

接枝在纳米粒子表面的聚异丙基丙烯酸酯刷 构象转变中的硫氰酸根离子效应*

赵新军^{1)2)†} 李九智³⁾ 石铭芸²⁾ 马超¹⁾

1) (伊犁师范大学, 新疆凝聚态相变与微结构实验室, 伊宁 835000)

2) (伊犁师范大学, 微纳电传感器技术与仿生器械实验室, 伊宁 835000)

3) (新疆维吾尔自治区人民医院泌尿中心, 乌鲁木齐 830000)

(2019年5月6日收到; 2019年7月2日收到修改稿)

应用分子场理论研究接枝在纳米粒子表面的聚异丙基丙烯酸酯 (PNIPAM) 球面刷构象转变中的硫氰酸根离子 (SCN^-) 效应, 理论模型考虑 PNIPAM- SCN^- 的结合 (P-S 键) 和体系的静电特性. 研究发现, PNIPAM 球面刷构象转变的低临界溶液温度 (LCST) 在较低 SCN^- 浓度条件下, 随着 SCN^- 浓度的增加会增大. 在高浓度条件下, 随着 SCN^- 浓度增加, LCST 降低. 在低 SCN^- 浓度条件下, P-S 键分数随着 SCN^- 浓度增加而变大, 在刷内产生静电排斥作用; 在高 SCN^- 浓度条件下, P-S 键的形成趋于饱和, 较多的 SCN^- 结合到 PNIPAM 链中. 增加 SCN^- 浓度, 会增加抗衡离子浓度, 导致了以抗衡离子为中介的静电吸引和静电屏蔽, 以及 PNIPAM 链疏水性的增强. 理论结果符合实验观测, 并且可以预言, 在较强的 P-S 键作用下, 随着温度的降低, PNIPAM 球面刷中出现垂直相分离结构, 出现两个转变温度, 这是由于 PNIPAM- SCN^- 结合导致 PNIPAM 的亲水作用与疏水作用、静电作用竞争平衡的结果.

关键词: 聚异丙基丙烯酸酯球面刷, 构象转变, 硫氰酸根离子效应

PACS: 47.27.eb, 05.65.+b

DOI: 10.7498/aps.68.20190682

1 引言

聚异丙基丙烯酸酯 (PNIPAM) 是一种典型的温敏性高分子, 在水溶液中, PNIPAM 有一个低临界溶液温度 (LCST), 大约为 33 °C, 当温度高于 LCST 时, PNIPAM 高分子链以蜷缩的线团状构象存在; 温度低于 LCST 时, 其分子链以伸展的构象存在^[1,2]. 由于对温度具有灵敏的响应性, PNIPAM 在药物控制体系、柔性执行元件、人造肌肉、微机械、分离膜、生物材料等领域均有着广阔的应用前景^[3-5]. 近年来, 一系列的实验研究表明, 外加盐可以显著影响 PNIPAM 的温敏性, 随着盐

离子浓度的增加, PNIPAM 的 LCST 会增加或降低, 增加或降低程度不仅与体系的离子强度有关, 而且与盐离子的本性有关, 盐离子对 PNIPAM 的 LCST 的影响程度遵循经典的霍夫梅斯特序列 (Hofmeister series)^[6-10].

近年来, 设计刺激响应的纳米粒子载体已经成为当今纳米材料领域研究的热点问题. 在外界刺激条件下 (例如: pH、温度、磁场等)^[11-14], 纳米粒子载体能够实现调控药物的释放. 由于 PNIPAM 在温敏性、稳定性、可重复性等方面表现出的优越性能, 设计 PNIPAM 修饰的纳米粒子系统的构想也随之而生. Humphreys 等^[15] 实验设计了一种由 PNIPAM 接枝到二氧化硅纳米粒子表面形成的

* 新疆自然科学基金联合基金 (批准号: 2019D01C333) 和国家自然科学基金 (批准号: 21764015) 资助的课题.

† 通信作者. E-mail: zhaoxinjunzj@163.com

PNIPAM 球面刷, 该实验发现了一些有趣且意想不到的结果: 1) 观测到盐离子能够改变 PNIPAM 球面刷的构象转变特性和结构, 而且不同的盐离子影响刷构象转变的 LCST 程度不同; 2) 硫氰酸根阴离子 (SCN^-) 能够调节 PNIPAM 球面刷构象转变的 LCST, 在低的 SCN^- 浓度条件下, 随着 SCN^- 浓度增加 LCST 升高, 但在较高 SCN^- 浓度条件下, 随着 SCN^- 浓度的增加, LCST 则降低.

关于外加盐对 PNIPAM 水溶液的 LCST 影响方面, 实验研究发现, 阴离子能够影响 PNIPAM 分子周围水的结构, 并可以直接与 PNIPAM 的酰胺基结合, 从而影响 PNIPAM 对温度的响应行为^[6-8]. 理论研究发现^[16], 特定的阴离子与 PNIPAM、水分子的结合, 会在不同程度上影响 PNIPAM 刷的 LCST. 虽然特定阴离子对 PNIPAM 刷热响应特性的影响已被广泛考察^[6-9,16-19], 但对于低 SCN^- 浓度条件下, 增加 SCN^- 浓度会增大 PNIPAM 球面刷构象转变的 LCST, 而在高浓度条件下, 增加 SCN^- 浓度则降低 LCST 这一反常现象的本质还没有研究, 对其物理机理没有理解.

应用理论从分子层次理解 SCN^- 影响 PNIPAM 球面刷构象转变和结构特性, 可以深刻理解 PNIPAM 刷响应外界刺激的构象转变行为, 对于设计 PNIPAM 球面刷系统是非常重要的. 鉴于文献^[15]中新颖而有趣的实验结果, 本文应用分子场理论^[20,21]研究 SCN^- 影响接枝在纳米粒子表面的 PNIPAM 球面刷的构象转变和结构特性. 基于 Zhang 等^[6]、Ren 等^[21]以及 Kundagrami 和 Muthukumar^[22]的思想, 理论模型考虑 PNIPAM 单体与 SCN^- 的结合 (可以定义为 P-S 键), 以及体系中的静电效应, 分析 SCN^- 影响 PNIPAM 球面刷构象转变的机理, 预言新的结构, 为设计响应温度的 PNIPAM 修饰的纳米系统提供必要的参考和新方案.

