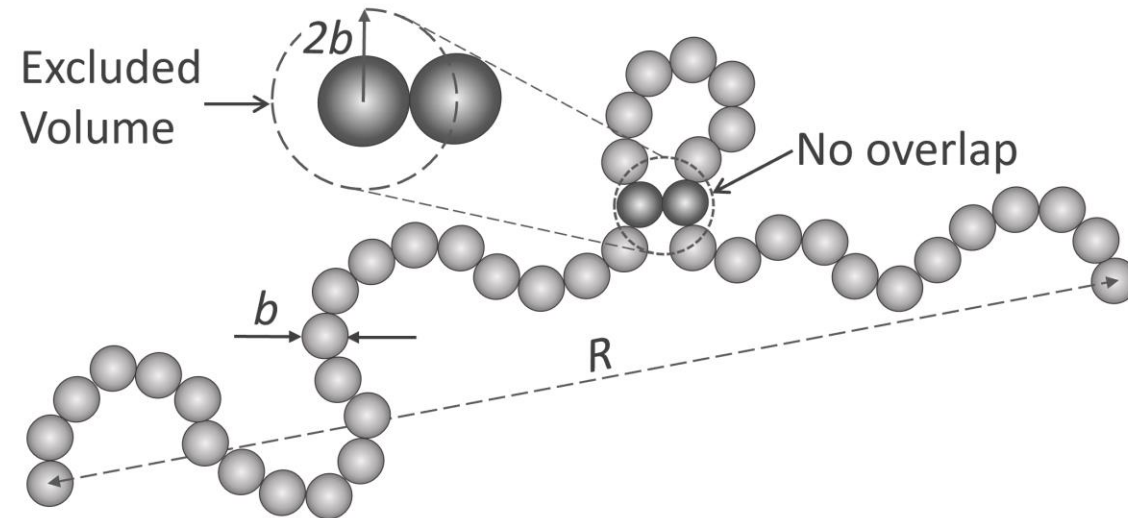


А.В.Чертович

Введение в физику полимеров.



Взаимодействия в полимерных системах

Какие бывают взаимодействия в полимерных системах?

Известные фундаментальные физические взаимодействия:

Вид взаимодействия	Текущее описание теорией	Относительная сила	Зависимость от расстояния	Радиус воздействия
<u>Гравитация</u>	<u>Общая теория относительности (ОТО)</u>	1	$\sim \frac{1}{r^2}$	∞
<u>Слабое</u>	<u>Теория электрослабого взаимодействия (ТЭВ)</u>	10^{25}	$\sim \frac{1}{r}$	10^{-18}
<u>Электромагнитное</u>	<u>Квантовая электродинамика (КЭД)</u>	10^{36}	$\sim \frac{1}{r^2}$	∞
<u>Сильное</u>	<u>Квантовая хромодинамика (КХД)</u>	10^{38}	$\sim r$	10^{-15}

Различные взаимодействия в полимерных системах все являются проявлением электромагнитного взаимодействия!

1. Исключенный объем
2. Ван-дер-Ваальс
3. Электростатические взаимодействия
4. Гидрофобно-гидрофильные взаимодействия
5. Водородные и ионные связи

Johannes Diderik van der Waals (1837-1923)

Доказал, что агрегатные состояния газа и жидкости базируются на одном физическом принципе (Нобелевская премия 1910 года)

Уравнение состояния
неидеального газа

$$\left(P + \frac{a}{V_m^2} \right) (V_m - b) = RT$$

Притяжение между молекулами

Исключенный объем

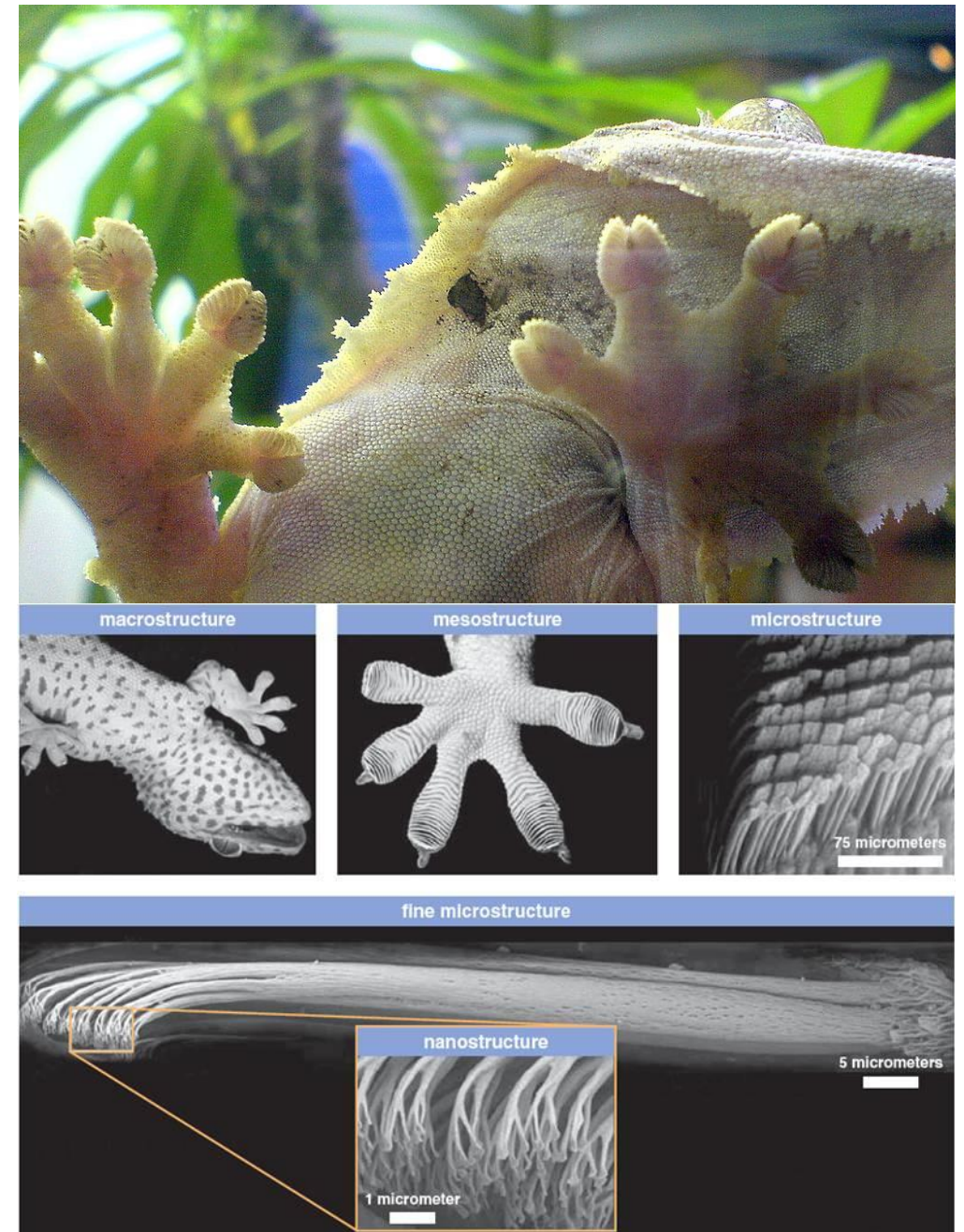
К «Ван-дер-Ваальсовым» силам как правило относят:

1. Отталкивание исключенного объема.
2. Электростатические взаимодействия.
3. Индукционные взаимодействия (между наведенными диполями).
4. Дисперсионные взаимодействия (Лондонские силы).

Основной вклад

Основные свойства взаимодействий Ван-дер Ваальса:

- Слабые (намного слабее чем ковалентные или ионные связи).
- Аддитивны (не насыщающиеся).
- Всенаправленны (нет выделенного направления).
- Короткодействующие (порядка размера молекулы).
- Не зависят от температуры.



Дисперсионные силы Лондона

Fritz London (1900-1954), в 1930х годах объяснил притяжение между симметричными молекулами и атомами.

С помощью квантовой механики (стационарная теория возмущений второго порядка) вывел закономерность для двух взаимодействующих нейтральных атомов:

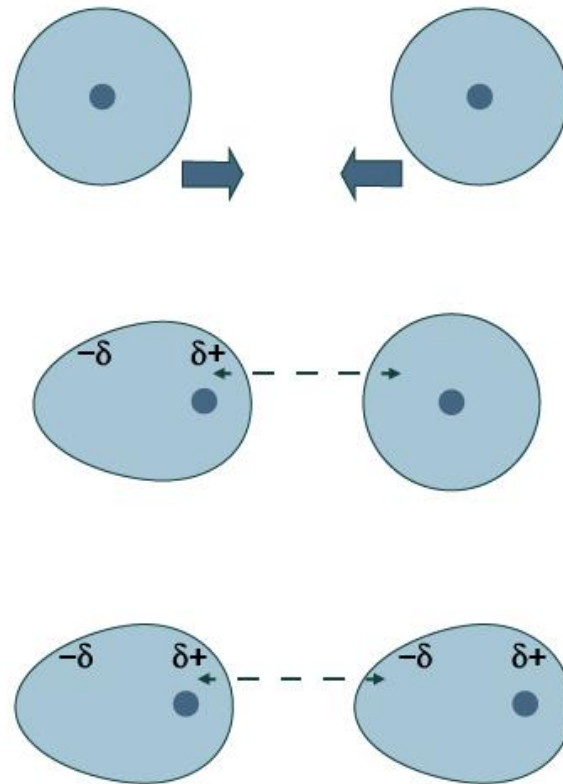
$$E_{disp} = -\frac{C}{r^6}$$

Быстрое спадание

$$C = \frac{3}{2} \alpha_A \cdot \alpha_B \cdot \frac{I_A \cdot I_B}{I_A + I_B}$$

Поляризуемость

Потенциал ионизации



- Вызваны флуктуациями электронной плотности и соответствующей «моментальным» отклонением электронной плотности в соседних атомах.
- Дисперсионные силы имеют квантовую природу, но относятся к классическим взаимодействиям.

THE GENERAL THEORY OF MOLECULAR FORCES.

By F. LONDON (Paris).

Received 31st July, 1936.

Following Van der Waals, we have learnt to think of the molecules as centres of forces and to consider these so-called *Molecular Forces* as the common cause for various phenomena: The deviations of the gas equation from that of an ideal gas, which, as one knows, indicate the

Более удобный вид учета взаимодействия:

Потенциал Леннарда-Джонса

$$V(r) = 4\epsilon \left[\left(\frac{\sigma}{r} \right)^{12} - \left(\frac{\sigma}{r} \right)^6 \right]$$

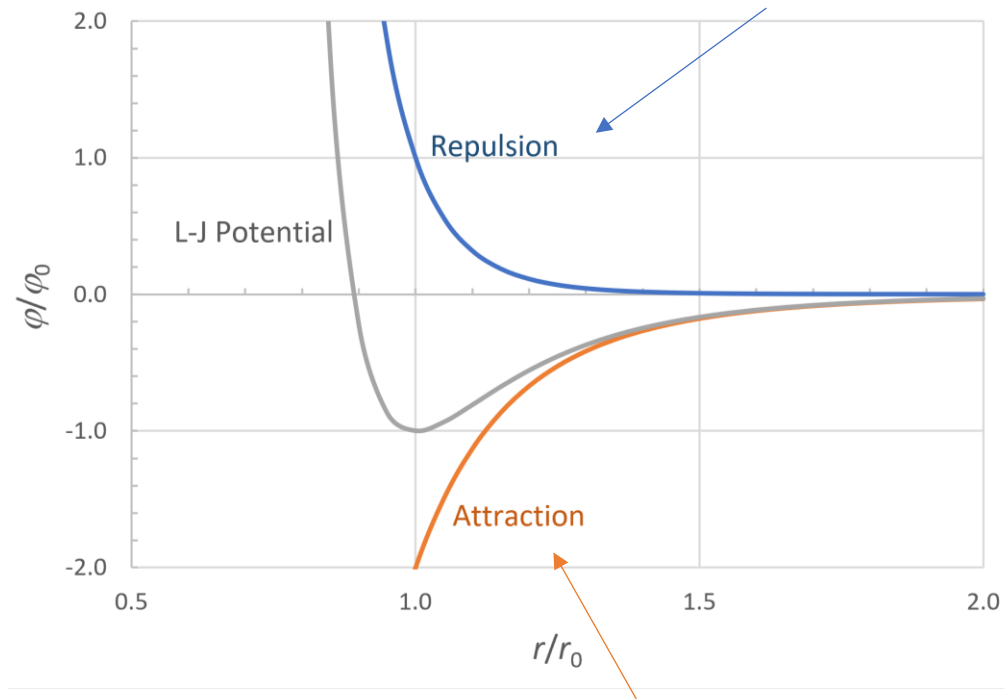


Sir John Edward Lennard-Jones
(1894 - 1954)

Такой простой вид потенциала позволяет описать всю фазовую диаграмму, включая кристаллы и сверхкритику.

