

温度和光双重敏感的含偶氮苯端基的 聚 *N*-异丙基丙烯酰胺研究*

罗春华** 董秋静 张文保 王彩华 张 宏 崔玉民

(阜阳师范学院化学化工学院 阜阳 236041)

摘 要 以含偶氮苯的三硫代碳酸酯(TTC-AZO)作为 RAFT 试剂,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温度和光双重敏感的含偶氮苯端基的聚 *N*-异丙基丙烯酰胺(PNIPAM-AZO),通过紫外-可见吸收光谱、红外光谱和核磁共振氢谱对其结构进行了表征.光敏性研究表明,PNIPAM-AZO 聚合物在水溶液中能够进行快速、可逆的光致顺反异构反应.温敏性结果表明,PNIPAM-AZO 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-AZO 聚合物数均分子量的增加和聚合物水溶液浓度的升高,其 LCST 温度均下降.分子量分布变宽,其 LCST 温度升高.在较高的聚合物水溶液浓度下,随着 α -环糊精(α -CD)加入量的增加,聚合物的 LCST 温度先降低而后逐渐升高;在较低的聚合物水溶液浓度下,少量 α -CD 的加入使得聚合物的 LCST 温度升高,进一步增加 α -CD 的量 LCST 温度基本不变.紫外光和可见光交替照射 PNIPAM-AZO 聚合物水溶液,其 LCST 温度呈现出可逆的升高和降低,LCST 温度的改变幅度为 0.7 K,具有光可调控的温敏特性.

关键词 聚 *N*-异丙基丙烯酰胺, 温敏性, 光敏性, 偶氮苯, 分子识别

刺激敏感聚合物又称智能聚合物,是一类在温度、pH、电解质、光、电场、磁场等环境刺激下,其自身的某些物理或化学性质(如相态、形状、表面能、溶解度等)发生相应变化的聚合物^[1],在可控药物释放、信息存储、分子开关、智能玻璃、分离膜、油田开发等领域都有着巨大的应用前景^[2-6].其中,研究最多的刺激敏感聚合物是聚 *N*-异丙基丙烯酰胺(PNIPAM),是一类具有低临界溶解温度(LCST)的温敏性聚合物,其转变温度在 32 °C 附近,通过适当的改性可以使其接近人体温度,因此得到了深入广泛的研究.通过将一些功能基团引入到 PNIPAM 中,可以赋予其多种刺激响应的智能特性.如将少量丙烯酸与 PNIPAM 共聚,可获得具有温度和 pH 双重敏感的聚合物^[7,8];又如将偶氮苯、螺吡喃等光敏基团引入到 PNIPAM 的端基或侧链中,可以使得 PNIPAM 具有光和温度双重敏感的特性^[9-16].在本文中,采用含偶氮苯的三硫代碳酸酯作为 RAFT 试剂,通过 RAFT 聚合

制备了窄分布的含偶氮苯端基的聚 *N*-异丙基丙烯酰胺(PNIPAM-AZO),并对其结构进行了表征.进一步考察了 PNIPAM-AZO 在水中光致顺反异构反应,研究了聚合物分子量及其分布、聚合物浓度、 α -CD 和光对 PNIPAM-AZO 聚合物温敏性的影响.

1 实验部分

1.1 主要仪器与试剂

TU-1901 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);AVANCE AV 400 核磁共振仪(400 MHz, CDCl₃ 作溶剂, TMS 为内标,瑞士布鲁克公司);WQF-510 红外光谱仪(KBr 压片法制样,北京瑞利光学仪器有限公司);Waters150C 凝胶渗透色谱仪(美国 Waters 公司),配备 10², 10³, 10⁴ 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;UV-A 形紫外辐照计,北京师范大学

* 2013-01-29 收稿,2013-03-04 修稿;国家自然科学基金(基金号 50903018)、安徽省高等学校自然科学基金(基金号 KJ2011A209)和阜阳师范学院科研项目(项目号 2011CXY04)资助.