2 分子场理论模型

考虑浸没在硫氰酸钾 (KSCN) 水溶液中接枝在纳米粒子表面的 PNIPAM 球面刷系统 (图 1), 球形纳米粒子的半径 $R = 30 \text{ nm}$, 纳米粒子的球心定为坐标原点, 建立球坐标系, 沿半径方向标记为 r 轴, 纳米粒子表面接枝 N_p 个 PNIPAM 链, 每个 PNIPAM 分子有 N 个单体, 每个 PNIPAM 分子

单体体积 $v_p = 0.16 \text{ nm}^3$. 单位面积接枝的 PNIPAM 分子数, 即接枝密度定义为 $\sigma = N_p/4\pi R^2$. 阴离子 (SCN^-)、阳离子 (K^+) 和水分子的体积近似相等, 可取值为 $v_i = 0.03 \text{ nm}^3$ ($i = -, +, w$), 假定各种分子不均匀分布仅在径向 (r 方向) 上. 需要说明的是, 由于理论计算的限制, 理论研究 PNIPAM 球面刷体系采取的 PNIPAM 分子的单体数目 $N = 50$, 这个值小于实验观测样品 PNIPAM 分子的分子链长 ($N > 100$)^[15], 但这对于研究 SCN^- 影响 PNIPAM 球面刷构象转变的机理, 预言新的相结构本质特性应该是足够的, 实验已经证实, PNIPAM 刷构象转变的 LCST 与 PNIPAM 的分子量不相关^[23-25].

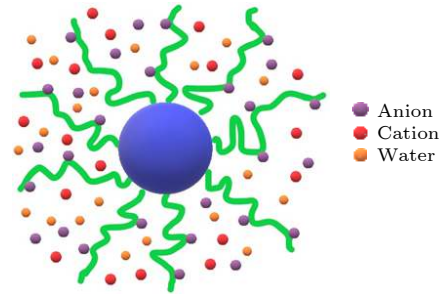


图 1 接枝在纳米粒子表面的 PNIPAM 球面刷系统 (其中 SCN^- 通过 P-S 键与 PNIPAM 结合)

Fig. 1. Schematic representation of the PNIPAM tethered to nanoparticle surface. Bonding between PNIPAM and SCN^- by formation of P-S bonds.

考虑 PNIPAM 的构象熵, 阴离子 (SCN^-)、阳离子 (K^+)、水分子的平动熵, 以及体系中的各种相互作用, PNIPAM 球面刷系统的 Helmholtz 自由能可表示为

$$\begin{aligned} \frac{\beta F}{A} = & -\frac{S_p}{k_B A} - \frac{\sum S_i}{k_B A} + \frac{\beta F_{\text{int}}}{A} + \frac{\beta F_{\text{assoc}}}{A} + \frac{\beta U_{\text{rep}}}{A} \\ & + \frac{\beta F_e}{A} + \frac{\beta}{A} \int [\mu_+ \rho_+(r) + \mu_- \rho_-(r)] dr, \end{aligned} \quad (1)$$

式中 β 表示 $1/k_B T$.

方程 (1) 右端第一项、第二项分别代表 PNIPAM 的构象熵和阴离子 (SCN^-)、阳离子 (K^+)、水分子的平动熵^[16,21]. 接枝到纳米粒子表面的 PNIPAM 平均体积分数可以表示为

$$\langle \phi_p(r) \rangle dr = \frac{N_p \sum_{\alpha} P(\alpha) v_p(z; \alpha) dr}{4\pi r^2}, \quad (2)$$

式中 $P(\alpha)$ 是 PNIPAM 处于 α 构象态的概率分布函数 (PDF), $v_p(z; \alpha)$ 表示处于 α 构象态的 PNIPAM 在 dr 层内所占据的体积, $4\pi r^2 dr$ 是球层的体积.

方程 (1) 右端第三项分别表示 PNIPAM 单体和水分子之间的有效相互作用, 可表示为

$$\frac{\beta F_{\text{int}}}{A} = \frac{\chi_{\text{pw}}}{v_w} \int \langle \phi_p(z) \rangle \phi_w(z) dz, \quad (3)$$

式中 χ_{pw} 是 Flory 相互作用参数, 表示 PNIPAM 单体和水分子之间的相互作用势; χ_{pw} 是决定于温度的函数, 其标准形式为 $\chi_{\text{pw}} = A + B/T$.

方程 (1) 右端第四项表示 P-S 键的形成对自由能的贡献, 通过以往的研究^[16,21], 该项可表示为

$$\begin{aligned} \beta F_{\text{assoc}} = & \int \rho_p(r) [x_p(r) \ln x_p(r) + (1 - x_p(r)) \\ & \times \ln(1 - x_p(r)) - x_p(r) \beta F_p] 4\pi r^2 dr \\ & + \int \rho_-(r) \left[1 - x_p(r) \frac{\rho_p(r)}{\rho_-(r)} \right] \\ & \times \ln \left[1 - x_p(r) \frac{\rho_p(r)}{\rho_-(r)} \right] 4\pi r^2 dr \\ & - \int \rho_p(r) [\ln(\rho_-(r) v_-) - 1] 4\pi r^2 dr, \quad (4) \end{aligned}$$

式中 F_p 为形成单个 P-S 键体系获得的自由能, F_p 包括能量的获取和熵的损失 $-\beta F_p = \beta E_p - \Delta S_p$ ^[16,21], 其中 E_p 是 PNIPAM 单体和 SCN⁻ 形成 P-S 键的结合能, ΔS_p 是形成单个 P-S 键的熵损失. F_p 决定着 P-S 键的形成, 较大的 F_p 意味着 P-S 键易于形成, 较小的 F_p 意味着 P-S 键难以形成. 在方程 (4) 中, $x_p(r)$ 是距离纳米粒子表面 r 处 P-S 键分数.

