

功能材料

pH、温度和光三重敏感的 PDMAEMA-AZO 的研究

侯玉梅^{1,2}, 杨 栋^{1,2}, 黄如霞^{1,2}, 罗春华^{1,2*}, 董秋静^{1,2*}

(1. 阜阳师范大学 化学与材料工程学院, 安徽 阜阳 236037; 2. 环境污染降解与监测安徽省重点实验室, 安徽 阜阳 236037)

摘要: 在含偶氮苯的三硫酯链转移剂 (CTA-AZO) 存在下, 将甲基丙烯酸二甲氨基乙酯 (DMAEMA) 通过可逆加成断裂链转移 (RAFT) 聚合, 制备了 pH、温度和光三重敏感的含偶氮苯端基的聚甲基丙烯酸二甲氨基乙酯聚合物 (PDMAEMA-AZO)。采用 UV、FTIR、¹HNMR 和 GPC 对 PDMAEMA-AZO 的结构进行了表征, 并考察了聚合物的光敏性、温敏性和 pH 敏感性。结果表明, PDMAEMA-AZO 的相对分子质量可控, 且相对分子质量分布 (PDI) ≤ 1.78 。PDMAEMA-AZO 在氯仿、乙醇和水中均能够快速进行可逆光致顺反异构反应, 在紫外与可见光的交替照射下, 快速达到光稳态。与聚甲基丙烯酸二甲氨基乙酯 (PDMAEMA) 相比, PDMAEMA-AZO 的低临界溶解温度 (LCST) 更低。随着聚合物浓度的增加, PDMAEMA-AZO 的 LCST 降低, 且相变窗口变窄。当 pH ≥ 9.44 时, PDMAEMA-AZO 的 LCST 保持不变, pH 由 9.44 下降到 7.34 时, LCST 升高, pH < 7.34 时不再具有温敏性, 说明 PDMAEMA-AZO 是一种 pH 控制的具备 LCST 的温敏性聚合物。在紫外与可见光交替照射下, PDMAEMA-AZO 的 LCST 表现为可逆的升高和降低, 表明聚合物 PDMAEMA-AZO 具备光控温敏性。

关键词: 聚甲基丙烯酸二甲氨基乙酯; RAFT 聚合; 光敏性; 温敏性; 偶氮苯; 功能材料

中图分类号: TQ317 文献标识码: A 文章编号: 1003-5214 (2022) 11-2282-08

Studies on pH/temperature/light triple-sensitive PDMAEMA-AZO

HOU Yumei^{1,2}, YANG Dong^{1,2}, HUANG Ruxia^{1,2}, LUO Chunhua^{1,2*}, DONG Qiujing^{1,2*}

(1. School of Chemistry and Materials Engineering, Fuyang Normal University, Fuyang 236037, Anhui, China; 2. Anhui Provincial Key Laboratory for Degradation and Monitoring of the Pollution of the Environment, Fuyang 236037, Anhui, China)

Abstract: Azobenzene-terminated poly(dimethylaminoethylmethacrylate) (PDMAEMA-AZO) with pH, temperature and light triple-sensitivity was synthesized by reversible addition fragmentation chain transfer (RAFT) polymerization of dimethylaminoethylmethacrylate (DMAEMA) in the presence of azobenzene-containing trithiocarbonate chain transfer agent (CTA-AZO). The structure of PDMAEMA-AZO obtained was characterized by UV, FTIR, ¹HNMR and GPC, followed by investigation on its photo-thermal-pH triple response. The results indicated that PDMAEMA-AZO, with controllable relative molecular mass and a polymer dispersity index (PDI) ≤ 1.78 , could undergo reversible light-induced *cis-trans* isomerization rapidly in water, ethanol and chloroform, while achieve quick photostability under the alternating irradiation of ultraviolet and visible light. Meanwhile, in comparison to PDMAEMA, PDMAEMA-AZO exhibited a reduced lower critical solution temperature (LCST), which decreased along with the increase of polymer concentration, and narrower phase transition temperature range. The LCST of PDMAEMA-AZO remained unchanged when pH ≥ 9.44 , increased when pH dropped from 9.44 to 7.34, and the polymer no longer showed thermo-sensitivity when the pH < 7.34 . Moreover, The LCST of the polymer reversibly increased and decreased under the alternating irradiation of UV and visible light, indicating that PDMAEMA-AZO had pH and light-controlled thermos-sensitivity.

收稿日期: 2022-01-18; 定用日期: 2022-06-17; DOI: 10.13550/j.jxhg.20220065

基金项目: 安徽高校优秀青年人才支持计划项目 (gxyq2020027); 省级大学生创新训练项目 (S202010371054, S202010371070)

作者简介: 侯玉梅 (1995—), 女, 硕士生, E-mail: 1497851574@qq.com. 联系人: 罗春华 (1979—), 男, 教授, E-mail: lch197919@163.com; 董秋静 (1980—), 女, 副教授, E-mail: dongqj1980@163.com.

Key words: poly(dimethylaminoethylmethacrylate); RAFT polymerization; light sensitivity; thermosensitivity; azobenzene; functional materials

刺激敏感响应聚合物能够通过外部环境 (pH、温度、光照和离子浓度等) 的微小变化, 表现出物理性质或化学结构的快速和可逆改变, 在生物医学、光电传感器件、智能催化、膜分离材料、药物控制与释放、分析检测等领域有着广泛的应用^[1-10]。聚甲基丙烯酸二甲氨基乙酯 (PDMAEMA) 是由甲基丙烯酸二甲氨基乙酯 (DMAEMA) 单体聚合而成的具有 pH 和温度敏感的聚合物^[11]。此外, 由于其具有生物相容性, 在生物医学中有着广泛的研究和应用^[12-16]。HU 等^[17]通过 RAFT 聚合成功制备了一系列 pH 响应和热响应的聚甲基丙烯酸甲酯-嵌段-聚甲基丙烯酸二甲氨基乙酯 (PMMA-*b*-PDMAEMA) 共聚物。HUANG 等^[18]制备的多面体笼型倍半硅氧烷-聚甲基丙烯酸二甲氨基乙酯 (POSS-PDMAEMA) 在 pH=1~12 时表现出良好的可控和可逆的 pH 响应行为, 在 20~60 °C 时表现出热响应行为。王肖等^[19]将 PDMAEMA 与 γ -FeOOH 纳米粒子进行结合, 获得的 γ -FeOOH-*g*-PDMAEMA 具有低临界温度 (LCST), 且对 pH 和温度具有双重响应。LI 等^[20]以聚氧乙烯-聚氧丙烯-聚氧乙炔 (F127) 和 PDMAEMA 为原料, 成功制备出对温度和 pH 双重响应的 F127-*b*-PDMAEMA 超滤膜。偶氮苯是应用最广泛的光诱导开关光敏基团, 其可以在紫外-可见光照射下可逆地进行反式和顺式异构体切换^[21]。利用偶氮苯的光致顺反异构特性, 在聚合物中引入偶氮苯光敏基团, 可以赋予聚合物光响应特性, 在主客体相互作用的超分子自组装及生物智能抗菌领域受到越来越多的关注^[22-23]。

