

PEO-PPO diblok urenheders betydning for kubiske gitterstrukturer i vandige PEO-PPO-PEO Pluronic P85 geler

Et integreret speciale i Fysik og Kemi

Skrevet af:

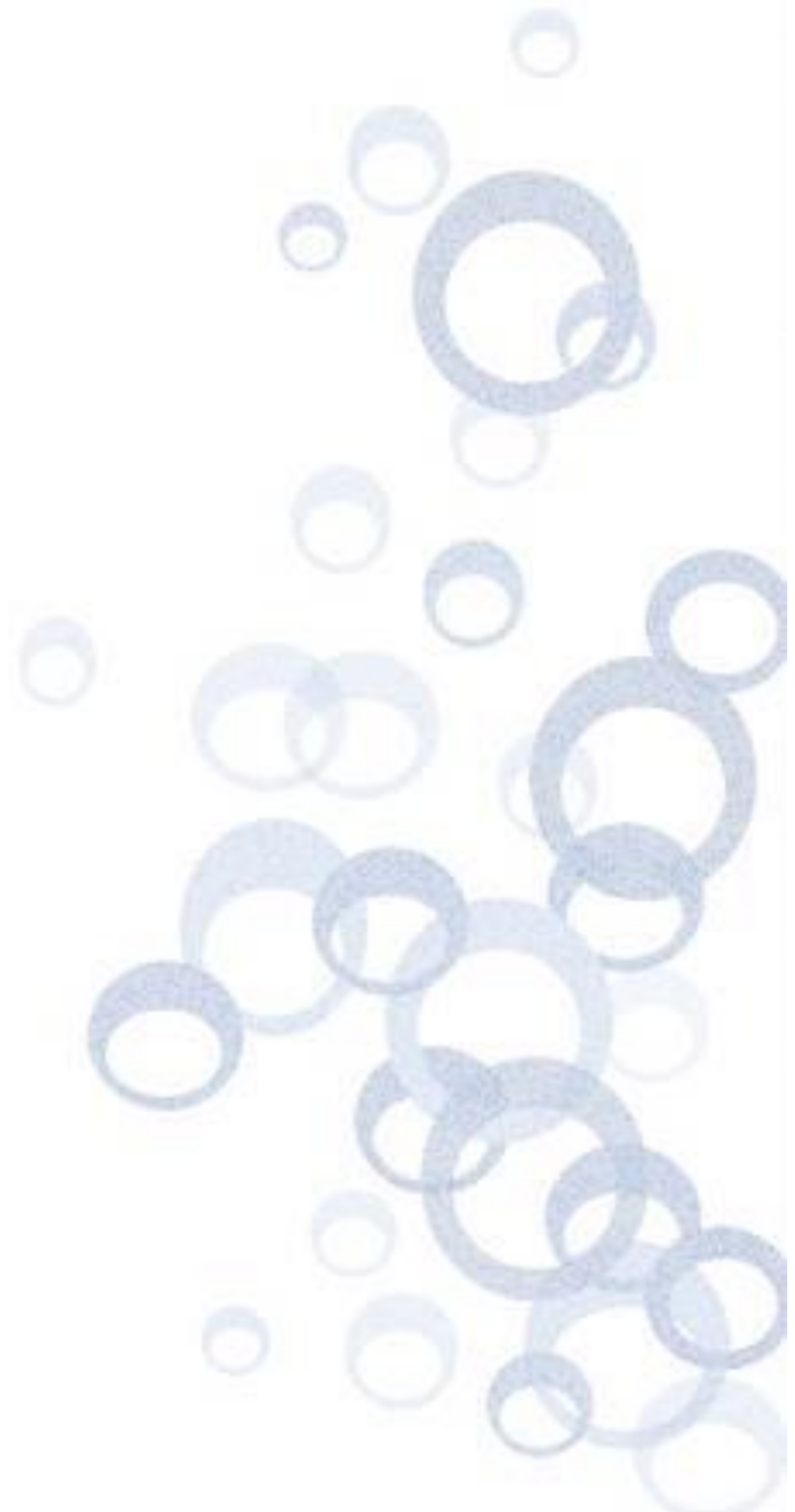
Magnus Bugge Madsen

Vejledere:

Dorthe Posselt

Søren Hvidt

RUC 2014



Abstract

The purpose of this thesis is to investigate the PEO-PPO-PEO triblock copolymer Pluronic P85, with special emphasis on the influence of PEO-PPO diblock impurities on the lattice structure of the gel phase in aqueous solutions. The commercial P85 from BASF (P85AR) contain about 13 wt% PPO-PEO diblock impurities and 87 wt% PEO-PPO-PEO triblock copolymers. NMR, DSC, rheology, HPLC and SAXS, in one and two dimensions, are utilized to characterize 30wt % commercial P85 samples as well as samples where the impurities are removed (P85Main) and where PEG is added (P85AR+PEG), as it is assumed that PEG behave similar to the PEO-PPO impurities.

The experiments show that this 30wt % P85 gels around 29°C and that the gel dissolves around 55°C. With the addition of PEG, these temperatures decrease. The one dimensional SAXS measurements only record a part of the spectrum, which makes structure determination from these data impossible. Two dimensional SAXS measurements on P85AR indicate that the sample assumes a FCC lattice structure during heating, but a BCC lattice structure during cooling. This rearrangement is not visible on a longer measurement on P85AR. The addition of PEG leads to clear changes in the scattering pattern, but indicate neither BCC nor FCC lattice structures.

The two dimensional SAXS measurements on the purified P85 failed, which means that none of the data accurately describes the absence of impurities in P85 gels. Under the assumption that PEG behaves similar to the impurities, there are however clear indications that the presence of additional impurities alters the lattice structure of the gel phase substantially.

Abstrakt

Formålet med dette speciale er at undersøge PEO-PPO-PEO triblok copolymeren Pluronic P85, specielt med henblik på PEO-PPO diblok urenheders indflydelse på gitterstrukturen i gelfasen i vandige opløsninger. Den kommercielle P85 fra BASF (P85AR) indeholder omkring 13 wt% PEO-PPO diblok urenheder og 87 wt% PEO-PPO-PEO triblok copolymerer. Der benyttes NMR, DSC, reologi, HPLC og SAXS i en og to dimensioner til at karakterisere prøver med 30wt% P85AR, samt tilsvarende prøver hvor urenhederne er fjernet (P85Main) og en hvor der er tilsat PEG (P85AR+PEG), da det formodes at PEG opfører sig på samme måde som PEO-PPO urenhederne.

Forsøgene viser at den anvendte 30wt% P85AR gelerer ved 29°C og at gelen opløses igen omkring 55°C. Efter tilsætning af PEG er der tegn på, at disse temperaturer falder. De endimensionale SAXS målinger opfanger kun en del af det totale sprednings mønster, hvilket gør det umuligt at bestemme en struktur ud fra disse data. De todimensionale SAXS målinger indikerer at prøven har antaget en FCC-gitterstruktur under opvarmning, men en BCC-gitterstruktur under nedkøling. Denne omstrukturering er dog ikke synlig på en længere måling på P85AR. Efter tilsætningen af PEG ses en tydelig ændring af sprednings mønster, men der er ikke tegn på hverken BCC eller FCC-gitterstruktur.

De todimensionale SAXS målingerne på den oprensede P85 prøve mislykkedes og der er derfor ingen data der præcist beskriver manglen på urenheder i P85 geler. Med antagelse om at PEG har samme betydning som urenhedeme, er der dog tydelige tegn på, at tilstedeværelsen af yderligere urenheder ændrer strukturen i gelfasen markant.

Forord

Dette speciale er integreret fysik og kemi, udarbejdet på Roskilde Universitet 2013-2014. Idéen til specialet opstod ved samtale med mine vejledere, Dorthe og Søren, hvor vi især diskuterede Søren's tidligere arbejde med urenhederne i Pluronic F127. Det var en oplagt måde at kombinere fysik og kemi på og interessant, da der ikke tidligere har været meget fokus på betydningen af urenhederne i Pluronic's.

I specialet arbejdes der med Pluronic P85, samt målemetoderne SAXS, HPLC, DSC, H-NMR og reologi. Det forventes dermed at læseren har noget kendskab på disse områder a priori. Meget forskning omkring Pluronic's er rettet mod deres micelledannelse efter tilsætning af andre stoffer. Urenhederne jeg undersøger kan sammenlignes med sådanne tilsætninger, og mine undersøgelser medvirker derfor til en øget forståelse af micelledannelsen.

Jeg vil gerne rette en tak til mine vejledere, Søren og Dorthe, som begge har vist stor interesse for mine resultater og været behjælpelige med opsætning og udførelse af mine forsøg, samt hjulpet med min forståelse af vanskelig teori. Jeg vil også gerne rette en tak til Kell Mortensen, som lod os foretage 2D SAXS målinger på Københavns Universitet, hvilket var utroligt spændende. En tak skal også lyde til Simon Hansen, som hørte på meget under vores daglige frokost. Sidst men ikke mindst vil jeg gerne takke min mor, Jane, og min kæreste, Laura, for at bære over med mig og snakke mig igennem stressede perioder.

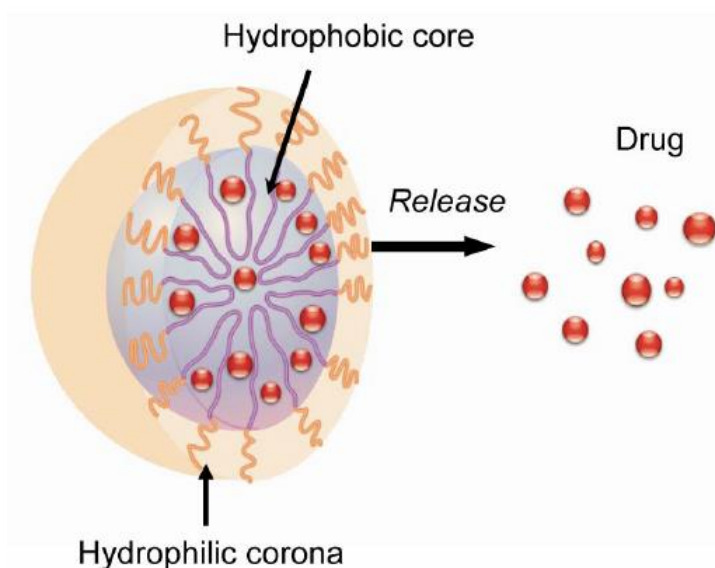
Indholdsfortegnelse

1 Indledning.....	5
2 Pluronics	7
2.1 Pluronics generelt	7
2.2 Pluronic P85.....	11
3 Eksperimentielt.....	13
3.1 Indledende forsøg	14
3.1.1 DSC	14
3.1.2 Reologi.....	17
3.1.3 H-NMR	19
3.2 HPLC.....	23
3.2.1 Metoden	23
3.2.2 Analytisk.....	24
3.2.3 Præparativt	25
3.3 Small Angle X-ray Scattering.....	26
3.3.1 Metoden	26
3.3.2 RUC SAXS.....	32
3.3.3 Kalibrering af RUC SAXS.....	37
3.3.4 Praktisk	38
4 Diskussion	48
5 Konklusion.....	59
6 Perspektivering.....	60
7 Referenceliste.....	61
Appendiks I: DSC data.....	62
Appendiks II: Reologisk data.....	65
Appendiks III: SAXS data fra RUC.....	69
Appendiks IV: SAXS data fra KU	87

1 Indledning

Pluronic er amfifile triblok copolymerer, som er kendt for deres egenskab til at danne miceller i en opløsning under de rette omstændigheder af temperatur og koncentration. Pluronic er en fælles betegnelse for makromolekyler af typen *(poly)ethylenoxid – (poly)propylenoxid – (poly)ethylenoxid*, $EO_xPO_yEO_x$. PEO-blokkene er hydrofile, mens PPO-blokken bliver gradvist mere hydrofob som temperaturen øges. Når en vandig opløsning af Pluronic opvarmes, klumper PPO-blokkene sig sammen og danner miceller. Når der er dannet tilstrækkeligt mange miceller, vil nogle Pluronic-opløsninger danne en gel, hvor micelleme ordner sig i et ofte kubisk gitter. Der findes flere forskellige Pluronic med varierende blok-længder og dermed varierende grad af hydrofobicitet. [Meznaric, 2012].

Pluronic blev først syntetiseret af Irving Schmolka, som patenterede dem i 1973. De har siden været fokus for meget forskning grundet deres særlige micelledannende egenskaber. Pluronic bliver benyttet industrielt indenfor blandt andet kosmetik, smøremidler, stabilisatorer og emulgatorer [Ceresa, 1976]. Pluronic er også interessante indenfor farmakologien, da micelledannelsen sker ved kropstemperatur, hvilket gør det muligt at skjule lægemidler i micellerne, som vist på [Figur 1.1](#) [Nagarajan, 2001]. Micellerne kan målrettes efter bestemte steder i kroppen ved at konjugere dem med forskellige antistoffer, alt efter hvor man ønsker lægemidlet skal transporteres hen [Batrakova & Kabanov, 2008]. Meget forskning er af denne årsag bygget på, hvordan micelledannelsen finder sted efter tilsætning af andre stoffer [Meznaric, 2012].



Figur 1.1: En sfærisk micelle af Pluronic, som har indkapslet et lægemiddel i den hydrofobe PPO-kerne. Lægemidlet frigives når micellen nedbrydes. [Batrakova & Kabanov, 2008].

Under produktionen af Pluronic opstår der diblok urenheder, der indgår som en del af det kommercielle produkt [Ceresa, 1976]. Diblokkene indeholder en højere mængde PEO i forhold til PPO, end de hele Pluronic unimerer [Ceresa, 1976]. Disse urenheder kan til dels sammenlignes med *(poly)ethylenglycol*, PEG, hvilket har samme opbygning som PEO-blokkene. Tidligere undersøgelser på Pluronic F127 har vist, at der sker en markant ændring i den kubiske gitterstruktur, micellerne i gelfasen ordner sig i, når

urenhederne fjernes [Mortensen et al., 2008]. Det er interessant at undersøge om lignende ændringer vil forekomme ved at fjerne urenhederne i andre Pluronics.

I dette speciale ønskes det at undersøge urenhedemes betydning for gitterstrukturen i vandige opløsninger af Pluronic P85. Der benyttes *Differential Scanning Calorimetry*, **DSC**, til at bestemme forløbet for micelledannelsen som funktion af temperatur. Dette dækker over on-set temperaturen, hvor micelledannelsen starter samt gellingstemperaturen. Gellingstemperaturen understøttes af reologiske målinger, hvor viskositeten og elasticiteten måles som funktion af temperatur. Der benyttes *Nuclear Magnetic Resonance*, **NMR**, til bestemmelse af forholdet mellem ethylenoxid og propylenoxid i P85. Ved *High-Performance Liquid Chromatography*, **HPLC**, benyttes en analytisk kolonne til at bestemme forholdet mellem di- og triblokke i P85, og en semi-preperativ kolonne benyttes til at adskille blokkene for at oprense de hele P85 unimere. Endeligt benyttes *Small Angle X-ray Scattering*, **SAXS**, til at bestemme gitterstrukturer, både i en oprenset og en ikke oprenset P85 opløsning. SAXS udføres både med en endimensional detektor på RUC, samt med en todimensional detektor på Københavns Universitet. For at simulere tilstedeværelsen af en større mængde urenheder, tilsættes PEG med en molmasse på 1000 g/mol, svarende til EO₂₃, hvorefter reologi og SAXS gentages.

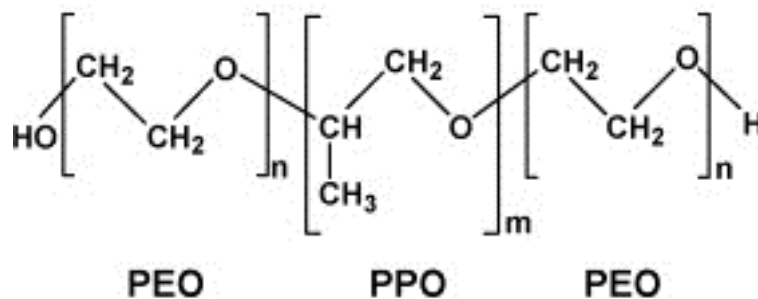
Specialet indledes med en gennemgang af Pluronics og mere specifikt Pluronic P85. Herefter gennemgås de indledende forsøg kort; DSC, reologi og NMR, og resultaterne herfra fremlægges. HPLC og SAXS, som har udgjort størstedelen af arbejdet i specialet, gennemgås mere detaljeret, og resultaterne herfra fremlægges. Specialet afsluttes med en diskussion af resultaterne efterfulgt af en konklusion og en perspektivering.

2 Pluronics

I dette afsnit vil jeg forklare, hvad Pluronics er; hvilket omfatter opbygningen, navngivningen og deres micelledannelse i vandige opløsninger. Samtidig vil jeg redegøre for tilstedeværelsen af diblok-urenheder i Pluronics. Til sidst beskriver jeg specifikt Pluronics P85, og de gitterstrukturer som denne menes at kunne antage.

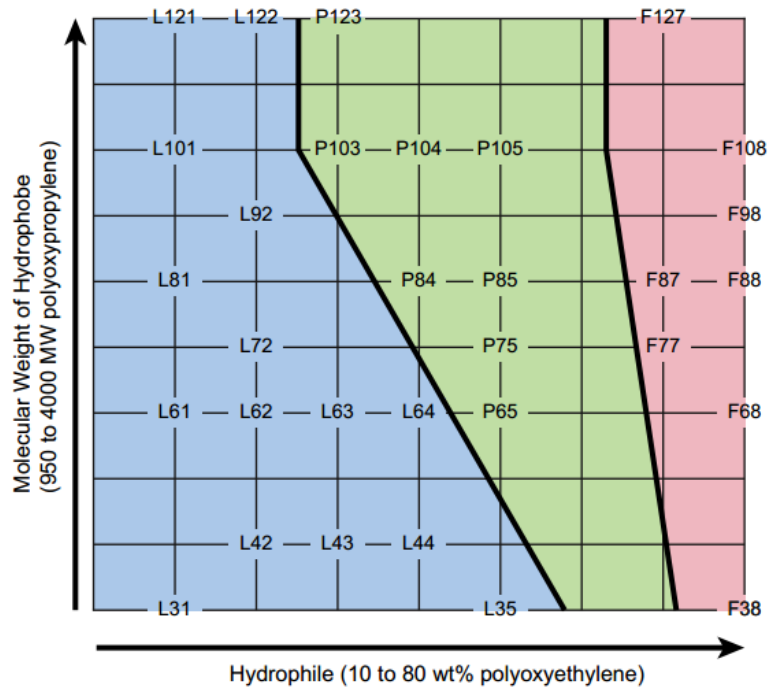
2.1 Pluronics generelt

Pluronics er et produktnavn for en bestemt sammensætning triblok copolymerer produceret af BASF. Det generelle navn for dem er poloxamer, men der benyttes også andre produktnavne, som for eksempel Synperonics og Kolliphor. Der findes flere forskellige Pluronics, men alle har samme grundopbygning, som ses på [Figur 2.1](#). Fælles for dem er, at den midterste blok består af (poly)propylenoxid, PPO, og endeblokkene er to lige store blokke, bestående af (poly)ethylenoxid, PEO. Pluronics er blandt andet kendt for deres egenskaber til at danne miceller i vandige opløsninger. [Ceresa, 1976].

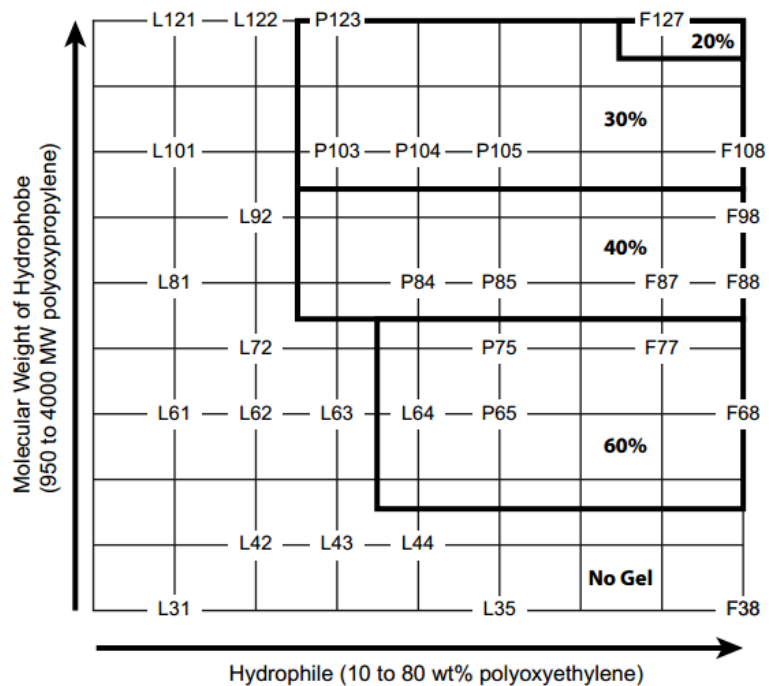


[Figur 2.1](#): Pluronics består af tre blokke, (poly)ethylenoxid – (poly)propylenoxid – (poly)ethylenoxid.

På [Figur 2.2](#) ses et skema over de forskellige Pluronics inddelt efter tilstandsform ved stuetemperatur. Pluronics navngives efter, hvilken tilstandsform stoffet har ved stuetemperatur, hvor stor PPO-blokken er og hvor stor en procentdel EO udgør af molekylet. Tilstandsformen beskrives med et bogstav; L for Liquid, P for Paste og F for Flake, et fast stof. Det efterfølgende, et eller to-cifrede tal, ganges med 300 for at få en cirka molmasse af midterblokken. Tallet kan variere fra 3 til 12, hvor 3 svarer til 900 g/mol PO og 12 svarer til 3600 g/mol. Det sidste tal ganges med 10 og fortæller, hvor stor en procentdel EO udgøre af molekylet. 1 svarer til 10 % EO, 2 svarer til 20 % og så videre. For P85 forstås det altså at, det er en pasta, ved stuetemperatur, PPO-blokken vejer omkring 2400 g/mol og at PEO-blokkene udgør 50 % af molekylets molvægt. Ud fra dette kan man beregne, at hele molekylet vejer omkring 4800 g/mol og at hver PEO-blok vejer 1200 g/mol. Disse tal er kun vejledende og kan variere fra batch til batch. Et PO segment har en masse på 58g/mol og et EO segment en masse på 44g/mol. I P85 er PPO-blokken dermed omkring 41 segmenter lang og PEO-blokkene er omkring 27 segmenter lange, så P85 kan skrives som $EO_{27}PO_{41}EO_{27}$. [Meznarich, 2012].

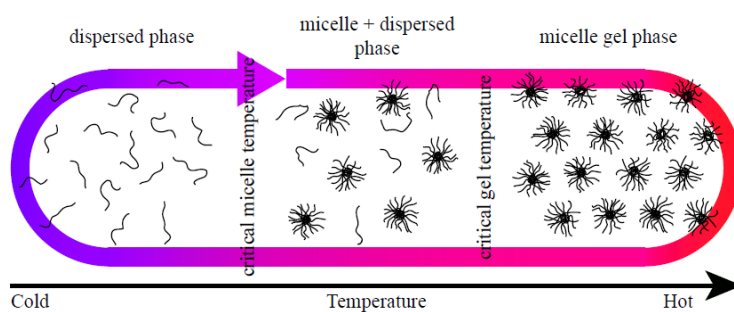


Figur 2.2: "The Pluronic Grid"; en oversigt over de forskellige typer Pluronics inddelt efter masse af PEO-blokkene på x-aksen og PPO-blokken på y-aksen. Farveinddelingen skelner mellem tilstandsformen på produktet ved stuetemperatur. [Mezmarich, 2012].



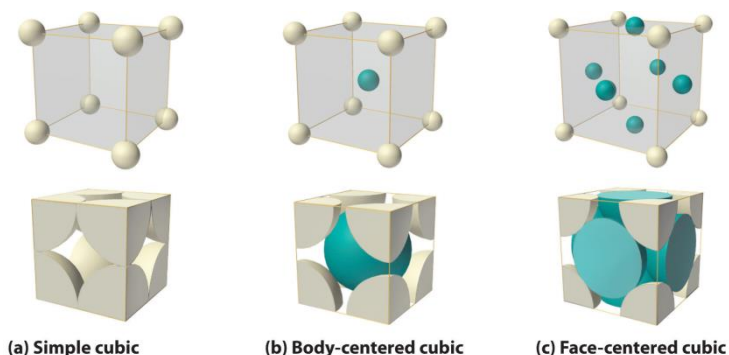
Figur 2.3: Inddeling af Pluronics efter hvor høj en koncentration der skal til, før en vandig opløsning kan danne gel. Inddelingerne viser en tendens, men kan variere mellem forskellige batches. [Mezmarich, 2012]

PPO er hydrofil ved lave temperaturer, men bliver gradvist mere hydrofob når temperaturen øges, hvilket, i en vandig opløsning, medfører, at PPO-blokkene i Pluronic klumper sammen og danner miceller, med en hydrofob PPO-kerne og en hydrofil skal af PEO og vand [Meznarich, 2012]. Hvis koncentrationen er høj nok, vil nogle Pluronic-opløsninger gelere. For nogle Pluronic skal der kun en relativ lav koncentration til, før opløsningen kan gelere, mens andre slet ikke kan danne en gel. Selvom det i vandige opløsninger er PPO-blokkene, der udgør kernen i micellerne, er det sammenspillet mellem PPO og PEO, der er afgørende for micelledannelsen. Derfor er det Pluronic med lange PPO- og PEO-blokke, der kan danne miceller ved lavest koncentration og temperatur [Alexandridis et al., 1994]. På [Figur 2.3](#) ses en tendens over hvor høje koncentrationer der skal til før en given Pluronic kan danne en gel. Det er den største af alle Pluronic, Pluronic F127, der kan gelere ved lavest koncentration, mens næsten halvdelen af Pluronic ikke kan danne gel. Da der ikke dannes kovalente bindinger under gelering, er processen reversibel, kun styret af temperaturen, som vist på [Figur 2.4](#) [Meznarich, 2012].



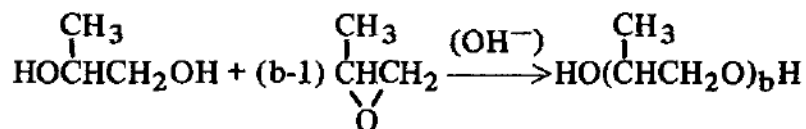
[Figur 2.4](#): Micelledannelsen og geldannelsens temperaturlafhængighed [Meznarich, 2012].

Pluronic micellegeler ordner sig i kubiske gitterstrukturer; enten *fladecentreret kubisk*, **FCC**, eller *bodycentreret kubisk*, **BCC** [Meznarich, 2012]. [Figur 2.5](#) viser en enhedscelle fra et FCC gitter, et BCC gitter, og et simpelt kubisk gitter. En enhedscelle indeholder den mindste del af strukturen, som gentaget udgør hele krystalgitteret. En enhedscelle i et BCC gitter indeholder samlet to miceller, en enhedscelle i et FCC gitter indeholder fire miceller, mens en enhedscelle i et simpelt kubisk gitter kun indeholder en enkelt micelle. Enhedscellerne er dog ikke lige store, så der angives en pakkefaktor, som er et udtryk for, hvor stor en procentdel af pladsen, der udfyldes af micellerne. Pakkefaktoren for et simpelt kubisk gitter er på 52%, for et BCC gitter er den på 68% og tættest pakket er FCC gitteret med 74%. Tager man udgangspunkt i en micelle med koordinaterne $(0,0,0)$ i et BCC-gitter, vil de otte nærmeste nabo miceller have koordinaterne $(\pm\frac{1}{2}, \pm\frac{1}{2}, \pm\frac{1}{2})$ hvor de 12 nabo miceller i et FCC gitter ligger ved $(0, \pm\frac{1}{2}, \pm\frac{1}{2})$, $(\pm\frac{1}{2}, 0, \pm\frac{1}{2})$ og $(\pm\frac{1}{2}, \pm\frac{1}{2}, 0)$ [Giacovazzo et al., 2002]. Disse koordinater er relevante i forhold til beregningen af strukturfaktoren ved røntgenspredning som vises i afsnit 3.3.1.

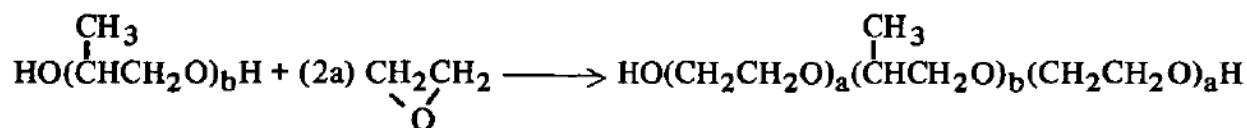


Figur 2.5: Øverste række viser micellernes placering i forhold til hinanden, mens den nederste fremhæver hvor stor en del af micelleme, der indgår i enhedscellen. a) viser et simpelt kubisk gitter, b) viser er BCC-gitter og c) viser et FCC gitter. [Modificeret fra <http://i.stack.imgur.com/uwvHn.jpg>]

Til fremstillingen af Pluronic benyttes anionisk polymerisation, hvor der tilsættes propylenoxid til 1,2-propandiol i en basisk opløsning. Denne del udgør PPO-blokken. [Ceresa, 1976].



Herefter tilsættes ethylenoxid, hvilket resulterer i PEO blokkene, som binder sig i begge ender af PPO-blokkene.

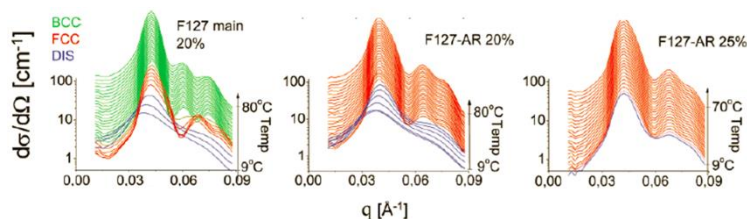


Til sidst tilsættes en proton donor, som for eksempel HCl, for at danne diol polymere. Reaktionen er kopieret fra [Schmolka, 1977].

Undervejs i syntesen hænder det, at basen stjæler et hydrogen fra en af methylgrupperne på propylenoxid [Ceresa, 1976]. Dette resulterer i en ny datterkæde, som er kortere end de hele PPO-blokke og som er vinyltermineret i den ene ende, hvilket udelukker ekspansion i denne ende. Når der tilsættes ethylenoxid, vil disse stadig binde sig i den anden ende af den vinylterminerede PPO-blok, så der dannes en diblok. Diblokkene består altså af en forkortet PPO-blok og en fuld længde PEO-blok [Ceresa, 1976]. Diblokkene er uønskede biprodukter for reaktionen og formodes at opføre sig som (poly)ethylenglycol, PEG. Sidereaktionen foregår under hele syntesen og giver derfor datterkæder med PPO-blokke i forskellige længder. Blokkene bliver korte hvis vinyltermineringen sker sent i syntesen og op til halvt så lange som dem i de hele PPO-blokke, hvis de sker i starten af syntesen.

Undersøgelser på Pluronic F127 [Mortensen et al., 2008] har vist, at tilstedeværelsen af urenheder ændrer den gitterstruktur micellegelen ordner sig i. Ikke-oprensede prøver af 20 og 25wt% F127 vil ordne sig i et FCC-gitter, mens en oprenset prøve på 20wt% F127 først vil ordne sig i et FCC-gitter, men vil skifte

over i et BCC-gitter ved øget temperatur. På [Figur 2.6](#) ses data fra småvinkelspredning med neutroner, **SANS**, som blev udført på F127 for at vise dette [Mortensen et al., 2008]. Der ses en tydelig strukturændring på den oprensede prøve i forhold til de ikke oprensede prøver. De røde områder indikerer FCC-gitter og de grønne indikerer BCC-gitter; de blå viser de områder, hvor micellerne ikke er ordnet i en gitterstruktur. Der er en klar overgang fra FCC til BCC i den oprensede prøve, som slet ikke ses i den ikke-oprensede. Yderligere bliver det vist, at mængden af miceller i FCC og BCC fasen er den samme og at urenhederne i F127 udgør op mod 20wt% af produktet. [Mortensen et al., 2008].



Figur 2.6: SANS kørsler på henholdsvis 20wt% F127Main, 20wt% F127AR og 25wt% F127AR. Grøn viser områderne med BCC-gitter, rød viser områderne med FCC-gitter og blå viser de områder, hvor der endnu ikke er dannet et ordnet system [Mortensen et al., 2008].

Urenhedeme i Pluronic er velkendte og mængden af urenheder i de enkelt Pluronic er undersøgt. For eksempel har Hvidt & Batsberg, 2007 undersøgt mængden af urenheder i en række Pluronic og fundet at P85 indeholdte den laveste mængde urenheder, af de undersøgte Pluronic, med 12wt% urenheder, mens P123 indeholdte den højeste mængde urenheder, med 26wt%. Urenhedernes indvirkning på gitterstrukturen i gelfasen, er dog stadig ukendt for andre Pluronic end F127.

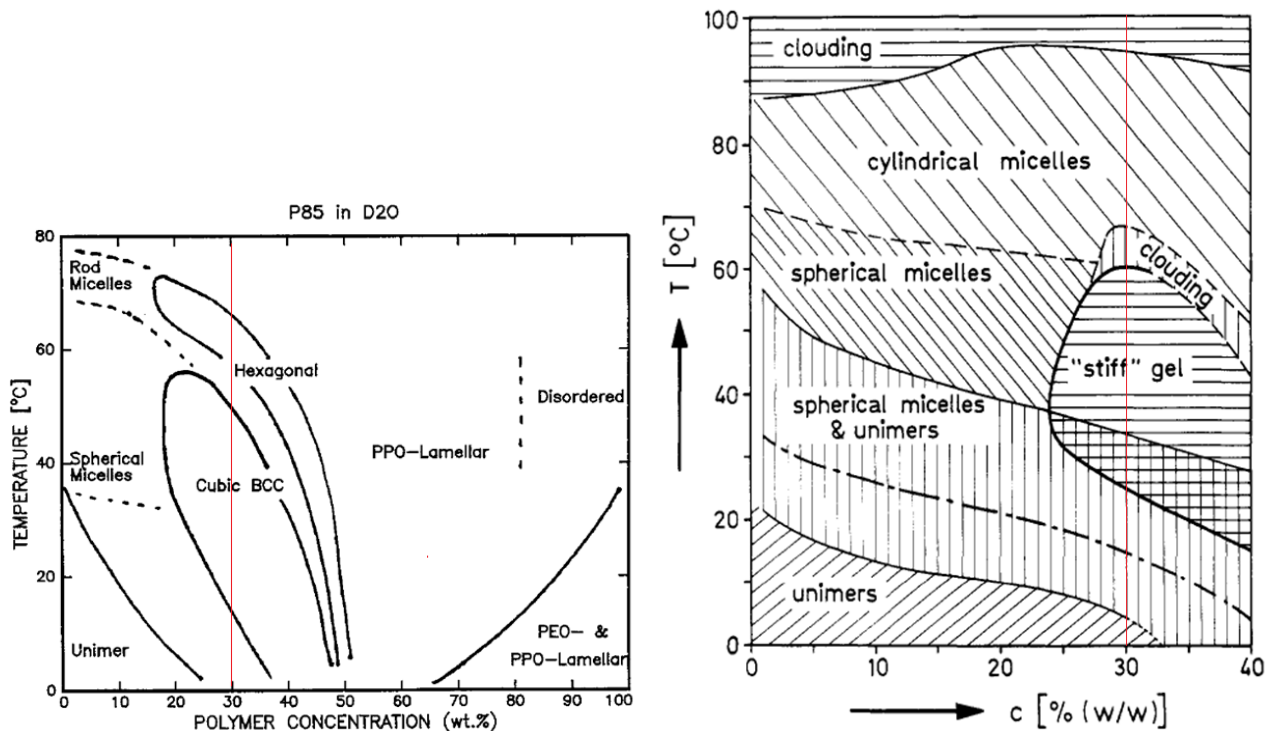
2.2 Pluronic P85

Pluronic P85 er én bestemt sammensætning af Pluronic produceret af BASF. En vandig opløsning af P85 vil ligesom andre Pluronic danne miceller under opvarmning. Dette fænomen er veldokumenteret [Mortensen, 1996] og flere har lavet fase diagrammer over P85 tilstandsform ved forskellig temperatur og koncentration. To eksempler på dette er givet på [Figur 2.7](#).

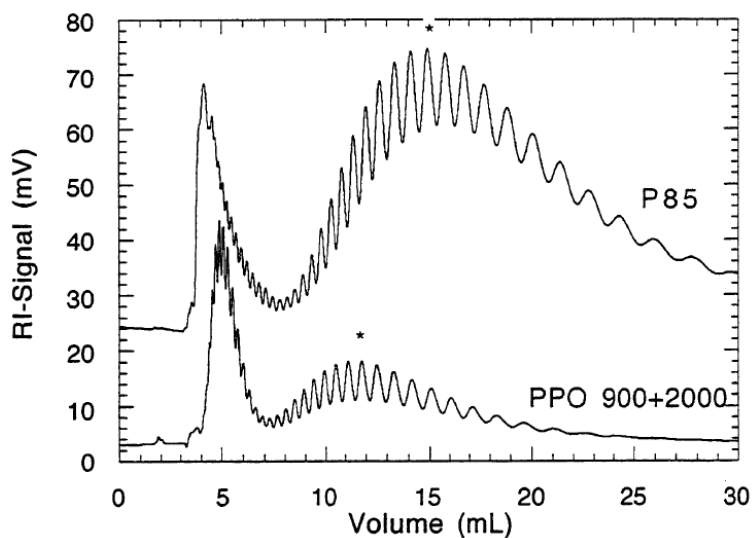
Begge diagrammer viser, at der ikke kan dannes en gel før koncentrationen er omkring 25wt% P85. Først vil der dannes sfæriske miceller, som senere bliver stangformede miceller og til sidst bliver lamellære micellelag. Det vises derudover, at de sfæriske miceller ordner sig i et BCC-gitter og at de stangformede miceller danner et hexagonalt gitter. På grund af variationen mellem batches danner den P85, anvendt i mine forsøg, ikke gel i en 25wt% vandig opløsning og der er derfor benyttet en 30wt% opløsning til forsøgene i dette speciale.

Tidligere undersøgelser har vist, at urenhederne i P85 har kortere PPO-blokke end de intakte unimerer [Ceresa, 1976]. På [Figur 2.8](#) ses en HPLC kørsel på P85, hvor dette er vist. Kørslen viser retentionstiden for P85, hvor den første gruppe af mindre toppe er urenhederne og gruppen af store toppe er de hele P85 unimerer. De bølgede toppe over hele kørslen fremkommer for hver af PPO-blok længdeme, hvor den største top, markeret med en stjerne, svarer til PO₃₆. Til sammenligning er der kørt en opløsning med en blanding af PPO 900 og PPO 2000. Tallene indikerer massen på molekylerne og svarer cirka til PO₁₆ og PO₃₄. PPO 900 kommer ud først, ligesom de korte urenheder i P85, derefter kommer PPO 2000, som peaker ved

PO₃₁. Tæller man toppene, kan man se at urenhederne peaker ved PO₁₀, men fortsætter helt op til PO₂₃. Ved PO₂₃ begynder P85 unimererne at give signal, hvilket gør det svært at skelne mellem urenheder og unimerer. [Batsberg et al., 2004].



Figur 2.7: Til venstre et fase-diagram over P85 fra 0 – 100wt% fra 0-80°C [Mortensen, 1996]. Til højre Fase-diagram over P85 fra 0 – 40wt% fra 0-100°C [Glatter et al., 1994]. Begge diagrammer har en indtegnet rød streg ved 30wt%, som benyttes i dette speciale.



Figur 2.8: En analytisk HPLC kørsel på P85 og en PPO 900 + 2000 blanding. Stjerneerne indikerer PO₃₆ for P85 og PO₃₁ for PPO-blandingen [Batsberg et al., 2004].

Urenhedeme er vist at udgøre omkring 12% af P85 [Hvidt & Batsber, 2007]. Hvilken indflydelse urenhederne har på gitterstrukturen i micellegelen vides ikke, men det forventes at have en stor indflydelse, ligesom de har i Pluronic F127. I P85 er gelen dog BCC ordnet fra start, hvor F127 først blev BCC ordnet efter urenhederne blev fjernet, så urenhederne kan ikke have samme indvirkning på de to systemer.

3 Eksperimentielt

I dette afsnit vil jeg beskrive de forsøg der er udført i forbindelse med specialet. Først vil jeg gennemgå de tre indledende forsøg, **DSC**, *Differential Scanning Coloriometry*, **Reologi** og **H-NMR**, *Hydrogen Nuclear Magnetic Resonance*. Herefter vil jeg beskrive hvordan **HPLC**, *High-Performance Liquid Chromatography*, er benyttet i specialet, både præparativt og analytisk. Til sidst kommer en gennemgang af **SAXS**, *Small angle X-ray Scattering*, samt hvordan instrumentet er kalibreret og hvilke målinger, der er udført med en og to dimensionale detektorer. Som en del af afsnittet om hver målemetode, vises og tolkes resultaterne.

Alle målinger er udført på opløsninger med samme koncentration af P85 unimerer. Navnene på prøverne skelner mellem opløsninger på P85 direkte fra BASF, P85AR, *As Recieved*, og den oprensede prøve uden urenheder, P85Main. I nogle af prøverne er der tilsat PEG, (poly)ethylenglycol, svarende til mængden af urenheder i en P85AR prøve; disse prøver kaldes P85AR+PEG. Til dette benyttes en PEG1000, EO₂₃, produceret af BASF, hvilket er tæt på samme længde som endeblokkene i P85; EO₂₇.

Kørsel på HPLC viser at urenhederne udgør 13wt% af P85AR hvilket vises i afsnit 3.2.2. Mængden af intakte unimerer i en P85AR opløsning svarer derfor til mængden af unimerer i en 26wt% P85Main. Urenhederne udgør 4wt% af en 30wt% P85AR, og derfor tilsættes tilsvarende 4wt% PEG1000 til de prøver, hvor der er tilsat PEG.

I de følgende afsnit vil P85AR dække over 30wt% P85, P85AR+PEG dækker over en opløsning af 30wt% P85AR + 4wt% PEG1000 og P85Main dækker over en opløsning af 26wt% oprenset P85. Alle prøver, med undtagelse af dem benyttet til NMR og HPLC, er opløst i milli-Q vand.

Herunder ses en tabel over hvilke forsøg, der er udført på hvilke prøver.

	DSC	Reologi	H-NMR	SAXS(1D)	SAXS(2D)
P85AR	X	X	X	X	X
P85AR+PEG		X		X	X
P85Main			X	X	

Bemærk, at der ikke var nok oprenset materiale til at udføre DSC og reologi på P85Main. Under udførelse af SAXS i 2D gik P85Main tabt i vakuum på grund af en utæt prøveholder.

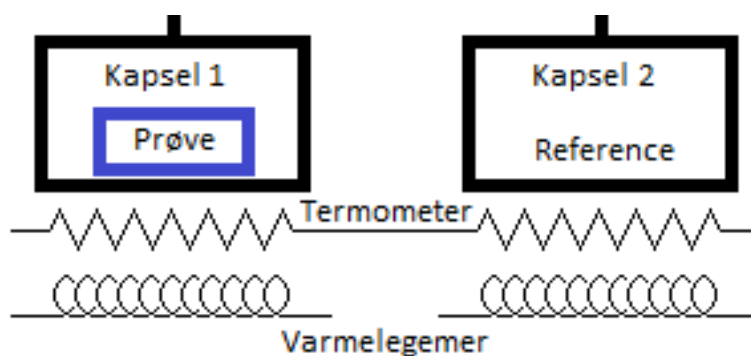
I Appendiks kan al data findes i et større format. Data fra DSC findes i Appendiks I, data fra de reologiske målinger findes i Appendiks II og data fra SAXS målingerne findes både med smoothing effekt og uden smoothing; i 1D fra RUC i Appendiks III og i 2D fra KU i Appendiks IV.

3.1 Indledende forsøg

Herunder kommer en kort beskrivelse af de tre indledende forsøg, DSC, reologi og H-NMR, og resultaterne herfra fremvises.

3.1.1 DSC

DSC er en målemetode, hvor et stof og en reference udsættes for en konstant temperaturændring og energitilførslen måles. Micelledannelsen i Pluronic er en endotermisk proces og der skal derfor tilføres mere energi for at opvarme en vandig opløsning af Pluronic, end der skal for at opvarme en tilsvarende mængde vand. Forsøgsopstillingen er illustreret på [Figur 3.1](#).



Figur 3.1: Her vises to kapsler i en DSC, med hver deres peltierelement og termostat. Instrumentet på RUC har plads til fire kapsler, hvoraf den ene er til en reference.

Forsøgene blev udført på en Multi Cell DSC, *MCDSC*, fra TA Instruments med plads til tre prøvekapsler samt en referencekapsel. Til temperaturjustering af peltierelementet er der tilkoblet en Julabo F25 Recirculating Chiller. Alle forsøg er udført på P85AR.

Der blev placeret P85AR i de tre prøvekapsler og milli-Q vand i referencekapslen. Under forsøget opvarmes kapslerne fra 5 °C til 70 °C og køles derefter ned til 5 °C igen med en konstant temperaturændring på 0,25 °C/min. Denne temperaturgradient er den mindste mulige for instrumentet, og er valgt for at minde mest muligt om den i SAXS målinger. Hele kørslen tager 8 timer og 40 minutter.

Data fra kørslen kan ses på [Figur 3.2](#). Ved opvarmning ses først et stort signal, fra omkring 10°C, hvor micelleme begynder at blive dannet. Signalet toppe omkring 15°C og aftager gradvist. Inden micelledannelsen er overstået, ses en mindre, kortvarig top ved 29°C, hvilket formodes at skyldes overgangen fra opløsning til gel, da denne faseovergang kræver energi for at blive gennemført, før temperaturen igen kan øges. Omkring 55°C ses endnu en kortvarig top, hvilket formodes at være overgang fra gel til opløsning. faseovergangene bekræftes af de reologiske målinger, som vises i næste afsnit – afsnit 3.1.2. Herefter ses et mindre signal, som aftager igen. Dette kan muligvis skyldes dannelsen af stangformede miceller. Bemærk, at både dannelsen og opløsningen af gelen er endoterm. Ved nedkøling vender toppene nedad, da processen her er exoterm.

