

УДК 541(64 + 49):535.37

© 1992 г. А. К. Бисенбаев, Е. Е. Махаева, А. М. Салецкий,
С. Г. Стародубцев

**ИССЛЕДОВАНИЕ КОМПЛЕКСОВ СЕТОК ПОЛИАКРИЛАТА
НАТРИЯ С ЦЕТИЛТРИМЕТИЛАММОНИЙБРОМИДОМ
МЕТОДОМ ФЛУОРЕСЦЕНТНОГО ЗОНДА**

Методом люминесцентного зонда исследовано взаимодействие низкосшитого геля полиакрилата натрия с цетилtrimетиламмонийбромидом. Показано, что диффузия катионного детергента в анионный гель приводит к существенному изменению характера микроокружения зонда (пирена), уменьшению полярности среды, резкому увеличению вероятности эксимерообразования. Совокупность полученных данных указывает на то, что ионы детергента в геле находятся в мицеллярном состоянии, а также на солюбилизацию молекул пирена мицеллами. Проведена оценка коэффициента диффузии катионных мицелл в анионном геле.

Низкосшитые полиэлектролитные сетки, синтезированные в разбавленных растворах мономеров, эффективно поглощают противоположно заряженные молекулы ПАВ из водных растворов [1, 2]. Абсорбция молекул ПАВ сопровождается их агрегацией, при этом сетка коллапсирует. Комплексы сетка — ПАВ солюбилизируют различные органические соединения и являются перспективными абсорбентами для очистки воды. До настоящего времени структуру и свойства комплексов сетка — ПАВ исследовали лишь на макроскопическом уровне (распределение ионов ПАВ между гелем и средой, объем гелей). Между тем данные о микроструктуре и локальной динамике подобных систем могут дать важную дополнительную информацию о процессах мицелообразования в заряженных сетках, о факторах, позволяющих регулировать состав и строение агрегатов ПАВ в геле.

На наш взгляд, наиболее перспективным методом исследования в этом случае может явиться метод люминесцентного зонда, в котором молекулы люминесцирующего вещества помещают в конденсированную среду, и из измеренных их спектрально-люминесцентных характеристик получают информацию о межмолекулярных взаимодействиях, происходящих в изучаемых системах [3]. В частности, он был применен для изучения комплексов ионогенных ПАВ с линейными полиэлектролитами в водных растворах [4].

В настоящей работе методом люминесцентного зонда проведено исследование изменений полярности и микровязкости среды, происходящих при образовании комплекса между полиэлектролитным гелем — полиакрилатом натрия (ПАК) и катионным детергентом — цетилtrimетиламмонийбромидом (ЦТАБ). В качестве люминесцентного зонда были применены молекулы пирена, люминесцентные характеристики которых чувствительны к полярности и вязкости растворителя.

Пирен очищали методом однократной зонной плавки. Спектры его флуоресценции регистрировали спектрофлуориметром «Jobin and Iyon». Спектры поглощения пирена снимали на двухлучевом автоматическом спектрофотометре «Specord M-40». Кинематику релаксации S_1 -состояния молекул пирена изучали на лазерном стробоскопическом спектрофлуориметре с длиной волны возбуждения $\lambda = 337,1$ нм, длительностью импульса генерации 5 нс и частотой стробирования $v = 1$ кГц.

Синтез геля проводили по стандартной методике [5]. Содержание синивающего агента N, N'-метилен-бис-акриламида составляло 1 мол.%, содержание мономера при синтезе 10%, влагосодержание набухшего геля 99%. После промывки его в бидистиллированной воде в течение 2 недель приготавляли образцы такого размера, чтобы они заполняли полностью стандартные спектрофотометрические кюветы сечением 10×10 мм. Пирен вводили в гель из гексанового раствора концентрации 0,01 моль/л. Равномерность распределения молекул зонда по объему образца контролировали спектрометрически; она достигалась за трое суток после введения зонда. К этому времени изменение его спектров флуоресценции не происходило. Введение ЦТАБ в образец производили из его водного раствора.

