

·研究简报·

无机盐对聚乙二醇(PEG)水溶液浊点温度的影响*

吴长增 张庆芝** 卢锦梭

(河南师范大学化学系,新乡,邮政编码:453002)

今野千男 斋藤正三郎

(日本东北大学工学部分子化学工学科,仙台,邮政编码:980)

关键词 无机盐、浊点温度、下临界共溶温度、盐效应

聚乙二醇(Polyethylenglycol, PEG)是一种线型水溶性大分子^[1],广泛用于造纸工业的粘着剂,纤维工业的上浆材料.它在生物体内的原生质融合过程中起着重要作用^[2].因其分子结构简单,且不荷电,所以它对研究大分子水溶液中的结构效应是很有益的.无机盐的加入可以改变PEG溶液体系的相转移温度. Bailly 和 Callard^[3],曾研究过无机盐对PEG水溶液浊点温度的影响.本研究除进一步系统考察这种影响外,还讨论了它们之间的规律性,并且确定了PEG+H₂O体系的下临界共溶温度.

本实验所用PEG的重均分子量为10000, $\frac{M_w}{M_n}=1.08$ (用GPC测定),日本和光纯药工业(株)制造,一级纯.无机盐均为分析纯试剂,使用前在真空干燥器内烘干8小时.

溶液的配制采用合成安瓿法^[4].在恒温槽中测定浊点温度.用氦氛激光器观察溶液的浑浊情况.当溶液由清变浑时,通过的激光束由明亮的光点变为一模糊的光斑.加热速率为0.1℃/分.第一次出现浑浊时的温度叫浊点(Cloud point),测定3次,取平均值.

将所测浊点温度对盐浓度作图,发现当盐的浓度较小时,浊点温度 T_c 和盐的浓度呈良好的线性关系(见图1,2,3和4,PEG和各盐的浓度也分别示于图中).在所测定的各多价阴离子盐中,当溶剂——PEG水溶液组成固定时,线性关系都很好.通过用最小二乘法对所得结果进行了拟合,所得拟合方程如下:

$$T_c = T_0 + km$$

式中 T_c 为含盐三元系浊点温度, T_0 为无盐时相同组成的二元系浊点温度, k 为盐效应常数,若 $k>0$ 说明发生了盐溶(Salting in),若 $k<0$ 说明发生了盐析(Salting out). m 为所添盐的质量摩尔浓度.

多价阴离子这种线性规律对于研究PEG水溶液在各浓度时的行为很有价值.利用这种关系可以外推至盐量为零时PEG水溶液在各种浓度时的浊点温度,从而可以绘出PEG溶液浊点随PEG溶液浓度的变化曲线为下临界共容曲线(Lower critical solution

* 1992年5月25日收到,** 通讯联络人

curve, LCSC). 由此得出 PEG 分子量为10000的水溶液的下临界共溶温度(Lower Critical Solution Temperature, LCST)为 $115 \pm 0.5^\circ\text{C}$,其临界组成为11.5wt%PEG(如图5所示).

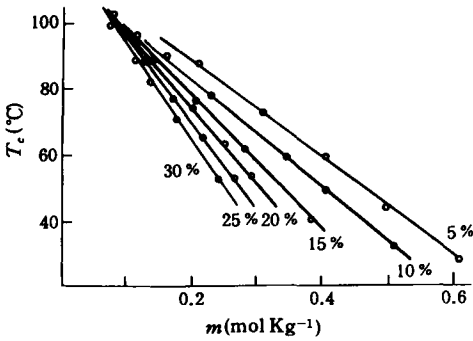


Fig. 1 Dependence of T_c on the molalities of K_2CO_3 for the weight percentage of PEG shown

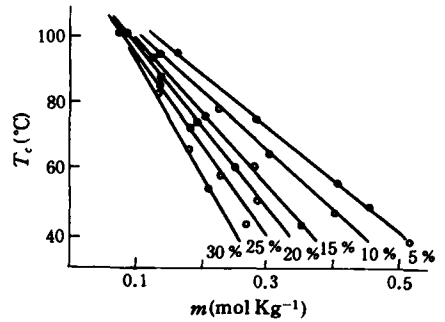


Fig. 2 Dependence of T_c on the molalities of Na_2SO_4 for the weight percentage of PEG shown