本文以含偶氮苯的三硫酯 (CTA-AZO) 为可逆加成断裂链转移试剂, DMAEMA 为原料, 聚合制备含偶氮苯端基的 PDMAEMA (PDMAEMA-AZO), 并对其结构进行了表征。进一步研究了 pH、温度与光对聚合物水溶液的温敏性能和光敏性能的影响。

1 实验部分

1.1 材料、试剂与仪器

DMAEMA, 质量分数 99%, 上海百灵威化学技术有限公司; 偶氮二异丁腈 (AIBN), AR, 国药集团化学试剂有限公司, 使用前经乙醇重结晶; 四氢呋喃 (THF)、无水乙醚、无水乙醇、石油醚、三氯甲烷等均为市售分析纯试剂。RAFT 试剂 CTA-AZO 根据文献^[24]制备, 去离子水为自制。

Avance AV 400 MHz 型超导核磁共振波谱仪, 德国 Bruker 公司; Nicolet iS50 型红外光谱分析仪, 美国 Thermo 公司; 750S 型紫外-可见-近红外分光光度计, 美国 Perkin Elmer 公司; LC98 II RI 型凝胶渗透色谱仪, 北京温分分析仪器技术开发有限公司。

1.2 PDMAEMA-AZO 的制备

将 DMAEMA (7.85 g, 50 mmol)、CTA-AZO 和 AIBN 按不同物质的量比加入到 10 mL 试剂瓶中, 待其全部溶解后通氮气鼓泡 15 min, 密封, 60 °C 搅拌反应 12~48 h 得到黏稠状液体, 将其用 20 mL THF 与 10 mL 无水乙醇组成的混合溶液进行稀释, 在 200 mL 无水乙醚中沉淀, 抽滤得黄色粉末状粗产物, 再用 20 mL THF 将粉末溶解, 在无水乙醚 (200 mL) 中沉淀, 抽滤得黄色固体产物, 50 °C 真空干燥 24 h 得到浅黄色固体 PDMAEMA-AZO。反应的原料配比、聚合条件与所得的聚合物相对分子质量及其分布如表 1 所示。

表 1 PDMAEMA-AZO 聚合物的合成条件和相对分子质量分布

Table 1 Synthesis conditions and relative molecular mass distribution of copolymers

编号	投料比 ^①	聚合时间/h	M_n	M_w/M_n
PDMAEMA	100 : 0 : 0.1	24	142400	1.99
PDMAEMA-AZO1	100 : 0.5 : 0.10	12	29100	1.50
PDMAEMA-AZO2	100 : 0.5 : 0.10	48	30700	1.55
PDMAEMA-AZO3	100 : 0.5 : 0.10	24	29400	1.56
PDMAEMA-AZO4	100 : 0.3 : 0.10	48	37600	1.78
PDMAEMA-AZO5	100 : 0.5 : 0.15	48	27400	1.77

①投料比为 $n(\text{DMAEMA}) : n(\text{CTA-AZO}) : n(\text{AIBN})$ 。

1.3 PDMAEMA-AZO 光敏性测定

分别配制 PDMAEMA-AZO1 质量浓度为 1 g/L 的水、三氯甲烷与乙醇溶液, 随后通过紫外线高压汞灯 (GY-500 型) 照射 (采用 ZWB2 窄带滤光片和 JB420 截止型滤光片, 分别获得 365 nm 紫外光与 $\lambda > 420$ nm 可见光), (25±1) °C 下和 220~550 nm 波长范围内在一定时间测量聚合物的紫外-可见吸收光谱 (UV-Vis)。

1.4 PDMAEMA-AZO 温敏性测定

分别配制 PDMAEMA-AZO1 质量浓度为 3、5、9、15 g/L 的水溶液。考察了 PDMAEMA-AZO1 质量浓度对其水溶液温敏性的影响。

利用 Britton-Robinson 方法^[25]得到一系列 pH=1.90~11.49 的缓冲溶液, 再使用不同 pH 的缓冲溶液

配制 PDMAEMA-AZO1 聚合物水溶液 (PDMAEMA-AZO1 质量浓度为 10 g/L)。考察了 PDMAEMA-AZO1 的 pH 敏感性。

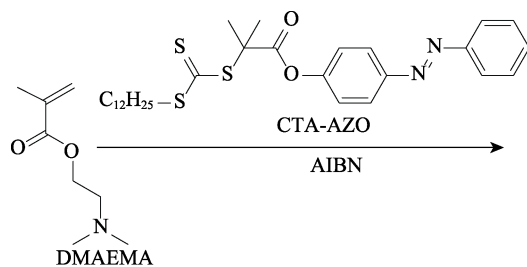
配制氯化钠浓度为 0~1 mol/L 的 PDMAEMA-AZO1 水溶液 (PDMAEMA-AZO1 质量浓度 10 g/L)。考察了氯化钠浓度对 PDMAEMA-AZO1 LCST 的影响。

使用紫外-可见-近红外分光光度计,并用半导体恒温附件控制其温度,升温速度为 0.5 °C/min,在波长为 550 nm 时测量聚合物溶液紫外透过率与温度变化的关系,将聚合物溶液的紫外透过率减少至初始值 50%时的温度定义为 LCST。

2 结果与讨论

2.1 PDMAEMA-AZO 的制备

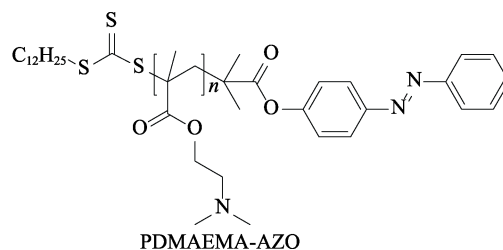
自由基聚合技术是最普遍的聚合形式,广泛适用于各种单体的聚合^[26]。通过加入具有 RAFT 特性的特殊链转移剂可以合成具有精确、预定相对分子质量和窄分布的聚合物^[27]。本文以 CTA-AZO 为 RAFT 试剂、DMAEMA 为原料,经 RAFT 聚合,成功合成了 PDMAEMA-AZO 聚合物(反应路线如下所示)。由表 1 可知,未加 RAFT 试剂时聚合获得的 PDMAEMA 的相对分子质量较大且相对分子质量分



