

1. Wstęp

Polimery - zwłaszcza naturalne - są od dawna wykorzystywane przez człowieka. Jednak dopiero gwałtowny rozwój przemysłu i techniki w dwudziestym wieku przyniósł wzrost zainteresowania tymi molekułami, których nietypowa, łańcuchowa budowa pociąga za sobą szereg unikalnych fizycznych właściwości. Możliwość tworzenia nowych materiałów o zadanych parametrach fizycznych, nie tylko przez syntezę nowych polimerów, lecz także przez tworzenie mieszanin polimerowych sprawiła, że fizyka polimerów stała się w ciągu ostatnich kilkudziesięciu lat jedną z najszybciej rozwijających się dziedzin nauki.

Na szczególną uwagę zasługują cienkie warstwy polimerowe, które znalazły zastosowanie przede wszystkim jako warstwy pokryciowe, spełniające różnorodne zadania – maski litograficzne, warstwy antyodbiciowe, antykorozyjne lub przewodzące.

Jednak fizyka polimerów jest interesująca nie tylko ze względu na jej techniczne zastosowania. Bogactwo zjawisk fizycznych towarzyszących procesowi mieszania polimerów i tworzenia cienkiej warstwy sprawia, że próby ich teoretycznego opisu napotyka na wiele trudności. Stworzenie więc teorii pozwalających na pełny opis tych zjawisk jest ciągle wyzwaniem dla naukowców zajmujących się polimerami.

2. Podstawy teoretyczne

Teoria opisująca własności stopów polimerowych powstała już w latach czterdziestych ubiegłego stulecia. Stworzyli ją Flory i Huggins. Jej podstawą jest model sieciowy i przybliżenie średniego pola [BAT,BUD,RYS].

2.1. Teoria Flory’ego – Hugginsa

Warunki stabilności układu są określona poprzez własności entalpii swobodnej mieszania G (funkcji Gibbsa, *free energy of mixing* w literaturze anglosaskiej). Funkcja ta wyraża się wzorem :

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S \quad (1)$$

a jej zachowanie w zależy od dwóch wzajemnie konkurujących czynników – entropii mieszania ΔS i entalpii oddziaływania ΔH . Aby znaleźć postać tych czynników konieczne jest przyjęcie pewnego modelu, który pozwoli na ich wyliczenie. Podstawą teorii Flory’ego – Hugginsa, opisującej mieszalność binarnej mieszaniny polimerów jest model sieciowy, w którym każdy węzeł sieci zajęty jest przez segment polimeru A lub B a rozmieszczenie każdego łańcucha polimerowego otrzymuje się poprzez błędzenie przypadkowe segmentu.

Zgodnie z tą teorią entalpia oddziaływania na jeden węzeł sieci dana jest wzorem :

$$\frac{\Delta H}{k_B T} = \chi \Phi_A \Phi_B \quad (2)$$

gdzie χ - parametr oddziaływania;

$\Phi_{A(B)}$ - frakcja objętościowa węzłów sieci zajętych przez segmenty polimeru A(B),

zwana dalej koncentracją polimeru A(B);

k_B - stała Boltzmannna.

Teoria Flory'ego – Hugginsa zakłada, że potencjał oddziaływania nie zależy od temperatury. Z założenia tego wynika temperaturowa zależność parametru oddziaływania χ :

$$\chi \propto \frac{1}{T}.$$

Kombinatoryczna entropia mieszania dla polimerów dana jest wzorem :

$$S = -k_B \left(\frac{\phi_A}{N_A} \ln \phi_A + \frac{\phi_B}{N_B} \ln \phi_B \right) \quad (3)$$

gdzie : $N_{A(B)}$ – stopień polimeryzacji polimeru A(B).

Zależność ta jest analogiczna do entropii mieszania prostych cieczy. Różni się od niej jedynie o czynnik $\frac{1}{N}$, wynikający z faktu, że N segmentów (merów) połączonych w łańcuch nie może niezależnie obsadzać węzłów sieci.