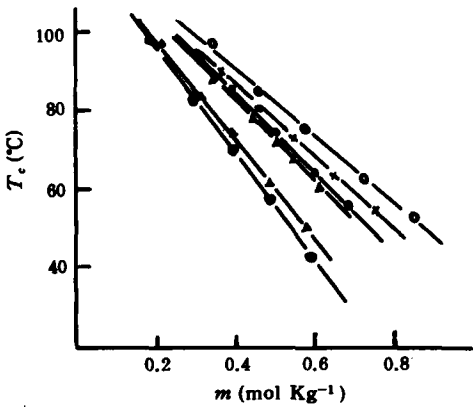


Fig. 3 Plots of T_c as a function of molalities of salts for

(○) $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$, (×) Li_2SO_4 , (●) MnSO_4 , (▲) MgSO_4 , (△) K_2SO_4 , (⊙) Na_2SO_4 at 1wt%PEG

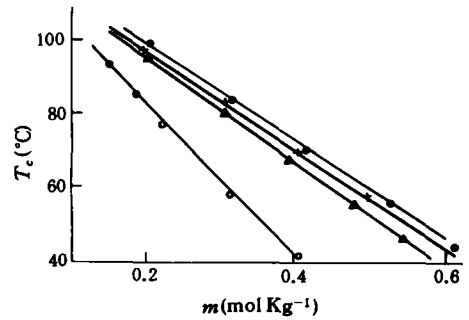


Fig. 4 Plots of T_c as a function of molalities of salts for

(●) Na_2SO_3 , (×) Na_2SO_4 , (▲) Mg_2CO_3 , (○) Na_3PO_4 at 1wt%PEG

一般而言,本研究体系的盐析能力为三价阴离子盐大于二价,二价阴离子盐大于一般.当阳离子相同时, $\text{Na}_3\text{PO}_4 > \text{Na}_2\text{CO}_3 > \text{Na}_2\text{SO}_4 > \text{Na}_2\text{SO}_3$.

在研究 A^+B^- 型盐类过程中我们注意到,在高浓度范围内, T_c 与 m 的关系偏离了直线关系,如图6,7所示.这可能是离子缔合所致.根据 Bjerrum 离子缔合理论^[5],当两个不同电荷的离子彼此接近到某一临界距离时,其库伦引力大于热运动能,它们就形成新的结构单元.这种新的结构单元有足够的稳定性.随着盐浓度的增大,新结构单元的浓度同样在增大.盐对浊点温度的影响来自阴阳离子两方面的贡献,离子缔合的发生等于减小了离子浓度,直线关系就发生了偏离.

60年代,李俊甫等人^[7]曾研究过盐对低分子互溶体系相变温度的影响,提出了线性关系的规律,本研究结果表明,在大分子溶液中该规律依然存在. Prigogine^[8]曾在理论上证

明了这个规律.

PEG 为一种线性大分子^[9],其结构为:

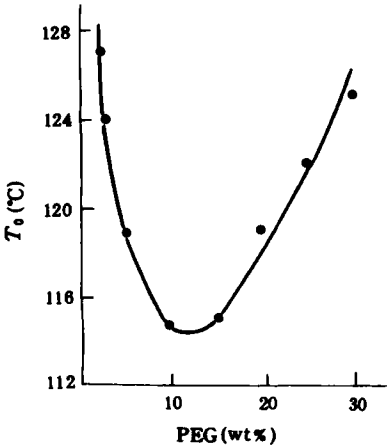
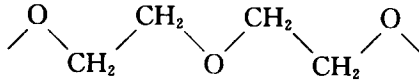


Fig. 5 Plots of T_0 versus weight percentage of PEG

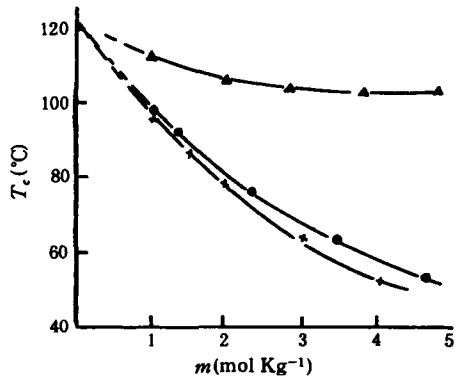


Fig. 6 Plots of T_c versus molalities of salts for (▲) LiCl, (●) NaCl, (×) KCl at 1wt%PEG

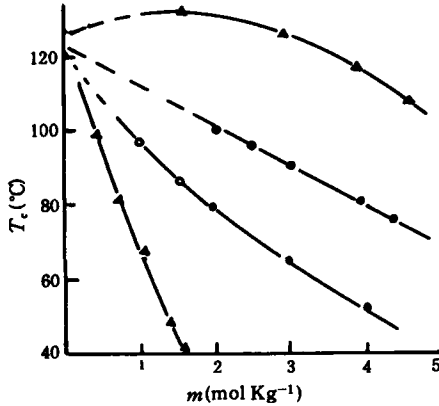
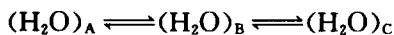


