

KH O S Á T S T O M I X E L C A M T S C O P O L Y M E P L U R O N I C

Nguyễn Quốc Hùng⁽¹⁾, Søren Hvidt⁽²⁾, Walther Batsberg⁽³⁾, Hoàng Ngọc Cường⁽¹⁾

(1) Trường Đại học Khoa học Tự nhiên, HQG-HCM

(2) Trường Đại học Roskilde, Đan Mạch

(3) Trung tâm thí nghiệm Quốc gia Risø, Đan Mạch

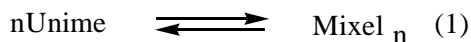
(Bài nhận ngày 17 tháng 12 năm 2007, chấp nhận ngày 11 tháng 04 năm 2008)

TÓM TẮT: Quá trình tạo hỗn hợp của Pluronic L81 và L121 (copolymer của PEO-PPO-PEO) được khảo sát bằng phương pháp phân tích nhiệt vi sai (DSC). Thành phần của các hỗn hợp polypropylen oxit (PPO) và polyetylen oxit (PEO) trong copolymer được xác định bằng phương pháp quang phổ hạt nhân (¹H-NMR). Kết quả các thí nghiệm DSC của các copolymer L81 và L121 cho thấy sự tồn tại của vai (shoulder) phía nhiệt độ thấp trong quá trình nóng chảy theo nhiệt độ. Bên cạnh các vai trong quá trình nóng chảy là do các thành phần khác nhau trong copolymer, nên hỗn hợp nhiệt độ thấp này có thể tách bằng cách chiết với hexan. Các copolymer có PTL thấp có thể tách bằng sắc ký lỏng hiệu suất cao (HPLC) và chúng không tham gia vào quá trình tạo hỗn hợp của copolymer.

1. MỞ ĐẦU

Copolymer của polyetylen oxit (PEO) và polypropylen oxit (PPO), thường gọi là PEO-PPO-PEO hay (EO)_x(PO)_y(EO)_x là những chất hoạt động bề mặt (HBM) cao phân tử không ion thông dụng có sẵn trên thị trường. Tên thông dụng của các chất HBM này là Poloxamer (công ty ICI) hay Pluronic (công ty BASF) [1]. Bởi vì sự thay đổi thành phần copolymer (tỉ lệ PO/EO) và phân tử lượng (chiều dài chuỗi PEO và PPO) trong quá trình tổng hợp dẫn đến sự khác biệt của các phân tử có tính chất phù hợp với các yêu cầu khác nhau trong nhiều lĩnh vực ứng dụng trong công nghiệp dược phẩm, mỹ phẩm, nông nghiệp, môi trường, vật liệu và các ngành công nghệ khác.

Bên cạnh tính ưa nước (amphiphilic) của copolymer của PEO và PPO là chúng có khả năng tạo thành micelle trong dung dịch nước. Cấu trúc của micelle phụ thuộc vào thành phần của các chất HBM phân tử lượng thấp, phụ thuộc vào nồng độ, thành phần copolymer và nhiệt độ [2]. Nhiệt độ thấp (và) nồng độ thấp của copolymer Pluronic khi hòa tan trong nước là những monome riêng lẻ (unime). Khi nhiệt độ (và) nồng độ tăng, do sự khác biệt về tương tác của PPO và PEO với nước, các đơn vị PPO có xu hướng liên kết với nhau và tạo thành micelle hỗn hợp [3]. Trong mô hình kết hợp giữa sự tạo micelle của copolymer Pluronic là một quá trình cân bằng giữa các unime và micelle:



trong đó n là số unime trên 1 micelle.

Chuyển pha unime-micelle không xảy ra đột ngột trong vùng nồng độ cách nhau 1 giá trị phân tử lượng hay 10K.

Nồng độ micelle tới hạn (CMC) và nhiệt độ micelle tới hạn (CMT) là những thông số quan trọng của quá trình tạo micelle. CMC là nồng độ tới hạn của micelle (tổng hợp các thành phần nhiệt độ) bắt đầu tạo thành. CMT là nhiệt độ tới hạn của micelle tạo thành từ nhiệt độ cho trước. Giá trị CMC và CMT giảm khi tỉ lệ PPO trong copolymer hoặc khi tỉ lệ phân tử lượng.

