

专 论

激光光散射研究聚(*N*-异丙基丙烯酰胺)单链及其
智能凝胶微球在水中的相变(下)*吴 奇^{1,2} 汪晓辉² 高 均²(¹ 中国科学技术大学化学物理系, 科学院选键化学开放实验室, 230026)(² 香港中文大学化学系)

(接上期)

2 聚(*N*-异丙基丙烯酰胺)微凝胶
在水中的体积相变

2.1 理论部分

凝胶体积相变热力学: 聚合物凝胶的溶胀和蜷缩可以用膨胀因子 $\alpha = (V/V_0)^{1/3} = (\Phi_r/\Phi_g)^{1/3}$ 来表征, 其中 Φ_g 和 Φ_r 分别是温度和 T 下凝胶网络的体积分数。在平均场理论中, 中性聚合物网络溶胀过程中的自由能变化 ΔG 可表示为混合自由能 ΔG_m 与链弹性自由能 ΔG_{el} 两项之和,

$$\Delta G_m = k_B T [(1 - \Phi) \ln(1 - \Phi) + \Phi - \chi \Phi^2]$$

和 $\Delta G_{el} = 3k_B T \Phi [\alpha - 1 - \ln \alpha] / (2N)$ (10)

式中 N 是两个交联点之间链段的平均聚合度; χ 为 Huggins 相互作用参数。温度对 χ 的影响可以表示为:

$$\chi = \Delta G_m / (2k_B T) = (\Delta H_m - T \Delta S_m) / (2k_B T)$$
 (11)

式中 ΔH_m 和 ΔS_m 分别为聚合物-溶剂的混合焓和混合熵。另一方面, 渗透压可表示为

$$\Pi = \Phi \partial \Delta G / \partial \Phi$$
 (12)

溶胀平衡时, $\Pi = 0$ 。综合方程(10)至(12)后得:

$$\frac{1}{T} = \frac{\Delta S}{\Delta H} + \frac{k_B}{\Delta H} \frac{\Phi}{\Phi^2} \left[\frac{\Phi}{N} (\alpha - 2\bar{\alpha}) - 2\bar{\alpha} \ln(1 - \frac{\Phi}{\alpha}) - 2\Phi \bar{\alpha} \right]$$
 (13)

由此可算出模型网络的相图。

Dusek 等^[1]根据 Flory 等提出的计算凝胶溶胀或收缩的自由能理论, 指出凝胶因温度引起的不连续体积相变过程, 可用平衡态溶胀凝胶内的溶剂的化学势:

$$\Delta \mu / RT = \ln a_1 = \ln(1 - \Phi) + \Phi - \chi \Phi^2 + \zeta \Phi^{1/3} < \bar{\alpha} >_0 - k \Phi$$
 (14)

和高分子网络内的平均链节的化学势来表示:

$$\Delta \mu / nRT = -\Phi + \chi \Phi^2 + \zeta < \bar{\alpha} >_0 (\Phi^{-2/3} / 2 + \Phi^{1/3} - 3/2) + \kappa \ln \Phi + \Phi$$
 (15)

式中下标 1 和 2 分别代表溶剂和高分子; $n = V_2/V_1$, 其中 V 是偏摩尔体积; Φ 是体积分数; χ 是 Flory-Huggins 相互作用参数; $\zeta = \rho V_1/M_c$, 其中 ρ 和 M_c 分别是凝胶在干燥状态下的密度和交联点间链段的平均分子量; $< \bar{\alpha} >_0$ 是凝胶网络的均相变形系数, 定义为干态和无扰自由链的均方末端距的比值; $0 < \kappa < 1$ 。

已知当不同浓度的两相共存时, $\mu = \mu$ 和 $\mu = \mu'$ 。结合方程 14 和 15 可知, 溶胀和塌缩共存的条件是 χ 足够大, 同时 $< \bar{\alpha} >_0$ 和 M_c 足够小。因此, 选择高分子凝胶和溶剂有较强相互作用的体系对研究体积转变较为有利。实验上, 对轻度交联的 PNIPAM 凝胶的许多研究^[3,45] 观察到在 $\sim 33^\circ\text{C}$ 附近有很陡的体积变化, 即不连续体积变化。但是, 同样在 PNIPAM 及别的水溶胶体系中连续的体积变化过程也被观察

到^[7,8,46,47]。值得注意的是:Li 和 Tanaka^[48]的理论指出随着 PNIPAM 大块凝胶的交联密度降低,连续的体积变化可变成不连续的体积相变。由方程 14 和 15 可知,只要在不稳定区外的溶液符合 $\mu = \mu$ 和 $\mu = \mu$ 的条件,不连续相变就可发生。显而易见,线性高分子单链的从无规线团到蜷曲球的转变与凝胶的溶胀和收缩之间存在着微观上的联系。即高分子凝胶的溶胀与收缩是因凝胶网络内相邻两交联点间链段的伸展或蜷缩引致,因此,将线性高分子单链从无规线团到蜷曲球转变与交联高分子凝胶的体积变化相比较,将有助于更好地理解高分子凝胶的溶胀和收缩。

