

PEO-PPO嵌段共聚物反胶束的形成及其热力学行为

施长云 王运东 戴猷元*

(清华大学化学工程系 北京 100084)

GAN Guan

(Department of Chemical Engineering, The Queen's University of Belfast, Belfast, Northern Ireland, U. K.)

摘 要 通过对嵌段聚合物 PE6200和 25R4有机溶液的加溶水量 W_0 与温度关系的实验,确定了不同温度下反胶团形成的临界浓度 (CMC),分析了聚合物在对二甲苯中形成反胶团的热力学行为. 结果表明,提高温度,有利于对二甲苯对聚合物的溶解,导致 CMC 值上升. $\ln X_{CMC}$ 与温度 T 成线性关系,胶团化过程中体系的标准吉布斯自由能变、焓变和熵变皆为负值,表明该过程是一个自发的放热过程,并且是一个混乱度降低的熵减过程.

关键词 嵌段聚合物反胶束化,水增溶,临界胶束浓度,热力学行为

中图分类号: O648.12

众所周知,两亲性的小分子表面活性剂或大分子嵌段聚合物能分别在水相和油相中形成正向或反向胶团,其中反胶团由内部的亲水池和外部的憎水晕组成. 由于反胶团内核的极性,水可以加溶于亲水池中. 反胶团内核的水加溶特性,使其在分离或提纯过程中起到载体的作用,在小分子催化剂、生物化工、高分子材料及膜研究等领域中有着广阔的应用前景.

多年来,由亲水性的聚氧乙烯基 (PEO)和憎水性的聚氧丙烯基 (PPO)或聚氧丁烯基 (PBO)构成的聚烷氧基嵌段聚合物引起了人们的广泛兴趣^[1~5]. $EO_x PO_y EO_x$ 型嵌段聚合物的水溶液在洗涤、乳化、消泡、分散等方面已有广泛的应用. 三嵌段聚合物的非水溶液特性则研究不多,反向 $PO_x EO_y PO_x$ 型嵌段聚合物的非水溶液特性的研究则更少报道. 本文以 $EO_x PO_y EO_x$ 型和 $PO_x EO_y PO_x$ 型两类嵌段聚合物为对象,研究其非水溶液的加溶水量及温度影响,并对反胶团形成过程进行了热力学分析.

1 实验部分

1.1 实验材料

两种聚烷氧基三嵌段聚合物 $EO_x PO_y EO_x$ 型的 PE6200和反式结构 ($PO_x EO_y PO_x$)的 25R4,均由 BASF提供. 聚合物基本数据如表 1. 对二甲苯(纯度大于 99%)由英格兰化学公司提供,正辛醇(纯度大于 99%)由美国 Aldrich化学公司提供. 实验用去离子水经电池净水仪处理,其电导率小于 0.3 mS/m.

Tab. 1 Properties of PEO-PPO tri-block copolymers used

Polymer notation (BASF)	Chem. formula	mol. wt.	k (PPO) %	mp/°C	HLB
PE6200	$EO_6 PO_{34} EO_6$	2500	80	-4	1~7
25R4	$PO_{19} EO_{33} PO_{19}$	3600	60	25	7~12

2000-04-27收稿, 2000-08-17修回
国家自然科学基金资助项目 (29836130)

1.2 实验方法

在带磨口塞的试管中分别配制不同浓度的聚合物的正辛醇-对二甲苯溶液各约 5~10 g. 向溶液中滴加水, 每次 5~10 μ L, 每滴加一次后密封, 将试管置于恒温浴中以 150 r/min 震荡 3 min, 静置 20~30 min, 再逐滴加水直到出现乳白色, 反滴 1~5 μ L 左右的相应浓度的聚合物溶液使其澄清, 以确定加溶水量 (W_0). 同时用 Karl-Fisher 滴定仪测定水含量. 实验表明, 两种方法的偏差小于 1.0%.

