

具有智能荧光特性的含二甲氨基查尔酮端基的 PNIPAM 研究*

罗春华** 董秋静 余 丽 王彩华 崔玉民

(阜阳师范学院化学化工学院 阜阳 236041)

摘 要 以偶氮二异丁腈为引发剂,含二甲氨基查尔酮基团的三硫代碳酸酯为链转移剂,在四氢呋喃溶剂中将 *N*-异丙基丙烯酰胺(NIPAM)通过可逆加成断裂链转移(RAFT)自由基聚合制备了具有智能荧光特性的含二甲氨基查尔酮端基的聚 *N*-异丙基丙烯酰胺(PNIPAM-DMAC),并通过红外光谱、核磁共振氢谱和紫外-可见光谱对其结构进行表征.研究了 PNIPAM-DMAC 聚合物的温敏性以及溶剂极性、温度、分子识别三重敏感的荧光特性.结果表明,PNIPAM-DMAC 聚合物的低临界溶解温度(LCST)比聚 *N*-异丙基丙烯酰胺(PNIPAM)聚合物低,且随着 PNIPAM-DMAC 聚合物分子量的降低、聚合物水溶液浓度的减小和 α -环糊精(α -CD)的加入,其 LCST 温度均升高.随着溶剂极性的增加,PNIPAM-DMAC 聚合物的荧光峰值波长基本上随着溶剂极性的增大而红移,荧光强度出现极小值和极大值,在甲醇和水中几乎无荧光,具有溶剂极性敏感的荧光特性;随着温度升高,PNIPAM-DMAC 聚合物水溶液荧光强度显著增强,同时伴随荧光发射光谱的蓝移现象,且荧光随温度交替改变而呈现出可逆变化,具有可逆的温度“开/关”特性; α -CD 的添加使得 PNIPAM-DMAC 聚合物水溶液的荧光强度增强,荧光峰值波长轻微蓝移,具有分子识别敏感的荧光特性.

关键词 聚 *N*-异丙基丙烯酰胺,温敏性,温度开关,极性敏感荧光,分子识别

智能高分子又称环境响应型高分子,具有温度、pH、电解质、光、电场、磁场等敏感的各种智能特性,引起了人们广泛的研究兴趣^[1].将一些具有分子内电荷转移特性的荧光生色团(如丹磺酰基、苯并呋喃、罗丹明、香豆素、二甲氨基查尔酮等荧光基团)引入到智能高分子中,通过调节智能高分子的结构和不同环境敏感的荧光分子,利用智能高分子相转变前后极性的变化,可获得智能响应范围(如 pH、温度敏感性的范围等)和荧光波长可调的智能荧光高分子材料^[2-13].在本文中,通过在 RAFT 试剂中引入二甲氨基查尔酮荧光基团,采用 RAFT 聚合制备了窄分布的含二甲氨基查尔酮端基的聚 *N*-异丙基丙烯酰胺(PNIPAM-DMAC),并对其结构进行了表征.进一步研究了 PNIPAM-DMAC 聚合物分子量、聚合物浓度和 α -CD 对 PNIPAM-DMAC 聚合物温敏性的影响,研究了 PNIPAM-DMAC 聚合物溶剂极性、温

度、分子识别三重敏感的荧光特性.

1 实验部分

1.1 主要仪器与试剂

AVANCE AV 400 型核磁共振谱仪(400 MHz, CDCl_3 作溶剂, TMS 为内标,瑞士布鲁克公司);WQF-510 型红外光谱仪(KBr 压片法制样,北京瑞利光学仪器有限公司);TU-1901PC 型双光束紫外可见分光光度计(北京普析通用仪器有限责任公司);聚合物分子量及其分布采用美国 Waters 公司 Waters150C 凝胶渗透色谱仪测定,配备 10^2 、 10^3 、 10^4 nm 的超级聚苯乙烯凝胶柱,DMF 作溶剂,柱温为 40°C ,流速为 1.0 mL/min ,聚苯乙烯为标样;Cary Eclipse 荧光光谱仪(美国 Varian 公司),不同溶剂中的聚合物溶液浓度为 1.0 g/L ,温度为 15°C ,温敏性荧光测试中,聚合物水溶液浓度为 5.0 g/L ,测试温度为 15°C 和 45°C .

* 2012-02-10 收稿,2012-03-12 修稿;国家自然科学基金(基金号 50903018)、安徽省高等学校优秀青年人才基金(基金号 2010SQRL143)、安徽省高等学校自然科学研究项目(项目号 KJ2011Z297)和阜阳师范学院博士启动基金资助项目.

** 通讯联系人, E-mail: lch197919@163.com

doi:10.3724/SP.J.1105.2012.12024

N-异丙基丙烯酰胺 (NIPAM), TCI, 甲苯/正己烷重结晶, 室温真空干燥 24 h; 偶氮二异丁腈 (AIBN), 天津博迪化学试剂厂, 分析纯, 乙醇重结晶, 室温真空干燥 24 h; 含二甲氨基查尔酮基团的三硫代碳酸酯 (CTA) 为实验室自制^[14]; 四氢呋喃、丙酮、乙醚、正丙醇、乙醇、异丙醇、甲醇、乙酸乙酯、吡啶、*N,N*-二甲基甲酰胺、乙腈、正己烷、甲苯和三氯甲烷等均为市售分析纯试剂, 所用水均为蒸馏水, 未经说明上述药品和试剂均直接使用。