Вначале рассмотрим кинетику процессов, происходящих с молекулами пирена в исследуемых системах. В общем виде они могут быть описаны следующей схемой [6]:



где Π_0 , Π_1 , $\Pi^{\prime}\Pi$ — невозбужденный и возбужденный мономеры, а также эксимер пирена соответственно; k_1 , k_2 , k_3 и k_4 — константы скорости затухания свечения мономеров, эксимерообразования, безызлучательной и излучательной диссоциации эксимеров соответственно. В отсутствие эксимерообразования вид спектров флуоресценции пирена зависит от полярности его микроокружения и является, таким образом, характеристикой этого микроокружения. С ростом концентрации зонда происходит образование эксимеров, которое контролируется диффузией молекул и в рамках теории Эйнштейна—Смолуховского константа скорости этого процесса обратно пропорциональна вязкости окружения. Следовательно, вклад процесса эксимерообразования в общую флуоресценцию образца будет характеризовать локальные динамические свойства исследуемой системы.

На рис. 1 приведены спектры поглощения и люминесценции пирена в полимерной сетке из ПАК. Как видно, в спектре люминесценции пирена интенсивность полосы, ответственной за свечение его эксимеров ($\lambda = 470$ нм), очень мала. Из этого можно заключить, что диффузионная подвижность молекул пирена достаточно мала и кинетический процесс эксимерообразования по схеме (1) не получает вследствие этого достаточного развития. Проведем оценку константы скоростей эксимерообразования в исследованной системе. Воспользуемся соотношением квантовых выходов эксиплекса и мономера Q'/Q в зависимости от концентрации раствора [X] [7]

$$Q'/Q = (k_4/k_1)k_2[X]/(k_3 + 1/\tau_0^l) \quad (2)$$

(τ_0^l — время жизни возбужденного состояния эксимера). Константа скорости мономолекулярного распада возбужденного состояния мономеров определяется из кинетических характеристик люминесценции и равна $k_1 = 3 \cdot 10^6 \text{ с}^{-1}$. Константы же скорости безызлучательной и излучательной диссоциации эксимеров полагали равными соответствующим значениям в гомогенном растворе *n*-додекана: $k_3 = 7 \cdot 10^6$ и $k_4 = 1,7 \cdot 10^7 \text{ с}^{-1}$ [8] соответственно.

Известно, что растворимость пирена в воде очень низкая. В то же время измерения показали, что в геле его концентрация достаточна для уверенной регистрации люминесцентных характеристик. В связи с этим провели оценку концентрации пирена в геле по сравнению с его растворимостью в воде. Для этого воспользовались известным соотношением для оптической плотности D

$$D = c\epsilon l, \quad (3)$$

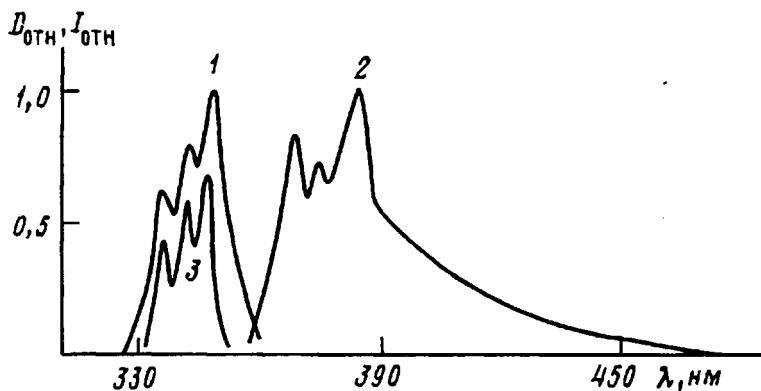


Рис. 1. Спектры поглощения (1) и быстрой флуоресценции (2) молекул пирена в чистой полимерной сетке. 3 — спектр поглощения пирена в гексане

где c — концентрация пирена, l — длины кюветы (в нашем случае $l = 1$ см), ϵ — коэффициент экстинкции.

В связи с тем, что пирен внедряли в гель из гексанового раствора, для определения его концентрации использовали значение коэффициента экстинкции ϵ для гексанового раствора. В нашем случае концентрация пирена в полианионной сетке составляла $1,78 \cdot 10^{-6}$ моль/л. Растворимость пирена в воде, определенная выше представленным методом, составляла $3,6 \cdot 10^{-7}$ моль/л. Отсюда видно, что растворимость пирена в геле в 5 раз выше, чем в воде, несмотря на то обстоятельство, что гель по существу на 99% состоит из воды.

