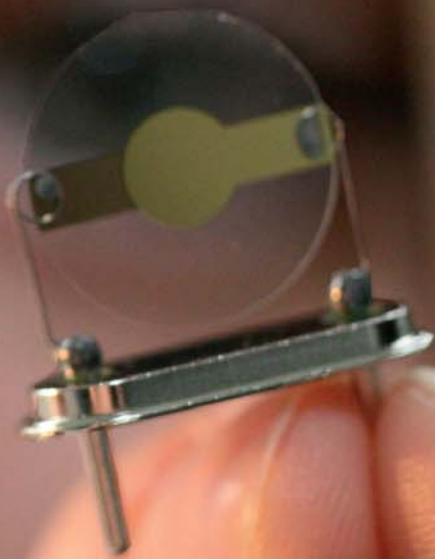


Ledende polymerer som kunstige muskler



Af civilingeniør-studerende Nadia Bachmann Luciw, Kasper Torp Madsen, Mads Møller Nielsen, Peter Nicolai Ravnborg Vennestrom og lektor Steen Skaarup.

Traditionelle polymerer, for eksempel polyethylen, er typisk elektrisk isolerende og anvendes blandt andet som isolatorer i kabler. Det var derfor en stor overraskelse, og et gennembrud i materialeforskningen, da en ny stofgruppe blev opdaget: Elektrisk ledende polymerer. Et nye forskningsfelt "syntetiske metaller" blev skabt, og området er i kraftig vækst. Det åbnede for visioner om en lang række nye typer materialer og produkter – med revolutionerende elektriske, optiske eller mekaniske egenskaber. Ved anvendelsen som kunstige muskler udnyttes, at polymerens egenskaber ikke er konstante, men kan varieres og kontrolleres inden for visse grænser ved hjælp af en elektrisk spænding på få volt. I polymermaterialet omsættes herved elektrisk energi til først kemisk energi og derefter til mekanisk energi. Polymeren kan altså udføre arbejde som en kunstig muskel og fungerer derved som en aktuator. Sådanne aktuatorer kan for eksempel tænkes anvendt i fingerfærdige robotter.

Polymerer med et væld af anvendelsesmuligheder

I år 2000 blev Nobelprisen i kemi tildelt tre forskere, som påviste og redegjorde for denne nye type polymerer – de elektrisk ledende polymerer. Den oprindelige opdagelse skete ved et tilfælde, da en studerende tilsatte en faktor 1.000 for meget af en katalysator under et forsøg. Resultatet blev en polymer med metalglans, hvilket ellers var uset. Den skinnende film blev undersøgt, og polymeren viste sig at have elektrisk ledende egenskaber. Hermed var startskuddet affyret for udviklingen af de ledende polymerer.

Ledende polymerer har flere fordele frem for andre traditionelle elektrisk ledende materialer, typisk metaller som kobber eller aluminium. I modsætning til metaller er polymerer fleksible, man kan nemt fremstille mange typer til forskellige anvendelser og endelig er polymerer billige at fremstille som tynde film. Med den

ledende polymertechnologi er det muligt at udvikle en række nye og forbedrede produkter, lige fra bøjelige elektroniske kredsløb til kunstige muskler. Ved sidstnævnte anvendelsesmulighed udnyttes, at den ledende polymers mekaniske egenskaber ændres, når den påvirkes med et elektrisk potential (en spændingsforskel).

Det har også vist sig, at nogle ledende polymerer kan udsende lys med forskellige bølglængder, når potentialet ændres. Dvs. at materialet ændrer farve. Det bliver derved muligt at lave fleksible papirtynde polymerdisplays til en billigere pris end de traditionelle fladskærme, som bruges i dag. OLED (Organic Light Emitting Diodes) og PLED (Polymer Light Emitting Diodes) er eksempler herpå. Med sådanne *upcoming* teknologier vil der i fremtiden kunne fremstilles store fleksible polymerdisplays, der kan sættes op på væggen i stil med tapet.



Figur 1. Anvendelse af ledende polymerer til organiske fleksible display (Med tilladelse fra Polymer Vision).

Prisen er en vigtig faktor, og for de fleste ledende polymerer vil selve materialeprisen næppe blive begrænsende, ligesom simple og billige fremstillingsmetoder er mulige. Man har for eksempel allerede printet mønstre af ledende polymerer med en lettere modificeret *inkjet*-printer. Herved åbnes mulighed for at printe sine egne displays, men også – på længere sigt – at printe for eksempel elektroniske kredsløb.

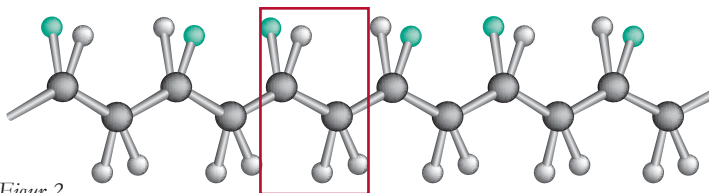
Fordele ved ledende polymerer

Et af de afgørende aspekter ved ledende polymerer er, at deres egenskaber kan ændres på en kontrolleret måde ved at variere den elek-

triske spænding – man kan altså, indenfor visse grænser, tune polymeren til et bestemt formål. De kontrollerbare egenskaber er blandt andet elektrisk ledningsevne, farve (f.eks. til anvendelse som ”smart windows” der ændrer gennemsigtighed og farve med solindfaldet) samt mekaniske egenskaber som længde, stivhed og brudstyrke. En yderligere fordel er, at den nødvendige spænding er ret lille: Fra 1-2 V op til højst 5-10 V. Ændringen i mekaniske egenskaber er baggrunden for anvendelsen som aktuatorer (kunstige muskler). På Kemisk Institut, DTU, er fokus rettet mod forståelsen af de underliggende molekulære mekanismer ved ledende polymerers mekaniske egenskaber, når de benyttes som kunstige muskler.

Hvad er polymerer?

Polymerer er lange molekyler opbygget af mindre dele, såkaldte monomerer (indrammet), der gentagne gange er kædet sammen.



Figur 2.

En polymers egenskaber bestemmes dels af valget af monomer – dels af de præcise synteseforhold som bestemmer kædelængde, antal krydsbindinger etc. Dette kan give det færdige polymerprodukt unikke egenskaber.

Det er svært at forestille sig en dagligdag uden omgang med polymerer. De er blevet en nødvendighed i samfundet, hvor produkter som plastikposer, bildæk, mobiltelefoner etc. består helt eller delvist af syntetiske polymerer.

