

УДК 541.64.532.73

ВЗАЙМОДЕЙСТВИЕ ГЕЛЯ  
ПОЛИ(ДИАЛЛИДИМИТЕЛАММОНИЙ ХЛОРИДА)  
С ПРОТИВОПОЛОЖНО ЗАРЯЖЕННЫМИ ОРГАНИЧЕСКИМИ  
КРАСИТЕЛЯМИ: ПОВЕДЕНИЕ В РАСТВОРАХ СОЛЕЙ

© 2000 г. И. Р. Насимова, Е. Е. Махаева, А. Р. Хохлов

Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова. Физический факультет  
119899 Москва, Воробьевы горы

Поступила в редакцию 25.05.99 г.

Принята в печать 30.08.99 г.

Изучено взаимодействие слабосшитого катионного гидрогеля на основе поли(диаллидиметиламмоний хлорида) с противоположно заряженными водорастворимыми красителями – ализариновым красным и пирокатехиновым фиолетовым. Обнаружено, что для данных систем наблюдается эффективная абсорбция красителя гелем, приводящая к коллапсу геля. Исследованы спектры поглощения комплексов гель–краситель. Показано, что спектр красителя, иммобилизованного в геле, не совпадает со спектром водного раствора красителя той же концентрации. Проанализирована устойчивость комплексов гель–краситель в водных растворах  $\text{NaCl}$  и  $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$  как функция концентрации соли. Установлено, что эти комплексы устойчивы в солевых растворах: доля выделившегося красителя в исследованном интервале концентраций не превышает 10% абсорбированного красителя. Исследованы спектры поглощения комплексов гель–краситель– $\text{Al}^{3+}$ . Они свидетельствуют об образовании внутрикомплексных соединений краситель–ион металла внутри геля, что приводит к дополнительному сжатию геля.

Полимерные гели являются хорошими абсорбентами для различных веществ, как органических, так и неорганических [1]. В ряде работ [2–5] исследовано поведение полиэлектролитных гелей в растворах противоположно заряженных мицеллообразующих ПАВ. Показано, что молекулы ионогенных ПАВ, являющиеся амфи菲尔ными соединениями, интенсивно абсорбируются полимерной сеткой, в результате чего их концентрация внутри сетки существенно повышается и может превысить критическую концентрацию мицеллообразования. Внутри сетки образуются мицеллы, осмотическое давление свободных молекул ПАВ внутри сетки уменьшается и сетка коллапсирует.

Многие органические водорастворимые красители также являются ионогенными соединениями, молекулы которых содержат как гидрофобные, так и гидрофильные группы. Ряд работ посвящен исследованиям взаимодействия красителей с линейными полимерами в водных растворах [6–10] и с полиэлектролитными гелями [11, 12]. В этих ра-

ботах выделены два основных типа взаимодействий, приводящих к связыванию молекул красителя с полимерными молекулами: ван-дер-ваальсовое притяжение между молекулами и гидрофобное взаимодействие; кулоновское взаимодействие между ионами красителей и заряженными звеньями полимерных молекул.

Известно, что определенные красители являются селективными реагентами на ионы металлов в водных растворах. Они способны образовывать окрашенные внутрикомплексные соединения с ионами металлов, что широко используется для выделения и определения ионов металлов. В этой связи несомненный интерес представляют системы гидрогель–краситель как селективные абсорбенты ионов металлов.

Исследованы системы на основе поливинилпиридина, модифицированного дитизоном, являющимся селективным реагентом на золото и ртуть [13, 14]. Проанализирована возможность применения таких систем для селективной абсорбции

**Таблица 1. Характеристики используемых красителей**

Краситель	Химическая формула	<i>M</i>	Длина волны полосы поглощения $\lambda$ , нм	Коэффициент поглощения $\epsilon$
Ализариновый красный		342.26	260	$24863 \pm 410$
Пирокатехиновый фиолетовый		386.38	280 442	$9947 \pm 10$ $13273 \pm 184$

#### \* Реагенты на ионы алюминия.

золота и ртути из водных растворов. Показано, что подобные системы могут использоваться для выделения ионов тяжелых металлов из сточных вод.

