 Weckwerth 等人也用此法研究了十二烷基硫酸钠胶束的极性和氢键能力^[16], 均取得满意的效果。本研究选用的两种结构类似的分子内电荷转移化合物 3-羟基-6-甲基-4'-*N,N*-二甲氨基黄酮丙酸酯 (PF) 和 3-甲氧基-4'-*N,N*-二甲氨基黄酮 (DMMF) 作为荧光探针, 它们的分子结构如下:

1998-03-17 收到初稿, 1998-07-07 收到修改稿。联系人: 吴世康。* 国家自然科学基金资助项目



这两种探针分子在研究水溶性高分子构象及聚集状态的变化方面^[17-21], 都取得了较好的效果. 从分子结构看, 两种分子都富含羰基、醚氧基和氨基基团, 它们都可以作为氢键的受体. 因此, 本工作主要研究疏水化修饰的 PNIPAM 共聚物水溶液胶束的极性 π^* 和氢键供体能力 α . 从而获得对该类两亲高分子水溶液性质的评价.

1 实验部分

1.1 共聚物样品

利用自由基共聚合的方法合成了 NIPAM 和丙烯酸十二酯、十四酯、十八酯及丙烯酸胆固醇酯摩尔投料比均为 100:1 的共聚物; 针对丙烯酸十八酯, 还分别合成了摩尔投料比为 200:1 和 50:1 的共聚物, 具体聚合及表征将另文报导. 其结构如下. 表 1 给出共聚物的某些物化数据.

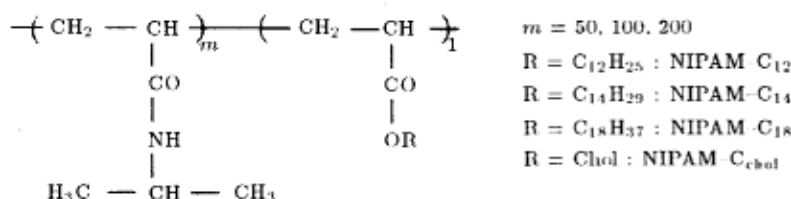


表 1 不同共聚物的某些物化数据

Table 1 Some physico-chemical data of the different copolymers

Polymer	NIPAM: C_n	M_n	M_w	M_w/M_n	cmc(mg·mL ⁻¹)	LCST(°C)
PNIPAM	—	8 671	21 878	2.52	—	34.16
NIPAM- C_{12} /100	139:1	4 152	10 004	2.41	0.073 0	30.09
NIPAM- C_{14} /100	102:1	3 322	7 292	2.20	0.071 8	30.5
NIPAM- C_{18} /100	106:1	3 156	5 617	1.78	0.066 8	31.26
NIPAM- C_{chol} /100	—	2 782	5 453	1.96	0.058 7	31.26
NIPAM- C_{18} /200	222:1	2 630	4 550	1.73	0.061 2	30.4
NIPAM- C_{18} /50	64:1	2 912	5 198	1.79	0.081 8	29.2

* M_n : number average molecular weight, M_w : weight average molecular weight. C_n : carbon chain number of acrylic ester

表 2 DMMF 在不同溶剂中的最大发射波数

Table 2 DMMF's maximum emission wavenumbers at different solvents

Solvent	c-hexane	Toluene	Benzene	Ethyl acetate	THF	DMF	Acetonitrile
σ/cm^{-1}	24 038	22 727	22 573	21 645	21 692	20 325	20 345

1.2 荧光探针化合物

探针化合物 PF 按文献 [22] 合成, DMMF 按文献 [23] 合成. 选择它们作为探针分子, 主要是由于它们随着溶剂的极性的变化能够产生溶致变色效应. 图 1 为 PF 在几种不同溶剂中的荧光光谱^[18]. 表 2 为 DMMF 在不同极性溶剂中的最大发射波数 σ ^[23].