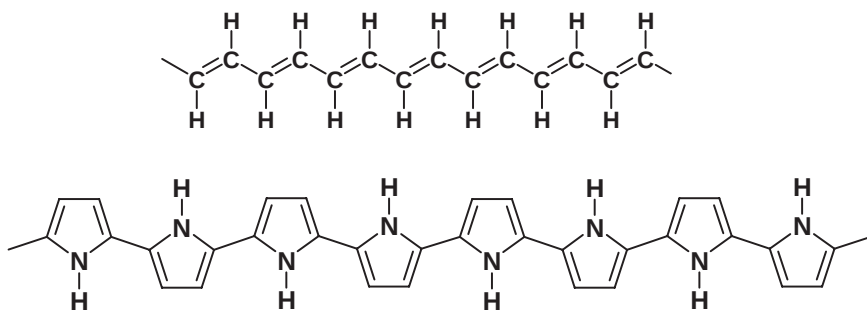
Naturlige polymerer er blandt nogle af de hyppigst forekommende og vigtigste stoffer i biosfæren. Eksempler er cellulose (det mest almindelige organiske stof på jorden), stivelse og glykogen (energilagring i planter og i dyr), proteiner (enzymer), DNA (arvemassen), silke og naturgummi.

Boks 1.

Fra isolator til elektrisk leder

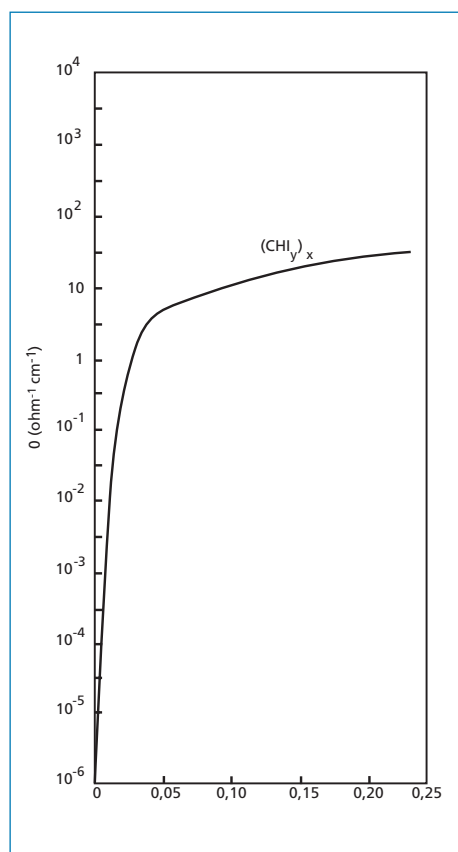
Før 1970'erne blev polymerer regnet for at være elektrisk isolerende, men denne opfattelse ændrede sig, da det lykkedes at fremstille polyacetylen (PA, figur 3) med en ledningsevne på op til $10^4 \Omega^{-1}\text{cm}^{-1}$. Denne ledningsevne kan sammenlignes med værdien for kobber: $6 \cdot 10^5 \Omega^{-1}\text{cm}^{-1}$. Hemmeligheden bag den høje elektroniske ledningsevne var forekomsten af kon-

jugerede dobbeltbindinger (afvekslende enkelt og dobbeltbindinger, se figur 3). Elektroner kan næsten uden modstand bevæge sig langs denne type polymerkæder. En række andre konjugerede polymere er siden fremstillet. En af dem er polypyrrol (PPy), der i dag er den mest benyttede og mest lovende polymer til fremstilling af kunstige muskler. Strukturen af denne polymer kan ses på figur 3.



Figur 3. Polyacetylen (øverst) med alternerende enkelt- og dobbeltbindinger demonstrerer princippet i konjugerede dobbeltbindinger. Polypyrrol (nederst), som benyttes til kunstige muskler indeholder også konjugerede dobbeltbindinger.

Det blev opdaget at polyacetylen (PA) bliver elektrisk ledende ved reaktion med reduktions- eller oxidationsmidler (*dotanter*). Herved lykkedes det at hæve polyacetylens ledningsevne, så den var på højde med de fleste metaller. Denne reduktion eller oxidation af polymeren med henblik på at hæve ledningsevnen kaldes dotering. Som eksempel vises det på figur 4, hvorledes ledningsevnen (σ , målt i $\Omega^{-1}\text{cm}^{-1}$) af trans-PA ændrer sig som funktion af doteringsgraden med iod. Det ses, at ledningsevnen stiger med graden af dotering og at der kan opnås en maksimal ledningsevne på 10-100 $\Omega^{-1}\text{cm}^{-1}$ ved ca. 0,2 molekyler dotant pr. monomer.



Figur 4. Ledningsevne af polyacetylen doteret med iod. Ledningsevnen stiger kraftigt når kun få procent af CH-grupperne er associeret med en iodid ion.

Dotering af ledende polymerer

Oxidation:



Reduktion:



Oxidationen og reduktionen af PA.

PA^0 er den neutrale polymerkæde.

$\text{PA}^{x+} \cdot x\text{A}^-$ repræsenterer polymerkæden med i alt x positive ladninger, neutraliseret af x A^- ioner associeret med kæden. Det må bemærkes, at ladningen på kæden ikke er lokaliseret på den enkelte monomer, men spredt ud (delokaliseret) over et større område af polymerkæden. Læg mærke til at værdien af x kan varieres kontinuert fra 0 til ca. 0,25.

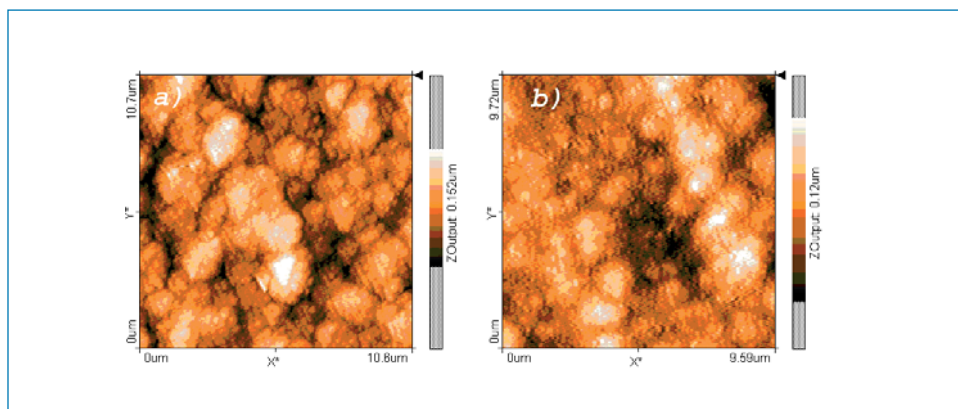
Ved oxidationen dannes positive ladninger på polymerkæden, hvorfor negative dotantioner kræves i nærheden af polymerkæden for at opretholde ladningsneutralitet. Omvendt vil det være positive dotantioner (M^+) der opretholder ladningsneutraliteten ved reduktion.

