

УДК 541.64:547.97

ВЛИЯНИЕ ПОЛИЭЛЕКТРОЛИТА НА АГРЕГАЦИЮ ЦИАНИНОВОГО КРАСИТЕЛЯ¹

© 2006 г. Е. Г. Мамчиц, И. Р. Насимова, Е. Е. Махаева, А. Р. Хохлов

Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова.

Физический факультет
119992 Москва, Ленинские горы

Поступила в редакцию 24.02.2005 г.
Принята в печать 04.07.2005 г.

Исследовано влияние полиакриловой и полиметакриловой кислот на молекулярное состояние катионного цианинового красителя (3,3'-диэтил-2,2'-тиакарбоцианин йодида). Показано, что гели на основе этих кислот эффективно абсорбируют противоположно заряженный краситель. Абсорбция ионов красителя гелем индуцирует их агрегацию. В гелях на основе акриловой кислоты ионы красителя существуют в форме *H*-агрегатов, димеров и одиночных ионов. В гелях, содержащих звенья метакриловой кислоты, они в основном формируют *H*-агрегаты. Проведено сравнение агрегации ионов красителя в гелях и в водных растворах соответствующих полиэлектролитов. При иммобилизации ионов красителя в трехмерной сетке геля доля ионов красителя, образующих *H*-агрегаты, значительно выше, чем в растворах. Изучено влияние плотности заряда сетки геля на агрегацию ионов красителя. Показано, что увеличение доли заряженных звеньев в цепях сетки способствует агрегации.

ВВЕДЕНИЕ

Вновь возрастающий в последнее десятилетие интерес к красителям вызван их широким практическим применением в современных технологиях в различных комбинациях с полимерами. Важной особенностью водорастворимых органических красителей является то, что при определенных условиях в достаточно концентрированных водных растворах молекулы красителей агрегируют за счет гидрофобных взаимодействий.

В настоящее время особое внимание исследователей направлено на красители, способные образовывать упорядоченные агрегаты, в частности *H*-агрегаты и *J*-агрегаты. Такие образования характеризуются высокой стабильностью, испусканием света в определенной спектральной области, нелинейными оптическими свойствами [1]. В этой связи перспективны цианиновые красители. Уже в настоящее время они используются как спектральные сенсибилизаторы. Агрегаты циа-

ниновых красителей могут состоять из сотен молекул [2].

Контроль формирования агрегатов красителей представляется весьма заманчивой задачей. Известно, что в присутствии полимера агрегация начинается при более низких концентрациях красителя [3–6]. Гидрофобные взаимодействия в системе полимер–краситель определяют агрегацию красителя и его распределение вдоль цепи особенно при его низких концентрациях [7]. При взаимодействии полиэлектролитов с противоположно заряженными водорастворимыми красителями осуществляется кооперативное связывание ионов красителя и полионов [8, 9]. Добавление полиэлектролитов в водные растворы цианиновых красителей индуцирует образование упорядоченных ассоциатов [10–12]. Возникновение агрегатов молекул красителя существенно изменяет основные оптические свойства раствора (электронные спектры поглощения и люминесценции, квантовый выход свечения и т.д.) [13]. Композитные материалы полимер–краситель могут использоваться в сфере новейших технологий как преобразователи излучения, лазерные среды, материалы для записи информации, различные экраны и индикаторы информации на

¹ Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (код проекта 03-03-32878).

E-mail: makh@polly.phys.msu.ru (Махаева Елена Евгеньевна).

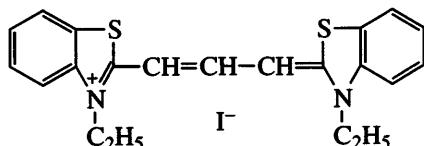
гибкой полимерной основе с рабочим напряжением в несколько вольт [14–16].

Последние исследования в области физики и химии полимеров указывают на новый вид полимерной матрицы для иммобилизации красителей – редкосшитый полимерный гель. Исследование агрегации молекул красителя при иммобилизации в полимерных гелях является актуальной задачей фундаментальных исследований и представляет интерес с точки зрения практических разработок. Применение различных полимерных гелей (как неионных, так и заряженных [17–19]) позволяет варьировать физико-химические свойства систем.