** 通讯联系人, E-mail: lch197919@163.com

doi:10.3724/SP.J.1105.2013.13046

大学光电仪器厂。

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; α -环糊精 (α -CD), 德国 Wacker 公司, 食品级, 水中重结晶 2 次, 90 °C 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; S-十二烷基-S'-(α , α' -二甲基- α'' -乙酸偶氮苯酯)-三硫代碳酸酯 (TTC-AZO) 为实验室自制^[17]; 四氢呋喃, 甲苯、正己烷、乙醚、乙醇等均均为市售分析纯试剂, 所用水均为二次去离子水, 未经说明上述药品与试剂均直接使用。

1.2 含偶氮苯端基的聚 *N*-异丙基丙烯酰胺 (PNIPAM-AZO) 的合成

在 100 mL 三口烧瓶中加入 13.7 mg (0.083 mmol) AIBN, 136.2 mg (0.25 mmol) TTC-AZO, 11.3 g (0.1 mol) NIPAM 和 50 mL 四氢呋喃, 待全部溶解后向烧瓶中通入氮气鼓泡 30 min, 氮气氛围 60 °C 聚合反应 24 h. 聚合物在乙醚中沉淀 3 次, 50 °C 真空干燥 24 h, 得 3.05 g 淡黄色固体粉末. 在没有链转移剂 TTC-AZO 存在下聚合获得均聚物 PNIPAM. 聚合条件和结果见表 1.

Table 1 Conditions and results of the polymerizations

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-AZO1	24	1200:3:1	27	36800	1.16
PNIPAM-AZO2	48	1200:3:1	45	43700	1.15
PNIPAM-AZO3	24	1200:3:1	50	43200	1.25

PNIPAM-AZO3 was polymerized at 65 °C and other polymers were polymerized at 60 °C.

1.3 温敏性测试方法

采用 TU-1901 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 处聚合物水溶液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.

1.4 光敏性测试方法

采用紫外光或可见光照射 PNIPAM-AZO2 聚合物水溶液, 试样与紫外灯之间的距离固定在 60 cm, 聚合物浓度 1.0 g/L, 温度为 (24 ± 1) °C, 每隔一定时间, 测定紫外可见吸收光谱. 紫外光和可见光光源获得. 在 500W 紫外线高压汞灯 (北京天脉恒辉光源电器有限公司, GY-500) 下进行, 采用带通滤光片 (南通银兴光学有限公司, ZWB2) 获得 $\lambda = (365 \pm 30)$ nm 的紫外光, 紫外光强度为 2230 $\mu\text{W}/\text{cm}^2$ (UV365 探头), 采用截止型滤光片 (南通银兴光学有限公司, JB420) 获得 $\lambda > 420$ nm 的可见光, 可见光光强为 1355 $\mu\text{W}/\text{cm}^2$ (UV420 探头).

2 结果与讨论

2.1 含偶氮苯端基的聚 *N*-异丙基丙烯酰胺的合成

以 AIBN 为引发剂, S-十二烷基-S'-(α , α' -二甲基- α'' -乙酸偶氮苯酯)-三硫代碳酸酯 (TTC-

AZO) 为 RAFT 试剂, 在四氢呋喃溶液中将 NIPAM 通过 RAFT 聚合获得含偶氮苯端基的聚 *N*-异丙基丙烯酰胺 (PNIPAM-AZO). 初步考察了聚合反应温度和时间对聚合反应的影响, 结果列于表 1 中. 未加 RAFT 试剂下聚合获得的 PNIPAM 的分子量大且分子量分布较宽; RAFT 试剂存在下, 聚合物分子量和分子量分布均减小, 分离产率降低; 随着聚合时间的延长, 所合成的 PNIPAM-AZO 的数均分子量和分离产率均增加, 分子量分布在 1.16 以内, 分布较窄; 温度升高, PNIPAM-AZO 的数均分子量和分离产率均增加, 但分子量分布变宽 (1.25), 这说明较低的温度下有利于单分散聚合物的获得.

2.2 含偶氮苯端基的聚 *N*-异丙基丙烯酰胺的表征

通过紫外-可见吸收光谱、红外光谱和核磁共振氢谱对含偶氮苯端基的聚 *N*-异丙基丙烯酰胺 (PNIPAM-AZO2) 的结构进行了表征. PNIPAM-AZO2 在四氢呋喃、乙醇和水中的特征吸收波长分别为 320.6, 322.1 和 323.5 nm (图 1), 其吸收主要来自于聚合物中偶氮苯端基的 π - π^* 电子跃迁吸收, 另外三硫代碳酸酯端基也有贡献; 同时在 430 nm 附近存在偶氮苯端基的 n - π^* 电子跃迁吸收. 由于水的极性很大, 对极性较大的顺式偶氮苯有稳定作用, 导致 PNIPAM-AZO2 在水中存在顺

