

# 苯在 Pluronic F127 和 P123 胶束水溶液中的增溶动力学\*

赵剑曦 叶向宇

(福州大学化学系, 福州 350002)

**摘要** 发展了不分离胶束的增溶动力学数据分析模型, 以此考察苯在 F127 和 P123 胶束水溶液中的增溶动力学行为. 实验发现, 这二种胶束增溶苯的速度较快, 温度升高进一步促进了增溶.

**关键词:** Pluronic 嵌段共聚物, 苯, 增溶动力学

**中图分类号:** O648, O643

Pluronics 是一族聚氧乙烯/聚氧丙烯/聚氧乙烯 (PEO-PPO-PEO) 三嵌段共聚物, 分子通式为  $(EO)_x-(PO)_y-(EO)_x$ <sup>[1]</sup>. 由这些分子自发组成的胶束对水溶液中的憎水化合物具有相当强的增溶能力<sup>[2]</sup>, 近来作为增溶胶束超滤 (Micellar-Enhanced Ultrafiltration, 简称为 MEUF) 膜分离技术中的新型胶束载体取得突破性的进展<sup>[3]</sup>. 在 MEUF 技术中的关键问题是胶束对憎水物质的有效增溶, 然而由于 Pluronic 胶束化行为的复杂性, 迄今对其胶束增溶规律 (尤其是胶束增溶动力学) 的研究还很少. 我们利用 Moroi<sup>[4]</sup> 的胶束增溶连续缔合平衡模型, 考察了苯及其衍生物<sup>[5]</sup> 以及萘、蒽、苊<sup>[6]</sup> 在 Pluronic 嵌段共聚物 F127 ( $x=100, y=65$ ) 和 P123 ( $x=19, y=69$ ) 胶束水溶液中的增溶热力学行为. 本文继续报导不分离胶束的增溶动力学数据分析模型, 并以此考察苯在 F127 和 P123 胶束水溶液中的增溶动力学行为.

## 1 实验部分

**(1) 试剂** Pluronic 试剂 F127 和 P123 购自 BASF, 各特征参数见文献[5]. 苯 (分析纯), 先以等体积浓硫酸振摇洗涤 2 次, 再以饱和  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  溶液充分洗涤后, 加入无水  $\text{CaCO}_3$  干燥, 最后蒸馏收集 80.0 ~ 80.2 °C 馏分. 实验用水为石英亚沸双蒸水.

**(2) 实验方法** 分别配制一定浓度苯的水溶液

和一定浓度嵌段共聚物的水溶液, 各自先在恒温槽中恒温 30 min, 然后按设计比例在磨口密封的二颈烧瓶中混合, 使混合后苯的初始浓度  $c_0 = 1.60 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$ , 而嵌段共聚物的浓度均为各相应温度时临界胶束浓度 cmc 值的 5 倍 (cmc 值由文献[7]给出). 该二颈烧瓶被置于恒温槽中, 烧瓶的一颈插入搅拌棒, 经过搅拌消除苯在溶液中扩散对增溶造成的影响; 另一颈为取样口. 溶液混合后开始计时, 每隔一定时间取样测定.

用 Perkin-Elmer Lambda 3B UV-vis 光谱仪在最大吸收波长  $\lambda_{\text{max}} = 254 \text{ nm}$  处测定样品的吸光度  $A$ . 仪器样品池外有循环水的恒温夹套以保证测定过程温度恒定.

## 2 结果与讨论

### 2.1 不分离胶束的增溶动力学数据分析方法及实验测定

设 Pluronic 嵌段共聚物胶束水溶液中加入苯的总浓度为  $c_0$ , 增溶达平衡后苯在水相与胶束相中的浓度分别为  $c_V$  和  $c_M$ , 则

$$c_0 = c_V + c_M \quad (1)$$

胶束水溶液中的总吸光强度为

$$\begin{aligned} A_t &= \varepsilon_V b c_V + \varepsilon_M b c_M \\ &= \varepsilon_V b c_0 + (\varepsilon_M - \varepsilon_V) b c_M \end{aligned} \quad (2)$$

式中  $\varepsilon_V$  和  $\varepsilon_M$  分别为苯在水相和胶束相中的摩尔

2001-09-25 收到初稿, 2001-12-03 收到修改稿. 联系人: 赵剑曦 (Email: jxzhao.colloid@fzu.edu.cn). (K20022) 和国家教委留学回国人员科研启动基金资助