Настоящая работа посвящена изучению агрегации цианинового красителя в присутствии полиакриловой и полиметакриловой кислот. Цель работы – исследование влияния природы полимера: трехмерной структуры, плотности заряженных групп и гидрофобности мономерных звеньев на агрегацию красителя.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В качестве красителя использовали 3,3'-диэтил-2,2'-тиакарбоцианин йодид ($M = 359$) (синтезирован в Научном центре Химфотопроект, Москва):



Полимерные гели получали свободнорадикальной полимеризацией натриевой соли акриловой (АК) или метакриловой (МАК) кислоты в водной среде в присутствии сшивающего агента N,N'-метиленбисакриламида (1 звено на 100 звеньев кислоты). Инициатором служила редокс-система персульфат аммония и N,N,N',N'-тетраметилэтилендиамин. Раствор мономера, инициатора и сшивающего агента перемешивали и заливали между стеклами. Полимеризацию проводили при 20°C в течение суток. Полученные гели отмывали в дистиллированной воде.

Гели на основе сополимеров акриловой или метакриловой кислоты с акриламидом получали аналогичным способом. Содержание кислоты

(АК или МАК) в реакционной смеси мономеров 20 и 50 мол. %.

Долю полимера в геле характеризовали коэффициентом набухания α , равным отношению массы высшенного геля к массе геля, равновесно набухшего в воде.

Толщину пленок геля l измеряли с помощью микрометра с точностью 0.01 мм.

Деонизированную воду получали очисткой дистиллированной воды на установке “Milli-Q RG” (“Millipore”).

Методика приготовления образцов

Синтезированные пленки разрезали на образцы необходимой площади, которые помещали в растворы красителя определенной концентрации и выдерживали там до достижения равновесия.

В случае линейных полимеров смешивали готовые растворы красителя и полимера. Спектрофотометрические измерения проводили через 1 сутки.

Методика измерений

Молекулярное состояние красителя в полимерных гелях и растворах изучали по спектрам поглощения, измеренным на спектрофотометре “Hewlett Packard 8452A” в области длин волн 400–700 нм. Окрашенные пленки геля помещали на стеклянные подложки. Системой сравнения служили неокрашенные полимерные пленки, набухшие в воде. При измерении растворов использовали кварцевые кюветы толщиной 10 и 2 мм.

Для выделения отдельных пиков в спектрах поглощения исходные спектры разлагали на лоренцевы кривые таким образом, чтобы суммарная кривая максимально соответствовала экспериментальному спектру поглощения. Разложение использовали для определения площадей пиков.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Спектр поглощения водного раствора исследуемого красителя приведен на рис. 1 (кривая I). Максимум поглощения на длине волны 554 нм и плечо при 516 нм относятся к поглощению одиночных ионов красителя (мономеров) и димеров соответственно [3].

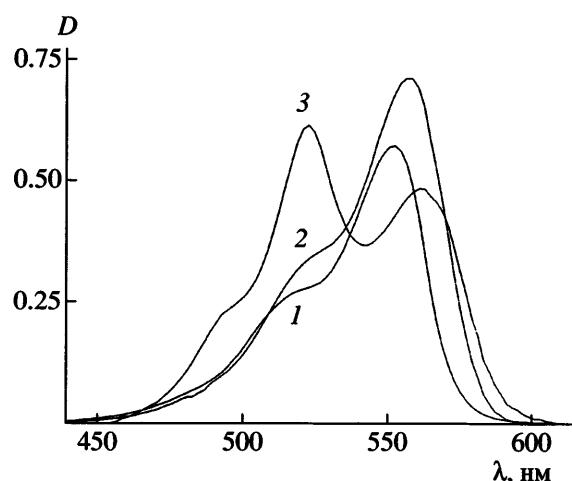


Рис. 1. Спектры поглощения красителя в водном растворе (1), в присутствии ПАК (2) и ПМАК (3). Концентрация красителя $c \times 10^8 = 3.0$ (1), 2.0 (2), 2.4 моль/мл (3). Концентрация полимера 8.3×10^{-5} (2) и 2.6×10^{-6} моль/мл (3).