式结构的偶氮苯端基,引起 430 与 322 nm 处的吸光度比值的增加.这说明通过 RAFT 聚合在聚 *N*-异丙基丙烯酸酰胺中引入了偶氮苯端基.进一步,对比 TTC-AZO、PNIPAM 均聚物和 PNIPAM-AZO2 的红外光谱(图 2),发现 PNIPAM 均聚物和 PNIPAM-AZO2 具有相同的红外吸收,这是由于 PNIPAM-AZO2 的分子量较大,端基在聚合物中含量很低,导致 PNIPAM-AZO2 的红外光谱中没有出现偶氮苯和三硫代碳酸酯端基的吸收峰.最后,对比 RAFT 试剂(TTC-AZO)、PNIPAM 和 PNIPAM-AZO2 的核磁共振氢谱证实了聚合物的结构和偶氮苯端基的存在(图 3).在 PNIPAM-AZO2 的核磁共振氢谱图中(图 3(c)),在 $\delta = 7.95, 7.51$ 和 7.28 处弱的吸收峰是偶氮苯端基中的氢, $\delta = 1.25$ 处的小尖峰则是端基十二烷基中的氢;另外, $\delta = 5.6 \sim 7.1$ 处的宽峰是 PNIPAM-AZO2 中 NIPAM 单元中酰胺上的氢, $\delta = 4.0$ 附近是异丙基中叔碳上的氢, $\delta = 1.95 \sim 2.6$ 是聚合物主链中叔碳上的氢, $\delta = 1.5 \sim 1.95$ 是聚合物主链中亚甲基—CH₂—上的氢, $\delta = 0.9 \sim 1.5$ 是异丙基中的两个甲基上的氢.上述结果表明,采用 TTC-AZO 作为 RAFT 试剂,通过 RAFT 聚合物成功地制备了含偶氮苯端基的聚 *N*-异丙基丙烯酸酰胺.

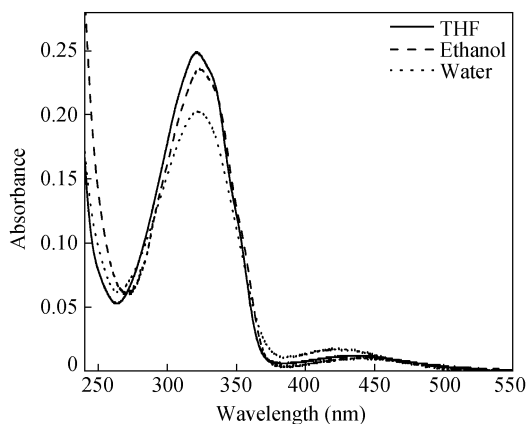


Fig. 1 UV-Vis absorption spectra of 0.4 g/L PNIPAM-AZO2 in different solvents

2.3 含偶氮苯端基的聚 *N*-异丙基丙烯酸酰胺的光敏特性

为了研究含偶氮苯端基的聚 *N*-异丙基丙烯酸酰胺水溶液中偶氮苯端基的可逆的光致顺反异构特性,考察了等温状态下 PNIPAM-AZO2 水溶液的紫外可见吸收光谱随光辐射时间的变化以及对应的特征波长处(323.5 nm)的吸光度与光照时间的可逆响应性,结果如图 4 和图 5 所示.从图

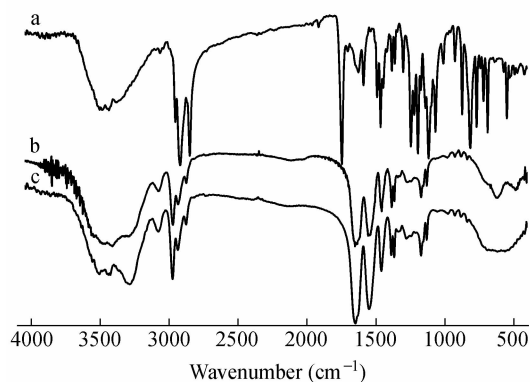


Fig. 2 FTIR spectra of TTC-AZO (a), PNIPAM homopolymer (b) and PNIPAM-AZO2 (c)

