

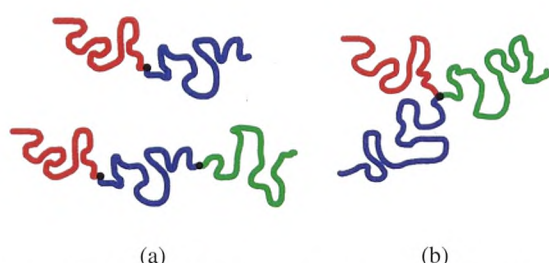
Strukturel kompleksitet i bløde materialer

Af Jacob Kirkensgaard, Niels Bohr Institutet, Københavns Universitet.

Selvansamling af blokpolymerer muliggør dannelsen af en række spektakulære nanostrukturer og giver indsigt i fundamentale spørgsmål om optimale rumpakninger og samspillet mellem geometri og topologi.

Blokpolymerer

Polymerer er makromolekyler bygget af kæder af underenheder. Naturligt forekommende eksempler på polymerer inkluderer proteiner bygget af kæder af aminosyrer eller cellulose bygget af kæder af glukoseenheder. De fleste syntetiske polymerer er bygget fra en enkelt underenhed, monomeren og betegnes som homopolymerer. Forbindelsen af to eller flere homopolymerkæder til et større makromolekyle betegnes en *blokpolymer*, og disse kan fremstilles med adskillige komponenter forbundet i både lineære eller forgrenede molekylære arkitekturer som illustreret i figur 1.

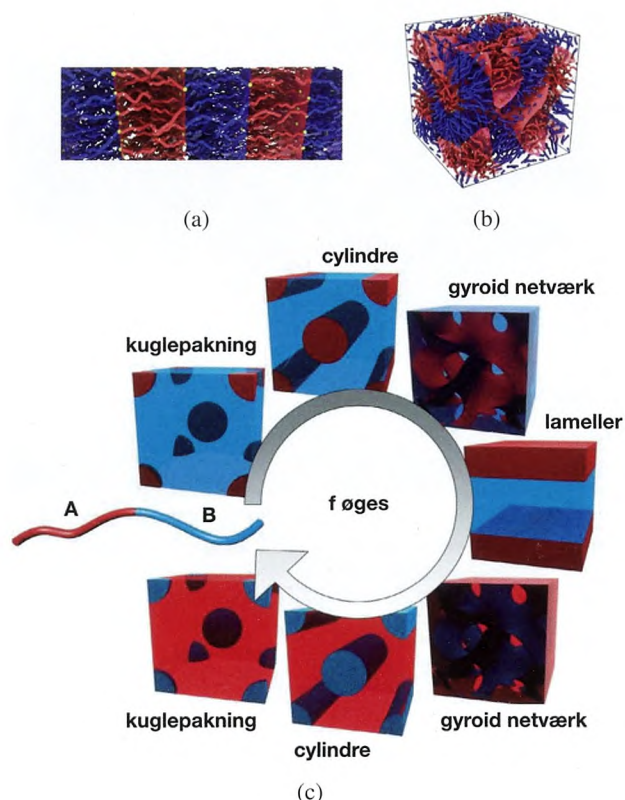


Figur 1. Eksempler på forskellige blokpolymerarkitekturer og nomenklatur: (a) Lineær AB diblok copolymer og ABC triblokterpolymer. (b) Stjerneformet mikroarm ABC triblokterpolymer. Bemærk at hver af de farvede polymerkæder, hhv. A, B, C osv., er opbygget af mange monomere. Følgende farvekode anvendes gennem hele artiklen: rød A, blå B, grøn C og gul D.

Blokpolymerer er interessante materialer, dels som selvansamlende strukturdannere i forskellige opløsningsmidler, dels som *smelter*, dvs. som rene stoffer hvor de kan opføre sig som flydende krystaller under de rette betingelser. Fordi kæderne er bundet sammen forhindres deres naturlige tendens til at (makro)faseparere til adskilte domæner, analogt til olie og vand. I stedet forekommer mikrofase separation hvor kædernes konnektivitet medfører dannelsen af ordnede strukturer med karakteristiske længdeskalaer i størrelsesordenen af kædernes dimensioner (ca. 10 – 100 nm). I figur 2(a,b) er illustreret hvordan kæderne lokalt er uordnede (flydende) men på en lang længdeskala organiserer sig i ordnede strukturer (krystaller).

