

## 荧光探针法研究 PEO-PPO 嵌段共聚物胶束的特性\*

顾新华 戴光松 吴世康

(中国科学院感光化学研究所, 北京 100101)

**摘要** 利用十六烷基罗丹明 B 作为主要荧光探针, 研究了水溶性嵌段共聚物 Pluronic F-68 在水溶液中的胶束化行为. 研究表明: Pluronic F-68 形成胶束的临界胶束浓度与温度有极大关系, 随温度的升高, 其 CMC 值急剧下降, 并且温度对胶束的性质也有很大影响, 温度升高可导致胶束的微观粘度增大, 表现出很强的负粘-温效应, 并发现引起这种负粘-温效应的主要原因是 Pluronic F-68 分子中聚环氧乙烷 (PEO) 链随温度升高亲水性变差引起其收缩所致, 而由聚环氧丙烷 (PPO) 形成的内核的微观粘度随温度的升高略有下降.

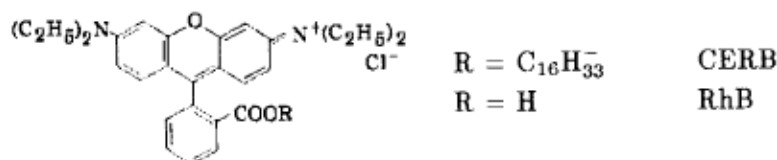
**关键词:** 荧光探针, 水溶性嵌段共聚物, 胶束

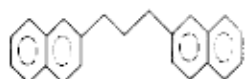
近年来对由聚环氧乙烷 (PEO) 及聚环氧丙烷 (PPO) 所组成的嵌段共聚物溶液物理化学性质的研究引起了人们广泛的重视<sup>[1-4]</sup>. 这不仅是由于这类非离子型表面活性剂具有广阔的应用前景, 也由于这类化合物所具有的独特性质及随之而来的理论研究兴趣.

一种由 PEO 及 PPO 组成的水溶性的三嵌段共聚物 ((EO)<sub>78</sub>(PO)<sub>30</sub>(EO)<sub>78</sub>, 商品名为 Pluronic F-68) 已经通过多种不同手段进行了研究<sup>[1,5-7]</sup>, 如朱鹏年、周祖康采用了动态光散射法研究了它在水溶液中, 不同温度区间时分子的聚集状态<sup>[1]</sup>, Bahadur 等则对它在低温和低浓度下的聚集行为进行了研究<sup>[5]</sup>, 最近 Nakashima 等则利用荧光探针的方法, 通过对其荧光强度、荧光偏振及荧光寿命的测定对 Pluronic F-68 的负粘-温效应问题作了研究<sup>[6]</sup>. 本工作是在上述工作基础上, 采用荧光探针的方法, 拟进一步对 Pluronic F-68 水溶液中胶束的形成、胶束结构的特征、呈现负粘-温效应的原因以及探针所处的位置等进行研究. 我们采用几种不同的探针化合物研究由 Pluronic F-68(以下简称 F-68) 所组成聚集体结构中不同部位的物理性质, 从而取得对上述几个问题的进一步了解.

### 1 实验部分

实验中所用的荧光探针为十六烷基罗丹明 B(简称 CERB)、罗丹明 B(简称 RhB) 和  $\beta, \beta$ -次丙基二萘(简称 DNP), 其结构如下:





DNP

十六烷基罗丹明 B 为本实验室合成, 经表征结构正确无误, 罗丹明 B 为北京化工厂产品经重结晶纯化后使用, DNP 为本所合成. 实验中所用的 F-68 为 SIGMA 公司 cell culture 级产品, 使用前未作进一步纯化. Tween 80 为广州化学试剂厂化学纯试剂, 使用前未作纯化.

实验中所有的荧光光谱均在 Hitachi MPF-4 型荧光光谱仪上记录, 荧光光谱仪带有超级恒温槽以控制测定温度. 用 CERB 及 RhB 作探针测其荧光偏振时, 探针浓度为  $1.17 \times 10^{-6} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ , 监测波长为 580nm, 用 DNP 作荧光探针时, 其浓度为  $6.0 \times 10^{-7} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ , 激发波长为 280nm.