Boks 2.

Typisk vil reduktionen af de fleste organiske polymer ødelægge carbonkæden og derfor benyttes hovedsagelig oxidation af umættede polymerer, hvor denne nedbrydning ikke sker. Ved oxidationen omdannes polymeren til et ionisk kompleks mellem en polymer kation og den reducerede dotant. Polymeren vil ikke nødvendigvis have en dotant-ion bundet til kæden for hver monomer, men kun være delvis oxideret (op til 30-40 %) med en positiv ladning, der er spredt over hele polymeren og et antal negative dotant-ioner placeret langs kæden til at opveje den positive ladning. Udadtil vil polymeren således være neutral.



Figur 5. Rustfri stålelektrode (1.1 cm bred) med en 10 mikrometer polypyrrol aktuatorfilm efter syntese. Syntesen tager ca. $\frac{1}{2}$ time. En aktuatorfilm frigjort fra elektroden ses på kapitlets indledende foto.



Figur 6. AFM (Atomic Force Microscopy) billede af polypyrrol film. Arealet er ca. $10 \cdot 10$ kvadratkilometer. a) er den oxiderede form – b) den reducerede.

Idet doteringen er en oxidation kan processen styres elektrokemisk, hvilket muliggør præcis kontrol: Den valgte strømstyrke bestemmer reaktionshastigheden. Fotoet (figur 5) viser en 10 mikrometer tyk PPy film syntetiseret elektrokemisk på en elektrode af rustfrit stål. Figur 6 viser mikrostrukturen af filmen.

Polymeren som kunstig muskel - aktueringsprocessen

En aktuator er et system, der ændrer mekaniske egenskaber som reaktion på en påvirkning – for eksempel strøm, spænding, temperatur eller lys. De interessante mekaniske egenskaber er for eksempel volumen, stivhed og brudstyrke. Ændringerne kan så benyttes til for eksempel at styre en fingerfærdig robot, eller blot til at åbne og lukke en ventil kontrolleret.

Hvis den doterede ledende polymer anbringes i en elektrolytopløsning og reduceres/oxideres, vil polymeren ændre volumen/længde og andre mekaniske egenskaber. Det er denne proces, kaldet aktivering, der danner grundlag for, at den ledende polymer kan benyttes som kunstig muskel: Kemisk og elektrisk energi kan omsættes til mekanisk energi på samme måde som ved strækning og sammentrækning af en

naturlig muskel. Volumenændringen skyldes, at polymerkædens positive ladning bliver forøget, og at ioner derved vandrer imellem elektrolytopløsningen og polymeren for at opretholde en samlet ladningsneutralitet for polymeren. Antallet af ioner, der bevæger sig ind i polymeren kontrolleres præcist via det elektriske potential.

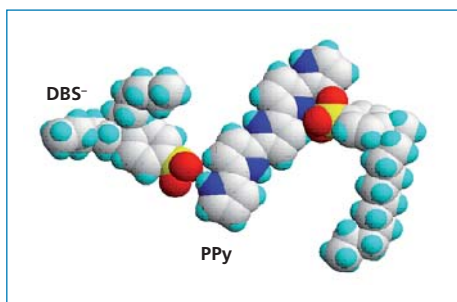
For at kunne anvende polymeren som aktuator, er det væsentligt at opklare de molekylære mekanismer bag aktueringsprocessen. Væsentlige spørgsmål er:

- Hvilke ioner bevæger sig: anioner, kationer eller begge typer?
- Hvilken rolle spiller opløsningsmidlet (i mange tilfælde: H_2O)?
- Hvad er polymerens levetid i brug (antal aktiveringer, for eksempel udvidelser)?

For at opklare dette er en række forsøg med forskellige typer dotant-ioner foretaget.

Ionernes bevægelse ind i og ud af polymeren må antages at afhænge af hvilken størrelse anion, polymeren er doteret med.

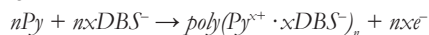
Hvis polymeren er doteret med en *stor* anion (eksempelvis dodecylbenzensulfonat, DBS^- , figur 7) vil ladningsneutraliseringen foregå ved



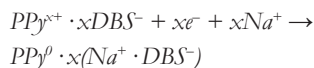
Figur 7. Polypyrrol doteret med DBS (dodecyl benzen sulfonat) anioner. Kun 5 enheder af PPy polymerkæden er vist. To forskellige isomere DBS molekyler er associeret med kæden.

at kationer fra elektrolytopløsningen bevæger sig ind i og ud af polymeren, idet en stor dotant-anion af rumlige årsager vil sidde fast inde i polymerkæden. Ved reduktion af polymeren fjernes den positive ladning på polymerkæden og kationer fra elektrolytten vil vandre ind som kompensation. Polymerens volumen forøges således under reduktionen. Ved oxidation vil polymerkæden igen få en positiv ladning og kationerne vil vandre ud i elektrolytopløsningen. Herved formindskes polymerens volumen. Reaktionen vil forløbe efter reaktionsskemaet (polypyrrol er igen benyttet som eksempel):

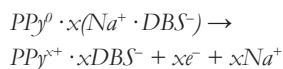
Syntese:



Reduktion:



Oxidation:

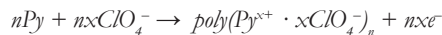


Her er DBS⁻ dotanten og Na⁺ kationen.

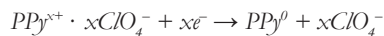
Hvis polymeren er doteret med en *lille* anion (eksempelvis ClO₄⁻, BF₄⁻, Cl⁻), vil ladningsneutralisationen hovedsagligt foregå ved, at de doterede anioner vil bevæge sig ind i og ud

af polymeren. Dette vil give et større volumen ved oxidation og et mindre volumen ved reduktionen. Reaktionen vil forløbe efter reaktionsskemaet:

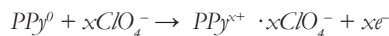
Syntese:



Reduktion:



Oxidation:



Ved dotering med en *mellemstor* anion vil man kunne forestille sig samtidige kation- og anionbevægelser ind i og ud af polymeren for at opretholde ladningsneutraliteten. Da modsatrettede bevægelser foregår, vil volumenændringen herved ikke blive nær så stor som for en polymer doteret med enten store eller små anioner.