2.2 结果与讨论

样品制备的细节见有关文献^[24,26]。

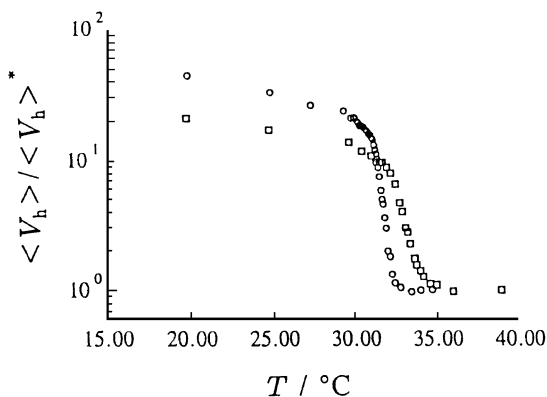


图 11 PNIPAM 线性链(O)和球形微凝胶(□)在去离子水中的溶胀比 $\langle V_h \rangle / \langle V_h \rangle^*$ 对温度的依赖

$\langle V_h \rangle^*$ 是蜷缩极限时的平均流体力学体积

图 11 显示了相对流体力学体积(V_h/V_h^*)的温度依赖性,其中 $\langle V_h \rangle^*$ 是蜷缩极限时的平均流体力学体积。在 $T < 31^\circ\text{C}$ 时,微凝胶随温度的升高仅轻微地收缩。当温度从 31°C 升至 35°C 时,则因发生相转变而迅速蜷缩。可是,与宏观尺寸的 PNIPAM 凝胶的非连续体积变化相比,微凝胶的塌缩虽然很快但却是连续的。微凝胶的相转变温度为 33.0°C ,高于水中线性 PNIPAM 长链的相转变温度(32°C)。当 $T >$

35°C 时, $\langle R_h \rangle$ 基本上是一个常值(65nm)。由图 11 可得出以下三点结论。第一,在良溶剂区域,线性链的溶胀比微凝胶大得多,这点容易理解,因为微凝胶中的高分子链处于交联状态;第二,微凝胶的相转变反而没有线性链陡峭,这一差别单被归于微凝胶尺寸的不均匀和表面的不规则。如果真是这样,那么 PNIPAM 线性链的相转变应该更平缓才对,因为线性链的构象是一个不窄的分布。作者相信,微凝胶较为平缓的相转变乃是由于微凝胶网络中的链段长度不均所造成,因为对一给定的聚合物浓度,相变温度随链长而变。后面,作者将专门讨论这一问题;第三,微凝胶的相转变温度比 PNIPAM 单链的高了约 1.5°C ,这一温差同样能用链长的不同来解释,因为,与 PNIPAM 高分子单链相比,微凝胶网络相邻交联点之间的链段长度要小得多。还可以从式 10 出发,定量地解释相变温度的升高。对线性链, $\Delta G = \Delta G_m$, 而对微凝胶, $\Delta G = \Delta G_m + \Delta G_{el}$ 。在良溶剂中, $\Delta G < 0$, 线性链和微凝胶都溶胀;当 $\Delta G > 0$ 时,链段-链段相互作用比链段-溶剂相互作用要强,线性链和微凝胶都发生收缩。根据式 10,当凝胶溶胀时, $\alpha > 1$, 从而, $\Delta G_{el} > 0$, 链弹性对良溶剂中凝胶链段的伸展起阻滞作用;而当凝胶收缩时, $\alpha < 1$, 从而, $\Delta G_{el} < 0$, ΔG_{el} 对 ΔG 的贡献为负值,链弹性反过来有利于溶胀而不利于凝胶在不良溶剂中的收缩,因此,凝胶的蜷缩要比线性链更难一些。式 10 表明 ΔG_{el} 与 N 成反比,即,在不良溶剂中,凝胶网络的交联密度越高,相变温度越高,这点已被实验证实^[49]。作者又用静态光散射对溶胀-蜷缩的二个不同阶段中的 PNIPAM 微凝胶进行了表征。

表 1 列出了 30°C (溶胀状态下) 和 35°C (收缩状态下) 静态光散射的结果。从 30°C 到 35°C , dn/dc 从 0.181mL/g 增至 0.201mL/g 。从表 1 的 ρ 和 $\langle R_h \rangle$ 值可知,溶胀状态的微凝胶网络内所含的水约有 94% 在相变过程中被排斥出凝胶之外。 M_w 不随 T 变化,则表明相变过程中没有出现聚集。 $\langle R_h \rangle$ 和 A_2 均随温度的升高

表 1 两个不同温度(T)下 PNIPAM 微凝胶的激光光散射结果

T ($^{\circ}\text{C}$)	微凝胶							线性链		
	dn/dC (mL/g)	M_{w} (g/mol)	A_2 ($\text{mol} \cdot \text{mL}/\text{g}^2$)	R_{g} (nm)	R_{h} (nm)	$R_{\text{g}}/R_{\text{h}}$	ρ (g/mL)	$R_{\text{g}}/R_{\text{h}}$	ρ (g/mL)	dn/dC (mL/g)
30.10	0.181	2.19×10^8	3.02×10^{-6}	124	160	0.78	0.021	1.52	0.0063	0.167
35.01	0.201	2.25×10^8	-2.25×10^{-5}	57	70	0.81	0.30*	0.65*	0.20*	0.171*

* 收缩之后的数值。

而减小。 $\langle R_{\text{g}} \rangle$ 的变小清楚地反映出微凝胶的收缩, A_2 从正值变成负值,表明水在 35°C 已成为不良溶剂,这与 PNIPAM 单链在水中的情形一致。从 A_2 随温度的变化可估出 PNIPAM 微凝胶网络的 羟温度约为 31°C ,和 PNIPAM 单链类似。