Спектр поглощения красителя в водном растворе в присутствии полиакриловой кислоты (ПАК) слабо отличается от спектра поглощения красителя в отсутствие полиэлектролита (кривая 2). Иначе говоря, добавление ПАК в водный раствор красителя не приводит к заметным изменениям молекулярного состояния красителя в исследованном интервале концентраций (до 2×10^{-8} моль/мл). В растворе присутствуют димеры и одиночные ионы красителя, их соотношение не изменяется при добавлении ПАК и изменении концентрации красителя. Вместе с тем здесь можно отметить слабый сдвиг полос поглощения одиночных ионов и димеров в сторону длинных волн: до 560 и 522 нм соответственно.

Спектр поглощения красителя в водном растворе в присутствии полиметакриловой кислоты (ПМАК) также показан на рис. 1 (кривая 3). Сравнение этого спектра со спектром поглощения красителя в отсутствие ПМАК (рис. 1, кривая 1) свидетельствует о значительных изменениях в соотношении интенсивностей полос поглощения при $\lambda \sim 522$ нм и 562 нм. Максимум поглощения при $\lambda \sim 522$ нм увеличивается и при 562 нм уменьшается, что указывает на преимущественное образование димеров. Кроме этого появляется небольшое плечо при 490 нм, свидетельствующее об образовании H -агрегатов. Изменения спектра поглощения красителя при добавлении ПМАК в раствор указывают на усиление процесса агрега-

ции. С ростом концентрации красителя во внешнем растворе и, следовательно, с повышением мольного соотношения между красителем и мономерными звеньями полимера увеличивается оптическая плотность в максимуме поглощения; при этом вид спектра не изменяется. Для всех исследуемых концентраций полосы поглощения H -агрегатов, димеров и одиночных молекул наблюдаются на длине волн 490, 522 и 560 нм соответственно.

Для количественной оценки процесса агрегации красителя определены доли молекул красителя, образующих димеры и H -агрегаты. Эти доли (f_D и f_H соответственно) рассчитаны как отношение площади соответствующего пика к общей площади спектра. Анализ полученных значений (таблица) показывает, что добавление ПМАК в водный раствор красителя приводит к росту доли молекул, образующих агрегаты. С повышением исходной концентрации красителя в растворе c увеличивается доля его ионов, формирующих H -агрегаты. При введении в раствор ПМАК заметно уменьшается количество одиночных ионов красителя. Доля молекул красителя, формирующих димеры, повышается с 45 до 56%. Однако с ростом концентрации красителя в исследованном интервале это значение практически не изменяется.

Иммобилизация в гелях

При помещении образцов анионных гелей на основе полиакриловой или полиметакриловой кислот в водные растворы исследуемого катионного красителя (3,3'-диэтил-2,2'-тиакарбоцианин йодида) наблюдается эффективная абсорбция красителя гелем. В течение нескольких часов внешний раствор практически обесцвечивается, а гель приобретает ярко-малиновую окраску. На рис. 2 представлены спектры поглощения красителя, иммобилизованного в геле ПМАК (спектры 1, 2), и спектры красителя, иммобилизованного в геле ПАК (спектры 3, 4). Здесь следует отметить ярко выраженный максимум поглощения при $\lambda \sim 490$ нм, что является принципиальным отличием спектра красителя, абсорбированного противоположно заряженным гелем, от спектра красителя в водных растворах. Кроме этого полоса поглощения, характерная для димеров (512 нм), в геле ПМАК отсутствует, а поглощение, соответствующее мономерам, сдвинуто в

Характеристики агрегации красителя в различных средах

Среда	$c \times 10^7$, моль/мл	$\theta \times 10^3$	f_H , %	f_D , %	f_M , %	λ_H , нм	λ_D , нм	λ_M , нм
Вода	0.310	—	—	45	55	—	516	554
Раствор ПАК	0.100	15	—	40	60	—	522	560
	0.200	30	—	37	63	—	522	560
Раствор ПМАК	0.242	9	5	56	39	494	522	562
	0.252	10	10	55	35	494	522	562
	0.504	20	14	56	30	494	522	562
	0.727	28	20	50	30	493	522	562
Гель сополимера АК–акриламид (0.2 : 0.8)	0.750	11	40	39	21	480	512	552
	1.560	24	42	38	20	480	512	552
	3.260	48	41	38	21	478	512	552
Гель сополимера АК–акриламид (0.5 : 0.5)	0.160	14	44	39	16	482	512	556
	0.160	23	45	37	18	481	512	557
	0.270	37	44	40	16	480	510	554
Гель ПАК	0.100	17	51	29	20	480	512	554
	0.160	34	52	32	16	482	510	554
	0.160	47	53	28	19	478	512	556
	0.300	70	54	31	15	480	512	554
Гель сополимера МАК–акриламид (0.2 : 0.8)	0.160	7	44	39	17	487	512	552
	0.160	14	47	38	15	485	511	555
	0.300	42	46	42	12	482	510	554
Гель сополимера МАК–акриламид (0.5 : 0.5)	0.250	10	52	30	18	480	512	554
	0.450	17	49	36	25	480	510	554
	0.725	28	50	30	20	480	512	554
Гель ПМАК	0.800	32	53	26	21	480	510	554
	0.250	10	90	—	10	490	—	555
	0.430	17	90	—	10	490	—	554
	0.500	21	90	—	10	490	—	554

