

# ‘Omarm entropie in het ontwerpen van nieuwe materialen’

Een veelgebruikte aanpak om een complex materiaal te ontwerpen is energieminimalisatie.

Net als een knikker in een put, bewegen ook moleculen op de microschaal zich het liefst naar toestanden met een lage energie. Dit idee kan gebruikt worden om bijvoorbeeld een recept te ontwerpen voor het maken van een nieuw materiaal, bestaande uit verschillende ingrediënten. In andere gevallen wordt een materiaal zo ontworpen dat het zich op moleculaire schaal aanpast als het vervormd wordt of geactiveerd wordt door bijvoorbeeld licht, warmte, elektriciteit of breuk. Mogelijke reacties op externe stimuli die we tegenwoordig bij materialen kunnen inbouwen zijn (onder andere) microscopisch zelfherstel, verharding of verzachting, vormverandering, het uitzenden van licht, verandering van transparantie en kleurverandering. Deze aanpassingen worden vaak ontworpen zodat ze plaatsvinden via een moleculaire route, die de energie minimaliseert wanneer het materiaal vervormd of gestimuleerd wordt (figuur 1).

Complexe materialen kunnen in principe op deze manier worden ontwikkeld, maar in de praktijk (in experimenten) is deze aanpak niet altijd succesvol. Hoe complexer de beoogde structuur, des te moeilijker het vaak voor de ingrediënten wordt om de juiste route ernaartoe te vinden. Dit komt doordat deze route concurreert met ‘dwaalsporen’: alternatieve wegen die naar gedeeltelijke of foute structuren leiden. Deze dwaalsporen kunnen energetisch zowel

bergopwaarts als bergafwaarts voeren, en leiden vaak tot structuren die lastig ongedaan te maken zijn.

Hoewel elke individueel dwaalspoor dan misschien zelden voorkomt, kan de enorme hoeveelheid mogelijke dwaalsporen die weggeleiden van het juiste pad gemakkelijk de kans van slagen op het bereiken van de juiste structuur of reactie verkleinen. Dit is in het bijzonder het geval voor ingewikkelde routes die verschillende tussenstappen nodig hebben om het

eindstation te bereiken. Stel je een toerist voor die probeert zijn bestemming te bereiken zonder kaart. De kans dat hij een verkeerde afslag neemt is groter als er meer afslagen op de route liggen, simpelweg omdat er meer plaatsen zijn waar hij de mist in kan gaan.

## Entropie

De veelheid aan mogelijkheden die de moleculen ervaren wordt wetenschappelijk aangeduid met de term entropie.



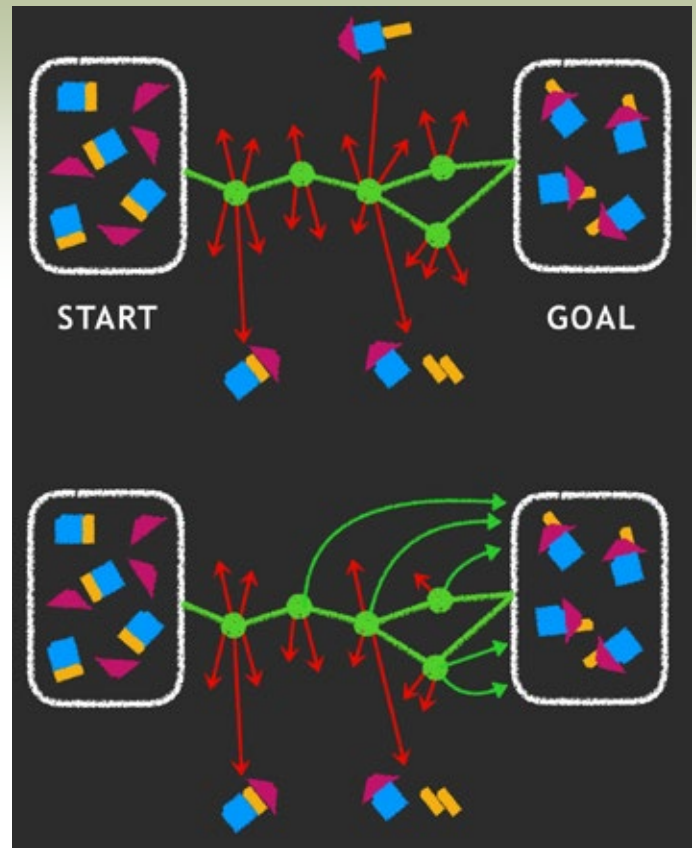
Moleculaire routes voor assemblage van materialen moeten vechten tegen entropie. Entropie duwt het systeem deze dwaalsporen op, en weg van alle energie-minimaliserende routes die we ontworpen hebben. Het doel van dit artikel is te laten zien dat entropie ook een positieve bijdrage aan succesvolle assemblage kan geven. Met strategieën die erop gebaseerd zijn om zo veel mogelijk routes te hebben die naar een succesvol eindstation leiden, in plaats van slechts één ‘ontworpen route’, wordt entropie omarmd in plaats van bevochten. Zo ontwikkelen we manieren om entropie in te zetten om complexe materialen met bijzondere functies te maken.