现在来比较表 1 中 PNIPAM 微凝胶和线性高分子链($M_{\text{w}} = 1.08 \times 10^7 \text{g}/\text{mol}$ 和 $M_{\text{w}}/M_{\text{n}} \sim 1.05$)的结果。PNIPAM 微凝胶的 $\langle R_{\text{g}} \rangle/\langle R_{\text{h}} \rangle$ 值($\sim 0.78 \pm 0.03$)非常接近均匀硬球的理论值($3/5$)^[41],而且与温度无关。这表明,即使是在溶胀状态,微凝胶颗粒的密度也是均匀的,且其中所含的水随着微凝胶网络一起移动。恒定的 $\langle R_{\text{g}} \rangle/\langle R_{\text{h}} \rangle$ 值还意味着,微凝胶颗粒中心和表面的蜷缩速度相同。这和水中的 PNIPAM 线性单链形成鲜明对照,后者在同样的温度范围内, $\langle R_{\text{g}} \rangle/\langle R_{\text{h}} \rangle$ 比值随温度的升高从 1.52 急剧降至 0.65。其原因,先前已讨论过。从表 1 中可知,即使在完全收缩的情形下,PNIPAM 微凝胶网络的密度也只有 $0.30 \text{g}/\text{cm}^3$,这与大块凝胶的小角中子散射结果一致^[50]。与 PNIPAM 线性链的密度相比,两者在蜷缩状态时的密度相似,但仍远小于固体 PNIPAM 的密度($1 \text{g}/\text{cm}^3$)。

图 11 还指出在整个测量温度范围内,两者的体积变化都是连续的。已知对于有 LCST 行为的高分子溶液,高分子链越长,相变温度就越低。这样多分散样品中不同长度的链的相变温度将会不同。因此,在变温过程中将会由于多分散性而使体积连续变化。所以图 11 中的线性 PNIPAM 链的相变过程是连续的。作者相信,

因为采用了更窄分布的 PNIPAM 样品^[7],这里观察到的相变温度范围与以前报道的结果相比,变得更窄,但仍然是连续的。可以预期,单分散的高分子链将有不连续相变行为。Grosberg 等^[31]最近指出了"coil-to-globule"转变区间对 $(C/a^6)^{1/2}$ 的依赖性,其中 C 是第三维力(virial)系数, a 是统计链段长度。他们指出,如果 $(C/a^6)^{1/2} < 0.05$,转变将是一级转变(窄),如果 $(C/a^6)^{1/2} > 0.05$,转变将是二级转变(宽)。作者的结果显示,即使在 20°C ,远离 羟温度(30.59°C)时, A_2 仍然很小($\sim 10^{-5}$), C 更近乎于 0。而在相变温度附近(在 30.8°C 到 31.8°C 之间), C 将更小。因此,PNIPAM 应该具有一级相变。

图 11 指出与线性链相比,微凝胶的转变温度较高且范围较宽。Tanaka 等^[3]认为较宽的转变温度范围是因为微凝胶有较大的分散性。然而,由方程 14 和 15 可知,相变温度是热力学平衡的状态参数,与凝胶尺寸无关。相反,Flory-Huggins 相互作用参数 χ 或相转变温度将直接和交联点间的链段长度,即 M_c 相关。

图 12 是根据方程 14 和 15 算出的 χ 对 Φ 的作图。其中 χ 随着 ζ 的减少而减小,即随着 M_c 的增加而减小。注意到对于有 LCST 行为的高分子凝胶,较大的 χ 意味着较高的转变温度。即,随着 M_c 的增加,相转变温度降低。由 χ 对 M_c 的依赖性可知,线性链因其 M 很大,所以转变温度较低。通常,高分子凝胶网络内的链段有较宽的分子量(长度)分布,故可被等效为由许多具有互不相同的 M_c 的子网络的集合。当温度改变时, M_c 较大的子网络比 M_c 较小的子网络先发生相转变。这样,凝胶网络的不同部分

依次在不同温度下发生相转变。实验上,当发生相转变时,透明的 PNIPAM 凝胶变成乳白色这一事实,充分说明相转变在微观上是不均匀的。所以,由于凝胶内链段的分布总是很宽,其体积相变实际上是连续的。同样,利用链段的不均匀性也可解释低交联密度的凝胶网络因其较好的均匀性而呈现出非连续的相变。尽管实际图象要比上述的复杂,但其物理本质是一样的。需要指出的是,方程 14 和 15 中引入平均的 M_c ,在许多其它方面是成功的。如,预言了剪切模量 G 和 M_c 的关系: $G = RT \phi \psi M_c$, 其中 ϕ 是干态和溶胀凝胶的体积比。

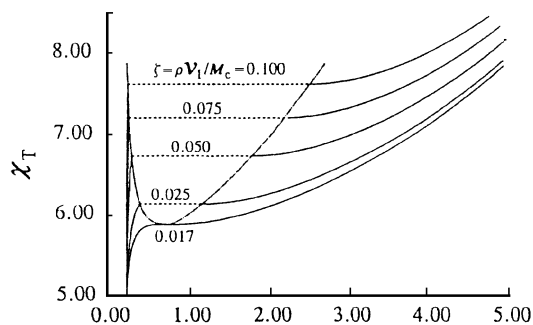


图 12 依据方程 14 和 15, 高分子凝胶的 χ 对 ϕ 的作图

$$\kappa = 0.5, \langle \alpha \rangle_0 = 0.04 \text{ 和 } \zeta = \rho V_1 / M_c$$