Цель настоящей работы – исследовать взаимодействие катионного геля поли(диаллилдиметиламмоний хлорида) с анионными красителями али-зариновым красным (АК) и пирокатехиновым фиолетовым (ПФ) (табл. 1); изучить поведение систем гель–краситель в водных растворах солей. Используемые красители – амфи菲尔ные соединения, содержащие как гидрофобные, так и гидрофильные молекулярные группы. Основываясь на данных, приведенных в работах [2–12], можно предположить, что красители будут хорошо абсорбироваться противоположно заряженной полимерной сеткой. Можно также ожидать, что поведение систем полиэлектролитный гель–противоположно заряженный краситель будет аналогичным поведению систем полиэлектролитный гель–противоположно заряженное ПАВ.

## ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Гидрогели на основе диаллилдиметиламмоний хлорида (I) получали радикальной полимеризацией соединения I в водной среде в присутствии сшивателя N,N'-метилен-бис-акриламида (1 звено сшивающего агента на 250 звеньев соединения I). В качестве инициатора использовали редокс-систему персульфат аммония и N,N,N',N'-тетраметилэтилендиамин. Исходное содержание соединения I 65 об. %. Раствор мономера, инициатора и сшивателя перемешивали и заливали между стекла-

ми. Полимеризацию осуществляли 1 сутки при 20°C. Полученные гели отмывали в дистиллированной воде в течение 2 недель.

Долю полимера в синтезированных гелях определяли по отношению массы высущенного геля  $m_{\text{сух}}$  к массе геля, набухшего в растворителе,  $m_{\text{наб.}}$ . Отношение  $m_{\text{в.в.}}/m_{\text{наб.}}$  составляло 0.004.

Спектры поглощения красителей измеряли на спектрофотометре "Hewlett Packard 8452A" в области длины волн 200–800 нм. Растворы наливали в кюветы толщиной 0.1 и 1 см. Пленки помещали между стеклами. При этом базовую линию определяли по неокрашенным пленкам, набухшим в соответствующем растворителе. Толщину пленок измеряли с помощью микрометра с точностью 0.01 мм.

Эффективность абсорбции красителей гелями γ характеризовали отношением числа абсорбированных молекул α к числу звеньев сетки. Число абсорбированных молекул оценивали по изменению концентрации красителя во внешнем растворе

$$\alpha = \left( c_0 - \frac{D}{l\varepsilon} \right) V,$$

где  $c_0$  – исходная концентрация (моль/л),  $V$  – объем раствора (л),  $D$  – оптическая плотность раствора,  $l$  – толщина измеряемого объекта (мм),  $\epsilon$  – моль-ный коэффициент светопоглощения. Значения  $\epsilon$ , определенные по калибровочным графикам, приведены в табл. 1.

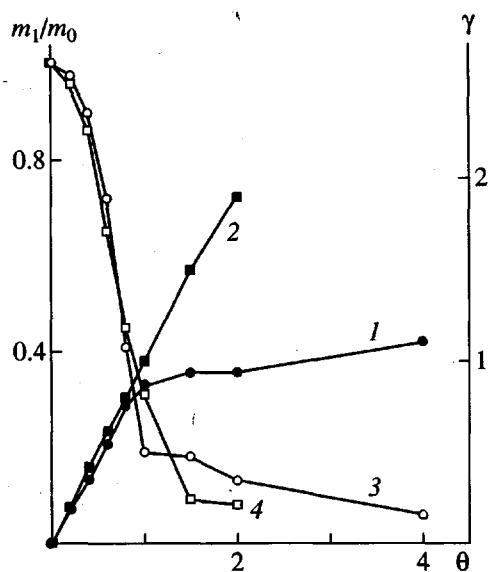


Рис. 1. Эффективность абсорбции красителя гелем  $\gamma$  (1, 2) и отношение массы геля, абсорбированного красителем, к исходной массе геля  $m_1/m_0$  (3, 4) как функции исходного соотношения молекул красителя и звеньев сетки  $\theta$ . 1, 3 – ПФ; 2, 4 – АК.

## РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

При помещении образцов геля в водные растворы красителей различной концентрации (отношение объема раствора к объему геля для ПФ 20 : 1, для АК 50 : 1) наблюдается эффективная абсорбция красителей гелем. На рис. 1 приведены зависимости относительного количества сорбированных молекул  $\gamma$  от величины  $\theta$ , представляющей собой отношение исходного количества молекул красителя к числу звеньев сетки (кривые 1, 2). Видно, что в рассмотренном интервале концент-

Таблица 2. Равновесные концентрации красителя в растворе и геле для алициаринового красного (в числителе) и пирокатехинового фиолетового (в знаменателе)

$c_0 \times 10^3$ , моль/л	$c_{\text{вн}} \times 10^5$ , моль/л	$c_t \times 10^3$ , моль/л
0.15/0.40	0.28/4.2	7.8/7.3
0.30/0.70	0.52/6.5	17.1/14.2
0.45/1.12	0.68/10	34.1/28.6
0.59/1.52	1.00/8.8	63.1/70.8
0.74/1.84	1.84/25.3	119.1/186.4
1.10/2.85	4.50/100.0	632.0/200.0
1.55/3.70	10.1/200.0	869.0/270.0

раций практически весь алициариновый красный, содержащийся в растворе, абсорбируется сеткой. При этом достигается двукратный избыток абсорбированного красителя по отношению к числу мономерных звеньев сетки. В случае пирокатехинового фиолетового при  $\theta > 1$ ,  $\gamma \sim 1$ , т.е. на одно звено полимерной сетки приходится одна абсорбированная молекула красителя. В обеих исследуемых системах концентрация красителя внутри геля  $c_t$  на несколько порядков превышает концентрацию во внешнем растворе  $c_{\text{вн}}$  (табл. 2).

При помещении сетки в раствор красителя происходит реакция ионного обмена, в результате которой часть молекул красителя переходит внутрь сетки, а противоионы сетки уходят во внешний раствор. Краситель концентрируется в геле, так как гидрофобным частям молекул красителя энергетически выгодно образовывать ассоциаты с гидрофобными частями звеньев соединения I. Агрегация молекул красителей в полизелитролитном геле, как и в случае противоположно заряженных ПАВ, облегчается тем, что заряды агрегатов нейтрализуются зарядами сетки, изначально иммобилизованными в геле [15].

Абсорбция молекул красителя сопровождается сжатием полимерной сетки (рис. 1, кривые 3, 4), которое может быть связано с двумя причинами. Во-первых, оно может быть обусловлено уменьшением осмотического давления противоионов вследствие агрегирования ионов красителя при их концентрировании внутри сетки. Во-вторых, причиной сжатия может быть появление дополнительных сшивок вследствие образования комплексов молекул красителя со звеньями сетки.

Различие в эффективности абсорбции АК и ПФ, вероятно, можно объяснить различным состоянием молекул красителя при их концентрировании внутри сетки.

Для выяснения состояния молекул красителя внутри сетки были проведены исследования спектров поглощения полимерных пленок, содержащих известное количество красителя. Концентрация красителя в пленке оценивалась по изменению концентрации во внешнем растворе. На рис. 2 приведены спектры поглощения пленок в сравнении со спектрами водных растворов красителя. Последние были получены с использованием кюветы толщиной 1 мм, соответствующей толщине пленки. Видно, что спектр красителя, иммобилизованного в геле, не совпадает со спектром водного раствора красителя той же концентрации. В случае геля для пирокатехинового фиолетового уменьшается оптическая плотность полос поглощения, но положение максимумов поглощения не

