



Selvorganiserende polymerer - skabeloner til nanoporøse materialer

Vigild, M.E.; Ndoni, S.; Mortensen, K.

Published in:
dansk kemi

Publication date:
2004

Document Version
Også kaldet Forlagets PDF

[Link back to DTU Orbit](#)

Citation (APA):
Vigild, M. E., Ndoni, S., & Mortensen, K. (2004). Selvorganiserende polymerer - skabeloner til nanoporøse materialer. *dansk kemi*, 85(11), 32-34.

General rights

Copyright and moral rights for the publications made accessible in the public portal are retained by the authors and/or other copyright owners and it is a condition of accessing publications that users recognise and abide by the legal requirements associated with these rights.

- Users may download and print one copy of any publication from the public portal for the purpose of private study or research.
- You may not further distribute the material or use it for any profit-making activity or commercial gain
- You may freely distribute the URL identifying the publication in the public portal

If you believe that this document breaches copyright please contact us providing details, and we will remove access to the work immediately and investigate your claim.

Selvorganiserende polymerer – skabeloner til nanoporøse materialer

Forsiden af dette nummer af Dansk Kemi viser et små-vinkel neutronspretningsbillede af en kompleks struktur i blok copolymerer, der kaldes »gyroid«. En struktur, der kan komme til at danne basis for nanoteknologiske applikationer

Af Martin E. Vigild¹, Sokol Ndoni² og Kell Mortensen²

¹Dansk Polymercenter, Institut for Kemiteknik, DTU; ²Dansk Polymercenter, Forskningscenter Risø

Neutronspretningsbilledet på forsiden er en slags fingeraftryk af »gyroid«-strukturen – der blev opdaget for ca. 10 år siden [1,2]. Her forklares det, hvordan det fascinerende spredningsbillede fremkommer, og vi viser en model af »gyroid«-strukturen [3].

»Gyroid«-strukturen kan bruges som skabelon til at skabe nanoporøse polymermaterialer ved at anvende en selektiv ætsningsteknik. En teknik vi var de første til at anvende på blok copolymerer [4].

Selektiv ætsning sætter rammerne for en ny og spændende forskningsindsats, hvor diblok copolymerers faseforhold kan udnyttes til at skabe porøse materialer med præcise dimensioner. Vi tror, at dette vil føre til en række specifikke anvendelser inden for det nanoteknologiske område [5].

Blok copolymerer faser

Blok copolymerer er makromolekyler, der er delt op i blokke med kemisk forskellige repetitionsenheder, dvs. A- og B-monomer. Den simplest tænkelige type er en diblok copolymer, der består af et molekyle med to forskellige blokke (figur 1). Rene smelter af diblok copolymerer har en overraskende kompleks faseopførsel. Diblok molekylerne påvirkes af modsatrettede entalpiske og entropiske kræfter, der udgør en termodynamisk balance.



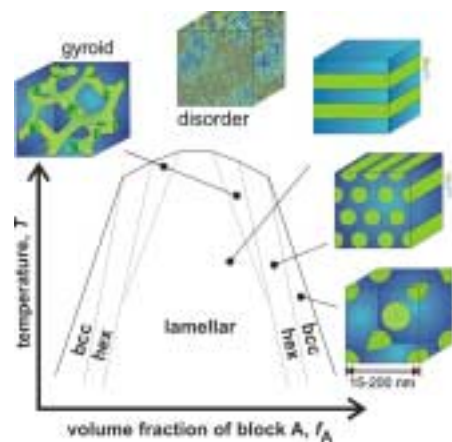
Figur 1. Schematisk tegning af et diblok copolymermolekyle ~AAAAAABBBB~ med to blokke af kemisk forskellige repetitionsenheder A og B.

Diblok copolymererne findes i en uordnet tilstand ved høje temperaturer, hvor molekylerne ligger i tilfældige konformationer imellem hinanden. Ved lavere temperaturer er faseopførslen kompleks. De kemisk forskellige blokke søger at segregere eller undgå kontakt med hinanden. Polymersmelten kan ikke skille makroskopisk, fordi blokkene parvis holdes sammen af en kovalent binding. Figur 2 viser et skematisk fase-diagram for diblok copolymerers faseopførsel [6].