DSC là một kỹ thuật quan trọng để khảo sát sự tạo mixel của copolyme khi, nghiên cứu nhiệt chuyển pha của copolyme tam khi trong dung dịch. Hvidt đã khảo sát quá trình tạo mixel của một số copolyme Pluronic trong dung dịch bằng DSC [4]. Tổng công bố về nhiệt dung theo nhiệt của dung dịch copolyme P84 và F88, thay xuất hiện các mũi chuyển pha thu nhiệt. Sự chuyển pha được cho là sự tạo thành các mixel. Giá trị ΔH_m (enthalpy của sự tạo mixel), T_m (nhiệt chuyển pha) và T_{on} (nhiệt bắt đầu sự mixel hoá) có thể tính toán từ các đường cong nhiệt. Kết quả cho thấy có sự phù hợp rất tốt giữa nhiệt bắt đầu thu nhiệt và CMT xác định các phương pháp khác [1].

Entalpy chuyển cho sự tạo mixel có giá trị đáng kể nên bất lợi về mặt nhiệt động. Trong khi sự tạo thành mixel bản nhiệt động học có lợi do ΔG âm. Nhưng vẫn còn yếu tố entropy phân tử đáng kể và đây là nguyên nhân chính cho sự tạo thành mixel. Sự hiện diện của các phân tử hydrocarbon trong nước làm giảm đáng kể entropy của nước. Khi phân tử hydrocarbon tập hợp lại trong pha nước tạo thành mixel, cấu trúc liên kết hydro trong pha nước tái lập và entropy của nước tăng quá mức entropy do các mạch hydrocarbon nhúng trong mixel.

Mitchard và cộng sự đã nghiên cứu sự chuyển pha của một số pluronic bằng phân tích nhiệt vi sai nhiệt lượng (HSDSC) [4]. Kết quả cho thấy các thông số nhiệt động của quá trình chuyển pha xác định DSC phù hợp thu được vào hàm lượng PPO của polyme và không phù hợp vào hàm lượng PEO hay phân tử lượng của copolyme.

2. PHƯƠNG THỨC NGHIÊN CỨU

2.1. Hoá chất

Pluronic L81 và L121 là những copolyme thương mại của công ty BASF có phân tử lượng trung bình tương ứng là 2790 và 4678 g/mol. Trong mỗi tên thương mại của copolyme pluronic, chữ số cuối cùng nhân với 10 là phần trăm etylen oxit (PEO) trong copolyme. Chữ số còn lại mã hoá cho phân tử lượng của các PPO và chúng càng lớn thì khối lượng PPO trong copolyme càng cao. Công thức và phân tử lượng của các copolyme này theo nhà sản xuất được tóm tắt trong Bảng 1.

Bảng 1. Phân tử lượng và thành phần của các Pluronic được khảo sát

Polyme	Phân tử lượng trung bình (g/mol)	$(EO)_x(PO)_y(EO)_x$
L81	2790	$(EO)_6(PO)_{39}(EO)_6$
L121	4678	$(EO)_9(PO)_{67}(EO)_9$

2.1. Các phương pháp thực nghiệm

2.1.1. Phân tích nhiệt vi sai

Phương pháp phân tích nhiệt vi sai được thực hiện bằng máy phân tích vi nhiệt SCAL-1 với thể tích mẫu là 0,34 mL. Mẫu là dung dịch copolyme được pha trong nước nồng độ 2 mg/mL. Nhiệt độ gia nhiệt là 0,25°/phút từ 5° đến 80°C. Chế độ đo cách gia nhiệt nghiên cứu quá trình tạo mixel. Thiết bị được sản xuất bởi hãng ORIGIN của công ty MicroCal (Northampton, MA). Giá trị nhiệt chuyển pha tạo mixel có lỗi là trong khoảng 0,1°C và sai số giá trị entalpy vào khoảng 2%.

2.1.2. Phương pháp cộng hưởng từ hạt nhân (NMR)

Thành phần của EO/PO của tất cả các mẫu copolyme được xác định bằng phương pháp NMR với chất chuẩn TMS. Mẫu polyme được hoà tan trong $CDCl_3$ với nồng độ 2% khối lượng. Phương pháp

proton có trên máy Bruker 250 MHz. Thành phần tín hiệu của EO và PO trong copolyme xác nhận định tính định lượng bằng ^1H (CH_3 1,1 ppm, CH_2 và CH 3,4-3,7 ppm) [5].

