

УДК 541.64:532.733

© 1992 г. О. Е. Филиппова, Е. Е. Махаева,
С. Г. Стародубцев

**ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ СЛАБОСШИТОГО ГЕЛЯ
ДИАЛЛИЛДИМИТИЛAMМОНИЙБРОМИДА
С ДОДЕЦИЛСУЛЬФАТОМ НАТРИЯ**

Исследовано взаимодействие набухшего в воде слабосшитого геля диаллилдиметиламмонийбромида с додецилсульфатом натрия. При контакте с детергентом последний эффективно поглощается сеткой, при абсорбции значительного количества ПАВ гель коллапсирует. Методом флуоресцентной спектроскопии изучена динамика изменения микроокружения зонда — пирена в геле при диффузии детергента в образец. Оценен коэффициент диффузии агрегатов детергента в набухшей сетке $D = 5 \cdot 10^{-6} \text{ см}^2/\text{с}$. Показано, что вероятность эксимерообразования в геле медленно возрастает со временем, что, по-видимому, обусловлено медленным диспропорционированием молекул зонда между агрегатами детергента.

В водной среде набухшие полиэлектролитные сетки эффективно поглощают противоположно заряженные ионы ПАВ, образуя с ними полиэлектролитные комплексы (ПЭК) [1—4]. Исследование этих комплексов начато недавно, поэтому основные результаты экспериментальных исследований опубликованы главным образом в материалах различных конференций [1, 2, 5—13]; имеется также теоретическая работа [14], выполненная в данном направлении.

Абсорбция значительных количеств ионов ПАВ сопровождается коллапсом гелей. Ионы ПАВ в сетке агрегируют при концентрациях, заметно меньших, чем ККМ в воде, при этом они сохраняют способность к солюбилизации гидрофобных веществ [3, 8]. Последнее обстоятельство выдвигает комплексы заряженных сеток с ПАВ в ряд перспективных абсорбентов для удаления из водной среды и концентрирования различных органических веществ.

До последнего времени в литературе отсутствовали систематические данные о скорости диффузии агрегированных ионов ПАВ в заряженный полимерный гель. Вместе с тем такая информация может быть получена при использовании люминесцентного зонда, характер спектров флуоресценции которого зависит от полярности и вязкости локального микроокружения среды [8]. Одним из наиболее информативных зондов является пирен, широко используемый для исследования мембран, а также ПАВ в растворах [15—22]. Цель настоящей работы — исследование диффузии ионов ПАВ в заряженную полимерную сетку. При этом впервые детально рассмотрен случай взаимодействия положительно заряженного геля с анионным детергентом. В качестве объектов исследования были выбраны гель слабосшитого полидиаллилдиметиламмонийбромида (ДАДМАБ) и додецилсульфат натрия (ДДСН).

Гели ДАДМАБ получали радикальной полимеризацией мономера в 10%-ном водном растворе в присутствии сшивателя N,N'-метилен-бис-акриламида (1 на 200 звеньев). В качестве инициатора использовали редокс-систему: персульфат аммония и N,N,N',N'-тетраметилэтilenдиамин в эквимолярном соотношении ($4 \cdot 10^{-3}$ моль/л). После завершения полимеризации гель промывали в дистиллированной воде в течение двух недель. Благодарение набухшего до равновесия геля составляло 99,8%.

Образцы геля выдерживали в водных растворах ДДСН рассчитанной концентрации в термостате при 25° до постоянной массы. Объем воды в сосудах составлял $4 \cdot 10^5$ мл в расчете на 1 моль заряженных звеньев. Поверхностное натяжение растворов после установления равновесия определяли по стандартной методике, методом отрыва кольца.

