



SEMMELWEIS EGYETEM

Biofizikai és Sugárbiológiai Intézet,
Nanokémiai Kutatócsoport

Lágy Anyagok
Laboratóriuma

Makromolekulák hajlékonysága, rugalmas polimerek
mechanikája és gélek

Zrínyi Miklós

egyetemi tanár, az MTA rendes tagja

mikloszrinyi@gmail.com

Makromolekulák



Kolloid asszociátumok, vagy kovalens
kötésű molekulák?



Hermann Staudinger (1881- 1962)

The Nobel Prize in Chemistry 1953

Valamennyi elem közül a szén az egyetlen, amelynek atomjai korlátlan számban kapcsolódhatnak közvetlenül egymással, a létrejövő molekulák stabilitásának csökkenése nélkül.

Kötési energiák kJ/mol egységben

Single Bonds

H	C	N	O	F	Si	P	S	Cl	Br	I	
436	415	390	464	569	395	320	340	432	370	295	H
	345	290	350	439	360	265	260	330	275	240	C
		160	200	270	—	210	—	200	245	—	N
			140	185	370	350	—	205	—	200	O
				160	540	489	285	255	235	—	F
					230	215	225	359	290	215	Si
						215	230	330	270	215	P
							215	250	215	—	S
								243	220	210	Cl
									190	180	Br
										150	I

**Nagyobb kötési energia
stabilabb molekula!**

Multiple Bonds

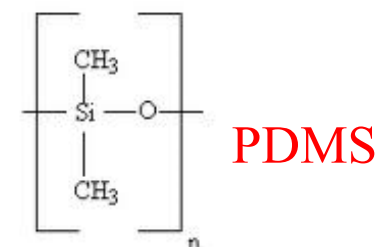
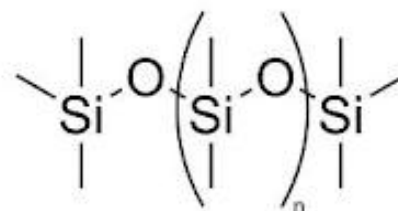
C=C, 611	C=N, 615	C=O, 741	N=N, 418	O=O, 498
C≡C, 837	C≡N, 891	C≡O, 1080	N≡N, 946	

kötés	Energia kJ/mol
C-C	345
Si-H	395
Si-Si	226

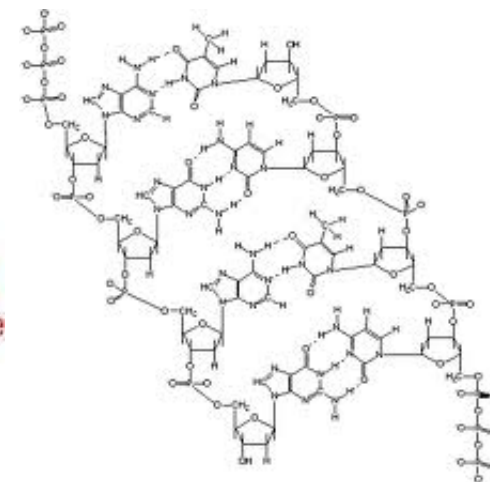
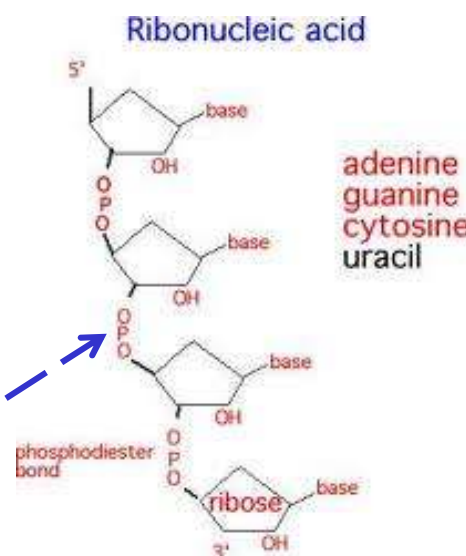
SiH_4 stabil molekula

$\rightarrow Si_5H_{12}$ *igen bomlékony*

kötés	Energia kJ/mol
C-C	345
Si-O	370

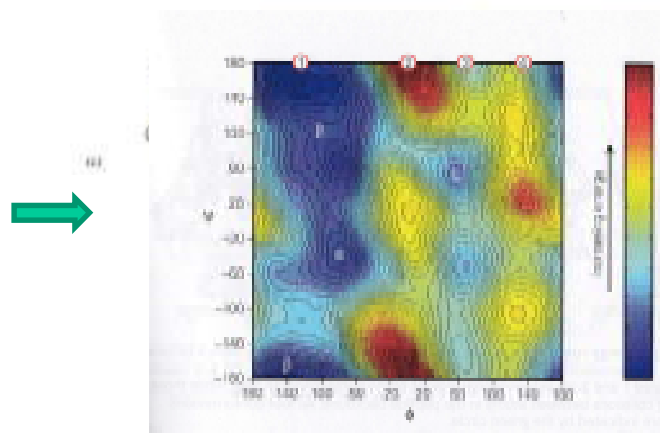
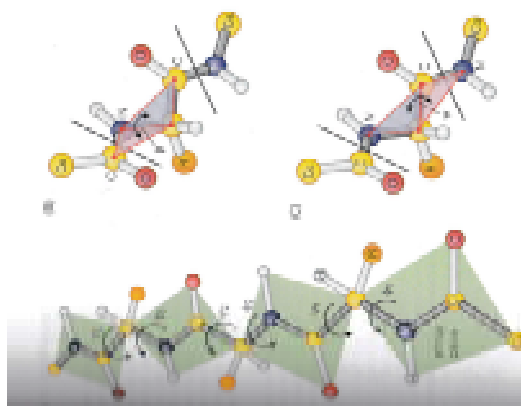
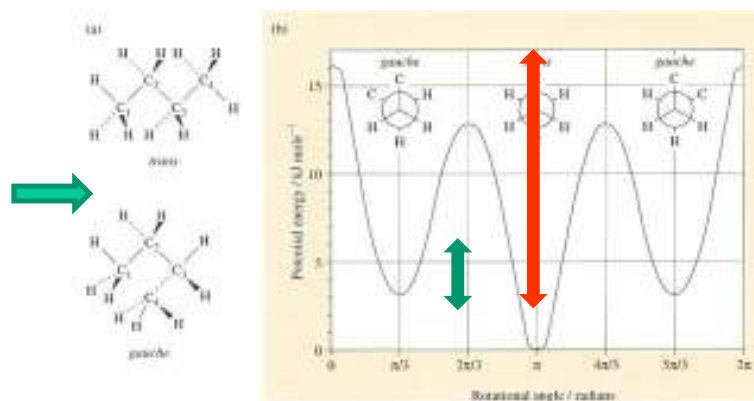
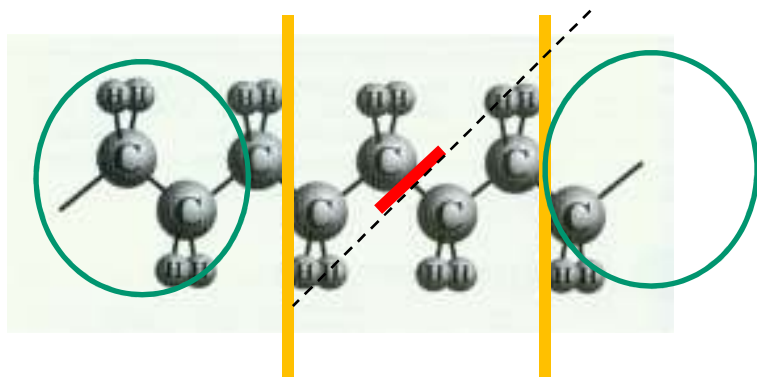


kötés	Energia kJ/mol
C-O	350
C-N	290
P-O	350



A térszerkezetet meghatározó alapvető kölcsönhatások

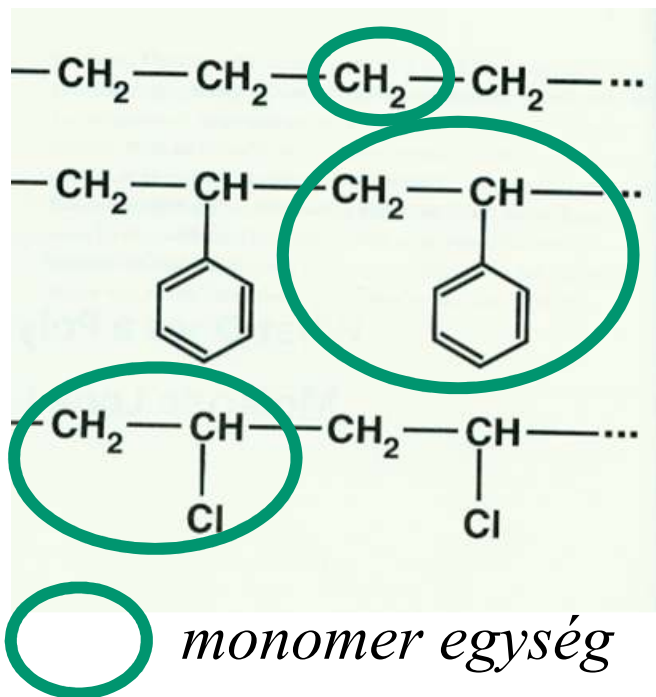
Makromolekulák szerkezetét kialakító kémiai kötések és molekuláris kölcsönhatások minden tekintetben egyenértékűek a kismolekulájú anyagok hasonló kémiai környezetben lévő kötéseivel és csoportjainak kölcsönhatásaival.