Dannelsen af ordnede mikrofaseparerede strukturer i blokpolymer-smelter kan forstås som et kompromis mellem overfladespænding mellem de forskellige kemiske domæner og entropien af kæderne, hvor det ultimative mål er at opnå en ligelig fordeling af domænestørrelser og overfladekrumning i systemet mens den lokale og globale pakningsfrustration af kæderne samtidig minimeres.

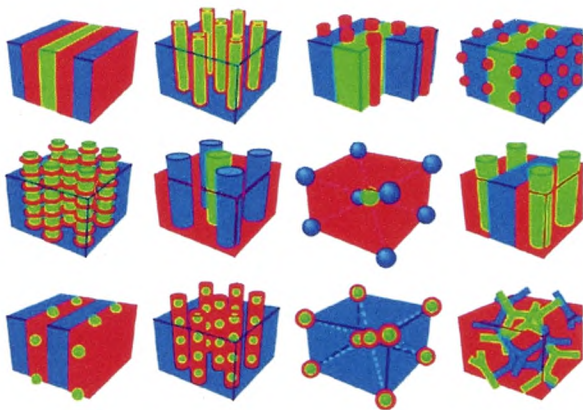
Samspillet mellem disse til tider modsatrettede tendenser giver anledning til dannelsen af spektakulære og komplicerede nanostrukturer. Samtidig øges kompleksiteten naturligt desto flere komponenter der indgår og påvirkes også af de enkelte makromolekylers arkitektur, eller molekylære topologi.



Figur 2. Illustration af kædernes lokale uordnede pakning, men globale ordnede pakning i hhv. lamel (a) og gyroidstrukturen (b). Figurer af M. Fischer. (c) De fire dominerende ligevægtsstrukturer i diblokssystemer. En symmetrisk diblok danner lameller og som asymmetrien stiger finder man hhv. gyroid netværk, hexagonalt pakkeede cylindre og kubisk kuglepakning. Figur modificeret fra [1].

Lineære AB blokpolymerer

De simpleste og mest velforståede blokpolymerer er lineære AB diblokke illustreret i figur 1(a) – altså en blokpolymer bestående af to kæder kovalent bundet. Diblokkenes faseopførsel er primært bestemt af to parametre: kompositionen beskrevet ved volumenfraktionen af blokkene ($f = f_A = 1 - f_B$) og segregeringsstyrken som angiver hvor kemisk inkompatible de to kæder er.



Figur 3. Et udsnit af strukturer fundet i lineære ABC terpolymerer. Bemærk den trefarvede gyroid-struktur nederst til højre som er en kiral struktur. Figur fra [2].

Fasediagrammet for diblokke består hovedsageligt af fire ordnede faser der er generelt accepteret som termodynamisk stabile ligevægtsstrukturer: en rumcentreret kubisk kuglepakning, hexagonalt pakkeede cylindre, gyroidstrukturen - en bikontinuert netværksstruktur - og endelig en lamelstruktur - se figur 2(c). Lamelstrukturer findes når diblokken er symmetrisk, dvs. A og B domænerne optager tæt på det samme volumen mens de øvrige strukturer formes når asymmetrien øges.

Lineære ABC blokpolymerer

Udvider man antallet af komponenter til tre og sætter dem sammen på række, som i lineære ABC blokpolymerer, stiger antallet af forskellige ordnede strukturer dramatisk. Der er hidtil identificeret >35 forskellige ordnede strukturer i lineære ABC blokpolymersystemer, hvoraf et udsnit er vist i figur 3. Et fælles karaktertræk mellem de strukturer man finder i lineære ABC og simple AB systemers strukturer er, at grænsefladen mellem de forskellige kemiske domæner kan beskrives med matematiske flader. For eksempel vil man sige, at grænsefladerne i de fire diblokstrukturer vist i figur 2 kan beskrives som kugle, cylinder, minimalflade og plan for hhv. kuglepakning, cylinderstruktur, gyroid og lamel-struktur. Som vi vil se herunder skal dette koncept udvides når vi tillader forgrenede molekyllære arkitekturer som fx stjerner. En særlig interessant struktur

