

Fundamental forståelse af polymermaterialer under ekstreme stræk

Anine Borger, Niels Bohr Institutet, Københavns Universitet

Polymermaterialer har vidtfavnende egenskaber takket være de mange kemisk forskellige polymermolekyler og vores evne til at processere dem. Men på det molekylære niveau mangler vi fundamental forståelse for molekylernes dynamik under voldsomme stræk, der ofte indgår i processering. En ny metode til analyse af neutron- og røntgenspredningsdata, der benytter sfærisk harmoniske funktioner, giver os nye indsigter.

I 2017 blev en metode til analyse af anisotrope småvinkelspredningsdata ved hjælp af ekspansion i sfærisk harmoniske funktioner udgivet [1]. Metoden muliggør en repræsentation af 2D-spredningsmønstre i termer af bidrag med forskellig symmetri. Min intuition siger mig, at dette nye værktøj vil føre til nye erkendelser blandt andet inden for studiet af polymerer, og det kan forbedre polymerprocessering i industrien og øge vores fundamentale forståelse for makromolekyleres fysik.

Jeg introducerer polymermolekyler og -materialer og derefter småvinkelspredning som eksperimentel teknik, før jeg illustrerer ekspansion i sfærisk harmoniske funktioner og viser, hvordan vi opnår detaljeret information om molekylernes form *uden* at antage en model for denne.

Polymermolekyler og -materialer

Polymerer er makromolekyler sammensat af et enormt antal kemisk forbundne, gentagne enheder, som kaldes monomerer. Der findes mange kemisk forskellige monomerer og dermed polymerer. I industrielle sammenhænge består polymermolekyler typisk af $N \sim 10^3 - 10^4$ monomerer. I figur 1a har jeg tegnet diagrammer for to af de mest kommercielt udnyttede polymerer: polystyren, som vi kender fra plastikkopper og -bestik, og polyethylen, som vi kender fra indkøbsposer og fx shampooflasker. Polymermolekyler kan være lange kæder eller forgrenede strukturer, og de kan bestå af en eller flere slags kemisk forskellige monomerer, så der findes utroligt mange forskellige polymermolekyler med vidt forskellige egenskaber. De polymermaterialer, vi kender fra vores hverdag, er ofte tilsat en eller flere tilsætningsstoffer som pigmenter, stabilisatorer, flammehæmmere og blødgørere, og en typisk polymersyntese fører til en bred fordeling af molekyleopbygning, fx kædelængder. For at forstå den fundamentale fysik af polymermaterialer arbejder vi oftest med simple model-systemer uden tilsætningsstoffer og med nøje udvalgt molekyleopbygning. Amorfe polymermaterialer, som vi beskæftiger os med her, har to faser: glas og smelte, og de går fra glasfasen til smeltefasen, når temperaturen overstiger glasovergangstemperaturen T_g . I smeltefasen bevæger molekylerne sig i forhold til hinanden, mens de er låst fast i glasfasen.

Her fokuserer vi på fysikken i smeltefasen af et amorft polymermateriale, der udelukkende består af li-

neære kæder med en meget snæver massefordeling. Det gør vi ved at varme materialet op til $T > T_g$, udsætte det for et voldsomt stræk og lynfryse prøven til glasfasen. Prøven studerer vi efterfølgende med småvinkelspredning, der forklares senere. Konkret består vores prøver af polystyrenkæder med $N \sim 800$. Polystyren er velegnet til disse studier, fordi glastemperaturen på $T_g \sim 100^\circ\text{C}$ gør det nemt at lynfryse prøver, og – som vi vil se – giver de lidt korte kæder en fordel i småvinkelspredningseksperimenter.