Table 1 Conditions and results of polymerization

Sample code	Polymerization time (h)	[NIPAM]: [CTA]: [AIBN]	Yield (%)	Molecular weight	
				M_n	M_w/M_n
PNIPAM	24	1200: 0: 1	75	46800	1.52
PNIPAM-DMAC-1	12	1200: 3: 1	20	24500	1.17
PNIPAM-DMAC-2	24	1200: 3: 1	78	34900	1.32
PNIPAM-DMAC-3	48	1200: 3: 1	93	35800	1.35

1.3 LCST 的测定

采用 TU-1901PC 型双光束紫外可见分光光度计, 外接超级恒温水浴控制温度, 测定 650 nm 处透过率随温度的变化, 透过率降到原来的 50% 时的温度确定为相转变温度 (LCST), 水溶液中聚合物浓度为 5.0 g/L, 升温速度为 0.5 K/min。

2 结果与讨论

2.1 含二甲氨基查尔酮端基的聚 *N*-异丙基丙烯酰胺的合成

采用含二甲氨基查尔酮基团的三硫代碳酸酯

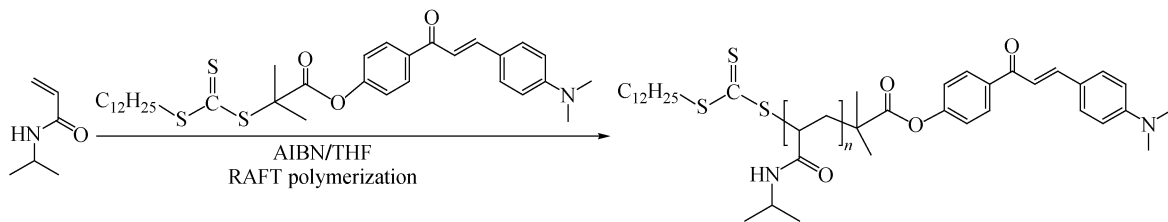


Fig. 1 The RAFT synthesis of PNIPAM-DMAC

2.2 含二甲氨基查尔酮端基的聚 *N*-异丙基丙烯酰胺的表征

通过紫外-可见吸收光谱、核磁共振氢谱和红外光谱对含二甲氨基查尔酮端基的聚 *N*-异丙基丙烯酰胺 (PNIPAM-DMAC-2) 的结构进行了表征。图 2 是 1.0 g/L 的 PNIPAM-DMAC-2 乙醇溶液的紫外-可见吸收光谱图, 从图中可见, 421.7 nm 处存在大的吸收峰, 310 nm 附近有微弱的吸收峰,

1.2 含二甲氨基查尔酮端基的聚 *N*-异丙基丙烯酰胺 (PNIPAM-DMAC) 的合成

将 NIPAM 在 CTA 存在下通过 RAFT 自由基聚合合成含二甲氨基查尔酮端基的聚 *N*-异丙基丙烯酰胺 (PNIPAM-DMAC), 具体合成条件如下: 溶剂四氢呋喃, 单体浓度为 2 mol/L, 引发剂采用 AIBN, 含二甲氨基查尔酮基团的三硫代碳酸酯为链转移剂, 氮气氛围 60℃ 聚合反应 12 ~ 48 h. 聚合物在乙醚中沉淀 3 次, 50℃ 真空干燥 24 h, 得到淡黄色粉末状固体. 聚合条件和结果见表 1。

作为 RAFT 试剂, AIBN 为引发剂, 在四氢呋喃溶液中将 NIPAM 通过 RAFT 聚合获得含二甲氨基查尔酮端基的聚 *N*-异丙基丙烯酰胺 (PNIPAM-DMAC), 聚合方程式如图 1 所示. 聚合反应结果表明 (表 1), 相同条件下加入 RAFT 试剂后, 聚合物分子量及其分布均减小; 所合成的 PNIPAM-DMAC 的数均分子量和分离产率随着聚合时间的增加而增加, 分子量分布在 1.35 以内, 分布较窄; 低转化率下聚合物分子量分布较窄 (1.17), 高转化率下由于不可逆的终止反应使聚合物分子量分布略微变宽。

分别属于二甲氨基查尔酮基团和三硫代碳酸酯基团的特征峰, 这是由于 RAFT 聚合获得的聚合物在其分子链两端存在 RAFT 试剂中的 R 基团和 Z 基团, 这也说明通过 RAFT 聚合在聚合物的端基中引入了二甲氨基查尔酮基团. 进一步通过对比 RAFT 试剂 (CTA), PNIPAM 和 PNIPAM-DMAC-2 的核磁共振氢谱证实了聚合物的结构和二甲氨基查尔酮端基的存在 (图 3). 在 PNIPAM-DMAC-2

的核磁共振氢谱图中(图 3(c)),由于聚合物分子量很大,导致聚合物中端基含量很低,在 $\delta = 8.05, 7.81, 7.77, 7.58, 7.32, 7.22$ 和 3.08 处很弱的吸收峰是二甲氨基查尔酮端基中的氢, $\delta = 1.25$ 处的小的尖峰则是端基十二烷基中的氢;另外, $\delta = 5.7 \sim 7.0$ 处的宽峰是 PNIPAM-DMAC-2 中 NIPAM 单元中酰胺上的氢, $\delta = 4.0$ 附近是 NIPAM 单元次甲基(—CH—N—)上的氢, $\delta = 2.0 \sim 2.7$ 是聚合物主链中次甲基—CH—上的氢, $\delta = 1.5 \sim 2.0$ 是聚合物主链中亚甲基—CH₂—上的氢, $\delta = 0.8 \sim 1.5$ 是 NIPAM 结构中的两个甲基上的氢. 最后,对比 CTA、PNIPAM 和 PNIPAM-DMAC-2 的红外光谱(图 4),发现 PNIPAM 和 PNIPAM-DMAC-2 具有相同的红外吸收,在 3410 和 3082 cm^{-1} 处是仲酰胺中 N—H 键的伸缩振动吸收峰,在 $2974, 2935$ 与 2877 cm^{-1} 处是 CH₃ 和 CH₂ 的 C—H 键的伸缩振动吸收峰,在 1653 和 1550 cm^{-1} 处的吸收峰归分别归属于酰胺 I 带和 II 带,在 1458 cm^{-1} 处是 CH₂ 中 C—H 键弯曲振动吸收峰,在 1385 与 1367 cm^{-1} 处是异丙基的特征峰;PNIPAM-DMAC-2 的红外光谱中没有出现 CTA 端基的吸收峰,这也是由于端基在聚合物中含量很低所引起的. 以上数据说明,采用二甲氨基查尔酮基团的三硫代碳酸酯作为 RAFT 试剂,通过 RAFT 聚合物合成了含二甲氨基查尔酮端基的聚 *N*-异丙基丙烯酰胺.

