

## KHẢO SÁT SỰ TẠO MIXEL CỦA MỘT SỐ COPOLYME PLURONIC

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

(1) Trường Đại học Khoa Học Tự Nhiên, ĐHQG-HCM

(2) Đại học Roskilde, Đan Mạch

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

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

**TÓM TẮT:** Quá trình tạo mixel của Pluronic L81 và L121 (copolymer tam khối PEO-PPO-PEO đối xứng) được khảo sát bằng phương pháp phân tích nhiệt vi sai (DSC). Tỷ lệ thành phần của các mắt xích polypropylen oxit (PPO) và polyetylen oxit (PEO) trong copolymer được xác định bằng phương pháp phổ cộng hưởng từ hạt nhân (<sup>1</sup>H-NMR). Từ kết quả các thí nghiệm DSC của các copolymer L81 và L121 cho thấy xuất hiện mũi vai (shoulder) ở phía nhiệt độ thấp trên đường cong nhiệt dung theo nhiệt độ. Bản chất các mũi vai trong đường cong DSC là do các thành phần kỵ nước nhất trong copolymer, nên tạo mixel ở nhiệt độ thấp hơn. Cấu trúc kỵ nước này có thể được tách bằng cách chiết với hexan. Các copolymer có PTL thấp được tách bằng sắc ký lỏng hiệu năng cao (HPLC) và chúng không tham gia vào quá trình tạo mixel của copolymer.

### 1. MỞ ĐẦU

Copolymer tam khối đối xứng được cấu tạo từ polyetylen oxit (PEO) và polypropylen oxit (PPO), thường được viết tắt PEO-PPO-PEO hay (EO)<sub>x</sub>(PO)<sub>y</sub>(EO)<sub>x</sub> là những chất hoạt động bề mặt (HĐBM) cao phân tử không ion thương mại có sẵn trên thị trường. Tên thương mại của các chất HĐBM này là Poloxamer (công ty ICI) hay Pluronic (công ty BASF) [1]. Bằng việc thay đổi thành phần copolymer (tỷ lệ PO/EO) và phân tử lượng (chiều dài khối PEO và PPO) trong quá trình tổng hợp dẫn đến việc tạo ra các phân tử có tính chất phù hợp với các yêu cầu khác nhau trong nhiều lĩnh vực áp dụng trong công nghiệp như tẩy rửa, tạo bọt bền, nhũ hoá, dầu bôi trơn, mỹ phẩm, mực và một số ứng dụng đặc biệt như trong dược phẩm, chữa vết thương ...

Bản chất lưỡng ái (amphiphilic) của copolymer tam khối trong dung dịch nước là chúng có khả năng tự kết hợp lại tạo thành một trạng thái vi cấu trúc giống như mixel được tạo thành bởi các chất HĐBM phân tử lượng thấp, phụ thuộc vào nồng độ, thành phần copolymer và nhiệt độ [2]. Ở nhiệt độ thấp hoặc (và) nồng độ thấp copolymer Pluronic khi được hoà tan trong nước là những mạch polyme riêng lẻ (unime). Khi nhiệt độ hoặc (và) nồng độ tăng, do sự khác biệt về tương tác của khối PPO và PEO với nước, các đoạn PPO kỵ nước có xu hướng tiến lại gần nhau và tạo thành mixel bền nhiệt động [3]. Trong mô hình kết hợp đơn giản, sự tạo mixel của copolymer Pluronic là một quá trình cân bằng động giữa các unime và mixel:



trong đó n là số unime trên 1 mixel.

Chuyển pha unime-mixel không xảy ra tức thời nhưng trải rộng trong vùng nồng độ cách nhau 1 giá trị thập phân hay 10K.

Nồng độ mixel tới hạn (CMC) và nhiệt độ mixel tới hạn (CMT) là những thông số cơ bản nhất của quá trình tạo mixel. CMC là nồng độ tại đó mixel (tập hợp các mạch bền nhiệt động học) bắt đầu tạo thành. CMT là nhiệt độ tại đó mixel tạo thành tại một nồng độ cho trước. Giá trị CMC và CMT giảm khi tăng tỷ lệ PPO trong copolymer hoặc khi tăng phân tử lượng.

