

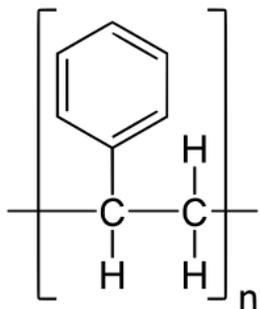
А.В.Чертович

Введение в физику полимеров, часть 2.

Полиэлектролиты

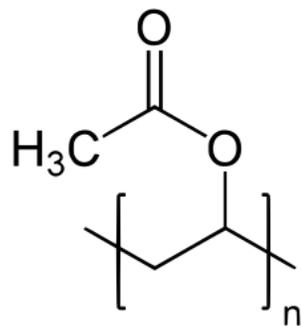
Полимеры вокруг нас

Полистирол – наиболее распространенный для ручек, линеек и т.д.



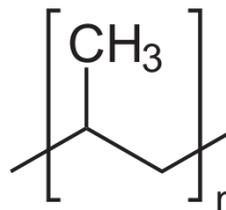
*Жесткий, стеклообразный,
типичный «термопласт»*

Поливинилацетат – клей ПВА, корректирующие жидкости и т.д.



Мягкий, хорошо растворим в воде

Полипропилен – обложки тетрадей, книг и т.д.



*Гибкий, чуть более легкий и прочный чем
ПЭ, выше температура размягчения*

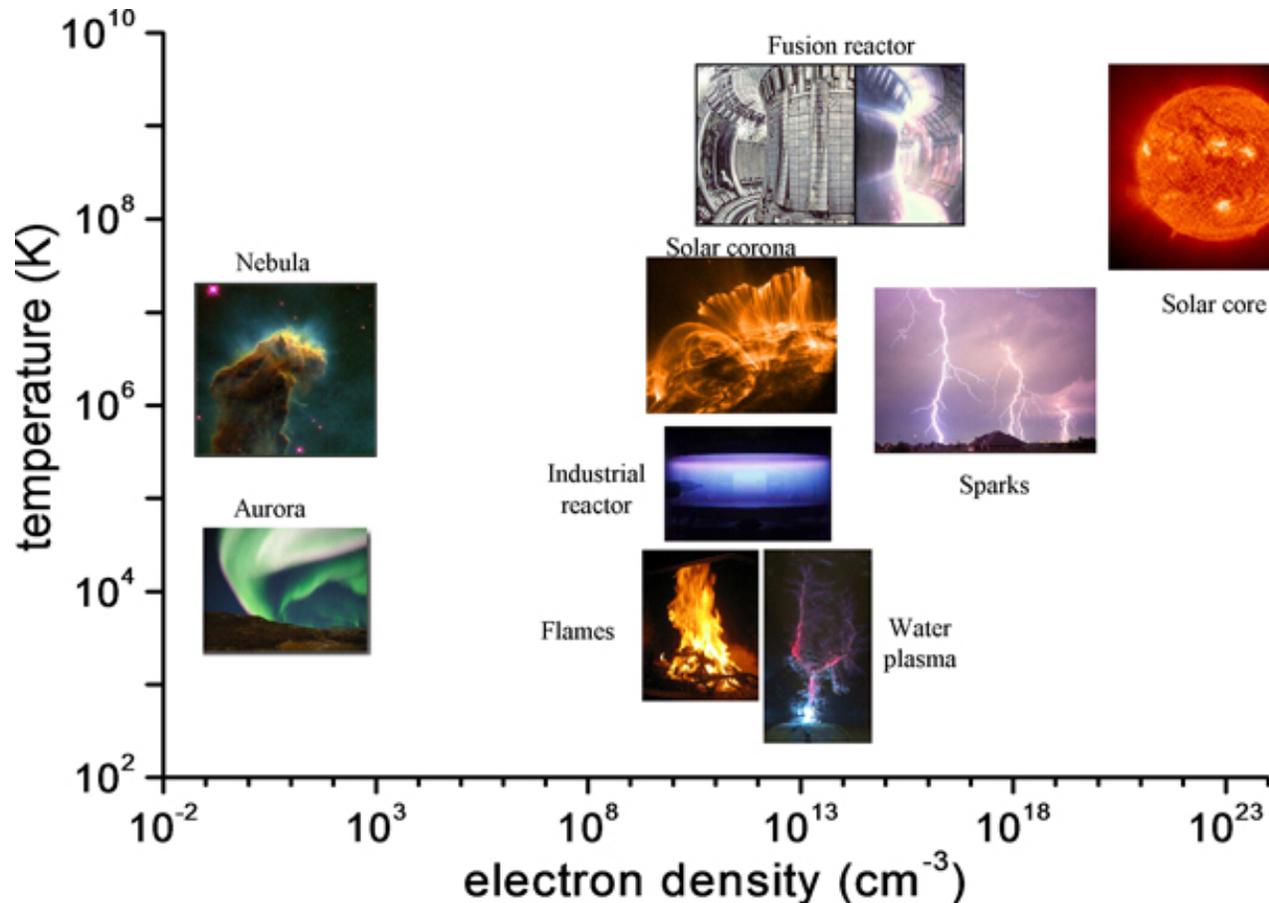
Основная литература:

1. А.Хохлов, А.Гросберг, Полимеры и биополимеры с точки зрения физики, Интеллект, 2014.
2. М. Rubinstein, R.H. Colby, Polymer Physics, Oxford, 2003. ISBN: 9780198520597

Плазма – четвертое агрегатное состояние вещества.

- Частичное или полное разделение зарядов
- Электронейтральность на больших масштабах

>99% барионной материи в виде плазмы



Наличие свободных зарядов позволяет пропускать электрический ток, взаимодействовать с электромагнитным полем.

Плазма в физике конденсированного состояния:

Уравнение Пуассона для электростатики $\nabla^2 \varphi = -4\pi\rho$

определение потенциала φ зная плотность заряда ρ

+ уравнение Больцмана $\rho(\vec{r}) \sim \exp\left(\frac{-E(\vec{r})}{kT}\right)$

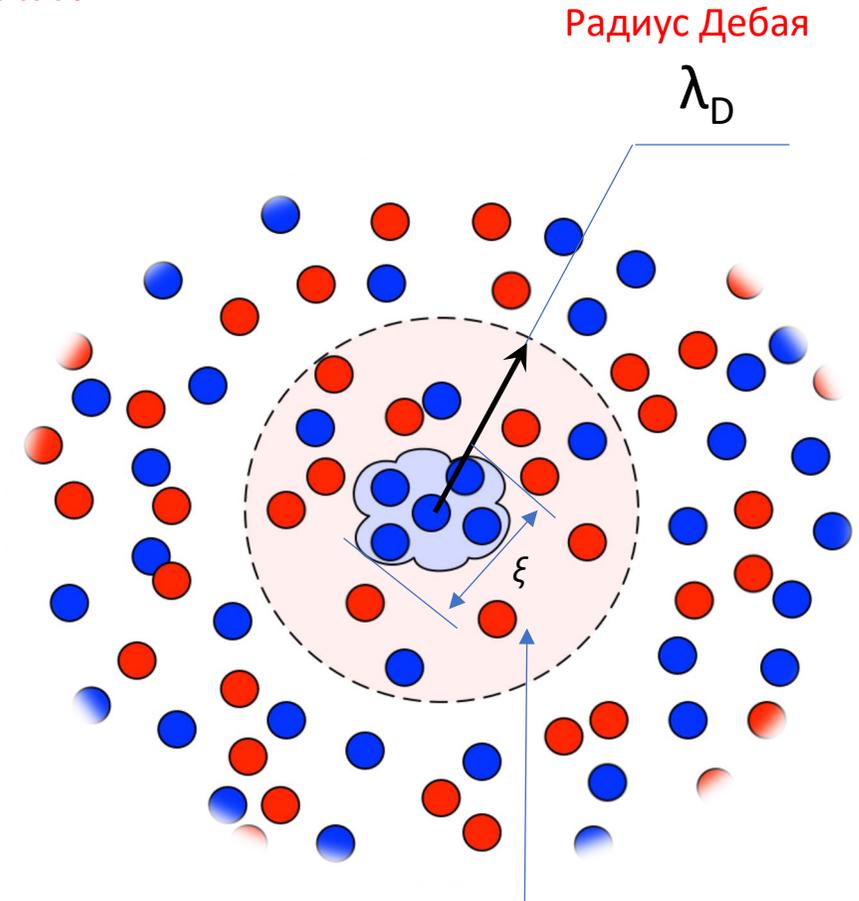
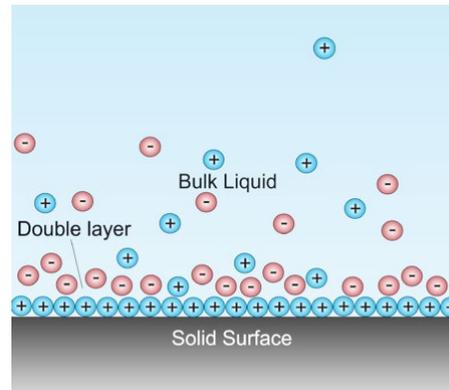
распределение плотности частиц $\rho(\vec{r})$ зная поле $E(\vec{r})$

= уравнение Пуассона-Больцмана

$$\nabla \cdot [\epsilon(\vec{r}) \nabla \varphi(\vec{r})] = -\rho^f(\vec{r}) - \sum_i c_i^\infty z_i e_0 \exp\left[\frac{-z_i e_0 \varphi(\vec{r})}{k_B T}\right]$$

Описывает распределение потенциала в растворе или газе перпендикулярно заряженному электроду

Изначально концепция была предложена Гюи (1910) и Чепменом (1913) для описания электрического двойного слоя.



1. Из-за теплового движения возникают флуктуации плотности – «сгустки» заряда одного знака.
2. Вокруг них происходит «поляризация» - повышенная концентрация зарядов противоположного знака.
3. Эта «шуба» размером λ_D экранирует от взаимодействий с более далекими зарядами

Теория Дебая-Хюккеля (1923)

Вокруг каждого заряда есть облако противоположного знака.