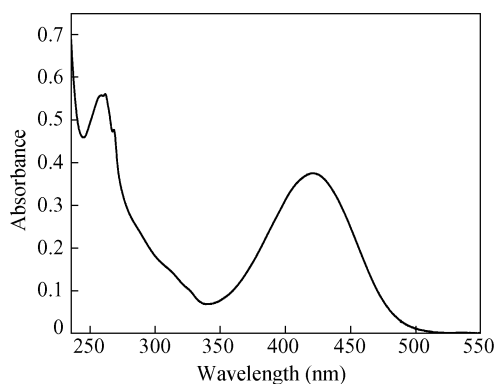


Fig. 2 UV-Vis absorption spectrum of 1.0 g/L PNIPAM-DMAC-2 in ethanol

2.3 含二甲氨基查尔酮端基的聚 *N*-异丙基丙烯酰胺的温敏性

通过测定含二甲氨基查尔酮端基的聚 *N*-异丙基丙烯酰胺水溶液的透过率随温度的变化曲线,研究了含二甲氨基查尔酮端基的聚 *N*-异丙基丙烯酰胺的温敏性以及浓度、与 α -CD 形成包结

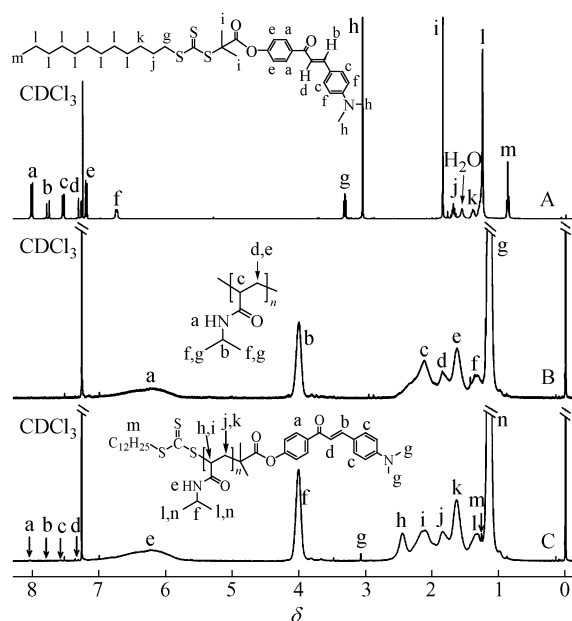


Fig. 3 ¹H-NMR spectra of CTA (A), PNIPAM homopolymer (B) and PNIPAM-DMAC-2 (C) in CDCl₃

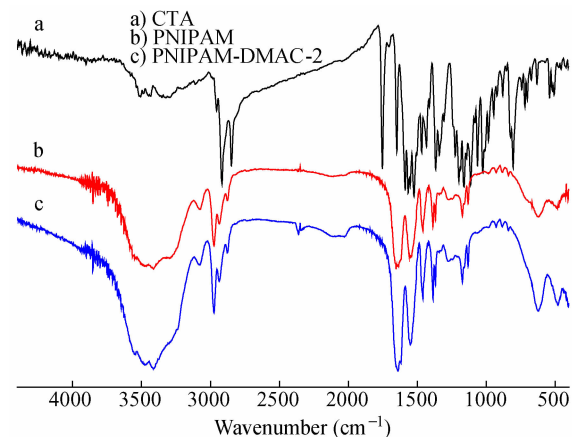


Fig. 4 FTIR spectra of CTA (a), PNIPAM homopolymer (b) and PNIPAM-DMAC-2 (c)

物对其温敏性的影响. 首先,随着温度升高,当达到聚合物溶液相转变点时,聚合物的透过率急剧降低(图 5),宏观上表现为由澄清透明变为浑浊乳状液;另外,这种透过率的变化是可逆的,当温度降低到低于其相转变点时,溶液又变得透明. 这说明含二甲氨基查尔酮端基的聚 *N*-异丙基丙烯酰胺具有聚 *N*-异丙基丙烯酰胺的温敏性. 同时,由于二甲氨基查尔酮和十二烷基憎水端基的引入,使得含二甲氨基查尔酮端基的聚 *N*-异丙基丙烯酰胺的 LCST 温度比 PNIPAM 低,且随着含二甲氨基查尔酮端基的聚 *N*-异丙基丙烯酰胺的分子量的增大其 LCST 温度降低的幅度越大(图

6). PNIPAM 的温敏性受到末端基团和分子量双重影响,低分子量的 PNIPAM 的温敏性受末端基团控制,而较高分子量的 PNIPAM 的温敏性主要受到分子量影响^[15]. 本文中合成的聚合物分子量较大,LCST 温度主要受到分子量的控制,含二甲氨基查尔酮端基的聚 *N*-异丙基丙烯酰胺中的憎水端基使其更容易发生相转变,表现为其 LCST 温度比 PNIPAM 低,同时聚合物分子量的增大使得聚合物更加容易集聚,导致 LCST 温度随分子量增加而降低.