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

Entalpy chuẩn cho sự tạo mixel có giá trị dương nên bất lợi về mặt nhiệt động. Trong khi sự tạo thành mixel bền nhiệt động phải có năng lượng tự do  $\Delta G$  âm. Như vậy chỉ còn yếu tố entropy phải dương và đây là động lực chính cho sự tạo thành mixel. Sự hiện diện của các phân tử hydrocacbon trong nước làm giảm đáng kể entropy của nước. Khi phân hydrocacbon tập hợp lại trong pha nước để tạo thành mixel, cấu trúc liên kết hydro trong pha nước được tái lập và entropy của nước tăng vượt quá độ giảm entropy do các mạch hydrocacbon định vị trong mixel.

Mitchard và cộng sự cũng nghiên cứu sự chuyển pha của một số pluronic bằng phân tích nhiệt vi sai độ nhạy cao (HSDSC) [4]. Kết quả cho thấy các thông số nhiệt động của quá trình chuyển pha xác định từ DSC đều phụ thuộc vào hàm lượng PPO của polyme và không phụ thuộc vào hàm lượng PEO hay phân tử lượng của copolyme.

## 2. PHÂN THỰC NGHIỆM

### 2.1. Hoá chất

Pluronic L81 và L121 là những copolyme thương mại từ 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 được mã hoá cho phân tử lượng của khối 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 ống đựng mẫu là 0,34 mL. Mẫu đo là dung dịch copolyme được pha trong nước ở nồng độ 2 mg/mL. Thiết bị được gia nhiệt ở tốc độ 0,25°/phút từ 5° đến 80°C. Chỉ sử dụng cách gia nhiệt để nghiên cứu quá trình tạo mixel. Số liệu được xử lý bằng chương trình ORIGIN của công ty MicroCal (Northampton, MA). Giá trị nhiệt độ chuyển pha tạo mixel có độ lặp lại trong khoảng 0,1°C và sai số về giá trị entalpy vào khoảng 2%.

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

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

proton được đo trên máy Bruker 250 MHz. Thành phần tương đối của EO và PO trong copolyme được xác định từ diện tích dưới những mũi cộng hưởng  $^1\text{H}$  ( $\text{CH}_3$  ở 1,1 ppm,  $\text{CH}_2$  và  $\text{CH}$  ở 3,4-3,7 ppm) [5].

### 2.1.3. Sắc ký lỏng hiệu năng cao

Sắc ký tương tác được sử dụng để loại bỏ những polyme phân tử lượng thấp của L81 và L121. Trong phương pháp này, sử dụng cột sắc ký Nucleosil 500 Å CN (25 cm × 10 mm). Tốc độ bơm 4 mL/min ở nhiệt độ phòng. Thể tích bơm 1 mL.

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

### 2.1.4. Khối phổ MALDI-TOF

Phân tử lượng của copolyme được phân tích bằng khối phổ MALDI-TOF (BRUKER). Chất nền là 2,5-dihydroxybenzoic acid (DHB). Hỗn hợp gồm etanol, mẫu cần đo, DHB và NaCl được nhỏ lên đĩa chứa mẫu và để khô tự nhiên.

### 2.1.5. Phương pháp chiết bằng hexan

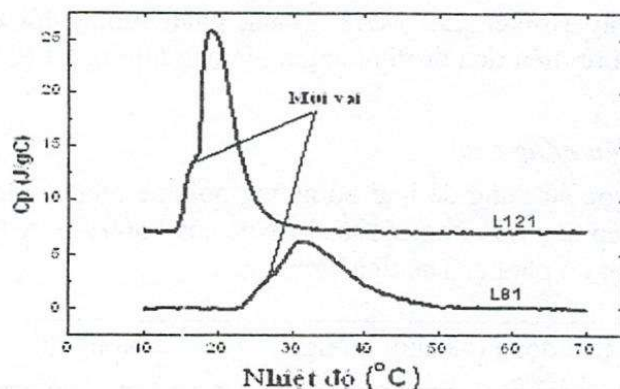
Quá trình chiết bằng hexan được thực hiện như sau: 25 g mỗi loại copolyme Pluronic được hoà tan trong 150 mL n-hexan, sau đó dung dịch được lắc mạnh trong 30 phút ở 40°C và để ở 20°C qua đêm cho đến khi dung dịch được tách thành 2 lớp. Pha hexan được gạn ra. Phần polyme không hoà tan trong hexan tiếp tục được chiết 2 lần nữa với mỗi lần 150 mL n-hexan. Gom lại lượng dung dịch hexan sau 3 lần chiết và loại hexan bằng hệ thống cô quay. Cuối cùng cả polyme trong pha hexan (HE) và polyme kết tủa (HP) được sấy khô trong chân không và đem cân. Các thí nghiệm chiết bằng hexan ở 4°C và -18°C được thực hiện tương tự, chỉ khác là dung dịch được lắc mạnh ở nhiệt độ phòng trước khi để ở nhiệt độ thấp.