Примечание. θ – мольное соотношение красителя и мономерных звеньев полимера; f_M , f_D и f_H – доля красителя в форме мономеров, димеров и H -агрегатов; λ_H , λ_D , λ_M – длина волны поглощения H -агрегатов димеров и мономеров соответственно.

длинноволновую область спектра и проявляется как небольшое уширение спектра. Вид спектра свидетельствует о преимущественном образовании H -агрегатов: в агрегации участвуют 90% абсорбированных ионов красителя и лишь 10% ионов остаются одиночными.

Значительные отличия наблюдаются при сравнении спектров поглощения красителя, иммобилизованного в гелях на основе ПМАК и ПАК. Если в качестве полимерной матрицы выступает гель ПАК, то четкое выделение отдельных пиков отсутствует. Вид спектра свидетельствует о том, что в фазе геля существуют и H -агрегаты, и димеры, и мономеры красителя.

Анализ спектров поглощения показывает, что лишь 50% абсорбированного красителя участвует в формировании H -агрегатов, 30% абсорбированных ионов образуют димеры и 20% являются одиночными ионами. Различие агрегационной способности исследуемого красителя при иммобилизации в гелях ПМАК и ПАК можно связать со строением мономерного звена полимерной сетки гелей. Дополнительная метильная группа в мономерном звене МАК по сравнению со звеном АК усиливает гидрофобные взаимодействия в полимерных цепях и в комплексах полиэлектролит–краситель, что способствует агрегированию абсорбированных ионов красителя.

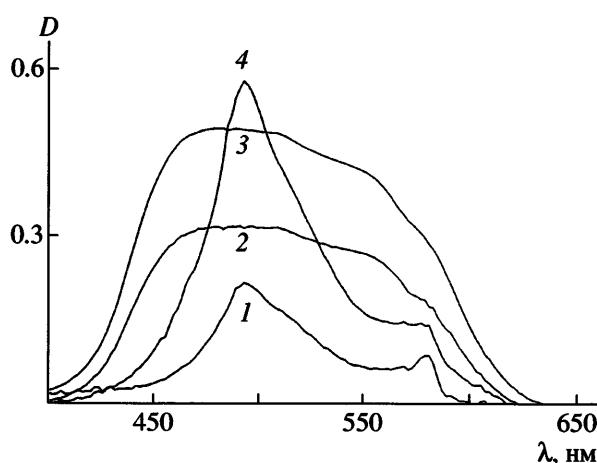


Рис. 2. Спектры поглощения красителя, иммобилизованного в гелях ПМАК (1, 2) и ПАК (3, 4). Исходное мольное отношение красителя к мономерным звеньям 17×10^{-3} (1, 3), 21×10^{-3} (2) и 34×10^{-3} (4).

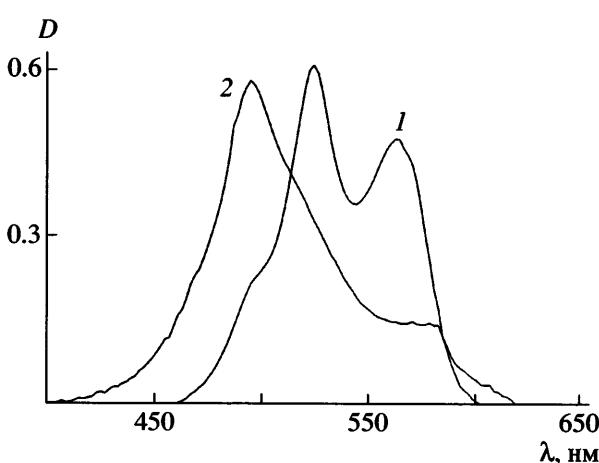


Рис. 3. Спектры поглощения красителя в водном растворе ПМАК (1) и иммобилизованного в геле на основе ПАК (2). Концентрация красителя в растворе 5×10^{-8} моль/мл.

