

行政院國家科學委員會專題研究計畫 成果報告

動態靜態光散射對 PNIPAAm/water/dioxane、  
PNIPAAm/methanol/dioxane 溶液系統之相行為研究

計畫類別：個別型計畫

計畫編號：NSC93-2216-E-168-004-

執行期間：93年08月01日至94年07月31日

執行單位：崑山科技大學高分子材料系

計畫主持人：陳建宏

計畫參與人員：蘇曉慧、邱詠迪、林雅玲

報告類型：精簡報告

處理方式：本計畫涉及專利或其他智慧財產權，2年後可公開查詢

中 華 民 國 94 年 10 月 27 日

行政院國家科學委員會補助專題研究計畫  成果報告  
 期中進度報告

**Static and Dynamic Light Scattering Study of the Phase  
Transition of PNIPAAm/water/dioxane、  
PNIPAAm/methanol/dioxane Solutions**

計畫類別： 個別型計畫  整合型計畫

計畫編號：NSC 93-2216-E-168-004-

執行期間：93年8月1日至94年7月31日

計畫主持人：陳建宏助教授

共同主持人：

計畫參與人員：蘇曉慧、邱詠迪、林雅玲

成果報告類型(依經費核定清單規定繳交)： 精簡報告  完整報告

本成果報告包括以下應繳交之附件：

- 赴國外出差或研習心得報告一份
- 赴大陸地區出差或研習心得報告一份
- 出席國際學術會議心得報告及發表之論文各一份
- 國際合作研究計畫國外研究報告書一份

處理方式：除產學合作研究計畫、提升產業技術及人才培育研究計畫、列管計畫及下列情形者外，得立即公開查詢

涉及專利或其他智慧財產權， 一年 二年後可公開查詢

執行單位：崑山科技大學

中華民國九十四年十月二十五日

# Static and Dynamic Light Scattering Study of the Phase Transition of PNIPAAm/water/dioxane、PNIPAAm/methanol/dioxane Solutions

Jean-Hong Chen(陳建宏)

Department of Polymer Materials, Kun Shan University of Technology  
NSC 93-2216-E-168-004

## 摘要

本研究為利用靜態及動態光散射來分析不同溶劑組成下 PNIPAM/water/DOA 及 PNIPAAm/methanol/DOA 三成份稀薄溶液中 PNIPAM 分子鏈的相轉移行為變化。由靜態光散射實驗中得知在 PNIPAM/water 稀薄溶液中顯示較小的  $A_2$  值 (約  $A_2 = 2.27 \times 10^{-5} \text{ mol cm}^3 \text{ g}^{-2}$ ) 及較小的  $R_g$  值 ( $R_g$  約 156 nm)。相對的在 PNIPAM/DOA 稀薄溶液中顯示較大的  $A_2$  值 (約  $A_2 = 2.77 \times 10^{-3} \text{ mol cm}^3 \text{ g}^{-2}$ ) 及較大的  $R_g$  值 ( $R_g$  約 162 nm)；相似的，在 PNIPAM/methanol 稀薄溶液的  $A_2$  值 (約  $A_2 = 1.13 \times 10^{-4} \text{ mol cm}^3 \text{ g}^{-2}$ ) 及  $R_g$  值 ( $R_g$  約 185 nm)。這現象意味 PNIPAM 分子鏈和 DOA 或 methanol 之間有較大的交互作用力。由動態光散射結果得知 PNIPAM/water/DOA 三成份稀薄溶液在富 water 區，PNIPAM 分子鏈的水力半徑  $R_h$  在相轉移溫度前水力半徑  $R_h$  均突然快速上升，這現象意味 PNIPAM 分子鏈間聚集形成較大之分子鏈團。當在相轉移溫度時 PNIPAM 分子鏈快速的收縮而形成相轉移行為。另一方面，PNIPAAm/methanol/DOA 三成份稀薄溶液在測試中並無任何相轉移行為發生。這現象意味 PNIPAM 分子鏈在不同的混合溶劑系統中的相轉移行為主要為 PNIPAM 分子鏈及溶劑之間作用力所影響。因 methanol 及 DOA 的分子結構中均擁有親水基團與疏水基團，DOA 的分子結構中擁有二個親水基與二邊的疏水基，因此在 PNIPAM/water/DOA 三成份稀薄溶液的 PNIPAM 分子鏈外圍的三次元水籠結構雖然隨 DOA 溶劑的混入依然可以形成，但因 DOA 溶劑的體積大於水分子的體積，因此僅導致三次元水籠結構隨 DOA 含量之增加而變成較不穩定，因此 PNIPAM/water/DOA 三成份稀薄溶液的相轉移溫度隨 DOA 含量之增加產生些微的下降。相對的，在 PNIPAAm/methanol/DOA 三成份稀薄溶液中，因不含水分子，因此在 PNIPAM 分子外圍無法形成三次元水籠結構，故在任何混合溶劑比之下，PNIPAAm/methanol /DOA 三成份稀薄溶液均無任何相轉移現象產生。