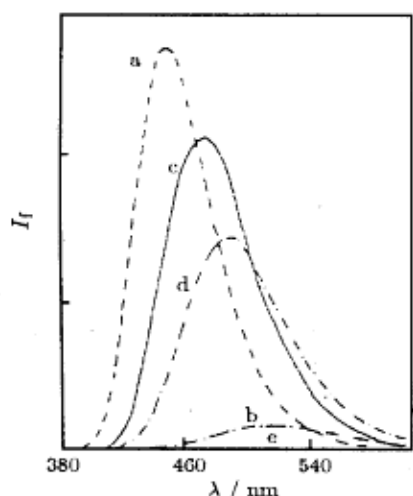


图 1 PF 在不同溶剂中的荧光光谱

Fig.1 The fluorescence spectra of compound PF in different solvents

a) tetrahydrofuran(THF); b) ethanol;
c) acetone; d) acetonitrile; e) water

1.3 荧光光谱的测量

将 PF 和 DMMF 溶于甲醇中, 配制浓度分别为 $2 \times 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 和 $2.5 \times 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的甲醇溶液. 将表 1 共聚物样品溶于二次蒸馏水中, 配制浓度为 $0.4 \text{ mg} \cdot \text{mL}^{-1}$ 的水溶液, NIPAM 和丙烯酸十八酯的共聚物 (如表 2), 配制成浓度为 $0.2 \text{ mg} \cdot \text{mL}^{-1}$ 的水溶液. 将 PF 和 DMMF 加入到不同共聚物水溶液中, 使其最终浓度分别为 $2 \times 10^{-6} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 和 $2.5 \times 10^{-6} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$. 荧光光谱在 Hitachi MPF-4 型荧光光谱仪上测定. 激发波长为 380 nm, 激发和发射狭缝均为 12 nm.

2 结果与讨论

2.1 探针分子 PF 和 DMMF 的最大发射波数 σ 和溶致变色参数表达式的确定

根据文献 [24], 两种探针化合物 PF 和 DMMF 的最大发射波数 σ (单位 10^3 cm^{-1}) 和不同溶剂的溶致变色参数的关系式一般可表达为

$$\sigma = a + b\pi^* + c\alpha \quad (1)$$

按图 1 和表 2 的数据和不同溶剂的 π^* 和 α 值 [24] 可以计算出探针分子 PF 和 DMMF 在式 (1) 中的经验值 a 、 b 和 c . 通过所得公式 (2)、(3), 可以求出 PF 和 DMMF 探针在不同极性溶剂中的最大发射波数.

$$\text{PF} : \sigma = 24.56 - 4.04\pi^* - 6.32\alpha \quad (2)$$

$$\text{DMMF} : \sigma = 24.33 - 4.56\pi^* - 2.97\alpha \quad (3)$$

2.2 共聚物胶束的极性和氢键供体能力

图 2 给出了探针分子 PF 和 DMMF 在摩尔投料比为 100:1 的不同共聚物水溶液中的荧光光谱. 由图可得到探针分子 PF 和 DMMF 在不同共聚物水溶液中的最大发射波数 σ . 见表 3.

根据表 3 中 PF 和 DMMF 在不同共聚物溶液中的最大发射波数数据, 联立方程式 (2)、(3), 可计算出投料比为 100:1 的不同共聚物水溶液的极性 π^* 和氢键供体能力 α (如表 3).

根据表 1 的数据可知, 摩尔投料比相同的共聚物在水溶液中的 cmc 均小于 $0.1 \text{ mg} \cdot \text{mL}^{-1}$. 故不同共聚物水溶液在 $0.4 \text{ mg} \cdot \text{mL}^{-1}$ 时均已形成胶束. 由于两种探针分子的亲油性, 易于进入胶束环境中以及它们在水相中的荧光发射几乎接近于零, 可以不必考虑扣除探针荧光从水相中的发射所作的贡献, 因此所研究的不同共聚物水溶液极性 π^* 和氢键供体能力 α 均应看作为胶束自身的 π^* 和 α . 由表 3 可见, 随着共聚物中丙烯酸酯烷基碳链的增多, 其胶束的 π^* 越来越小, α 值越来越大. 对于胶束的极性 π^* 随长链增多而减小的结果和 Ringsdorf^[11] 利用 Pyrene 单体荧光光谱 III/I 峰比值研究的结果一致. 主要原因可能在于, 随着共聚物中丙烯酸酯碳链的增多, 胶束疏水尾部之间的相互作用加强, 导致其极性减弱. 而对共聚物胶束的 α 值随烷基链增加而越来越