\* 福建省高校科技项目

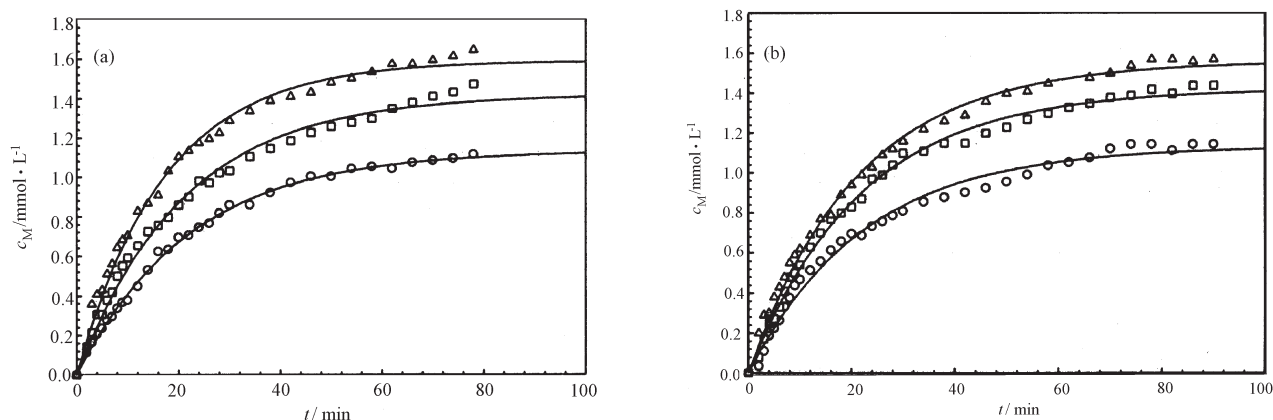


图 1 不同温度时 F127(a)和 P123(b)胶束水溶液对苯增溶的  $c_M \sim t$  图

Fig. 1 Plots of  $c_M \sim t$  for F127 (a) and P123 (b) aqueous micellar solutions at different temperatures

○25 °C; □30 °C; △35 °C

消光系数,  $b$  为比色皿厚度 ( $=1 \text{ cm}$ ).

当指定嵌段共聚物浓度为  $c (> \text{cmc})$  时, 根据 Wilhelm 公式<sup>[1]</sup>可得

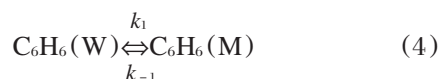
$$\frac{c_M}{c_V} = \frac{K_V \chi_{\text{PPO}} (c - \text{cmc})}{\rho_{\text{core}}} \quad (3)$$

式中  $K_V$  为苯在水相与胶束相中的分配系数,  $\chi_{\text{PPO}}$  为嵌段共聚物分子中 PPO 的百分含量,  $\rho_{\text{core}}$  为嵌段共聚物胶束内核的密度 ( $1.01 \text{ g} \cdot \text{mL}^{-1}$ <sup>[6]</sup>). 若已知  $K_V$  与  $\text{cmc}$  (数据见文献 [5, 7]) 可求得比值  $c_M / c_V$ . 结合式(1)可计算得  $c_M$  和  $c_V$ , 再由式(2)可得  $\varepsilon_M$ .

测定不同时间  $t$  时胶束水溶液的  $A_t$ , 结合式(2)可得到  $c_M$  与  $t$  的关系. 图 1 为实验测得的 F127 和 P123 胶束水溶液对苯增溶的  $c_M \sim t$  图.

## 2.2 增溶过程动力学

由于在实验中对溶液充分搅拌, 可排除苯在水溶液中扩散对增溶的影响, 因而可将苯向胶束的增溶和已增溶的苯从胶束中再逃逸出来的过程均看作是 1 级动力学过程. 设苯在 Pluronic 嵌段共聚物胶束水溶液中的增溶过程为



