

聚异丙基丙烯酰胺高分子在甲醇水溶液中溶解性的拉曼光谱研究

赵荣丽 林珂 周晓国 刘世林*

(中国科学技术大学化学物理系, 合肥微尺度物质科学国家实验室(筹), 合肥 230026)

摘要: 通过测量 $-13\text{ }^{\circ}\text{C}$ (低于低临界溶解温度(LCST))时聚异丙基丙烯酰胺(PNIPAM)高分子在甲醇水溶液中的拉曼光谱非一致效应(NCE), 试图从PNIPAM与溶剂分子间的相互作用角度理解PNIPAM的溶解性. 通过比较甲醇水溶液中加入PNIPAM前后甲醇分子C—O伸缩所对应的NCE变化, 我们认为: 甲醇摩尔分数(x)在1.0–0.90范围内, PNIPAM优先吸附甲醇分子; $x=0.80$ – 0.50 时, PNIPAM优先吸附水分子; 而 $x=0.50$ – 0.20 时, PNIPAM破坏了甲醇与水所形成的三元环稳定结构. 进一步比较加入PNIPAM或其单元结构——异丙基丙酰胺(NIPPA)对甲醇水溶液NCE的影响, 发现PNIPAM通过链段间的疏水协同作用吸附了甲醇分子. 我们认为在甲醇水溶液的低浓度区间, 这种协同作用破坏了甲醇与水形成的三元环团簇结构, 而当温度升高时这种结构又重新形成, 导致了PNIPAM在甲醇水溶液中的混致不溶现象.

关键词: 拉曼光谱; PNIPAM高分子; 甲醇水溶液; 非一致效应; 溶解性; 协同作用

中图分类号: O645

Solubility of Poly(*N*-isopropylacrylamide) in Aqueous Methanol from Raman Spectroscopy

ZHAO Rong-Li LIN Ke ZHOU Xiao-Guo LIU Shi-Lin*

(Hefei National Laboratory for Physical Sciences at the Microscale, Department of Chemical Physics, University of Science and Technology of China, Hefei 230026, P. R. China)

Abstract: We measured the non-coincidence effect (NCE) in the Raman spectrum of poly(*N*-isopropylacrylamide) (PNIPAM) in aqueous methanol at $-13\text{ }^{\circ}\text{C}$ (below the lower critical solution temperature, LCST). This was done to investigate the solubility of PNIPAM in aqueous methanol by considering molecular interactions. Changes of NCE when adding PNIPAM to an aqueous methanol solution show that at the molar fraction of methanol $x=1.0$ – 0.90 , PNIPAM preferentially adsorbs methanol and at $x=0.80$ – 0.50 , PNIPAM preferentially adsorbs water. At $x=0.50$ – 0.20 , PNIPAM breaks down the ring structure composed of two methanol molecules and one water molecule. Further comparison between the changes of NCE when adding PNIPAM and its monomer NIPPA indicates that PNIPAM adsorbs methanol cooperatively through hydrophobic interactions. This cooperative interaction breaks down the methanol-water ring structure at low methanol concentrations. The consolvency phenomenon of PNIPAM in a methanol solution when heating above the LCST temperature is attributed to a reformation of the methanol-water ring structure.

Key Words: Raman spectroscopy; PNIPAM polymer; Aqueous methanol; Noncoincidence effect; Solubility; Cooperative interaction

Received: March 24, 2010; Revised: April 20, 2010; Published on Web: May 31, 2010.

*Corresponding author. Email: slliu@ustc.edu.cn; Tel: +86-551-3602323.

The project was supported by the National Natural Science Foundation of China (20873131, 20928002) and National Key Basic Research Program of China (973) (2007CB815204).

国家自然科学基金(20873131, 20928002)和国家重点基础研究发展规划项目(973) (2007CB815204)资助

© Editorial office of Acta Physico-Chimica Sinica

聚异丙基丙烯酰胺(PNIPAM)是一种环境敏感型高分子聚合物,在传感器、药物分离以及生物分离技术方面有潜在的应用价值^[1-2]. PNIPAM 在室温下能溶于水,但当温度高于最低临界溶解温度(LCST) 32 °C时^[3], PNIPAM 会从水中析出. 此外,它也能溶解于许多有机溶剂,如甲醇、丙酮、四氢呋喃^[4]等,但不存在 LCST 温度. 换言之,这些有机溶剂是PNIPAM 的良溶剂. 因此,把这些有机溶剂加入到 PNIPAM 的水溶液中有可能增强 PNIPAM 的溶解性,提高 LCST 温度,但实验发现随着有机溶剂浓度的增大, LCST 先降低后升高直至消失^[4]. 其中 PNIPAM/CH₃OH/H₂O 体系受到的关注最多,在这个体系中随着甲醇浓度的增大, LCST 先由 32 °C降至最低温度(-7.5 °C),然后升高至 14.5 °C,继而消失^[5],也就是说在室温下, PNIPAM 不溶于甲醇和水以一定比例组成的混合溶剂,即所谓的混致不溶现象.

