

انتقال فاز جامد به مایع در کمپلکس‌های پلی‌الکترولیت

چکیده

کمپلکس‌های پلی‌الکترولیت با تعامل قوی (PECS¹) شناخته شده‌اند که رسوبات جامدی را تشکیل می‌دهند که می‌توانند با افزودن نمک به قطرات مایع تبدیل شوند تا تجمع‌های یونی² ذاتی را بشکنند. با این حال، منشأ این انتقال فاز و جزئیات مولکولی و آنچه که کمپلکس جامد را تشکیل می‌دهد، به خوبی شناخته نشده است. در این پژوهش، به طور جامع انتقال فاز جامد به مایع³ برپایه نمک⁴، یک سیستم PEC متقارن است که مدل تشکیل شده آن توسط دو پلی‌الکترولیت استایرنی⁵ به وجود آمده است از دیدگاه دینامیک⁶، رفتار فاز⁷ و همچنین ساختارهای داخلی⁸ مورد مطالعه قرار گرفته است. در حالت بدون نمک، اندازه‌گیری‌های رئولوژیکی نشان داد که این PEC به نظر یک ژل جامد نرم⁹ است. با این حال، با افزودن تدریجی تا غلظت 2/0 مولار نمک NaBr¹⁰، به طرز شگفت‌انگیزی از حدود 10^3 Pa به 10^5 در مدول سخت گردید. با تجزیه و تحلیل وزن‌سنجی حرارتی¹¹، این نکته یافت شد که این رفتار متناقض سفت شدن نمک¹² را می‌توان به حذف آب فاز پیچیده¹³ که نشان‌دهنده تورم اسمزی¹⁴ است نسبت داد. با استفاده از پراکندگی پرتو ایکس با زاویه کوچک¹⁵ و میکروسکوپ الکترونی عبوری برودت¹⁶، تکامل ساختاری این سیستم را در جریان رفتارهای سفت شدن نمک و از دست دادن آب به تصویر کشیده شد. در حالت منطقه‌ای، زنجیره‌های پلی‌الکترولیت در مجموعه‌های پیچیده‌ای از دانه‌های کروی

¹ polyelectrolyte complexes (PECs)

² ionic associations

³ solid-to-liquid phase transition

⁴ salt-driven

⁵ two styrenic polyelectrolytes

⁶ perspectives of dynamics

⁷ phase behavior

⁸ internal structures

⁹ soft solid gel

¹⁰ Sodium bromide (NaBr)

¹¹ thermogravimetric analysis

¹² counterintuitive salt-stiffening behavior

¹³ dehydration of the complex phase

¹⁴ osmotic deswelling

¹⁵ small-angle X-ray scattering

¹⁶ cryogenic transmission electron microscopy

جمع شده‌اند که بر اثر دوپینگ^{۱۷} نمک منقبض و منبسط می‌شوند. در جریان این فرآیند، نمک باعث خروج آب از فاز پیچیده‌تر شده و در نتیجه محتوای پلیمری بیشتر در کمپلکس متراکم‌تر^{۱۸} ایجاد می‌گردد. در غلظت تقریبی 2/0 مولار NaBr، PEC شروع به تبدیل شدن به مایع ویسکوالاستیک^{۱۹} نمود و زنجیره‌های پلی‌الکترولیت هرچه بیشتر به ساختارهای نردبان مانند^{۲۰} در غلظت 2/5 مولار NaBr بازآرایی گردیده شدند. در نواحی مایع^{۲۱}، افزودن نمک بیشتر باعث آسایش سریع‌تر زنجیره گشت و مواد را اندکی نرم نمود. گستردگی ویژگی‌های مواد که در این سیستم تطبیق پذیر و مبتنی بر بار قابل دسترسی است، بینش‌های پیش‌بینی‌کننده جدیدی در مورد چگونگی مهار ویژگی‌های یونی و شیمیایی بهتر در جهت عملکرد فیزیکی در مواد PEC کاربردی ارائه می‌دهد.

کلمات کلیدی: کمپلکس‌های پلی‌الکترولیت، تورم اسمزی، حذف آب، بار مخالف.

