

K26

**Andrzej BERNASIK^a, Jadwiga WŁODARCZYK-MIŚKIEWICZ^a,
Jakub HABERKO^a, Wojciech ŁUŻNY^a, Kazimierz KOWALSKI^b,
Joanna RACZKOWSKA^c, Jakub RYSZ^c, Andrzej BUDKOWSKI^c
i Jerzy JEDLIŃSKI^d**

^a Wydział Fizyki i Informatyki Stosowanej, Akademia Górniczo-Hutnicza, Kraków, al. Mickiewicza 30

^b Wydział Metalurgii i Inżynierii Materiałowej, Akademia Górniczo-Hutnicza, Kraków, al. Mickiewicza 30

^c Wydział Fizyki, Astronomii i Informatyki Stosowanej, Uniwersytet Jagielloński, Kraków, ul. Reymonta 4

^d Wydział Inżynierii Materiałowej i Ceramiki, Akademia Górniczo-Hutnicza, Kraków, al. Mickiewicza 30,
Pracownia Spektroskopii Powierzchni ŚLAFiBS, Uniwersytet Jagielloński, Kraków, ul. Reymonta 23

Separacja faz w cienkowarstwowych mieszaninach polianilina – polistyren

Wstęp

Otrzymanie materiału przezroczystego, łatwo obrabialnego i przewodzącego prąd elektryczny jest celem badań wielu grup badawczych, co wynika z potencjalnych możliwości stosowania go w technice. Jednym ze sposobów uzyskania takiego materiału jest zmieszanie polimeru konwencjonalnego z polimerem przewodzącym. Jest to jednak proces złożony, gdyż polimery te z racji różnej budowy i natury oddziaływań tworzą układy trudno mieszalne. O własnościach takiego układu między innymi decyduje morfologia mieszaniny, która tworzy się na skutek separacji faz w trakcie preparatyki. Do tej pory badania skupione były przede wszystkim nad poznaniem własności warstw grubych ($> 1 \mu\text{m}$), tj. takich gdzie oddziaływania mieszaniny z powierzchniami ograniczającymi (warstwa-podłoże i powierzchnia swobodna: gaz-warstwa) były zaniedbywane. Natomiast, bogata już literatura dotycząca cienkich warstw mieszanin polimerów konwencjonalnych wskazuje, iż morfologia cienkiej warstwy może być kontrolowana przez dobór fizykochemicznych parametrów powierzchni ograniczających [1] (np. przez jednorodne [2] lub modulowane napięcie powierzchniowe podłoża [3]).

Celem tej pracy jest określenie wpływu warunków preparatyki i roli powierzchni ograniczających na morfologię faz tworzącą się w cienkiej warstwie mieszaniny polimer przewodzący prąd elektryczny – polimer konwencjonalny.

Jako polimer przewodzący wybrano polianilinę (PANI) domieszkowaną kwasem kamforosulfonowym (CSA), a jako polimer konwencjonalny — polistyren (PS). Rozkład polimerów w warstwie został wyznaczony metodą spektroskopii mas jonów wtórnych (Secondary Ion Mass Spectrometry — SIMS). Metoda ta oparta na zjawisku rozpylania jonowego pozwala identyfikować poszczególne składniki poprzez rejestrację charakterystycznych jonów. Takimi jonami dla polianiliny jest $^{26}\text{CN}^-$, natomiast dla CSA — $^{32}\text{S}^-$. Rejestracja natężenia tych jonów względem czasu rozpylania umożliwia określenie położenie składnika względem głębokości (profil), natomiast uwzględniając miejsce emisji można określić rozkład powierzchniowy (mapa).

Preparatyka

Do badań wykorzystano polianilinę syntezowaną według powszechnie przyjętej procedury [4] lub zakupioną w firmie Aldrich o znanej masie cząsteczkowej 5k i 65k oraz polistyren o różnych masach cząsteczkowych: 1.5k, 125k i 2.5M. Polianilinę domieszkowano kwasem kamforosulfonowym w stosunku molowym 1:2 CSA do grup N-fenylowych PANI równocześnie rozpuszczając w chloroformie. Stężenie roztworu wyznaczono przez pomiar masy po odparowaniu znanej objętości roztworu, uprzednio filtrowanej przez filtr Watman (Puradisc 25 TF 0,2 μm). Cienkie warstwy otrzymywano metodą spin-castingu poprzez wykraplanie roztworu przez taki sam filtr na wirującą płytkę krzemową pokrytą złotem. Zastosowanie filtrów pozwoliło na eliminację nierozpuszczonych aglomeratów PANI(CSA) o średnicy większej niż 0.2 μm . Składy roztworów zawierały się w granicach: 1 ÷ 4 mg PANI(CSA) + 3 ÷ 10 mg PS w 1 cm^3 CHCl_3 . Prędkość obrotowa podkładu wynosiła 1000 lub 3000 obr./min. Warstwy przygotowywano w kontrolowanej atmosferze o różnej wilgotności.