2.2 PDMAEMA-AZO 的结构表征

利用紫外光谱、红外光谱和核磁共振氢谱对 PDMAEMA-AZO 的结构进行了表征,结果见图 1。PDMAEMA-AZO1 分别在水、三氯甲烷和乙醇溶液中,以及 CTA-AZO 在乙醇中的 UV-Vis 谱图如图 1a 所示。CTA-AZO 所对应的特征紫外吸收波长在 317 nm 处,PDMAEMA-AZO1 在乙醇、水和三氯甲烷中所对应的偶氮苯端基特征紫外吸收波长分别在 317、317 和 318 nm 处,同 CTA-AZO 分子特征紫外吸收波长等一致,说明通过 RAFT 聚合将 RAFT 试剂 (CTA-AZO) 引入到了 PDMAEMA-AZO1 中,使聚合物中出现了反式偶氮苯端基与三硫酯基团相互叠加的 $\pi-\pi^*$ 电子跃迁吸收^[24]。此外,430 nm 附近有轻微的吸收峰,是由 CTA-AZO 和 PDMAEMA-AZO1 中偶氮苯基团 $n-\pi^*$ 电子跃迁吸收引起的。因为聚合物 PDMAEMA-AZO1 的紫外吸收主要来自

布较宽,而 RAFT 试剂存在下,聚合物相对分子质量及其分布均减小,这说明 RAFT 试剂的加入能够较好地控制聚合反应中聚合物相对分子质量大小及其分布。随着聚合时间的延长,所合成的 PDMAEMA-AZO 的数均相对分子质量 (M_n) 增加,相对分子质量分布 (M_w/M_n) 在 1.60 以内,分布较窄;在 DMAEMA 和 CTA-AZO 的比例不变的情况下,增加 AIBN 用量,合成的聚合物的相对分子质量由 PDMAEMA-AZO2 的 30700 降低到 PDMAEMA-AZO5 的 27400,相对分子质量分布由 PDMAEMA-AZO2 的 1.55 变宽到 PDMAEMA-AZO5 的 1.77。当 DMAEMA 和 AIBN 投料比不变时,增加 CTA-AZO 用量,合成的聚合物的相对分子质量由 PDMAEMA-AZO4 的 37600 降低到 PDMAEMA-AZO2 的 30700,相对分子质量分布由 PDMAEMA-AZO4 的 1.78 变窄到 PDMAEMA-AZO2 的 1.55。根据自由基聚合的特点^[28]可知,引发剂和链转移剂用量增加,产物相对分子质量均降低;聚合时间增加,产物相对分子质量增加。上述结果表明,CTA-AZO 作为 RAFT 试剂、AIBN 作为引发剂在溶液中引发 DMAEMA 聚合具有较好的可控性,能够获得相对分子质量分布较窄的聚合物,反应过程符合 RAFT 自由基聚合机理^[27]。

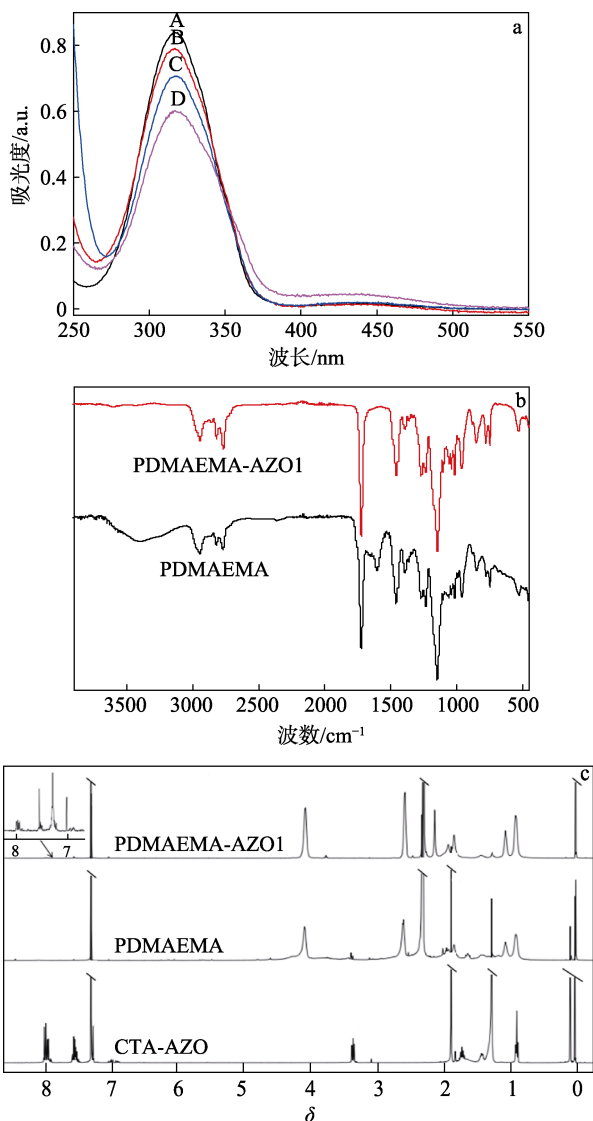


偶氮苯与三硫酯末端基团的 $\pi-\pi^*$ 电子跃迁,说明通过 RAFT 聚合在 PDMAEMA 中引入了偶氮苯端基。

均聚物 PDMAEMA 和聚合物 PDMAEMA-AZO1 的红外光谱见图 1b。2820 和 2768 cm^{-1} 处为 PDMAEMA-AZO1 主链中 C—H 的对称伸缩振动吸收峰,1723 cm^{-1} 处为 PDMAEMA 侧基中 C=O (酯羰基) 的伸缩振动吸收峰,1267 cm^{-1} 处为 PDMAEMA 侧基中 C—O—C (醚键) 的伸缩振动吸收峰。1099 和 1058 cm^{-1} 处是 C—C 的伸缩振动吸收峰。由于聚合物相对分子质量大,端基相对于聚合物主链含量太低,红外光谱检测不到聚合物端基的特征吸收峰,所以 PDMAEMA-AZO1 聚合物呈现出与 PDMAEMA 均聚物一样的红外特征吸收峰。

CTA-AZO、PDMAEMA 均聚物和 PDMAEMA-AZO1 的核磁氢谱如图 1c 所示。由图 1c 可知,聚合物 PDMAEMA-AZO1 在 $\delta=1.8\sim 2.0$ 处为主链—CH₂ 中