Спектры флуоресценции снимали на спектрофлуориметре «Hitachi 850» в диапазоне 345–500 нм. Цепь волны возбуждения составляла 337 нм, толщина кюветы 1 см. Куски геля вырезали по форме кюветы, чтобы полностью заполнить ее объем до высоты 1,0–1,5 см. Образцы подсушивали на воздухе, помещали в кювету и добавляли воду так, чтобы ее содержание в конечном образце было на 10% ниже равновесного. После заполнения кюветы гелем в нее добавляли 1 мл раствора пирена в гексане в концентрации $1,5 \cdot 10^{-2}$ моль/л. После достижения равновесного распределения пирена между гелем и раствором последний сливался с поверхности геля и заливали гель рассчитанным объемом раствора ДДСН в воде в концентрации $7 \cdot 10^{-3}$ моль/л. Коэффициент диффузии D пирена в воде оценивали по формуле [23]

$$\frac{I_t}{I_\infty} = \frac{4}{\pi^{1/2}} \left(\frac{Dt}{l^2} \right)^{1/2}, \quad (1)$$

где I_t и I_∞ — интенсивности флуоресценции в момент времени t и при равновесии, l — расстояние от поверхности геля до места измерения. Коэффициент диффузии молекул ДДСН в геле вычисляли по формуле

$$D = l^2 / 6t \quad (2)$$

Здесь t — промежуток времени между началом диффузии ДДСН и появлением мицеля на расстоянии l от поверхности геля.

Взаимодействие сетки ДАДМАБ с ДДСН в водной среде. При взаимодействии образцов набухшего до равновесия геля с водным раствором ДДСН наблюдаются те же закономерности, которые ранее были обнаружены для систем, включающих анионные гели и катионный детергент [3, 4]. При небольшом (до ~50%) содержании детергента в сетке гель мало изменяет свой объем. Далее наблюдается резкий переход в сколлапсованное состояние, после чего объем геля почти не меняется (рис. 1).

Измеряя поверхностное натяжение окружающего гель раствора, можно по калибровочной кривой найти концентрацию ДДСН в растворе и рассчитать соотношение между анионами ДДСН и катионами сетки в геле θ в зависимости от исходного соотношения компонентов. Полученные этим методом данные указывают на то, что анионы ДДСН эффективно поглощаются катионным гелем (рис. 2).

Прежде чем перейти к описанию исследования взаимодействия катионного геля с ДДСН методом флуоресцентного зонда, рассмотрим кинетику диффузии пирена в гель и в воду. При помещении на поверхность воды в кювете раствора пирена в гексане наблюдается его диффузия в воду. Из кинетической кривой диффузии (рис. 3) в предположении об отсутствии конвекции в системе можно оценить коэффициент диффузии зонда в воде D_{H_2O} по формуле (1). Полученное значение составляет $D = 6 \cdot 10^{-6}$ см²/с.

Сравнение интенсивности флуоресценции зонда после насыщения из используемого в работе раствора и из насыщенного раствора пирена в гексане показывает, что концентрация пирена в воде составляет 45% от значения концентрации его насыщенного раствора ($c_u = 10^{-7}$ моль/л).

На рис. 3 (кривая 2) приведены изменения интенсивности флуоресценции при поглощении пирена гелем ДАДМАБ в условиях, указанных выше. Сравнение кривых 1 и 2 показывает, что скорости диффузии пирена в гель, состоящий практически нацело (на 99,9%) из воды, и в чистую воду близки. Параметр I_3/I_1 , характеризующий полярность микроокружения среды, и ширина спектров также практически не различаются (рис. 4). Конечные

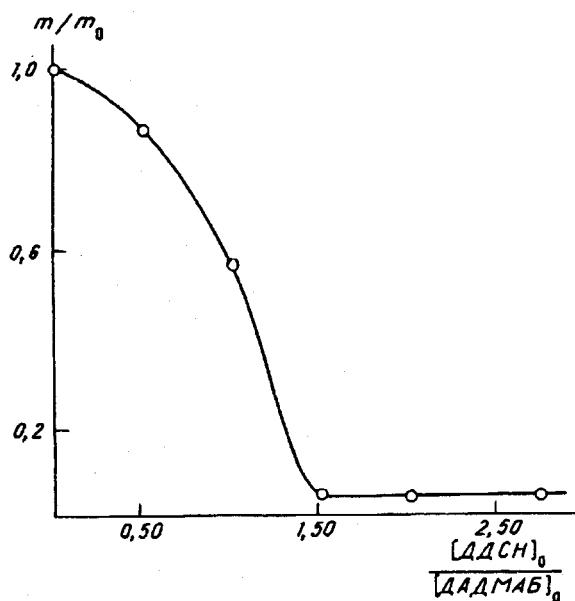


Рис. 1. Зависимость относительной массы геля от соотношения исходных концентраций ДДСН и звеньев сетки ДАДМАБ