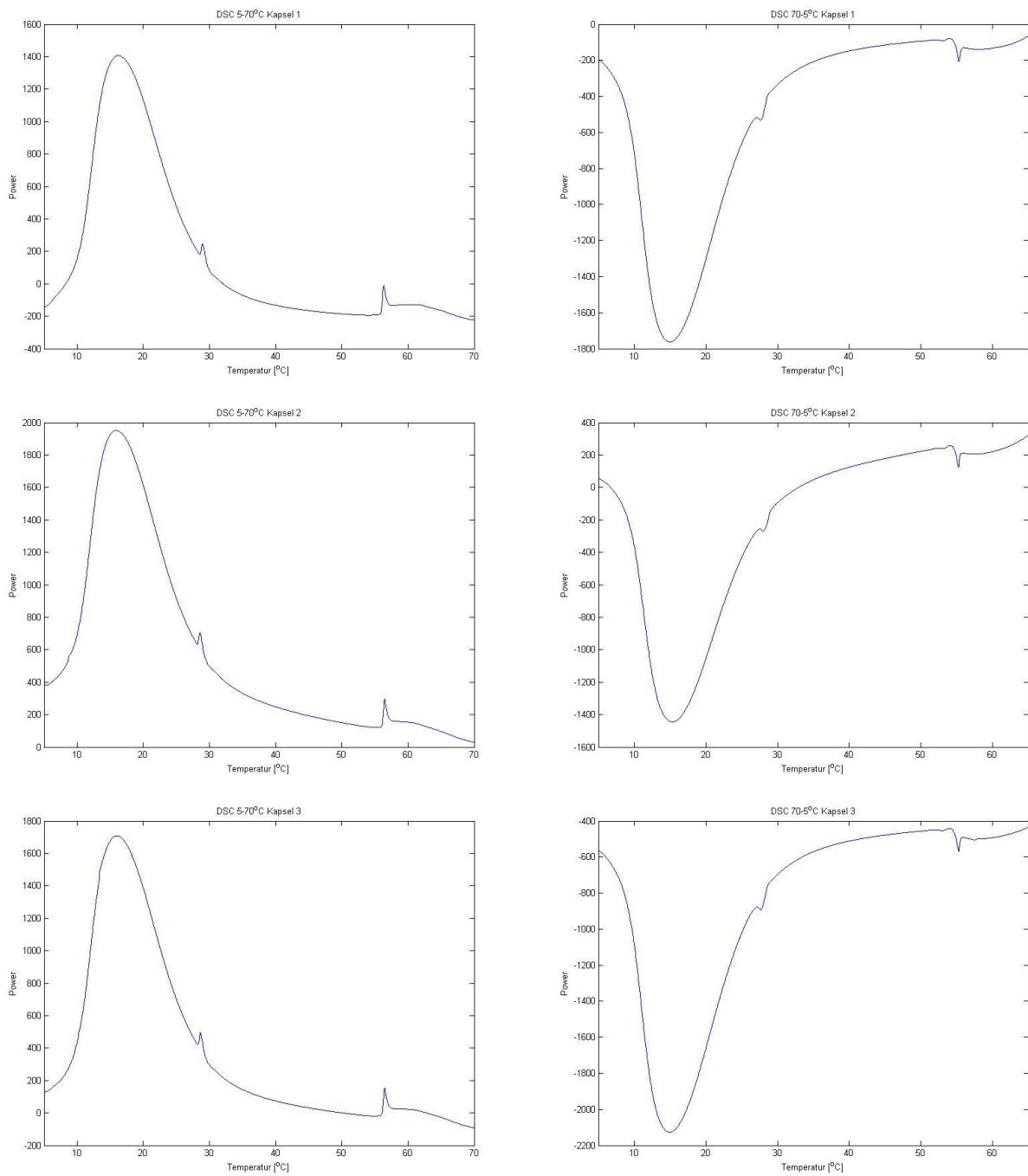
I [Tabel 3.1](#) ses en oversigt over de temperaturer, hvor micelledannelsen begynder, T_M , hvor opløsningen gelerer, T_G , og hvor gelen opløses igen, T_O . Værdierne er aflæst fra data for toppunkterne på T_G og T_O (minima ved nedkøling). Da der ikke er tilstrækkelig målepunkter før micelledannelsen begynder, opnåede

målingerne ikke en baselinie ved de laveste målte temperature og T_M er derfor vurderet efter hvor kurven begynder at tage større spring og derved stejle til.

Table 3.1: Oversigt over temperaturer for toppen af micelledannelsen, T_M , gellingstemperaturen, T_G og hvor gelen opløses, T_O , fra P85AR målingerne.

$[^{\circ}\text{C}]$	Opvarmning			Nedkøling		
Kapsel	T_M	T_G	T_O	T_M	T_G	T_O
1	9,6	29,0	56,3	8,7	27,7	55,3
2	9,5	28,6	56,5	8,8	28,1	55,2
3	9,6	28,7	56,5	8,7	27,7	55,3

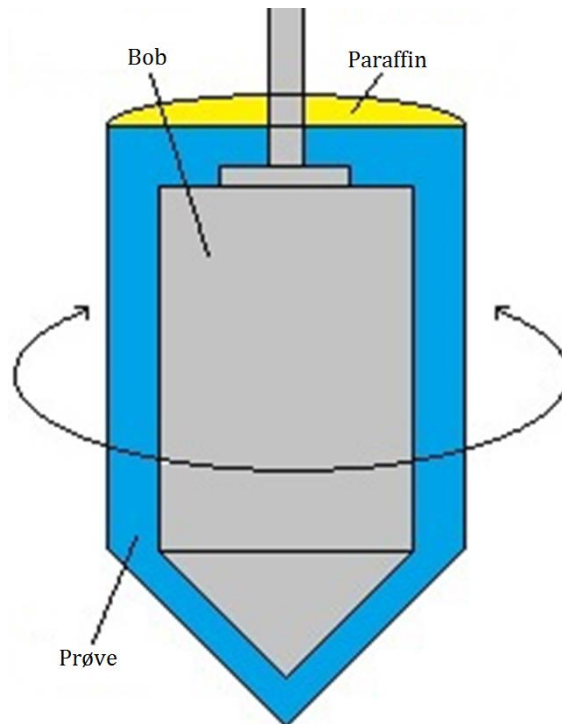
Der forekommer hysteres, hvilket viser sig ved at overgangstemperaturene ligger en smule lavere ved nedkøling end ved opvarmning. Temperaturintervallerne ligner hinanden både prøverne imellem, men også imellem opvarmning og nedkøling.



Figur 3.2: Figuren viser data fra de tre kapsler med P85AR. Til venstre ses opvarmningen fra 5-70°C. Til højre ses nedkølingen fra 65-5°C. Kapslerne står i rækkefølge med 1 øverst. Akserne viser temperaturen [°C] på x-aksen og effekt [W] på y-aksen.

3.1.2 Reologi

I de reologiske målinger bestemmes G' og G'' , som er henholdsvis det elastiske modul og tabs modulet, som funktion af temperaturen. Målingerne er foretaget på et *Bohlin VOR Rheometer*. Reometeret benytter en såkaldt "Cup and Bob", hvor 2,4ml prøve fyldes i en C14 målecelle, hvori der nedsænkes en bob med en radius på 14mm. En skitse af cellen er vist på [Figur 3.3](#). Bobben sættes til at oscillere ved en bestemt frekvens og udsætter derved prøven for et simpelt shear stress. Temperaturen i cellen reguleres, mens stresset måles af instrumentet. Oven på prøven lægges et lag af paraffinolie for at forhindre fordampning under opvarmningen.



Figur 3.3: En skitse over Cup and Bob reometer.

Forsøget blev udført på P85AR samt P85AR+PEG. Der benyttes en C14 målecelle og en torsionsstav på 13 g/cm. Prøverne blev opvarmet fra 5-70°C og derefter kølet ned til 5°C igen, med en konstant temperaturgradient på 0,5°C/min.

Temperaturen måles udenfor målecellen, så temperaturen er korrigeret til at passe til den faktiske temperatur i prøven med følgende to ligninger.

$$\text{Opvarmning: } T_{reel} = 2,3688 + 0,83559T_{m\grave{a}lt} + 0,0011184T_{m\grave{a}lt}^2$$

$$\text{Nedkøling: } T_{reel} = 5,4423 + 0,86174T_{m\grave{a}lt} + 0,00057475T_{m\grave{a}lt}^2$$

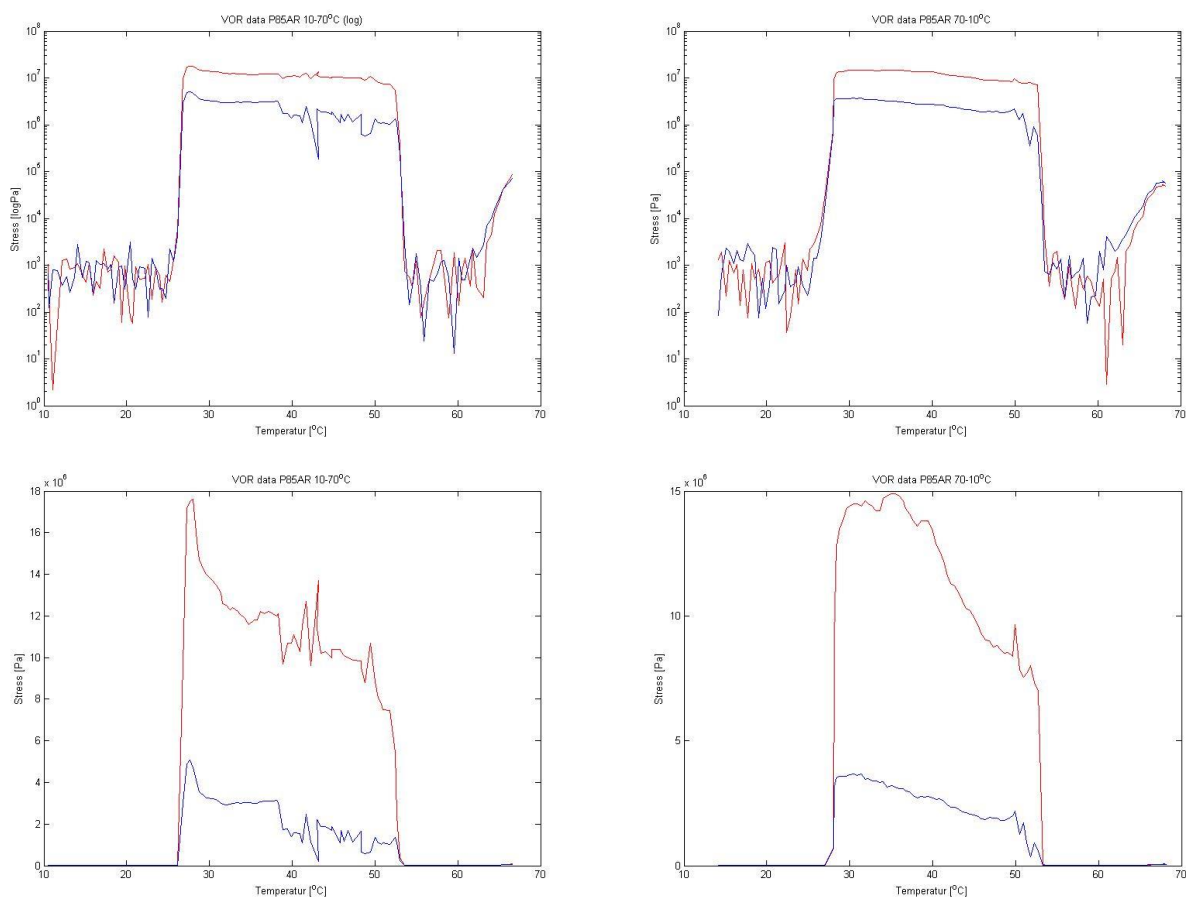
Resultaterne fra de reologiske målinger på P85AR kan ses på [Figur 3.4](#) og resultaterne fra P85AR+PEG ses på [Figur 3.5](#). Data for målingerne er vist både lineært og logaritmisk. Målingerne på P85AR viser en tydelig stigning i G' og G'' hvor opløsningerne gelerer og et tilsvarende fald, hvor gelen opløses igen.

Temperaturene for gelering, T_G , og temperaturerne for gelens opløsning, T_O , er vist i Tabel 3.2. Temperaturene er aflæst hvor $G' = G''$. I nogle tilfælde er dette område præget af støj og temperaturen hvor signalet springer er valgt i stedet. Især i områderne umiddelbart før og efter gelfasen er præget af støj, men ville have vist G'' liggende højere end G' . I gel fasen findes også noget støj, men man kan se at G' stiger mere end G'' og ender højere end G'' . Efter 60°C stiger signalet en smule igen, hvilket kan skyldes dannelsen af stangformede miceller [Mortensen, 1996].

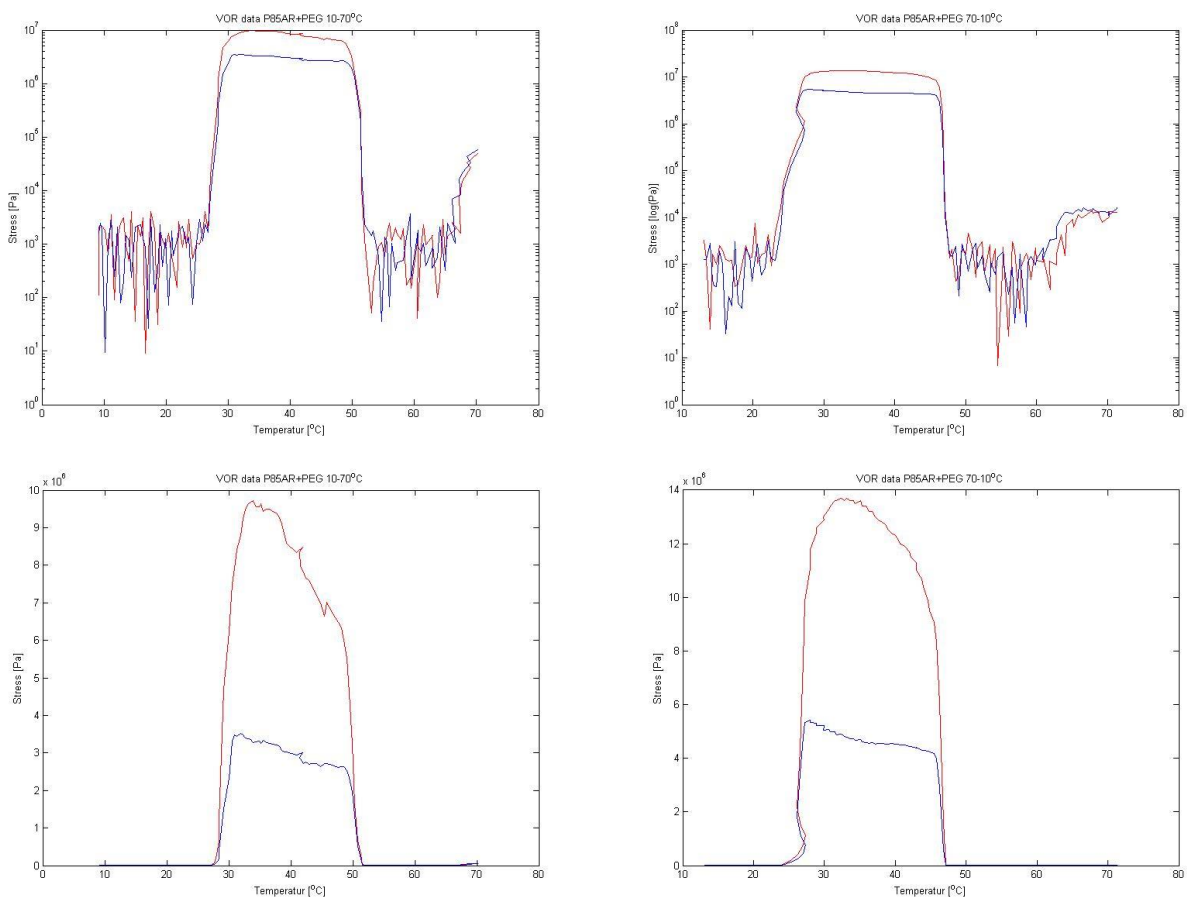
Tabel 3.2: Oversigt over geleringstemperaturen, T_G , og temperaturen hvor gelen opløses, T_O , som fundet ved reologiske målinger på P85AR og P85AR+PEG.

	$10-70^\circ\text{C}$		$70-10^\circ\text{C}$	
	T_G	T_O	T_G	T_O
P85AR	26,8	52,7	28,2	53,3
P85AR+PEG	28,4	50,9	26,5	46,8

Målingerne viser altså at, når der tilsættes PEG, stiger T_G under opvarmning, men falder under nedkøling. Målingerne viser også at, T_O falder under opvarmning og især under nedkøling, når der tilsættes PEG til prøven.



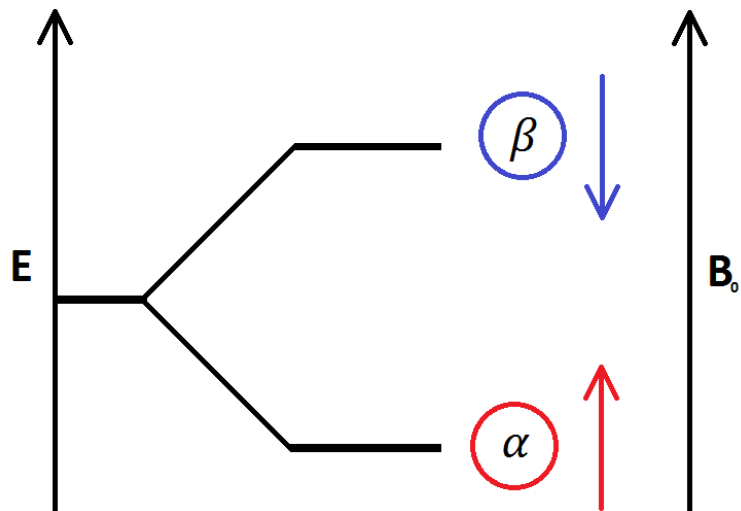
Figur 3.4: Reologiske målinger på P85AR. De røde kurver viser G' mens de blå viser G'' . Temperaturer fra $10 - 70^\circ\text{C}$ ses til venstre, mens $70 - 10^\circ\text{C}$ ses til højre. De øverste er plottet logaritmisk og de nederste er plottet lineært.



Figur 3.5: Reologiske målinger på P85AR+PEG. De røde linjer viser G' mens de blå viser G'' . Temperaturer fra 10 – 70°C ses til venstre, mens 70 – 10°C ses til højre. De øverste er plottet logaritmisk og de nederste er plottet lineært.

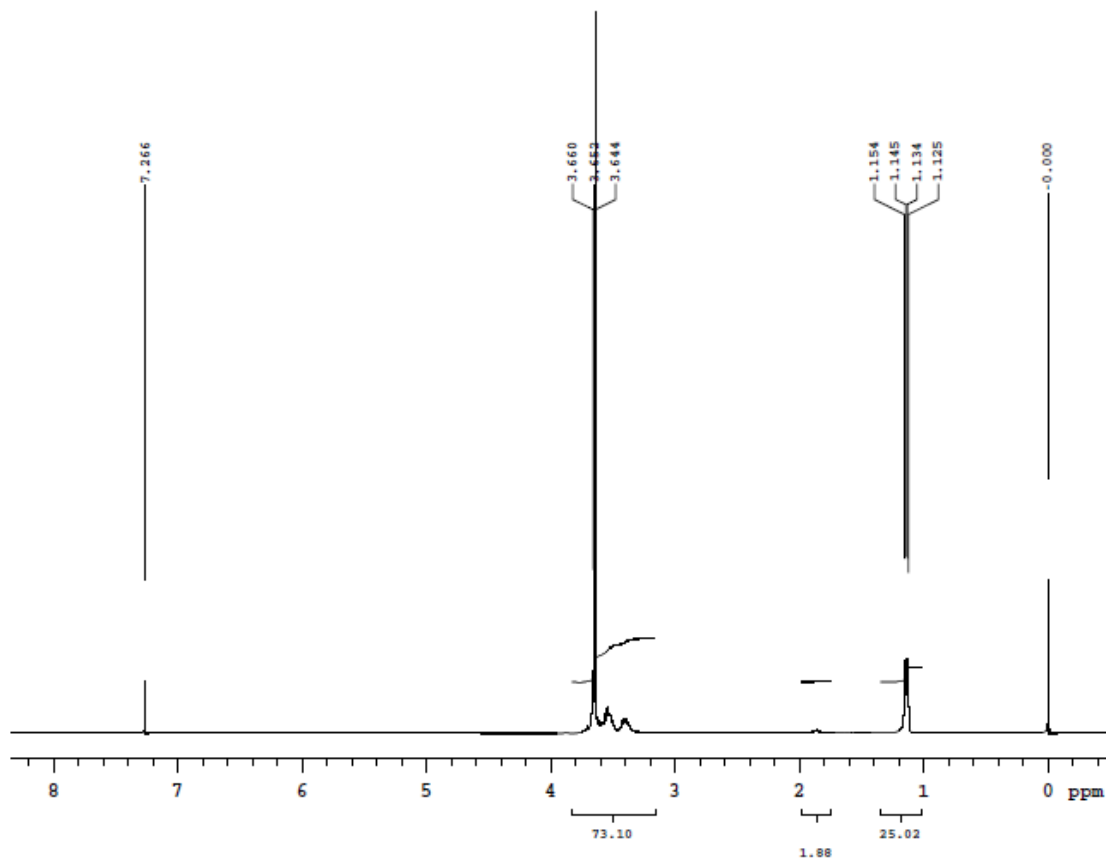
3.1.3 H-NMR

H-NMR er en målemetode, som benytter magnetfeltet fra atomkernernes spin til at fortælle om hydrogenatomernes placering i et molekyle. Prøven opløses typisk i deutereret chloroform og sænkes ned i et kraftigt magnetfelt, B_0 , som delvist ensretter spinnene på protonerne i opløsningen, med 180° forskel på α - og β -spin, som vist på Figur 3.6. Protoner med α -spin har en lavere energi end dem med β -spin. Ved at sende en puls af elektromagnetisk stråling gennem prøven vil nogle af protonerne med α -spin eksiteres til β -spin, hvorefter de vil relaxere tilbage til α -spin og udsende elektromagnetisk stråling, hvilket opfanges af instrumentet. Om en proton eksiteres afhænger af placeringen i molekylet og frekvensen af den elektromagnetiske puls.

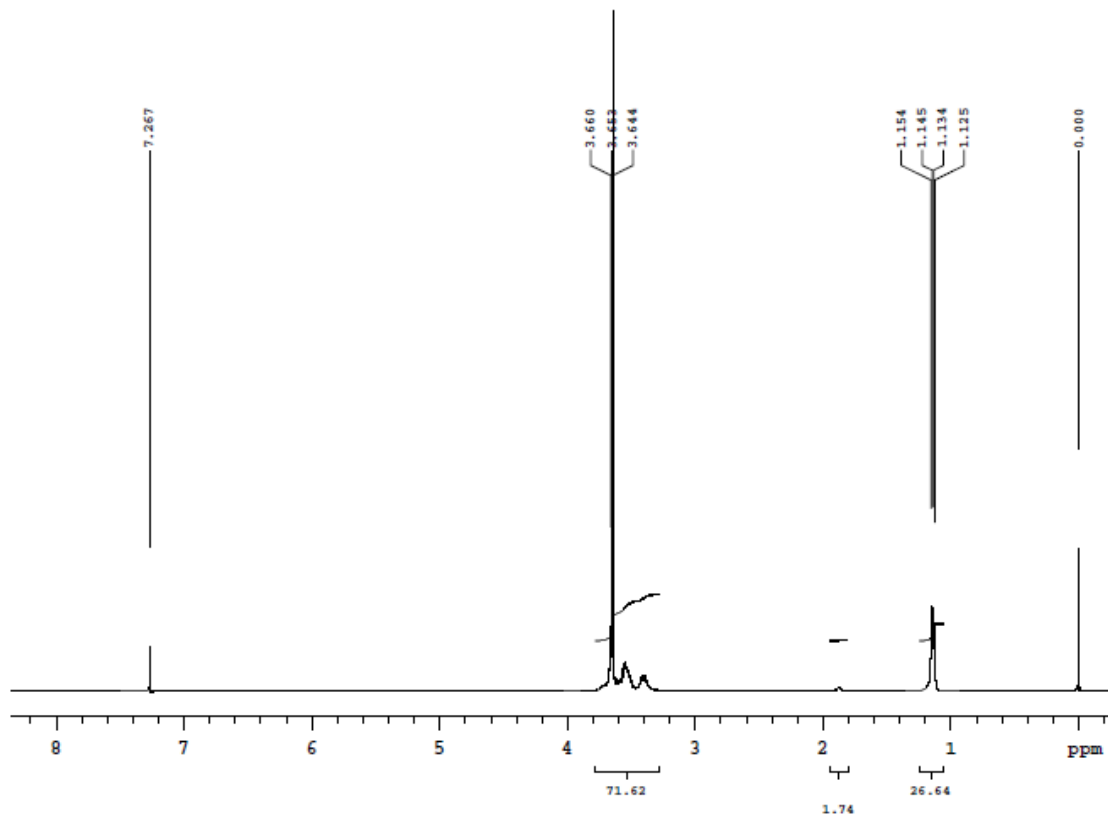


Figur 3.6: Spinet for protoner med α - og β -spin er parallelle, men har modsat retning i magnetfeltet. Protoner med β -spin har en højere energi end partikler med α -spin

Prøverne til H-NMR er opløst i d-chloroform, hvilket er et af de mest brugte opløsningsmidler til H-NMR. Deuterium giver ikke signal i H-NMR, men det er uundgåeligt at der er noget hydrogen tilbage i opløsningsmidlet, hvilket giver et skarpt signal ved 7,2 ppm. På [Figur 3.7](#) ses data fra P85AR og på [Figur 3.8](#) ses data fra P85Main.



Figur 3.7: H-NMR på P85AR med integralerne 73,10 ved 3,9-3,2 ppm og 25,02 ved 1,1 ppm.



Figur 3.8: H-NMR på P85Main med integralerne 71,62 ved 3,9-3,2 ppm og 26,64 ved 1,1 ppm.

Integralerne fortæller hvor mange hydrogenatomer, der sidder i en bestemt position. Da -CH- og -CH₂- i både EO og PO har lignende naboer, vil de give signal i samme område. CH₃- grupperne i PO har derimod intet oxygen som nabo og vil have lavere kemisk skift. Det kan derved udledes at signalet ved 1,1 ppm dækker over CH₃- i PPO-blokken, mens signalerne ved 3,2 - 3,9 ppm dækker over -CH- og -CH₂- i PPO-blokken, samt alle fire ækvivalente -CH₂- i PEO-blokkene. Det lille signal omkring 1,9 ppm stammer fra vand.

I data fra P85Main må der nødvendigvis være lige mange hydrogenkerner fra PPO-blokken, der giver signal ved 1,1 ppm (CH₃-), som der giver signal mellem 3,2 - 3,9 ppm (-CH- og -CH₂-). Resten af signalet ved 3,2 - 3,9 ppm må komme fra hydrogen i PEO-blokken. P85Main består af EO_x og PO_y, og der er fire hydrogen i hvert EO segment og seks hydrogen i hvert PO segment, som er fordelt lige mellem de to forskellige steder i spektret. Ud fra integralerne i NMR spektret kan vi derved opstille følgende

$$3 \cdot PO_y = 26,64 \rightarrow PO_y = 8,88$$

$$4 \cdot EO_x + 3 \cdot PO_y = 71,68 \rightarrow EO_x = 11,245$$

Forholdet mellem PO og EO i denne oprensede batch P85 bliver da

$$\frac{PO_y}{EO_x} = \frac{8,88}{11,245} \approx \frac{PO_{44}}{2 \cdot EO_{28}}$$

Til sammenligning indikerer tallene beregnet ud fra nomenklaturen følgende forhold for P85

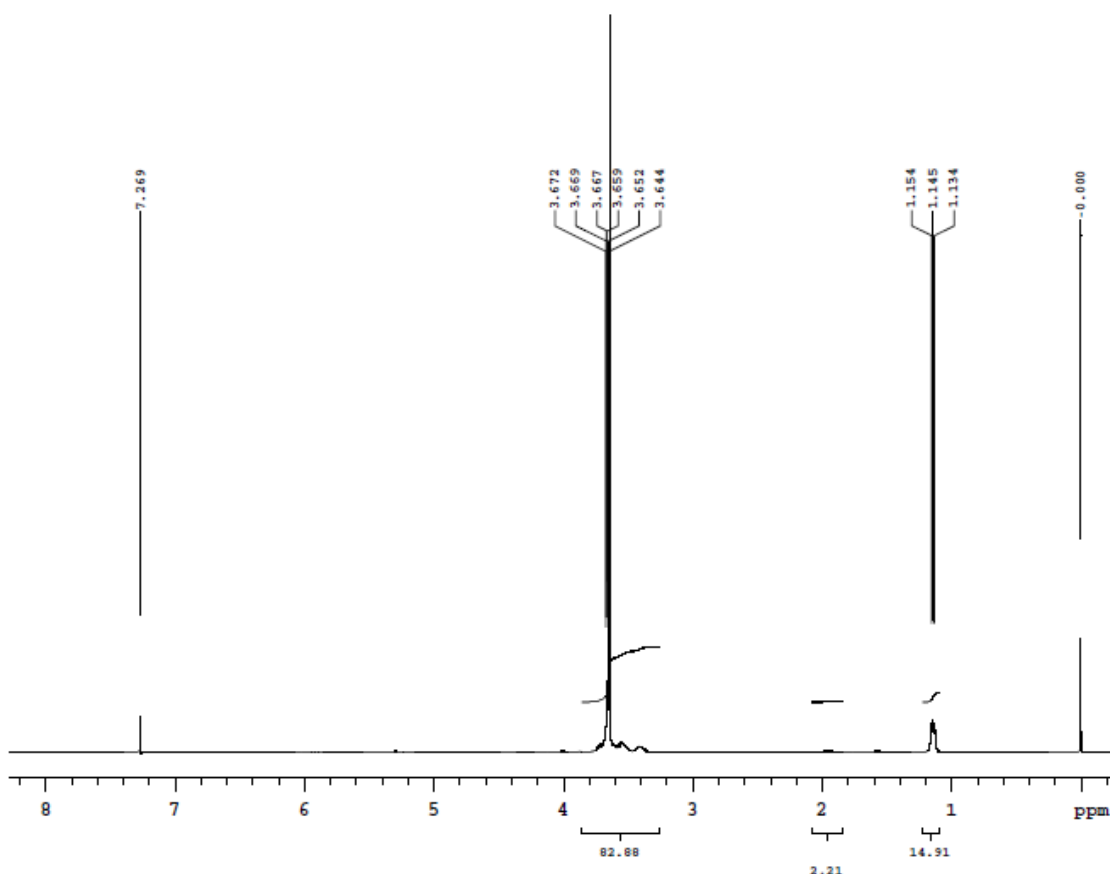
$$\frac{PO_y}{EO_x} \approx \frac{PO_{41}}{2 \cdot EO_{27}}$$

I P85AR prøven er det sværere at fortælle om et reelt forhold i P85 unimere r, da urenhedeme også dukker op i signalet. Forholdet mellem PO og EO bliver her

$$\frac{8,34}{12,02} \approx \frac{PO_{41}}{EO_{59}}$$

Hvilket betyder en højere mængde EO i forhold til PO end i P85Main, hvilket er forventet.

Dette understøttes yderligere af en kørsel på fronten, urehederne i P85, som blev samlet op for sig selv under HPLC. Denne kørsel ses på [Figur 3.9](#).



Figur 3.9: H-NMR på P85front med integralerne 82,88 ved 3,9-3,2 ppm og 14,91 ved 1,1 ppm.

Her bliver forholdet

$$\frac{4,97}{16,99} \approx \frac{PO_{18}}{EO_{62}}$$

Hvilket betyder en stor mængde EO i forhold til PO. Antallet for urenhederne udtrykker dog kun et overordnet forhold og ikke en faktisk struktur for copolymerer i opløsningen. Samtidig er tallene fra fronten ikke præcise, da de kan indeholde en del unimerer såvel som urenheder. Fronten blev opsamlet, indtil unimererne begyndte at komme ud; men det kan ikke udelukkes at nogle af unimererne allerede er kommet igennem kolonnen på dette tidspunkt.

3.2 HPLC

I dette afsnit vil jeg gennemgå HPLC som målemetode. Jeg vil forklare, hvordan eluent og kolonne kan varieres efter formålet, hvorefter jeg vil vise, hvordan jeg har brugt HPLC både analytisk såvel som præparativt.

3.2.1 Metoden

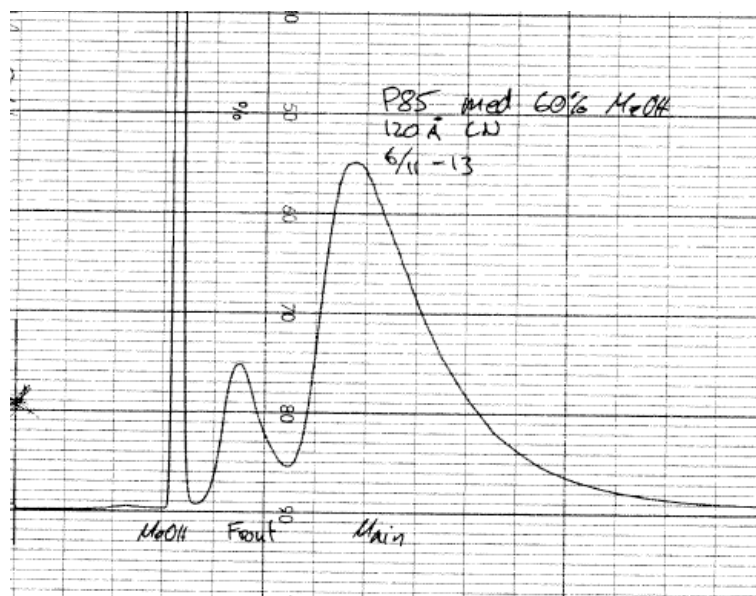
HPLC bruges til at separere stoffer i en opløsning ved blandt andet vekselvirkningschromatografi. Opløsningen påføres en kolonne med upolære partikler af silica modificeret med hydrocarbon. Der benyttes en polær eluent, som her er en vandig opløsning af methanol. Upolære stoffer vil være tilbøjelige til at binde sig til partiklerne i kolonnen, mens polære stoffer vil foretrække at være i eluenten. Forskellige stoffer vil typisk have forskellig polaritet og derved binde sig i forskellig grad. På denne måde vil de mere polære stoffer komme gennem kolonnen hurtigere end de upolære. Metoden bliver også kaldt *reverse phase HPLC*, da den oprindelige metode, *normal phase HPLC*, brugte et polært kolonnemateriale, i form af umodificerede silica partikler, og en upolær eluent, som hexan.

Kolonner kan varieres på forskellige måder. Der kan anvendes forskellig coating på silica partiklerne, hvilket ændrer polariteten af partiklerne i kolonnen. Dimensionerne på kolonnen kan varieres, så større mængder prøve kan påføres ad gangen. Partiklernes størrelse kan varieres, hvilket styrer kolonnens indvendige overfladeareal og derved kolonnens effektivitet. Porestørrelsen i kolonnen kan varieres, hvilket har betydning for hvor store molekyler, der kan påføres kolonnen.

Polariteten af eluenten kan ændres ved at justere på forholdet mellem vand og methanol, da vandet er mere polært end methanolen. For Pluronic er PEO-blokkene mere polære end PPO-blokken. Methanolen i eluenten har både en polær og en upolær del og vil derved kunne opløse både PPO- og PEO-blokkene, mens vand især opløser PEO-blokkene. Urenhederne i P85 har en kortere PPO-blok end de hele P85 unimerer og består derfor primært af PEO, som vil binde sig stærkere til eluenten end unimererne vil. Det er derfor essentielt at benytte den rigtige koncentration af methanol i vand, som så vil skylle unimererne langsommere ud end urenhederne. Benyttes en for høj koncentration methanol, skylles begge dele hurtigt igennem og kommer ud lige så hurtigt som methanolen. Benyttes for lave koncentrationer vil stofferne være mere tilbøjelige til at blive i kolonnen. En stor del af arbejdet med HPLC lå i at finde den rigtige kolonne samt den optimale blanding af vand og methanol til eluenten.

På [Figur 3.10](#) ses en kørsel af P85 på en analytisk kolonne. Først ses en tydelig ubalance i methanol koncentrationen, som en kortvarigt, men skarp peak. Urenhedene er den første top ude og bliver derfor også kaldt for fronten. Til sidst kommer hovedtoppen af P85 unimerer, som også kaldes main.

Efter kolonnen sidder en detektor. Der findes flere forskellige, men i dette speciale er der benyttet en RI, *Refractive Index*, detector. RI måler forskellen i brydningsindeks mellem opløsningen og en reference. Som reference benyttes her eluenten, skyllet gennem den rene kolonne. Selv små ændringer i methanol koncentrationen vil give synligt signal. På figuren er det tydeligt, at koncentrationen af methanolen, som prøven var opløst i, var anderledes end koncentrationen af eluenten. Brydningsindekset for vand og methanol ligger ved henholdsvis 1,333 og 1,329. Blandes vand og methanol vil brydningsindekset stige, og toppe ved 1,343 i en opløsning med 48wt% methanol [Robert, 1976-1977].

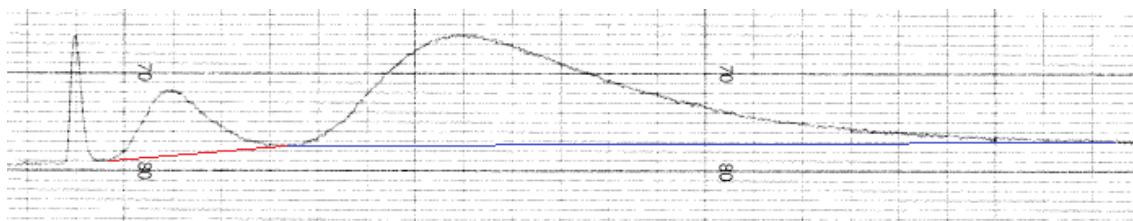


Figur 3.10: HPLC på P85 kørt på en 120Å analytisk CN-kolonne med 60wt% MeOH. På den vandrette akse ses tiden, hvor hver lodret streg svarer til to minutter. Den lodrette akse viser brydningsindekset i forhold til eluenten. Først ses methanol ubalancen, som en spids peak. Derefter kommer urenhederne med en lille top. Til sidst kommer P85 molekylerne igennem kolonnen.

Alle HPLC kørsler er udført på RUC med en Knauer HPLC Pump 64 og Knauer Differential-Refractometer.

3.2.2 Analytisk

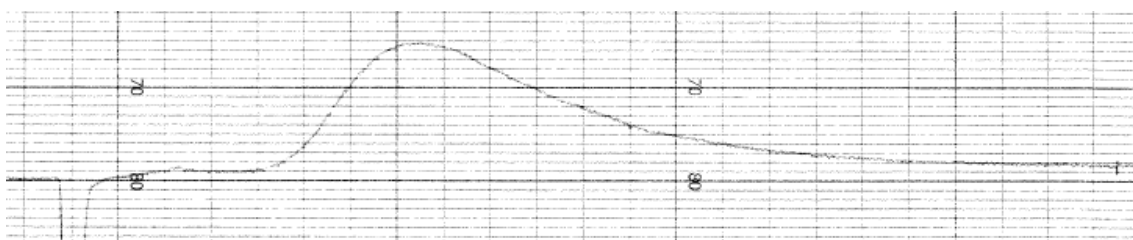
Den analytiske del går ud på at bestemme, hvor stor en del af P85AR, fronten udgør. Der benyttes en analytisk CN Nucleosil kolonne med en porestørrelse på 120Å og en partikelstørrelse på 5µm. Der bruges en flowhastighed på 0,5ml/min, hvilket giver et trykfald på omkring 5MPa over kolonnen. Der benyttes en opløsning på 10mg/mL P85AR opløst i 55wt% methanol i vand. Som eluent benyttes en 60wt% methanol i vand. Dette fik både front og main til at komme ud indenfor en rimelig tid, men tilpas adskilte til, at man kunne se forholdet mellem dem, hvilket er vist på [Figur 3.11](#).



Figur 3.11: En analytisk kørsel på P85. Baselinjerne for front og main er tegnet op med henholdsvis rød og blå.

Med disse parametre er retentionstiden for methanolen 6-7min, 7,5-14min for fronten og mere end 15min for main. For at vurdere forholdet mellem front og main, blev toppene klippet ud hver for sig og vejjet. Kørslerne har en tendens til at slutte ved en højere RI værdi end startværdien. For at kompensere for denne forskel blev der klippet efter en baselinje under hver top. Fronten blev taget fra det laveste punkt mellem methanolubalance og det laveste punkt mellem front og main, som markeret med rød på figur 3.11. Main blev målt fra det laveste punkt mellem front og main til der, hvor kurven stabiliseres efter al prøve er kommet gennem kolonnen, som markeret på figuren med blå. Dette viste, at fronten udgjorde 13% af det samlede stof og derved 3,8 wt% af 30wt% P85AR prøven. De intakte unimerer i en 30wt% opløsning P85AR svarer altså til dem i en 26,2wt % opløsning P85main.

Til sammenligning blev en lignende opløsning lavet på det oprensede produkt og kørt med samme parametre. Som det ses på [Figur 3.12](#), er fronten væk og kun main er tilbage.



Figur 3.12: En analytisk kørsel på de intakte P85 unimerer, hvor urenhederne er fjernet.

3.2.3 Præparativt

Til opsamling af de intakte unimerer benyttes en semi-præparativ 250/10mm CN Nucleosil kolonne med en porestørrelse på 500Å og en partikelstørrelse på 7µm. Der påføres 500µL af en opløsning på 50mg/ml P85 opløst i 45wt% methanol i vand. En større mængde opløsning eller højere koncentration overbelaster kolonnen, så store dele skylles igennem uden at kunne komme til at binde sig til kolonnematerialet. Som eluent benyttes 45wt% methanol i vand. Flowhastigheden sættes til 2ml/min, hvilket medfører et trykfald over kolonnen på 9MPa. Med denne flowhastighed er retentionstiden for methanolen 7-7,5min, 7,5-17min for fronten og mere end 22min for main. Forløbet for oprensningen er vist på [Figur 3.13](#).

Retentionstiden for methanolen times, så en indsprøjtning af ren methanol skyller main med sig ud, kort efter fronten er løbet igennem. Der skylles med 2ml ren methanol, hvilket forventes at skylle alt main ud af kolonnen. Der oprenses cirka 25mg intakte unimerer for hver indsprøjtning og forløbet varer cirka 20min per indsprøjtning.



Figur 3.13: Her ses en kørsel af P85 på den semi-præparative kolonne. Hver lodret streg svarer til to minutter. 1) prøven sprøjtes på kolonnen. 2) methanol ubalancen identificeres ved en skarp peak. 3) fronten kommer ud kort efter og skylles helt ud. 4) main begynder langsomt at komme ud efter 22 minutter og er stadig ikke kommet ud efter yderligere 34 minutter. Ved opsamling sprøjtes ren methanol på ved 1, hvilket trækker main med sig ud ved 2.

Det oprensede stof kom ud i store mængder methanol, hvilket blev afdampet på en rotationsfordamper. Det resterende produkt blev igen opløst i en smule methanol og derefter frysetørret. Det oprensede produkt endte med at udgøre 514mg, hvilket blev opløst i vand til 1,96 ml P85Main.

3.3 Small Angle X-ray Scattering

I dette afsnit vil jeg redegøre for, hvordan *røntgen småvinkelspredning*, **SAXS**, kan bruges som en målemetode på molekylærlængdeskala. Dette gøres ved først at beskrive den overordnede metode, hvilken type data, der opnås og hvordan disse tolkes. Jeg vil bagefter forklare, hvordan instrumentet er opbygget og hvordan det er blevet kalibreret med *sølvbehenat*, **AgBH**. Herefter vil jeg gennemgå forsøgene, som er udført i forbindelse med specialet på både Roskilde Universitet og Københavns Universitet, og fremvise resultaterne herfra.

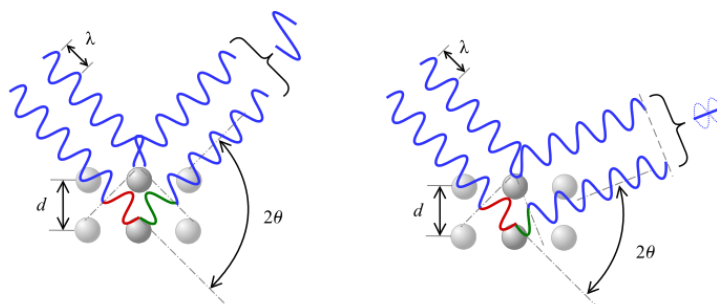
3.3.1 Metoden

SAXS er en metode, som benyttes til at undersøge karakteristiske intermolekulære afstande. Metoden giver information om form og størrelse på makromolekyler, samt information om repeatafstande i ordnede systemer, på 1-100-nanometerskala. Når en prøve bestråles med kollimeret monokromatisk røntgenstråling, genereres et karakteristisk spredningsmønster. Spredningsmønsteret kan beskrives med en formfaktor, og i ordnede systemer yderligere en strukturfaktor. Formfaktoren fortæller om formen på "byggestenene", og strukturfaktoren fortæller om deres placering i forhold til hinanden.

Når røntgenstråling rammer en prøve, vil strålingen vekselvirke med elektronerne i prøven. Den bestrålede elektron sættes i svingning med samme frekvens som den indkomne røntgenstråle, og udsender derved stråling med denne frekvens i alle retninger. Dette kaldes Thompson spredning og kan sammenlignes med et elastisk stød. Når flere elektroner sættes i svingning, vil der opstå interferens, som i specifikke retninger vil være konstruktiv. I prøver med periodisk varierende densitet, vil man kunne bestemme retningen hvor der opstår konstruktiv interferens, ud fra Braggs Lov.

$$n\lambda = 2d \sin(\theta)$$

Her er θ vinklen på den indkommende røntgenstråle, med bølglængden λ , og afstanden d , mellem spredningscentrene; som det ses indtegnet på [Figur 3.14](#). Røntgenstråling spredes på elektronerne i prøven, hvor for eksempel neutronstråling ville spredes på atomkernerne. Spredningscentrene er altså micellekernerne, hvor elektrontætheden er højere end de omkringliggende områder.



Figur 3.14: Her ses Thompson spredning fra to spredningscentre. Til venstre ses den retning, hvor der opstår konstruktiv interferens. Til højre ses den destruktiv interferens. Stykket markeret med rød, har længden $d \cdot \sin(\theta)$, hvilket er det stykke den nederste bølge bevæger sig længere end den øverste, før den spredes. [http://upload.wikimedia.org/wikipedia/commons/thumb/2/26/Braggs_Law.svg/721px-Braggs_Law.svg.png]

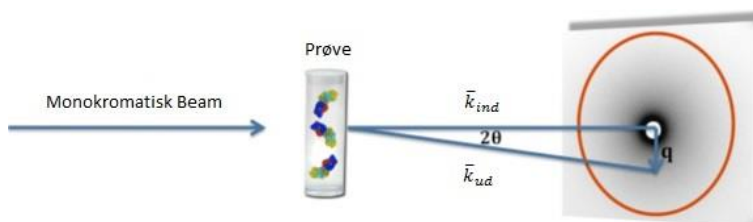
Fordi der antages at være elastisk spredning, har den indkommende såvel som den spredte bølge det samme bølgetal, k .

$$|\bar{k}_{ind}| = |\bar{k}_{ud}| = \frac{2\pi}{\lambda}$$

Den observerede vektor, spredningsvektoren q , er givet ved forskellen på den indkommende og den spredte bølge.

$$q = \bar{k}_{ud} - \bar{k}_{ind}$$

Det giver følgende spredningstrekan, som vist på [Figur 3.15](#).