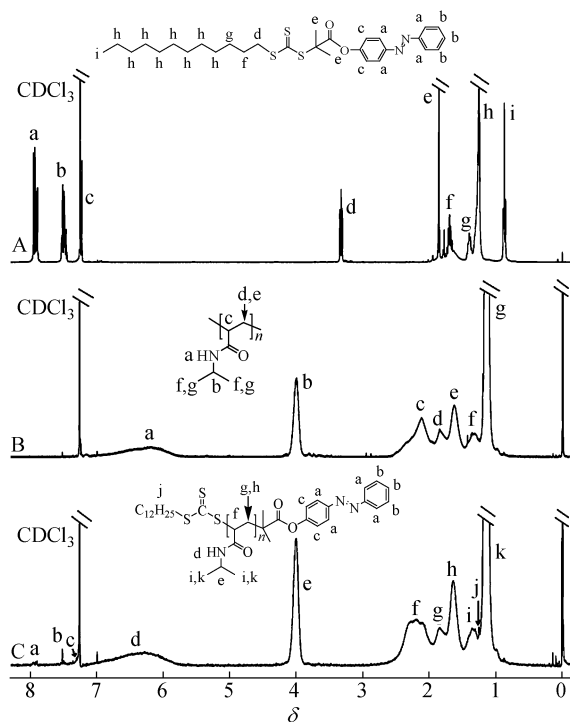


Fig. 3 ¹H-NMR spectra of TTC-AZO (A), PNIPAM homopolymer (B) and PNIPAM-AZO2 (C) in CDCl₃

4(a)和图 5(a)中可见,当采用 365 nm 的紫外光辐射 PNIPAM-AZO2 水溶液时,随着辐射时间的增加,在 323.5 nm 处归属于反式偶氮苯 $\pi-\pi^*$ 电子跃迁吸收峰迅速降低,并且此处的特征波长蓝移,在 425 nm ($n-\pi^*$ 电子跃迁吸收)处的峰轻微增强,大约经过 80 s 后异构为顺式偶氮苯状态,达到光平衡的状态;进一步紫外光辐照 1 h,特征波长恒定在 301 nm,吸光度略微降低,这可能是聚合物末端三硫代碳酸酯基团被紫外光分解所致^[17].紧接着采用大于 420 nm 的可见光辐射,大约经过 160 s 后,特征波长由 301 nm 红移至

323.5 nm, 相应的吸光度由 0.243 增大到 0.526 (图 4(b)), 此时已恢复到原来的状态(反式偶氮苯), 进一步增加可见光照射时间, 特征峰波长和吸光度没有改变(图 5(b)). 经过这一轮紫外光和可见光照射后, 聚合物又恢复到原来的反式偶氮苯状态, 不同之处在于吸光度没有恢复到 0.554, 这是由聚合物末端三硫代碳酸酯基团不可逆的光分解引起的^[17]. 下一步再进行紫外光和可

见光交替照射, PNIPAM-AZO2 聚合物的紫外可见吸收光谱呈现出相当好的光致可逆特性(图 4(c)和图 4(d)). 由于可见光的强度低于紫外光的强度, PNIPAM-AZO2 聚合物中偶氮苯端基的反-顺异构比顺-反异构速度快(图 5). 这些实验结果表明, 在水溶液中 PNIPAM-AZO2 聚合物能够进行快速、可逆的光异构化反应.

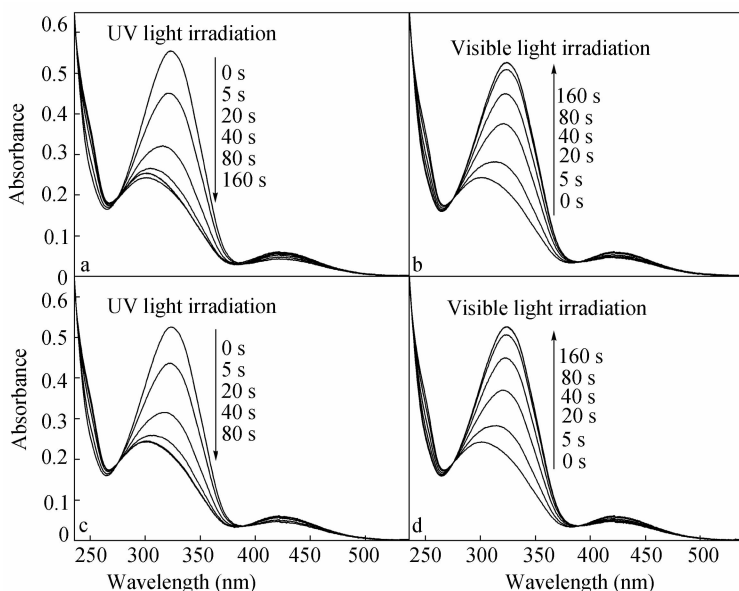


Fig. 4 UV-Vis absorption spectra of 1.0 g/L PNIPAM-AZO2 aqueous solution as a function of irradiation time using UV light irradiation (a), visible light irradiation (b), UV light irradiation (c) and visible light irradiation (d) in sequence