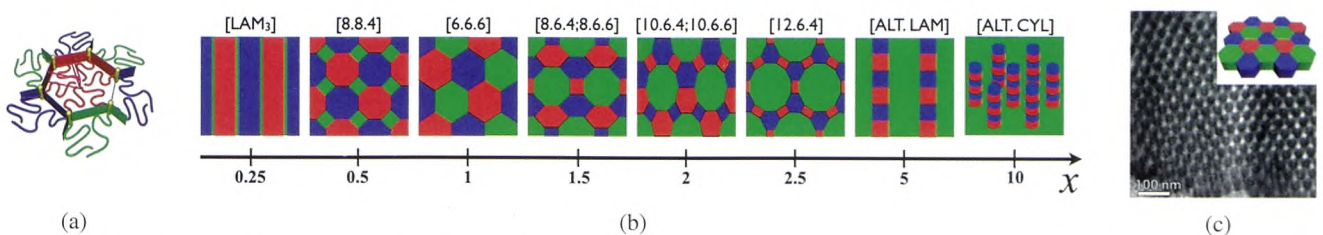
er den tre-farvede gyroid i nederste højre hjørne af figur 3. Gyroiden er opbygget af to treforgrenede net viklet ind i hinanden. Det helt specielle er at de to net er spejlbilledisomerer, dvs. det ene net er venstredrejet mens det andet er højredrejet - de har modsat *kiralitet*. I dibloksystemer består begge net af samme kemiske materiale og strukturen er derfor overordnet ikke kiral, men i ABC gyroiden er de to net dannet af kemisk forskellige kæder hvorved symmetrien brydes og den resulterende struktur er kiral.

ABC stjerne blokpolymerer

Har man udvidet antallet af komponenter til mere end to, bliver det muligt at ændre topologien af molekylet fra lineært til forgrenet. I tilfældet med tre komponenter resulterer det i et trearmet molekyle kaldet en ABC 'miktoarm' stjerne blokpolymer, se figur 1(b). Mikto er det græske ord for 'blandet'. Som nævnt ovenfor vil der imellem hvert par af komponenter dannes en grænseflade (AB, AC, BC), men pga. af stjernearkitekturen er disse tre grænseflader tvunget til at mødes langs en linie hvor molekylecentrene placerer sig (se figur 4(a)). Herved pålægges et topologisk bånd på hvilke mulige strukturer disse molekyler kan danne - de skal indeholde tre grænseflader, der mødes langs disse molekylecenterlinjer.

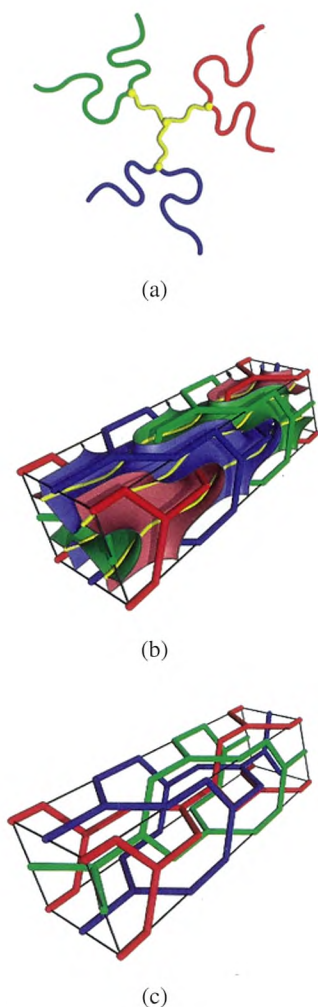
I figur 4(b) er dette illustreret med et generisk fase-diagram baseret på både eksperimenter og simuleringer. Der betragtes en situation hvor to af komponenterne (rød A og blå B) hver udgør den samme volumenfraction i systemet, og hvor størrelsen af den sidste komponent (grøn C) varieres relativt til de to andre. Aksen på figuren er således det relative volumen af C i forhold til A kvantificeret ved parameteren x (for $x = 2$ er C-armen altså dobbelt så lang som A-armen).

For små x er molekylet effektivt set en symmetrisk AB diblok, og vi finder en lamelstruktur som forventet. Når x øges, fremkommer en region for ca. $0,5 < x < 2,5$ hvor ligevægtsstrukturene er cylindriske faser, hvis tværsnit er tre-farvede arkimediske flisemønstre. Bemærk at som x øges varieres der systematisk så C komponenten danner polygoner med progressivt højere antal kanter. En anden interessant konsekvens af den molekyllære arkitektur er, at hvert knudepunkt i flisemønsteret skal omgives af tre forskellige farver



Figur 4. (a) Polygondomæner i smelter af ABC stjerner. Molekylecentrene pakker langs linjer hvor de tre domæner mødes. (b) Generisk fasediagram for ABC stjernepolymerer hvor A og B komponenter har samme volumen og x -parameteren beskriver volumenratioen mellem C og A komponenten. Flisemønstrene beskrives ud fra hvilke polygoner de forskellige knudepunkter omgives af, fx [6.6.6] i den hexagonale pakning for $x = 1$. (c) Eksperimentel transmissionselektronmikroskopi observation af [6.6.6] flisemønster i 3-armet stjernesystem med domæner af polydimethylsiloxane (hvide domæner), poly(1,4-isoprene) (sorte domæner) og poly(methyl methacrylate) (grå domæner). Fra [3].

