

УДК 541.64:535.37

ИССЛЕДОВАНИЕ АДСОРБЦИИ ПОЛИДИМИТИЛАКРИЛАМИДА НА ГРАНИЦЕ РАЗДЕЛА КРЕМНЕЗЕМ-ВОДА ФЛУОРЕСЦЕНТНЫМИ МЕТОДАМИ¹

© 1996 г. Даррен К. Дж. Ламбер*, Ян Д. Робб**, Ян Саутар*, Линда Свансон*

* Полимерный центр, Школа физики и материалов, Университет Ланкастера
Ланкастер LA1 4YA

** Институт Северо-западного Уэлса, ул. Келстертон
Дисайд, Набережная Конна, Клавид CH5 4BR

Поступила в редакцию 10.01.95 г.

Для исследования адсорбций полидиметилакриламида на границе раздела между кремнеземом и водой использовали флуоресцентные методы. Изотермы адсорбции могут быть получены для образцов полидиметилакриламида с люминесцентными метками путем простых измерений интенсивности флуоресценции и(или) ее длительности. Эксперименты по анизотропии флуоресценции могут быть использованы для исследования измерений в конформациях адсорбата, которые происходят при концентрациях кремнезема, превышающих концентрацию, необходимую для 100% адсорбции полимера из водного раствора.

ВВЕДЕНИЕ

Поведение полимеров на границе раздела между жидкой и твердой фазами важны в многочисленных технологических применениях. В этом отношении проблемы, связанные с явлениями адгезии, стабилизации, смачивания и флокуляции, привлекают к себе большое внимание. Закономерности межфазной адсорбции обычно изучают при помощи таких методов, как ЯМР [1], ЭПР [2] и ИК-спектроскопии [3]. Однако, к настоящему времени известны лишь несколько сообщений в этой области, полученных при помощи флуоресцентных методов [4 - 6]. В настоящей работе адсорбция полидиметилакриламида (ПДМАА) с люминесцентными метками на коллоидных частицах кремнезема (Людокс АМ) исследуются при помощи измерения интенсивности, времени жизни и анизотропии флуоресценции.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Люминесцентно меченные образцы ПДМАА были синтезированы при сополимеризации с 0.5 мол. % аценафтилена (АЦЕ) или 1-винилпира (ВПИ).

Коллоидные частицы кремнезема (Людокс АМ, Дюпон) использовались без какой-либо дополнительной обработки. Спектры и времена жизни флуоресценции были получены при помо-

щи спектрометров "Perkin-Elmer LS50" и "Edinburgh Instruments 199" соответственно. При изучении анизотропии затухания флуоресценции (ЗФ) для возбуждения использовался источник синхротронного излучения (DRAL, Daresbury, UK). Подробности устройства этого синхротрона опубликованы [7].

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Людокс АМ представляет собой коллоидную дисперсию кремнезема, в которой некоторые поверхностные атомы Si заменены Al для того, чтобы повысить стабильность в большом диапазоне изменения pH. Как будет показано ниже, был использован ряд подходов к исследованию адсорбции ПДМАА на поверхности частиц Людокса АМ.

Центрифугирование

Количество меченого полимера, адсорбированного на коллоидных частицах, может быть легко определено либо по флуоресценции меток, остающихся в супернатанте, выделенном при центрифугировании эквимольной полимерно-коллоидной дисперсии (при 77.000g). Эксперименты показали, что 100%-ная адсорбция полимера достигается при начальной концентрации полимера 10^{-3} %. Конечно, величина минимальной концентрации Людокса, при которой происходит полная адсорбция полимера, возрастает с увеличением общего количества полимера в системе.

¹ Работа представлена на Международном симпозиуме "Молекулярная подвижность и порядок в полимерных системах" (Санкт-Петербург, 3 - 6 октября 1994 г.).