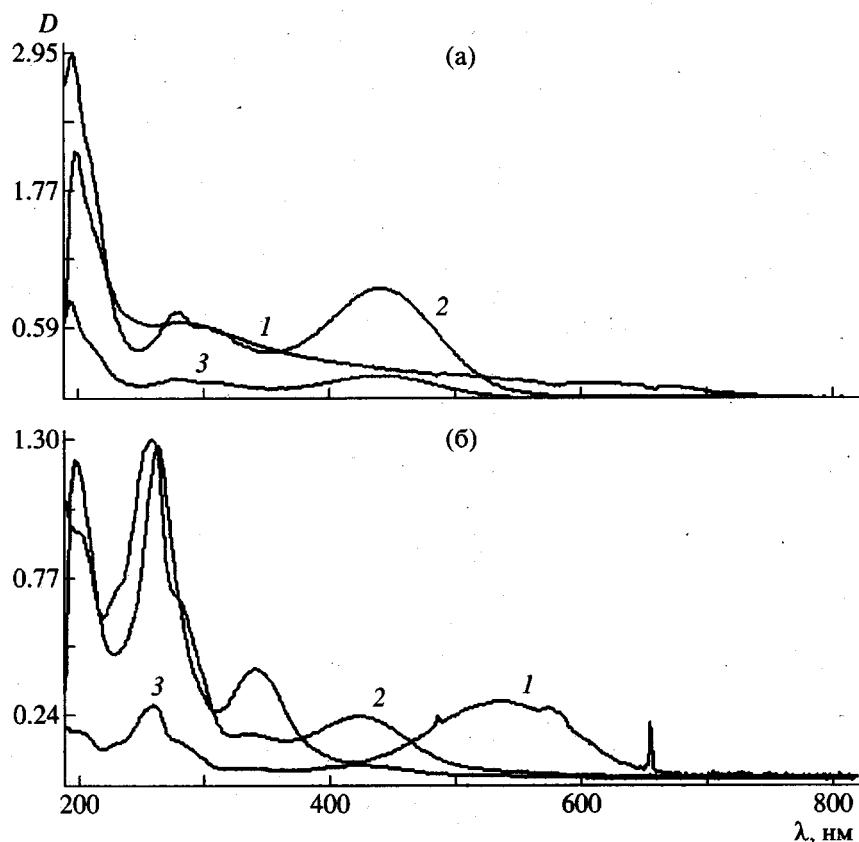


Рис. 2. Спектры поглощения ПФ (а) и АК (б) в пленке (1) и в водных растворах (2, 3). Концентрация красителя  $7.0 \times 10^{-4}$  (1, 2) и  $1.4 \times 10^{-4}$  моль/л (3).

меняется (рис. 2а). В то же время для АК наблюдается сдвиг максимума поглощения в сторону более коротких длин волн и появление нового максимума при  $\lambda = 538$  нм (рис. 2б).

Этот факт можно объяснить, предполагая, что молекулы АК в пленке и в растворе находятся в разных состояниях. Можно предположить два варианта. Первый: молекулы красителя образуют комплексы со звеньями сетки. Известно, что образование комплексов типа донор–акцептор электронной пары–акцептор электронной пары между некоторыми соединениями приводит к появлению окраски в длинноволновой области спектра. Это явление связано с переносом электронов от молекулы–донора к молекуле–акцептору [16]. Во втором варианте молекулы красителя агрегируют между собой, образуя димеры, тримеры и т.д. В большинстве растворителей, особенно в воде, ионы красителей, начиная с концентрации порядка  $10^{-3}$  моль/л, присутствуют в виде димеров, т.е. двойных ионов, несмотря на одноименный заряд, который должен вызывать их взаимное отталкивание [17]. Максимум поглощения димерного иона смешен

на величину от 1 до 50 нм в сторону короткой длины волн по отношению к максимуму мономерного иона. Мольный коэффициент поглощения димера в ~2 раза больше, чем для мономера [18]. В работах [8–10] показано, что добавление полиэлектролитов в водные растворы красителей вызывает изменение их спектральных параметров, характерное для процессов ассоциации. При этом эффективность ассоциации зависит от соотношения концентраций молекул красителей и полиэлектролита. Процесс взаимодействия полиэлектролита с красителем носит двухстадийный характер. На первой стадии происходит абсорбция ионных молекул красителей на заряженных сегментах полиэлектролита за счет электростатического взаимодействия. На второй стадии, когда реализуется достаточно сильное локальное концентрирование молекул красителей, происходит их агрегация в димеры и более сложные ассоциаты. Вероятно, для исследуемых систем характерно образование комплексов между полимерной сеткой и агрегатами АК (димерами, тримерами и т.д.). Данное предположение также объясняет двукратный избыток абсорбированного АК по срав-

