

ساختار و دینامیک کواسروات‌های هیبریدی کلئید-پلی‌الکترولیت

چکیده:

در این پژوهش نظریه‌ای مبنی بر مقیاس‌بندی به‌منظور ایجاد ساختار دینامیک کواسروات‌های^۱ پیچیده ترکیب شده از پلی‌الکترولیت‌های خطی^۲ (PEs) و کلئیدهای کروی^۳ با بار مخالف^۴، مانند پروتئین‌های کروی^۵، نانوذرات جامد، یا میسل‌های کروی^۶ سورفکتانت‌های یونی^۷ ارائه شده است. در غلظت‌های پایین در محلول‌های استوکیومتری^۸، PEها در کلئیدها جذب می‌شوند تا کمپلکس‌هایی با محدوده-اندازه خنثی الکتریکی^۹ تشکیل دهند. این دسته‌ها از طریق برقراری ارتباط^{۱۰} بین لایه‌های PE جذب شده یکدیگر را جذب می‌نمایند. که در نتیجه بالاتر از غلظت آستانه، جداسازی فاز ماکروسکوپی شروع می‌شود. ساختار داخلی کواسروات با (1) قدرت جذب^{۱۱} و (2) نسبت ضخامت پوسته حاصل به شعاع کلئیدی H/R^{۱۲} تعریف می‌شود. نمودار از مقیاس‌بندی حالت‌های کواسروات‌های مختلف بر حسب بار کلئیدی و شعاع آن برای Θ و حلال‌های حرارتی ساخته شده است. برای بارهای بالای کلئیدها، پوسته ضخیم، $H \gg R$ است و بیشتر حجم کواسروات توسط PE اشغال شده است که خواص اسمزی و رئولوژیکی^{۱۳} آن را تعیین می‌نماید. چگالی متوسط کواسروات‌های هیبریدی^{۱۴} از همتایان^{۱۵} PE-PE آنها بیشتر می‌شود و با بار نانوذره، Q افزایش می‌یابد. به‌طور همزمان، مدول اسمزی آنها برابر و پایدار می‌ماند، و کشش سطحی^{۱۶} کواسروات‌های هیبریدی با توجه به آنچه از پوسته به دست آمده کمتر می‌شود. در نتیجه چگالی ناهمگن با فاصله از سطح کلئیدی کاهش می‌یابد. وقتی همبستگی‌های بار ضعیف هستند، کواسروات‌های هیبریدی مایع باقی می‌مانند و از دینامیک رز/ مارگونه^{۱۷} با ویسکوزیته وابسته به Q، $\eta_{Rouse} \sim Q^{4/5}$ و $\eta_{rep} \sim Q^{28/15}$ برای حلال Θ پیروی می‌نمایند.

¹ Linear polyelectrolytes (PEs)

² polyelectrolytes

³ spherical colloids

⁴ oppositely charged

⁵ globular proteins

⁶ spherical micelles

⁷ ionic surfactants

⁸ Stoichiometric solutions

⁹ electrically neutral finite-size

¹⁰ bridging

¹¹ Adsorption strength

¹² ratio of the resulting shell thickness to the colloid radius, H/R

¹³ osmotic and rheological properties.

¹⁴ hybrid coacervates

¹⁵ PE-PE counterparts

¹⁶ surface tension

¹⁷ Rouse/reptation

برای حلال گرمایی^{۱۸}، این توان به ترتیب برابر با 0/89 و 2/68 است. پیش‌بینی می‌شود که ضرایب انتشار کلوئیدها به شدت کاهش دهنده شعاع و بار آنها باشد. نتایج را در مورد چگونگی تأثیر Q بر غلظت غلظت کواسره‌شدن آستانه^{۱۹} و دینامیک کلوئیدی در فازهای متراکم با مشاهدات تجربی برای مطالعات *in vitro* و *in vivo* در مورد کواسره‌شدن بین پروتئین‌های فلورسنت سبز^{۲۰} و RNA سازگار می‌باشد.

کلمات کلیدی:

بررسی و نتیجه‌گیری نهایی

نظریه مقیاس‌بندی ساختار و ویسکوالاستیسیته خطی کواسروات‌های هیبریدی تشکیل شده از پلی‌الکترولیت‌ها و کلوئیدهای کروی با بار مخالف ایجاد شده است. سلول الکتروخشی برای کواسروات هیبریدی را می‌توان به‌عنوان متشکل از کلوئید پوشیده شده توسط پوسته پلی‌الکترولیت جذب شده، با جاذبه‌های بین سلول‌های ابتدایی که توسط فعل و انفعالات اتصال آنتروپیک^{۲۱} ایجاد می‌شود، مشاهده نمود. ساختار کواسروات با قدرت جذب و ضخامت لایه جذب شده تعریف می‌شود. نمودار مقیاس‌بندی کواسره‌شدن هیبریدی در برای مورد حلال Θ و در برای محلول‌های حرارتی ارائه شده است.