перекрывание электронных облаков молекулы

(обменное взаимодействие = исключенный объем)

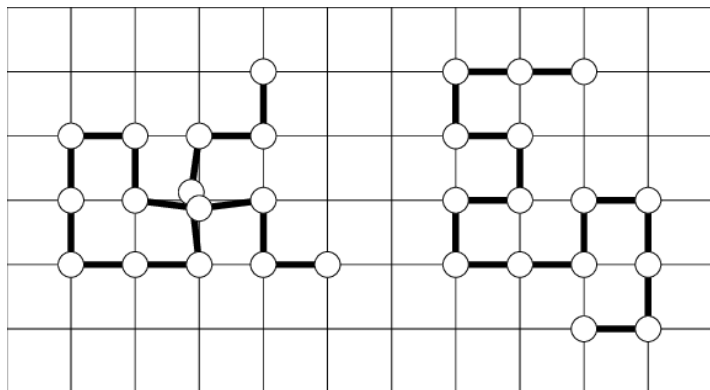
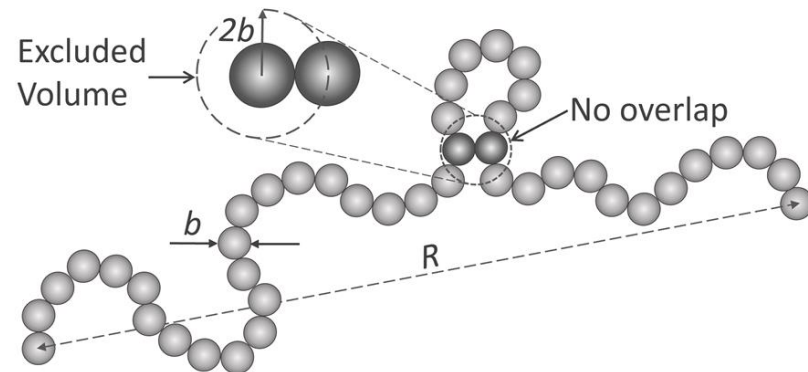


диполь-дипольное индуцированное взаимодействие
(силы Ван-дер-Ваальса)

Проблема исключенного объема

Два мономерных звена не могут занимать один и тот же объем, однажды занятый объем «исключается» для других звеньев.

На первый взгляд, это лишь незначительное изменение конформации. Однако: полимерные клубки очень чувствительны к воздействиям, учет исключенного объема приводит к **«набуханию»** клубка



По аналогии со случайным блужданием проблема исключенного объема переходит в «блуждание без самопересечений» - **self-avoiding walk** (SAW)

Численный способ решить проблему «в лоб» - строить множество траекторий блуждания длиной N , и отбрасывать все у которых есть хотя бы одно пересечение. Таких траекторий будет намного меньше и в среднем они будут более развернутые.

Для характеристики изменений размера клубка введем **«коэффициент набухания»** α – насколько наблюдаемый размер клубка R отличается от соответствующего

идеального клубка R_0 :

$$\alpha^2 = \frac{\langle R^2 \rangle}{\langle R_0^2 \rangle}$$

$$\alpha < 1$$

Globule



$$\alpha \equiv 1$$

Ideal Chain
(Gaussian)



$$\alpha > 1$$

Swollen Chain
(SAW)



«Подход Флори» набухания полимерного клубка

Концентрация звеньев в идеальном клубке длиной N : $\varphi \sim N^{-\frac{1}{2}}$

Число вероятных «парных» столкновений: $N\varphi \sim N^{\frac{1}{2}}$

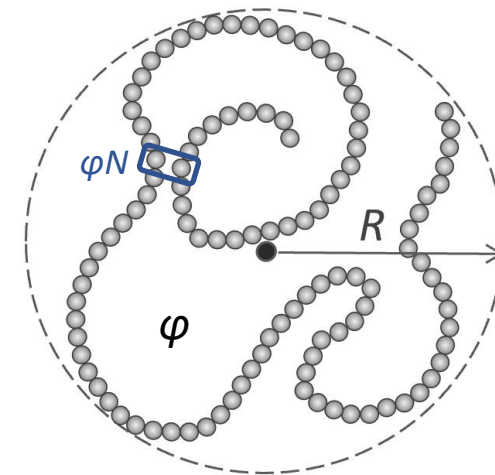
Рядом с каждой из N частиц другая частица находится с вероятностью φ

Число «тройных» столкновений $N\varphi^2 \sim 1$ – пренебрежимо мало, остальные еще реже.

Свободная энергия: $F = U - TS$, причем справедливо «вириальное разложение» $U = V k_B T [\varphi^2 \mathbf{B} + \varphi^3 \mathbf{C} + \dots]$
справедливо при $\varphi \ll 1$

энергия взаимодействий $\neq 0$ для цепи с исключенным объемом

Обычно $\mathbf{B}$ растет с ростом температуры: притяжение ослабевает, играет роль только исключенный объем. При $\mathbf{B} = 0$ – θ -точка (θ -температура) – притяжение компенсируется отталкиванием, цепь становится идеальной.



«Второй вириальный коэффициент»

$\mathbf{B} \approx 0$ – идеальная цепь

$\mathbf{B} > 0$ – набухание

$\mathbf{B} < 0$ – коллапс

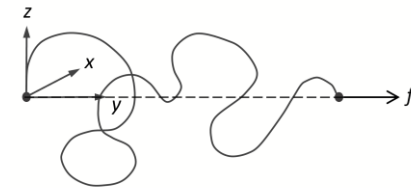
«Подход Флори» набухания полимерного клубка

Свободная энергия:

$$F(\alpha) = U(\alpha) - TS(\alpha)$$

баланс упругости и набухания

В равновесии $F = \min, \frac{\partial F}{\partial \alpha} = 0$



Набухание за счет
исключенного объема

Сопротивление набуханию за
счет энтропийной упругости

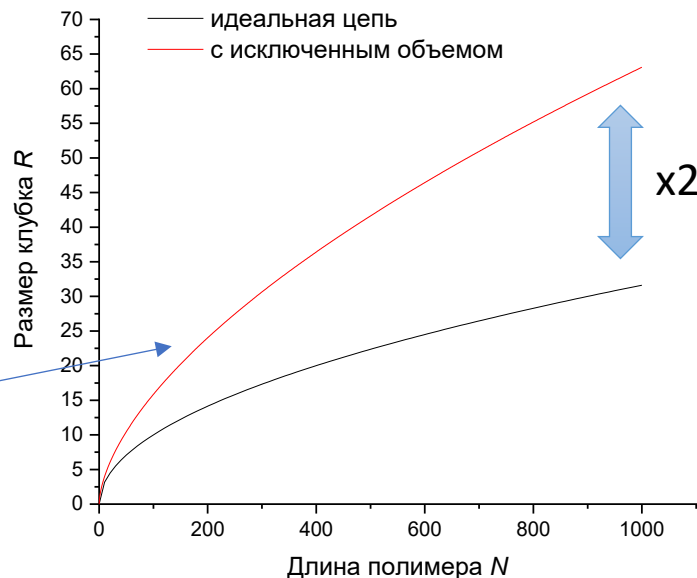
$$U(\alpha) = V k_B T \varphi^2 \mathbf{B} \approx \frac{k_B T \mathbf{B} N^{\frac{1}{2}}}{l^3 \alpha^3}$$

$$S(\alpha) \approx -\frac{k_B 3 R^2}{2 N l^2} = -\frac{3}{2} k_B \alpha^2$$

$$V \approx R^3 \quad \varphi \approx \frac{N}{R^3}$$

$$R \approx \alpha l N^{\frac{1}{2}}$$

$$R \approx \alpha R_0 \sim N^{\frac{1}{10}} N^{\frac{1}{2}} = N^{\frac{3}{5}}$$



$$F(\alpha) = \frac{k_B T \mathbf{B} N^{\frac{1}{2}}}{l^3 \alpha^3} + \frac{3}{2} k_B T \alpha^2$$

$$\frac{\partial F}{\partial \alpha} = -3 \frac{k_B T \mathbf{B} N^{\frac{1}{2}}}{l^3 \alpha^4} + 3 k_B T \alpha = 0$$

$$\alpha_{eq} = \left(\frac{N^{\frac{1}{2}} \mathbf{B}}{l^3} \right)^{\frac{1}{5}} \sim N^{\frac{1}{10}}$$

Коэф. набухания не константа, он
зависит от длины цепи.

«Плохой» и «хороший» растворители

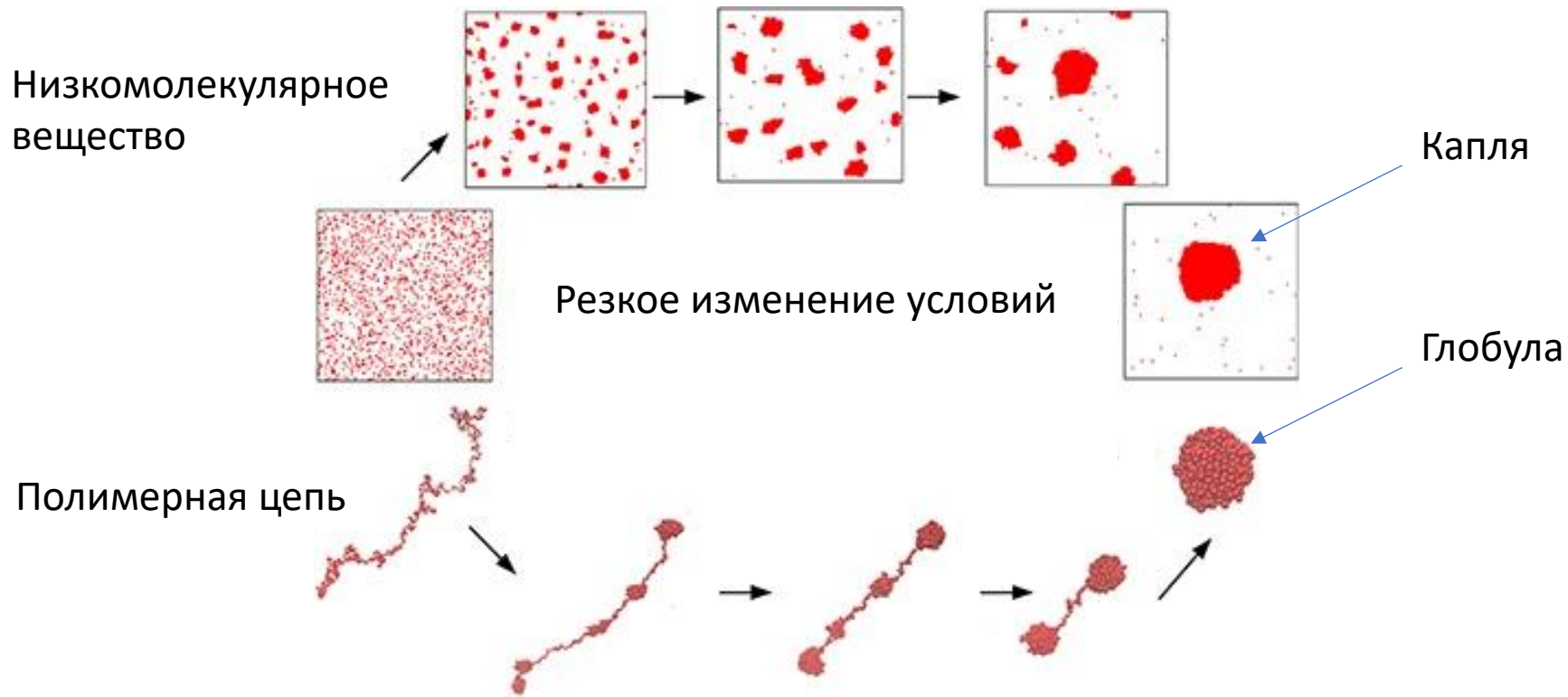
При отталкивании между звеньями цепочка набухает, такой растворитель называется «хорошим» (good).

Что если контакт двух мономерных звеньев энергетически выгоден, они притягиваются?

В разбавленном растворе происходит «поджатие» и последующий «**коллапс**» клубка.

Такой растворитель называется «**плохой**» (poor).

Промежуточный растворитель, при котором набухание компенсирует поджатие, называется **θ -растворитель (θ -условия, θ -температура)**, а соответствующая состояние - **θ -точка**.