نتیجه‌گیری

به‌طور خلاصه در این پژوهش به‌صورت جامع خواص منحصر به فرد یک سیستم PEC شامل دو پلی‌الکترولیت استایرنی قوی با بار مخالف را در طول انتقال فاز جامد به مایع که با نمک تحریک شده‌اند با استفاده از ترکیبی از روش‌های تجربی متعدد بررسی شده است. با توجه به شباهت در ساختار شیمیایی، PVBMTA^{۲۲} و PSS^{۲۳} که به‌خوبی تعریف شده‌اند، به‌طور منطقی انتخاب گردیدند تا اثرات برهمکنش‌های غیرکووالانسی گسسته در کمپلکس‌های توده^{۲۴} را در برگیرند. این پلتفرم مواد سفارشی^{۲۵}، این امکان را فراهم می‌سازد تا ساختارهای جدید و ویژگی‌های عملکردی PECها از سیستم مدل به‌طور دقیق مورد بررسی و شناسایی قرار گیرند.

در ناحیه جامد تحت شرایط کم نمک، این PECها رفتار سخت‌کننده غیرمنتظره‌ای^{۲۶} در نمک نشان دادند که به از دست دادن آب و بازآرایی ساختار زنجیره پلی‌الکترولیت نسبت داده شد. در ابتدا، زنجیره‌های پلی‌الکترولیت در سنگدانه‌های محکم^{۲۷} پیچ‌خورده و متصل به یکدیگر جمع می‌شدند که با افزودن نمک از یکدیگر جدا می‌شدند و

¹⁷ doping

¹⁸ denser complex

¹⁹ viscoelastic liquid

²⁰ ladder-like structures

²¹ liquid regime

²² poly[(vinylbenzyl) trimethylammonium chloride]

²³ poly [sodium 4-styrenesulfonate]

²⁴ bulk complexes

²⁵ custom- built material platform

²⁶ unexpected salt-stiffening behavior

²⁷ tightly coiled

منبسط می‌گشتند. به‌طور هم‌زمان، به‌دلیل تورم اسمزی، افزودن نمک، مولکول‌های آب را به فاز رویی خارج و بسته‌بندی زنجیره‌های پلیمری^{۲۸} را متراکم نمود، که به مدول بالاتری از حذف آب و افزایش برخورد و اصطکاک بین زنجیره‌ها تبدیل شد. بالاتر از حد آستانه نمک، PECها به فاز مایع ویسکوالاستیک تبدیل شدند و زنجیره‌ها به ساختارهای نردبان مانند جفتی به توازن درآمدند. در این حوزه فاز مایع، با اضافه شدن نمک بیشتر، زنجیره‌های پلی‌الکترولیت می‌توانند بیشتر از یکدیگر گسسته شوند و محتوای آب همچنان کاهش یابد. علاوه بر این، تفاوت بین فازهای جامد و مایع نیز با نمودار فازی که پارتیشن‌بندی پلیمر و نمک^{۲۹} را نشان می‌دهد، مورد تایید قرار گرفت.

با توجه به دانش بدست آمده در این پژوهش، این یکی از اولین گزارش‌های تجربی است که رفتار سخت‌شدن نمک، اتلاف آب، رفتار فاز، تشکیل خوشه در مقیاس نانو و تکامل ساختاری شامل محتوای نمک بالا در جریان انتقال فاز جامد به مایع در مجموعه‌های PEC حجیم را نشان می‌دهد و برجسته می‌نماید. پلی‌الکترولیت‌های استایرنی تنها یک مجموعه ممکن از خانواده‌های مونومر را نشان می‌دهند که می‌توانند برای کشف بیشتر این فضایی دارای پارامترهای گسترده ساخته‌شوند. این یافته‌ها به درک بنیادی در مورد رفتار فیزیکی PECها، به‌ویژه آنهایی که توسط پلی‌الکترولیت‌هایی که با برهم‌کنش قوی تشکیل شده‌اند، ارتقا می‌بخشد و بنابراین بینش جدیدی را در مورد طراحی و کاربرد مواد پیچیده به‌ارمغان می‌آورد. این کار همچنین به گسترش پلتفرم‌های مواد پلیمری^{۳۰} با ساختارهای قابل تنظیم و کنترل در سطح مولکولی کمک می‌نماید، که در نهایت باعث افزایش پیش‌بینی خواص و عملکرد مواد بر اساس ساختار شیمیایی آنها می‌شود.

Reference

Meng S, Ting JM, Wu H, Tirrell MV. Solid-to-liquid phase transition in polyelectrolyte complexes. *Macromolecules*. 2020 Aug 21;53(18):7944-53.

DOI: 10.1021/acs.macromol.0c00930

²⁸ Packing of polymer chains

²⁹ partitioning of polymer and salt

³⁰ platforms of polymeric materials