

荧光探针技术研究共溶剂对 PEO-PPO-PEO 嵌段共聚物 溶液胶束的形成及内部结构的影响*

张晓宏 吴世康**

(中国科学院感光化学研究所 北京 100101)

摘 要 选择了甲醇、乙醇、正丙醇、乙二醇、乙二胺、乙醇胺及 2-甲氧基乙醇等七种包括单官能团和双官能团共溶剂、与水组成混合溶剂,并利用荧光探针技术研究了共溶剂对环氧乙烷-环氧丙烷-环氧乙烷(PEO-PPO-PEO)共聚物水溶液胶束形成及其结构的影响,结果表明,一些共溶剂与水及共聚物 PPO 段都具有较好的混溶性,使形成胶束的 CMT 升高,而其它共溶剂的引入则使得形成胶束的 CMT 降低.从共溶剂对所形成胶束的微结构影响看,能与共聚物链有较强作用的双官能团的共溶剂和有较小分子尺寸的共溶剂有利于使形成的胶束具有较紧密的结构,在此条件下,形成胶束的紧密程度决定了胶束内微极性的大小,而与引入共溶剂的极性大小关系不大.

关键词 PEO-PPO-PEO 嵌段共聚物, 荧光探针技术, 共溶剂, 胶束行为

两亲水溶性嵌段共聚物,由于其广泛的应用价值及在水溶液中存在一系列奇特的性质引起了人们广泛的兴趣^[1,2].其中一类典型的聚合物就是由 BASF 公司开发的环氧丙烷/环氧乙烷嵌段共聚物(PEO-PPO-PEO),它们在溶液中可呈现诸如胶束化,凝胶化及加溶等一系列有趣的行为,因此近年来在理论、实验及应用等方面已有许多报道^[3-6].共聚物溶液的胶束行为主要受结构因素(包括共聚物分子链长、疏水/亲水平衡及其嵌段结构形式等)和环境因素(包括温度、溶剂等)两方面的影响,近年来对于嵌段共聚物分子链长及疏水/亲水平衡对 PEO-PPO-PEO 共聚物水溶液行为的研究已有较多的工作.作者等最近也报道了嵌段共聚物分子链长及疏水/亲水平衡对 PPO-PEO 两嵌段共聚物水溶液胶束行为的影响^[7,8],然而研究共溶剂对该类嵌段共聚物溶液胶束的形成和胶束结构的影响却少有报道.考虑到该类共聚物应用过程中共溶剂经常作为整个配方一个组份加以使用,因此研究共溶剂对其在水溶液中胶束行为的影响就显得颇为重要了.

近年发展起来的荧光探针技术已被证明是研究胶束体系微极性和微粘度的重要手段,它对溶液体系中发生相变也有着十分灵敏的检测能力, Winnik^[9]及 Fujimoto^[10]等都曾分别用芘和十八烷基罗丹明 B 作为探针来检测相变发生的温度、浓度及所形成胶束内核的粘度和极性.最近由中国科学院感光化学研究所发展起来的一种新型探针化合物具有对周围环境极性很灵敏的检测能力,本文选择了甲醇、乙醇、正丙醇、乙二醇、乙二胺、乙醇胺及 2-甲氧基乙醇七种包括单官能团和双官能团溶剂与水组成混合溶剂,利用荧光探针技术研究了这些共溶剂对 PEO-PPO-PEO 共聚物水溶液胶束行为的影响.

* 1998-02-02 收稿, 1998-05-20 修稿;国家自然科学基金资助项目(基金号 29733100); ** 通讯联系人

1 实验部分

1.1 样品与仪器

试验所用聚环氧乙烷-聚环氧丙烷-聚环氧乙烷(PEO-PPO-PEO)嵌段共聚物为 BASF 公司 F₁₂₇ 产品, 组成为 E₁₀₈P₆₉E₁₀₈. 未作进一步纯化.

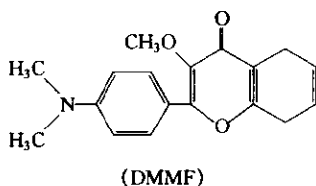
共溶剂甲醇(MOH)、乙醇(EOH)、正丙醇(POH)、乙二醇(EG)、乙二胺(ED)、乙醇胺(EA)及 2-甲氧基乙醇(独甲醚)(ME)均为分析纯试剂, 使用前经分馏纯化处理. 蒸馏水经二次蒸馏.

高分子溶液浓度均为 1% (w/w), 混合溶剂中有机溶剂摩尔分数浓度(X)为: 0.01、0.03 和 0.08, 各混合溶剂及高分子溶液配置后均经 72h 以上放置后使用.

荧光光谱在 Hitachi MPF-4 型荧光光谱仪上测定. 探针浓度为 2.5×10^{-6} mol/L.