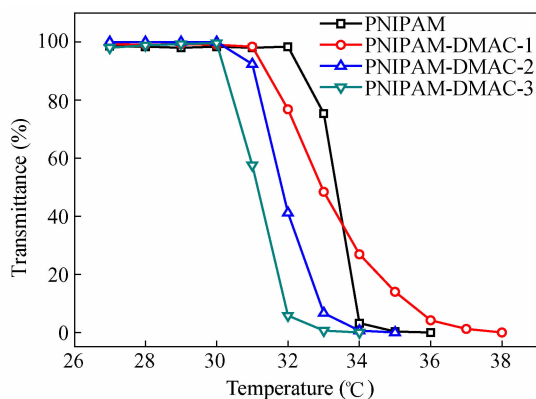


Fig. 5 The change of transmittance of 5.0 g/L polymer aqueous solution as function of temperature

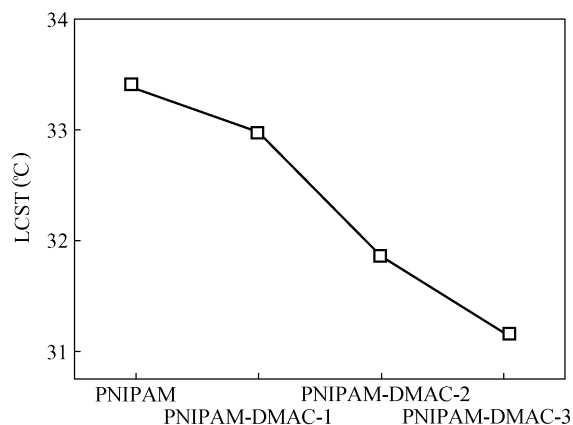


Fig. 6 LCST value of different polymers measured by dynamic light scattering and transmittance

其次,研究了含二甲氨基查尔酮端基的聚 *N*-异丙基丙烯酰胺水溶液浓度与温敏性的关系. 随着 PNIPAM-DMAC-2 聚合物水溶液浓度的增加,相转变窗口变窄,变得更灵敏(图 7),而且其 LCST 温度降低(图 8). 这可能是由于高的浓度使得聚合物链之间接触几率增大,更加有利于聚合物在水中集聚,导致相转变更加灵敏和 LCST 温度更低^[15].

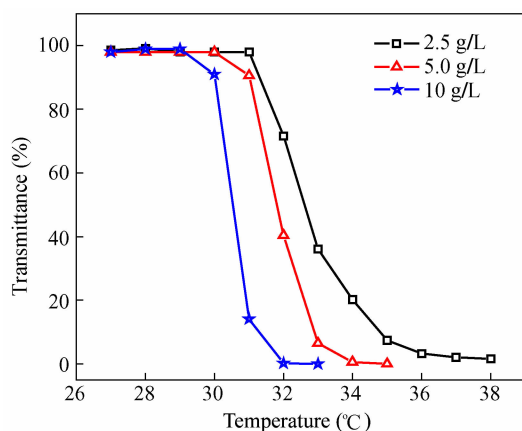


Fig. 7 The change of transmittance of PNIPAM-DMAC-2 aqueous solution of different concentrations as function of temperature

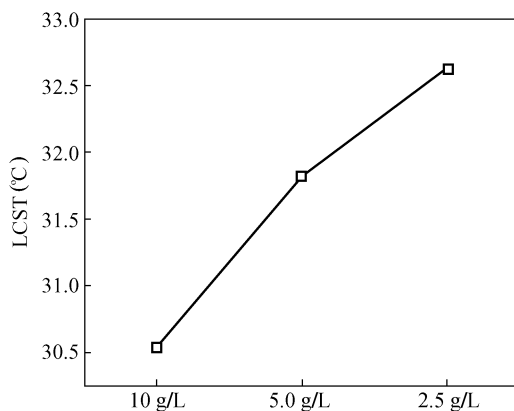


Fig. 8 The effect of concentration on LCST of PNIPAM-DMAC-2

最后,研究了 α -CD 对含二甲氨基查尔酮端基的聚 *N*-异丙基丙烯酰胺的温敏性的影响. 图 9 (a) 和 (b) 分别是 α -CD 对 PNIPAM 和 PNIPAM-DMAC-2 聚合物水溶液透过率-温度关系的影响. 结果表明, α -CD 的添加并不能改变 PNIPAM 和 PNIPAM-DMAC-2 聚合物 LCST 类型的温敏特性,但是会降低 PNIPAM 聚合物的 LCST 温度和提高 PNIPAM-DMAC-2 聚合物的 LCST 温度. 众所周知, α -CD 是一类具有憎水空腔和亲水外围结构的桶状大环化合物,能够和各种合适尺寸、形状、极性的有机分子形成包结物^[16]. PNIPAM 聚合物中端基为 AIBN 引发剂残基,由于其体积较大,不能与 α -CD 形成包结物. α -CD 在 PNIPAM 水溶液中的作用与电解质盐类似,主要起到了削弱聚合物和水之间形成的氢键,使得相转变更容易发生,导致 PNIPAM 的 LCST 温度降低. 而在 PNIPAM-DMAC-2 聚合物水溶液中, α -CD 与憎水的二甲氨

