

温敏性微凝胶颗粒的制备与荧光性质研究

赵海峰¹, 熊万斌¹, 黄晓华^{1, 2}, 陈明清^{1*}

1. 江南大学化学与材料工程学院, 江苏 无锡 214122

2. 南京师范大学化学与环境科学学院, 江苏 南京 210097

摘 要 通过沉淀聚合法制备了聚(N-异丙基丙烯酰胺-co-丙烯酸(P(NIPAM-co-AAc)微凝胶颗粒, 继而在无水乙醇中使不同浓度的稀土离子 Eu(III)与 P(NIPAM-co-AAc)微凝胶颗粒复配, 制得了 P(NIPAM-co-AAc)-Eu(III)的复配颗粒。分别对 P(NIPAM-co-AAc)微凝胶颗粒与 P(NIPAM-co-AAc)-Eu(III)的复配颗粒进行了扫描电子显微镜(SEM)、傅里叶红外光谱(FTIR)、荧光光谱(RF)以及紫外光谱(UV)表征, 得到了所制微凝胶颗粒的形态、结构、荧光性能和温敏性能方面的相关信息。实验结果表明: 聚(N-异丙基丙烯酰胺-co-丙烯酸)微凝胶颗粒平均粒径在 365 nm 左右, 粒径分布均匀、形态较规则; P(NIPAM-co-AAc)-Eu(III)的复配颗粒中, P(NIPAM-co-AAc)微凝胶颗粒和 Eu(III)之间能发生能量传递, 可增强 Eu 离子的特征荧光发射和基体高分子的发射; 微凝胶颗粒在复配后粒径变化不大, 形态更加规则; 具有明显的温敏性。

关键词 聚 N-异丙基丙烯酰胺; 微凝胶颗粒; Eu(III); 荧光光谱; 温敏性

中图分类号: O631.2 **文献标识码:** A **DOI:** 10.3964/j.issn.1000-0593(2009)01-0172-04

引 言

微凝胶颗粒通常指颗粒直径在 1 nm~1 μm 之间, 分子间为化学交联的胶体微粒, 其中环境敏感性微凝胶, 在受到外界因素如温度、pH、光、电场、磁场及化学物质刺激时能发生溶胀度的明显变化, 常被称为智能性微凝胶。这类智能微凝胶颗粒可望在生物工程、药物输送^[1, 2]、化学分离^[3]、化学传感器^[4]以及催化反应等方面存在广泛应用而受到人们的关注^[5, 6]。目前研究较多的智能型微凝胶颗粒, 大多是基于聚(N-异丙基丙烯酰胺)(PNIPAM)类或与之相关的交联型聚合物。PNIPAM 类微凝胶颗粒在 33 °C 左右具有一个相转变温度或低临界溶解温度(LCST)。当外界温度低于 LCST 时, 微凝胶颗粒吸水溶胀, 而当高于 LCST 时, 会剧烈收缩失水, 发生相分离^[7], 在有关温敏性的研究及应用方面已取得很多成果, 而对其荧光性质研究的报道并不多见。在前期工作的基础上^[8], 本文将通过沉淀聚合法制备交联型聚(N-异丙基丙烯酰胺-co-丙烯酸)(P(NIPAM-co-AAc))微凝胶颗粒, 控制颗粒尺寸, 并使不同浓度的稀土离子 Eu(III)与其复配, 得到 P(NIPAM-co-AAc)-Eu(III)纳米级复合材料。由于这种 P(NIPAM-co-AAc)-Eu(III)纳米级颗粒材料在保持温敏性的

同时, 又可增加稀土元素的光、电、磁^[9, 10]等特性, 为拓宽该类热敏性聚合物的应用领域, 有必要进行 Eu(III)与温敏性微凝胶颗粒相互作用的研究。

1 实 验

1.1 试剂与材料

N-异丙基丙烯酰胺(NIPAM): 日本兴人公司生产, 正己烷重结晶提纯后使用; 丙烯酸(AAc): 分析纯, 中国医药(集团)上海化学试剂公司生产, 减压蒸馏后使用; N,N'-亚甲基双丙烯酰胺(Bis): 日本和光纯药工业株式会社生产, 直接使用; 聚乙烯吡咯烷酮(PVP, K-30): 中国医药(集团)上海化学试剂公司进口分装, 直接使用; 过硫酸钾(KPS): 化学纯, 上海试剂四赫维化工有限公司生产, 重结晶提纯后使用; Eu₂O₃: (纯度 > 99.99%), 上海跃龙有色金属有限公司产品; EuCl₃ 按照文献^[11]的方法制备; 无水乙醇: 分析纯, 上海振兴化工一厂生产, 蒸馏后使用; 氮气: 工业用高纯氮, 中国华晶电子集团公司动力厂生产。