Увеличение количества абсорбированного красителя θ (в расчете на одно мономерное звено сетки) не приводит к изменению соотношения между его молекулярными формами до тех пор, пока $\theta < 0.1$. Пониманию механизма абсорбции красителя гелем и спектральных свойств системы способствует анализ поперечного разреза геля, выдержанного в водном растворе красителя. В разрезе геля четко выделяется ярко окрашенная внешняя часть (оболочка) и неокрашенная центральная часть. Толщина внешнего окрашенного слоя и соответственно глубина проникновения ионов красителя в гель зависит от мольного отношения красителя и карбоксильных групп в сетке геля: чем это отношение выше, тем больше глубина проникновения ионов красителя внутрь геля. Наблюдаемое распределение красителя в фазе геля и спектральные характеристики системы гель–краситель свидетельствуют о фронтальном механизме абсорбции с доминирующими кооперативными взаимодействиями. Подобное заключение было сделано в работе [17] при изучении взаимодействия поликатионных гелей с анионным красителем. Таким образом, можно предложить следующую схему взаимодействия полиэлектролитного геля с противоположно заряженным красителем. В результате реакции ионного обмена между низкомолекулярными противоионами геля и ионами красителя из внешнего раствора последние концентрируются в геле. Кулоновские взаимодействия между противо-

положными зарядами ионогенных групп полимерных цепей и ионов красителя приводят к адсорбции последних на полимерных цепях, а гидрофобные взаимодействия между ними обеспечивают кооперативность процесса. Сначала в процесс вовлекаются полимерные цепи, ближайшие к внешней поверхности геля, и лишь после полной нейтрализации всех имеющихся на них ионогенных групп ионами красителя эти ионы дифундируют далее вглубь геля, и в реакцию вступают более удаленные от поверхности геля полимерные цепи. При этом агрегация адсорбированных ионов красителя усиливается в геле, поскольку заряд агрегатов красителя нейтрализуется зарядами полимерных цепей геля.

При сравнении спектров поглощения красителя, иммобилизованного в гелях и находящегося в водных растворах в присутствии соответствующих полиэлектролитов, следует отметить значительные изменения в соотношениях интенсивности характеристических полос поглощения. Так, на рис. 3 представлены спектры поглощения красителя в водном растворе в присутствии ПМАК (кривая 1) и при иммобилизации красителя в геле ПМАК (кривая 2). Видно, что при иммобилизации красителя в геле наиболее ярко выражена полоса поглощения при 490 нм, т.е. в системе образуются в основном *H*-агрегаты молекул красителя. При этом спектры поглощения красителя сдвинуты в коротковолновую область по сравнению со спектрами красителя в растворах в при-

существии линейных полимеров, где краситель находится в димерной и мономерной формах. Следовательно, при иммобилизации красителя в гелях трехмерная структура полиэлектролита индуцирует агрегацию ионов красителя, в частности образование *H*-агрегатов, поскольку она обеспечивает образование стехиометрических комплексов.

Принимая во внимание, что основной движущей силой абсорбции полиэлектролитным гелем противоположно заряженного красителя являются электростатические взаимодействия, мы проанализировали влияние плотности заряда на цепях сетки на процессы иммобилизации и агрегации противоположно заряженного красителя. С этой целью были изучены гели на основе сополимера метакриловой кислоты и акриламида и гели на основе сополимера акриловой кислоты и акриламида, содержащие 50 и 20% звеньев кислоты. Инкубация таких гелей в водных растворах красителя приводит к эффективной абсорбции красителя гелем, как и в случае гомополимерных гелей ПАК и ПМАК.