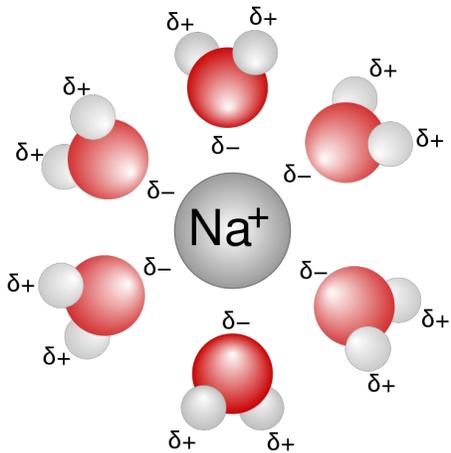
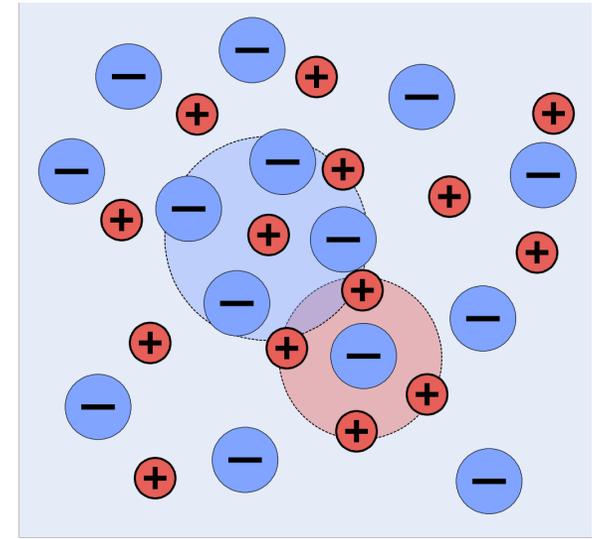
Решение уравнения Пуассона-Больцмана в приближении слабого поля и точечных зарядов:

$$\varphi(\vec{r}) = \frac{e}{\epsilon r} \exp\left(-\frac{r}{\lambda_D}\right), \text{ где } \lambda_D = \sqrt{\frac{\epsilon kT}{4\pi n e^2}}$$

Радиус Дебая

Общая концентрация зарядов

Заряд в одном «сгустке» размера ξ



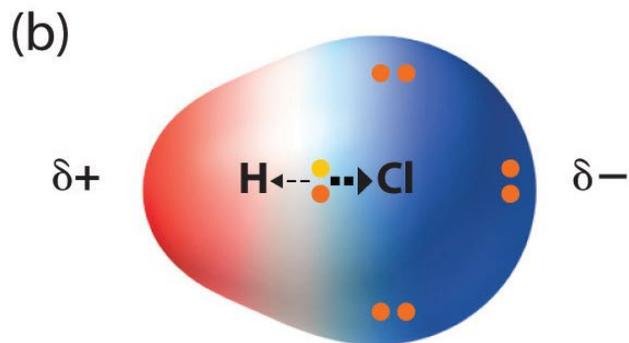
Основные недостатки:

1. Сильно разбавленные растворы, до 0.01 М
2. Полная диссоциация, все противоионы отдельно.
3. Модель точечных зарядов:
 - Неучет размера иона
 - Неучет гидратной оболочки.
 - Неучет асимметрии ионов.

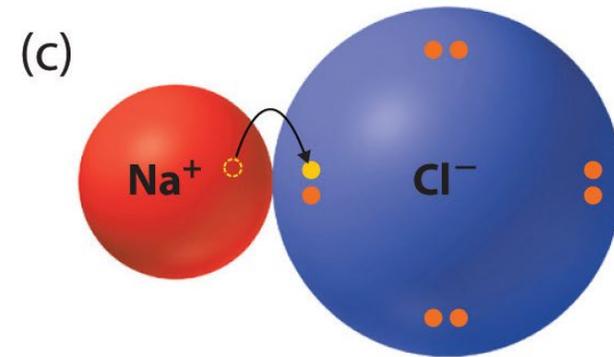
Природа возникновения зарядов: перенос электронной плотности



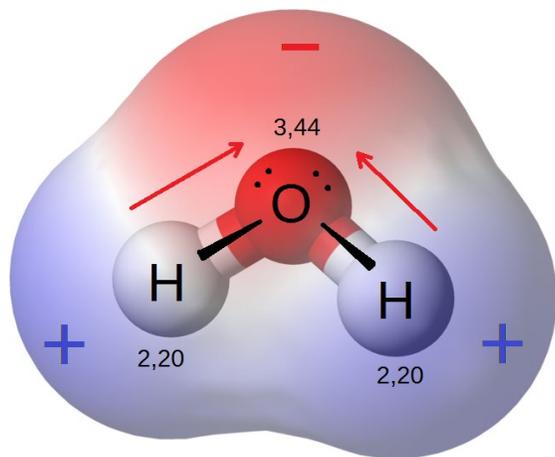
Nonpolar covalent bond



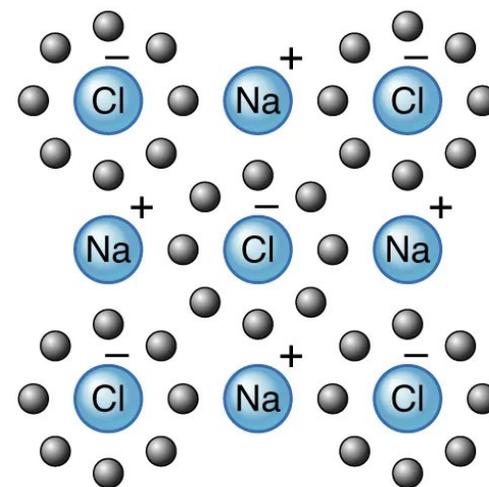
Polar covalent bond



Ionic bond



Вода: пример «полярного» растворителя



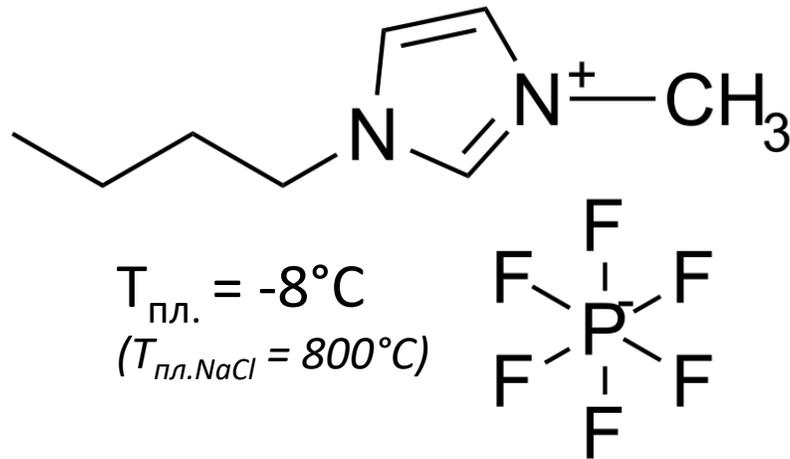
Поваренная соль: пример твердого вещества

Ионные жидкости (ionic liquids)

liquid electrolytes, ionic melts, ionic fluids, fused salts, liquid salts

Соль в жидкой форме, т.е. $T_{пл.} \approx T_{комн.}$

1-бутил-3-метилимидазол гексафторфосфат, [BMIM]PF₆
(1-butyl-3-methylimidazolium hexafluorophosphate)



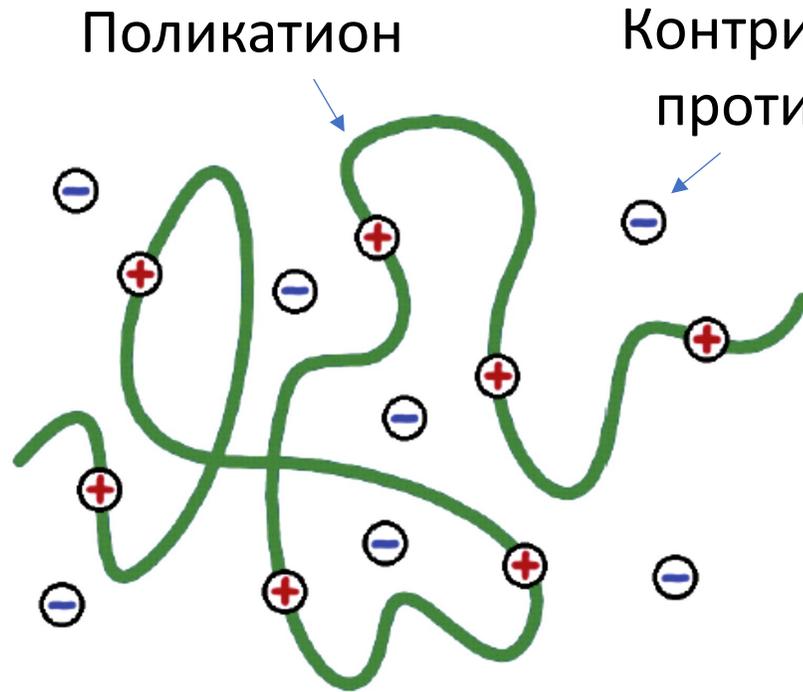
Свойства:

- Слабая ионная связь
- Очень низкое давление насыщенных паров
- Хорошо растворяют многие вещества
- Высокая ионная проводимость
- Могут быть полимеризованы

Дополнительная литература: Chem. Rev. 2017, 117, 10, 6633

+	-
Катионы	Анионы
<p><i>N,N</i>-diethyl-<i>N</i>-methyl-<i>N</i>-(2-methoxyethyl) ammonium, [DEME]⁺</p>	<p>Bis(fluorosulfonyl)imide, [FSI]⁻</p>
<p><i>N</i>-methyl-<i>N</i>-alkyl pyrrolidinium, [C_nmpyr]⁺</p>	<p>Bis(trifluoromethanesulfonyl)amide, [NTf₂]⁻</p>
<p><i>N</i>-methyl-<i>N</i>-alkyl piperidinium, [C_nmpip]⁺</p>	<p>Tetrafluoroborate, [BF₄]⁻</p>
<p>1,2-dialkyl methylimidazolium, C_nC_nmim⁺</p>	<p>Dicyanamide, [dca]⁻</p>

