聚(N-异丙基丙烯酰胺)的分子链特性*

曾 钊 童 真

佐藤尚弘

(华南理工大学材料研究所, 广州 510641)

(大阪大学理学部, 日本大阪府丰中市)

摘要 利用光散射得到了分子量为 $2.23 \times 10^4 \sim 130 \times 10^4$ 窄分布 ($M_w/M_n \leq 1.28$) 的聚(N-异丙基丙烯酰胺) (PNIPAM) 在四氢呋喃(THF) 溶液中 25 °C 的第二维利系数 A_2 及分子链均方回转半径 $\langle S^2 \rangle$ 与分子量的关系, 即 $A_2 \propto M_w^{-0.25}$, $\langle S^2 \rangle^{1/2} = 1.56 \times 10^{-9} M_w^{0.56}$. 还测定了在 THF 和甲醇中 25 °C 的特性粘数 $[\eta]$, 得到的 Mark-Houwink 方程为 $[\eta] = 6.90 \times 10^{-5} M^{0.73}$ (THF 溶液) 和 $[\eta] = 1.07 \times 10^{-4} M^{0.71}$ (甲醇溶液). 以上结果表明 THF 和甲醇都是 PNIPAM 的良溶剂. 根据 Kurata-Stockmayer 方程计算得到 PNIPAM 在两种溶剂中的极限特征比 C_∞ 为 10.6, 说明 PNIPAM 为与聚苯乙烯相似的柔性链, 因此可以形成珠球. 还跟踪了 PNIPAM 水溶液的特性粘数在 25~31.5 °C 之间的变化, 发现特性粘数随温度升高而下降, 呈现两个阶段: 低温阶段的斜率较小而高温阶段的斜率较大, 转折温度约为 30.1 °C. 表明从 25 °C 起分子链就开始收缩, 到 30 °C 以上时升温对收缩的促进更显著.

关键词 聚(N-异丙基丙烯酰胺) 极限特征比 光散射 特性粘数

聚(N-异丙基丙烯酰胺) (PNIPAM) 的水溶液升温至约 33 °C 时发生相变, 由均相体系转变成非均相体系^[1], 化学交联的 PNIPAM 水凝胶当升温至 32 °C 左右时体积骤然收缩^[2]. 近年来, 人们致力于利用该特性开发温度响应的功能材料. 示差量热^[3]、核磁共振^[4]、荧光光谱^[5] 等实验结果表明, 上述相变为侧链异丙基之间形成疏水结合所致, 分子链间的疏水结合导致体系呈现交联网络的动态力学响应^[6]. PNIPAM 水溶液光散射则表明, 在接近相变温度时分子链已开始收缩, 由无规线团变成珠球 (globule) 结构^[7]. 分子链的线团-珠球转变 (coil-globule transition) 是以分子链本身的柔性为基础的, 而 PNIPAM 分子链的柔性却至今未知.

本文在制得了窄分布 PNIPAM 试样的基础上, 利用光散射和粘度法测定了表征分子链柔性的极限特征比 C_∞ .

1 实验

1.1 PNIPAM 试样的制备

单体 N-异丙基丙烯酰胺 (NIPAM) 为日本 Kohjin 公司的聚合级试剂, 经苯/正己烷两次重结晶. 其他试剂、溶剂均为日本和光纯药公司的特纯试剂, 经蒸馏或重结晶后使用.

1998-07-10 收稿, 1998-12-07 收修改稿

* 国家杰出青年科学基金 (批准号: 29725411) 和日本国际教育协会资助项目

聚合物用自由基溶液聚合法合成^[1, 8]. 反应温度为 60 °C, 氮气保护, 偶氮二异丁腈为引发剂, 反应时间约 8 h, 最后得到粘稠的溶液.

将产物倒入体积约 100 倍的苯/正己烷的 1:1 混合溶剂中沉淀, 以除去杂质. 沉淀下来的聚合物用丙酮溶解. 重复以上操作两次. 然后, 以丙酮为溶剂、正己烷为沉淀剂进行逐步沉淀分级, 得到分子量不同而分子量分布较窄的一系列聚(N-异丙基丙烯酰胺)级分.

1.2 测试与表征

PNIPAM 的分子量分布指数 M_w/M_n 由 Waters_150C 凝胶渗透色谱仪测定, 测试温度为 35 °C, 流动相为四氢呋喃(THF), 标准曲线根据窄分布聚苯乙烯标样制定. 结果见表 1 第 7 列.