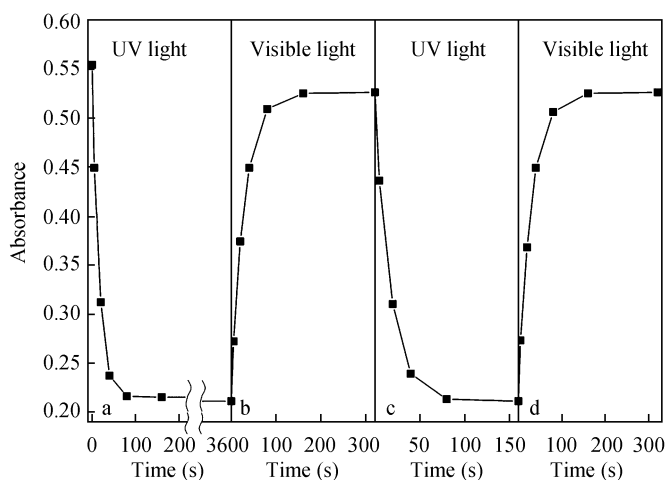


Fig. 5 Absorbance at 323.5 nm of 1.0 g/L PNIPAM-AZO2 aqueous solution as a function of irradiation time

2.4 含偶氮苯端基的聚 *N*-异丙基丙烯酰胺的温敏性

通过测定含偶氮苯端基的聚 *N*-异丙基丙烯

酰胺水溶液的透过率随温度的变化曲线, 研究了含偶氮苯端基的聚 *N*-异丙基丙烯酰胺的温敏性以及聚合物浓度、 α -CD 浓度和光辐射对其温敏性

的影响. 首先, 含偶氮苯端基的聚 *N*-异丙基丙烯酸酰胺温敏性研究表明, 含偶氮苯端基的聚 *N*-异丙基丙烯酸酰胺是一类具有低临界溶解温度 (LCST) 的温敏性聚合物. 从图 6 中可见, 由于偶氮苯和十二烷基憎水端基的引入, 使得含偶氮苯端基的聚 *N*-异丙基丙烯酸酰胺的 LCST 温度比 PNIPAM 低; 随着含偶氮苯端基的聚 *N*-异丙基丙烯酸酰胺的分子量的增大其 LCST 温度略微降低; 数均分子量相近的 PNIPAM-AZO2 和 PNIPAM-AZO3, 分子量分布宽的 PNIPAM-AZO3 的 LCST 温度高于 PNIPAM-AZO2. PNIPAM 的温敏性受到末端基团、浓度、分子量和分子量分布等多重影响, 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^[18]. 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, 含偶氮苯端基的聚 *N*-异丙基丙烯酸酰胺中的憎水端基使其更容易发生相分离, 表现为 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; 相同聚合物浓度和数均分子量下, 分子量分布变宽会使得高分子量的聚合物浓度被低分子量的聚合物稀释, 浓度的降低和分子量的降低都使得 LCST 温度升高.

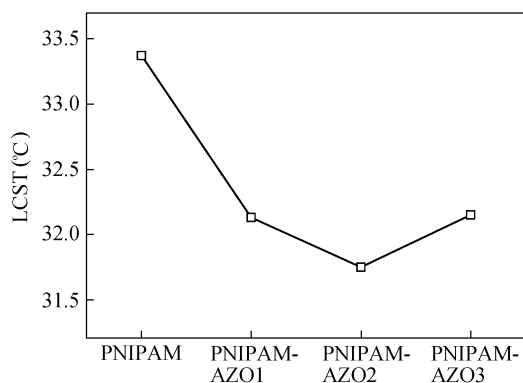


Fig. 6 LCST value of different polymers aqueous solutions (5 g/L) measured by transmittance

其次, 研究了含偶氮苯端基的聚 *N*-异丙基丙烯酸酰胺水溶液浓度与温敏性的关系. 随着 PNIPAM-AZO2 聚合物水溶液浓度由 0.5 g/L 增加到 25 g/L, 其 LCST 温度由 36 °C 降低至 30 °C 以下; 且浓度在达到 2.5 g/L 以上后, 聚合物的相转变窗口变窄, 变得更灵敏 (图 7). 这可能是由于高的浓度使得聚合物链之间的接触几率增大, 有利于聚合物集聚, 更加容易发生相转变, 表现为

LCST 温度更低和转变更加灵敏^[18].