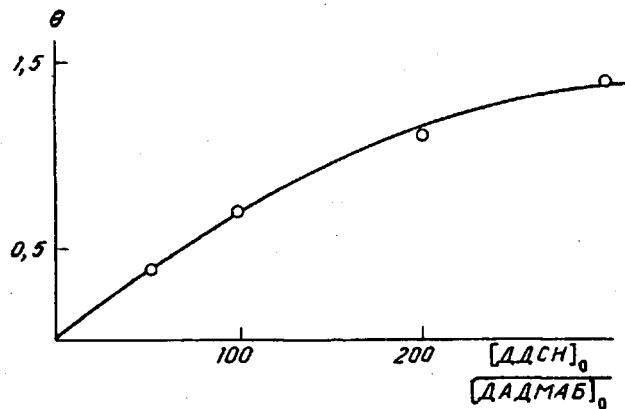


Рис. 2. Зависимость степени заполнения сетки ДАДМАБ анионами ДДСН от соотношения исходных концентраций ДДСН и звеньев сетки

значения интенсивности флуоресценции в воде и в геле совпадают в пределах ошибки измерений. Совокупность приведенных данных указывает на то, что микроокружение пирена в геле практически не отличается от его микроокружения в водной среде. Отсюда с учетом равенства интенсивностей флуоресценции пирена в геле и в воде можно заключить, что концентрация пирена в геле такая же, как в воде.

Измерение спектральных характеристик мономера пирена в воде в присутствии ДДСН. При добавлении раствора ДДСН к раствору пирена в воде наблюдается возрастание интенсивности флуоресценции пирена (рис. 3). При этом спектральные характеристики, в частности интенсивность I_3 и отношение I_3/I_1 , существенно зависят от концентрации раствора ДДСН. При концентрациях ДДСН выше ККМ ($KKM = 8,3 \cdot 10^{-3}$ моль/л) величина отношения интенсивности полос I_3/I_1 составляет 0,97–1,02 вместо 0,66 для воды, т. е. полярность микроокружения зонда существенно уменьшается (таблица). Поскольку объемная доля ДДСН в растворе составляет менее

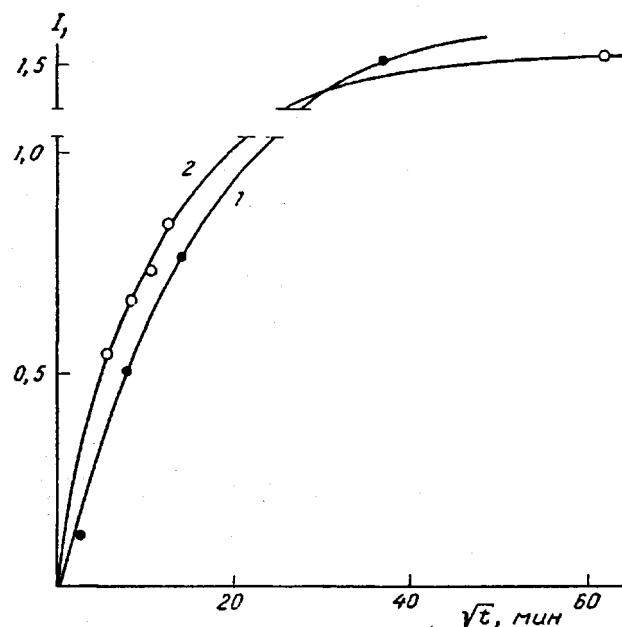


Рис. 3. Кинетические кривые диффузии пирена в воду (1) и в гель ДДМАБ (2)

0,005, такое изменение микроокружения свидетельствует о включении молекул пирена в мицеллы ДДСН. При более низких концентрациях ДДСН величина I_3/I_1 равна 0,70, что несколько превышает величину I_3/I_1 для воды, но существенно ниже соответствующего значения для мицелл. По-видимому, это свидетельствует об образовании неких предмицелярных комплексов в разбавленных растворах ДДСН. Образование такого рода агрегатов в растворах ДДСН с концентрацией ниже ККМ подробно изучено в работе [21].

