

Separación en micro-fases de cepillos de polielectrolitos con carga opuesta generada por pares iónicos

Gabriel Debais, M. Tagliazucchi

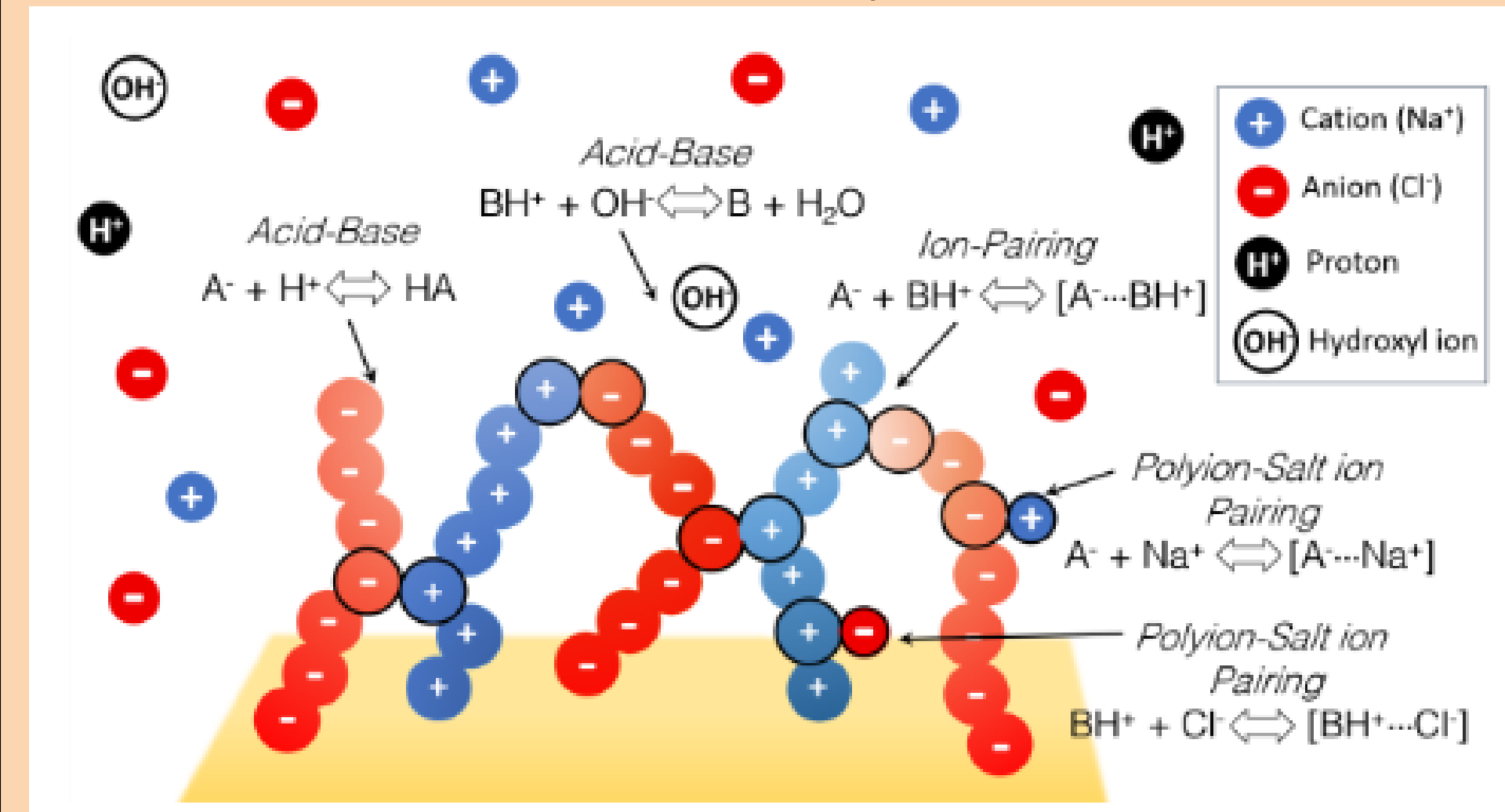
Instituto de Química Inorgánica, Analítica y Química Física de los Materiales, Medio Ambiente y Energía / Universidad de Buenos Aires - Argentina ,

e-mail: gabriel.dbs.1@gmail.com, mario@qi.fcen.uba.ar



Introducción

En el trabajo, aplicamos una teoría molecular para estudiar la formación de agregados laterales autoensamblados en cepillos mixtos compuestos por cadenas de polianiones y policationes, que se desencadenada por emparejamiento de iones.