## 2 F-68 水溶液临界胶束浓度的测定

根据我们以前的工作<sup>[8]</sup>, 在研究阳离子及非离子表面活性剂的临界胶束浓度时, CERB 具有较高的灵敏度和准确性, 在 580nm 处相对荧光强度 (激发波长为 540nm) 对表面活性剂浓度作图, 所得的曲线的拐点与文献<sup>[9]</sup>报导的表面活性剂的临界胶束浓度值很接近. 用它来研究 F-68 水溶液形成的胶束时, 得到图 1 所示的结果.

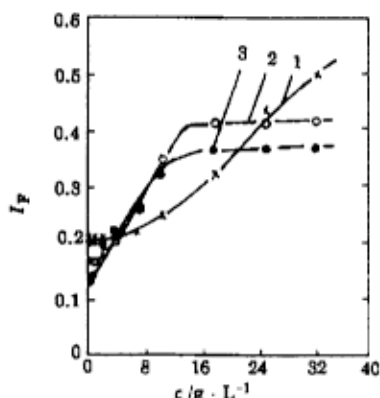


图 1 CERB 在 F-68 水溶液中荧光相对强度与 F-68 浓度的关系

Fig.1 Plots of relative emission intensity of CERB in F-68 vs. the concentration of F-68

([CERB] =  $1.17 \times 10^{-6} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ )

1) 20°C 2) 30°C 3) 50°C

从图可以发现, F-68 在水溶液中确能形成胶束, 但其临界胶束浓度对温度有很强的依赖关系, 随温度的升高其 CMC 值急剧下降, 从 20°C 时的  $20.0 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$  到 30°C 时的  $8.0 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$ , 而 50°C 时其 CMC 仅为  $6.0 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$ . 尽管 F-68 在水溶液中能形成胶束, 但其胶束性质与一般表面活性剂胶束有很大差别, 我们认为这些差别是由 F-68 分子的结构所决定的. F-68 分子中两端为聚环氧乙烷链, 中间为聚环氧丙烷链, 作为均聚物两者都是水溶性高分子, 但结合在一起可使其性质发生某些变化, 随着 PEO 和 PPO 链节数比例的变化, PPO 可以从亲水向疏水转变<sup>[7]</sup>, 在 F-68 中其 PPO 链段就是作为疏水基团, 在水溶液中相互靠拢形成一疏水的微区, 而其两端的 PEO 链作为亲水基团向水相扩展, 从而形成胶束, 其结构可直观地示如图 2. 低温时, PEO 链亲水能力很强, 主要依靠 PPO 的疏水作用形成胶束, 随着温度的升高, PEO 链亲水能力变弱, 水溶性变差, 从而增强了分子的整体憎水能力, 可在较低浓度下形成胶束, 使得 F-68

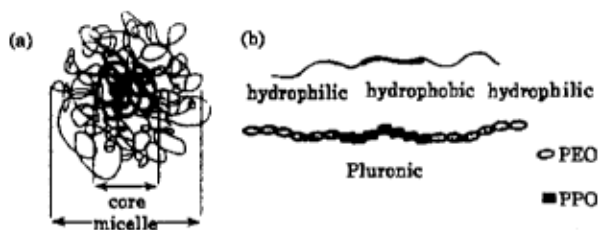


图 2 Pluronic F-68 水溶液所形成胶束的示意图

Fig.2 The scheme of the micelle formed by Pluronic F-68

(a) the structure of micelle

(b) the structure of Pluronic F-68 molecule

的 CMC 值随温度升高而下降.

### 3 温度对 F-68 胶束性质的影响

根据以上的实验发现温度对 F-68 形成胶束的过程影响很大, 因此用荧光偏振的方法对温度的作用和结果进行了进一步的研究.