大的原因, 则可能是由于随着疏水链的增多, 疏水相互作用的增强, 导致共聚物中越来越多的酰胺基团 (具有较强的氢键给体能力) 的进入所致。

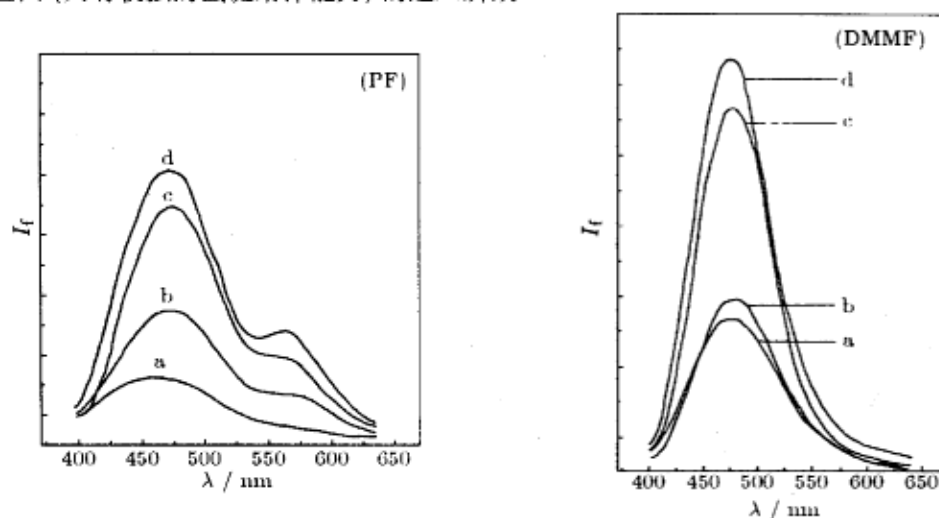


图 2 PF 和 DMMF 在不同共聚物水溶液中的荧光光谱

Fig.2 Fluorescence spectra of PF of the aqueous solution of different copolymers.

a) NIPAM-C₁₂; b) NIPAM-C₁₄; c) NIPAM-C₁₈; d) NIPAM-C_{chol}

表 3 PF 和 DMMF 在不同共聚物溶液中的 σ 和这些共聚物溶液的 π^* 和 α

Table 3 The σ of PF and DMMF at different copolymer solutions and the π^* , α of these copolymer solution

Polymer	NIPAM-C ₁₂ /100	NIPAM-C ₁₄ /100	NIPAM-C ₁₈ /100	NIPAM-C _{chol} /100
$\sigma_{PF}/\text{cm}^{-1}$	21053	20921	20921	21080
$\sigma_{DMMF}/\text{cm}^{-1}$	20921	20947	21066	21390
π^*	0.6615	0.6273	0.5821	0.4902
α	0.1325	0.1749	0.2039	0.2373

对于相同组成不同投料比的共聚物, 我们也得到类似的结果. 图 3 给出了探针分子 PF 和 DMMF 在不同投料比的 *N*-异丙基丙烯酰胺和丙烯酸十八酯共聚物 NIPAM-C₁₈ 水溶液中的荧光光谱. 由图得到探针分子 PF 和 DMMF 在不同共聚物水溶液中的最大发射波数 σ , 见表 4.

按照上述相同的方法, 计算出不同摩尔投料比的 NIPAM-C₁₈ 共聚物水溶液的极性 π^* 和氢键供体能力 α (如表 4).