1.2 仪器与测试

扫描电子显微镜(SEM, JSM-5610LV-VANTAGE), 美国 Noran 公司; 紫外-可见分光光度计(UV-1100), 北京瑞利

收稿日期: 2007-09-28, 修订日期: 2007-12-29

基金项目: 国家自然科学基金项目(20671043)资助

作者简介: 赵海峰, 1982 年生, 江南大学化学与材料工程学院在读硕士研究生

e-mail: wxseawind@yahoo.com.cn

*通讯联系人 e-mail: mqchen@jiangnan.edu.cn

分析仪器公司; 荧光光谱仪 (RF5301PC), 日本 Shimadzu。P(NIPAM-co-AAc)-Eu(III) 和 P(NIPAM-co-AAc) 的温敏性表征在 400nm 进行, 荧光光谱在室温下测定。

1.3 P(NIPAM-co-AAc) 微凝胶颗粒的合成

将 0.125 g NIPAM, 0.012 g AAc, 0.011 g PVP 和 0.012 g Bis 溶于 25 mL 去离子水, 放入聚合反应管中, 待全部溶解后, 通氮气 30 min, 然后加入 0.0125 g KPS, 在 70 °C 油浴中恒温搅拌反应 12 h。用高速离心机离心对制得的样品进行分离, 并用去离子水反复洗涤。将洗涤后的微凝胶颗粒分散液置于 -60 ~ -70 °C 的冷冻干燥机中, 冷冻干燥 2 ~ 3 d, 得到 P(NIPAM-co-AAc) 固体粉末。

1.4 P(NIPAM-co-AAc)-Eu(III) 复配颗粒的制备

准确称取 0.05g P(NIPAM-co-AAc) 粉末并将其分散在无水乙醇溶液中, 按 Eu(III) 的一定质量百分比准确量取 EuCl₃ 无水乙醇溶液, 再加入到微凝胶颗粒分散液中, 用无水乙醇定容至 5.00 mL, 常温常压下密闭搅拌反应 24 h, 得 P(NIPAM-co-AAc)-Eu(III) 复配颗粒。

2 结果与讨论

2.1 扫描电镜分析

图 1(a) 是 P(NIPAM-co-AAc) 样品的 SEM 照片。由图可以计算得到, 该微凝胶颗粒的平均粒径为 365 nm。可以看到其形态比较规整, 分布较均匀。图 1(b) 是 P(NIPAM-co-AAc) 微凝胶颗粒与 Eu(III) 复配后的 SEM 照片。与复配前的基本一致, 但其分散性和形态规整性较复配前的样品好。其原因为: 钕与微凝胶颗粒复配后, 颗粒表面的电荷发生变化, 其相互间的排斥力变大, 使表面变得更光滑。

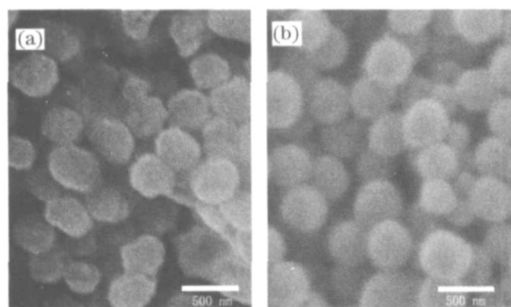


Fig 1 SEM images of P(NIPAM-co-AAc) (a) and P(NIPAM-co-AAc)-Eu(III) (12 wt %) complex (b)

2.2 红外光谱分析

图 2 是 P(NIPAM-co-AAc) 微凝胶颗粒和 P(NIPAM-co-AAc)-Eu(III) 复配颗粒的红外谱图。可以看出, P(NIPAM-co-AAc) 微凝胶颗粒 1731 和 1650 cm⁻¹ 属于丙烯酸链段和酰胺链段中的 $\nu_{\text{C=O}}$ 特征吸收峰, 在 P(NIPAM-co-AAc)-Eu(III) 体系中却相应出现在 1722 和 1645 cm⁻¹, 分别红移了 9 和 5 cm⁻¹; 1458 cm⁻¹ 处的吸收峰归属于酰胺的酰胺 II 带 $\nu_{\text{C-N}} + \delta_{\text{N-H}}$, 而 P(NIPAM-co-AAc)-Eu(III) 体系却出现在 1460 cm⁻¹ 处, 蓝移了 2 cm⁻¹。由此表明: P(NIPAM-co-AAc) 中的羰基氧原子与 Eu(III) 发生配位, 氧原子上部分孤