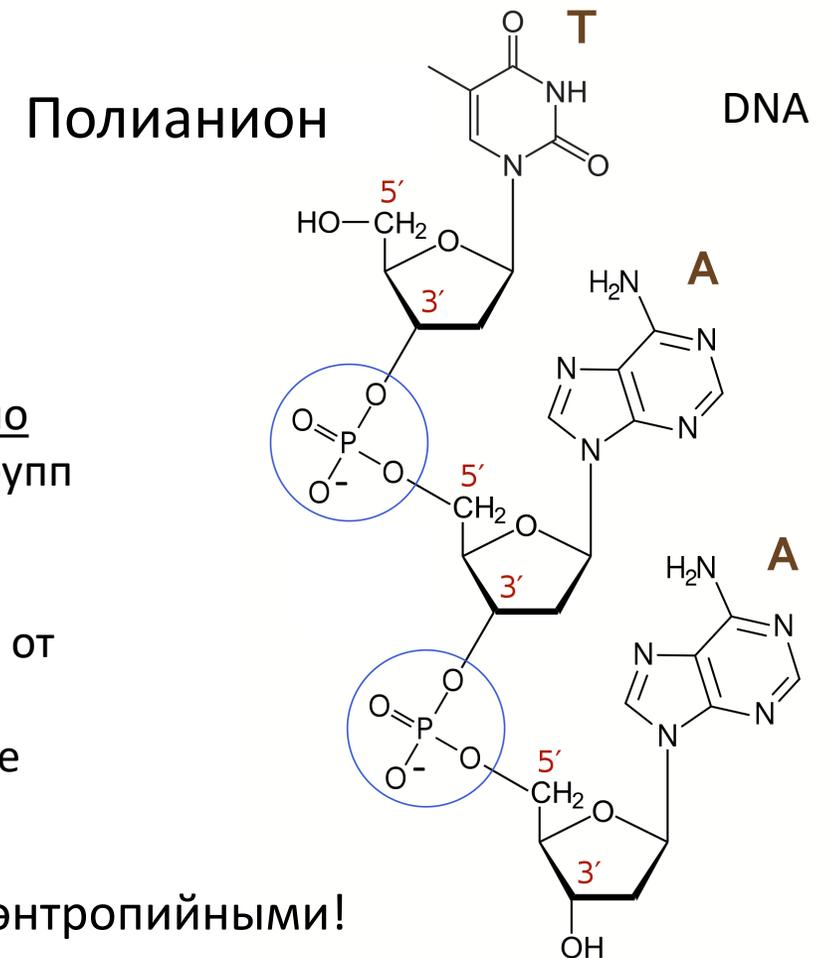
Полиэлектролиты* = полимер + заряды



Как правило, количество противоионов всегда равно количеству заряженных групп на полимере + могут быть еще низкомолекулярные ионы от растворенной соли.
NB: ДНК, РНК, белки – тоже полиэлектролиты.

Электростатические силы действуют параллельно с объемными и энтропийными!

* В последнее время так иногда называют polymer electrolytes – ион-проводящие полимерные системы для электрохимических приложений (Li-Ion аккумуляторов, топливных элементов и т.д.)



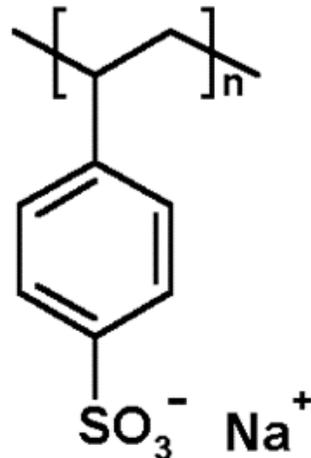
Классификация и режимы

- По знаку групп на полимере: полианион-поликатион-полиамфолит
 - По доле заряженных групп: сильный-слабый
 - По концентрации низкомолекулярной соли: солевой-безсолевой
- + обычные режимы:
- По степени набухания: набухший-поджатый
 - По концентрации полимера: одиночные цепи - концентрированный раствор - расплав

Сильный

Все группы всегда разделены.

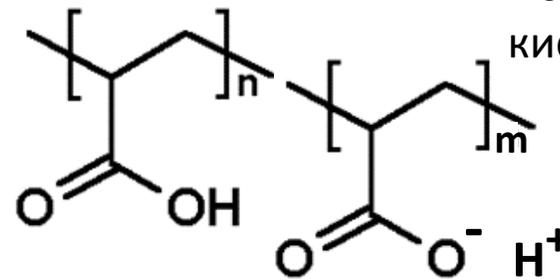
Сульфированный полистирол (PSS)



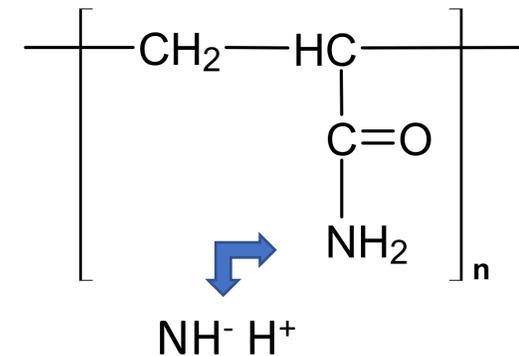
Слабый

Лишь небольшая доля групп разделена.
Зависит от условий.

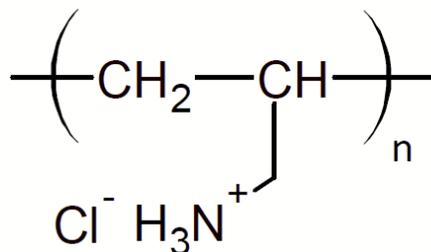
Полиакриловая кислота (PAA)



Полиакриламид (PAM)



Полиамингидрохлорид



Химия 9-11 класс

Чем отличаются константа диссоциации и степень диссоциации?

Что такое рН?

Константа диссоциации.

Тип константы равновесия, характеризующей способность комплекса распасться на несколько составляющих

В реакции $A_x B_y \leftrightarrow xA + yB$ константа диссоциации $K_D = \frac{[A]^x \cdot [B]^y}{[A_x B_y]}$, где [...] – концентрация компонент

При $x = y = 1$: если $K_D = [A]$, то $[B] = [AB]$.

K_D это такая концентрация компоненты A , при котором половина компоненты B связана в комплекс AB

Степень диссоциации α или f – доля диссоциировавших (разделившихся) компонент (ионов).

В случае полимеров обычно обозначает долю заряженных групп на цепи.

В основном диссоциация имеет смысл для слабых электролитов.

Для сильных электролитов $K_D \rightarrow \infty$, $\alpha = 1$.

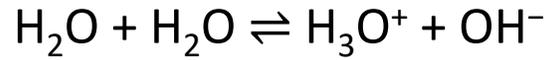
В реакции $[AB] \rightleftharpoons [A^-] + [B^+]$

$$[A^-] = [B^+] = \alpha \cdot c, \quad [AB] = c - \alpha \cdot c = c(1 - \alpha), \quad K = \frac{\alpha \cdot c \cdot \alpha \cdot c}{c(1 - \alpha)} = \frac{\alpha^2 c}{(1 - \alpha)} \quad \text{При } \alpha \ll 1 \quad \alpha \approx \sqrt{\frac{K}{c}}$$

Изоэлектрическая точка pI – значение кислотности при которой молекула (или поверхность) **не имеет заряда**.

Обычно для тех молекул, которые могут как окисляться, так и восстанавливаться («цвиттер-ионы», «амфотерики»), регулируется добавлением дополнительной щелочи или кислоты.

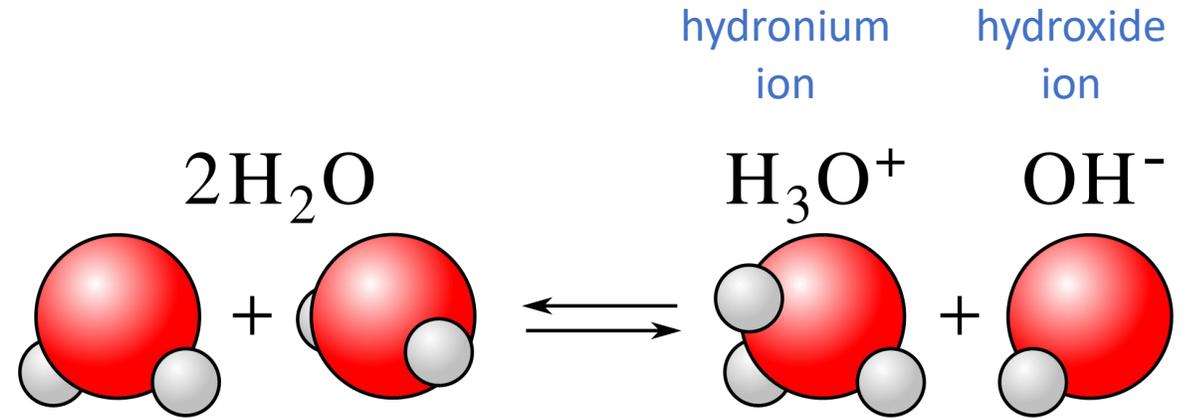
Константа диссоциации воды



В разбавленных средах концентрации примерно равны

$$K_w = \frac{[\text{H}_3\text{O}^+] + [\text{OH}^-]}{[\text{H}_2\text{O}]} = 10^{-14}$$

≈ 1.0



Аррениус (1884): $\text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{H}^+ + \text{OH}^-$

Но одиночный протон имеет очень сильное поле и всегда ассоциирует с другими молекулами

Константа диссоциации воды = константа ионизации = константа самоионизации = ионное произведение

Для удобства обычно переходят к показателям степени с помощью логарифмирования:

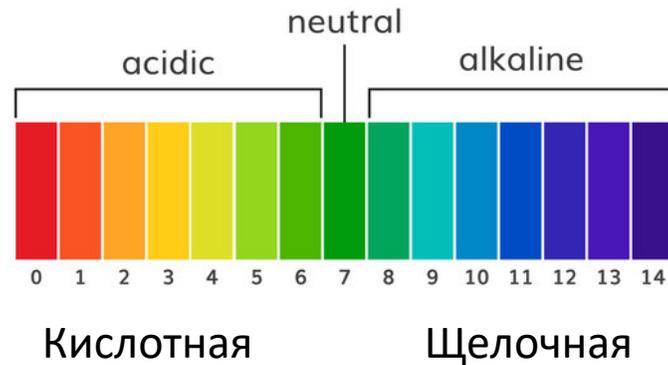
$$pK_w = -\log_{10} K_w, \quad pK_w = \text{pH} + \text{pOH}$$