Эксимерообразование в водном растворе ДДСН. Как известно, эксимеры, т. е. димеры пирена, образуются в результате столкновения возбужденных и невозбужденных молекул пирена за время жизни возбужденного состояния



Для водных растворов пирена вероятность эксимерообразования слишком

Значения отношений интенсивности полос 384 и 373 нм (I_3/I_1) флуоресценции пирена для различных сред

Среда	$c_{\text{ддсн}} \cdot 10^3$, моль/л	I_3/I_1
Вода ДДСН в воде	—	0,66
	2,4	0,70
	3,5	0,70
	7,0	1,02
Гель ДДМАБ	17,0	0,97
	—	0,66
	0,38	0,71
	0,45	0,78
	0,58	0,78
	1,02	0,82

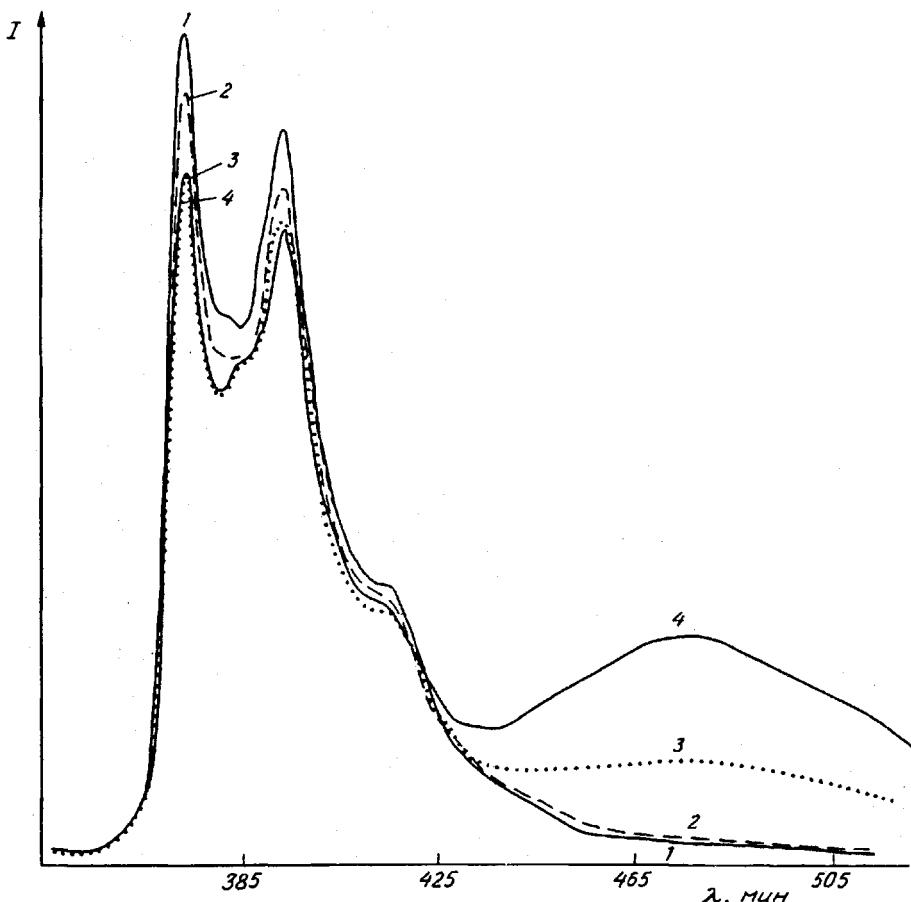


Рис. 4. Спектры флуоресценции пирена в воде (1) и в геле ДАДМАБ (2—4). Концентрация ДДСН 0 (1, 2); $3,8 \cdot 10^{-4}$ (3) и $5,8 \cdot 10^{-4}$ моль/л (4)