由于共聚物水溶液浓度为 $0.2 \text{ mg}\cdot\text{mL}^{-1}$, 由表 1 可知, 在该浓度下三种共聚物均已形成胶束, 所以 PF 和 DMMF 探测的同样是共聚物胶束的极性 π^* 和氢键供体能力 α . 由表 4 可见, 随着共聚物中丙烯酸十八酯含量的增大, 其水溶液胶束极性越来越弱. 对于这种情况, 我们认为这是由于随着共聚物中丙烯酸十八酯含量的增大, 胶束尾部长烷基链之间相互作用力加强, 导致其极性越来越弱. 而对共聚物胶束具有氢键供体能力 α 的原因, 我们认为在共聚物胶束内存在着疏水长链的相互作用. 投料比不同可引起共聚物结构上的差异, 使共聚物内部分酰胺基进入胶束的数量有所不同. 此外由于 α 的测定值还和诸如探针在胶束中所处位置、胶束形成过程中分子的排布等有关, 因此情况比较复杂, 导致 α 值的大小也并非完全正比于酰胺基的数量.

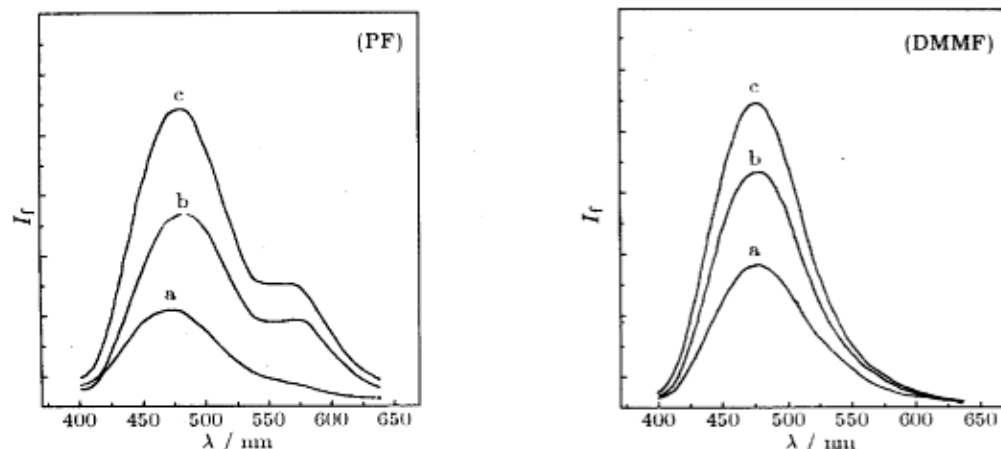


图 3 PF 和 DMMF 在浓度为 $0.2 \text{ mg}\cdot\text{mL}^{-1}$ 的不同摩尔投料比的共聚物溶液中的荧光光谱
 Fig.3 Fluorescence spectra of PF of the aqueous solution of copolymers with different molar feed ratios at the concentration of $0.2 \text{ mg}\cdot\text{mL}^{-1}$
 a) NIPAM- C_{18} /200; b) NIPAM- C_{18} /100; c) NIPAM- C_{18} /50

表 4 PF 和 DMMF 在不同摩尔投料比的共聚物溶液中的 σ 和这些共聚物溶液的 π^* 和 α
 Table 4 The σ of PF and DMMF at copolymer solution with different molar ratio and the π^* , α of these copolymer solution

polymer	NIPAM- C_{18} /200	NIPAM- C_{18} /100	NIPAM- C_{18} /50
$\sigma_{PF}/\text{cm}^{-1}$	20921	20704	20790
$\sigma_{DMMF}/\text{cm}^{-1}$	20894	21053	21097
π^*	0.6498	0.5508	0.5479
α	0.1605	0.2587	0.2463

对于高分子表面活性剂, 由于其结构复杂, 分子量又各有不同, 因此其胶束结构也比较复杂. 本文首次利用 Kamlet-Taft 溶致变色法研究了水溶性高分子胶束的极性, 获得了一些有参考价值的结果, 进一步的工作正在进行中.