Данные по интенсивности и длительности флуоресценции

Измерение интенсивности флуоресценции I_{Φ} , излучаемой меченым (либо ВПИ, либо АЦЕ) образом ПДМАА, является простым средством обнаружения адсорбции полимера на поверхности кремнезема: I_{Φ} увеличивается, если происходит адсорбция. Также адсорбция полимера может быть обнаружена по увеличению средней длительности флуоресценции ВПИ-метки. В обоих случаях, когда адсорбция полимера завершается, при большом отношении концентрации кремнезема к концентрации полимера достигается насыщение в том или ином параметре флуоресценции. Конечно, содержание кремнезема, при котором наблюдается максимум, например в интенсивности флуоресценции, изменяется в зависимости от количества ПДМАА, присутствующего в системе. При концентрации полимера $10^{-3}\%$, интенсивность флуоресценции (и связанного с ней временем затухания) ПДМАА-ВПИ достигает постоянного значения при содержании Людокса 0.1% и выше. Ясно, что такие простые измерения флуоресценций могут быть использованы как прямой способ получения изотерм адсорбции сополимеров на границах раздела фаз в отличие от непрямых методов, сопряженных с большими временными затратами (например, центрифугирование).

Измерения анизотропии флуоресценции в стационарном режиме

Измерение анизотропии флуоресценции метки, прикрепленной к макромолекуле – очень чувствительный метод исследования процессов, связанных с сегментальной подвижностью полимера. В этом отношении измерение анизотропии в стационарном режиме представляет собой простой и удобный метод изучения подвижности полимеров в растворе и их взаимодействия с другими макромолекулами и(или) на границах раздела фаз.

Влияние добавления разного количества коллоидного кремнезема на анизотропию флуоресценции ПДМАА/АЦЕ представлено на рис. 1. Если интенсивности флуоресценции, излучаемой в плоскостях, параллельной I_{\parallel} и перпендикулярной I_{\perp} , соответственно плоскости вертикально поляризованного света возбуждения определенной длины волны, то анизотропия r определяется выражением

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

(В этом эксперименте необходимо сделать поправки на все инструментальные отклонения в относительных чувствительностях измерений в ортогональных плоскостях [8]). Анизотропия в

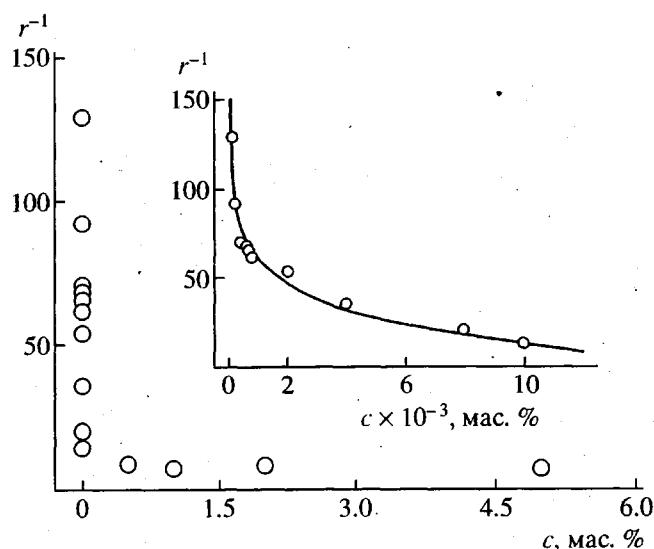


Рис. 1. Изотропия флуоресценции в стационарном режиме как функция концентрации кремнезема c для ПДМАА-АЦЕ ($10^{-3}\%$) в водном растворе (рН 4.0) при 298 К.

стандартном режиме связана с отношением длительности флуоресценции τ к времени вращательной корреляции метки τ_k (и следовательно, с сегментальной подвижностью ПДМАА) следующим образом:

$$r^{-1} = r_0^{-1} \left(1 + \frac{\tau}{\tau_k} \right), \quad (2)$$

где r_0 есть внутренняя анизотропия хромоформа (т.е. анизотропия, наблюдалась в отсутствие любых внешних деполяризационных эффектов).

Очевидно, что присутствие коллоида должно сильно влиять на сегментальную подвижность полимера вследствие адсорбции. В свою очередь степень деполяризации флуоресценции метки под действием вращательной диффузии уменьшается до тех пор, когда в пределе сорбированный полимер приобретает полностью плоскую конформацию; т.е. такую конформацию, которая достигается при избытке площади поверхности коллоидной частицы по сравнению с требуемой полимером. В этом отношении на анизотропию (или обратную величину) флуоресценции системы продолжает влиять добавление коллоида свыше концентрации (0.1% при этом содержании полимера), при которой, как показывают данные (центрифужированные и(или) интенсивность и длительность флуоресценции), адсорбция завершается. Это позволяет предположить, что такой полимер, как ПДМАА, обладающий сильным сродством к поверхности кремнезема, при ограничении доступной площади поверхности будет конкурентно связываться в точках поверхности с