PNIPAM 的特性粘数用改良型乌氏粘度计测量, 溶剂分别为 THF 和甲醇. 用稀释法测定不同浓度溶液的流下时间 t 以及纯溶剂的流下时间 t_0 . 恒温槽的控温精度为 ± 0.01 °C.

用 Fica 50 自动光散射仪测定 PNIPAM/THF 溶液的散射光强度, 散射强度的绝对标准为纯苯. 溶剂折光指数 n_0 和溶液折光指数增量 $(\partial n/\partial c)$ 在 (25 ± 0.1) °C 分别用阿贝折光仪和示差折光仪测定, 结果分别为 1.412 和 0.096 1 mL/g (入射波长 436 nm).

2 结果与讨论

2.1 PNIPAM 的 THF 溶液的光散射结果

光散射法是研究大分子特征的有效手段, 可以给出聚合物的重均分子量 M_w 、第二维利系数 A_2 、分子链的均方根回转半径 $\langle S^2 \rangle^{1/2}$ 等参数. 根据溶液的光散射理论^[9, 10], 由浓度为 c 的溶液在散射角 θ 的散射强度, 得该条件下的瑞利比 R_θ . 将 $(Kc/R_\theta)^{1/2}$ (K 为光学常数) 对 $\sin^2(\theta/2)$ 作图, 并外推到 $\theta \rightarrow 0$, 可得到不同浓度下的 $Kc/R_{\theta \rightarrow 0}$ 值(图 1 中的实心点). 再将 $(Kc/R_{\theta \rightarrow 0})^{1/2}$ 对 c 作图, 直线的斜率为 $M_w^{1/2} A_2$, 截距为 $M_w^{-1/2}$. 同时, 将不同角度的 $(Kc/R_\theta)^{1/2}$ 对 c 作图, 并外推到 $c \rightarrow 0$, 可得到

不同角度下的 $(Kc/R_\theta)_c^{1/2}$ 值(图 1 中的空心点). 再将 $(Kc/R_\theta)_c^{1/2}$ 对 $\sin^2(\theta/2)$ 作图, 直线斜率为 $8/3(1/M_w)^{1/2}(\pi n/\lambda_0)^2 \langle S^2 \rangle$, 截距即为 $(1/M_w)^{1/2}$, 这样可求得 $\langle S^2 \rangle$. 图 1 给出了处理试样 T100_6_2 在 THF 溶液中光散射数据的一个例子, 可见两条外推线相交于一点, 根据两条直线的截距和斜率可分别求出该试样的 M_w , A_2 和 $\langle S^2 \rangle^{1/2}$. 所有 PNIPAM 试样在 THF 中的光散射结果列于表 1 中的 2~4 列, 其中 T70-6-2 和 T70-7-1 两个试样的分子量较小, 它们的 $\langle S^2 \rangle^{1/2}$ 值已无法用光散射法得到.

因为本文所用 PNIPAM 试样的分子量分布较窄 ($M_w/M_n \leq 1.3$), 可用于探讨各种分子链特性. 图 2 中给出了 PNIPAM 在 THF 溶液中的第二维利系数 A_2 与 M_w 的双对数图. 可以看到, A_2 随分子量的增大而略有降低, 符合关系

表 1 PNIPAM 试样的光散射(THF 溶液)、溶液特性粘数以及 GPC 的测定结果

试样编号	$M_w \times 10^{-4}$	$A_2 \times 10^4$	$\langle S^2 \rangle^{1/2}/\text{nm}$	$[\eta]/\text{dL}\cdot\text{g}^{-1}$		M_w/M_n
		$/\text{mol}\cdot\text{cm}^3\cdot\text{g}^{-2}$		(MeOH)	(THF)	
D60_2_1_B1	130	2.28	43.0	2.49	1.93	1.28
T100_4_A2_2	76.9	2.35	30.5	1.70	1.32	1.26
T100_6_2	45.5	2.16	23.0	1.12	0.92	1.24
T70_2_3	16.5	3.27	13.4	0.578	0.47	1.25
T70_4_3	9.35	4.48	8.50	0.378	0.280	1.22
T70_6_2	4.94	5.76		0.221	0.177	1.21
T70_7_1	2.23	4.98		0.142		1.19
D60_5				1.13		1.23

$$A_2 \propto M_w^{-0.25} \tag{1}$$

Flory-Krigbaum 的稀溶液理论^[10]指出,在良溶剂中聚合物的第二维利系数与分子量的关系为 $A_2 \propto M_w^{-0.2}$,上述结果说明 THF 为 PNIPAM 的良溶剂.