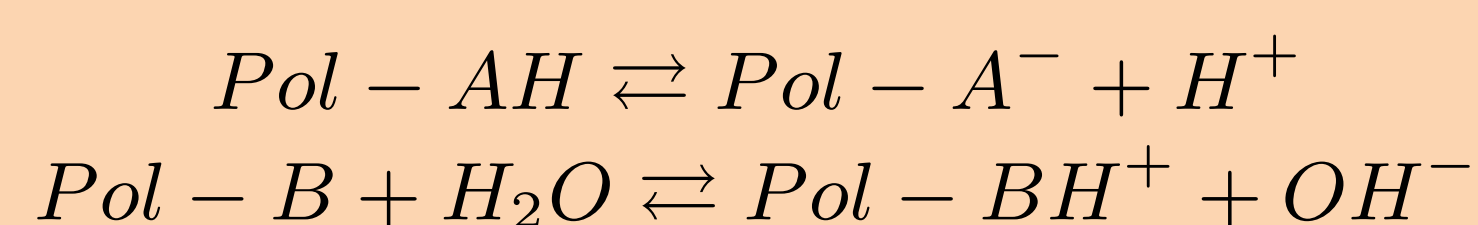
Cepillos mixtos :	Solución :
■ Polyácido débil	■ Protones
■ Polybase débil	■ Iones hidroxilo
	■ Sal Na ⁺ /Cl ⁻

Conceptos básicos

En nuestro modelo cada segmento de los polyaniones pueden participar en tres diferentes reacciones de asociación.

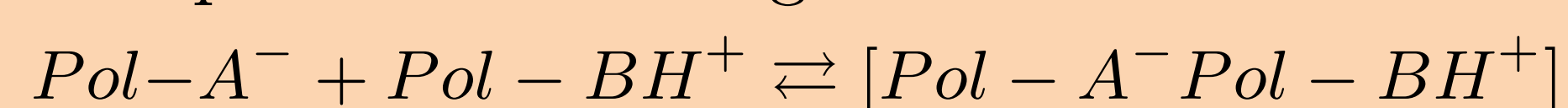
Reacción Ácido-Base:

- Asociación con protones o grupos hidroxilos en solución.

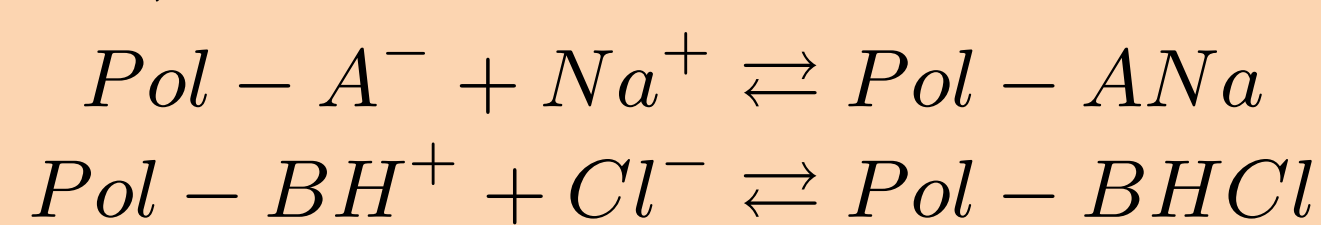


Para superar las limitaciones de la teoría de campo medio de la electrostática para capturar los complejos de polielectrolitos, se contempla explícitamente:

- La asociación entre grupos cargados en los polielectrolitos según la reacción:



- La asociación entre los grupos cargados en las cadenas de polielectrolitos e iones de sal libres en solución (condensación de contraiones).



Modelo Teórico

Propusimos una teoría molecular para un tratamiento teórico de la termodinámica. La aproximación se basa en la minimización del funcional de energía libre de Helmholtz que tiene contribuciones de: entropía traslacional, energía libre interna asociada con el potencial químico estándar, entropía conformacional, energía libre relacionada con los equilibrios químicos y la contribución electrostática:

$$\beta F = -S_{Tras}/k_B - \beta F_{Int} - S_{Conf}/k_B + \beta F_{Chem} + \beta F_{Elect}$$

Modelo 1D : Una aproximación comúnmente utilizada es asumir que el sistema es homogéneo en el plano paralelo a la superficie injertada y, por lo tanto, presenta inhomogeneidades solo en la dirección normal a la misma. Si bien no predice la morfología de agregados la ocurrencia de este proceso puede ser una inferencia de las consideraciones termodinámicas.

Modelo 3D: El caso mas general es considerar inhomogeneidades en las tres direcciones espaciales, (x, y, z).