關鍵字：分子內練團-緻密球轉移；分子間聚集；PNIPAAm 三成分溶液。

## Abstract:

The relationship of cosolvent effect on the phase transition of poly(N-isopropylacrylamide) ternary solutions (PNIPAM/water/DOA and PNIPAM/methanol/DOA dilute solutions) was investigated by the static and dynamic light scattering. The result of PNIPAM aqueous solution shows a lower  $A_2$  (the  $A_2$  is  $2.27 \times 10^{-5} \text{ mol cm}^3 \text{ g}^{-2}$ ), and a larger  $R_g$  values ( the  $R_g$  is about 156nm). While, the PNIPAM/DOA and PNIPAM/methanol dilute solution shows larger  $A_2$  ( $A_2$  is  $2.77 \times 10^{-3}$  and  $1.13 \times 10^{-4} \text{ mol cm}^3 \text{ g}^{-2}$  for PNIPAM/DOA and PNIPAM/methanol, respectively), and a lower  $R_g$  values ( the  $R_g$  is about 162 and 185nm for PNIPAM/DOA and PNIPAM/methanol, respectively). These results indicate that the interaction force between PNIPAAm and methanol or DOA is larger than that between PNIPAAm and water. The results from DLS show that, in the PNIPAM chains preferentially adsorb the water molecule range for PNIPAM/water/DOA dilute solutions, when the temperature around the LCST, the PNIPAM molecules undergo simultaneous intermolecular aggregation or association and intramolecular coil-to-globule transition, while at temperature higher than LCST, the PNIPAM molecular only undergoes a coil-to-globule transition to form a more stable globule nanoparticle. While, in the PNIPAM/methanol/DOA dilute solutions, the intensity of DLS

without any change with increasing temperature, this fact imply that the PNIPAAAM molecules without any transition occur in the PNIPAM/methanol/DOA dilute solutions. Moreover, the radius of hydrodynamic of the aggregated PNIPAM,  $R_{hagg}$ , evidently increase and lead to a peak when the temperature around the LCST. This result indicates the intermolecular aggregation becomes dominate the conformation transition. While, when the temperature at the LCST, the  $R_{hagg}$  shows decrease remarkable due to the intramolecular coil-to-globule transition becomes dominate and shows the LCST transition. In contrast, the intermolecular aggregation can be completely suppressed at the PNIPAM chains preferentially adsorb the methanol region. Therefore, the intramolecular coil-to-globule transition slightly increases with temperature, implying leads to collapse of the PNIPAM chains into an individual globule particle. However, the phase transition of PNIPAM ternary solutions without occurs in the PNIPAM/methanol/DOA dilute solutions at measurement range. These results clearly indicate that the intramolecular coil-to-globule transition and intermolecular aggregation behaviors primary affection by the solvent used, i.e. that affection by the interaction between polymer and solvents.

**Keywords:** intramolecular coil-to-globule transition; intermolecular aggregation; poly(N-isopropylacrylamide) ternary solutions

#### 一、前言：

由先前之研究得知 PNIPAAAM 溶液於不同溶劑之下其相轉移的溫度有極大的差異，這現象與 PNIPAAAM 溶液中 PNIPAAAM 分子鏈-溶劑間的交互作用力大小有關。並於 PNIPAAAM/DOA/water 溶液中研究 PNIPAAAM 與混合溶劑之作用力變化得知混合溶液中隨 DOA 的體積分率增加使溶液特性由 good solvent 變為 poor solvent 最後再轉變為 good solvent[1]。另一方面，利用 Read 理論針對混合溶劑過剩體積( $\Delta V^E$ )、混合溶劑自由能( $\Delta G^M$ )及交互作用力參數( $\chi_{12}$ )對 DOA 體積分率的研究發現 $\Delta V^E$ 、 $\Delta G^M$ 及 $\chi_{12}$ 皆隨 DOA 體積分率之增加而改變。 $(\Delta V^E)$ 及 $\Delta G^M$ 皆隨 DOA 體積分率含量的增加而下降，在 DOA 體積分率約為 65vol%時 $\Delta V^E$ 及 $\Delta G^M$ 有極小值，當 DOA 體積分率大於 70vol%時分別隨之而遞增[2-3]。此現象表示 DOA 體積分率小於 70vol%時混合溶劑中有水籠結構與混合溶劑間交互作用力存在致使 water-DOA 分子間的距離較為緊密，並且水分子間、混合溶劑分子間作用力存在而放出熱量[2]。