对电子转移到 Eu(III) 外层空轨道上, 即配位后部分电荷从 C=O 双键转向 Eu-O 键致使 C=O 的 σ 共价键合力有所削弱, 酰胺 I 带和丙烯酸上的羰基发生红移; Eu(III) 与酰胺 I 带 C=O 配位后, 由于诱导效应使得氮原子上的电子转移给氧原子, 使得氮原子的电子云密度相应降低, 最终导致酰胺 II 带微蓝移^[12, 13]。

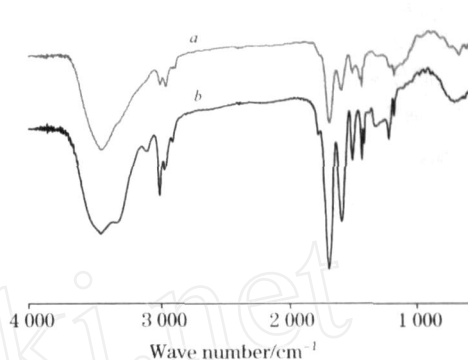


Fig 2 FTIR spectra of P(NIPAM-co-AAc) (a) and the P(NIPAM-co-AAc)-Eu(III) complex (b)

2.3 荧光光谱分析

图 3 是 EuCl₃ (a), P(NIPAM-co-AAc) 微凝胶颗粒 (b), 及其 P(NIPAM-co-AAc)-Eu(III) 复配颗粒 (c) 的发射光谱。从图中可获知, Eu(III) 在 586 和 614 nm 的紫外-可见光区仅有很弱的发射光谱, 分别对应于 Eu(III) 理论上的 $^5D_0 \rightarrow ^7F_1$, $^5D_0 \rightarrow ^7F_2$ 跃迁^[14]。与 EuCl₃ 的发射峰相比, P(NIPAM-co-AAc)-Eu(III) 中 Eu(III) 的特征发射峰明显增强, 如在 590 和 613 nm 处的发射峰分别增加了 2490% 和 1460% 左右, 说明配体能量可以传递给 Eu(III), 增强 Eu(III) 的特征发射峰。由此也可推知 Eu(III) 与 P(NIPAM-co-AAc) 能形成三元复配物。另外, 复配物 (c) 在 300 nm 处的发射峰显著增强, 这可能是由于 Eu(III) 部分能级与 P(NIPAM-co-AAc) 能级重叠, Eu(III) 将其吸收的能量传递给 P(NIPAM-co-AAc), 增强了 P(NIPAM-co-AAc) 的荧光发射, 表明在 Eu(III) 与 P(NIPAM-co-AAc) 之间可能存在着类似一个能量的正向传递和反向传递的过程^[15], 进一步体现 Eu(III) 与 P(NIPAM-co-AAc) 能形成复配物。文献报道, 稀土高分子复配物

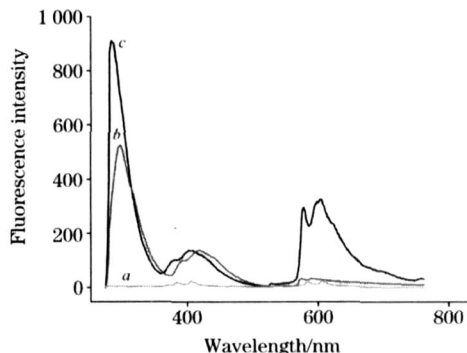


Fig 3 Fluorescence emission spectra of EuCl₃ (a), P(NIPAM-co-AAc) (b) and P(NIPAM-co-AAc)-Eu(III) (c) (Ex = 278 nm, split width: 5/5)