H 的信号峰, $\delta=2.29$ 处为侧链二甲氨基中与氮原子相连的 $-\text{CH}_3$ 中 H 的信号峰, $\delta=0.9$ 处为主链上碳链 $-\text{CH}_3$ 上 H 的信号峰。另外, $\delta=7.0\sim 8.0$ 之间弱的吸收峰为聚合物 PDMAEMA-AZO1 中偶氮苯基团苯环上 H 的信号峰, $\delta=1.27$ 处弱峰为聚合物 PDMAEMA-AZO1 端基 ($\text{C}_{12}\text{H}_{25}$) 中部分 CH_2 上 H 的信号峰, $\delta=0.90$ 处的小峰是聚合物 PDMAEMA-AZO1 中端基 ($\text{C}_{12}\text{H}_{25}$) 上 CH_3 中 H 的信号峰。



a—CTA-AZO 的乙醇溶液 (A) 及 PDMAEMA-AZO1 的乙醇 (B)、三氯甲烷 (C) 和水溶液 (D) 的 UV-Vis 谱图; b—PDMAEMA-AZO1 及 PDMAEMA 的 FTIR 谱图; c—CTA-AZO、PDMAEMA 均聚物和 PDMAEMA-AZO1 在 CDCl_3 中的 ^1H NMR 谱图

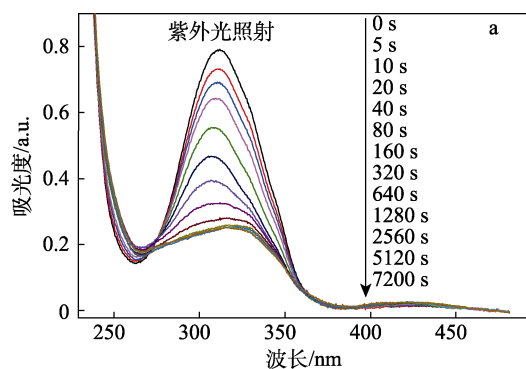
图 1 PDMAEMA-AZO1、PDMAEMA 和 CTA-AZO 的结构表征

Fig. 1 Structure characterization of PDMAEMA-AZO1, PDMAEMA and CTA-AZO

综合上述分析可知, 利用 RAFT 聚合成功制备了含有偶氮苯端基的 PDMAEMA 聚合物。

2.3 PDMAEMA-AZO 的光敏性

通过测定紫外光与可见光交替照射下 PDMAEMA-AZO1 聚合物的乙醇、三氯甲烷与水溶液的紫外-可见吸收光谱, 研究 PDMAEMA-AZO1/聚合物的光敏性, 结果见图 2。由图 2a 可知, 在首次经过紫外光照射时, 随着紫外光照射时间的增加, PDMAEMA-AZO1 聚合物在 317 nm 处的特征吸收峰显著降低, 430 nm 处的吸收峰强度略微增加, 紫外光照射 5120 s 达到光稳态; 接着, 对 PDMAEMA-AZO1 聚合物溶液改用可见光照射 (图 2b), 只需 80 s 就达到光稳态, 与未经紫外光照射的初始溶液相比, 特征吸收波长由 317 nm 红移至 325 nm, 而且特征波长处吸光度只恢复到初始值的 70% 左右。此外, 430 nm 处的吸光度略微降低。紧接着, 再次采用紫外光和可见光照射上述同一溶液 (图 2c 和 d), PDMAEMA-AZO1 聚合物溶液在 325 nm 处的吸光度随着光照时间的改变迅速可逆地降低或升高 (图 2c 和 d), 几乎都在 80 s 后达到光稳态, 而且特征波长保持不变。偶氮苯通常以反式结构存在, 紫外光照射能使偶氮苯从反式结构转化为顺式结构, 可见光或热能能将偶氮苯顺式结构恢复到反式结构^[29-30]。首次对聚合物进行紫外光照射, 在紫外光的作用下, 聚合物中反式偶氮苯端基迅速异构为顺式结构, 并且三硫酯端基发生光降解, 导致 317 nm 附近由聚合物中反式偶氮苯端基 (特征波长 325 nm) 和三硫酯端基 (特征波长 309 nm) 叠加产生的紫外吸收峰降低, 由于三硫酯端基的光降解较慢, 因此需要 5120 s 才达到光稳态。接着采用可见光照射, 此时三硫酯端基已经在首次紫外光照射时完全光降解, 只呈现出聚合物中顺式结构偶氮苯端基向反式结构的迅速异构化, 只需 80 s 就达到光稳态, 特征波长也红移至仅有反式偶氮苯端基吸收的 325 nm 处。由于不存在三硫酯端基的叠加吸收, 特征波长处的吸光度只恢复到首次未经紫外光照射时的 70% 左右^[31]。紧接着, 依次采用紫外光和可见光照射同一溶液, PDMAEMA-AZO1 聚合物只表现出偶氮苯端基的快速可逆光致顺反异构。



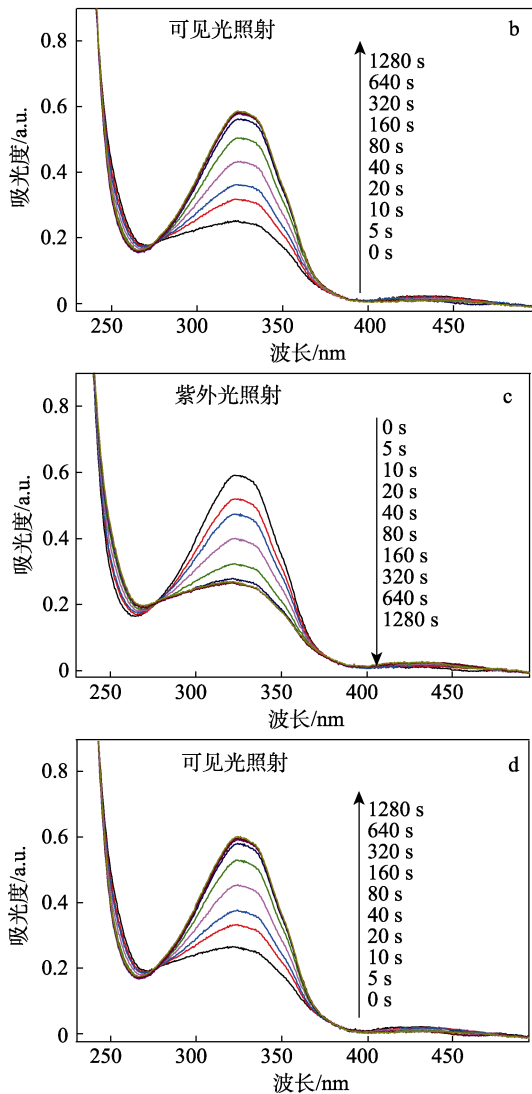


图 2 同一 PDMAEMA-AZO1 乙醇溶液在第 1 次紫外光 (a)、第 1 次可见光 (b)、第 2 次紫外光 (c) 和第 2 次可见光 (d) 照射下的 UV-Vis 吸收谱图
Fig. 2 UV-Vis absorption spectra of the same PDMAEMA-AZO1 ethanol solution under the first UV light (a), the first visible light (b), the second UV light (c) and the second visible light (d)