2.1.3. Sơ ký lý nghiệm cao

Sơ ký tác dụng loại bỏ polymer phân tử lượng cao L81 và L121. Trong phương pháp này, sử dụng cột sắc ký Nucleosil 500 Å CN (25 cm × 10 mm). Tốc độ dòng chảy phòng thí nghiệm. Thể tích mẫu 1 mL.

	Pha loãng (% khối lượng)	Nồng độ
L81	45% MeOH + 55% H ₂ O	50 mg/mL
L121	50% MeOH + 50% H ₂ O	100 mg/mL

2.1.4. Kỹ thuật MALDI-TOF

Phân tử lượng của copolyme được phân tích bằng kỹ thuật MALDI-TOF (BRUKER). Chất nền là 2,5-dihydroxybenzoic acid (DHB). Hỗn hợp gồm ethanol, muối natri, DHB và NaCl được thêm vào và khô tự nhiên.

2.1.5. Phương pháp chiết bằng hexan

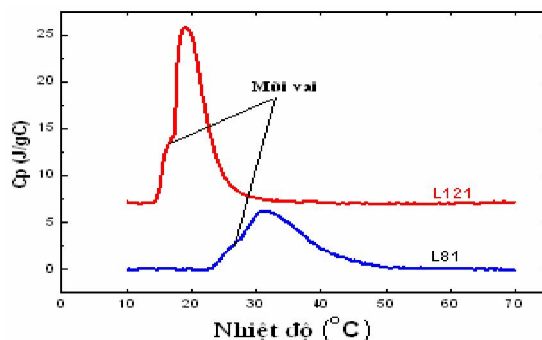
Quá trình chiết bằng hexan thực hiện như sau: 25 g mẫu copolyme Pluronic được hòa tan trong 150 mL n-hexan, sau đó dung dịch lọc trong 30 phút ở 40°C và 20°C qua màng lọc khi dung dịch tách thành 2 lớp. Pha hexan được gạn ra. Phần polymer không hòa tan trong hexan tiếp tục chiết 2 lần nữa với mỗi lần 150 mL n-hexan. Gom lại lượng dung dịch hexan sau 3 lần chiết và loại bỏ hexan bằng cách quay khô cùng copolyme trong pha hexan (HE) và polymer kết tủa (HP) sấy khô trong chân không và cân. Các thí nghiệm chiết bằng hexan ở 4°C và -18°C thực hiện tương tự, chỉ khác là dung dịch lọc trong phòng thí nghiệm.

3. KẾT QUẢ VÀ BÀN LUẬN

Sơ đồ mixel của các Pluronic L81 và L121 được khảo sát trong khoảng nhiệt độ từ 0° đến 80°C bằng phương pháp DSC. Các đường cong trên Hình 1 cho thấy nhiệt dung riêng (C_p) theo nhiệt độ của dung dịch L81 và L121 trong nước. Điều này cho thấy sự chuyển đổi của polymer có thể xảy ra từ pha rắn sang pha lỏng. Entalpy của sơ đồ mixel (ΔH_m) được tính bằng cách lấy tích phân của nhiệt độ. Các giá trị của ΔH_m , T_{on} , T_m , và $T_{1/2}$ (khoảng biến đổi nhiệt độ của quá trình chuyển pha) được trình bày trong Bảng 2.

Bảng 2. Các giá trị ΔH_m , T_{on} , T_m , $T_{1/2}$ của L81 và L121

Polyme	L81	L121
ΔH_m (kJ/mol)	214	539
T_{on} (°C)	23,2	14,8
T_m (°C)	31,5	19,1
$T_{1/2}$ (°C)	10,9	4,8



Hình 1. Đồ thị nhiệt dung DSC của các dung dịch L81 và L121.

Giá trị ΔH_m thu được có giá trị khá gần với kết quả theo Alexandridis cùng các đồng sự [6] (253 kJ/mol cho nồng độ 0,25 mg/mL đến 49,6 mg/mL) và theo Bohorquez [7] (312 kJ/mol cho nồng độ 50 mg/mL, và 136 kJ/mol cho nồng độ trên 50 mg/mL). Mẫu L121 có phân tử lượng gần như gấp đôi của L81 nên ΔH_m thu được cũng gần như gấp đôi.