For at den ledende polymer kan benyttes i praksis som en kunstig muskel, burde den ideelt konstrueres så bevægelsen ensrettes. En måde at gøre dette på er ved at sætte et lag af den ledende polymer sammen med et fast NVC-lag (No Volume Change), der ikke ændrer volumen. Herudover skal den vandreende ion være til stede, typisk i form af en omgivende elektrolytopløsning. Alt efter størrelsen af dotant-ionen vil polymeren udvide sig og trække sig sammen som ovenfor beskrevet, når polymeren reduceres/oxideres. Når polymeren udvider sig vil polymer/NVC-aktuatoren bøje sig mod NVC-laget – ved sammentrækning den modsatte vej. Se figur 8. Denne form for aktuator kaldes en bilagsaktuator, idet den består af to lag. Andre typer aktuatordesign kan også benyttes, for eksempel en tripellagsaktuator, der består af to lag ledende polymer og et NVC-lag. Denne aktuator kan bøje sig til begge sider. Endvidere kan aktuatorer, der frembringer en lineær bevægelse, konstrueres.

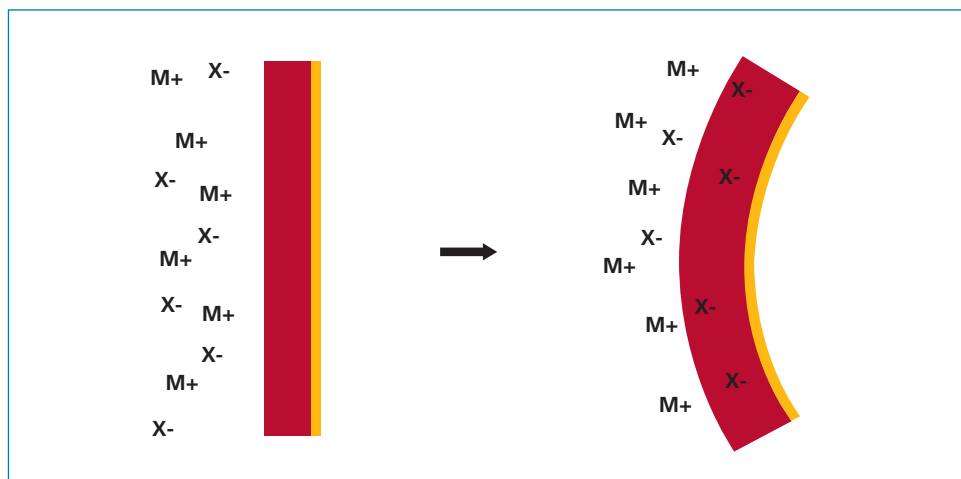


Kapitlets forfattere er fra venstre civilingeniør-studerende Kasper Torp Madsen, lektor Steen Skaarup, civilingeniør-studerende Mads Møller Nielsen, civilingeniør-studerende Nadia Bachmann Lucin og civilingeniør-studerende Peter Nicolai Ravnborg Vennestrom.

Analysemetoder

De egenskaber, der er interessante ved den doterede polymerfilm, er både mekaniske og elektrokemiske. Til de mekaniske egenskaber hører f.eks. bæreevne og brudstyrke, men også udvidelse. Den sidstnævnte effekt sammenknytter de mekaniske og elektrokemiske

egenskaber, idet den fysiske ændring af polymeren er forårsaget af en vandrings af ioner, der styres elektrokemisk. Til bestemmelse af de elektrokemiske egenskaber er to af de klassiske metoder cyklisk voltammetri, der bruges til måling af ladningsoverførsler og EQCM til bestemmelse af vægtændringer.

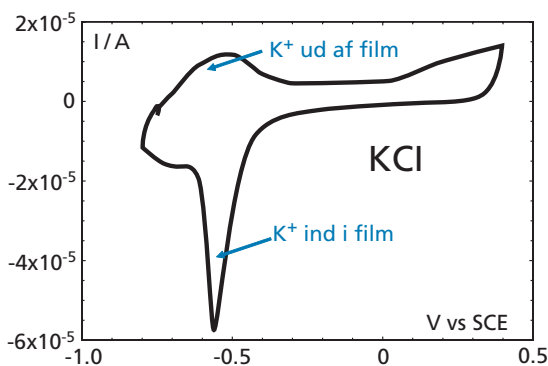


Figur 8. Snit gennem en bilagsaktuator. En ca. 10 mikrometer tyk PPy film er fremstillet på en tynd guldfilm. Når PPy oxideres vandrer anioner fra elektrolytten ind i filmen som får større volumen. Guldets volumen ændres ikke – derfor bøjer aktuatoren. En elektrisk spænding er omsat først til en kemisk effekt, derefter til en mekanisk bevægelse som kan udføre arbejde. Aktuatoren fungerer altså som en kunstig muskel.

Cyklisk Voltammetri (CV)

Metoden bygger på systematisk at ændre det påførte potential og samtidig måle, hvor mange elektroner der overføres gennem polymeren (strømstyrken). Dette giver et udtryk for antallet af ioner, der vandrer ind i og/eller ud af polymeren. Det understreges, at der kun kan registreres ladede molekyler ved CV. Med denne metode kan man karakterisere polymerens redoxegenskaber ved gentagne gange at reducere og oxidere polymeren – i et antal redoxcykler. En cyklus består for eksempel af en reduktion til en nedre spændingsgrænse efterfulgt af en oxidation tilbage til begyndelsesspændingen. Figur 9 viser et eksperiment, hvor spændingen varieres mellem et minimum på -0.8 V (reduceret tilstand) til et maksimum på +0.4 V (oxideret tilstand).

Detaljerne i voltammogrammet giver information om de typer og antal af ioner, der vandrer ind og ud af polymerfilmen.

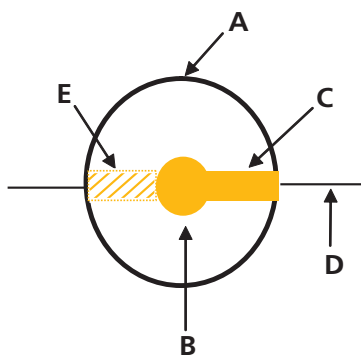


Figur 9. Cyklisk voltammetri (CV) på en PPy film i KCl elektrolyt. Den skarpe nedadvendte top ved -0.55 volt svarer til at kationerne vandrer ind i filmen. Den brede opadvendte top svarer til at kationerne vandrer ud igen.