聚合物 PDMAEMA-AZO1 在不同溶剂中的光致异构化行为如图 3 所示。从图 3 可知，在紫外光和可见光的作用下，聚合物的偶氮苯端基在水、乙醇和三氯甲烷中都能够进行可逆快速的顺反异构，首次紫外光照射都发生了聚合物中三硫酯端基的光降解，不同溶剂对偶氮苯端基的顺反异构基本没有影响。通过对比图 2b 和 d 以及图 3b 和 d 发现，两次可见光照射后达到光稳态时，由于试样光照时间长，乙醇溶剂少量挥发导致聚合物的浓度略微升高，第 2 次可见光照射后达到光稳态时的吸光度略微升高。综上可知，聚合物 PDMAEMA-AZO1 在水、乙醇和三氯甲烷中能够进行快速、可逆的光致顺反异构化反应。

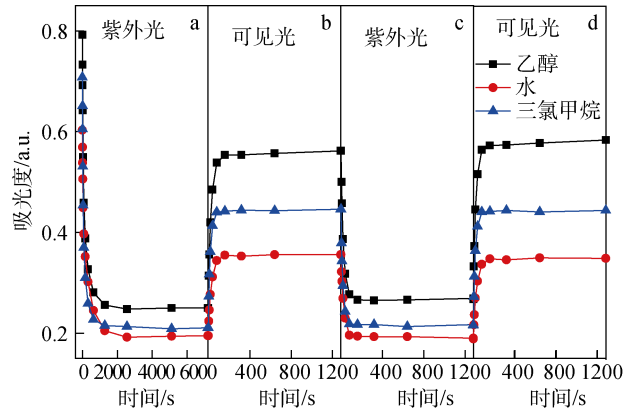


图 3 PDMAEMA-AZO1 分别在乙醇(317 nm)、水和三氯甲烷(318 nm)同一溶液中的吸光度与时间的关系曲线
Fig. 3 Absorbance of the same PDMAEMA-AZO1 in ethanol (317 nm), water (317 nm) and chloroform (318 nm) as function of irradiation time

2.4 PDMAEMA-AZO 的温敏性

通过测定 PDMAEMA-AZO 水溶液在 550 nm 处不同温度下的紫外透过率，研究了聚合物的温敏性，结果如图 4 所示。

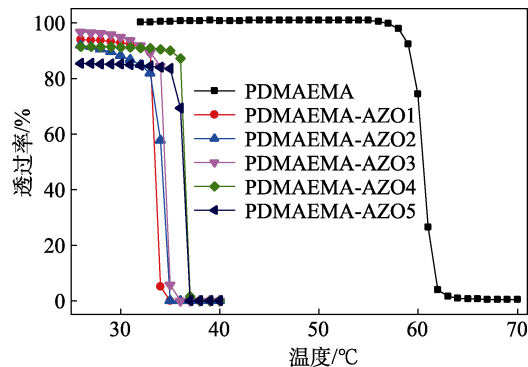
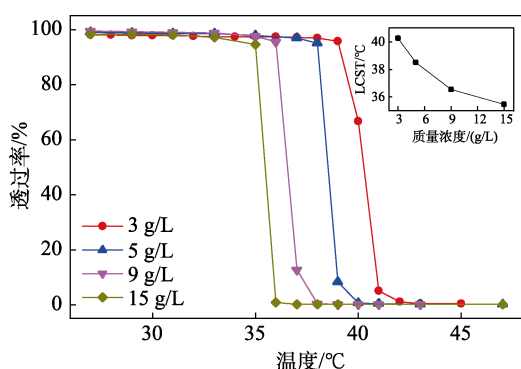


图 4 10 g/L PDMAEMA-AZO 水溶液紫外透过率与温度的关系
Fig. 4 Transmittance of 10 g/L PDMAEMA-AZO aqueous solution as function of temperature

由图 4 可知，PDMAEMA-AZO 是一类具有 LCST 的温敏性聚合物。PDMAEMA-AZO 聚合物的 LCST 比 PDMAEMA 均聚物低 25 °C 左右，数均相对分子质量接近的 PDMAEMA-AZO2 与 PDMAEMA-AZO3，相对分子质量分布宽的 PDMAEMA-AZO3 的 LCST 略高于 PDMAEMA-AZO2。由于 PDMAEMA-AZO 聚合物端基中引入了疏水性强的偶氮苯基团与十二烷基，与 PDMAEMA 均聚物相比，PDMAEMA-AZO 的 LCST 大大降低。一般情况下，聚合物相对分子质量增大对其相转变产生有利影响，会使 LCST 温度降低^[24]，但是相对分子质量分布变宽会造成在相同浓度下聚合物溶液中存在相对分子质量较低的聚合物，进而使得相对分子质量较高的聚合物浓度降

低, 这会导致 LCST 温度升高^[32]。上述结果表明, PDMAEMA 的温敏性受到其末端基团、聚合物相对分子质量及其分布等多方面因素影响。

其次, 研究了质量浓度对 PDMAEMA-AZO 水溶液温敏性的影响, 结果如图 5 所示。从图 5 可知, 随着 PDMAEMA-AZO1 聚合物水溶液质量浓度增加, 其 LCST 逐渐降低, 聚合物的相变窗口变得更窄、更敏感。这有可能是由于在较高的聚合物浓度下聚合物链与链之间的接触概率增加, 有利于聚合物疏水聚集, 更容易产生相分离。因此, PDMAEMA-AZO1 聚合物水溶液质量浓度增加, LCST 降低且相转变更敏感^[20]。



插图显示了质量浓度对 PDMAEMA-AZO1 LCST 的影响

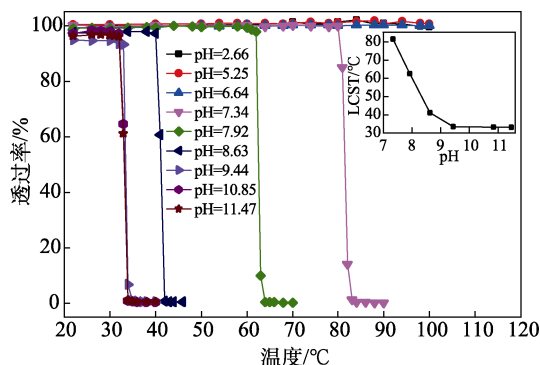
图 5 不同质量浓度下 PDMAEMA-AZO1 水溶液的紫外透过率随温度的变化

Fig. 5 Transmittance of PDMAEMA-AZO1 aqueous solution as function of temperature at different concentrations