## 3. KẾT QUẢ VÀ BIỆN LUẬN

Sự tạo 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 đẳng áp ( $C_p$ ) theo nhiệt độ của dung dịch L81 và L121 trong nước. Đồ thị cho thấy tương ứng với mỗi loại polyme có một mũi chuyển pha thu nhiệt. Entalpy của sự tạo mixel ( $\Delta H_m$ ) được tính bằng cách lấy tích phân của mũi so với đường nền. Các giá trị của  $\Delta H_m$ ,  $T_{on}$ ,  $T_m$ , và  $T_{1/2}$  (khoảng bề rộng nhiệt độ ở nửa độ cao chuyển pha) được trình bày trong Bảng 2.

**Bảng 2.** Các giá trị  $\Delta H_m$ ,  $T_{on}$ ,  $T_m$ ,  $T_{1/2}$  của L81 và L121

Polyme	L81	L121
$\Delta H_m$ (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. Đường cong DSC của các dung dịch L81 và L121.

Giá trị  $\Delta H_m$  thu được có giá trị khá gần với kết quả theo Alexandridis cùng cộng sự [6] (253 kJ/mol cho khoảng nồng độ 0,25 mg/mL đến 49,6 mg/mL) và theo Bohorquez [7] (312 kJ/mol cho khoảng nồng độ dưới 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  $\Delta H_m$  thu được cũng gần như gấp đôi.

Pluronic với các thành phần khác nhau (tỷ lệ PO/EO) cho các tính chất nhiệt khác nhau. Do polymer L121 có khối 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 tạo mixel của copolymer tam khối phụ thuộc chủ yếu vào khối PPO, trong khi khối PEO chỉ đóng vai trò thứ yếu [6]. Điều thú vị trên các đường cong nhiệt là ở chỗ trên mỗi mũi thu nhiệt của từng loại copolymer có một mũi vai tại một khoảng nhiệt độ nhỏ hơn nhiệt độ chuyển pha (Hình 1). Như vậy có thể dự đoán mũi vai này tương ứng với sự chuyển pha sớm của một số cấu tử polymer, tức là có khả năng tạo mixel ở nhiệt độ thấp hơn. Để nghiên cứu tính chất này, phương pháp chiết bằng hexan được thực hiện với L81 và L121 ở 20°C. Hexan là một dung môi không phân cực nên dễ dàng hoà tan những thành phần không phân cực (tính kỵ nước nhiều). Với Pluronic tam khối PEO-PPO-PEO, polymer trở nên kém phân cực nếu chiều dài khối PPO càng dài và/hoặc chiều dài khối PEO càng ngắn (tỷ lệ PO/EO càng lớn). Do mạch PPO trong copolymer L121 dài hơn L81 nên sẽ tan nhiều hơn trong hexan (70,8% khối lượng L121 tan trong hexan so với 27,1% polymer L81).

Phương pháp phổ NMR được sử dụng để xác định tỷ lệ PO/EO tương đối của 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 được trình bày trong Bảng 3 cho thấy với polymer hoà tan trong hexan có tỷ lệ y/x lớn và polymer kết tủa trong hexan có tỷ lệ y/x nhỏ.

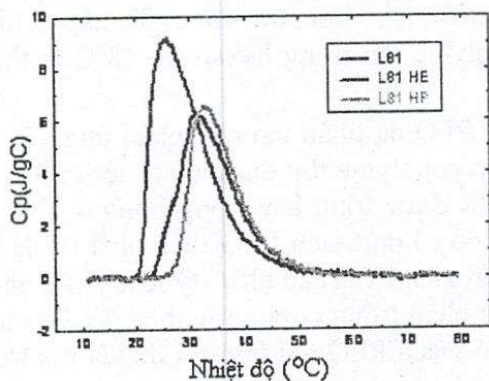
Bảng 3. Tỷ lệ PO/EO từ phổ  $^1H$ -NMR của các mẫu L81 và L121