образованием менее предпочтительных конформаций. Полимерные цепи вынуждены адсорбироваться с образованием конфигураций, состоящих из относительно большого числа петель и хвостов, что трудно совместимо с наличием плоских адсорбированных участков. При дальнейшем увеличении содержания кремнезема, и следовательно, больших площадях поверхности, доступных полимеру, каждая цепь будет прогрессивно связываться с возрастающим числом точек поверхности. Результатирующее ограничение подвижности сегментов цепи отражается в уменьшении обратной величины анизотропии флуоресценции. Для 10^{-3} % раствора ПДМАА при 298 К предельное значение r^{-1} в случае флуоресценции АЦЕ-метки, как оказалось, достигается при концентрации Людокса АМ между 0.5 и 1%.

Представленные на рис. 1 данные по анизотропии флуоресценции в стационарном режиме позволяют лучше понять природу процесса адсорбции, что нельзя сделать при помощи одних только изотермических экспериментов, включающих центрифугирование и(или) спектроскопическое исследование флуоресценции. Однако эти результаты ограничены из-за двух главных причин.

Во-первых, эти данные нелегко преобразовать в соответствующие времена корреляции для сегментальной подвижности, так как значение r_0 неизвестно. Полученное предельное значение $r = -0.129 \pm 0.01$ в рамках экспериментальной ошибки равняется значению r_0 , оцененному для АЦЕ-меток в ПДМАА [9] и в других полимерах в разбавленной водной среде как из данных по анизотропии в стационарном режиме [10], так и из данных по анизотропии флуоресценции [11]. Однако, так как адсорбция, очевидно, воздействует на свойства возбужденного состояния АЦЕ-метки (ср. данные по интенсивности и времени жизни, приведенные выше), предположение о том, что r_0 для АЦЕ-метки вблизи окрестности поверхности кремнезема будет такой же, что и r_0 метки "свободного" полимера в растворе, не обязательно справедливо. Если r_0 не изменяется при адсорбции, то, как следует из уравнения (2), для полностью адсорбированного полимера образцов ПДМАА это соответствует случаю, когда τ_k стремится к бесконечности.

Во-вторых, АЦЕ не является идеальной меткой для исследования медленных сегментальных релаксационных процессов, происходящих с временами, превышающими время жизни возбужденного состояния метки (равного ~ 35 нс). В рамках такого рассмотрения ВПИ с большим временем жизни возбужденного состояния (158 - 135 нс, в зависимости от того, адсорбирован полимер или нет) лучше подходит для исследования поставленной задачи.

Данные по анизотропии флуоресценции в стационарном режиме для ПДМАА-ВПИ демонстрируют изменения, подобные наблюдаемым в случае ПДМАА-АЦЕ, при добавлении Людокса. Анизотропия флуоресценции продолжает изменяться при содержании кремнезема, превышающих концентрацию, при которой весь полимер эффективно адсорбирован. Это снова указывает на то, что сегментальная подвижность адсорбата зависит от площади доступной поверхности ниже критической площади поверхности (что отмечалось для системы ПДМАА-АЦЕ). Сразу не очевидно, как r_0 для адсорбированного ПДМАА-ВПИ может быть оценено при помощи измерений анизотропии в стационарном режиме. Однако, если значение для $r_0 = 0.1$ (по данным работ [12, 13]) подставить в уравнение (2), то получится значение $\tau_k \sim 400$ нс при высоких концентрациях Людокса, при которых предполагается, что полимер находится в полностью плоской конформации. Это хорошо (учитывая ограничения стационарного подхода) согласуется со значением, ~ 2 мкс [14].

Измерения анизотропии затухания флуоресценции

АЦЕ-метка не является лучшей для определения скоростей сегментальной подвижности адсорбированного ПДМАА, о чем говорилось выше. Это становится очевидным из рассмотрения данных, полученных при исследовании затухания флуоресценции ПДМАА-АЦЕ при высоких концентрациях коллоида (рис. 2). В области времен, превышающих 170 нс, наблюдается небольшая сходимость зависимостей интенсивности I_{\parallel} и I_{\perp} . В этом случае возможность корректного определения τ_k сомнительна. Попытки оценить τ_k по этим данным приводят к значениям, которые смещены в сторону меньших времен во всем диапазоне распределения релаксаций.