Pluronic với các thành phần khác nhau (tỉ lệ PO/EO) cho các tính chất nhiệt khác nhau. Do polymer L121 có khối lượng PPO dài hơn so với polymer L81, các giá trị T_{on} , T_m và $T_{1/2}$ của L121 thấp hơn L81 tương ứng. Điều này khá phù hợp vì sự tồn tại của hỗn hợp copolymer phụ thuộc chủ yếu vào khối lượng PPO, trong khi khối lượng PEO chỉ đóng vai trò phụ [6]. Điều thú vị trên các đồ thị nhiệt là chỉ trên mức nhiệt độ nhất định thì các copolymer có một mức độ biến đổi nhiệt độ chuyển pha (Hình 1). Như vậy có thể đoán mức độ biến đổi nhiệt độ chuyển pha sẽ phụ thuộc vào cấu trúc của polymer, tức là có khả năng tạo hỗn hợp nhiệt độ chuyển pha. Nghiên cứu tính chất này, phương pháp chiết bằng hexan được thực hiện với L81 và L121 ở 20°C. Hexan là môi trường không phân cực nên dễ dàng hòa tan những thành phần không phân cực (tính kỵ nước). Với Pluronic tương tự PEO-PPO-PPO, polymer trở nên kém phân cực nếu chiều dài khối lượng PPO càng dài và/hoặc chiều dài khối lượng PEO càng ngắn (tỉ lệ PO/EO càng lớn). Do mức độ PPO trong copolymer L121 dài hơn L81 nên sự tan rã nhiệt độ trong hexan (70,8% khối lượng L121 tan trong hexan so với 27,1% polymer L81).

Phương pháp phân tích NMR được sử dụng để xác định tỉ lệ PO/EO trong các copolymer (y/x). Với x và y là các giá trị trong công thức tổng quát $(EO)_x(PO)_y(EO)_x$. Các kết quả trình bày trong Bảng 3 cho thấy với polymer hòa tan trong hexan có tỉ lệ y/x lớn và polymer kết tủa trong hexan có tỉ lệ y/x nhỏ.

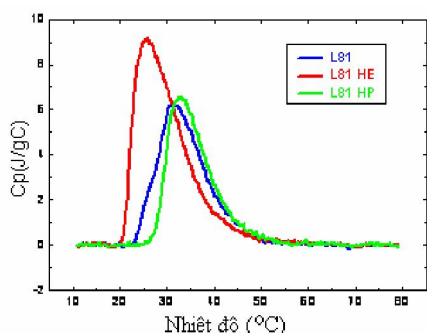
Bảng 3. Tỉ lệ PO/EO từ phổ 1H -NMR của các mẫu L81 và L121

	Mẫu	S PO/EO (y/x)
L81	L81	5,06
	L81HP (72,9%)	4,36
	L81HE (27,1%)	12,94
L121	L121	7,21
	L121HP (29,2%)	5,29
	L121HE (70,8%)	9,16

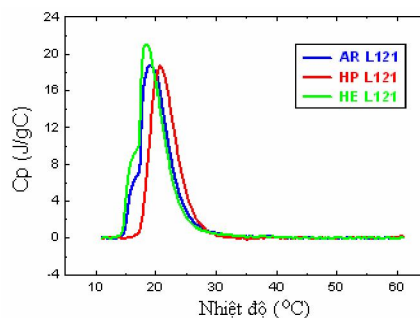
Ghi chú: HP: kết tủa trong hexan; HE: tan trong hexan

3.1. nh h ng c a t l PO/EO lên quá trình t o mixel

Các copolymer sau khi chiết bằng hexan tiếp tục nghiên cứu bằng DSC. Kết quả trình bày trong Hình 3 và Hình 4. Trong các đồ thị DSC thể hiện sự đóng băng của các polymer L81 (Hình 3), sự hiện diện của các thành phần đóng băng C_p theo nhiệt độ của copolymer ban đầu không còn sau khi chiết bằng hexan. Giá trị T_m giảm khi tỷ lệ PO/EO trong copolymer tăng ($L81HP < L81 < L81HE$). Bởi vì mỗi thành phần có nhiệt độ nóng chảy T_m của L81, có thể kết luận rằng vai trò của các thành phần trong L81HE là do thành phần tan trong hexan hay các thành phần không tan trong copolymer. Kết quả trong Hình 3 cho thấy T_m của dung dịch L81HE rất gần với nhiệt độ chuyển pha của nó.