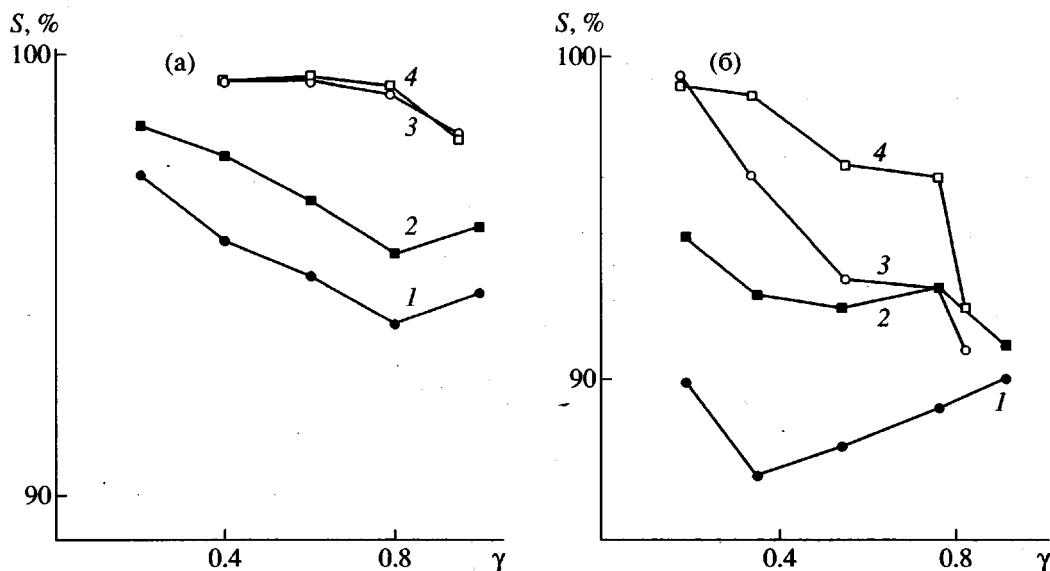


Рис. 3. Доля неразрушенного комплекса гель-АК (а) и гель-ПФ (б) в растворах солей  $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$  (1, 2) и  $\text{NaCl}$  (3, 4). Мольное отношение соли и красителя  $\phi = 1$  (1, 3) и 2 (2, 4).

нению с числом звеньев полимерной сетки (рис. 1, кривая 2).

Следующим этапом работы было изучение устойчивости комплексов гель-краситель к действию водных растворов солей. Устойчивость комплексов мы характеризуем отношением количества красителя в геле после помещения геля в водный солевой раствор к исходному количеству красителя в геле. Можно ожидать, что устойчивость будет зависеть от ионной силы раствора. Так, например, в работе [2] показано, что увеличение ионной силы раствора приводит к разрушению комплекса сетка-ПАВ.

В настоящей работе исследована устойчивость комплексов, образованных гелем с АК и ПФ, в водных растворах  $\text{NaCl}$  и  $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ . Образцы геля, содержащего известное количество абсорбированного красителя, помещались в растворы солей  $\text{NaCl}$  и  $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ . Мольное отношение количества соли во внешнем растворе и количества красителя, абсорбированного в геле,  $\phi$  было равно 1 и 2. Величина pH исследуемых растворов  $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$  составляла ~4.

Здесь следует подчеркнуть, что оба рассматриваемых красителя являются хелатообразующими реагентами для ионов  $\text{Al}^{3+}$  [19]. ПФ применяется для фотометрического определения алюминия в водных растворах. Наиболее эффективно комплексообразование происходит при  $\text{pH} \sim 5$ , максимум

поглощения комплекса наблюдается при длине волны  $\lambda = 615 \text{ nm}$  [20].

