聚氧乙烯-聚氧丙烯嵌段共 聚物加溶作用的研究

戴乐蓉* 陈 佳

(北京大学物理化学研究所)

本文对聚氧乙烯-聚氧丙烯嵌段共聚物 Pluronic 的加溶性质和机制进行了研究。结果表明仅有合适的 HLB 值的样品才具有加溶作用。L64 的水溶液对芳烃有加溶作用, 对烷烃几乎没有。随温度升高, 发生加溶作用的 L64 最小浓度下降。此外, 水也能被加溶在 L64 的二甲苯溶液中。加溶有水的反胶团的大小比加溶有二甲苯的正胶团要大得多。紫外光谱与核磁共振谱的研究表明, 对于 PPO-PEO 嵌段共聚物, 被加溶的二甲苯插在胶团内部的 PPO 链段之间。

聚氧乙烯(PEO)-聚氧丙烯(PPO)嵌段共聚物是聚醚型非离子表面活性剂。本实验所使用的样品 Pluronic 就属于此类, 其结构为 $\text{HO}(\text{C}_2\text{H}_4\text{O})_x(\text{C}_3\text{H}_6\text{O})_y(\text{C}_2\text{H}_4\text{O})_x\text{H}$, 合成时调节 PEO 与 PPO 在分子中的聚合度及比例, 可得一系列性质不同的共聚物。它们具有很高的表面活性, 并有无嗅, 无味, 无毒, 无刺激性及稳定性强的特点, 它常作为破乳, 消泡, 乳化, 分散过程中的助剂使用。对此类表面活性剂胶束性质有一定了解^[1,2,3,10], 但对它们的加溶性质了解很少^[4], 本工作对此类表面活性剂的加溶作用与分子中 PPO-PEO 的比例、油的性质、温度的关系, 以及加溶作用的机制进行了研究。

实 验 部 分

Pluronic 的样品系列为 L61, L64, F68, Fluka 公司色谱纯试剂。

相平衡的测定: 分别将 L64 与水按不同的重量比混合, 后用微量注射器逐滴加入二甲苯, 每次皆在天平上准确称重, 将样品混合均匀后恒温放置, 用肉眼及偏光显微镜观察, 以确定滴定过程中的相变点, 根据各相变点的组分绘制三组分相图。

紫外吸收光谱的测定: 用不同的溶剂(或溶液)溶解(或加溶)二甲苯, 以前者为参比液体, 使用日本岛津公司 UV-250 型紫外光谱记录仪, 在 200~300nm 的波长范围内扫描, 得到不同体系的最大吸收峰, 在其中通过苯环对紫外光谱吸收峰形状的改变及位置的比较, 对加溶的机制进行研究^[5]。

激光光散射法测加溶后质点的动力半径： 配制含不同加溶物的胶团溶液，在12000rpm下离心半小时，后用 $0.22\mu\text{m}$ 的膜过滤，在激光光散射下（美国NRC公司）进行动态光散射测定^[6]，测量角为 90° ，温度为 25°C 。

核磁共振谱测定： 以重水配制浓度为25%的L64溶液，在其中分别加溶不同量的甲苯，用JNM-Fx100核磁共振仪（日本JEOL）以TMS为外标，在 25°C 测定各样品的 ^1H -NMR谱。

结 果 与 讨 论

一、加溶作用 1. 分子中不同PEO与PPO比例对加溶作用的影响：

实验中选用L61、L64、F68三种样品，其PEO在分子中的含量分别为14.2%、40.4%、81.0%。在 25°C 测定各样品不同浓度的水溶液对二甲苯的加溶能力。L61的亲水性差，在水中的溶解度小于1%，其水溶液对二甲苯没有加溶能力。L64水溶液对二甲苯有明显的加溶作用。F68的亲水性很强，对二甲苯几乎无加溶能力。这表明Pluronic系列中各样品的HLB值对于它们的加溶能力有重要的意义。L61、L64、F68的HLB值分别为3、15、29，对于加溶二甲苯，L64的HLB值居中，数值合适，有较好的加溶能力。这与非离子表面活性剂Brij92与Brij96的混合体在非水溶液中加溶水的结果相一致。Brij92与Brij96的HLB值分别为4.9与12.4，它们以不同的比例混合可以得到不同HLB值的混合体系，它们在25%及40%的十二烷溶液中以HLB值为9.5的混合组分对水的加溶量最大，即HLB值居中的混合表面活性剂具有较好的加溶能力^[7]。

为了较全面地了解L64的加溶作用，在 25°C 测定了L64-二甲苯-水三组分体系相图（见图1）。

三角相图的底边代表 H_2O 与L64的二元体系，L64在水中的最大溶解度为54%，超过此浓度，溶液中将会有六角液晶析出。图中有两个透明的均相溶液区 L_1 与 L_2 ，它们之间被含有液晶的区域所分隔。 L_1 代表L64在水中形成正胶团后对二甲苯的加溶区。随着L64在水中的浓度增加，二甲苯的加溶量逐渐增加。在35%的L64水溶液中其加溶量达到最大值5.8%，L64的浓度再增加，二甲苯的加溶量降低，稍有过量的二甲苯存在则导致层状液晶的形成。三角相图的右边线代表二甲苯与L64的二元体系，它们能以任何比例完全互溶，在其中加入水后可得到面积较大的均相溶液区 L_2 。水在其中的溶解度随L64在二甲苯中的含量增加而提高，在50%的L64二甲苯溶液中，水的溶解数值可达14.6%。后略有降低。