мала, чтобы их характеристическое излучение могло проявиться в спектре флуоресценции. В растворах ДДСН при концентрациях ниже $3,5 \cdot 10^{-3}$ моль/л за время наблюдения (3 сут) эксимеры не образуются. Возникновение эксимеров отмечается при концентрациях ДДСН, близких к ККМ ($c_{\text{ддсн}} = 7,0 \cdot 10^{-3}$ моль/л), причем изменения в спектрах проявляются не сразу, как в случае параметра I_3/I_1 , а через достаточно длительное время (2—3 сут) после смешения компонентов.

Зная величину ККМ (ККМ = $8,3 \cdot 10^{-3}$ моль/л), число агрегации ДДСН ($N = 62$) [24] и концентрацию пирена, легко рассчитать, что при указанной концентрации на одну молекулу зонда приходится около 3000 мицелл детергента. При случайному распределении пирена между мицеллами вероятность попадания двух молекул зонда в одну мицеллу составляет 0,0003, т. е. пик, отвечающий флуоресценции эксимеров, должен быть очень слабым, что и наблюдается на опыте сразу после смешения компонентов. Отсюда следует, что эксимеры образуются вследствие протекания более медленных процессов диспропорционирования молекул пирена между мицеллами детергента. Стадией, определяющей скорость такого диспропорционирования, может быть как столкновение двух мицелл, так и высвобождение пирена в результате выхода из мицеллы или распада мицеллы. При больших концентрациях ДДСН ($c_{\text{ддсн}} = 1,7 \cdot 10^{-2}$ моль/л) эксимерообразования не отмечается даже через 5 сут после смешения компонентов.

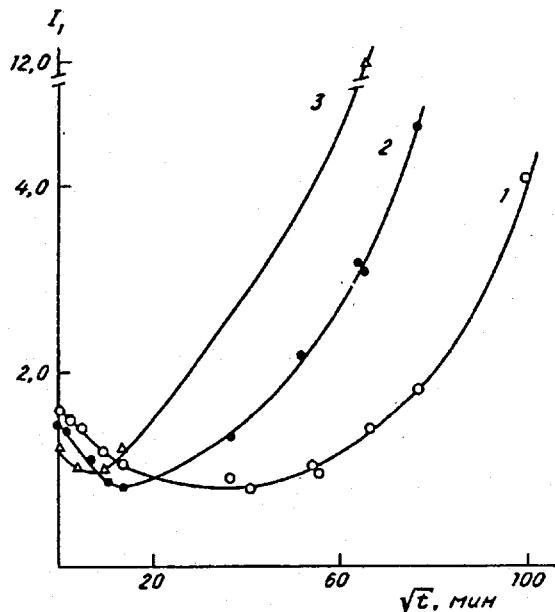


Рис. 5. Временная зависимость интенсивности полосы 373 нм в спектре флуоресценции пирена для системы гель ДАДМАБ — ДДСН — пирен. Концентрация ДДСН $c \cdot 10^{-4} = 3,8$ (1); 5,2 (2) и 5,8 моль/л (3). Высота столба геля в кювете $h = 1,55$ (1); 1,3 (2) и 1,0 см (3)

Последний факт объясняется большим избытком мицелл по отношению к молекулам пирена.