由于 SCN⁻ 具有较弱水合性^[16-19], 形成 P-S 键会增强 PNIPAM 的疏水作用^[16], 在一定的 SCN⁻ 浓度条件下, 由于 SCN⁻ 和 PNIPAM 链单体间较多的 P-S 键形成, PNIPAM 链的疏水性增强. 因此, 在 P-S 键形成的条件下, 基于 Dormidontova 的方法^[26], 方程 (1) 右边的第三项表示 PNIPAM 单体和水分子之间的有效相互作用参数可表示为

$$\chi_{\text{eff}} = \chi_{\text{pw}} + \left[x_0 \frac{v_-}{v_p} + x_0^2 \left(\frac{v_-}{v_p} \right)^2 \right]. \quad (5)$$

式中 x_0 描述 P-S 键效应, 假定 x_0 正比于 SCN⁻ 的浓度 $x_0 = k_0 C/T$. 为了获得主要的 SCN⁻ 影响 PNIPAM 球面刷构象转变和结构特性并符合实验

结果^[15], 可以采取相应的比例参数 $k_p = 0.75$. 有效相互作用参数是与形成 P-S 键的 SCN⁻ 熵损失相关, 并且较为准确地描述了在形成 P-S 键条件下, PNIPAM 单体和水分子之间的有效相互作用, 因此用 χ_{eff} 替代 χ_{pw} .

方程 (1) 右侧的第五项表示系统的排斥相互作用, 可以由下式给出:

$$\frac{\beta U_{\text{rep}}}{A} = \int \beta \pi(r) \left[\langle \phi_p(r) \rangle + \sum_{i=w,-,+} \rho_i(r) v_i \right] dr, \quad (6)$$

式中 $\pi(r)$ 表示距离球心 r 位置处与渗透压相关的排斥作用力场. 处于平衡态的系统, 必须满足不可压缩性约束条件:

$$\langle \phi_p(r) \rangle + \sum_{i=w,-,+} \rho_i(r) v_i = 1, \quad (7)$$

该约束条件反映了在位置 r 处所有分子间的相互排斥.

方程 (1) 右边第六项表示 PNIPAM 球面刷体系中各带电体间的静电相互作用,

$$\begin{aligned} \beta F_e = & \int \left[\langle \rho_q(r) \rangle \beta \psi(r) - \frac{1}{2} \beta \varepsilon \left(\frac{\partial \psi}{\partial r} \right)^2 + \eta \langle \rho_q(r) \rangle \right] \\ & \times 4\pi r^2 dr, \quad (8) \end{aligned}$$

式中 $\psi(r)$ 为距离球心 r 位置处的定域静电势, 这里的静电势能包括了溶液中各带电体的贡献; ε 是水的介电常数; η 可由溶液中总电荷量为零的约束条件确定. $\langle \rho_q(r) \rangle$ 是在 r 位置处的平均电荷量, 包括所有带电分子电量的总和, 并可表示为

$$\langle \rho_q(r) \rangle = x_p(r) \frac{\langle \varphi_p(r) \rangle}{v_p} q_p + \sum_{\gamma=-,+} \rho_\gamma(r) q_\gamma. \quad (9)$$

由于 SCN⁻ 通过 P-S 键与 PNIPAM 的酰胺基团结合, 使得 PNIPAM 的单体带有负电荷, 成为一种弱聚电解质, 带电荷分数由 $x_p(r)$ 决定. (9) 式中 q_p 为每个带电荷的 PNIPAM 单体的电量, 可以标记为 $-e$, 阳离子、阴离子电荷量分别为 $q_+ = e$ 和 $q_- = -e$ (e 是单位电荷).

整个系统处于平衡态时, 体系总电荷量应该满足电中性条件, 即

$$\int \langle \rho_q(r) \rangle 4\pi r^2 dr = 0. \quad (10)$$

方程 (1) 右侧的最后一项, 表示阴离子 (SCN⁻)、阳离子 (K⁺) 的化学势对自由能的贡献.

式中 $\rho_i(r) = \phi_i(r)/v_i$ ($i = -, +, w$) 是体系中第 i 种分子的分子数密度, v_i 是第 i 种分子的体积, μ_+ 和 μ_- 是阳离子 (K^+)、阴离子 (SCN^-) 的标准化化学势.

当 PNIPAM 分子处 α 构象态时, 对 $P(\alpha)$ 取变分并最小化自由能可得

$$P(\alpha) = \frac{1}{Q} \exp \left[-\frac{\chi_{\text{eff}}}{v_w} \int \phi_w(r) n(\alpha; r) v_p dr - \beta \int \psi(r) q_p n(\alpha; r) dr - \int n(\alpha; r) \ln(1 - x_p(r)) dr - \beta \int \pi(r) n(\alpha; r) v_p dr \right], \quad (11)$$

式中 Q 是归一化常数, 以保证满足归一化条件: $\Sigma_{\alpha} p(\alpha) = 1$, $n(\alpha; r) dr$ 是处于 α 构象态的 PNIPAM 分子在 r 处的单体数目.

水分子在距离纳米粒子表面 r 处的体积分数由下式给出:

$$\phi_w(z) = \exp[-\beta\pi(r)v_w]. \quad (12)$$

阴离子 (SCN^-)、阳离子 (K^+) 在距离纳米粒子表面 r 处的体积分数为

$$\phi_-(r) = \phi_{\text{bulk},-} \exp \left[-\beta\pi(r)v_- - \ln(1 - x_p(r)) - \ln \left(1 - \frac{x_p(r)}{\rho_-(r)} \right) + \beta\psi(r)e \right], \quad (13)$$

$$\phi_+(z) = \phi_{\text{bulk},+} \exp[-\beta\pi(r)v_+ - \beta\psi(r)e]. \quad (14)$$

溶液中阴离子 (SCN^-)、阳离子 (K^+) 的体积分数可由离子浓度给出: $\phi_{\mp, \text{bulk}} = C_{\mp} N_a v_{\mp}$, 其中 N_a 是阿伏伽德罗常数. P-S 键分数 $x_p(r)$ 可通过以下方程确定:

$$x_p(r) = \exp(\beta F_p + \beta\psi(r)e)(1 - x_p(r))(1 - \phi_p(r)) \times \left(1 - x_p(r) \frac{\rho_p(r)}{\rho_-(r)} \right). \quad (15)$$

从方程 (15) 可以看出, 在 SCN^- 浓度确定的条件下, $x_p(r)$ 是由形成 P-S 键的自由能参数 F_p 所决定. 以上方程组中的未知量是与位置相关的排斥力场 $\pi(r)$ 、距离纳米粒子表面 r 处的 P-S 键分数 $x_p(r)$, 将方程 (11)–(15) 代入约束条件 (7) 和 (10) 式可解出这两个未知量, 详尽的数值求解方案

已在文献 [16, 20, 21] 经给出.