由L64正胶团性质的研究可知， 25°C 时，L64在水中形成聚集胶团的浓度为2.2%，在胶团中L64分子的亲水链段PEO朝向水，疏水链段PPO包藏在胶团内部^[1]。胶团的平均流体力学半径 R_h 随L64的浓度增大而略有增加，在15%的L64水溶液中 $R_h = 113\text{\AA}$ ，在20%的溶液中 $R_h = 125\text{\AA}$ ^[2]。若在L64的水溶液中加入二甲苯，后者可加溶于胶团内部的PPO链段之中。为了观察加溶了二甲苯后胶团大小的变化，本实验中用动态激光光散射测定了相图中A点

图1 L64/二甲苯/水体系相图 L_1 、 L_2 各向同性溶液

Fig.1 The Phase diagram of L64/xylene/water system
 L_1 , L_2 isotropic solution

由L64正胶团性质的研究可知， 25°C 时，L64在水中形成聚集胶团的浓度为2.2%，在胶团中L64分子的亲水链段PEO朝向水，疏水链段PPO包藏在胶团内部^[1]。胶团的平均流体力学半径 R_h 随L64的浓度增大而略有增加，在15%的L64水溶液中 $R_h = 113\text{\AA}$ ，在20%的溶液中 $R_h = 125\text{\AA}$ ^[2]。若在L64的水溶液中加入二甲苯，后者可加溶于胶团内部的PPO链段之中。为了观察加溶了二甲苯后胶团大小的变化，本实验中用动态激光光散射测定了相图中A点

(见图1)组份下(L64 24.6%, H_2O 73.7%, 二甲苯1.7%)溶液中质点的大小。由不同观测角所测得散射光强的对应比值表明其质点的不对称系数小于1.1, 说明加溶了二甲苯的胶团近于球形, 其平均流体力学半径 R_h 为152Å, 与加溶前胶团的大小比较, 加溶后的 R_h 约增加 $\frac{1}{5}$, 看来加溶于PPO-PEO嵌段共聚物中的二甲苯没有引起胶团明显地胀大, 这可能与它们被加溶于胶团的内部有关。根据所加溶的二甲苯重量计算, 可得出在胶团中一个二甲苯分子大约被15个PO基团包围。

图2 温度对L64/二甲苯/水体系相图的影响
Fig.2 Effect of temperature on the phase diagram of L64/xylene/water system
.....15°C — 25°C ——— 35°C

浓度为25%的L64二甲苯溶液的散射光强十分微弱,不能确定质点的大小。目前对于非水体系中反胶团的存在形式及性质还有许多问题尚待研究^[8],特别是对聚氧乙烯聚氧丙烯嵌段共聚物的反胶团性质未见报导。在本实验中表明水能加溶于L64的反胶团之中,为了初步了解其性质,我们对相图中B点(L64, 24.9%, 二甲苯74.6%, H_2O 0.5%)组分的溶液进行了动态光散射的测定,得到加溶有水的L64反胶团的 $R_h = 291\text{Å}$ 。通常认为反胶团聚集数较小,因而体积亦小,这与本实验中所得的增溶后的反胶团的 R_h 比对应的正胶团的数值大得多的现象不符,它意味着L64的反胶团与加溶后胶团的性质尚待作进一步地研究。

2. 温度对加溶作用的影响: 三种不同温度下L64-水-二甲苯三组分体系相图如图2所示。当温度升高时L64对二甲苯的加溶区向低浓度方向移动,最大加溶量的数值稍有增加。这是由于温度升高PEO链段的水化作用减少, L64中PEO的总链节数有26个之多,使得它的亲水性对温度十分敏感,其CMC随温度升高而迅速下降。温度由15°C升至35°C, CMC由4.8%降至0.4%,与此同时胶团的聚集数相应增大,导致加溶区向低浓度方向移动,加溶量也略为增大。温度升高对于水在L64二甲苯溶液中的加溶作用,变化不十分明显,只有当L64的浓度较高时,随温度的升高加溶量略有提高。

3. 油的性质的影响: L64既可溶于水中,也可溶于二甲苯中,但在烷烃中溶解度极小,从实验中知L64水溶液对二甲苯有加溶作用,但对具有相同碳原子数的正辛烷几乎无加溶能力。这与L64分子中的疏水基PPO的性质有关,因为其中的醚键中的氧原子仍有较弱的极性,根据相似相溶原理它能加溶稍有极性的芳烃,而完全非极性的正辛烷不能与PPO混溶,它亦不能加溶于L64的胶团之中。