Figur 3.15: Når beamet rammer prøven, spredes noget af det. Forskellen på det direkte beam og den spredte beam er den observerede længde q , kaldet spredningsvektoren. [Modificeret fra <http://www.cgl.ucsf.edu/Research/sali/saxs1.png>]

Fra denne trekant kan spredningsvektoren udtrykkes som.

$$|q| = 2|k|\sin(\theta)$$

Braggs lov og længden af bølgevektoren indsættes, hvorved et udtryk for længden af spredningsvektoren opnås.

$$|q| = \frac{4\pi}{\lambda} \frac{n\lambda}{2d} = \frac{2\pi n}{d}$$

På denne måde er der opnået en sammenhæng mellem d i det direkte rum og q i det reciproke rum. Intensiteten af den spredte bølge kan udtrykkes ved

$$I(q) = |F(q)|^2$$

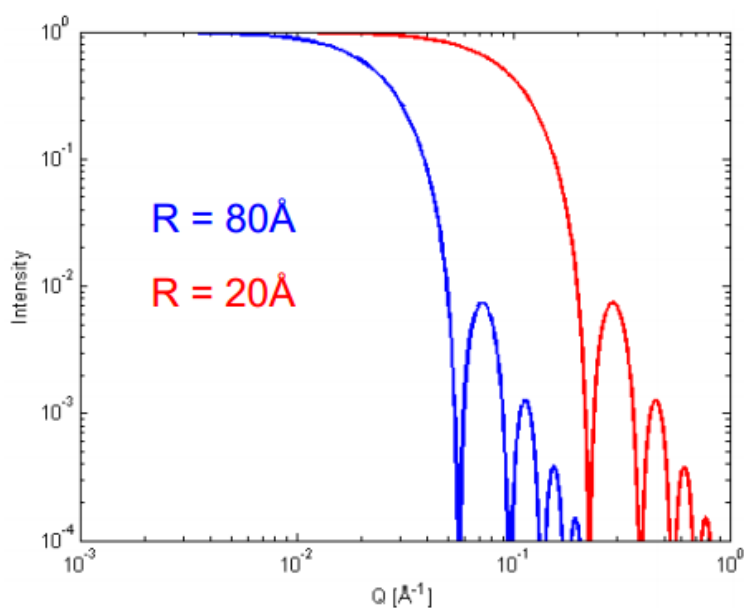
hvor

$$F(q) = \int_{-\infty}^{\infty} \rho(r) e^{i\vec{q}\vec{r}} d^3r$$

$F(q)$ er en fourier transformation af fordelingen af elektroner i prøven og kaldes også for formfaktoren, $\rho(r)$ er elektrontæthed og $e^{i\vec{q}\vec{r}}$ er den relative faseforskydning af den spredte bølge, hvor \vec{r} er positionsvektoren [Kittel, 2005]. For kugleformede partikler, som miceller, bliver intensiteten af spredningsvektoren

$$I(q) = 9N(\rho - \rho_0)^2 V^2 \left(\frac{3[\sin(qR) - qR\cos(qR)]}{(qR)^3} \right)^2$$

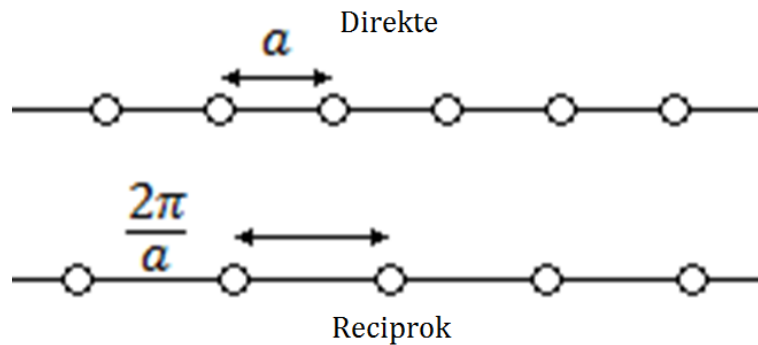
Hvor N angiver antallet af miceller i beamet, V og R er henholdsvis micellekernernes volumen og radius, og $(\rho - \rho_0)$ angiver kontrasten mellem micellekerneme og deres omgivelser. Ser man på en ideel måling på en fortyndet opløsning af kugleformede partikler, vil intensiteten af spredningen gradvist aftage, som det ses på [Figur 3.16](#).



Figur 3.16: Formfaktoren for to ideelle kugleformede partikler med radius på hhv. 80 og 20 \AA . [Dorthe Posselt noter i Fysisk Teknik 2013]

Da det er en reciprok skala vil kortere intermolekylære afstande give højere q -værdier.

I en fast prøve vil der yderligere være en synlig strukturfaktor, som afhænger af partiklernes placering i forhold til hinanden. Ser man på et lineært gitter i én dimension i det direkte rum med en fast afstanden, a , vil dette transformeres til et lignende gitter med afstanden $\frac{2\pi}{a}$ i det reciproke rum, hvilket er illustreret på [Figur 3.17](#). [Kittel, 2005].



[Figur 3.17](#): Sammenhængen mellem et gitter i én dimension i det direkte rum og det tilsvarende gitter i det reciproke rum.

Ser man på tre dimensioner, bliver et FCC-gitter (som beskrevet i afsnit 2.1) transformeret til et BCC-gitter, og et BCC transformeret til et FCC-gitter [Kittel, 2005]. Koordinaterne for punkter i det reciproke krystalgitter, defineres ved

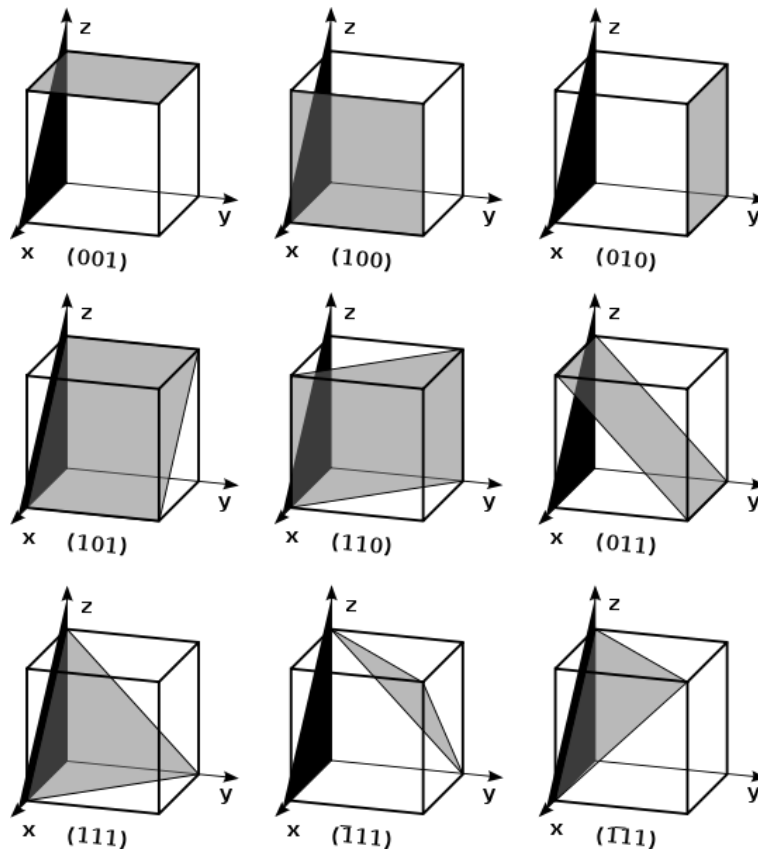
$$\bar{b}_1 = 2\pi \frac{a_2 \times a_3}{\bar{a}_1 \cdot \bar{a}_2 \times \bar{a}_3}; \bar{b}_2 = 2\pi \frac{a_3 \times a_1}{a_1 \cdot a_2 \times a_3}; \bar{b}_3 = 2\pi \frac{a_1 \times a_2}{a_1 \cdot a_2 \times a_3}$$

Hvor a_1 , a_2 og a_3 er vektorkoordinater for micelleme i et gitter i det direkte rum. \bar{b}_1 , \bar{b}_2 og \bar{b}_3 er vektorkoordinater for det tilsvarende gitter i det reciproke rum. De steder man ser en Bragg refleks kan den reciproke spredningsvektor beskrives ud fra vektorkoordinaterne i det reciproke rum ved

$$\bar{q} = h\bar{b}_1 + k\bar{b}_2 + l\bar{b}_3$$

Hvor h , k og l er heltal; de såkaldte Miller Indices. Miller Indices benyttes til at beskrive plan i et krystal, som vist på [Figur 3.18](#).

I det reciproke rum beskrives et enkelt plan som (hkl) og et sæt af symmetriske plan indikeres $\{hkl\}$. Miller indices kan også bruges til at beskrive plan i det direkte rum, hvor et enkelt plan beskrives ved $[hkl]$ og et sæt af symmetriske plan beskrives ved $\langle hkl \rangle$. Skrives for eksempel (010) er der tale om et enkelt plan i det reciproke rum, som er parallelt med xz -planet og skærer y aksen én gang per enhedscelle. $(0\bar{1}0)$ angiver samme plan, men med modsat retning. Skrives $\{100\}$, forstås det som en familie af plan i det reciproke rum med samme symmetri; hvilket for kubiske strukturer dækker over (100) , (010) , (001) såvel som deres negativer.



Figur 3.18: Miller Indices beskriver plan i et kubisk gitter. Tallene angiver, hvor mange gange plan med samme symmetri skærer en given akse indenfor enhedscellen. Miller Indices noteres ved h, k og l , hvor h svarer til et plan i yz -retningen og dermed skæringer af x -aksen, k svarer til xz -plan og skæringer af y aksens og l svarer til xy -plan, der skærer z .

[http://upload.wikimedia.org/wikipedia/commons/thumb/9/98/Miller_Indices_Cubes_2.svg/215px-Miller_Indices_Cubes2.svg.png]

I ordnede systemer bliver strukturfaktoren synlig og intensiteten af spredningsvektoren er her

$$I(q) = S(q)F(q)$$

Hvor $S(q)$ er strukturfaktoren, som er givet ved

$$S(q) = \sum_a F(q) e^{-i\bar{q}\bar{r}}$$

Der summeres over en enhedscelle i gitteret, med gitterkonstanten a . Produktet af spredningsvektoren og positionsvektoren er defineret ved

$$\bar{r} \cdot \bar{q} = 2\pi(hx_a + ky_a + lz_a)$$

hvilket giver

$$S(q) = \sum_a F(q) e^{-i2\pi(hx_a + ky_a + lz_a)}$$

Dette udtryk giver enten nul eller formfaktoren ganget et heltal, da

$$e^{\pm i\pi n_{\text{lige}}} = 1 \text{ og } e^{\pm i\pi n_{\text{ulige}}} = -1$$

Tages der udgangspunkt i en micelle med koordinaterne (000) i et BCC-gitter, ligger de nærmeste nabomiceller ved $(\pm \frac{1}{2}, \pm \frac{1}{2}, \pm \frac{1}{2})$. Strukturfaktoren behøves kun at blive beregnet for en af disse, da de resterende er inkluderet på grund af symmetri. Koordinaterne for nabomicellen sættes ind for x_a, y_a og z_a i formlen for strukturfaktoren og giver følgende udtryk.

$$S(q)_{BCC} = F(q)(1 + e^{i\pi(h+k+l)})$$

Udtrykket giver 0, når summen af $h + k + l$ giver et ulige tal og giver to gange formfaktoren når $h + k + l$ giver et lige tal. Intensiteten af spredningsvektoren bliver altså teoretisk set nul flere steder og de fem første reflekser for en BCC-struktur er således $\{hkl\} = \{110\}, \{200\}, \{211\}, \{220\}$ og $\{310\}$. [Kittel, 2005].

I et FCC-gitter, har de nærmeste naboer til micellen i (000) koordinaterne $(0, \pm \frac{1}{2}, \pm \frac{1}{2})$, $(\pm \frac{1}{2}, 0, \pm \frac{1}{2})$ og $(\pm \frac{1}{2}, \pm \frac{1}{2}, 0)$ hvilket indsættes, på samme måde som før, og medfører følgende strukturfaktor

$$S(q)_{FCC} = F(q)(1 + e^{i\pi(k+l)} + e^{i\pi(h+l)} + e^{i\pi(h+k)})$$

I dette tilfælde vil strukturfaktoren være fire gange formfaktoren når h, k og l alle er enten lige eller alle er ulige, og 0 hvor de er blandede lige og ulige heltal. De fem første reflekser for en FCC-struktur er således $\{\bar{h}\bar{k}\bar{l}\} = \{111\}, \{200\}, \{220\}, \{311\}$ og $\{222\}$. [Kittel, 2005].

For kubiske strukturer kan afstanden mellem to plan med samme Miller Indices bestemmes ved

$$d = \frac{a}{\sqrt{|\bar{h}|^2 + |\bar{k}|^2 + |\bar{l}|^2}}$$

Hvor d er afstanden mellem de to plan i det direkte rum og a er gitterkonstanten for den kubiske gitterstruktur.

Erstattes d med q gennem Braggs lov, kan man omskrive udtrykket til at fortælle om forholdet mellem toppene på spredningskurvene, hvilket benyttes til at bestemme, hvilken gitterstruktur prøven har antaget.

$$q = \frac{2\pi}{a} \sqrt{|\bar{h}|^2 + |\bar{k}|^2 + |\bar{l}|^2}$$

Forholdet mellem to Bragg reflekser bliver da

$$\frac{q_1}{q_0} = \frac{\sqrt{|\bar{h}_1|^2 + |\bar{k}_1|^2 + |\bar{l}_1|^2}}{\sqrt{|\bar{h}_0|^2 + |\bar{k}_0|^2 + |\bar{l}_0|^2}}$$

For FCC bliver forholdet mellem de første to Bragg reflekser, $\{111\}$ og $\{200\}$, følgende

$$\frac{q_1}{q_0} = \sqrt{\frac{2^2 + 0^2 + 0^2}{1^2 + 1^2 + 1^2}} = \sqrt{\frac{4}{3}}$$

$$q_1 = \sqrt{\frac{4}{3}} q_0$$

På denne måde er forholdet mellem de to første Bragg reflekser fundet og udtrykt ved hjælp af hinanden. Forholdene mellem de første fem Bragg reflekser for et FCC- og et BCC-gitter er udregnet på samme måde og vist i [Tabel 3.3](#) og [Tabel 3.4](#).

Tabel 3.3: Tabellen viser forholdene mellem de første fem Bragg reflekser for et BCC gitter.

BCC	{110}	{200}	{211}	{220}	{310}
{110}	q_0				
{200}	$\sqrt{2}q_0$	q_1			
{211}	$\sqrt{3}q_0$	$\sqrt{\frac{3}{2}}q_1$	q_2		
{220}	$\sqrt{4}q_0$	$\sqrt{2}q_1$	$\sqrt{\frac{4}{3}}q_2$	q_3	
{310}	$\sqrt{5}q_0$	$\sqrt{\frac{5}{2}}q_1$	$\sqrt{\frac{5}{3}}q_2$	$\sqrt{\frac{5}{4}}q_3$	q_4

Tabel 3.4: Tabellen viser forholdene mellem de første fem Bragg reflekser for et FCC gitter.

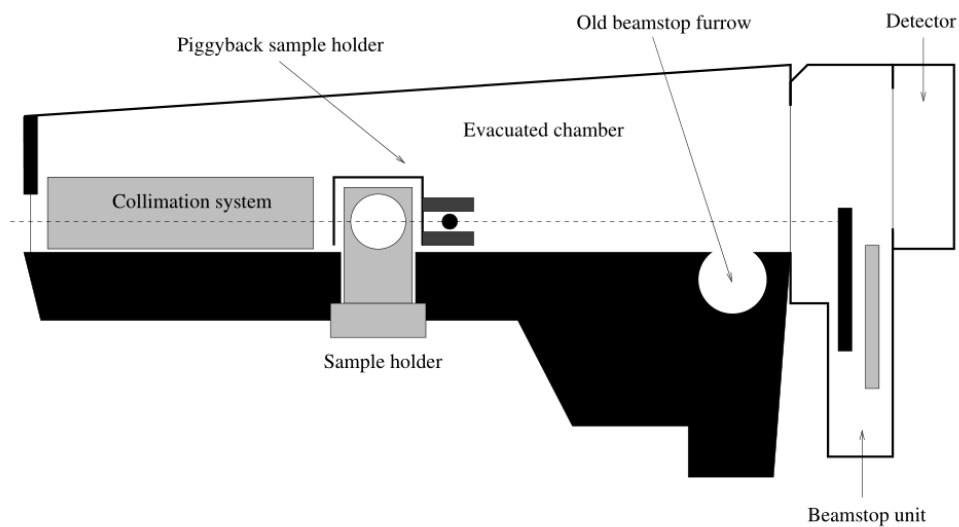
FCC	{111}	{200}	{220}	{311}	{222}
{111}	q_0				
{200}	$\sqrt{\frac{4}{3}}q_0$	q_1			
{220}	$\sqrt{\frac{8}{3}}q_0$	$\sqrt{2}q_1$	q_2		
{311}	$\sqrt{\frac{11}{3}}q_0$	$\sqrt{\frac{11}{4}}q_1$	$\sqrt{\frac{11}{8}}q_2$	q_3	
{222}	$2q_0$	$\sqrt{3}q_0$	$\sqrt{\frac{12}{8}}q_2$	$\sqrt{\frac{12}{11}}q_3$	q_4

Disse værdier for forholdene sammenlignes med forholdene for de målte q-værdier for at tilordne en struktur til det målte system.

3.3.2 RUC SAXS

RUC SAXS er et modificeret Kratky kompakt kamera, produceret af M. Braun-Graz Sytems GmbH. På [Figur 3.19](#) vises en skitse af kameraet.

Røntgenstrålingen dannes i et røntgenrør med en kobberanode og en wolfram-katode i vakuum. Ved at opvarme katoden frigøres elektroner, som accelereres mod anoden. Elektronerne bremes på kobberanoden og der udsendes stråling med forskellige bølgelængder ind i kollimationssystemet på kameraet. Gennem dette fænomen opstår bremsestråling karakteristisk stråling. Bølgelængderne afhænger af spændingen i røntgenrøret og derved den maksimale energi strålingen kan have, hvilket er givet ved



Figur 3.19: Overbliksskitse af Kratky kompakt kameraet, RUC SAXS. [<http://rudar.ruc.dk/bitstream/1800/1001/1/rapport.pdf>].

$$E_{max} = eV$$

Hvor e er elementarladningen og V er spændingen i røntgenrøret. For elektromagnetisk stråling er energigivet ved

$$E_{ems} = \frac{hc}{\lambda}$$

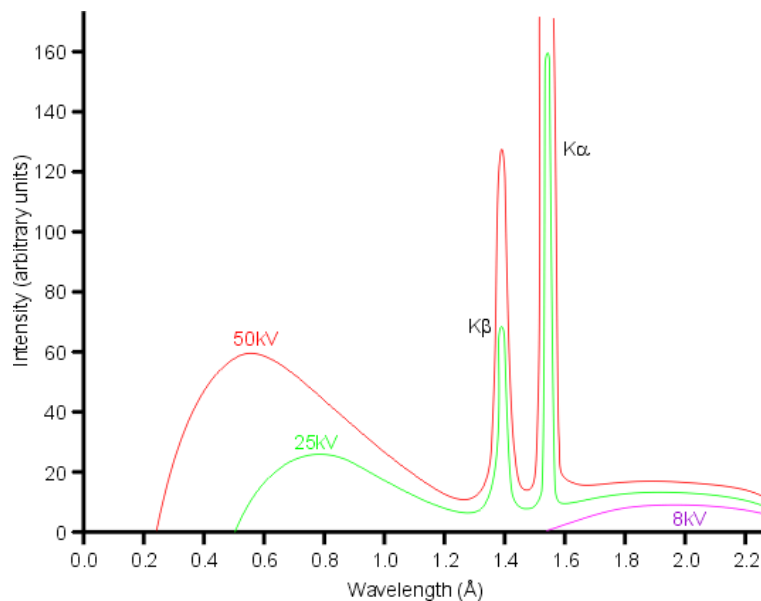
Med Plancks konstant, h , og lysets hastighed, c . Sættes de to udtryk sammen fås

$$\lambda = \frac{hc}{eV}$$

I forsøgene udført i forbindelse med dette speciale er der benyttet en spænding på 40kV, hvilket giver følgende bølgelængde

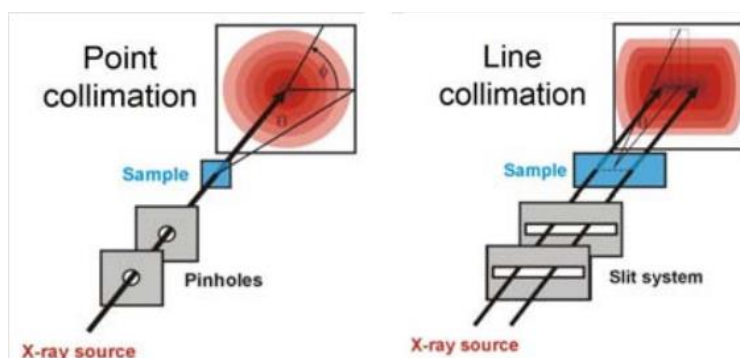
$$\lambda \approx \frac{6,63 \cdot 10^{-34} \text{ Js} \cdot 3 \cdot 10^8 \frac{\text{m}}{\text{s}}}{1,60 \cdot 10^{-19} \text{ C} \cdot 4 \cdot 10^4 \text{ V}} \approx 0,3 \text{ \AA}$$

Når en elektron fra katoden rammer kobberet i anoden, løsriveres en af de inderste elektroner, og en af de ydre elektroner vil falde ned og udfylde pladsen, hvilket frigiver en foton. Der er især to karakteristiske bølgelængder, fotonet kan have, afhængigt af hvilken skal elektronen falder tilbage fra.



Figur 3.20: Intensiteten af den udsendte stråling fra et røntgenrør med en kobberanode, med intens stråling med bølglængderne 1,39Å og 1,54Å.
[\[http://pd.chem.ud.ac.uk/pdnn/inst1/wavs1.gif\]](http://pd.chem.ud.ac.uk/pdnn/inst1/wavs1.gif)

På Figur 3.20 ses typisk røntgenspektrum fra kobber med de karakteristiske bølglængder, $\lambda_{K\alpha} = 1,54\text{\AA}$ og $\lambda_{K\beta} = 1,39\text{\AA}$. De tilhørende energier er $E_{K\alpha} = 8,03\text{ keV}$ og $E_{K\beta} = 8,90\text{ keV}$. Udover de to tydelige værdier produceres en masse uønsket stråling med andre bølglængder. Da det er vigtigt at opnå en veldefineret bølglængde, benyttes et nikkelfilter, der absorberer alt stråling med bølglængder under 1,49Å. Dette efterlader stort set kun $K\alpha$. Københavns Universitet benytter ligeledes en kobber-røntgenkilde til SAXS; en 40W micro-focus kobber-kilder, Micromax 002+, fra Rigaku, som derved også udsender røntgenstråling med den karakteristiske bølglængde på 1,54Å.



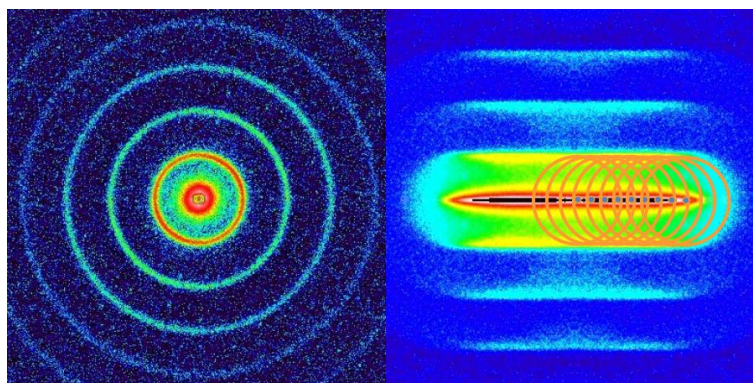
Figur 3.21: To kollimationssystemer, til venstre et punktformigt, som det på Københavns Universitet, og til højre et liniekollimationssystem, som i Kratky kameraet på RUC. Kollimationssystemet specificerer udstrækningen på beamet og ensretter røntgenstrålingen.
[\[http://www.anton-paar.com/?eID=documentsDownload&document=38285&L=2\]](http://www.anton-paar.com/?eID=documentsDownload&document=38285&L=2)

I Kratky kameraet benyttes et linie-kollimationssystem, hvilket betyder, at beamet har en udstrækning med en bredde i størrelsesordenen cm og en højde i μm . Andre kollimationssystemer, som for eksempel det på Københavns Universitet, benytter punktformig kollimation, i udstrækningen μm . I kollimationssystemet

specificeres udstrækningen af beamet og strålingen ensrettes, bl.a. for at modvirke parasitspredning på detektoren. En skitse over et punktformigt og en liniekollimationssystem ses på [Figur 3.21](#).

Den sidste slit i kollimationssystemet er lidt større end beamet, så det fanger parasitspredningen og der ikke sker yderligere diffraktion af beamet. Nyere kollimationssystemer, som det på Københavns Universitet, er lavet af et diffraktionsfrit materiale og det er derfor unødvendigt at det sidste hul er større end beamet.

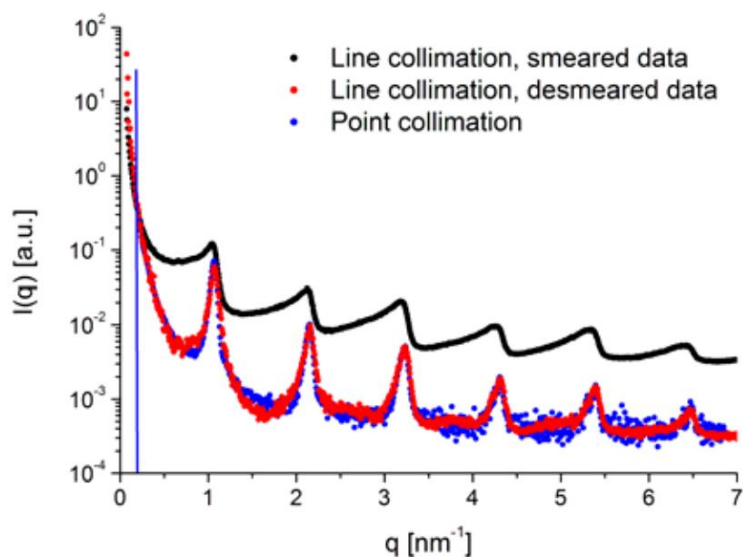
Udstrækningen på liniebeamet bevirker, at der rammes en større mængde prøve end der rammes med det punktformige beam. Dette giver et højere signal og sænker derved den nødvendige måletid, hvilket i nogle sammenhænge er at foretrække. Samtidig betyder spredningen fra mange punkter, at signalet bliver udsmyrt og der benyttes derfor ofte en desmearing algoritme til at "rense" data. På [Figur 3.22](#) ses to målinger på sølvbehenat, hvor den ene er med et punktformigt beam og den anden med et liniebeam, begge optaget på en todimensional detektor. Der er indtegnet ringe som illustrerer spredningen fra de enkelte punkter der rammes af beamet, og det er derved tydeliggjort hvordan liniebeamet rammer en samling af punkter, som giver anledning til et forstærket signal hvor spredningen fra punkterne falder sammen. Disse spredningsfronter ligger parallelt med selve beamet og fremstår som spredning i en enkelt dimension.



[Figur 3.22](#): To målinger på sølvbehenat, som giver et meget karakteristisk signal. Til venstre ses målingen med et punktformigt beam som spreder jævnt i alle retninger. Til højre ses et liniebeam, hvor spredningen fra flere punkter danner spredningsfronter parallelt med det direkte beam.

[http://meetings.chess.cornell.edu/ACABioSAS/TrackA/TrackA_Keilbach.pdf]

Spredningen kan summeres op og plottes mod afstanden til det direkte beam, som vist på [Figur 3.23](#), hvor desmearingen af liniebeamet også vises. Den smearede data fra liniebeamet skiller sig ud, ved ikke at have lige så udtalte toppe, men toppene for spredningen ligger næsten ved samme q -værdier for de tre kurve. Toppene er stadig synlige uden desmearing og blandt andet fordi smearing er en tidskrævende proces, har jeg valgt at undlade det i mit speciale. Den lille forskel der fremkommer i q -værdierne for toppositionerne før og efter smearing, er systematisk og ændrer ikke på forholdene mellem q -værdier, hvilket er hvad jeg undersøger.



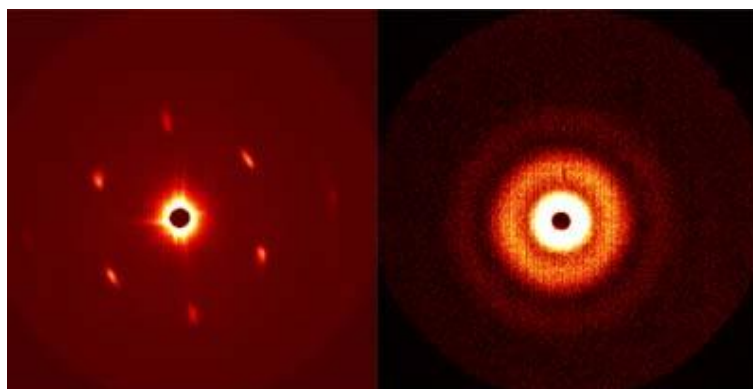
Figur 3.23: Et plot af intensiteten af spredningen på sølvbehenat plottet mod afstanden til det direkte beam. Den sorte kurve viser intensiteten på strålingen målt med liniebeamet, som desmearet giver det røde plot. Det blå plot viser spredningsintensiteten fra det punktfornige beam.

[<http://www.anton-paar.com/?eID=documentsDownload&document=38285&L=2>]

Når man benytter en endimensional detektor, er det vigtigt, at prøven ikke består af en monokrystal. Hvis hele prøven har indrettet sig i et gitter med samme orientering, risikerer man, at spredningen rammer udenfor detektorområdet, hvorimod en poly-krystal vil sprede jævnt over hele området. Et eksempel på dette er vist på Figur 3.24, hvor spredning fra en monokrystal og spredningen fra en prøve med flere ordnede områder er vist. Hvis en endimensional detektor lå mellem spredningspunkterne for monokrystallen, ville man ikke kunne måle noget signal. I prøven med poly-krystaller vil man se en jævn spredning over hele spektret og placeringen af detektoren er derved irrelevant. Nogle SAXS instrumenter har mulighed for at dreje prøveholderen, så spredningen kommer til at ligge, som man ønsker at måle den.

Intensiteten af spredningen er langt lavere end intensiteten af det direkte beam, da størstedelen af strålingen fortsætter uforstyrret gennem prøven. For at beskytte detektoren fra den intense stråling fra det direkte beam, benyttes et beamstop. Beamstoppet har den ulempe, at det blokkerer for de mindste spredningsvinkler, hvorfor afstanden mellem prøve og detektor er afgørende for hvor små vinkler, der kan måles.

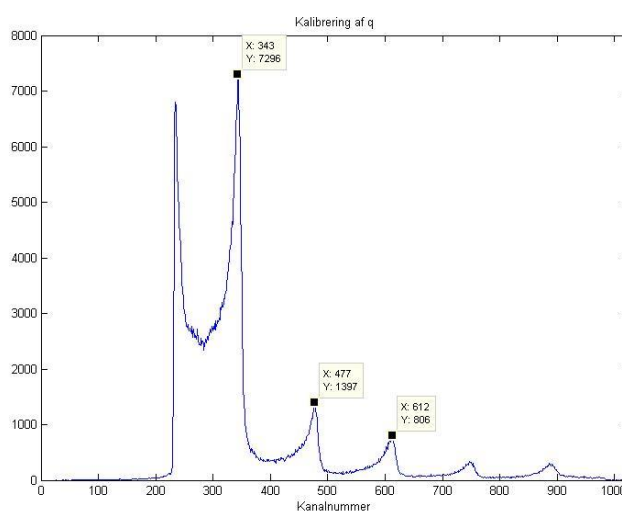
Detektoren i Kratky kameraet er en endimensional, positionsfølsom gasproportionalitetstæller, som består af en cirka 5 cm lang wolfram-tråd inddelt i 1024 kanaler. Hver enkelt kanal dækker derved over et område på cirka 50 μm . Detektoren på Københavns Universitet er en todimensional Pilatus 300k pixel-detektor, som er sammensat af tre mindre aflange detektorer.



Figur 3.24: Til venstre ses spredningen fra en monokrystal. Spredningen er delt op i seks punkter som kan risikere at ligge udenfor detektor området, hvis man benytter en endimensional detektor. Til højre ses et system med krystaller med orienteringer i alle retninger, hvilket giver en jævn spredning i alle retninger. Placeringen af en endimensional detektor er under ordnet da signalet er ens over det hele.
 [http://www.mrl.ucsb.edu/sites/default/files/mrl_images/instruments/Genix-saxs-data.jpg]

3.3.3 Kalibrering af RUC SAXS

Detektoren i Kratky kameraet måler spredning ved at afgive et elektrisk signal, når en foton rammer detektortråden. Tråden er elektronisk inddelt i 1024 kanaler, som hver repræsenterer en bestemt q -værdi og derved en spredningsvinkel. For at kalibrere instrumentet ønskes det at finde ud af, hvor stor en afstand hver enkelt kanal dækker over. Til dette benyttes en prøve af sølvbehenat; ofte forkortet AgBH. AgBH har en meget karakteristisk repeatafstand på $d = 58,38 \text{ \AA}$ og giver således en meget skarp peak ved $\frac{2\pi}{58,38} \text{ \AA}^{-1}$, en mindre peak ved $\frac{4\pi}{58,38} \text{ \AA}^{-1}$ og så videre [Huang et al., 1993]. Disse toppe aftager gradvist i styrke og bliver mere flade end spidse. På Figur 3.25 ses et spektrum for AgBH, som funktion af de 1024 kanaler, optaget på RUC SAXS.

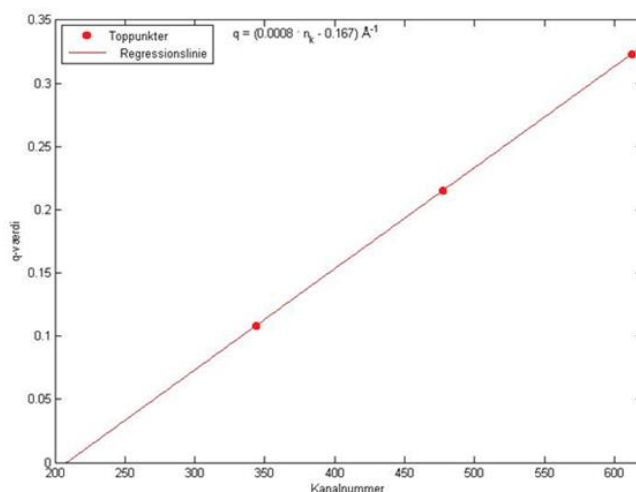


Figur 3.25: Spredningskurven for AgBH. De tre første datapunkter er markeret.

Det gentagende mønster ses tydeligt. Den første "top" er skåret over af beamstoppet og er ikke en reel top, men derimod en del af det direkte beam. De sidste to toppe er så flade, at toppunkterne er usikre at bestemme. De tre punkter, som markeret på figuren, er følgende

$$\left(343, \frac{2\pi}{58,38 \text{ \AA}}\right); \left(477, \frac{4\pi}{58,38 \text{ \AA}}\right); \left(612, \frac{6\pi}{58,38 \text{ \AA}}\right)$$

Første koordinaten er kanalnummeret for den givende top og anden koordinaten er q værdien af punktet, omregnet fra repeatafstanden for AgBH. Usikkerheden på målingerne vurderes til at være 1 kanal.



Figur 3.26: Toppene fra AgBH's q -værdier plottet som funktion af kanalnummer.

Der opstilles en ligning for q som funktion af kanalnummer, ved lineær regression, som det ses på Figur 3.26. Ligningen bliver

$$q = (8,05 \cdot 10^{-4} \cdot n_k - 0,168 \pm 3,29 \cdot 10^{-4}) \text{ \AA}^{-1}$$

Hvor n_k er kanalnummeret. Denne ligning fortæller, at det direkte beam ligger omkring kanal 208,3. Ved at måle det direkte beam gennem et nikkefilter blev det målt til ligge ved kanalnummer 212. Forskellen kan muligvis forklares ved, at beamet sendes gennem enten nikkel eller AgBH, som spreder forskelligt.

Kalibreringen af KU SAXS foregik også med AgBH, men var automatiseret, så lignende beregninger var unødvendige.

3.3.4 Praktisk

Der er målt på tre prøver på RUC SAXS: P85AR, P85AR+PEG og P85Main. Hver prøve blev målt tre gange ved 10-68-10°C. Der blev målt en time for hver 2°C med 10 minutters forsinkelse mellem målingerne, så prøven fik tid til at stabilisere sig ved den nye temperatur. En enkelt måling tog cirka 72 timer, så målingerne på en enkelt prøve tog omkring ni dage. De tre gentagelser er foretaget for at sikre, at de to sidste målinger har samme termiske historik. Forsinkelsen på 10 minutter blev fundet ved at lade en prøve varme op fra 10-45°C, mens der blev målt i 150s ad gangen. Først efter fire målinger – 10 minutter – var

målingerne identiske og prøven stabiliseret ved 45°C. På de senere målinger blev nogle af de lavere temperaturer fjernet for at spare måletid, da der viste sig ikke at ske nogen synlige ændringer før prøven gelerede.

På KU havde vi begrænset måletid og kunne derfor ikke lave lige så omfattende måleserier som på RUC. Der blev målt en længere måleserie på P85AR og P85AR+PEG samt en kortere serie på P85AR. De lange måleserier blev målt fra 10-70°C to gange ved udvalgte temperature. Der blev målt i enten 1800s eller 900s, som anvist i [Tabel 3.5](#).

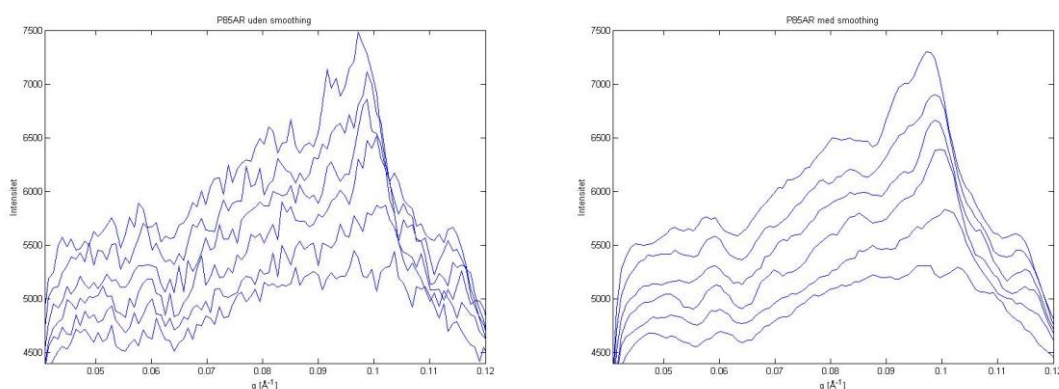
Tabel 3.5: Her ses måletiden for de udvalgte temperature.

	Måleserier											
Temperatur [°C]	10	26	28	30	35	40	45	50	55	60	65	70
Tid [s]	1800	900	1800	1800	1800	1800	1800	900	1800	900	1800	900

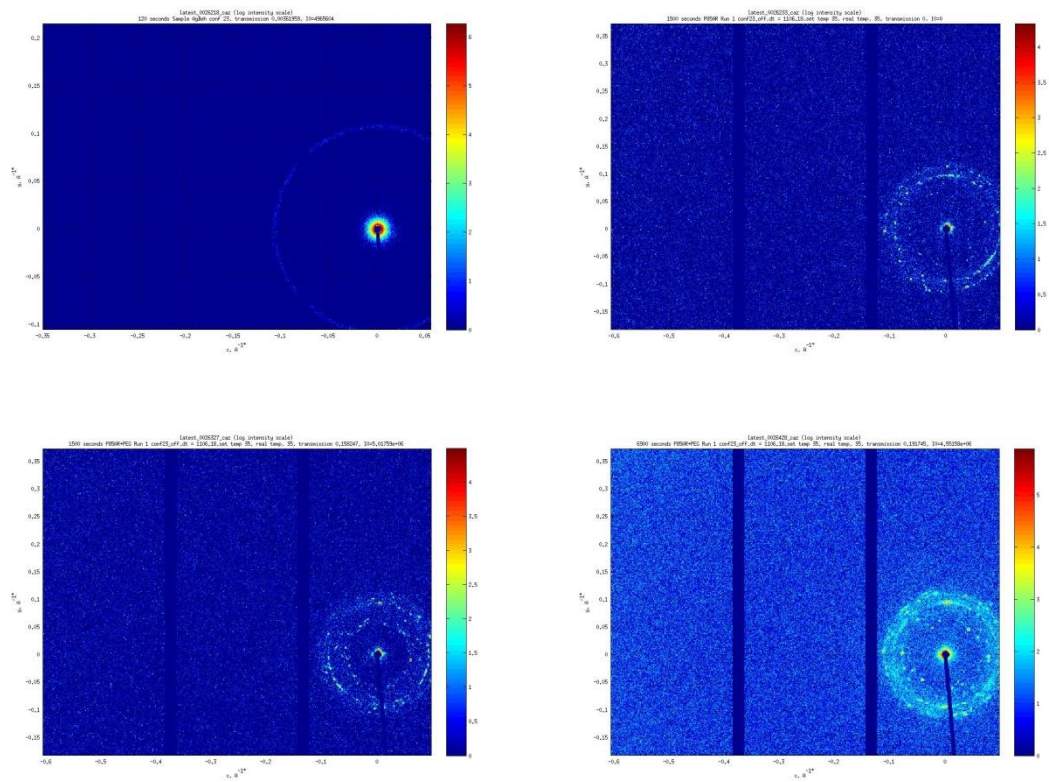
P85AR blev målt yderligere ved 30, 35 og 55 grader i to timer hver, både op og ned i temperatur. Målingerne startede ved 10°C i fem minutter og endte ved 70°C i yderligere fem minutter for at give dem samme termiske historik, som de tidligere målinger. Af uvisse årsager blev prøven suget ud i vakuum ved 35°C på vej ned i temperatur, hvilket ødelagde resten af måleserien.

Alle P85Main prøver gik tabt i vakuum og blev dermed ikke målt på den todimensionale detektor på KU.

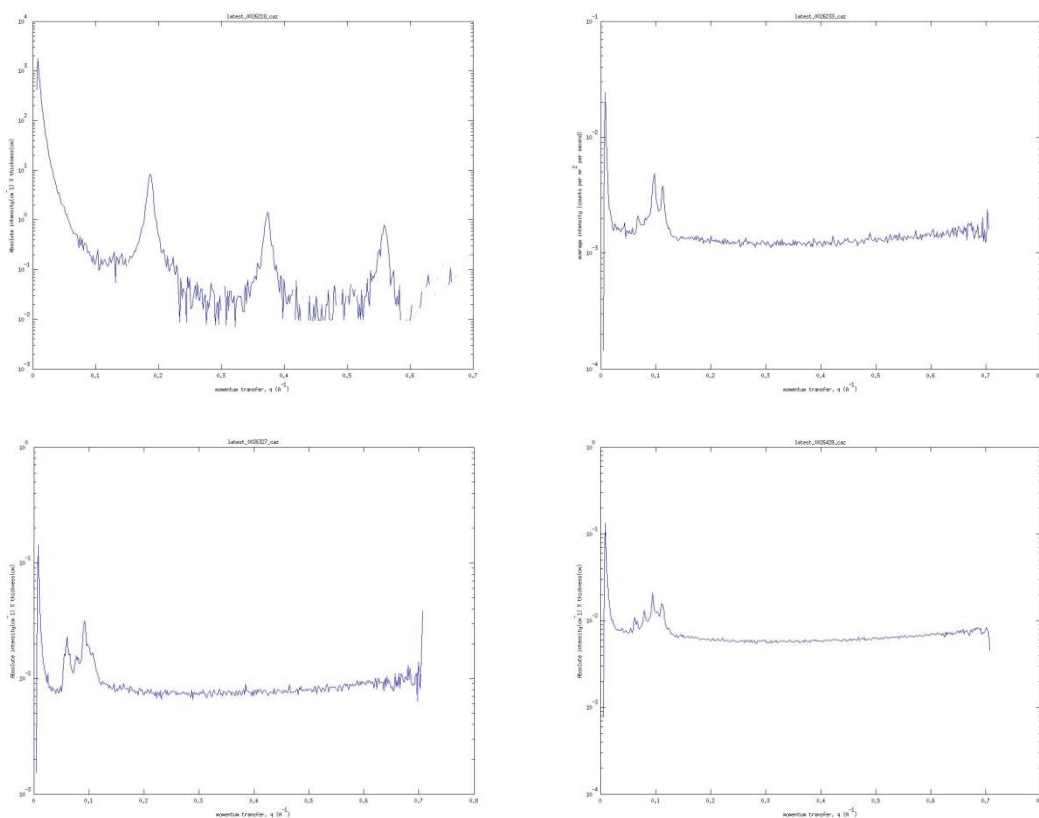
På de følgende sider er resultaterne fra SAXS målingerne fremvist. Først kommer målingerne fra RUC og derefter målingerne fra KU. Alle målinger er vist som plot med en smoothing funktion for at danne et bedre overblik over dem, ved at mindske udsving punkterne imellem og ved bedre at adskille måleserierne. Smoothing funktionen tager et løbende gennemsnit af hvert punkt med dets to nabopunkter på hver side. Smoothing-funktionen for plottene er illustreret på [Figur 3.27](#), hvor en af dataserierne fra P85AR er plottet med og uden smoothing. Data fra SAXS målingerne er gengivet i større format både med og uden smoothing i Appendiks III og Appendiks IV. KU SAXS spektrene er optaget i to dimensioner, men er plottet som de endimensionale spektre fra RUC for bedre sammenligning. [Figur 3.28](#) viser fire af spektrene fra de todimensionale målinger fra KU, hvor [Figur 3.29](#) viser de samme spektre som endimensionale plott.



Figur 3.27: Til venstre ses et plot af P85AR fra 30-40°C uden smoothing, til højre ses samme plot med smoothing-funktionen. Dataener målt på RUC-SAXS.



Figur 3.28: Fire plots på den todimensionale detektor på KU. Øverst til venstre ses en måling på sølvbehenat, målt i 120 sekunder. Øverst til højre, en 1500s måling på P85AR. Nederst venstre, P85AR+PEG i 1500s. nederst højre, P85AR i 6900s. Bemærk at baggrundsstrålingen fremstår kraftigere jo længere måletiden har været. Opdelingen mellem detektore me og beamstoppet fremstår tydeligt som to lodrette skygger i spektrene.

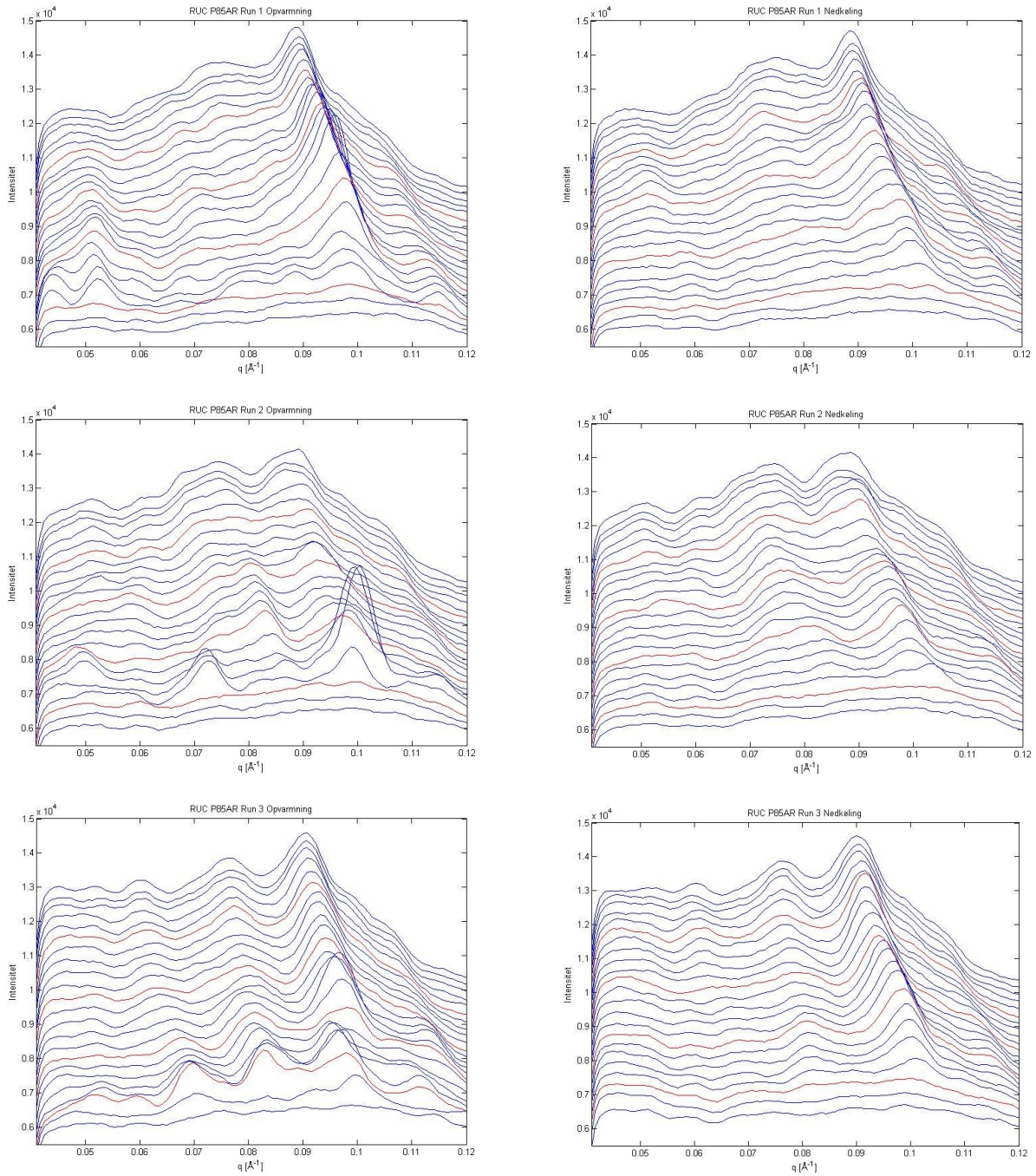


Figur 3.29: De fire spektre plottet uden smoothing, i samme rækkefølge som før. Igen ses den karakteristiske repeatafstand fra AgBH. Det kan ses at P85 prøverne ikke viser noget bemærkelsesværdigt ved q -værdier højere end $0,12 \text{ \AA}^{-1}$ og at støjen mindskes, jo længere der måles.