«Плохой» и «хороший» растворители

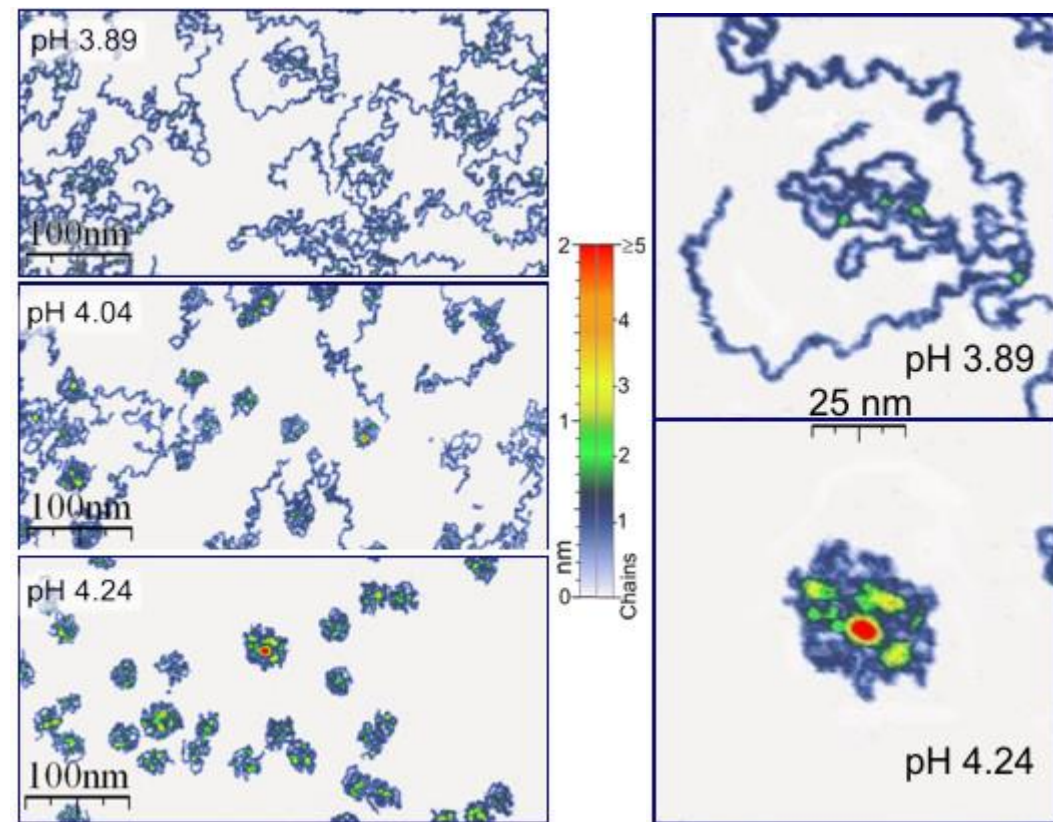
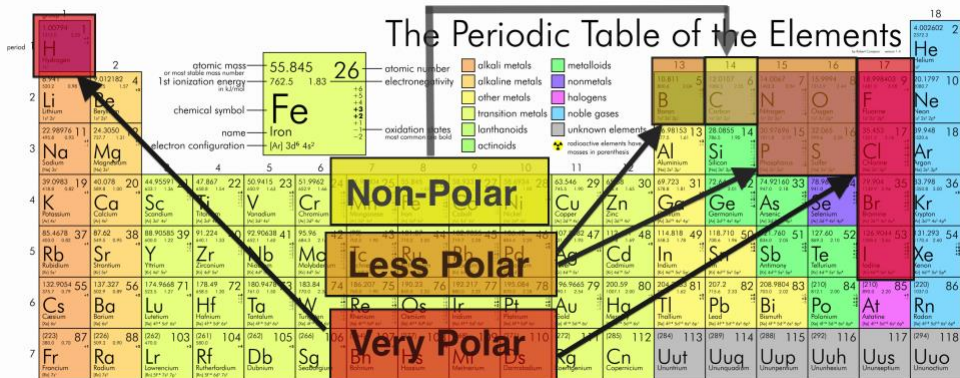
$F = E - TS$. Поскольку Ван-дер-Ваальсовы взаимодействия слабо зависят от температуры, а энтропия зависит линейно, многие полимеры становятся растворимы после достижения определенной температуры, которая и есть **θ -температура**.

Как узнать, какой растворитель хороший или плохой, для конкретного полимера?

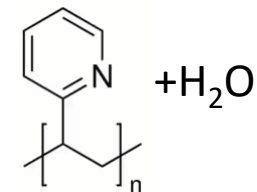
Общее правило: «похожее растворяется в похожем».
+ температура значительно увеличивает растворимость!

Наиболее плохо растворимые полимеры:

Полиэтилен (PE), Полиэтилентерафталат (PET), Политетрафторэтилен (PTFE - Teflon)



Poly(2-vinylpyridine), AFM in fluid cell.
JACS, **2005**, 127(45), 15688



NB: Одиночные глобулы возможно наблюдать только при исключительных условиях. Обычно глобулы слипаются и выпадают в осадок. Важное исключение – ферменты! Полуразбавленный раствор выпадает в осадок хлопьями.

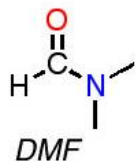
Типичные растворители и таблица растворимости/устойчивости

Polar Aprotic Solvents

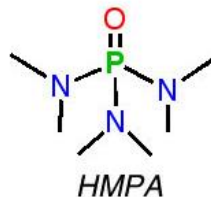
common uses: for S_N2 reactions



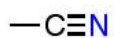
DMSO
Dimethyl sulfoxide



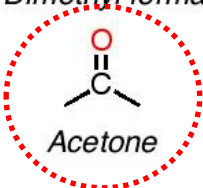
DMF
N,N-Dimethyl formamide



HMPA
Hexamethylphosphoramide



Acetonitrile



Acetone

Chlorinated Solvents

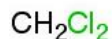
common uses: free radical reactions, halogenation reactions



Carbon tetrachloride



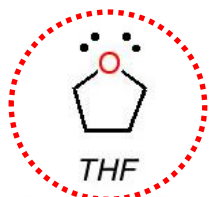
Chloroform



Dichloromethane
(Methylene chloride)

Ethers

common uses: Grignard reactions, reactions of organolithiums



THF
Tetrahydrofuran



"Ether"
Diethyl ether



DME
Dimethoxyethane

	DCM	Hexane	Toluene	EA	MEK	Acetone	IPA	Ethanol	Methanol	Water
PDMS	o									
PEBAX			o							
PTMSP	d	d	d							
1atrimid	d									
PSf	d									
PES	d									
PEI	d									
P84										
PAN										
Swelling	0%		16%			50%				100%

d = dissolved, o = measurement not possible (no optical contrast between polymer and solvent)

	ETFE	FEP/TFE/PFA	FLPE	FLPP	HDPE	LDPE	PC	PETG	PP	PVC	TPE***
Acids, dilute or weak	E	E	E	E	E	E	E	G	E	E	G
Acids, ** strong / concentrated	E	E	G	G	G	G	G	N	G	G	F
Alcohols, aliphatic	E	E	E	E	E	E	G	G	E	G	E
Aldehydes	E	E	G	G	G	G	G	G	G	G	G
Bases/Alkali	E	E	F	E	E	E	N	N	E	E	F
Esters	G	E	G	G	G	G	N	G	G	N	N
Hydrocarbons, aliphatic	E	E	G	G	G	F	G	G	G	E	E
Hydrocarbons, aromatic	G	E	E	N	N	N	N	N	N	N	N
Hydrocarbons, halogenated	G	E	G	F	N	N	N	N	N	F	N
Ketones, aromatic	G	E	G	N	N	N	N	N	N	F	N
Oxidizing Agents, strong	E	E	F	F	F	F	F	F	F	G	N

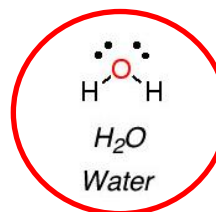
*not for tubing chemical resistance (except pvc)

**except for oxidizing acids (see Oxidizing Agents, strong)

*** TPE gaskets

Polar protic solvents

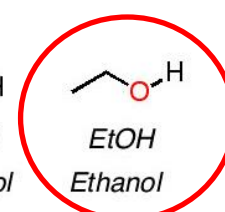
common uses: S_N1 and E_1 reactions, reactions involving acids and bases



H₂O
Water



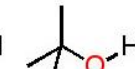
MeOH
Methanol



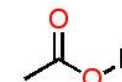
EtOH
Ethanol



i-PrOH
isopropanol



t-BuOH
t-butanol

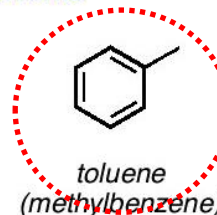


AcOH
Acetic acid

Hydrocarbon solvents



benzene



toluene
(methylbenzene)



n-hexane



pentane

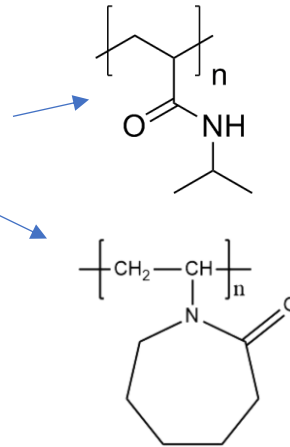
Термочувствительные полимеры и эффект “несорастворимости”

Термочувствительные полимеры: полимеры с «обратной» зависимостью растворимости от температуры. Это происходит за счет перестроения сетки водородных связей.

Примеры:

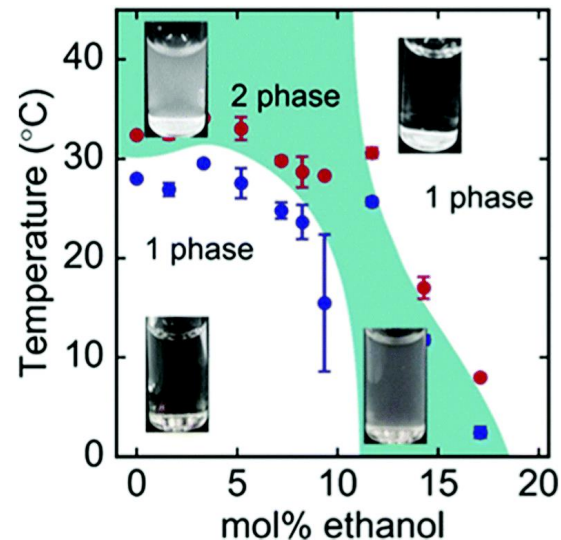
Poly-N-isopropyl acryl amide (PNIPA)

Poly-N-vinylcaprolactam (PNVCL)

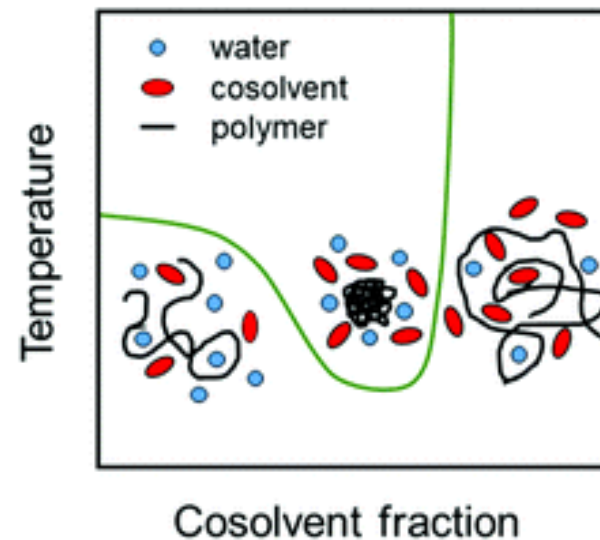


Сонерастворимость (cononsolvency) полимера в двух растворителях: растворимость отдельно в каждом растворителе, но выпадение в осадок в их смеси.

Polypeptides

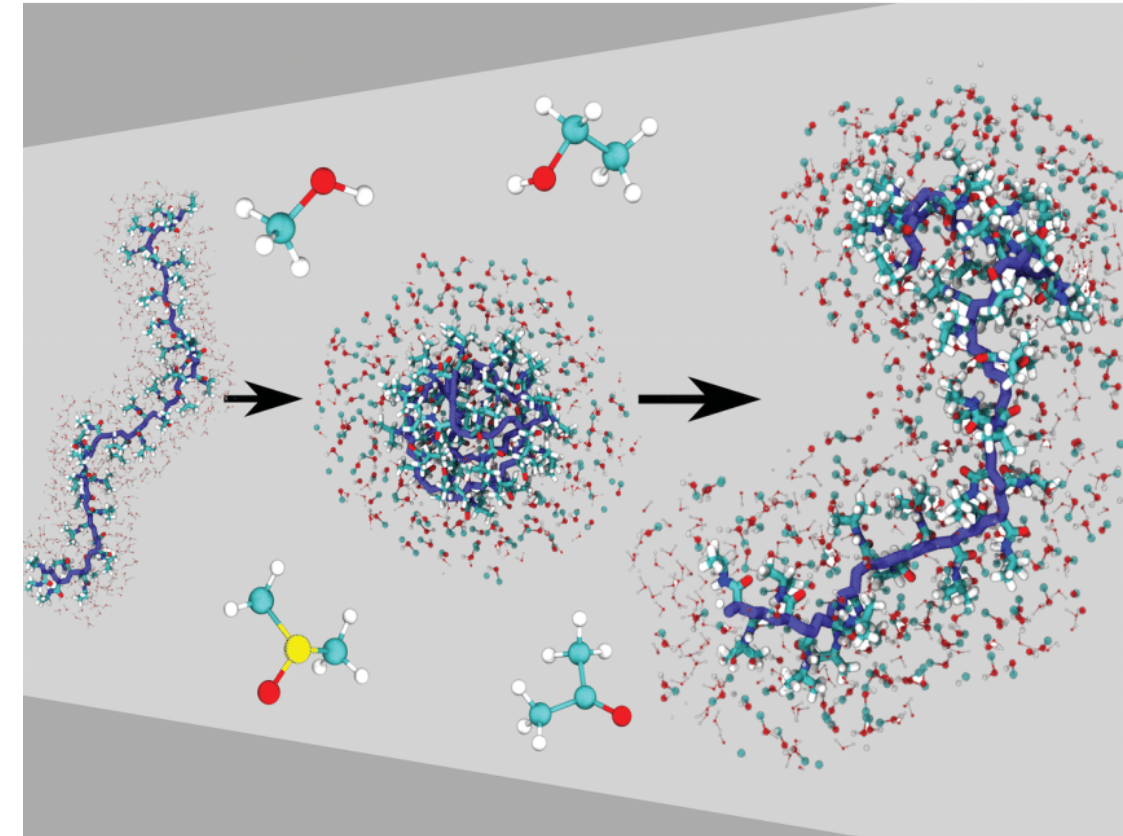


θ -temperature



Soft Matter

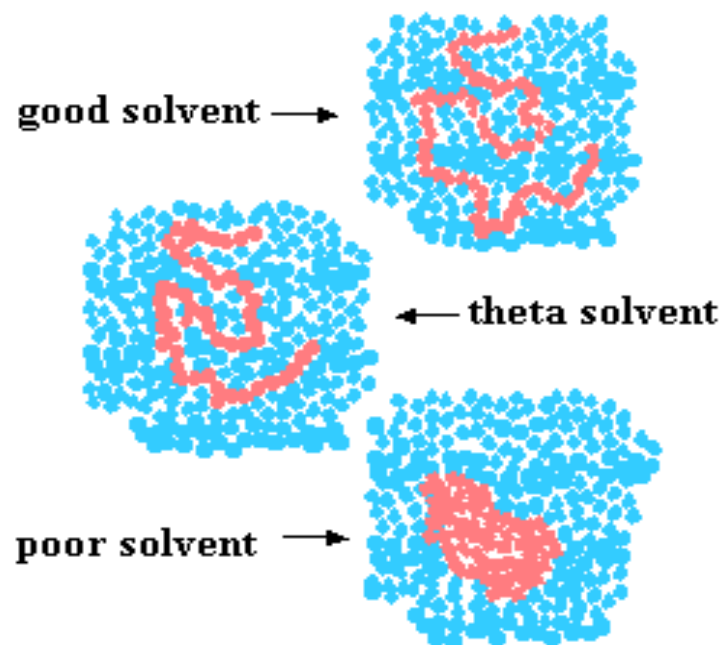
rsc.li/soft-matter-journal



ISSN 1744-6848

$$\alpha^2 = \frac{\langle R^2 \rangle}{\langle R_0^2 \rangle}$$

Три состояния одиночной полимерной цепи:



$\alpha > 1, B > 0$ – набухание, **good solvent**

$\alpha = 1, B \approx 0$ – идеальная цепь, **θ -solvent**

$\alpha < 1, B < 0$ – коллапс, **poor solvent**

$$R \sim N^{\frac{3}{5}}$$

$$R \sim N^{\frac{1}{2}}$$

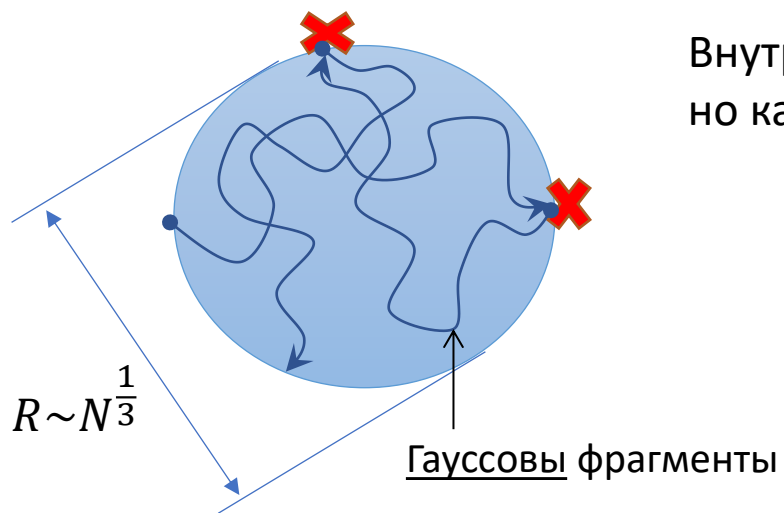
?

Как зависит радиус плотной капли от количества молекул? $N \approx V = \frac{4}{3}\pi R^3 \Rightarrow R \sim N^{\frac{1}{3}}$

Рассмотрим одновременно набухание и коллапс: переход клубок-глобула

α – коэффициент набухания

Чему равна энтропия полимерной глобулы размером αR ?



Внутри глобулы все конформации «невозмущенные» (работает теорема Флори), но каждый «вынужденный поворот» добавляет проигрыш в энтропии $\sim k_B T$

Средняя длина цепи, не чувствующая край глобулы $g^* \sim R^2 = N^{\frac{2}{3}}$, всего таких участков $\frac{N}{g^*}$

Общий проигрыш в энтропии при зажатии в сферу αR :

$$-TS \sim k_B T \frac{N}{R^2} = k_B T \frac{1}{\alpha^2}$$

$$\frac{R_0^2}{R^2}$$

Энтропийный вклад: $-TS(\alpha) \sim k_B T \left(\alpha^2 + \frac{1}{\alpha^2} \right)$

Набухший клубок

$$\sim k_B T \alpha^2$$

Глобула

$$\sim k_B T \frac{1}{\alpha^2}$$

Идеальная цепь

$$\sim k_B T$$

«Интерполяционная» формула

имеет минимум при $\alpha = 1$

Переход клубок-глобула

α – коэффициент набухания

Рассмотрим возможность притяжения между мономерными звеньями: $\mathbf{B} < 0$ ($T < \theta$).

Надо рассматривать следующее приближение вириального разложения, учитывающее тройные столкновения.

$$U = V k_B T [\varphi^2 \mathbf{B} + \varphi^3 \mathbf{C} + \dots]$$

обычно $\mathbf{C} > 0$.

$$F(\alpha) = U(\alpha) - TS(\alpha)$$

Энергетический вклад:

Энтропийный вклад: $-TS(\alpha) \sim k_B T \left(\alpha^2 + \frac{1}{\alpha^2} \right)$

$$U(\alpha) \sim R^3 k_B T (\varphi^2 \mathbf{B} + \varphi^3 \mathbf{C}) \sim k_B T \left[\frac{\mathbf{B} N^{\frac{1}{2}}}{l^3 \alpha^3} + \frac{\mathbf{C}}{l^6 \alpha^6} \right]$$

Общее выражение для свободной энергии цепи с объемными взаимодействиями:

$$F(\alpha) = k_B T \frac{\mathbf{B} N^{\frac{1}{2}}}{l^3 \alpha^3} + k_B T \frac{\mathbf{C}}{l^6 \alpha^6} + k_B T \left(\alpha^2 + \frac{1}{\alpha^2} \right)$$

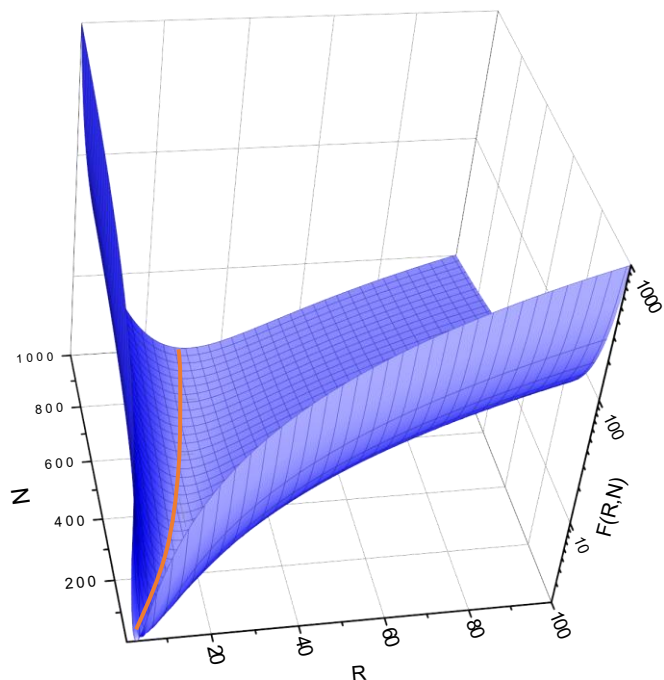
Минимум соответствует $\frac{\partial F}{\partial \alpha} = 0$

Переход клубок-глобула

Как ведет себя свободная энергия?

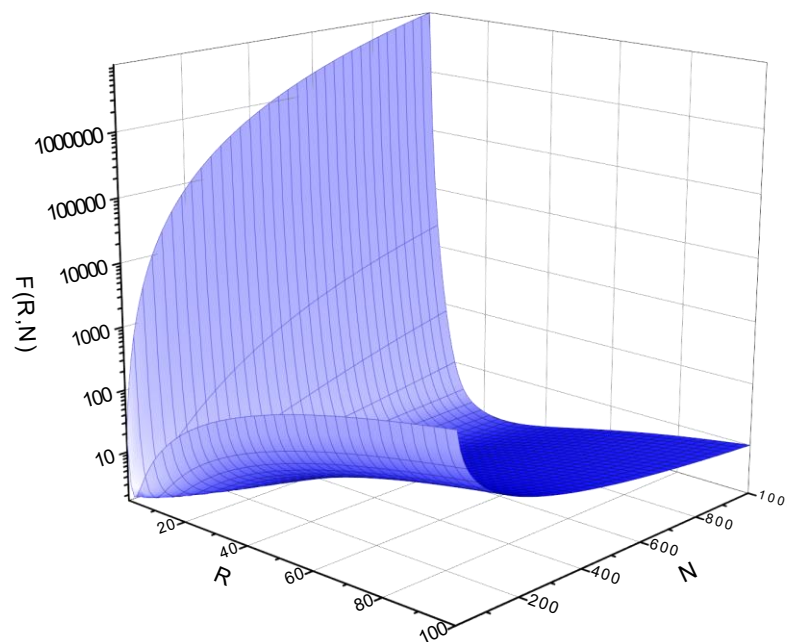
$$F(\alpha) = k_B T \left(\alpha^2 + \frac{1}{\alpha^2} \right) + k_B T \frac{\mathbf{B} N^{\frac{1}{2}}}{l^3 \alpha^3} + k_B T \frac{\mathbf{C}}{l^6 \alpha^6}$$

$B=0$
 $C=0$



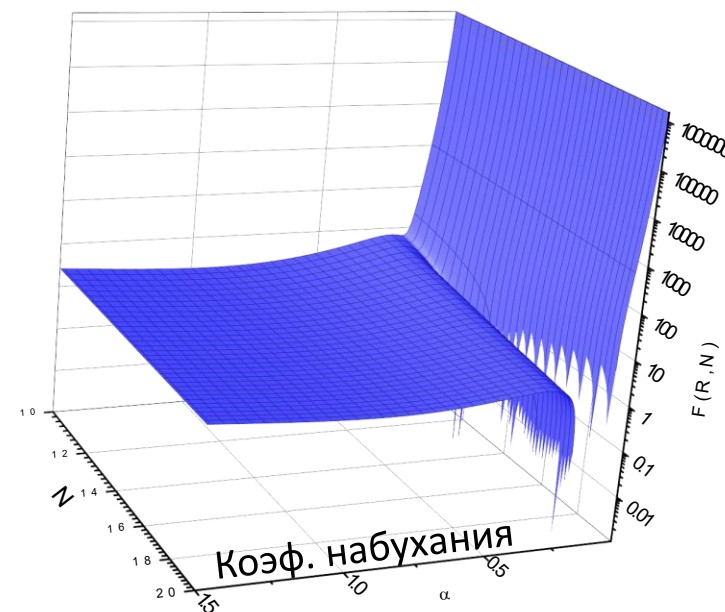
Без объемных взаимодействий –
идеальная цепь

$B=-0.01$
 $C=0.01$



Слабые взаимодействия – как будто
ничего не изменилось

$B=-0.05$
 $C=0.0001$



Присмотримся поближе к точке
перехода клубок-глобула

Переход клубок-глобула

Рассмотрим решение о минимизации в более удобном виде

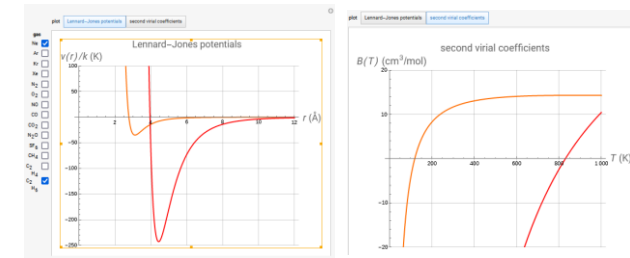
$$\frac{\partial F}{\partial \alpha} = 0 \quad x \equiv K_1 \frac{BN^{\frac{1}{2}}}{l^3}$$

Качество растворителя
и длина цепи

$$y \equiv K_2 \frac{C}{l^6}$$

Жесткость цепи, определяет «резкость» перехода

$$\alpha^5 - \alpha = x + y\alpha^{-3}$$



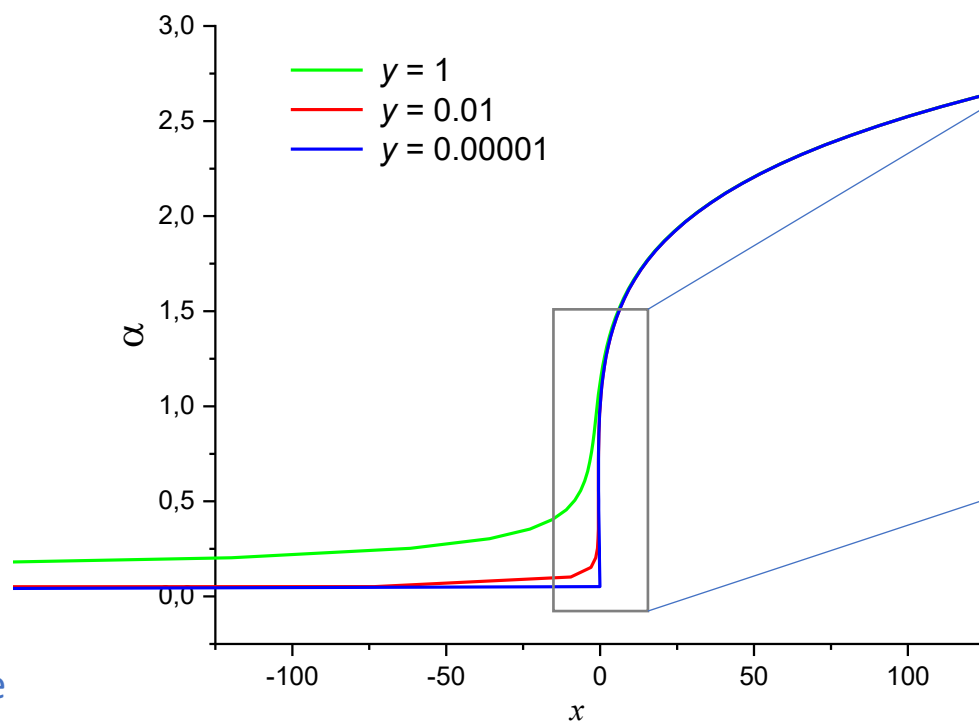
Аналог температуры

Особенности:

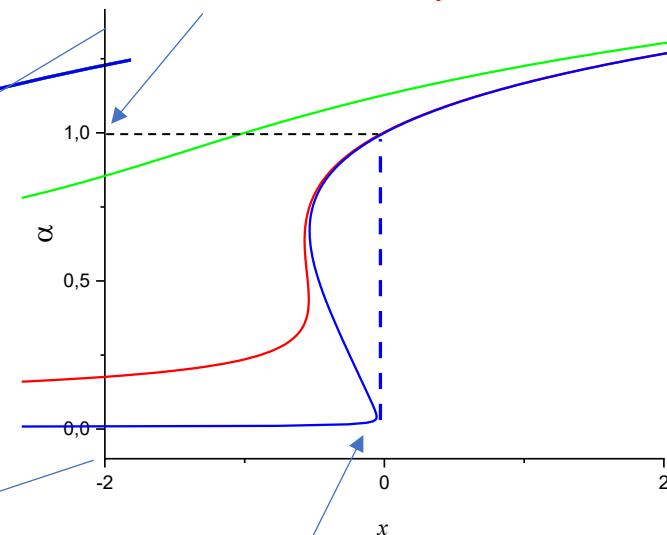
- Область перехода очень узкая
- Предколлапсовое набухание
- Несколько ниже $B=0$
- Для жестких скачком

Неудобные вопросы:

- Фазовый или нефазовый?
- Почему y = жесткость?
- Почему у более жесткой цепи более плотная глобула?



Идеальная, гауссова цепь



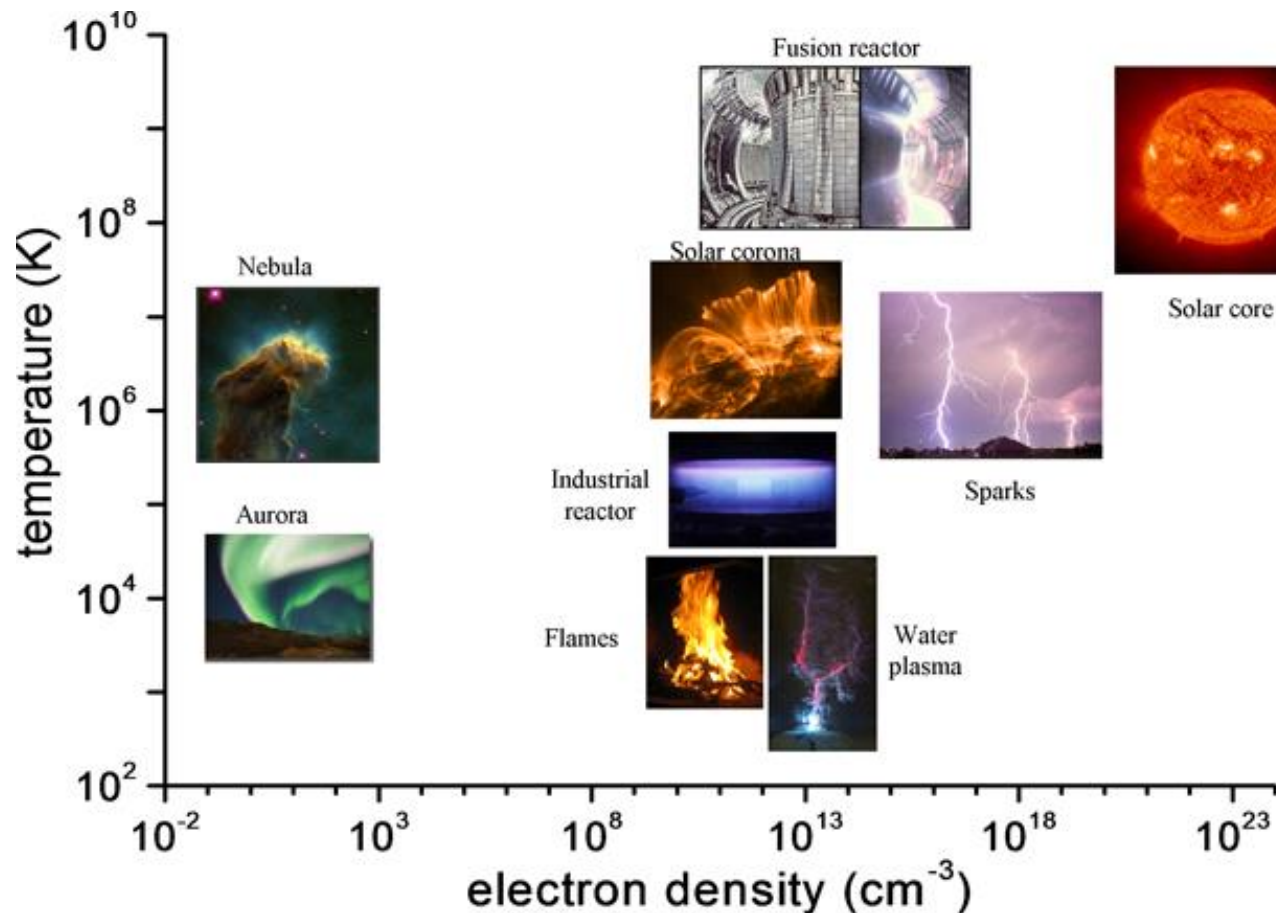
θ -точка, температура

NB: изменение длины цепи перемасштабирует ось x , переход в θ -точке только для $y \ll 1$

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

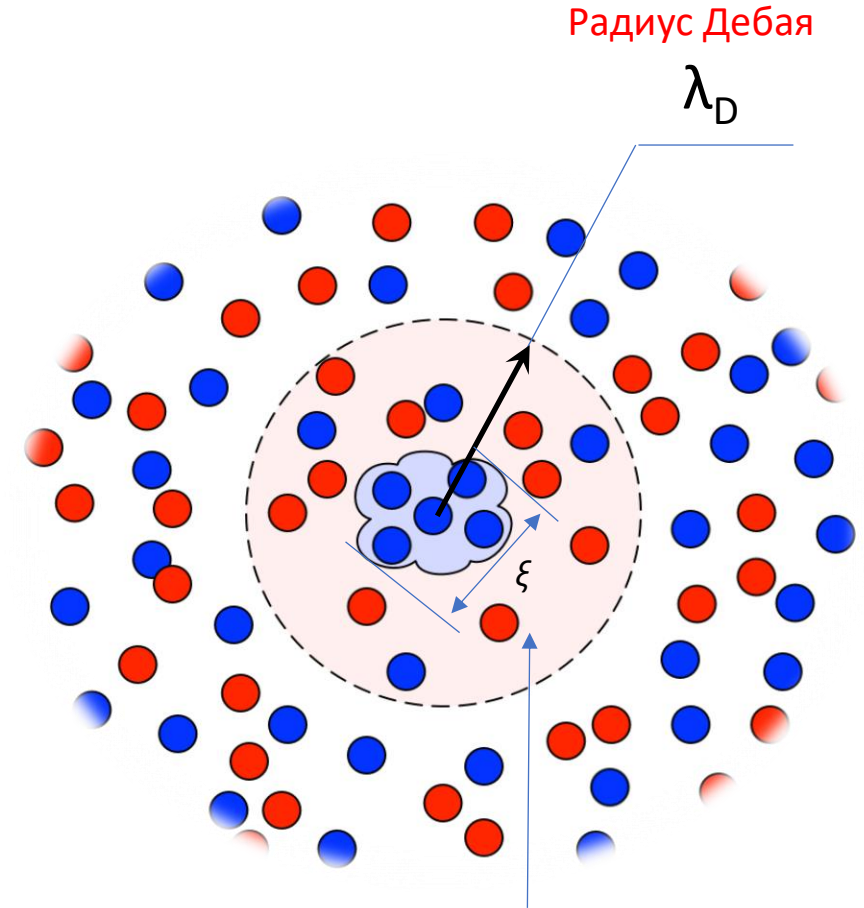
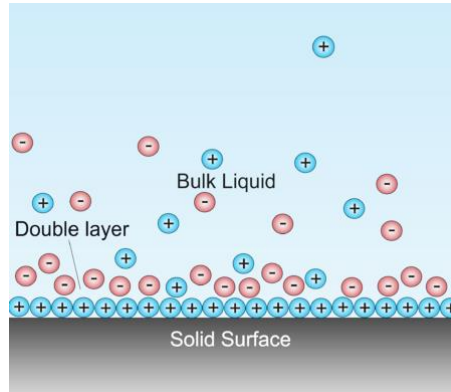
распределение плотности частиц $\rho(\vec{r})$ зная поле $E(\vec{r})$

= 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.

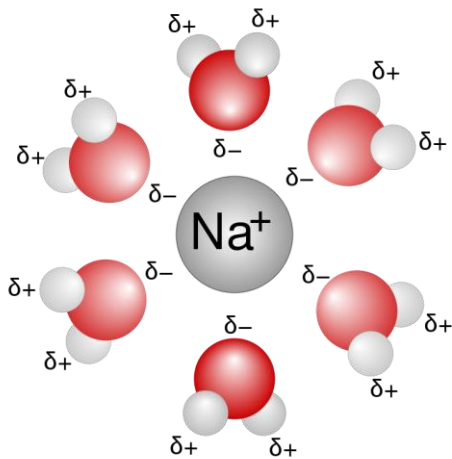
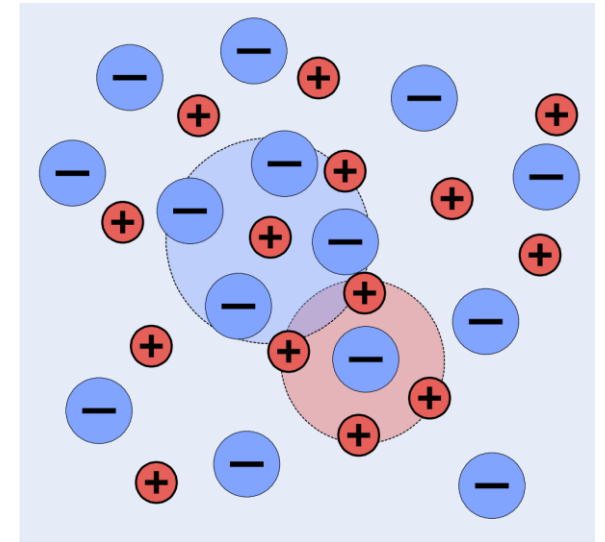
Решение уравнения Пуассона-Больцмана в приближении слабого поля и точечных зарядов:

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

Радиус Дебая

Общая концентрация зарядов

Заряд в одном «сгустке» размера ξ



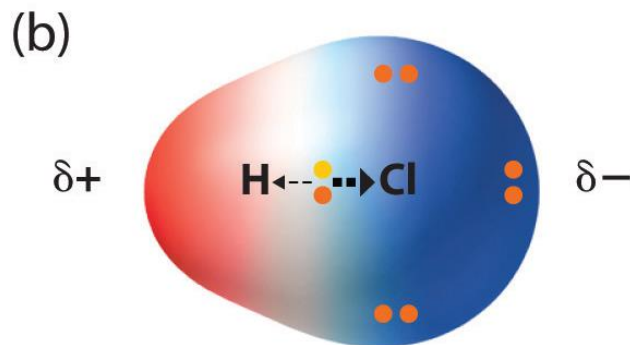
Основные недостатки:

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.