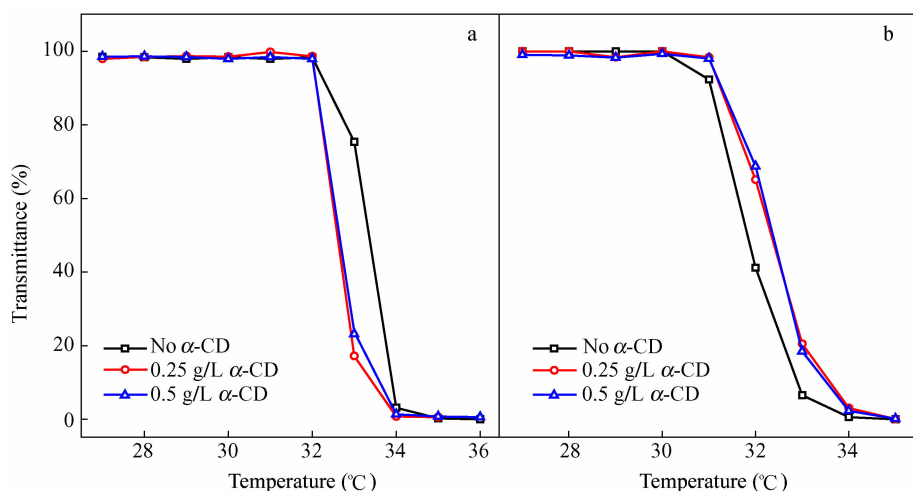


Fig. 9 The change of transmittance of 5.0 g/L of PNIPAM (a) and PNIPAM-DNAC-2 (b) aqueous solution as function of temperature at presence of different concentrations of α -CD

基查尔酮和十二烷基形成包结物,使得聚合物更加亲水,其 LCST 温度升高(图 10)。

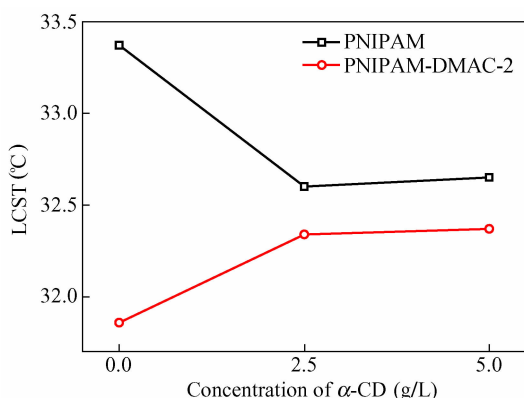


Fig. 10 The effect of α -CD on LCST of 5.0 g/L of PNIPAM and PNIPAM-DNAC-2 aqueous solutions

2.4 溶剂极性对含二甲氨基查尔酮端基的聚 *N*-异丙基丙烯酰胺荧光性能的影响

图 11 是 PNIPAM-DMAC-2 聚合物在甲苯到水(溶剂极性依次增大)溶液中的荧光光谱图,浓度为 1.0 g/L. 进一步以荧光峰值波长和强度对溶剂极性经验参数 $E_T(30)$ 作图,结果如图 12 所示. PNIPAM-DMAC-2 聚合物的荧光峰值波长基本上随着溶剂极性的增大而红移,荧光强度出现极小值和极大值,在甲醇和水中几乎无荧光(图 11 和图 12),在极性最低的甲苯溶液的荧光峰值波长反而比在极性高的四氢呋喃、乙酸乙酯、氯仿溶液中的大,强度也反而降低,具有溶剂极性敏感的荧光特性. PNIPAM-DMAC-2 聚合物端基中的二甲氨基查尔酮是一类具有分子内电荷转移特性的化合物,具有溶致变色的特性和极性敏感荧

光^[17,18]. 按溶致变色理论^[19]可知,PNIPAM-DMAC-2 聚合物端基中的二甲氨基查尔酮荧光生色团的发光能级为 π - π^* 能级,其激发态比基态具有更大的极性,随着溶剂极性的增大,溶剂对激发态比对基态产生更大的稳定作用,结果使 π - π^* 能级减小,荧光光谱随溶剂的极性增大而向长波方向移动. 在聚合物的良溶剂中,分子链为伸展的线团状,分子链高度溶剂化,PNIPAM-DMAC-2 聚合物中端基产生的荧光与二甲氨基查尔酮一致,聚合物的作用是扩大了二甲氨基查尔酮荧光生色团在各种极性不同的溶剂中的溶解能力. 但是在甲苯溶液中,由于甲苯是 PNIPAM 的不良溶剂,PNIPAM-DMAC-2 聚合物分子链聚集,有轻微的相分离倾向,易形成胶束,宏观上表现为轻微的浑浊,其中的二甲氨基查尔酮端基也被聚合物所包裹,导致二甲氨基查尔酮周围极性增加,最终使

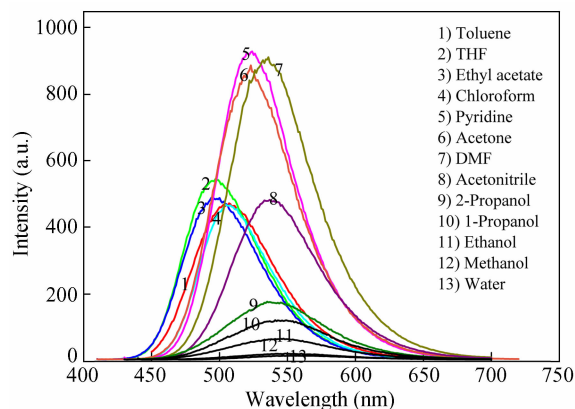


Fig. 11 The fluorescent spectra of 1.0 g/L PNIPAM-DMAC-2 in different solvents

得 PNIPAM-DMAC-2 聚合物在甲苯溶液中的荧光峰值波长反而比在极性高的四氢呋喃、乙酸乙酯、氯仿溶液中的大. 其次, PNIPAM-DMAC-2 聚合物荧光强度的变化, 可以从 $\pi-\pi^*$ 与 $n-\pi^*$ 能级的“临近效应”^[20] 和无辐射跃迁效应两方面来解释. $\pi-\pi^*$ 能级随着溶剂极性增加而有着较大幅度的降低, 而 $n-\pi^*$ 能级则降低的不多. 由图 12(b) 可以推测, 在氯仿溶剂中二甲氨基查尔酮端基的 $\pi-\pi^*$ 能级与 $n-\pi^*$ 能级最接近, 能级临近效应最显