Diblok copolymerernes molekylvægt og interne blok volumenfraktion kontrolleres af den kemiske syntese. Volumenfrak-

Figur 2. Et skematisk fase-diagram for diblok copolymerers faseopførsel.

Grøn: Subvolumener, der indeholder minoritetsblokkene af blok copolymermolekylerne. Blå: Domæner, der indeholder majoritetskomponenten af blok copolymererne. Polymermolekylerne er ikke direkte synlige i de fem kuber, der illustrerer de forskellige morfologier, men er angivet ved siden af de tre kuber til højre (se også figur 1).



tionen og molekylvægten er bestemmende for, hvilke morfologier (former) systemet kan antage. Ved tilstrækkeligt høje temperaturer dominerer den entropiske effekt, og polymererne er uordnede og minder om en smelte af homopolymerer (molekyler der består af en monomer). Under orden-uorden overgangstemperaturen (order-disorder transition temperature, T_{ODT}) antager diblok-systemet morfologier, der afhænger af molekylernes sammenstykning.

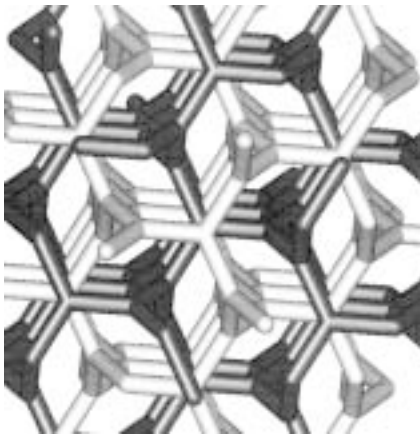
Der findes fire ligevægts-nanofaser. Symmetriske molekyler med tilnærmelsesvis ens størrelse på de to blokke har volumenfraktioner omkring den symmetriske værdi på 0.5. De har pandekagestruktur – eller lamelstruktur (lam). Molekyler med stigende asymmetriske volumenfraktioner har hexagonalt pakkede cylindre (hex) og rumcenterede kubiske kugler (body centered cubic, bcc). Disse tre (lam, hex og bcc) kaldes de klassiske faser. Den fjerde fase hedder »gyroid« og ligger mellem hex- og lam-faserne tæt på orden-uorden overgangen (figur 2).

Blok-copolymerers faseopførsel bliver meget mere kompleks, når antallet af blokke stiger til tri-, tetra- og pentablok-systemer. Mens diblok copolymerer giver anledning til de fire ordnede faser, er der i molekyler med tre blokke identificeret mere end 100 forskellige faser.

AAS · ICP/MS
UV-VIS · LC/MS
GC/MS · FT-IR/NIR

Nu er vi her !
48 16 62 00 · Gydevang 17-19 · 3450 Allerød

Thermo
ELECTRON CORPORATION



Figur 3a. »Gyroid«-morfologien set ned langs [111]-retningen, der udviser trefoldssymmetri.



Figur 3b. »Gyroid«-morfologien set ned langs [100]-retningen. Den kubiske enhedscelle kan anes og er markeret i lys grå.