Концентрация H^+ Концентрация OH^-

pH – “водородный показатель”, *pondus Hydrogenii*

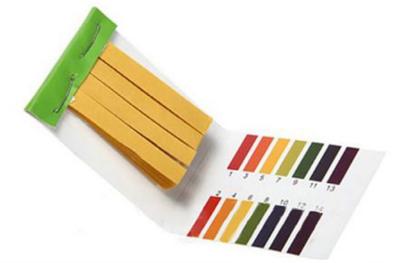
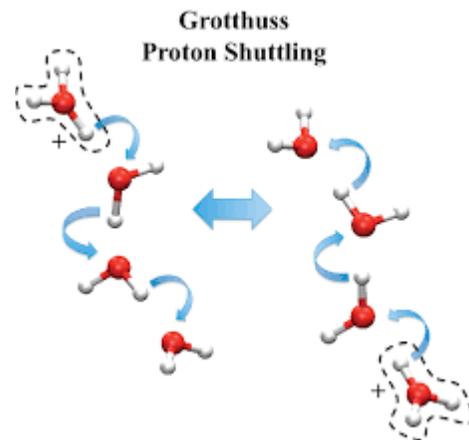
В чистой воде концентрации ионов водорода ($[H^+]$) и гидроксид-ионов ($[OH^-]$) одинаковы и составляют по 10^{-7} моль/л. Это обозначается $pH=7$.

$$pH = -\lg[H^+]$$



Скорость диссоциации обычно очень высокая, в жидкости молекулы подвижны, а значит возможна ионная проводимость. в том числе протонная проводимость:

Seawater 50 mS/cm
Rain or Snow water 10 μ S/cm
Pure distilled and Deionized water 0.05 μ S/cm



Длина Бьеррума

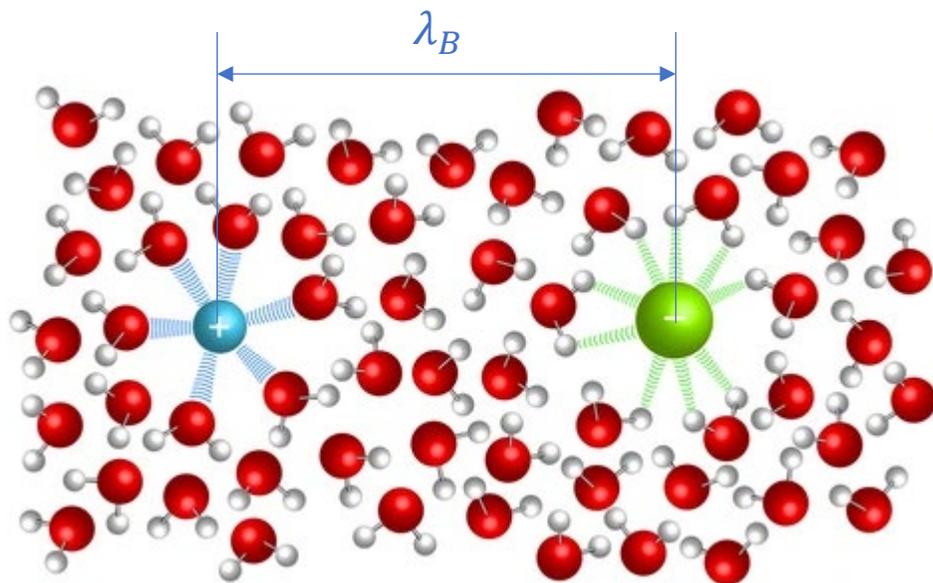
$$\lambda_B = \frac{e^2}{\epsilon k T}$$

На каком расстоянии электростатические взаимодействия сравниваются с тепловыми флуктуациями и ими можно пренебречь.

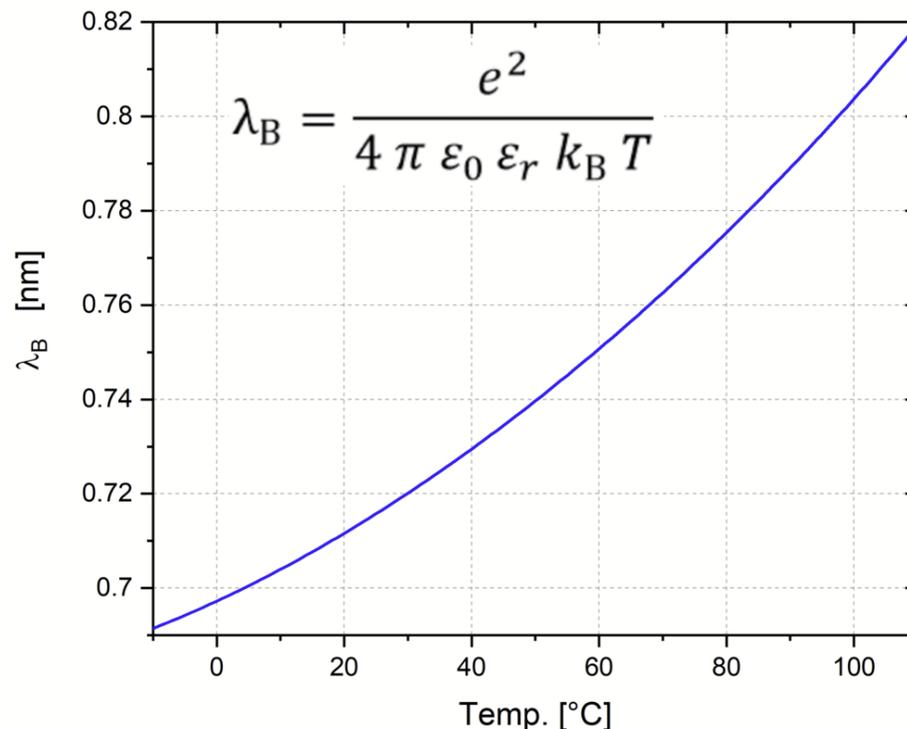
или:

- Как близко можно приблизить два электрона с энергией kT .
- На каком расстоянии анион и катион не слипнутся.

Сильно зависит от растворителя



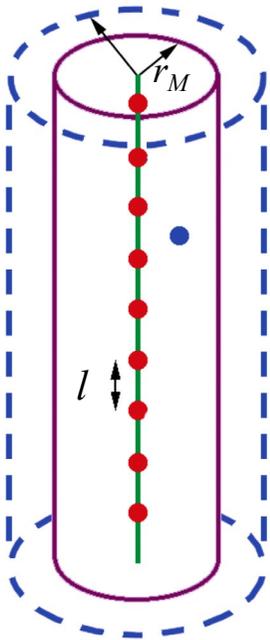
$\lambda_B \approx 7\text{\AA}$ в чистой воде при комнатной температуре



Одиночная цепочка

Конденсация противоионов (Manning 1969).

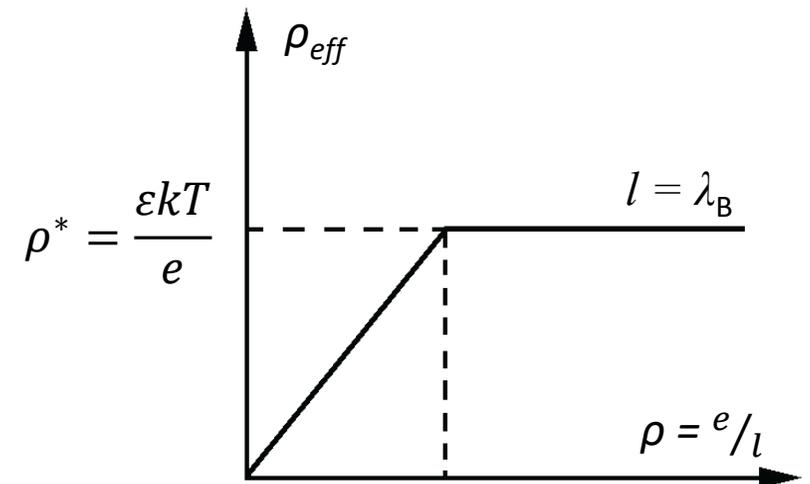
Ионы не уходят от цепи когда сила кулоновского взаимодействия: $\frac{\lambda_B}{l_{charge}} > 1$



Или: расстояние между зарядами вдоль по цепи не может быть меньше чем длина Бьеррума λ_B

Все «лишние» заряды конденсируются в радиусе r_M

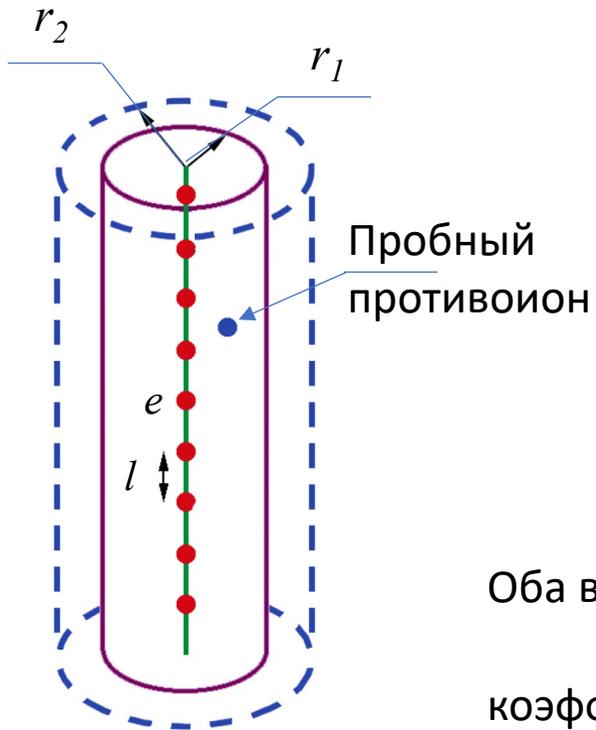
$\lambda_B = 7\text{\AA}$ в чистой воде, $a = 3-4\text{\AA}$, поэтому конденсация противоионов – частое явление



В основном конденсация присутствует для сильных электролитов. Для слабых электролитов она бывает только в режиме плохого растворителя (глобулы на цепочке). Приближение вытянутой цепи и точечных зарядов.

Почему происходит конденсация противоионов?

Конкуренция трансляционной энтропии и электростатического притяжения.



Посчитаем свободную энергию при перемещении противоиона из r_1 в r_2 ($r_1 < r_2$), $F = E - TS$.