Mẫu		Số 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

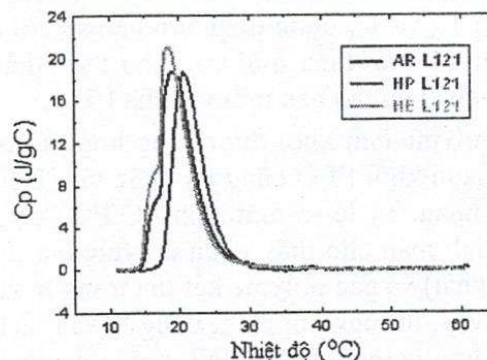
Ghi chú: HP: kết tủa trong hexan; HE: tan trong hexan

### 3.1. Ảnh hưởng của tỷ lệ PO/EO lên quá trình tạo mixel

Các copolyme sau khi chiết bằng hexan được tiếp tục nghiên cứu bằng DSC. Kết quả được trình bày trong Hình 3 và Hình 4. Trong các đường cong DSC tương ứng với các polyme của L81 (Hình 3), sự hiện diện của mũi vai trong đường cong  $C_p$  theo nhiệt độ của copolyme ban đầu không còn sau khi chiết bằng hexan. Giá trị  $T_m$  giảm khi tỷ lệ PO/EO trong copolyme tăng (L81HP < L81 < L81HE). Bởi vì mũi vai được nhận thấy tại nhiệt độ thấp hơn nhiệt độ  $T_m$  của L81, có thể kết luận rằng mũi vai là do các thành phần trong L81HE tạo thành, tức là thành phần tan trong hexan hay các thành phần kỵ nước nhiều trong copolyme. Kết quả trong Hình 3 cho thấy  $T_m$  của dung dịch L81HE rất gần với nhiệt độ xuất hiện mũi vai.



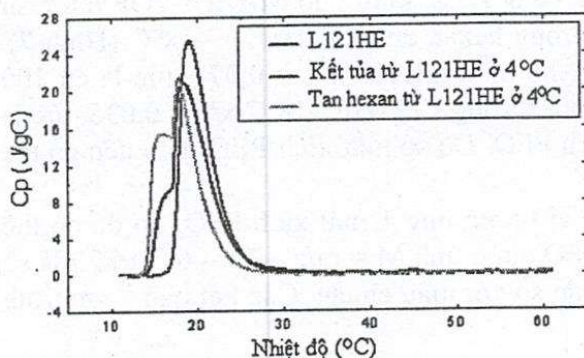
Hình 3. Đường cong DSC của polyme L81 trước và sau chiết bằng hexan.



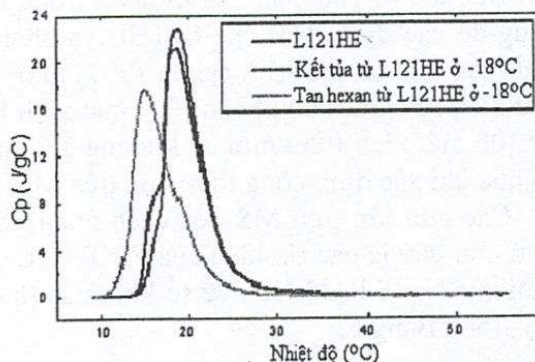
Hình 4. Đường cong DSC của polyme L121 trước và sau chiết bằng hexan.

Tương tự, trong các giản đồ nhiệt của các copolyme L121 (Hình 4) sau khi chiết bằng hexan, không thấy xuất hiện mũi vai trên đường cong nhiệt của L121HP, trong khi đó phần L121HE lại xuất hiện một mũi vai lớn. Hơn nữa, giá trị  $C_p$  của mũi vai của L121HE có giá trị cao hơn so với L121 bởi vì trong L121HE nồng độ các thành phần kỵ nước tạo thành mũi vai cao hơn khi ở cùng nồng độ khảo sát so với L121.

Các kết quả trên cho thấy phương pháp DSC rất nhạy với sự thay đổi tỷ lệ PO/EO trong copolyme. Do đó để hiểu rõ hơn bản chất của mũi vai, phương pháp chiết bằng hexan được tiếp tục thực hiện với L121HE ở những nhiệt độ thấp hơn (4 và  $-18^\circ\text{C}$ ). Các kết quả được trình bày trong Hình 5 và Hình 6.