در ناحیه مقیاس‌بندی (1) جذب کروی قوی^{۲۲}، (2) جذب شبه مسطح قوی^{۲۳} و (3) جذب شبه مسطح ضعیف^{۲۴} تشخیص داده شده است. در نواحی جذب قوی، 1 و 2، مشخصات چگالی لایه جذب شده توسط تعادل بین جاذبه‌های کولمب^{۲۵} و دافعه‌های کوتاه برد^{۲۶} کنترل می‌شود. پوسته پلی‌الکترولیت ناهمگن است، و با چگالی از سطح مشترک ذرات به محیط کاهش می‌یابد. چگالی متوسط آن از کواسروات‌های پلی‌الکترولیت معمولی بیشتر است، یعنی بیشتر از چگالی درون حباب الکترواستاتیک^{۲۷} است. در ناحیه 3 جذب ضعیف، جاذبه‌های کولمب پلی‌الکترولیت کلوئیدی توسط آنتروپی ساختاری پلی‌الکترولیت‌های فشرده متعادل می‌شوند.

¹⁸ athermal solvent,

¹⁹ threshold coacervation concentration

²⁰ supercationic green fluorescent proteins (GFPs)

²¹ Entropic bridging interactions

²² strong spherical adsorption

²³ strong quasi-planar adsorption

²⁴ Weak quasi-planar adsorption

²⁵ Coulomb attractions

²⁶ short-range repul-sions

²⁷ electrostatic blob

لایه جذب شده اساساً هندسه کروی دارد و ضخامت آن در ناحیه ۱ زمانیکه بار کلئوئید زیاد و یا شعاع آن کوچک است، بزرگ می‌شود، $H \gg R$. در مقابل، در Q پایین تر و R بالاتر، پوسته پلی‌الکترولیت نازک می‌شود، $H \ll R$ و این نواحی، ۲ و ۳، شبه مسطح نامیده می‌شوند.

تراکم‌پذیری اسمزی^{۲۸} کواسروات‌های هیبریدی با ساختار پوسته پلی‌الکترولیت جذب شده، تعریف می‌شود. در نواحی ۱ و ۲، لایه‌های زیادی از حباب‌ها تشکیل شده است و فعل و انفعالات کولن بین کلئوئیدها به شدت توسط پوسته‌ها بررسی می‌شود. تغییر شکل کواسروات تنها بیرونی‌ترین حباب‌های پوسته را که اندازه آنها برابر با اندازه حباب الکترواستاتیک است، مختل می‌نماید. مدول‌های اسمزی کواسروات، $K_I \simeq K_{II} \simeq 1/\xi^3 \simeq u f^2$ ، بنابراین مستقل از خواص کلئوئیدی است و برابر است با کواسروات کمپلکس پلی‌الکترولیت معمولی، که می‌تواند به‌عنوان مذاب الکترواستاتیک با بار مخالف حباب‌ها در نظر گرفته شود. در مقابل، در ناحیه ۳ پوسته پلی‌الکترولیت پراکنده است و تغییر شکل کواسروات منجر به دافعه‌های کولن بین کلئوئیدها می‌شود. آخرین نتایج منجر به مدول‌های اسمزی $K_{III} \simeq u Q^2 R^{-1} / R^3 \simeq u Q^2 / R^4$ می‌شود که با بار کلئوئیدی و با کاهش اندازه افزایش می‌یابد. این پیش‌بینی‌ها را می‌توان به‌صورت تجربی در مطالعات پراکندگی کواسروات‌های هیبریدی با اندازه‌گیری تراکم‌پذیری اسمزی آنها، $S(q)$ برای $q \rightarrow 0$ آزمایش نمود.

کشش سطحی کواسروات‌های هیبریدی به‌دلیل برهمکنش‌ها و ایجاد پل بین پوسته‌های مجاور، مخصوصاً در قسمت‌های بیرونی صورت می‌گیرد. این عمل توسط ناحیه و عمق نفوذ متقابل پوسته کنترل می‌شود. مطابق آخرین مورد به‌همان ترتیب اندازه حباب است و بسیار کوچکتر از کل ضخامت پوسته زمانیکه جذب قوی دارد (نواحی ۱ و ۲) برای جذب ضعیف (ناحیه ۳)، زمانیکه لایه جذب شده از حلقه‌های کمیاب پلی‌الکترولیت‌ها تشکیل می‌شود لایه‌های حباب‌های جذب متراکم، پوسته‌ها کاملاً به هم نفوذ می‌نمایند. برای هر ناحیه‌ای، کشش سطحی کواسروات‌های کلئوئیدی-پلی‌الکترولیت ترکیبی در مقایسه با همتایانی بین پلی‌الکترولیت معمولی آنها کم می‌باشد. در ناحیه ۱، هنگامیکه $H \gg R$ ، بیشتر حجم کواسروات توسط پلی‌الکترولیت‌ها اشغال می‌شود، چگالی متوسط پوسته و چگالی متوسط پلی‌الکترولیت در کواسروات هیبریدی نزدیک به یکدیگر هستند. لازم به ذکر است که، در این حالت، کواسروات‌های هیبریدی به‌طور هم‌زمان کشش سطحی کمتر اما چگالی متوسط بالاتری نسبت به آنالوگ‌های پلی‌الکترولیت-پلی‌الکترولیت مربوطه خود دارند. این ویژگی را باید به ساختار ناهمگن پوسته پلی‌الکترولیت نسبت داد.