對於以上三成分相轉移行為的影響因素中 Robb et al.[5]利用熱力學理論指出當系統中第三成分的 hydration spheres 與 PNIPAAAM 不相容時 PNIPAAAM 溶液的 LCST 溫度下降；反之，第三成分的活性力(activity)與 PNIPAAAM-水分子兩者的相分離驅動力相當時，則 PNIPAAAM 溶液的 LCST 溫度升高[6-8]。本研究延續先前的研究選擇 water/DOA、DOA/DOA 混合溶劑對 PNIPAAAM 溶液相轉移現象變化的探討。此外由一些文獻[9-15]探討 PNIPAAAM/water/methanol 三成分系統中相轉移行為變化的研究，也指出 PNIPAAAM/water/methanol 三成分系統中隨著 methanol 溶劑含量的增加 PNIPAAAM 溶液 LCST 相轉移行為的變化遞增，作者皆以實驗結果所得到的現象來推測 PNIPAAAM/water/methanol 三成分間彼此交互作用力的差異導致 water/methanol 混合溶劑對 PNIPAAAM 溶液相轉移現象變化的原因。由先前之研究得知不同的溶劑性質將導致 PNIPAAAM 分子鏈在溶液中的型態性質產生明顯的變化，這現象主要為不同溶劑與 PNIPAAAM 分子鏈之側鏈親水基及疏水基之間的作用力的不同所導致。

因此本研究之目的為利用靜態光散射來分析在下 PNIPAM/water、PNIPAM/methanol 及 PNIPAM/DOA 稀薄溶液中 PNIPAM 分子鏈的環動半徑  $R_g$  及 PNIPAM 與溶劑間的交互作用力  $A_2$ ，以探討 PNIPAM 在不同溶劑下的分子間交互作用力的影響。另一方面，利用動態光散射來探討不同混合溶劑效應對 PNIPAM/water/DOA 及

PNIPAAm/methanol/DOA 稀薄溶液中相轉移的影響，並於本論文中討論 PNIPAAm/water/DOA 三成分稀薄溶液及及 PNIPAAm/methanol/DOA 三成分稀薄溶液之間相轉移變化差異之原因。

## 二、實驗方法與步驟：

本實驗所使用之材料為 Polymersciences chemical Co. Ltd. USA.所製造之白色 PNIPAAm 粉末，所使用的分子量  $M_w = 4 \times 10^4 \text{ g/mole}$ 。實驗所使用的溶劑為蒸餾水及分析級二氧六環(DOA)，在研究中所使用的溶劑需經由  $0.02 \mu\text{m}$  之 Millipore 過濾以去除溶劑中雜質。將 PNIPAAm 高分子分別溶解在不同體積分率比的混合溶劑中，其 water/DOA 混合溶劑體積分率比為 100/0、95/5、90/10、80/20、30/70、20/80、10/90 及 0/100vol%，而 PNIPAAm 稀薄溶液濃度之範圍為 0.1、0.2、0.3、0.5、0.75、1g/L。將 PNIPAAm 稀薄溶液放至於  $4^\circ\text{C}$  溫度中溶解成均一性之透明溶液，並利用  $0.45 \mu\text{m}$  之 Millipore 過濾以去除溶液中雜質後放至於  $4^\circ\text{C}$  恆溫條件下一星期使 PNIPAAm 稀薄溶液完全均一後備用。

### 2-1、PNIPAAm 稀薄溶液靜態光散射的測定：

靜態光散射測試所使用之光散射儀為 Malvern CGS-3 及 ALV/LSE-5003 Multiple-tau 數位相關器，操作溫度控制在  $20$  及  $30 \pm 0.1^\circ\text{C}$ ，雷射光源為 JDS-uniphase 固態 He-Ne 雷射 (功率為  $22 \text{ mW}$ ，使用功率為  $20\text{mw}$ ；雷射光波長為  $632.8\text{nm}$ )。操作條件是將不同濃度之淨化高分子溶液在不同散射角( $\theta=30^\circ\sim 135^\circ$ )下偵測溶液之散射強度變化。在靜態光散射之結果可獲得不同濃度及不同散射角度下之 PNIPAAm 稀釋溶液之 Zimm plot 圖，並由 Zimm plot 圖中分析 PNIPAAm 高分子鏈在不同條件下之環動半徑  $R_g$ ，第二維里係數  $A_2$ [9-10]。

$$\frac{KC}{R_\theta} = \frac{1}{M_w} \left[ 1 + \frac{16}{3} \pi^2 \frac{R_g^2}{\lambda^2} \sin^2(\theta/2) + \dots \right] + 2A_2C + \dots \quad (1)$$