3 结果与讨论

本节给出 SCN^- 影响 PNIPAM 球面刷响应温度的构象转变和结构变化的结果, 并讨论物理机理. 首先, 分析在不同 SCN^- 浓度条件下, PNIPAM 球面刷的高度随温度变化的函数关系.

为了明确考察 PNIPAM 球面刷响应温度的构象转变特性, 可以考察 PNIPAM 球面刷的平均高度 (高度) 随温度的变化, 平均高度定义为 [27] $H = 2(\langle r \rangle - R)$, 其中 $\langle r \rangle = \frac{\int \langle \phi_p(r) \rangle r^3 dr}{\int \langle \phi_p(r) \rangle r^2 dr}$. 平均高度反映了刷中 PNIPAM 分子的平均伸展程度, PNIPAM 链越是伸展平均高度越大; 反之, PNIPAM 链越是蜷缩平均高度越小, PNIPAM 刷的平均高度的变化反映出 PNIPAM 球面刷构象的转变. 图 2 显示了在不同 SCN^- 浓度条件下, PNIPAM 球面刷的高度与温度的关系. 如图 2 所示, 平均高度随温度的升高明显地变小, 这意味着 PNIPAM 球面刷的构象随温度的升高发生从溶胀到塌缩的转变. 在 $H \approx 7$ nm 可以获得接枝在纳米粒子表面的 PNIPAM 球面刷构象转变的 LCST. 在 SCN^- 浓度为 10 mmol, 250 mmol, 500 mmol 的溶液中, PNIPAM 球面刷的构象转变的 LCST 分别约为 33 °C, 34 °C, 34.5 °C. LCST 随着 SCN^- 浓度的增加而轻微增加, 在高 SCN^- 浓度溶液中, 刷

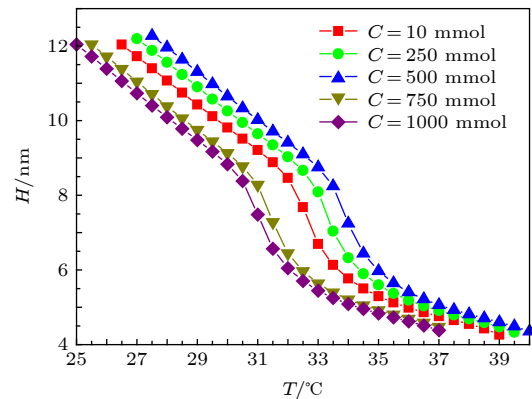


图 2 接枝在纳米粒子表面的 PNIPAM 球面刷高度随温度的变化关系 (其中结合能参数为 $E_p/k_B = 1000$ K, 熵的损失为 $\Delta S_p = -2.25$, $\chi_{pw} = -0.45 + 135/T$, 接枝密度为 $\sigma = 0.05 \text{ nm}^{-2}$)

Fig. 2. Height of the grafted PNIPAM brushes as a function of temperature. The P-S bond energetic gain is chosen as $E_p/k_B = 1000$ K, and the entropic loss is given by $\Delta S_p = -2.25$. The surface coverage is $\sigma = 0.05 \text{ nm}^{-2}$.

构象转变的 LCST 随着 SCN 浓度的增加 (从 750—1000 mmol), 由约 31.5 °C, 减小到约为 31 °C, 这与实验结果^[15]一致. 实验^[15]研究发现, 接枝在纳米离子表面的 PNIPAM 球面刷随着温度的升高而迅速塌缩, 并且在低浓度 SCN 溶液中, 随着 SCN 浓度的增加, 构象转变的 LCST 增加; 在高浓度 SCN 溶液中, LCST 随着 SCN 浓度的增加而降低, 这一结果揭示了 SCN 对 PNIPAM 球面刷的构象转变的 LCST 有一定的影响^[15].

实验研究结果表明^[6,9], SCN 通过 P—S 键与 PNIPAM 的酰胺基团结合, 使得 PNIPAM 的单体带有负电荷, 这样会在 PNIPAM 链内和链间产生静电排斥, 导致 SCN 在不同浓度条件下, 在一定程度上调节 PNIPAM 球面刷的构象转变 LCST. 为了进一步理解这种现象的起源, 可以考察体系中的 P—S 键和静电势的分布.

图 3 显示了在 SCN 浓度增加过程中, 不同 SCN 浓度条件下 P—S 键分数距离纳米粒子表面的分布. 从图 3 可以看出, 在刷最内层, 由于受到强烈的排斥体积作用, P—S 键分数几乎为零, 随着距离的增加, 在不同 SCN 浓度条件下, P—S 键分数在刷的内部都呈现了相当均匀的分布, 仅在非常靠近纳米粒子表面处 P—S 键分数较少. 比较图 3 中在不同 SCN 浓度条件的 P—S 键分数分布, 可以发现, 在较低 SCN 浓度条件下, P—S 键分数随着 SCN 浓度增加而显著地变大. 这是由于 SCN 浓度增加会增大 PNIPAM 和 SCN 形成 P—S 键的几率, 这时体系能量支持 P—S 键形成, 形成 P—S 键的自由能可以补偿 PNIPAM 伸展和