2 结果与讨论

图 1 绘出了 PE6200 和 25R4 有机溶液的加溶水量 W_0 与温度的关系. 嵌段聚合物溶液加溶水的特征曲线大致可分为 3 个区域. (1) 在聚合物低浓度区, 聚合物溶液加溶水的能力十分有限, 且几乎不随聚合物浓度变化. 此时, 聚合物分子主要以“单个”形式溶于有机相中. (2) 当聚合物浓度达到一定值时, 加溶水量出现一个突跃增长, 聚合物分子自聚集形成反胶团, 提供了适宜于水加溶的亲水微环境. (3) 在聚合物高浓度区, 出现了加溶水量 W_0 值的平台, 加溶水量不再随聚合物浓度变化而变化. 聚合物反胶团溶液加溶水量随聚合物浓度的变化趋势与文献 [6] 的结果相同.

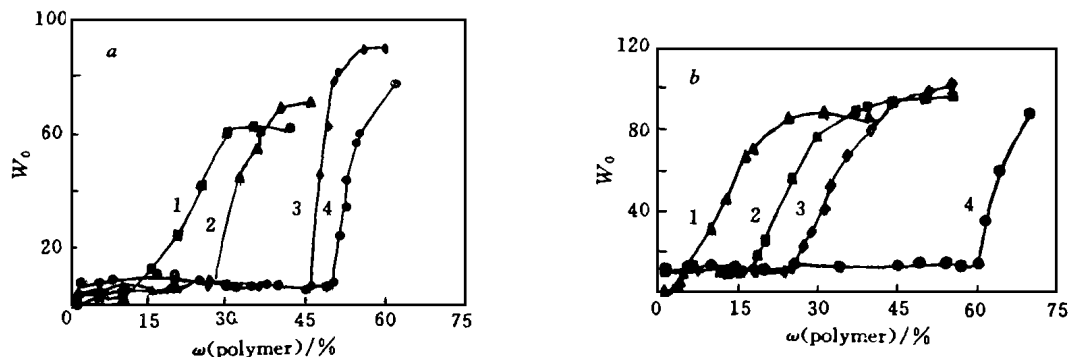


Fig. 1 Water solubilization of polymer + 10% 1-octanol/p-xylene solution at temperature
a. for PE6200 1. 20 $^{\circ}\text{C}$; 2. 30 $^{\circ}\text{C}$; 3. 35 $^{\circ}\text{C}$; 4. 40 $^{\circ}\text{C}$; b. for 25R4 1. 20 $^{\circ}\text{C}$; 2. 30 $^{\circ}\text{C}$; 3. 40 $^{\circ}\text{C}$; 4. 50 $^{\circ}\text{C}$

利用加溶水的突跃增长可以确定聚合物反胶团的临界浓度 CMC 值^[7]. 将 CMC 值用摩尔分率 X_{CMC} 表示, 并以 $\ln X_{\text{CMC}}$ 对温度 T 作图 (图 2). 可以发现, 对于两种嵌段聚合物溶液, $\ln X_{\text{CMC}}$ 与 T 都有良好的线性关系, 其斜率亦非常接近 (约为 0.115). 这表明无论是 $\text{EO}_x\text{PO}_y\text{EO}_x$ 型的 PE6200 还是 $\text{PO}_x\text{EO}_y\text{PO}_x$ 型的 25R4, 温度对胶团化过程的影响可能遵循相同的规律. 通过计算可以得到, 在研究温度范围内 $X_{\text{CMC}}^{\text{PE6200}}/X_{\text{CMC}}^{\text{25R4}}$ 为 3.32.

假设嵌段聚合物在有机相中形成反胶团是一个相分离过程, 反胶团是有机溶液中产生的一种液态假相 (Pseudo Phase), 相分离在嵌段聚合物溶液浓度达到 CMC 时实现. 对于非离子型表面活性剂反胶团的形成, 每摩尔表面活性剂分子形成反胶团的标准自由能变化 ΔG_{ps}^0 可表示为^[8]:

$$\Delta G_{\text{ps}}^0 = RT \ln X_{\text{CMC}} \quad (1)$$

式中, 下脚标 ps 表示相分离过程. 基于 Gibbs-Helmholtz 公式, 每摩尔表面活性剂分子形成反胶团的标准焓变和标准熵变为:

$$\Delta H_{\text{ps}}^0 = -RT^2 \left(\frac{\partial \ln X_{\text{CMC}}}{\partial T} \right)_p \quad (2)$$