以 CERB 和 RhB 为探针, 对所形成的胶束的微观粘度与温度之间的关系进行测定. 所谓微观粘度 (microviscosity) 是指某些特定区域 (domain) 中的粘度. 荧光偏振法是一种有效的测定微观粘度的方法, 具有较强的理论背景, 通过测定偏振荧光强度 ( $I_{\parallel}$  或  $I_{\perp}$ ), 可按式 (1) 求出探针分子所处环境的偏振度  $P$ .

$$P = \frac{I_{\parallel} - I_{\perp}}{I_{\parallel} + I_{\perp}} \quad (1)$$

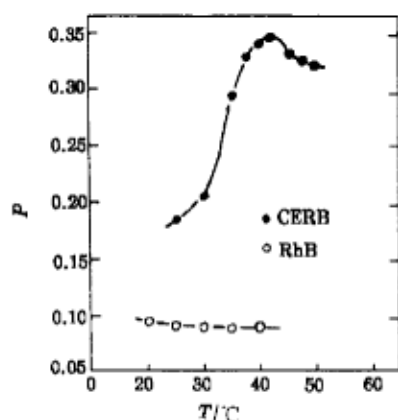


图 3 不同温度下 CERB 和 RhB 在 F-68 水溶液 ( $18 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$ ) 中的偏振值  $P$

Fig.3 The polarization ( $P$ ) of CERB and RhB in F-68 ( $18 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$ ) at various temperature

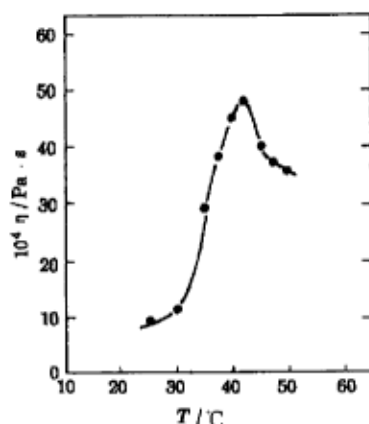


图 4 不同温度下以 CERB 为探针测出的 F-68 胶束的微观粘度  $\eta$

Fig.4 The microviscosity ( $\eta$ ) of F-68 micelle at various temperature [F-68] =  $18 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$

由于荧光分子被激发后, 在激发态寿命 ( $\tau$ ) 范围内, 分子可因旋转而去偏振, 而分子的旋转和所处环境的粘度 ( $\eta$ ) 间有一定的关系, 粘度愈大旋转愈困难, 粘度愈小分子愈易旋转, 因此测得的偏振值  $P$  与环境粘度间有如式 (2) 的关系<sup>[10]</sup>, 即 Perrin 公式.

$$(1/P - 1/3) = (1/P_0 - 1/3)(1 + kT\tau/\eta V) \quad (2)$$

式中  $P_0$  是当体系中不发生分子旋转及发光分子与相邻分子间无相互作用条件下的极限偏振值,  $V$  是分子自由旋转体积, 如果已知  $P_0$ 、 $\tau$  及  $V$  值, 就可以根据测出的  $P$  值求得环境粘度. 在实验中, 我们采用工作曲线的方法: 先测定 CERB 在不同已知粘度介质 (不同配比的甲醇 / 丙三醇混合溶液, 其粘度用乌氏粘度计测得) 中的偏振值  $P$ , 作出  $P$  与粘度  $\eta$  间的关系曲线, 然后用 CERB 作为探针, 测定在不同温度下在 F-68 水溶液中的偏振值  $P$ , 再根据测得的  $P$  值求出

相应的粘度值作为探针所处环境的微观粘度  $\eta$ , 以  $P \sim T$  和  $\eta \sim T$  作图, 得到图 3、图 4 的结果。

实验结果发现: 当用 CERB 作为探针时, F-68 胶束具有明显的负粘-温效应, 其微观粘度在 25-42°C 范围内随温度的升高而增大, 从 25°C 时的 9cP 增大到 42°C 时的 48cP. 42°C 以后继续升高温度其粘度又开始下降, 呈现出正常的粘-温效应. 对用探针测出的这种负粘-温效应, 可以认为有几种可能所致: 第一, 温度升高使 F-68 水溶液的整体宏观粘度升高; 第二, 温度升高使 F-68 胶束形态发生改变, 譬如从胶束形态转变为双分子层的囊泡等, 因为囊泡的粘度一般比胶束的粘度要大, 或者温度升高使 PEO、PPO 链亲水性降低引起其收缩, 使结构变得更紧密从而导致粘度增大. 为此, 我们用乌氏粘度计测定了不同温度时 F-68 水溶液 ( $18 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$ ) 的宏观粘度, 结果列于表 1 中, 可以发现其宏观粘度随温度升高而单调下降. 因此我们可以排除第一种可能性.