图 2 中还给出了 PNIPAM 在 THF 溶液中的 $\langle S^2 \rangle^{1/2}$ 与 M_w 的双对数图,由该图可得到 $\langle S^2 \rangle^{1/2}$ 分子量的关系:

$$\langle S^2 \rangle^{1/2} = 1.56 \times 10^{-9} M_w^{0.56}, \tag{2}$$

图 2 PNIPAM 在 THF 和甲醇溶液中的第二维利系数和均方根回转半径随分子量变化关系 其中的指数 0.56 也与 Flory 理论^[10]预测的 0.6 接近,再次说明 THF 为 PNIPAM 的良溶剂.

2.2 PNIPAM 在 THF 和甲醇溶液中的特性粘数

图 3 给出了 PNIPAM 在 THF 及甲醇溶液中 25℃下的特性粘数与重均分子量的关系. 可以看到, $\log[\eta]$ 与 $\log M$ 呈直线关系,直线的斜率分别为 0.73(THF 溶液)和 0.71(甲醇溶液),符合 Mark-Houwink 方程式 $[\eta] = kM^\alpha$, 即

$$[\eta] = 6.90 \times 10^{-5} M_w^{0.73} \text{ (THF 溶液)}, \tag{3}$$

$$[\eta] = 1.07 \times 10^{-4} M_w^{0.71} \text{ (甲醇溶液)}. \tag{4}$$

在实验的分子量范围内, k 和 α 为常数,且 α 值均在 0.7 左右. 这表明, 25℃时 THF 和甲醇都是 PNIPAM 的良溶剂, PNIPAM 分子链在 THF 和甲醇溶液中均呈柔性链行为.

关于 PNIPAM/ 甲醇溶液的 Mark-Houwink 方程, Chiantore 等人^[11]的结果为 $k = 2.99 \times 10^{-4}$, $\alpha = 0.63$, 这种不一致是由于他们所用试样的分子量分布过宽造成的.

2.3 PNIPAM 的分子链特性

为了深入地了解 PNIPAM 在 THF 和甲醇溶液中的分子链形态以及分子链内的短程相互作用,有必要得到聚合物分子链的无扰均方末端距 $\langle R^2 \rangle_0$, 最为直接的方法是在 θ 条件下用光散

图 3 PNIPAM 在甲醇和 THF 中的特性粘数对分子量的双对数图

■——甲醇溶液, ○——四氢呋喃溶液

射法测定. 但对于PNIPAM很难找到适当的 θ 溶剂, 这样就很难直接得到 $\langle R^2 \rangle_0$. 因此我们采用 Kurata-Stockmayer 方程(KS 方程)^[9], 利用 THF 和甲醇溶液中 PNIPAM 的特性粘数和分子量数据, 计算相应的 $\langle R^2 \rangle_0$.

KS 方程是对 Flory-Fox-Schaeffgen 方程^[9]改进得到的, 精度较高, 其形式如下:

$$[\eta]^{2/3}/M^{1/3} = k_0^{2/3} + 0.363 \Phi_0 B g(\alpha_n) M^{2/3}/[\eta]^{1/3}, \quad (5)$$

其中 k_0 为 θ 条件下 Mark-Houwink 方程中的系数:

$$[\eta]_{\theta} = k_0 M^{1/2}. \quad (6)$$

由 k_0 可计算 $\langle R^2 \rangle_0/M$:

$$k_0 = \Phi_0 A^3, \quad (7)$$

$$A^2 = \langle R^2 \rangle_0/M, \quad (8)$$

(7) 式中 Φ_0 为粘度常数, 这里采用 $\Phi_0 = 2.5 \times 10^{23} \text{ mol}^{-1}$ (厘米-克-秒制单位时)^[9]; B 为与大分子和溶剂相互作用有关的热力学参数, 由下式决定:

$$B = v^2(1 - 2\chi_1)/V_1 N_A, \quad (9)$$

式中 v 为聚合物的比容, V_1 为聚合物的摩尔体积, N_A 为 Avogadro 常数. (5) 式中的 α_n 为粘度扩张因子, 即

$$\alpha_n^3 = [\eta]/[\eta]_{\theta}. \quad (10)$$

(5) 式中另一参数 $g(\alpha_n)$ 为 α_n^3 的函数, 由下式定义:

$$g(\alpha_n) = 8\alpha_n^3/(3\alpha_n^2 + 1)^{3/2}. \quad (11)$$

利用 KS 方程来决定 $\langle R^2 \rangle_0$ 的方法包括两步:

先以 $[\eta]^{2/3}/M^{1/3}$ 对 $M^{2/3}/[\eta]^{1/3}$ 作图, 由截距得到 k_0 的一级近似值 k'_0 , 然后由 (6), (10) 及 (11) 式分别计算 $[\eta]_{\theta}$, α_n 和 $g(\alpha_n)$, 再以 $[\eta]^{2/3}/M^{1/3}$ 对 $g(\alpha_n)M^{2/3}/[\eta]^{1/3}$ 作图, 得到更可靠的 k_0 值. 然后由 (7), (8) 式计算出 $\langle R^2 \rangle_0/M$. 由 PNIPAM 的 M_w 和 THF 溶液和甲醇溶液的特性粘数(表 1) 计算 $\langle R^2 \rangle_0/M$ 的结果见图 4. 对于两种溶剂, $k_0^{2/3}$ 值均为 $0.00823 \text{ dL}^{2/3} \cdot \text{g}^{-2/3}$, 可得 $\langle R^2 \rangle_0/M = 4.46 \times 10^{-17} \text{ cm}^2$.

$\langle R^2 \rangle_0/M$ 是一个反映大分子短程相互作用的参数, 当分子量足够大时, 与分子量和溶剂种类无关, 可用来表征分子链的柔性. 为了便于与其他聚合物比较, 将 $\langle R^2 \rangle_0/M$ 换算成 Flory^[12] 提出的极限特征比 C_{∞} . C_{∞} 的定义为

$$C_{\infty} = \lim_{N \rightarrow \infty} (\langle R^2 \rangle_0/Nl^2), \quad (12)$$

式中 N 为大分子链的键数, 由大分子和单体的分子量算出; l 为大分子主链的键长, 这里以 C—C 键长代替(其值为 0.154 nm)^[7]. 可利用上式将 $\langle R^2 \rangle_0/M$ 转化为 C_{∞} , 得 PNIPAM 的 C_{∞} 为 10.6. 现将几种常见的聚合物的 C_{∞} ^[12] 列于表 2 中. 由表 2 中可见, PNIPAM 的 C_{∞} 尽管高于

图4 根据KS方程计算PNIPAM的THF和甲醇溶液的 k_0 值

■——四氢呋喃溶液, ●——甲醇溶液

聚二甲基硅氧烷、聚异丁烯, 但与聚苯乙烯相近, 说明 PNIPAM 分子链还是相当柔顺的.

表 2 各种聚合物分子链的极限特征比实验值

聚合物	溶剂	温度/℃	C_{∞}
聚二甲基硅氧烷	θ 溶剂	2~90	5.7~6.2
聚异丁烯	苯	24	6.6
聚苯乙烯	环己烷	34.5(θ)	10.2
PNIPAM	THF, 甲醇	25	10.6

2.4 PNIPAM 在水溶液中特性粘数随温度变化

PNIPAM 的水溶液在 33℃ 左右发生相变, PNIPAM 在水溶液中的特性粘数随温度的变化可以跟踪分子链形态的变化. 本实验测定了相变前不同温度下 PNIPAM 试样 D60-5(粘均分子量 M_{η} 为 46.4×10^4 , M_w/M_n 为 1.23) 水溶液的特性粘数, 32℃ 时测得的数据重复性较差, 说明此时体系已变得不稳定.

对于足够稀的溶液, Huggins 常数 k' 由下式定义:

$$\eta_{sp}/c = [\eta] + k'[\eta]^2 c, \quad (14)$$

图 5 试样 D60-5 的水溶液的特性粘度和 Huggins 常数随温度变化关系

其中 η_{sp} 为增比粘度. 图 5 为 PNIPAM 水溶液的 Huggins 常数 k' 及特性粘数 $[\eta]$ 随温度变化的曲线. Huggins 常数先是随着温度的上升略有下降, 但在 30℃ 附近出现转折, 然后急剧上升到 31.5℃ 时的 0.435. Huggins 常数的增大表明此时的温度升高导致稀溶液中的 PNIPAM 分子链也发生了聚集.