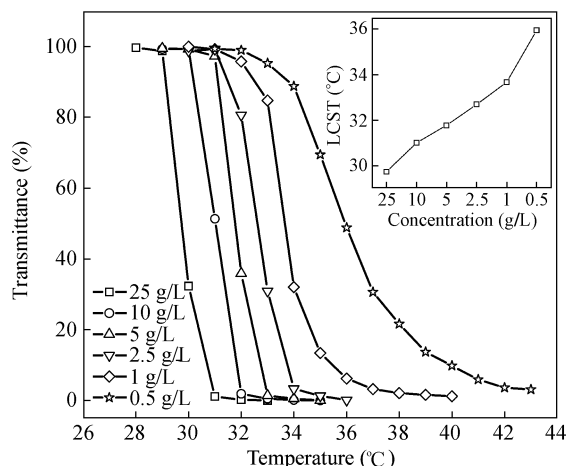


Fig. 7 The change of transmittance of PNIPAM-AZO2 aqueous solutions as function of temperature in different concentrations. The insert graph shows the effect of concentration on LCST of PNIPAM-AZO2.

进一步研究了 α -CD 对含偶氮苯端基的聚 *N*-异丙基丙烯酸酰胺的温敏性的影响. 结果表明 (图 8), 在较高的 PNIPAM-AZO2 水溶液浓度下 (25 和 10 g/L), 随着 α -CD 加入量的增加, 聚合物的 LCST 温度先降低而后逐渐升高; 在较低的聚合物水溶液浓度下 (2.5, 1 和 0.5 g/L), 少量 α -CD 的加入使得聚合物的 LCST 温度升高, 进一步增加 α -CD 的量 LCST 温度基本不变; 而中间浓度的 PNIPAM-AZO2 水溶液 (5 g/L) 的 LCST 基本上随着 α -CD 加入量的增加缓慢降低. 这种不同聚合物浓度下不同 α -CD 加入量对聚合物 LCST 温度的改变可从聚合物、水和 α -CD 三者之间相互作用来解释. 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^[19]. 在 PNIPAM-AZO2 聚合物水溶液中, α -CD 能够和聚合物中疏水的 RAFT 残基 (偶氮苯基团和十二烷基) 形成较稳定的包结物, 也能够与聚合物侧链异丙基形成包结物^[20,21]. 在较高的聚合物浓度下, 少量 α -CD 的加入, 类似于盐的作用^[22], 破坏了聚合物中憎水基团的水化结构, 导致 LCST 降低; 随着 α -CD 加入量的进一步增加, 聚合物与 α -CD 之间的相互作用占主导, 聚合物分子链被外围亲水的 α -CD 分子包围, 聚合物亲水性增强, LCST 上升, 这种作用与表面活性剂对聚合物作用类似^[22]. 而在较低的聚合物浓度下, 聚合物分子链在水中伸展, 彼此孤立, 当少量的 α -CD 的加入时

与聚合物中疏水的 RAFT 残基形成包结物, 聚合物亲水性增强, LCST 升高; 当进一步增加 α -CD 的量时, 由于聚合物浓度较低, 相转变不灵敏, α -CD 的表面活性剂效应较弱, LCST 基本没有改变.