[1] *Microphase Separation and Aggregate Self-Assembly in Brushes of Oppositely Charged Polyelectrolytes Triggered by Ion Pairing*, The J. Chem. Phys.

Separación en Micro-fases: Modelo 1D

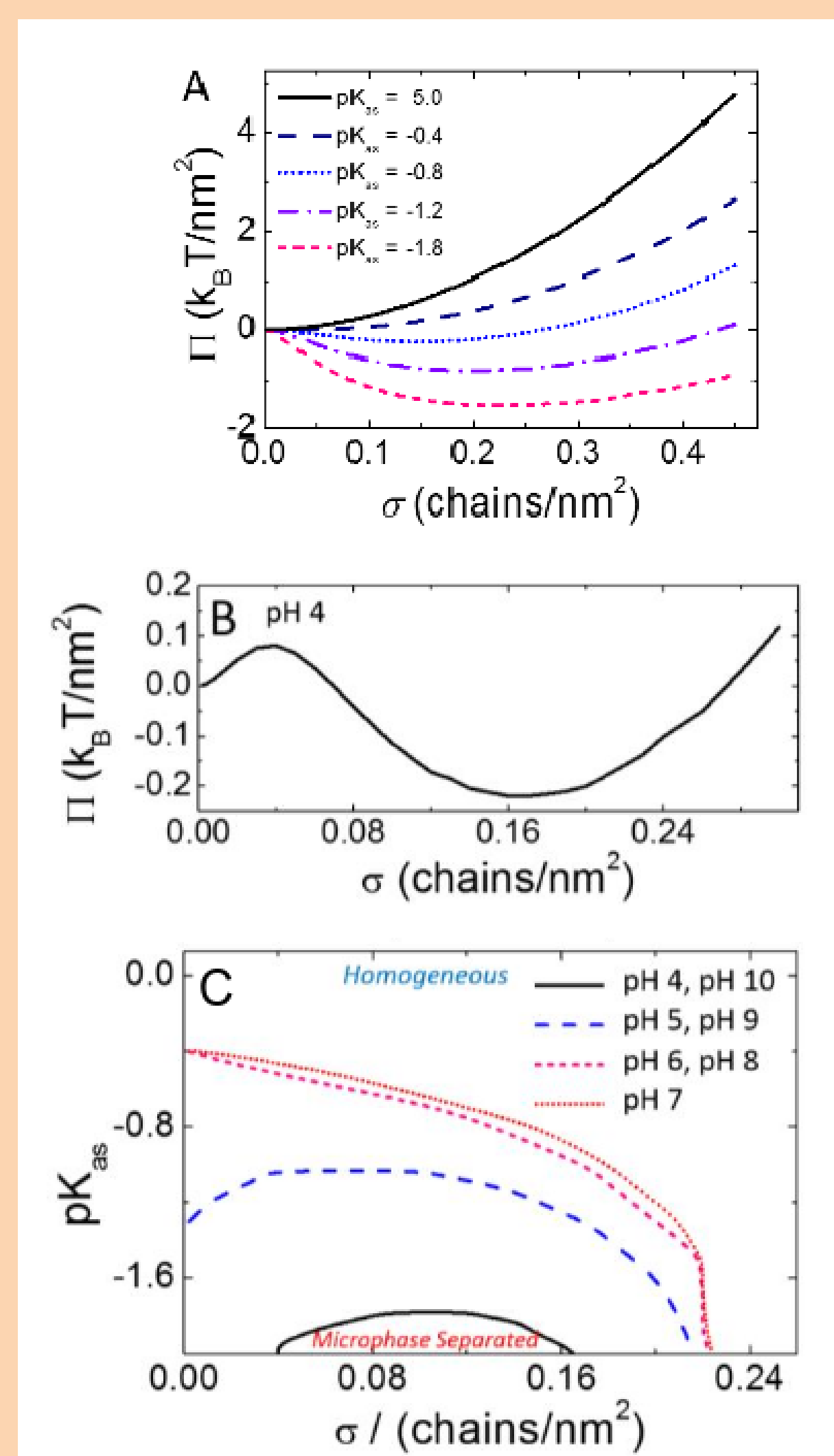
Separación en Micro-fases modelo 1D: Se puede deducir la presión lateral del sistema a partir del energía libre del ensamble semi-gran canónico:

$$dw = -\Pi A + \mu_A dn_A + \mu_B dn_B + SdT + \sum_i n_i \mu_i$$

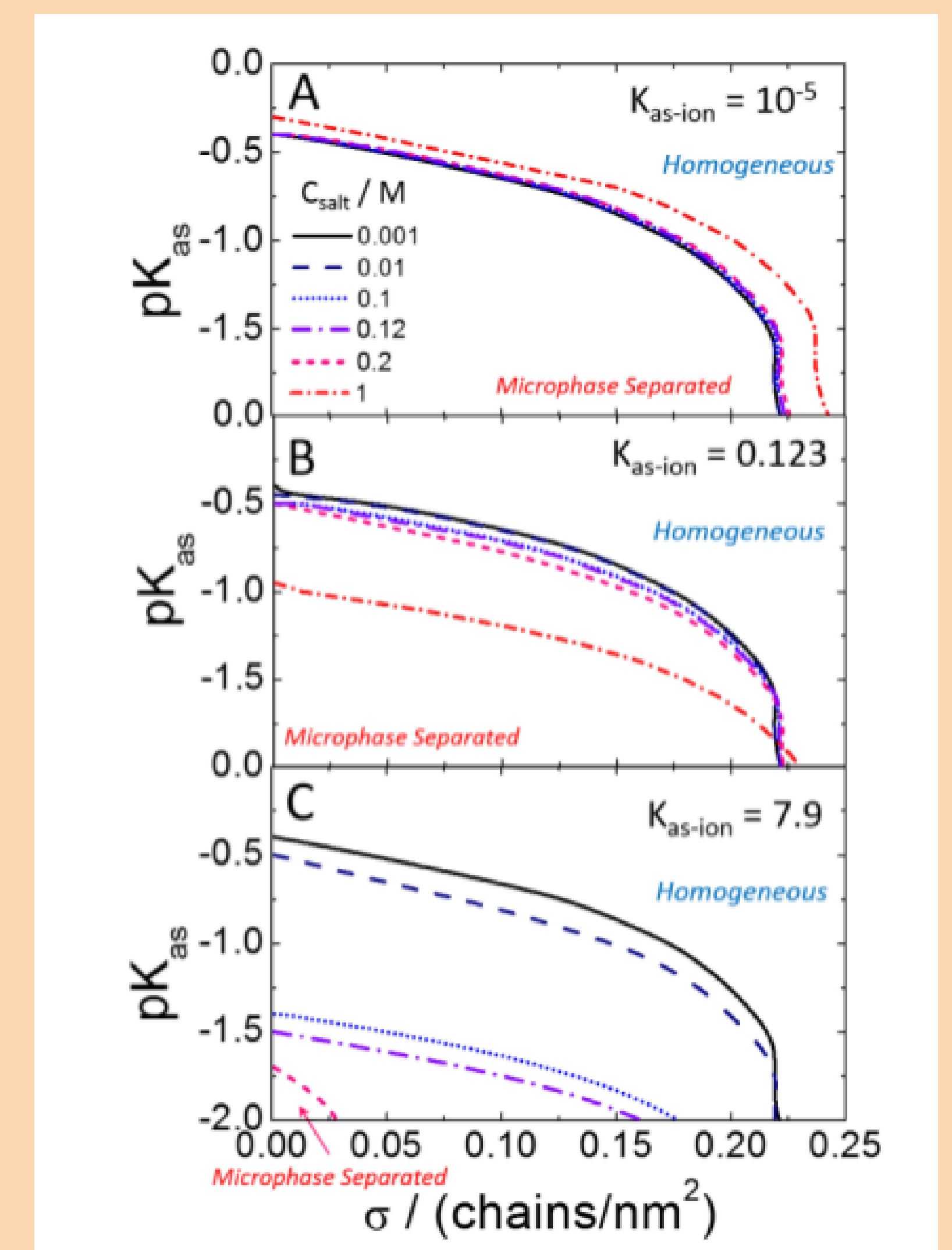
Con respecto a la formación de inhomogeneidades laterales, un sistema lateralmente homogéneo debe cumplir la condición:

$$\left(\frac{\partial \Pi}{\partial \sigma} \right)_{x_b, T, \{\mu_i\}} > 0$$

Formación de agregados debido a interacciones de emparejamiento iónico : Comparamos (Fig. A) la presión lateral (Π) a pH 7 como función de la superficie total cubierta (σ) para diferentes valores de la constante de interacción polyion-polyion (pK_{as}). En ausencia de interacción de los pares iónicos (ver línea negra) se predice una morfología homogénea. A medida que aumenta la interacción entre los pares iónicos se predice micro-separación de fases (ver guión magenta, la curva exhibe un mínimo como punto crítico). Notar que bajo ciertas condiciones (Fig. B, pH=4, $pK_{as}=-2$) la curva presenta dos puntos críticos. En este orden, ilustramos el diagrama de estabilidad para cepillos mixtos como función de σ y pK_{as} para diferentes valores de pH (Fig. C).