»Gyroid«-fasen

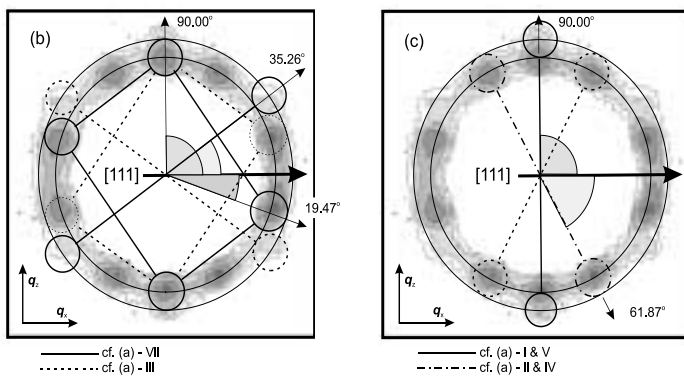
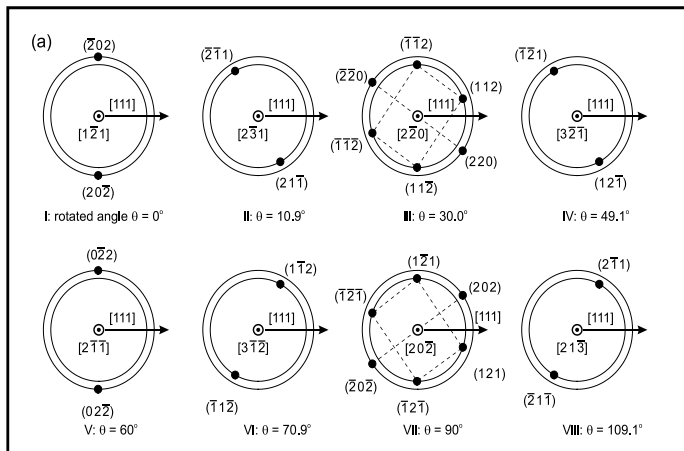
»Gyroid«-fasen består af to sammenviklede 3-dimensionale netværk, der udspænder hele polymerens volumen. Grenene i netværket markerer de områder, hvor minoritetsblokke befinder sig (med grønt i figur 2). Netværket ligger i en matrice af majoritetsblokke (blåt i figur 2). De to selvstændige netværksstrukturer er fremhævet med lyst og mørkt i figur 3. »Gyroid«-fasens smukke symmetriforhold er fremhævet i figuren ved at tegne netværksgrenene tyndere end de reelle dimensioner [7].

Betegnelsen »gyroid« stammer fra matematikeren Alan H.

Schoen, der i 1969 fandt denne symmetri ved en matematisk formulering af en minimaloverflade af to uendelige planer, der aldrig krydser hinanden. Inspireret af den tilnærmelsesvis spiralformede »gyratory«-struktur gav han den navnet »gyroid«.

Hvert enkelt netværk er konstrueret af »trefods« sammenføjninger, så de fremstår med modsatrettet chiralitet. To nabo »trefods« sammenføjningspunkter er orienteret så »trefods«-planerne er roteret 70.53° ift. hinanden. I det ene netværk er rotationen altid »med uret« og i det andet netværk »mod uret« [3].

Det fascinerende spredningsbillede fra »gyroid«-fasen med



Figur 4. Indeksering af 10-refleksions »fingeraftryk«-spredningsbilledet. Neutronbilledet vist på forsiden er roteret 90° i forhold til de data, der er vist i denne figur. De indskrevne ringe i panel (a) illustrerer størrelsen af de to første tilladte »gyroid«-refleksioner: <211> og <220>. Spredningsplanernes normal er vist i midten af hvert cirkelsæt og identificerer neutronstrålens retning. I (b) og (c) panelerne er enkelt-krystal spredningsbillederne fra panel (a) placeret oven på det eksperimentelle neutronspreddingsbillede.

Vi sprænger rammerne

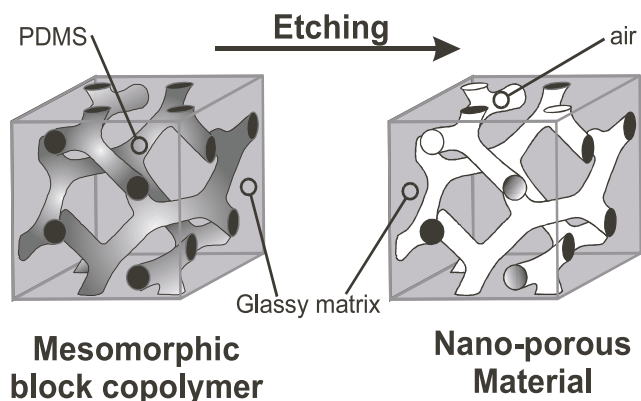
**Højtrykshomogenisering
– op til 1.500 bar**