### 2-2-2、PNIPAAm 稀薄溶液動態光散射的測定：

在動態光散射測試所使用儀器也是 Malvern CGS-3 及 ALV/LSE-5003 Multiple-tau 數位相關器，操作溫度控制在  $10.0\sim 65.0 \pm 0.1^\circ\text{C}$ ，雷射光源為 JDS-uniphase 固態 He-Ne 雷射 (功率為  $22 \text{ mW}$ ，使用功率為  $20\text{mw}$ )。在 DLS 實驗中所得的原始數據由場相關函數(field auto-correlation function)  $G(q,t)$  以基準線  $B$  做正規化可得光強度相關函數(intensity auto-correlation function,  $g^2(q,t)$ )，而  $g^2(t)$  與  $g^1(q,t)$  此數據需先經正規化處理(normalization) 方式如下[11]：

$$\frac{G^2(\tau)}{B} = g^2(\tau) = 1 + ae^{-2Dq^2\tau} \quad (2)$$

$$g^2(\tau) = \left| g^1(\tau) \right|^2 + 1 \quad (3)$$

數據分析是以 Regularization method (CONTIN) 加以處理，若數據之相關函數為一單一指數則[12]。令  $C(\tau) = g^2(\tau) - 1 = ae^{-2Dq^2\tau}$ ，故取對數則成為  $\log [C(\tau)] = \log a - 2Dq^2\tau$  故以  $\log [C(\tau)]$  對  $\tau$  作圖，則圖之斜率為  $-2Dq^2$ ，令  $\Gamma = 2Dq^2$  為 relaxation rate。若相關函數為 multi-exponential distribution 則：

$$g^1(\tau) = \sum_{i=1}^{\infty} G(\Gamma_i) e^{-\Gamma_i\tau} \quad (4)$$

在所使用的相關器所測得的緩和時間分佈(relaxation time distribution)提供足夠的分子緩和運動觀測。

## 二、結果與討論：

圖一為 PNIPAAm/water 及 PNIPAAm/DOA 稀薄溶液光強度變化關係圖。由結果得知

PNIPAM/water 溶液在 34°C 附近 PNIPAM/water 稀薄溶液光強度會產生明顯的變化，PNIPAM/water 稀薄溶液的光強度隨溫度上升而產生明顯的變化，意味 PNIPAM 在水溶液中會產生明顯的相分離行為且這相分離行為的溫度在 34°C 附近。相對的，PNIPAM/DOA 稀薄溶液的光強度隨溫度變化之下強度均保持不變，這現象意味在相同的濃度之下 PNIPAM 分子鏈在 PNIPAM/DOA 稀薄溶液中幾乎均呈現均勻性之孤立分子鏈團，並且隨溫度之增加 PNIPAM 分子鏈不會有任何明顯的變化發生。

圖二為 PNIPAM/methanol/DOA 三成份稀薄溶液光強度變化關係圖。由結果得知 PNIPAM/methanol /DOA 三成份稀薄溶液在不同 methanol/DOA 混合溶劑比中的光強度隨溫度變化均保持不變，這現象意味在相同的條件之下 PNIPAM 分子鏈在 PNIPAM/methanol/DOA 三成份稀薄溶液中幾乎均呈現均勻性之孤立分子鏈團，並無任何明顯的相轉移變化發生。

為了探討 PNIPAM 高分子在不同溶劑中的分子構型及 PNIPAM 高分子與不同溶劑間的交互作用力行為，本研究利用靜態光散射進行不同濃度及不同角度下 PNIPAM/water 及 PNIPAM/DOA 稀薄溶液的靜態光散射 Zimm 分析圖。圖三為在 20±0.1 °C 溫度條件下 PNIPAM/water 及 PNIPAM/DOA 稀薄溶液的 Zimm 分析圖。由圖中發現 PNIPAM/water 稀薄溶液的 Zimm 分析圖為一線性的行為。另一方面，PNIPAM/DOA 稀薄溶液的 Zimm 分析圖為一勾狀曲線的行為。這現象表示 PNIPAM/DOA 稀薄溶液的勾狀曲線行為可能是較低的光學變異現象所導致。另一方面，由 PNIPAM/water 及 PNIPAM/DOA 稀薄溶液的 Zimm 分析圖也可獲得高分子鏈在溶液中的環動半徑  $R_g$ ，第二維里係數  $A_2$ 。由實驗結果得知在 PNIPAM/water 稀薄溶液中顯示較小的  $A_2$  值 (約  $A_2 = 2.27 \times 10^{-5} \text{ mol cm}^3 \text{ g}^{-2}$ ) 及較小的  $R_g$  值 ( $R_g$  約 156 nm)。相對的在 PNIPAM/DOA 稀薄溶液中顯示較大的  $A_2$  值 (約  $A_2 = 2.77 \times 10^{-3} \text{ mol cm}^3 \text{ g}^{-2}$ ) 及較小的  $R_g$  值 ( $R_g$  約 162 nm)。相對在先前研究中已知 PNIPAM/methanol 稀薄溶液也顯示較小的  $A_2$  值 (約  $A_2 = 1.13 \times 10^{-4} \text{ mol cm}^3 \text{ g}^{-2}$ ) 及顯示較大的  $R_g$  值 ( $R_g$  約 185 nm)。這現象意味 PNIPAM 和 DOA 或 methanol 之間有較大的交互作用力。因此影響 PNIPAM 分子鏈在不同溶液中有不同的相轉移行為。