Хорошая растворимость пирена в полимерной сетке обусловлена, по-видимому, эффективным связыванием его молекул с фрагментами анионной сетки в результате проявления гидрофобных и ион-дипольных взаимодействий. В пользу этого обстоятельства свидетельствует также заметное усиление электронно-колебательных полос поглощения пирена в полианионном геле (рис. 1, кривая 1) по сравнению с его спектром поглощения в углеводородном растворителе *H*-гексане (кривая 3).

Значение скорости образования эксимеров в исследованной системе, рассчитанное из спектра с помощью выражения (2), равно $k_2 = 2,42 \cdot 10^9 \text{ дм}^3/\text{моль}\cdot\text{с}$. При этом $\tau_0^f = 370 \text{ нс}$.

Как уже отмечено, бимолекулярные процессы в растворах люминофоров контролируются диффузией, поэтому можно оценить значение коэффициентов диффузии пирена в исследованной системе. Для этого воспользуемся известным уравнением Смолуховского [9]

$$k_{\text{диф}} = k_2 = 4\pi RND_{\text{диф}}/1000 \quad (4)$$

Здесь R — радиус столкновения, $D_{\text{диф}}$ — коэффициент диффузии флуорфора, N — число Авогадро. Радиус столкновения принимается равным сумме радиусов двух молекул пирена, участвующих в образовании комплекса.

Оценка, проведенная с помощью выражения (4), показывает, что для исследованной системы $D_{\text{диф}} = 3,19 \cdot 10^{-6} \text{ см}^2/\text{с}$.

Коэффициент диффузии (теоретическое значение) можно вычислить по уравнению Стокса — Эйнштейна [9]

$$D_T = kT/6\pi\eta R_i \quad (5)$$

(R_i — радиус молекулы, которая аппроксимируется сферой, η — динамическая вязкость жидкости, T — температура, k — постоянная Больцмана).

**Значения отношений интенсивностей полос люминесценции
пирена III/I для различных сред и растворителей**

| Среда | Отношение интенсивностей полос люминесценции III/I | Литература |
|-----------|--|------------------|
| Гель ПАК | 0,923 | Настоящая работа |
| н-Гексан | 1,65 | [10] |
| н-Бутанол | 0,98 | [10] |
| Додекан | 1,67 | [10] |
| Вода | 0,63 | [10] |
| Толуол | 0,96 | [4] |
| ЦТАБ | 0,77 | [10] |

Считая, что в ячейке геля находится вода с $\eta = 10^{-3}$ Па·с, с помощью выражения (5) было получено, что $D_T = 4,4 \cdot 10^{-6}$ см²/с, т. е. коэффициент диффузии, полученный из экспериментальных данных, ниже, чем рассчитанный с помощью формулы Стокса — Эйнштейна. Это различие также подтверждает высказанное выше предположение о связывании мономеров пирена с фрагментами анионной сетки в результате гидрофобных и других взаимодействий.

Данное связывающее взаимодействие и обуславливает уменьшение коэффициента диффузии пирена в гидрогеле.

Важной характеристикой полярности микроокружения молекул пирена является отношение интенсивности полосы III на длине волны 384 нм к полосе I на 373 нм (так называемое отношение III/I) [10]. Анализ спектра люминесценции пирена в сетке дает значение указанного отношения, равное 0,923.

Из таблицы, в которой приведены значения величины отношения III/I в других средах, видно, что наблюдается резкое отличие отношения III/I в гидрогеле от соответствующего показателя в H₂O и H-гексане. Наиболее близким значением отношения III/I в гидрогеле являются значения этого отношения в толуоле и H-бутаноле. Из полученных данных можно заключить, что мономеры пирена, внедренные в сетчатый полимер, находятся в контакте не только с молекулами воды, занимающими 99% объема геля, но и с полимерными цепями, несущими углеводородные фрагменты, ионные пары и диссоциированные ионы.

На рис. 2, а представлены колебательные спектры мономерной люминесценции пирена в гидрогеле ПАК при добавлении в него ЦТАБ концентрации 5 ммоль/л. Видно, что отношение III/I для пирена начинает постепенно увеличиваться по мере протекания процесса внедрения ПАВ в сетчатый полимер. Если начальное значение III/I (без детергента) составляло 0,923, то спустя 3 сут после начала внедрения ЦТАБ в гидрогель отношение стало равным 1,24. Дальнейшее увеличение этого отношения практически не наблюдалось. На рис. 2, б показана временная зависимость отношения III/I. Из полученных результатов можно сделать вывод о том, что при введении катионного ПАВ в анионный гель, полярность окружения молекул пирена уменьшается, т. е. пирен с течением времени находится во все более гидрофобном окружении. Данное обстоятельство обусловлено, по-видимому, сближением углеводородных радикалов с молекулами пирена.