式中  $\text{C}_6\text{H}_6(\text{W})$  和  $\text{C}_6\text{H}_6(\text{M})$  分别表示在水相和胶束相中的苯,  $k_1$  和  $k_{-1}$  分别为苯从水相进入胶束相以及从胶束相逃逸重新回到水相的速率常数. 根据 1 级反应, 得增溶速率方程为

$$\frac{dc_M}{dt} = k_1 c_V - k_{-1} c_M \quad (5)$$

若将图 1 中曲线达到平台所对应的  $c_M^e$  值近似看作在此条件下苯增溶所达到的热力学平衡值, 那么增溶平衡常数  $K$  为

$$K = \frac{k_1}{k_{-1}} = \frac{c_M^e}{c_0 - c_M^e} \quad (6)$$

将式(1)和式(6)的关系代入式(5), 整理并积分得

$$c_M = c_M^e [1 - \exp(-c_0 k_1 t / c_M^e)] \quad (7)$$

依式(7)拟合的曲线见图 1. 从中看到实验点和拟合曲线很好地吻合, 这表明假设 1 级增溶动力学过程是合理的. 由拟合方程可得各温度时的增溶平衡值  $c_M^e$  和  $k_1$  值, 再结合式(6)可得  $k_{-1}$  值, 所得数据列于表 1.

## 2.3 实验数据的解释

Pluronic 嵌段共聚物在水溶液中自发形成多分子聚集的胶束. 其内核以疏水 PPO 嵌段为主成分, 掺有若干的 PEO 嵌段, 其余的 PEO 嵌段环绕在外构成外壳<sup>[8-9]</sup>. 前文<sup>[10]</sup>指出, 由于 F127 和 P123 的分子组成不同, 使得所构成的胶束内核组成不尽相同. 而且二者形成胶束的尺寸和形状也存在很大的差异, F127 基本上形成聚集数较小的球形胶束, 而 P123 则形成聚集数大的非球形胶束<sup>[11]</sup>. 但是表 1 给出在各个温度时, F127 和 P123 的  $c_M^e$  数据基本一样. 文献已强调指出, Pluronic 胶束的特殊结构对芳香烃化合物具有相当强的亲合力<sup>[2, 5-6]</sup>. 对于苯, 除了主要被增溶在 Pluronic 胶束内核外, 和构成胶束外壳的 PEO 链间也有一定程度的相互作用<sup>[5]</sup>; 此外, 本文所考察的苯的初始浓度很小 (这对精确揭

表 1 苯在 Pluronic 嵌段共聚物胶束中的增溶动力学参数

Table 1 Kinetic parameters of benzene solubilization in the micelles of pluronic block copolymer

$T/^\circ\text{C}$	$c_M^0/\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$	$k_1/\text{min}^{-1}$	$k_{-1}/\text{min}^{-1}$	$k_1/k_{-1}$	$t(50\%)/\text{min}$	$t(80\%)/\text{min}$
F127						
25	1.13	0.0319	0.0132	2.42	15.4	35.7
30	1.42	0.0423	0.00546	7.75	14.5	33.3
35	1.59	0.0576	0.00044	131	11.9	27.7
P123						
25	1.13	0.0315	0.0131	2.40	15.6	36.1
30	1.42	0.0406	0.00508	7.99	15.2	35.2
35	1.56	0.0460	0.00127	36.2	14.7	34.0

示动力学微观过程有利), 显然这些苯分子基本上都富集在胶束相中, 包括胶束内核以及外壳栅栏层中的 EO 基团间, 这些都使得很难区别二者胶束结构差异对增溶热力学平衡值的影响。

但对增溶的微观动力学情况则不同。从图 1 看, 苯在初始增溶时速度较快, 增溶动力学曲线随着温度上升而更加陡峭, 这表明初始增溶速率( $d c_M/d t$ )随着温度上升而增大。表 1 给出增溶动力学的具体数值, 在 25 °C 时, 苯向 F127 或 P123 胶束的增溶或逃逸速率常数( $k_1$  或  $k_{-1}$ )相差不大, 不论 F127 还是 P123 增溶苯的体系,  $k_1/k_{-1}$  值仅约为 2.4, 表明苯从增溶状态重新逃逸到水相的几率还很大。但是随着温度升高, 二者的  $k_1$  值均逐渐增大, 而  $k_{-1}$  值则逐渐减小, 即胶束微环境变得越来越有利于容纳苯分子。这和温度升高促进胶束内核成分改变以及 EO 基团亲水性降低有关。当温度较低时, Pluronic 胶束内核中 EO 成分还占有一定的比例, 但随着温度上升, 就几乎完全由相对疏水的 PO 成分所占据。我们发现当温度在 35 °C 时, F127 或 P123 胶束内核的 PO 含量均已达到 93% 以上<sup>[10]</sup>, 这种胶束内核微环境显然更有利于增溶苯。此外, Pluronic 分子 PEO 链上的 EO 基团和水分子在较低温度时具有良好的氢键结合, 表现出很好的亲水性。然而随着温度升高, 这些氢键很容易断裂, 使得 EO 基团周围环境变得有利于容纳疏水的苯分子。可见在较高温度时, 不论是胶束内核, 还是胶束外壳栅栏层中的 EO 基团, 都将有利于吸引苯分子。