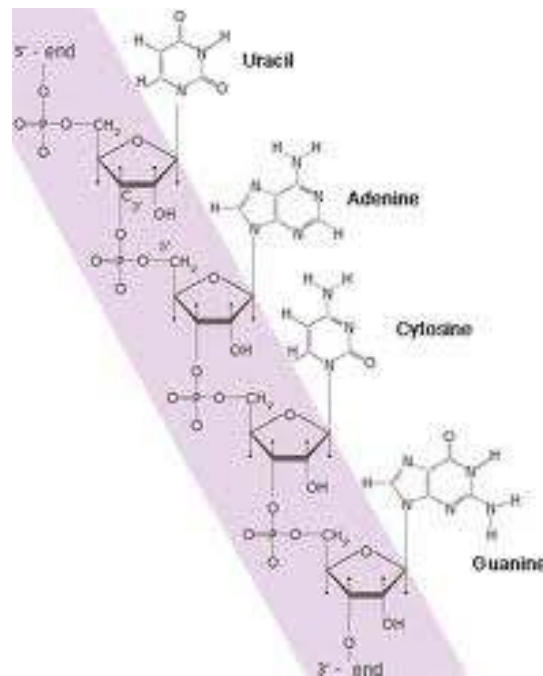
Polimerek és makromolekulák óriás molekulák!

szintetikus

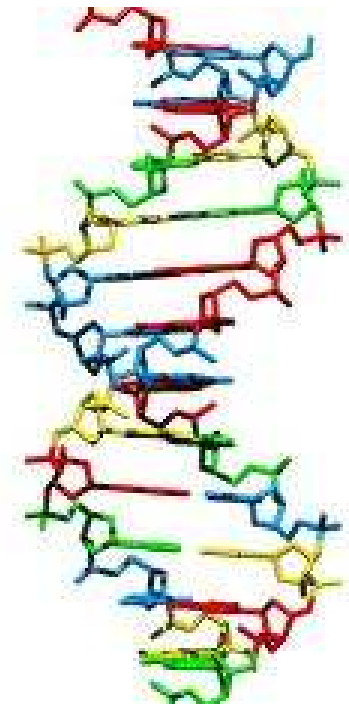
biopolimer



Monomer egységek száma: N



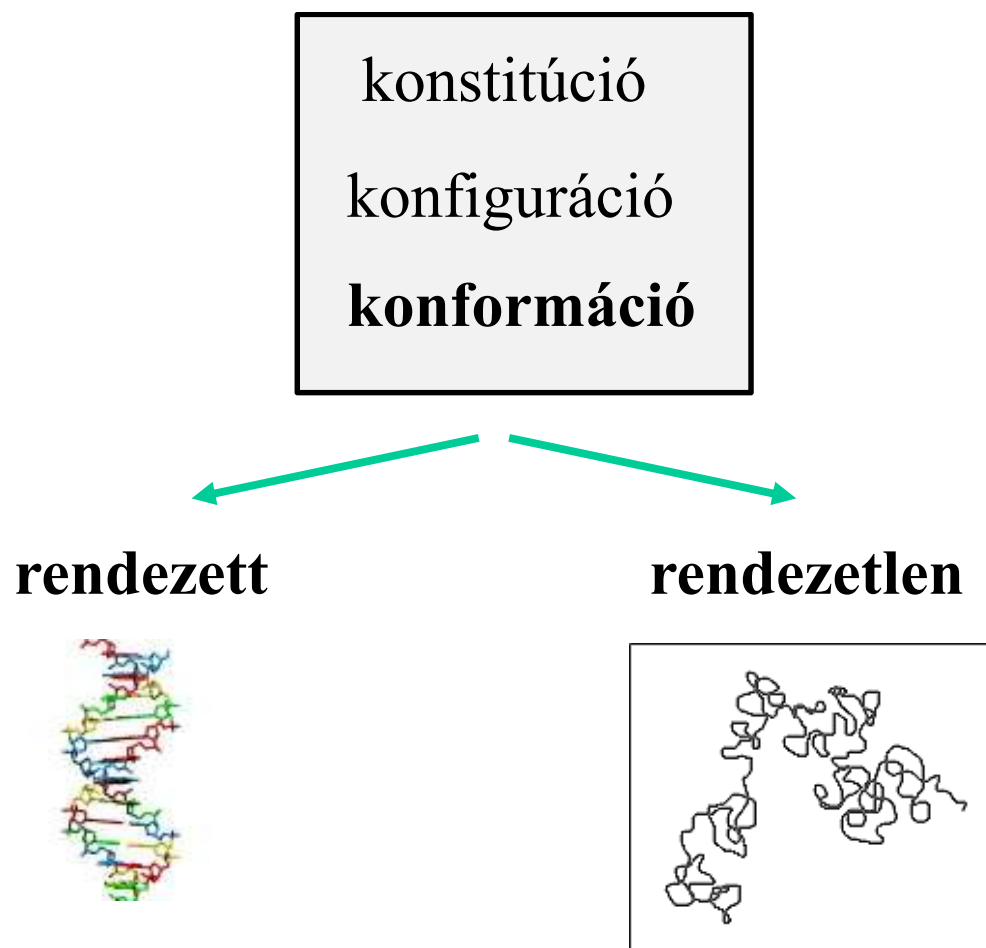
RNA



DNA

A leghosszabb makromolekula a **DNS** : $10^9 < N < 10^{10}$
Néhány méter is lehet!

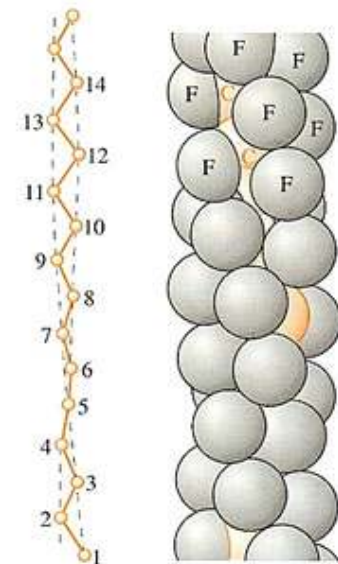
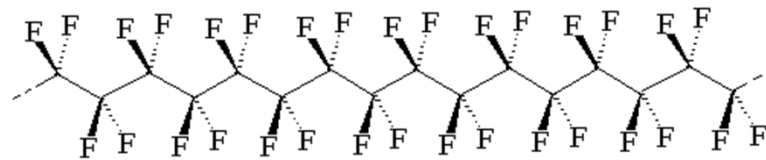
Makromolekulák kémiai- és térszerkezete



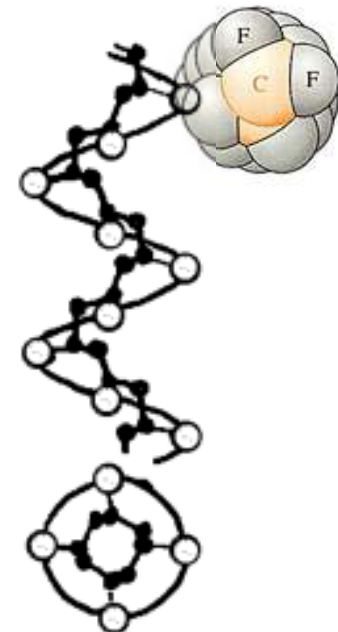
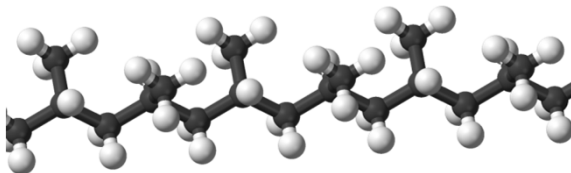
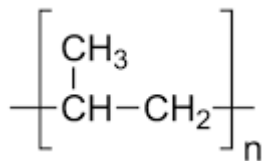
Rendezett térszerkezetek I

szintetikus polimereknél

Teflon hélix

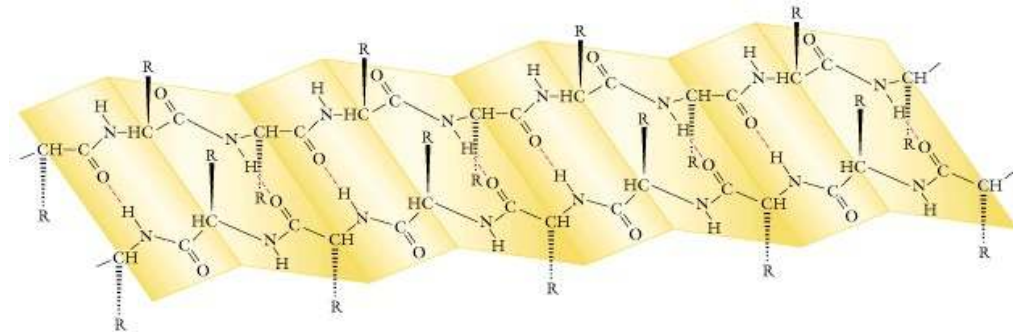
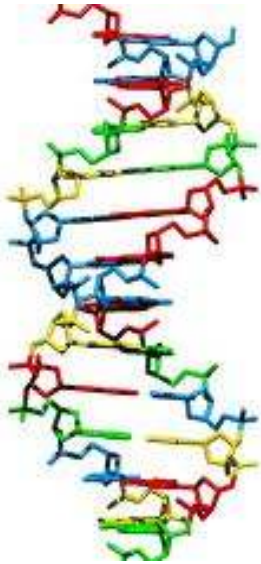