人们对 PNIPAM 在甲醇水溶液中这种特殊相变行为的机理进行了广泛的研究^[6-10]. Schild 等^[6]用浊点法和微量热法测量了 PNIPAM 在甲醇水溶液中的相变曲线,并利用 Flory-Humgins 三体相互作用理论分析了该相变行为,认为是 PNIPAM 与溶剂间的局域微观相互作用所致. Winnik 等^[7]测量了 PNIPAM 在甲醇水溶液中的电子顺磁共振谱及 ¹³C-NMR,认为体系中 PNIPAM 优先吸附甲醇分子对产生这种现象起主要作用. Zhang 等^[8]用激光光散射方法测量 25 °C下甲醇水溶液中 PNIPAM 的尺寸大小,发现随着甲醇浓度的增大 PNIPAM 先是由链状结构逐渐塌缩形成小球,然后再伸展成链状结构. 由此,他们认为在 PNIPAM 不溶区间内水和甲醇形成了特殊的团簇结构,并认为这种团簇为 PNIPAM 高分子的不良溶剂,导致了不溶现象的发生. 之后, Katsumoto 等^[9]用红外光谱结合量子化学计算研究了此现象,认为高分子链上酰胺基团之间形成的氢键与相变现象有关. 最近, Tanaka 等^[10]提出了竞争氢键的概念,认为在 PNIPAM/甲醇/水溶液中,甲醇和水均与 PNIPAM 的酰胺基团形成氢键,在一定条件下二者的竞争会导致“两败俱伤”,都不能与PNIPAM 形成氢键,此时高分子链间的疏水相互作用使高分子塌缩,导致混致不溶现象. 虽然前人对PNIPAM 在甲醇水溶液中的相变现象进行了广泛的研究,但对其机理仍没有完全认识清楚,如 Zhang 等^[8]提到的水和甲醇形成的团簇模型缺乏直接的实验证据. 此外,甲醇水溶液自身的结构尚没有被清楚地认识,混

致不溶现象是否与混合溶剂自身结构有关等尚有待于进一步探讨.

拉曼光谱技术一直被广泛用来研究分子间相互作用和分子体系的微观结构. 在某些液体中由于分子相互作用导致分子周围呈现局部有序结构,这种局部有序结构表现为拉曼光谱中的非一致效应(NCE)^[11],即某个拉曼振动峰的各向同性成分和各向异性成分的位置不一致(NCE= $\nu_{\text{iso}}-\nu_{\text{aniso}}$). NCE 参数是研究液相分子间局域有序结构的有力工具^[12-14],如 Torii^[12]通过对比实验与理论计算的 C—O 振动和 O—H 伸缩振动的拉曼位移及 NCE,给出了 LiCl/CH₃OH 体系中 Cl⁻和 Li⁺第一个溶剂化层的微观结构. Kecki 等^[14]通过测量甲醇 C—O 振动的 NCE 值,讨论了各种溶剂对甲醇微观结构的影响.

我们认为将 PNIPAM 加入 CH₃OH/H₂O 溶液中, PNIPAM 会通过 CH₃OH 及 H₂O 相互作用,导致 CH₃OH/H₂O 局部结构的改变,这种改变应该可以通过 NCE 参数体现出来,所以通过测量甲醇水溶液中加入 PNIPAM 前后 NCE 值的变化,可以获取 PNIPAM 与溶剂分子相互作用的信息. 为了了解 PNIPAM 的单元结构——异丙基丙酰胺(NIPPA)聚合成为 PNIPAM 时对溶剂结构的影响,我们也测量了在 CH₃OH/H₂O 中加入 NIPPA 后 NCE 值的变化. 通过分析 PNIPAM 在 CH₃OH/H₂O 中的溶解状态及其与溶剂分子的相互作用,提出了导致混致不溶现象的微观机理.

1 实验部分

1.1 样品合成与溶液配制

NIPPA 和 PNIPAM 的分子结构如图 1 所示.

试剂及其纯化: 异丙胺, 三乙胺, 二氯甲烷, 苯及偶氮二异丁腈均购于国药集团化学试剂有限公司, 纯度为分析纯; 丙酰氯购于上海阿拉丁试剂有限公司, 纯度为 98%; 甲醇购于上海振兴化工一厂, 纯度

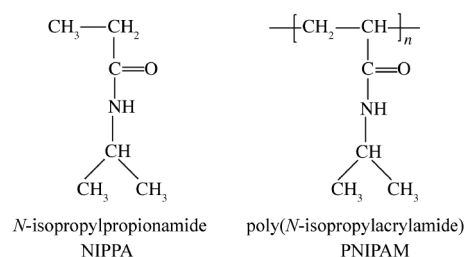


图 1 NIPPA 和 PNIPAM 的分子结构式

Fig.1 Molecular structures of NIPPA and PNIPAM

为分析纯. 异丙胺和二氯甲烷: 硫酸镁干燥过夜, 蒸馏后使用; 三乙胺: CaH_2 搅拌过夜, 蒸馏后使用; 苯: 浓硫酸洗涤至酸层无色(一般三次), 依次用水、饱和碳酸钠、水各洗涤三次, CaCl_2 干燥过夜, 蒸馏后使用; 丙酰氯: 蒸馏后使用; 水, 蒸馏后过 Millipore.

NIPPA 的合成: 将纯化过的异丙胺(20 mL)、三乙胺(50 mL)和二氯甲烷溶剂(200 mL)加入 500 mL 三口圆底烧瓶中, 在搅拌和氮气的保护下, 将用二氯甲烷稀释过的丙酰氯(20 mL)缓慢滴加到烧瓶中, 滴加时反应温度用冰水浴控制在 $0\text{ }^\circ\text{C}$, 滴加完毕后在室温下反应 24 h. 过滤除去铵盐, 旋转蒸发除去溶剂, 粗产品通过减压蒸馏得到无色晶体. $^1\text{H-NMR}$ 和拉曼光谱均表明无色晶体为 NIPPA.

PNIPAM 的合成: 采用自由基聚合法, 以苯为溶剂, 偶氮二异丁腈为引发剂, 自由基与引发剂的摩尔比为 100:1, 反应温度为 $55\text{ }^\circ\text{C}$, 具体细节见文献[15]. 静态光散射测得 PNIPAM 分子量 M_w 约为 2×10^6 , 动态光散射表明, 质均分子量与数均分子量的比值 (M_w/M_n) 约为 1.8. 该样品在室温下也是无色晶体.