2.5 PDMAEMA-AZO 的 pH 敏感性

通过测定不同 pH 下的 PDMAEMA-AZO 水溶液紫外透过率随温度变化曲线, 研究了 PDMAEMA-AZO 聚合物的 pH 敏感性。图 6 是 PDMAEMA-AZO1 在不同 pH 的缓冲溶液中紫外透过率与温度的关系曲线, 插图为 pH 与 LCST 之间的关系。从图 6 可知, pH < 7.34 时聚合物水溶液在 20~100 °C 之间没有相转变, 聚合物不具有温敏性; pH 由 9.44 下降到 7.34 时, LCST 升高; 当 pH ≥ 9.44 时, LCST 保持不变。在酸性体系中, 聚合物侧链叔胺基团成盐离子化较充分, 聚合物的亲水性很强, 所以在 20~100 °C 之间不发生相转变。当聚合物处于中性或碱性条件下时, 聚合物侧链叔胺基团离子化程度低, 叔胺氮原子和水分子之间容易形成氢键, 随着温度的升高氢键被破坏, 疏水缔合产生相分离, 表现出聚合物具有 LCST 类型的温敏性。当 pH ≥ 7.34 时, 随着体系 pH 的升高, 聚合物侧链叔胺基团离子化程度逐渐降低, 聚合物疏水性增加, LCST 也随之下降。但是, 当聚合物体系的 pH ≥ 9.44 时, 聚合物侧链完全形成叔胺结构, pH 进一步提高, 聚合物结构没有变化,

LCST 保持不变^[29-30]。说明 PDMAEMA-AZO 是一类 pH 敏感的 LCST 类型的温敏性聚合物。



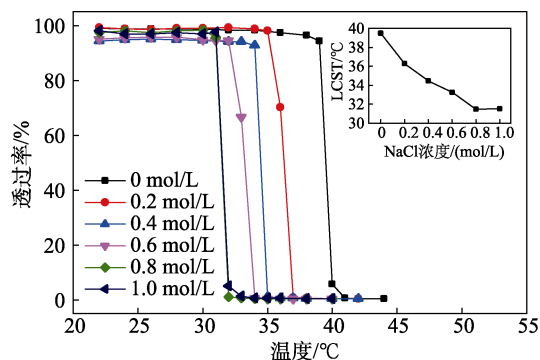
插图为 pH 与 LCST 之间的关系

图 6 PDMAEMA-AZO1 在不同 pH 的缓冲溶液中紫外透过率与温度的关系

Fig. 6 Transmittance of PDMAEMA-AZO1 aqueous solution as function of temperature at different pH

2.6 NaCl 浓度对 PDMAEMA-AZO 聚合物 LCST 的影响

由于离子浓度的增加有利于聚合物分子间的疏水作用, 对温敏性聚合物的 LCST 有一定的影响^[33]。通过测定不同 NaCl 浓度下 PDMAEMA-AZO 水溶液紫外透过率随温度的变化曲线, 研究了离子浓度对 PDMAEMA-AZO 聚合物 LCST 的影响。图 7 是 pH 为 8.75 时 PDMAEMA-AZO1 在不同 NaCl 浓度下紫外透过率与温度的关系, NaCl 浓度为 0~1.0 mol/L。结果表明, 随着溶液中 NaCl 浓度的增加, PDMAEMA-AZO1 的 LCST 逐渐降低, 当 NaCl 浓度超过 0.8 mol/L 后, LCST 保持不变。



插图为 NaCl 浓度与 LCST 之间的关系

图 7 PDMAEMA-AZO1 在不同 NaCl 浓度溶液中的紫外透过率与温度的关系 (pH=8.75)

Fig. 7 Transmittance of PDMAEMA-AZO1 aqueous solution as function of temperature at different concentration of NaCl (pH=8.75)

这可能是由于 NaCl 的加入破坏了聚合物链周围的水化结构, 降低了水与聚合物之间的氢键, 导

致水中聚合物的疏水缔合作用相对增强, NaCl 浓度越高, 这种盐效应越明显, LCST 降低得越多。但当 NaCl 浓度大于 0.8 mol/L 后, 盐效应趋于恒定, LCST 保持不变。

2.7 紫外/可见光对 PDMAEMA-AZO LCST 的影响

研究了紫外光和可见光照射对 PDMAEMA-AZO1 水溶液温敏性的影响, 结果如图 8 所示。结果表明, 对 10 g/L 的 PDMAEMA-AZO1 聚合物进行紫外光照射后, 其相变区域朝着高温方向移动, 导致其 LCST 升高。再进行可见光照射, 聚合物的 LCST 降低。紧接着, 采用紫外光与可见光对同一聚合物溶液进行交替照射, 聚合物的 LCST 呈现出可逆的升高和降低。在紫外光的照射下, 聚合物中的偶氮苯端基异构化为顺式结构, 亲水性增强, LCST 升高; 可见光照射下, 顺式偶氮苯端基异构化为反式结构, 亲水性降低, LCST 降低。聚合物在首轮紫外光/可见光照射后, LCST 并未恢复到初始状态, 这是由于紫外光使聚合物疏水的三硫酯端基产生了光降解, 使得聚合物的疏水性相应降低, LCST 升高。后续在紫外光和可见光的交替照射下, 只存在聚合物中偶氮苯端基的顺反异构, 聚合物的 LCST 呈现出可逆的升高和降低。上述结果表明, PDMAEMA-AZO 聚合物具备光控温敏性。

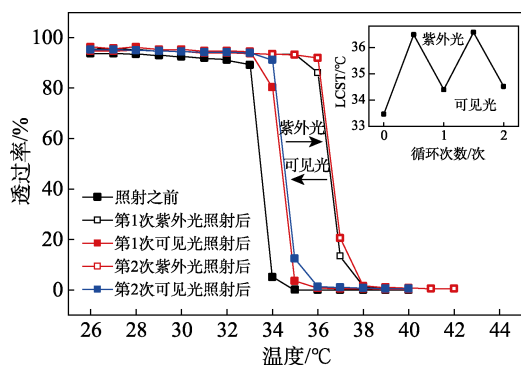


图 8 紫外光/可见光照射对 10 g/L PDMAEMA-AZO1 水溶液温敏性的影响

Fig. 8 Effect of UV/Visible light irradiation on the thermosensitivity of 10 g/L PDMAEMA-AZO1 aqueous solution

3 结论

以 DMAEMA 为原料、CTA-AZO 为 RAFT 试剂成功地制备了对光、温度和 pH 三重敏感的相对分子质量分布较窄的含偶氮苯端基的聚甲基丙烯酸二甲氨基乙酯聚合物 (PDMAEMA-AZO)。PDMAEMA-AZO 在乙醇、水、三氯甲烷中能够进行可逆迅速的顺反异构转变。PDMAEMA-AZO 是一类具有 pH、光、NaCl 浓度和温度敏感的 LCST 类型的智能聚合物。聚合物中疏水的偶氮苯端基与十二烷基使 PDMAEMA-AZO

