

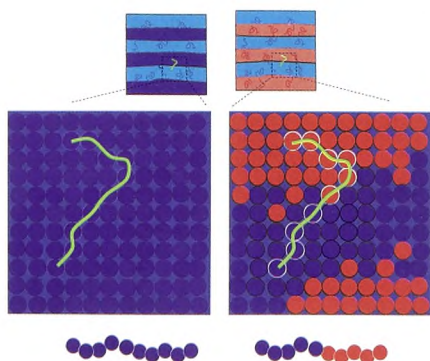
Neutroner og polymerer – Nanoteknologi

Af Martin E. Vigild, Institut for Kemiteknik, Danmarks Tekniske Universitet, Lyngby og Kell Mortensen Polymerafdelingen, Forskningscenter Risø, Danmarks Tekniske Universitet, Roskilde

Polymerer består af lange, kædeformede molekyler opbygget af et stort antal mindre molekyler, monomerer. Polymerer kan fremstilles, så de spontant selv-organiserer i domæner, der danner ordnede krystal-lignende strukturer med gitterlængde i nanometer-området. Småvinkel neutronspreddning er blandt de væsentligste teknikker, som anvendes til at studere og forstå disse materialer

Materialer baseret på polymerer findes overalt i vores dagligdag og spiller en afgørende rolle i det moderne samfund. Inde i et polymermateriale er molekylerne kun 1-10 nanometer i størrelse, men fordi molekylerne er lange og kædeformede, er de typisk voldsomt viklet ind i hinanden, som spaghetti i en pasta. Dette giver materialet helt specielle mekaniske egenskaber, med både væske- og faststofflignende karakter. Udover disse viskøelastiske egenskaber så kan polymerer fremstilles, så de spontant selv-organiserer i nano-størrelse aggregater. Da den karakteristiske længdeskala ligger i nanometer-området, er småvinkel neutronspreddning blandt de væsentligste teknikker til studie og forståelse af disse materialer.

Det er f.eks. muligt at syntetisere polymerer, hvor hvert enkelt molekyle er fremstillet af to forskellige monomerer, som udgør hver deres sektion (eller blok) af molekylet. Disse materialer kaldes blok-copolymerer. De udviser en lang række egenskaber som ikke blot gør dem særdeles attraktive til industrielle anvendelser, men også udgør store udfordringer for os som fysikere. Termoplastiske elastomerer baseret på blok copolymerer anvendes f.eks. til sålerne i sportssko.



Figur 1. Kontrasten for neutronspreddning øges, når brint selektivt skiftes ud med deuterium i den ene type monomer-molekyler i blok-copolymeren.

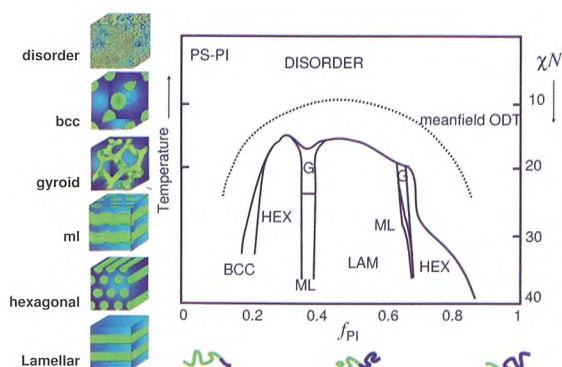
Længdeskala og kontrastfølsomhed

Både småvinkel røntgen- og neutronspreddning er metoder med den rette følsomhed indenfor længdeskalaer typiske for polymerer. Neutron spredning har imidlertid den uhyre store fordel frem for røntgenspreddning, at man – så at sige – kan farve specifikke dele af molekylerne og dermed gøre dem 'synlige' for spredningen. Det gøres ved at udskifte

brintatomer i udvalgte dele af molekylerne med tungbrint isotopen deuterium. Da de fleste polymerer typisk blot består af kulstof og brint, er der ikke meget kontrast for Røntgen stråler mellem to forskellige polymerer. Men ved at erstatte nogle brint (H) med deuterium (D) opnås der stor kontrast for neutroner. Figur 1 illustrerer dette for en lamellar nanostruktur. Her har den ene bloks (lyseblå) monomerer, som oprindeligt indeholdt H-atomer, fået ombyttet disse med D-atomer og er blevet til 'røde' monomerer. Dette giver en meget bedre synlighed i forhold til den anden halvdel af molekylet, som består af 'mørkeblå' monomerer.

Faseopførsel

Småvinkel neutronspreddning (Engelsk: Small Angle Neutron Scattering, SANS) benyttes til studier af strukturelle forhold af såvel termodynamisk stabile faser som af transiente strukturer og egenskaber, der kan være af stor betydning i polymerer.



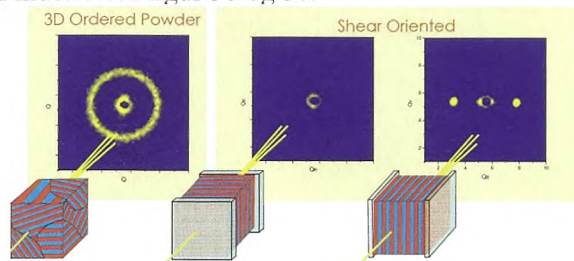
Figur 2. Fasediagram for polystyren-polyisopren (PS-PI) diblok-copolymerer, med mikrofaseadskillelse i mikroskopiske strukturer som: rumcentreret kubisk (BCC), heksagonalt ordnede cylindre (HEX), lamellært ordnede lag (LAM), samt de komplekse faser af modulerede lameller (ML) og den gyroide struktur (G). Temperaturen er omvendt proportional med vekselvirkningsenergien beskrevet ved produktet af molekulmassen N og vekselvirkningsparameteren χ . Det skal bemærkes at hver 'komposition' svarer til syntese af en given polymer med specifik masse og 'koncentration' [1].