Spektrene viser ikke nogle interessante signaler ved q -værdier højere end $1,2 \text{ \AA}^{-1}$, hvorfor disse måleområder er udeladt i på de følgende spektre. Samtidig er temperaturer under 26°C udeladt, da der ikke er dannet micellerne nok til at give nogle bemærkelsesværdige spredningsmønstre.

Spektrene fra RUC er inddelt, så første run er øverst, andet run er i midten og det sidste run er nederst. Spektrene til venstre viser forløbet under opvarmning, hvor spektrene til højre viser nedkølingen; begge med 2°C interval mellem målingerne og hver 10°C markeret med rød. Spektrene fra KU er inddelt med første run øverst og andet run nederst; opvarmning til venstre og nedkøling til højre.

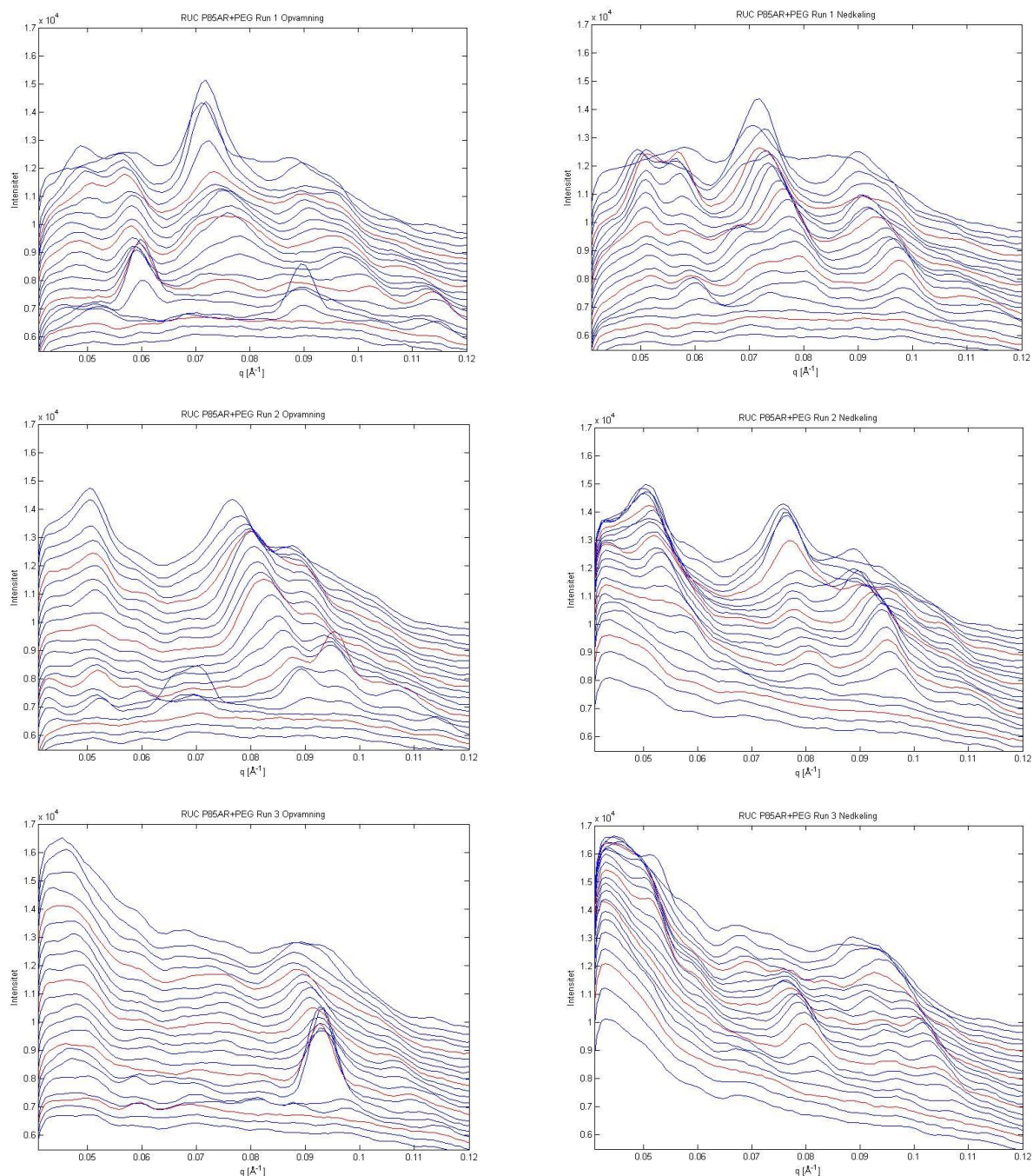
RUC P85AR:



Figur 3.30: De tre runs på P85AR fra RUC, fra 26° nederst til 68°C øverst, med intervaller på 2°C. 30°C, 40°C, 50°C og 60°C er markeret med rød.

Under opvarmning af P85AR, viser spektrene nogle usystematiske toppe, ved og umiddelbart efter gelingstemperaturen, som ikke er at finde ved nedkøling. Alle tre runs viser en top omkring $0,1\text{\AA}^{-1}$, som bevæger sig tættere på $0,09\text{\AA}^{-1}$ ved højere temperatur, mens ingen andre toppe går igen lige så tydeligt i alle tre runs. Der er nogle tegn på toppe, der bevæger sig i områderne $0,08-0,085\text{\AA}^{-1}$, $0,06-0,07\text{\AA}^{-1}$ og omkring $0,05\text{\AA}^{-1}$. Alle individuelle toppe har dog samme tendens til at bevæge sig mod mindre q-afstande ved højere temperaturer. Spektrene ligner ikke umiddelbart hinanden runs imellem, hvorimod opvarmning og nedkøling på samme run, har mange fælles træk.

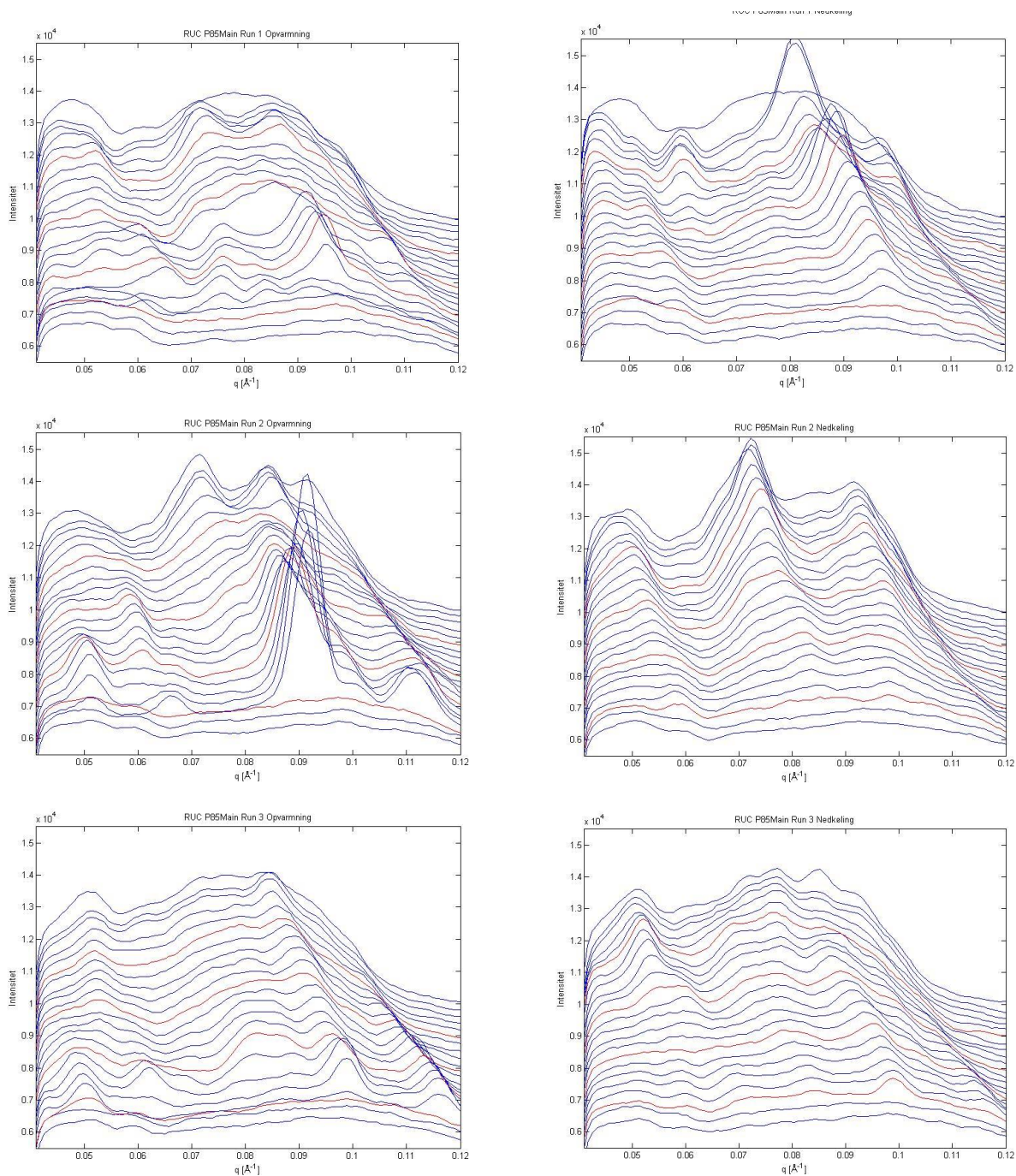
RUC P85AR+PEG:



Figur 3.31: De tre runs på P85AR+PEG fra RUC, fra 26° nederst til 68°C øverst, med intervaller på 2°C. 30°C, 40°C, 50°C og 60°C er markeret med rød.

Ved tilsætning af PEG sker der store ændringer i spektrene. Den store top vi så for P85AR ved $0,1 \text{ \AA}^{-1}$, er ikke til stede længere og mange toppe kommer og forsvinder igen, efterhånden som temperaturen ændrer sig, hvilket vi ikke så før, der blev tilsat PEG. Spektrene har igen en usystematisk fase lige omkring og kort efter gелeringstemperaturen, under opvarmning, som ikke ses ved nedkøling og som ved P85AR ligner spektrene ikke hinanden mellem runs, men har fælles træk for opvarmning og nedkøling i samme run.

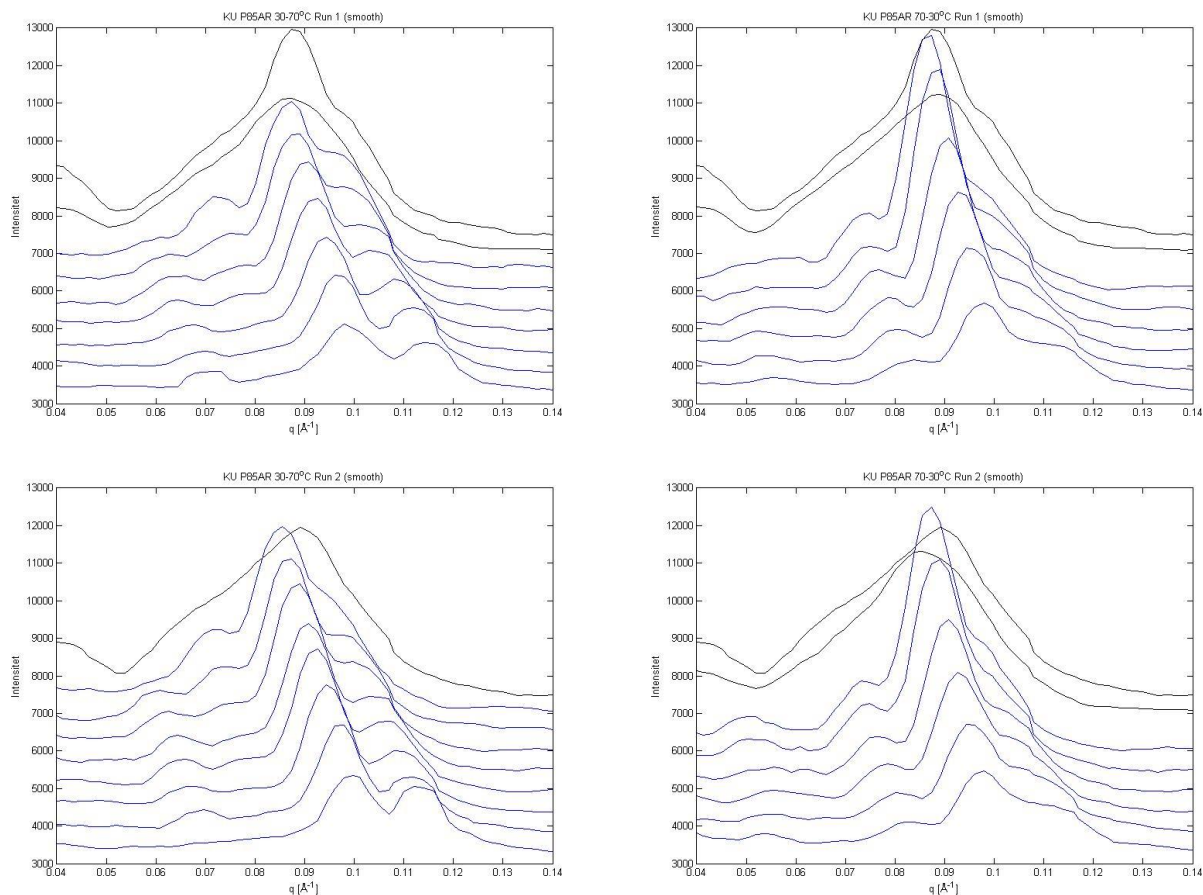
RUC P85Main:



Figur 3.32: De tre runs på P85Main fra RUC, fra 26° nederst til 68°C øverst, med intervaller på 2°C. 30°C, 40°C, 50°C og 60°C er markeret med rød.

For P85Main ser vi som for de tidligere målinger en usystematisk overgang fra væske til gel under opvarmning. Spektrene har alle en tendens til at starte med en top fra 0 – 0,06 \AA^{-1} og derefter en bred top fra 0,065 – 0,11 \AA^{-1} . Ud over denne lighed har spektrene hver deres individuelle toppe, ligesom P85AR og P85AR+PEG. Også spektrene for opvarmning og nedkøling ser forskellige ud for samme run.

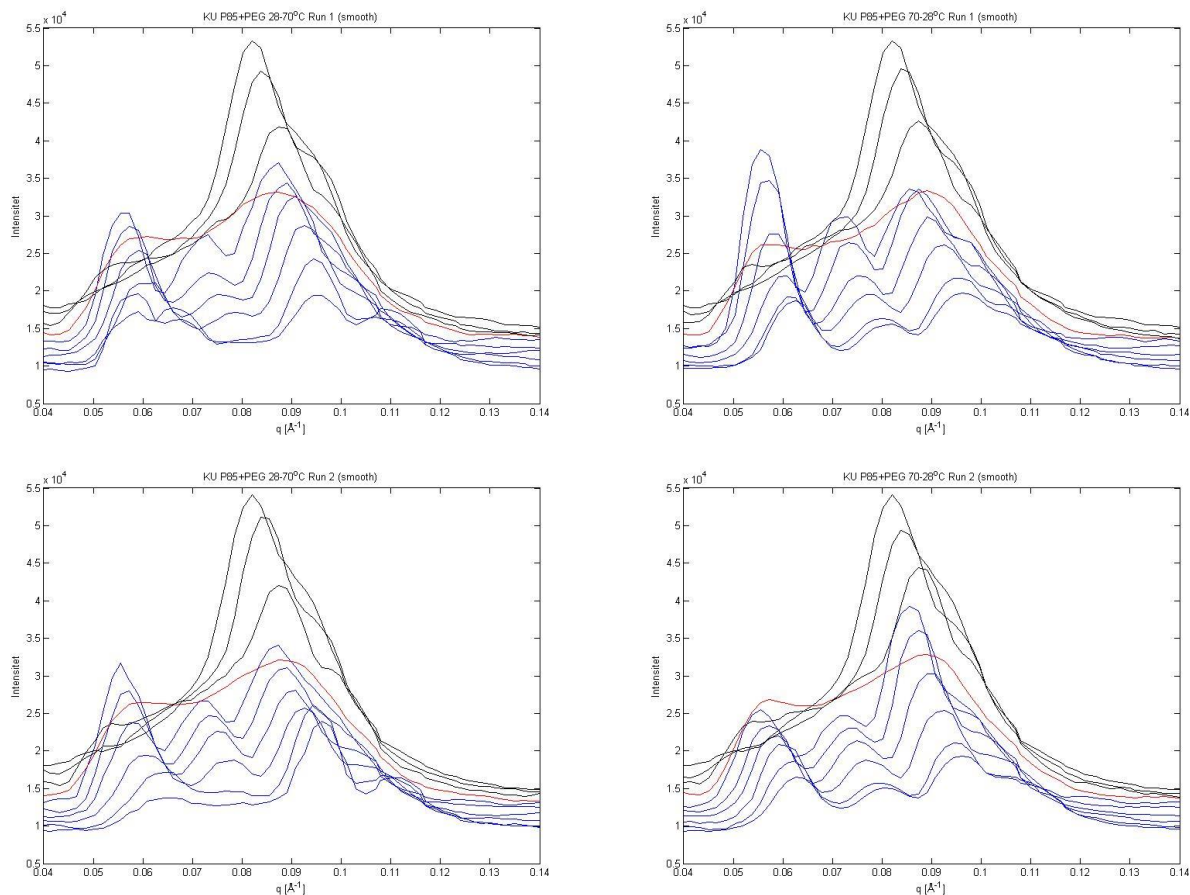
KU P85AR:



Figur 3.33: De to runs på P85AR fra KU, fra 30° nederst til 70°C øverst, med intervaller på 5°C. Målingerne ved 60°C under nedkøling er udeladt. Målingerne markeret med blå synes at have samme struktur, hvor målingerne ved de højeste temperature synes at have antaget en ny struktur og er markeret med sort.

Kørserne på P85AR fra KU viser meget lignende toppe, både mellem opvarmning og nedkøling som RUC-data, men også imellem de to runs. Det usystematiske område, som vi så på RUC data under opvarmning, er ikke til at se her. Der er en stor top, som starter omkring $0,1\text{\AA}^{-1}$ og bevæger sig mod $0,09\text{\AA}^{-1}$ ved højere temperature. Den store top har en mindre top ved højere q værdier. Vi ser også en mindre top ved lavere q -værdier, som ser ud til at flytte sig fra området omkring $0,07\text{\AA}^{-1}$ ved opvarmning til området omkring $0,08\text{\AA}^{-1}$ under nedkøling. Derudover kan man se en strukturændring, når prøven når over 60°C , hvilket kan passe med en overgang mellem sfæriske miceller til stangformede miceller. Målingerne ved 60°C under nedkøling er af uvisse årsager blevet skaleret ud af proportioner og er derfor udeladt.

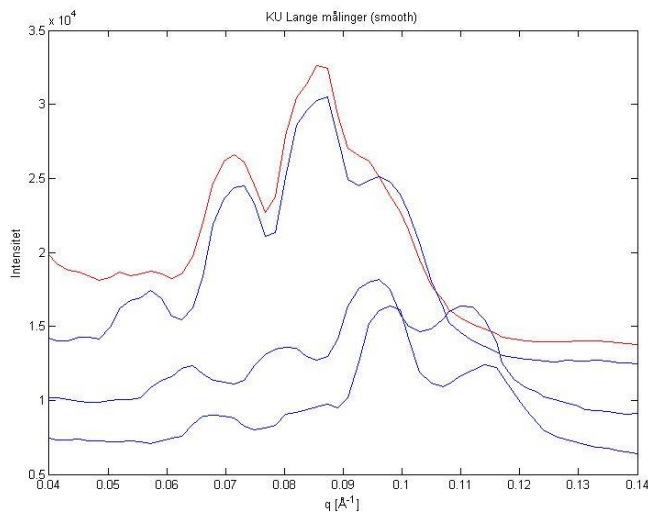
KU P85AR+PEG:



Figur 3.34: De to kørsler på P85AR+PEG fra KU, fra 28° nederst til 70°C øverst, med intervaller på 5°C. De første målinger synes at have samme struktur og er markeret med blå. Ved 55°C ser prøven ud til at være i en overgangsfase og denne temperatur er markeret med rød. Målingerne ved de højeste temperature synes at have antaget en ny struktur og er markeret med sort.

Kørslerne på P85AR+PEG fra KU ligner også alle hinanden. Der er tre toppe i fasen med sfæriske miceller (markeret med blå), hvorefter der kommer en måling i overgangstemperaturen ved 55°C (markeret med rød) og til sidst ser man fasen med stangformede miceller (markeret med sort). Toppen omkring $0,06\text{Å}^{-1}$ var ikke til stede for prøven med P85AR og er derved fremkommet efter tilsætningen af PEG; samtidig har tilsætningen af PEG sænket overgangstemperaturen mellem opløsning og gel, så opløsningen er geleret allerede ved 28°C. Tilsætningen af PEG har ligeledes sænket overgangstemperaturen mellem sfæriske og hvad der formodedes at være stangformede miceller.

KU Lang måling P85AR:



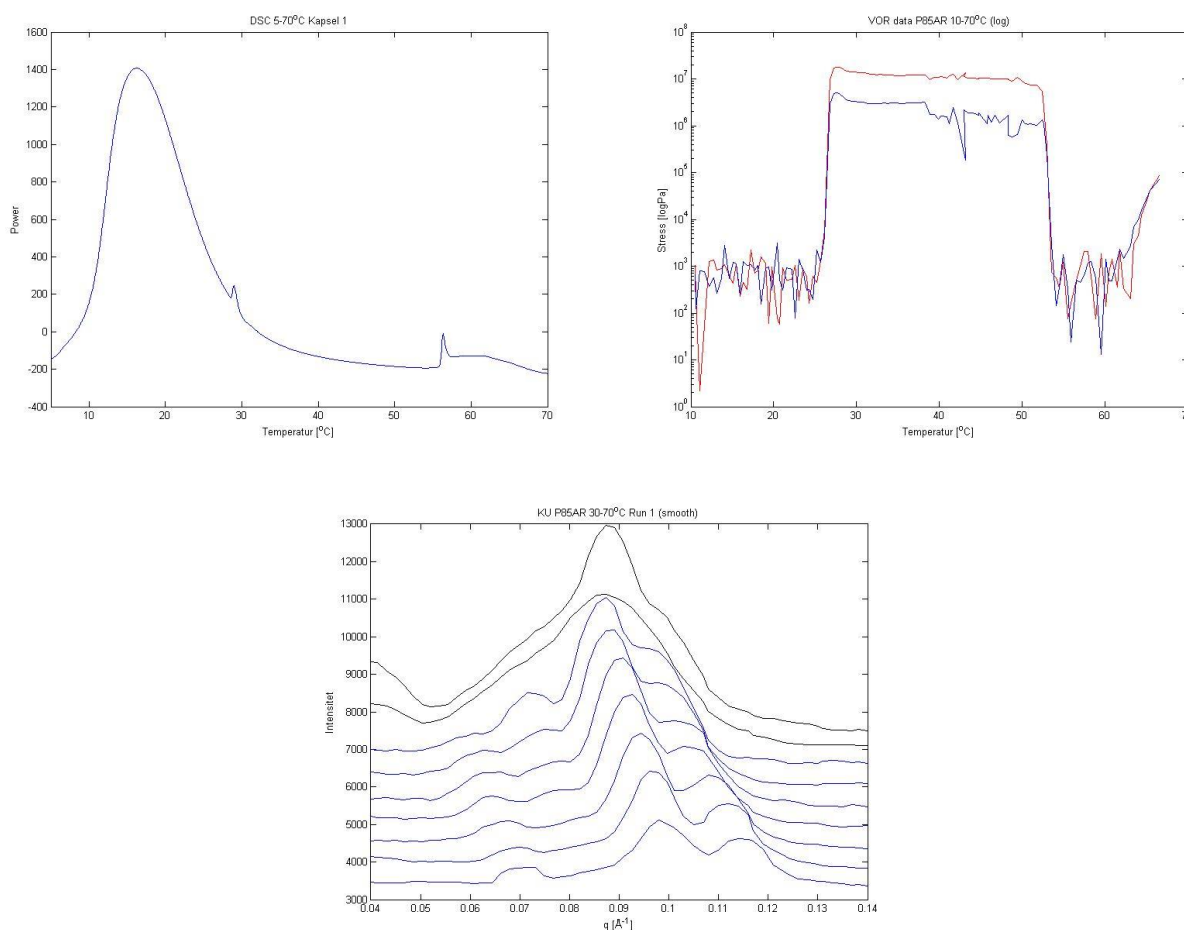
Figur 3.35: Den lange måling på P85AR fra KU, målt under opvarmning, vist med blå, ved 30° (nederst), 35° (midt) og 55° (øverst) samt nedkøling, vist med rød, ved 55°C.

Den lange måling på P85AR fra KU blev ikke målt til ende, da prøven blev suget ud i vakuum ved 35°C under afkøling. De blå plots viser de tre målepunkter under opvarmning, mens den røde viser det eneste målepunkt for nedkøling, 55°C. Spektrene viser fire toppe ved opvarmning, hvor de kortere målinger kun viste tre toppe. Efter prøven har været oppe ved 70°C og er blevet kølet ned igen, forsvinder den første top fra spektret og den sidste slår sig sammen med nabo toppen og bliver mere en pukkel på den store top.

4 Diskussion

I dette afsnit ønsker jeg at sammenholde mine resultater, både mod hinanden og mod andres resultater fra lignende undersøgelser. Jeg vil især lægge vægt på SAXS data fra RUC og KU og vurdere, hvilken gitterordning, der passer til de data, jeg ser.

Data fra DSC og reologi omkring overgangstemperaturer for prøverne stemmer nogenlunde overens med, de temperatur områder jeg ville have forventet at se; selvom de afviger en smule fra hinanden. Målingerne for P85AR, i DSC, reologi og SAXS, under opvarmning er gengivet på [Figur 4.1](#). Toppene omkring 56,5°C i DSC data blev først tolket som geldannelse af stangformede miceller, primært fordi toppen er endoterm. I de reologiske målinger ser man dog først hvad der formodes at være de stangformede miceller efter 60°C, hvor signalet kun stiger langsomt i forhold til hvad der ses ved geldannelsen af sfæriske miceller. Selvom toppen er endoterm, må den altså svare til opløsningen af gelen. Jeg vil dermed tolke det således, at de små peaks der ses i DSC svarer til geldannelse og gelopløsning, som ses tydeligt i den reologiske måling i de samme temperatur-områder.

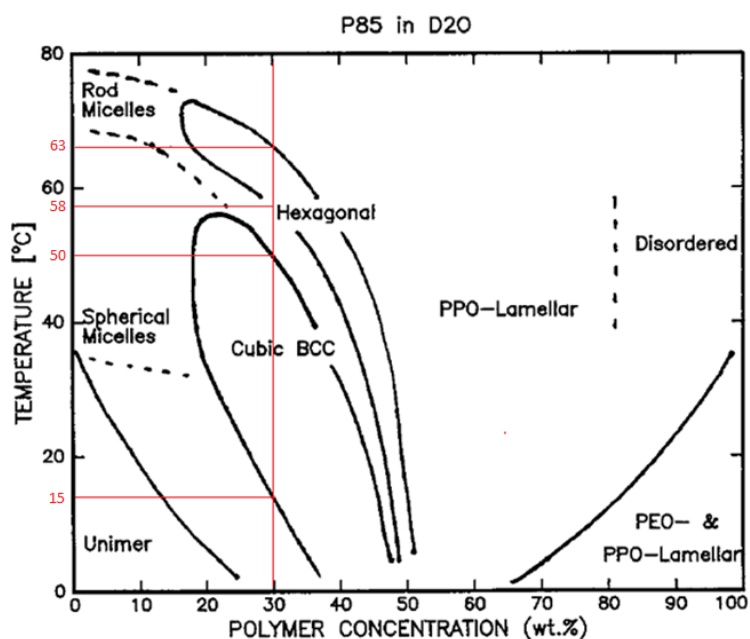


Figur 4.1: P85AR data fra DSC kapsel 1, reologi og SAXS Run 1 fra KU, alle under opvarmning.

Under opvarmning af P85AR ligger geleringstemperaturen, T_G , ved 28,6 - 29,0°C i DSC, mens den i den reologiske måling ligger ved 26,8°C; altså en forskel på omkring 2,0°C. Temperaturen, hvor gelen går i

opløsning, T_0 , ligger ved 56,3 - 56,5°C i DSC, men allerede ved 52,7°C i reometeret; en forskel på omkring 3,7°C. Der er altså en forskel mellem de to typer målinger.

Fasediagrammet over P85AR fra [Mortensen, 1996], viser T_G allerede ved 15°C og T_0 omkring 50°C, som vist på [Figur 4.2](#). Disse temperaturer er væsentligt lavere end dem jeg ser i mine egne data. Dette kan skyldes batch variationen, hvilket i sig selv gør sammenligningen svær; men det er samtidig uklart, hvilke koncentrationer der er målt ved på fasediagrammet. Dermed er det uklart, om data for lige netop 30°C er ekstrapoleret ud fra sideliggende datapunkter. Jeg vurderer derfor, at det ikke er en urealistisk afvigelse mellem de to datasæt, men at fasediagrammer ud fra andre prøver, bør benyttes som pejlemærker, mere end til aflæsning af faktiske temperaturer.



Figur 4.2: Fasediagram med indtegnede overgangene for en 30wt% P85AR opløsning [Modificeret fra Mortensen, 1996].

For DSC fremkommer T_G og T_0 for nedkøling ved lavere temperaturer end de gjorde ved opvarmning, hvilket også kan ses fra SAXS målingerne fra KU. De reologiske målinger viser derimod, at overgangene fremkommer ved en højere temperatur for nedkøling end for opvarmning. Temperaturene for T_G og T_0 for P85AR er vist i [Tabel 4.1](#).

Tabel 4.1: Overgangstemperaturene for P85AR som fundet ud fra DSC, reologi og SAXS. Der er taget et gennemsnit af DSC kapslerne.

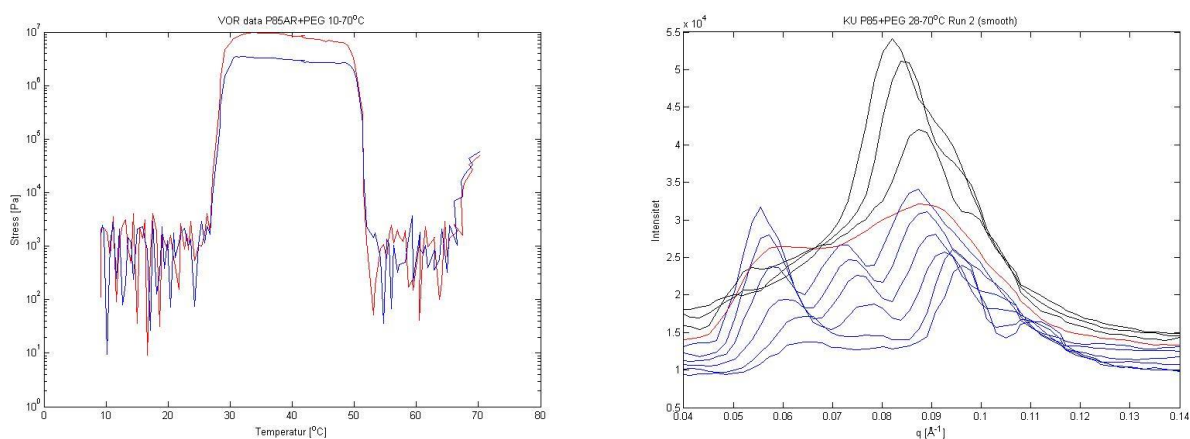
P85AR [°C]	Opvarmning		Nedkøling	
	T_G	T_0	T_G	T_0
DSC _{gns}	28,7	56,4	27,8	55,3
Reologi	26,8	52,7	28,2	53,3
SAXS	28 < T_G < 30	60 < T_0 < 65	28 < T_G < 30	55 < T_0 < 65

Tilføjes PEG viser reologi at T_G ligger højere under opvarmning end ved nedkøling, altså omvendt af hvad vi ser for P85AR. Samtidig viser de reologiske data at tilsætningen af PEG, får T_0 til at falde med 1,8° under opvarmning, mens den falder med hele 6,5° under afkøling; altså en stor forskel. På SAXS målingerne fra KU kan man se, at P85AR først er geleret ved målingen på 30°C, mens P85AR+PEG målingen viser tegn på at

være geleret allerede ved 28°C. KU SAXS målingerne på P85AR viser først en strukturændring igen mellem 60° og 65°C, hvor målingerne på P85AR+PEG viser, at prøven er gået i opløsning allerede mellem 50° og 55°C. Temperatur overgangene fra SAXS og reologi for P85AR+PEG er vist på [Tabel 4.2](#) og data for opvarmning er gengivet på [Figur 4.3](#).

Tabel 4.2: Overgangstemperaturene for P85AR+PEG som fundet ud fra reologi og SAXS.

P85AR+PEG	Opvarmning		Nedkøling	
	T_G	T_O	T_G	T_O
Reologi	28,4	50,9	26,5	46,8
SAXS	$26 < T_G < 28$	$50 < T_O < 55$	$26 < T_G < 28$	$50 < T_O < 55$



Figur 4.3: Reologisk og KU SAXS data på P85AR+PEG under opvarmning.

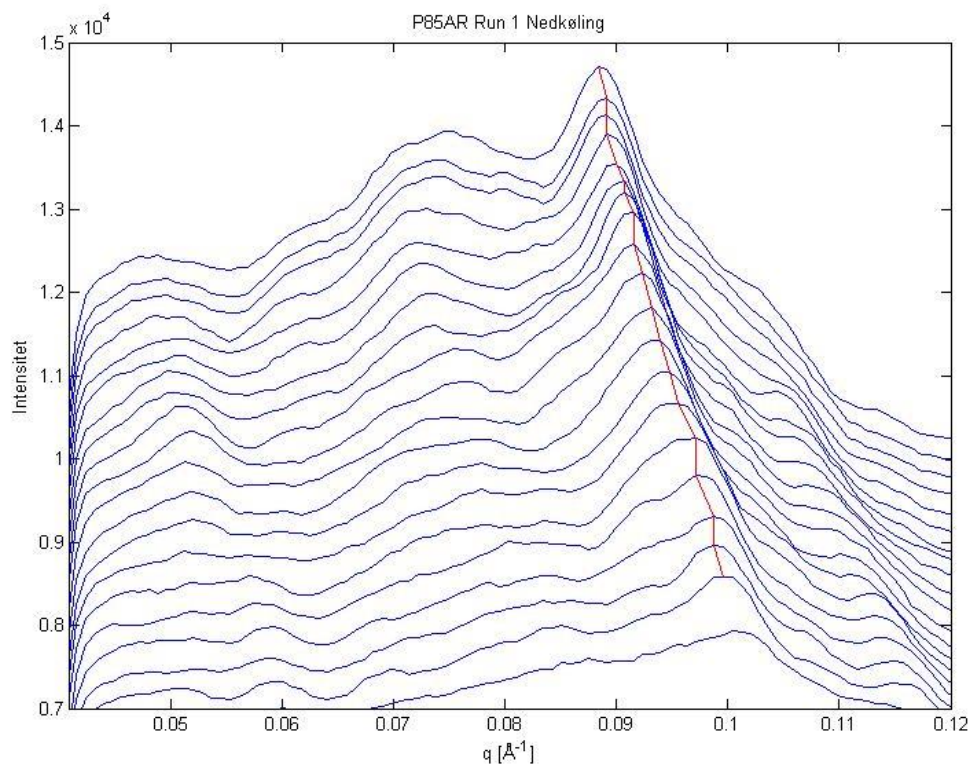
De reologiske målinger viser altså en stigning i T_O under opvarmning efter der tilsættes PEG, hvor SAXS viser et fald. Begge målemetoder viser et fald i de andre overgange, hvor reologi viser et stort fald for T_G ved nedkøling.

Der kan være usikkerheder mellem apparaterne, og ikke alle P85AR målinger har været udført på samme P85AR prøve; men prøverne burde reagere ens på temperaturforløbet, uanset målemetoden. Jeg ville mene, at der skal foretages flere målinger, især reologiske, for at kunne sige noget mere præcist. Samtidig ville det have været meget interessant at få målt DSC på P85AR+PEG.

To koreanske forskere har forsøgt at udvikle en mere effektiv metode til oprensning af Pluronic [Park & Ryu, 2012]. De blander 10g cyano-modificerede silica partikler med 200ml 1wt% vandig Pluronic opløsning ved 4°C under omrøring. De hele Pluronic unimerer vil binde sig til silica-partiklerne i højere grad end urenhederne og vil derved udkonkurrere urenhederne om at sidde på partiklerne. Efter omrøring i 16 timer er det stort set kun de hele unimerer, der sidder på partiklerne, og de kan skylles af med methanol. Gennem denne metode har de oprenset 0,98g Pluronic F108. F108 indeholder omkring 20% urenheder og deres oprensede produkt indeholdt under 2% urenheder. Metoden kan skaleres efter behov. [Park & Ryu, 2012]. Med denne oprensningsmetode ville det være muligt at oprense en stor mængde P85Main. Så store mængder ville give mulighed for at foretage DSC og reologiske målinger på både P85Main og P85Main+PEG. Ud fra postulatet om, at urenhederne i P85 har samme indvirkning på gitterstrukturen som PEG har, burde målinger på P85AR og målinger på P85Main+PEG give samme resultat. Sådanne målinger vil altså kunne be- eller afkræfte postulatet.

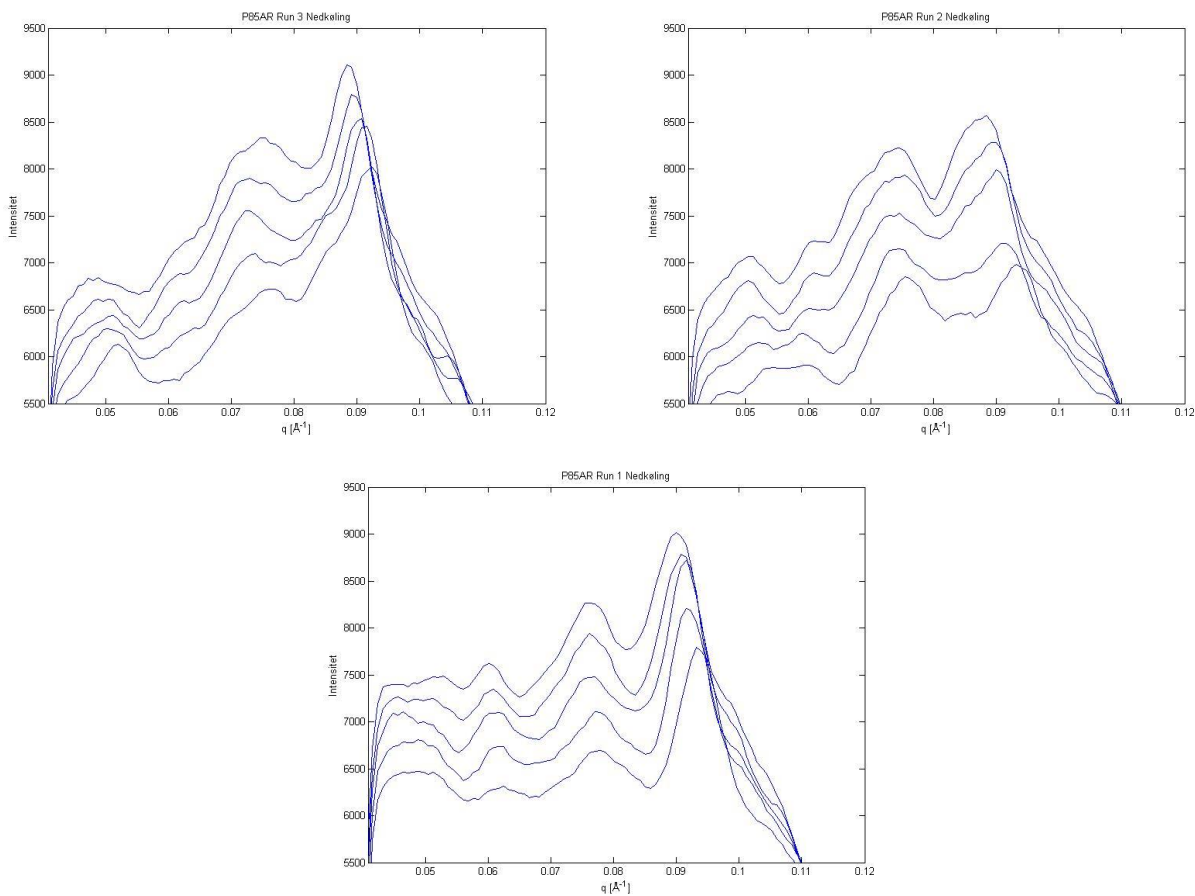
SAXS målingerne fra RUC viser alle et område med et usystematisk og ikke reproducerbart spredningsmønster, umiddelbart efter gellingstemperaturen omkring 30°C, under opvarmning. For nogle måleserier stopper det efter et par målinger, mens andre bliver ved adskillige målinger senere. Fænomenet ses kun under opvarmning og må derfor nødvendigvis hænge sammen med overgangen fra opløsning til gel og dermed strukturering af micellerne. Jeg kan ikke se lignende fænomen på de todimensionale spektre fra KU målingerne, hvilket kan være fordi der er større temperatur spring mellem målingerne. Områderne gør det vanskeligt at genkende spredningstoppe før prøverne har stabiliseret sig og det virker derfor nemmere at benytte spektrene for nedkøling.

Efter den usystematiske fase under opvarmning, ser prøverne ud til at være stabiliserede, og målingerne begynder at ligne dem fra nedkøling på samme run. De adskiller sig dog fra de andre runs på samme prøve. Kun P85AR har en tydelig top der går igen på alle spektrene. Toppen starter omkring 0,1Å⁻¹ ved 30°C og bevæger sig mod 0,09Å⁻¹ som temperaturen øges til 68°C, hvilket er illustreret på [Figur 4.4](#). Jo højere temperatur der måles ved, des kortere bevæger den sig mellem målingerne, hvilket kan hænge sammen med, at størrelsen på micellerne øges op til en maksimal størrelse, hvor der ikke er flere unimerer tilbage i opløsningen.



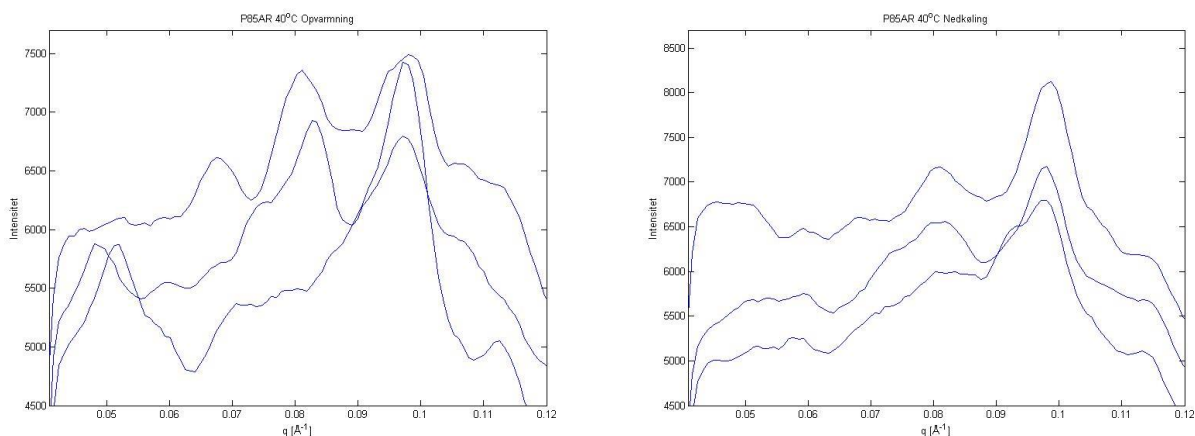
[Figur 4.4](#): P85AR Run 1 under nedkøling fra RUC, hvor man kan se hvordan toppen ved 0,1Å⁻¹ ved 34°C, bevæge sig mod venstre og ende omkring 0,09Å⁻¹ ved 68°C. Ved højere temperaturer bevæger toppen sig kortere mellem målingerne.

På [Figur 4.5](#) ser man data fra de tre runs på P85AR fra RUC under nedkøling, fra 54°C til 66°C, med temperatur interval på 4°C. Her burde man kunne se en strukturændring, da prøven, ifølge reologi og DSC, går fra gel til opløsning i dette temperaturområde. Data fra RUC SAXS viser ingen tegn på strukturændring ved T₀, hvilket ses tydeligt på spektrene fra KU. Udover førnævnte top ved 0,1Å⁻¹, ser man tre mindre tydelige toppe omkring 0,05Å⁻¹, lige over 0,06Å⁻¹ og mellem 0,075-0,08Å⁻¹.



Figur 4.5: De tre målinger på P85AR under nedkøling, fra 54°C (nederst) til 66°C (øverst), med temperatur interval på 4°C , målt på RUC SAXS. Der ses ingen tydelig strukturændring, selvom reologi og DSC viser at gelen opløses i dette temperaturområde. Toppen længst mod højre er synlig på alle tre målinger, hvor de andre tre toppe, ikke går lige så tydeligt igen.

Målingerne fra RUC ser ikke ud til at være reproducerbare. Som et eksempel på dette er de tre målinger på P85AR ved 40°C , vist for opvarmning og nedkøling på Figur 4.6.