表 1 还给出在 35 °C 时, F127 胶束体系的  $k_1/k_{-1}$  值达到 131, 远大于相同温度时的 P123 胶束体系。这要从二者分子结构的差异来解释。相比较而

言, F127 分子具有长得多的 PEO 链, 如上所述当温度升高时, EO 基团周围环境变得有利于容纳苯分子, 这应是在 35 °C 时, F127 胶束体系表现出比 P123 胶束体系大得多的动力学特性的主要原因。事实上, 适合的胶束环境也使得苯分子不愿意逃逸, 因而此时 F127 体系具有相当低的  $k_{-1}$  值。

表 1 还给出达到 50% 和 80% 苯增溶所需的时间。在 25 °C 时, F127 的  $t(50\%)$  和  $t(80\%)$  分别为 15.4 min 和 35.7 min; P123 为 15.6 min 和 36.1 min, 随着温度上升, 实现所要求的增溶量所需的时间逐渐下降。由于增溶所需时间很短, 这给实际应用提供了很大的便利。该动力学时间数据将为在 MEUF 技术中实际应用 F127 和 P123 作为胶束物质来实现有效增溶奠定了良好的设计基础。

## References

- Willelm M, Zhao C L, Wang Y, Xu R, Winnik M A, Mura J L, Riess G, Croucher M D. *Macromolecules*, **1991**, *24*: 1033
- Hurter P N, Hatton T A. *Langmuir*, **1992**, *8*: 1291
- Zhao J X. Proceedings of China 10th Symposium on Industrial Surfactant Tech-economic & Application Development. 2001: 307
- Moroi Y, Sato K, Matuuta R. *J. Phys. Chem.*, **1982**, *86*: 2463
- Zheng YY, Jiang LQ, Zhao JX. *Acta Scientiae Circumstantiae*, **2001**, *21*: 689 [郑玉婴, 江琳沁, 赵剑曦. 环境科学学报 (*Huanjing Kexue Xuebao*), **2001**, *21*: 689]
- Zheng YY, Jiang LQ, Zhao JX, Xu XZ. *Chemical J. Chinese Universities*, **2001**, *22*: 617 [郑玉婴, 江琳沁, 赵剑曦, 许秀枝. 高等学校化学学报 (*Gaodeng Xuexiao Huaxue Xuebao*), **2001**, *22*: 617]
- Alexandridis P, Holzwarth J F, Hatton T A. *Macromolecules*, **1994**, *27*: 2414
- Alexandridis P, Hatton T A. *Colloids Surfaces*, **1995**, *96*: 1
- Nivaggioli T, Alexandridis P, Hatton T A. *Langmuir*, **1995**, *11*: 730

- 10 Lin CY, Qiu Y, Jiang LQ, Zhao JX. *J. Fuzhou University*, **2000**, **28**(6): 77 [林翠英, 邱羽, 江琳沁, 赵剑曦. 福州大学学报 (Fuzhou Daxue Xuebao), **2000**, **28**(6): 77
- 11 Wanka G, Hoffmann H, Ulbricht W. *Macromolecules*, **1994**, **27**: 4145

## Solubilization Kinetics of Benzene in Pluronic F127 and P123 Aqueous Micellar Solutions\*

Zhao Jian-Xi      Ye Xiang-Yu

(Department of Chemistry, Fuzhou University, Fuzhou 350002)

**Abstract** A new approach has been developed to obtain the data of solubilization kinetics, in which the micelles are not separated from the solution. The solubilization kinetics of benzene in Pluronic F127 and P123 aqueous micellar solutions have been examined by this method. The results show that the rate of benzene solubilization by both F127 and P123 micelles is significantly fast. Increasing temperature further enhances the rate of benzene solubilization.

**Keywords:** Pluronic block copolymer, Benzene, Solubilization kinetics

---

Received: September 25, 2001; Revised: December 3, 2001. Correspondent: Zhao Jian-Xi (E-mail: jxzhaol.colloid@fzu.edu.cn).

\*The Project Supported by Science & Technology Foundation of Fujian Education Bureau (K20022) and Foundation for University Key Teacher by the Ministry of Education