پیش‌بینی شده است که خواص رئولوژیکی کواسروات‌ها زمانی تحت سلطه پلی‌الکترولیت‌ها قرار می‌گیرند که به‌اندازه کافی طولانی باشند، $fN > Q$ ، و ضخامت پوسته بالا باشد (ناحیه ۱). برای توصیف دینامیک پلیمر،

پوسته پلی‌الکترولیت را می‌توان به‌عنوان محلول نیمه رقیق شبه خنثی از پلیمرهای خنثی در نظر گرفته و ناهمگنی چگالی آن را می‌توان نادیده گرفت. با استفاده از مدل‌های کلاسیک رز و مارگونه به‌ترتیب برای محلول‌های گره‌خورده و گره‌نخورده، می‌توان عباراتی را برای زمان‌های آسایش پلی‌آنیون‌ها، و همچنین برای ویسکوزیته کواسروات، استخراج نمود. این نتایج به حلال‌های حرارتی توسعه داده می‌شود. زمان‌های آسایش و ویسکوزیته توابع افزایش بار کلئیدی Q هستند، زیرا چگالی کواسروات برای مقادیر بالاتر Q بیشتر می‌باشد، اما مستقل از شعاع ذره است. کواسروات‌های هیبریدی چسبناک‌تر از کواسروات‌های پیچیده سنتی هستند. این نتایج زمانی باقی می‌مانند که ارتباط بار ضعیف باشد، پلی‌الکترولیت‌ها به سطح مشترک کلئیدی نچسبند و کواسروات به جای ژل مانند، مایع باشد.

ضرایب انتشار کلئیدها در کواسروات هیبریدی به سرعت در حال کاهش توابع بار و شعاع آنها هستند. به‌عنوان مثال، در شرایط حلال Θ ، $D_{np}^{unent} \sim Q^{-4/5}R^{-3}$ برای کلئیدهای کوچکتر از قطر لوله مارگونه و $D_{np}^{ent} \sim Q^{-28/15}R^{-1}$ برای کلئیدهای گره‌خورده بسیار بزرگتر است. نتایج مربوطه در حلال حرارتی بررسی شده است. این نتایج را می‌توان به صورت تجربی با استفاده از طیف سنجی ارتباط فلورسانس^{۲۹} (FCS) بررسی نمود. زمان‌های آسایش نانوذرات به دست آمده است که امکان محاسبه سهم آنها در ویسکوزیته نیوتنی را فراهم می‌نماید. مورد آخر در مقایسه با سهم پلیمری ناچیز است تا زمانیکه پوسته نازک شود، $H \simeq R$. این ثابت بودن تحلیل ویسکوالاستیسیته برای کواسروات‌ها با پوسته‌های پلی‌الکترولیت ضخیم، ناحیه 1 تحلیل گردیده است.

در حالت‌های 2 و 3، زمانیکه پوسته نازک است و کلئیدها جزء اصلی (برحسب حجم) کواسروات‌های هیبریدی هستند، انتظار می‌رود رئولوژی نه تنها به بار کلئیدی و اندازه، Q و R ، بلکه به بار مکانیکی آنها نیز حساس باشد. خواصی مانند سفتی/کشسانی، زبری سطح و اصطکاک بین آنها. به‌عنوان مثال، نانوذرات جامد بسیار سفت و سخت هستند در حالیکه پروتئین‌های کروی و میسل‌های سورفکتانت بسیار نرم‌تر و سازگارتر هستند. بنابراین، این نواحی (نواحی مختلف) ممکن است به اندازه کافی در این مدل حداقل دو پارامتری (R ، Q) کلئید توصیف نشود، که ساختار داخلی و خواص ویسکوالاستیک آن را کاملاً نادیده می‌گیرد.

در نتیجه این کار بینش‌های نظری مفیدی را در مورد مکانیسم تشکیل، ساختار و رئولوژی کواسروات‌های کلئیدی-پلی‌الکترولیت ارائه می‌دهد. این یافته‌ها نیز ممکن است به‌عنوان دستورالعمل‌های مفیدی برای طراحی هدفمند مواد هیبریدی مبتنی بر کواسروات عمل نماید.

Reference

Rumyantsev AM, Borisov OV, de Pablo JJ. Structure and Dynamics of Hybrid Colloid–Polyelectrolyte Coacervates. *Macromolecules*. 2023 Feb 14.

DOI: [10.1021/acs.macromol.2c02464](https://doi.org/10.1021/acs.macromol.2c02464)