二、加溶的机制 烷基聚氧乙烯醚型(R-PEO)的非离子表面活性剂对芳香烃的加溶机制是由乙苯、苯到萘的加溶部位由在胶团的碳氢核中逐渐移向碳氢链与PEO链段的交界部分^[9]。对于PPO-PEO嵌段型非离子表面活性剂,二甲苯的究竟加溶在胶团的什么部位。这是了解此类表面活性剂的加溶机制的问题。我们采用紫外光谱吸收法与核磁共振法进行了研究。图3表明二甲苯分别在聚乙二醇,聚丙二醇,水和L64水溶液中的紫外吸收光谱。在L64的水溶液中二甲苯在240~280nm波长范围内有一最大吸收峰与在聚丙二醇中的吸收峰位置(242—284nm)相近,形状相似,而与在聚乙二醇中及水中的吸收峰位置及形状相差甚远,

这表明二甲苯在 L64 水溶液中被加溶后所处的环境与聚丙二醇中所处的环境相似,即被 PPO 所包围。这可以说明 Pluronic 这种类型的非离子表面活性剂对二甲苯的加溶机制与烷基聚氧乙烯醚型非离子表面活性剂类似。对于前者二甲苯加溶在 PPO 链段的内核之中,对于后者乙苯加溶在碳氢链段的内核之中。

实验中还观察到一个现象是在 L64 溶液中二甲苯的紫外吸收光谱随二甲苯的加入量不同而发生变化,当加入微量的二甲苯时,吸收峰与二甲苯在水中的饱和溶液的吸收峰相似,说明此时二甲苯是以溶解的状态存在,随着二甲苯的加入量增加,吸收峰的区间变宽而且逐渐变平,与二甲苯在 PPO 中的吸收峰位置与形状相近,这表明加溶量较低时,二甲苯可能处于形成胶团分子的 PEO 与 PPO 的交界处,随着二甲苯的增溶量增加,越来越多地深入到胶团中心的 PPO 链段之中。

此外,核磁共振的结果表明,以不同量的甲苯(0%, 0.64%, 1.27%, 1.91%)加溶于 L64 的水溶液中,图谱中聚氧丙烯中甲基与次甲基的共振峰发生位移,这是由于在 L64 分子中聚氧丙烯的 CH_3 —与 CH_2 —基团的质子受到靠近它的甲苯分子中苯环的抗磁屏蔽作用,随着甲苯加溶量增加,导致两基团的共振谱峰的化学位移 δ 向高场方向偏移。而聚氧乙烯中的 CH_2 —基团中质子的共振峰位置保持不变,它表明加溶的甲苯分子距聚氧乙烯链段较远,对后者的 CH_2 —基本无影响。综上所述结果也证明了甲苯是加溶于聚氧丙烯的链段之中。

对吴佩强同志在激光光散射测定和陈素明同志在核磁共振谱测定中给予的帮助和支持表示感谢。

参 考 文 献

- [1] Prasad, K.N. *et al*, *J. Colloid Interface Sci.*, 1979, 69, 225.
- [2] Al-Saden, A.A., Whaley, T.L. and Florence, A.T., *J. Colloid Interface Sci.*, 1982, 90, 303.
- [3] 彭向东、周祖康, *化学学报*, 1986, 44, 613.
- [4] Nagarajan, R., Barry, M. and Ruckenstein, E., *Langmuir*, 1986, 2, 210.
- [5] Riegelman, S. *et al*, *J. Colloid Sci.*, 1958, 13, 208.
- [6] 周祖康、俞志健, *物理化学学报*, 1985, 1, 141.
- [7] Lo, I. *et al*, "Micellization, Solubilization and Microemulsions" (Ed. Miffal, K.L.), Vol.1, 455, Plenum, New York, 1977.
- [8] Kertes, A.S. and Gutmann, H., "Surface and colloid Science" (Ed. Matijevic, E), Vol.8, p.193, John Wiley & Sons, Inc., New York, 1976.
- [9] Nakagawa, "Nonionic Surfactants", Chapter 17 (Ed. Schick, M.J.), Marcel Dekker, New York, 1967.
- [10] 周祖康、朱鹏年, *Langmuir* (待发表)

图3 二甲苯的紫外吸收光谱图
Fig.3 The ultraviolet spectrum of xylene.

in water (—), in Polyoxyethylene glycol (---), in Polyoxypropylene glycol (-.-.-), in 15% L64 aqueous solution (———).

STUDY ON SOLUBILIZATION OF THE POLYOXYETHYLENE- POLYOXYPROPYLENE BLOCK COPOLYMER

Dai Lerong* Chen Jia

(Institute of Physical Chemistry, Peking University)

ABSTRACT

The nature and mechanism of solubilization of the block copolymer of polyoxyethylene-polyoxypropylene glycols-Pluronic were investigated and the results showed that only the samples with appropriate HLB value were valid for solubilization. In aqueous solution of L64 the aromatic hydrocarbon could be solubilized, while the alkanes almost could not. The lowest concentration of L64 for solubilization decreased with the increase of the temperature.

Water could also be solubilized in the xylene solution of L64. The size of the inverse micelles of solubilized water was much bigger than that of the micelles of solubilized xylene.

Ultraviolet and NMR spectroscopic studies showed that the xylene and toluene were included into the polyoxypropylene chains at the interior of the micelles for the PPO-PEO block copolymer.