表 1 不同温度下 F-68 水溶液的宏观粘度  
Table 1 The viscosity of F-68 solution at various temperature

$t/^\circ\text{C}$	25	30	32	35	37.5	40	42.5	45	50
$\eta/\text{cP}$	1.171	1.042	1.007	0.946	0.910	0.868	0.830	0.797	0.740

众所周知, 通过超声的方法可以促使囊泡的形成. 我们将含有探针分子的 F-68 水溶液超声 20 分钟后测其偏振值, 并与超声前的偏振值相对照, 结果发现其偏振值  $P$  没有明显的变化, 因此我们认为, F-68 胶束的负粘-温效应是由于聚醚链的收缩而引起的.

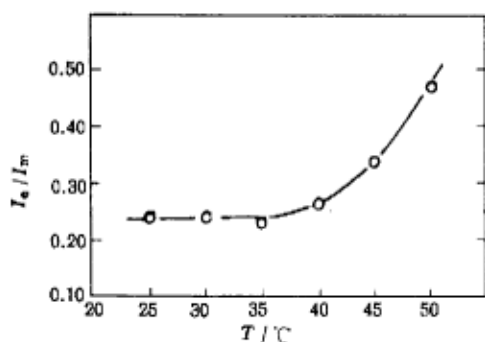


图 5 DNP 在 F-68 中  $I_e/I_m \sim T$  的关系  
Fig.5 The ratio of  $I_e/I_m$  of DNP in F-68 at various temperature  
[F-68] =  $18 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$

作为亲水基团的 PEO 链随温度升高引起收缩比较容易理解, 但是作为疏水基团存在的 PPO 链在温度升高时是否同样会引起收缩? 换句话说, 由 PPO 链形成的胶束内核的粘度与温度之间有什么样的关系? 为此, 我们用 DNP 作为荧光探针来对此进行研究. 由于 DNP 是疏水分子, 它肯定分布于疏水的胶束内核 (即 PPO 区域) 中, 因此, 它反映的是 PPO 链段的性质. DNP 有两个萘环, 可通过其分子内的单键旋转而形成分子内 excimer, 但分子内 excimer 的形成与其所处环境的粘度有关, 粘度越小越易形成, 反之粘度太大将阻碍 DNP 形成分子内 excimer, 因此其 excimer 峰强度 ( $I_e$ , 400nm 左右) 和单体峰强度 ( $I_m$ , 350nm 左右) 之比 ( $I_e/I_m$ ) 可作为检测环境粘度的依据. 实验结果表明: 在 25°C 时, DNP 的 excimer 峰很弱, 说明其所处区域的

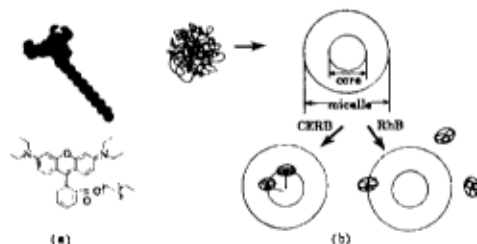


图 6 荧光探针 CERB 和 RhB 在 F-68 水溶液中的分布情况

Fig.6 The location of CERB and RhB in F-68 solution

(a) the stuart model of CERB molecule (b) the location of CERB and RhB in solution

微观粘度很大, 随着温度升高, 在 25-35°C 范围内,  $I_c/I_m$  基本稳定, 继续升高温度,  $I_c/I_m$  逐渐增大 (如图 5 所示), 说明胶束内核的粘度随温度的升高而降低.

由以上实验我们发现 F-68 水溶液的整个体系中, 宏观粘度随温度升高而下降, 胶束内核的微观粘度随温度的升高也只有下降的趋势, 只有由 PEO 形成的胶束的亲水微区的微观粘度随温度的升高而升高. 从这一实验结果, 可以确切得出探针在胶束中所处的位置. 从图 3 和图 4 可以发现, 用 CERB 作探针得到负粘 - 温效应的结果, 而用 RhB 作探针测得的偏振值随温度的升高略有下降. 由于探针的光化学和光物理行为与其所处环境的性质有关, 因此说明 CERB 和 RhB 的 F-68 水溶液中所处的位置是不一样的, CERB 能反映出 PEO 链段的运动, 表明其极性头部罗丹明基处于由 PEO 链形成的亲水微区, 相反 RhB 分子既然不能测出 PEO 链段的性质, 表明其不分布于 PEO 链形成的微区中, 同时由于它的强烈亲水性也不可能进入胶束内核, 因此 RhB 只能存在于胶束以外的水相中. 图 6 直观地表示了两种探针在 F-68 水溶液中分布的位置.