Universalitet og rørmodellen

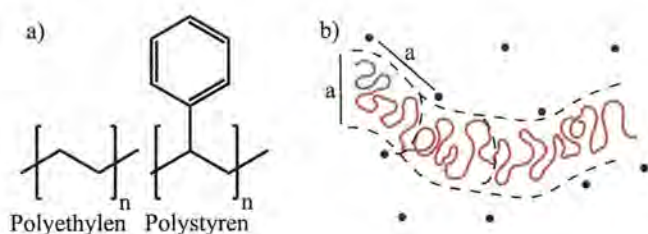
For at forstå egenskaberne af polymermaterialer, må vi betragte en stor samling molekyler, men fordi molekylerne i sig selv er så store, må vi tage statistisk mekanik i brug for at udregne karakteristika for blot et enkelt molekyle. Den forventede størrelse af et molekyle i amorfe materialer beskrives typisk ved dets gyrationsradius R_g , der er defineret som kvadratroden af den gennemsnitlige kvadratafvigelse (root mean square) af afstanden af bestanddelene til massemidtpunktet:

$$R_g^2 = \frac{1}{N} \sum_{n=1}^N \langle (\bar{R}_n - \bar{R}_G)^2 \rangle \\ = \frac{1}{6} N b^2 \quad (1)$$

hvor $\bar{R}_n$ er positionsvektoren for den n 'te monomer, $\bar{R}_G$ er positionsvektoren for molekylets massemidtpunkt, b er længden af en monomer og $\langle \dots \rangle$ indikerer forventningsværdi.

Under små deformationer kan polymersmelters mekaniske respons beskrives universelt på tværs af kemisk forskellige monomerer med rørmodellen [2–3]. I en polymersmelte er bevægelsen af en given kæde begrænset af, at den ikke kan krydse gennem sine nabokæder, se figur 1b. Disse punktvis begrænsninger kaldes entanglements. Da molekylerne i smelte flytter sig i forhold til hinanden, flytter de forhindringer, som den enkelte kæde oplever, sig også. Det er umuligt at holde styr på, præcis hvor de enkelte forhindringer er, men det viser sig at være en god beskrivelse at antage, at den enkelte kæde bevæger sig i et rør. Rørets diameter a er givet ved den gennemsnitlige afstand mellem forhindringer, og røret er bøjeligt med segmenter af længden a . Monomerernes kemi kommer ind i fastlæggelsen af den numeriske værdi af modellens parametre,

og fordi polystyren har store sidegrupper relativt til fx polyethylen, har polystyren en relativt stor tubediameter nemlig $a = 85 \text{ \AA}$.



Figur 1. Polymermolekyler og polymersmelter. a) Den kemiske opbygning af to af de mest kommercielt anvendte polymerer: polyethylen og polystyren. Parenteserne angiver, at sektionen gentages. b) Skitse af rørmodellen for polymersmelter, hvor en given kædes (rød kontinuert linje) bevægelse begrænses af tilstedeværelsen af nabomolekyler (sorte prikker). Dette kan modelleres som om kæden bevæger sig i et rør (stiplede linjer) inddelt i segmenter med længde og diameter som gennemsnitsafstanden mellem to forhindringer a .

Ved industriel processing udsættes polymersmelterne dog ofte for voldsomme deformationer, og det er derfor et vigtigt spørgsmål, hvor godt rørmodellen fanger polymersmelternes mekaniske respons i denne situation. På det molekylære niveau medfører et hurtigt og voldsomt stræk af polymersmelten, at polymermolekylerne strækkes langs strækretningen. Når strækket ophører, falder de over tid tilbage til en isotrop kugle. Det viser sig at have stor betydning for det endelige produkt, om molekylerne er strukket eller kugleformede, eller med andre ord om molekyllkonformationen er anisotrop eller isotrop. For polymerfibre betyder det, at molekylerne er strukket i strækretningen, at fiberen er sværere at knække. En forståelse af molekyllernes relaxsation fra den strukne konformation tilbage til den isotrope ligevægtskonformation har derfor stor betydning for industriel processing og tillige for vores forståelse af fundamental polymerfysik.