Materialen zijn altijd in beweging op de moleculaire schaal, door thermische beweging. Dit zorgt ervoor dat microscopische objecten verschillende configuraties, conformaties, permutaties of oriëntaties kunnen bezoeken, die geen deel uitmaken van de energetisch voordelige grondtoestand. Entropie is een maat voor deze moleculaire mogelijkheden en het drijft de ingrediënten richting structuren die meer mogelijkheden bevatten.

### Polymeren met persoonlijkheid

Tot op heden zijn er verschillende polymeren ontworpen die actief gebruik maken van moleculaire beweging om functies te kunnen uitvoeren. Recente voorbeelden zijn materialen die zichzelf herstellen als ze beschadigen, zich dynamisch aanpassen aan vervorming door gebruik te maken van reversibele connecties, of vervormen in reactie op licht of hun chemische omgeving. Je zou ze ‘polymeren met persoonlijkheid’ kunnen noemen: materialen die zich op de microscopische schaal aanpassen, volgens hun externe omgeving of een stimulus. Het moleculaire ontwerp bevat de persoonlijkheid van het materiaal dat we op de macroschaal zien.

Deze materialen zijn inspirerend, door hun creatieve gebruik van entropie. Maar we kunnen nog een stap verder gaan. De ontwerper van nieuwe moleculen - theoretisch of experimenteel - moet de relatie tussen samenstelling en entropie van een materiaal vaststellen, en idealiter ook begrijpen hoe deze relatie verandert als het materiaal wordt gemodificeerd.



Figuur 1 (boven): Oorspronkelijke ingrediënten ontwikkelen zich spontaan, of na stimulatie, tot producten via een route (groen) die hier schematisch weergegeven is. Deze route concurreert met vele dwaalsporen (rood) die leiden tot misvormde structuren en kinetisch doodlopende wegen. (Onder): In een robuuster moleculair bouwproces zijn er meerdere routes naar de doelstructuur. Het inbouwen van entropie in het ontwerp helpt bij het creëren van meerdere mogelijke routes, door gebruik te maken van moleculaire fluctuaties rond de energetisch meest gewilde toestanden