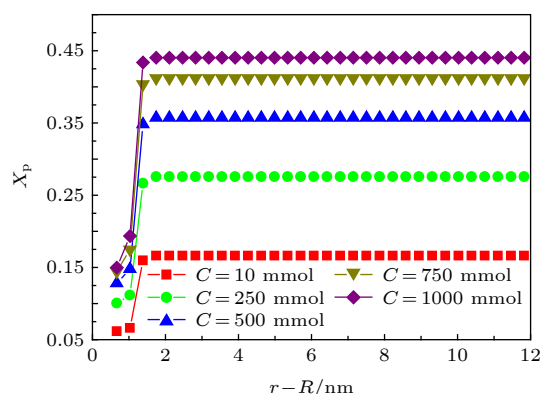


图 3 P—S 键分数在垂直纳米粒子表面方向的分布 (其中温度 $T = 31$ °C, 其余参数与图 2 相同)

Fig. 3. Local fraction of P—S bond as a function of SCN concentration at a given temperature of $T = 31$ °C. All parameters are the same as those in Fig. 2.

PNIPAM 分子间的排斥而损失的构象熵. 在较高 SCN 浓度条件下, 随着 SCN 浓度增加, P—S 键分数轻微地变大, 增加趋势变缓, 这表明了 P—S 键的形成已经趋于饱和, 体系能量不支持 P—S 键形成. 图 3 中结果表明, P—S 键分数取决于 SCN 浓度, PNIPAM 刷中定域 P—S 键分数随着 SCN 浓度的增加而增加, 这会导致较多的 SCN 结合到 PNIPAM 链中, 在刷内产生静电排斥作用.

图 4 显示了在不同 SCN 浓度条件下 PNIPAM 球面刷体系中静电势的分布. 从图 4 可以看出, 静电势在 PNIPAM 刷内部呈现出负值, 随距离的增加而趋近于零. 在较低 SCN 浓度条件下, 静电势随着 SCN 浓度的增加而降低. PNIPAM 刷中的负静电势意味着带负电荷的 PNIPAM 单体间的静电排斥, 随着 SCN 浓度的增加, P—S 键增加 (图 3), PNIPAM 单体携带了更多的负电荷, 这样增大了静电排斥作用, 体系获得更多的自由能. 静电排斥将克服 PNIPAM 的弹性能, 导致 PNIPAM 链伸展并损失构象熵, 以降低体系自由能. 因此, PNIPAM 球面刷构象转变过程中的 LCST 升高. 在较高的 SCN 浓度条件下, P—S 键的形成已经趋于饱和, PNIPAM 单体结合的负电荷数趋于不变, 增加 SCN 浓度, 会将较多的 KSCN 加入到本体溶液中, SCN 的增加伴随着抗衡离子 K^+ 浓度的增加. 抗衡离子会产生负的熵压, 这会引发 PNIPAM 刷塌缩. 在较高离子浓度条件下, 当离子间的距离小于了 Debye 长度, 会在沿着 PNIPAM 分子链方向, 出现以抗衡离子 (K^+) 为中介的静电吸引和静

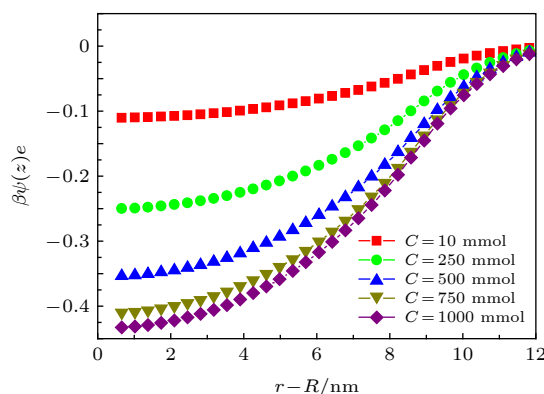


图 4 体系静电势在距离垂直纳米粒子表面方向的分布 (温度 $T = 31$ °C, 其余参数与图 2 相同)

Fig. 4. Electrostatic potential as a function of the distance from the surface at different thiocyanate anion concentrations at a given temperature of $T = 31$ °C. All parameters are the same as those in Fig. 2.

电屏蔽, 因此刷的高度和 LCST 将降低.

另外, SCN^- 具有较弱水合性^[17,18]. 理论研究^[16]表明, P-S 键的形成会降低 PNIPAM 的亲水作用. 在较高的 SCN^- 浓度条件下, 由于 SCN^- 和 PNIPAM 链单体间较多的 P-S 键形成, PNIPAM 链的疏水性增强. 因此, 增强的静电屏蔽和 PNIPAM 链的疏水相互作用, 会导致在较高 SCN^- 浓度下, PNIPAM 球面刷的高度和 LCST 降低. 这样, 随着 SCN^- 浓度的增加, PNIPAM 刷的温度响应减弱. 这种行为与 Humphreys 等^[15] 的实验观察结果一致. 由此表明, SCN^- 调节 PNIPAM 刷的热响应性是 P-S 键形成导致 PNIPAM 的水合作用改变、以及体系中静电作用的直接结果, 因此可以推断 SCN^- 不仅可以影响 PNIPAM 球面刷的热响应性, 而且还可以调节 PNIPAM 球面刷的结构.

图 5 展示了在临界温度附近, 在不同水合作用与不同 P-S 键结合能条件下, PNIPAM 平均体积分数距离纳米粒子表面的分布. 较大的结合能意味着较强的 P-S 键作用, 表明体系中容易形成较多的 P-S 键. 比较图中弱水合、弱 P-S 键作用 (图 5(a)) 与较强的水合、P-S 键作用 (图 5(b)) 条件的 PNIPAM 平均体积分数分布, 可以得出, 在弱水合、弱 P-S 键作用 (图 5(a)) 下, PNIPAM 分子构象在 $T = 35^\circ\text{C}$ 时变得蜷缩, 在 $T = 32^\circ\text{C}$ 时变得伸展, 但是在较强的水合、P-S 键作用下, PNIPAM 分子在 $T = 33^\circ\text{C}$ 时蜷缩, 在 $T = 28^\circ\text{C}$ 时伸展. 由此可见, PNIPAM 的水合性和 P-S 键作用可以在很大程度上决定 PNIPAM 刷的热响应

性和刷的结构. 从图 5(b) 还可以看出, 在较强的水合、P-S 键作用下, $T = 30^\circ\text{C}$ 时的 PNIPAM 平均体积分数在距离纳米粒子表面约 5.9 nm 处出现一个最大值, 表明了刷内出现了垂直相分离结构, 进一步降低温度, 这种垂直相分离结构则会由于水合性增强而被破坏. 之前的实验研究发现^[15,18,19], 在 100 mmol 的 KSCN 溶液中, 当 $T = 32^\circ\text{C}$ 时, PNIPAM 平面刷中呈现了这种垂直相分离结构.