Wstępną analizę otrzymanych warstw przeprowadzono przy użyciu mikroskopu optycznego. Powierzchniowy i głębokościowy rozkład faz badano metodą SIMS wykorzystując urządzenie firmy VSW Scientific Instruments Ltd. Powierzchnie o wymiarach $100\mu\text{m}\times 100\mu\text{m}$ bombardowano wiązką jonów Ga^+ o energii od 5 do 25 keV i natężeniu od 1 do 4 nA. Jony wtórne analizowano w kwadrupolowym spektrometrze masowym. Głębokościowa i powierzchniowa zdolność rozdzielcza wynosiła odpowiednio 10 nm i 1 μm [5]. Morfologię powierzchni badano przy wykorzystaniu mikroskopu sił atomowych AFM [6].

Wyniki badań i dyskusja

Profile SIMS prezentowane na rys. 1 i 3 przedstawiają rozkład PANI i CSA względem głębokości. Natężenie rejestrowanych jonów zostało znormalizowane w taki sposób, że wartość 1 odpowiada średniej wartości stężenia analizowanego

składnika w warstwie. Czas rozpylania został przeliczony na głębokość mierzoną od powierzchni swobodnej warstwy przy uwzględnieniu szybkości rozpylania wyznaczonej w osobnym eksperymencie dla tego typu układów. Ostro zarysowana granica pomiędzy warstwą polimeru a podłożem świadczy, iż obie powierzchnie ograniczające warstwę są do siebie równoległe, a chropowatość powierzchni swobodnej jest niewielka. Potwierdzają to pomiary AFM dla warstwy rozlewanej w atmosferze suchej, gdzie $R_a < 1$ nm.

Wyniki wskazują, iż rozkład polimerów silnie zależy od wilgotności atmosfery, w jakiej tworzona była warstwa (rys. 1). Rozlewanie w atmosferze argonu (wilgotność 0%) powoduje silną segregację polianiliny do powierzchni złota. Wielkość tej segregacji praktycznie nie zależy od masy cząsteczkowej PANI. Obserwowane wzbogacenie PANI(CSA) może podnieść przewodnictwo elektryczne w tym obszarze. Wyższe przewodnictwo powierzchni będącej w kontakcie z podłożem od przewodnictwa powierzchni swobodnej było już obserwowane dla grubych warstw mieszanin polianiliny [7].

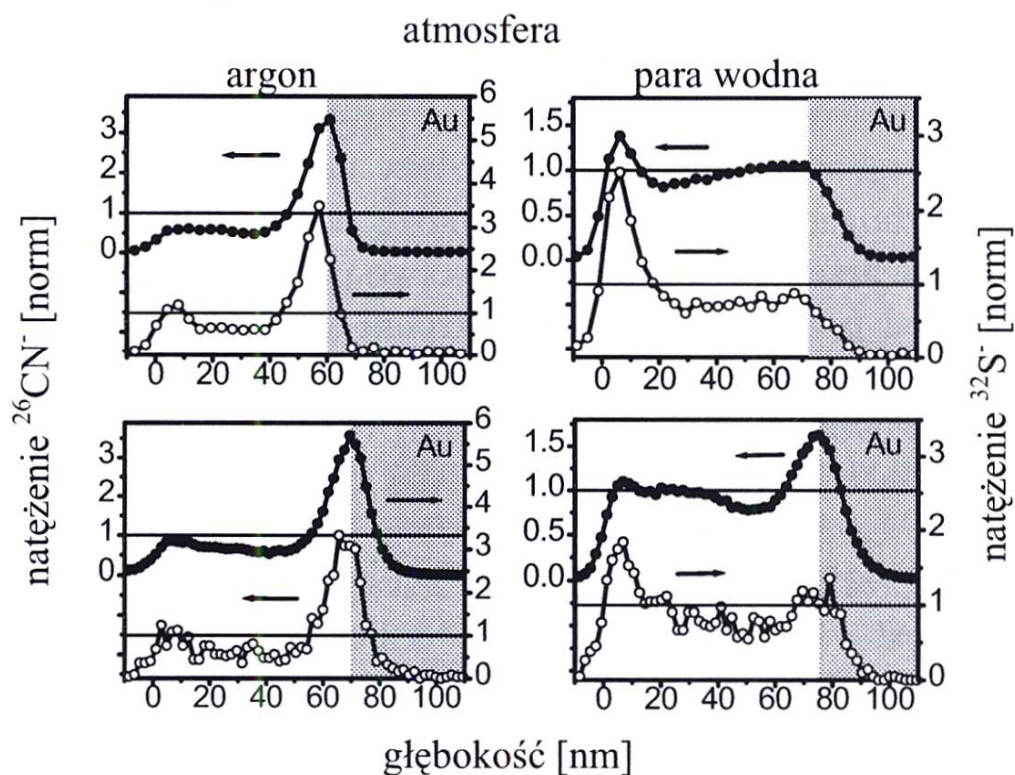
Obecność pary wodnej (wilgotność 100%) w sposób zdecydowany wstrzymuje segregację PANI. Wyniki wskazują, iż dla małej masy cząsteczkowej PANI segregacji do powierzchni złota w ogóle się nie obserwuje, natomiast widoczne jest wzbogacenie powierzchni swobodnej warstwy (rys. 1b, 1d).