1.2 荧光探针化合物

所用荧光探针化合物为 2-(4'-N, N-二甲氨基)-3-甲氧基黄酮(DMMF), 其合成方法参见文献[11], 结构如下:



本文测试了探针化合物在不同极性溶剂中的荧光光谱如图 1 所示, 可以看出随溶剂极性增大, 荧光强度降低, 当处于水中时发光强度几乎为零. 图 2 为探针化合物的最大发射波长与所用溶剂极性参数 $E_T(30)$ 值间的关系, 表明根据测得光谱峰值波长能正确地分辨出探针分子所处环境的极性.

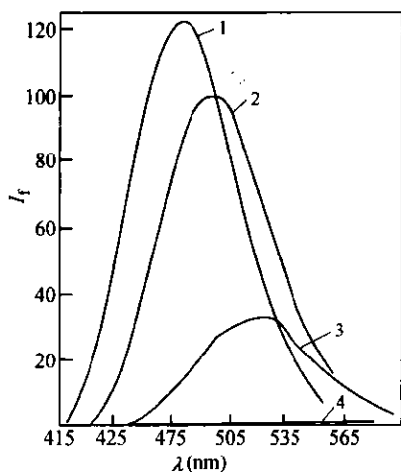


Fig. 1 The fluorescence spectra of compound DMMF in different solvents

1. THF; 2. acetonitrile; 3. methanol; 4. water

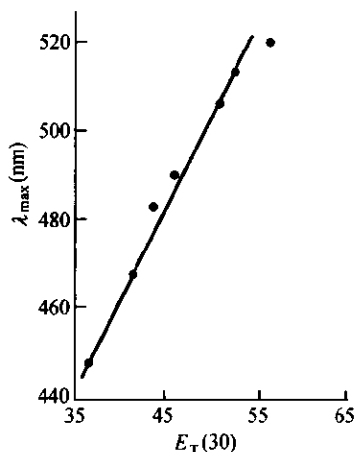


Fig. 2 The change of maximum emission wavelength of compound DMMF with the dimroth $E_T(30)$ values

1.3 荧光偏振度(P)的测定

在配以荧光偏振附件的条件下, 通过测定起偏与检偏镜片在 $0^\circ \sim 0^\circ$ 位置及 $0^\circ \sim 90^\circ$ 位置时激发光谱的发光强度 I_{11} 及 $I_{\perp}$ 按 $P = I_{11} - I_{\perp} / I_{11} + I_{\perp}$ 算出 P 值.

2 结果与讨论

2.1 共溶剂对溶液胶束形成的影响

用荧光探针法测定 CMT(胶束形成的临界温度)^[1] 值是根据探针在水相中仅有很微弱的荧光, 而在有机相中荧光有较大幅度增强; 随着温度升高 PEO-PPO-PEO 共聚物溶液形成胶束可使疏水链部分聚集, 促使亲油的探针易于进入, 从而发出较强荧光.

图 3 为共溶剂存在下共聚物水溶液荧光相对强度与温度关系的典型曲线. 从图中可以看出, 无论是哪类共溶剂, 在胶束形成前(低于 CMT 时), 随着共溶剂浓度的增大均使溶液体系的极性减小, 从而使得荧光强度不断增大; 并且共溶剂浓度越大, 对溶液胶束形成的 CMT 影响也越大. 共溶剂对共聚物溶液胶束形成的 CMT 的影响可见图 4.

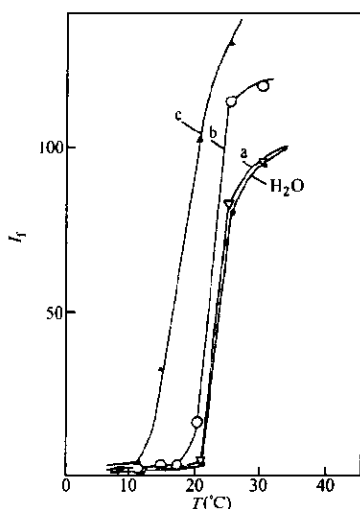


Fig. 3 Typical temperature dependence upon the relative fluorescence intensities of probe in the amphiphilic block copolymers aqueous solutions with different amount of cosolvent
 X_{EA} : a) 0.01, b) 0.03, c) 0.08