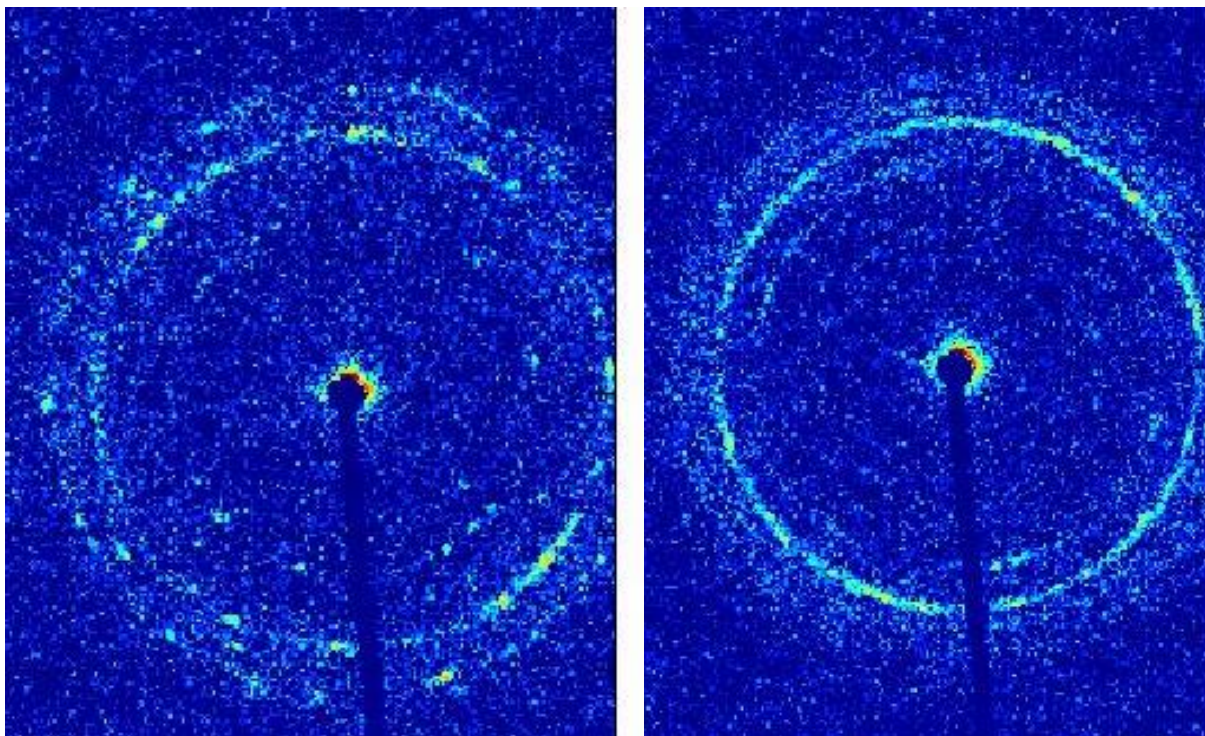
Figur 4.6: De tre målinger på P85AR ved 40°C fra RUC, under opvarmning til venstre og nedkøling til højre, med første run nederst, andet run i midten og tredje run øverst.

Her er det tydeligt at målingerne varierer fra hinanden, især under opvarmning, hvor der for eksempel er en top ved $0,05\text{\AA}^{-1}$ på de to første kørsler, som ikke kan ses under tredje kørsel, og en stor top omkring $0,1\text{\AA}^{-1}$ på den første kørsel, som ser ud til at blive til to mindre toppe på de to sidste kørsler. Under nedkøling ligner spektrene mere hinanden, men der er stadig nogen variation.

Vi forsøgte at variere forskellige parametre for at øge reproducerbarheden blandt målingerne i 1D, blandt andet ved at afgasse prøverne før målingerne, for at sikre at der ikke var nogen uønsket gasudvikling i opløsningen. Dette gav ingen synlige ændringer i reproducerbarheden. For at sikre at der ikke var forskel i den termiske historik, blev der udført tre målinger i træk. Dermed har de to sidste målinger samme historik, hvilket dog heller ikke var tydeligt at se.

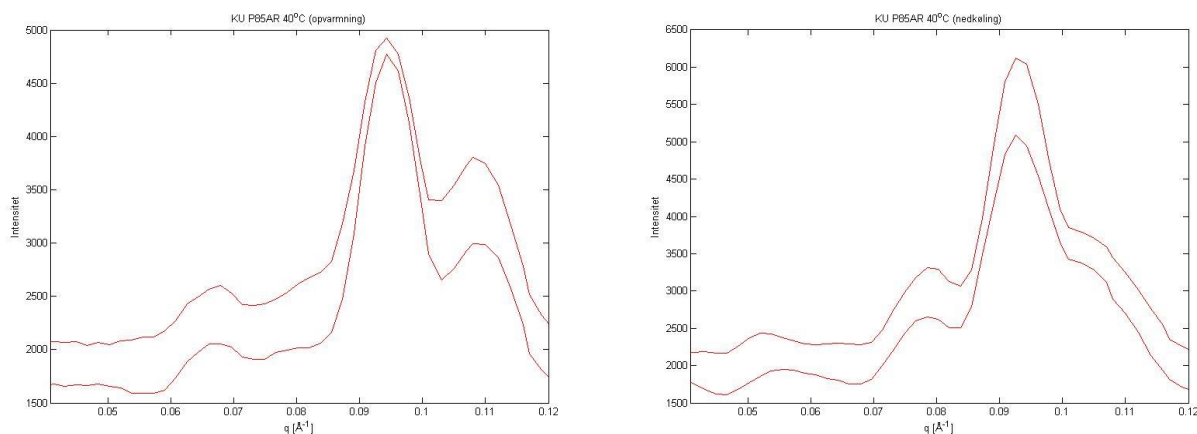
Problemet med reproducerbarhed må hænge sammen med, at vi benyttede en endimensionale detektor på RUC. Det var forventet, at gelen i prøverne ville være inddelt i områder med forskellige orienteringer. Hvis dette er korrekt, skulle vi kunne se det fulde spektrum på den endimensionale detektor. Skulle prøven, mod forventning, have dannet en monogel med samme orientering gennem hele prøven, kunne retningen på gelen ændre sig mellem hver af målingerne og derved ændre på spektret. Denne mistanke førte til målingerne på den todimensionale detektor på KU. Her minder målingerne om hinanden, ikke blot imellem opvarmning og nedkøling, men også imellem runs. Dette kunne være et tegn på, at prøven rent faktisk danner en mono-krystal. På [Figur 4.7](#) er der zoomet ind på det todimensionale spektrum fra P85AR prøven ved 40°C under opvarmning og nedkøling. Her kan man se at spredningen ikke danner perfekte cirkler, men at der nogen steder er "huller" hvor intensiteten ikke er lige så høj som andre steder, især under opvarmning. Dette kan forklare hvorfor spektrene fra RUC minder mest om hinden under opvarmning og nedkøling, men ikke imellem runs, da gitteret har samme orientering. Efter gelen går i opløsning og gelerer på ny, vil orienteringen ændre sig. Det betyder altså at en endimensionale detektor ikke er velegnet til målinger på gelfasen i vandige P85-opløsninger.

Der benyttes heller ikke nogen desmearing af data fra den endimensionale detektor, hvilket ville gøre toppene mere tydelige. Det ville være interessant at forsøge at fitte en desmearing algoritme til målingerne fra RUC, for at se om det ville tydeliggøre q -værdierne for Bragg reflekserne på en måde så de kunne genkendes målingerne imellem.



Figur 4.7: Et zoom på en af de todimensionale målinger på P85AR ved 40°C fra KU, under opvarmning til venstre og nedkøling til højre. Man kan se at spredningen ikke danner perfekte cirkler, hvilket betyder at en endimensional detektor ikke kan opfange hele spektret. Under nedkøling ser spektret umiddelbart mere jævnt fordelt ud.

For at tilordne en gitterstruktur til den gel der dannes i prøverne benyttes målingerne fra KU, for at undgå problemer med reproducerbarhed. Toppene flytter sig systematisk og forholdene mellem dem ændres ikke betydeligt som temperaturen ændres. Jeg tager derfor udgangspunkt i kørslerne ved 40°C. Kørslen på P85AR fra KU er gengivet på Figur 4.8.



Figur 4.8: De to målinger på P85AR ved 40°C fra KU, under opvarmning til venstre og nedkøling til højre. Første run er nederst og andet run er øverst.

De to runs på P85AR fra KU ligner meget hinanden og toppene er tydelige. Der ses en lille top ved $0,066\text{\AA}^{-1}$ under opvarmning, som ved nedkøling har rykket sig til $0,077\text{\AA}^{-1}$. Den store top omkring $0,094\text{\AA}^{-1}$ er synlig både ved opvarmning og nedkøling, mens den efterfølgende top omkring $0,110\text{\AA}^{-1}$ ved opvarmning har

rykket sig til $0,100\text{\AA}^{-1}$ ved nedkøling og er derved blevet en pukkel på den store top. På [Tabel 4.3](#) er q-værdierne af toppene fra KU-målingerne angivet. Forholdet mellem dem er udregnet og vist i [Tabel 4.4](#).

Tabel 4.3: Placering af toppositionerne i gelfasen for P85AR fra KU-målingerne ved 40°C . q-værdierne er angivet i \AA^{-1} .

P85AR 40°C [\AA^{-1}]	Opvarmning		Nedkøling	
	Run 1	Run 2	Run1	Run 2
q_0	0,066	0,066	0,077	0,077
q_1	0,094	0,094	0,093	0,091
q_2	0,11	0,11	0,101	0,1

Tabel 4.4: Forholdene mellem q-værdierne angivet i [Tabel 4.3](#) og den procentvise afvigelse fra de teoretisk-udregnede værdier.

	Forhold	
	Run 1	Run 2
Opvarmning	q_0	q_0
	$1,427 q_0^{*}(+0,9\%)$	$1,427 q_0^{*}(+0,9\%)$
	$1,664 q_0^{*}(+0,4\%)$	$1,664 q_0^{*}(+0,4\%)$
Nedkøling	q_0	q_0
	$1,207 q_0^{\dagger}(+4,5\%)$	$1,184 q_0^{\dagger}(+2,5\%)$
	$1,317 q_0^{\dagger}(+2,0\%)$	$1,299 q_0^{\dagger}(+0,6\%)$

*† sammenlignes med værdierne med tilsvarende markering i [tabel 4.5](#).

Disse tal sammenholdes med de teoretiske værdier som blev udregnet i afsnit 3.3.1 og gengivet som decimaltal i [Tabel 4.5](#).

Tabel 4.5: De teoretisk udregnede forhold angivet som decimaltal, med BCC øverst og FCC nederst. Den procentvise afvigelse fra de målte værdier er skrevet ind under de værdier der sammenlignes med.

BCC	{110}	{200}	{211}	{220}	{310}	{222}
{110}						
{200}	1,414					
{211}	1,732	1,225‡				
{220}	2,000	1,414‡	1,155†			
{310}	2,236	1,581‡	1,291†	1,118		
{222}	2,449	1,732‡	1,414	1,225	1,095	
{400}	2,828	2,000	1,633	1,414	1,265	1,155

† sammenlignes med værdier med tilsvarende markering i [tabel 4.4](#).

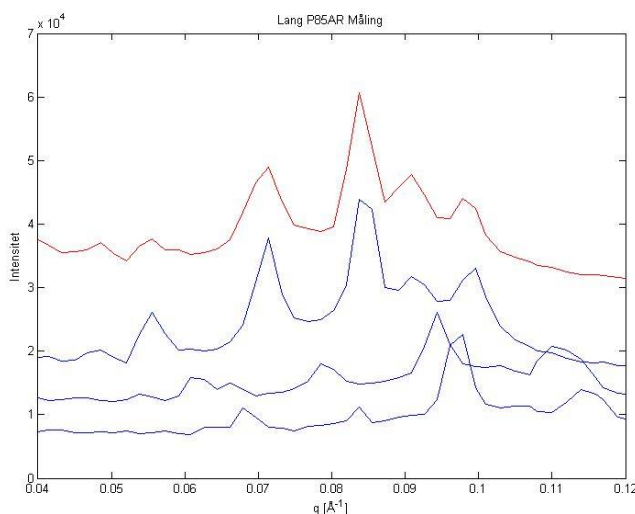
‡ sammenlignes med værdierne i [tabel 4.7](#).

FCC	{111}	{200}	{220}	{311}	{222}	{400}
{111}						
{200}	1,155					
{220}	1,633	1,414*				
{311}	1,915	1,658*	1,173			
{222}	2,000	1,732	1,225	1,044		
{400}	2,309	2,000	1,414	1,206	1,155	
{331}	2,517	2,179	1,541	1,314	1,258	1,090

* sammenlignes med værdier med tilsvarende markering i [tabel 4.4](#).

Ved opvarmning er værdierne for run 1 og run 2 ens. Forholdene mellem dem minder mest om de værdier man ville forvente at se for {200}, {220}, {311} reflektorerne, altså q_1 , q_2 og q_3 fra et FCC-gitter. Dermed ses q_0 ikke på spektret, men burde ligge omkring $0,057\text{\AA}^{-1}$. Dette stemmer det ikke overens med [Mortensen, 1996] hvor fasen beskrives at være i en BCC-gitterstruktur. Ved nedkøling minder forholdene mest om dem man ville forvente mellem q_2 , q_3 og q_4 i et BCC system. Her ser det altså ud til, at gelen har skiftet gitterstruktur og at de to første Bragg reflekser, q_0 og q_1 , er udeladt.

For den sikreste bestemmelse af gitterstrukturen benyttes den lange måling på P85AR fra KU. Her er fem synlige toppe. Målingen er vist (uden smoothing) på [Figur 4.9](#), q -værdierne for toppunkterne er angivet i [Tabel 4.6](#) og forholdene mellem toppunkterne er vist i [Tabel 4.7](#).



Figur 4.9: Den lange måling på P85AR fra KU. I rækkefølge nederst til øverst er 30° , 35° og 55°C ved opvarmning, med blå, og 55°C ved nedkøling, med rød.

Tabel 4.6: Placering af toppositionerne i gelfasen for den lange måling på P85AR fra KU. q -værdierne er angivet i \AA^{-1} .

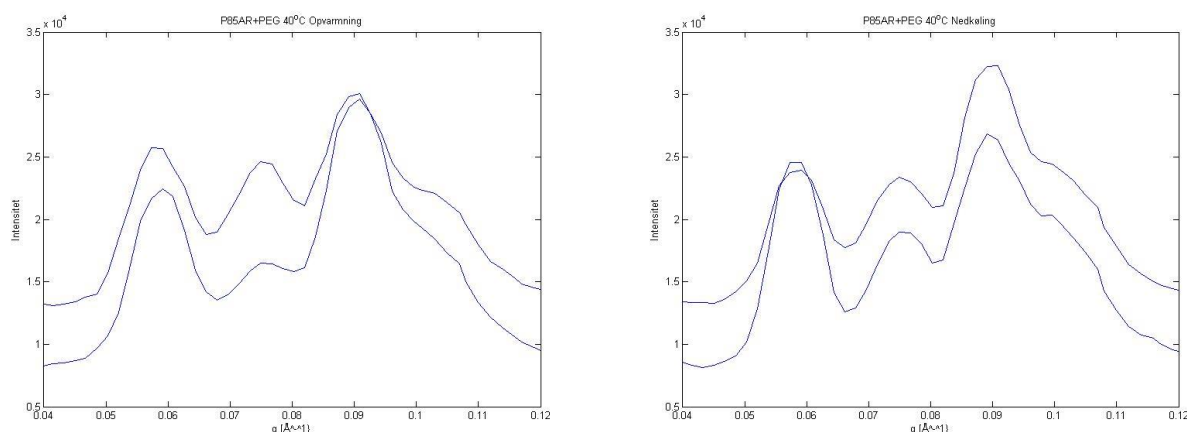
P85AR Lang [\AA^{-1}]	30°C	35°C	55°C (op)	55°C (ned)
q_0	0,068	0,061	0,056	0,056
q_1	0,084	0,079	0,071	0,071
q_2	0,098	0,094	0,084	0,084
q_3	0,107	0,103	0,091	0,091
q_4	0,114	0,110	0,100	0,098

Tabel 4.7: Forholdene mellem q -værdierne angivet i Tabel 4.6 og den procentuelle afvigelse til de teoretisk beregnede værdier markeret med ‡ i tabel 4.5.

	Forhold			
	30°C	35°C	55°C (op)	55°C (ned)
P85AR	1,234(+0,7%)	1,291(+5,4%)	1,284(+4,8%)	1,284(+4,8%)
	1,442(+2,0%)	1,551(+9,7%)	1,507(+6,6%)	1,507(+6,6%)
	1,576(-0,3%)	1,694(+7,2%)	1,633(+3,3%)	1,633(+3,3%)
	1,679(-3,1%)	1,809(+4,5%)	1,791(+3,4%)	1,761(+1,7%)

Forholdene fra den lange måling minder meget om hinanden; især de to målinger ved 55°C. Værdierne synes at ligge nærmest dem fra en BCC struktur, men uden tilstedeværelsen af den første refleks. Her er der ingen tegn på at gelen har skiftet struktur efter at være varmet op til 70°C.

Tilsættes PEG til prøven ændres spektrene betydeligt. Målingerne på P85AR+PEG ved 40°C fra KU er gengivet på [Figur 4.10](#), hvor tre toppe tydeligt går igen gennem begge runs. Toppunkterne er vist i [Tabel 4.8](#) og forholdene mellem dem er vist [Tabel 4.9](#).



Figur 4.10: De to målinger på P85AR+PEG ved 40°C fra KU, under opvarmning til venstre og nedkøling til højre.

Tabel 4.8: Forholdet mellem toppositionerne i gelfasen for P85AR+PEG fra KU ved 40°C.

P85AR +PEG 40°C [Å ⁻¹]	Opvarmning		Nedkøling	
	Run 1	Run 2	Run1	Run 2
q_0	0,59	0,059	0,059	0,059
q_1	0,077	0,075	0,075	0,075
q_2	0,091	0,091	0,087	0,089

Tabel 4.9: Forholdene mellem q-værdierne angivet i Tabel 4.8.

	Forhold	
	Run 1	Run 2
Opvarmning	q_0	q_0
	$1,305 q_0$	$1,271 q_0$
	$1,542 q_0$	$1,542 q_0$
Nedkøling	q_0	q_0
	$1,271 q_0$	$1,271 q_0$
	$1,475 q_0$	$1,508 q_0$

Disse forhold passer ikke umiddelbart med de forhold man ville forvente at se mellem reflekserne for en FCC- eller BCC-gitterstruktur. Det er muligt at prøven har antaget en tredje gitterstruktur. Den mest oplagte at undersøge ville være Hexagonal Close Packing, HCP, som pakker lige så tæt som FCC.

Der er dog en markant forskel på spektrene af P85AR og P85AR+PEG og passer hypotesen om at PEG opfører sig på samme måde som urenhederne i P85, er dette altså et tegn på at urenhederne spiller en stor rolle for gitterstrukturen i gelfasen.

Målingerne på P85Main fra RUC har ingen toppe der går igen på alle spektrene og to runs er stærkt præget af usystematiske toppe under opvarmning. Det er urealistisk at tilordne en struktur til disse data. På KU gik to P85Main prøver tabt, den første ved at ruden i prøveholderen sprang i vakuum og den anden ved at prøven blev suget ud gennem et af skruehullerne i prøveholderen i vakuum. Efter dette var der ikke mere prøve tilbage så målingerne kunne ikke blive udført. Det er klart at det ville være interessant at få foretaget denne måling såvel som en måling på P85Main+PEG. I stedet blev tiden brugt på den lange P85AR måling.

5 Konklusion

NMR spektrene viser, at forholdet mellem PO og EO i denne P85 batch, ligger tæt på den teoretiske værdi, udregnet fra Pluronic-nomenklaturen. Samtidig bekræfter NMR målingerne, at der i urenhederne i P85 findes mere EO pr. PO end der gør i de hele P85 unimerer. Gennem HPLC er det vist at urenhederne udgør 13wt% af den kommercielle P85 fra BASF. Dette er i overensstemmelse med de tidligere undersøgelser af Hvidt & Batsber, 2007, hvor de fandt at urenhederne udgjorde 12wt% af P85.

Geldannelsen af de sfæriske miceller i en P85 opløsning er en endotermisk proces, hvilket vises ved DSC. Opløsningen af gelen har vist sig også at være endotermisk proces. Geleringstemperaturen for P85 opløsningerne samt temperaturen hvor gelen går i opløsning, har vist sig at variere med nogle få grader, alt efter om der varmes op eller køles ned. Reologiske målinger og DCS data for temperaturovergangene stemmer rimeligt overens, men også med nogen afvigelse. Efter der tilsættes PEG er der tegn på at temperaturovergangene falder, især opløsningen af gelfasen. Dette resultat understøttes også af 2D SAXS data fra KU.

SAXS målingerne i 1D er præget af nogle usystematiske områder under opvarmning som ikke er reproducerbare. Disse områder ses ikke ved nedkøling, hvilket betyder at 1D SAXS målinger på vandige P85-opløsninger bør foretages under nedkøling, for at øge reproducerbarheden. Mine målinger i 1D tyder dog ikke på, at være reproducerbare, når der måles på vandige opløsninger af P85; tilsyneladende fordi der dannes en monokrystal med samme orientering gennem hele prøven. Dette gør det vanskeligt at benytte disse målinger til strukturbestemmelser.

De hurtige SAXS målinger i 2D indikerer at P85AR i gelfasen, ordner sig i en FCC-gitterstruktur under opvarmning, men skifter til en BCC-gitterstruktur under nedkøling. Dette er dog ikke tydeligt på den lange måling, hvor prøven synes at have antaget en BCC-gitterstruktur både under opvarmning og ved nedkøling, hvilket er i overensstemmelse med Mortensen, 1996. Forholdet mellem toppene i spektret for P85AR+PEG kunne ikke tilordnes en FCC- eller en BCC-gitterstruktur. Det kan dog ses at tilsætningen af PEG medfører markante ændringer i den gitterstruktur P85 antager. Med en hypotese om at urenhederne i P85 opfører sig på samme måde som PEG, er dette et tegn på at urenhederne også har stor betydning for gitterstrukturen i vandige P85-opløsninger.

Der blev ikke udført 2D SAXS målinger på P85Main, da al prøve gik tabt. Målingerne på P85Main i 1D er ikke tydeligt reproducerbare og det er derfor umuligt at sige noget om gitterstrukturen efter urenhederne er fjernet.

6 Perspektivering

Mine forsøg er en start på at finde ud af hvordan urenhederne i vandige P85 geler påvirker gitterstrukturen, men det kræver flere dybdegående undersøgelser før man kan danne hele billedet. I dette afsnit vil jeg gennemgå nogle af de ting jeg synes ville være interessante til videre forskning på området.

Mine forsøg er udført på vandige opløsninger af 30wt% P85. Indledende undersøgelser viste at opløsninger på 25wt% af denne batch P85 ikke dannede en gel. En oplagt fortsættelse på mine forsøg ville være at undersøge opløsninger med en højere P85-koncentration.

Det ville være interessant at afklare om urenhederne og PEG opfører sig ens, ved at undersøge prøver med P85Main+PEG, hvilket burde give samme resultater som P85AR, hvis de to opfører sig på samme måde.

DSC målingerne på P85AR stemme overens alle tre kapsler imellem, og synes at danne et klart billede af forløbet under opvarmning og nedkøling. Det var tydeligt at se i hvilke områder micelledannelsen foregik og der var klare markeringer hvor opløsningen dannede gel og hvor gelen gik i opløsning igen. Det ville være oplagt at foretage lignende DSC målinger på en opløsning af P85AR+PEG, hvilket sammen med de reologiske målinger giver et fuldt billede af hvornår micellerne dannes, hvornår der dannes en gel og hvornår denne går i opløsning igen. DSC målinger på P85Main ville også være utroligt interessante, men kræver en stor mængde oprenset stof.

Det ville være smart at starte DSC forløbet ved en lavere temperatur, så man når at se en ligevægt før micelledannelsen start, hvilket vil gøre det muligt at lave en mere sikker bestemmelse på hvor micelledannelsen starter. Hvis man er mere interesseret i stangformede miceller, ville det givet vis være interessant at måle ved de højere temperature, hvor de opstår.

De reologiske målinger er ikke trippel-bestemt, ligesom DSC målingerne og jeg ville af denne årsag mene at de bør gentages. Samtidig ville det være interessant at udføre reologiske målinger på P85Main, hvis man kan få oprenset stof nok.

For at oprense en stor mængde stof kunne man med fordel benytte oprensingsmetoden beskrevet af Park & Ryu, 2012.

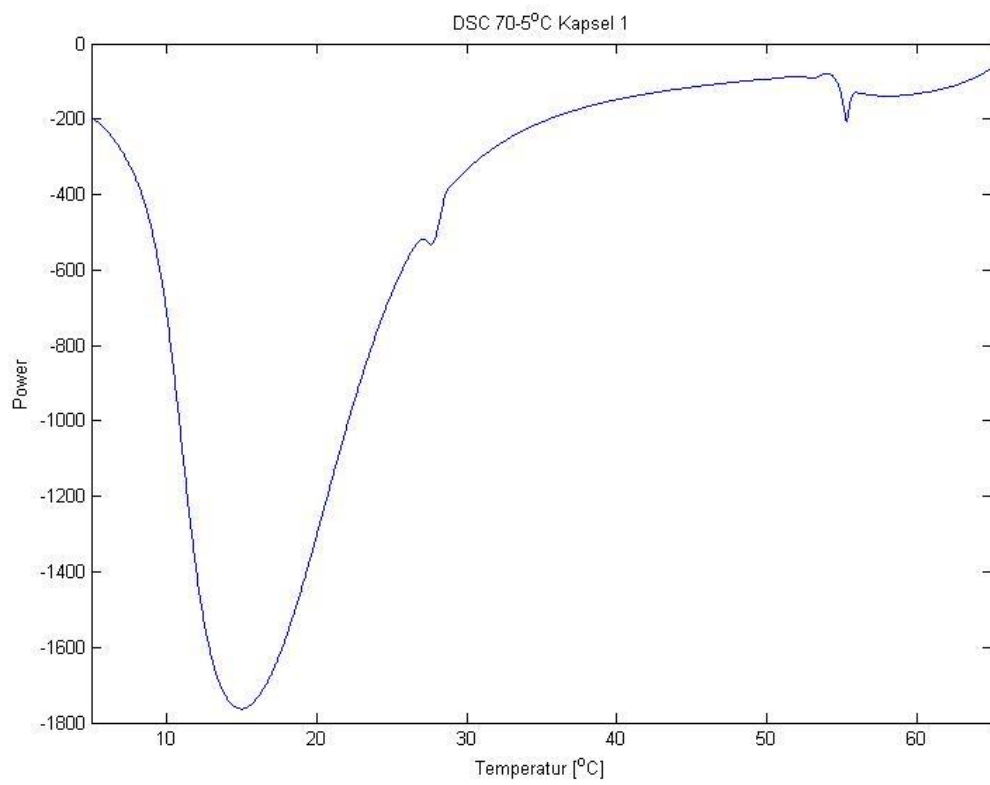
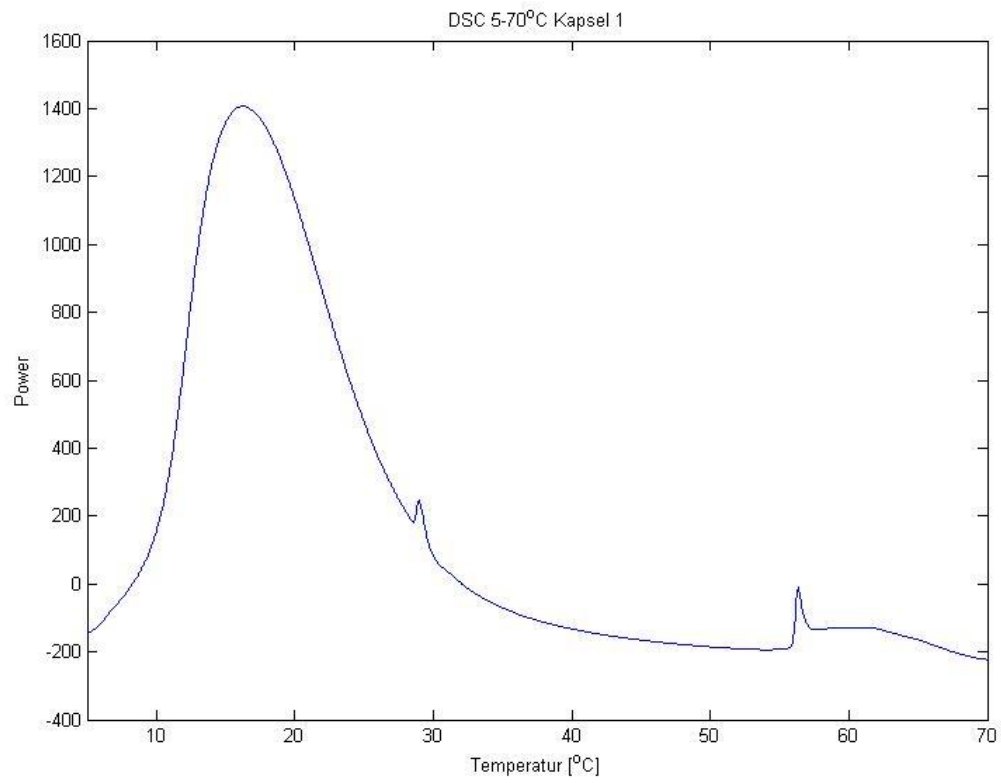
SAXS målinger i 1D virker ikke optimal for denne type undersøgelser, hvorimod SAXS målinger i 2D ser ud til at være reproducerbare. Det ville være interessant at måle på P85AR igen for endeligt at bestemme hvilken gitterstruktur prøven antager og om der er forskel i struktur mellem opvarmning og nedkøling. Hvis der er forskel på opvarmning og nedkøling, ville det være interessant at finde ud af hvor højt prøven skulle varmes op, før skiftet fra FCC til BCC sker. P85AR+PEG målingerne kunne ikke tilordnes til FCC eller BCC. Det ville være interessant at forsøge at tilpasse dem til andre strukturer, fx HCP. Det ville selvfølgelig også være utroligt interessant at måle på en P85Main prøve og se hvilken gitterstruktur der kunne tilordnes til denne.

7 Referenceliste

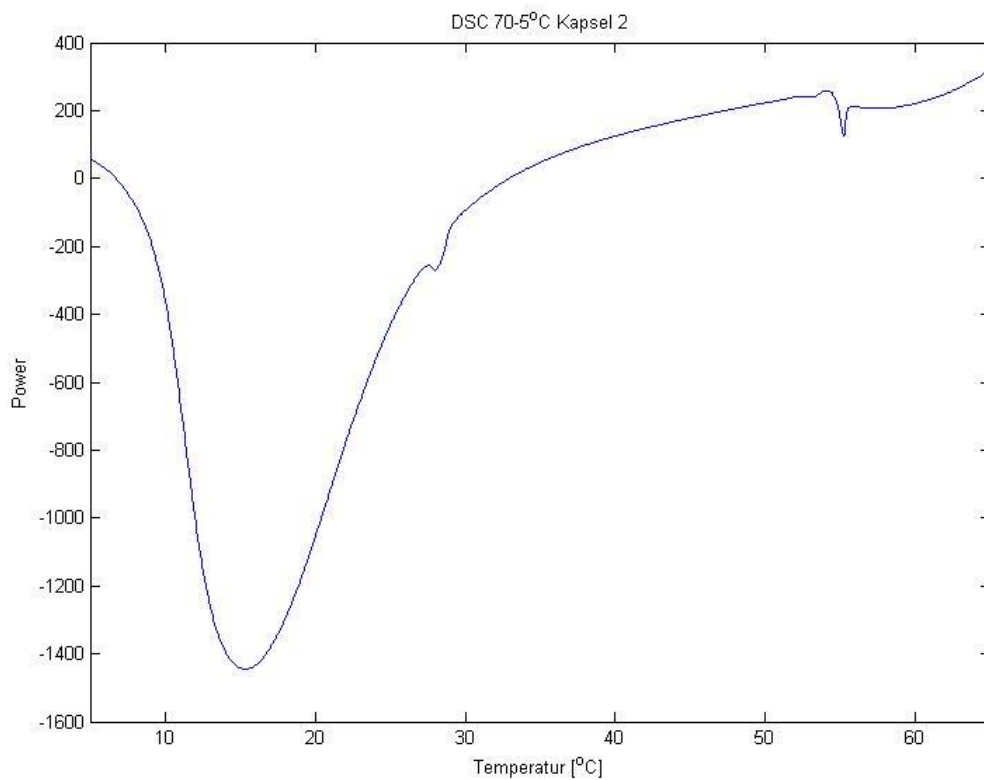
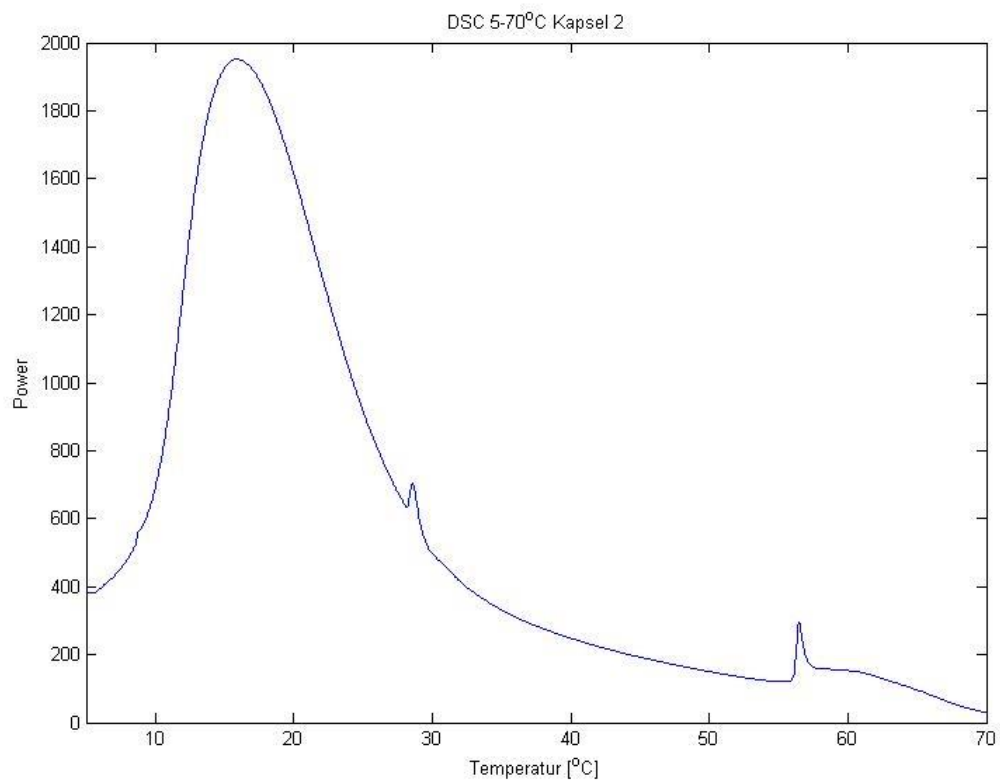
- Alexandridis, P.**, Holzwarth, J. F., Hatton, T. A. 1994: "Micellation of Poly(ethylene oxide)-Poly(propylene oxide)-Poly(ethyleneoxide) Triblock Copolymers in Aqueous Solutions: Thermodynamics of Copolymer Association", **Macromolecules** **27**, 2414-2425.
- Batsberg, W.**, Ndoni, S., Trandum, C., Hvidt, S. 2004: "Effects of Poloxamer Inhomogeneities on Micellization in Water", **Macromolecules** **37**, 2965-2971.
- Bratakova, E. V.** & Kabanov, A. V. 2008: "Pluronic Block Copolymers: Evolution of Drug Delivery Concept from Iner Nanocarriers to Biological Response Modifiers", **J. Control Release** **130**, 98-106.
- Cerea, R. J.** 1976 ED.: "Block and Graft Copolymerization", John Wiley & Sons, New York, Vol. 2.
- Giacovazzo, C.**, Catti, M., Zanotti, G., Gilli, G., Ferraris, G., Viterbo, D., Artioli, G., Monaco, H.L. 2002.: "Fundamentals of Crystallography, 2nd ed", Oxford University Press, Oxford.
- Glatter, O.**, Scherf, G., Schillén, K., Brown, W. 1994: "Characterization of a Poly(ethylene oxide)-Poly(propylene oxide) Triblock Copolymer (EO₂₇-PO₃₉-EO₂₇) in Aqueous Solution", **Macromolecules** **1994**, 6046-6054.
- Huang, T. C.**, Toraya, H., Blanton, T. N., Wu, Y. 1993: "X-ray Powder Diffraction Analysis of Silver Behenate, a Possible Low-Angle Diffraction", **J. Appl. Cryst.** **26**, 180-184.
- Hvidt, S.**, Batsberg, W. 2007: "Characterization and Micellization of a Poloxamer Block Copolymer", **Int. J. of Polymer Analysis and Characterization**, 13-22.
- Kittel, C** 2005.: "Introduction to Solid State Physics, 8th ed", John Wiley & Sons, New York.
- Meznarich, N.** 2012: "Effect of Ternary Solutes on the Evolution of Structure and Gel Formation in Amphiphilic Copolymer Solutions", PhD afhandling, The University of Michigan.
- Mortensen, K.**, Batsberg, W., Hvidt, S. 2008: "Effects of PEO-PPO Diblock Impurities on the Cubic Structure of Aqueous PEO-PPO-PEO Pluronic Micelles: fcc and bcc Orderes Structures in F127", **Macromolecules** **41**, 1720-1727.
- Mortensen, K.** 1996: "Structural studies of aqueous solutions of PEO - PPO - PEO triblock copolymers, their micellar aggregates and mesophases; a small-angle neutron scattering study", **J. Phys.: Condens. Matter** **8**, A103-A124.
- Nagarajan, R.** 2001: "Solubilization of "Guest" Molecules into Polymeric Aggregates", **Polym. Adv. Technol.** **12**, 23-43.
- Park, H. J.**, Ryu, C. Y. 2012: "Scalable PEO-PPO-PEO triblock copolymer purification from Pluronic through competitive adsorption", **Polymer** **53**, 5052-5059.
- Robert, C.** 1976-1977: "CRC Handbook of Chemistry and Physics, 57th ed", CRC Press, Ohio.
- Schmolka, I. R.** 1977: "A Review of Block Polymer Surfactants", **J. Am. Oil Chem. Soc.** **54**, 110-116.

Appendiks I: DSC data

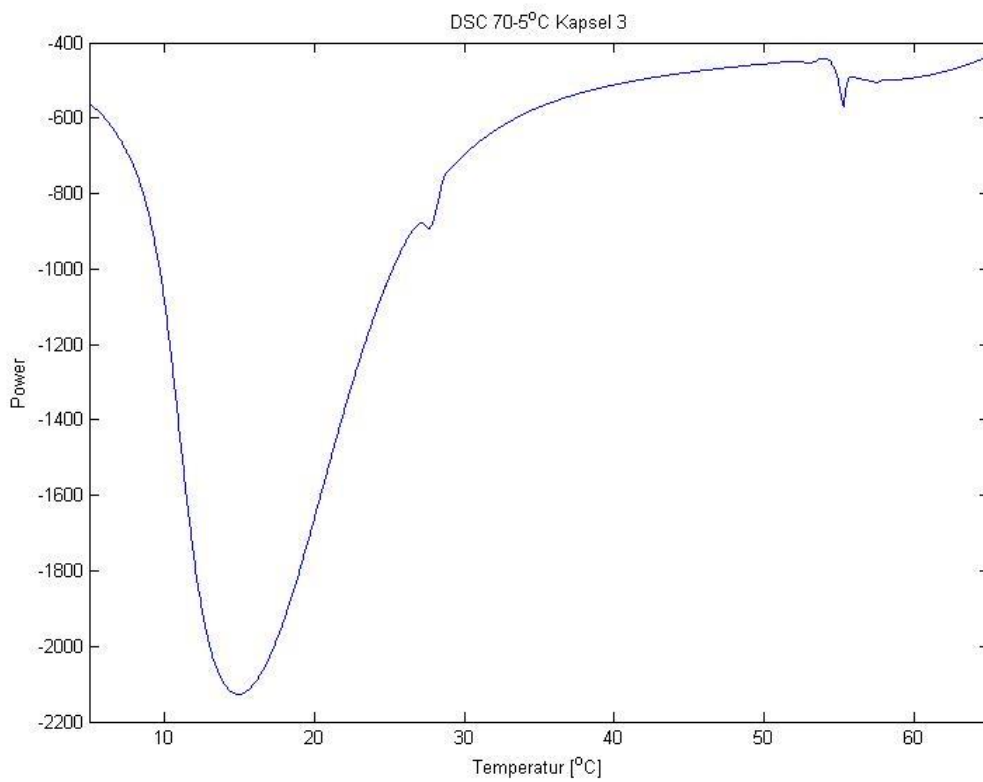
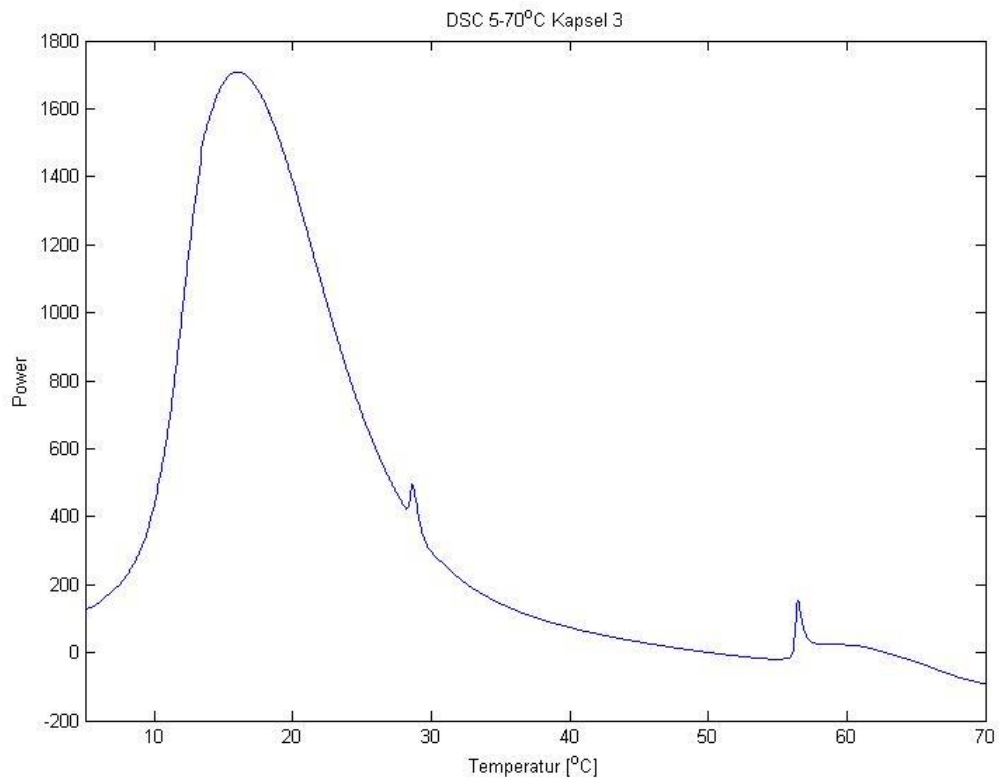
P85AR DSC Kapsel 1: Opvarmning øverst, nedkøling nederst



P85AR DSC Kapsel 2: Opvarmning øverst, nedkøling nederst

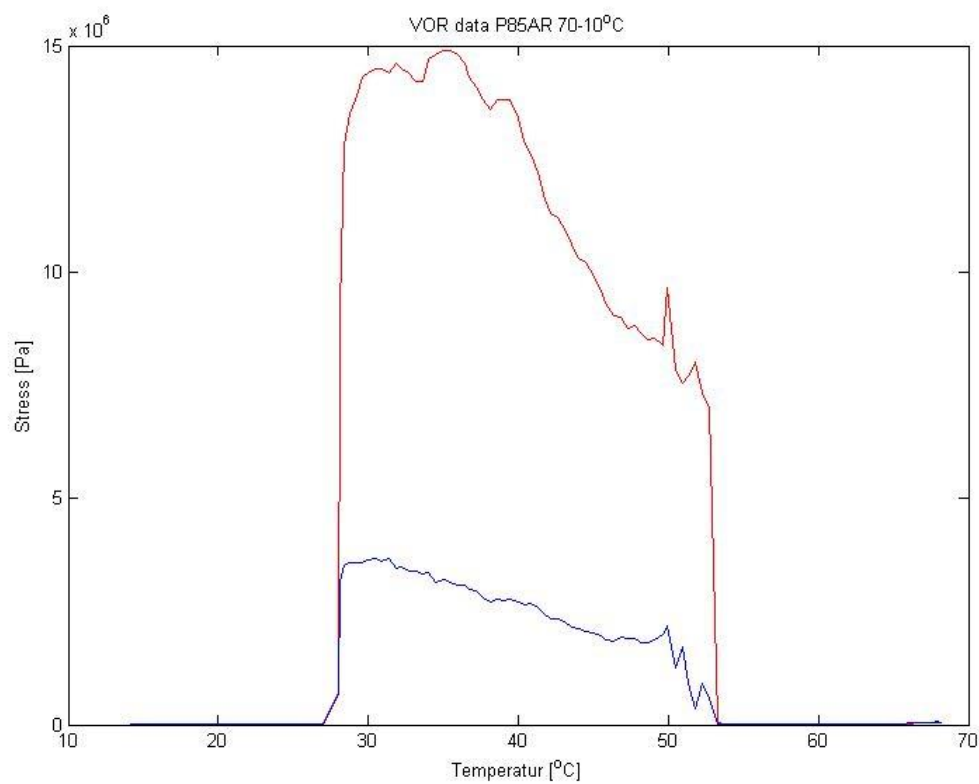
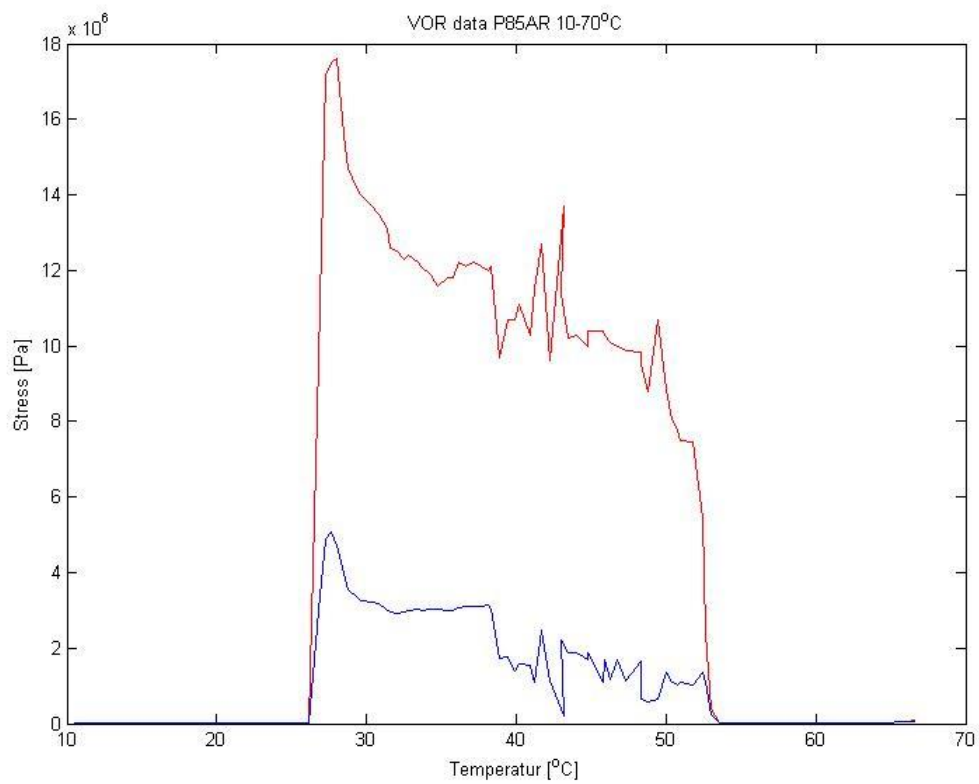