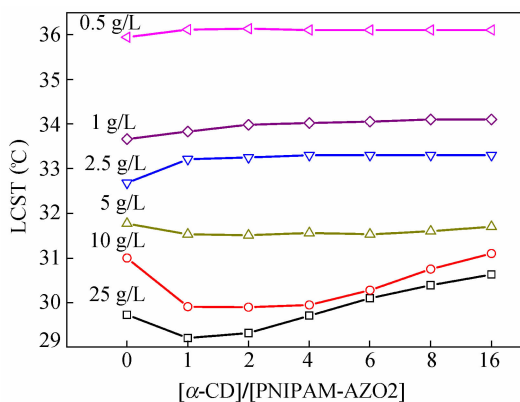


Fig. 8 The effect of α -CD on the LCST of PNIPAM-AZO2 aqueous solutions

最后, 研究了紫外光和可见光照射对含偶氮苯端基的聚 *N*-异丙基丙烯酰胺的温敏性的影响. 由图 9 可见, 浓度为 1 g/L 的 PNIPAM-AZO2 聚合物水溶液在经过紫外光照射后, 其相分离区域向高温移动, LCST 温度升高, 这主要由于聚合物中的偶氮苯端基在紫外光照射下发生反 \rightarrow 顺异构, 由疏水性较强的反式结构转化为亲水性较强的顺式结构, 相应地提高了聚合物在水中的溶解性, 引起 LCST 升高; 随后通过可见光照射, LCST 温度又迅速恢复到初始的状态, 这是由于顺式的偶氮苯端基在可见光照射下又异构化为反式结构所致; 多次的紫外光和可见光交替辐射, LCST 温度呈现出可逆的升高和降低. 由于 PNIPAM-AZO2 聚合物的分子量较高, 导致聚合物中偶氮苯端基的含量低, 偶氮苯端基的顺反异构对聚合物的极性改变有限, 最终导致紫外光和可见光交替辐射引起的 LCST 温度的改变幅度较小 (0.7 K). 这些实验结果说明, PNIPAM-AZO2 聚合物具有光控的温敏特性.

3 结论

采用含偶氮苯的三硫代碳酸酯 (TTC-AZO) 作为 RAFT 试剂, 通过 RAFT 聚合获得了窄分布的具有温度和光双重敏感的含偶氮苯端基的聚 *N*-异丙基丙烯酰胺 (PNIPAM-AZO), 并通过紫外-

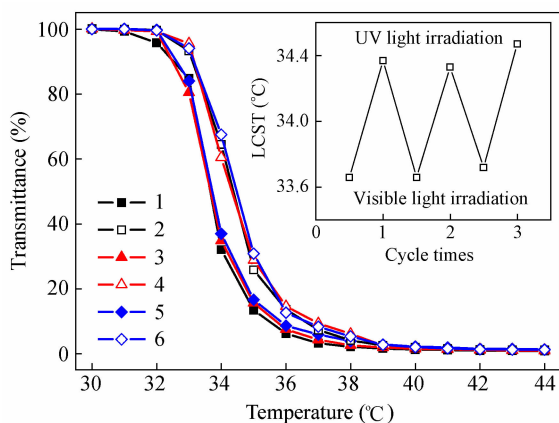


Fig. 9 The effect of UV/Vis light irradiation on the thermosensitivity of 1 g/L PNIPAM-AZO2 aqueous solution: (1) no light irradiation; (2) UV light irradiation for 1 h; (3) visible light irradiation for 10 min based on 2; (4) UV light irradiation for 10 min based on 3; (5) visible light irradiation for 10 min based on 4; and (6) UV light irradiation for 10 min based on 5

Full symbols represent *trans* state and open symbols represent *cis* state

可见吸收光谱、红外光谱和核磁共振氢谱对其结构进行了确认. PNIPAM-AZO 聚合物在水溶液中能够进行快速、可逆的光致顺反异构反应. 由于偶氮苯和十二烷基憎水端基的引入, 使得 PNIPAM-AZO 的 LCST 温度比 PNIPAM 低, 聚合物分子量和浓度的增加均有利于相转变的发生, 使聚合物 LCST 温度下降. 分子量分布变宽, 其 LCST 温度升高. α -环糊精 (α -CD) 对 PNIPAM-AZO 聚合物水溶液的 LCST 温度的影响较复杂, 在较高聚合物水溶液浓度下, 少量 α -CD 的加入, 其作用类似于盐的加入, 破坏了聚合物中憎水基团的水化结构, 引起 LCST 降低; 随着 α -CD 加入量的进一步增加, α -CD 起到了与表面活性剂类似的作用, 导致 LCST 上升. 而在较低的聚合物浓度下, 少量 α -CD 的加入, 与聚合物中疏水的 RAFT 残基形成包结物, 聚合物亲水性增强, LCST 升高; 当 α -CD 量的进一步增加, 由于聚合物浓度较低, α -CD 的表面活性剂效应较弱, LCST 基本上没有改变. 由于紫外光和可见光交替照射使得 PNIPAM-AZO 聚合物中偶氮苯基团发生可逆的顺反异构, 引起聚合物极性的可逆改变, 聚合物 LCST 温度呈现出可逆的升高和降低, 具有光可调控的温敏特性.