Эффект увеличения отношения III/I под действием ПАВ не свидетельствует об агрегации молекул детергента в объеме геля, хотя и является необходимым элементом этого процесса. В полной мере об образовании мицеллярной фазы, составленной из углеводородных цепей ПАВ, может

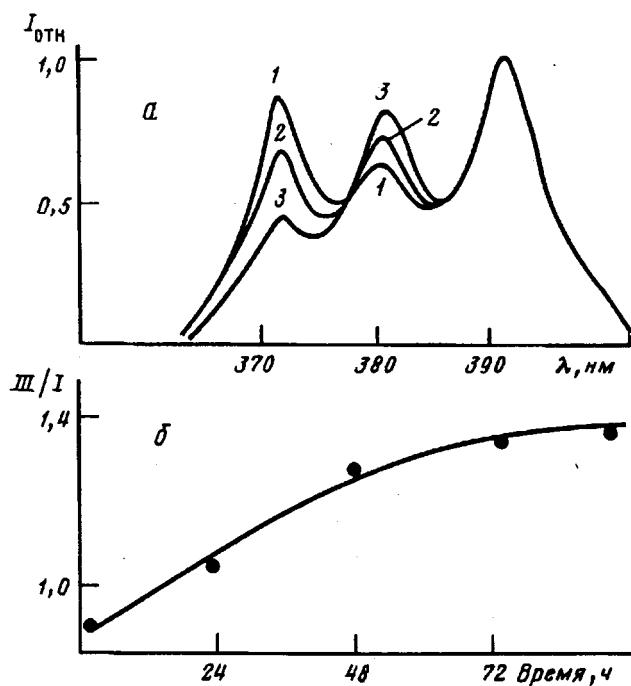


Рис. 2. Спектры флуоресценции пирена в гидрогеле ПАК после добавления в гель водного раствора ЦТАБ (а). Зависимость полярности окружения пирена (отношение III/I) от времени, в течение которого ЦТАБ внедрялся в объем полимерной сетки ПАК (б). 1 — без дегергента, 2 — через 1 сут, 3 — через 3 сут после добавления ЦТАБ

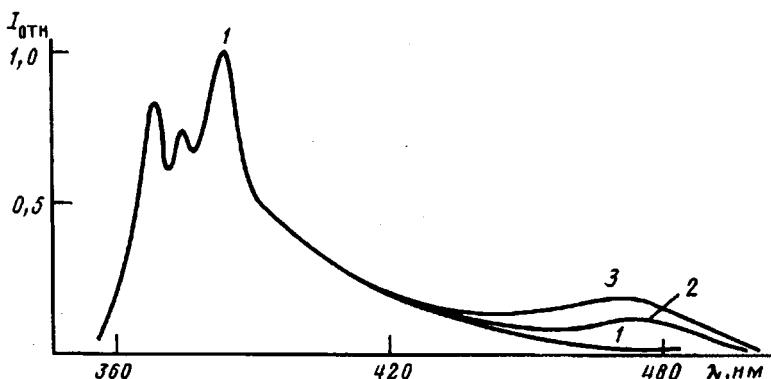


Рис. 3. Спектры флуоресценции пирена в гидрогеле через 1 (1), 2 (2) и 3 сут после внедрения ЦТАБ в гель (3)

свидетельствовать изменение подвижности и (или) локальной концентрации зонда, т. е. увеличение вероятности образования его эксимеров.

На рис. 3 представлен такой же спектр, как и на рис. 2, но охватывающий спектральный диапазон до 500 нм. Если в сетках ПАК без дегергента не наблюдается люминесценции эксимеров пирена, то спустя 3 сут после введения ЦТАБ в гидрогель в спектральной области от 400 до 550 нм возникает полоса свечения с максимумом на длине волны 474 нм, за которую ответственны образующиеся в данной системе эксимерные центры пирена. При этом минимальное значение отношения мономерной полосы флуоресценции на 395 нм и эксимерной полосы на 474 нм, равное 6,12, достигалось через 3 сут ($t_1 = 78$ ч).

