A three-state model for counterions in a dilute solution of weakly charged polyelectrolytes

약한 전하를 띤 이온들을 포함하고 있는 고분자들의 특성은 counter 이온들의 상태에 의존한다. Counter 이온들은 자유롭게 있거나 고분자 사슬의 대응하는 이온들과 이온쌍들을 형성하면서 사슬들에게 묶인 상태로 있다. 첫번째 경우에는 counter 이온들은 고분자 사슬들과 독립적으로 자유롭게 움직일 수 있고, 고분자들의 특성은 고분자 사슬에 있는 전하 그룹들 사이의 Coulomb 반발력과 counter 이온들의 병진 운동에 기인한 엔트로피에 의해 결정되어진다. 두번째 경우 즉 사슬들에게 묶인 경우에는 , 이온들 사이의 강한 dipole-dipole 인력에 의해 aggregate 들을 현성한다. 또한 우리는 이 두 경우의 중간 즉 어느 정도는 자유롭고 어느 정도는 고분자 사슬과 상호 작용을 하는 영역을 고려 할 수 도 있다.

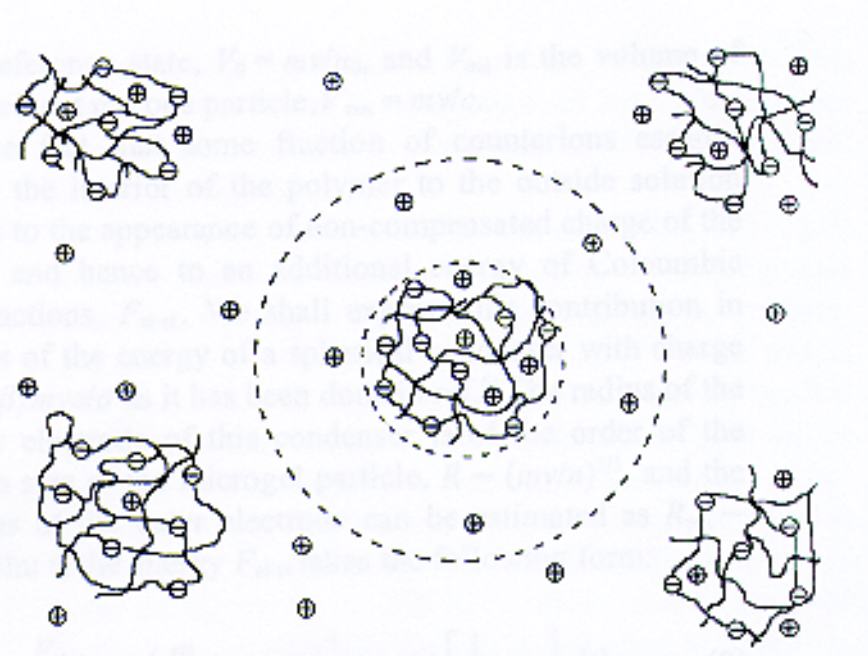

Fig. 1. Schematic representation of a dilute solution of polyelectrolyte microgel particles

이러한 세가지 상태에 있는 counter 이온들을 고려하여 Kramarenko 등은 희석용액 내에 있는 단일 polyelectrolyte 사슬들의 팽창과 수축을 묘사하기 위한 식을 제안하였다. 약한 전하를 띤 microgel 들의 희석 용액이 있다고 하자. 용액 내의 고분자들의 농도는 매우 낮아 microgel 들은 겹치거나 상호 작용하지 않는다. 그러한 경우 우리는 단일 microgel 입자의 팽창 거동을 생각할 수 있다. 각 입자당 용액의 양은 고분자의 농도, c 로 정의 될 수 있다. 각 microgel 은 특성 크기 a 를 가진 m 개의 단량체들의 v subchain 들로 구성된다. Microgel 의 단량체 단위들은 전하를 띤 단위들과 전하 e 를 가진 counter 이온들로 분해된다고 가정할 수 있다. 두개의 가장 가까운 잠재적으로 전하를 띤 그룹들 사이의 단량체 단위들의 수를 σ 로 정의하자. 그러면 이러한 그룹들의 총 수는 mv/σ 가 될 것이다. 만약 이러한 그룹들이 모두 분해 된다면 계 내에 있는 한 microgel 입자 당 counter 이온들의 수도 mv/σ 가 될 것이다. salt free 용액을 생각한다면 용액 내에서 움직이는 이온들은 고분자의 counter 이온들 만이다. 실제로 이러한 잠재적인 전하를 가진 그룹들이 모두 분해되지는 않을 것이기 때문에 고분자에 묶인 counter 이온들의 분율, θ 을 정의할 필요가 있다. 분율 θ 는 microgel 내부에 있는 매체들의 유전 상수에 의존한다. 반면 묶이지 않는 counter 이온들은 microgel 내에 남거나 외부 용액 내에 떠다니게 될 것이다. 고분자 내에 머무는 counter 이온들의 분율과 microgel 밖에서 자유롭게 움직이는 counter 이온들의 분율은 각각 $\beta, 1-\beta$ 로 정의 할 수 있다. 여기에서 고려하고 있는 일반적인 경우에 있어 counter 이온들은 다음의 세 가지의 가능한 상태 사이에 분포하게 될 것이다. 즉 용액 내에 자유롭게 떠다니는 이온들, microgel 내에 자유롭게 있는 이온들 그리고 묶인 이온들로 이들 각각의 경우의 counter 이온들의 총수는 다음과 같을 것이다. $mv(1-\beta)/\sigma, mv(\beta-\theta)/\sigma, mv\theta/\sigma$. 그리고 단일 microgel 입자의 자유에너지는 다음의 여섯 항들의 합으로 나타낼 수 있다.