Izotaktikus
szerkezetek
hélicei



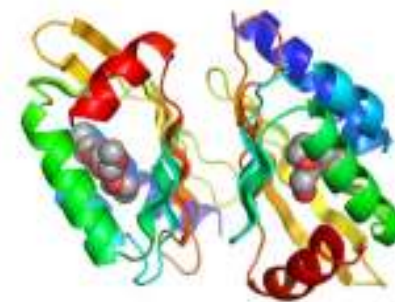
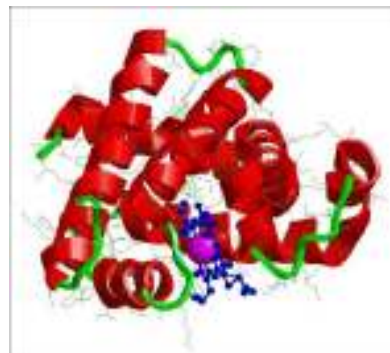
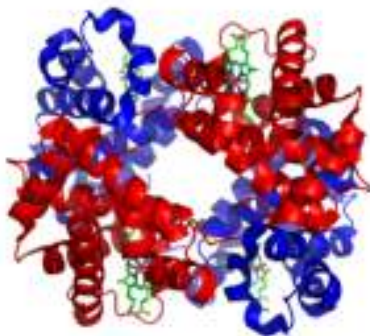
Rendezett térszerkezetek

biopolimereknél



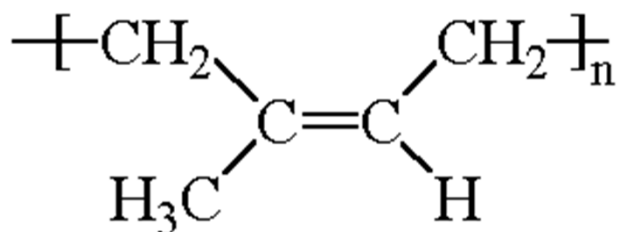
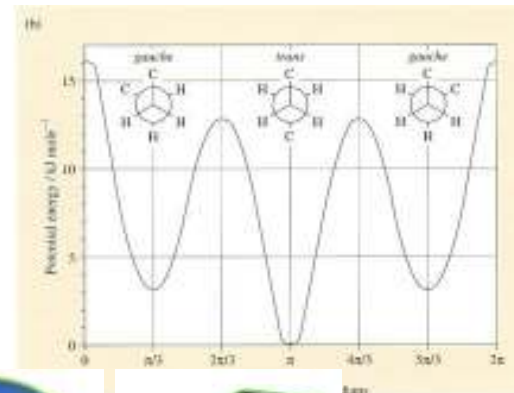
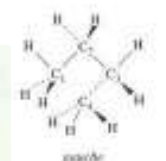
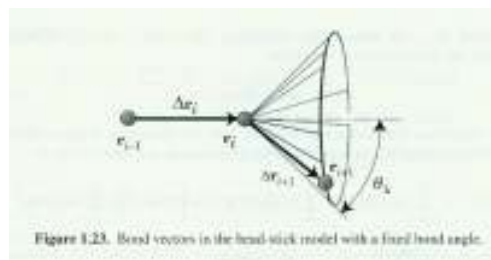
Vegyes térszerkezetek

biopolimereknél

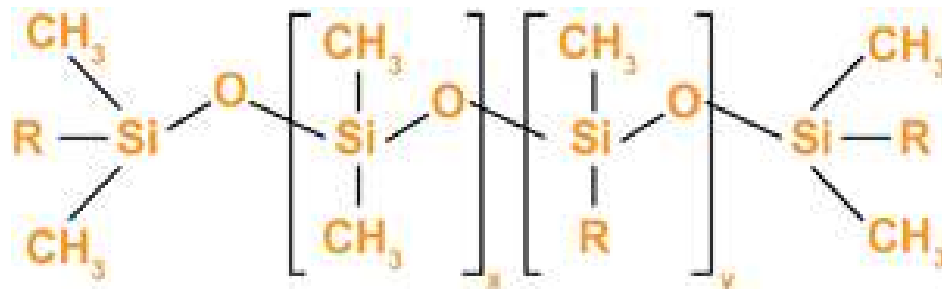


Hajlékony láncú polimerek

Mitől függ a rugalmasság?



kaucsuk,
polyisoprene



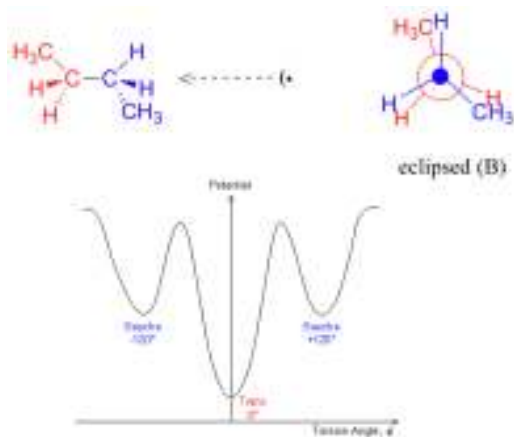
R = -OH, -CH=CH-, -CH₃, or another alkyl or aryl group

szilikon gumi,
polidimetilsziloxán

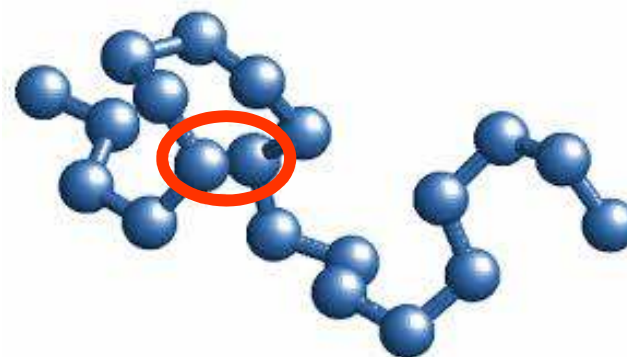
A rotáló egységek közötti távolság növelése kedvez a hajlékonyságnak!

A térszerkezetet meghatározó alapvető kölcsönhatások

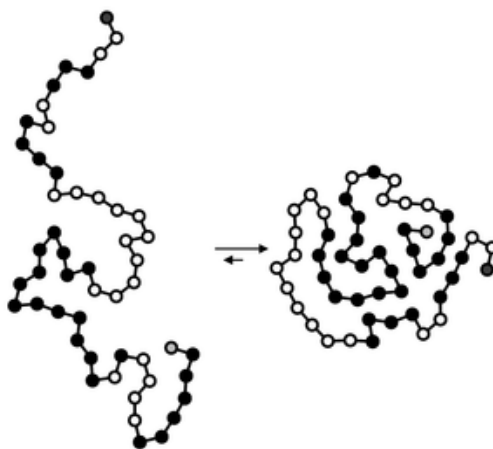
Rövidtávú kölcsönhatások



Hosszútávú kölcsönhatások



Hidrofób kölcsönhatások



Hajlékony polimerek modelljei

analógia a bolyongással

RW2demo

Bolyongás _2D_2

Bolyongás _2D_5

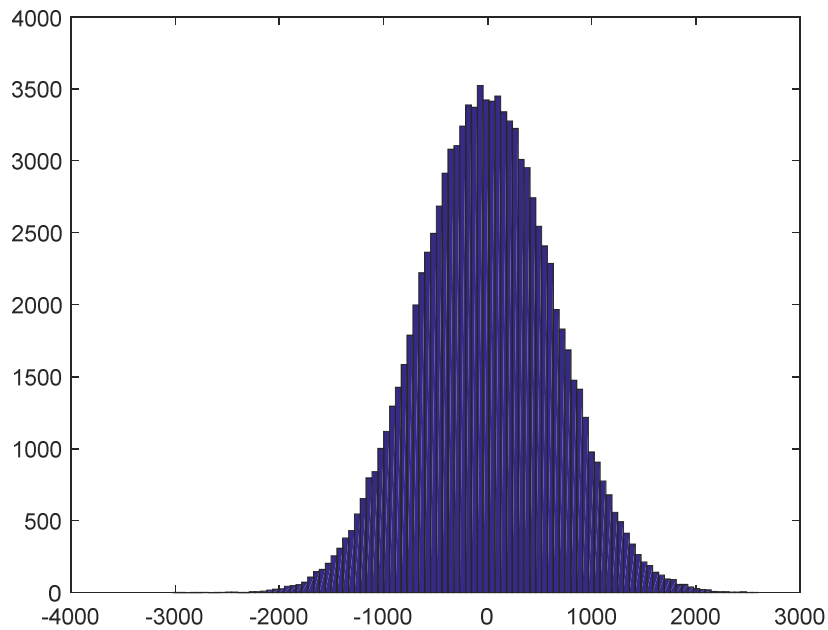
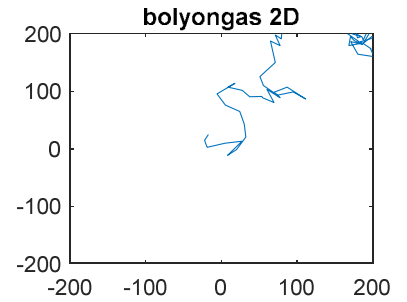
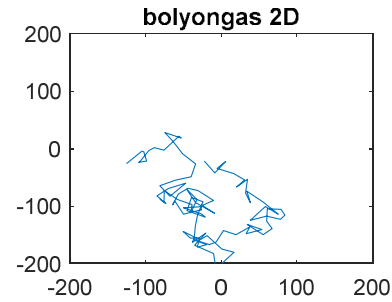
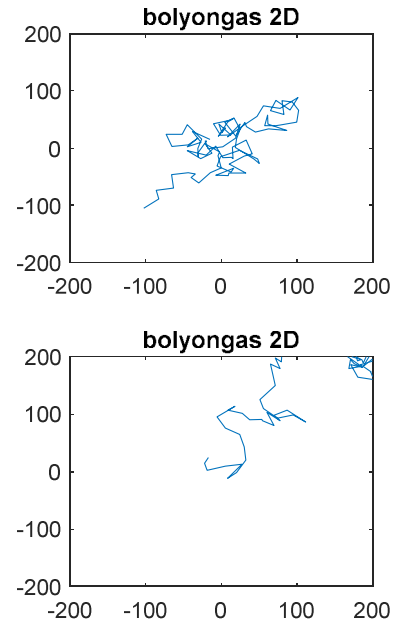
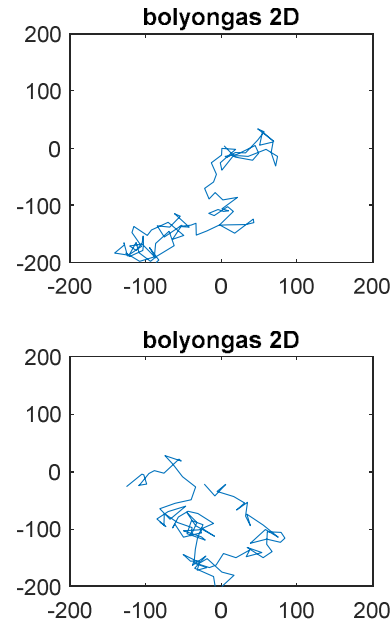
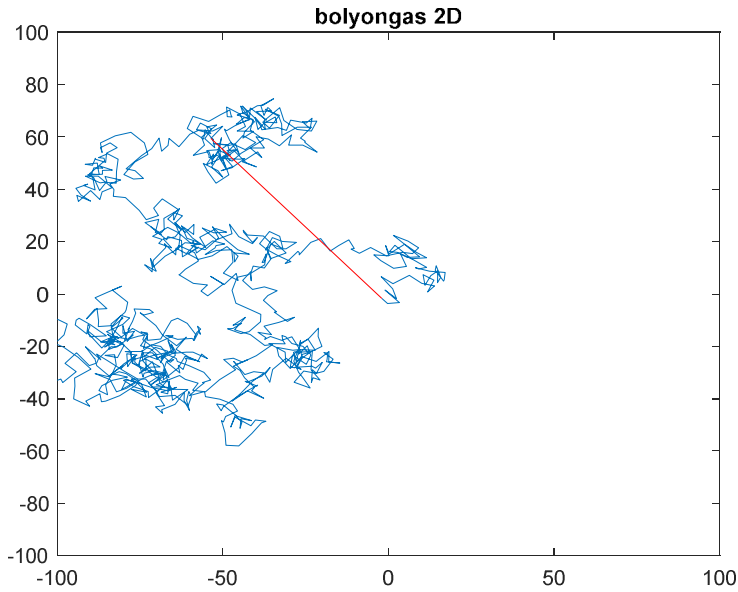
$$\langle r^2 \rangle^{1/2} = 6D \cdot t^{1/2}$$