Hình 5. Đường cong DSC các thành phần của L121HE sau khi chiết bằng hexan ở  $4^\circ\text{C}$ .



Hình 6. Đường cong DSC các thành phần của L121HE sau khi chiết bằng hexan ở  $-18^\circ\text{C}$

Thật vậy, phương pháp chiết bằng hexan rất hiệu quả để loại bỏ mũ vai trong các giản đồ nhiệt của dung dịch polyme L81 và L121. Với phần polyme kết tủa của L121HE trong hexan tại 4°C, đường cong nhiệt không xuất hiện mũ vai, trong khi polyme tan trong hexan tạo ra mũ vai lớn hơn của polyme L121HE.

Khi polyme L121HE được chiết bằng hexan ở -18°C, đường cong của polyme kết tủa của L121HE được quan sát với một mũ vai nhỏ (Hình 6), điều này cho thấy rằng một lượng ít thành phần kỵ nước có tỷ lệ PO/EO lớn của L121HE có thể kết tủa trong hexan do nhiệt độ thí nghiệm quá thấp.

Với các thành phần của polyme L121HE có khả năng hoà tan trong hexan ở -18°C, đường cong nhiệt trong Hình 6 cho thấy các mũ thu nhiệt chính không còn xuất hiện mũ vai và các giá trị  $T_m$  và  $T_{on}$  cũng thấp hơn hẳn so với các polyme còn lại. Hơn nữa, giá trị  $T_m$  xấp xỉ nhiệt độ tại đó xuất hiện mũ vai, cho thấy thành phần polyme tan trong hexan ở -18°C là thành phần chủ yếu tạo nên mũ vai của L121.

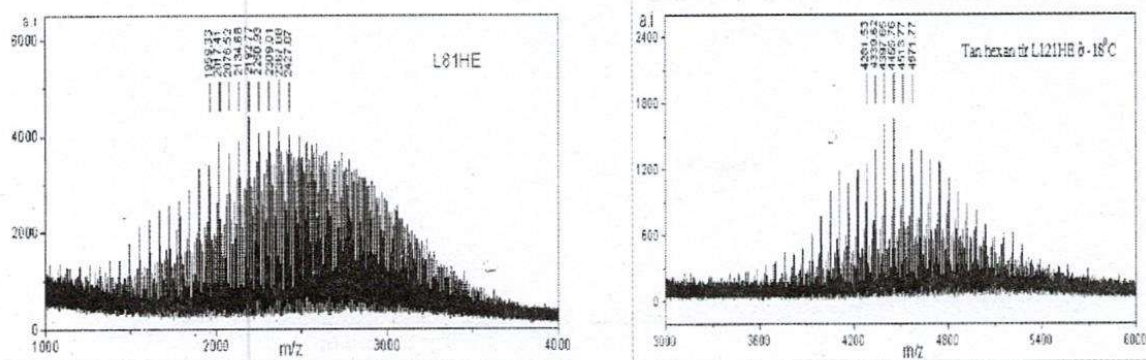
Polyme tam khối được tổng hợp từ homopolyme PPO đa phân tán cho phản ứng với EO tạo thành khối PEO cũng đa phân tán. Do đó hỗn hợp copolyme thu được có tỷ lệ EO/PO rất khác nhau. Tỷ lệ số mắt xích EO/PO (x/y) từ  $^1H$  NMR được trình bày trong Bảng 4. Các kết quả tính toán cho thấy phần polyme tan trong hexan có số mắt xích PEO thấp nhất (tỷ lệ x/y thấp nhất) và các polyme kết tủa trong hexan có số mắt xích PEO cao nhất (tỷ lệ x/y cao nhất). Như vậy, thí nghiệm chiết bằng hexan tách các thành phần trong copolyme theo độ dài mạch PEO hơn là theo mạch PPO, tức là thành phần nào có mạch PEO dài hơn thì dễ kết tủa trong hexan hơn.