Boks 3.

Elektrokemisk kvartskrystalmikrovægt (EQCM)

Ved at syntetisere polymeren på en cirkulær guld-elektrode placeret ovenpå en ligeledes cirkulær kvartskrystal kan masseændringerne af polymeren bestemmes.

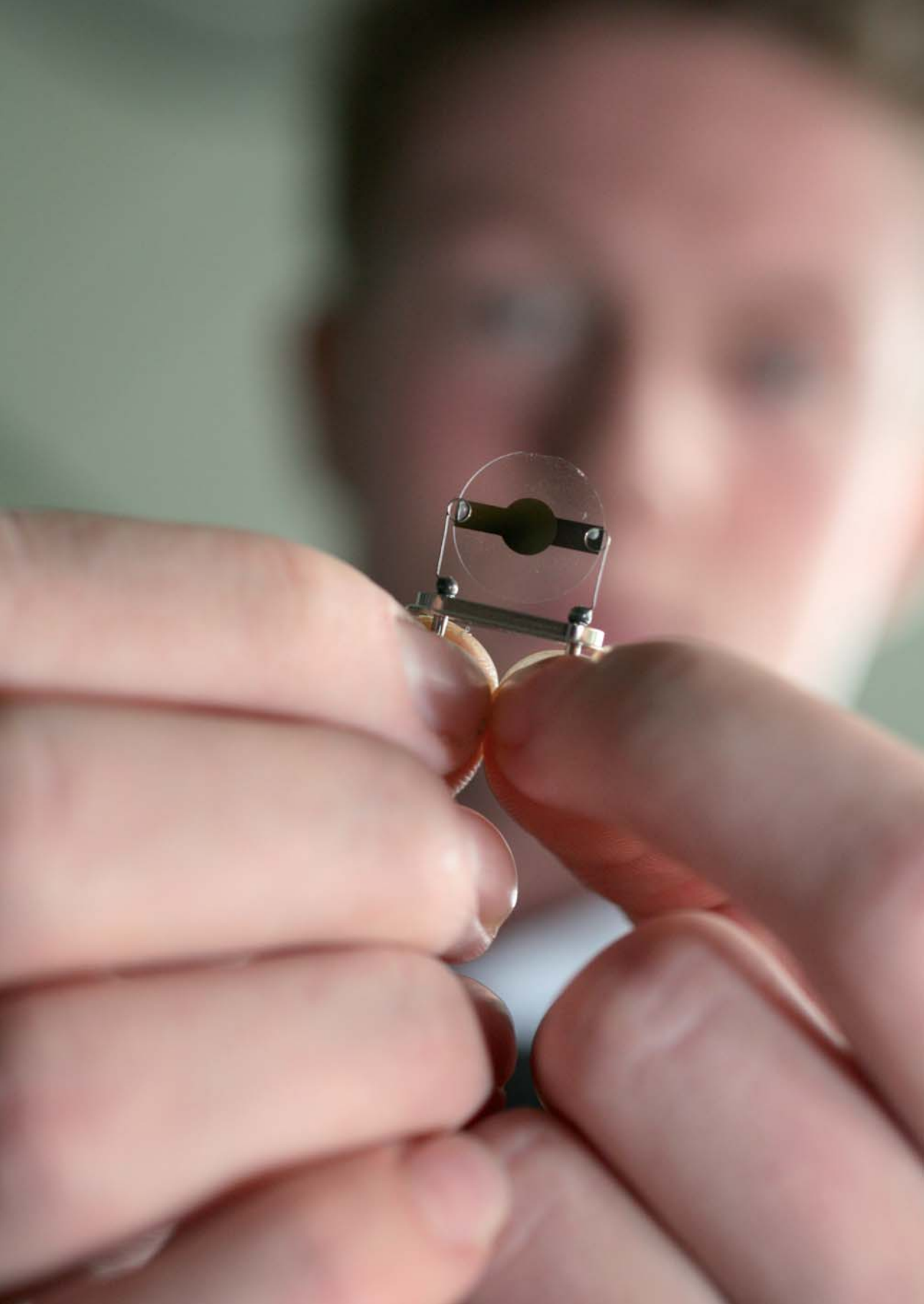


Figur 10. Skematisk tegning af kvarts krystal til EQCM målinger. A er den cirkulære krystalskive, B er den øverste guldelektrode (0.2 cm^2), C er guldkontakten ud til ledningen, D, E viser den tilsvarende guldbelægning på bagsiden. En krystal ses på modstående side. Polymerfilmen syntetiseres på B. Den forøgede masse sænker resonansfrekvensen.

Det er samme princip som i kvartsure: Krystallen vibrerer med en præcis resonansfrekvens (her: ca. 10 MHz). Ved masseændringer på guldelektroden vil frekvensen ændre sig lidt: $\Delta f = -k \cdot \Delta m$, hvor k er en specifik konstant for den enkelte krystal og Δm er masseændringen. Ved en forøgelse af polymerens masse vil den målte frekvens falde proportionelt. Denne form for vægt er meget nøjagtig: Masseændringer ned til ca. 1 nanogram kan måles.

Typisk benyttes EQCM sideløbende med CV, idet der herved kan differentieres mellem de ladede og de uladede molekyler (for eksempel opløsningsmidlet vand), der bevæger sig ind i og ud af polymeren.

Boks 4.



Faktorer der påvirker ionvandringen

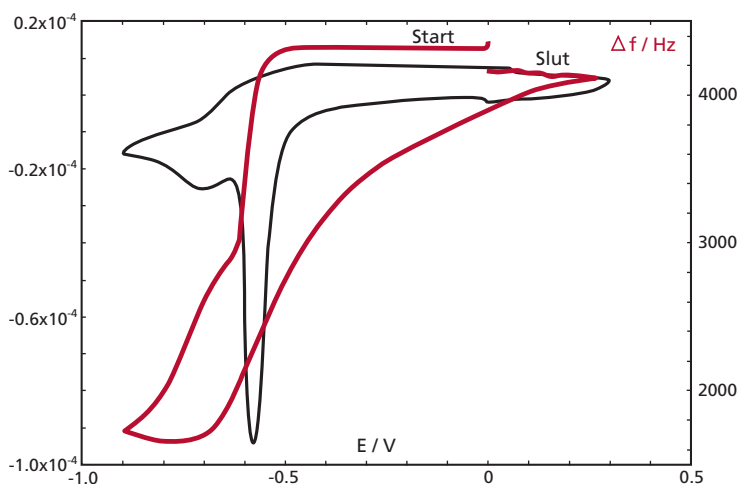
Det har vist sig, at ionvandringen ind i og ud af polymeren under redox-processen sjældent er så simpel, at den kan forklares som værende en udelukkende kation- eller anionmekanisme. Aktueringen vil som regel bestå af en kombination af disse to mekanismer og desuden afhænge af andre faktorer. Herunder kan eksempelvis nævnes størrelse og valens af kationen, polymerens tykkelse samt vandring af elektrolyttens opløsningsmiddel ind i polymeren.