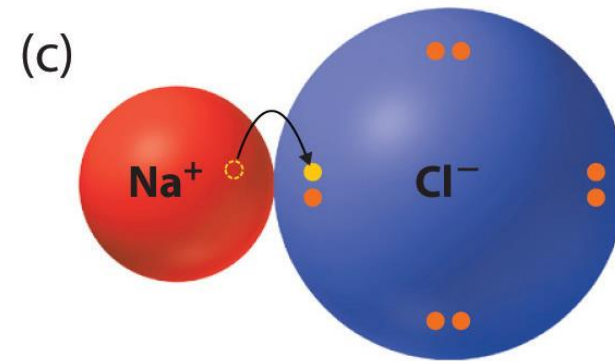
Природа возникновения зарядов: перенос электронной плотности



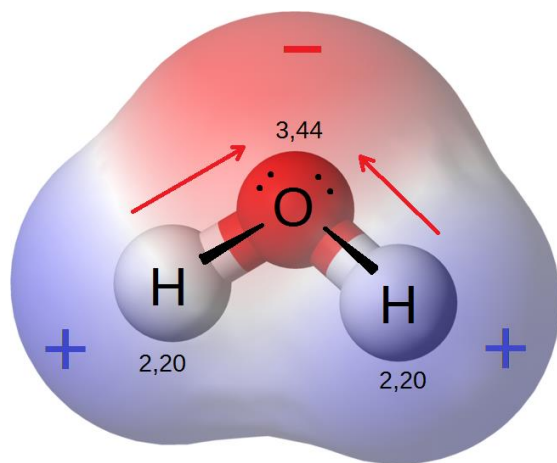
Nonpolar covalent bond



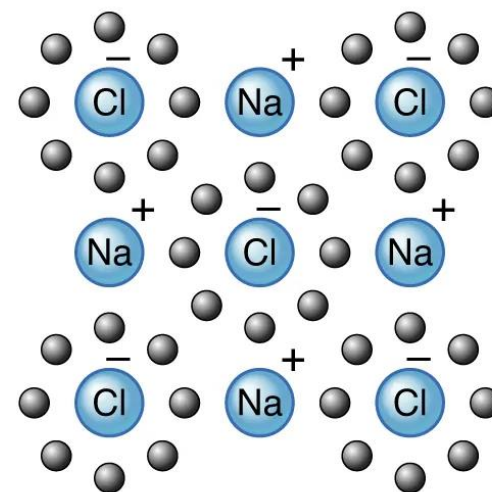
Polar covalent bond



Ionic bond



Вода: пример «полярного» растворителя



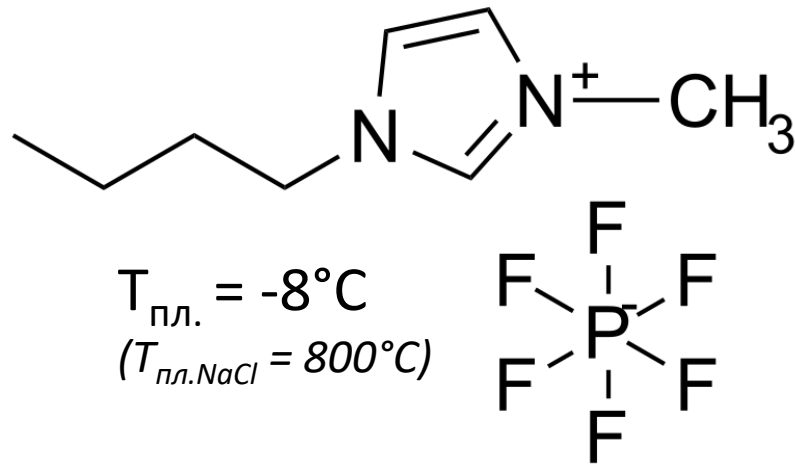
Поваренная соль: пример твердого вещества 21

Ионные жидкости (ionic liquids)

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

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

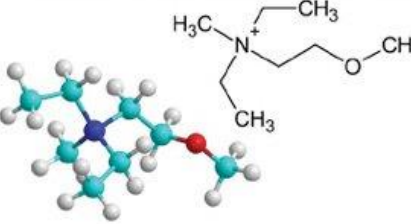
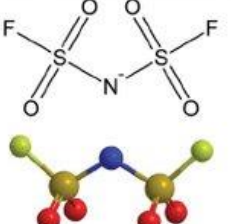
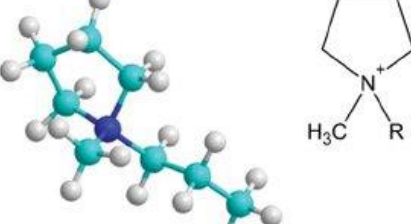
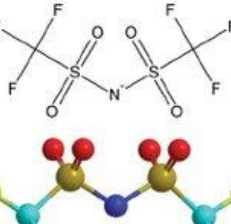
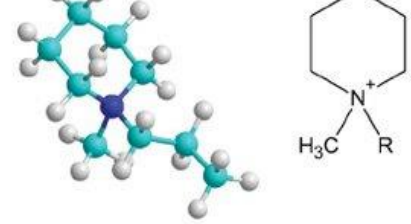
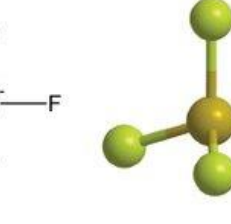
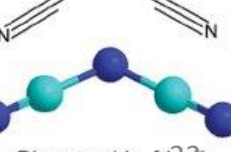
1-бутил-3-метилимидазол гексафторфосфат, [BMIM]PF₆
(1-butyl-3-methylimidazolium hexafluorophosphate)



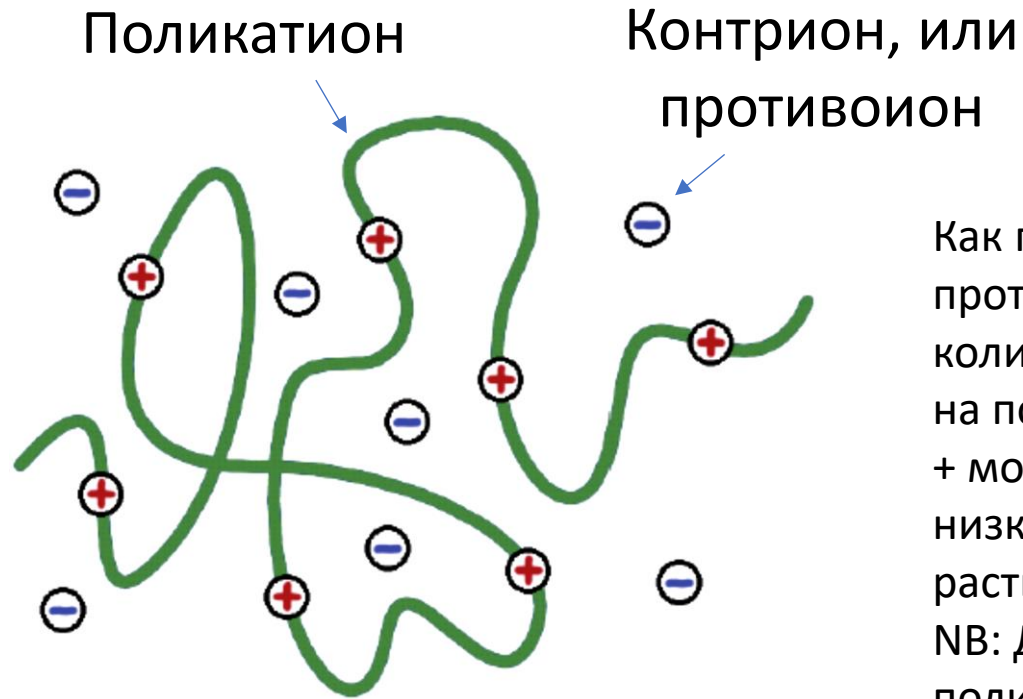
Свойства:

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

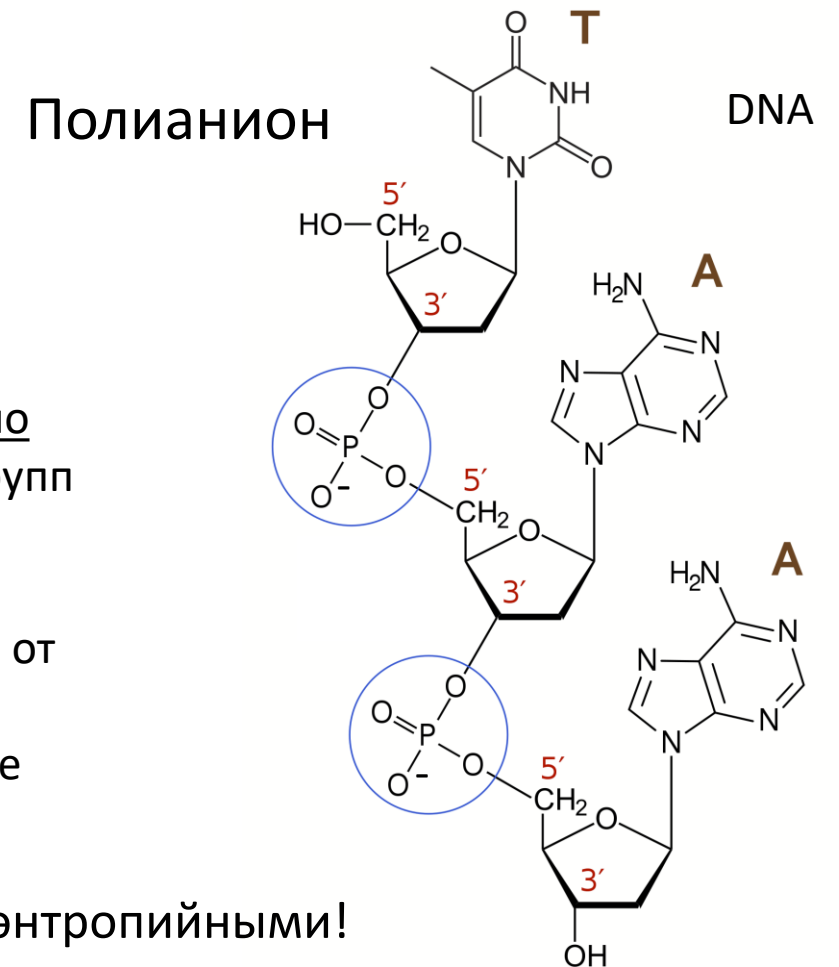
Полиэлектролиты* = полимер + заряды



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.)



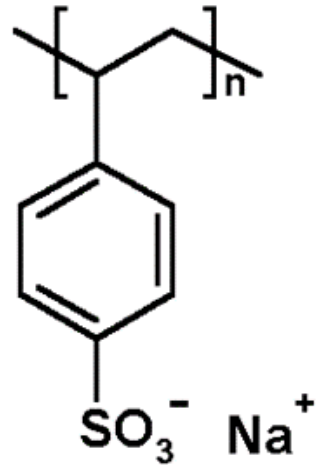
Классификация и режимы

- 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

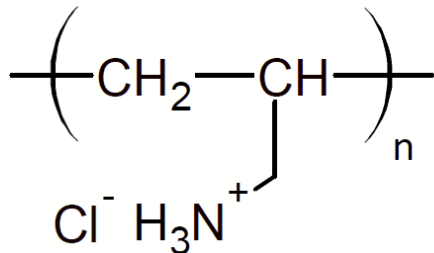
Сильный

Все группы всегда разделены.

Сульфированный
полистирол (PSS)



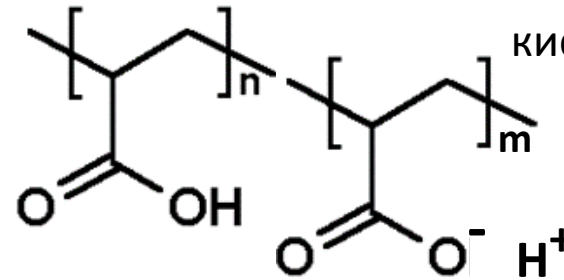
Полиамингидрохлорид



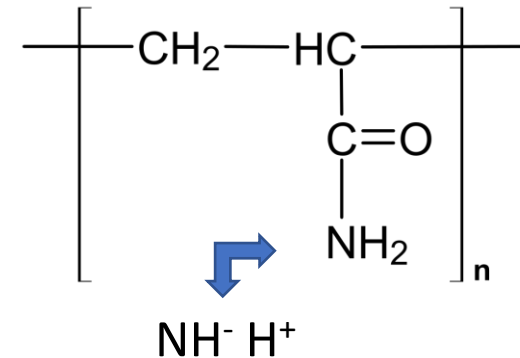
Слабый

Лишь небольшая доля групп разделена.
Зависит от условий.

Полиакриловая
кислота (PAA)



Полиакриламид
(PAM)



Константа диссоциации.

Тип константы равновесия, характеризующей способность комплекса распасться на несколько составляющих

В реакции $A_x B_y \leftrightarrow xA + yB$ константа диссоциации $K_D = \frac{[A] \cdot [B]}{[A_x B_y]}$, 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 $K_D \rightarrow \infty$, $\alpha = 1$.

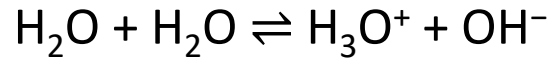
В реакции $[AB] \rightleftharpoons [A^-] + [B^+]$

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

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.