В исследуемых условиях часть красителя вымывается из геля, о чем свидетельствует окрашивание водного раствора. Для определения концентрации выделившегося красителя в растворах  $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$  были построены калибровочные кривые поглощения комплексов  $\text{Al}^{3+}$ -краситель для различных концентраций  $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ , таких, что в растворе всегда имелся избыток ионов алюминия и весь краситель участвовал в комплексообразовании. На рис. 3 приведены зависимости величины  $S$ , характеризующей устойчивость комплексов гель-краситель к действию солевых растворов, от содержания красителя в геле  $\gamma$ . Величину  $S$ , т.е. долю неразрушенного комплекса, рассчитывали как

$$S = \frac{M - M_p}{M} \times 100\%,$$

где  $M$  – исходное количество молей красителя в геле,  $M_p$  – количество молей вымытого красителя.

Для всех исследуемых систем повышение концентрации соли во внешнем растворе приводит к увеличению доли вымытого красителя, однако в исследованном интервале концентраций доля вымытого красителя не превышает 10%. Устойчивость комплексов геля с АК выше, чем у комплексов геля с ПФ. Различие в поведении комплексов гель-краситель можно связать с раз-

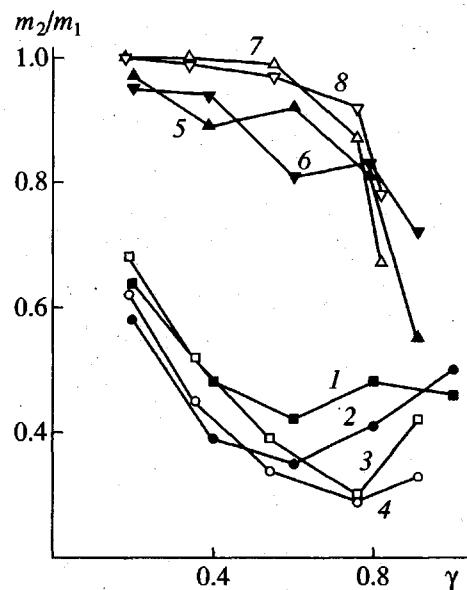


Рис. 4. Отношение массы гелей, содержащих краситель в растворах солей  $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$  (1-4) и  $\text{NaCl}$  (5-8) к их массе до погружения в солевой раствор как функция  $\gamma$ .  $\phi = 1$  (1, 3, 5, 7) и 2 (2, 4, 6, 8); 1, 2, 5, 6 - АК; 3, 4, 7, 8 - ПФ.

личным состоянием рассматриваемых красителей в сетке. Более высокая устойчивость систем с АК в растворах солей может быть связана с образованием комплексов типа донор электронной пары-акцептор электронной пары между АК и звеньями сетки.

На рис. 4 приведено отношение массы образца гель-краситель в солевом растворе  $m_2$  к его массе до погружения в раствор  $m_1$  в зависимости от содержания красителя в геле  $\gamma$ . Видно, что при погружении в растворы  $\text{NaCl}$  и  $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$  образцы ведут себя по-разному. Более сильное сжатие гелей в случае  $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$  можно объяснить тем, что проникающие в гель ионы  $\text{Al}^{3+}$  образуют хелатные комплексы с молекулами красителя. Это приводит к дополнительному сшиванию и, как следствие, к сжатию геля. Об образовании комплексов  $\text{Al}^{3+}$  с красителями внутри геля свидетельствует изменение окраски геля, наблюдаемое почти сразу после погружения геля в раствор  $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ . Кроме того, дополнительное сшивание