Mine kolleger og jeg undersøger, hvordan molekyllkonformationen ændrer sig under og efter et stræk for at lære, hvordan molekylerne relaxerer. Bl.a. arbejder jeg sammen med en gruppe på Dansk Polymer Center på DTU. De har et måleinstrument, som kan strække polymersmelter langs én akse meget hurtigt og langt samt utroligt kontrolleret. Strækkene til dette eksperiment er udført ved $T = 130^\circ \text{ C}$, altså en del over $T_g \sim 100^\circ \text{ C}$ for polystyren. Med dette instrument kan vi både undersøge polymersmeltens mekaniske respons på voldsomme stræk og producere prøver til småvinkelspredningseksperimenter. Vi producerer prøver ved at afbryde strækeksperimentet på et givent tidspunkt og lynhurtigt køle prøven under T_g , hvor molekylerne låses fast i forhold til hinanden. Ved at gentage det samme stræk flere gange og lynfryse på forskellige tidspunkter, kan vi få en serie af øjebliksbilleder af molekyllkonformationen. I efterfølgende eksperimenter med småvinkelneutronspredning kan vi få information om hvordan molekyllkonformationen ændres under og efter et stræk.

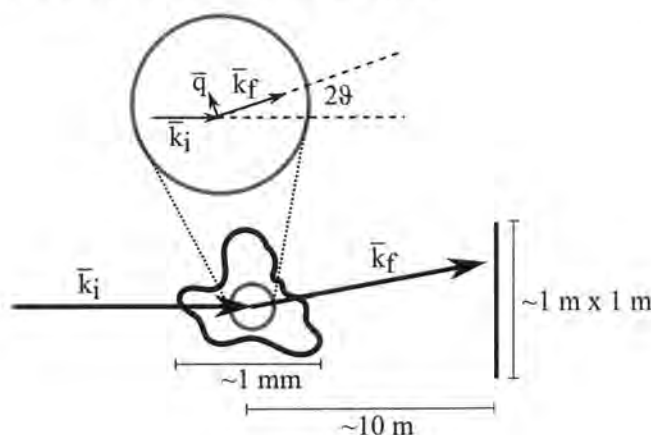
Småvinkelneutronspredning

Småvinkelspredning er en eksperimentel teknik, der kan give information om strukturer i materialer på længdeskalaer fra en til flere hundrede nanometer. Teknikken er baseret på, at kollideret stråling, der rammer og veksler med prøven, afbøjes. Den del af strålingen, der afbøjes ved små vinkler, $0,1\text{--}10^\circ$, giver information om fordelingen af afstande i prøven, der er meget større end strålens bølgelængde ($\lambda \sim 1\text{--}10 \text{ \AA}$). Den indkommende og afbøjede stråling beskrives som planbølger med bølgevektor $\vec{k}$. Vi måler intensiteten I af den spredte stråling som funktion af spredningsvinklen 2θ , som tegnet skematisk i figur 2. Aftegningen af høj og lav intensitet henover den todimensionelle detektor kalder vi et spredningsmønster. Typisk angiver vi intensiteten som funktion af spredningsvektoren

$$\vec{q} = \vec{k}_f - \vec{k}_i \quad (2)$$

$$|\vec{q}| = \frac{4\pi}{\lambda} \sin \vartheta, \quad (3)$$

hvor $\vec{k}_i$ og $\vec{k}_f$ er bølgevektorerne for den indkomne og den afbøjede neutronstråle, se figur 2.