$$F = F_{el} + F_{\text{int}} + F_{ion} + F_0 + F_{comb} + F_{el-st}$$

탄성 자유에너지 F_{el} 는 Birshtein 과 Pryamitzyn 에 의해 얻어진 다음의 식을 사용할 수 있다.

$$\frac{F_{el}}{kT} = \frac{3}{2} v(a^2 + 1/a^2)$$

a 는 기준 상태에 대한 microgel 의 팽창 계수로 $a = (n_0 / n)^{1/3}$ 이다. 여기서 n_0, n 는 평형과 기준 상태에서의 microgel 내에 있는 단량체 단위들의 농도이다. Microgel 의 단량체들의 상호작용에 기인한 자유에너지 F_{int} 은 Flory-Huggins approximation 으로부터 구해진다.

$$\frac{F_{\text{int}}}{kT} = \left(a^3 \frac{mv}{n_0 a^3} - mv \right) \ln\left(1 - \frac{n_0 a^3}{a^3} \right) - \chi mv \frac{n_0 a^3}{a^3}$$

여기서 χ 는 고분자 –용매 상호 작용 매개변수이고, $na^3 (= \frac{n_0 a^3}{a^3})$ 는 microgel 내의 단량체들의 부피 분율이다. F_{ion} 는 이온쌍들에 기인한 자유에너지로 다음과 같다.

$$\frac{F_{ion}}{kT} = -A \frac{mv}{\sigma} \theta \frac{e^2}{\varepsilon akT}$$

고분자 매체내의 유전 상수 ε 는 gel 사슬의 전하에 의해 형성된 이온쌍들의 수에 큰 영향을 미치며, 그 값은 고분자 입자들의 수축 전이 동안 자체적으로 변화한다. 팽창된 입자내의 고분자의 부피 분율은 아주 작으며 유전 상수의 값은 순수 용매(물) 의 유전 상수 값 ε_0 과 밀접한 관련이 있다. 반면 수축 상태에서는 건조 고분자의 유전상수 값 ε_1 과 밀접한 관련을 가진다. 여기서 유전상수는 microgel 내의 고분자의 부피 분율에 선형적으로 의존한다고 가정한다.

$$\varepsilon = \varepsilon_0 - (\varepsilon_0 - \varepsilon_1) n_0 a^3 / a^3$$

그리하여 우리는 다음을 얻을 수 있다.

$$\frac{F_{ion}}{kT} = -A\frac{mv}{\sigma}\theta\frac{u_0}{1-\frac{(\varepsilon_0-\varepsilon_1)}{\varepsilon_0}\frac{n_0 a^3}{a^3}}$$

$$u_0 = \frac{e^2}{\varepsilon_0 akT}$$

자유에너지 F_0 는 microgel 안과 밖에서 움직이는 counter 이온들의 병진 엔트로피와 관련이 되며, 다음의 일반적 형태를 가진다.

$$\frac{F_0}{kT} = \frac{mv}{\sigma}(\beta-\theta)\ln\left[\frac{n_0}{\sigma}\frac{\beta-\theta}{a^3}\right] + \frac{mv}{\sigma}(1-\beta)\ln\left[\frac{n_0}{\sigma}\frac{1-\beta}{1/\gamma^3 - a^3}\right]$$

여기서 $\gamma(=V_0/V_{out})^{1/3}$ 는 고분자 용액의 희석 정도를 나타낸다. V_0, V_{out} 는 기준 상태의 microgel 의 부피와 각 입자당 용매의 부피를 나타낸다.

Counter이온들 중 일부는 고분자 코일 내에서 빠져나가 고분자 코일 밖의 용액으로 감으로써 코일내 국부 전하의 불균형을 초래할 수 있다. 이러한 경우 부가적인 Coloumbic 상호 작용력을 유발 할 것이다. 이것에 기인하는 자유에너지 F_{el-st} 는 다음과 같다.

$$\frac{F_{el-st}}{kT} = \left(\frac{m}{\sigma}(1-\beta)\right)^2 u_0 m^{-1/2}\left[\frac{1}{a}-\gamma\right]v^{5/3}$$

마지막으로 세가지의 가능한 상태 사이에서 counter 이온들의 분포와 관련된 자유에너지, F_{comb} 는 다음과 같다.

$$\frac{F_{comb}}{kT} = 2\frac{mv}{\sigma}\theta\ln\left[\frac{mv}{\sigma}\theta\right] + \frac{mv}{\sigma}(\beta-\theta)\ln\left[\frac{mv}{\sigma}(\beta-\theta)\right] + \frac{mv}{\sigma}(1-\beta)\ln\left[\frac{mv}{\sigma}(1-\beta)\right] + \frac{mv}{\sigma}(1-\theta)\ln\left[\frac{mv}{\sigma}(1-\theta)\right]$$

Kramarenko 등은 이식을 사용하여 고분자-용매 매개변수에 대한 팽창비와 사슬내에 있는 counter 이온들의 분율의 의존성을 조사하였다.