Interesujące jest porównanie ułożenia domieszki CSA względem PANI w badanych układach. O ile dla warstw rozlewanych w atmosferze suchej profile obu składników pokazują taką samą zależność, to dla warstw rozlewanych w atmosferze pary wodnej ułożenie ich względem siebie jest zasadniczo różne. Wyraźnie obserwuje się, iż do powierzchni swobodnej silniej segreguje CSA niż PANI. Obserwację tę można tłumaczyć wypieraniem domieszki CSA z łańcucha polianiliny przez cząsteczki wody, która zachodzi w całej objętości tworzącej się warstwy. Zjawisko wypierania domieszki przez cząsteczki wody było obserwowane dla mieszaniny PANI(HCl)/Nylon [8]. Uwolniona domieszka może dyfundować i segregować do powierzchni lub tworzyć aglomeraty. Profile wskazują, iż grubość warstwy wzbogaconej w CSA nie przekracza 30 nm. Aglomeraty natomiast tworzą kolumny oparte na podłożu o średnicy kilku mikrometrów. Wskazują na to mapy SIMS rozkładu powierzchniowego składników zmierzone na kolejnych głębokościach warstwy (rys. 2). Podwyższone natężenie sygnału odpowiadającego za obecność CSA koresponduje z brakiem sygnału od PANI w tych miejscach mierzonego na większej głębokości.

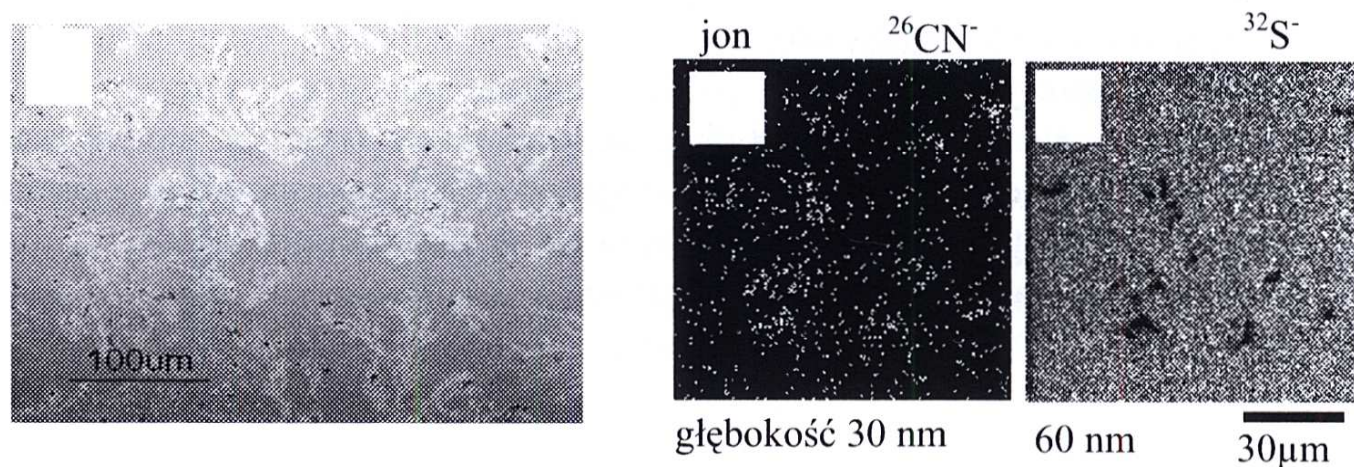
Na wszystkich przedstawionych profilach (rys. 1) można zauważyć, że ze wzrostem stężenia PANI w warstwie powierzchniowej pojawia się druga, zubożona warstwa (o stężeniu PANI niższym od średniego). Tak więc w układach tworzy się struktura lamelarna z warstw o różnym stężeniu polimerów.