Напротив, долгоживущее возбужденное состояние ВПИ-метки, о чем говорилось выше, делает эту метку более подходящей для использования системы ПДМАА-Людокс АМ. К сожалению, постоянная времени синхротронного источника (орбитальный период 320 нс) слишком высока и не подходит в качестве источника возбуждения флуоресценции ВПИ ЗФ. Следовательно, в этом случае требуется более низкочастотный источник возбуждения. В настоящее время такие эксперименты проводятся и они будут являться предметом будущей публикации [12]. Первоначальные исследования флуоресценции этой системы ЗФ подтверждают приведенные выше данные по флуоресценции в стационарном режиме, которые свидетельствуют о том, что при увеличении общей площади поверхности коллоидных частиц в ПДМАА происходят конформа-

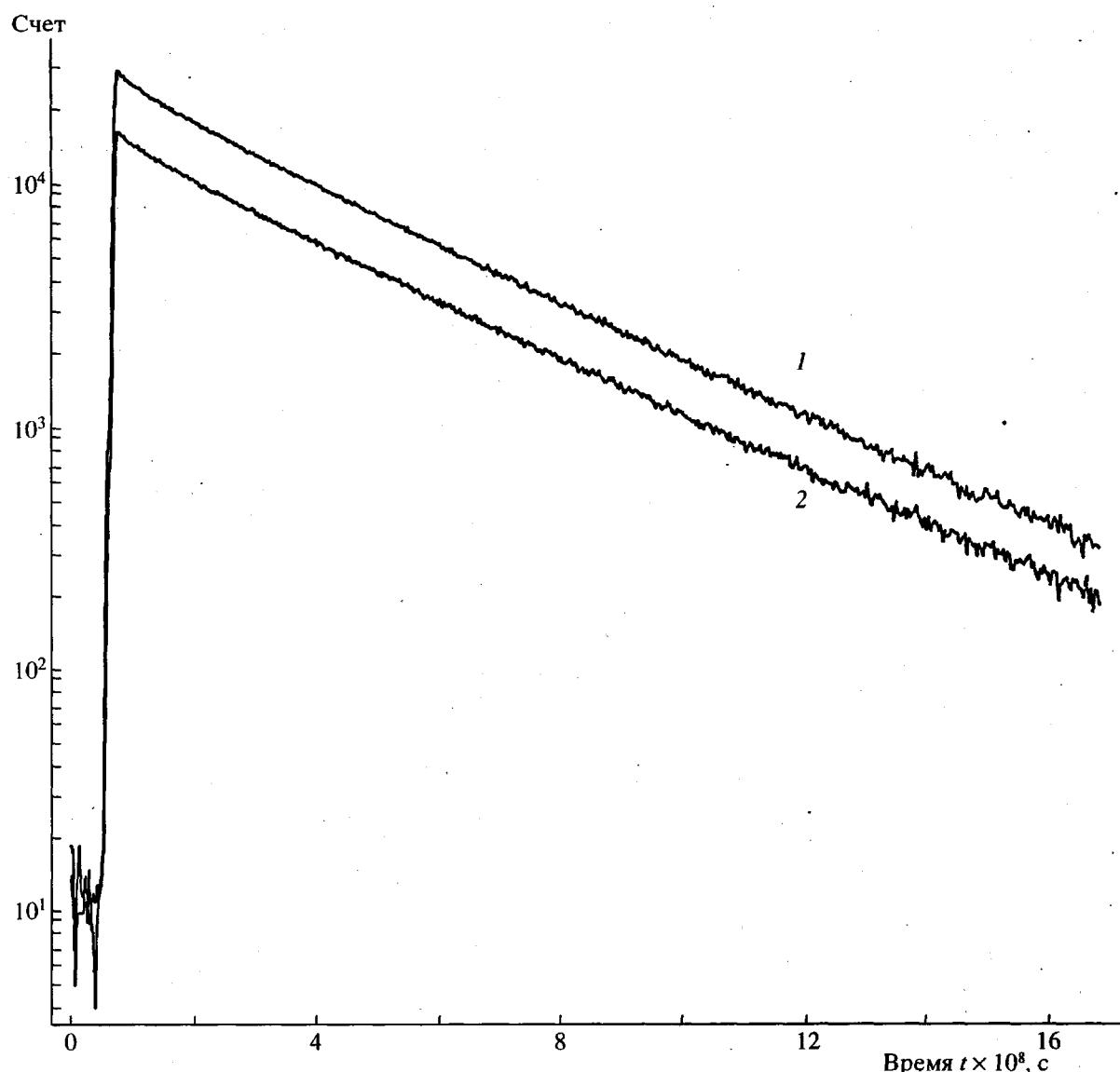


Рис. 2. Параллельная (1) и перпендикулярная (2) компоненты флуоресценции, излучаемой образцом ПДМАА-АЦЕ ($10^{-3}\%$) в присутствии 1% кремнезема в водном растворе (рН 4.0) при 298 К.