**Bảng 4.** Tỷ lệ x/y của các mẫu polyme

Mẫu	x/y	Mẫu	x/y
L81HP	0,229	L121	0,139
L81	0,197	Kết tủa của L121HE ở -18°C	0,123
L81HE	0,077	L121HE	0,109
L121HP	0,189	Phần tan trong hexan của L121HE ở 4°C	0,079
Kết tủa của L121HE ở 4°C	0,145	Phần tan trong hexan của L121HE -18°C	0,035

Để hiểu rõ bản chất của mũ vai trong đường cong DSC, khối phổ MALDI-TOF được sử dụng để xác định PTL của L81HE và phần tan trong hexan của L121HE ở -18°C (Hình 7). Hai mẫu này có giá trị x (phần PEO) nhỏ nhất. Như mẫu L81HE  $x/y = 0,077$ , tức là cứ 100 mắt xích PPO mới có khoảng 7,7 mắt xích PEO hoặc trong L121HE -18°C  $x/y = 0,035$ , tức là cứ 100 mắt xích PPO mới có khoảng 3,5 mắt xích PEO. Do số mắt xích PEO thấp nên có thể bỏ qua khi xác định công thức dựa trên MS.

Các mũ lớn trên MS đều cách nhau 58 đơn vị tương ứng 1 mắt xích PPO, do đó có thể xem như đây là các tín hiệu của PPO. PTL của PPO được tính  $M = m/z - 23 - 6$ . Với 23 là số khối của Na, 6 là độ lệch về số khối của thiết bị đo so với mẫu chuẩn. Các kết quả được trình bày trong Bảng 5.



Hình 7. Khối phổ MALDI-TOF của L81HE và phần tan từ hexan của L121HE ở  $-18^{\circ}\text{C}$

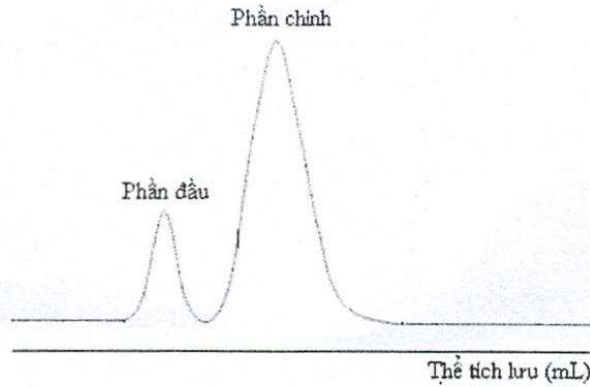
Bảng 5. Công thức dự đoán cho một số mũi đặc trưng trong khối phổ MALDI-TOF

m/z (L81HE)	Công thức dự đoán	m/z (phần tan L121HE ở $-18^{\circ}\text{C}$ )	Công thức dự đoán
2076,52	$\text{H}(\text{PO})_{35}\text{OH}$	4281,53	$\text{H}(\text{PO})_{73}\text{OH}$
2134,68	$\text{H}(\text{PO})_{36}\text{OH}$	4339,62	$\text{H}(\text{PO})_{74}\text{OH}$
2192,77	$\text{H}(\text{PO})_{37}\text{OH}$	4397,65	$\text{H}(\text{PO})_{75}\text{OH}$
2250,93	$\text{H}(\text{PO})_{38}\text{OH}$	4455,76	$\text{H}(\text{PO})_{76}\text{OH}$
2309,01	$\text{H}(\text{PO})_{39}\text{OH}$	4513,77	$\text{H}(\text{PO})_{77}\text{OH}$
2367,08	$\text{H}(\text{PO})_{40}\text{OH}$	4571,77	$\text{H}(\text{PO})_{78}\text{OH}$

Kết quả cho thấy một số mũi đặc trưng của các polyme tạo thành mũi vai trong giản đồ DSC (L81HE và phần tan từ L121HE ở  $-18^{\circ}\text{C}$ ) chủ yếu là các homopolyme PO. Đây có thể là phần PPO không cho phản ứng với etylen oxit trong quá trình điều chế copolyme khối. Công thức của L81HE tương đối phù hợp với công thức do nhà sản xuất đưa ra  $y = 39$ . Tuy nhiên với mẫu L121HE ở  $-18^{\circ}\text{C}$  công thức có độ trùng hợp lớn hơn nhiều so với của nhà sản xuất  $y = 67$ . Có thể giải thích là khi phân tử lượng PPO càng tăng khả năng phản ứng với EO càng giảm nên còn lại trong hỗn hợp sản phẩm. Do đó, có thể cho rằng các polyme tạo thành mũi vai có số mắt xích PEO rất thấp hoặc thậm chí không có mắt xích PEO. Các kết quả này cũng phù hợp với các nghiên cứu trước đây. Nixon và cộng sự đã nghiên cứu sự tạo mixen của P94 bằng DSC tại các nồng độ khác nhau và chỉ cho một mũi đơn trong giản đồ [8]. Các copolyme thuộc nhóm 80 cũng được khảo sát bằng DSC, trong đó các Pluronic P84, P85, F87 và F88 với chiều dài mạch PEO dài cũng chỉ cho mũi đơn trong giản đồ nhiệt nhưng chỉ có L81 xuất hiện mũi vai [3]. Do đó, có thể kết luận rằng sự xuất hiện mũi vai trong đường cong nhiệt của các copolyme Pluronic chỉ xảy ra với copolyme có chiều dài mạch PEO ngắn.