的形成会增强稀土离子发射或增强高分子发射^[16], 而此类物能同时增强稀土离子发射和基体高分子发射^[17]。

图 4 为 P(NIPAM-co-AAc)-Eu(III) 复配体系中 Eu(III) 用量与荧光发射峰峰强的关系曲线。由图可见, 613 nm($^5D_0 \rightarrow ^7F_2$) 处的荧光峰峰强, 先出现随 Eu(III) 含量的增加而增强, 在 Eu(III) 的含量为 12 wt % 时达到最强, 然后峰强随 Eu(III) 含量的增加而降低。这是因为 Eu(III) 浓度过高时, 能量在 Eu(III) 之间的传递效率超过了发射效率, 激发能重复地在 Eu(III) 之间传递, 以热的形式无辐射地损失掉。表现为发光效率降低, 属于典型的浓度猝灭^[18, 19]。

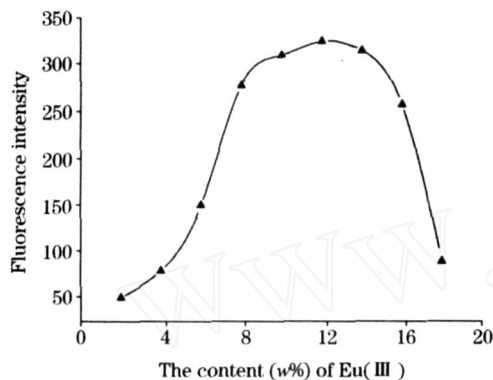


Fig 4 Relationship between fluorescence intensity and the content of Eu(III) in P(NIPAM-co-AAc)

2.4 P(NIPAM-co-AAc)-Eu(III) 复配微球的 LCST 行为分析

图 5 是 P(NIPAM-co-AAc) 微凝胶颗粒与 P(NIPAM-co-AAc)-Eu(III) 复配颗粒水溶液的透光率随温度变化的曲线。少量 Eu(III) 的加入可使复配颗粒的 LCST 温度略微升高。这可能由于稀土离子配位数较高, 羧基上的氧原子不可能满足稀土离子配位数, 导致水分子羟基可与复配颗粒表面的稀土离子结合发生配位, 表现为配位后的颗粒更加亲水。由于

稀土离子与水分子羟基配位键的键能高于水分子本身氢键的键能, 因此当体系温度升高至 LCST 温度附近时, 需要消耗更多的能量才能破坏稀土离子与水分子的配位键, 使 P(NIPAM-co-AAc) 发生构象转变, 因此, 复配颗粒的 LCST 比未复配的体系略有升高的趋势。从图中还可以看到, 由于在聚合过程中加入了亲水性 AAc 单体, 该共聚物微凝胶颗粒的 LCST 比纯的 PNIPAM 体系高, 从 32 °C 提高到 50 °C 左右。

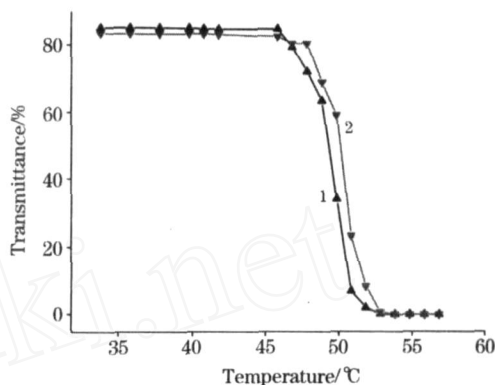


Fig 5 Curves of transmittance vs temperature for 0.2 wt % aqueous solutions of P(NIPAM-co-AAc) (1) and P(NIPAM-co-AAc)-Eu(III) (2) at 400 nm

3 结 论

通过沉淀聚合制备了交联型 P(NIPAM-co-AAc) 微凝胶颗粒及其与 Eu(III) 的复配颗粒。由扫描电子显微镜的表征结果发现: 复配前后颗粒的粒径基本相同, 约为 365 nm; P(NIPAM-co-AAc) 和 Eu(III) 之间可发生能量的相互传递, 在 278 nm 激发波长下当 Eu 含量 wt % = 12 % 时荧光强度最大; 复配颗粒的 LCST 较 P(NIPAM-co-AAc) 略微升高。