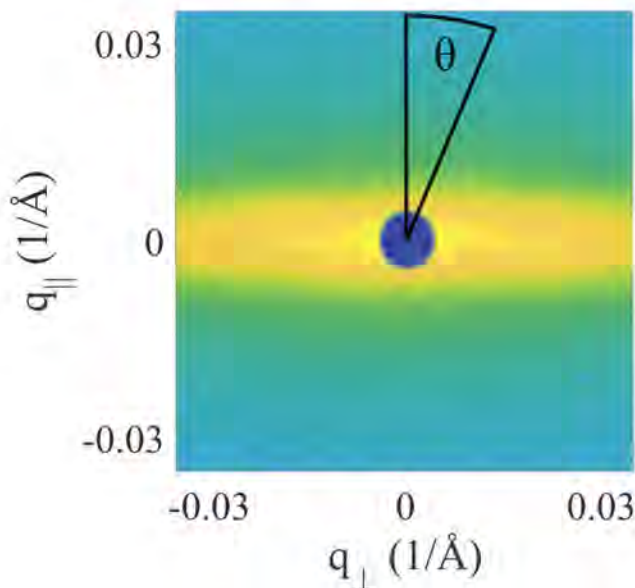
Figur 2. Den indkommende neutronstråle markeret med sin bølgevektor $\vec{k}_i$ veksler med prøven, illustreret med en uregelmæssig facon, og afbøjes for så at ramme den todimensionelle detektor, her set fra siden. Den afbøjede stråles retning er angivet ved sin bølgevektor $\vec{k}_f$. I den indsatte forstørrelse defineres desuden spredningsvinklen 2θ og spredningsvektoren $\vec{q} = \vec{k}_f - \vec{k}_i$. Tegningen er ikke til skala, og derfor er længdeskalaer for prøven, afstanden fra prøven til detektoren og størrelsen af detektoren indsat.

Småvinkelspredningsteknikken er afhængig af, at strålingen interagerer forskelligt med forskellige områder i prøven, eller med andre ord, at der er spredningskontrast i prøven. Når en neutron spredes af prøven, skyldes det en vekselvirkning med en atomkerne, og tværsnittet (altså sandsynligheden for en vekselvirkning) varierer mellem grundstoffer og mellem forskellige isotoper. For småvinkelspredning er de områder, vi kan se, meget større end enkelte atomer, så det er mere relevant at tale om et gennemsnitligt tværsnit for et givent område, og variende gennemsnitlige tværsnit giver spredningskontrast. Hvis prøven ikke i sig selv har spredningskontrast, kan man udnytte, at tværsnittet kan variere over isotoper til at fremhæve bestemte dele af prøven ved for eksempel at erstatte hydrogen med deuterium.

Vi bruger netop denne metode til at studere vores modelsystemer af rene polymerer. Hvis vi erstatter alle hydrogenatomer med deuterium i nogle af molekylerne, vil de afstande, vi ser gennem strålingens afbøjning, både afspejle afstande mellem deutererede molekyler og afstande inden i dem. Hvis vi kun deuterer en lille andel, ca. 10 %, vil afstandene inden i de enkelte deutererede molekyler være meget hyppigere forekommende end afstande mellem dem. Vi kan derfor antage, at vi kun får information om afstande inde i et enkelt molekyle fra spredningsmønsteret, og det simplificerer analysen betydeligt.

I mange småvinkelspredningseksperimenter består prøven af partikler i opløsning. Selvom partiklerne i sig selv kan være anisotrope, som vores forlængede polymermolekyler, bliver spredningsmønsteret fra en sådan prøve isotropt, fordi partiklerne tumler rundt i opløsningen, således at den indkommende stråle rammer partiklerne med alle tænkelige orienteringer. Analysen af småvinkelspredningsdata involverer ofte kompliceret modellering, men der er visse størrelser, man kan udtrække direkte og model frit af data. Eksempelvis kan man bestemme partiklernes gyrationsradius R_g , hvis man kan måle spredningsintensiteten I for tilpas små værdier af spredningsvektorenlængde $q = |\vec{q}|$. Når $qR_g < 1$ kan $I(q)$ approksimeres som

$$I(q) \propto \exp(-(qR_g)^2/3). \quad (4)$$



Figur 3. Spredningsmønster for strukne polymermolekyler. Strækretningen er lodret, og at mønsteret er elliptisk med storaksen på den horisontale akse, viser, at molekylerne strækkes langs strækretningen. Den polære vinkel i sfæriske koordinater θ er indtegnet for at anskueliggøre ligning (5).