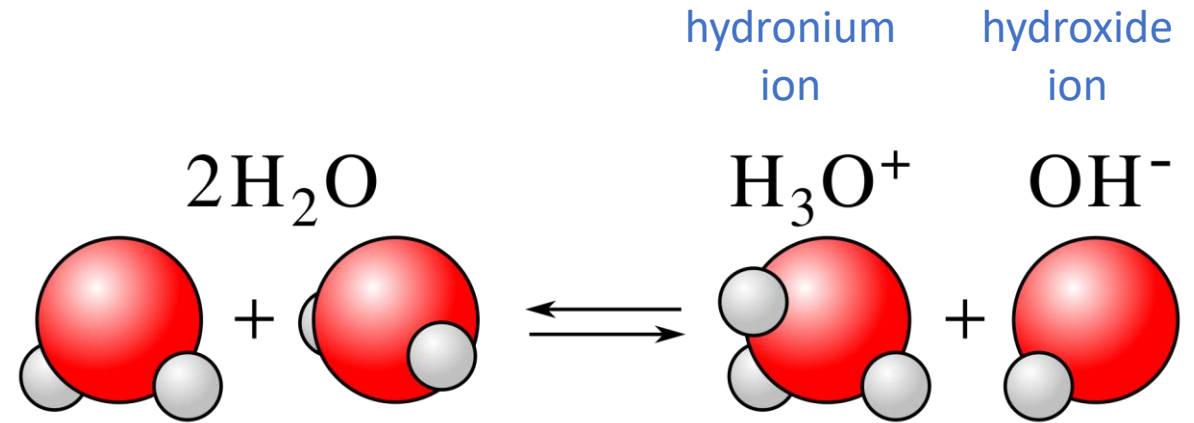
Константа диссоциации воды



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:

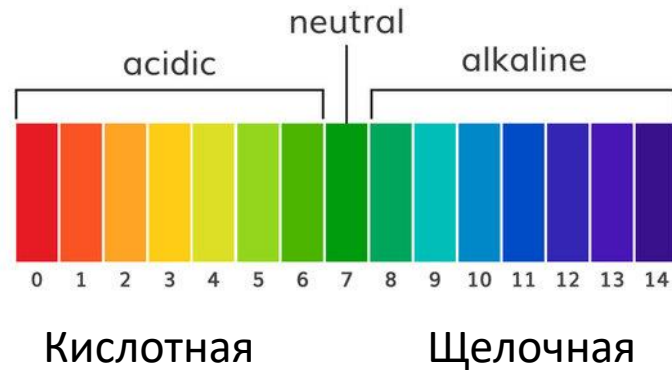
$$\text{p}K_w = -\log_{10} K_w, \text{p}K_w = \text{pH} + \text{pOH}$$

Концентрация H^+ Концентрация OH^-

pH – “водородный показатель”, *pondus Hydrogenii*

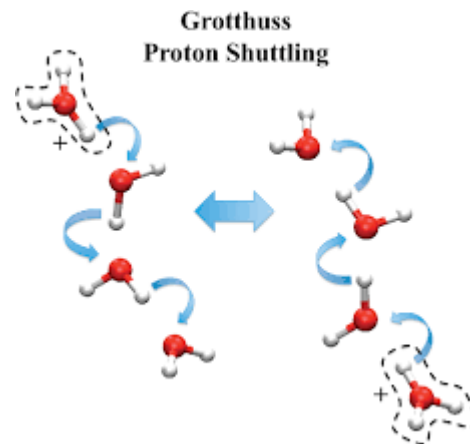
В чистой воде концентрации ионов водорода ($[H^+]$) и гидроксид-ионов ($[OH^-]$) одинаковы и составляют по 10^{-7} моль/л. Это обозначается $pH=7$.

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



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

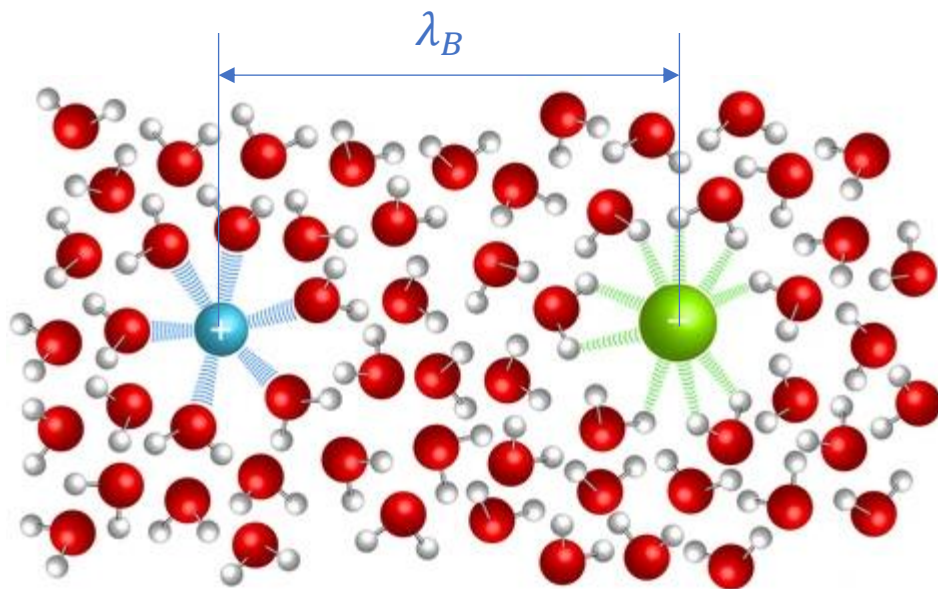
$$\lambda_B = \frac{e^2}{\epsilon k T}$$

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

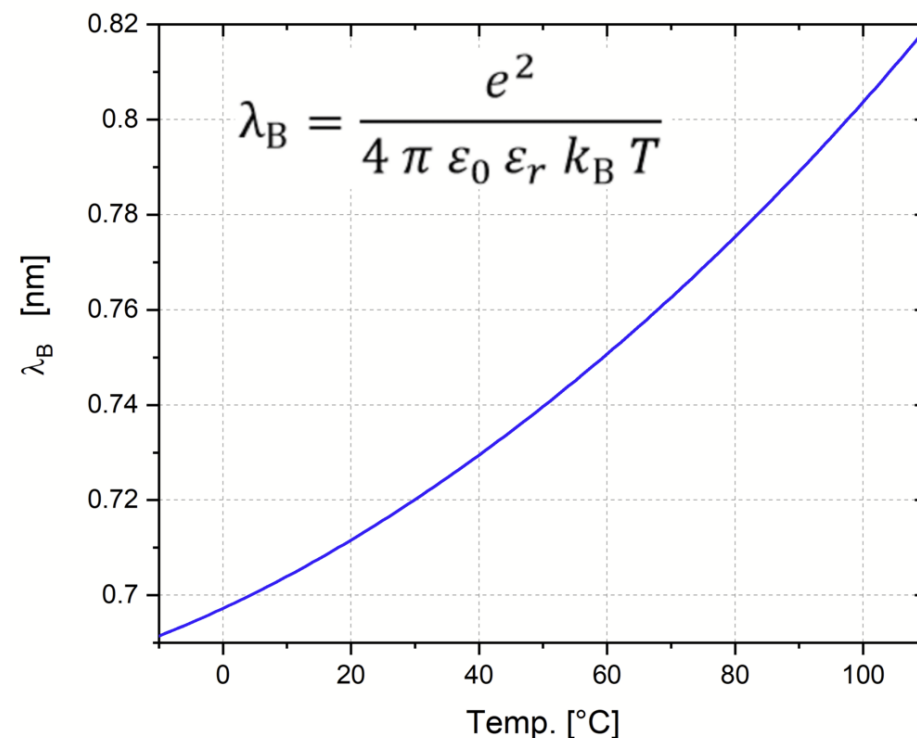
или:

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

Сильно зависит от растворителя



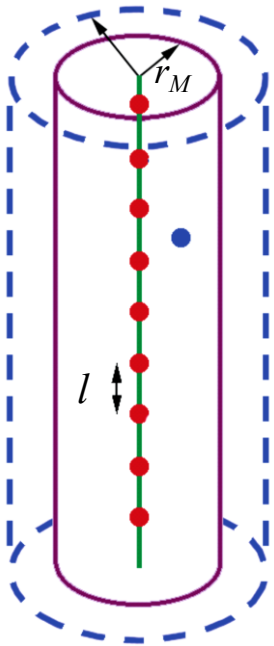
$\lambda_B \approx 7\text{\AA}$ в чистой воде при комнатной температуре



Одиночная цепочка

Конденсация противоионов (Manning 1969).

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

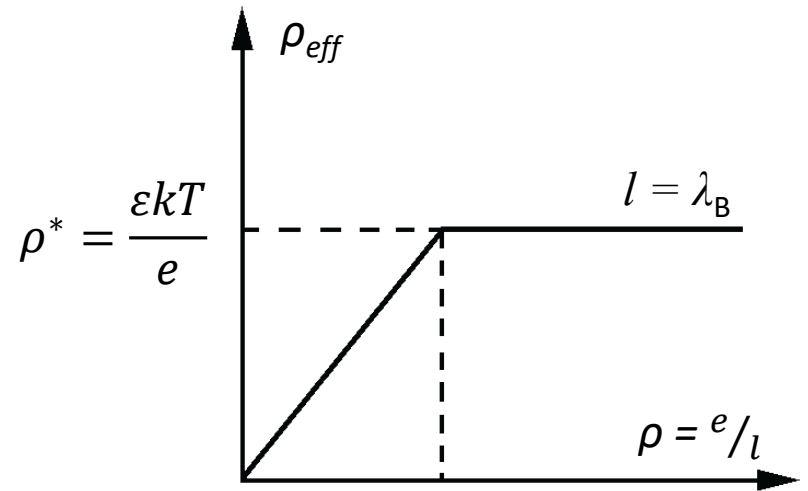
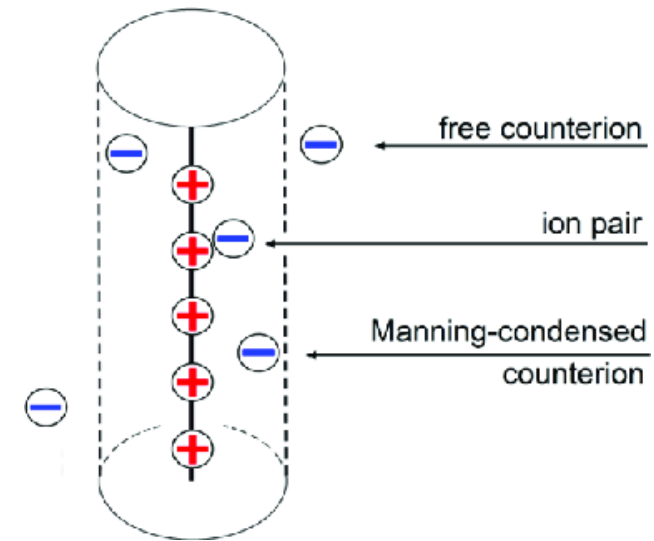


Или: расстояние между зарядами вдоль по цепи не может быть меньше чем длина Бьеррума λ_B

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

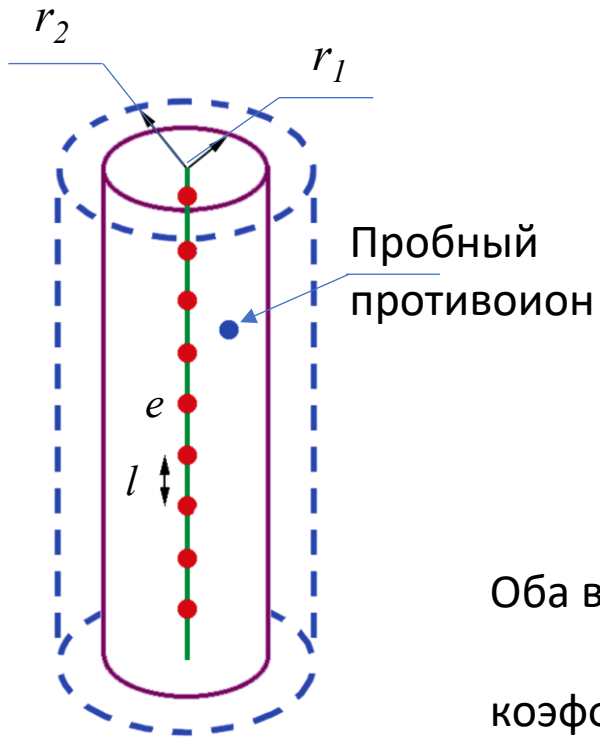
Три типа противоионов:



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

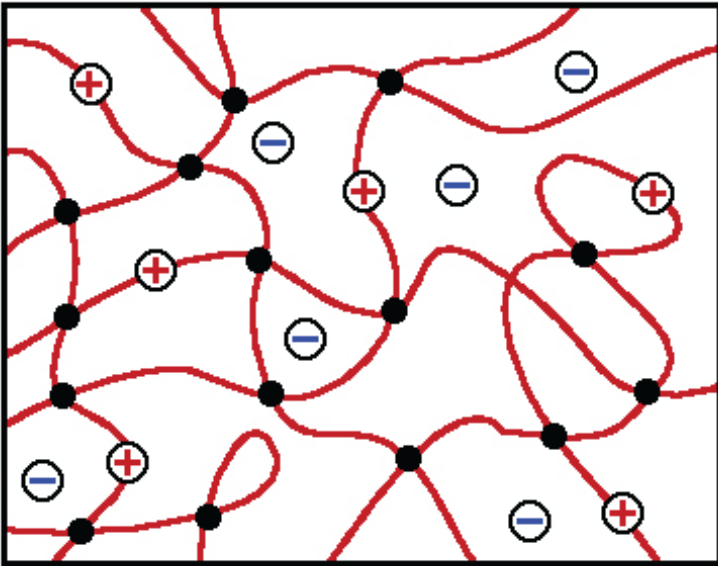
Электростатика: $\Delta F_E \sim -e\Delta\varphi \sim e \frac{\rho}{\varepsilon} \ln \frac{r_2}{r_1} \sim \frac{e^2}{\varepsilon l} \ln \frac{r_2}{r_1}$

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

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

Полиэлектролитные гели и осмотическое набухание (Tanaka 1978)

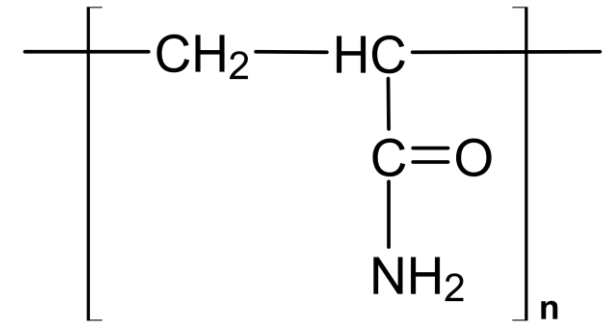
Гель – макрообъект, противоионы не могут покинуть его из-за электронейтральности.
Возникает дополнительное осмотическое давление противоионов.



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

Незаряженные гели набухают всего в 5-15 раз.

Полиакриламид



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

Это могут исправить микрогели.