$$\langle r^2 \rangle^{1/2} = a \cdot N^{1/2}$$

$$R_o = aN^{1/2}$$

$$p(\underline{r}) = \left(\frac{3}{2\pi R_{\Theta}^2} \right)^{3/2} \exp\left(-\frac{3}{2R_{\Theta}^2} r^2 \right).$$

Szimulációk



$$R_o \equiv \langle r^2 \rangle^{1/2}$$

$$R_0 = a_s N_s^{1/2}$$

$$p(\underline{r}) = \left(\frac{3}{2\pi R_\Theta^2} \right)^{3/2} \exp\left(-\frac{3}{2R_\Theta^2} r^2 \right).$$

Rövidtávú kölcsönhatások (kémiai szerkezet)

Vegyérték szög $\longrightarrow R_g = l \left(\frac{1 + \cos \vartheta}{1 - \cos \vartheta} \right)^{1/2} \cdot N^{1/2}$

Vegyérték szög
+
Rotációs energia $\longrightarrow R_{g,\varphi} = l \left(\frac{1 + \cos \vartheta}{1 - \cos \vartheta} \frac{1 + \langle \cos \varphi \rangle}{1 - \langle \cos \varphi \rangle} \right)^{1/2} N^{1/2}$

$$\langle \cos \varphi \rangle = \int_{-\pi}^{\pi} \cos \varphi \cdot e^{-\frac{U(\varphi)}{RT}} d\varphi$$

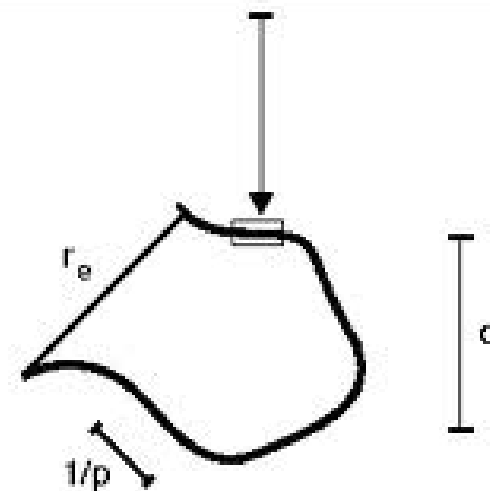
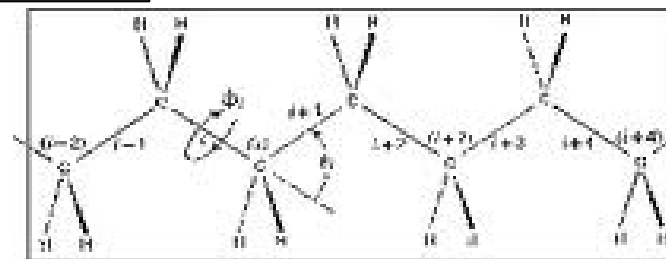
Ideális makromolekula



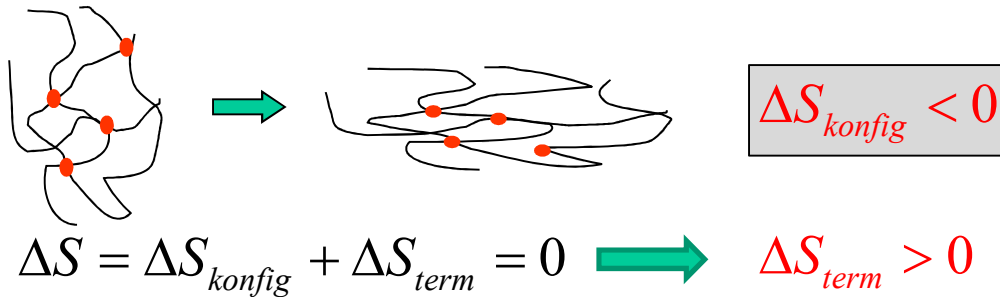
$$R_{\Theta} = \ell \cdot C_{\infty} \cdot N^{1/2} = C_{\infty} R_0 \longrightarrow R_{\Theta} = \ell \cdot C_{\infty} \cdot N^{1/2} = a_s N_s^{1/2}$$



Karakterisztikus arány \longrightarrow Perzisztencia hossz (következő előadás)



Térhálós polimerek entrópia rugalmassága



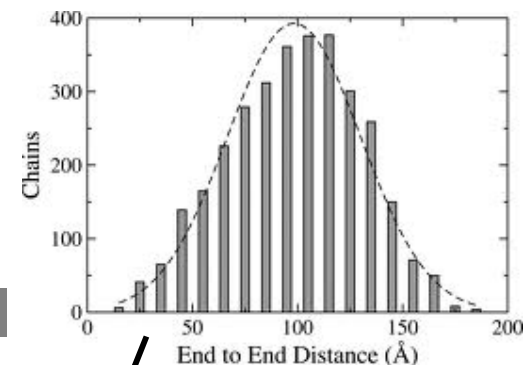
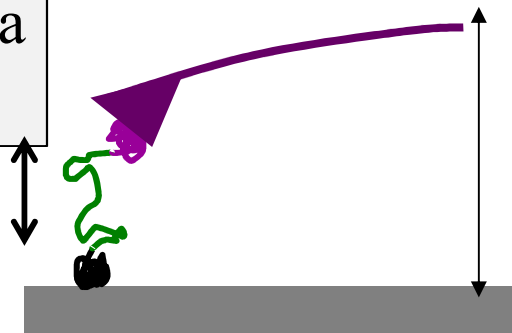
$$S = k_B \ln W$$



Ludwig Boltzmann (1844-1906)

$$p(r) \propto W \quad \longrightarrow \quad s(r) = s^o + k_B \ln p(r)$$

Egyetlen ideális makromolekula
nyújtása

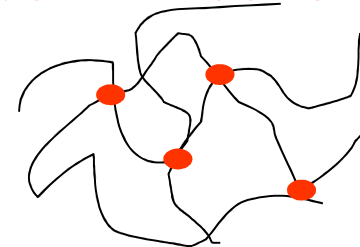


$$s(r) = s^o + k_B \ln p(r) \quad p(r) = \left(\frac{3}{2\pi R_{\Theta}^2} \right)^{3/2} \exp\left(-\frac{3}{2R_{\Theta}^2} r^2 \right).$$

$$s_{\text{konfig}}(r) = \text{const.} - \frac{3k_B}{2R_{\Theta}^2} r^2$$

$$f_s = \frac{3k_B T}{R_{\Theta}^2} \Delta r$$

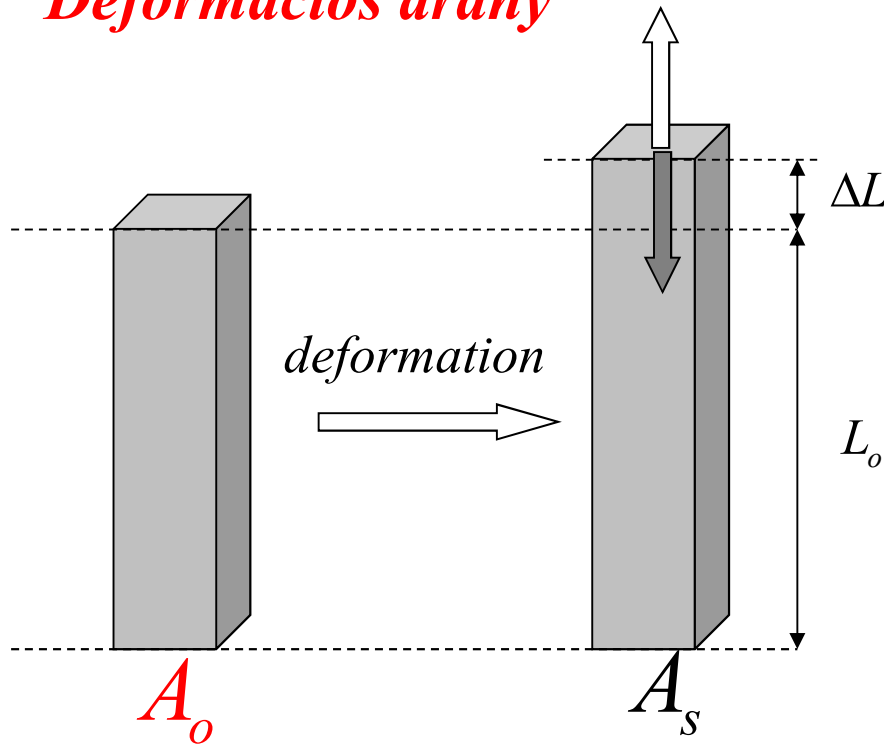
Egyetlen ideális makromolekula deformációja követi a Hooke törvényt ! (Ez nem igaz térhállós polimerekre)