For vores prøver er de deutererede polymermolekyler både anisotrope og orienterede langs strækretningen, og det betyder, at vi får et anisotropt spredningsmønster, se figur 3. Når vi forlænger molekylerne i én retning, presses spredningsmønsteret sammen i den retning. Det skyldes, at spredningsmønsteret afspejler det reciproke rum, som er relateret til det almindelige rum gennem en Fouriertransformation. Anisotropien i et givent

spredningsmønster er altså signalet, der fortæller os om molekyleforlængelse. Som parallel til at kunne udtrække R_g model frit, ønsker vi at kunne udtrække anisotropien af spredningsmønsteret uden at gøre os antagelser om polymermolekylernes konformation. En mulighed er at udtrække en gyrationsradius parallelt med $R_g^{\parallel}$ og vinkelret på $R_g^{\perp}$ strækretningen og sammenligne de to. Her kommer vi dog desværre let i problemer med udtrækningen af $R_g^{\parallel}$, da vi behøver målinger ved meget mindre q , eller i praksis meget større detektorafstande, for at opfylde betingelsen $qR_g^{\parallel} < 1$ for meget strukne molekyler. Større molekyler betyder også, at vi behøver data ved mindre q , og det kan derfor være en fordel at arbejde med kortere molekyler.

Ekspansion i sfærisk harmoniske funktioner

Et alternativ til at udtrække de to gyrationsradier er at ekspandere spredningsmønsteret i sfærisk harmoniske funktioner. Udover at skille det isotrope bidrag til spredningsmønsteret fra de anisotrope, tillader ekspansionen også at skille de anisotrope bidrag ad baseret på deres symmetri. Feltet har i varierende grad benyttet sig af fremgangsmåder som denne, og i 2017 udgav Wang et al. en artikel [1], der samler og udbygger denne tilgang. Dette afsnit er baseret på Wang og medforfatteres arbejde.

Idéen er altså at ekspandere spredningsmønstre i sfærisk harmoniske funktioner for at adskille det isotrope bidrag fra de forskellige anisotrope bidrag. Hvis man bestråler den strukne prøve vinkelret på strækretningen og lægger z -aksen langs strækretningen, vil den målte spredningsintensitet $I(q_x, q_y = 0, q_z)$ kunne dekomponeres i en ortogonal basis af sfærisk harmoniske funktioner $Y_l^m(\theta)$ for hvilke $l = 2l'$ og $m = 0$ på grund af symmetrien ved forlængelse langs en enkelt akse:

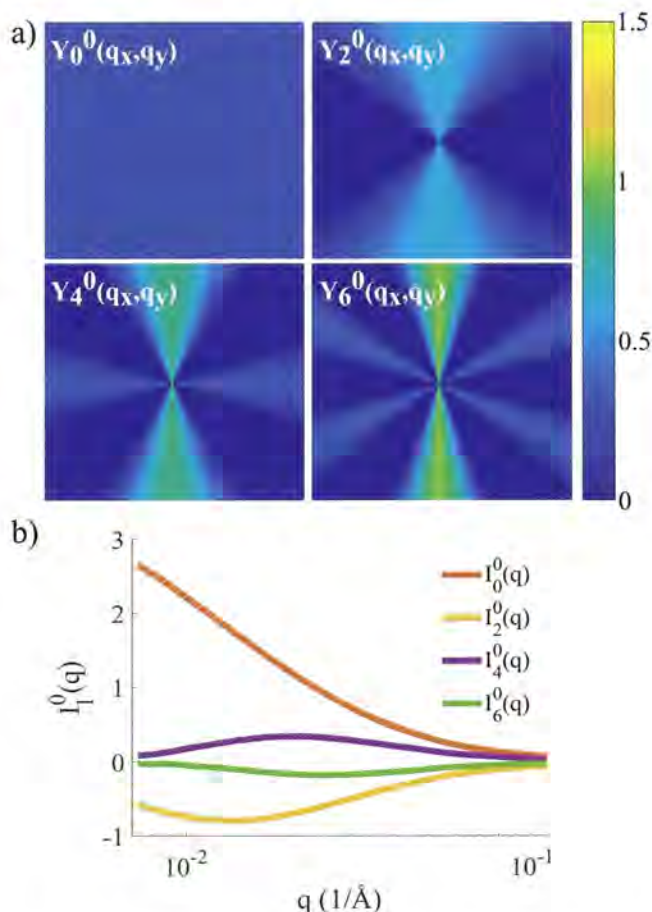
$$I(\vec{q}) = \sum_{l, \text{lige}} I_l^0(q) Y_l^0(\theta) \quad (5)$$