Badania dla warstw tworzonych w atmosferze suchej wskazują, iż budowa takiego układu zależy od ruchliwości składników oraz czasu tworzenia warstwy [9]. Parametry te były kontrolowane odpowiednio przez masę cząsteczkową PS oraz prędkość obrotową podłoża. Zwiększając masę cząsteczkową PS, przy tej

samej prędkości obrotowej należy się spodziewać, iż transport polimerów w trakcie tworzenia się warstwy będzie spowolniony. Objawia się to krótszym zasięgiem dyfuzji, co w konsekwencji prowadzi do powstania cieńszej warstwy zubożonej. Efekt ten zaobserwowano przy zwiększeniu masy cząsteczkowej PS z 1.5k do 125k (rys. 3a, 3b). Zmniejszenie prędkości obrotowej podkładu powoduje wydłużenie czasu dochodzenia układu do równowagi i powstanie znacznie grubszych warstw.

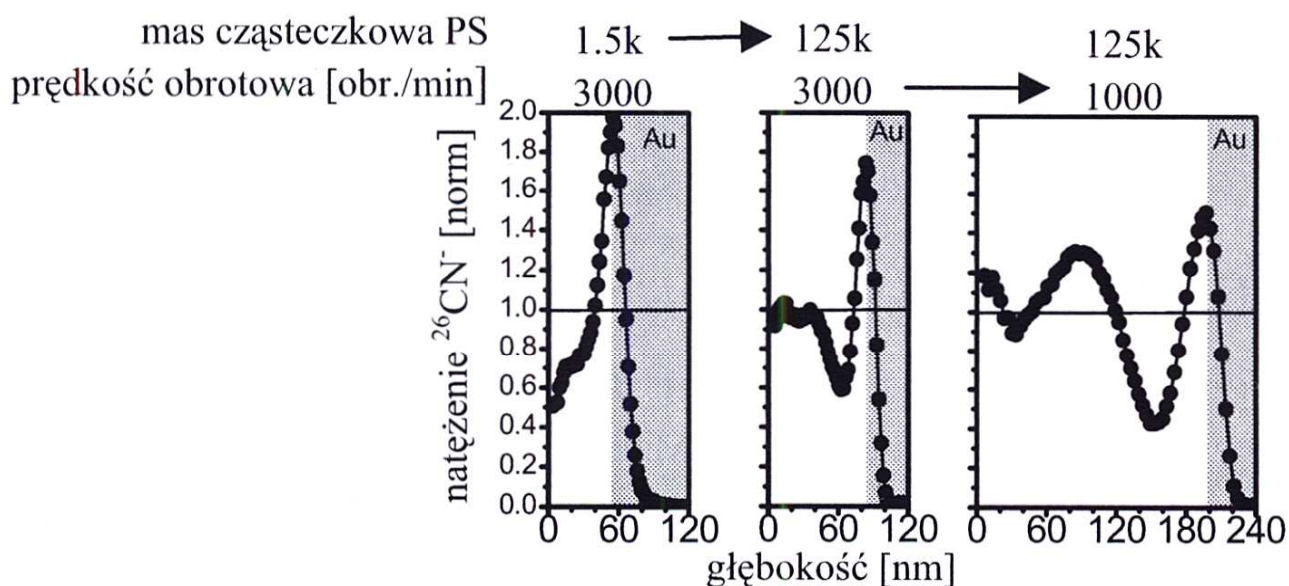


Rys. 1. Profile SIMS rozkładu PANI ($^{26}\text{CN}^-$, ●) oraz domieszki CSA ($^{32}\text{S}^-$, ○) względem głębokości dla warstw otrzymanych z PANI o masie cząsteczkowej 5k (a, b) i 65k (c, d) i PS o masie cząsteczkowej 125k rozlewanych w atmosferze suchej (argon, wilgotność 0%) (a, c) oraz pary wodnej (wilgotność 100%) (b, d) przy prędkości 1000 obr./min (skład roztworu: 4mg PANI(CSA), 5mg PS w 1 cm³ CHCl₃)