Hastighed og tykkelse:

Jo hurtigere filmen cykles, desto sværere får ionerne ved at nå at vandre helt ind i og ud af filmen, før strømretningen vender. Cyklingshastigheden må derfor vælges, så ionerne kan nå at vandre ind i og ud af polymeren. Hvis

ikke ionerne når at vandre ind i hele filmen, vil en fuld aktivering ikke kunne opnås. Tykkelsen af filmen vil altså have indflydelse på hastigheden af aktueringen, da ionerne skal bruge længere tid på at trænge ind i en tykkere film. Derfor vil der altid være en vurdering af, hvor tyk og dermed stærk (jo tykkere, desto stærkere) polymeren skal være i forhold til, hvor hurtig aktueringen skal forløbe. Dette er en af komplikationerne ved den praktiske fremstilling af kunstige muskler – at det er svært at fremstille en stærk aktuator, der samtidig er hurtig. En aktuator, der både er hurtig og stærk, kan principielt fremstilles ved at benytte mange tynde (dvs. hurtige) film parallelt, så den totale styrke bliver stor. Det kræver dog mere avancerede fremstillingsmetoder og kontrolsystemer.

Kombineret CV og EQCM af PPY/DBS i NaCl



Figur 11.

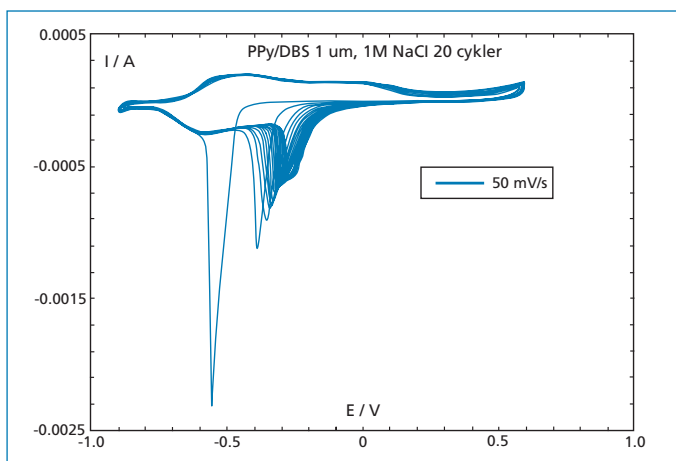
Den mængde ioner, der beregnes ud fra CV (sort) bevæger sig ind i og ud af polymeren, er mindre end den tilsvarende vægtændring målt med EQCM (rød). Derfor må et antal uladete vandmolekyler vandre med kationen ind i polymeren. Den skarpe nedadvendte top ved -0.55 volt indtræffer samtidig med et stejlt fald i frekvens (Δf falder fra 4.400 til 3.000 Hz): Na^+ ioner plus vandmolekyler trænger ind i filmen.

Solvatiseringsskal:

Ud over ioner, der vandrer ind i og ud af polymeren, er det på DTU blevet dokumenteret, at størstedelen af volumenændringen faktisk skyldes solventmolekyler (opløsningsmidlet i elektrolytten), der vandrer med ionerne (data i figur 11). Dette er en væsentlig korrektion af den tidligere påståede mekanisme, hvor kun ionerne vandrer. Alkalikationer er i vandig opløsning omgivet af vandmolekyler, der bliver tiltrukket på grund af polariteten af H_2O . Det betyder ikke, at de samme vandmolekyler altid omgiver én kation, men at der dannes en indre skal (solvatiseringsskal), hvor et antal vandmolekyler, der hele tiden udskiftes, omgiver ionen. Vandmolekylerne i solvatiseringsskallen er forholdsvis stærkt bundet til kationen og følger herved med ind i og ud af polymeren sammen med kationen. EQCM målinger viste, at Na^+ ionen typisk er omgivet af ca. 4 stærkt bundne H_2O molekyler. Endvidere blev det påvist, at et endnu større antal vandmolekyler (Mellem 10 og 50 per Na^+ ion, afhængig af elektrolytten og dens koncentration), kan sive ind i polymeren ved en langsommere proces drevet af en osmotisk trykforskel. På den måde vil der udveksles mange flere ioner og molekyler mellem polymeren og opløsningen, og dette giver en større udvidelse.

"Break-in" processen:

Ved at følge cyklingen af polymerfilmen på CV ses det umiddelbart, at den første reduktion skiller sig væsentligt ud fra den anden og de efterfølgende reduktioner (figur 12). Den første top er langt smallere og generelt bedre defineret (skarpere) end fra anden cyklus og frem. Desuden optræder den ved et noget lavere potential. Disse to forhold giver et vink om, at der næppe kan være tale om to ens cykler. Det mindre areal af anden reduktionstop tyder på, at det ikke alene kan være kationer, der vandrer ind i filmen, men at der sideløbende hermed også må være anioner, der vandrer ud. Dette stemmer overens med den dårligere definerede anden top, idet der nu er to modsatrettede ionbevægelser, der finder sted samtidigt. Der er ingen anioner, der kan vandre ud under første cyklus, idet der endnu ikke er trængt nogen ind i filmen. Når filmen er blevet cyklet så mange gange, at der ikke er nogen forskel imellem to på hinanden følgende cykler er systemet i et såkaldt *steady state*. Efter denne "break-in" proces er systemet i en mere veldefineret tilstand.



Figur 12. De første 20 reduktions/oxidations cykler af en PPy film i NaCl elektrolyt. Den største, meget skarpe, nedadvendte top repræsenterer den første reduktion, som altid afviger fra de følgende. Det skyldes at polymeren undergår en irreversibel konformationssændring efter første reduktion. Derefter nærmer den sig ved videre cykling en *steady state*.

Kationstørrelse og valens:

Det virker intuitivt korrekt at antage, at med en elektrolytopløsning med en rumlig stor kation vil det blive umuligt for kationen at vandre ind i og ud af polymeren. Derved vil man kunne fremtvinge en anionmekanisme. Hvis en kationmekanisme ønskes, vil man typisk vælge en lille kation (og eventuelt en stor anion).