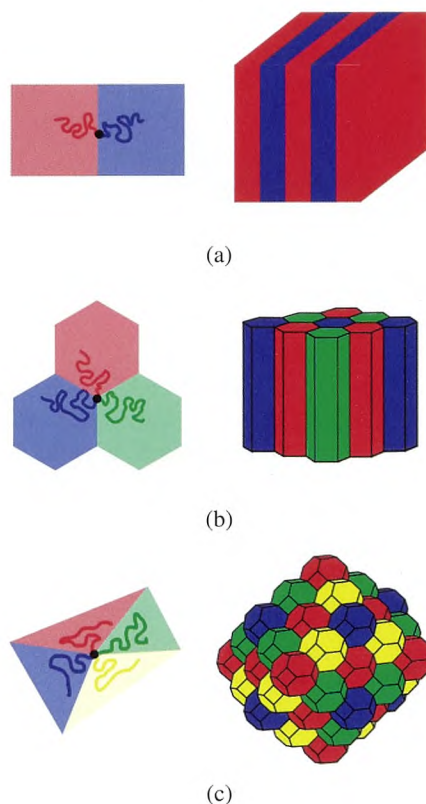
hvilket umuliggør at flisemønstrene kan indeholde ulige polygoner! For x højere end ca. 3 dannes såkaldte *hierakiske* faser, dvs. strukturer med orden på mere end en længdeskala, først en alternerende lamelstruktur hvor to lamelstakke organiserer sig vinkelret på hinanden og dernæst hexagonalt pakkede lamellære cylindre. Som nævnt ovenfor sætter forbindelsen mellem ABC-stjerner en topologisk begrænsning på de mulige selvansamlingsmorfologier, men fører også til nye muligheder. En meget spændende mulighed er en generalisering af bikontinuerte faser som den ovenfor nævnte gyroid i form af nye tri- og polykontinuerlige morfologier [4]. I figur 5 er vist et eksempel hvor en ændring af den molekulære arkitektur, bl.a. indsættelsen af en forstørret kerne, forskubber balancen mellem overfladepænding og kædepakningsentropi nok til at stabilisere en spektakulær *trikontinuert* fase. Dvs. rummet nu er fyldt ud af tre ækvivalente, kontinuerte og periodiske domæner viklet ind i hinanden, men hvor hvert domæne indeholder forskellig kemi.



Figur 5. (a) En $A_2B_2C_2$ miktoarm stjerne blokpolymer med udvidet kerne. (b) Trikontinuert struktur dannet af molekylet fra (a). Tre treforgrenede net er viklet sammen og udfylder rummet. (c) Net-repræsentation af de tre sæt kanaler. Figurer fra [4].

ABCD stjerne blokpolymerer

“Har du sagt ABC må du også sige ABCD!” Polymer-syntesekemikere kan nu i princippet fremstille vilkårligt komplicerede molekulære arkitekturer opbygget af mange forskellige komponenter – og eksempelvis er ABCD 4-miktoarm stjerner blevet fremstillet af flere forskningsgrupper. Der eksisterer dog endnu ingen strukturelle studier af disse molekyler, så her må vi indtil videre søge viden fra computersimuleringer. Molekyler med fire komponenter, hvor kemi og komposition kan varieres uafhængigt, udgør selvfølgelig et helt uoverskueligt stort faserum så lad os begrænse os til en situation med 4 lige lange kæder som vekselvirker symmetrisk – analogt med ABC stjernen nævnt overfor som dannede [6.6.6] flisemønsteret. Monte Carlo simuleringer har vist at et sådant molekyle vil danne en ordnet struktur hvor hver polymerkæde danner afgrænsede cellulære domæner, se figur 6(c).



Figur 6. Den fælles grænseflade ændrer dimensionalitet når den molekulære arkitektur ændres for symmetriske blokpolymerer. (a) Diblokke danner lameller – 2D grænseflade (b) Triblokke danner flisemønstre – 1D og 2D grænseflader (c) Tetrablokke danner cellulære strukturer – 0D, 1D og 2D grænseflader. Sidstnævnte er et fire-farvet Kelvin-skum.