### Inspiratie uit de natuur

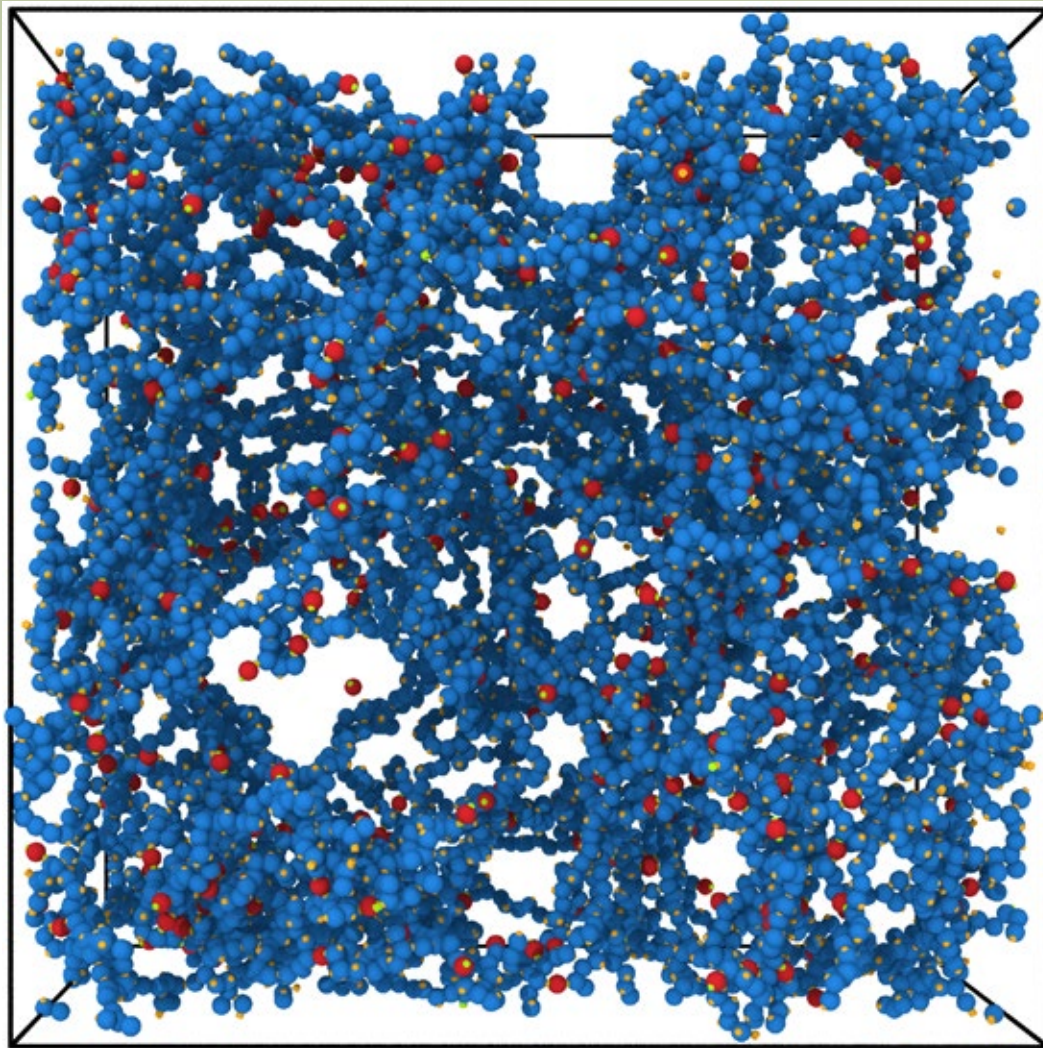
De natuur heeft materialen en systemen in overvloed waar entropie wordt ingezet voor robuuste functionaliteit. Een praktisch voorbeeld hiervan is de manier waarop interacties plaatsvinden op celoppervlakken. Bijvoorbeeld: T-cellen in het menselijk immuunsysteem vinden en vangen hun doelwit door middel van vele zwakke bindingen tussen liganden en receptoren. Deze ‘multivalente’ (meervoudige) manier van binden zorgt ervoor dat de adhesie tussen de cellen extreem selectief is voor het aantal liganden en receptoren op de T-cel en het doelwit. De binding tussen de cellen is sterk wanneer de ligand/receptordichtheid boven een bepaalde drempelwaarde ligt, maar extreem zwak als dit niet zo is (figuur 2).

Selectiviteit voort uit het aantal mogelijke onafhankelijke bindingen als twee cellen in contact komen. De relatief zwakke binding tussen een ligand en een receptor stelt het systeem in staat de permutaties van deze mogelijke bindingen af te gaan op korte tijdschalen. Dit representeert een entropie die bijdraagt aan de sterkte van de adhesie tussen de twee cellen. De entropiebijdrage varieert (en kan dus worden ingesteld) met het aantal liganden en receptoren. Deze controle is niet aanwezig in vormen van binding die berusten op een enkel paar bindende moleculen, waar de bindingsenergie veel belangrij-



Figuur 2: Meerwaardig nanodeeltje (groen) en polymeer (rood) die wisselwerken met een oppervlak dat bedekt is met receptoren (blauw). In beide gevallen wisselwerken de objecten met de receptoren door middel van discrete bindingsgroepen (bijvoorbeeld ligand of functionele groep). De entropie van meerwaardige bindingen heeft het meeste effect wanneer de bindingen tussen ligand en receptor zwak zijn en wanneer zij onafhankelijk van elkaar kunnen maken en breken





**Figuur 3:** Moleculaire dynamicasimulaties zijn belangrijk om microscopisch inzicht te krijgen in een materiaal in evenwicht en wanneer het vervormd wordt. Dit zijn simulaties van een polymeernetwerk (blauw) met bindingsgroepen (geel) op elk monomeer. Speciale moleculen (rood) kunnen een of twee reversibele verbindingen met de polymeren vormen, met hun eigen bindingsgroepen (groen)

ker is. Meerwaardigheid is een krachtig maar algemeen microscopisch principe, dat al verschillende toepassingen in synthetische moleculaire ontwerpen kent, maar er zijn nog veel mogelijke toepassingen die kunnen worden onderzocht. In het algemeen geven zwakke moleculaire interacties de mogelijkheid tot entropisch ontwerpen. Zwakke bindingen hebben het grote voordeel dat ze reversibel zijn op korte tijdschalen, zodat 'fouten' in de bouw- of reactieroute snel ongedaan gemaakt kunnen worden. Het evidente nadeel van zwakke bindingen, dat bindingen te gemakkelijk zouden kunnen verbreken, wordt verholpen door meerdere bindingen toe te staan. Deze kunnen ontworpen worden zodat ze alleen specifieke interacties hebben met een deel van de moleculaire eenheden in het systeem.