对于大块 PNIPAM 凝胶体系的不连续相转变,可能的解释如下:凝胶内的长链段先于短链段发生相转变,因此长链段的收缩在凝胶内产生应力,由于剪切模量的存在,这些起始的应力并不足以引起大块凝胶的总体尺寸突变。随着温度的升高,应力逐渐增加直至剪切模量不足以维持凝胶外形时,凝胶的尺寸才突然地改变,即表现出宏观的不连续变化,但对于平均半径仅有 200nm 的微凝胶,内部应力的增加会立即反映到其整体尺寸的变化,所以,观察到的微凝胶尺寸的变化是连续的。另外,已知大块凝胶达到其真正的溶胀或收缩平衡需要很长时间(几天甚至更长)^[51],在这样长的时间里,要求

恒温(如 $\pm 0.01^\circ\text{C}$)且变温步长小于 0.1°C 是困难且费时的。如果步长不够小,连续相变将会变为表观不连续相变。相反,微凝胶达到其平衡的时间极短,所以研究其相变过程较为容易。有人将微凝胶和大块凝胶的差异归于表面效应,作者不同意这一观点。因为即使对于尺寸为 200nm 的微凝胶,其表面层所占的体积与整个微凝胶体积相比也是很小的。

下面,将讨论表面活性剂对 PNIPAM 微凝胶在水中相变的影响。过去,表面活性剂对 PNIPAM 在水中相变影响的研究大多集中于改性的 PNIPAM 线性链体系^[34,45,47,52,53]。一般而言,表面活性剂促进了高分子的溶解性,从而导致相变温度随表面活性剂浓度的增加而升高。其原因曾被归于表面活性剂的憎水端和 PNIPAM 的憎水侧链或憎水主链的缔合作用。最近, Khokhov 等^[53]预言电解质凝胶与带相反电荷的表面活性剂的相互作用依表面活性剂的浓度不同有以下三种不同的效应:低浓度时,表面活性剂无法在凝胶内形成胶束(micelle),此时凝胶就如同在低浓度的盐溶液中那样有轻微的收缩;高浓度时,因为凝胶内的表面活性剂浓度超过了临界胶束浓度(CMC),表面活性剂在凝胶内形成胶束,使得因表面活性剂而产生的渗透压的减少引发凝胶蜷缩;如果表面活性剂的浓度不足以在凝胶内部形成胶束,那么电解质凝胶的尺寸就如同中性凝胶一样。然而,不同实验室的结果却是矛盾的,如对于相似的表面活性剂,PNIPAM 和水体系,连续和不连续体积相变都有报道。因此,作者详细研究了阳离子和阴离子表面活性剂对窄分布 PNIPAM 微凝胶的影响。实验上所用的阴离子表面活性剂为十二烷基磺酸钠(SDS)。阳离子表面活性剂为溴代十二烷基吡啶(DPB)。

图 13 显示了 PNIPAM 微凝胶的流体力学半径分布 $f(R_h)$ 在 22°C 时对 SDS 浓度的依赖性。由图可知,没有加 SDS 时, $\langle R_h \rangle \sim 180\text{nm}$ 。 $\langle R_h \rangle$ 随 C_{SDS} 的增加而增大。当 $C_{\text{SDS}} > 2.6\text{mM}$ 时,微凝胶的 $\langle R_h \rangle$ 已达其极限值;

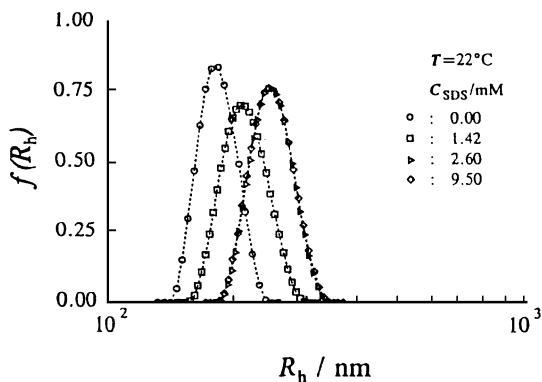


图 13 PNIPAM 微凝胶在 22℃ 时的流体力学半径分布 $f(R_h)$ 对阴离子表面活性剂 SDS 浓度的依赖性

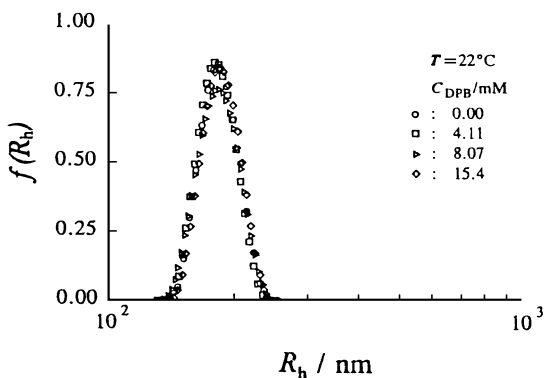


图 14 PNIPAM 微凝胶在 22℃ 时的流体力学半径分布 $f(R_h)$ 对阳离子表面活性剂 DPB 浓度的依赖性

~250 nm。与初始状态相比,此时微凝胶的半径增加了大约 40%。Meewes 等^[35]证实当 $C_{SDS} > \sim 2.4 \text{ mM}$ 时,PNIPAM 线性单链可溶胀至其最大值,其半径增大了约 20%。已知 SDS 在 22℃ 纯水中的临界胶束浓度 (CMC) 是 9.0 mM,因此微凝胶和单链线团的溶胀极限是 $C_{SDS} \sim 2.5 \text{ mM}$,远小于 SDS 的 CMC。相对尺寸增加的不同并不意味着 PNIPAM 微凝胶内的短链节在水中比 PNIPAM 线性长链更容易伸展。事实上,这不同是源于自由长链和微凝胶网络中链段的起始尺寸的差异。