Вклад трансляционной энтропии: $\Delta F_S \sim kT \ln \frac{V_2}{V_1} \sim kT \ln \frac{r_2}{r_1}$

Электростатика: $\Delta F_E \sim -e\Delta\varphi \sim e \frac{\rho}{\varepsilon} \ln \frac{r_2}{r_1} \sim \frac{e^2}{\varepsilon l} \ln \frac{r_2}{r_1}$

Оба вклада пропорциональны $\ln \frac{r_2}{r_1}$, следовательно все зависит от соотношения

коэффициентов перед логарифмом: $\frac{e^2}{\varepsilon l k T} = \frac{\lambda_B}{l}$

Одиночная цепочка

Наведенная жесткость.

Противоионы, которые не конденсировались на цепочку – ушли на бесконечность.

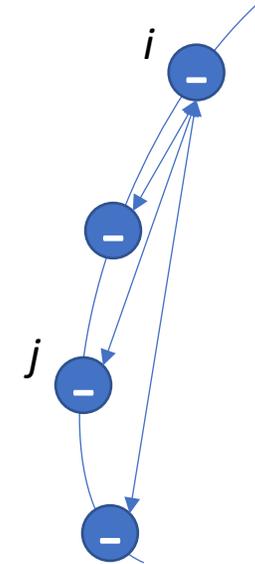
Оставшиеся заряды отталкиваются и эффективно «ожестчают» цепь.

Можно рассчитать упругую энергию при изгибе заряженной цепи и ввести «электростатическую персистентную длину» l_e .

$$l_e = \frac{\lambda_B r_D^2}{l^2}$$

Наведенная жесткость может быть намного больше, чем радиус Дебая и длина Бьеррума!

Это эффект «линейной памяти» - соединение в цепь взаимодействующих частиц, существенно расширяет масштабы происходящих явлений.



$$u_{ij} = \frac{e^2}{\epsilon r_{ij}} \exp \frac{-r_{ij}}{r_D}$$

Одиночная цепочка

Объемные взаимодействия.

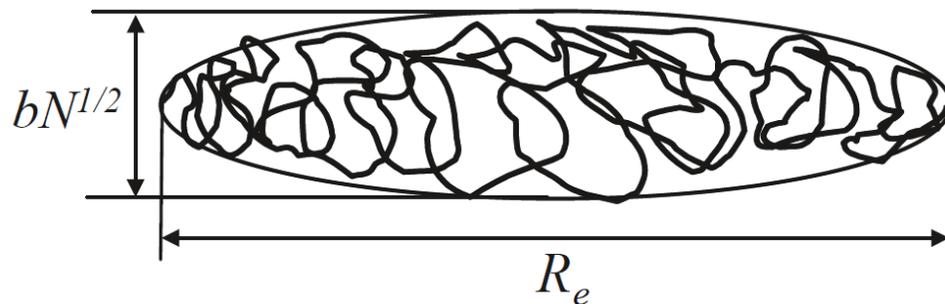
Конкуренция электростатического отталкивания далеких вдоль по цепи звеньев и конформационной энтропии.

Для сильных полиэлектролитов часто электростатика побеждает: $R_e \sim N^1$

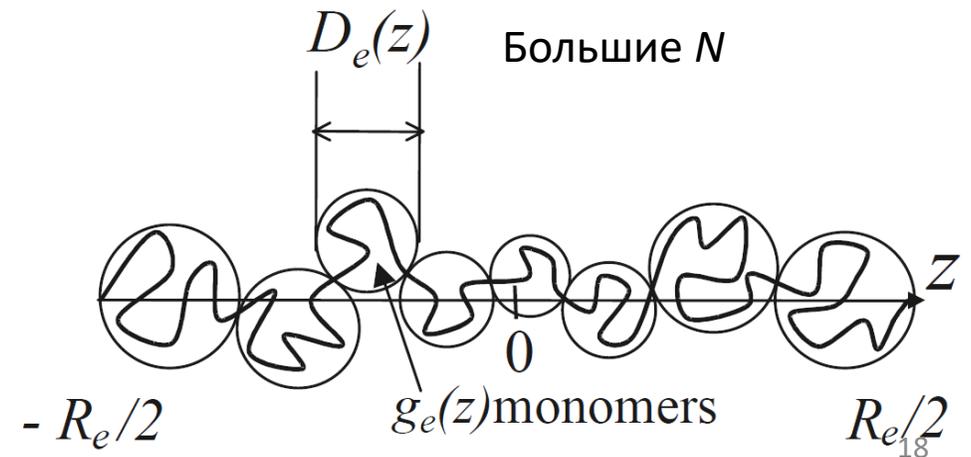
Но это не значит, что цепочки становятся «палками», они остаются гибкими! В зависимости от условий коэффициент сильно варьируется и, в любом случае, сильно меньше 1.



Малые и средние N

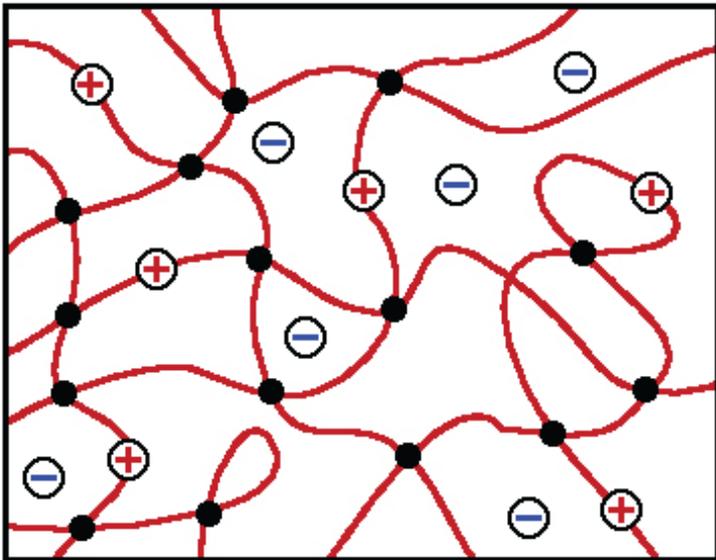


Большие N



Полиэлектролитные гели и осмотическое набухание (Танака 1978)

Гель – макрообъект, противоионы не могут покинуть его из-за электронейтральности.
Возникает дополнительное осмотическое давление противоионов.

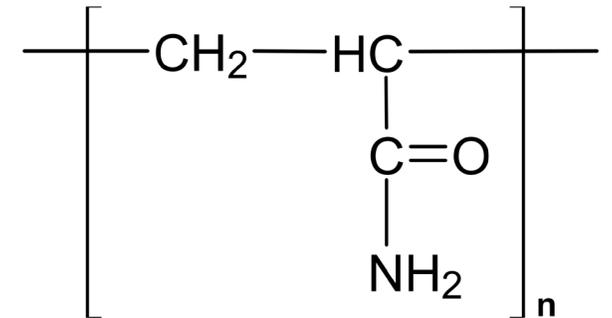


Фактически при диссоциации противоионы превращаются в идеальный газ, раздувающий гель в сотни раз!

Незаряженные гели набухают всего в 5-15 раз.

Как этот эффект зависит от температуры и низкомолекулярной соли?
Почему набухшие гели механически не прочные?

Полиакриламид



Время релаксации макрогеля – от часов до дней и даже месяцев!

Это могут исправить микрогели.

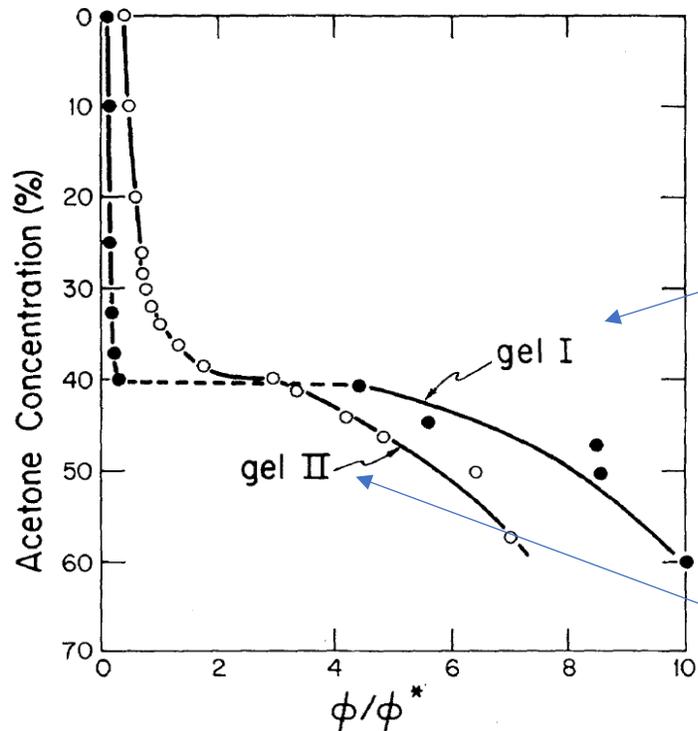
Collapse of Gels and the Critical Endpoint

Toyoichi Tanaka

Department of Physics and Center for Materials Science and Engineering, Massachusetts Institute of Technology, Cambridge, Massachusetts 02139

(Received 19 December 1977)

Collapse of polyacrylamide gels is observed upon changing temperature or fluid composition. It is explained in terms of mean-field theory based on the extension of Flory's formula for free energy of gels. Theory predicts, and I have observed, existence of a critical endpoint in the phase equilibria.