Niro Soavi leverer et af markedets mest fleksible produktprogrammer af højtrykshomogenisatorer til den farmaceutiske, bioteknologiske og kosmetiske industri til:

- Cellesprængning
- Stabile emulsioner og suspensioner
- Injektionsvæsker
- Højtrykspumper
- Højtrykshomogenisatorer/Microsizere
- Højtryksteknologi (VHP) op til 1.500 bar
- Laboratorie- og industrimaskiner
- CIP- og SIP-design
- Aseptisk design
- ISO 9001 - 2000 certificeret
- cGMP valideringsmanual

**Niro Soavi Nordic
Salg og servicecenter**

Nørskovvej 1b
DK-8660 Skanderborg
Tlf: 70 15 22 00
Fax: 70 15 22 44
Email: hb@niro-soavi.dk
www.niro-soavi.it



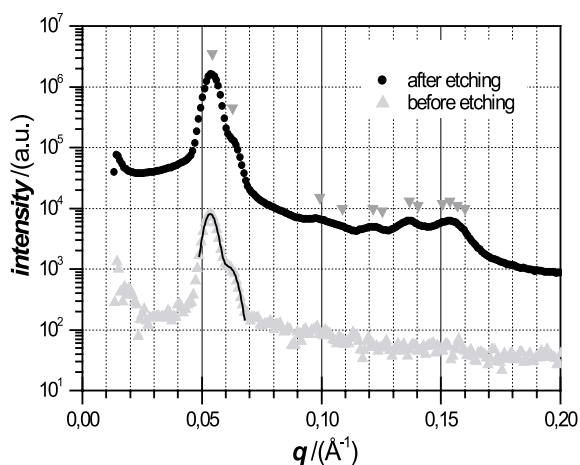
Figur 5. Schematisk tegning af ættningsprocessen, der skaber et nanoporøst materiale ud fra en mesomorf »gyroid« blok copolymer. Ætningen fjerner PDMS-komponenten og efterlader nanokaviteter uden at beskadige den glasagtige matrice.

10 primære refleksioner ses på forsiden. Spredningsbilledet er opnået med små-vinkel neutronspreddning, og skyldes en bestemt tekstur af den krystallignende ordnede morfologi. Polymeren kan manipuleres ind i denne orientering med oscillerende forskydningsfelter af høj amplitude og efterfølgende relaxation og vækst af den orienterede »gyroid«-fase [3].

Spredningsbilledet kan analyseres, så det passer med antagelsen, at [111]-retningen i den kubiske »gyroid«-struktur er ensrettet med flowretningen og samtidig repræsenterer en rotationsakse, hvorom strukturen frit kan drejes. Det forklarer spredningsbilledet som resultatet af et 2-dimensionalt pulver. Figur 4 viser en serie af enkeltkrystallinske refleksionsbilleder, der fremkommer, når »gyroid«-strukturen drejes omkring [111]-retningen. Alle de refleksioner fra domæner, der deler en fælles retning, giver tilsammen spredningsbilledet med 10 førsteordens $\langle 211 \rangle$ -refleksioner.

Nanoporøse materialer og mulige fremtidige anvendelser

Figur 5 viser, hvordan nanoporøse materialer kan genereres fra en diblok copolymer i den stabile »gyroid«-fase. Det er illustreret med en polystyren-polydimethylsiloxan (PS-PDMS)



Figur 6. Små-vinkel spredningskurver af »gyroid« PS-PDMS-polymeren. De omvendte pyramidesymboler på den øverste spredningskurve markerer positionerne af refleksioner fra »gyroid«-symmetrien. Den sorte linje i den nederste spredningskurve viser et gauss-fit af summen af summen af $\langle 211 \rangle$ og $\langle 220 \rangle$ toppene. Disse resultater påviser, at polymeren er »gyroid«.

diblok. PS udgør den mekanisk stabile matrice for de nanoporøse hulrum og PDMS den forgængelige del, der kan fjernes vha. en specifik ættningsreaktion [4]. Ved stuetemperatur er PS-matricen i glastilstand og kan modstå kollaps, når PDMS fjernes selektivt.