為了探討混合溶液對 PNIPAM/water /DOA 三成份稀薄溶液相轉移行為的影響。圖四為 PNIPAM/water/DOA 三成份稀薄溶液在不同溫度下散射光強度變化圖。由圖四中可發現當 PNIPAM/water/DOA 三成份稀薄溶液在富 water 區，將會形成明顯的光強度改變現象；這現象即表示溶液產生相轉移行為。由結果並發現 PNIPAM/water/DOA 三成份稀薄溶液的相轉移行為隨 water/DOA 混合溶劑中 DOA 含量之增加而產生些微的下降的現象(由 water/DOA 混合溶劑 100/0 之 34.2°C 逐漸下降至 60/40 之 31.2°C)。相對的，當混合溶劑轉變為富 DOA 區，PNIPAM/water/DOA 三成份稀薄溶液之散射光強度隨溫度之上升幾乎沒有任何變化。這現象也意味 PNIPAM/water/DOA 三成份稀薄溶液在較高 DOA 含量之下幾乎沒有任何相轉移行為的發生。

為了更明瞭 PNIPAM/water/DOA 三成份稀薄溶液在相轉移過程中，PNIPAM 分子鏈的構象在溶液所產生變化，由文獻中得知可利用光散射  $KC/R_0$  值對溫度之變化現象加以探討。圖五為不同溫度下 PNIPAM/water/DOA 三成份稀薄溶液在富 water 區及富 DOA 區中  $KC/R_0$  的變化現象。由圖中得知當 PNIPAM/water/DOA 三成份稀薄溶液在富 water 區且不同混合溶劑比條件下其  $KC/R_0$  隨溫度之增加產生先上升而後在下降並且隨後  $KC/R_0$  強度再隨溫度之上升而些微上升。另一方面，在富 DOA 區 PNIPAM/water/DOA 三成份稀薄溶液的  $KC/R_0$  隨溫度之增加而幾乎不變。在富 water 區，PNIPAM/water/DOA 三成份稀薄溶液的  $KC/R_0$  隨溫度之增加產生先上升而後在下降的現象，這是意味 PNIPAM 分子鏈的型態在接近相轉移溫度時產生明顯的變化；相對的，在富 DOA 區

PNIPAM/water/DOA 三成份稀薄溶液隨溫度的上升內部的 PNIPAM 分子鏈的型態幾乎不變。

期望了解在富 water 區, PNIPAM/water/DOA 三成份稀薄溶液的  $KC/R_0$  隨溫度之增加產生先上升而後在下降的現象意味 PNIPAM 分子鏈的型態變化現象, 本專題利用 Stokes-Einstein equation 來探討溶液中 PNIPAM 分子鏈的水力半徑  $R_h$  的變化現象。圖六為富 water 區 PNIPAM/water/DOA 三成份稀薄溶液的水力半徑  $R_h$  隨溫度的變化圖。PNIPAM 分子鏈的水力半徑  $R_h$  的 Stokes-Einstein equation 表達式為  $R_h = k_B T / (6\eta\pi D)$ , 公式中  $k_B$  為波茲曼常數、 $T$  為絕對溫度、 $\eta$  為溶劑的粘度、 $D$  為 PNIPAM 分子鏈在溶液中的擴散係數。利用 Stokes-Einstein equation 計算之後可以發現 PNIPAM/water/DOA 三成份稀薄溶液 PNIPAM 分子鏈的水力半徑  $R_h$  在相轉移前水力半徑  $R_h$  均突然快速上升數十倍, 這現象意味 PNIPAM 分子鏈在相轉移前產生明顯的 PNIPAM 分子鏈之間聚集形成一分子鏈團, 導致 PNIPAM 分子鏈的水力半徑  $R_h$  快速上升。另一方面, 由圖中也發現當 PNIPAM/water/DOA 三成份稀薄溶液達到相轉移溫度時, PNIPAM 分子鏈的水力半徑  $R_h$  再度快速下降, 這現象意味 PNIPAM 分子內產生明顯的聚集導致分子鏈快速的收縮。因此在本研究可發現 PNIPAM /water/DOA 三成份稀薄溶液在富 water 區 PNIPAM 分子鏈隨著溫度之改變將產生 PNIPAM 分子間聚集行為與 PNIPAM 分子鏈團產生明顯的收縮現象(相轉移行為)。