Po podstawieniu wzorów (2) i (3) do (1) otrzymujemy postać entalpii swobodnej mieszania dla układu polimerów A i B :

$$\frac{\Delta G}{k_B T} = \frac{\phi_A}{N_A} \ln \phi_A + \frac{\phi_B}{N_B} \ln \phi_B + \chi \phi_A \phi_B \quad (4)$$

Model Flory'ego – Hugginsa zakłada, że objętości segmentów obu polimerów są jednakowe. Przy takim założeniu frakcje objętościowe (koncentracje) obu polimerów są związane :

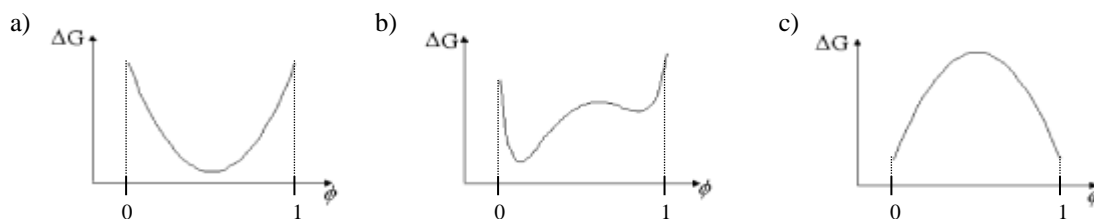
$$\phi_A + \phi_B = 1$$

Jeśli przyjmiemy, że koncentracja polimeru A $\phi_A = \phi$, to wzór (4) przyjmie postać :

$$\frac{\Delta G}{k_B T} = \frac{\phi}{N_A} \ln \phi + \frac{1-\phi}{N_B} \ln(1-\phi) + \chi \phi(1-\phi)$$

2.2. Równowagi fazowe

Mieszanina polimerowa może tworzyć układ jednofazowy lub składający się z dwóch rozdzielonych faz o różnych koncentracjach. Informację o tym, jaki układ jest dla danej mieszaniny preferowany odczytać można z krzywizny wykresu obrazującego zależność zmiany funkcji Gibbsa ΔG od koncentracji jednego z polimerów ϕ [PRZ]. Jeśli wzajemna rozpuszczalność składników jest nieograniczona wykres $\Delta G(\phi)$ tworzy w całym zakresie koncentracji krzywą wklęsłą (Rysunek 1a). Przy ograniczonej rozpuszczalności składników krzywa ta przyjmuje bardziej złożoną postać, a znak jej krzywizny staje się przemienny (Rysunek 1b). W granicznym przypadku, gdy mieszalność składników jest równa zeru, wykres $\Delta G(\phi)$ jest krzywą wypukłą (Rysunek 1c).



Rysunek 1. Stabilność mieszaniny polimerowej : a) mieszalność nieograniczona; b) mieszalność ograniczona; c) brak mieszalności

Kształt funkcji $\Delta G(\phi)$ dla danego układu zmienia się w funkcji temperatury. W sytuacji gdy mieszalność układu jest częściowa, krzywe przedstawiające wykres funkcji $\Delta G(\phi)$ posiadają dwa minima i jedno lokalne maksimum (Rysunek 2a). Zbiór wszystkich punktów przegięcia, na krzywych wyznaczonych dla różnych temperatur, tworzy krzywą zwaną spinodą (Rysunek 2b). Jest ona określona równaniem :

$$\frac{\partial^2}{\partial \phi^2} (\Delta G) = 0$$

Prosta będąca jednocześnie styczną dla dwu punktów krzywej $\Delta G(\phi)$, czyli prosta spełniająca warunek :

$$\left. \frac{\partial(\Delta G)}{\partial \phi} \right|_{\phi=\phi_1} = \left. \frac{\partial(\Delta G)}{\partial \phi} \right|_{\phi=\phi_2} = \frac{\Delta G(\phi_1) - \Delta G(\phi_2)}{\phi_1 - \phi_2}$$

wyznacza koncentracje dwóch współistniejących faz: ϕ_1 i ϕ_2 .

Warunek wspólnej stycznej jest równoważny warunkowi równości potencjałów chemicznych obu polimerów :

$$\begin{aligned} \mu_A(\phi_1) &= \mu_A(\phi_2) \\ \mu_B(\phi_1) &= \mu_B(\phi_2) \end{aligned}$$

Zbiór wszystkich punktów ϕ_1 i ϕ_2 wyznaczonych w ten sposób dla różnych temperatur wyznacza krzywą zwaną binodą (Rysunek 2b).