Små-vinkel røntgenspreddning er som små-vinkel neutronspredning en velegnet teknik til at analysere strukturer af størrelsesorden mellem atomare afstande og mikroskopiske længdeskalaer, de såkaldte mesoskopiske strukturer. På figur 6 ses 1-dimensionale røntgendata målt på en uorienteret pulverlignende prøve. Spredningskurverne målt før og efter den selektive ættningsreaktion giver et tydeligt bevis på, at »gyroid«-strukturen er intakt i den ætsede PS-matrice. Spredningsbilledet fra den ætsede prøve viser samme karakteristika som fra den ubehandlede prøve. Spredningens intensitet er forøget betydeligt i den behandlede prøve, og der ses mere struktur i spredningskurven.

Fremtidige nanoteknologiske applikationer kan tænkes at udnytte de karakteristiske porøse strukturer, der fremkommer ved selektiv ættningsreaktion af den ene blok i en diblok copolymer. Potentielle applikationer omfatter bl.a. nanolitografi til elektronik, specielle dielektriske materialer, substrater til katalytiske reaktioner, nanoreaktordesign, mikro(ultra)-filtrerende membraner og forskellige anvendelser i medikoteknik.

For mange af applikationerne er det en fordel, hvis man kan skabe porøsiteten i en matrice af polydiener i stedet for en inert glasagtig polystyrenmatrice. Polydiener kan krydsbindes, hvilket giver dem den nødvendige mekaniske stabilitet til at opretholde nanoporøsiteten [5]. Krydsbundematerialer kan modstå opløsningsmidler, men kan også efterfølgende modificeres, så aktive funktionelle grupper kan syntetiseres inde i matricen på poreoverfladerne. Funktionalisering af nanoporøse strukturer kan blive det næste vigtige skridt på vej mod nanoteknologiske applikationer af blok copolymerer.

Tak

Vi takker Statens Teknisk-Videnskabelige Forskningsråd (STVF) for bevilling til projekt nr. 26-03-0271. Desuden takker MEV og KM for støtte fra Dansk Neutronspreddnings Center (DANSCATT), der finansieres af Statens Naturvidenskabelige Forskningsråd (SNF).

Interesserede er velkomne til at kontakte os for yderligere oplysninger om brugen af blok copolymerer til nanoteknologiske applikationer, og om små-vinkel neutronspreddning til at studere polymerers morfologiforhold:

E-mail-adresser
 Martin E. Vigild, mev@kt.dtu.dk
 Sokol Ndoni, sokol.ndoni@risoe.dk
 Kell Mortensen, kell.mortensen@risoe.dk

Referencer

- M.F. Schulz, F.S. Bates, K. Almdal, K. Mortensen, Phys. Rev. Lett. 73, 86 (1994)
- D.A. Hajduk, P.E. Harper, S.M. Gruner, C.C. Honeker, G. Kim, and E.L. Thomas, Macromolecules 27, 4063 (1994)
- M.E. Vigild, K. Almdal, K. Mortensen, I.W. Hamley, J.P.A. Fairclough, and A.J. Ryan, Macromolecules 31, 5702 (1998)
- S. Ndoni, M.E. Vigild, and R.H. Berg, J. Am. Chem. Soc. 125, 13366 (2003)
- M.S. Hansen, M.E. Vigild, R.H. Berg, and S. Ndoni, Polymer Bulletin 51, 403 (2004)
- F.S. Bates and G.H. Frederickson, Ann. Rev. Phys. Chem. 41, 525(1990)
- M.E. Vigild, Ph.D. Thesis, University of Copenhagen, Denmark, and Risø Report R-998(EN), October 1997