Rys. 2. Obraz z mikroskopu optycznego (a) oraz mapy SIMS rozkładu CSA (b) i PANI (b) na różnych głębokościach w tym samym miejscu dla warstwy o składzie 4mg PANI(CSA), 5mg PS w 1 cm³ CHCl₃ otrzymanej w atmosferze pary wodnej

Ilustruje to kolejny etap eksperymentu (rys. 3c), gdzie przy tej samej masie cząsteczkowej PS (125k) zmniejszono prędkość obrotową z 3000 do 1000 obr./min. W warstwie tej oprócz segregacji PANI do złota i warstwy zubożonej powstała wyraźnie wyróżniająca się trzecia warstwa o podwyższonym stężeniu PANI. Widoczne są również kolejne o zmiennym stężeniu polimerów. Powstanie warstwy środkowej musiało być wywołane transportem PANI w kierunku wzrastającego stężenia tego składnika. Takie zjawisko, wskazujące na ujemną wartość współczynnika dyfuzji, związane jest ze spinodalnym rozkładem fazowym. W badanym układzie obecność powierzchni ograniczających i związana z nią segregacja powoduje uporządkowanie tego procesu tworząc układ lamelarny. Do tej pory taki rozkład obserwowany był jedynie w trakcie wygrzewania cienkich warstw polimerowych mieszanin polimerowych. W tym przypadku zjawisko to zarejestrowano w trakcie odparowania rozpuszczalnika i jak dotąd nie było opisywane w literaturze.



Rys. 3. Profile SIMS dla warstw PANI ($^{26}\text{CN}^-$) otrzymanej w syntezie i PS o różnej masie cząsteczkowej otrzymanych dla różnej prędkości obrotowej w warunkach atmosfery suchej (skład roztworu: 2mg PANI(CSA), 9mg PS w 1 cm³ CHCl₃)

Podsumowanie

Prowadzone badania wskazują, iż przy porządkowaniu domen fazowych w mieszaninach polimerów konwencjonalnych i przewodzących prąd elektryczny istotną rolę odgrywają powierzchnie ograniczające, które mogą indukować lamelarny rozkład faz. Rozkład taki może jednak być zaburzony warunkami preparatyki np.: wilgotnością atmosfery.

Na uwagę zasługują możliwości badawcze spektroskopii mas jonów wtórnych (SIMS), które pozwalają wyznaczać rozkład składników mieszanin poli-

merowych w submikronowych warstwach. Metoda ta, jak dotąd, rzadko jest stosowana w badaniach tego typu układów.

Podziękowanie

Praca finansowana ze środków Komitetu Badań Naukowych.

Literatura

- [1] Budkowski A., Bernasik A., Cyganik P., Rysz J., Brenn R., *e-Polymers* **006** (2002) i odnośniki tam zawarte.
- [2] Bernasik A., Rysz J., Budkowski A., Brenn R., Kowalski K., Camra J., Jedlinski J., *Eur. Phys. J. E* **12**, 211 (2003).
- [3] Cyganik P., Budkowski A., Steiner U., Rysz J., Bernasik A., Walheim S., Postawa Z., Raczkowska J., *Europhys. Lett.* **62**, 855 (2003).
- [4] MacDiarmid A.G., Chiang J-C., Richter A.F., Somassiri N.L., Epstein A.J., *Conducting polymers*, ed; L. Alcacér 105 (D. Reidel, Dordrecht, 1987).
- [5] Bernasik A., Rysz J., Budkowski A., Kowalski K., Camra J., Jedlinski J., *Macromol. Rapid Commun.* **22**, 829(2001).
- [6] Cyganik P., Budkowski A., Raczkowska J. and Postawa Z., *Surface Science* **507 – 510**, 700 (2002).
- [7] Barra G.M.O., Leyva M.E.L., Soares B.G., Sens M., *Synth. Met.*, **130**, 239 (2002).
- [8] Neon. G., Tay B.K., Kang E.T., *Polymer* **41**, 9 (2000).
- [9] Bernasik A., Włodarczyk-Miśkiewicz J., Łużny W., Kowalski K., Raczkowska J., Rysz J., Budkowski A., *Synthetic Metals*, **144**, 253 (2004).