Figur 2 viser fasediagrammet for et diblok-copolymermateriale af polystyren og polyisopren, som er fundet ved studier med SANS [1]. For tilpas små molekyler og høj temperatur vil blokkene være blandbare og derfor danne en isotrop 'uordnet' tilstand.

Når de to typer af blokke i polymeren ikke er blandbare, vil de forsøge at udskille sig i to faser, men på grund af den kovalente binding mellem blokkene er dette ikke muligt. Faseadskillelsen sker derfor på det molekylære niveau, dvs. længdeskala 10-100 nm. 'Mikro-fase adskillelse' i domæner er af 1. orden og giver anledning til regulære 'ordnede' krystalstrukturer på det mesoskopiske niveau. På det molekylære niveau, derimod, er materialet stadig amorf!

Ensretning af morfologi med felter

Uden speciel behandling af polymermaterialet vil de ordnede strukturer danne forholdsvis små ordnede domæner med tilfældig orientering. I et spredningseksperiment vil vi derfor observere isotrope Debye-Scherrer cirkler på detektoren, som illustreret i figur 3a. Hvis polymeren imidlertid udsættes for blot et simpelt forskydningsfelt vil den typisk omdannes til at have en tekstur af kun et enkelt eller ganske få domæner. Spredningsbilledet er derfor ikke længere en simpel ring, men vil, afhængig af hvorledes neutronstrålerne rammer prøven, give veldefinerede Bragg refleksioner, som illustreret i figur 3b og 3c.



Figur 3. Krystallografi på en lamellært struktureret PS-PI diblok-copolymer. a: Debye-Scherrer spredning fra krystallinsk pulver. b og c: Spredning fra en felt-orienteret monodomæne prøve [2].

Polymerer udsat for forskydningsfelter har ikke kun akademisk interesse. Polymerprodukter er typisk udsat for forskellige former for forskydningsfelter såvel under processering som ved anvendelse. Eksperimentelle studier med påtrykt forskydningsfelt udføres normalt i reologiske instrumenter indsat i neutronstrålen, hvorved samhörørende struktur og mekaniske parametre kan måles. Manipulation af tekturen af de forskellige morfologier er et vigtigt værktøj for praktisk udnyttelse af blok copolymeres nanostrukturer.

Nanoteknologiske anvendelser

Som nævnt så er sålerne i sportssko lavet af et materiale hvor de nanostrukturerede polymerdomæner er essentielle for funktionen. Ligeledes findes der copolymerer i plastre og sårplejeprodukter, som ved sin nanostruktur giver den rette adhæsion og fleksibilitet. Derudover er der mange ideer til fremtidige anvendelser af nanostrukturen i blok-copolymerer. Man kan f.eks. fjerne den ene blok efter selvorganisering [3]. Derved opnås veldefinerede nano-porøse materialer, som kan bruges til membraner, til katalyse eller til nanoreaktorer. Porøsiteten kan også bruges som litografisk skabelon til at lave nano-mønstre eller til at opmagasinere aktive molekyler, som afgives med kontrolleret hastighed.

Dette er særdeles attraktiv indenfor medicinbehandling. Således kan neutron-forskning af nanoskopiske materialer danne grundlaget for meget spændende nanoteknologi.

Litteratur

- [1] A.K. Khandpur, S. Forster, F.S. Bates, I.W. Hamley, A.J. Ryan, W. Bras, K. Almdal, K. Mortensen (1995), *Macromolecules* **28**, 8796.
- [2] R. Eskimergen, M. Vigild, K. Mortensen (2005), *Macromolecules* **38**, 1286.
- [3] S. Ndoni, M.E. Vigild, R.H. Berg (2003), *J. American Chem. Soc.* **125**, 13366.



Martin E. Vigild, lektor Dansk Polymercenter, Institut for Kemiteknik, DTU. Interesserer sig for strukturerede systemer i polymermaterialer og deres mulige anvendelser. Benytter blandt andet småvinkel neutronspreddning, småvinkel røntgenspreddning og elektronmikroskopi i sin forskning. Driver forskningssamarbejde med danske og udenlandske virksomheder.



Kell Mortensen har stået for opbygningen af og forskningen ved småvinkel neutronsprednings (SANS) apparaturet ved forskningsreaktoren DR3 på Risø indtil DR3's lukning, hvor apparaturet blev flyttet til PSI i Svejs. Han har arbejdet indenfor en række strukturelle områder, fra flux-linie gitter i superledende materialer til nanoskalastrukturer i bløde stoffer og er nu leder af biofysikgruppen på LIFE ved Københavns Universitet.

Månen i farver

De fleste mennesker opfatter Månen som farveløs eller grå. Men på denne farveoptagelse fra d. 3. april er de svage farveforskelle, som skyldes forskelle i geologien, forstærket: Blå områder er rige på titanium (og titaniumoxid) – her vil fremtidige samfund måske udvinde ilt; orange viser aluminium og jern, mens nedslagsområder er hvide, idet materiale fra undergrunden er slynget op. Galilei rumsonden har fotograferet Månen med et lignende resultat. For flere detaljer, se: <http://www.perseus.gr/Astro-Lunar-Scenes-False-Colour.htm>



Foto: Anthony Ayiomamitis, Grækenland.