Temperatura, dla której binoda i spinoda osiągają wspólną wartość nosi nazwę temperatury krytycznej T_c . W temperaturze tej układ przechodzi z obszaru jednofazowego do obszaru dwufazowego. Koncentrację, dla której to następuje nazywamy koncentracją krytyczną ϕ_c . Dla mieszanin polimerowych koncentracja krytyczna zależy od stopnia polimeryzacji obu polimerów :

$$\phi_c = \frac{\sqrt{N_B}}{\sqrt{N_A} + \sqrt{N_B}}$$

Można także określić krytyczny parametr oddziaływania χ_c . Jest on odwrotnie proporcjonalny do temperatury krytycznej a jego wartość dla danej mieszaniny wyznacza zależność :

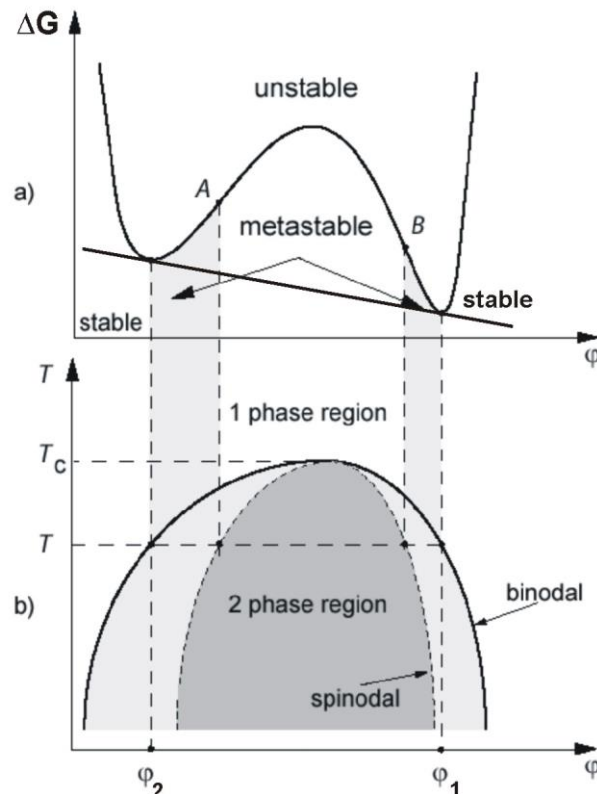
$$\chi_c = \frac{(\sqrt{N_A} + \sqrt{N_B})^2}{2N_A N_B}$$

Dla większości mieszanek polimerowych parametr oddziaływania między segmentami maleje wraz ze wzrostem temperatury. Ponieważ od tego zależy mieszalność układu, zatem rośnie ona wraz ze wzrostem temperatury. Po osiągnięciu pewnej charakterystycznej dla danej mieszaniny temperatury, zwanej górną krytyczną temperaturą rozpuszczania (UCST – *Upper Critical Solution Temperature*) układ przechodzi z obszaru dwufazowego do obszaru jednofazowego.

Niektóre mieszaniny polimerów charakteryzują się zwiększoną mieszalnością w podwyższonych temperaturach. Aby przeprowadzić taki układ do obszaru dwufazowego należy obniżyć temperaturę aż osiągnie ona wartość mniejszą niż pewna charakterystyczna temperatura zwana dolną krytyczną temperaturą rozpuszczania (LCST – *Lower Critical Solution Temperature*).

Binoda i spinoda dzielą diagram fazowy na trzy obszary (Rysunek 2b):

- jednofazowy – na zewnątrz ramion binody;
- dwufazowy metastabilny – zawarty między binodą a spinodą;
- dwufazowy niestabilny – pomiędzy ramionami spinody.



Rysunek 2. Schemat tworzenia diagramu fazowego dla binarnej mieszanki polimerowej z UCST.

Strzałka ukazuje kierunek hartowania (*temperature quench*).

W temperaturze pokojowej RT przygotowana mieszanina jest jednorodna.

W obszarze jednofazowym układ jest całkowicie mieszalny, w obszarze dwufazowym – mieszalność jest częściowa lub jej nie ma (wtedy koncentracja współmieszczenia $\phi_1 = 0$ i $\phi_2 = 1$).