REFERENCES

- 1 Schild H G. *Prog Polym Sci*, 1992, 17(2):163 ~ 249
- 2 Gil E S, Hudson S M. *Prog Polym Sci*, 2004, 29(12):1173 ~ 1222
- 3 Dobrynin A V, Rubinstein M. *Prog Polym Sci*, 2005, 30(11):1049 ~ 1118
- 4 Liu F, Urban M W. *Prog Polym Sci*, 2010, 35(1-2):3 ~ 23
- 5 Urban M W. *Prog Polym Sci*, 2009, 34(8):679 ~ 687
- 6 Roy D, Cambre J N, Sumerlin B S. *Prog Polym Sci*, 2010, 35(1-2):278 ~ 301
- 7 Shibayama M, Fujikawa Y, Nomura S. *Macromolecules*, 1996, 29(20):6535 ~ 65408
- 8 Liu X B, Luo S K, Ye J, Wu C. *Macromolecules*, 2012, 45(11):4830 ~ 4838
- 9 Kungwachakun D, Irie M. *Makromol Chem, Rapid Commun*, 1988, 9(4):243 ~ 246
- 10 Jochum F D, Theato P. *Polymer*, 2009, 50(14):3079 ~ 3085
- 11 Jochum F D, Theato P. *Macromolecules*, 2009, 42(16):5941 ~ 5945
- 12 Jochum F D, Theato P. *Chem Soc Rev*, 2013, DOI:10.1039/c2cs35191a
- 13 Akiyama H, Tamaoki N. *J Polym Sci, A: Polym Chem*, 2004, 42(20):5200 ~ 5214
- 14 Akiyama H, Tamaoki N. *Macromolecules* 2007, 40(14):5129 ~ 5132
- 15 Ivanov A E, Eremeev N L, Wahlund P-O, Galaev I Y, Mattiasson B. *Polymer*, 2002, 43(13):3819 ~ 3823
- 16 Zhao Y, Tremblay L, Zhao Y. *J Polym Sci, A: Polym Chem*, 2010, 48(18):4055 ~ 4066
- 17 Luo Chunhua(罗春华), Dong Qiuqing(董秋静), Fu Qicheng(傅启成), Wang Caihua(王彩华), Cui Yumin(崔玉民). *Chemical Reagents (化学试剂)*, 2012, 34(8):703 ~ 706
- 18 Xia Y, Burke N A D, Stöver H D H. *Macromolecules*, 2006, 39(6):2275 ~ 2283
- 19 Szejtli J. *Chem Rev*, 1998, 98(5):1743 ~ 1753
- 20 Harada A, Adachi H, Kawaguchi, Kamachi M. *Macromolecules*, 1997, 30(17):5181 ~ 5182
- 21 Hashidzume A, Tomatsu I, Harada A. *Polymer*, 2006, 47(17):6011 ~ 6027
- 22 Dhara D, Chatterji P R. *J Macromol Sci, Part C: Polym Rev*, 2000, 40(1):51 ~ 68

STUDIES ON AZOBENZENE-TERMINATED PNIPAM WITH THERMOSENSITIVITY AND PHOTSENSITIVITY

Chun-hua Luo, Qiu-jing Dong, Wen-bao Zhang, Cai-hua Wang, Hong Zhang, Yu-min Cui

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

Abstract Azobenzene-terminated PNIPAM (PNIPAM-AZO) with temperature and light dual-sensitive properties was synthesized by reversible addition-fragmentation chain transfer (RAFT) polymerization of *N*-isopropylacrylamide (NIPAM) with azobenzene-containing trithiocarbonate (TTC-AZO) RAFT reagent, and the structure was confirmed by UV-Vis, FTIR and ¹H-NMR spectroscopy. The thermosensitivity and photosensitivity of PNIPAM-AZO aqueous solutions were investigated. The results show that PNIPAM-AZO aqueous solutions have rapid and reversible *trans-cis* photoisomerization properties. The lower critical solution temperature (LCST) of PNIPAM-AZO is lower than that of poly(*N*-isopropylacrylamide) (PNIPAM), and the LCST of PNIPAM-AZO decreases with the increase of both polymer number molecular weight and aqueous solution concentration, and increases as the molecular weight distribution broadens. The LCST of PNIPAM-AZO aqueous solutions of higher concentrations first decreases and then increases when the addition amount of α -cyclodextrin (α -CD) increases. However, for lower concentrations of PNIPAM-AZO aqueous solutions, the LCST first increases and then remains fairly constant. When subjected to ultraviolet (UV) and visible light irradiation alternately, the LCST of PNIPAM-AZO aqueous solution increases and decreases reversibly with a temperature amplitude of 0.7 K, which shows light-tunable thermosensitivity.

Keywords Poly(*N*-isopropylacrylamide), Thermosensitivity, Photosensitivity, Azobenzene, Molecular recognition