的 LCST 比 PDMAEMA 均聚物低。聚合物的相对分子质量降低、相对分子质量分布变宽、聚合物的浓度降低, 其 LCST 均上升。由于 PDMAEMA-AZO 聚合物含有叔胺侧基, 具有碱性, 聚合物侧链叔胺基团与水之间可以形成氢键, 在溶液 pH 由高到低改变时, 侧链由完全叔胺结构向季铵盐结构转变, 因此表现出当 $\text{pH} \geq 9.44$ 时聚合物的 LCST 不再改变, pH 由 9.44 下降到 7.34 时, LCST 升高, $\text{pH} < 7.34$ 时不再具有温敏性。NaCl 的加入引起聚合物水化结构的去水化作用, 使得 LCST 减小。紫外与可见光循环两次对聚合物进行照射, 其偶氮苯基团产生可逆顺反异构化, 导致其极性的可逆改变, 聚合物的 LCST 呈现出可逆的升高和降低。

参考文献:

- [1] SINGH U, MORYA V, DATTA B, *et al.* Stimuli responsive, programmable DNA nanodevices for biomedical applications[J]. *Frontiers in Chemistry*, 2021, 9(514): 704234.
- [2] RIBEIRO A M, FLORES T H S. Application of stimulus-sensitive polymers in wound healing formulation[J]. *International Journal of Polymeric Materials and Polymeric Biomaterials*, 2020, 69(15): 979-989.
- [3] MUELLER E, HIMBERT S, SIMPSON M J, *et al.* Cationic, anionic, and amphoteric dual pH/temperature-responsive degradable microgels *via* self-assembly of functionalized oligomeric precursor polymers[J]. *Macromolecules*, 2021, 54(1): 351-363.
- [4] KUMAR S, DE P. Fluorescent labelled dual-stimuli (pH/thermo) responsive self-assembled side-chain amino acid based polymers[J]. *Polymer*, 2014, 55(3): 824-832.
- [5] ROY D, CAMBRE J N, SUMERLIN B S. Future perspectives and recent advances in stimuli-responsive materials[J]. *Progress in Polymer Science*, 2010, 35(1): 278-301.
- [6] BANERJEE S L, SAHA P, GANGULY R, *et al.* A dual thermoresponsive and antifouling zwitterionic microgel with pH triggered fluorescent "on-off" core[J]. *Journal of Colloid and Interface Science*, 2021, 589(10): 110-126.
- [7] MOTORNOV M, ROITER Y, TOKAREV I, *et al.* Stimuli-responsive nanoparticles, nanogels and capsules for integrated multifunctional intelligent systems[J]. *Progress in Polymer Science*, 2010, 35(1): 174-211.
- [8] BRZEZINSKI M, KOST B, GONCIARZ W, *et al.* Nanocarriers based on block copolymers of l-proline and lactide: The effect of core crosslinking *versus* its pH-sensitivity on their cellular uptake[J]. *European Polymer Journal*, 2021, 156: 110572.
- [9] KESKIN D, ZU G, FORSON A M, *et al.* Nanogels: A novel approach in antimicrobial delivery systems and antimicrobial coatings[J]. *Bioactive Materials*, 2021, 6(10): 3634-3657.
- [10] SU L Z, LIU Y, LI Y F, *et al.* Responsive polymeric nanoparticles for biofilm-infection control[J]. *Chinese Journal of Polymer Science*, 2021, 39(11): 1376-1391.
- [11] RAMEZANPOUR M, REZAEI A. Emulsion polymerization using three types of RAFT prepared well-defined cationic polymeric stabilizers based on 2-dimethylaminoethyl methacrylate (DMAEMA): A comparative study[J]. *Colloid and Polymer Science*, 2021, 299(7): 1189-1198.
- [12] LI T, SHEN J, ZHANG Z, *et al.* A poly [2-(dimethylamino) ethyl methacrylate-co-methacrylic acid] complex induced route to fabricate a super-hydrophilic hydrogel and its controllable oil/water separation[J]. *RSC Advances*, 2016, 6(47): 40656-40663.
- [13] GROMADZKI D, RYCHTER P, UCHMAN M, *et al.* Multifunctional amphiphilic nanoparticles featuring (bio)degradable core and dual-responsive shell as biomedical platforms for controlled release[J].