参 考 文 献

- [1] Zhu X, De Graaf J, Winnik F M, et al. Langmuir, 2004, 20(24): 10648.
- [2] Kim J S, Nayak S, Lyon L D. J. Am. Chem. Soc., 2005, 127: 9588.
- [3] Zhang J, Chu L Y, Li Y K, et al. Polymer, 2007, 48: 1718.
- [4] Li X, Zuo J, Guo Y, et al. Macromolecules, 2004, 37(26): 10042.
- [5] Nakahama N, Fujimoto K. Langmuir, 2002, 18(26): 10095.
- [6] Xu J, Huang X H, Zhou N L, et al. Mater. Lett., 2004, 58: 1938.
- [7] Pelton R. Advanced in Colloid Interface Sci., 2000, 85(1): 1.
- [8] XIAO Yu-ting, CHEN Ming-qing, LU Ting-hong, et al (肖雨亭, 陈明清, 陆天虹, 等). Acta Polymerica Sinica (高分子学报), 2005, (3): 458.
- [9] Ling Q D, Wang W, Song Y, et al. J. Phys. Chem. B, 2006, 110(47): 23995.
- [10] YANG Yong-li, DENG Yu-heng, NIE Feng-mei, et al (杨永丽, 邓玉恒, 聂峰梅, 等). Spectroscopy and Spectral Analysis (光谱学与光谱分析), 2006, 26(4): 663.
- [11] GAO Bao-jiao, YANG Yun-feng, CHENG Yuan, et al (高保娇, 杨云峰, 程原, 等). Spectroscopy and Spectral Analysis (光谱学与光谱分析), 2002, 22(3): 371.
- [12] TANG Jie-yuan, ZHANG Wen-gong (唐洁渊, 章文贡). Acta Polymerica Sinica (高分子学报), 2005, (4): 480.
- [13] Liu H G, Park S, Jang K, et al. Mater. Chem. Phys., 2003, 82: 84.
- [14] HUANG Chun-hui (黄春辉). Coordination Chemistry of Rare Earth Elements (稀土配位化学). Beijing: Science Press (北京: 科学出版

- 社), 1997. 363.
- [15] GUO Shao-fen, CHEN Ming-qing, LU Tian-hong, et al (郭绍芬, 陈明清, 陆天虹, 等). Chinese Journal of Inorganic Chemistry (无机化学学报), 2005, 21(5): 633.
- [16] Christof S, Albert P. J. Appl. Phys., 2001, 90: 4314.
- [17] HUANG Ling, HUANG Chun-hui (黄玲, 黄春辉). Acta Chemical Sinica (化学学报), 2000, 58: 1493.
- [18] Hui Y Y, Lin C F. Materials Lett., 2007, 61: 3802.
- [19] Eisenberg A, Hird B, Moore R B. Macromolecules, 1990, 23: 4098.

Synthesis and Fluorescence Properties of Thermo-Responsive Microgel Nanoparticles

ZHAO Hai-feng¹, XIONG Wan-bin¹, HUANG Xiao-hua^{1,2}, CHEN Ming-qing^{1*}

1. School of Chemical and Material Engineering, Jiangnan University, Wuxi 214122, China

2. Department of Chemistry, Nanjing Normal University, Nanjing 210097, China

Abstract In the present paper, the preparation and properties of Eu(III) on poly(N-isopropylacrylamide-co-acrylic acid) (P(NIPAM-co-AAc)) were described. At first, P(NIPAM-co-AAc) microgel nanoparticles were prepared by the precipitation copolymerization of N-isopropylacrylamide with acrylic acid in the presence of N,N-methylenebisacrylamide in water. The morphology and size of the P(NIPAM-co-AAc) nanoparticles were characterized by the scanning electron microscope (SEM) method. The result of SEM shows that the sample is uniformly sized spherical particle and the average particle size of the P(NIPAM-co-AAc) is about 365 nm. Then, EuCl₃ was chosen to interact with P(NIPAM-co-AAc) nanoparticles and formed the complex of P(NIPAM-co-AAc)-Eu(III). The complex was characterized by Fourier transform infrared spectroscopy, ultraviolet-visible and fluorescence spectroscopy. It was found that the complex shows thermo-responsive fluorescence from the experimental results. There exists a energy transfer between the polymer ligand and the Eu(III), which can enhance fluorescence emission of the polymer ligand and Eu(III) at the same time. The LCST of P(NIPAM-co-AAc) containing Eu(III) has changed little after the formation of the complex of P(NIPAM-co-AAc)-Eu(III). Therefore, the complex can be used for developing the new applications in biomedical and fluorescence field.

Keywords Poly(N-isopropylacrylamide); Microgel nanoparticle; Europium; Fluorescence spectrum; Temperature responsive

(Received Sep. 28, 2007; accepted Dec. 29, 2007)

* Corresponding author