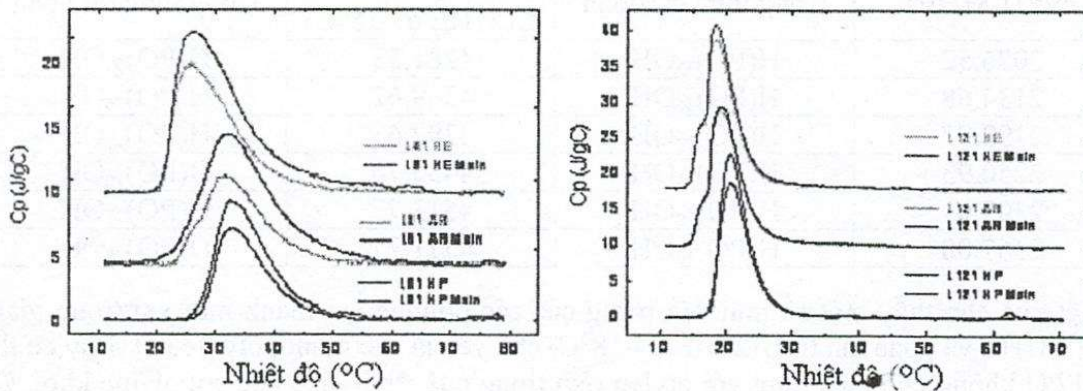
### 3.2. Ảnh hưởng của phần PTL nhỏ

Qua phân tích sắc ký lỏng cho thấy các mẫu copolyme Pluronic đều chứa các phân tử copolyme có phân tử lượng thấp hơn so với copolyme chính. Các phân tử nhỏ của L81 và L121 được tách bằng phương pháp sắc ký tương tác HPLC (Hình 8).



**Hình 8.** Sắc ký đồ của quá trình tách dung dịch copolyme bằng sắc ký tương tác.

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



**Hình 9.** Ảnh hưởng của polyme PTL thấp lên sự tạo mixel của L81 và L121.

Kết quả cho thấy không có sự khác biệt lớn về nhiệt độ chuyển pha với tất cả các dung dịch copolyme trước và sau khi loại bỏ phần PTL nhỏ. Các giá trị entalpy của các copolyme chính cao hơn các copolyme chưa tinh chế với cùng một loại copolyme ở 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 để tạo thành mixel trong phần chính lớn hơn trong copolyme ban đầu. Hay nói cách khác, các phần PTL nhỏ không đóng góp vào sự tạo thành mixel ở điều kiện 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 nhỏ lên sự tạo mixel của Pluronic P85 [3].

#### 4.KẾT LUẬN

Các mũi vai xuất hiện trong các giản đồ nhiệt DSC của dung dịch L81 và L121 và các mũi vai này có thể được loại bỏ bằng cách chiết với hexan. Kỹ thuật DSC rất nhạy với sự thay đổi tỷ lệ PO/EO, cho thấy sự thay đổi nhiệt dung của mũi vai từ các điều kiện khác nhau của thí nghiệm. Thí nghiệm chiết bằng 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. Bản chất của các mũi vai là những thành phần có tính kỵ nước cao nhất trong từng loại copolyme, với số mắt xích EO nhỏ nhất hoặc không có. Các polyme PTL thấp có thể được tách bằng sắc ký tương tác và chúng không đóng góp vào quá trình tạo mixel.



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

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

(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 <sup>1</sup>H-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 LIỆU THAM KHẢO

- [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)