溶液配制: 实验中, 首先配制一系列不同甲醇摩尔分数(x)的甲醇和水混合溶剂($x=0.20-1.0$), 每一浓度的溶剂分成三份, 其中两份分别加入 PNIPAM 和 NIPPA, 使其质量分数(w)为 5%, 第三份为纯溶剂, 作比对研究. 将含 PNIPAM 的甲醇水溶液放置在冰箱中冷冻($-24\text{ }^\circ\text{C}$)约两周, 以确保完全溶解. 在拉曼光谱实验测量中, 实验温度设为 $-13\text{ }^\circ\text{C}$, 以确保 PNIPAM 在不同浓度的甲醇水混合溶剂中始终处于完全溶解状态.

1.2 拉曼光谱实验

拉曼光谱测量采用背向散射, 实验具体细节详见文献[16-18]. 以半导体固体激光器(Coherent, Verdi-5W)产生的 532 nm 连续激光为光源, 其偏振方向由格兰棱镜和 $\lambda/2$ 波片调整为垂直于散射平面, 并由焦距 $f=5\text{ cm}$ 的石英透镜聚焦于比色皿内的样品. 拉曼散射光经由 $f=5\text{ cm}$ 和 $f=20\text{ cm}$ 的石英透镜组收集, 退片器退偏并成像会聚于三级联动单色仪(Princeton Instruments, Acton TriplePro), 最后由液氮冷却的 CCD(Princeton Instruments, Spec-10: 100B)记录. 通过旋转位于散射光收集光路上的检偏器, 可以分别探测偏振方向垂直于散射平面的拉曼光谱强度 I_{VV} 和平行于散射平面的拉曼光谱强度 I_{VH} . 再由 $I_{\text{iso}}=I_{VV}-(4/3)I_{VH}$ 和 $I_{\text{aniso}}=I_{VH}$ 得到各向同性谱强度 I_{iso} 和各向异性谱强度 I_{aniso} , 两种光谱的谱峰位置差就

是非一致效应 NCE 值. 实验中, 样品的温度始终控制在 $-13\text{ }^\circ\text{C}$, 用冷却的氮气保护样品比色皿表面, 以避免空气冷凝水的干扰.

我们选择 NCE 较大的甲醇 C—O 伸缩振动谱为测量对象, 测量了不同甲醇浓度下 $\text{CH}_3\text{OH}/\text{H}_2\text{O}$ 、PNIPAM/ $\text{CH}_3\text{OH}/\text{H}_2\text{O}$ 和 NIPPA/ $\text{CH}_3\text{OH}/\text{H}_2\text{O}$ 三个体系的 NCE 值. 每一样品每一浓度下采集 8 组, 平均得到最终结果和误差.

2 结果与讨论

2.1 拉曼光谱与非一致效应

图 2(A, B, C)分别为室温下 $\text{CH}_3\text{OH}/\text{H}_2\text{O}$ 、PNIPAM/ $\text{CH}_3\text{OH}/\text{H}_2\text{O}$ 及 NIPPA/ $\text{CH}_3\text{OH}/\text{H}_2\text{O}$ 体系不同甲醇浓度时各向同性谱和各向异性谱, 其中 $1020-1040\text{ cm}^{-1}$ 处的最强峰归属为甲醇 C—O 伸缩振动, 1100 与 1160 cm^{-1} 处较弱的谱峰归属为甲醇— CH_3 摇摆振动, 其余非常弱的若干谱峰为 PNIPAM 与 NIPPA 的拉曼光谱. 从图中可以看出, 随着甲醇浓度的降低, C—O 谱峰位置发生红移, 这与 Dixit 等^[19]的结果一致, 被认为是水分子逐渐打断甲醇分子间形成的团簇结构所致. 图 2D 为甲醇浓度 $x=1.0$ 时 C—O 伸缩振动的各向同性谱和各向异性谱, 可以明显看出两者位置的不同, 即 NCE 现象, 对于纯甲醇该 NCE 值达 6.5 cm^{-1} .

由此我们得到三个体系中甲醇 C—O 振动对应的 NCE 值随甲醇浓度的变化. 图 3A 为室温下 $\text{CH}_3\text{OH}/\text{H}_2\text{O}$ 体系 NCE 随甲醇浓度的变化. 从中可以看出, NCE 值随甲醇浓度的降低而减小, 这与 Zerda 等^[20]所测结果基本一致. Zerda 等人认为, NCE 的减小表明随着水的加入, 甲醇分子间通过氢键形成的局域微观有序结构逐渐被破坏. 我们对甲醇水溶液的研究表明^[21], 在 $x=0.30$ 附近随甲醇浓度减小 NCE 值不再减小反而增大, 然后又继续减小. 我们推测在此浓度区域内, 两个甲醇分子和一个水分子通过氢键形成了稳定的三元环结构, 导致局域微观有序, NCE 值增大. 图 3B 为样品温度 $-13\text{ }^\circ\text{C}$ 时(低于 LCST 温度), 将 PNIPAM 加入 $\text{CH}_3\text{OH}/\text{H}_2\text{O}$ 溶液后 NCE 值随甲醇浓度的变化. 数据表明, 加入 PNIPAM 后, NCE 值的绝对变化比较小. 这与我们所配溶液的浓度有关, 一方面研究 PNIPAM 高分子与溶剂分子的相互作用要避免 PNIPAM 分子间的相互作用, 这要求高分子溶液的浓度要尽可能低, 另一方面要观察到高分子对 $\text{CH}_3\text{OH}/\text{H}_2\text{O}$ 结构的影响, 这要求所