$$Y_l^0(\theta) = \sqrt{2l+1} P_l^0(\cos \theta) \quad (6)$$

hvor $I_l^0(q)$ er ekspansionskoefficienter, $P_l^0(x)$ er associerede Legendre-polynomier, θ er den polære vinkel i sfæriske koordinater, som relaterer til data som defineret i figur 3. I det følgende vil vi repræsentere spredningsmønstrene ved deres ekspansionskoefficienter.

I figur 4a ses de første fire sfærisk harmoniske funktioner i planet $q_x, q_y = 0, q_z$, altså de fire første basisfunktioner, og i figur 4b ses et eksempel på, hvordan et spredningsmønster kan se ud, når det er repræsenteret ved sine ekspansionskoefficienter. Vi ser, at for alle ekspansionskoefficienter gælder det, at $I_l^0(q) \rightarrow 0$ for $q \rightarrow \infty$. Når vi går til små værdier af q , går alle de anisotrope spredningskoefficienter ligeledes til nul, men derimellem har de et ekstremumspunkt. Ved ekstremumspunktet af $I_l^0(q)$ findes altså den værdi af q , hvor $Y_l^0(\theta)$ bidrager mest til spredningsmønsteret. Nogle af ekspansionskoefficienterne, $I_2^0(q)$ eksempelvis, er negative. Fortegnet er afgjort af definitionen af koordinatsystemet for sfæriske koordinater. Hvis vi

havde defineret z -aksen i figur 3, så den var drejet med 90° , ville $I_2^0(q)$ have haft et maksimum i stedet for et minimum.



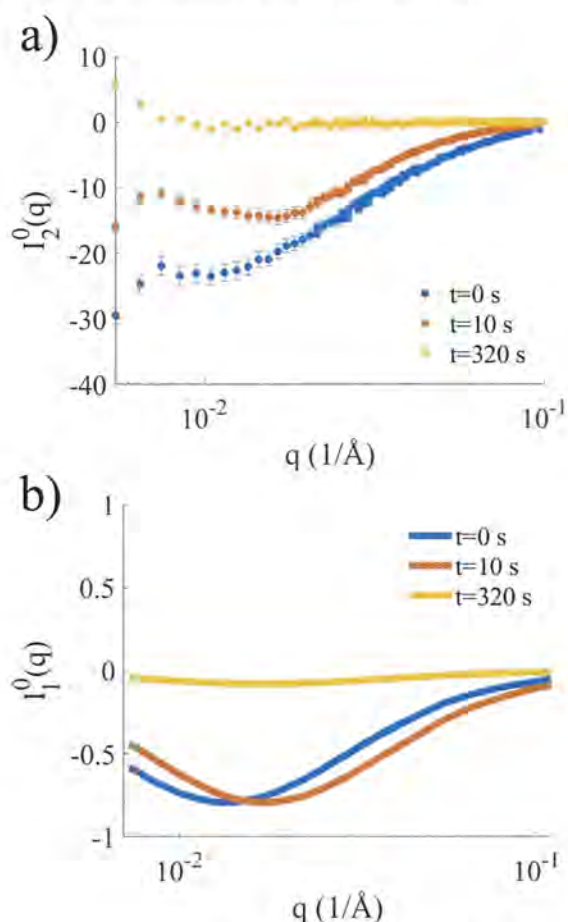
Figur 4. Ekspansion i sfærisk harmoniske funktioner. I a) er de fire første basisfunktioner fra ligning 4 vist og i b) ses et eksempel på, hvordan et 2D-spredningsmønster kan repræsenteres ved sine ekspansionskoefficienter $I_l^0(q)$.