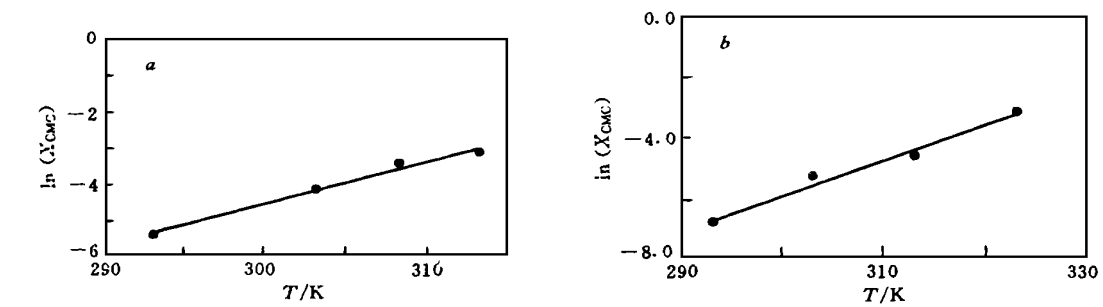


Fig. 2 $\ln X_{CMC}$ vs T for polymer/10% 1-octanol/*p*-xylene system
a. for PE6200 $\ln X_{CMC}=0.115T-39.1$; b. for 25R4 $\ln X_{CMC}=0.115T-40.3$

$$\Delta S_{ps}^0 = -R \ln X_{CMC} - RT \left(\frac{\partial \ln X_{CMC}}{\partial T} \right)_p$$

(3)

按照 $\ln X_{CMC}$ 为温度 T 一次函数的关联结果. 利用实验数据可以求得 ΔG_{ps}^0 , ΔH_{ps}^0 和 ΔS_{ps}^0 , 示于表 2(a), (b). 由表 2 的数据可以发现, ΔG_{ps}^0 皆为负值, 这与热力学稳定的聚合物反胶团体系在有少量水参与情况下自发形成的实验现象是吻合的. 随着温度的升高, ΔG_{ps}^0 的绝对值越来越小, 表明温度升高不利于胶团化相分离过程的实现. 由表 2 中的 ΔH_{ps}^0 值和 ΔS_{ps}^0 值可以推断, 相分离过程是一个放热过程. 该过程也是一个熵减小的过程, 这表明体系中嵌段聚合物分子从杂乱的单个状态形成排列有序的反胶团相, 使得体系混乱度降低. 在较低温度、较高嵌段聚合物浓度的条件下, 过程放热效应足够大, 抵消了体系有序化的影响, 使相分离过程自发进行.

Tab. 2 “Reverse” critical micelle concentration and thermodynamic parameters					
T/K	$k(CMC)\%$	X_{CMC}	$\Delta G_{ps}^0/(KJ^{\circ}mol^{-1})$	$\Delta H_{ps}^0/(KJ^{\circ}mol^{-1})$	$\Delta S_{ps}^0/(KJ^{\circ}mol^{-1}K^{-1})$
(a) for PE6200/10% 1-octanol/ <i>p</i> -xylene system					
293.15	10.23	4.44×10^{-3}	-13.20	-82.31	-0.236
303.15	27.81	1.47×10^{-2}	-10.64	-88.02	-0.255
308.15	45.76	3.16×10^{-2}	-8.85	-90.95	-0.266
313.15	50.00	3.74×10^{-2}	-8.35	-93.92	-0.273
(b) for 25R4/10% 1-octanol/ <i>p</i> -xylene system					
293.15	3.77	1.06×10^{-3}	-16.69	-81.81	-0.222
303.15	15.62	4.82×10^{-3}	-13.45	-87.48	-0.244
313.15	25.18	9.03×10^{-3}	-12.25	-93.35	-0.260
323.15	59.95	3.91×10^{-2}	-8.71	-99.41	-0.281