图 6 显示了在较强的水合作用与不同 P-S 键结合能条件下, PNIPAM 球面刷的高度与温度的关系. 图 6 中 P-S 键结合能取值大于图 2 中的结合能, 由此表明了这里较强的 P-S 键结合. 从图 6 可以看出, 在较强的水合作用以及较强的 P-S 键结合条件下, 随着温度的降低, 刷的高度呈现了两次台阶式的转变, 出现了两个转变的临界温度, 这也意味着在温度降低的过程中, 刷的结构发生了两次变化. 随着温度的降低, 在构象转变过程中先是出现垂直相分离结构, 刷的结构出现了第一次转变: 从塌缩结构到垂直相分离结构转变, 出现了第一次临界温度, 随着温度的降低, PNIPAM 的亲水性增强 (PNIPAM 和水分子形成氢键增多, 致使 PNIPAM 的亲水作用增强^[16,21]); 然而, 随着温度的降低, 形成的 P-S 键也在增多, 这又会导致 PNIPAM 呈现出了额外的疏水作用, 同时, 静电稳定性也在增强, 因此, 出现垂直相分离结构是 PNIPAM 的亲水作用与疏水作用、静电作用 (静电排斥、静电屏蔽) 竞争的结果, PNIPAM 的亲水作用与疏水作用、静电作用竞争平衡稳定了垂直相分

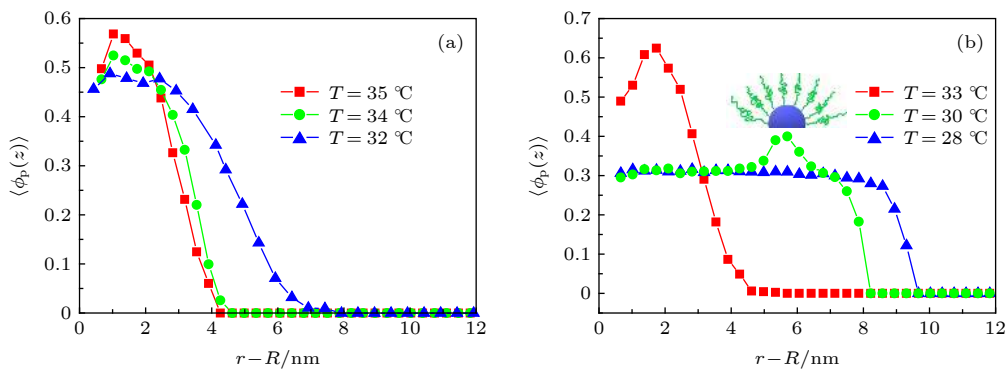


图 5 $C = 750$ mmol 时 PNIPAM 分子链单体的平均体积分数在垂直纳米粒子表面方向的分布 (a) $\chi_{pw} = -0.45 + 135/T$, $E_p/k_B = 1000$ K; (b) $\chi_{pw} = -2.25 + 95/T$, $E_p/k_B = 2000$ K; 其余参数与图 2 相同

Fig. 5. Average volume fractions of the grafted PNIPAM chains as a function of the distance from the surface for $C = 750$ mmol: (a) $E_p/k_B = 1000$ K, $E_p/k_B = 1000$ K; (b) $\chi_{pw} = -2.25 + 95/T$, $E_p/k_B = 1800$ K. All parameters are the same as those in Fig. 2.

离结构. 当进一步降低温度, 亲水作用占据明显的优势, 在出现的第二次结构转变的临界温度附近, 垂直相分离结构失稳, 刷开始进一步溶胀 (第二次转变), 这种效应类似于极化作用诱导的垂直相分离结构出现^[28], 这种呈现两次转变临界温度现象也出现在混合溶剂 (D_2O/H_2O) 中的 PNIPAM 球面刷体系^[29].

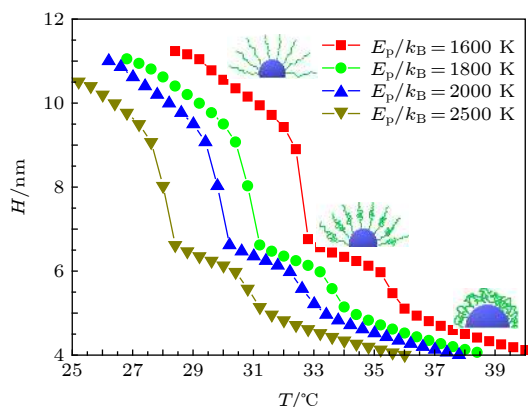


图 6 $C = 750$ mmol 时 PNIPAM 球面刷高度随温度的变化 (其中 $\chi_{pw} = -2.25 + 95/T$, 其余参数与图 2 相同)
Fig. 6. Height of the grafted PNIPAM brushes as a function of temperature at $C = 750$ mmol. The $\chi_{pw} = -2.25 + 95/T$. All parameters are the same as those in Fig. 2.