Диффузия ДДСН в гель. При нанесении раствора ДДСН на поверхность геля ДАДМАБ, содержащего зонд, в концентрации 3,8—5,8 моль/л (в расчете на суммарный объем геля) первоначально наблюдается уменьшение интенсивности флуоресценции пирена, а величина отношения I_3/I_1 остается неизменной (рис. 5). Далее через ~1—1,5 ч (в зависимости от высоты образца) интенсивность флуоресценции и величина отношения I_3/I_1 начинают возрастать, причем последняя величина достигает предельного значения, равного 0,78—0,82 для $c_{\text{ддсн}} > 4,5 \cdot 10^{-4}$ моль/л. Для более низких концентраций ДДСН предельное значение отношения I_3/I_1 составляет 0,71. Полученные результаты позволяют предположить, что при помещении раствора ДДСН на поверхность геля первоначально происходит диффузия пирена по направлению к ПАВ. Это отражается в падении интенсивности флуоресценции пирена и неизменности соотношения I_3/I_1 в начальный период времени. В дальнейшем по мере диффузии ПАВ в объем геля наблюдаемый спектр флуоресценции отвечает излучению молекул зонда, включенных в состав агрегатов ПАВ.

Действительно, при исследованных концентрациях ПАВ в геле через 2—3 сут после начала эксперимента в спектрах флуоресценции пирена обнаруживается излучение эксимеров. Интенсивность излучения эксимеров резко возрастает в области концентраций $(5,2—5,8) \cdot 10^{-4}$ моль/л, что свидетельствует о нарастающем процессе мицеллообразования в этой области концентраций. Таким образом, совокупность приведенных данных позволяет заключить, что значения концентраций, при которых начинается образование агрегатов ДДСН в геле, составляют $(5,5 \pm 0,3) \cdot 10^{-4}$ моль/л, т. е. на порядок и более ниже, чем для раствора ДДСН в воде.

Величина отношения I_3/I_1 для разных сред приведена в таблице. Видно,

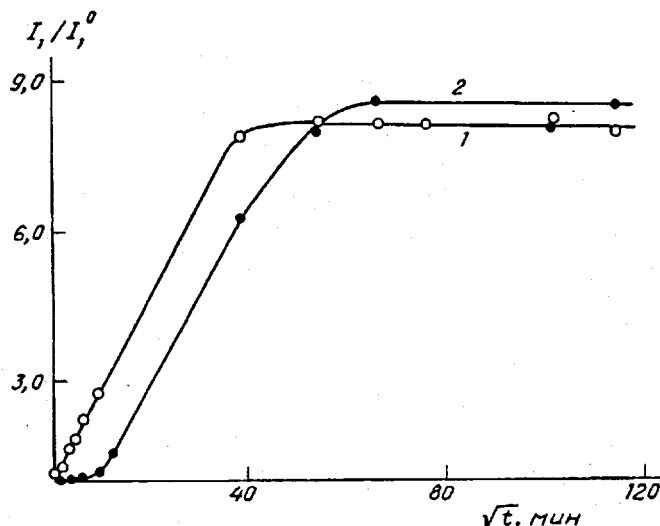


Рис. 6. Временная зависимость отношения интенсивности полосы 373 нм пирена в текущий I_3 и начальный I_1^0 моменты времени для верхнего (1) и нижнего (2) слоя геля ДАДМАБ. Концентрация ДДСН равна $1,02 \cdot 10^{-3}$ моль/л

что полярность микроокружения зонда в мицеллах ДДСН в геле заметно выше, чем в воде. Из представленных данных следует также, что полярность микроокружения существенно зависит от структуры ПЭК. Так, для пирена, включенного в ПЭК, образованный цетилпиридинийбромидом, величина соответствующего отношения равна 1,21 [8]. Отсюда можно заключить, что структура агрегатов ионного дегтергента в полиэлектролитной сетке существенно отличается от структуры мицелл в воде.

Мицеллы ПАВ в геле, несмотря на другую структуру, чем в воде, способны солюбилизировать органические вещества. Так, показано, что гель ДАДМАБ, содержащий ДДСН в концентрации $5,8 \cdot 10^{-4}$ моль/л и пирен, способен солюбилизировать толуол. При этом наблюдаются заметные изменения в спектрах флуоресценции зонда: величина отношения I_3/I_1 возрастает на 0,07, а интенсивность флуоресценции эксимеров увеличивается на 30 %. Такое изменение указанных параметров означает, что полярность микроокружения зонда в агрегатах ПАВ уменьшается и что, по-видимому, также уменьшается микровязкость внутри этих агрегатов.