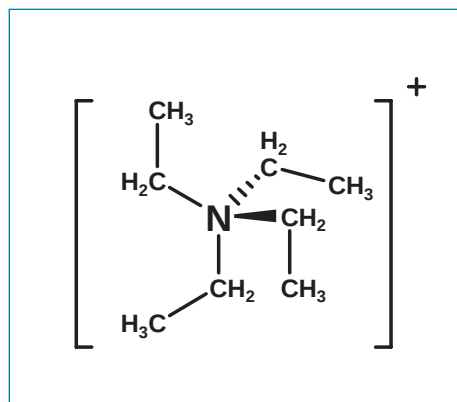
Hvis kationens valens (ladning) øges, vil ionen have sværere ved at vandre ud af polymeren på grund af de stærkere tiltrækningskræfter mellem kationen og dotant-anionen. Ved de typiske cyklingshastigheder vil kationen således blive inde i polymeren, og anionerne vil i stedet vandre ud for at opretholde ladningsneutraliteten – dvs. en anionmekanisme.

Overraskende resultater og uafklarede problemer

Ovenfor beskrevne mekanismer er dokumenteret af DTU og andre. I et forsøg på at fremtvinge en ren anionmekanisme blev den store og geometrisk tre-dimensionelle kation tetraethyl-ammonium-ionen (TEA^+) benyttet. Ved at undersøge mekanismerne under aktivering var resultaterne overraskende og i mod-

strid med tidligere opfattelser. I starten forekom en blandet mekanisme, men efterhånden som polymeren ”åbnes” ved gentagende cykling, giver det en mere ensartet kationmekanisme. Dette overraskende resultat er ikke fuldt forstået endnu, da en klar anionmekanisme var forventet ud fra betragtningen af kationens størrelse.

Der er altså mange uafklarede spørgsmål, der afventer yderligere forskning.



Figur 13. Tetraethyl-ammonium ionen (TEA^+) er ret stor og har en 3-dimensionel geometri. Oprindeligt blev det antaget at den derfor ikke ville kunne trænge ind i polymerfilmen.

Mekaniske begreber

Belastning (σ): Udtrykker hvor meget, der trækkes i polymeren. Idet F (Newton) angiver den påførte kraft og A_0 (m^2) tværsnitssarealet af polymeren, inden trækket påbegyndes, er belastningen (normalspændingen) givet ved

$$\sigma = F/A_0$$

Relativ udvidelse (ϵ): Udtrykker hvor meget polymeren udvider sig, når der påføres en belastning. Idet l_0 (m) angiver den oprindelige længde og Δl (m) udvidelsen af polymeren, er dennes procentuelle udvidelse givet ved

$$\epsilon = \Delta l/l_0 \cdot 100\%$$

Youngs modul (E): Ved små udvidelser gælder forholdet mellem belastning og udvidelse:

$$\sigma = E \cdot \epsilon \Leftrightarrow E = \sigma / \epsilon$$

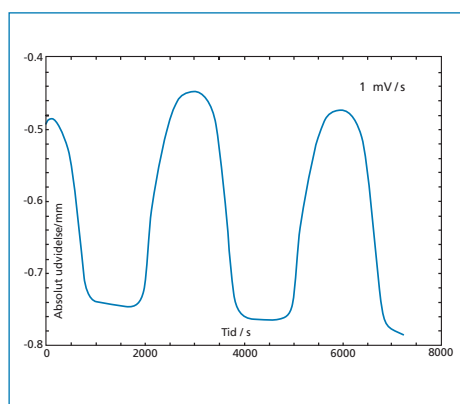
Det fremgår således, at Youngs Modul (elasticitetsmodulet) er proportionalitetsfaktoren mellem belastning og udvidelse. Denne bestemmes som hældningen af det tilnærmelsesvist lineære stykke, når σ afbildes som funktion af ϵ . Dette gælder kun for små udvidelser. Jo stejlere hældning (dvs. større Youngs modul) desto stivere er polymeren.

Aktuatorstype	Relativ udvidelse	Effekt	Maks. effektivitet	Relativ hastighed
-	(%)	kW/kg	(%)	-
Ledende polymerer	26	100-1000	< 1	langsom
Menneske muskel	20 - 40	0,1 - 1	35	moderat

Polymerens mekaniske egenskaber

En sammenligning af en ledende polymer med en menneskelig muskel, som naturen har haft millioner af års evolution til at udvikle, ses i tabellen. På en række felter er polymeren på højde med, eller overgår den menneskelige muskel, men det skal huskes at polymeren til de fleste anvendelser ikke skal erstatte en naturlig muskel. Mekanismen bag naturlige musklers arbejde er i øvrigt helt forskellig fra disse kunstige muskler.

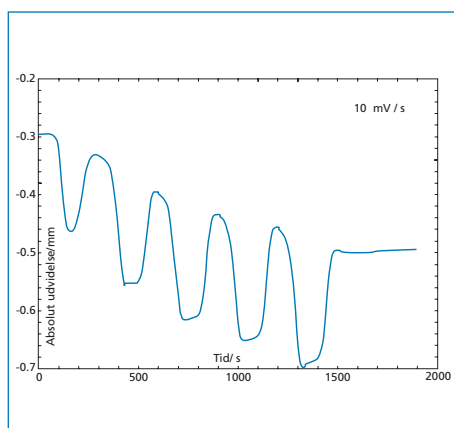
Gennem en årrække har forskere arbejdet på at opnå en stadig større udvidelse. Ved at cykle PPy/DBS i 0,1 M TEAC (tetraethyl-ammonium chlorid) langsomt (1 mV/s) opnås en udvidelse på 6,6 % (se figur 14). Cykles den samme polymer i stedet hurtigere (10 mV/s) opnås en udvidelse på kun 4,8 %. Se figur 15.



Figur 14. Længdeændringen af en 5 mm PPy kunstig muskel som reduceres og oxideres langsomt (cykelstid ca. 3000 s). Længdeændringen kan måles med en nøjagtighed på ca. 1/1000 mm.

