

## یک مدل مولکولی ترمودینامیکی کمپلکس شده در مخلوطی از پلی‌الکترولیت‌های با بار مخالف با احتساب تجمع/تفکیک بار

### چکیده

در یک مدل انرژی آزاد توسعه یافته (EVO)<sup>1</sup> کمپلکس پلی‌الکترولیت (PE)<sup>2</sup> و رفتار فازی، سه دسته از اثرات الکترواستاتیکی کوتاه برد، یعنی تجمع-تفکیک یون مخالف<sup>3</sup>، جفت شدن یون<sup>4</sup> (IP) زنجیره‌ای متقابل و تنظیم بار، با در نظر گرفتن هر یک به‌عنوان یک واکنش شیمیایی برگشت پذیر که منجر به قانون متناظر واکنش جرمی به شیوه‌ای خودسازگار می‌گردد، به یکدیگر می‌پیوندند. اهمیت هر واکنش توسط یک پارامتر ورودی انرژی آزاد استاندارد وابسته به شیمی مربوطه کنترل می‌شود. این مدل همچنین انرژی برن<sup>5</sup> (یا حلال پذیری یونی) را با استفاده از یک قانون اختلاط خطی برای ثابت دی‌الکتریک موثر مد نظر قرار می‌دهد. در سیستم‌های تک فازی، مدل پیشنهادی می‌تواند تغییرات مشاهده شده در حالت اسیدی و بازی تیتراسیون پتانسیومتری PE‌های ضعیف در حضور نمک و PE‌هایی با بار مخالف را مطابق با اصل لوشاتولیه<sup>6</sup> به صورت کیفی توضیح دهد. این بررسی نشان می‌دهد که چگونه رقابت بین تراکم یون مخالف<sup>7</sup> (CC) و IP به تنهایی می‌تواند همبستگی پیچیده PE‌هایی با بار قوی و همچنین وجود غلظت بحرانی نمک را بیان نماید. نمودارهای دو قله‌ای پیش‌بینی شده در این مدل نیز تحت تاثیر الکترواستاتیک طولانی مدت قرار می‌گیرند و هم PE‌های ضعیف و هم PE‌های قوی به استحکام IP حساس تر هستند. وسعت IP در فاز متراکم به بهای کاهش CC بر روی تجمع به محض آزادسازی متقابل تجمع<sup>8</sup> پیچیده افزایش می‌یابد. در این بررسی نمودارهای دو قله‌ای پیش‌بینی شده توسط مدل ارائه شده با داده‌های تجربی

<sup>1</sup> Extended Voorn–Overbeek (EVO)

<sup>2</sup> Polyelectrolyte (PE)

<sup>3</sup> Counterion association–dissociation

<sup>4</sup> Ion pairing (IP)

<sup>5</sup> Born energy

<sup>6</sup> Le Chatelier

<sup>7</sup> Counterion condensation (CC)

<sup>8</sup> Coacervation

برای جفت‌های پلی‌یون‌ها<sup>۹</sup> ضعیف و قوی مقایسه گردیده و مجموعه‌ای از پارامتر قابل قبول به دست می‌آید که به ترتیب منجر به توافق قابل قبول و جزئی با نتایج تجربی در هر دو مورد گردیده است.

## نتیجه‌گیری و کار آینده

انرژی آزاد به شکل فشرده با اطلاعات تجربی ارائه شده که در این مطالعه پیشنهاد شده است، همبستگی پیچیده به‌عنوان یک رقابت بین سه دسته تعادل تجمعی / تفکیک، یعنی تراکم یون مخالف (CC)، تشکیل جفت یونی (IP)، و برای پلی‌الکترولیت‌های با تفکیک ضعیف PE، پروتونه‌شدن<sup>۱۰</sup> یا دی‌پروتونه‌شدن<sup>۱۱</sup>، توضیح می‌نماید. قدرت هریک از این پدیده‌ها توسط یک انرژی آزاد استاندارد متناظر یا به‌طور معادل یک ثابت تعادل معین در حالت مرجع تنظیم می‌گردد، که به‌عنوان رقت بی‌نهایت در آب در نظر گرفته می‌شود. مدلی که در اینجا ارائه گردیده است، راه قابل توجهی را برای گسترش تجمع مدل VO با اجازه دادن به اثرات IP، CC و تنظیم بار و همچنین برهم‌کنش‌های واندروالس، برهم‌کنش‌های الکترواستاتیکی با برد طولانی، در برگرفته شده توسط انرژی آزاد دوبای هوکل<sup>۱۲</sup> و آنتروپی انتقالی اختلاط، ارائه می‌نماید. این نظریه جدید ویژگی‌های فیزیکوشیمی PEها و هویت شیمیایی نمک را در بر می‌گیرد که در پارامترهایی مانند IP، CC و ثابت‌های تعادل یونیزاسیون و همچنین حجم یون‌ها و مونومرها، پارامترهای برهم‌کنش فلوری-هاگینز<sup>۱۳</sup> ( $FH \chi$ ) و ثابت‌های دی‌الکتریک وابسته به ترکیب ثبت می‌گردند. در حالیکه مجموعه منطقی از انرژی‌های آزاد مرجع به‌منظور استفاده در این مدل یافت گردید تا ترکیبات دو قله‌ای به‌دست‌آمده از سیستم‌های ضعیف<sup>۱۴</sup> PAA/PDMAEMA به‌دست آید، پیش‌بینی‌های مدل این مطالعه از دی‌گرام آزمایشی دو قله‌ای سیستم قوی PSS<sup>۱۵</sup>/PDADMA در رژیم کم نمک، احتمالاً به دلیل آبگریزی بالای این سیستم است که نمی‌توان آن را به سادگی با استفاده از پارامتر  $FH \chi$  ثابت بزرگتر از 0/5 بدست آورد، منحرف می‌گردد. ویژگی‌ها و مزایای اصلی مدل پیشنهادی به شرح زیر است:

<sup>9</sup> Polyion

<sup>10</sup> Protonation

<sup>11</sup> Deprotonation

<sup>12</sup> Debye-Hückel

<sup>13</sup> Flory-Huggins ( $FH \chi$ )

<sup>14</sup> Poly (acrylic acid)/poly (2-dimethylaminoethyl methacrylate) (PAA/PDMAEMA)

<sup>15</sup> Poly(styrenesulfonate) (PSS)

• تنظیم بار پلی‌الکترولیت‌های ضعیف به دلیل نمک و PEها با بار مخالف و همچنین تغییر pH پس از اختلاط دو محلول پلی‌الکترولیت با بار مخالف، به‌طور مستقل از قانون لوشاتلیه در قوانین بقای جرم (LMA) که پروتونه شدن، CC و تعادل IP هر دو در سیستم‌های تک فازی و دو فازی توصیف می‌گردد، پیروی می‌نماید.

• مدل پیشنهادی، تصویر آزادسازی یون مخالف<sup>۱۶</sup> (CR) را از تجمع کمپلکس فرموله می‌نماید. در حالیکه غلظت بحرانی نمک در مدل VO صرفاً با رقابت بین آنترپوی انتقالی یون‌های مخالف ساده و انرژی نوسانات الکترواستاتیکی با برد بلند تعیین می‌شود، رقابت بین IP و CC به تنهایی می‌تواند تجمع کمپلکس و وجود غلظت بحرانی نمک را در مدل حاضر، مطابق با تصویر CR پیش‌بینی نماید. با این وجود، فعل و انفعالات الکترواستاتیکی طولانی‌مدت بر غلظت بحرانی نمک تأثیر می‌گذارد که فراتر از آن هیچ تجمعی رخ نمی‌دهد.

• همانطور که میل یون‌های مخالف به متراکم شدن در یک قدرت IP ثابت افزایش می‌یابد، یا همانطور که قدرت IP برای ثابت‌های تعادل CC ثابت کاهش می‌یابد، پوشش دو قله‌ای غلظت نمک-پلیمر فشرده می‌گردد. مشخص شده است که قدرت IP بین دو گروه PE یونیزه شده، شدیدترین اثر را بر روی دیاگرام‌های دو قله‌ای برای هر دو PEهای ضعیف و قوی دارد.

بنابراین، گنجاندن CC و IP در مدل ما به شدت تصویر تجمع را نسبت به مکانیزم در نظر گرفته شده توسط مدل برپایه VO تغییر می‌دهد، که در آن نیروی محرکه نوسانات میدان الکتریکی دور برد می‌باشد. توانایی مدل‌های مبتنی بر VO برای انطباق مناسب داده‌های رفتار فاز تجربی از طریق تنظیم اندازه گونه‌ها و سایر پارامترها، حذف جفت یونی آن را پنهان می‌نماید. این امر می‌تواند یک محرکی به همان اندازه مهم برای تجمع، حداقل برای برخی از سیستم‌ها باشد. اندازه‌گیری دقیق‌تر انرژی‌های IP و CC از طریق کالری‌سنجی یا به‌طور غیرمستقیم از طریق اثرات تنظیم بار اندازه‌گیری شده توسط طیف‌سنجی IR<sup>۱۷</sup> به تأیید این نکته کمک می‌نماید. اندازه‌گیری دقیق وسعت یونیزاسیون مؤثر در کواسروات<sup>۱۸</sup> می‌تواند سهم دقیق الکترواستاتیک دامنه بلند در مقابل IP و CC را در نیروی محرکه تجمع کمپلکس مشخص نماید. این مدل را می‌توان با اجازه دادن به وابستگی‌های ترکیب پارامترهای فوق و اندازه‌گیری آنها از طریق آزمایش‌ها و شبیه‌سازی‌های مولکولی بهبود و گسترش نمود. مقایسه آتی با نتایج تجربی دیاگرام‌های دو قله‌ای پیش‌بینی شده توسط مدل پیشنهادی در سیستم‌های مختلف با استفاده از پارامترهای به‌دست‌آمده، امکان ارزیابی سیستماتیک مدل را فراهم نموده است. این امر ممکن است

<sup>16</sup> Counterion release

<sup>17</sup> IR spectroscopy

<sup>18</sup> Coacervate

استفاده از انرژی های آزاد وابسته به ترکیب و پارامترهای  $\chi$  FH را برای گرفتن اثرات ظریف مشاهده شده به صورت تجربی مشاهده نماید.

## Reference

Salehi A, Larson RG. A molecular thermodynamic model of complexation in mixtures of oppositely charged polyelectrolytes with explicit account of charge association/dissociation. *Macromolecules*. 2016 Dec 27;49(24):9706-19.