Polymerrelaksation i sfærisk harmonisk ekspansion

Med dette værktøj kan vi altså skille bidragene til et spredningsmønster baseret på deres symmetri, og det vil vi bruge til at undersøge molekylkonformationen under relaksation efter et voldsomt stræk. Med strækningsinstrumentet på DTU gentager vi det samme kontrollerede stræk flere gange, men vi slutter det og lynkøler prøverne på forskellige tidspunkter: $t = 0$ s, $t = 10$ s, $t = 320$ s efter endt stræk. Symmetrien af forlængelse langs en enkelt akse, matcher den af $Y_2^0(q)$, så vi vil her fokusere på $I_2^0(q)$. I figur 5a ses $I_2^0(q)$ for relaksationsdataserien. Hvis vi ser bort fra datapunkterne ved de allermindste værdier af q , ser vi, at minimummet rykker sig mod større q , og bliver lidt mindre dybt efter de første 10 sekunders relaksation, og at $I_2^0(q)$ er så godt som flad efter 320 sekunders relaksation. At minimummet rykker mod større q betyder, at molekylet bliver mindre udstrakt i stil med, at spredningsmønstret trykkes sammen i den retning, molekylet strækkes som beskrevet ovenfor.

Vi strækker ganske vist prøven voldsomt, og det diskuteres, hvorvidt og hvordan rørmodellen beskriver fysikken i denne situation, men vi kan jo godt sammenligne vores eksperimentelle resultater med rørmodel-

lens forudsigelser alligevel. Måske kan vi på den måde få indsigt i rørmodellens forklaringskraft for større deformationer. Ved hjælp af en mere detaljeret version af rørmodellen kan man beregne, hvad vi kan forvente efter en *lille* deformation af vores polystyrensmelte, og resultatet er illustreret i figur 5b. Vi ser at også ifølge rørmodellen, vil minimummet rykke til større q efter $t = 10$ s, omend rykket ser ud til at være mindre dramatisk end for vores data. En anden forskel er, at rørmodellen ikke forudsiger en udfladning af $I_2^0(q)$ mellem $t = 0$ s og $t = 10$ s, som vi ser i data. Umiddelbart er der en vis grad af kvalitativ overensstemmelse mellem data og rørmodel til trods for, at vi sammenligner et resultat fra rørmodellen for små deformationer med eksperimentelle data for en prøve udsat for en stor deformation. Jeg synes, at disse resultater er lovende, og næste skridt må være at formulere en forudsigelse for store deformationer fra rørmodellen og se, om det kan sikre kvantitativ overensstemmelse med data. Det arbejder vi på for tiden, og jeg håber, at vi snart når et niveau af forståelse, som vi kan udgive.



Figur 5. Udviklingen af den ledende anisotrope ekspansionskoefficient $I_2^0(q)$ som funktion af spredningsvektorenlængde for varierende tid efter stræk i a) eksperimentelle data, og i b) forventet ud fra rørmodellen for små deformationer.