根据上面的实验结果, PEO 链的失水而收缩导致了 F-68 胶束的负粘 - 温效应, 但不是说 PEO 链的存在必定引起负粘 - 温效应, 通过下面的实验可以证明. 当用聚乙二醇 4000 (EO 链节数约 90) 和聚乙二醇 6000 (EO 链节数约 135) 代替 F-68 重复上面的实验时, 仅在聚乙二醇 6000 水溶液 (浓度为  $18 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$ ) 中看到不太明显的负粘 - 温效应, 这说明 F-68 分子中 PEO 链段是作为束缚中心相互靠拢促使 PEO 链会集、缠绕形成一个特定的“微区”. 只有在这样的条件下 PEO 的失水方能明显地引起负粘 - 温效应. 并且 PEO 的链长与负粘 - 温效应之间也有关系, 用 Tween 80 (20 个 EO 链节) 代替 F-68 重复实验时也看不到负粘 - 温效应, 说明 PEO 亲水微区的形成对负粘温效应的产生起到重要作用.

## 4 结论

根据以上实验, 我们认为: 第一, F-68 在水溶液中能形成胶束. 其 CMC 随温度升高而下降; 第二, F-68 胶束明显的负粘 - 温效应是由于其 PEO 链段随温度的升高其亲水性降低而引起收缩所致; 第三, 在用荧光探针法研究水溶性高分子性质时, 探针的选择十分重要, 在我们的实验中, CERB 能很好地体现温度对 F-68 胶束的影响, 但其母体 RhB 则不具有同样的能力.

致谢: 感谢本所沈淑引同志提供 DNP 样品.

## 参 考 文 献

- 1 Zhou Z, Chu B. *J. Colloid.Interface Sci.*, **1988**, **126**:171
- 2 Hurter P N, Hatton T A. *Langmuir*, **1992**, **8**:1291
- 3 Izzo D, Marques C M. *Macromolecules*, **1993**, **26**:7189
- 4 Hurter P N, Scheujens J H M, Hatton T A. *Macromolecules*, **1993**, **26**:5030
- 5 Bahadur P, Li P, Almgren M, Brown W. *Langmuir*, **1992**, **8**:1903
- 6 Nakashima K, Anzai T, Fujimoto Y. *Langmuir*, **1994**, **10**:658
- 7 Mortensen K, Brown W. *Macromolecules*, **1993**, **26**:4128
- 8 顾新华, 戴光松, 吴世康. 感光科学与光化学, **1995**, **13**:78
- 9 赵国玺. 表面活性剂物理化学, 北京: 北京大学出版社, 1984
- 10 North A M, Soutar I. *J. Chem. Soc., Faraday Trans.*, **1972**, **68**:1101

## A Study on the Properties of Micelle Formed by Ethyleneoxide -Propyleneoxide Copolymer with Fluorescent Probe Method

Gu Xinhua   Dai Guangsong   Wu Shikang

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

**Abstract** In this work, Cetyl Rhodamine B (CERB) was used as a main fluorescent probe in studying the micellization of Pluronic F-68 ((EO)<sub>78</sub>(PO)<sub>30</sub>(EO)<sub>78</sub>) in water. Results indicated that the critical micelle concentration of Pluronic F-68 was strongly dependent on the temperature, with the rise of temperature the CMC decreased. The microviscosity of micelles formed was also affected by the temperature and increased with the temperature in range 25 ~ 42°C. This phenomenon was attributed to the contraction of PEO chain with the rise of temperature. Whereas the microviscosity of the core of micelle which was formed by PPO chain decreased when temperature rised in range from 25°C to 50°C.

**Keywords:** Fluorescent probe, Watersoluble block copolymer, Micelle