2.3. Podział fazowy

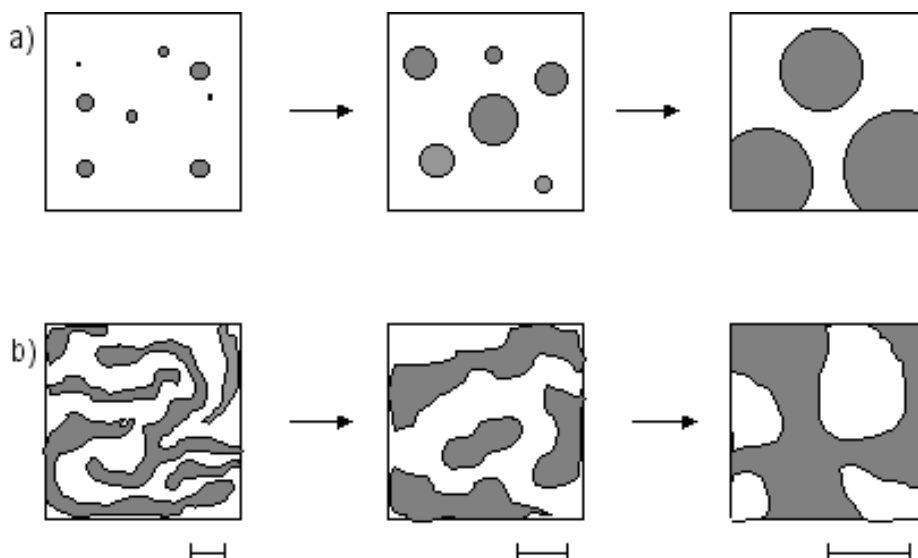
W obszarze jednofazowym mieszanina polimerowa jest jednorodna. Przeprowadzenie jej do obszaru dwufazowego powoduje separację faz, która jest zapoczątkowana przez fluktuacje koncentracji [BAT]. Separacja ta może zachodzić na dwa sposoby :

- poprzez nukleację i wzrost, jeśli obszar do którego została przeprowadzona mieszanina jest metastabilny;
- poprzez dekompozycję spinodalną, jeśli obszar ten jest niestabilny.

Pierwszy sposób – nukleacja i wzrost (Rysunek 3a) – polega na tworzeniu zarodków nowej fazy, które następnie zwiększają swoje rozmiary [PRZ]. Zarodki te są oddzielone od otoczenia powierzchnią międzyfazową, na utworzenie której potrzebna jest pewna energia. Ponieważ do stworzenia zarodka potrzebna jest pewna energia aktywacji, układ pozostaje stabilny względem małych fluktuacji koncentracji. Dopiero duże fluktuacje mogą zapoczątkować podział fazowy. Wzrost zarodków jest możliwy dzięki przyłączaniu do nich nowych cząsteczek, niesionych przez strumień dyfuzji o dodatnim współczynniku dyfuzji D , aż do osiągnięcia w otoczeniu kropelek koncentracji współistnienia. Dalszy wzrost zachodzi przez koalescencję (łączenie się) zarodków lub przez wzrost jednych kosztem zanikania innych.

Drugi sposób podziału fazowego – dekompozycja spinodalna (Rysunek 3b) – zachodzi spontanicznie. Oznacza to, że aby go zapoczątkować nie potrzeba żadnej energii aktywacji – układ jest niestabilny względem dowolnie małych fluktuacji stężenia. W początkowym etapie dekompozycji spinodalnej amplituda fluktuacji koncentracji, opisywanych stałym wektorem falowym q_m zaczyna eksponencjalnie rosnąć z czasem [BAT,BUD,PRZ]. Wzrost ten jest zasilany strumieniem cząstek o ujemnym współczynniku dyfuzji D . W wyniku tych fluktuacji tworzy się nieuporządkowana, dwójciągła struktura (Rysunek 3b) o charakterystycznym rozmiarze d_0 , kontrolowanym przez tzw. głębokość hartowania $|\chi - \chi_s|$, gdzie χ_s jest wartością χ na spinodzie. Im większa jest głębokość hartowania, tym mniejsze są charakterystyczne rozmiary d_0 .

Utworzoną strukturę można opisywać także jako superpozycję fal koncentracji o stałym wektorze falowym q_m i przypadkowym kierunku i fazie. Zaraz po jej utworzeniu układ zaczyna dążyć do minimalizacji energii powierzchni międzyfazowej poprzez powiększanie rozmiaru struktury. W końcu etapu pośredniego rozkładu spinodalnego domeny faz osiągają koncentrację współistnienia ϕ_1 i ϕ_2 . Dalszemu wzrostowi rozmiaru domen d_0 nie towarzyszy już wzrost amplitudy fluktuacji koncentracji. Domeny wzrastają wskutek przesuwania położenia powierzchni rozdziału współistniejących faz ϕ_1 i ϕ_2 .