ционные изменения, даже если эта площадь превышает площадь, при которой происходит 100%-ная адсорбция.

ВЫВОДЫ

Измерения интенсивности или длительности флуоресценции метки, ковалентно связанной с полимером при подходящих условиях, являются простым и быстрым методом по сравнению с более распространенными методами исследования явлений адсорбции полимеров на границах раздела фаз.

Измерения анизотропии флуоресценции могут быть использованы при исследовании изменений в сегментальной подвижности и конформацион-

ном поведении, которые сопровождают адсорбцию полимера на поверхности твердого субстрата.

Измерения анизотропии указывают на то, что для системы ПДМАА-Людокс АМ принятая полимером конформация изменяется с увеличением концентрации частиц кремнезема в дисперсии, даже если эта концентрация превышает концентрацию, при которой полимер полностью адсорбирован из раствора.

БЛАГОДАРНОСТИ

Авторы благодарят за финансовую поддержку EPSRC и Unilever PLC (в форме CASE поддержки студентам DCJL), EPSRC (за доступ к SRC, DRAL,

Darebury, UK) и The Leverhulme Trust (в форме персональной поддержки LS).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Barnett K.G., Cosgrove T., Vincent B., Sissons D.S., Cohen-Stuart M. // Macromolecules. 1981. V. 14. P. 1019.
2. Robb I.D., Smith R. // Eur. Polym. J. 1974. V. 10. P. 1005.
3. Killmann E., Eisenlayer J., Korn K.J. // J. Polym. Sci. C. 1977. V. 61. P. 413.
4. Char K., Gast A.P., Frank C.W. // Langmuir. 1988. V. 4. P. 989.
5. Char K., Frank C.W., Gast A.P. // Langmuir. 1989. V. 5. P. 1335.
6. Char K., Frank C.W., Gast A.P. // Langmuir. 1990. V. 6. P. 767.
7. Soutar I., Swanson L., Imhof R.E., Rumbles G. // Macromolecules. 1992. V. 25. P. 4399.
8. Azumi T., McGlynn S.P. // J. Chem. Phys. 1962. V. 37. P. 2413.
9. Soutar I., Swanson L., Thorpe F.G., Zhu C., unpublished data.
10. Soutar I., Swanson L., Polymer, 1994. V. 35. P. 1942.
11. Soutar I., Swanson L., Macromolecules, 1994. V. 27. P. 4304.
12. Soutar I., Swanson L., Ghiggino K.P., Haines D.J., Smith T.A. to be published.
13. Barkley M.D., Kowalczyk A.A., Brand L.J. Chem. Phys. 1981. V. 75. P. 3581.
14. Soutar I., Swanson L., Wallace S.J.L., Ghiggino K.P., Haines D.J., Smith T.A. ACS Sym. Ser. eds M.R. Urban and T.E. Proverb, in press.

Fluorescence Studies of the Adsorption of Poly(dimethylacrylamide) at a Silica/Water Interface

Darren C. J. Lumber*, Ian D. Robb**, Ian Soutar*, and Linda Swanson*

* The Polymer Centre, School of Physics and Materials
Lancaster University, Lancaster LA1 4YA

** The North East Wales Institute, Kelsterton Road
Deeside Connah's Quay Clwyd CH5 4BR

Abstract – Fluorescence techniques have been used to study the adsorption of poly(dimethylacrylamide) (PDMAC) at a silica (Ludox AM)/water interface. Adsorption isotherm information can be obtained using luminescently labelled samples of PDMAC through simple measurements of fluorescence intensity and/or lifetime information. Fluorescence anisotropy experiments, on the other hand, can be used to study the changes in conformations of the adsorbate which occur at silica concentrations greater than that required for 100% adsorption of the polymer from aqueous solution.