- Macromolecular Chemistry and Physics, 2015, 216(23): 2287-2301.
- [14] SONG L, SUN H, CHEN X, *et al.* From multi-responsive tri- and diblock copolymers to diblock-copolymer-decorated gold nanoparticles: The effect of architecture on micellization behaviors in aqueous solutions[J]. *Soft Matter*, 2015, 11(24): 4830-4839.
- [15] AN X N, TANG Q Q, ZHU W, *et al.* Synthesis, thermal properties, and thermoresponsive behaviors of cyclic poly[2-(dimethylamino)ethyl methacrylate]s[J]. *Macromolecular Rapid Communications*, 2016, 37(12): 980-986.
- [16] KIKUCHI S, CHEN Y, FUCHISE K, *et al.* Thermoresponsive properties of 3-, 4-, 6-, and 12-armed star-shaped poly[2-(dimethylamino)ethyl methacrylate]s prepared by core-first group transfer polymerization[J]. *Polymer Chemistry*, 2014, 5(16): 4701-4709.
- [17] HU L Z, WANG Y H, YIN Q, *et al.* Multiple morphologies of a poly(methyl methacrylate)-block-poly(*N,N*-dimethyl aminoethyl methacrylate) copolymer with pH-responsiveness and thermoresponsiveness[J]. *Journal of Applied Polymer Science*, 2019, 136(38): 47972.
- [18] HUANG H, REN D, QU J. pH and temperature-responsive POSS-based poly[2-(dimethylamino)ethyl methacrylate] for highly efficient Cr(VI) adsorption[J]. *Colloid and Polymer Science*, 2020, 298(11): 1515-1521.
- [19] WANG X (王肖), ZHANG K M (张康民), WU M Y (吴明元), *et al.* Preparation and responsive properties of γ -FeOOH-g-PDMAEMA stabilized Pickering emulsion[J]. *Fine Chemicals (精细化工)*, 2020, 37(2): 242-247.
- [20] LI N X, YIN J, WEI L F, *et al.* Facile Synthesis of cellulose acetate ultrafiltration membrane with stimuli-responsiveness to pH and temperature using the additive of F127-*b*-PDMAEMA[J]. *Chinese Journal of Chemistry*, 2017, 35(7): 1109-1116.
- [21] MEHRPARVAR S, SCHELLER Z N, WLPER C, *et al.* Design of azobenzene beyond simple on-off behavior[J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2021, 143(47): 19856-19864.
- [22] DENG J, LIU X Y, SHI W B, *et al.* Light-triggered switching of reversible and alterable biofunctionality via β -cyclodextrin/azobenzene-based host-guest interaction[J]. *ACS Macro Letters*, 2014, 3(11): 1130-1133.
- [23] BIAN Q, CHEN S, XING Y M, *et al.* Host-guest self-assembly toward reversible visible-light-responsive switching for bacterial adhesion[J]. *Acta Biomaterialia*, 2018, 76: 39-45.
- [24] LUO C H (罗春华), DONG Q J (董秋静), ZHANG W B (张文保), *et al.* Studies on azobenzene-terminated PNIPAM with thermosensitivity and photosensitivity[J]. *Acta Polymerica Sinica (高分子学报)*, 2013, 44(10): 1291-1297.
- [25] ALLAHVERDIVEVA S, YARDIM Y, ŞENTURK Z. Electrooxidation of tetracycline antibiotic demeclocycline at unmodified boron-doped diamond electrode and its enhancement determination in surfactant-containing media[J]. *Talanta*, 2021, 223(Pt.1): 121695.
- [26] BARSBAY M, GVVEN O. Nanostructuring of polymers by controlling of ionizing radiation-induced free radical polymerization, copolymerization, grafting and crosslinking by RAFT mechanism[J]. *Radiation Physics and Chemistry*, 2020, 169: 107816.
- [27] CHIEFARI J, CHNG Y K, ERCOLE F, *et al.* Living free-radical polymerization by reversible addition-fragmentation chain transfer: The RAFT process[J]. *Macromolecules*, 1998, 31(16): 5559-5562.
- [28] SHAN B (单斌), TANG B T (唐炳涛), LIU Y N (刘亚楠), *et al.* Synthesis of poly(*N*-vinylformamide-co-vinylamine) with low molecular weight[J]. *Fine Chemicals(精细化工)*, 2016, 33(3): 259-265.
- [29] QI H Y (齐海英). Thermosensitive properties of PEG/PDMAEMA block copolymers prepared by ATRP[D]. Tianjin: Tianjin University (天津大学), 2007.
- [30] HOU Y M (侯玉梅), HU Y (胡彦), SUN C R (孙长瑞), *et al.* Synthesis and properties of azobenzene-terminated PDMA photosensitive polymers[J]. *Journal of Fuyang Normal University(Natural Science)* (阜阳师范大学学报: 自然科学版), 2021, 38(3): 33-38.
- [31] LUO C H (罗春华), DONG Q J (董秋静), FU Q C (傅启成), *et al.* Synthesis and photosensitivity of trithiocarbonate with azobenzene group[J]. *Chemical Reagents (化学试剂)*, 2012, 34(8): 703-706.
- [32] XIA Y, BURKE N A D, STVER H D H, *et al.* End group effect on thermal response of narrow-disperse poly(*N*-isopropylacrylamide) prepared by atom transfer radical polymerization[J]. *Macromolecules*, 2006, 39(6): 2275-2283.
- [33] MA C (马超), WAN G (万刚). Relationship between structure and properties of poly(*N*-alkyl acrylamide) and effect of external environment on solution properties[J]. *Acta Polymerica Sinica (高分子学报)*, 2016, 47(3): 23-28.
- (上接第 2274 页)
- [13] National Coatings and Pigments Standardization Technical Committee. Water based coatings for woodenware for indoor decorating and refurbishing: GB/T 23999—2009[S]. Beijing: China Standard Press (中国标准出版社), 2009: 1-7.
- [14] National Coatings and Pigments Standardization Technical Committee. Paints and varnishes—Determination of resistance to abrasion—Rotating abrasive rubber wheel method: GB/T 1768—2006[S]. Beijing: China Standard Press (中国标准出版社), 2006: 12-29.
- [15] GENG J G (耿九光), ZANG W J (臧文杰), LI Y (李毅), *et al.* Preparation and photocatalytic performance of nano-ceria[J]. *Chemical Industry and Engineering Progress (化工进展)*, 2014, 33(3): 720-723.
- [16] SAMIEE S, GOHARSHADI E K. Effects of different precursors on size and optical properties of ceria nanoparticles prepared by microwave-assisted method[J]. *Materials Research Bulletin*, 2012, 47(4): 1089-1095.
- [17] KIM S J, LEE J K, LEE E G, *et al.* Photocatalytic properties of rutile TiO₂ acicular particles in aqueous 4-chlorophenol solution[J]. *Journal of Materials Research*, 2003, 18(3): 729-732.
- [18] WANG W (王炜), FENG D C (封顶成). Influencing factors of Zeta potential value of emulsified oil wastewater[J]. *Industrial Water and Wastewater (工业用水与废水)*, 2010, 41(6): 55-57.
- [19] ZHAO J (赵静), LI B (李波), JIANG G (蒋刚). Effect of pH value on Zeta potential and preparation of silicone oil emulsion[J]. *Chemical research and application (化学研究与应用)*, 2005, 17(3): 386-388.
- [20] CHEN Y (陈勇), CHEN Y (陈月), QIU C J (邱长军), *et al.* Preparation and characterization of CeO₂ nano-rods[J]. *Journal of University of South China (Science and Technology)* (南华大学学报: 自然科学版), 2015, 29(2): 63-65.
- [21] HE H W, WU X Q, REN W, *et al.* The preparation of ceria colloids dispersed by polyvinyl alcohol[J]. *Ceramics International*, 2013, 39: S615-S618.
- [22] LU Z S, MAO C P, MENG M, *et al.* Fabrication of CeO₂ nanoparticle-modified silk for UV protection and antibacterial applications[J]. *Journal of Colloid & Interface Science*, 2014, 435: 8-14.
- [23] MAO S W (茅沈威). Study on CeO₂/TPU sub-microstructure control and UV aging resistance modification[D]. Yangzhou: Yangzhou University (扬州大学), 2021.
- [24] BOUBAKRI A, GUERMAZI N, ELLEUCH K, *et al.* Study of UV-aging of thermoplastic polyurethane material[J]. *Materials Science and Engineering A*, 2010, 527(7/8): 1649-1654.
- [25] AN K, LONG C, SUI Y, *et al.* Large-scale preparation of superhydrophobic cerium dioxide nanocomposite coating with UV resistance, mechanical robustness, and anti-corrosion properties[J]. *Surface & Coatings Technology*, 2020, 384(C): 125312-125321.
- [26] ZHANG Z W (张孜文), YANG J J (杨建军), WU Q Y (吴庆云), *et al.* Preparation and properties of UV curable PHMG-based antibacterial nonionic waterborne polyurethane[J]. *Fine Chemicals (精细化工)*, 2020, 37(9): 1799-1805.