Rysunek 3.[BAT] Separacja fazowa mieszanin polimerowych:
a) nukleacja i wzrost; b) dekompozycja spinodalna

Podział fazowy można zainicjować poprzez sprowadzenie mieszanki polimerowej do wielofazowego obszaru na diagramie fazowym. Można tego dokonać za pomocą :

- hartowania temperaturowego (*temperature quench*);
- hartowania rozpuszczalnikowego (*solvent quench*).

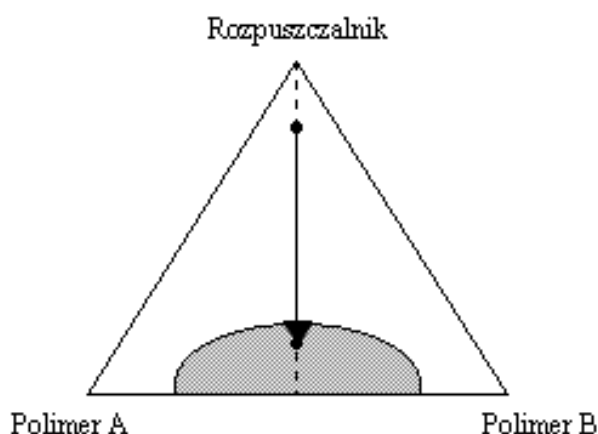
2.3.1. Hartowanie temperaturowe

Hartowanie temperaturowe (Rysunek 2b) związane jest ze zmianą temperatury mieszaniny słabo niemieszalnych polimerów. W temperaturze pokojowej (RT) przygotowana techniką spin – castingu (Rozdział 2.4) mieszanina jest jednorodna. Aby zapoczątkować podział fazowy, konieczna jest zmiana jej temperatury tak, aby spełnione były dwa warunki :

- $T > T_g$
gdzie T_g – temperatura zeszklenia
Spełnienie tego warunku umożliwia przemieszczanie się molekuł polimerów w mieszaninie;
- $T < T_c$
Spełnienie tego warunku gwarantuje, że znajdujemy się w obszarze wielofazowym, w którym separacja faz jest możliwa.

2.3.2. Hartowanie rozpuszczalnikowe

Hartowanie rozpuszczalnikowe polega na zmianie koncentracji rozpuszczalnika w mieszaninie silnie niemieszalnych polimerów. Diagram fazowy dla takiego trójskładnikowego układu nosi nazwę trójkąta stężeń Gibbsa (Rysunek 4). Jest to trójkąt



Rysunek 4.[KAR] Diagram fazowy układu potrójnego: dwóch polimerów i rozpuszczalnika:
Obszar szary – układ dwufazowy; obszar biały – układ jednofazowy

równoboczny, którego wierzchołki reprezentują czyste składniki mieszaniny, boki - stężenia mieszanin dwuskładnikowych a każdy punkt w jego wnętrzu wyznacza stężenie układu trójskładnikowego [KAR]. Aby określić stężenie składników odpowiadające dowolnemu punktowi wewnątrz trójkąta stężeń Gibbsa należy punkt ten połączyć ze wszystkimi bokami trójkąta odcinkami do nich prostopadłymi. Zawartość procentową danego składnika w mieszaninie określa długość odcinka leżącego naprzeciw wierzchołka opisującego ten właśnie składnik. Przyjmuje się, że suma długości wszystkich trzech odcinków wynosi 100%.

Strzałka na rysunku 4 reprezentuje „drogę”, którą przechodzi układ podczas hartowania rozpuszczalnikowego. W każdym jej punkcie wzajemna koncentracja polimerów A i B jest stała, zmienia się jedynie koncentracja rozpuszczalnika. Taki sposób przedstawiania hartowania rozpuszczalnikowego nie jest oparty na ścisłych wyliczeniach a jedynie na analogii do układów dwuskładnikowych. Podejście to jest słuszne przy założeniu, że straty ciepła podczas odparowania rozpuszczalnika są zanedbywalne a polimery A i B nie są lotne [GUT].