Egyirányú deformáció

$$\lambda = L / L_o$$

Deformációs arány



Deformáció:

$$\varepsilon = \frac{\Delta L}{L_o} = \frac{L - L_o}{L_o} = \lambda - 1$$

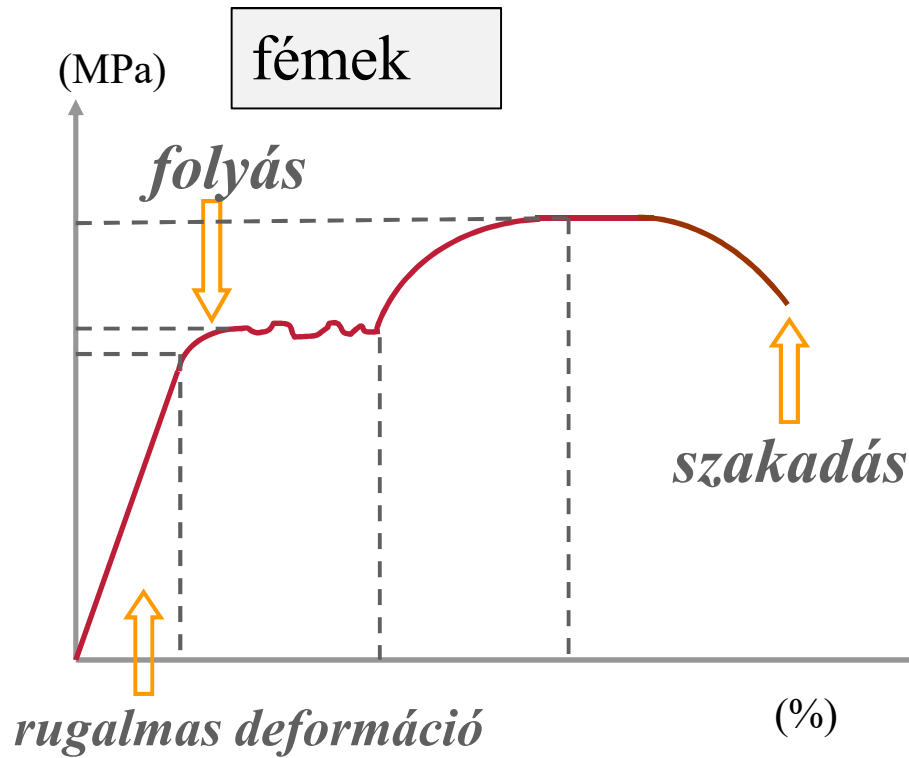
$$\sigma_n = \frac{f}{A_s} \quad \text{feszültség}$$

$$\sigma_n = \frac{f}{A_o} \quad \text{nominális feszültség}$$

$$\sigma_n = E \cdot \varepsilon \quad \text{Hooke törvény}$$

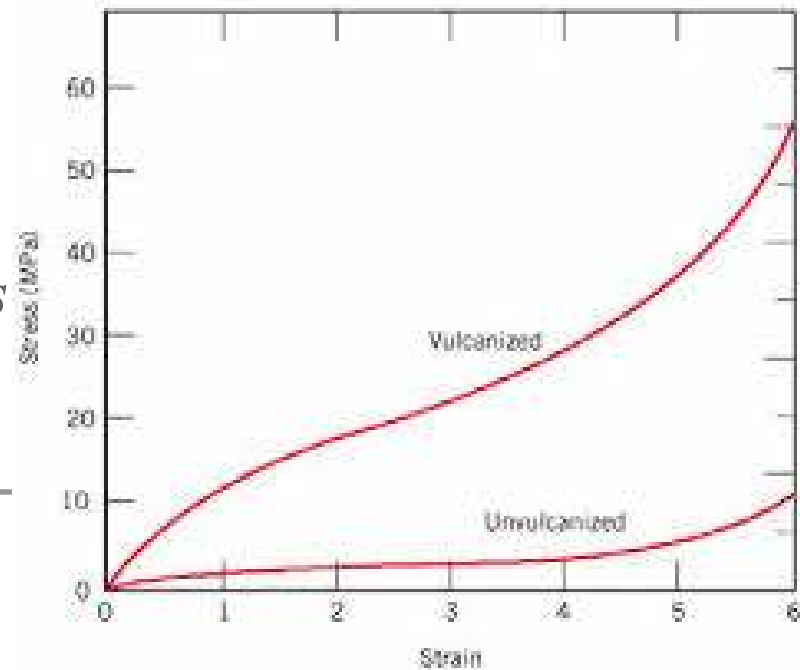
Young modulusz

Feszültség deformáció függés jellege



Hooke törvény

Hajlékony láncúpolimerek



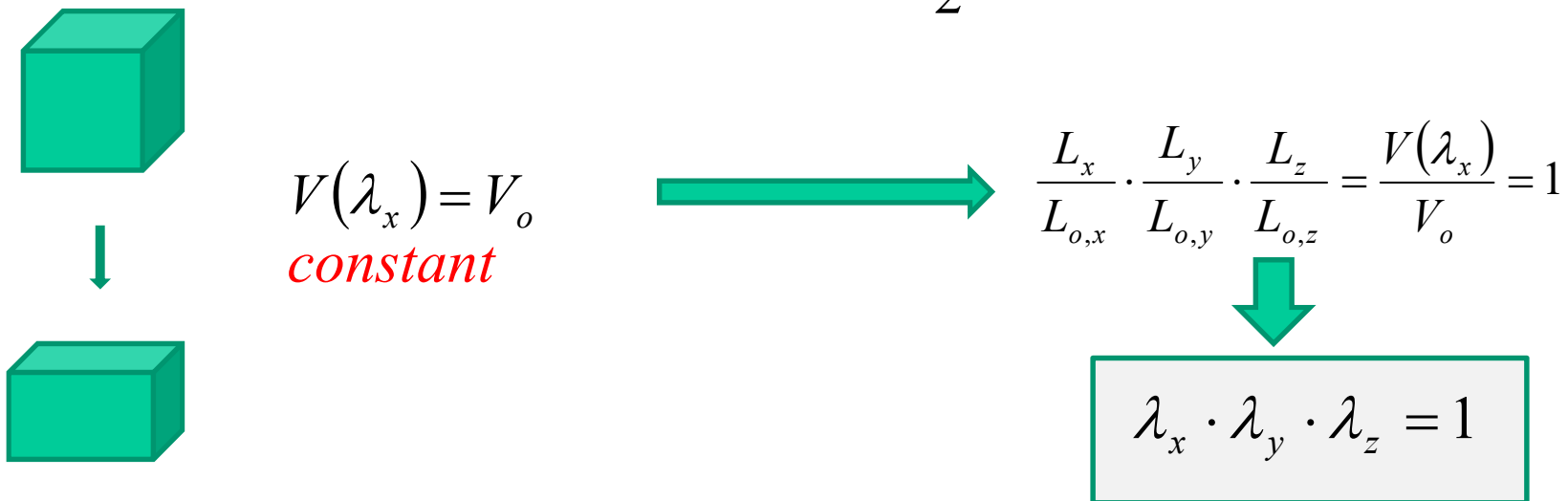
Neo-Hooke törvény

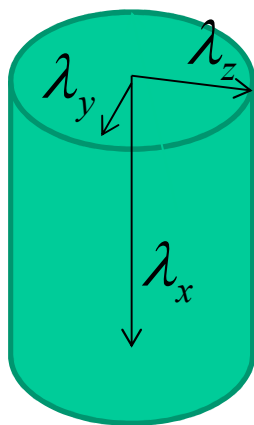
Hajlékonyláncú polimerek rendszereinek deformációja

$$\Delta s = s(r) - s(R_{\Theta}) = -\frac{3k_B}{2} \left(\frac{r}{R_{\Theta}} \right)^2 + \frac{3k_B}{2} \left(\frac{R_{\Theta}}{R_{\Theta}} \right)^2 = -\frac{3k_B}{2} (\lambda^2 - 1)$$

$$\Delta s = -\frac{3k_B}{2} (\lambda^2 - 1) \quad \Delta F_1 = -T \Delta s = \frac{3k_B T}{2} (\lambda^2 - 1)$$

ν számú lánc esetén: $\Delta F_{\nu} = -T \Delta s = \frac{1}{2} \nu k_B T (\lambda_x^2 + \lambda_y^2 + \lambda_z^2 - 3)$





$$\lambda_y = \lambda_z = \lambda_r$$

$$\Delta F_v = \frac{1}{2} \nu k_B T (\lambda_x^2 + \lambda_y^2 + \lambda_z^2 - 3)$$

$$\lambda_x \cdot \lambda_y \cdot \lambda_z = 1$$

$$\lambda_x \cdot \lambda_r^2 = 1 \quad \longrightarrow \quad \lambda_r^2 = \frac{1}{\lambda_x}$$

$$\Delta F_v = \frac{1}{2} \nu k_B T \left(\lambda_x^2 + \frac{2}{\lambda_x} - 3 \right)$$

$$f = \left(\frac{\partial \Delta F_v}{\partial L} \right)_{V,T} = \frac{1}{L_o} \left(\frac{\partial \Delta F_{def}}{\partial \lambda_x} \right) = \frac{1}{L_o} \nu k_B T \left(\lambda_x - \frac{1}{\lambda_x^2} \right)$$

$$L = L_o \lambda_x$$

$$f = \frac{\nu k_B T}{L_o} (\lambda_x - \lambda_x^{-2})$$

$$\sigma_n = \frac{f}{A_o} \longrightarrow \sigma_o = \frac{f}{A_s} = \frac{\nu k_B T}{A_s L_o} (\lambda_x - \lambda_x^{-2}) = \nu^* RT (\lambda_x - \lambda_x^{-2})$$