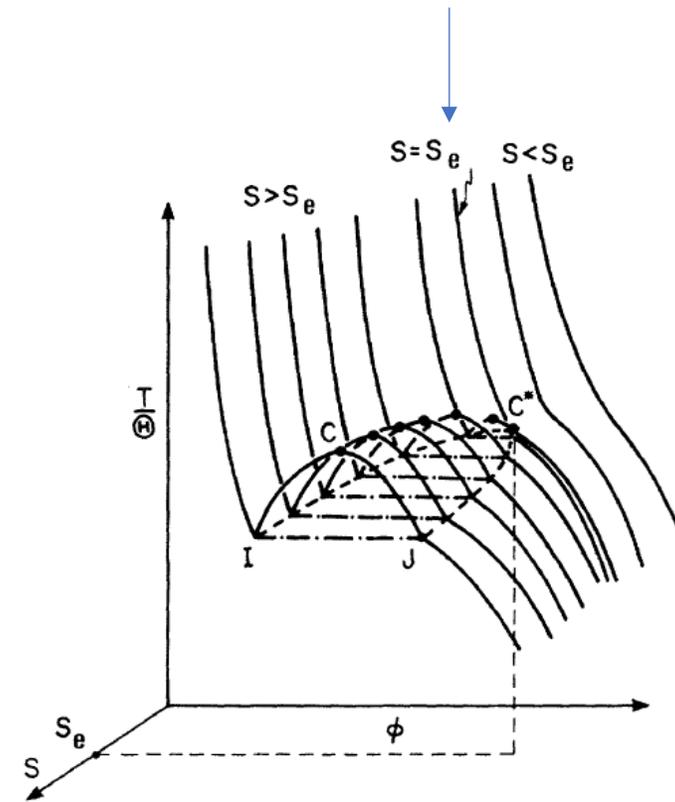


Гель долго сшивался – мало «висящих концов» (dangling ends)

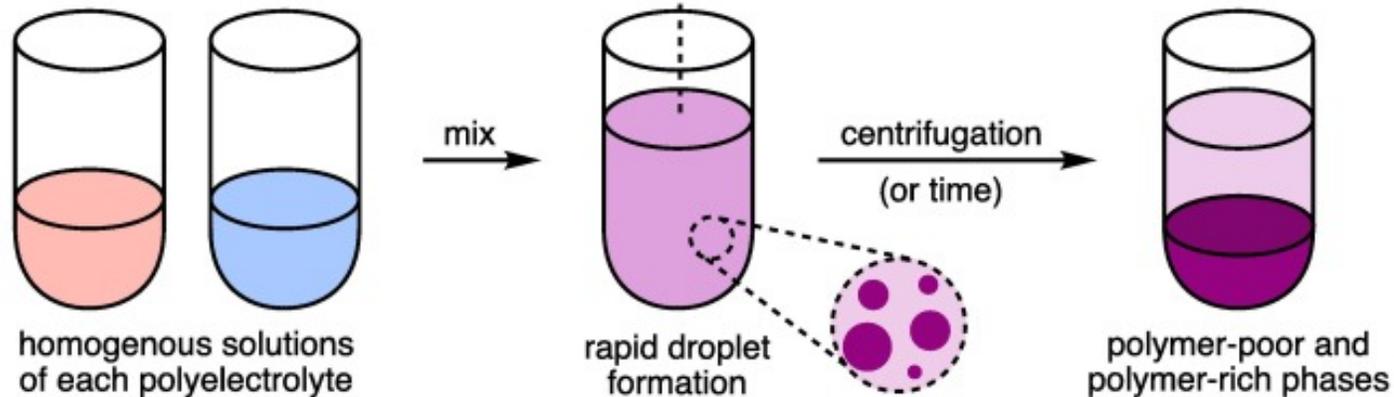
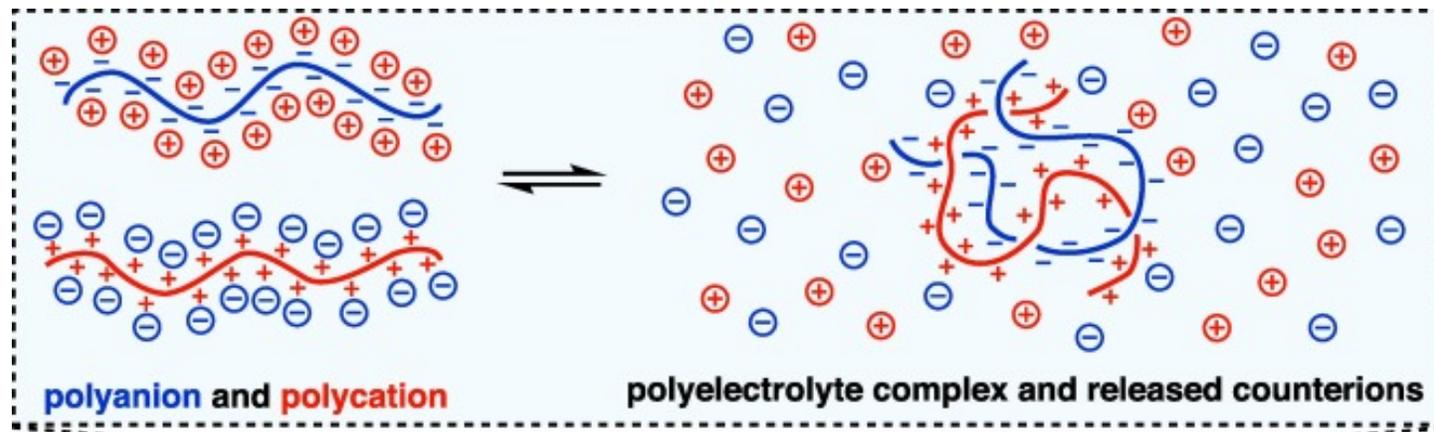
Гель мало сшивался – не все сшивки прореагировали

Очень резкий скачкообразный переход
На практике – корка на макрогеле

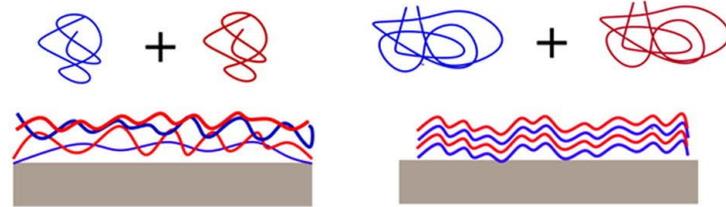
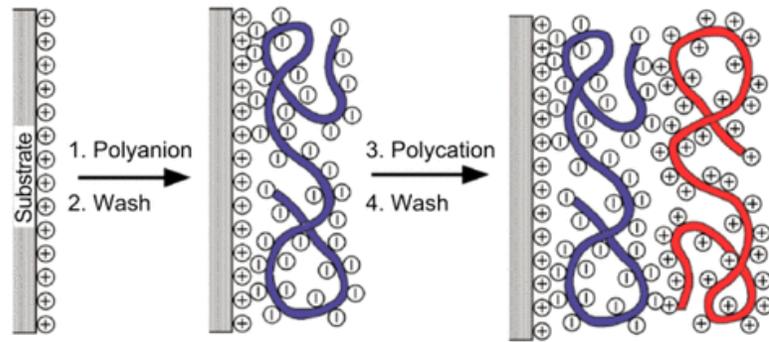
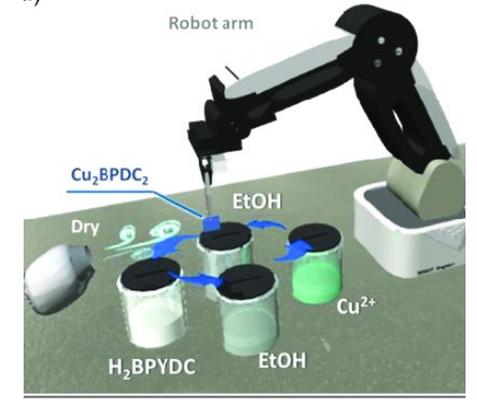
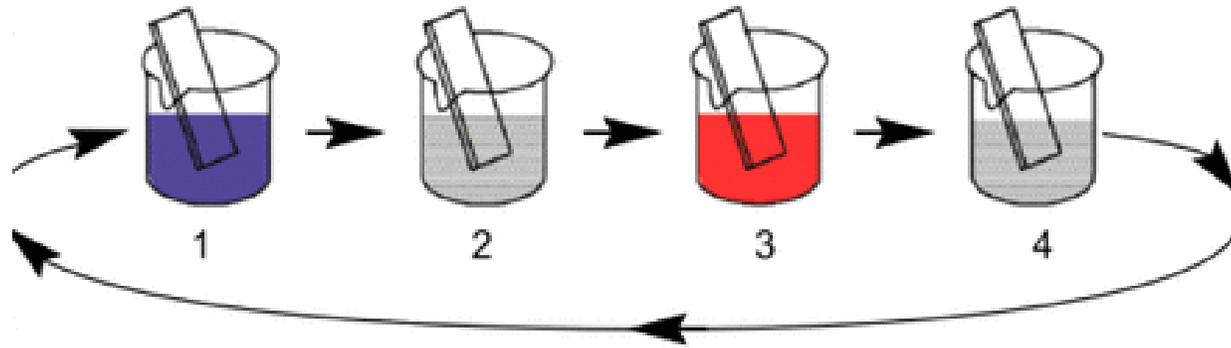
Отношение упругости и осмотического давления противоположно



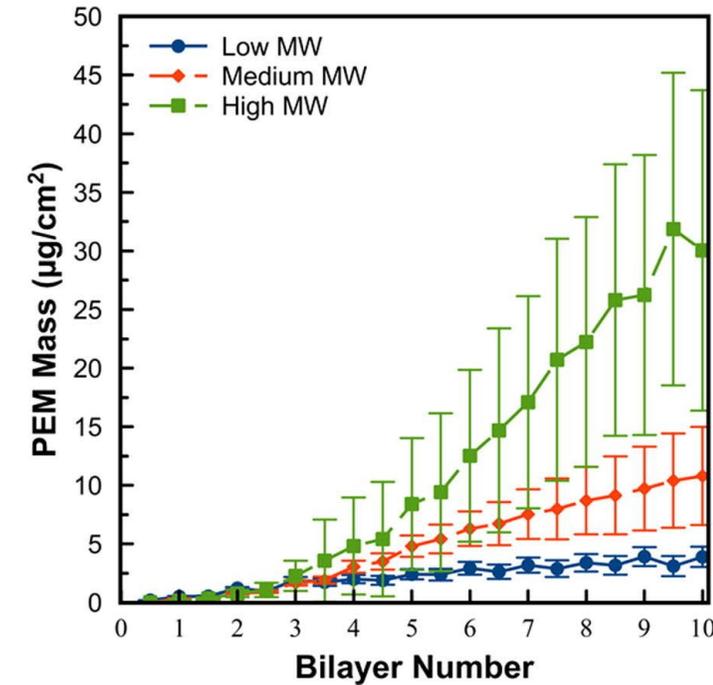
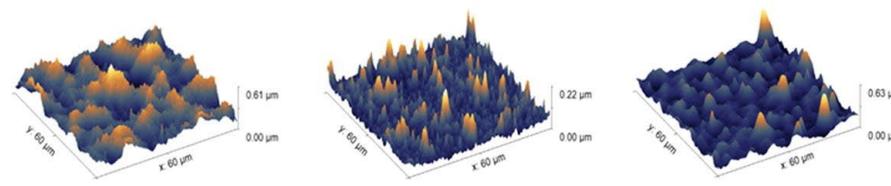
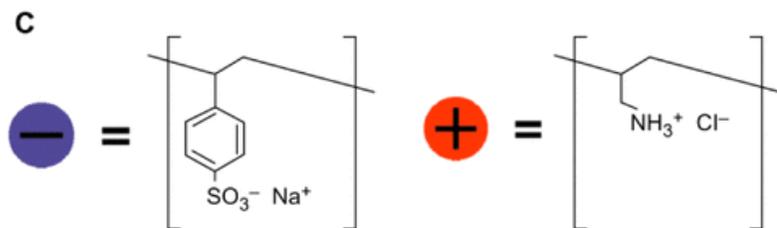
Взаимодействие противоположно заряженных полиэлектролитов