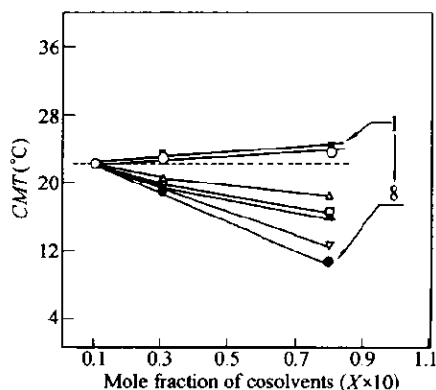


Fig. 4 Effect of cosolvents on the CMT of PEO-PPO-PEO block copolymer solutions

1. EOH, 2. MOH, 3. H_2O , 4. POH, 5. ME, 6. EG,
7. EA, 8. ED

从图中可以看出, 由于共溶剂的加入, 其中乙二醇、乙醇胺、乙二醇、独甲醚、丙醇使得溶液胶束形成的 CMT 值降低, 而甲醇、乙醇则使溶液胶束形成的 CMT 略有升高, 并且似乎带有氨基官能团的共溶剂更有利于使得溶液的 CMT 降低. 该类嵌段共聚物在水溶液中形成胶束, 普遍认为, 是由于随着温度升高共聚物中 PPO 不断脱水, 在疏水作用下, PPO 段靠拢, 发生聚集. 当在体系中存在共溶剂时, 可以认为这种较少量的共溶剂对 PPO 的脱水过程具有两种作用, 一方面在溶液体系中, 由于较为疏水(与水相比较)的共溶剂分

子在 高分子链周围部分替代了原有的水分子,使得水分子易于排出,有利于疏水段 PPO 靠扰,从而导致 CMT 降低;这种情况特别对双官能团体系更为突出,在文献中也报道了^[12]双官能团共溶剂/水混合体系中,共溶剂的疏水效应可明显降低,而促进了共溶剂的水合作用,使共聚物分子在体系中的疏水相互作用增强,导致了 CMT 值降低.另一方面,当共溶剂分子与水分子以及共溶剂分子与 PPO 段都具有较强的相互作用时,这样共溶剂分子的存在又强化了水分子与 PPO 段的作用,从而延迟了 PPO 段的脱水,导致 CMT 升高.因此对于甲醇、乙醇共溶剂体系可以认为是后一种作用占优^[13].总之,该类共聚物在共溶剂体系中的聚集过程与一个相当复杂的分子内,分子间相互作用相关^[14],有待进一步更加深入的工作.

2.2 共溶剂对形成胶束的微结构的影响

荧光发射光谱和荧光偏振度的测定是荧光探针法研究高分子溶液胶束微结构的两种重要手段.前者是利用探针分子荧光发射光谱的峰值波长对其周围微极性的依赖性(见图 2).而后者是利用探针分子偏振度对粘度的依赖性,有着较强的理论背景.由于荧光分子被激发后,在激发态寿命(τ)的范围内,分子可因旋转而去偏振,而分子的旋转程度则和介质粘度(η)存在一定关系.介质的粘度愈大愈不易旋转,使测得探针分子偏振度较大,而粘度愈小则愈易旋转,去偏振度愈强,所得偏振度愈小.本文所使用的荧光探针分子具疏水性,在溶液体系形成胶束以后,探针分子处于胶束之内,通过测得探针分子在胶束内的荧光光谱就可方便的获得所形成胶束的微结构信息.

图 5 列出了当温度远大于 CMT(34℃),即胶束完全形成时,在不同共溶剂体系($X = 0.03$)中所测得探针分子在胶束内的 P 值.从中可以看出,在不同共溶剂体系中所测得的 P 值有所不同,其大小顺序为:甲醇、乙二醇、乙二胺、水、独甲醚、乙醇、丙醇,从总体趋势看,似乎表明有着相对较小分子尺寸和双官能团结构的共溶剂,甲醇、乙二醇、乙二胺更有

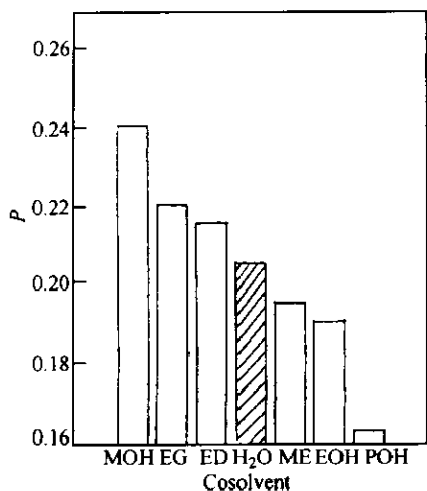


Fig. 5 The degree of polarization (P) of probe located in the nuclei of micelle formed in solution of block copolymer

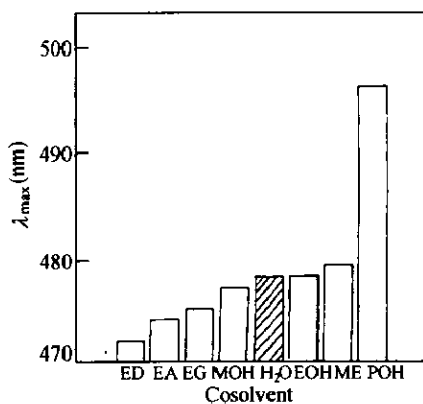


Fig. 6 The fluorescence peak wavelength of probe located in the nuclei of micelle formed in solution of block copolymer