著, 荧光强度较低. 当溶剂由四氢呋喃到氯仿变化时, $\pi-\pi^*$ 能级大于 $n-\pi^*$ 能级, 溶剂极性增大, 能级临近效应增强, 荧光强度降低. 当溶剂由氯仿到 DMF 变化时, $\pi-\pi^*$ 能级小于 $n-\pi^*$ 能级, 溶剂极性的降低使能级临近效应减弱, 荧光强度提高. 当溶剂由 DMF 到水变化, 此时无辐射跃迁效应占主导, $\pi-\pi^*$ 发光能级进一步减小, 增大了无辐射跃迁几率, 荧光强度下降. 因此, 荧光强度随溶剂极性增大出现了极小值和极大值.

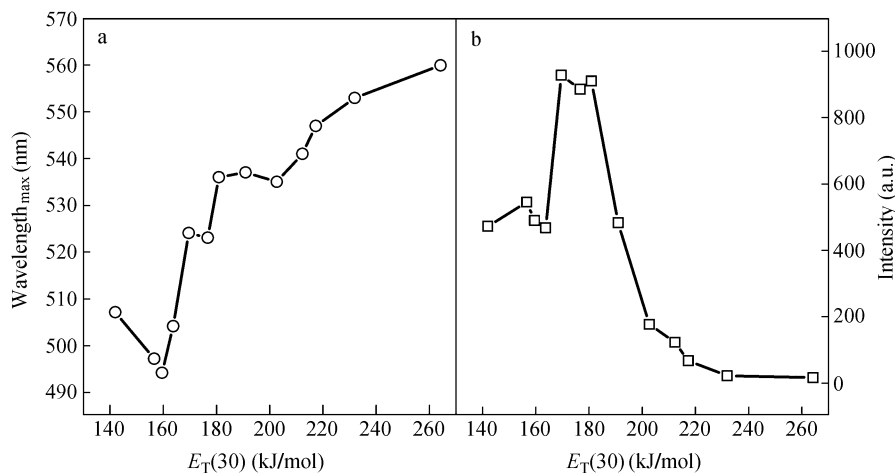


Fig. 12 The fluorescent wavelength (a) and intensity (b) of 1.0 g/L PNIPAM-DMAC-2 as function of $E_T(30)$ value

2.5 温度对含二甲氨基查尔酮端基的聚 *N*-异丙基丙烯酰胺荧光性能的影响

从含二甲氨基查尔酮端基的聚 *N*-异丙基丙烯酰胺 PNIPAM-DMAC-2 (5.0 g/L) 水溶液在 15℃ 和 45℃ 时的荧光光谱中可以得知 (图 13), 温度升高荧光强度显著增强, 同时伴随荧光发射光谱的蓝移现象. 这主要是由于 PNIPAM-DMAC-2 聚合物具有 LCST 类型的温敏性, 即低温溶解高温沉淀. 当温度达到相转变温度时, 聚合物与水形成的氢键被破坏, 聚合物疏水缔合, 发生相分离. 而在相分离前后发光生色团二甲氨基查尔酮端基周围的极性变化很大, 低温下聚合物溶解, 二甲氨基查尔酮端基处于水环境中, 水的极性很大导致 PNIPAM-DMAC-2 聚合物几乎没有荧光; 高温下聚合物疏水缔合, 二甲氨基查尔酮端基处于聚合物链的包围之中, 与水相比, 其周围微环境极性大大降低, 因此荧光强度显著增强, 荧光光谱发生蓝移.

进一步, 对 PNIPAM-DMAC-2 聚合物的可逆的温度“开/关”荧光特性进行了研究 (图 14). 随着温度在 15℃ 和 45℃ 之间的交替变化, PNIPAM-

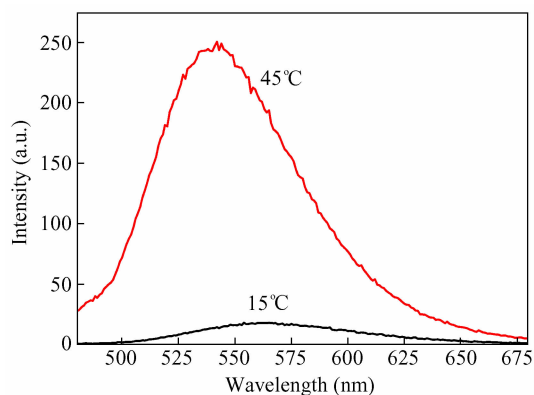


Fig. 13 The fluorescent spectra of 5.0 g/L PNIPAM-DMAC-2 aqueous solution at 15°C and 45°C

DMAC-2 聚合物水溶液荧光强度 (图 14(a)) 和波长 (图 14(b)) 也相应发生交替变化. 在 15℃ 时 PNIPAM-DMAC-2 聚合物水溶液的荧光波长均约在 560 nm 附近, 强度约在 20 a. u. 附近较小范围内波动, 在 45℃ 时 PNIPAM-DMAC-2 聚合物水溶液的荧光波长均蓝移至 540 nm 附近, 强度增强到 260 a. u. 左右, PNIPAM-DMAC-2 聚合物水溶液的荧光波长以及强度均随着温度在 15℃ 至 45℃ 之