文献 [6] 中, 通过对嵌段聚合物有机溶液的加溶水量 W_o 及温度影响的实验研究, 同样报道了 ΔG_{ps}^0 , ΔH_{ps}^0 和 ΔS_{ps}^0 皆为负值的结果. 然而, 作者是通过假设 ΔH_{ps}^0 和 ΔS_{ps}^0 与温度 T 无关, 由 ΔG_{ps}^0 与 T 的线性回归求得相应值的. 从表 2 中的数据可以分析得出, 在实验研究的温度范围内, 随着温度的升高, ΔG_{ps}^0 的绝对值越来越小, 胶团化相分离过程的驱动力下降; 同时, ΔH_{ps}^0 和 ΔS_{ps}^0 的绝对值越来越大, 体系向更有序的方向转移.

本文通过对两类嵌段聚合物 PE6200 和 25R4 有机溶液的加溶水量 W_o 及温度影响的实验研究, 确定了不同温度下形成反胶团的临界浓度, 分析了聚合物在对二甲苯中形成反胶团的热力学行为. 结果发现, 反胶团临界浓度的自然对数 $\ln X_{CMC}$ 与温度 T 成线性关系, 温度对胶团化过程的影响可能遵循相同的规律. 胶团化过程中体系的标准吉布斯自由能变, 焓变和熵

变皆为负值,表明该过程是一个自发的放热过程,并且是一个混乱度降低的熵减过程. 随着温度的上升,标准吉布斯自由能变的绝对值变小,胶团化过程驱动力减小,而焓变和熵变的绝对值变大,体系向更有序的方向转移.

参 考 文 献

- 1 Kandori K, McGreevy R J, Schechter R S. *J Colloid Interface Sci*, 1989, **132** 395
- 2 Alexandrilis P, Anderson K J. *Phys Chem B*, 1997, **101**: 8103
- 3 Alexandrilis P, Olsson U, Lindman B J. *Phys Chem B*, 1996, **100** 280
- 4 Mays H, Almgren M, Brown W. *Langmuir*, 1998, **14**(4): 723
- 5 Lopes J R, Watson L. *Langmuir*, 1998, **14** 750
- 6 Alexandrilis P, Anderson K J. *J Colloid Interface Sci*, 1997, **194** 166
- 7 Kahlweit P, Stry R, Busse G. *J Phys Chem*, 1990, **94** 3881
- 8 Evans D F, Wennerstrom H. *The Colloidal Domain Where Physics, Chemistry, Biology and Technology Meet*. New York VCH, 1994 142

Reverse Micelle Formation and Thermodynamic Behavior of PEO-PPO Triblock Copolymers

SHI Chang-Yun, WANG Yun-Dong, DAI You-Yuan*

(*Department of Chemical Engineering, Tsinghua University, Beijing 100084*)

GAN Guan

(*Department of Chemical Engineering, The Queen's University of Belfast, Belfast, Northern Ireland, U.K.*)

Abstract The effects of temperature on the copolymer micellization in octanol-xylene and on the solubilization of water are examined for poly(ethylene oxide)-poly(propylene oxide)-poly(ethylene oxide) (PE6200) and poly(propylene oxide)-poly(ethylene oxide)-poly(propylene oxide) (25R4) copolymers. The “reverse” critical micelle concentrations (CMC) are determined. An increase in temperature favours the solubilization of copolymers in organic solvent, resulting in an increase of CMC of the copolymers. A linear relationship between $\ln X_{\text{CMC}}$ and absolute temperature is observed, from which some thermodynamic parameters of the micellization are estimated. The negative ΔG_{ps}^0 indicates that thermodynamically stable micelles are formed spontaneously by the block copolymers in octanol-xylene. The ΔH_{ps}^0 and ΔS_{ps}^0 values are also negative, showing that the formation of micelles in *p*-xylene is exothermic and entropically unfavorable.

Keywords triblock copolymer reverse micellization, water solubilization, CMC, thermodynamic behavior