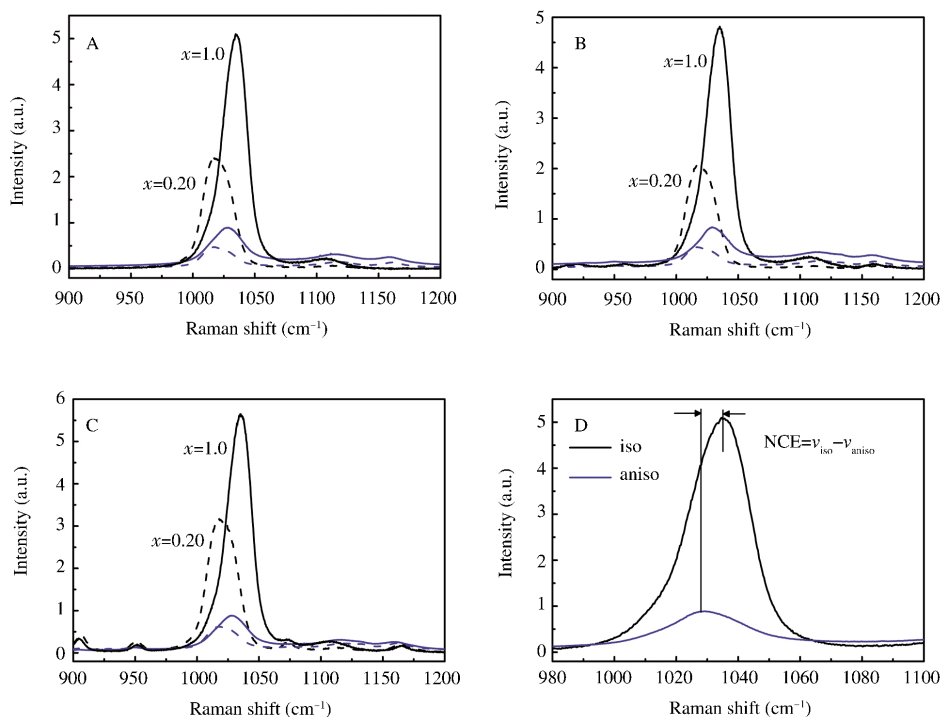


图2 室温下 $\text{CH}_3\text{OH}/\text{H}_2\text{O}$ (A)、 $\text{PNIPAM}/\text{CH}_3\text{OH}/\text{H}_2\text{O}$ (B)及 $\text{NIPPA}/\text{CH}_3\text{OH}/\text{H}_2\text{O}$ (C)体系在不同甲醇摩尔分数(x)时的各向同性拉曼光谱(实线)和各向异性拉曼光谱(虚线)以及纯甲醇溶液(D)的各向同性和各向异性拉曼光谱

Fig.2 Isotropic (solid line) and anisotropic (dashed line) Raman spectra of $\text{CH}_3\text{OH}/\text{H}_2\text{O}$ (A), $\text{PNIPAM}/\text{CH}_3\text{OH}/\text{H}_2\text{O}$ (B), $\text{NIPPA}/\text{CH}_3\text{OH}/\text{H}_2\text{O}$ (C) systems with different CH_3OH molar fractions (x), as well as the isotropic and anisotropic Raman spectra of pure liquid methanol (D) at room temperature

配溶液的浓度要大,所以我们选择质量分数(w)为5%,对应的PNIPAM单元结构数目与溶剂分子数目之

比约为1:100. 尽管此时NCE值的绝对变化比较小,但下面我们仍可清楚地看出PNIPAM对 $\text{CH}_3\text{OH}/\text{H}_2\text{O}$ 溶液NCE值的影响.

2.2 PNIPAM与溶剂分子相互作用

2.2.1 优先吸附

与二元体系相比,三元体系中分子间的相互作用更为复杂. 在二元溶液体系中,存在优先吸附现象^[7,22-27]. 优先吸附现象与很多因素有关,如两体间的相互作用、溶剂分子间的体积差异^[23],以及高分子侧链结构等^[24-25]. 很多高分子的三元体系,如PMMA/CIBu/MeCN^[23]、PVA/NMA/ H_2O ^[26]等体系都存在优先吸附现象. 本研究的PNIPAM/ $\text{CH}_3\text{OH}/\text{H}_2\text{O}$ 体系中也发现了该现象^[7,27]. Winnik等^[7]通过高分子自旋标定的电子顺磁共振谱,认为该体系中PNIPAM优先吸附甲醇分子. 但Chen等^[27]利用Read理论^[22]计算优先吸附因子并利用一些热力学参数,认为在 $x > 0.23$ 时,PNIPAM优先吸附甲醇;在 $x < 0.23$ 时,PNIPAM优先吸附水分子;而在 $x = 0.50-0.10$ 范围内,PNIPAM除吸附甲醇分子和水分子外,还吸附甲醇和水形成的团簇. 我们认为Winnik等^[7]对高分子进行的标定有可能影响到高分子的性质,而Chen等^[27]的推断缺

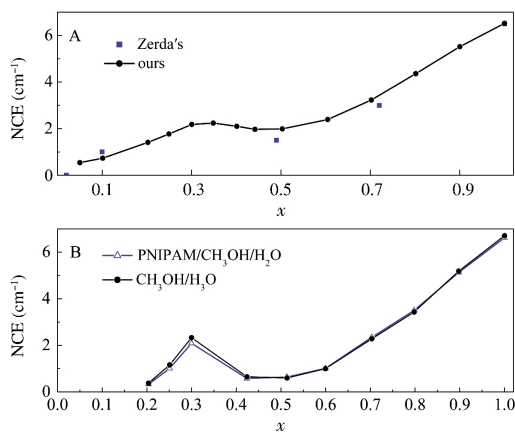


图3 (A)室温下 $\text{CH}_3\text{OH}/\text{H}_2\text{O}$ 体系中甲醇C—O伸缩振动对应的NCE值随甲醇浓度的变化以及Zerda等^[20]的结果,(B) $-13\text{ }^\circ\text{C}$ 时 $\text{CH}_3\text{OH}/\text{H}_2\text{O}$ 和 $\text{PNIPAM}/\text{CH}_3\text{OH}/\text{H}_2\text{O}$ 体系中甲醇C—O伸缩振动对应的NCE值随甲醇浓度的变化