Ширина возбуждающего пучка света в спектрофотометре, использованном в работе, составляет ~ 1 мм. С целью независимого измерения коэффициента диффузии агрегатов ПАВ в геле и кинетики эксимерообразования проводилось сканирование верхнего и нижнего, примыкающего к дну кюветы, слоев геля. Результаты экспериментов приведены на рис. 6. В верхнем слое геля сразу после контакта с ДДСН наблюдается возрастание интенсивности флуоресценций, которое достигает предельного значения через 23 ч. При этом величина отношения I_3/I_1 уже через 5 мин становится равной 0,80. Процессы эксимерообразования протекают значительно медленнее, чем диффузия через поверхностный слой геля, и завершаются лишь через 170 ч после начала эксперимента. Сравнение времен эксимерообразования в растворе ДДСН и в геле показывает, что скорости этих процессов близки.

Возрастание интенсивности флуоресценции и изменение отношения I_3/I_1 в нижней части кюветы на расстоянии 0,5 см от поверхности геля наблюдается через ~ 100 мин после начала эксперимента. Зная «время проскока», можно по формуле (2) оценить коэффициент диффузии агрегатов ДДСН в геле

($D = 5 \cdot 10^{-6}$ см 2 /с). Для сравнения следует указать, что коэффициенты диффузии глобулярных частиц с размерами, характерными для мицелл ДДСН в воде, составляют $(4-5) \cdot 10^{-7}$ см 2 /с [25]. Таким образом, диффузия заряженных ассоциатов ДДСН в полиэлектролитном геле протекает с более высокими скоростями, чем в воде.

В ранее проведенных исследованиях было показано, что ионы детергентов при их недостатке диспропорционируют в полиэлектролитной сетке, образуя области, насыщенные ПАВ и практически свободные от ПАВ [4, 5, 7, 10]. Представленные выше результаты показывают, что такое диспропорционирование реализуется не всегда. Различие между экспериментами, выполненными ранее и в настоящей работе, состоит в том, что в цитируемых работах образец помещался в большой объем воды и при обмене противоионов геля на ионы детергента низкомолекулярная соль выделялась во внешний раствор. В условиях экспериментов, описанных выше, противоионы остаются в полимерной сетке, создавая там ионную силу и ослабляя взаимодействие полиэлектролитной сетки с ПАВ.