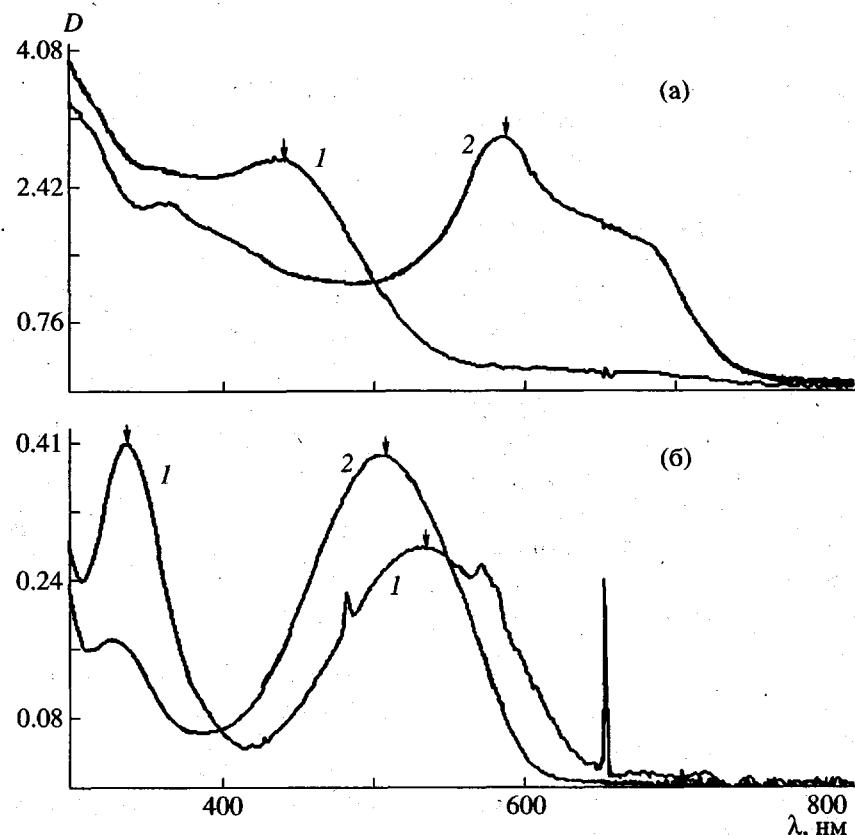


Рис. 5. Спектры поглощения ПФ (а) и АК (б) в исходной пленке (1) и в пленке, погруженной в раствор  $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ .

геля происходит в результате замещения одновалентных ионов ( $\text{Cl}^-$  и красителей) ионами  $(\text{SO}_4)^{2-}$ . Небольшое сжатие геля имеет место и в растворах  $\text{NaCl}$ , но заметное уменьшение массы геля наблюдается лишь при высоком содержании красителя в геле.

На рис. 5 показано изменение спектра поглощения, происходящее при погружении пленки гель–краситель в раствор  $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ , для ПФ (рис. 5а) и АК (рис. 5б). Сдвиг максимумов спектров поглощения для ПФ с 444 на 585 нм и АК с 540 на 510 нм, а также уменьшение интенсивности максимума при 340 нм свидетельствует об образовании внутри пленки внутрикомплексных соединений ионов  $\text{Al}^{3+}$  с исследуемыми красителями. Небольшой сдвиг максимумов поглощения чистого красителя и комплекса краситель–алюминий для ПФ, по сравнению с литературными данными [20], можно объяснить различием кислотности среды.

Таким образом, в водных растворах наблюдается интенсивная абсорбция водорастворимых анионных красителей противоположно заряженным полимерным гидрогелем, приводящая к концентрированию красителя внутри геля. Абсорбция красителей сопровождается коллацом полимерной сетки, который обусловлен уменьшением осмотического давления противоионов в результате агрегирования ионов красителя при их концентрировании внутри сетки, и появлением дополнительных сшивок вследствие образования комплексов типа донор–акцептор электронной пары между молекулами красителя и звеньями сетки. Высокая устойчивость комплексов в растворах солей, образование хелатных комплексов ионов  $\text{Al}^{3+}$  с молекулами красителей внутри геля свидетельствуют о том, что эти системы являются перспективными для создания на их основе сенсоров и решения задач, связанных с выделением ионов металлов из водных растворов.