Fig. 7 Plots of T_c versus molalities of salts for (▲) KI, (●) KBr, (○) KCl, (△) KF at 1wt%PEG

PEG 和水分子间产生特殊氢键^[10,11],PEG 与 H₂O 的混合熵为负值^[12],表明溶液有序化程度增加. 根据 Kjellander 和 Florin^[13]的研究认为,PEG-H₂O 间可能存在一种空间网状式的严密结构,一旦这种结构形成,参加溶剂化的水分子便同其它水分子建立了一种类似于 Frank 和 Wen^[14]的电解质溶液三区平衡. 其中 A 区为空间网状区,C 区为正常水区,B 区为处于 A 区和 C 区平衡的水分子:



无盐时由于严密的网状结构的的存在,浊点温度较高,加入盐后产生了电场作用,对极性较

大的水产生定向作用,上述平衡受到破坏并向右移动,结果 PEG 水化层受到破坏,PEG 间内聚力增加,导致浊点温度下降.

实验结果表明,阴阳离子的盐析效应的顺序为: $K^+ > Na^+ > Li^+$; $F^- > Cl^- > Br^- > I^-$. 相应的卤离子效应要比碱金属离子大. 这与 Florin^[15]的结果基本相同. 从上述分析可以看出,盐析作用主要是离子和 PEG 之间的不对称水化即水化竞争引起的.

参 考 文 献

- [1] Baily, Jr F. E. , Koleske, J. V. , Poly (ethylene oxide) Acadmic Press, New York, 1956
- [2] 张东生著,植物体细胞遗传学,复旦大学出版社,上海,1989
- [3] Baily, Jr F. E. , Callard, R. W. , *J. Appl. Polym. Sci.* , 1959, 1, 56
- [4] 李俊甫、卢锦梭、张明春、张庆芝,新乡师范学院学报,1965,6(3),9
- [5] Robinson, R. A. , Stocks, R. H. , Electrolyte Solution, 2nd Edition, Butterworths Scientific Publication, London, 1959
- [6] Scott, H. , Royce, A. E. , Han, S. K. , *J. Colloid and Interf. Sci.* , 1984, 98, 196
- [7] 李俊甫、卢锦梭、张明春、张庆芝,新乡师范学院学报,1965,2,9
- [8] Prigogine, I. , Defay, K. , Everett, D. H. , Chemical Thermodynamics, London, New York, 1954
- [9] 科雨沙克, B. B. , 高分子化合物化学,中科院应用化学研究所译,科学出版社,1955
- [10] Molyneux, P. , In Water, A Comprehensive Treatise, Ed. Frank, Plenum Press, New York, 1975, 4
- [11] Blundamer, M. J. , Fox, M. F. , *Macromol. Chem.* , 1969, 124, 222
- [12] Maronand, S. H. , Filisko, F. E. , *J. Macromol. Phys.* , 1972, B6, 79
- [13] Kjellander, R. , Florin, E. , *J. Chem. Soc. Faraday Trans. I.* 1981, 77, 2053
- [14] Frak, H. S. , Wen, W-Y, *Discuss Faraday*, 1957, 24, 133
- [15] Florin, E. , Kjellander, R. , Eriksson J. C. , *J. Chem. Soc. Faraday Trans. I* , 1984, 80, 2889

THE EFFECT OF INORGANIC SALTS ON THE CLOUD POINT TEMPERATURE OF AQUEOUS PEG

WU Changzeng, ZHANG Qingzhi, LU Jinsuo

(Department of Chemistry, Henan Normal University, Xinxiang, Henan, Post code: 453002)

Mikio KONNO, Shozaburo SAITO

(Department of Molecular Chemistry and Engineering, Tohoku University, Sendai 980, Japan)

ABSTRACT

The effect of inorganic salts on the cloud point temperature of aqueous PEG was measured by laser method. It was found that there is a linear relationship between the cloud point temperature and salt concentrations while the concentration of salt is low

$$T_c = T_0 + K_m$$

The experimental results indicate that the lower critical solution temperature (LCST) of PEG 10000 is $115 \pm 0.5^\circ\text{C}$, and the critical composition is 11.5 wt% PEG.

Key Wolds Inorganic Salts, Cloud point temperature, Lower critical solution temperature, Salt effect.