### Adaptieve gel

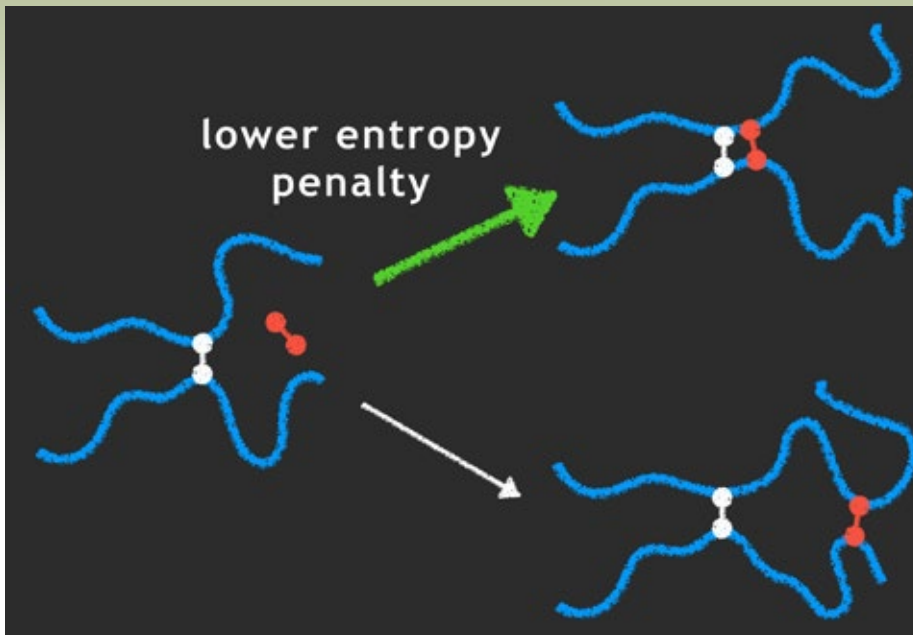
Polymeren zijn veelbelovend voor meerwaardig ontwerpen, maar polymeren hebben een niet-triviale entropie. Polymeren die opgesloten zitten, of uitgerekt zijn, hebben van zichzelf al een lagere entropie dan een vrij polymeer. Het manipuleren van de entropie van polymeren is dus een andere route naar moleculair ontwerpen.

In het huidige onderzoek met Wouter Ellenbroek en Kees Storm op de Technische Universiteit Eindhoven, bestuderen we een nieuw materiaal dat dit ontwerp laat zien. Het materiaal, een gel, bestaat uit een permanent verbonden polymeernetwerk, samen met monomeren die reversibele verbindingen kunnen maken en kunnen rondbewegen binnen de gel. De reversibele verbindingen stellen het materiaal in staat veel verder te vervormen dan het materiaal zonder de rever-

sibele verbindingen. Ze maken de gel hierdoor taaier, maar opvallend genoeg blijft de stijfheid die je bij kleine vervormingen meet, onveranderd (figuur 3).

Met microscopische theorieën en modellen vinden we dat relatief zwak bindende reversibele bindingen zich het liefst verzamelen in de buurt van de permanente verbindingen. Dit is een verschijnsel dat wordt gedreven door entropie (figuur 4).

Het vormen van een reversibele verbinding ver weg van een permanente verbinding leidt tot een grotere beperking van de beweging van de twee polymeerketens die betrokken zijn bij de binding. Het beperken van de moleculaire mogelijkheden betekent een lagere entropie. Aan de andere kant is het entropieverlies kleiner als de reversibele verbinding zich dicht bij de permanen-



**Figur 4:** Polymeren (blauw) gebonden aan een permanente verbinding (wit) in een polymeernetwerk, en een nabij molecuul (rood) dat een reversibele binding kan maken. Het verlies in entropie is lager wanneer de reversibele bindingen dicht bij de permanente bindingen zitten (rechtsboven), omdat de twee polymeerketens dan minder bewegingsvrijheid kwijtraken dan wanneer de reversibele bindingen verder weg zitten (rechtsonder). De sterkte van de reversibele bindingen is in beide gevallen gelijk. De reversibele bindingen worden dus door entropie gedreven zodat ze zich dicht bij de permanente bindingen in het netwerk verzamelen. (N.B.: De vier polymeerketens strekken zich uit tot buiten de figuur, en zijn uiteindelijk aan het andere uiteinde permanent verbonden met andere ketens in het systeem.)

te bevindt, aangezien de polymeren daar toch al redelijk bij elkaar in de buurt zijn en er dus relatief minder bewegingsvrijheid verloren gaat.