На рис. 4 представлены спектры поглощения красителя, иммобилизованного в гелях на основе МАК с разной долей звеньев кислоты (1, 0.5 и 0.2). Из них видно, что в случае гелей на основе сополимеров наибольшее значение оптической плотности, как и для гелей на основе гомополимера ПМАК, имеет полоса поглощения на 490 нм. При этом, однако, появляется плечо, характерное для димеров, чего не было в случае геля ПМАК. Анализ полученных спектров показывает, что уменьшение доли звеньев МАК в цепях сетки с 1 до 0.5 и 0.2 приводит к снижению доли *H*-агрегатов с 90% до 50 и 46%. При этом в гелях с 50 и 20% звеньев МАК соответственно 30 и 40% абсорбированных ионов красителя существует в виде димеров. Увеличение количества абсорбированного красителя в исследованном концентрационном режиме не вызывает заметного изменения спектров и соотношения *H*-агрегатов, димеров и одиночных ионов.

Из анализа спектров поглощения красителя, иммобилизованного в гелях на основе АК с разной долей кислотных звеньев, следует, что характерные изменения при уменьшении плотности заряда цепей сетки совпадают с таковыми для гелей на основе МАК. В спектрах поглощения присутствуют полосы поглощения *H*-агрегатов (480 нм), димеров (512 нм) и одиночных ионов (554 нм).

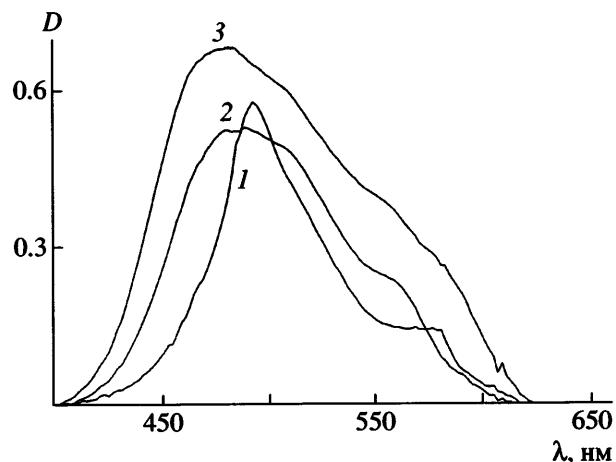


Рис. 4. Спектры поглощения красителя, иммобилизованного в гелях на основе МАК. Доля звеньев МАК 1 (1), 0.2 (2) и 0.5 (3). Исходное мольное отношение красителя к мономерным звеньям 21×10^{-3} (1), 14×10^{-3} (2) и 17×10^{-3} (3).

При этом несколько уменьшается доля *H*-агрегатов и возрастает доля одиночных ионов и димеров. Варьирование количества абсорбированного красителя не индуцирует изменения длины волны и интенсивностей полос поглощения (таблица). Сравнение молекулярного состояния красителя, иммобилизованного в гелях на основе сополимеров МАК и АК с одинаковым количеством карбоксильных групп, указывает на ту же тенденцию, что и в случае гелей гомополимеров ПМАК и ПАК: доля *H*-агрегатов выше в гелях на основе МАК.

Наблюдаемое уменьшение агрегационной способности ионного красителя при снижении плотности заряда на цепях сетки подтверждает описанный выше механизм взаимодействия противоположно заряженных геля и красителя. Уменьшение доли ионогенных звеньев в цепях сетки (при случайном распределении мономерных звеньев в сополимере) приводит к увеличению расстояния между адсорбированными ионами красителя, что ослабляет гидрофобные взаимодействия между неполярными группами ионов и соответственно снижает возможность образования крупных агрегатов.

Таким образом, абсорбция ионов исследуемого красителя противоположно заряженными редкозвездными гелями на основе АК и МАК, имеющими высокую плотность заряда цепей сети, способствует формированию *H*-агрегатов. Преимущественное

образование *H*-агрегатов при взаимодействии сшитого полиэлектролита с противоположно заряженным красителем объясняется механизмом абсорбции. Реакция обмена исходных противоионов сетки (ионов натрия) на ионы красителя протекает как фронтальный кооперативный процесс с образованием комплекса состава 1:1.

Сравнение характерных полос поглощения мономеров, димеров и *H*-агрегатов красителя показывает, что как в гелях, так и в водных растворах полиэлектролитов ПМАК оказывает более сильное влияние на процесс агрегации абсорбированных ионов красителя, чем ПАК. Это обстоятельство объясняется дополнительной стабилизацией агрегатов ионов красителя за счет гидрофобных взаимодействий неполярных метильных групп полимерных цепей и свидетельствует о важной роли гидрофобных взаимодействий в формировании *H*-агрегатов.