利用公式 $\rho = M_w / [N_A (4/3) \pi \langle R_h \rangle^3]$, 可

估计在不同 C_{SDS} 情况下微凝胶和单链线团的链段密度 (ρ)。线性 PNIPAM 链在 25℃ 的水中,当 $C_{SDS} = 0$ 时, $\rho = 2.8 \times 10^{-3} \text{ g/cm}^3$,而当 $C_{SDS} = 2.4 \text{ mM}$ 时, $\rho = 1.6 \times 10^{-3} \text{ g/cm}^3$; PNIPAM 微凝胶在相同温度下的水中,当 $C_{SDS} = 0$ 时, $\rho = 1.7 \times 10^{-2} \text{ g/cm}^3$,而当 $C_{SDS} = 2.6 \text{ mM}$ 时, $\rho = 6.0 \times 10^{-3} \text{ g/cm}^3$ 。由于微凝胶内链的交联,水中微凝胶的链段密度均高于自由的 PNIPAM 线性链在相应状态下的密度。

图 14 显示了 22℃ 下,PNIPAM 微凝胶的 $f(R_h)$ 对 DPB 浓度的依赖性。已知在 22℃ 下 DPB 和 SDS 具有相近的 CMC。图 14 清楚地显示出加入 DPB 对微凝胶尺寸的影响很小。值得指出的是,DPB 和 SDS 有相同的憎水端 $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{11}-$,唯一的不同仅在于它们的亲水端: SDS 的 $-\text{SO}_4^-$ 是阴离子,DPB 的 $-\text{N}^+(\text{CH}_3)_5$ 是阳离子。

根据文献 45 中图 6 提出的相互作用及缔合模型,SDS 的憎水链端吸附在憎水的 PNIPAM 主链上形成球形胶束就如同由 PNIPAM 链串起的一串珠子,或形成柱状胶束就如同由 PNIPAM 链串起的一根香肠。按照这一模型,微凝胶的溶胀仅仅依赖于憎水链的特性,如链长和链结构,SDS 和 DPB 就应有相似的表面活性剂效应。但这与作者的实验结果明显不符。这促使作者尝试用另一个模型来解释。首先,作者注意到酰胺基团的氮原子上有一对孤对电子,即是富电子体。其次,Schild and Tirrell^[52]报道,当有很少量的 PNIPAM (1.5 mM) 存在时,SDS 可以在比 CMC 低 10 倍的浓度下形成胶束。

图 15 是 SDS 和 PNIPAM 微凝胶网络相互作用和缔合的示意图。由 PNIPAM 微凝胶的结构组成可知,交联点间有约 50 个 PNIPAM 单体单元,其伸直长度约为 25 nm。假定微凝胶网络可看作是由 PNIPAM 链结形成的三维正立方格子,从微凝胶的质量 M_w ($2.2 \times 10^8 \text{ g/mol}$) 和平均尺寸 $\langle R_h \rangle$ (溶胀状态: 250 nm, 蜷缩状态: 65 nm),可算得微凝胶内的总链长 (L)

和交联点密度(N)。利用 $L = Nl$ 这个近似假定,可估出两交联点间的实际平均链长(l)。微凝胶在溶胀和收缩的极限时, l 分别是 25nm 和 6nm。在溶胀极限时, l 很接近交联点间的平均伸直链长,这说明凝胶网络此时已完全伸展,因此当 $C_{SDS} > 2.4\text{mM}$ 后,进一步加入 SDS 对微凝胶的溶胀没有影响。

在作者的模型中,因憎水相互作用,SDS 在凝胶网络内将比外面的浓度大。可以预期,凝胶网络内的带负电的 SDS 分子和富电子基团间存在着排斥作用。因此,即使 SDS 的总浓度低于其 CMC ,在凝胶网络内的 SDS 受排斥可在网络中形成胶束。这些胶束被松散的固定在 PNIPAM 凝胶内。图 15 的模型和文献[54]的图 1 非常相似,其不同之处在于凝胶网络内胶束之间和胶束和网络之间排斥力使得交联点间的链段伸展,整个凝胶网络得以溶胀。这和聚电解质在水中因为主链上带电基团的排斥作用而伸展情形相似。不同之处是凝胶网络内胶束的空间位阻使得 PNIPAM 链段变得更为刚性和伸展。随着 SDS 浓度的增加,凝胶网络内的胶束数目也随之增加,微凝胶进一步膨胀。然而,在微凝胶网络内可以形成的胶束数目是有限的且网络的伸展也是有限的。当达到这些极限时,溶胀中止。实验显示,对于 SDS/PNIPAM 微凝胶网络体系,这极限大约在 $C_{SDS} = 2.4\text{mM}$ 。如图 15 所示,作者的模型不排除在凝胶网络内仍然存在自由的 SDS 分子。