从图 6 还可以看出, 在较大的 P-S 键结合能条件下, 转变的临界温度降低, 这是由于较大的 P-S 键结合能意味着容易形成 PNIPAM-SCN 结合, 这使得 PNIPAM 的疏水性和静电稳定性增强, 在较强的 P-S 键作用下, 需要较强的亲水作用才能实现刷构象的转变, 以及改变垂直相分离结构, 使得刷处于完全溶胀态. 由此可以预言, P-S 键结合强弱可以进一步调控刷的结构, 并且 PNIPAM 和不同种类的同价阴离子的结合, 会在不同程度上影响 PNIPAM 刷的热响应性和结构, Humphreys 和 Timothy^[18] 已经发现, 在平面 PNIPAM 刷系统, 不同种类的同价阴离子影响 PNIPAM 刷的热响应性遵循霍夫梅斯特序列 (Hofmeister series).

4 结 论

应用分子场理论研究了接枝在纳米粒子表面的 PNIPAM 球面刷构象转变中的 SCN 效应, 理论模型考虑 P-S 键和体系的静电特性. 考察在不同 SCN 浓度条件下, PNIPAM 球面刷的平均高度随温度的变化. 结果表明, PNIPAM 球面刷构象转

变的 LCST 在 10 mmol 的 SCN 溶液中从 ~ 33 °C 变为在 250 mmol 的 SCN 溶液中 ~ 35 °C. 这是由于在较低 SCN 浓度条件下, P-S 键分数随着 SCN 浓度增加而变大, 导致在刷内产生静电排斥作用. 静电排斥将克服 PNIPAM 的弹性能量, 导致 PNIPAM 链伸展, PNIPAM 球面刷的构象转变过程中 LCST 升高.

在高浓度 SCN 溶液中, 构象转变的 LCST 随着 SCN 浓度的增加则是降低, 在高 SCN 浓度条件下, P-S 键的形成已经趋于饱和, 这样导致较多的 SCN 结合到 PNIPAM 链中. 增加 SCN 浓度, 会将较多的 KSCN 加入到本体溶液中, 抗衡离子 K^+ 浓度增加. 抗衡离子产生的熵压、以抗衡离子 (K^+) 为中介的静电吸引和静电屏蔽, 会使得刷的高度和 LCST 降低; 同时, 较多的 P-S 键形成, 导致结合到 PNIPAM 链单体上的 SCN 增多, PNIPAM 链的疏水性增强, 随着 SCN 浓度的增加, PNIPAM 刷的温度响应性减弱.

基于本文的模型可以预言, 在较强的 P-S 键作用条件下, 随着温度的降低, PNIPAM 球面刷中出现垂直相分离结构, 出现两个转变临界温度. 这是由于随着温度的降低, PNIPAM 的亲水作用在增强; PNIPAM 的亲水作用与疏水作用、静电作用竞争平衡能够稳定垂直相分离结构, 即第一次构象转变. 进一步降低温度, 亲水作用占据明显的优势, 垂直相分离结构失稳, 出现了第二次结构转变的临界温度. 由此可以预言, P-S 键作用可以进一步调控刷的构象转变行为和结构, 并且 PNIPAM 和不同种类的同价阴离子的结合, 会在不同程度上影响 PNIPAM 刷的热响应性和结构, 我们的预言已被相应的实验^[18,19] 在一定程度上证实.

本文模型中定义的 P-S 键指的是 PNIPAM 单体与 SCN 的结合, 并不是指特定的化学键 (例如: 氢键等), 至于 PNIPAM 单体与 SCN 的结合作用的本质, 到目前为止, 还没有相应的研究确认. 本文只考虑了 P-S 键和静电效应对 PNIPAM 球面刷在 KSCN 溶液中构象转变和结构的影响. 实际上, 还存在其他作用 (包括离子键) 以及 K^+ 与 PNIPAM 链酰胺之间的额外相互作用^[7]、SCN 能够与水分子结合改变水的特性等^[30]. 早期的研究也发现阴离子在改变 PNIPAM 构象转变的 LCST 中起关键作用^[6-9]. 因此, 我们考虑 P-S 键和静电效应, 揭示了 SCN 对 PNIPAM 球面刷构

象转变的 LCST 影响的本质. 本文理论结果与 Humphreys 等^[15] 的实验观察结果一致, 表明由于 P-S 键形成导致的 PNIPAM 亲、疏水性的改变以及体系中的静电效应成为诱导 PNIPAM 球面刷构象转变和结构变化的关键因素.