Метод послойной сборки LbL (Layer-by-Layer)



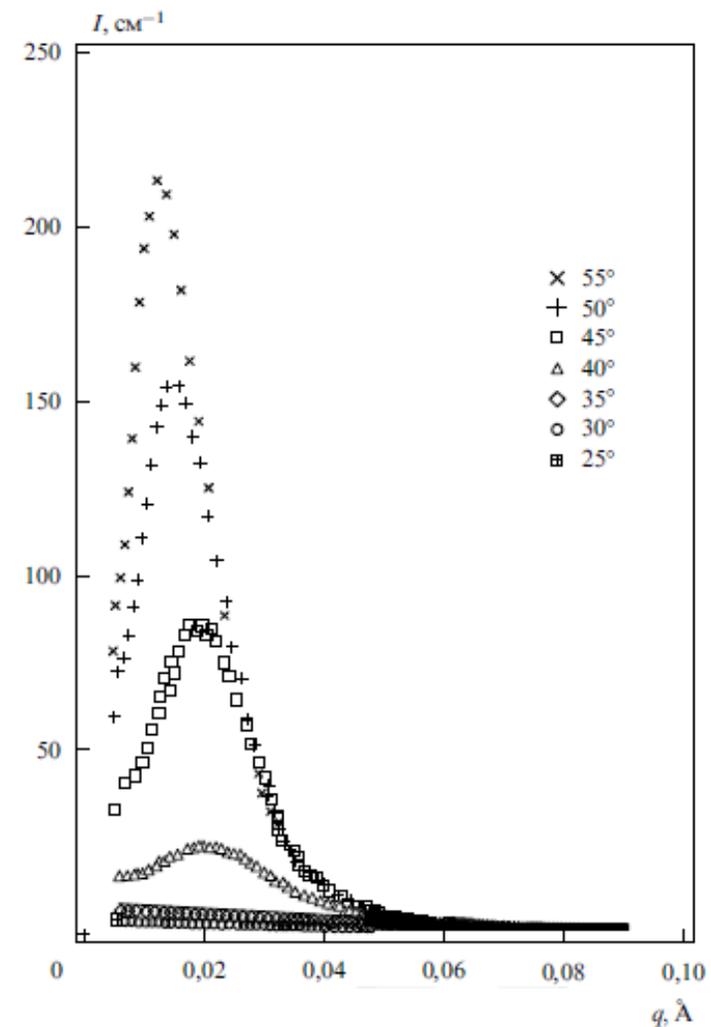
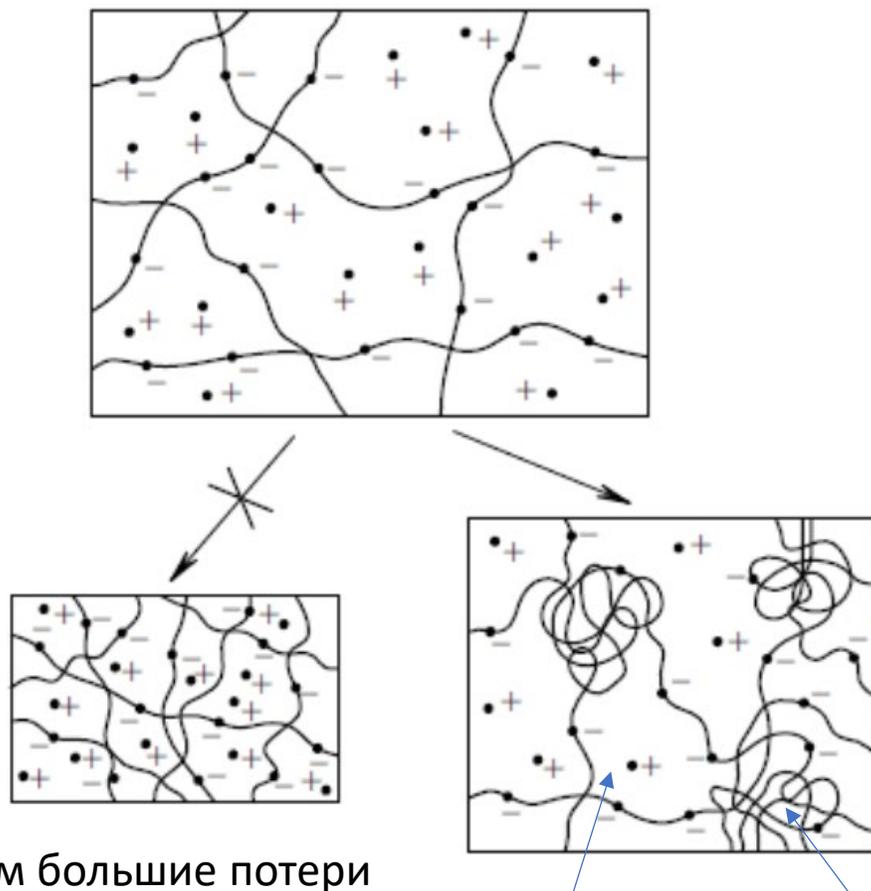
Increasing Polyelectrolyte Molecular Weight



Применяется не только для покрытий, но и для пленок, коллоидов и т.д.

Микрофазное расслоение в полиэлектролитах (Ерухимович, 1986)

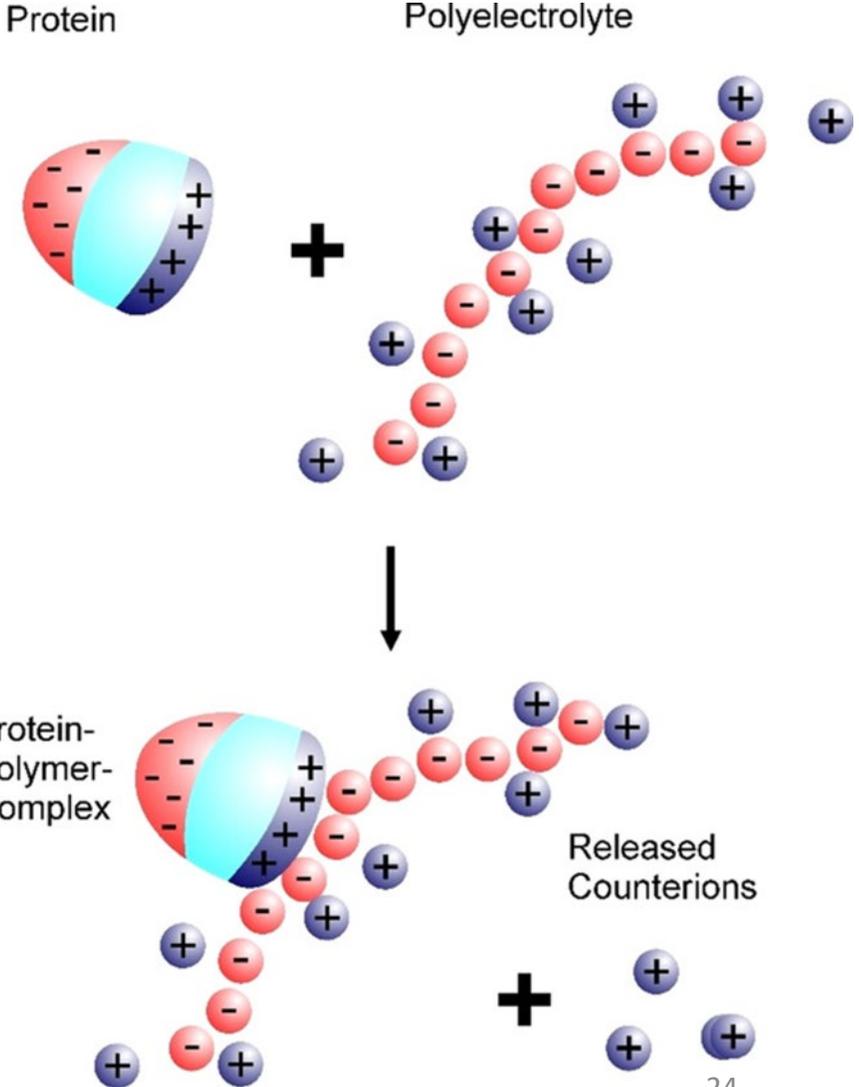
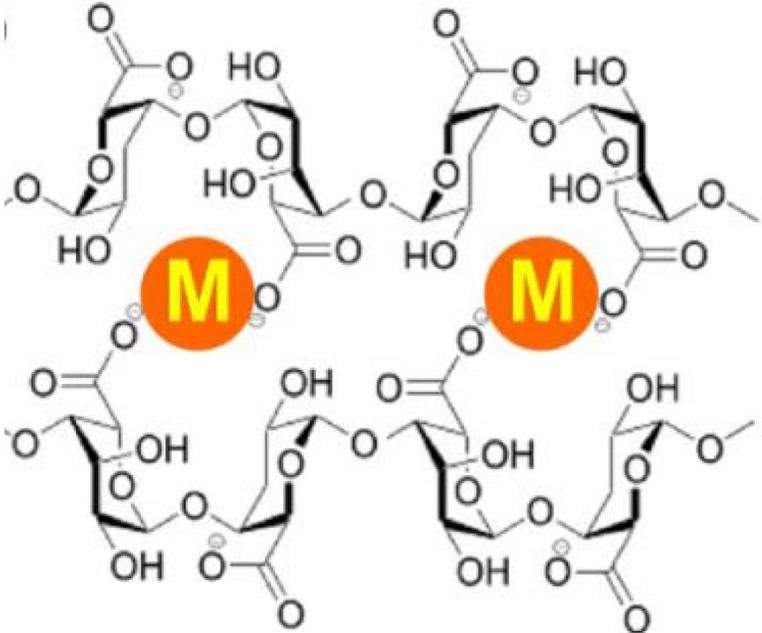
Раствор слабого полиэлектролита в плохом растворителе



Borue V.Yu., Erukhimovich I.Ya. // Macromolecules. 1988. V. 21. № 11. P. 3240.