Fig.3 (A) concentration dependent NCE in $\text{CH}_3\text{OH}/\text{H}_2\text{O}$ mixture compared with the data from Zerda *et al.*^[20] at room temperature, (B) concentration dependent NCE in $\text{PNIPAM}/\text{CH}_3\text{OH}/\text{H}_2\text{O}$ mixture compared with that in $\text{CH}_3\text{OH}/\text{H}_2\text{O}$ mixture at $-13\text{ }^\circ\text{C}$

少直接的实验证据,所以我们再次探讨 PNIPAM/ $\text{CH}_3\text{OH}/\text{H}_2\text{O}$ 体系是否存在优先吸附,以及优先吸附何种分子.我们知道,在甲醇水溶液中水分子是甲醇有序结构的破坏因素^[14,19],若 PNIPAM 优先吸附水分子,则会减弱水分子对甲醇有序结构的破坏,使得三元体系中甲醇 C—O 振动的 NCE 值相对于二元体系 $\text{CH}_3\text{OH}/\text{H}_2\text{O}$ 的 NCE 值会增大;相反,若 PNIPAM 优先吸附甲醇分子,则会使甲醇分子间的有序程度降低,使得三元体系的 NCE 值相对二元体系减小.

图 4 为 $\text{CH}_3\text{OH}/\text{H}_2\text{O}$ 体系中分别加入 PNIPAM 和 NIPPA 后,甲醇 C—O 伸缩振动 NCE 值的变化 (δ_p).从图中可以看出,向纯甲醇中加入 PNIPAM 后,体系的 NCE 值减小,即 $\delta_p < 0$.我们知道,纯甲醇中加入 PNIPAM 后,PNIPAM 通过氢键或疏水作用与甲醇结合,从而破坏甲醇分子间的相互作用,使甲醇分子间的排列有序度降低,NCE 值减小.当甲醇和水以一定比例混合作为溶剂时,PNIPAM 与溶剂间的相互作用变得更为复杂.在 $x=0.90$ 时,体系的 NCE 值也减小,表明在这个浓度下 PNIPAM 仍优先吸附甲醇分子.在 $x=0.80-0.50$ 时,与高浓度相反,体系的 NCE 值增大,即 $\delta_p > 0$.这表明在此区间 PNIPAM 优先吸附水分子,降低了水分子对甲醇局部有序结构的破坏.这种优先吸附很容易从溶剂自身的特点找到原因.从溶剂结构来看,水的氢键配位数约为 4,甲醇的氢键配位数约为 2^[20],所以水分子与 PNIPAM 的酰胺基团形成氢键的几率大于甲醇分子;此外,体积小水分子比体积大的甲醇分子更易进入高分子链包裹的区域内部^[20],所以 PNIPAM 会优先吸附

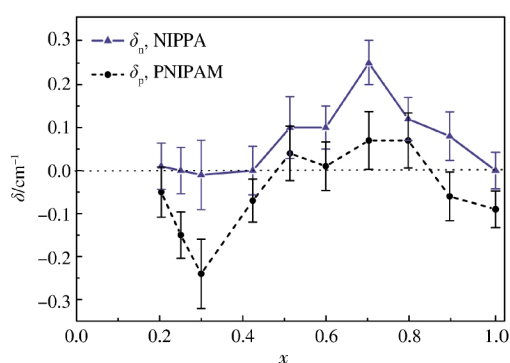


图 4 甲醇水溶液中分别加入 PNIPAM(●)和 NIPPA(▲)后引起的 NCE 变化(δ)及其与甲醇浓度的关系

Fig.4 Changes of NCE (δ) values when adding respectively PNIPAM (●) and NIPPA (▲) into the $\text{CH}_3\text{OH}/\text{H}_2\text{O}$ solution and its dependence with the concentration of methanol

水分子.当 PNIPAM 吸附了水分子后,还可以通过协同水合作用^[20]进一步吸附更多的水分子.协同水合作用是指当一个水分子克服了 PNIPAM 的异丙基位阻与酰胺基团形成氢键后,其它的水分子可以更容易地克服疏水基位阻而与酰胺基团形成氢键,这种协同作用使水分子在聚合物酰胺基团周围形成水合结构.基于同样的机理,在甲醇的低浓度区间 $x < 0.50$,PNIPAM 也应优先吸附水分子,使得 $\delta_p > 0$.而测量结果显示在 $0.20 < x < 0.50$ 区间内, $\delta_p < 0$,即甲醇的微观有序结构遭到破坏.我们^[21]的工作表明,在此浓度区域内两个甲醇分子和一个水分子通过氢键形成了稳定的三元环结构,而 PNIPAM 吸附水分子可能破坏这种团簇结构,从而导致甲醇 NCE 的变化 $\delta_p < 0$.Chen^[27]和 Zhang^[19]等也认为在 $x=0.50-0.10$ 时存在甲醇和水形成的稳定团簇结构.