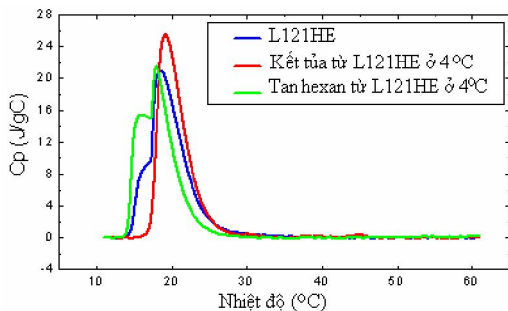
Hình 3. Đồ thị DSC của polymer L81 trước và sau khi chiết bằng hexan.



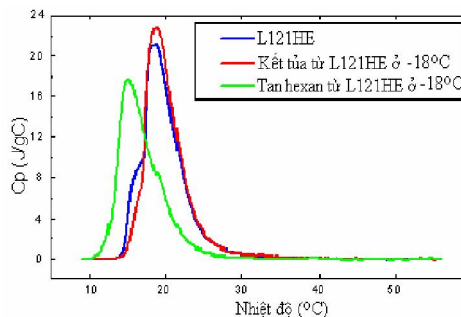
Hình 4. Đồ thị DSC của polymer L121 trước và sau khi chiết bằng hexan.

Tuy nhiên, trong các đồ thị nhiệt độ của các copolymer L121 (Hình 4) sau khi chiết bằng hexan, không thấy xuất hiện vai trò của L121HP, trong khi đó phần L121HE lại xuất hiện vai trò quan trọng. Hơn nữa, giá trị C_p của L121HE có giá trị cao hơn so với L121 bởi vì trong L121HE có các thành phần không tan thành phần có giá trị cao hơn khi cùng nồng độ so với L121.

Các kết quả trên cho thấy phương pháp DSC rất nhạy với sự thay đổi tỷ lệ PO/EO trong copolymer. Do đó, hiện tượng này cho thấy vai trò của các thành phần, phương pháp chiết bằng hexan tiếp tục chỉ ra vai trò của L121HE như một thành phần (4 và -18°C). Các kết quả trình bày trong Hình 5 và Hình 6.



Hình 5. Đồ thị DSC các thành phần của L121HE sau khi chiết bằng hexan ở 4°C .



Hình 6. Đồ thị DSC các thành phần của L121HE sau khi chiết bằng hexan ở -18°C .

Th t v y, ph ng pháp chi t b ng hexan r t hi u qu lo i b m i vai trong các gi n nhi t c a dung d ch polyme L81 và L121. V i ph n polyme k t t a c a L121HE trong hexan t i 4°C, ng cong nhi t không xu t hi n m i vai, trong khi polyme tan trong hexan t o ra m i vai l n h n c a polyme L121HE.

Khi polyme L121HE c chi t b ng hexan -18°C, ng cong c a polyme k t t a c a L121HE c quan sát v i m t m i vai nh (Hình 6), i u này cho th y r ng m t l ng ít thành ph n k n c có t l PO/EO l n c a L121HE có th k t t a trong hexan do nhi t thí nghi m quá th p.

V i các thành ph n c a polyme L121HE có kh n ng hoà tan trong hexan -18°C, ng cong nhi t trong Hình 6 cho th y các m i thu nhi t chính không còn xu t hi n m i vai và các giá tr T_m và T_{on} c ng th p h n h n so v i các polyme còn l i. H n n a, giá tr T_m x p x nhi t t i ó xu t hi n m i vai, cho th y thành ph n polyme tan trong hexan -18°C là thành ph n ch y u t o nên m i vai c a L121.