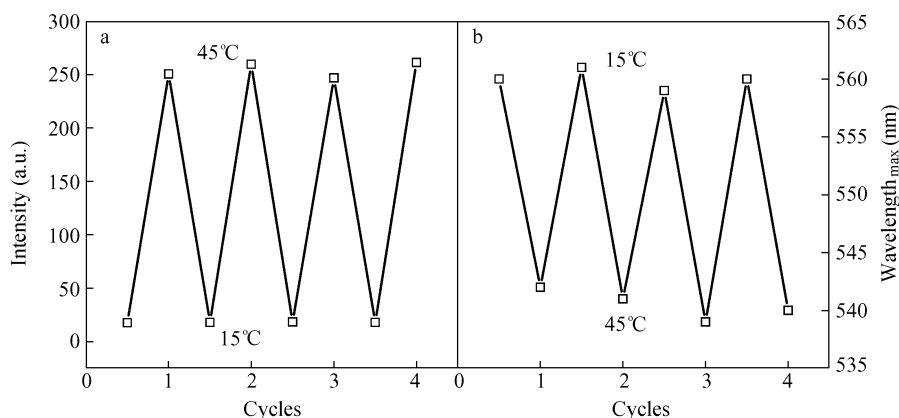


Fig. 14 The fluorescent intensity (a) and wavenumber (b) of 5.0 g/L PNIPAM-DMAC-2 aqueous solution with respect to the temperature fluctuation

间的循环变化也相应发生可逆循环,说明该 PNIPAM-DMAC-2 聚合物的荧光性能具有可逆的温度“开关”特性.

2.6 分子识别对含二甲氨基查尔酮端基的聚 *N*-异丙基丙烯酰胺荧光性能的影响

最后研究了含二甲氨基查尔酮端基的聚 *N*-异丙基丙烯酰胺溶与 α -CD 形成包结物后对荧光性能的影响. 图 15 是 15°C 时 α -CD 加入前后 PNIPAM-DMAC-2 聚合物水溶液的荧光光谱图. 由图 15 可知,加入 α -CD (0.25 g/L) 后 PNIPAM-DMAC-2 聚合物水溶液 (5.0 g/L) 的荧光强度从 18 a. u. 增强到 25 a. u., 荧光峰值波长也发生轻微蓝移. 由于在 0.25 g/L 的 α -CD 和 5.0 g/L 的 PNIPAM-DMAC-2 聚合物水溶液中, α -CD 和 PNIPAM-DMAC-2 聚合物的摩尔数之比为 2:1, α -CD 和 PNIPAM-DMAC-2 聚合物中的端基十二烷基和二甲氨基查尔酮形成 1:1 的包结物, 导致二甲氨基查尔酮端基外围由极性大的水环境变为极性小的疏水的 α -CD 内腔, 最终引起 PNIPAM-DMAC-2 聚合物的荧光强度增强和荧光峰值波长发生轻微蓝移. 我们也研究了 α -CD 浓度为 0.50 g/L 和 1.0 g/L 时 PNIPAM-DMAC-2 聚合物的荧光光谱, 其结果与 α -CD 浓度为 0.25 g/L 相比, 几乎没有变化, 这主要是由于 α -CD 能够和二甲氨基查尔酮基团形成稳定的包结物, 结合常数达 10^4 数量级, 当 α -CD 浓度达到 0.25 g/L 后, 二甲氨基查尔酮端基都以包结物形式存在, 进一步增加 α -CD 浓度, 包结物浓度几乎不变, 所以荧光强度不变.

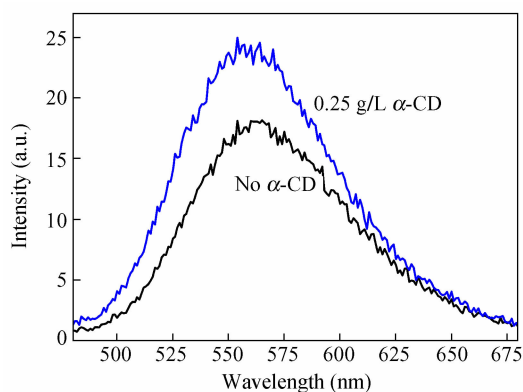


Fig. 15 The effect of α -CD on the fluorescent spectra of 5.0 g/L PNIPAM-DMAC-2 aqueous solution at 15°C

3 结论

采用含二甲氨基查尔酮基团的三硫代碳酸酯作为 RAFT 试剂, 通过 RAFT 聚合获得窄分布的含二甲氨基查尔酮端基的聚 *N*-异丙基丙烯酰胺 (PNIPAM-DMAC), 并通过紫外-可见光谱、红外光谱和核磁共振氢谱对其结构进行了确认. 由于二甲氨基查尔酮和十二烷基憎水端基的引入, 使得 PNIPAM-DMAC 的 LCST 温度比 PNIPAM 低, 且随着 PNIPAM-DMAC 聚合物分子量的降低、聚合物水溶液浓度的减小和 α -环糊精 (α -CD) 的加入, 其 LCST 温度均升高. 随着溶剂极性的增加, PNIPAM-DMAC 的荧光峰值波长基本上随着溶剂极性的增大而红移, 荧光强度出现极小值和极大值, 在甲醇和水中几乎无荧光, 具有溶剂极性敏感的荧光特性; 随着温度升高, PNIPAM-DMAC 聚合物水溶液荧光强度显著增强, 同时伴随荧光发射光谱的蓝移现象, 其荧光具有可逆的温度“开/

关”特性;加入 α -CD 后,PNIPAM-DMAC 聚合物水溶液的荧光强度得到增强,荧光峰值波长也发生轻微蓝移;荧光结果表明,PNIPAM-DMAC 聚合物

具有溶剂极性、温度、分子识别三重敏感的智能荧光特性.