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

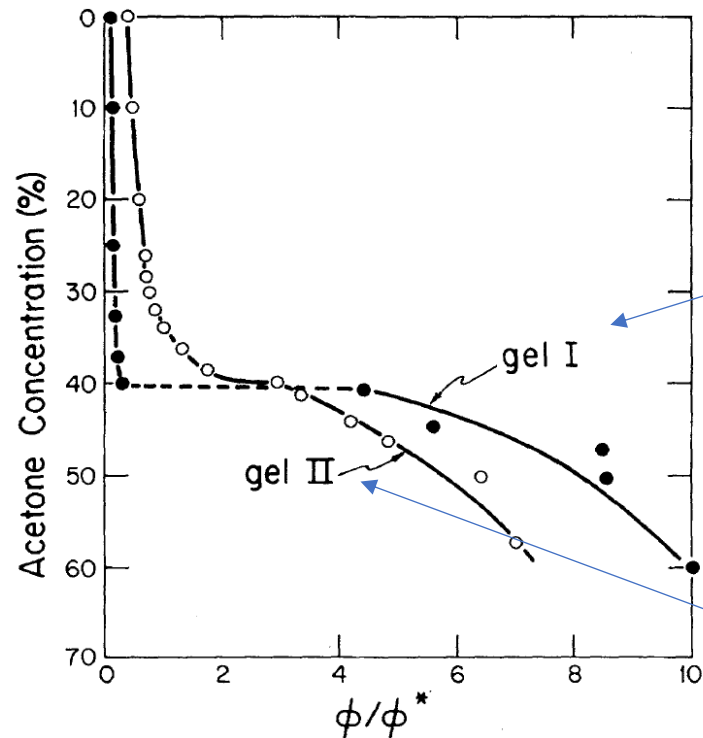
Collapse of Gels and the Critical Endpoint

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.

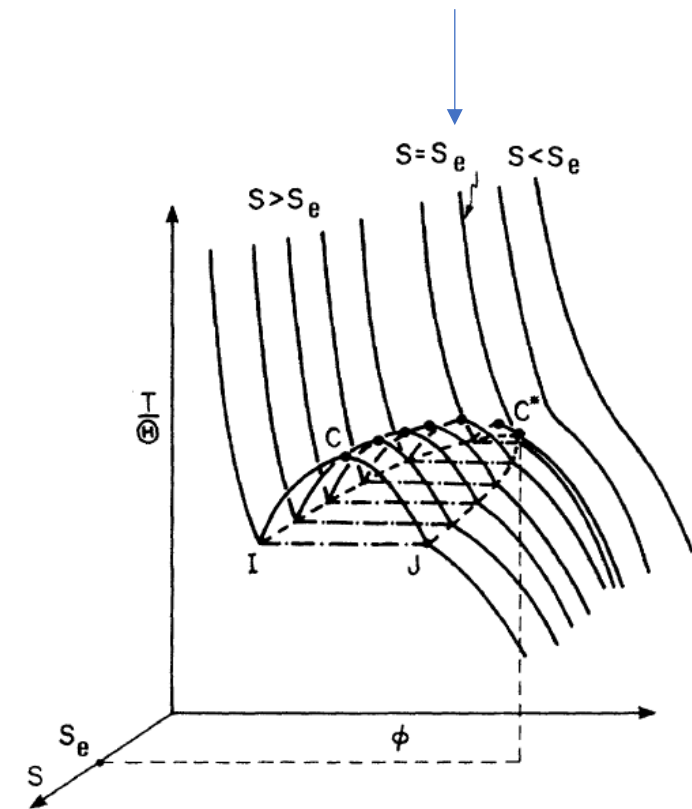


Гель долго сшивался —
мало «висящих концов»
(dangling ends)

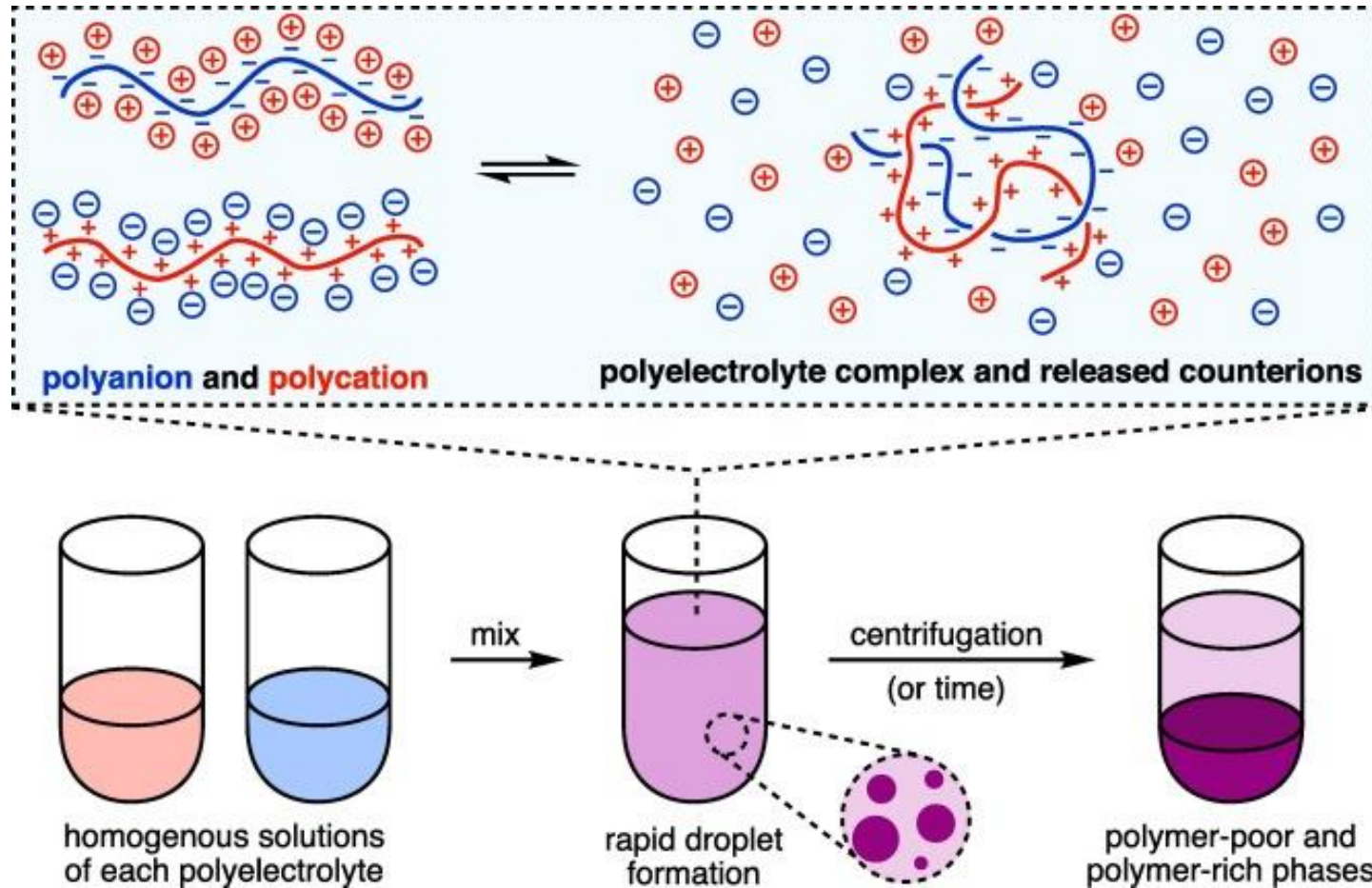
Гель мало сшивался —
не все сшивки
прореагировали

Очень резкий скачкообразный переход
На практике — корка на макрогеле

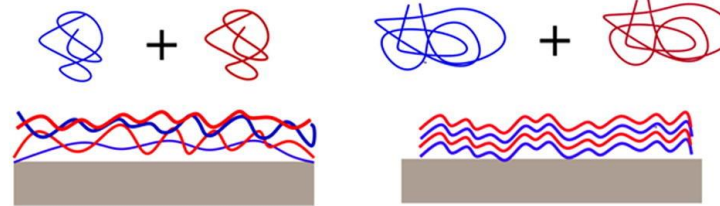
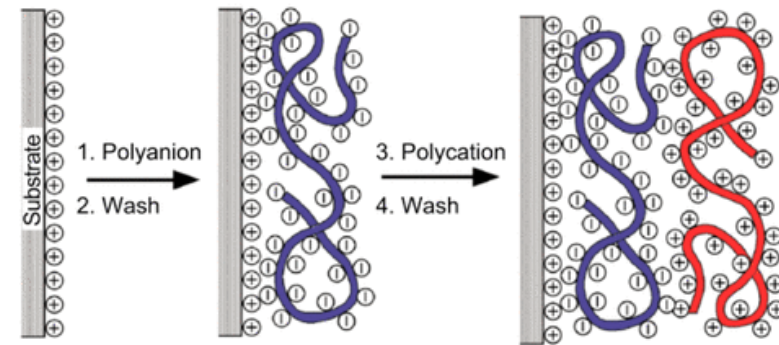
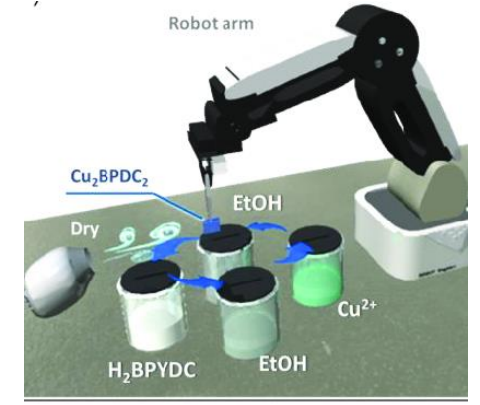
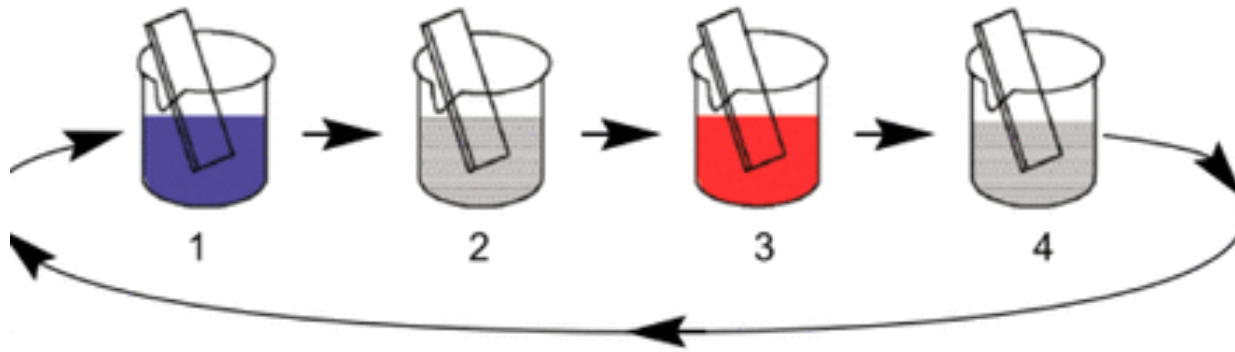
Отношение упругости и
осмотического давления
противоионов



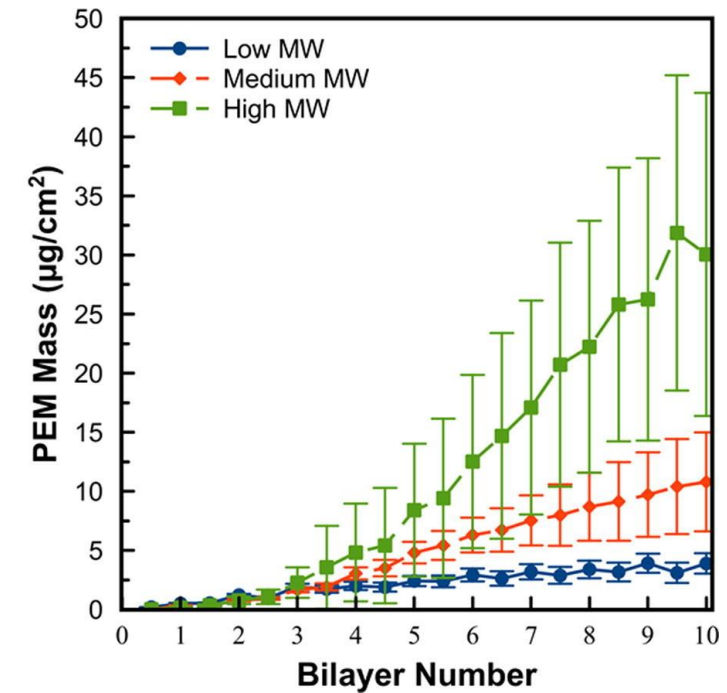
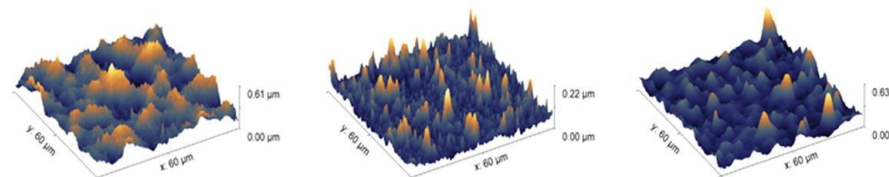
Взаимодействие противоположно заряженных полиэлектролитов



Метод послойной сборки LbL (Layer-by-Layer)



Increasing Polyelectrolyte Molecular Weight



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

Агрегация благодаря многовалентным ионам

«Физические сшивки» полимерных систем