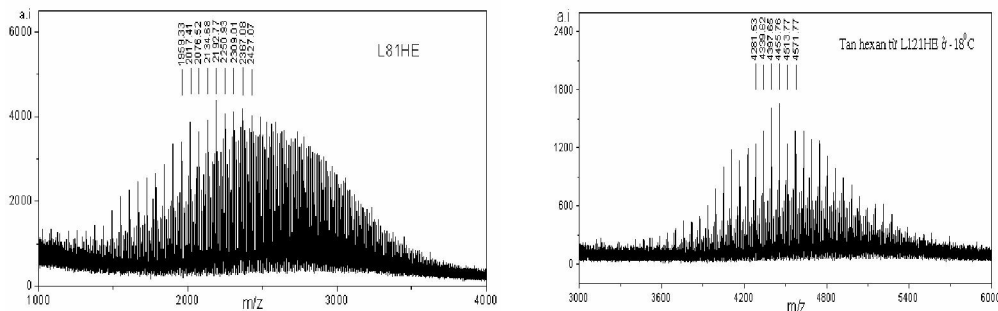
Polyme tam kh i c t ng h p t homopolyme PPO a phân tán cho ph n ng v i EO t o thành kh i PEO c ng a phân tán. Do ó h n h p copolyme thu c có t l EO/PO r t khác nhau. T l s m t xích EO/PO (x/y) t ¹H NMR c trình bày trong B ng 4. Các k t qu tính toán cho th y ph n polyme tan trong hexan có s m t xích PEO th p nh t (t l x/y th p nh t) và các polyme k t t a trong hexan có s m t xích PEO cao nh t (t l x/y cao nh t). Nh v y, thí nghi m chi t b ng hexan tách các thành ph n trong copolyme theo dài m ch PEO h n là theo m ch PPO, t c là thành ph n nào có m ch PEO dài h n thì đ k t t a trong hexan h n.

B ng 4. T l x/y c a các m u polyme

M u	x/y	M u	x/y
L81HP	0,229	L121	0,139
L81	0,197	K t t a c a L121HE -18°C	0,123
L81HE	0,077	L121HE	0,109
L121HP	0,189	Ph n tan trong hexan c a L121HE 4°C	0,079
K t t a c a L121HE 4°C	0,145	Ph n tan trong hexan c a L121HE -18°C	0,035

hi u rõ b n ch t c a m i vai trong ng cong DSC, kh i ph MALDI-TOF c s đ ng xác nh PTL c a L81HE và ph n tan trong hexan c a L121HE -18°C (Hình 7). Hai m u này có giá tr x (ph n PEO) nh nh t. Nh m u L81HE x/y = 0,077, t c là c 100 m t xích PPO m i có kho ng 7,7 m t xích PEO ho c trong L121HE -18°C x/y = 0,035, t c là c 100 m t xích PPO m i có kho ng 3,5 m t xích PEO. Do s m t xích PEO th p nên có th b qua khi xác nh công th c đ a trên MS.

Các m i l n trên MS u cách nhau 58 n v t ng ng l m t xích PPO, do ó có th xem nh ây là các tín hi u c a PPO. PTL c a PPO c tính $M = m/z - 23 - 6$. V i 23 là s kh i c a Na, 6 là l ch v s kh i c a thi t b o so v i m u chu n. Các k t qu c trình bày trong B ng 5.



Hình 7. Kh i ph MALDI-TOF c a L81HE và ph n tan t hexan c a L121HE -18°C

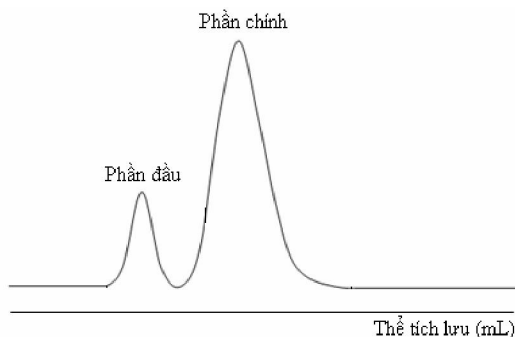
B ng 5. Công th c d oán cho m t s m i c tr ng trong kh i ph MALDI-TOF

m/z (L81HE)	Công th c d oán	m/z (ph n tan L121HE -18°C)	Công th c d oán
2076,52	H(PO) ₃₅ OH	4281,53	H(PO) ₇₃ OH
2134,68	H(PO) ₃₆ OH	4339,62	H(PO) ₇₄ OH
2192,77	H(PO) ₃₇ OH	4397,65	H(PO) ₇₅ OH
2250,93	H(PO) ₃₈ OH	4455,76	H(PO) ₇₆ OH
2309,01	H(PO) ₃₉ OH	4513,77	H(PO) ₇₇ OH
2367,08	H(PO) ₄₀ OH	4571,77	H(PO) ₇₈ OH