Fremtidsperspektiver

Ved at ekspandere spredningsmønstrene i sfærisk harmoniske funktioner opnår vi detaljeret information om, hvordan komponenter med forskellig symmetri udvikler sig i løbet af et eksperiment. Her har vi undersøgt

udviklingen af polymermolekylers konformation i tiden efter et voldsomt stræk langs en enkelt retning. Med sfærisk harmonisk ekspansion har vi udtrukket detaljeret information om udviklingen i molekylkonformation vel at mærke modelfrit. Jeg glæder mig til at se, hvilke nye erkendelser denne analyse af eksperimentelle data kan føre til, og jeg håber, at teoretikere inden for polymerfysik vil tage denne tilgang op og tilskrive de højere ordens anisotrope ekspansionskoefficienter en solid fysisk betydning.

Litteratur

- [1] Z. Wang, C. Lam, W.-R. Chen, W. Wang, J. Liu, Y. Liu, L. Porcar, C. Stanley, Z. Zhao, K. Hong og Y. Wang (2017) "Fingerprinting Molecular Relaxation in Deformed Polymers", *Phys. Rev. X*, bind 7, side 031003.
- [2] P.-G. deGennes (1971) "Reptation of a Polymer Chain in the Presence of Fixed Obstacles", *J. Chem. Phys.*, bind 55, side 572.

- [3] M. Doi og S. Edwards (1978) "Dynamics of Concentrated Polymer Systems, Part 2: Molecular Motion under Flow". *Chem. Soc., Faraday Trans. 2.*, bind 74, side 1802–1817.
- [4] A. Borger, J. Kirkensgaard, Q. Huang, K. Almdal, O. Hassager og K. Mortensen (2020) *under forberedelse*



Anine Borger er postdoc i X-ray og Neutron Science-sektionen på Niels Bohr Institutet, Københavns Universitet, hvor hun tidligere var ph.d.-studerende og vinder af posterprisen på DFS' årsmøde 2019.

Mogens Esrom Larsen (1942–2020)

Jens Olaf Pepke Pedersen, *Kvant*

Mogens Esrom Larsen døde uventet den 6. marts 2020 efter en blodprop i hjertet, 77 år gammel. Mogens var lektor på Matematisk Institut ved Københavns Universitet fra 1972 til sin pensionering i 2009, og han har været medlem af Kvants redaktion siden bladets start i 1990.



Finn Berg Rasmussen og Mogens Esrom Larsen (th) ved redaktionens sommerafslutning i juni 2019.

Normalt består redaktionens opgave i at skaffe artikler til bladet, og det er således Mogens' fortjeneste, at der er en artikel om Riemanns Zetafunktion i dette nummer. I Kvants første årti var Mogens selv en særdeles

flittig skribent i *Kvant*, hvor han bidrog med en artikel i stort set hvert nummer, og hans interesser spændte vidt fra "Fermats sidste sætning" til "Matematikken bag Gaia-teorien". Ofte skrev Mogens om små finurlige emner, som hvorfor binomialkoefficienter næsten altid er lige, og om tallet π 's evne til at dukke op i de mest uventede sammenhænge. Det var også typisk for Mogens, at han fandt på sjove titler som "Liden forskel gør et stort rod", "CV på WC", "Da tyve stjal billedet" og "Havde Niels Bohr virkelig en hestesko hængende over døren til sit sommerhus?".

Mogens har også i *Kvant* beskrevet den mest demokratiske valgmetode, som faktisk blev brugt ved valg på Matematisk Institut i en årrække. Hans sidste artikel "Nul!", der handler om nullets historie, blev bragt på bagsiden af *Kvant* i oktober 2018.

Foruden sine artikler til *Kvant* om matematiske emner berigede Mogens også redaktionsmøder med underholdende og overraskende matematiske finter. Ved vores sidste redaktionsmøde fortalte han fx, at han under et presseinterview var blevet bedt om at udtale sig om sex. Hans svar havde nogenlunde lydt sådan her: *Jo – seks er meget bemærkelsesværdigt; det er det eneste tal, der er lig med summen eller produktet af de samme tre tal*".

Vi vil huske og savne Mogens for hans humoristiske og varme væremåde.