利用甲醇的 NCE 参数为探针,我们看到在不同浓度的甲醇水溶液中,PNIPAM 优先吸附的物种不同.Winnik 等^[7]提出 PNIPAM 优先吸附甲醇分子,但未指明对浓度的依赖性.Chen 等^[27]的理论计算虽然表明不同浓度时 PNIPAM 优先吸附的分子不同,但是他们认为 $x > 0.23$ 时 PNIPAM 优先吸附甲醇分子,只有在 $x < 0.23$ 时才优先吸附水分子.而我们的实验结果表明,在 $x > 0.23$ 时至少存在两个浓度范围,只有在极高浓度时($0.90 < x < 1.0$)PNIPAM 才优先吸附甲醇分子,而在较高浓度时($0.50 < x < 0.80$)优先吸附水分子,在较低浓度时($0.20 < x < 0.50$)我们无法确定优先吸附何种分子,但观察到吸附甲醇/水形成的团簇.

对于 NIPPA/ $\text{CH}_3\text{OH}/\text{H}_2\text{O}$ 体系,我们观测到在整个浓度范围内 NCE 的变化 $\delta_n \geq 0$,即 NIPPA 优先吸附水分子.与 PNIPAM 的三元体系不同,在实验误差范围内我们没有观测到优先吸附甲醇分子,也没有观测到 NIPPA 对甲醇/水团簇的破坏.

2.2.2 链段间协同吸附

从图 4 看到, $\text{CH}_3\text{OH}/\text{H}_2\text{O}$ 溶液中分别加入相同浓度的 NIPPA 和 PNIPAM 后引起的 NCE 变化不同.虽然实验时 NIPPA 和 PNIPAM 溶液中单元结构的摩尔浓度相同,而且两个分子的官能团相同,引起的 NCE 变化不同表明,PNIPAM 与溶液分子的相互作用不仅与官能团和浓度有关,还应该与 NIPPA 聚合在一起成为高分子 PNIPAM 后,高分子链段间的相互作用有关.这一相互作用导致 NIPPA 和 PNIPAM 与对甲醇水溶液结构的影响不同.

Katsumoto 等^[9]利用红外光谱观察到了高分子链段间的氢键作用,但对其它相互作用未做研究.

从我们的实验结果来看,当 $x=1.0$ 时,向纯甲醇中加入 PNIPAM 后,甲醇的 NCE 值减小,而加入 NIPPA 后 NCE 值在实验误差范围内未观察到变化,这表明 PNIPAM 吸附的甲醇分子要明显多于 NIPPA. 我们知道, NIPPA 比其聚集体 PNIPAM 体积小,在甲醇中扩散得更广,与甲醇混合得更为均匀,吸附的甲醇分子应该更多,应对甲醇的局部有序结构破坏得更大, NCE 值减小得更多,但实验结果恰恰相反. 所以在 PNIPAM 体系中决定吸附溶剂分子多少的因素除了官能团本身外还与高分子链段间的相互作用有关. 众所周知,高分子在溶解状态时为自由舒展的无规则线团,这样高分子链段之间的距离常常较近,当两个比较靠近的链段分别吸附了甲醇分子时,会更容易地再共同吸附其余的甲醇分子,使得吸附的甲醇分子数增多,我们可以称呼这种吸附为链段间的协同吸附,如图 5 所示. 这种协同吸附在单体结构 NIPPA 中是没有的,所以 NIPPA 吸附的甲醇分子数较少. 由于实验时 NIPPA 的摩尔分数在 1% 左右,所以 NIPPA 对甲醇分子有序结构的破坏在实验误差范围内无法测到,即 $\delta_n \approx 0$.

当溶剂由纯甲醇变为甲醇水溶液时 ($0.50 < x < 0.80$), 我们看到 $\delta > 0$, 即 PNIPAM 和 NIPPA 都优先吸附水分子,但是 $\delta_p < \delta_n$ 表明 PNIPAM 比 NIPPA 吸附的水分子少,换言之,PNIPAM 比 NIPPA 吸附了更多的甲醇分子,这显示了链段间协同吸附更多地体现在吸附甲醇分子而不是水分子,而甲醇分子和水分子的差别就是甲基这个疏水基团,所以我们认为链段间协同性吸附很大程度上是通过协同疏水作用来吸附甲醇分子. 这是因为 PNIPAM 的侧链有较大的疏水基团异丙基,若聚合物的两个单元结构靠近时,首先靠近的很可能是侧链末端的异丙基,在这些区域会形成一片疏水区,如图 5 所示,在这个区域内甲醇分子会优于水分子进入,在协同疏水作用下,更多的甲醇能够被吸附到这个区域内. 我们认为正是 PNIPAM 通过协同疏水作用吸附了大量甲醇分子,减弱了由于优先吸附水分子引起的甲醇有序结构增强效果.

在甲醇低浓度区间 ($x < 0.50$), NIPPA 和 PNIPAM 会吸附甲醇与水分子形成的三元环结构. 由于这种结构比较稳定,导致 NIPPA 吸附这种团簇后并不改变甲醇的有序度,所以甲醇 NCE 值在误差范围内几

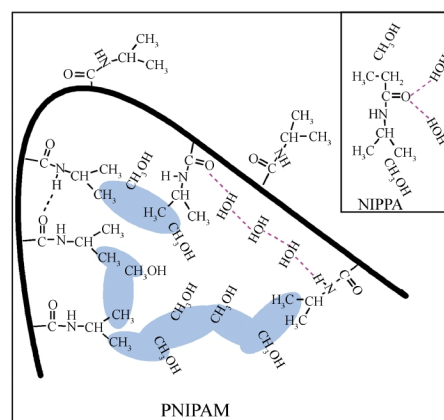


图 5 PNIPAM 高分子在甲醇水溶液中的协同吸附作用示意图

Fig.5 Schematic diagram for the cooperative adsorption of PNIPAM in aqueous methanol

The shadows indicate the cooperative adsorption areas.