利于形成较紧密的胶束结构,而单官能团,且相对具有较大分子尺寸的共溶剂如:乙醇、丙醇、独甲醚等,由于在胶束形成过程中,不利于 PPO 链段紧密靠近,因而使得形成的胶束结构相对较为疏松。

图 6 系当温度为 34℃,含不同共溶剂的溶液体系的胶束已完全形成时,胶束内部探针分子荧光发射光谱峰值波长数据。由该探针分子光谱特性与所处微环境的关系知(见图 2),探针分子所处环境极性越大其发射光谱峰值波长越长,因此从图 6 可以发现,不同共溶剂体系所形成胶束的微极性大小顺序为:丙醇、独甲醚、乙醇、水、甲醇、乙二醇、乙醇胺、乙二胺。显然,胶束内部极性的大小决定于所形成胶束的紧密度以及共溶剂本身极性大小等多种因素。比较图 6 与图 5 的结果发现,在少量共溶剂存在条件下,无论共溶剂本身的极性如何,几乎所有具有较紧密结构的胶束,其微极性也较小,而胶束结构越松散,其微极性也就越大。因此,在少量共溶液存在条件下,决定所形成胶束微极性大小的重要因素似应为胶束结构的紧密程度,与共溶剂本身的极性关系不大,并且比较图 6 与图 4 还可以发现,多数具有较低 CMT 的共溶剂体系,所形成的胶束其微极性也较小。

REFERENCES

- 1 Schmolka I R. J Am Oil Chem Soc, 1991, 68: 206 ~ 211
- 2 Chu B. Langmuir, 1995, 11: 414 ~ 421
- 3 Zhou Z, Chu B. Macromolecules, 1994, 27: 2025 ~ 2033
- 4 Linse P. Macromolecules, 1994, 27: 2685 ~ 2693
- 5 Alexandridis P, Zhou D. Langmuir, 1996, 12: 2690 ~ 2700
- 6 Noolandi J, Linse P. Macromolecules, 1996, 29: 5907 ~ 5919
- 7 Zhang Xiaohong(张晓宏), Wu Shikang(吴世康), Huang Pengcheng(黄鹏程), Wang Pengfei(汪鹏飞). Chemical Journal of Chinese Universities(高等学校化学学报), 1997, 18: 303 ~ 308
- 8 Zhang Xiaohong(张晓宏), Wu Shikang(吴世康), Huang Pengcheng(黄鹏程). Acta Polymerica Sinica(高分子学报), 1998, (3): 332 ~ 337
- 9 Nivaggioli T, Alexandridis P, Winnik M A. Langmuir, 1995, 11: 730 ~ 737
- 10 Nakashima K, Anzai T, Fujimoto Y. Langmuir, 1994, 10: 658 ~ 661
- 11 Wang Pengfei. Doctoral Dissertation in the Institute of Photographic Chemistry. Beijing: Chinese Academy of Sciences, 1993
- 12 Cheng Yudu, Page M, Jolicoeur Carmel. J Phys Chem, 1993, 97: 7359 ~ 7363
- 13 Waghorne W E. Chem Soc Rev, 1993, 22: 285 ~ 295
- 14 Alexandridis P, Athanassiou V, Hatton T A. Langmuir, 1995, 11: 2442 ~ 2450

THE COSOLVENT EFFECT ON THE MICELLE FORMATION AND MICROSTRUCTURE IN PEO-PPO-PEO BLOCK COPOLYMER AQUEOUS SOLUTIONS

ZHANG Xiaohong, WU Shikang

(*Institute of Photographic Chemistry, Academia Sinica, Beijing 100101*)

Abstract Cosolvent effect on micelle formation of PEO-PPO-PEO block copolymer in aqueous solutions were studied by fluorescence probe method in the work. The cosolvents used included methanol (MOH), ethanol (EOH), 1-propanol (POH), 2-methoxyethanol (ME), ethylene glycol (EG), ethanolamine (EA) and ethylenediamine (ED) that were introduced to the aqueous solution of block copolymers as a component of solvent. It was found that the introduction of some cosolvents which were compatible well with both water and PPO segments prevented the micelle formation and made the CMT increase, while other cosolvents were favorable for micelle formation and CMT decreased. The cosolvents with difunctional group and smaller size were benefited for the formation of micelle with closed packaging nuclei. It was also found, in condition that there was a little cosolvent introduced, the polarity of internal nuclei of micelle was mainly determined by the degree of packaging, but little relevant with the polarity of cosolvents.

Key words PEO-PPO-PEO block copolymer, Fluorescence probe technology, Cosolvent, Micellar behavior