Doordat ze zich dicht bij de permanente verbindingen verzamelen, bieden de reversibele verbindingen extra stevigheid aan het materiaal, zonder dat ze de topologie (structuur) van het netwerk veranderen. Dit is een mogelijke verklaring voor de unieke eigenschap van deze gels: de extra verbindingen maken het sterker en taaiër, maar het heeft dezelfde stijfheid bij kleine vervorming als de gel zonder reversibele verbindingen.

### Vitrimeren

Materialen kunnen ook ontworpen worden zodat ze de moleculaire entropie van de polymeren zelf inzetten. Een uniek type materiaal genaamd 'vitrimeren' is daar een voorbeeld van.

Vitrimeren zijn materialen die zich bij lage temperatuur gedragen als thermoharders, maar een activeerbaar mechanisme bevatten dat hun netwerk veranderlijk maakt, voor bijvoorbeeld zelfherstel of recycling.

Dit mechanisme is gebaseerd op een uitwisselingsprincipe, dat de kruisverbindingen in het netwerk de mogelijkheid geeft om te verwisselen, maar niet om te breken. Het totale aantal kruisverbindingen blijft hierdoor constant, maar de verwisselingen geven het materiaal een vervormbaarheid die vergelijkbaar is met die van gesmolten glas: goed bewerkbaar, vervormbaar en recyclebaar. Er zijn in de afgelopen jaren verschillende chemische realisaties van dit principe ontwikkeld, bijvoorbeeld het gebruik van transesterificatiereacties om ester-kruisverbindingen in netwerken dynamisch te maken. Activering van het uitwisselingsmechanisme gebeurt dan door het verhogen van de temperatuur, wat de analogie met gesmolten glas nog een beetje sterker maakt. In deze vloeibare toestand kunnen de polymeerketens voortdurend van bindingspartners wisselen.

### Drijvende kracht

In vitrimeren wordt de entropie van de polymeren gebruikt (bij hoge temperatuur) zodat het materiaal vervormd kan worden. De energie van het systeem blijft hierbij ruwweg behouden, omdat

het aantal kruisverbindingen constant blijft. In plaats daarvan is entropie de drijvende kracht voor het gedrag van het materiaal. Bij het afkoelen van het netwerk wordt de topologie onveranderlijk (afkoelen brengt het materiaal in een lokaal energiminimum), terwijl opwarming zorgt dat het uitwisselingsmechanisme wordt geactiveerd zodat de entropie van het netwerk weer in actie kan komen.

Het gebruiken van entropie in de ontwikkeling van materialen vereist microscopisch inzicht, waarvoor moleculaire theorieën en simulaties waardevolle middelen zijn. Actief onderzoek in dit gebied probeert duidelijke verbanden tussen microscopische ontwerpen en de unieke - vaak onverwachte - gedragingen van materialen die daaruit voortkomen te definiëren. Dit onderzoek spreekt zowel de industrie als de academische wereld aan, door de diversiteit aan mogelijke microscopische ontwerpen die ingezet kunnen worden voor nieuwe toepassingen of fundamenteel fysisch inzicht.

### Nicholas B. Tito

In samenwerking met Wouter G. Ellenbroek en Thijs van der Heijden, Mathijs Vermeulen en Anwesha Bose.

**Theory of Polymers & Soft Matter, Department of Applied Physics Eindhoven University of Technology Eindhoven, The Netherlands**  
Email: [nicholas.b.tito@gmail.com](mailto:nicholas.b.tito@gmail.com)

'Self-Consistent Field Lattice Model for Polymer Networks' door dr. Nicholas B. Tito, dr. W. Ellenbroek en prof.dr. Kees Storm (TU/e).  
[*Macromolecules*, 2017, 50 (24), pp 9788–9795]

Een deel van dit onderzoek is uitgevoerd in het kader van het 4TU.High-Tech Materials onderzoeksprogramma 'New Horizons in designer materials' ([www.4tu.nl/htm](http://www.4tu.nl/htm)). Een aparte pagina op deze site is gewijd aan dit project van Nicholas B. Tito, Wouter Ellenbroek en Kees Storm: 'Reversible Crosslinking'.

<https://www.4tu.nl/htm/en/new-horizons/reversible-crosslinking/>