When the side chains are close to each other, more methanol molecules will be adsorbed.

乎没有变化. 而 PNIPAM 体系则不一样,我们观测到 NCE 值减小,这意味着甲醇分子间的原有有序结构被破坏. 这同样也是因为协同作用. 在聚合物体系中,一个三元环团簇有很大的几率同时与几个相近的链段相互作用,导致该三元环被这些链段拉扯开,使其结构被破坏,导致 NCE 值减小.

2.3 混致不溶现象的微观机理

在上述讨论中,体系的温度为 $-13\text{ }^{\circ}\text{C}$,在该温度下 PNIPAM 处于完全溶解状态,是单相体系. 实验表明当温度升高,体系将发生相变. 图 6A 为 Winnik 等^[5]测量的相变曲线,表明随着甲醇浓度的增加,LCST 先下降后上升,曲线呈凹陷状. 室温下的混致不溶现象正是此凹陷状相变曲线的表现.

在甲醇水溶液的高浓度范围,体系不存在 LCST,即 PNIPAM 与甲醇分子之间的作用不会引起相变,因此相变现象主要是由于 PNIPAM 与水的作用造成的. 在 PNIPAM/ H_2O 体系中,当温度低于 LCST 时,水分子既可以与高分子的酰胺基团通过氢键形成亲水性水合结构^[29],也可在其疏水基周围形成水合结构^[30],使得高分子处于溶解状态. 当温度升高到 LCST 时,体系吸收能量破坏水合结构,使得高分子上吸附的水分子脱离,而 PNIPAM 在分子内氢键和疏水的联合作用下发生聚合塌缩^[3],从而发生相变. 在 PNIPAM/ $\text{CH}_3\text{OH}/\text{H}_2\text{O}$ 体系中,一部分甲醇通过氢键与酰胺基团作用,替换了一部分被高分子吸附的水分子,使得与 PNIPAM 相互作用的水分

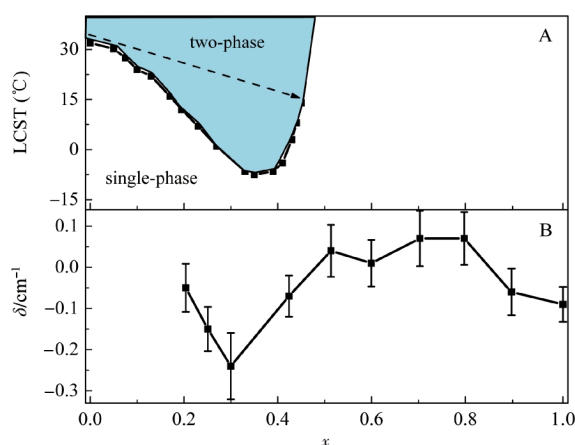


图6 PNIPAM在甲醇水溶液中的相变和加入PNIPAM后NCE值随甲醇浓度的变化。

Fig.6 Phase diagram of PNIPAM and changes of NCE in PNIPAM/CH₃OH/H₂O system

(A) The phase diagram of PNIPAM in methanol/water mixture from Ref.[5]. (B) the change of NCE value of methanol when adding PNIPAM into methanol/water mixture

子数目减少;另一方面,由于水分子在甲醇甲基周围形成水合结构的熵比在PNIPAM异丙基周围形成水合结构的熵大,水分子更倾向于在甲醇的甲基周围形成疏水性水合结构,这也使得高分子异丙基附近的水合结构减少.由于与PNIPAM吸附的水分子减少,导致使其脱附需要的能量降低,所以在PNIPAM/H₂O中加入甲醇后LCST会降低,表现在相变曲线上就是LCST随着甲醇浓度的增而降低.

随着甲醇的持续加入,PNIPAM吸附的水分子进一步减少,LCST应该会持续降低(图6A中虚线),但是实验数据却并非如此,随甲醇浓度增大LCST先降后增,出现凹陷现象.相变温度如此低,表明在此区间内仅需要很少的能量就可以使大量的水分子从高分子上脱离.如前所述,在甲醇的低浓度区间,PNIPAM处于溶解状态时会吸附并破坏比较稳定的甲醇-甲醇-水三元环团簇结构.然而,当温度升高时,从高分子上脱附的甲醇分子和水分子可以重新形成稳定的三元环团簇结构,脱附下来的溶剂分子和团簇很容易又会引起其他溶剂分子的脱离^[20],从而使得相变脱水需要的能量降低,相变温度LCST降低.我们^[21]的工作表明在 $x=0.30$ 附近,甲醇与水分子脱附后形成三元环的倾向最大,相应的LCST在 $x=0.30$ 附近达到极值,如图6(B)所示.随着甲醇浓度进一步增大,这种三元环稳定结构将会减少,所以LCST的温度将会上升.三元环团簇的存在与否影响着LCST随甲醇浓度变化曲线的变化趋

势.当甲醇浓度增大到 $x>0.45$ 时,大量的甲醇分子吸附在PNIPAM周围确保了高分子的溶解,温度升高时少量水分子的脱附自然不会引起PNIPAM的相转变.

前人对于PNIPAM在混合溶剂中的相转变机理进行了大量的研究,较为广泛接受是PNIPAM与溶剂间的局域相互作用导致了混致不溶现象,但是对相互作用的具体描述还有着较大的争论.如Winnik等^[7]认为局域相互作用表现为优先吸附甲醇分子, Katsumoto等^[9]认为是溶剂对高分子链间氢键的影响,而Tanaka等^[10]认为是甲醇和水与高分子间的氢键的竞争.我们的实验结果表明PNIPAM与溶剂间的相互作用主要为高分子链段与溶剂分子间的协同性吸附作用.正如Zhang等^[8]所提的混致不溶现象与甲醇和水形成的团簇结构有关,我们推测甲醇与水的三元环结构和协同性吸附作用共同导致了PNIPAM体系特殊的相变现象.