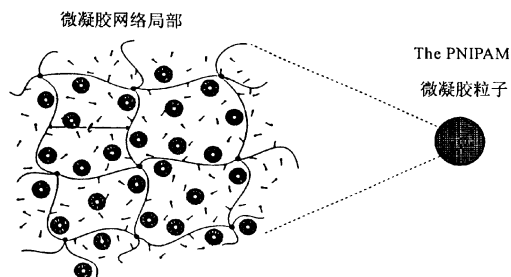


图 15 阴离子表面活性剂 SDS 和 PNIPAM 微凝胶网络的相互作用示意图

相反,阳离子型的 DPB 分子则可被吸引在酰胺基团附近。这种吸引不但减弱了 PNIPAM 微凝胶网络的亲水性,而且阻止了 DPB 在凝胶网络内形成胶束。因此,DPB 的加入不仅不能使微凝胶溶胀,反而降低了微凝胶网络的亲水性。稍后,我们将会看到 DPB 的加入使得微凝胶在室温下收缩,高温下聚集。图 16 的模型可进一步由相转变的实验证实。

图 16 显示了表面活性剂 SDS 对微凝胶相转变的影响。除了 $C_{SDS} = 9.5\text{mM}$,发生相转变时,所有的微凝胶都发生了溶胀或蜷缩。假定微凝胶密度(包括 PNIPAM 微凝胶网络和包在里面的水分子)大约是 1g/cm^3 ,那么每个溶胀和塌缩微凝胶分别含有超过 99% 和大约 70% 的水。图 16 和图 13 相比较,SDS 的浓度量对已塌缩的微凝胶影响很小,可根据图 15 中的模型来解释这一差别。在图 13 中,水在 22°C 时是良溶剂,PNIPAM 微凝胶网络在水中溶胀,SDS 分子可以进入网络内形成胶束,使得微凝胶进一步溶胀直至交联点间的链段完全伸展。当温度高于蜷缩温度时,水变成不良溶剂,微凝胶蜷缩,水分子和表面活性剂分子一起被排出凝胶网络。 R_h 不随 SDS 浓度变化的事实有力地说明在蜷缩状态下,大部分表面活性剂分子都在凝胶网络的外面。对蜷缩网络内的链段长度的估算也说明 SDS 胶束很难存在于如此小的网孔中。除了蜷缩温度的升高外,图 16 中表面活性剂对相转变的影响仍有两点值得注意,其一,不管有没有 SDS,相转变都是连续的,同已报道的 PNIPAM 单链及大块凝胶一样^[24,46,52],但却与文献[55]中报道的不连续相变矛盾。如前所述,大块 PNIPAM 凝胶的不连续相转变可能是由收缩的不均匀性以及剪切模量引致。其二,随着 SDS 的加入,相转变变得尖锐,而且出现了两次转变。

图 17 显示了 DPB 对微凝胶相转变的影响。如前所述,阳离子型的 DPB 分子因吸附在酰胺基的周围而减弱了 PNIPAM 微凝胶的亲水性。因此,当 C_{DPB} 低于其相应的 CMC

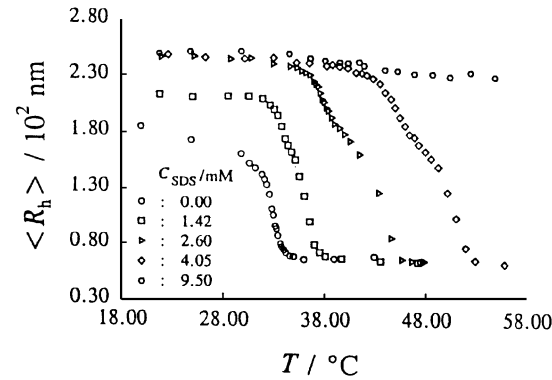


图 16 阴离子表面活性剂 SDS 的浓度对 PNIPAM 微凝胶相转变的影响

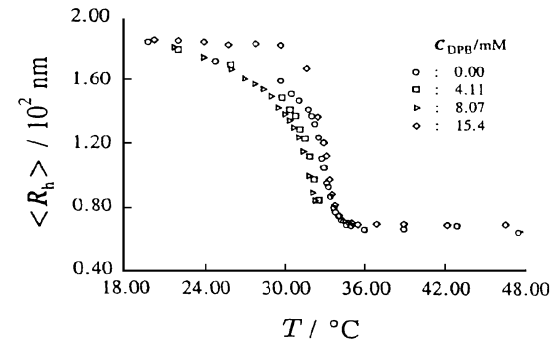


图 17 DPB 的浓度对 PNIPAM 微凝胶相转变的影响

(12mM) 时, PNIPAM 微凝胶的相转变温度比其在纯水中的稍低, 蜷缩的微凝胶不稳定, 因而无法得到 $\langle R_h \rangle$ 的稳定值。当 C_{DPB} 大于 CMC 时, DPB 将在微凝胶网络的内外形成胶束, 使得凝胶网络得以溶胀, 体积相转变的温度升高, 蜷缩的微凝胶因大量 DPB 的存在而稳定。

为了说明表面活性剂对凝胶的影响, 作者首次用 NMR 的方法证实了表面活性剂确实在 PNIPAM 微凝胶内形成胶束。NMR 的实验细节见有关文献^[27]。

表 2 分别列出了在不同的 SDS 和 DPB 浓度下的表面活性剂疏水尾巴两端的两种质子 (H^a 和 H^b) 的自旋-晶格弛豫时间 ($^H T_1$)。对于没

表 2 在 22℃, PNIPAM 微凝胶存在和不存在时, 质子 (H^a 和 H^b) 的自旋-晶格弛豫时间 ($^H T_1$) 的表面活性剂 SDS 和 DPB 浓度的依赖性