P85AR DSC Kapsel 3: Opvarmning øverst, nedkøling nederst

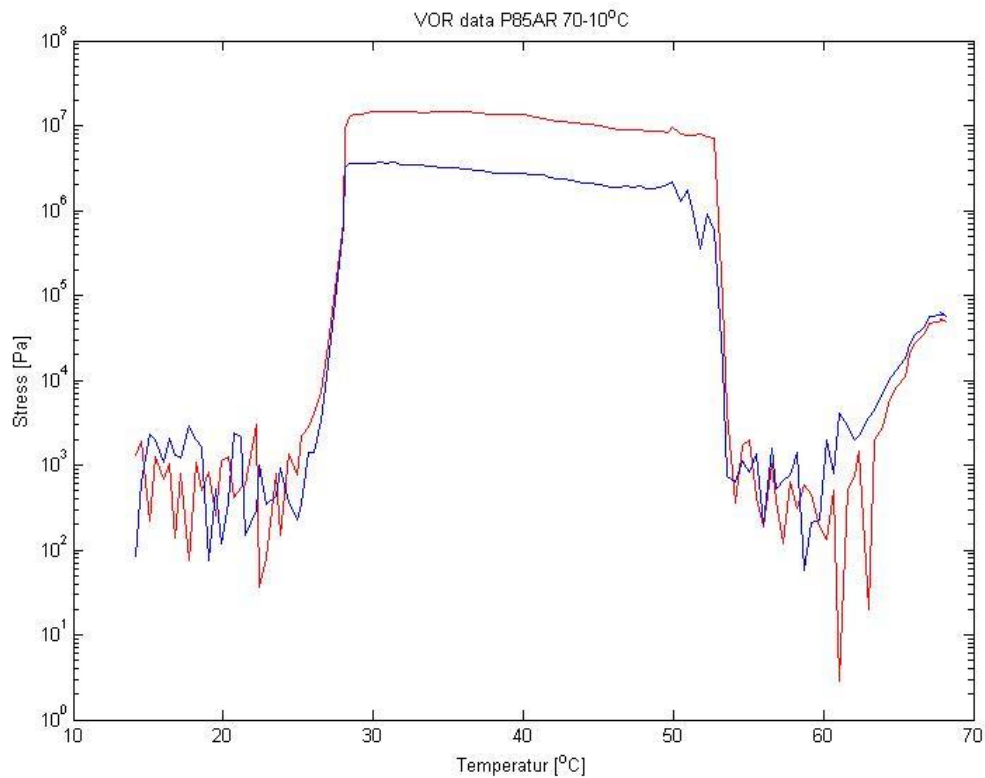
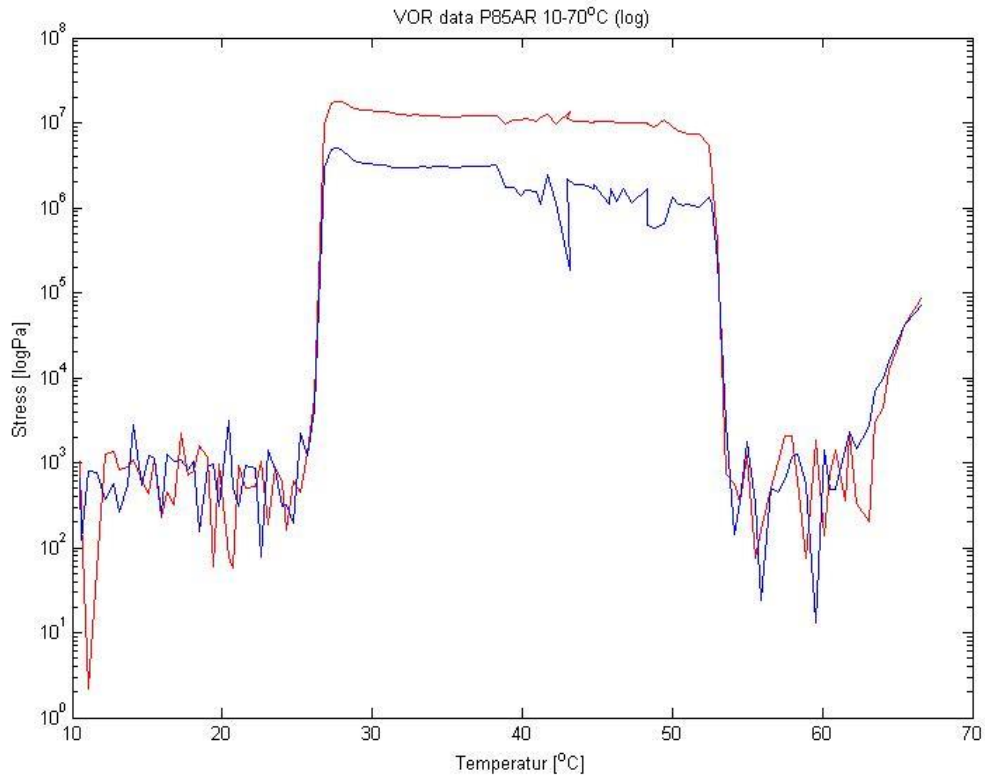


Appendiks II: Reologisk data

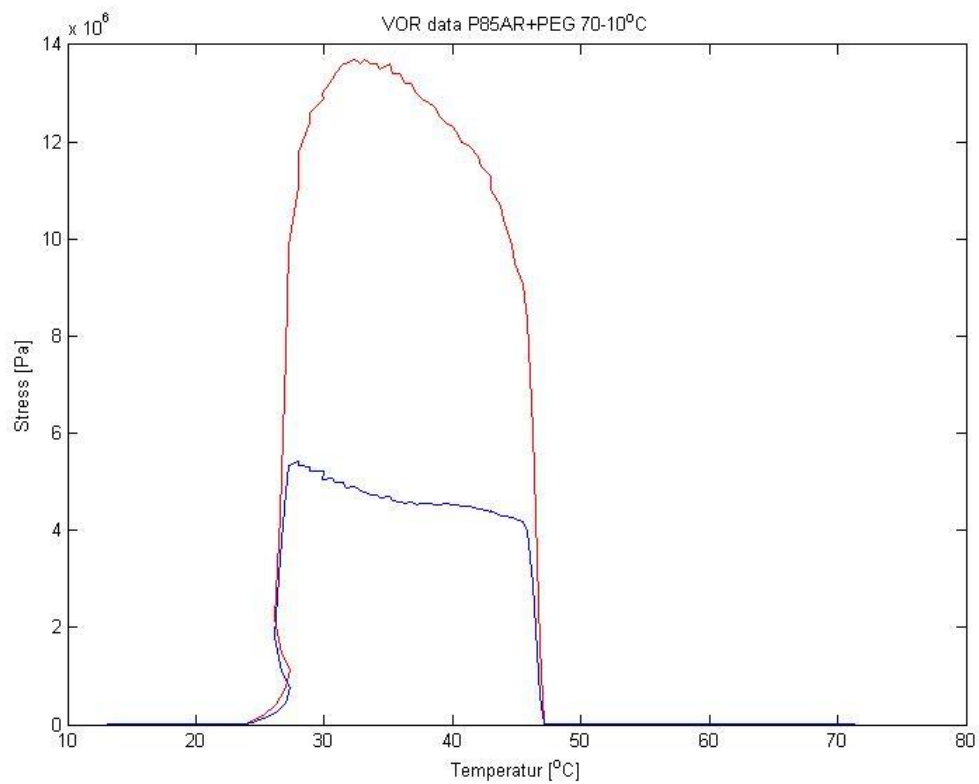
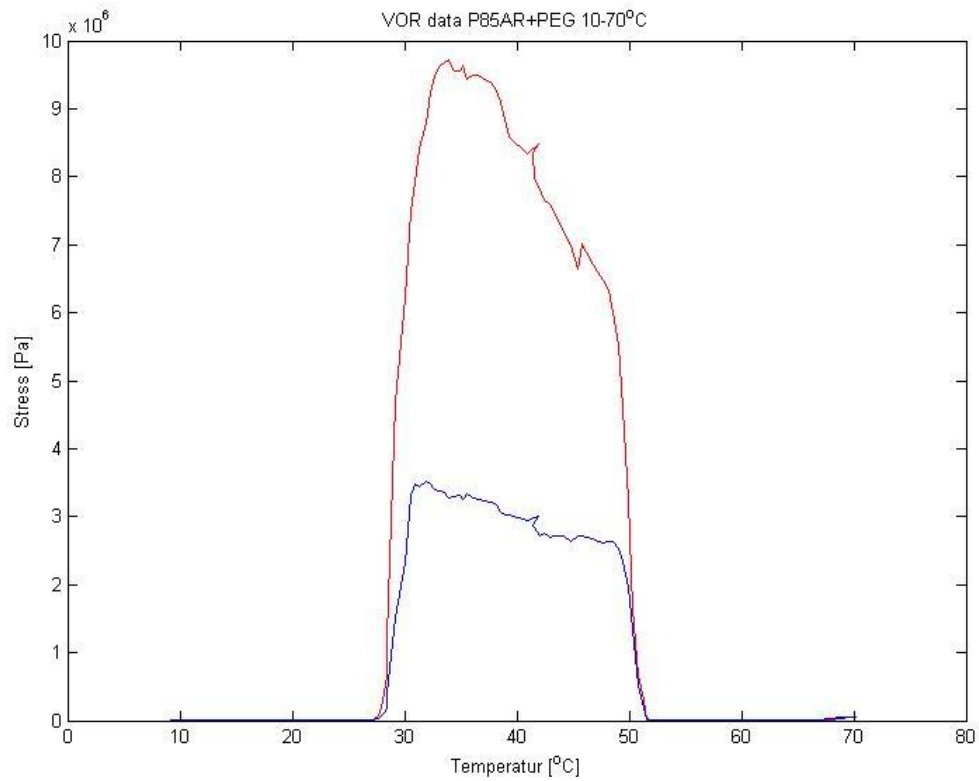
P85AR Reologi Lineært: Opvarmning øverst, nedkøling nederst



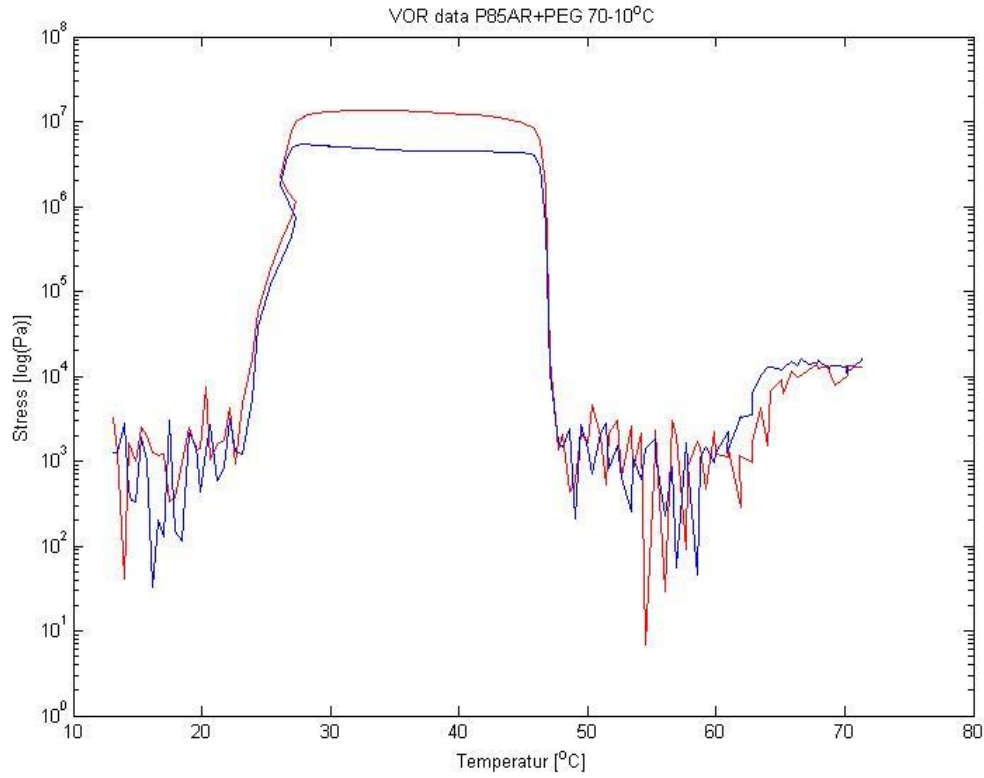
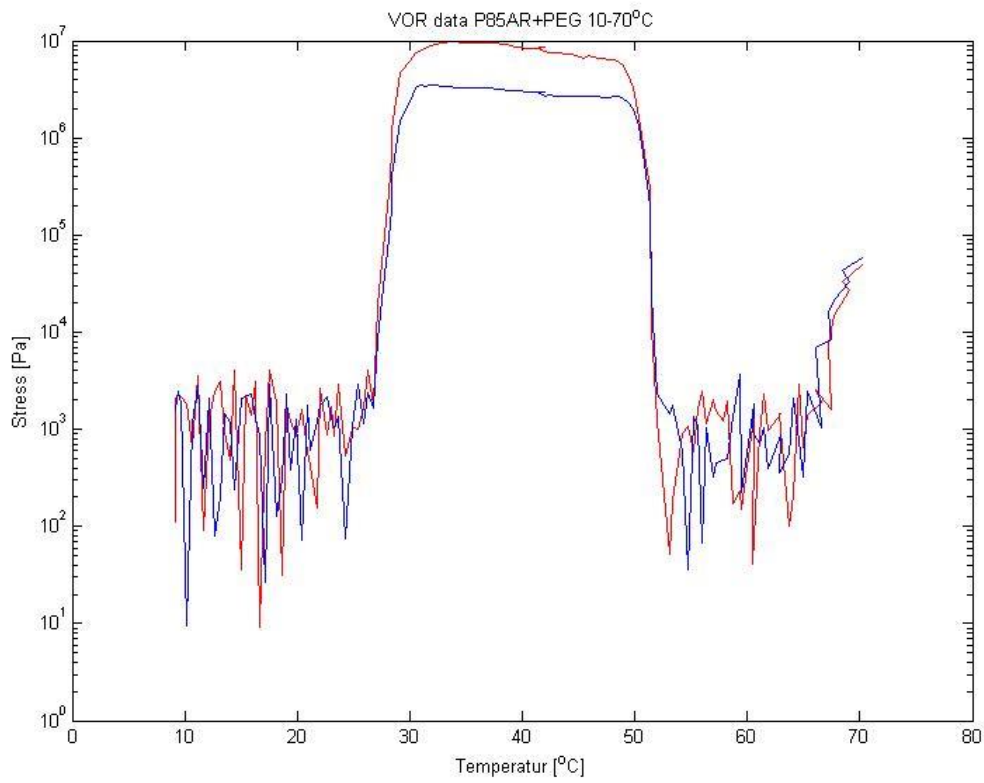
P85AR Reologi Logaritmisk: Opvarmning øverst, nedkøling nederst



P85AR+PEG Reologi Lineært: Opvarmning øverst, nedkøling nederst

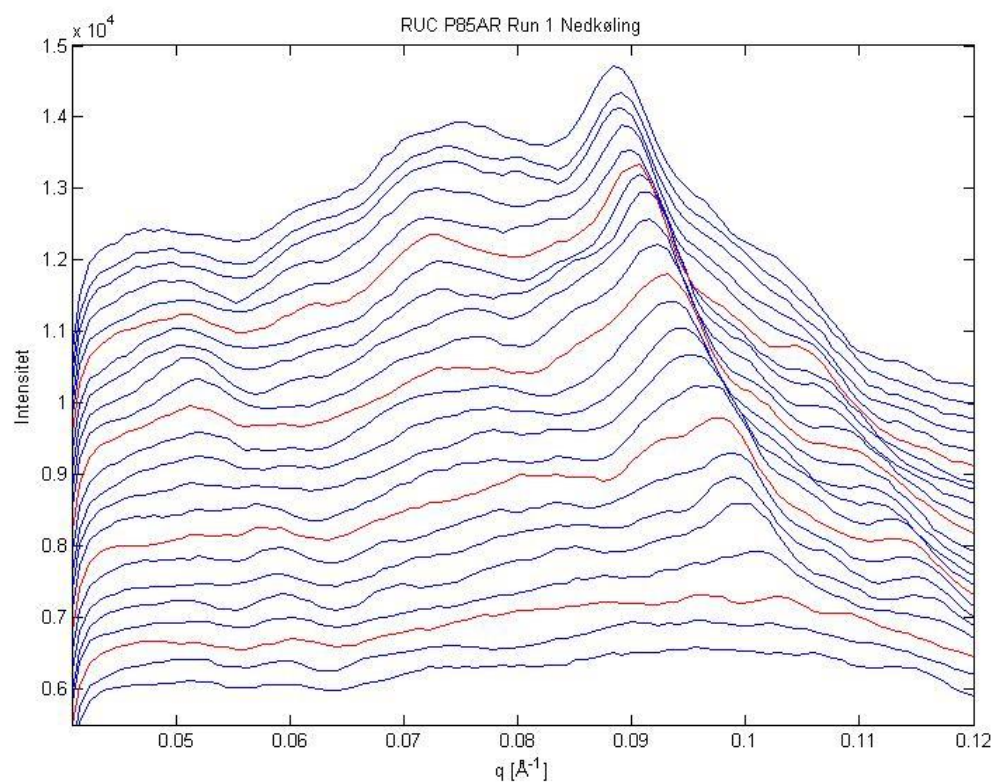
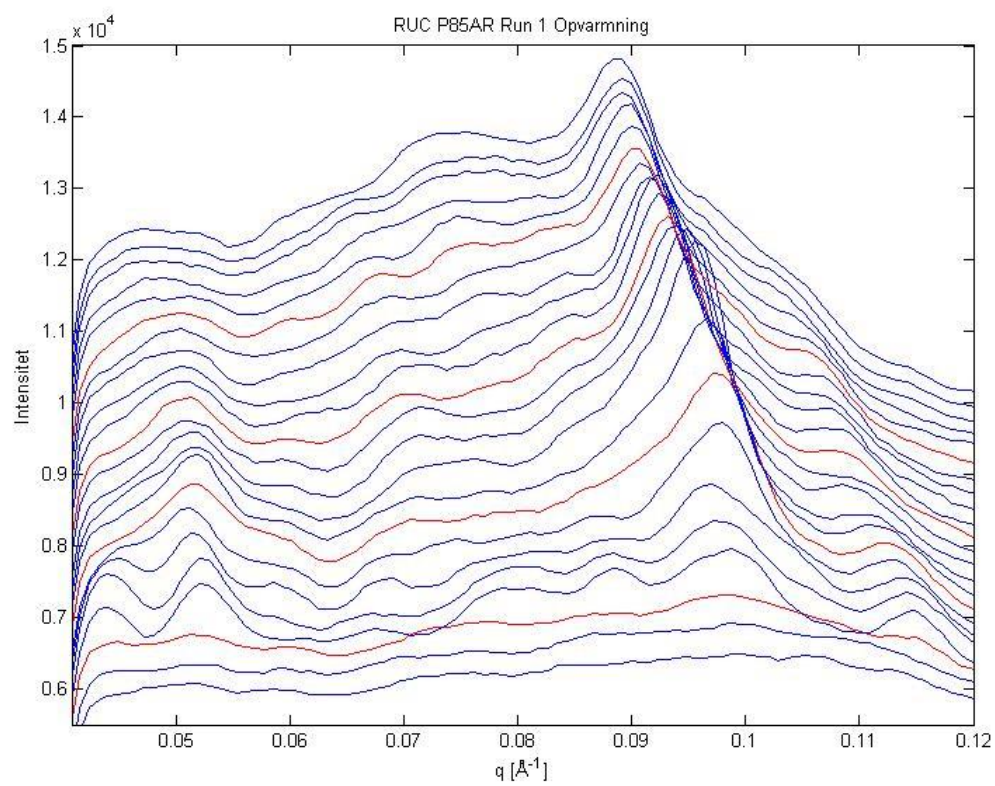


P85AR+PEG Reologi Logaritmisk: Opvarmning øverst, nedkøling nederst

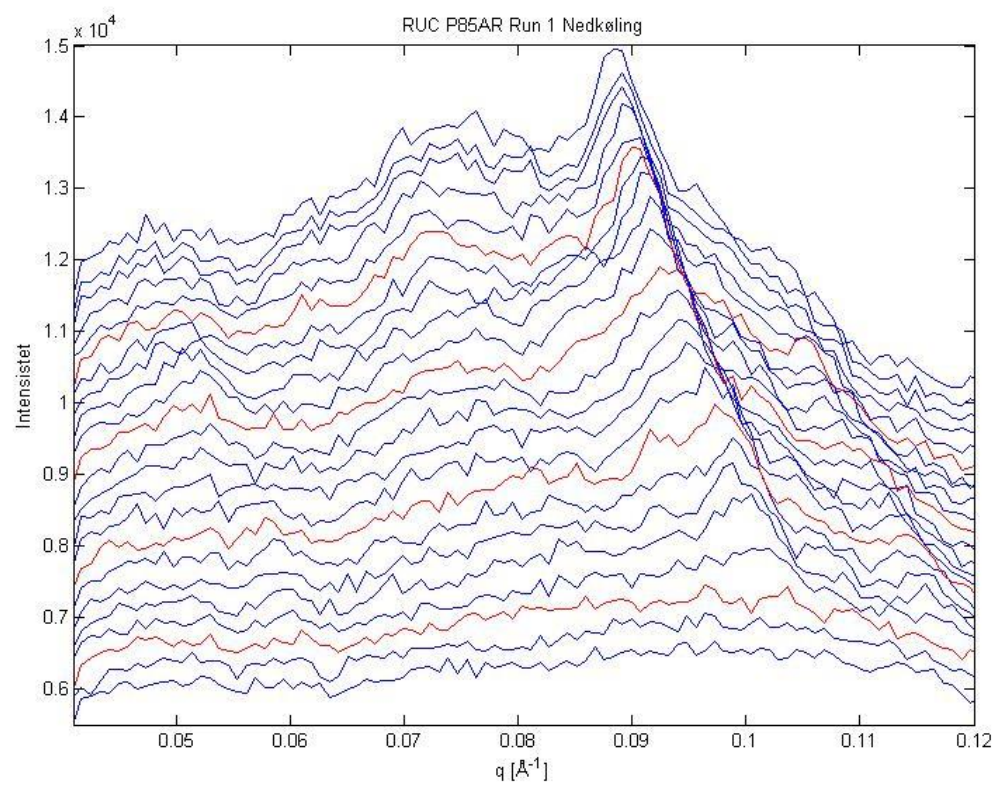
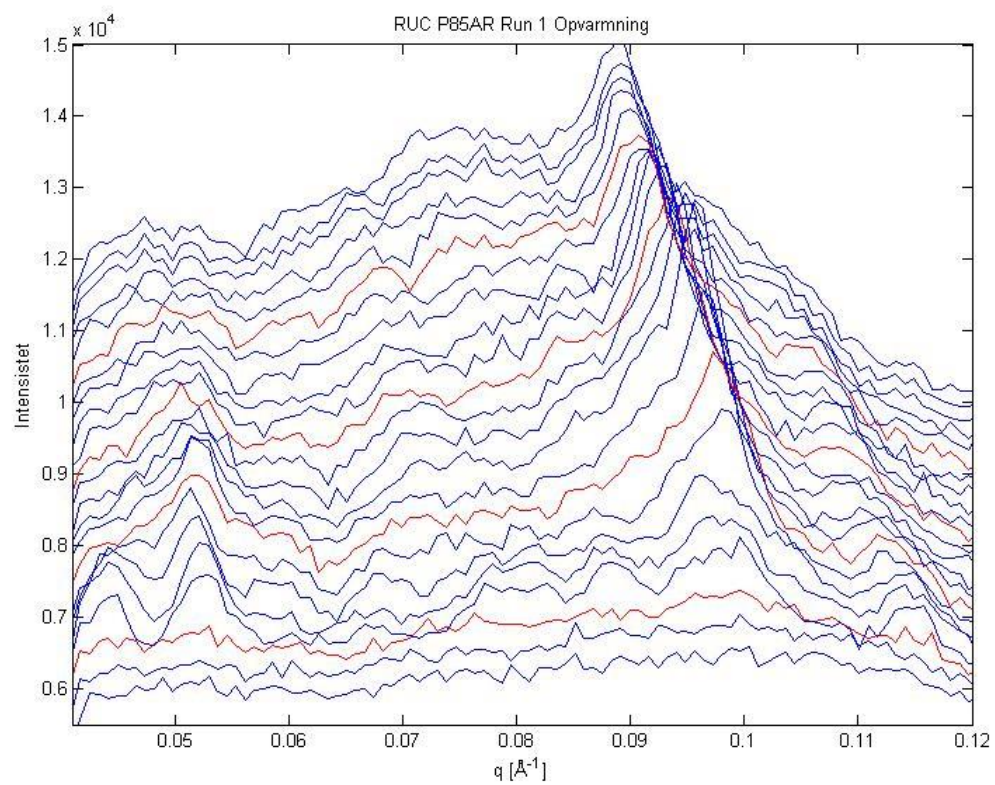


Appendiks III: SAXS data fra RUC

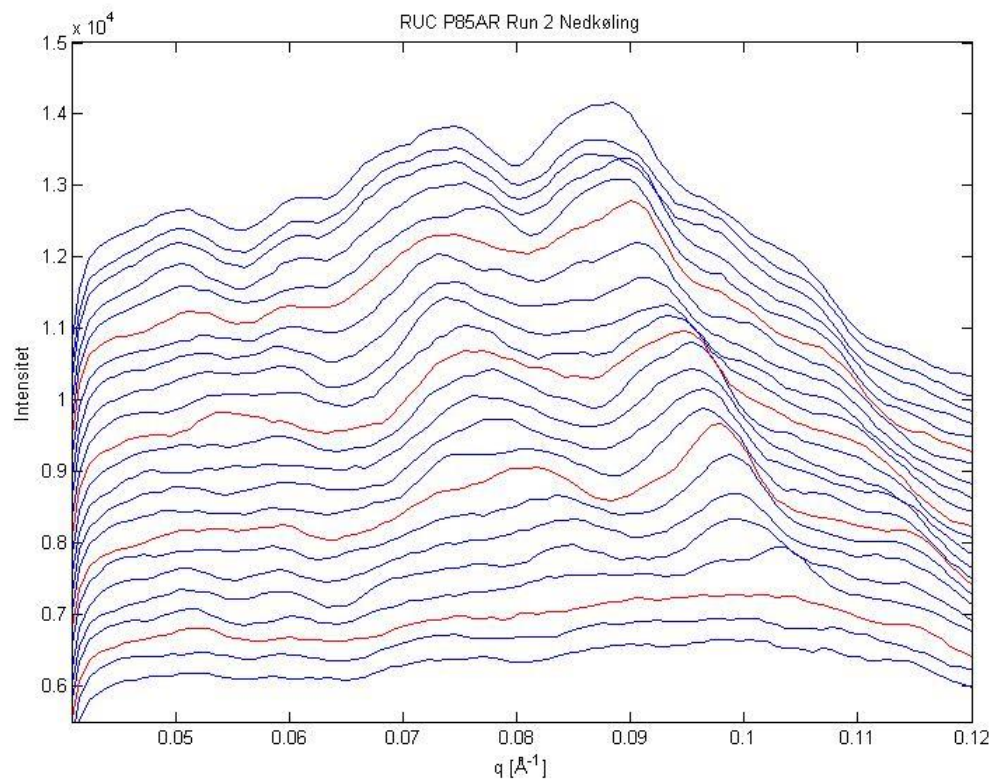
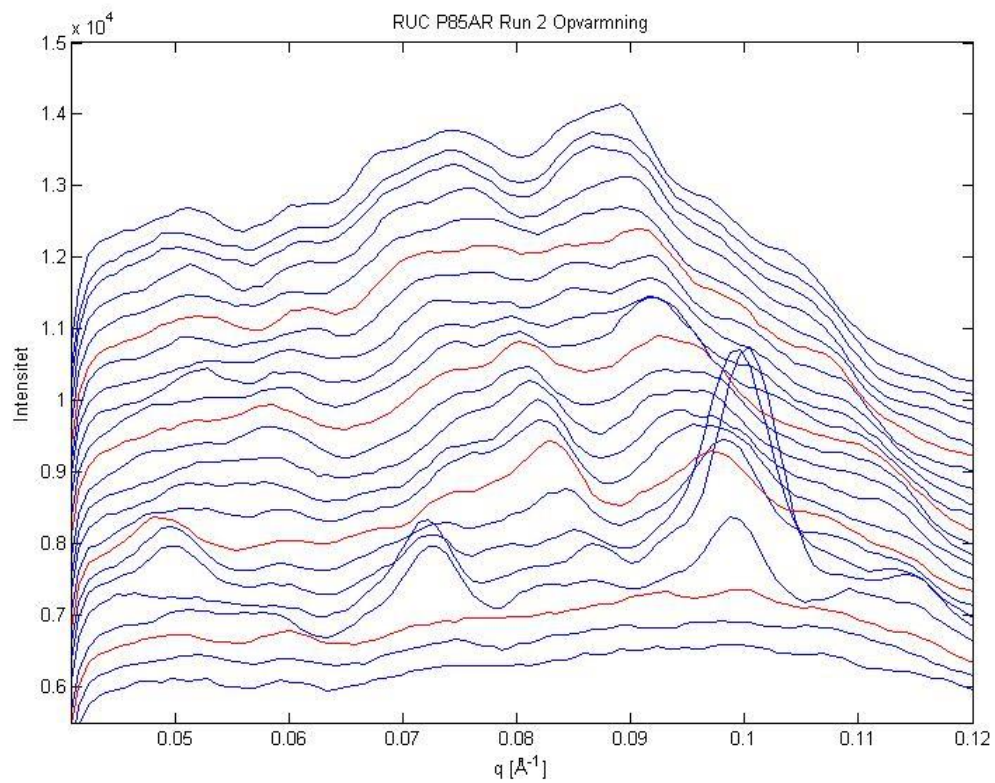
P85AR Run 1 med smoothing: Opvarmning øverst, nedkøling nederst



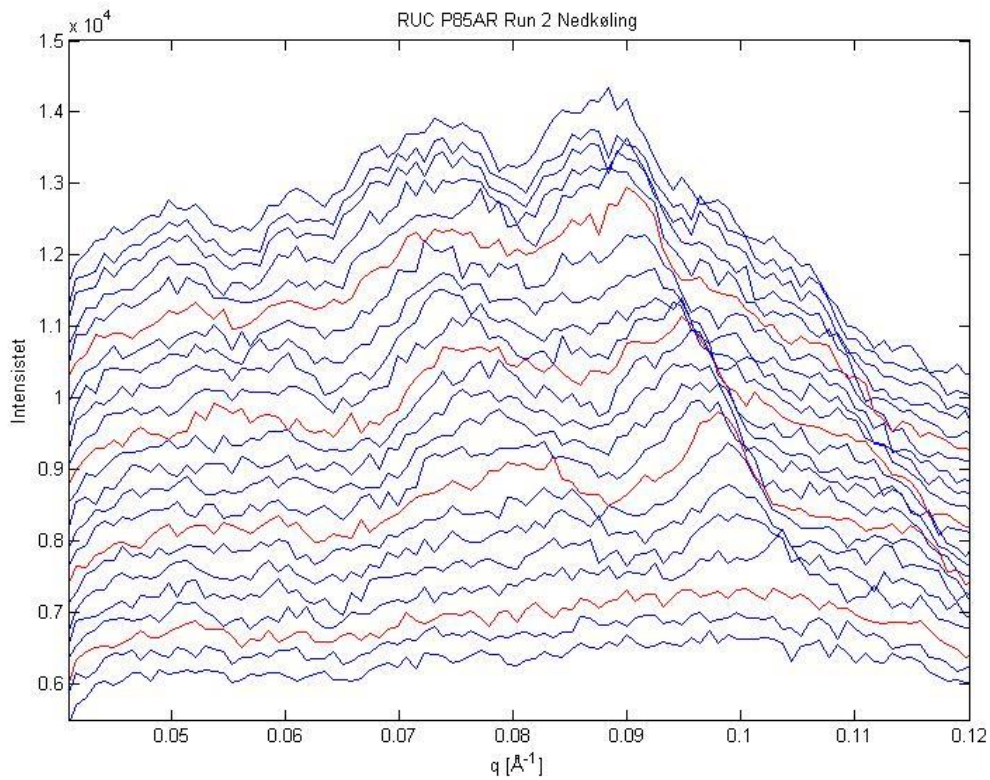
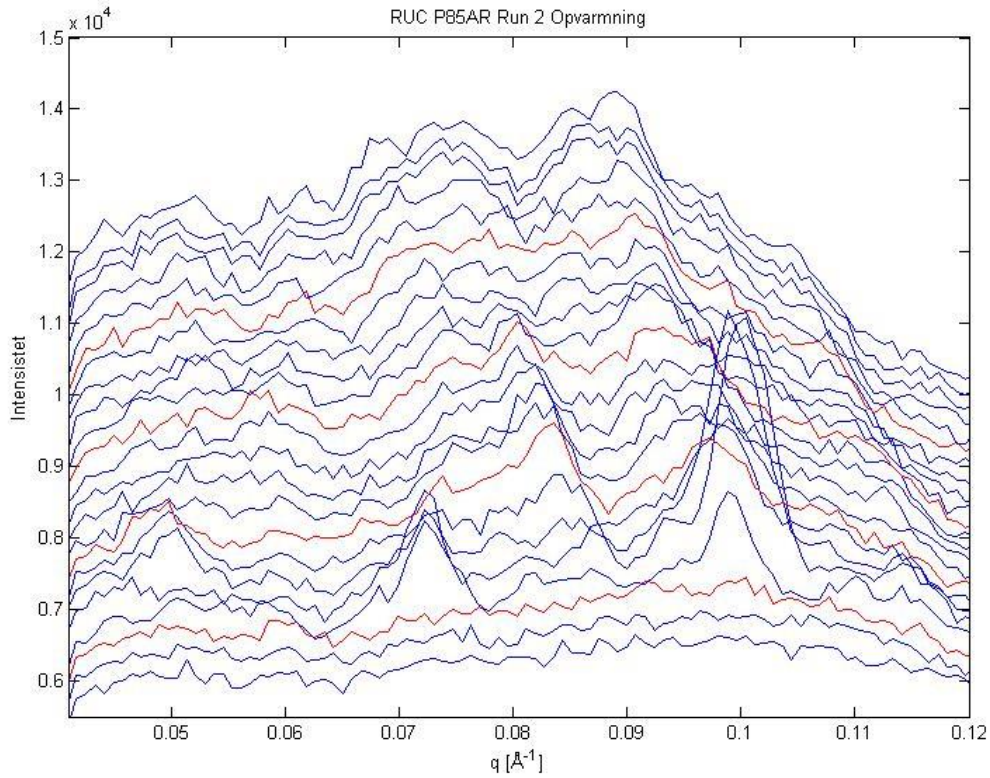
P85AR Run 1 uden smoothing: Opvarmning øverst, nedkøling nederst



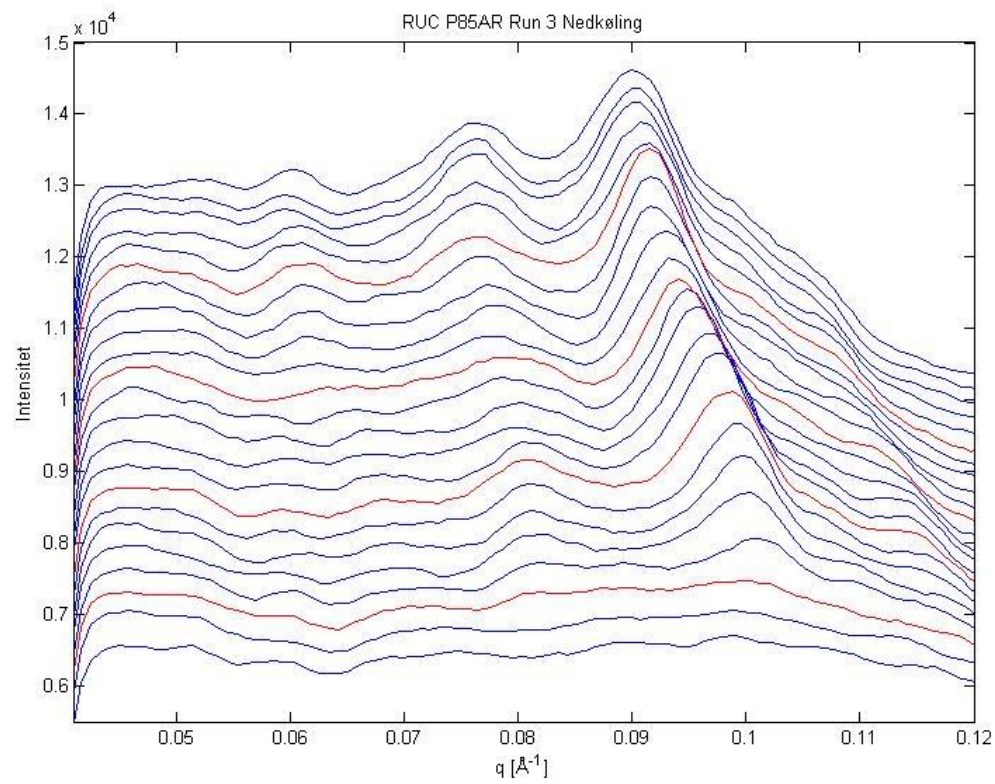
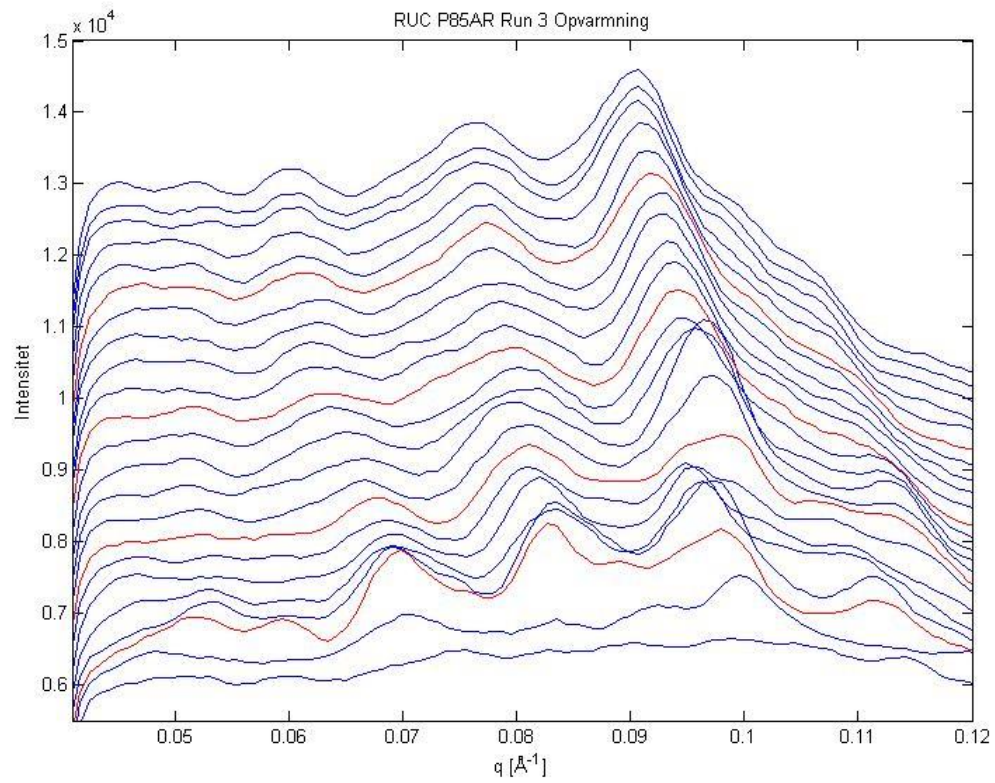
P85AR Run 2 med smoothing: Opvarmning øverst, nedkøling nederst



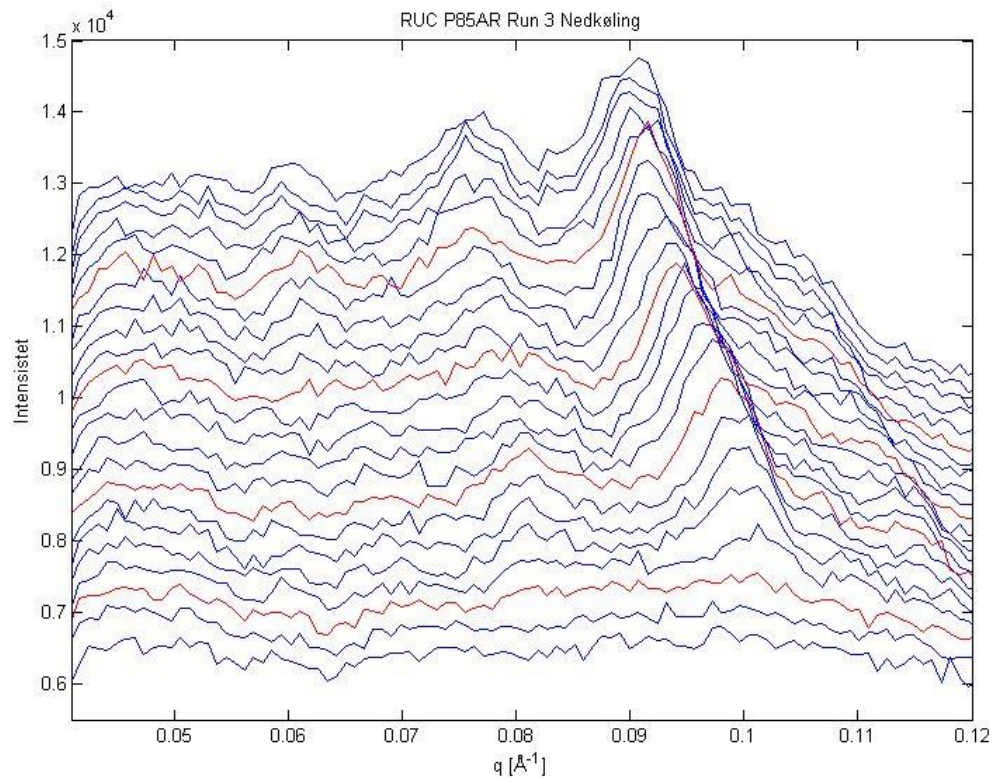
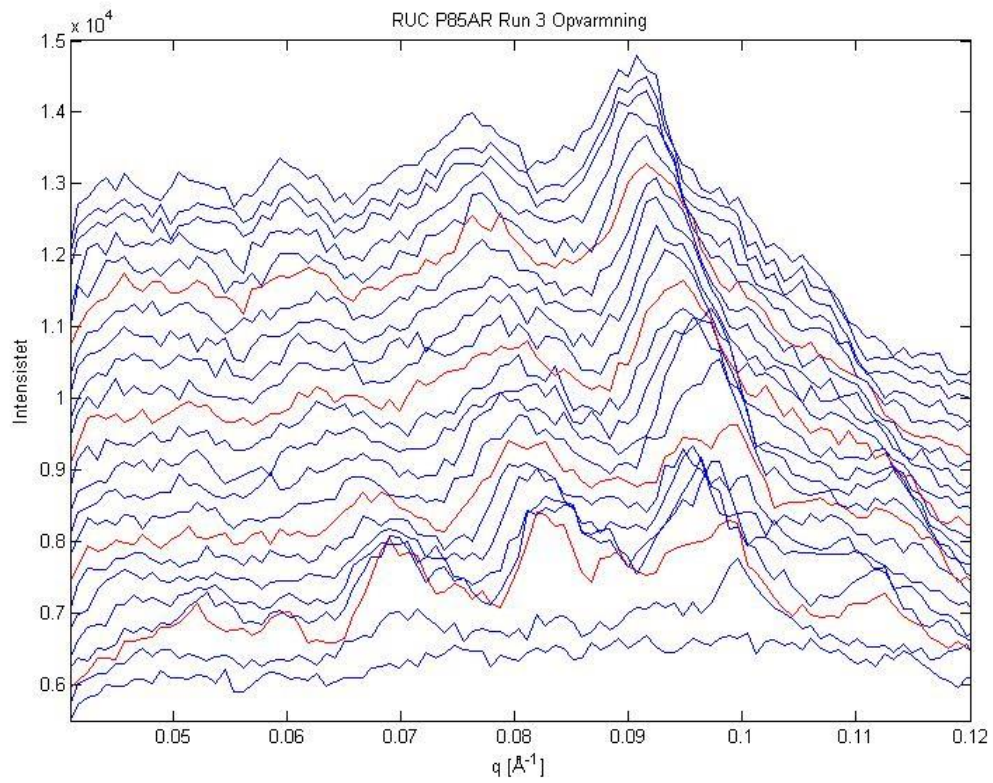
P85AR Run 2 uden smoothing: Opvarmning øverst, nedkøling nederst



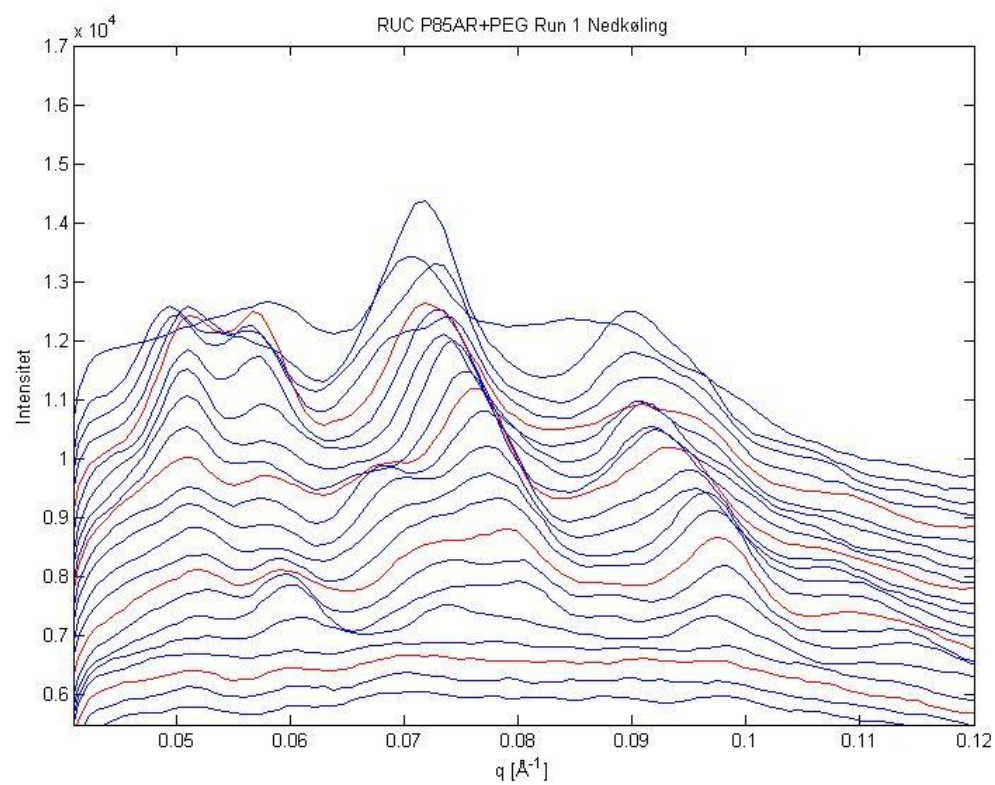
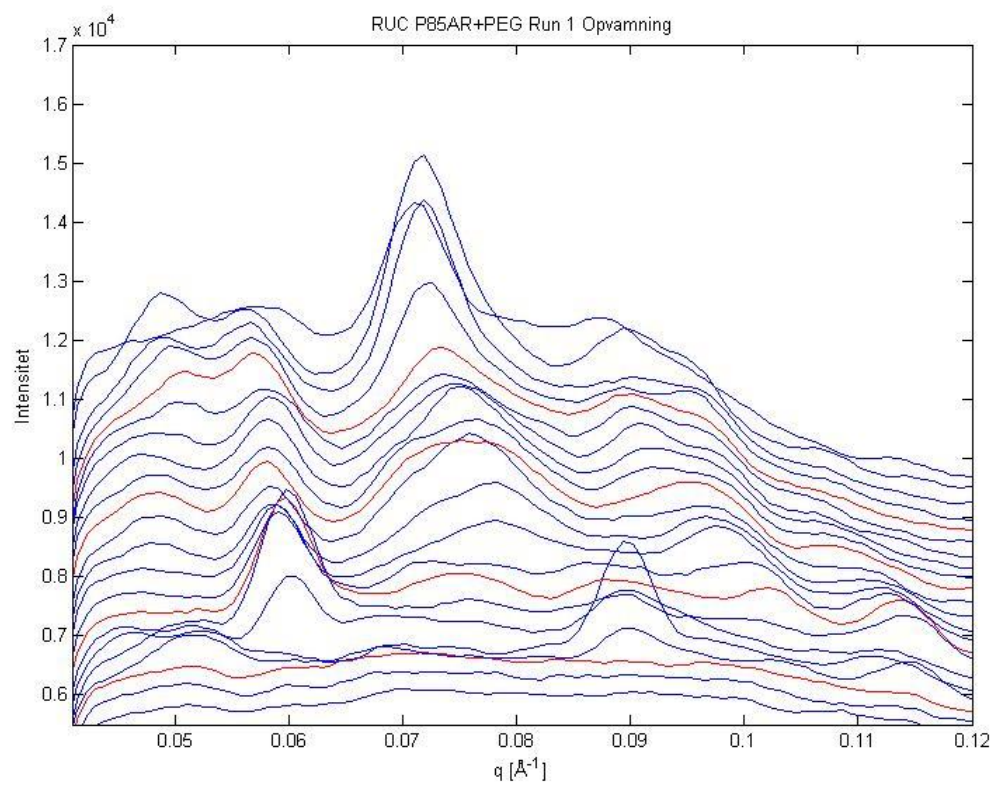
P85AR Run 3 med smoothing: Opvarmning øverst, nedkøling nederst