3 结论

本文通过观察-13℃时PNIPAM及其单元结构NIPPA对甲醇水溶液中甲醇分子NCE值的影响,分析了PNIPAM在甲醇水溶液中的优先吸附现象及链段间协同性吸附,进而推测了混致不溶现象的微观机理.我们的实验表明,甲醇浓度(x)在1.0-0.90时,PNIPAM优先吸附甲醇分子; $x=0.80-0.50$ 时,PNIPAM优先吸附水分子; $x=0.50-0.20$ 时,PNIPAM吸附并破坏甲醇与水形成的稳定的团簇结构.通过对比甲醇水溶液中相同浓度的PNIPAM和NIPPA,表明PNIPAM链段间存在协同性吸附,此协同吸附是指PNIPAM邻近的侧链间通过疏水相互作用吸附了大量甲醇分子.在甲醇的低浓度区间内,正是由于这种协同吸附破坏了甲醇与水形成的三元环团簇结构.但由于此结构比较稳定,当体系温度升高时被高分子吸附的甲醇分子和水分子脱离后又重新形成该团簇结构,进一步引起大量溶剂分子从高分子表面脱附,使得相变所需能量降低,LCST明显下降.稳定的甲醇-水三元环团簇和协同性相互作用是PNIPAM相变曲线呈凹陷状的主要原因.

References

- 1 Gil, E. S.; Hudson, S. M. *Prog. Polym. Sci.*, **2004**, *29*: 1173
- 2 Schild, H. G. *Prog. Polym. Sci.*, **1992**, *17*: 163
- 3 Maeda, Y.; Higuchi, T.; Ikeda, I. *Langmuir*, **2000**, *16*: 7503

- 4 Costa, O. R. R.; Freitas, F. S. R. *Polymer*, **2002**, **43**: 5879
- 5 Winnik, F. M.; Ringsdorf, H.; Venzmer, J. *Macromolecules*, **1990**, **23**: 2415
- 6 Schild, H. G.; Muthukumar, M.; Tirrell, D. A. *Macromolecules*, **1991**, **24**: 948
- 7 Winnik, F. M.; Ottaviani, M. F.; Bossmann, S. H.; Bossmann, S. H.; Garcia-Garibay, M.; Turro, N. J. *Macromolecules*, **1992**, **25**: 6007
- 8 Zhang, G. Z.; Wu, C. *J. Am. Chem. Soc.*, **2001**, **123**: 1376
- 9 Katsumoto, Y.; Tanaka, T.; Ihara, K.; Koyama, M.; Ozaki, Y. *J. Phys. Chem. B*, **2007**, **111**: 12730
- 10 Tanaka, F.; Koga, T.; Winnik, F. M. *Phys. Rev. Lett.*, **2008**, **101**: 028302
- 11 Fini, G.; Mirone, P. *J. Chem. Soc. Faraday Trans.*, **1974**, **70**: 1776
- 12 Torii, H. *J. Phys. Chem. A*, **1999**, **103**: 2843
- 13 Giorgini, M. G.; Torii, H.; Musso, M.; Venditti, G. *J. Phys. Chem. B*, **2008**, **112**: 7506
- 14 Kecki, Z.; Sokolowska, A.; Yarwood, J. *J. Mol. Liq.*, **1999**, **81**: 213
- 15 Zhou, S. Q.; Fan, S. Y.; Au-yeung, S. C. F.; Wu, C. *Polymer*, **1995**, **36**: 1341
- 16 Yu, Y. Q.; Lin, K.; Zhou, X. G.; Wang, H.; Liu, S. L.; Ma, X. X. *J. Phys. Chem. C*, **2007**, **111**: 8971
- 17 Yu, Y. Q.; Lin, K.; Zhou, X. G.; Wang, H.; Liu, S. L.; Ma, X. X. *J. Raman Spectrosc.*, **2007**, **38**: 1206
- 18 Lin, K.; Zhou, X. G.; Luo, Y.; Liu, S. L. *J. Phys. Chem. B*, **2010**, **114**: 3567
- 19 Dixit, S.; Poon, W. C. K.; Crain, J. *J. Phys. -Condes. Matter*, **2000**, **12**: L323
- 20 Zerda, T. W.; Thomas, H. D.; Bradley, M.; Jonas, J. *J. Chem. Phys.*, **1987**, **86**: 3219
- 21 Lin, K.; Zhou, X. G.; Luo, Y.; Liu, S. L. *J. Phys. Chem. B*, **2010**, in press
- 22 Read, B. E. *Trans. Faraday Soc.*, **1960**, **56**: 382
- 23 Horta, A. *Macromolecules*, **1981**, **14**: 1519
- 24 Katime, I. A. *Makromol. Chem.*, **1985**, **186**: 2125
- 25 Katime, I. A.; Joseba, I. I.; Sasia, P. *Polymer Bulletin*, **1990**, **23**: 455
- 26 Hong, P. D.; Huang, H. T. *Polymer*, **2000**, **41**: 6195
- 27 Chen, J. H.; Chen, H. H.; Chang, Y. X.; Chuang, P. Y.; Hong, P. D. *J. Appl. Polym. Sci.*, **2008**, **107**: 2732
- 28 Dixit, S.; Crain, J.; Poon, W. C. K.; Finney, J. L.; Soper, A. K. *Nature*, **2002**, **416**: 829
- 29 Okada, Y.; Tanaka, F. *Macromolecules*, **2005**, **38**: 4465
- 30 Frank, H. S.; Evans, M. W. *J. Chem. Phys.*, **1945**, **13**: 507