經由以上研究發現不同混合溶劑含量對 PNIPAM/water/DOA 與 PNIPAM/methanol/DOA 三成份稀薄溶液之相轉移行為產生極大之差異性, 在一系列研究下確認這現象與混合溶劑中含水分子有關如圖六所示。但為何 PNIPAM 分子鏈在 PNIPAM/water/DOA、PNIPAM/methanol/DOA 及 PNIPAM/water/methanol 三成份稀薄溶液中混合溶劑與溫度變化的相平衡如圖六所示。圖中曲線以下為透明的均一性溶液; 相對的在相轉移溫度以上時則轉變為不透明的溶液。由圖七中可以發現 PNIPAM/water/DOA 三成份稀薄溶液的相轉移行為隨 water/DOA 混合溶劑中 DOA 含量之增加呈現些微的改變, 在 PNIPAM/water/methanol 三成份稀薄溶液的相轉移行為隨 water/methanol 混合溶劑中 methanol 含量之增加呈現極明顯的改變。但相對的。PNIPAM 分子鏈在 PNIPAM/methanol/DOA 稀薄溶液中卻無任何相轉移行為發生。並且 PNIPAM/water/DOA 三成份稀薄溶液由純水的  $34.6^\circ\text{C}$  隨 DOA 含量的增加而快速的下降至 water/DOA 為 60/40 的  $31.2^\circ\text{C}$ 。相對的, PNIPAM 分子鏈在 PNIPAM/ water/methanol 三成份稀薄溶液由純水的  $34.6^\circ\text{C}$  隨 methanol 含量的增加而快速的下降至 water/DOA 為 55/45 的  $-7.4^\circ\text{C}$ 。

由先前研究中已知 PNIPAM 分子鏈在不同溶劑中, 因 PNIPAM 分子鏈與不同的溶劑之間的交互作用力會影響 PNIPAM 分子鏈在稀薄溶液中的分子型態, 這些現象主要是因為不同溶劑與 PNIPAM 分子側鏈之疏水基團及親水基團之間作用力所導致。因水為極強的偶極性溶劑, 水與 PNIPAM 分子側鏈之及親水基團之間會形成氫鍵, 並由溶劑中的水分子在 PNIPAM 分子側鏈外圍形成一三次元之水籠結構, 而將 PNIPAM 分子鏈溶解在水溶液中。相對的, methanol 及 DOA 有機溶劑的分子結構中均含有極性基與非極性基的二性性質, 因此再不同溫度條件下, PNIPAM 分子鏈在 PNIPAM/water/DOA 三成份稀薄溶液中產生以下構象的變化 (a) 當溫度  $T < \text{LCST}$  時, PNIPAM 分子鏈在溶液中為均一的孤立分子鏈團的現象; (b) 當溫度  $T \sim \text{LCST}$  時, 在 PNIPAM 分子側鏈疏水基團外圍的水籠結構先行瓦解, 因此導致 PNIPAM 分子側鏈上的疏水基團在溶液中相互聚集而成為一較大的分子鏈集團; (c) 當溫度  $T = \text{LCST}$  時, 在 PNIPAM 分子側鏈親水基團外圍的水籠結構隨後瓦解, 導致 PNIPAM 分子鏈溶解的作用力消失, 因此導致 PNIPAM 分子鏈集團快速收縮形成混濁的溶液並產生明顯的相轉移行為; (d) 當溫度  $T > \text{LCST}$

時，收縮的 PNIPAM 分子鏈團在隨溫度的上升，在溶液中進一步收縮成為耐米級的穩定密緻性鏈團。相對的，methanol 及 DOA 有機溶劑的分子結構中均含有極性基與非極性基的二性性質，因此 PNIPAM/methanol/DOA 之稀薄溶液在檢測條件之下僅使 PNIPAM 分子鏈團於溶液中逐漸隨溫度之升高而緩慢的收縮，而無明顯的聚集現象及相轉移行為發生。

#### 四、結論：

1、光散射結果得知不同濃度之 PNIPAM/water/DOA 三成份稀薄溶液在富 water 區，光強度會產生明顯的變化，這意味 PNIPAM 在水溶液中會產生明顯的相分離行為。相對的，在富 DOA 區及 PNIPAM/methanol/三成份稀薄溶液的光強度隨溫度上升不會有任何明顯的變化發生，這意味 PNIPAM 在富 DOA 區及 PNIPAM/methanol/DOA 三成份稀薄溶液中均呈現孤立的分子鏈團。

2、由靜態光散射研究發現在 PNIPAM/water 稀薄溶液中顯示較小的  $A_2$  值 (約  $A_2 = 2.27 \times 10^{-5} \text{ mol cm}^3 \text{ g}^{-2}$ ) 及較小的  $R_g$  值 ( $R_g$  約 156 nm)。相對的在 PNIPAM/DOA 稀薄溶液中顯示較大的  $A_2$  值 (約  $A_2 = 2.77 \times 10^{-3} \text{ mol cm}^3 \text{ g}^{-2}$ ) 及較小的  $R_g$  值 ( $R_g$  約 162 nm)。相對在先前研究中已知 PNIPAM/methanol 稀薄溶液也顯示較小的  $A_2$  值 (約  $A_2 = 1.13 \times 10^{-4} \text{ mol cm}^3 \text{ g}^{-2}$ ) 及顯示較大的  $R_g$  值 ( $R_g$  約 185 nm)。這現象意味 PNIPAM 和 DOA 或 methanol 之間有較大的交互作用力。因此影響 PNIPAM 分子鏈在不同溶液中有不同的相轉移行為。