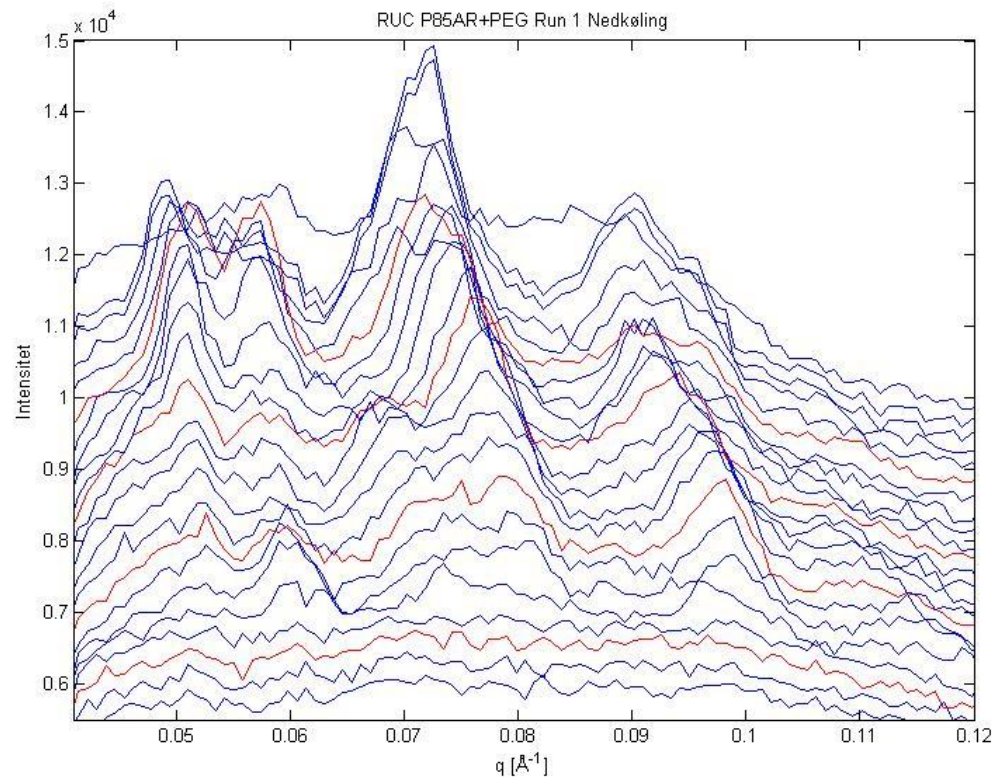
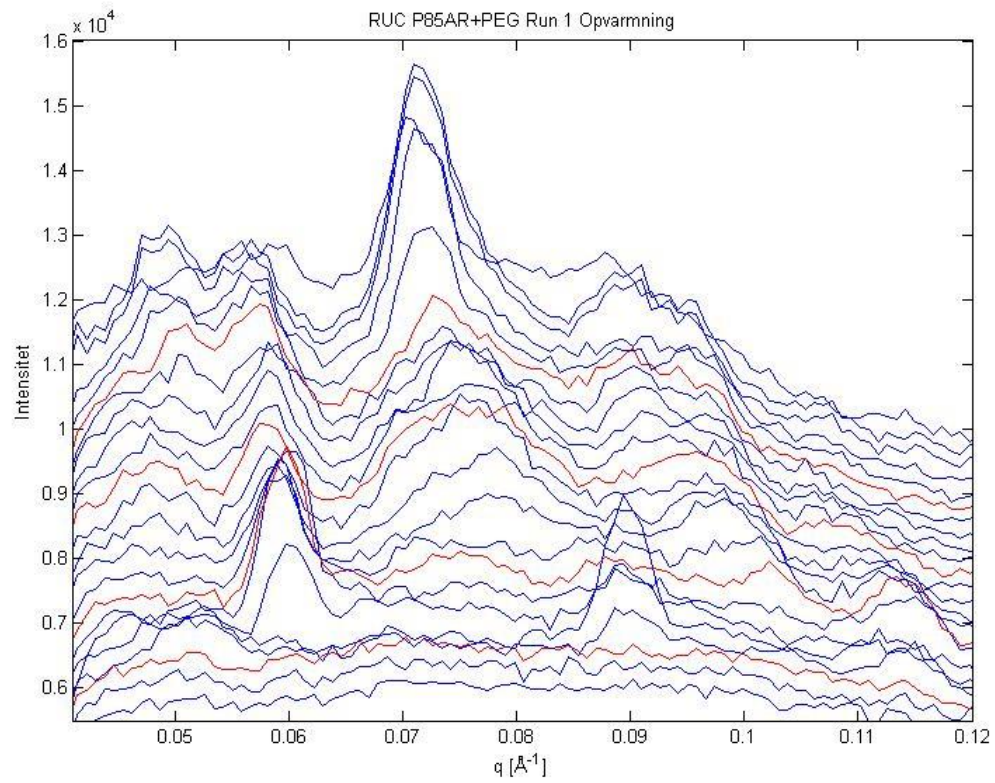
P85AR Run 3 uden smoothing: Opvarmning øverst, nedkøling nederst



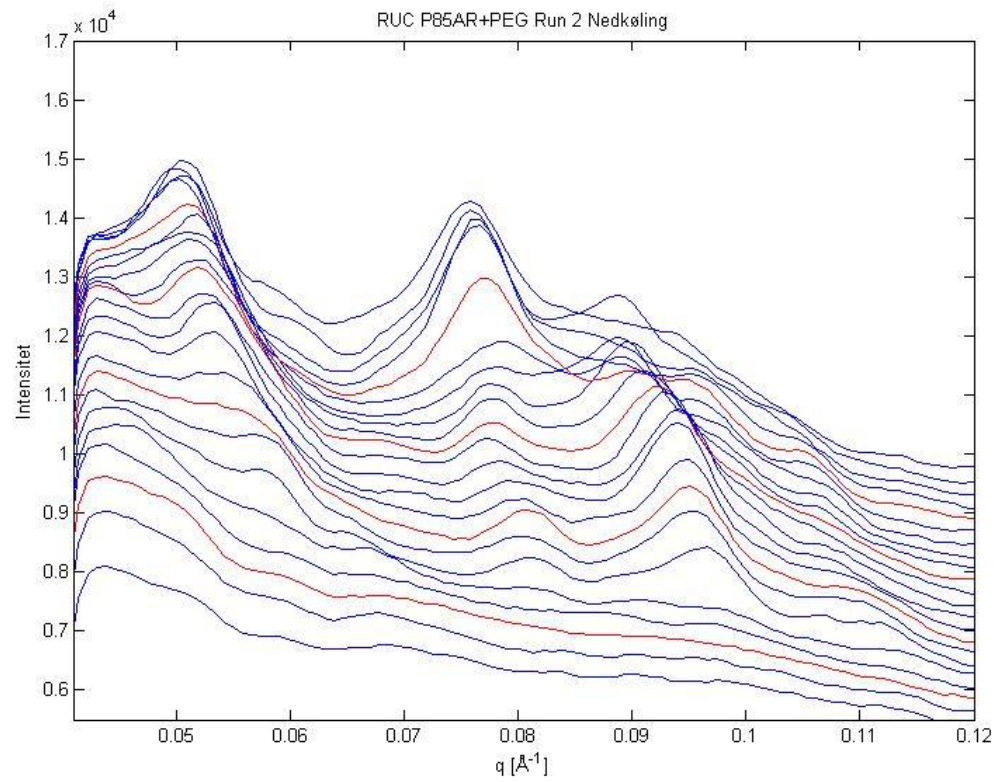
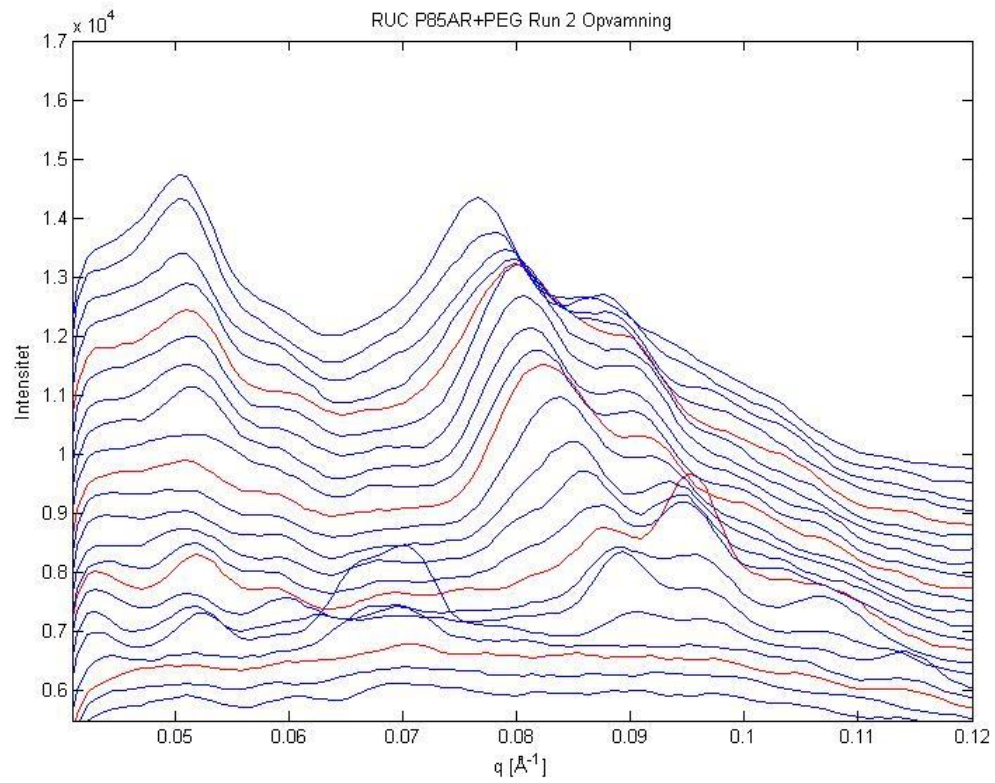
P85AR+PEG Run 1 med smoothing: Opvarmning øverst, nedkøling nederst



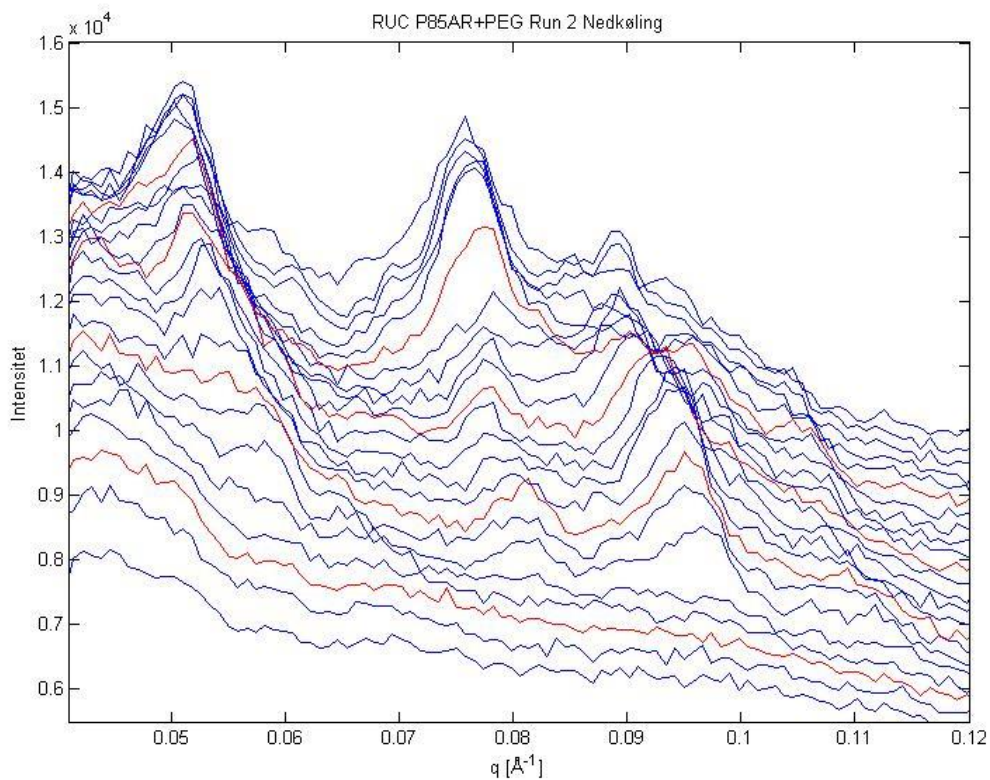
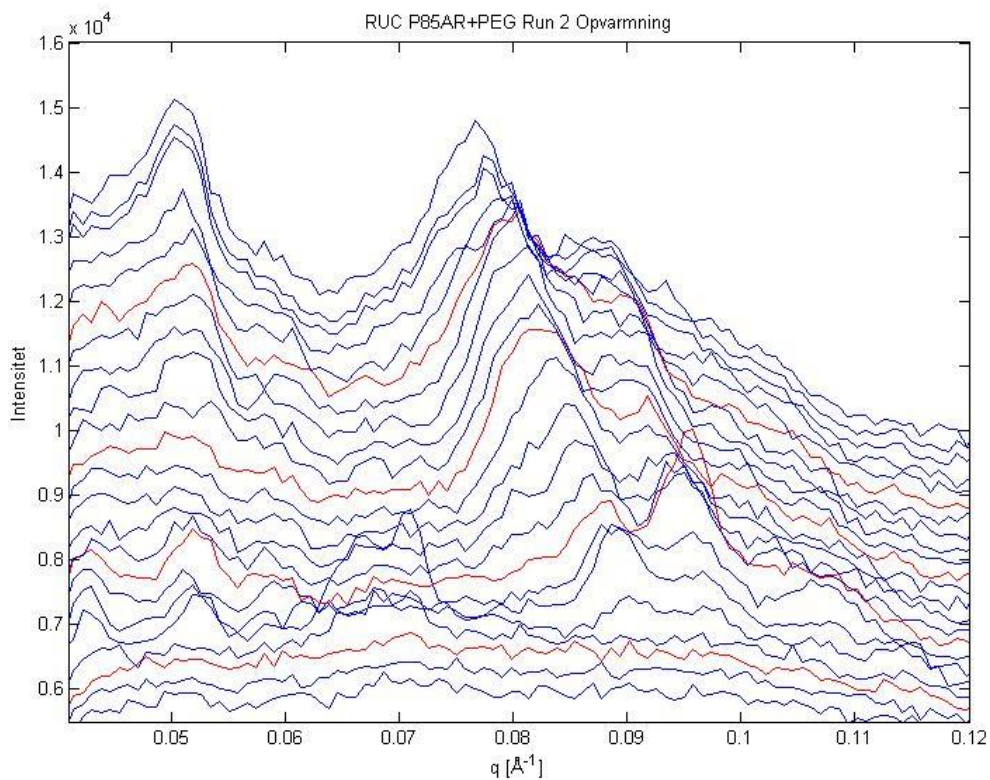
P85AR+PEG Run 1 uden smoothing: Opvarmning øverst, nedkøling nederst



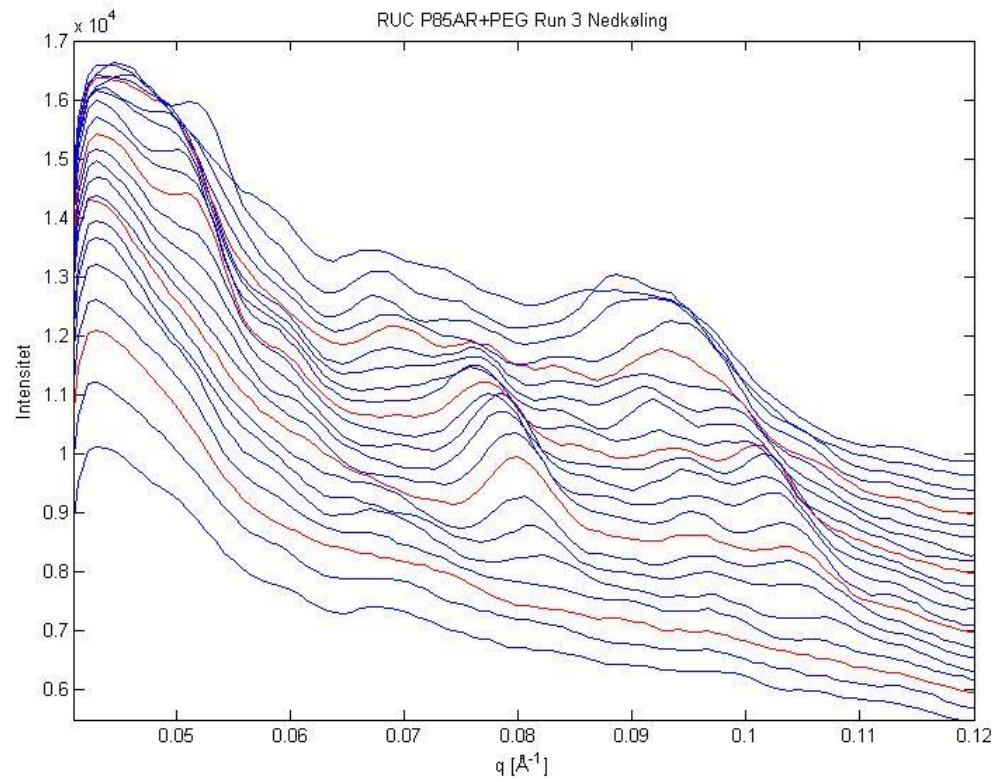
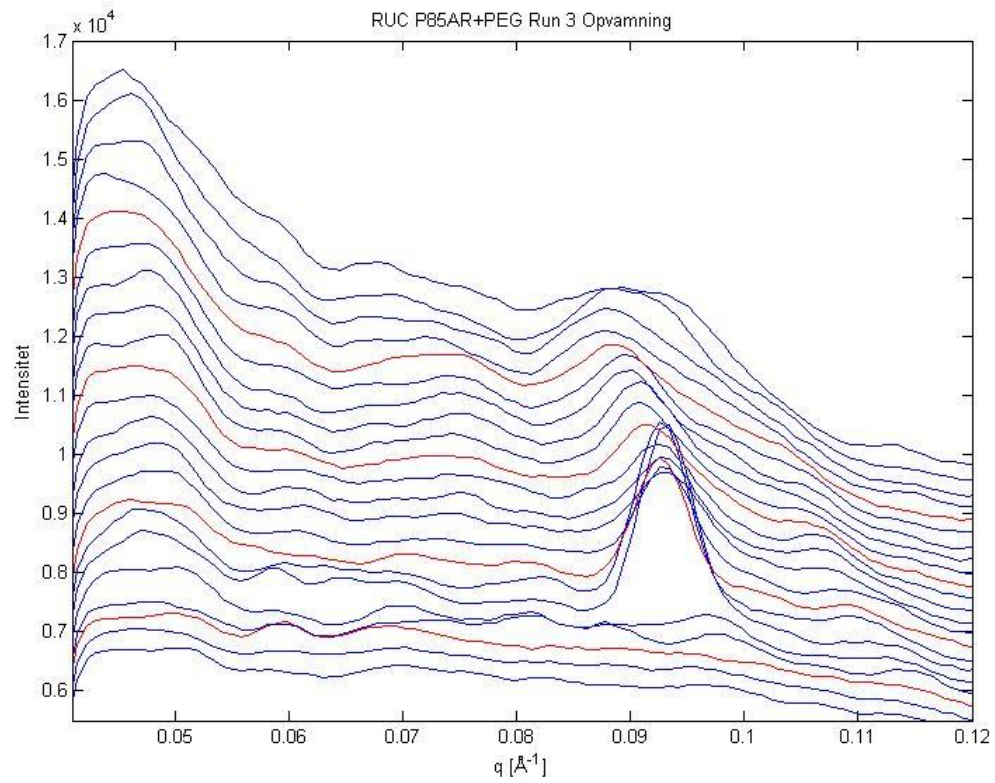
P85AR+PEG Run 2 med smoothing: Opvarmning øverst, nedkøling nederst



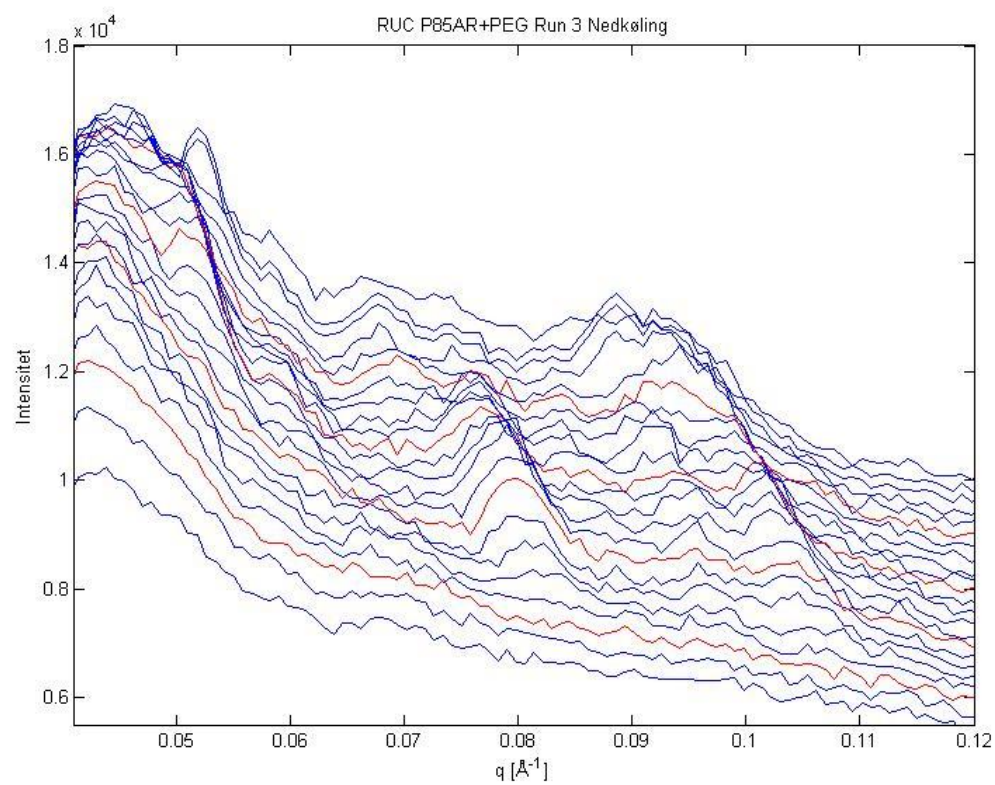
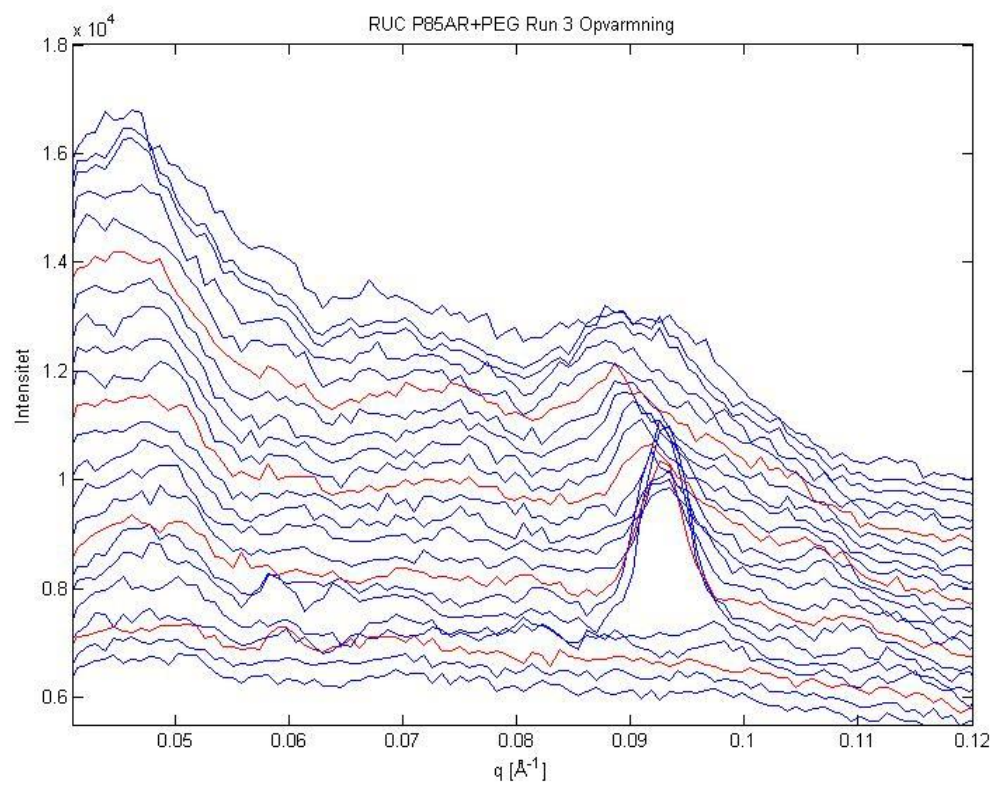
P85AR+PEG Run 2 uden smoothing: Opvarmning øverst, nedkøling nederst



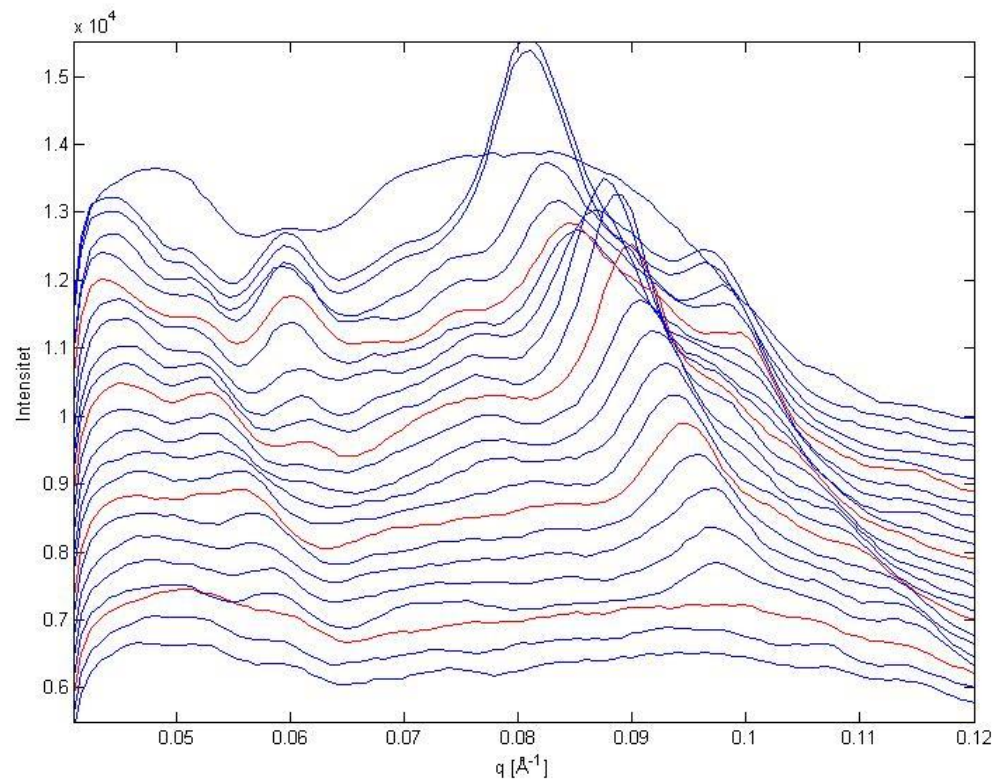
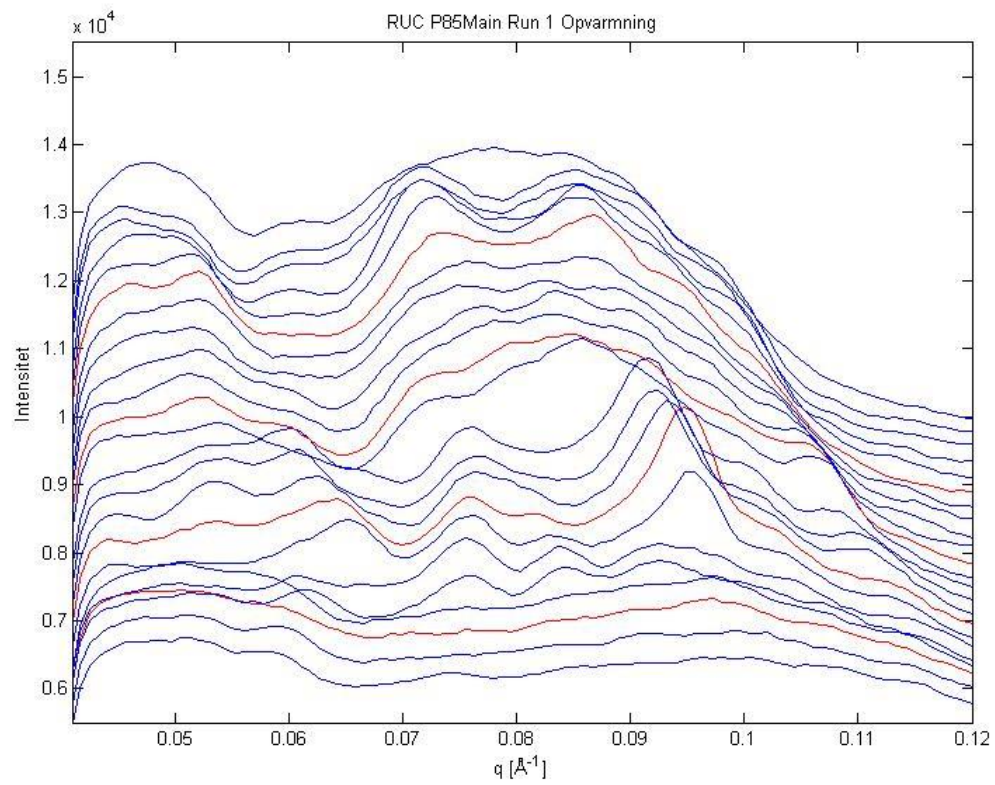
P85AR+PEG Run 3 med smoothing: Opvarmning øverst, nedkøling nederst



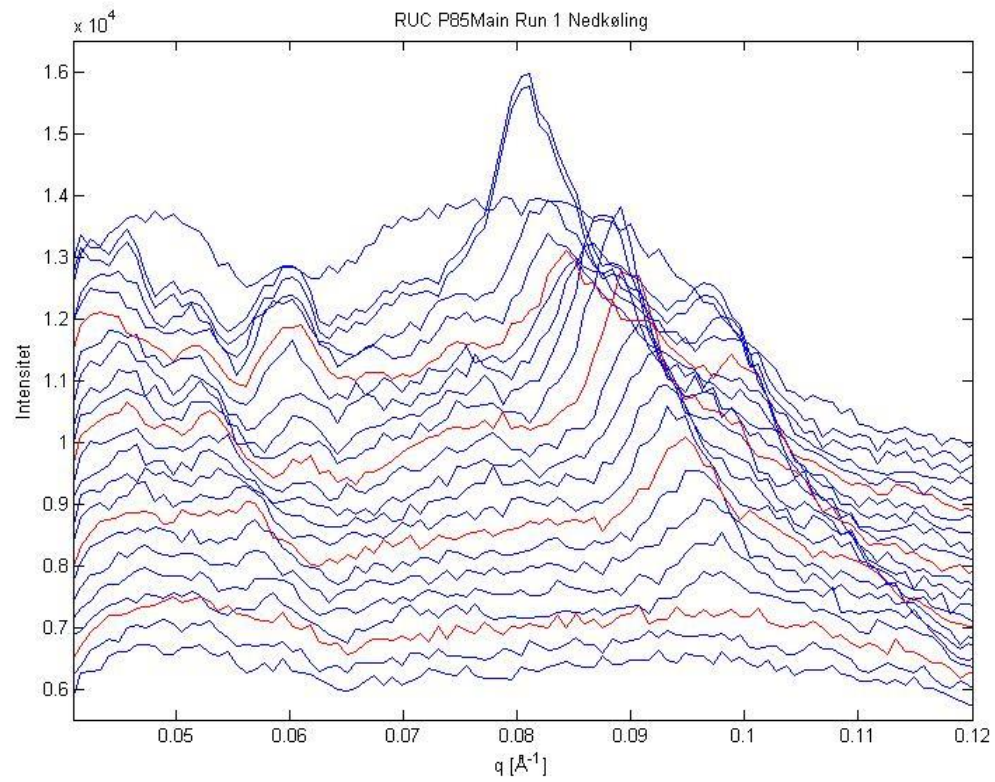
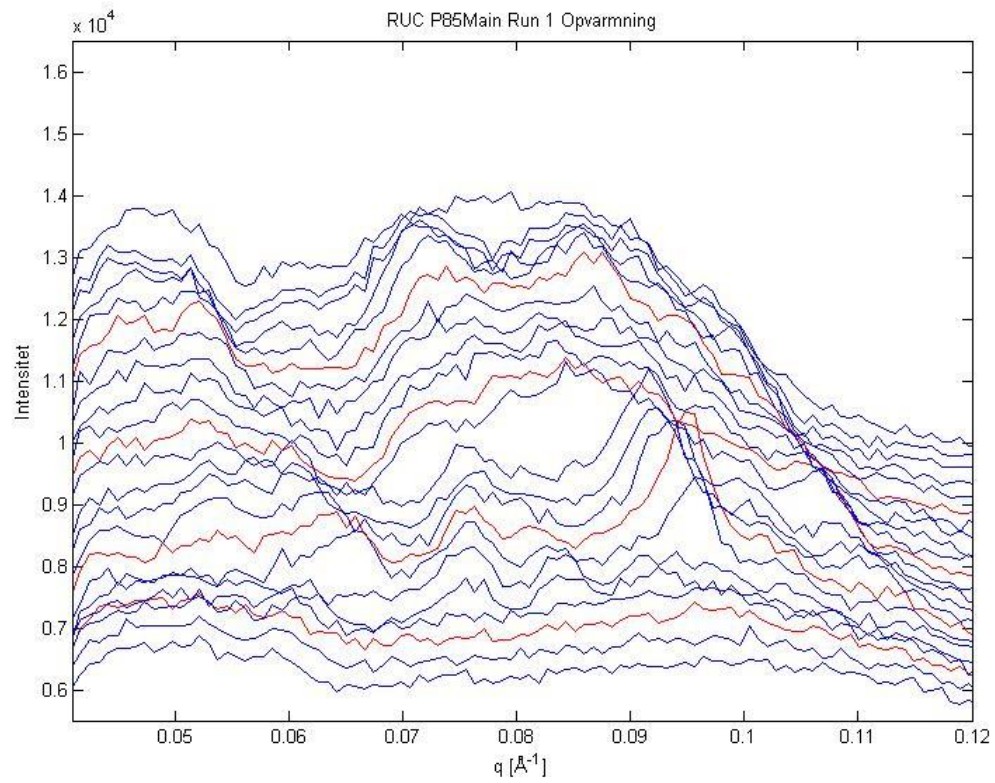
P85AR+PEG Run 3 uden smoothing: Opvarmning øverst, nedkøling nederst



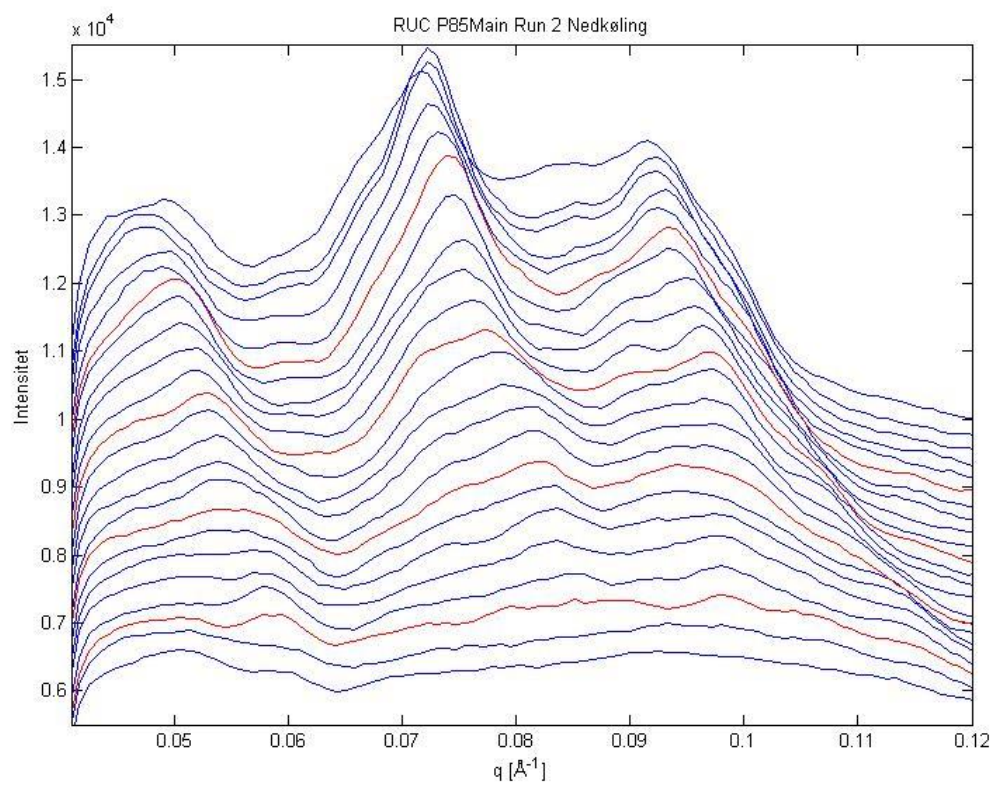
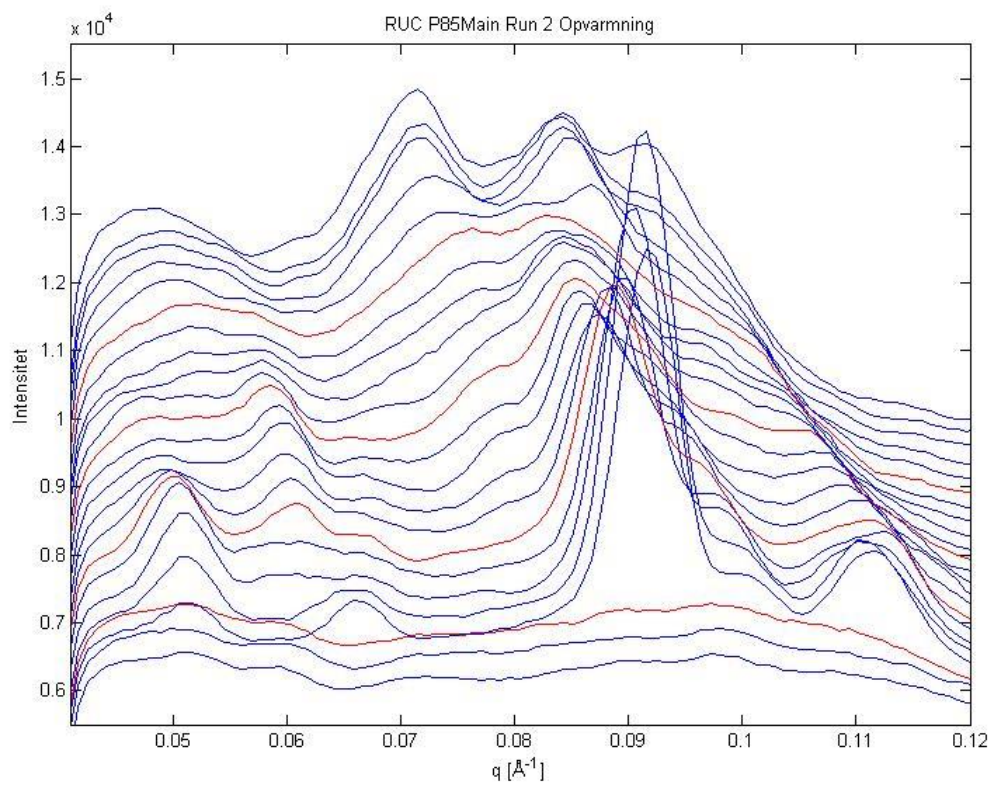
P85Main Run 1 med smoothing: Opvarmning øverst, nedkøling nederst



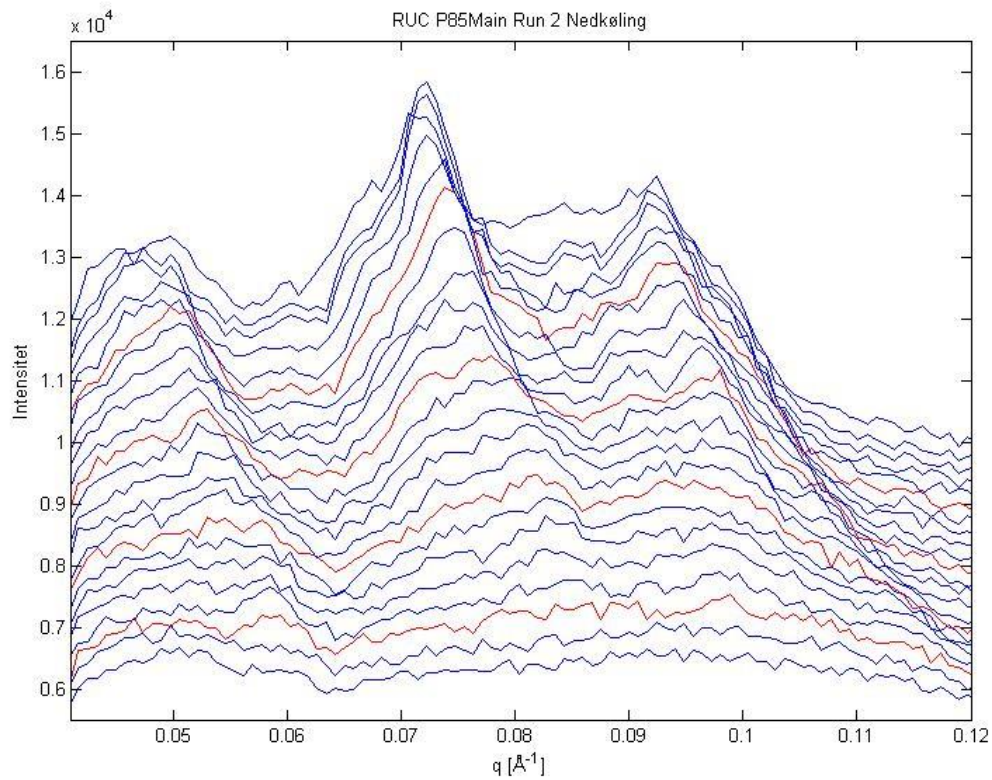
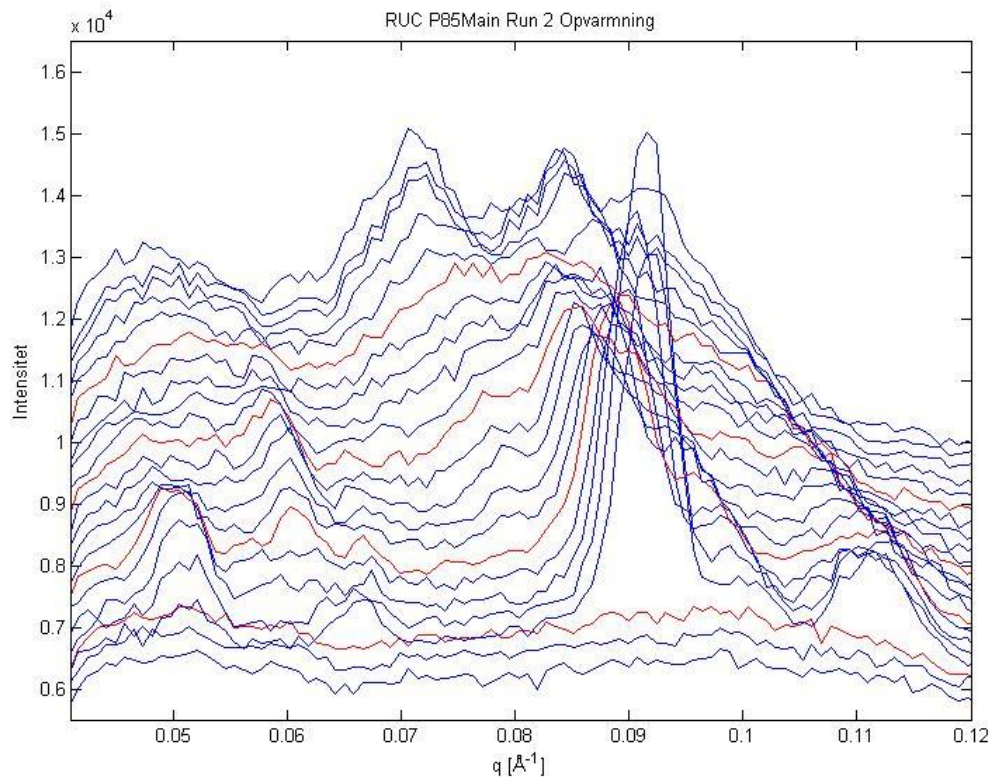
P85Main Run 1 uden smoothing: Opvarmning øverst, nedkøling nederst