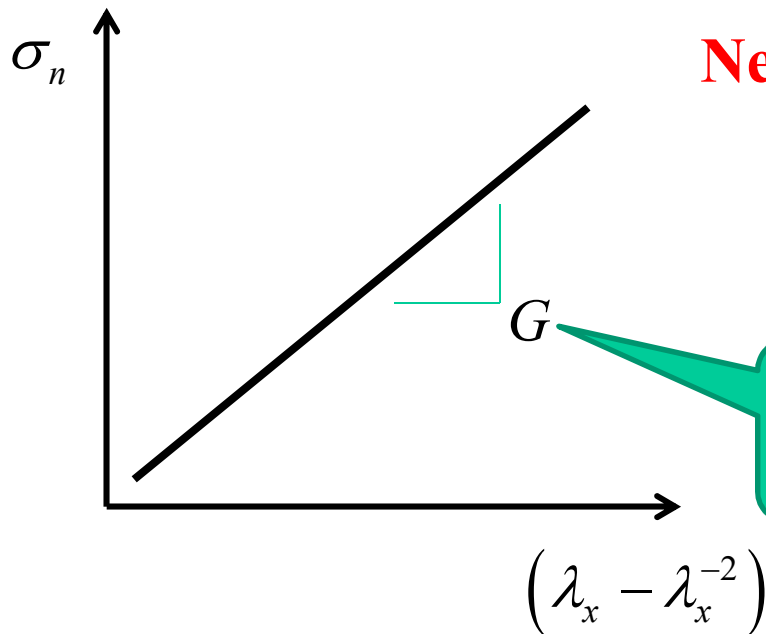
$$\uparrow$$

$$V_d$$

$$\uparrow$$

$$\nu^* = \frac{\nu}{V_d N_{Av}}$$

$$\sigma_n = G (\lambda_x - \lambda_x^{-2})$$



Neo-Hooke törvény

**Rugalmassági
modulusz**

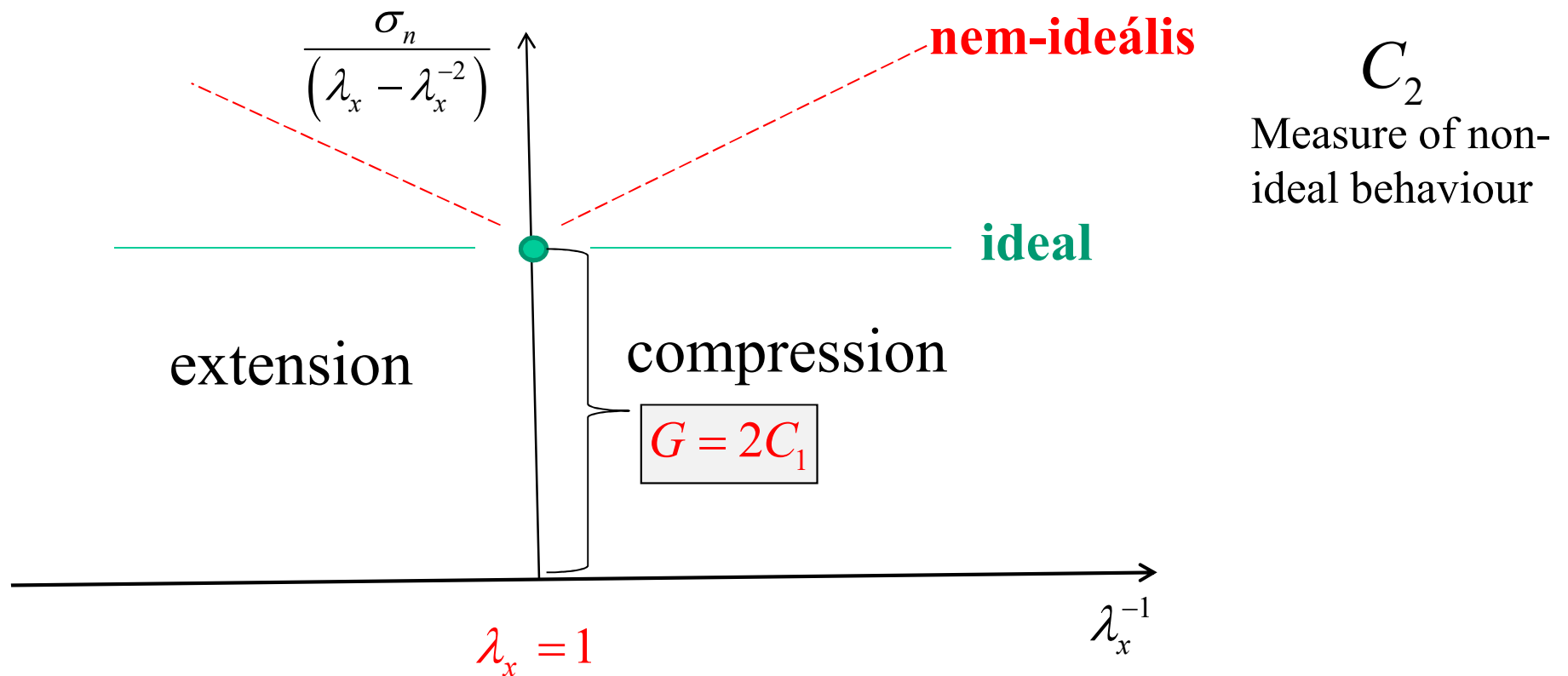
$$G = \nu^* RT$$

$$G \simeq 3E !$$

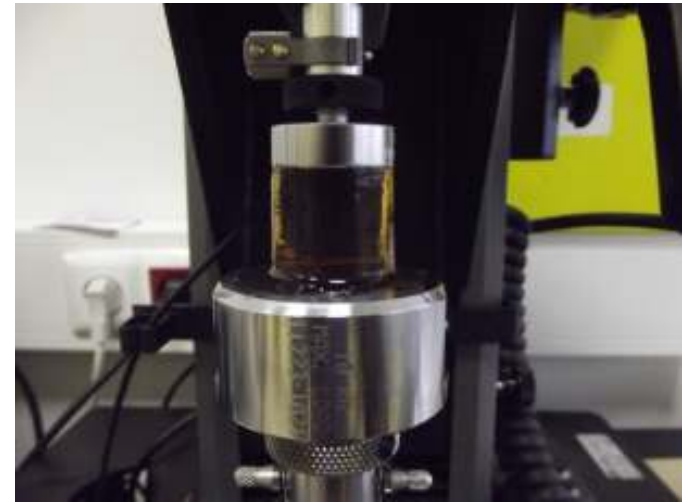
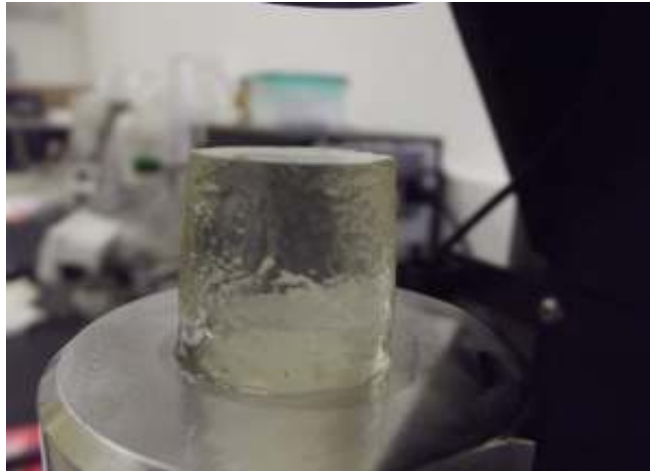
Mooney-Rivlin reprezentáció

Ideal case: $\sigma_n = G(\lambda_x - \lambda_x^{-2})$

$$\frac{\sigma_n}{(\lambda_x - \lambda_x^{-2})} = 2C_1 + \frac{2C_2}{\lambda}$$

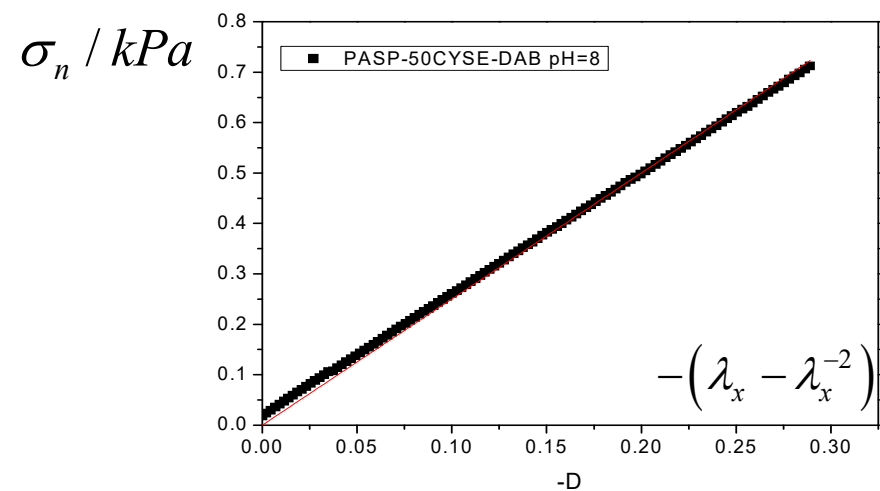
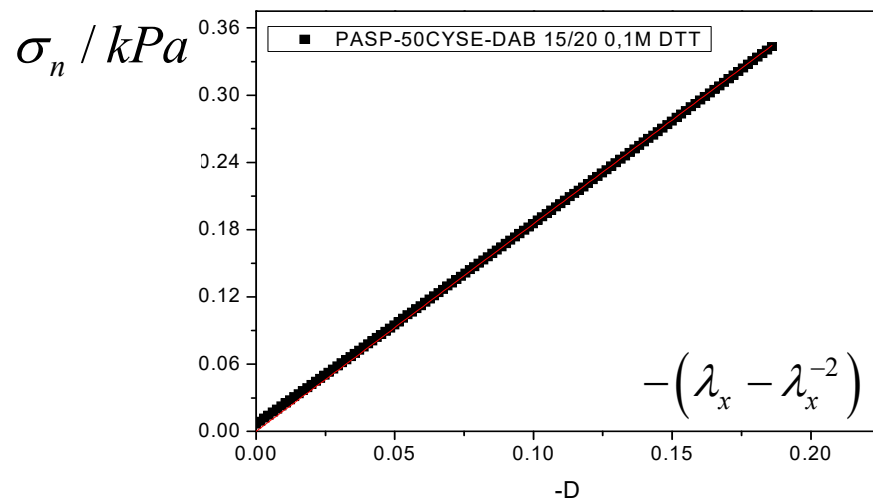


Swollen gels obey the **neo-Hookean** mechanical behaviour



Ideal case:

$$\sigma_n = G(\lambda_x - \lambda_x^{-2})$$



GÉLEK

Könnyebb körülírni, mint definiálni. (P.J.Flory)

Átmenet a szilárd testek és a folyadékok között.