3、PNIPAM 分子鏈的水力半徑  $R_h$  的變化發現 PNIPAM/water/DOA 三成份稀薄溶液 PNIPAM 分子鏈的水力半徑  $R_h$  在相轉移前水力半徑  $R_h$  均突然快速上升數十倍，這現象意味 PNIPAM 分子鏈在相轉移前產生明顯的 PNIPAM 分子鏈之間聚集形成一分子鏈團，導致 PNIPAM 分子鏈的水力半徑  $R_h$  快速上升。另一方面，由圖中也發現當 PNIPAM/water/DOA 三成份稀薄溶液達到相轉移溫度時，PNIPAM 分子鏈的水力半徑  $R_h$  再度快速下降，這現象意味 PNIPAM 分子內產生明顯的聚集導致分子鏈快速的收縮。

4、PNIPAM 分子鏈在不同的混合溶劑系統中的相轉移行為的差異。主要為 PNIPAM 分子鏈及溶劑之間作用力所影響，因 DOA 的分子結構中同時擁有二個親水基團與二個疏水基團，因此在 PNIPAM/water/DOA 三成份稀薄溶液的 PNIPAM 分子鏈外圍的三次元水籠結構中，雖然有 DOA 溶劑的混入但依然可以形成完整的三次元水籠結構，但因 DOA 溶劑的體積大於水分子的體積，因此僅導致 PNIPAM/water/DOA 三成份稀薄溶液的相轉移溫度隨 DOA 含量之增加產生些微的下降。

5、因 DOA 與 methanol 的分子結構中同時擁有親水基團與疏水基團，因此在 PNIPAM methanol /DOA 三成份稀薄溶液的 PNIPAM 分子鏈外圍並無三次元水籠結構產生，因此 PNIPAM 分子鏈團於 PNIPAM/methanol/DOA 之稀薄溶液隨溫度之升高而緩慢的收縮，並無明顯的聚集現象及相轉移行為發生。

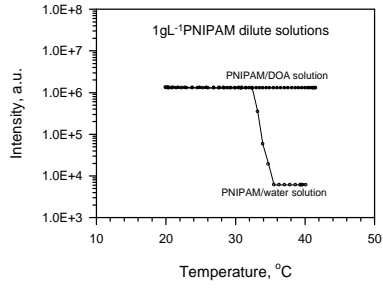


## 五、參考文獻

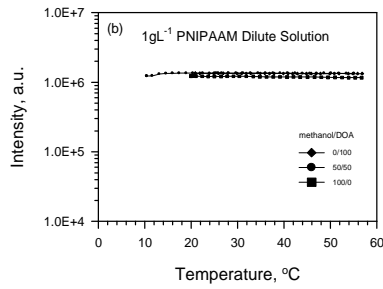
1. 陳建宏，Solvent effects on the Coil-to-globule transition behavior of Poly(N-isopropylacrylamide) Solutions，2001.02，第二十四屆高分子研討會論文專輯，310 頁
2. 陳建宏，混合溶劑效應對聚氮-異丙基丙烯酸銨溶液之相轉移之影響，2003.01，第二十六屆高分子聯合會議，
3. 陳建宏、黃秀玉、林雅玲，Static and Dynamic Light Scattering Study of the Phase Transition Behaviors of Poly(N-isopropylacrylamide) Ternary Solutions，2005.01，第二十八屆高分子研討會論文專輯，24 頁
4. I. D. Robb, Chemistry and Technology of Water-Soluble Polymers, Plenum, New York.
5. L. D. Taylor and L. D. Cerankowski, 1975, J. Polym. Sci., Pt. A: Polym. Chem., 13, pp. 2551.
6. F. M. Winnik, H. Ringsdorf, J. Venzmer, 1990, Macromolecules, 23, pp.2415.
7. H. G. Schild, M. Muthukumar, D. A. Tirrell, 1991, Macromolecules, 24, pp.948.
8. B. H. Zimm, 1948, J Chem Phys, 16, 1093.
9. B. H. Zimm, 1948, J Chem Phys, 16, 1099.
10. B. Chu, Laser light scattering, San Diego: Academic Press, 1991.
11. S. W. Provencher, 1982, Comput Phys Commun, 27, 229.