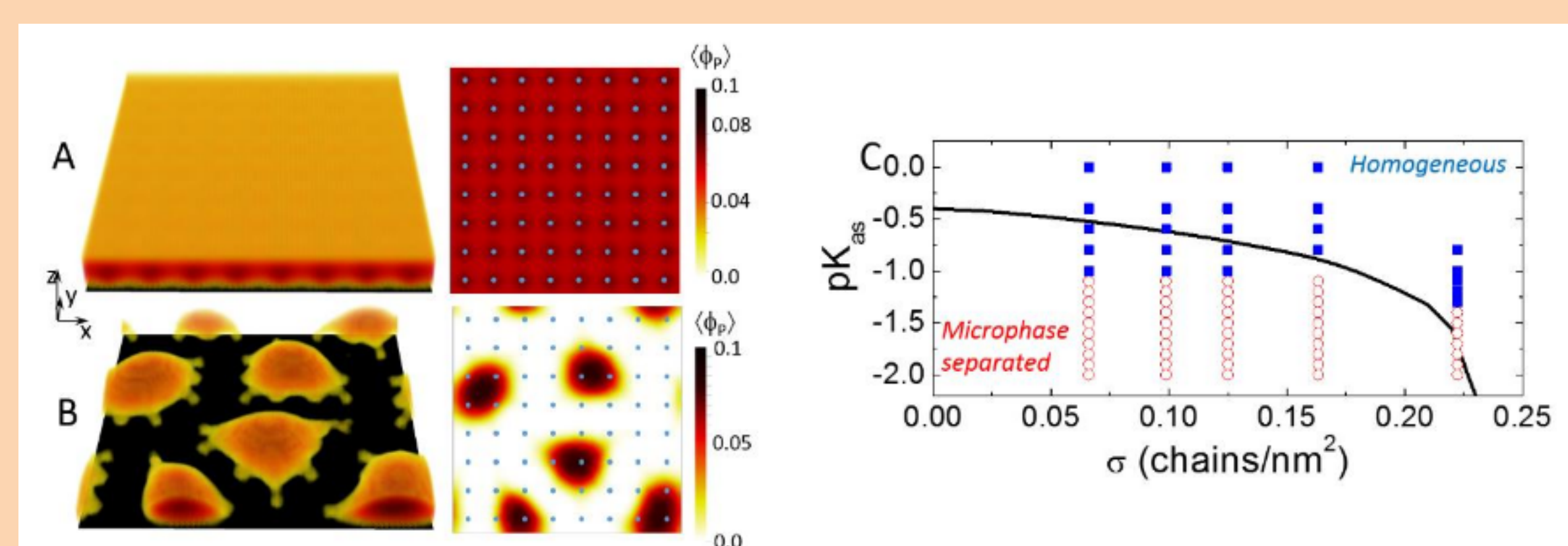
Rol de la concentración de sal en la morfología: Se espera que el aumento de la concentración de sal estabilice la fase homogénea. Se sabe que la adición de sal conduce a la disolución de complejos de polielectrolitos. La desestabilización de complejos de polielectrolitos por la sal se atribuye en general a la rotura de pares de iones polyion-polyion por la formación de pares iónicos-polyion. Con un valor pequeño de la constante de formación de ion-polyion (Fig. A), la fase homogénea se desestabiliza ligeramente con un aumento de la fuerza iónica que no concuerda con los experimentos. La tendencia correcta se puede recuperar aumentando el valor de la constante de asociación ion-polyion (Fig. B y Fig. C)



Comparación Modelo 1D - 3D

Para validar el Modelo 1D, realizamos cálculos con un Modelo 3D que considera inhomogeneidades en las tres direcciones espaciales y así puede capturar la morfología de los agregados. Fig. A y Fig. B muestran la morfología del sistema predicho por el modelo 3D en el caso homogéneo (cons-

tante de asociación polyion-polyion $pK_{as} = -1$) y cuando forma agregados ($pK_{as} = -2$). En Fig. C se puede visualizar la comparación de las morfologías predichas en el plano pK_{as} vs σ del Modelo 1D (línea negra) y el Modelo 3D (puntos).



Conclusiones

- La aproximación de campo medio sin incluir pares iónicos no captura agregados laterales.
- La inclusión explícita de pares de iones poliión-poliión permite la formación de una separación de microfases.
- La consideración explícita de los pares de iones entre cargas poliiónicas e iones de sal captura adecuadamente la ruptura de los enlaces iónicos poliión-poliión aumentando la fuerza iónica.

Acknowledgements: Agradecemos el financiamiento de ANPCyT PICT-0154-2016, PICT 4649-2018 y UBA.