Főbb jellegzetességek:



3D szerkezet

nagy mennyiségű fluid fázis

3D szerkezet:

- makromolekulák*
- tenzidek*
- mikrofázisok*

fluid fázis:

- víz, vizes oldat*
- szerves oldószer*
- gáz*

*hidrogél
organogél
xerogél*

Termikus stabilitás alapján:

- *termoreverzibilis* (fizikai)
- *permanens* (kémiai)

Gélesedés:

viszkozitás → végtelen a gélpontnál
modulusz → növekszik a gélponttól

oldat → *gél pont* → *szilárdtest*

polimergél



rugalmas

szappangél

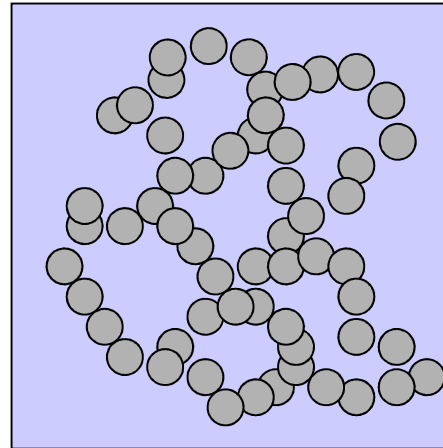


viszkoelasztikus

részecskegél



merev



Hibrid és kompozit gélek

Fizikai gél képződése:

- *kristályosodás*
- *hélix képződés*
- *H-híd kötés*
- *Coulomb kölcsönhatás*

Kémiai gél képződése:

- *térhálósítás*
- *térhálósító polimerizáció*

Polimergélek jellemzése

Kémiai:

Polimer konstitúciója és konfigurációja

Térhálósítás mértéke

Duzzasztószer minősége

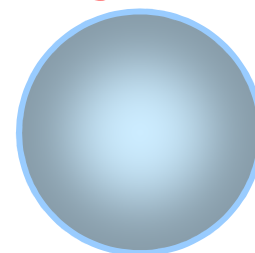
Fizikai:

Rugalmassági modulusz

Egyensúlyi duzzadásfok

Duzzadási kinetika

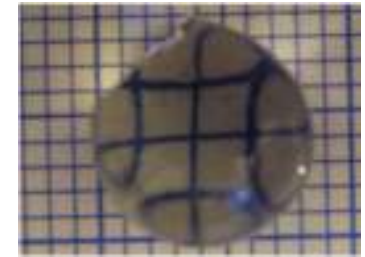
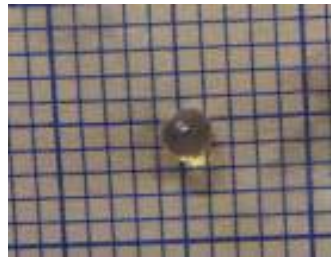
Ideális geometria



Duzzadás

kiváltó ok

hőmérséklet
duzzasztószer
pH
ionok
tenzidek
elektromos tér

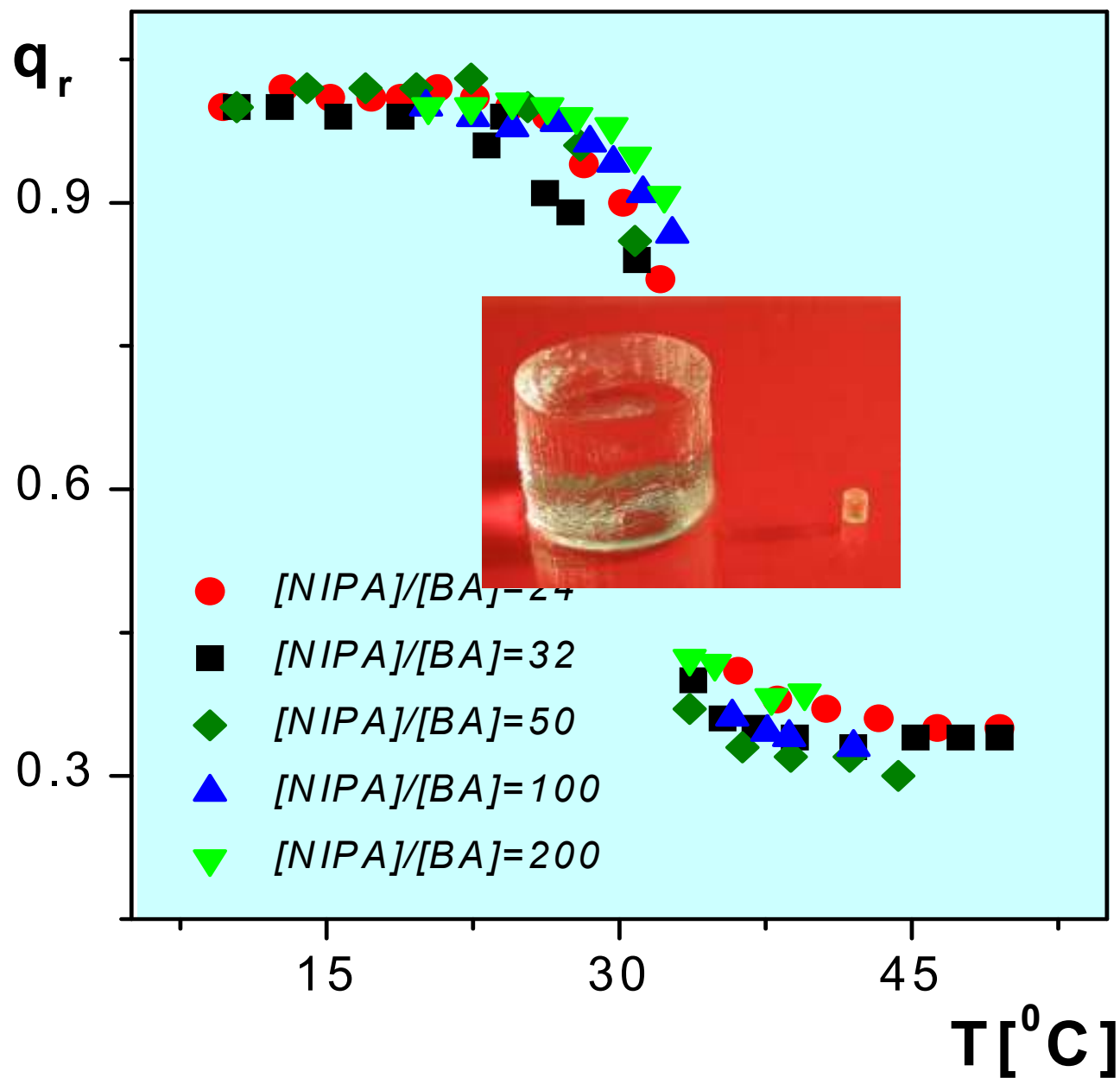
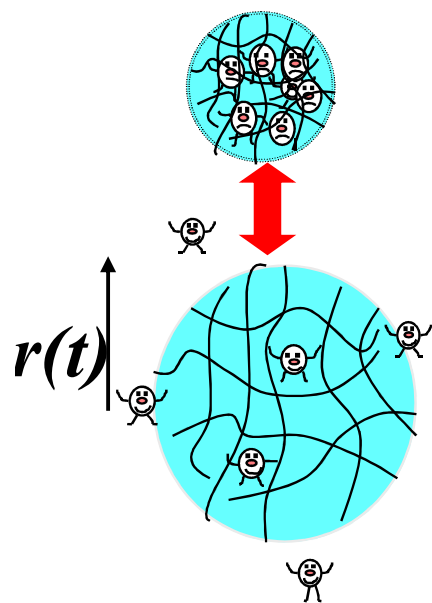