Авторы выражают благодарность Г.В. Захаровой (Центр фотохимии Российской академии наук) и Т.В. Лаптинской (МГУ им. М.В. Ломоносова) за полезное обсуждение полученных результатов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Vacha M., Saeki M., Furuki M., Pu L.S., Hashizume K., Tani T. // J. Lumin. 2002. V. 98. P. 35.
2. Tanaka T. // J. Imag. Sci. Techn. 1993. V. 37. № 6. P. 585.
3. Dawyodoff W., Linow K.J., Philipp B. // Acta Polymerica. 1991. B. 42. № 11. S. 592.
4. Smit K.J., Ghiggino K.P. // J. Polym Sci., Polym. Phys. 1991. V. 29. № 11. P. 1397.
5. Takagishi T., Yoshikawa K., Hamano H., Kuroki N., Kozuka H. // J. Polym. Sci., Polym. Phys. 1985. V. 23. № 1. P. 37.
6. Takagishi T., Nataka Y., Kuroki N. // J. Polym. Sci. 1974. V. 12. № 4. P. 807.
7. Masci G., Barbutta A., Dentini M., Crescenzi V. // Macromol. Chem. Phys. 1999. V. 200. № 5. P. 1157.
8. Jones G., Rahman M. // J. Phys. Chem. 1994. V. 98. № 49. P. 13028.
9. Elhaddoui A., Pigorsch E., Turrell S. // J. Molec. Struct. 1995. V. 348. № 15. P. 61.
10. Захарова Г.В., Чубисов А.К. // Химия высоких энергий. 2001. Т. 35. № 6. С. 454.
11. Chibisov A.K., Gorner H. // Chem. Phys. Lett. 2002. V. 357. P. 434.
12. Slavnova T.D., Chibisov A.K., Gorner H. // J. Phys. Chem. A. 2002. V. 106. P. 10985.
13. Левшин Л.В., Салецкий А.М. Люминесценция и ее измерения. М.: МГУ, 1989.
14. Баран А.З., Иванцов А.А., Левшин Л.В., Салецкий А.М. // Изв. АН. Сер. физ. 1996. Т. 60. № 6. С. 51.
15. Родченкова В.В., Цогоева С.А., Муравьев Т.М., Денисов Л.К., Ужинов Б.М. // Оптика и спектроскопия. 1986. Т. 60. № 1. С. 57.
16. Рамбиди Н.Г., Замалин В.М. // Поверхность. 1986. Т. 8. № 1. С. 5.
17. Кортунова Е.В., Махаева Е.Е., Смирнов В.А., Хохлов А.Р. // Высокомолек. соед. А. 2003. Т. 45. № 2. С. 307.
18. Karadag E., Saraydin D., Guven O. // J. Appl. Polym. Sci. 1996. V. 61. P. 2367.
19. Насимова И.Р., Махаева Е.Е., Хохлов А.Р. // Высокомолек. соед. А. 2000. Т. 42. № 3. С. 474.

Effect of Polyelectrolytes on Aggregation of a Cyanine Dye

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

Faculty of Physics, Moscow State University,
Vorob'evy gory, Moscow, 119992 Russia

Abstract—The effect of poly(acrylic acid) and poly(methacrylic acid) on the molecular state of a cationic cyanine dye (3,3'-diethyl-2,2'-thiacarbocyanine iodide) was studied. Gels based on the above acids were shown to efficiently absorb an oppositely charged dye. The absorption of dye ions by a gel induced their aggregation. It was shown that, in the acrylic acid-based gels, *H*-aggregates, dimers, and single ions of the dye coexist. In gels containing methacrylic acid units, ions mainly formed *H*-aggregates. A comparison of aggregation of dye ions in the gels with that in aqueous solutions of corresponding polyelectrolytes was performed. When dye ions were immobilized in a network gel, the proportion of the ions forming the *H*-aggregates appeared to be markedly larger than that in solutions. The effect of the gel network charge density on the aggregation of dye ions was investigated. It was shown that an increase in the fraction of charged units in network chains facilitates aggregation.