参考文献

- [1] Wu C, Zhou S 1995 *Macromolecules* **28** 5388
- [2] Howard G, Schild H G, Tirrell D A 1990 *J. Phys. Chem.* **94** 4352
- [3] Lahann J, Mitragotri S, Tran T N, Kaido H, Sundaram J, Choi I S, Hoffer S, Somorjai A, Langer R 2003 *Science* **299** 371
- [4] Kanazawa H, Okano T 2011 *J. Chromatography A* **1218** 8738
- [5] Tang Z, Akiyama Y, Okano T 2012 *Polymers* **3** 1478
- [6] Zhang Y J, Furyk S, Bergbreiter D E, Cremer P S 2005 *J. Am. Chem. Soc.* **127** 14505
- [7] Du H, Wickramasinghe R, Qian X H 2010 *J. Phys. Chem. B* **114** 16594
- [8] Okur H I, Kherb J, Cremer S 2013 *J. Am. Chem. Soc.* **135** 5062
- [9] Naini C A, Thomas M, Franzka S, Frost S, Ulbricht M, Hartmann N 2013 *Macromol. Rapid Commun.* **34** 417
- [10] Riehemann K, Schneider S W, Luger T A, Godin B, Ferrari M, Fuchs H 2009 *Angew. Chem. Int. Ed.* **48** 872
- [11] Xia T, Kovochich M, Liang M, Meng H, Kabehe S, George S, Zink J I, Nel A E 2009 *ACS Nano* **3** 3273
- [12] Croissant J, Zink J I 2012 *J. Am. Chem. Soc.* **134** 7628
- [13] Thornton P D, Heise A 2010 *J. Am. Chem. Soc.* **132** 2024
- [14] Yu Z Z, Li N, Zheng P P, Pan W, Tang B 2014 *Chem. Commun.* **50** 3494
- [15] Humphreys B A, Wanless E J, Webber Grant B 2018 *J. Colloid Interface Sci.* **516** 153
- [16] Zhao X J, Gao Z F 2016 *Chin. Phys. B* **25** 074703
- [17] Liu L, Shi Y, Liu C, Wang T, Liu G M, Zhang G Z 2014 *Soft Matter* **10** 2856
- [18] Murdoch T J, Humphreys B A, Willott J D, Gregory K P, Prescott S W, Nelson A, Wanless E J, Webber G B 2016 *Macromolecules* **49** 6050
- [19] Humphreys B A, Willott J D, Murdoch T J, Webber G B, Wanless E J 2016 *Phys. Chem. Chem. Phys.* **18** 6037
- [20] Szleifer I, Carignano M A 2000 *Macromol. Rapid Commun.* **21** 423
- [21] Ren C L, Nap R J, Szleifer I 2008 *J. Phys. Chem. B* **112** 16238
- [22] Kundagrami A, Muthukumar M 2008 *J. Chem. Phys.* **128** 244901
- [23] Fujishige S, Kubota K, Ando I 1989 *J. Phys. Chem.* **93** 3313
- [24] Furyk S, Zhang Y, Ortiz-Acosta D, Cremer P S, Bergbreiter D E 2006 *J. Polymer Sci.: Part A: Polymer Chemistry* **44** 1492
- [25] Lund M, Vacha R, Jungwirth P 2008 *Langmuir* **24** 3387
- [26] Dormidontova E E 2002 *Macromolecules* **35** 987
- [27] Nap R J, Park S H, Szleife I 2018 *Soft Matter* **14** 2365
- [28] Mahalik J P, Sumpter B G, Kumar R 2016 *Macromolecules* **49** 7096
- [29] Humphreys B A, Prescott S W, Murdoch T J, Nelson A, Gilbert E P, Webber G B, Wanless E J 2019 *Soft Matter* **15** 55
- [30] Mason P E, Neilson G W, Dempsey C E, Barnes A C, Cruickshank J M 2003 *Proc. Natl. Acad. Sci. U S A* **100** 4557

Effect of thiocyanate anions on switching of poly (N-isopropylacrylamide) tethered to nanoparticle surface*

Zhao Xin-Jun^{1)2)†} Li Jiu-Zhi³⁾ Shi Ming-Yun²⁾ Ma Chao¹⁾

1) (*Xinjiang Laboratory of Phase Transitions and Microstructures of Condensed Matter Physics, Yili Normal University, Yining 835000, China*)

2) (*Laboratory of Micro-Nano Electro Biosensors and Bionic Devices, Yili Normal University, Yining 835000, China*)

3) (*Center of Urology, the Xinjiang Uygur Autonomous Region People's Hospital, Urumqi 830000, China*)

(Received 6 May 2019; revised manuscript received 2 July 2019)

Abstract

A recent experiment carried by Humphreys et al. (Humphreys B A, Wanless E J, Webber Grant B 2018 *J. Colloid Interface Sci.* **516** 153) shows that when poly (N-isopropylacrylamide) (PNIPAM) tethered to nanoparticle surface is immersed in potassium thiocyanate solution, the thiocyanate anions (SCN^-) can increase the low critical solution temperature (LCST) of the PNIPAM below 500 mmol, though the LCST is reduced when at 1000 mmol. It is unclear why the SCN^- increases the LCST at low concentration and reduces the LCST at high concentration. In this paper, using a molecular theory, we investigate the effect of SCN^- on the switching and the structure of PNIPAM tethered to nanoparticle surface. In our model the PNIPAM- SCN^- bonding (P-S bonds), electrostatic effects and their explicit coupling to the PNIPAM conformations are taken into consideration. We find that under the low SCN^- concentration, as the SCN^- concentration increases, the SCN^- is associated with the PNIPAM chains through the PNIPAM-S bonds, and the PNIPAM segments become negatively charged, which makes electrostatic repulsion stronger and results in an increase in the LCST.

According to our model, the reduction of LCST at high SCN^- concentration can be explained as follows: with the increase of SCN^- concentration, more and more PNIPAM- SCN^- bindings occur between SCN^- and PNIPAM segments, which will lead the hydrophobicity of PNIPAM chains to increase. On the other hand, the P-S bonds have been filled at the high SCN^- concentration, and the PNIPAM chains become more negatively charged. The increase of the SCN^- is accompanied with an increase in the concentration of counterions (K^+). The increase of counterion concentration will give rise to the counterion-mediated attractive interactions along the chains and electrostatic screening within the negatively charged PNIPAM, thus the LCST can be reduced when further increasing the SCN^- concentration. The reduction of LCST can be attributed to the increased hydrophobicity of PNIPAM chains, or to the counterion-mediated attractive interaction along the chains and the screening of the electrostatic interactions.

By analyzing the distribution of PNIPAM segments near the critical temperature, we find that the distribution of volume fractions of the PNIPAM tethered to nanoparticle surface shows a maximum when the hydration of PNIPAM and PNIPAM- SCN^- binding are stronger, which implies that a vertical phase separation may occur. Based on our theoretical model, a vertical phase separation and a two-step phase transition behaviors in the PNIPAM tethered to nanoparticle surface are predicted. We also analyze the height of the PNIPAM, which is a function of temperature at different SCN^- concentrations, and then obtain the critical temperature of the two-step phase transition. The results show that the vertical phase separation and the two-step phase transition are promoted by competition between hydrophobicity, hydrophilicity and electrostatic effects due to the P-S bonds. Our theoretical results are consistent with the experimental observations, and provide a fundamental understanding of the effects of SCN^- on the LCST of PNIPAM tethered to nanoparticle surface.

Keywords: poly (N-isopropylacrylamide) tethered to nanoparticle surface, switching, effect of thiocyanate anions

PACS: 47.27.eb, 05.65.+b

DOI: 10.7498/aps.68.20190682

* Project supported by the Joint Funds of Xinjiang Natural Science Foundation, China (Grant No. 2019D01C333) and the National Natural Science Foundation of China (Grant No. 21764015).

† Corresponding author. E-mail: zhaoxinjunxj@163.com