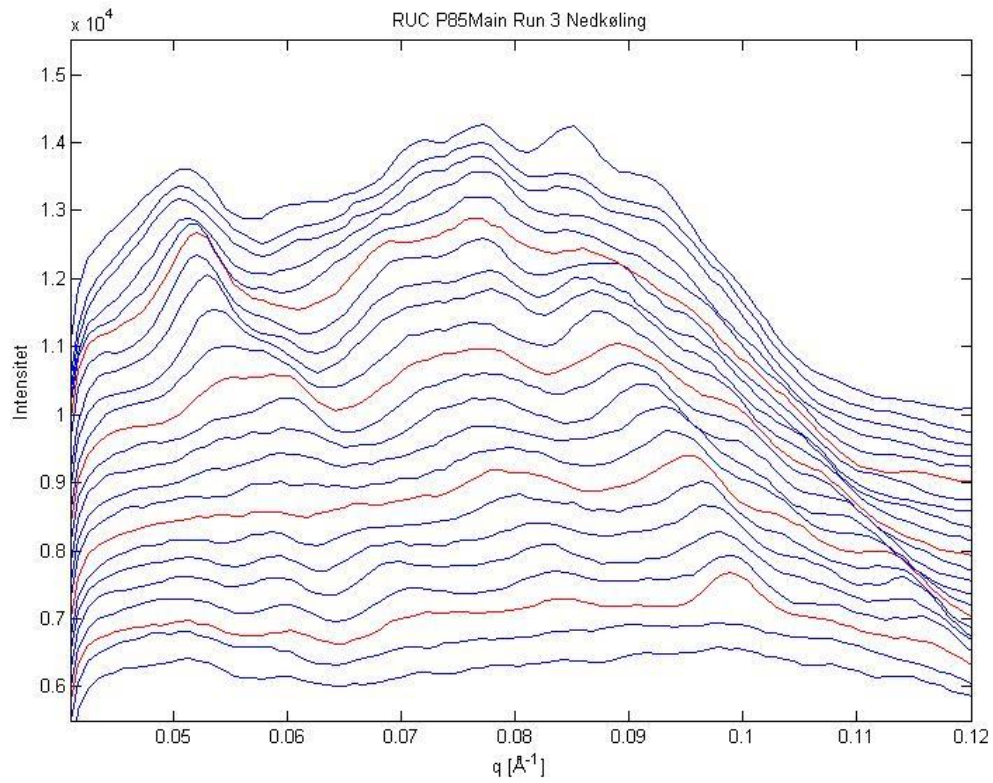
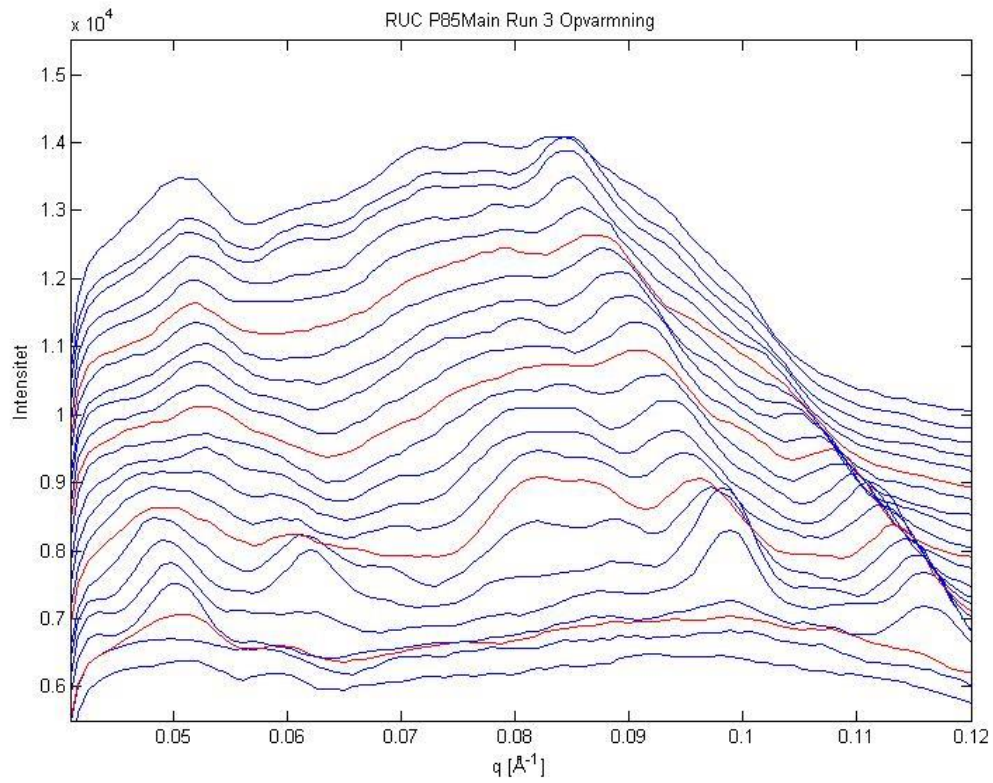
P85Main Run 2 med smoothing: Opvarmning øverst, nedkøling nederst



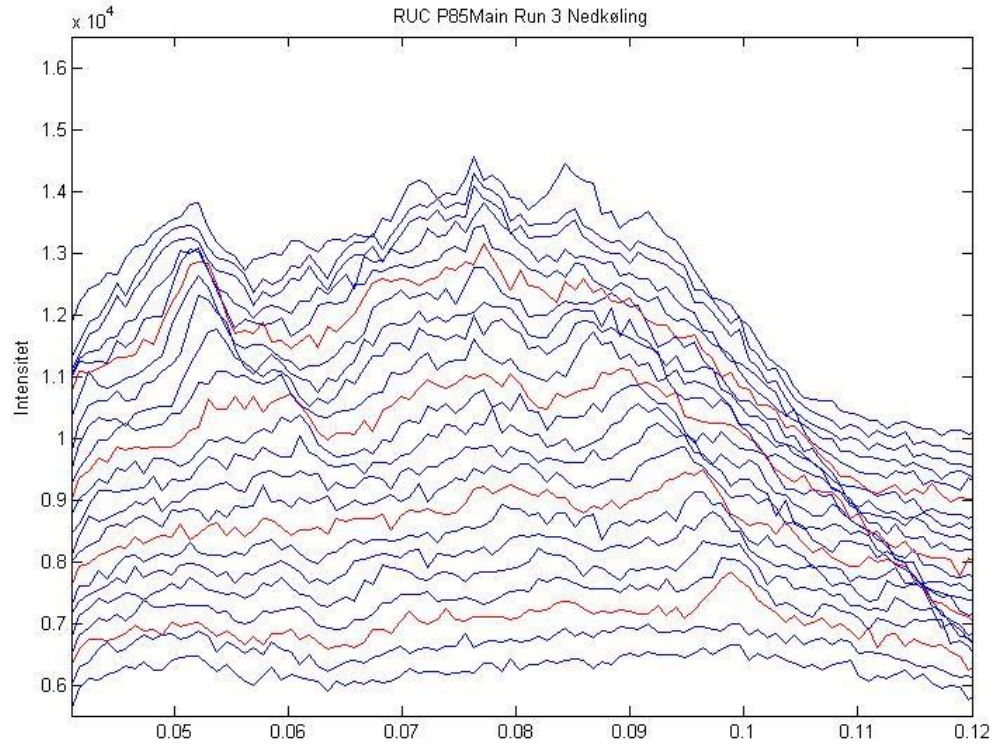
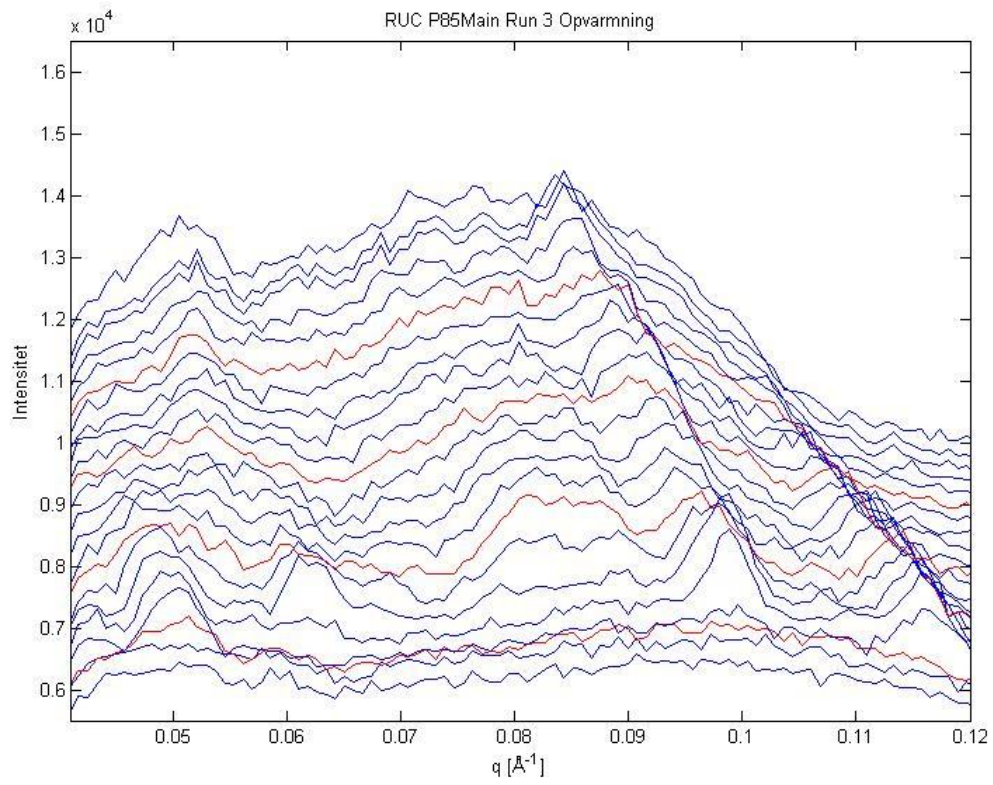
P85Main Run 2 uden smoothing: Opvarmning øverst, nedkøling nederst



P85Main Run 3 med smoothing: Opvarmning øverst, nedkøling nederst

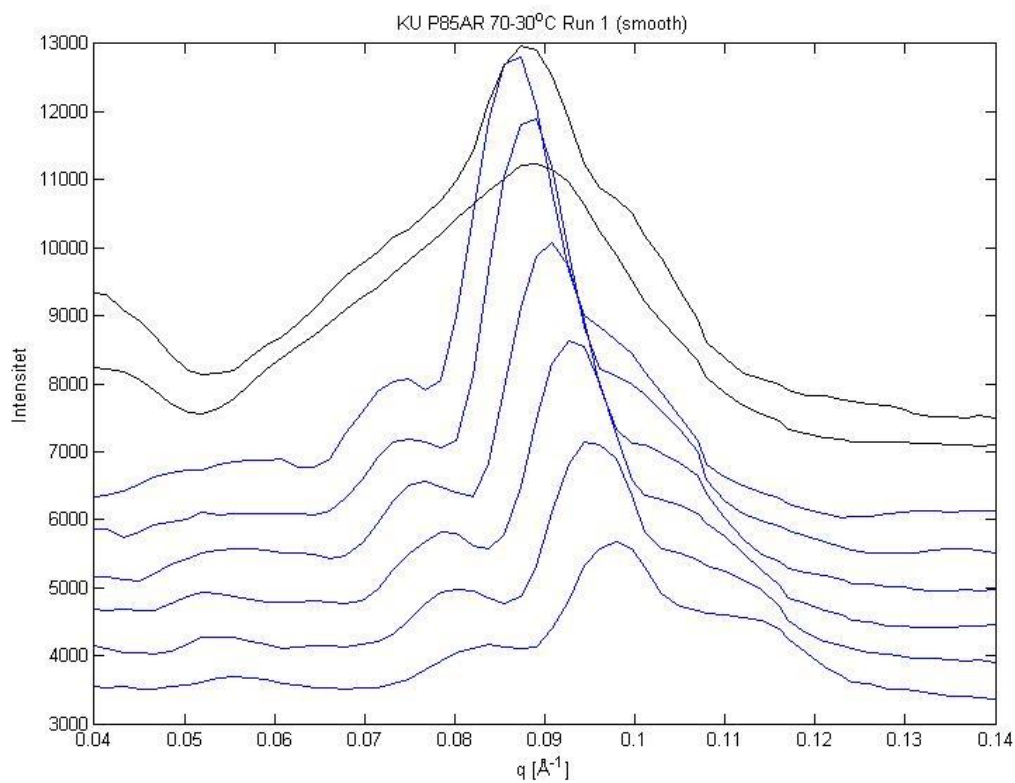
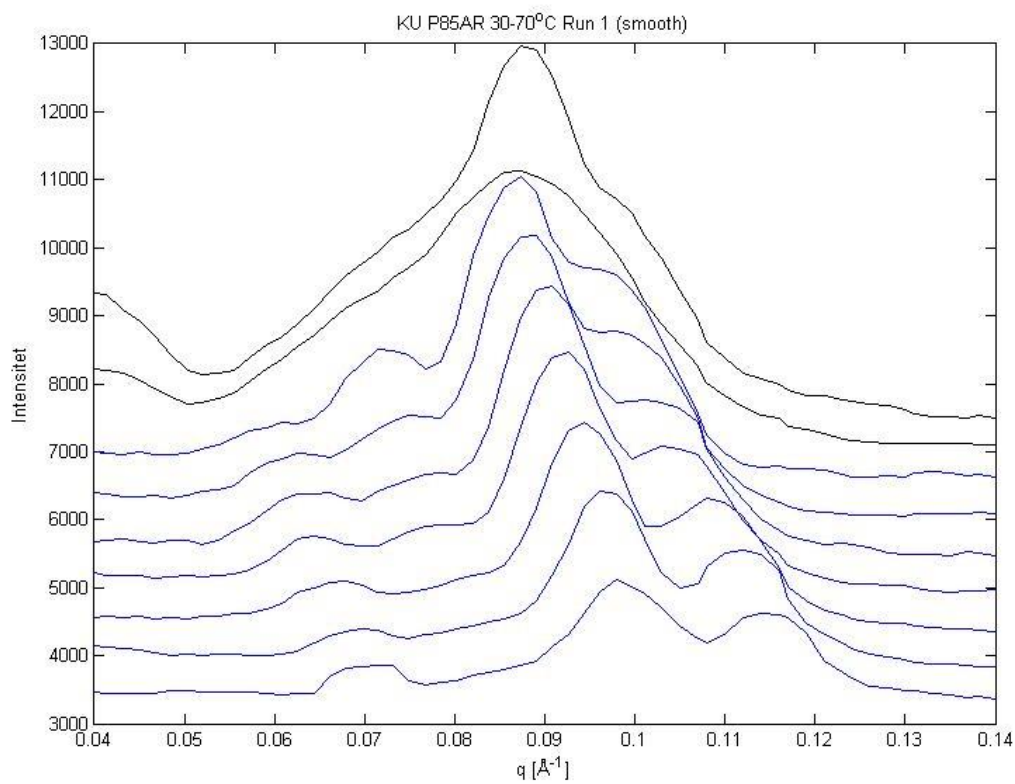


P85Main Run 3 uden smoothing: Opvarmning øverst, nedkøling nederst

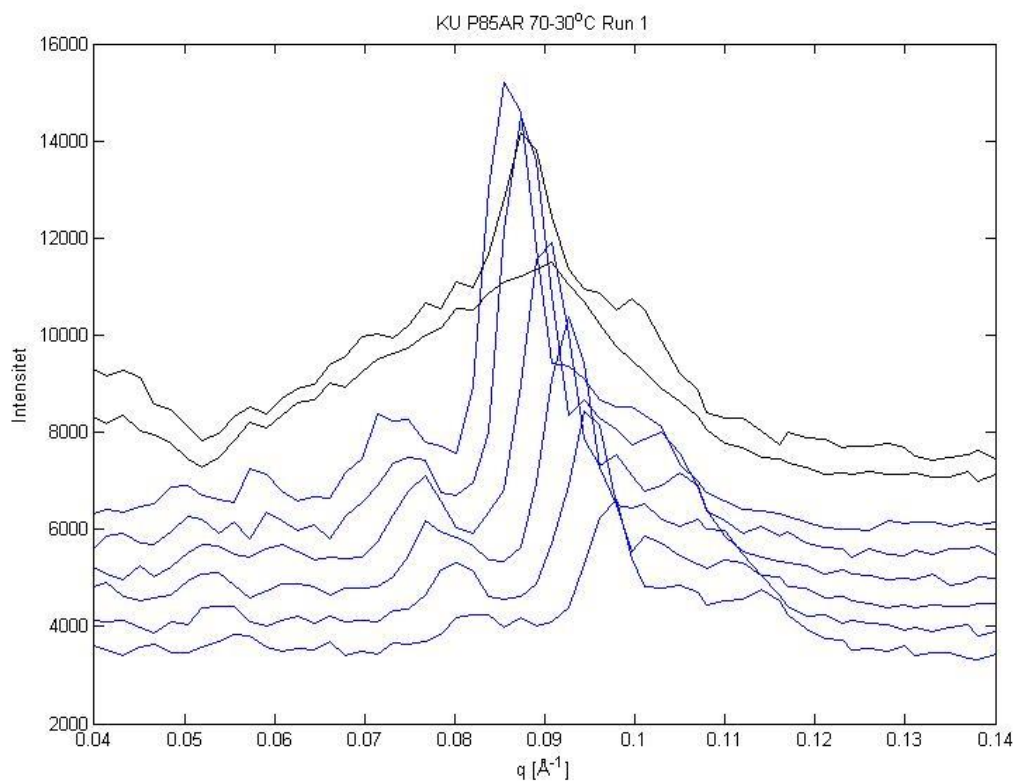
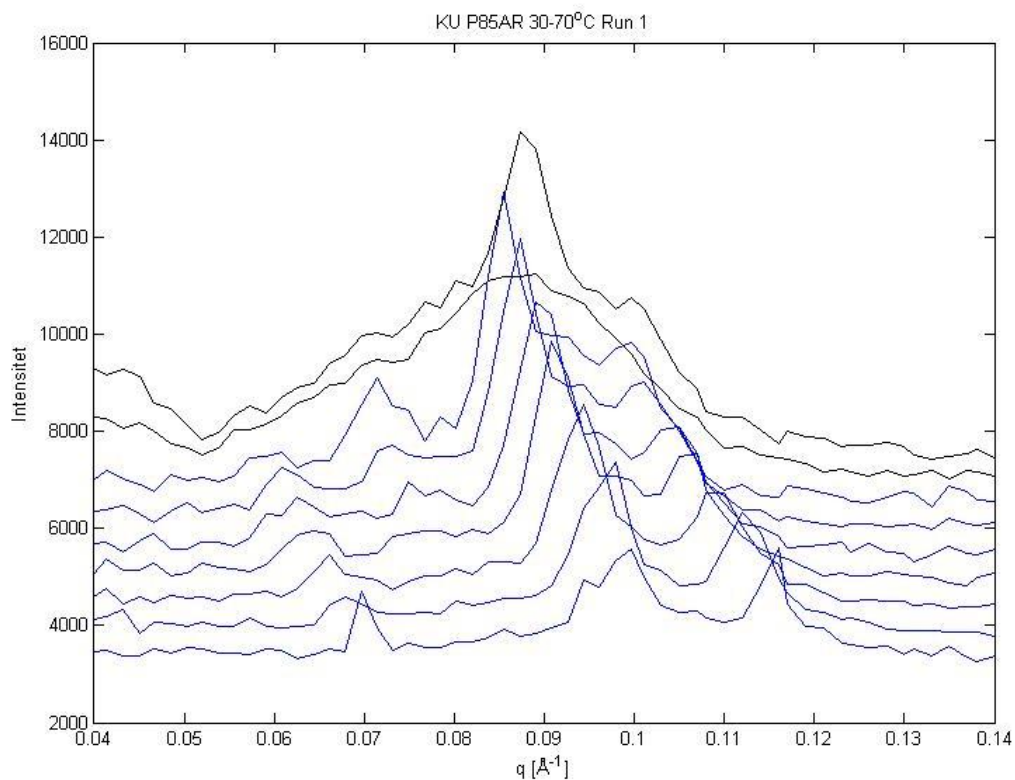


Appendiks IV: SAXS data fra KU

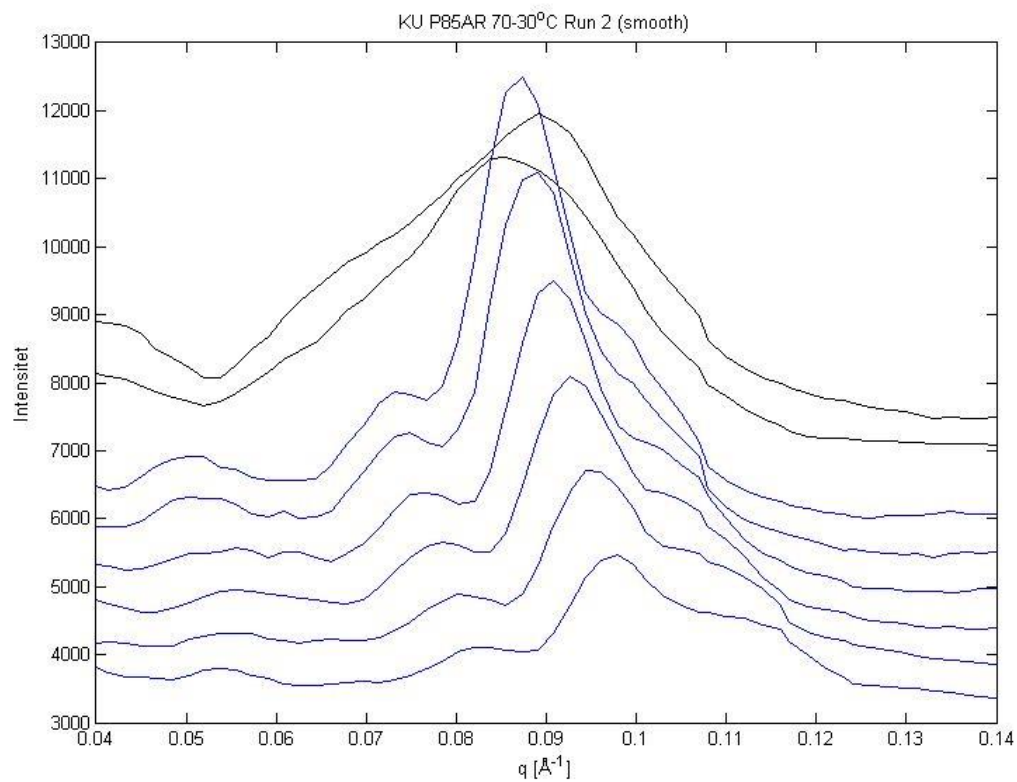
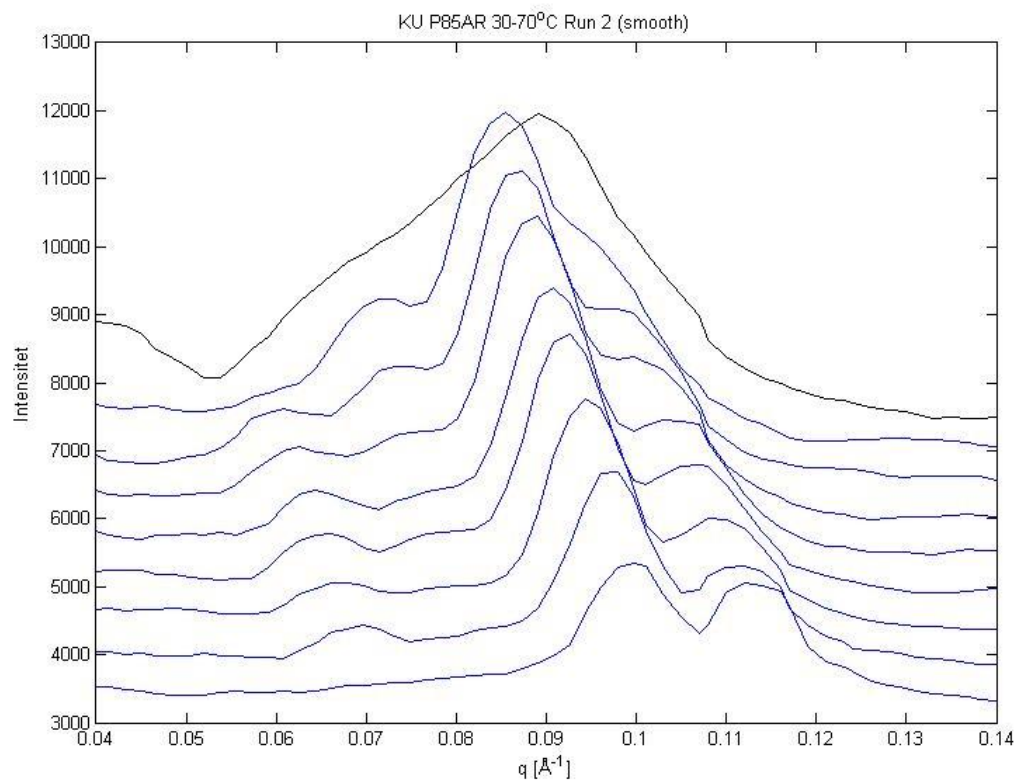
P85AR Run 1 med smoothing: Opvarmning øverst, nedkøling nederst



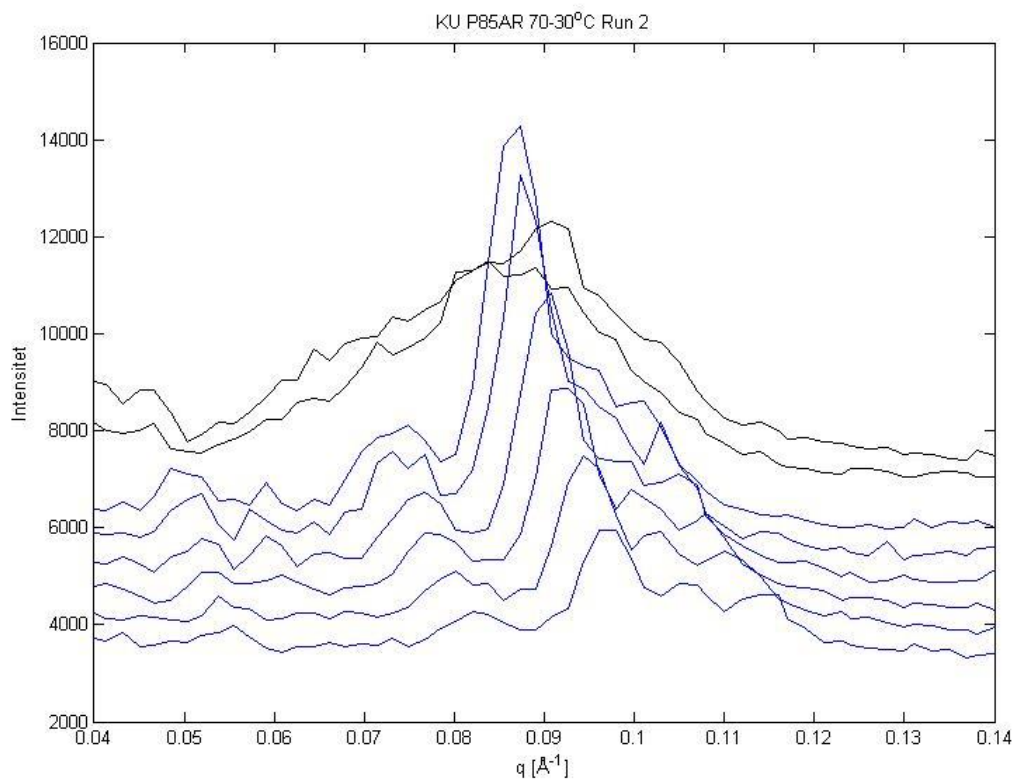
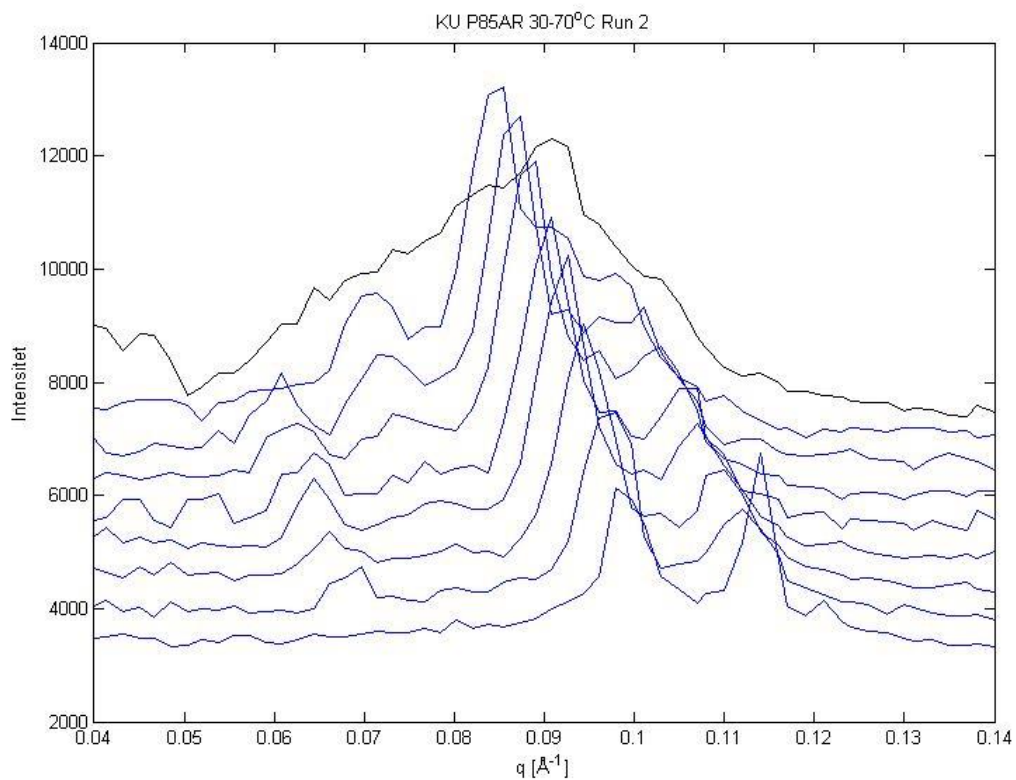
P85AR Run 1 uden smoothing: Opvarmning øverst, nedkøling nederst



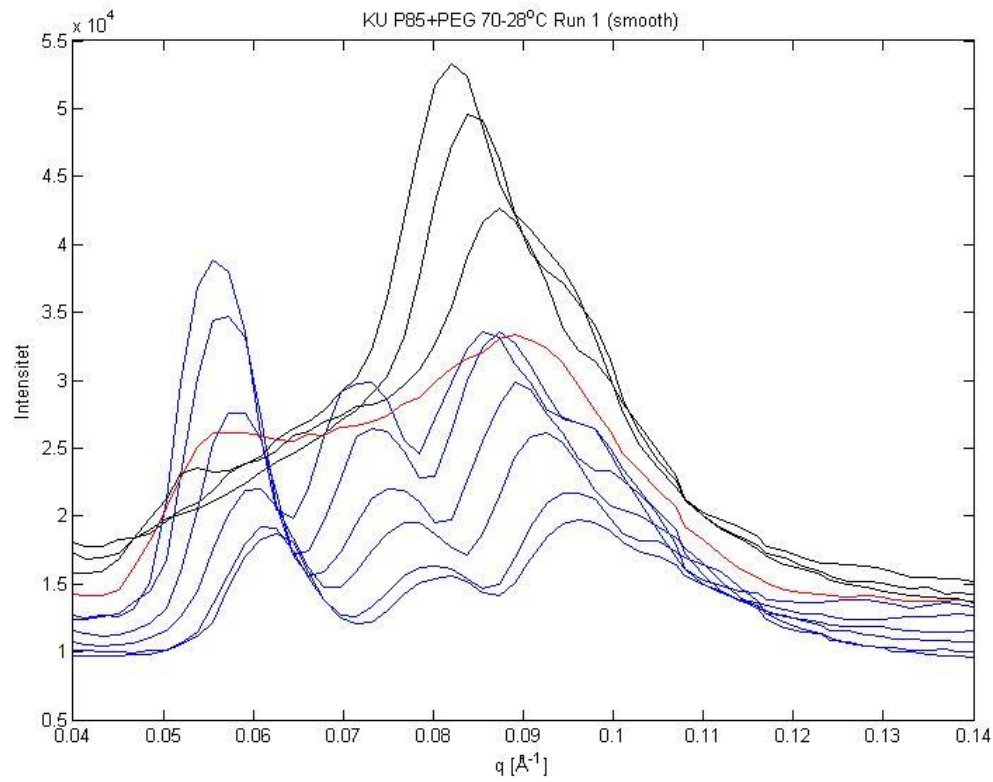
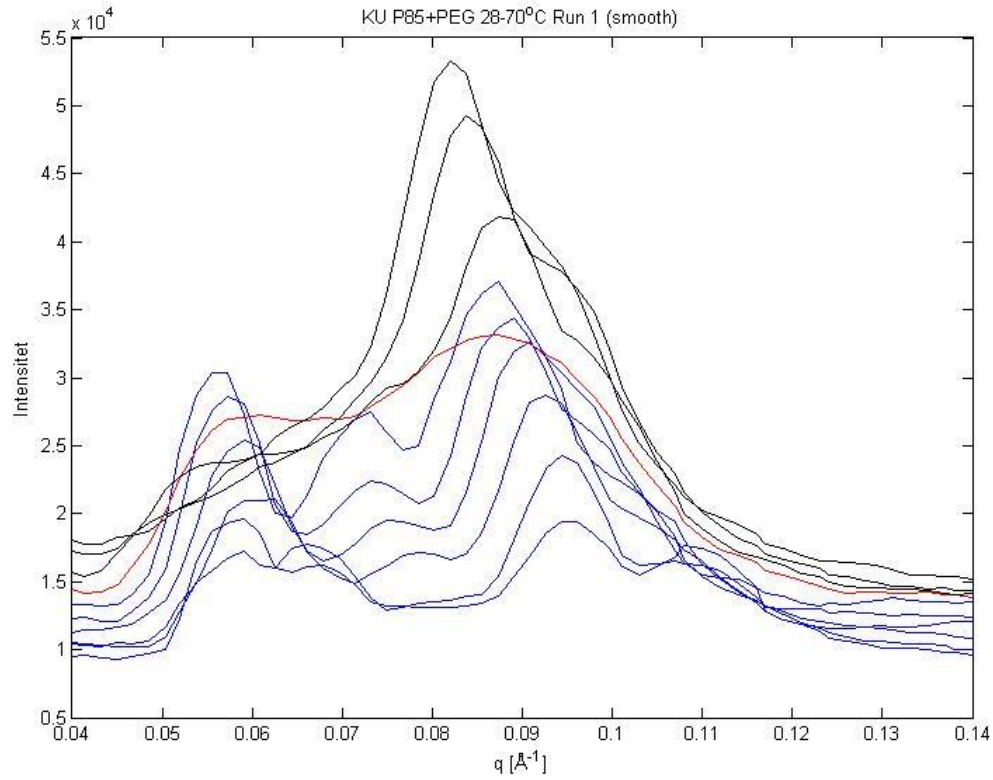
P85AR Run 2 med smoothing: Opvarmning øverst, nedkøling nederst



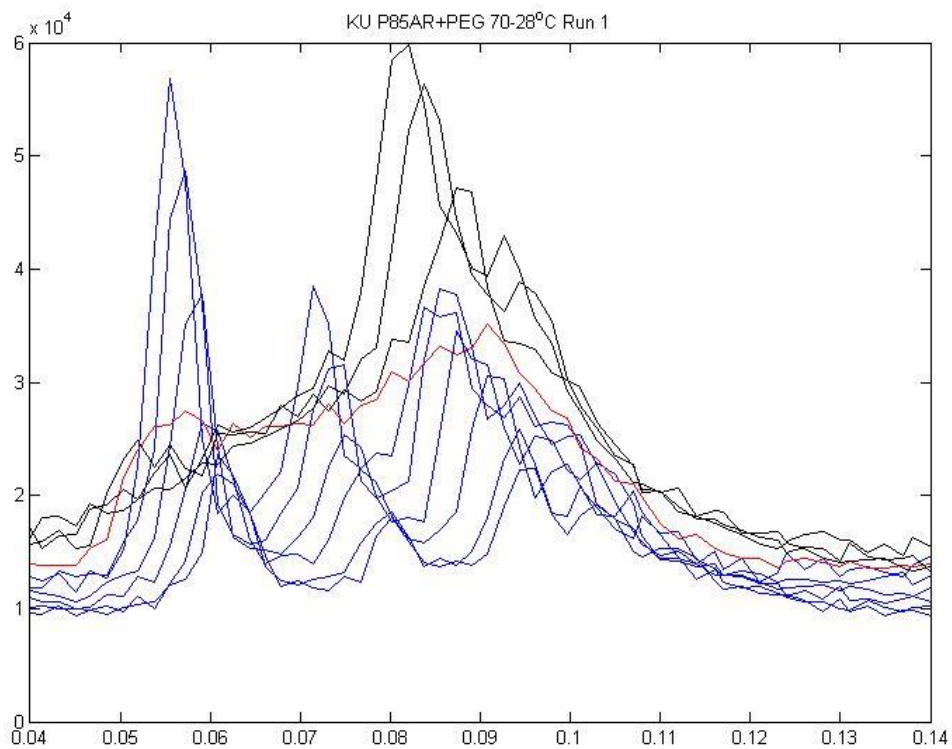
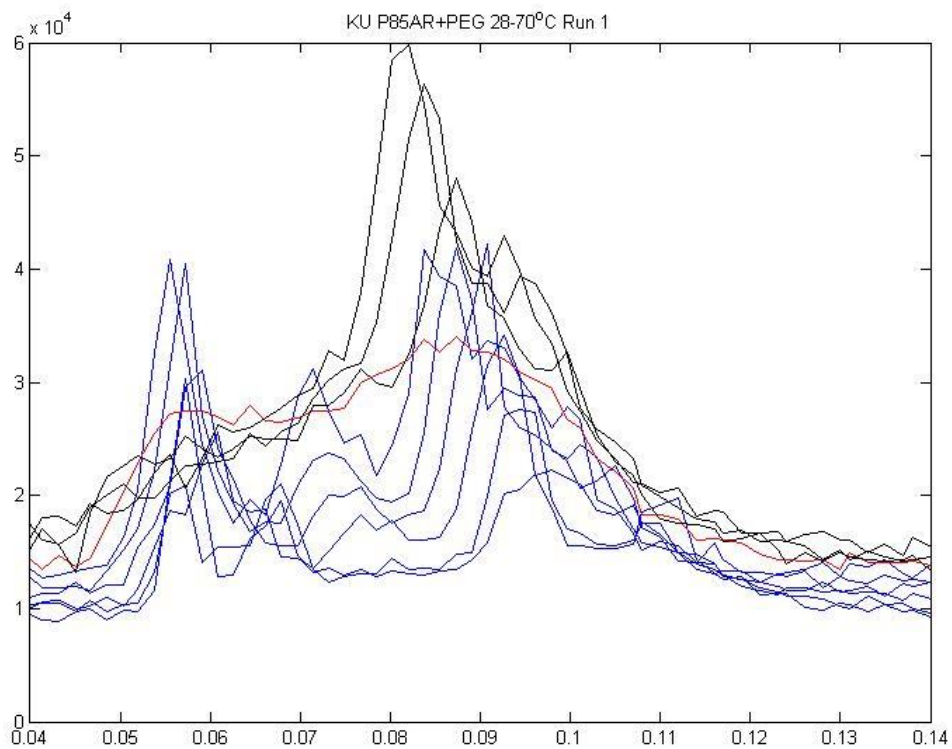
P85AR Run 2 uden smoothing: Opvarmning øverst, nedkøling nederst



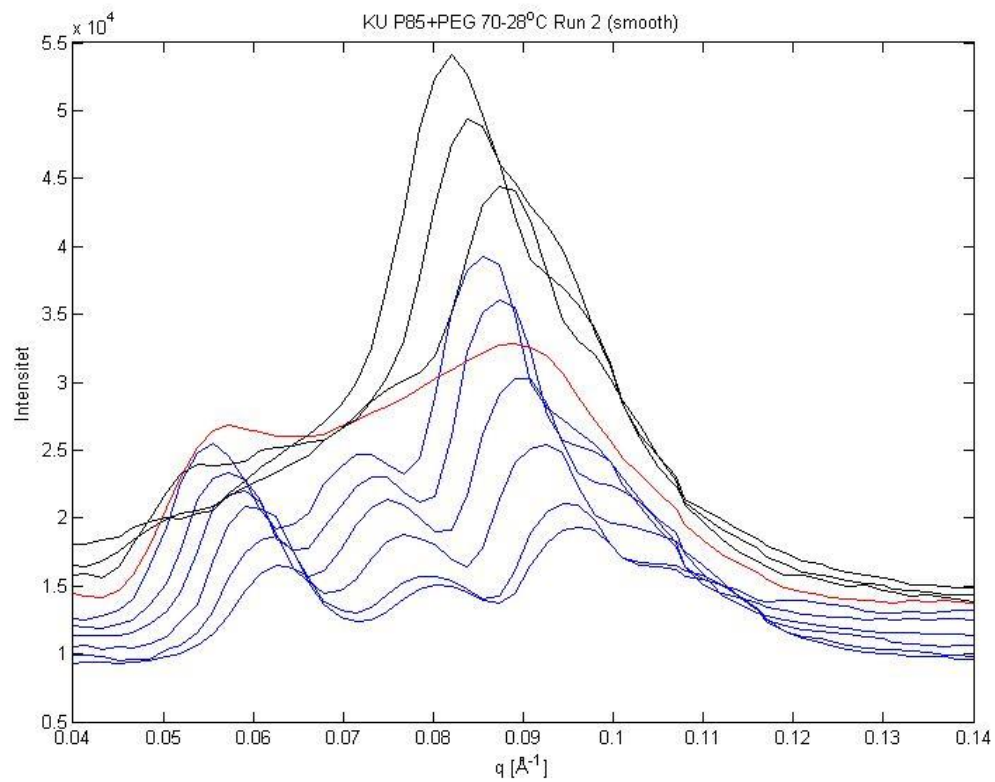
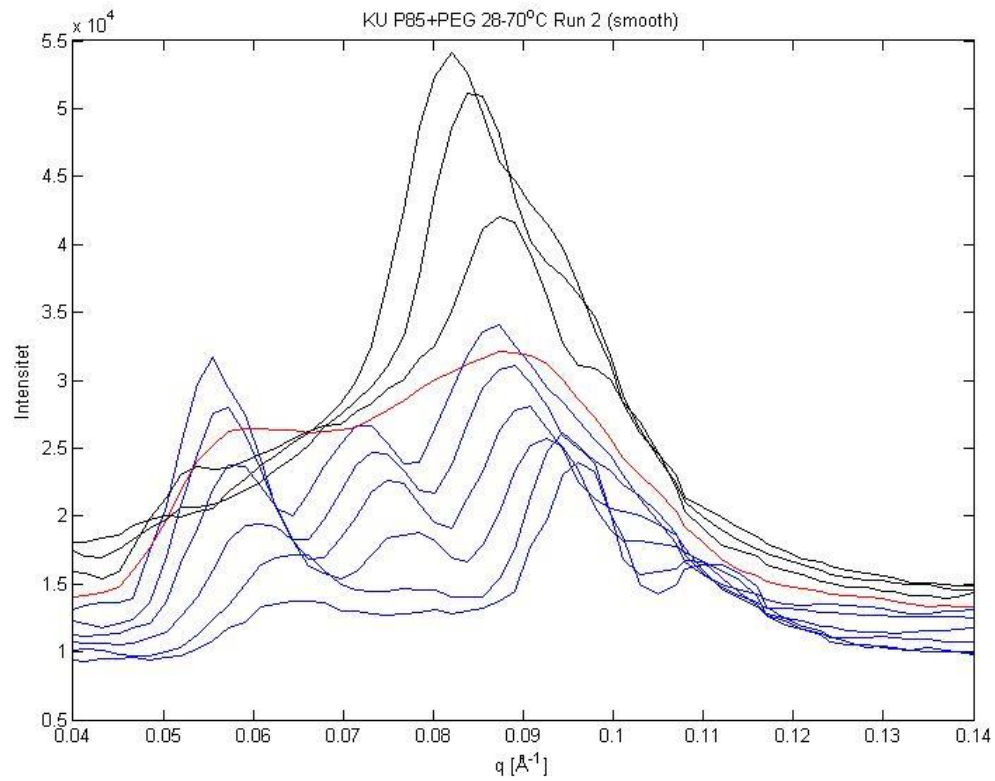
P85AR+PEG Run 1 med smoothing: Opvarmning øverst, nedkøling nederst



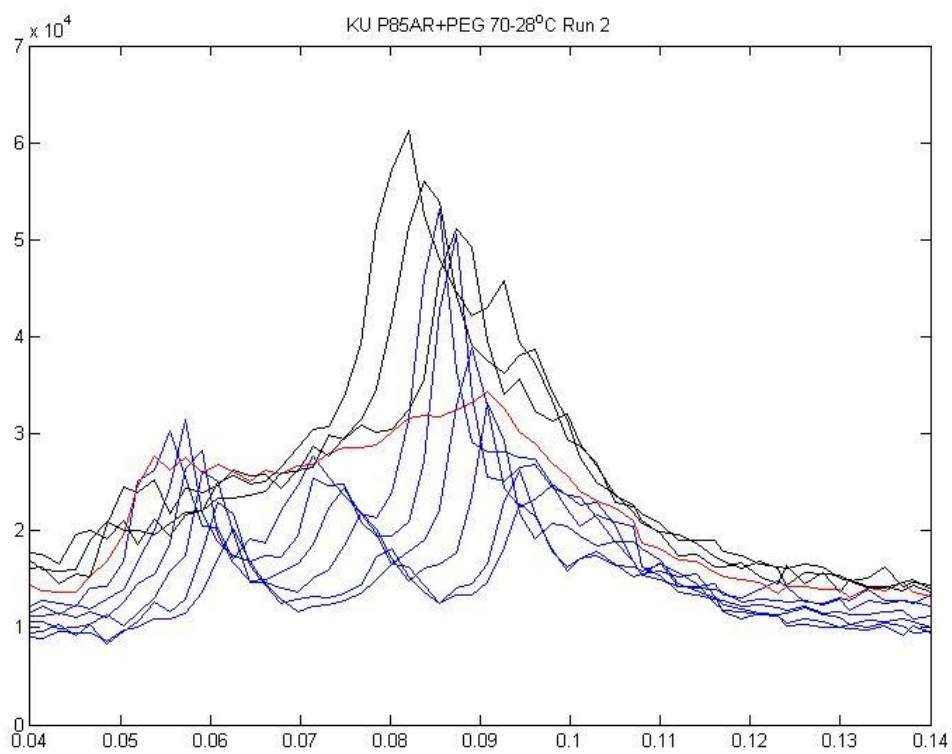
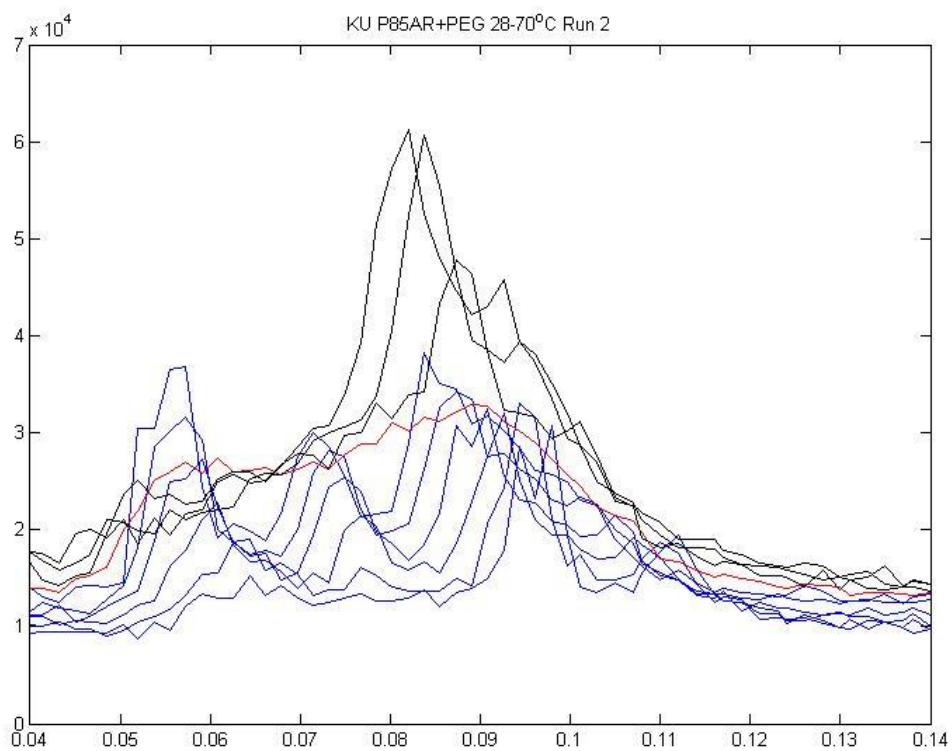
P85AR+PEG Run 1 uden smoothing: Opvarmning øverst, nedkøling nederst



P85AR+PEG Run 2 med smoothing: Opvarmning øverst, nedkøling nederst



P85AR+PEG Run 2 uden smoothing: Opvarmning øverst, nedkøling nederst



P85AR Lange målinger: med smoothing øverst, uden smoothing nederst