K t qu cho th y m t s m i c tr ng c a các polyme t o thành m i vai trong gi n DSC (L81HE và ph n tan t L121HE -18°C) ch y u là các homopolyme PO. ây có th là ph n PPO không cho ph n ng v i etylen oxit trong quá trình i u ch copolyme kh i. Công th c c a L81HE t ng i phù h p v i công th c do nhà s n xu t a ra y = 39. Tuy nhiên v i m u L121HE -18°C công th c có trùng h p l n h n nhi u so v i c a nhà s n xu t y = 67. Có th gi i thích là khi phân t l ng PPO càng t ng kh n ng ph n ng v i EO càng gi m nên còn l i trong h n h p s n ph m. Do ó, có th cho r ng các polyme t o thành m i vai có s m t xích PEO r t th p ho c th m chí không có m t xích PEO. Các k t qu này c ng phù h p v i các nghi n c u tr c ây. Nixon và c ng s ã nghi n c u s t o mixen c a P94 b ng DSC t i các n ng khác nhau và ch cho m t m i n trong gi n [8]. Các copolyme thu c nhóm 80 c ng c kh o sát b ng DSC, trong ó các Pluronic P84, P85, F87 và F88 v i chi u dài m ch PEO dài c ng ch cho m i n trong gi n nhi t nh ng ch có L81 xu t hi n m i vai [3]. Do ó, có th k t lu n r ng s xu t hi n m i vai trong ng cong nhi t c a các copolyme Pluronic ch x y ra v i copolyme có chi u dài m ch PEO ng n.

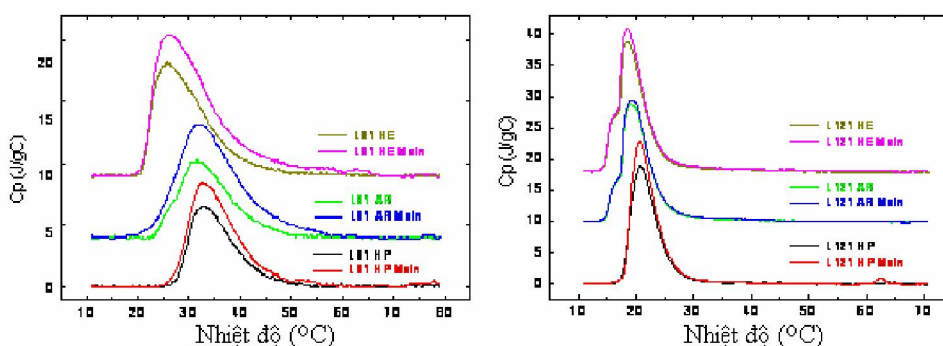
3.2. nh h ng c a ph n PTL nh

Qua phân tích s c ký l ng cho th y các m u copolyme Pluronic u ch a các phân t copolyme có phân t l ng th p h n so v i copolyme chính. Các phân t nh c a L81 và L121 c tách b ng ph ng pháp s c ký t ng tác HPLC (Hình 8).



Hình 8. Sơ ký của quá trình tách dung dịch copolyme bằng sắc ký tầng tác.

Các copolyme sau khi tinh chế tiếp tục nghiên cứu bằng DSC, kết quả trình bày trong Hình 9.



Hình 9. Ảnh hưởng của polyme PTL thêm lên hệ thống mixel của L81 và L121.

Kết quả cho thấy không có sự khác biệt lớn về nhiệt chuyển pha với tất cả các dung dịch copolyme trước và sau khi lọc bỏ phần PTL. Các giá trị entalpy của các copolyme chính cao hơn các copolyme chứa tinh chế vì cùng một loại copolyme cùng một nồng độ khảo sát. Vì giá trị entalpy phụ thuộc vào nồng độ nên có thể kết luận rằng nồng độ các copolyme tạo thành mixel trong phần chính lớn hơn trong copolyme ban đầu. Hay nói cách khác, các phần PTL không đóng góp vào sự tạo thành mixel tức thì về nồng độ và nhiệt độ khảo sát. Kết quả này cũng phù hợp với nghiên cứu trước đây của nhóm tác giả khi nghiên cứu ảnh hưởng của phần PTL thêm lên hệ thống mixel của Pluronic P85 [3].