Térfogat változás

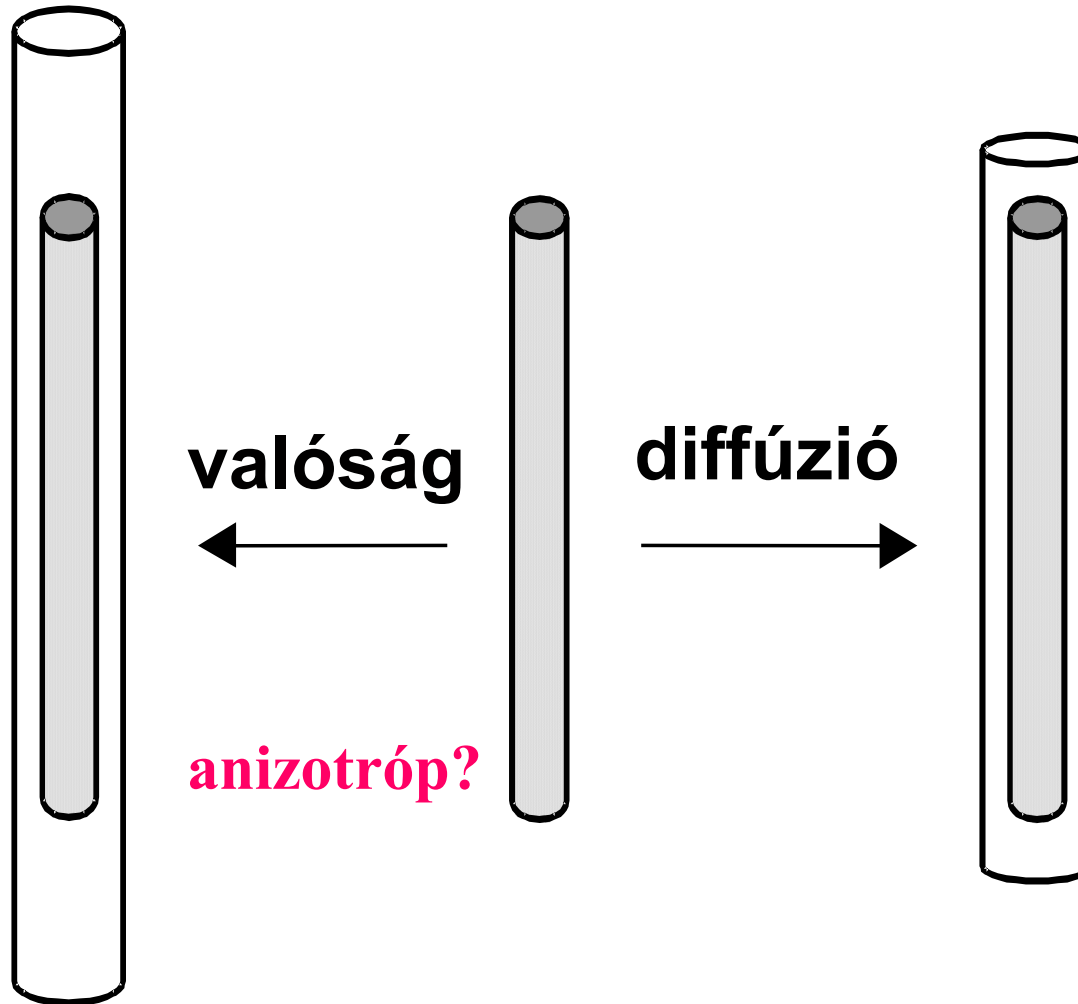
folytonos

szakadósos

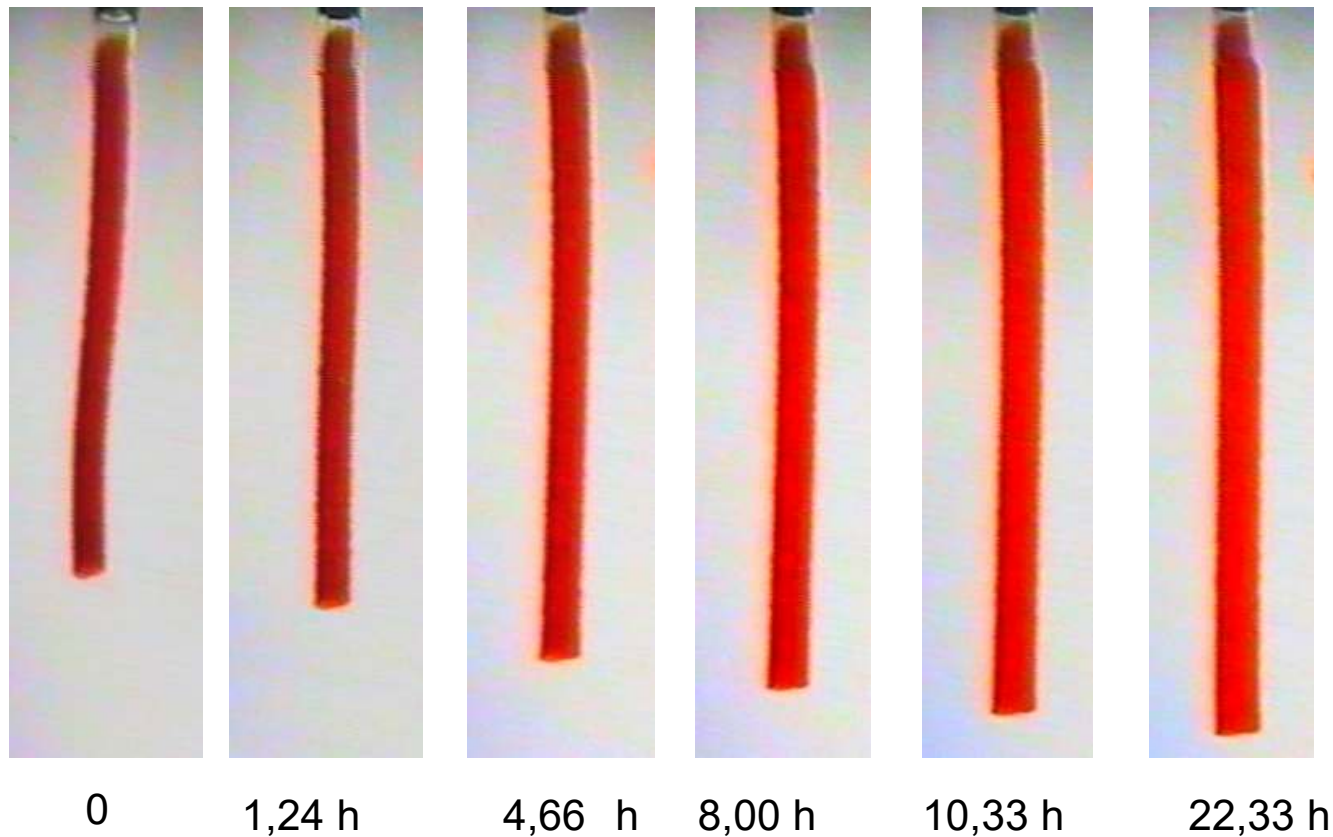
gélkollapszus



4. “Torz” diffúzió



- kapcsolt mechanikai és termodinamikai sajátságok,
- egyensúlyi állapotoknál alakhasonlóság



Megszínezett NIPA gélhenger méretének változása az idő függvényében izoterm körülmények között. Az ábrán látható számok a duzzadási időt jelentik.

Polimergélek anyagi intelligenciája

Nincs még egy olyan anyag, amely oly sokféleképpen képes reagálni a környezeti változásokra, mint a polimer gél.

környezeti változás

*hőmérséklet,
összetétel,
pH,
specifikus ionok,
felületaktív anyagok,
electromos tér,
mágneses tér.*

válasz reakció

*térfogat változás
és az ettől
függő tulajdonságok
(optikai, mechanikai,
termodinamikai,
transzport and kinetikai)*

SCIENCE CLASSICS

To Prof. Zrinyi, with admiration of
your screams, *Toyko*

SWELL GEL

AMPHIPHILIC FOOD
ON SECRET OF LIFE!

TO YOU, A GEL MAY BE NO MORE THAN A BUBBLE, BUT TO YOSHIOKI TANAKA, A PHYSICS PROFESSOR AT JYU, GELS ARE AN OBJECT OF NEAR RYSTIC CONTEMPLATION.



IT BEGAN SOME YEARS AGO, WITH ONE ITS-COVERY THAT GELS CAN SWELL AND SHRINK BY ENORMOUS AMOUNTS.

THIS DESERVES A CLOSER LOOK...



TANAKA'S GELS ARE MADE FROM ORGANIC POLYMER. MANY IDENTICAL STRINGS STICK TOGETHER. LINKS BETWEEN THESE CHAINS CREATE A TANGLED CHEMICAL MAT THAT HOLDS WATER IN THE SPACES.



TANAKA HAS FOUND THAT GELS CAN BE MADE EXQUISITELY SENSITIVE TO CHANGES IN THEIR ENVIRONMENT.

WHEN SLIGHT CHANGES ARE MADE—EITHER IN SOME CHEMICAL'S CONCENTRATION, OR IN THE GEL'S ELECTRIC CHARGE OR ITS ACIDITY—AT A CERTAIN POINT THE GEL'S LINKS OPEN UP LIKE A ZIPPER.

ZZZIP



IF THERE'S ENOUGH WATER AROUND, THE "UNZIPPED" GEL WILL SOAK IT UP, SWELLING TO HUNDREDS OF TIMES ITS ORIGINAL VOLUME.



THIS IS CALLED A PHASE CHANGE, AND TANGLED STRINGS BEHAVING LIKE THIS TO ILLUSTRATE IT. THE LEVEL AT WHICH THE MASS EXPANSION TAKES PLACE IS CALLED A CRITICAL POINT.



TECHNOLOGISTS ARE DELIGHTED! THEY SEE MANY APPLICATIONS, LIKE GEL MUSCLES FOR ROBOTS.

SQUEE!

SUCCESS!



AND GELS MAY REGAIN INDUSTRIAL WASTES CONTAINING TOXIC METALS LIKE CADMIUM.



ADD A GEL TO THE WASTES, AND BY SWELLING, IT SOAKS UP THE POLL.



WHEN CONTRACTED AGAIN, THE GEL SEPARATES THE METAL FROM SOLUTION AND HOLDS IT.



AT THE MOLECULAR LEVEL, THE CONTRACTED GEL HAS BECOME FIBER THAT BINDS TO THE METAL IONS.



TO REGAIN THE METAL, JUST EXPOSE THE GEL.

SPRONG



AFTER A GOOD WASHING, YOU HAVE CLEAN GEL AND METAL READY FOR REUSE.



BUT THIS IS CHILD'S PLAY COMPARED WITH WHAT'S NEXT? NOW TANAKA IS WORKING ON SOMETHING HE CALLS SMART GELS.



HE NOTES THAT A GEL THAT SWELLS UP AT ONE CRITICAL POINT MAY NOT SHRINK DOWN UNTIL CONDITIONS DROP TO A DIFFERENT CRITICAL POINT.



IT "REMEMBERS" WHERE IT'S BEEN!

BY USING MIXTURES OF POLYMERS, TANAKA HAS BUILT GELS WITH MANY PHASES, WHICH ARE PASSED THROUGH IN PREDICTABLE ORDER.

YOYOLIKE!



HE HOPES TO MAKE A GEL WITH A VERY REGULAR PROPERTY.



PHASE ONE: GEL JUST SITS THERE, UNTIL A SPECIFIC SMALL MOLECULE COMES ALONG.



PHASE TWO: GEL CLAMPS DOWN ON THE SMALL MOLECULE.

SPLIT!



PHASE THREE: GEL TORQUES, SNAPPING THE SMALL MOLECULE IN TWO.



IN OTHER WORDS, THIS GEL WOULD BEHAVE JUST LIKE AN ORGANELLE: IT'S GEL-BASED LIFE IN A TEST TUBE!

I DON'T SHRINK FROM IT!

IN FACT, IT'S MIND-EXPANDING!



OH WELL, WHO'S FOR SWELLING?

I HAVEN'T DECIDED.