REFERENCES

- 1 Schild H G. *Prog Polym Sci*,1992,17:163 ~ 249
- 2 Deo S K,Godwin H A. *J Am Chem Soc*,2000,122(1):174 ~ 75
- 3 Ono Y,Shikata T. *J Am Chem Soc*,2006,128(31):10030 ~ 10031
- 4 Salins L L E,Deo S K,Daunert S. *Sens Actuators B:Chem*,2004,97(1):81 ~ 89
- 5 Onoda M,Uchiyama S,Ohwada T. *Macromolecules*,2007,40(26):9651 ~ 9657
- 6 Uchiyama S,Makino Y. *Chem Commun*,2009,(19):2646 ~ 2648
- 7 Pietsch C,Hoogenboom R,Schubert U S. *Polym Chem*,2010,1(7):1005 ~ 1008
- 8 Pietsch C,Vollrath A,Hoogenboom R,Schubert U S. *Sensors*,2010,10(9):7979 ~ 7990
- 9 Pietsch C,Schubert U S,Hoogenboom R. *Chem Commun*,2011,47(31):8750 ~ 8765
- 10 Du J,Yao S J,Seitz W R,Bencivenga N E,Massing J O,Planalp R P,Jackson R K,Kennedy D P,Burdette S C. *Analyst*,2011,136(23):5006 ~ 5011
- 11 Chen C Y,Chen C T. *Chem Commun*,2011,47(3):994 ~ 996
- 12 Hu J M,Zhang X Z,Wang D,Hu X L,Liu T,Zhang G Y,Liu S Y. *J Mater Chem*,2011,21(47):19030 ~ 19038
- 13 Dong Qiuqing(董秋静),Luo Chunhua(罗春华),Yin Rongcan(殷榕灿),Cui Yumin(崔玉民). *Acta Polymerica Sinica(高分子学报)*,2010,(6):776 ~ 781
- 14 Dong Qiuqing(董秋静),Luo Chunhua(罗春华),Wu Zhongxian(吴忠献),Fan Jingjing(樊晶晶),Wang Caihua(王彩华),Cui Yumin(崔玉民). *Journal of Fuyang Teachers College(Natural Science)(阜阳师范学院学报(自然科学版))*,2011,28(4):41 ~ 45
- 15 Xia Y,Burke N A D,Stöver H D H. *Macromolecules*,2006,39(6):2275 ~ 2283
- 16 Szejtli J. *Chem Rev*,1998,98(5):1743 ~ 1753
- 17 Jiang Y B,Wang X J,Lin L J. *Phys Chem*,1994,98:12367 ~ 12372
- 18 Wang Hui(王辉),Mei Minghua(梅明华),Xie Hongzhi(解宏智),Fang Yu(房喻),Zhang Xiaohong(张晓宏),Wu Shikang(吴世康). *Acta Phys-Chim Sin(物理化学学报)*,2002,18(6):495 ~ 499
- 19 Rettig W,Gleiter R. *J Phys Chem*,1985,89(22):4676 ~ 4680
- 20 Siebrand W A Jr,Zgierski M Z. *J Chem Phys*,1980,72(3):1641 ~ 1646

STUDIES ON DIMETHYLAMINOCHALCONE-TERMINATED PNIPAM WITH INTELLIGENT FLUORESCENCE

Chun-hua Luo, Qiu-jing Dong, Li Yu, Cai-hua Wang, Yu-min Cui

(School of Chemistry and Chemical Engineering, Fuyang Teachers College, Fuyang 236041)

Abstract Dimethylaminochalcone-terminated PNIPAM (PNIPAM-DMAC) with intelligent fluorescence was prepared by reversible addition-fragmentation chain transfer (RAFT) polymerization of *N*-isopropylacrylamide (NIPAM) with dimethylaminochalcone-containing trithiocarbonate chain transfer agent (CTA) in THF solution using AIBN as initiator, and the structure was confirmed by FTIR, ¹H-NMR and UV-Vis spectroscopy. The thermosensitivity of PNIPAM-DMAC and the fluorescence responsive to solvent polarity, temperature and molecular recognition were investigated. The results show that PNIPAM-DMAC has a lower critical solution temperature (LCST) poly(*N*-isopropylacrylamide) (PNIPAM), and the LCST of PNIPAM-DMAC decreases with the increase of polymer molecular weight and aqueous solution concentration, increases with the addition of α -cyclodextrin (α -CD). With the increase of the solvent polarity, the fluorescence emitting wavelength of PNIPAM-DMAC redshifts basically and the intensity of fluorescence possesses maximum and minimum values, which exhibits solvent polarity sensitive fluorescence properties. Compared with the fluorescence of PNIPAM-DMAC aqueous solutions in the low and high temperatures, it is found that the fluorescence intensity of PNIPAM-DMAC has been obviously enhanced and the wavelength blueshifts in the high temperatures and the fluorescence spectroscopy changes reversibly with respect to the temperature fluctuation, which endows PNIPAM-DMAC with the reversible temperature “on/off” fluorescence properties. After the addition of α -CD to PNIPAM-DMAC aqueous solutions, the fluorescence intensity is enhanced and the wavelength shifts blue slightly, which shows molecular recognition sensitive fluorescence properties.

Keywords Poly(*N*-isopropylacrylamide), Thermosensitivity, Temperature switch, Polarity sensitive fluorescence, Molecular recognition