Ligevægtsstrukturen for en symmetrisk ABCD stjerne er altså *ikke* en cylinderstruktur med et 4-farvet kvadratisk [4.4.4.4] flisemønster analogt til ABC stjernerne. Bemærk hvordan dimensionaliteten af den fælles grænseflade for alle domæner ændrer sig med konnektiviteten af molekylerne – fra flader (2D - diblokke) til linier (1D – triblokke) til punkter (0D - tetrablokke) – se figur 6. Denne forudsagte struktur er helt spektakulær:



Figur 7. Beijing National Aquatics Center er baseret på et Weaire-Phelan-skum.

hvert domæne er en trunke ret oktahedron (eller mere teknisk: Wigner-Seitz cellen af et kubisk rumcentrert gitter) og betegnes populært et Kelvin-skum. Lord Kelvin postulerede i 1887 at den optimale pakning af rummet med polyhedra med samme volumen var via trunke ret oktahedra som illustreret i figur 6 – hvor der med optimal menes mindst muligt grænsefladeareal pr. volumenenhed. Et Kelvin-skum er relateret til fundamentale spørgsmål vedrørende den mest optimale pakning af rummet. I mange år stod Kelvins konjektur urørt, men i 1993 fremførte Weaire og Phelan numerisk bevis for en mere optimal skumstruktur, se figur 7.

Spørgsmålet er så hvorfor Kelvin-skummet tilsyneladende er optimalt i konteksten af ABCD stjernepolymerer? Svaret skal findes i den topologiske begrænsning som den molekylære arkitektur pålægger – på samme måde som med flisemønstrene nævnt ovenfor tillades de fire-armede ABCD stjerner kun at pakke i polyedre som har sideflader opbygget af lige polygoner. Weaire-Phelan-skummet består imidlertid af to forskellige celler der begge indeholder pentagoner, så denne struktur kan ikke dannes – derfor vinder Kelvin-skummet.

Afsluttende bemærkninger

Det er interessant i hvor mange tilsyneladende urelaterede sammenhænge man genfinder strukturerne beskrevet her: mange af dem optræder helt analogt i amfifile systemer (altså molekyler som har både hydrofile (vand-elskende) og hydrofobe (vandskyende) dele) der danner flydende krystaller, blot på mindre længdeskala og de findes i mange biologiske cellulære systemer, fx i form af såkaldte kubiske membraner. Den bikontinuerte gyroid struktur er i særdeleshed repræsenteret, fx agerer den som farvedannende fotonisk krystal i visse sommerfuglevinger og fornylig blev Weyl fermioner vist at eksistere som en kollektiv eksitation i mikrobølger rejsende gennem en gyroid [5].

En anden nylig realisation er at den fuldstændig analoge faseekvens som diblokke viser (figur 2) optræder i simuleringer af nuklear pasta fra neutronstjerner

[6]. Det synes derfor naturligt at drage konklusionen at studiet af blokpolymer strukturer har generel interesse for systemer hvor geometri og topologi spiller en fundamental rolle og at de sammen med en række andre bløde materialer udgør en frugtbar legeplads for at udforske selvansamling og mulige/optimale rumpakninger.

Litteratur

- [1] I. Botiz and S. Darling, *Materials Today*, 2010, **13**(5), 42–51.
- [2] F. Bates, *MRS Bulletin*, 2005, **30**, 525–532.
- [3] S. Chernyy, J. Kirkensgaard, J. Mahalik, H. Kim, M. M. L. Arras, R. Kumar, B. Sumpter, G. Smith, K. Mortensen, T. Russell, and K. Almdal, *Macromolecules*, 2018, **51**, 1041–1051.
- [4] M. Fischer, L. de Campo, J. Kirkensgaard, S. Hyde, and G. Schröder-Turk, *Macromolecules*, 2014, **47**, 7424–7430.
- [5] L. Lu, Z. Wang, D. Ye, L. Ran, L. Fu, J. Joannopoulos, and M. Soljačić, *Science*, 2015, **349**(6248), 622–624.
- [6] M. E. Caplan and C. J. Horowitz, *Rev. Mod. Phys.*, 2017, **89**, 041002.



Jacob Kirkensgaard er lektor i Forskningsgruppen Neutron- og Røntgenspredning på Niels Bohr Institutet, Københavns Universitet. Han er særligt interesseret i hvordan molekylær arkitektur påvirker selvansamlingsstrukturer i bløde materialer. Han bruger computersimuleringer til at designe og forudsige nye strukturer og spredningsmetoder til at undersøge virkelige materialer.