参 考 文 献

- 1 Barrie M S, Delaire J A. *New J. Chem.*, 1992, 16: 801
- 2 *Polymers in Aqueous Media; Advances in Chemistry Series No. 223*. Washington DC: Chemical Society Press 1989
- 3 Shaw K G, Leipold D P. *J. Coat. Technol.* 1985, 57: 63
- 4 Constein V G. *Polym. Prepr. (Am. Chem. Soc., Div. Polym. Chem.)* 1986, 27: 243
- 5 Heskins M, Guillet J E. *J. Macromol. Sci.*, 1968, A2: 1441
- 6 Shiroya T, Tamura N, Yasui M, et al. *Colloids and Surfaces B: Biointerfaces*, 1995, 4: 267
- 7 Shiroya T, Yasui M, Fujimoto K, et al. *Colloids and Surfaces B: Biointerfaces*, 1995, 4: 275
- 8 Stayton P S, Shimoboji T, Long C, et al. *Nature*, 1995, 378: 472
- 9 Hayashi H, Kono K, Takagishi T. *Biochimica et Biophysica Acta*, 1996, 1280: 127
- 10 Polozova A, Winnik F M. *Biochimica et Biophysica Acta*, 1997, 1326: 213

- 11 Ringsdorf H, Venzmer J, Winnik F M. *Macromolecules*, 1991, 24: 1678
- 12 Kamlet M J, Abboud J L M, Taft R W. *J. Am. Chem. Soc.*, 1977, 99: 6027
- 13 Taft R W, Kamlet M J. *J. Am. Chem. Soc.*, 1976, 98: 2886
- 14 Kamlet M J, Taft R W. *J. Am. Chem. Soc.*, 1976, 98: 377
- 15 Labban A S, Marcus Y. *J. Chem. Soc., Faraday Trans.*, 1997, 93: 7779
- 16 Vitha M F, Weckwerth J D, Odland K. et al. *J. Phys. Chem.*, 1996, 100: 18823
- 17 Zhang Xiaohong(张晓宏), Huang Pengcheng(黄鹏程), Wang Pengfei(汪鹏飞), Wu Shikang(吴世康). *Gaodeng Xuexiao Huaxue Xuebao* (高等学校化学学报), 1997, 18: 303
- 18 Shen Yanqing(沈燕清), Zhong Weibing(钟惟兵), Wang Pengfei(汪鹏飞), Wu Shikang(吴世康). *Gongneng Gaofenzi Xuebao*(功能高分子学报), 1994, 7(4): 433
- 19 Shi Xiangyang(史向阳), Sun Caomin(孙曹民), Wu Shikang(吴世康). *Gaofenzi Xuebao*(高分子学报), in press
- 20 Shi Xiangyang(史向阳), Sun Caomin(孙曹民), Wu Shikang(吴世康). *Ganguang Kexue Yu Guang Huaxue*(感光科学与光化学), 1998, 16(2): 161
- 21 Shi X Y, Sun C M, Wu S K, et al. *Journal of Materials Science*. in press
- 22 Aida T, Wada K, Inoue S. *Macromolecules*. 1987, 20: 237
- 23 Wang Pengfei(汪鹏飞). Ph. D. Dissertation(博士学位论文). Beijing(北京): Institute of Photographic Chemistry, The Chinese Academy of Sciences(中国科学院感光化学研究所), 1993
- 24 Marcus Y. *Chem. Soc. Rev.*, 1993, 21: 409

A Study on the Micellar Polarity of Hydrophobic Poly(*N*-isopropylacrylamides)*

Shi Xiangyang Wu Shikang

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

Abstract The parameters of solvent polarity(π^*) and hydrogen bond donor ability (α) of a series of different hydrophobically modified poly (*N*-isopropylacrylamides)(PNIPAM) micelles have been studied using the Kamlet-Taft solvatochromic comparison method, on the basis of the determination of the relationship between two probe's maximum wavenumber in fluorescence spectrum and solvatochromic parameters of different solvents. Results show that, at the same molar feed ratio, the micellar environments of solubilized probe molecules become more nonpolar and have much stronger hydrogen bond donating ability with the increase of the alkyl length of acrylic ester in the copolymers. While for copolymer of *N*-isopropylacrylamides and octadecyl acrylate (NIPAM-C₁₈), on increasing the molar feed ratio of ODA, the polarity of the micellar environments have the same rule as the above, however, their α have no obvious rule. A preliminary discussion about these phenomena has been given.

Keywords: Water soluble polymer, Kamlet-Taft solvatochromic comparison method, Fluorescence probe, Hydrogen bond donor ability

Received 1998-03-17, revised 1998-07-07. Correspondent: Wu Shikang. * The Project Supported by NSFC