4.KẾT LUẬN

Các vai trò của tinh thể trong các nghiên cứu nhiệt DSC của dung dịch L81 và L121 và các vai trò này có thể được loại bỏ bằng cách chỉ sử dụng hexan. Kỹ thuật DSC rất nhạy với sự thay đổi PO/EO, cho thấy sự thay đổi nhiệt độ của các vai trò khác nhau của thí nghiệm. Thí nghiệm chỉ sử dụng hexan tách copolyme chủ yếu theo chiều dài mạch PEO hơn là mạch PPO. Thành phần mạch PEO càng dài càng dễ kết tủa trong hexan. Bằng cách của các vai trò là nhiệt độ thành phần có tính kết cấu cao nhất trong tổng loại copolyme, vì sự kết tủa EO như nhiệt độ không có. Các polyme PTL thêm có thể tách bằng sắc ký tầng tác và chúng không đóng góp vào quá trình tạo mixel.

THE MICELLIZATION OF PLURONICS (PEO-PPO-PEO TRIBLOCK COPOLYMERS)

Nguyen Quoc Hung⁽¹⁾, Søren Hvidt⁽²⁾, Walther Batsberg⁽³⁾, Hoang Ngoc Cuong⁽¹⁾

(1) University of Natural Sciences, VNU-HCM

(2) Roskilde University, Denmark,

(3) National Lab Risø, Denmark.

ABSTRACT: *The micellization of several Pluronics (PEO-PPO-PEO triblock copolymers) was investigated by Differential Scanning Calorimetry (DSC). These copolymers were also characterized and purified by liquid chromatography. The PEO/PPO compositions of Pluronics were determined by ¹H-NMR. The thermograms from DSC showed a pre-micellization shoulder for L81 and L121 solutions. The effects of temperature, PO/EO ratios and impurities on the micellization of copolymers were investigated. The origin of the shoulders in DSC thermograms was shown to be due to the most hydrophobic components in the copolymers, which could be removed by hexane extraction. Low molecular weight fractions of the copolymers were separated by interaction chromatography. The low molecular weight fractions did not contribute to the micellization of the copolymers.*

Keywords: *Pluronics, PEO-PPO-PEO triblock copolymers, micellization, hydrophobic components, DSC, NMR, HPLC.*

TÀI LI U THAM KH O

- [1]. P. Alexandridis, T. A. Hatton, *Poly(ethylene oxide)-poly(propylene oxide)-poly(ethylene oxide) block copolymer surfactants in aqueous solutions and at interfaces: thermodynamics, structure, dynamics, and modeling*, Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects, 96, 1-46 (1995).
- [2]. M. Almgren, W. Brown, S. Hvidt, *Self-aggregation and phase behavior of poly(ethylene oxide)-poly(propylene oxide)-poly(ethylene oxide) block copolymers in aqueous solution*, Colloid Polym. Sci, 273, 2-15 (1995).
- [3]. W. Batsberg, S. Ndoni, C. Trandum, S. Hvidt, *Effects of Poloxamer Inhomogeneities on Micellization in Water*, Macromolecules, 37, 2965-2971 (2004).
- [4]. N. M. Mitchard, A. E. Beezer, J. C. Mitchell, J. K. Armstrong, B. Z. Chowdhry, S. Leharne, G. Bucktod. *Thermodynamic analysis of scanning calorimetric transitions observed for dilute aqueous solutions of ABA block copolymers*, J. Phys. Chem, 96, 9507-9512 (1992).
- [5]. S. Hvidt, S., E. B.Jørgensen, K.Schillén, W.Brown, *Micellization and Gelation of Aqueous Solutions of a Triblock Copolymer Studied by Rheological Techniques and Scanning Calorimetry*, J. Phys. Chem, 98, 12320-12328 (1994)
- [6]. Alexandridis, P., Holzwarth J., Hatton T., *Micellization of Poly(ethylene oxide)-Poly(propylene oxide)-Poly(ethylene oxide) Triblock Copolymers in Aqueous Solutions: Thermodynamics of Copolymer Association*, Macromolecules 27, 2414 (1994).

- [7]. Bohorquez M., Koch C., Trygstad T., Pandit N., *A Study of the Temperature-Dependent Micellization of Pluronic F127*, Journal of Colloid and Interface Science 216, 34–40 (1999)
- [8]. Nixon S. K., Hvidt S., Booth C., *Micellization of block copolymer P94 in aqueous solution*, Journal of Colloid and Interface Science, 280, 219–223 (2004)