从图 5 还可以看到, 在整个温度范围内, 溶液的特性粘数随温度的升高而降低. 同时, 特性粘数的下降呈现两个阶段, 两部分线段的斜率明显不同, 其转折温度大约为 30.1℃. 对于柔性链聚合物, 在良溶剂中, 当温度升高时高分子线团变得更为舒展, 特性粘数也随之增大; PNIPAM 在水溶液中的特性粘数却随温度升高而下降. 这是因为相变前疏水相互作用就已引起分子链内的聚集, 导致线团尺寸减小; 30℃ 以上时这种聚集作用就更强, 收缩加剧.

Fujishige 等人^[13]测定了 PNIPAM 回转半径和流体力学半径随温度的变化, 结果是在整个体系变为热力学不稳定之前, 已经完成了 coil-globule 转变, 没有观察到两个收缩阶段. 而 Wu 等人^[7]利用动态光散射测定了高分子量窄分布的 PNIPAM ($M_w = 1.08 \times 10^7$, $M_w/M_n = 1.06$) 在极稀水溶液中不同温度下的流体力学半径 R_h , 发现在 20℃ 时 R_h 开始下降, 约从 30℃ 起大幅下降, 但直到 31.8℃ 时都还能观察到稳定的 globule, 即表现出两个变化阶段. 陶朱等人^[14]测定了 PNIPAM 水溶液的特性粘数, 也发现其随温度升高的减小呈现两个阶段, 但不是直线. 由于他们的试样未经分级, 而 PNIPAM 水溶液的相变温度具有分子量依赖性^[8]. 所以用未经分级的试样很难正确地反映 PNIPAM 在水溶液中特性粘数与温度的关系.

上述实验结果表明, 在宏观相变发生之前, 随温度上升 PNIPAM 分子链就已经开始收缩,

而且 30 ℃以上则收缩加剧. 当浓度高于交叠浓度(overlap concentration) 时, 则发生分子链间聚集. 进一步升高温度, 溶液才会发生宏观相变.

参 考 文 献

- 1 Schild H G. Poly(N_isopropyl acrylamide): Experiment, theory and application. *Prog Polym Sci*, 1992, 17: 163
- 2 Hirokawa Y, Tanaka T. Volume phase transition in a nonionic gel. *J Chem Phys*, 1984, 81: 163
- 3 Schild H G, Tirrell D A. Microcalorimetric detection of lower critical solution temperatures in aqueous polymer solutions. *J Phys Chem*, 1990, 94: 4 352
- 4 Zeng F, Tong Z, Feng H Q. N. m. r. investigation of phase separation in poly(N_isopropyl acrylamide)/water solutions. *Polymer*, 1997, 38: 5 539
- 5 Winnik F M. Fluorescence studies of aqueous solutions of poly(N-isopropyl acrylamide) below and above their LCST. *Macromolecules*, 1990, 23: 233
- 6 Zeng F, Zheng X, Tong Z. Network formation in poly(N_isopropyl acrylamide) from water solutions during phase separation. *Polymer*, 1998, 39: 1 249
- 7 Wu Q, Zhou S. Thermodynamic stable globule state of a single poly(N_isopropyl acrylamide) chain in water. *Macromolecules*, 1995, 28: 5 388
- 8 Zheng X, Tong Z, Zeng F, et al. Phase_separation in poly(N_isopropyl acrylamide)/water solution. *Polymer J*, 1998, 30: 284
- 9 Yamakawa H. *Modern Theory of Polymer Solutions*. New York: Harper & Row, 1971. 186, 364
- 10 Flory P J. *Principles of Polymer Chemistry*. New York: Cornell University Press, 1953. 98
- 11 Chiantore O, Guaita M, Trossarelli L. Solution properties of poly(N_isopropyl acrylamide). *Makromol Chem*, 1979, 180: 969
- 12 Flory P J. *Statistical Mechanics of Chain Molecules*. New York: Interscience Publishers, 1969. 11, 40
- 13 Fujishige S, Kubota K, Ando I. Phase transition of aqueous solutions of poly(N_isopropyl acrylamide) and poly(N-isopropyl methacrylamide). *J Phys Chem*, 1989, 93: 3 311
- 14 陶 朱, 马培华, 刘 敏, 等. 聚(N-异丙基丙烯酰胺) 溶液的粘度的温度依赖性关系. *高分子学报*, 1998, (1): 21