表面活性剂	$C_{\text{表面活性剂}}$	PNIPAM 微凝胶	$^H T_1 / \text{s}$	
			H^a	H^b
SDS ($CMC \sim 8 \text{ mM}$)	4.0 mM	不存在	2.4 ± 0.1	1.4 ± 0.1
	4.0 mM	存在	1.9 ± 0.1	1.1 ± 0.1
	12.0 mM	不存在	1.9 ± 0.1	1.1 ± 0.1
DPB ($CMC \sim 12 \text{ mM}$)	8.0 mM	不存在	2.6 ± 0.1	1.2 ± 0.1
	8.0 mM	存在	2.6 ± 0.1	1.2 ± 0.1
	15.0 mM	不存在	2.0 ± 0.1	0.9 ± 0.1

$^H T_1$ 测量的不确定性事实上很小, 表中列出的偏差是重复 4 次测量中的最大偏差。

有 PNIPAM 微凝胶存在的纯表面活性剂溶液, 单个 SDS 或 DPB 表面活性剂分子 ($C_{\text{surfactant}} < CMC$) 和胶束中的表面活性剂分子 ($C_{\text{surfactant}} > CMC$) 相比, 具有较高的自由度, 所以其 $^H T_1$ 较长。另一方面, 在 SDS 溶液加入微凝胶后 ($C_{\text{SDS}} = 4.0 \text{ mM} < CMC$), SDS 的 $^H T_1$ 减小到和在胶束状态中的一样。此事实说明了即使在低于 CMC 的浓度下, SDS 仍可在 PNIPAM 微凝胶内形成胶束。但对于 DPB, 当 $C_{\text{DPB}} \sim 8.0 \text{ mM} < CMC$, 不管有没有 PNIPAM 微凝胶的存在, $^H T_1$ 都不变。这说明在 PNIPAM 微凝胶内, DPB 是以单分子形式存在的, 即憎水端没有聚集成胶束。否则, 我们会看到 $^H T_1$ 将减小到和其在胶束状态中, 即 $C_{\text{DPB}} = 15.0 \text{ mM}$ 时一样。

本文总结了作者实验室近 5 年来对 PNIPAM 高分子长链, 球形微凝胶以及薄膜的溶胀和收缩的研究。对有兴趣的读者而言, 可参考下列作者围绕这一整体研究项目所发表的文章^[4~28]。

鸣谢: 该课题得到国家杰出青年基金和香港政府研究基金资助。

3 参考文献

- 1 Dusek K, Patterson D. J Polym Sci, Polym Phys Ed, 1968, 6: 1209
- 2 Tokita M, Tanaka T. Science, 1991, 253, 1121

- 3 Tanaka T, Sato E, Hirokawa Y, Peetermans J. *Phys Rev Lett*, 1985, 55, 2455
- 4 Zhou S, Wu C. *Chemical Journal of Chinese University*, 1994, 15, 1567
- 5 Zhou S, Fan S, Au-Yeung S C F, Wu C. *Polymer*, 1995, 36, 1341
- 6 Zhou S, Wu C. *Macromolecules*, 1995, 28, 5225
- 7 Wu C, Zhou S. *Macromolecules*, 1995, 28, 5388
- 8 Wu C, Zhou S. *Macromolecules*, 1995, 28, 8381
- 9 Chu B, Wu C. *Macromol Symp*, 1996, 106, 421
- 10 Chu B, Wu C. *Polymer Science*, 1996, 38(4) : 324
- 11 Wu C, Zhou S. *Physical Review Letters*, 1996, 77(14) : 3053
- 12 Gao J, Wu C. *Macromolecules*, 1997, 30, 6873
- 13 Wang X, Qiu X, Wu C. *Macromolecules*, 1998, 31, 2972
- 14 Wu C, Wang X. *Physical Review Letters*, 1998, 80, 4092
- 15 Qiu X, Wu C. *Macromolecules*, 1997, 30, 6090
- 16 Qiu X, Wu C. *Polymer*, 1997, 39, 1749
- 17 Qiu X, Wu C. *Macromolecules*, 1997, 30, 6090
- 18 Qiu X, Wu C. *Physical Review Letters*, 1998, 80, 620
- 19 Wu C, Zhou S. *Macromolecules*, 1996, 106, 421
- 20 Wu C. *Polymer*, (Special issue on metastability) , 1997, in press
- 21 Gao J, Zhou S, Wu C. *Polym Eng & Sci*, 1996, 36(24) : 2968
- 22 Wu C, Zhou S. *Die Angewandte Makromolekulare Chemie*, 1996, 240, 123
- 23 Wu C, Zhou S. *Macromolecules*, 1997, 30, 574
- 24 Wu C, Zhou S. *J Macromol Sci Phys*, 1997, B36(3) : 345
- 25 Gao J, Wu C. *Acta Polymerica Sinica*, 1997, 3, 324
- 26 Wu C, Zhou S. *J Polym Sci Polym Phys*, 1996, 34, 1597
- 27 Gao Y, Au-Yeung S C F, Wu C, Zhou S. *J. Macromol. Sci Phys*, 1997, B36(3) : 417
- 28 Wu C, Zhou S. *Macromolecules*, 1996, 29, 4998
- 29 W H Stockmayer. *Makromol Chem*, 1960, 35, 54
- 30 Ptitsyn O B, Kron A Y, Eizner Y Y. *J Polym Sci, Part C*, 1968, 16, 3509
- 31 Grosberg A Y, Kuznetsov D V. *Macromolecules*, 1992, 25, 1996
- 32 Chu B, Park I H, Wang Q W, Wu C. *Macromolecules*, 1987, 20, 2883
- 33 Grosberg A Y, Kuznetsov D V. *Macromolecules*, 1993, 26, 4249
- 34 Kubota K, Fujishige S, Ando I. *J phys Chem*, 1990, 94, 5154
- 35 Meewes M, Ricka J, de Silva M, Nyffenegger R, Binkert Th. *Macromolecules*, 1991, 24, 5811
- 36 de Gennes P G. *J Physc Lett*, 1975, 36, L55
- 37 Sanchez I C. *Macromolecules*, 1979, 12, 276
- 38 Chan H S, Dill K A. *J Chem Phys*, 1994, 100, 9238
- 39 de Gennes P G. *J Phys Lett*, 1985, 46, L639
- 40 Chu B, Ying Q C, Grosberg A Y. *Macromolecules*, 1995, 28, 180
- 41 Schmidt M, Nerger D, Burchard W. *Polymer*, 1979, 20, 581
- 42 Frauenfelder H. *Structure and Motion: Membranes*, 7 volumes, New York: Plenum, 1985
- 43 Birshtein T M, Pryamitsyn V A. *Macromolecules*, 1991, 24, 1554
- 44 Nakata M. *Phys Rev E*, 1995, 51, 5770
- 45 Kokufuta E, Zhang Y Q, Tanaka T, Mamada A. *Macromolecules*, 1993, 26, 1053
- 46 Park T G, Hoffman A S. *J Appl Polym Sci*, 1994, 52, 85
- 47 Tam K, Ragaram S, Pelton R. *Langmuir*, 1994, 10, 418
- 48 Li Y, Tanaka T. *J Chem Phys*, 1990, 92(2) : 1365
- 49 Shibayama M, Morimoto M, Nomura S. *Macromolecules*, 1994, 27, 5060
- 50 Shibayama M, Tanaka T. *J Chem Phys*, 1992, 97, 6829
- 51 Wu C, Yan C Y. *Macromolecules*, 1994, 27, 4516
- 52 Schild H G, Tirrell D A. *Langmuir*, 1991, 7, 665
- 53 Khokhlov A R, Kramarenko E Y, Makhaeva E E. *Makromol Chem, Theory Simul*, 1992, 1, 105
- 54 Tanaka T. *Physica*, 1986, 140A, 261
- 55 Yu H, Grainger D W. *Macromolecules*, 1994, 27, 4554