Так как сами по себе молекулы ПАВ не могут влиять на коэффициент диффузии молекул пирена, то остается заключить, что молекулы ПАВ образуют ассоциаты типа мицелл, в которых происходит концентрирование молекул пирена и одновременно сохраняется возможность для их взаимодиффузии с образованием молекул эксимеров. Оценка, проведенная с помощью уравнений (2) и (4), показывает, что при этом вероятность образования эксимеров увеличивается более чем в 70 раз.

Из изложенного выше можно сделать вывод о том, что спектральное изменение люминесценции молекулярного зонда связано с диффузией мицелл в гель, поэтому интересно оценить коэффициент диффузии этого процесса. Воспользуемся результатами работы [11], согласно которым зависимость концентрации растворенного вещества на фиксированном расстоянии X_0 (в нашем случае $X_0 = 5$ мм) от плоской границы раздела между чистым растворителем (гелем) и раствором вещества описываются как

$$C(X_0, t) = \frac{C_0}{2} \left[1 - \frac{2}{\sqrt{\pi}} \int_0^{(X_0/2)\sqrt{Dt}} \exp(-\alpha^2) d\alpha \right], \quad (6)$$

где C_0 — исходная концентрация раствора, α — параметр интеграла ошибок, D — коэффициент диффузии.

Из равенства нулю второй производной функции (6) для точки перегиба $D_{\text{диф}} = X_0^2/6t_1$ (7)

Здесь t_1 — промежуток времени между началом диффузии мицелл и установлением их постоянной концентрации на расстоянии X . Поскольку концентрация эксимеров пирена определяется концентрацией мицелл, t_1 есть время установления постоянной концентрации эксимеров пирена или установления постоянным значения интенсивности свечения молекулярного зонда на длине волны 474 нм. Оценки, проведенные с помощью выражения (7), показали, что для исследованной системы коэффициент диффузии мицелл в геле равен $D_{\text{диф}} = 1,48 \cdot 10^{-7}$ см²/с.

Следует отметить одну особенность. Отношение III/I = 1,24 для зонда в системе гидрогель — ПАВ намного превышает аналогичную величину для молекул пирена, солюбилизованных мицеллами ЦТАБ, находящимися в воде (таблица). Из этого можно заключить, что или в структуру мицелл кроме ПАВ входят фрагменты полимерной сетки, поникающие полярность микроокружения пирена, или мицеллы ЦТАБ, заряды которых в анионном геле нейтрализуются карбоксилатами полимерных цепей, образуют более компактные, плотно упакованные структуры, содержащие малое количество воды. Во всяком случае на основании спектрально-люминесцентных данных можно заключить, что при введении в анионный сетчатый полимер ПАК катионных молекул ЦТАБ реализуется процесс образования мицеллярных агрегатов, составленных из молекул детергента.

ЛИТЕРАТУРА

- Рябина В. Р., Стародубцев С. Г., Хохлов А. Р. // Высокомолек. соед. А. 1990. Т. 32. № 5. С. 969.
- Стародубцев С. Г. // Высокомолек. соед. Б. 1990. Т. 32. № 12. С. 925.
- Левшин Л. В., Салецкий А. М. Люминесценция и ее измерения. М., 1989. 279 с.
- Abuin E. B., Sciano J. C. // J. Amer. Chem. Soc. 1984. V. 106. № 21. P. 6274.
- Hlavsky M., Hrouz Th. // Polym. Bull. 1982. V. 8. № 9/10. P. 387.
- Forster Th., Kasper K. // Z. Phys. Chem. Noiyes Folge. 1954. B. 2. № 1. S. 254.
- Кузьмин М. Г. // Изв. АН СССР. Сер. физ. 1983. Т. 47. № 7. С. 1277.
- Bircs J. B. // Progr. React. Kinet. 1970. V. 5. № 1. P. 181.
- Лакович Дж. Основы флуоресцентной спектроскопии. М., 1986. С. 268.
- Kalyanasundaran K., Thomas J. K. // J. Amer. Chem. Soc. 1977. V. 99. № 7. P. 2039.
- Рыжиков Б. Д., Сенаторова Н. Р., Смирнов С. М. // Изв. вузов. Физика. 1986. № 11.

Московский государственный
университет им. М. В. Ломоносова

Поступила в редакцию
19.09.91