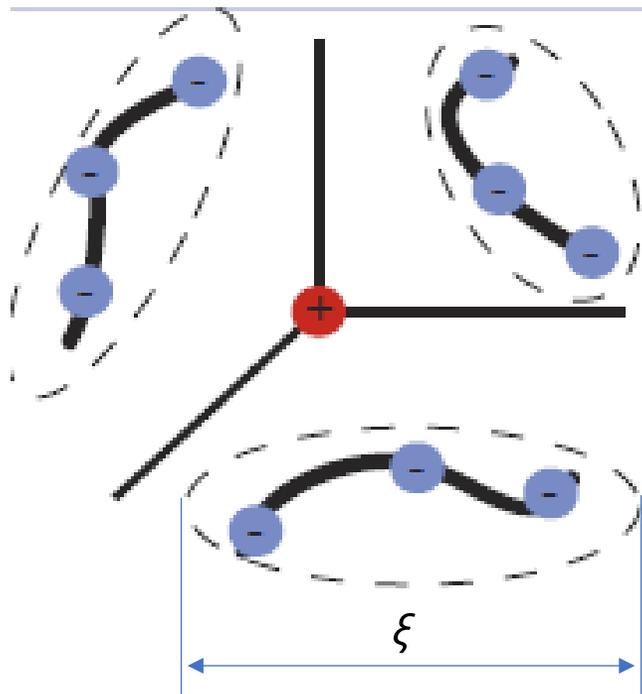
Агрегация благодаря многовалентным ионам

«Физические шивки» полимерных систем



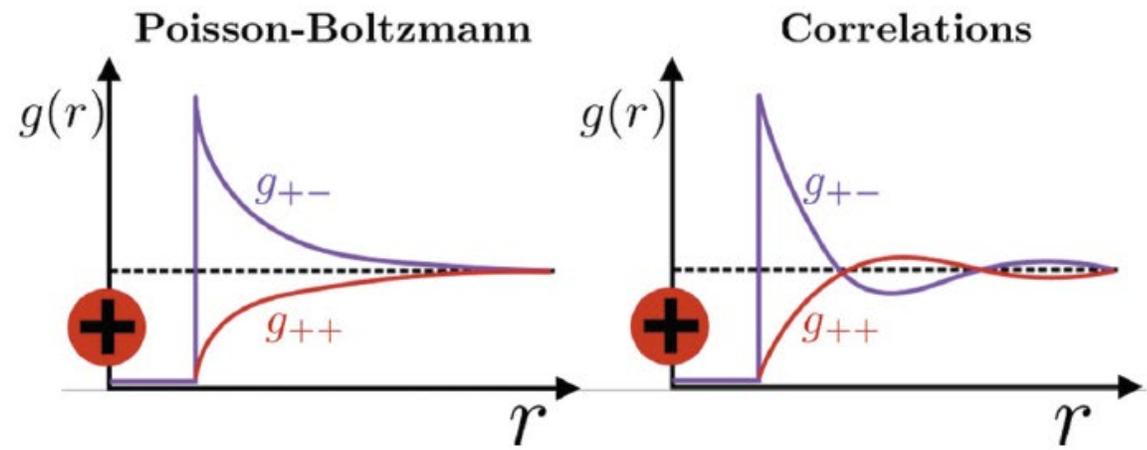
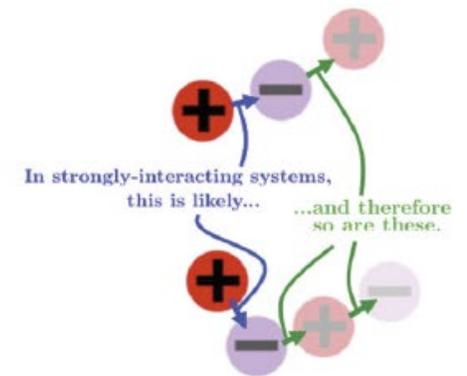
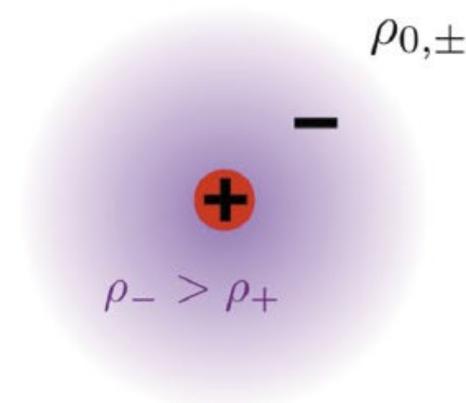
Корреляционный заряд

Экранирование не единичными зарядами, а полимерными цепями



$$r_D = \sqrt{\frac{\epsilon kT}{4\pi n z_{eff}^2}}$$

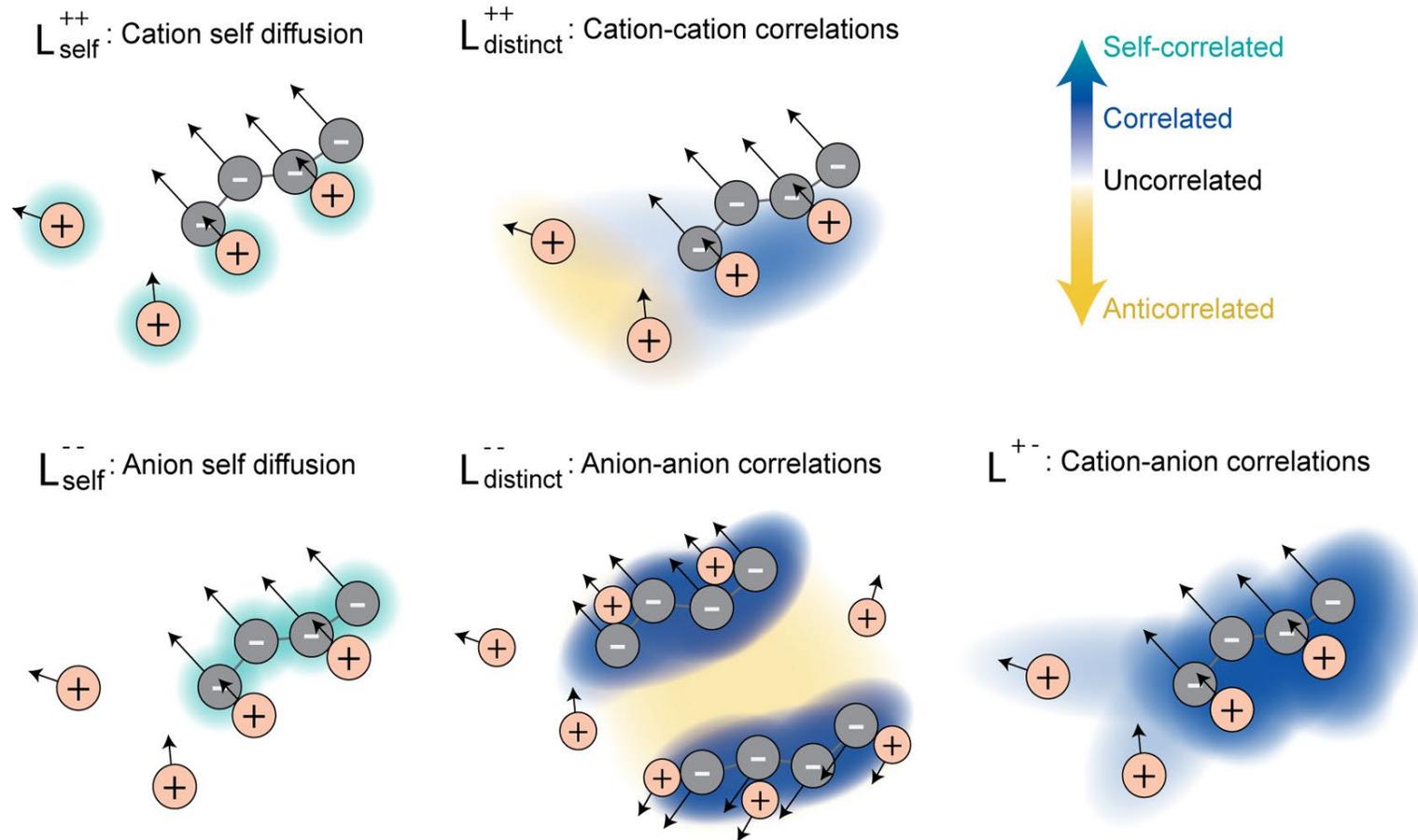
Суммарный заряд внутри корреляционного радиуса



Происходит «перезарядка»

Корреляционное притяжение

В достаточно концентрированных системах противоионы находятся вблизи цепей, взаимодействуют сразу с несколькими цепями и возникает эффективное «корреляционное притяжение противоионов».



Почему полиэлектролитные эффекты сложны в понимании и интерпретации?

1. Много дополнительных параметров: единичный заряд, коэф.диссоциации, линейная плотность, концентрация соли, диэлектрическая проницаемость растворителя, рН.
2. Одновременное действие электростатики и «обычных» взаимодействий (исключенный объем, объемное притяжение, теорема Флори, энтропийная упругость).
3. Дальнодействующая природа взаимодействия, необходимо отдельно рассматривать на разных масштабах (длина Бьеррума, радиус Дебая, наведенная персистентная длина, весь размер макромолекулы).

Контрольные вопросы.

В чем физический смысл уравнения Пуассона-Больцмана?

Основные положения теории Дебая-Хюккеля. Ее слабые места.

Что такое радиус Дебая? Чему он может быть равен в полимерной системе.

Что такое сильный-слабый полиэлектролит? Примеры.

Что такое константа диссоциации. От чего она зависит.

Что такое длина Бьеррума? Чему она равна в воде.

Почему происходит конденсация противоионов. Какой критерий?

Что такое осмотическое набухание. Как им управлять.