Light Scattering Study of Phase Transition of A Single Chain and Smart Microgel Particles of Poly(*N* -isopropylacrylamide) in Water

Wu Chi^{1,2}, Wang Xiaohui², Gao Jun²

(¹ The Open Laboratory of Bond Selective Chemistry, Department of Chemistry, University of Science and Technology

of China, HeFei²³⁰⁰²⁶; ²Department of Chemistry, The Chinese University of Hong Kong, Shatin, New Territories, Hong Kong)

Summary Using a combination of static and dynamic light scattering, we systematically studied the coil-to-globule and globule-to-coil transitions of a single linear poly (*N*-isopropylacrylamide) (PNIPAM) chain and the volume change of spherical PNIPAM microgels in water. We made, for the first time, the conformation change of individual homopolymer chains from a coil to a fully collapsed stable single-chain globule and confirmed the existence of the crumpled coil and the molten globule states between the random coil and the fully collapsed globular states. The study of the coil-to-globule transition kinetics rejects the previously suggested high chain-knotting density inside the globule. Our result also indicated that even in its fully collapsed state, the globule and the microgel particle still contain 66% and 70% water, respectively. The study of interaction between the PNIPAM microgel and surfactant suggested a new swelling and shrinking mechanism different from the previously proposed hydrophobic interaction. Moreover, our NMR results showed, for the first time, that surfactant molecules are able to form micelles in presence of the gel network even the surfactant concentration is much lower than its critical micelle concentration. A comparison of the phase transitions of the linear chains and microgels revealed that previously observed discontinuous volume change in bulk PNIPAM gels is due to the imbalance between the bulk shear module and the internal stress originated from the inhomogeneous shrinking, which is different from the theoretically predicted discontinuous volume phase transition.

Key words Single-chain dynamics, Transition between the coil and globule states, Volume phase transition, Spherical microgel.

1998 年 IUPAC 世界高分子大会

IUPAC 世界高分子大会(World Polymer Congress)于1998年7月12日至17日在澳大利亚昆士兰州黄金海岸举行,会议由澳大利亚皇家化学会高分子委员会主办。IUPAC 主席的代表 R·F·T·Stepho 教授和 IUPAC 高分子委员会主席 R·G·Gilbeot 教授等出席了会议,世界各地的注册代表达 1000 多人,共收录报告 1010 篇。

会议共设 12 个主题(含 44 个分主题),较全面地涵盖了当前高分子科学和技术方面的重要领域。会议还专设了工业讲台,讲述工业界的要求和与科技的合作等,大会报告有:Tailored Polymers by Free Radical Processes(E·Rizzardo, 澳),Temperature Dependence on Radiation Effect on Polymers(Y·Tabata, 日),Precision and Control in Polymer Synthesis(W·J·Feast, 英),Design of New Materials for Environmental Control(J·Economy, 美),Self-Assemblies in Lon-Containing Polymers(A·R·Khokhlov, 俄)。这次我们有王佛松院士、徐禧院士等约 40 位代表参加了会议,数量上居外国代表的第五位。参加国际重要学术活动人数增加是近年来一个可喜的变化,它反映了研究工作的进步和国家各部门对国际学术交流活动的支持,希望这一良好的状态能继续稳定地保持下去。

(徐 懋)