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Molyneux P. Water-soluble Synthetic Polymers: Properties and Behavior. Florida: CRC Press, 1985.
2. Рябина В.Р., Стародубцев С.Г., Хохлов А.Р. // Высокомолек. соед. А. 1990. Т. 32. № 5. С. 969.
3. Le Thi Minh Tuanh, Makhaeva E.E., Khokhlov A.R. // Polymer Gel and Networks. 1997. V. 5. P. 357.
4. Ле Минь Тхань, Махаева Е.Е., Стародубцев С.Г. // Высокомолек. соед. А. 1993. Т. 35. № 4. С. 408.
5. Khokhlov A.R., Kramarenko E.Yu., Makhaeva E.E., Starodubtzev S.G. // Macromolecules. 1992. V. 25. № 18. P. 4779.
6. Toru Takagishi, Kiyoaki Yoshikawa, Hiromitsu Hanano, Nobuhinco Kuroki // J. Polym. Sci., Polym. Chem. Ed. 1985. V. 23. № 1. P. 37.
7. Handel T.M., Cohen H.L., Tan J.S. // Macromolecules. 1985. V. 18. № 6. P. 1200.
8. Акимов А.И., Вязанкина Л.А., Левшин Л.В., Салецкий А.М. // Журн. прикл. спектроскопии. 1993. Т. 58. № 3/4. С. 325.
9. Биссенбаев А.К., Вязанкина Л.А., Мукушев Б.Т., Салецкий А.М. // Журн. прикл. спектроскопии. 1994. Т. 61. № 5/6. С. 406.
10. Биссенбаев А.К., Зуаи А., Левшин Л.В., Салецкий А.М. // Журн. прикл. спектроскопии. 1990. Т. 52. № 3. С. 424.
11. Erdener Karadag, Duesun Saraydin, Olgun Guven // J. Appl. Polym. Sci. 1996. V. 61. P. 2367.
12. Simitzis J. // Polymer. 1995. V. 36. № 5. P. 1017.
13. Rupal Shah, Surekha Devi // Analyst. 1996. V. 121. P. 807.
14. Rupal Shan, Surekha Devi // React. and Funct. Polym. 1996. V. 31. P. 1.
15. Василевская В.В., Крамаренко Е.Ю., Хохлов А.Р. // Высокомолек. соед. А. 1991. Т. 33. № 5. С. 1062.
16. Райхардт К. Растворители и эффекты среды в органической химии. М.: Мир, 1991.
17. Körtum // Z. Phys. Chem. 1936. B. 33. S. 1.
18. Теренин А.Н. Фотохимия красителей. М.: Изд-во АН СССР, 1947.
19. Умланд Ф., Янсен А., Тириг Д., Вюнш Г. Комплексные соединения в аналитической химии. М.: Мир, 1975.
20. Anthony Anton // Analyt. Chem. 1960. V. 32. № 6. P. 725.

## Interaction of Poly(diallyldimethylammonium chloride) Gel with Oppositely Charged Organic Dyes: Behavior in Salt Solutions

I. R. Nasimova, E. E. Makhaeva, and A. R. Khokhlov

*Department of Physics, Moscow State University,  
Vorob'evy gory, Moscow, 119899 Russia*

**Abstract**—The interaction of a lightly cross-linked cationic hydrogel based on poly(diallyldimethylammonium chloride) with oppositely charged water-soluble dyes (Alizarin Red S monohydrate and Pyrocatechol Violet) was studied. The effective absorption of dye by gel in the systems studied results in the gel collapse. The absorption spectra of the gel-dye complexes were studied and it was found that dye molecules immobilized in the gel and those in an aqueous solution have different absorption spectra at the same dye concentration. Stability of the gel-dye complexes in aqueous NaCl and  $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$  solutions was studied as dependent on the salt concentration. The complexes are stable in these salt solutions, the fraction of separated dye not exceeding 10% of the absorbed amount in the entire concentration range studied. The absorption spectra of the gel-dye- $\text{Al}^{3+}$  complexes were studied. They indicate formation of the intracomplex dye–metal ion compounds in gel, which leads to additional contraction of the gel.