六、計畫成果自評部份：本計畫之研究內容與原計畫相符，並達成預期目標，在本研究中已知 PNIPAM 分子外圍的三次元水籠結構為影響 PNIPAM 分子鏈相轉移的主要原因，而 PNIPAM 分子外圍的三次元水籠結構與所使用之溶劑分子結構、溶劑分子大小及混合溶劑比均有極大的關連。本研究結果具有學術上之分子像轉移理論之價值，目前已積極整理相關之研究成果發表於國外學術期刊。

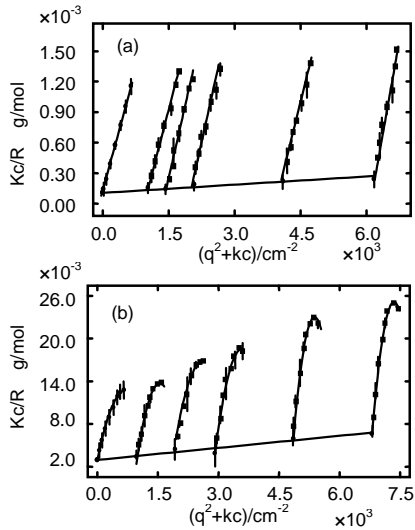
六、圖形



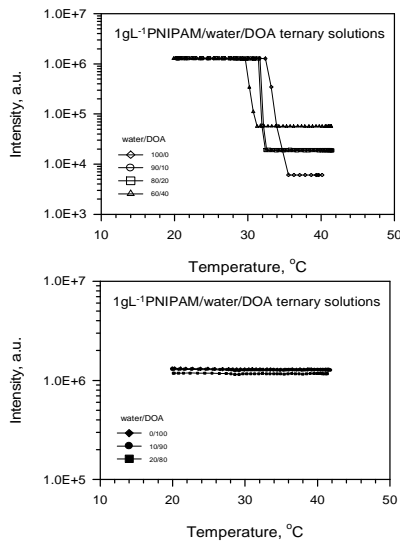
圖一為 PNIPAM/water 及 PNIPAM/DOA 稀薄溶液光強度變化關係圖



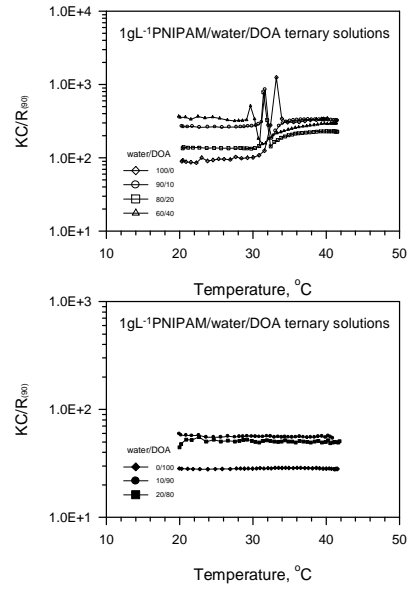
圖二為不同混合溶劑 PNIPAM/methanol/DOA 稀溶液光強度變化關係圖



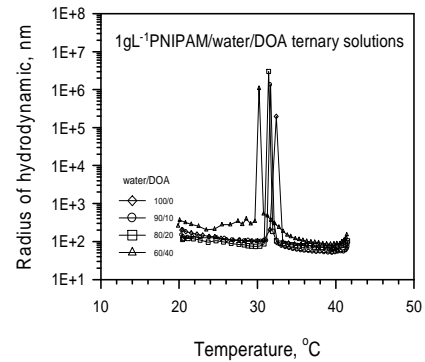
圖三為 20°C 下(a) PNIPAM/water 及(b) PNIPAM/DOA 液的 Zim 分析圖



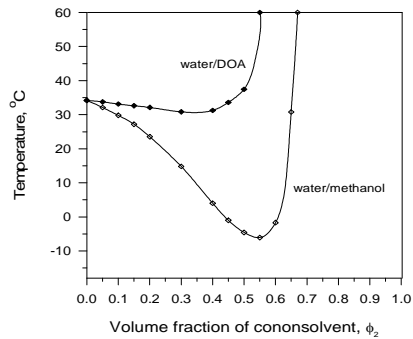
圖三為 PNIPAM/water/DOA 三成份稀薄溶液在不同溫度下散射光強度變化圖：(a)富 water 區；(b) 富 DOA 區



圖(四) 為不同溫度下 PNIPAM/water/DOA 三成份稀薄溶液在：(a)富 water 區；及(b)富 DOA 區中 KC/R<sub>90</sub>的變化現象



圖五 為富 water 區 PNIPAM/water/DOA 三成份稀薄溶液的水力半徑  $R_h$  隨溫度的變化圖



圖六為分子鏈 PNIPAM/water/DOA 及 PNIPAM/water/methanol 三成份稀薄溶液中混合溶劑與溫度變化的相平衡圖