Следует отметить, что диффузия агрегатов ионных детергентов в полиэлектролитных сетках, динамика перераспределения солюбилизованных ими гидрофобных веществ являются сложными процессами, исследование которых представляет не только теоретический, но и практический интерес в связи с созданием новых абсорбентов на основе указанных комплексов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Стародубцев С. Г., Рябина В. Р., Василевская В. В., Хохлов А. Р.//Синтез, структура и свойства сетчатых полимеров. Зисингород, 1988. С. 164.
2. Большунов А. В., Калинин А. В., Рябина В. Р., Стародубцев С. Г., Хохлов А. Р.//Тез. докл. II Всесоюз. конф. «Интерполимерные комплексы». Рига, 1989. С. 110.
3. Стародубцев С. Г., Рябина В. Р., Хохлов А. Р.//Высокомолек. соед. А. 1990. Т. 32. № 5. С. 969.
4. Стародубцев С. Г.//Высокомолек. соед. Б. 1990. Т. 31. № 12. С. 925.
5. Зезин А. Б.//Тез. докл. Всесоюз. конф. «Фундаментальные проблемы современной науки о полимерах». Т. 2. Л., 1990. С. 61.
6. Крамаренко Е. Ю., Махаева Е. Е., Стародубцев С. Г., Хохлов А. Р.//Тез. докл. Всесоюз. конф. «Фундаментальные проблемы современной науки о полимерах». Т. 2. Л., 1990. С. 44.
7. Рогачева В. Б., Чупятоц А. М., Хандуриня Ю. В., Зезин А. Б.//Тез. докл. Всесоюз. конф. «Фундаментальные проблемы современной науки о полимерах». Т. 2. Л., 1990. С. 91.
8. Bisengaev A. K., Machaeva E. E., Saletsky A. M., Starodubtsev S. G.//Network 91. Conference «Polymer Networks: synthesis, structure and properties». Moscow, 1991. P. 51.
9. Khokhlov A. R., Kramarenko Е. Yu., Machaeva Е. E., Philipova O. E., Starodubtsev S. G.//Network 91. Conference «Polymer Networks: synthesis, structure and properties». Moscow, 1991. P. 55.
10. Rogacheva V. B., Chandurina Yu. V., Zelin A. B.//Network 91. Conference «Polymer Networks: synthesis, structure and properties». Moscow, 1991. P. 49.
11. Махаева Е. Е., Стародубцев С. Г., Сипникова Н. Л.//Тез. докл. IV Всесоюз. конф. «Водорастворимые полимеры и их применение». Иркутск, 1991. С. 175.
12. Khandurina Yu. V.//Modern Problems of Physical Chemistry of Macromolecules. Intern. school-seminar. Puschino, 1991. P. 119.
13. Kramarenko Е. Yu., Starodubtsev S. G., Khokhlov A. R.//Modern Problems of Physical Chemistry of Macromolecules. Intern. school-seminar. Puschino, 1991. P. 124.
14. Василевская В. В., Крамаренко Е. Ю., Хохлов А. Р.//Высокомолек. соед. А. 1991. Т. 33. № 5. С. 1062.
15. Владимиров Ю. А., Добречев Г. Е. Флуоресцентные зонды в исследовании биологических мембран. М., 1980. 320 с.
16. Добречев Г. Е. Флуоресцентные зонды в исследовании клеток, мембран и липопротеинов. М., 1989. 274 с.
17. Konuk R., Cornelis J., McGlynn S. P.//J. Phys. Chem. 1989. V. 93. № 21. P. 7405.
18. Muto Y., Esumi K., Meguro K., Lana R.//Langmuir. 1989. V. 5. № 3. P. 885.
19. Siemianczuk A., Ware W. R.//Chem. Phys. Lett. 1989. V. 160. № 3. P. 285.
20. Siemianczuk A., Ware W. R.//Chem. Phys. Lett. 1990. V. 167. № 3. P. 263.
21. Ndou T. T., Wandruszka R.//J. Lumin. 1990. V. 46. № 1. P. 33.

22. Abuin E. V., Sciano J. C.//J. Amer. Chem. Soc. 1984. V. 106. № 21. P. 6274.
23. Тагер А. А. Физикохимия полимеров. М., 1978. 544 с.
24. Furth A. J.//Anal. Biochem. 1980. V. 109. № 1. P. 207.
25. Тенфорд Ч. Физическая химия полимеров. М., 1965. 772 с.

Московский государственный
университет им. М. В. Ломоносова

Поступила в редакцию
17.10.91

O. Ye. Filippova, Ye. Ye. Makhaeva, S. G. Starodubtsev

INTERACTION OF SLIGHTLY CROSSLINKED
DIALLYLDIMETHYLAMMONIUM BROMIDE GEL
WITH SODIUM DODECYL SULFATE

S u m m a r y

Interaction of slightly crosslinked diallyldimethylammonium bromide gel swelled in water with sodium dodecyl sulfate has been studied. The contact of the surfactant with a network results in its absorption and in the collapse of a gel after absorption of sufficient amount of the surfactant. Dynamics of the change of microsurrounding of the pyrene probe in a gel under diffusion of the surfactant into a sample has been studied by the fluorescence spectroscopy method. The coefficient of diffusion of surfactant aggregates in a swelled network is evaluated $D = 5 \cdot 10^{-6} \text{ cm}^2/\text{sec}$. The probability of the eximer formation in a gel is shown to increase slowly with time, apparently because of the slow disproportion of probe molecules between surfactant aggregates.