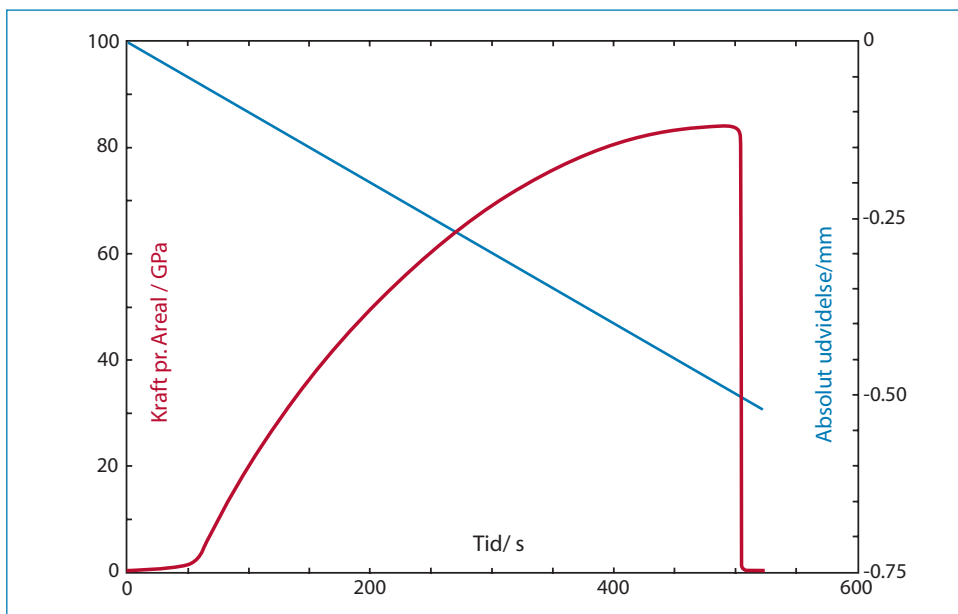
Denne forskel i udvidelsesgrad skyldes, at der under langsom cykling er tid til, at alle ionerne kan nå helt ind i og ud af polymeren således, at man får den maksimale udvidelse. Dette er der ikke tid til under den hurtigere cykling.

At opnå en stor udvidelse ved hurtig aktivering er en af de faktorer, der arbejdes ihærdigt på at optimere. En fremgangsmåde er anvendelse af avancerede aktuator design. Forskellige udformninger er fremstillet, såsom bølge- og spiralformer. Disse design giver en større total udvidelse.



Figur 15. Længdeændringen af en 5 mm PPy kunstig muskel som reduceres og oxideres 10 gange hurtigere end i figur 14 (cykelstid ca. 300 s). Ionerne har nu sværere ved at trænge helt ind i filmen, og den relative ændring bliver mindre.

Ledende polymerer er forholdsvis stærke. Dette kan bestemmes ved en brudstyrkemåling, hvor der trækkes i polymeren, indtil



Figur 16. PPy kunstig muskel (5 mm) bliver gradvist trukket længere (blå) i et styrkeeksperiment. De første ca. 50 s stiger kraften lineært med længden. Derefter trækkes indtil filmen knækker efter ca. 500 s.

denne knækker. Belastning samt udvidelse som funktion af tiden ses på figur 16. Det fremgår, at polymerfilmen langsomt bliver belastet med en stigende kraft, indtil bruddet indtræffer (rød kurve falder til 0 GPa). Indtil da udvides polymeren med konstant hastighed (blå linie).

Denne brudstyrkemåling viser, at polymerfilmen kan bære sin egen vægt hele 220.000 gange før den knækker!

Foruden den store brudstyrke har ledende polymerer potentielt en bemærkelsesværdigt stor effekt pr. vægtenhed – større end den menneskelige muskel.

Maksimal udvidelse, brudstyrke, energiindhold og effekt er typisk sammenligningsgrundlaget for polymerer kontra andre materialer. Det er derfor især forbedringer på disse områder, der har forskernes interesse, idet polymererne herved kan blive konkurrencedygtige på stadig flere anvendelsesområder. En afgørende faktor

er også hvor mange aktueringscykler polymeren kan tåle uden at ændre egenskaber væsentligt. På grund af bevægelsen af både flere ion-typer og solventmolekyler samt polymerens langsomme strukturændringer er volumen, kraft og position ikke nødvendigvis nøjagtig ens fra cyklus til cyklus. En forståelse af årsagerne til disse variationer vil kræve præcis viden om mekanismerne på molekylært plan.

Fremtidens forskning

Et billede tegner sig af en potentiel ny teknologi med et utal af muligheder, men der er stadig nogle afgørende områder, hvor en dybere forståelse er en forudsætning for forbedringer. Det er stadig uklart, hvorfor mekanismerne ændrer sig fra kation- til anion-domineret, når TEAC benyttes som elektrolyt i vandig opløsning. Ud fra tidligere teorier burde brug af denne elektrolyt resultere i en anionmekanisme – det har vist sig ikke at være tilfældet.

Hvorfor denne afvigelse forekommer, er endnu uvist. En dyberegående grundforskning på dette felt er påkrævet for at opnå fuldstændig forståelse for en polymeraktuators virkemåde. Denne forståelse vil sandsynligvis være afgørende for, at kunne designe og kontrollere virkningen som kunstig muskel.

Som led i udviklingen af en praktisk anvendelig polymeraktuator har polymerfilmens levetid en afgørende rolle. Der kan opereres med to typer levetider. Den første situation er den, hvor filmen aktivt bliver redox-cyklet (en begrænset levetid kan skyldes, at de mange volumenændringer efterhånden medfører delaminering fra NVC-laget). Den anden situation er den, hvor filmen henstår ubenyttet og langsomt degraderer (ledningsevnen falder, da de konjugerede polymerer ikke er stabile i længere tid ad gangen i kontakt med oxygen). Levetider

på op til 1 million cykler er dog demonstreret med specielle elektrolytter, så selve polymerens stabilitet er tilsyneladende ikke begrænsende.

Et afgørende aspekt inden for udviklingen af polymeraktuatorer er at overvinde det trade-off, der for øjeblikket er mellem udvidelse og aktueringshastighed. Jo tykkere (og dermed stærkere film), jo færre enkeltfilm må kombineres parallelt for at opnå en given styrke. Dette vil give et enklere (og billigere) design af den færdige aktuator.

Ledende polymerer er et område, der kan opleve hastig vækst i de kommende år, og hvor mulighederne for en kemisk forskningsindsats er talrige. Der er altså mange chancer for, at initiativrige unge studerende kan yde afgørende bidrag.

Forfattere



Civilingeniør-studerende
Nadia Bachmann
Luciv



Civilingeniør-studerende
Kasper Torp Madsen



Civilingeniør-studerende
Mads Møller Nielsen



Civilingeniør-studerende
Peter Nicolai Ravnborg
Vennestrom



Lektor Steen Skaarup