Ścisły opis układu trójskładnikowego wymaga zastosowania uogólnionej teorii Flory’ego – Hugginsa, uwzględniającej obecność rozpuszczalnika w układzie. W teorii tej entalpia swobodna mieszania dane jest wzorem :

$$\frac{\Delta G}{k_B T} = \frac{\phi_A}{N_A} \ln \phi_A + \frac{\phi_B}{N_B} \ln \phi_B + \phi_S \ln \phi_S + \chi \phi_A \phi_B + \chi_{AS} \phi_A \phi_S + \chi_{BS} \phi_B \phi_S$$

gdzie : ϕ_S – koncentracja rozpuszczalnika;

$\chi_{A(B)S}$ – parametr oddziaływania polimeru A(B) z rozpuszczalnikiem.

Ponieważ oba polimery są rozpuszczalne we wspólnym rozpuszczalniku to spełnione są nierówności :

$$\chi_{AS} < \chi$$

$$\chi_{BS} < \chi$$

a zatem dominującym parametrem jest χ .

2.4. Technika spin – castingu

Spin – casting jest jedną z najczęściej wykorzystywanych technik wytwarzania cienkiej warstwy. Polega ona na gwałtownym odparowaniu rozpuszczalnika z wieloskładnikowej mieszaniny umieszczonej na podkładzie z wprawionym w bardzo szybki ruch obrotowy (rzędu kilku tysięcy obrotów na sekundę). Mimo, że technika ta jest powszechnie stosowana nie powstała jeszcze jednolita teoria opisująca proces tworzenia cienkiej warstwy przy jej użyciu.

Według jednej z najpopularniejszych teorii proces spin – castingu można podzielić na trzy etapy [LAW]. W pierwszym większość roztworu (około 90%) jest gwałtownie zrzucana z podkładu, tak, że zostaje na nim jedynie cienka warstwa roztworu. W drugim, pod wpływem siły odśrodkowej, warstwa ta jest rozciągana radialnie. Rozciąganiu temu towarzyszy odparowywanie rozpuszczalnika i wzrost lepkości roztworu. Wtedy też dla układu silnie niemieszalnych polimerów może rozpocząć się separacja faz. Gdy lepkość wzrasta tak bardzo, że siła odśrodkowa jest zbyt mała by spowodować dalsze rozciąganie warstwy, rozpoczyna się trzeci etap. W etapie tym następuje odparowanie rozpuszczalnika. Nie jest ono całkowite – w powstałej cienkiej warstwie nadal jest go około 10 % .

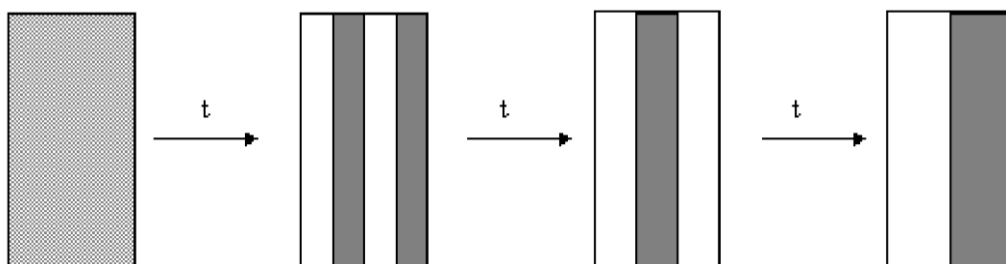
Dla układu podwójnego : polimer i rozpuszczalnik zaproponowano [LAW] przybliżony wzór wiążący grubość h uzyskanej w procesie spin – castingu warstwy z prędkością obrotową podkładu ω i koncentracją C polimeru w użytym roztworze :

$$h \propto \frac{C}{\omega^{1/2}}$$

Szybkość odparowania rozpuszczalnika w takim samym układzie określono jako proporcjonalną do prędkości ω i malejącą monotonicznie z trwaniem procesu spin – castingu.

2.5. Podział fazowy w cienkiej warstwie

Podział fazowy w cienkiej warstwie różni się od tego w próbce masowej, gdyż konieczne jest uwzględnienie oddziaływań z zewnętrzną powierzchnią warstwy, które dla próbki masowej można było zaniedbać. Pojawienie się dodatkowych oddziaływań pomiędzy segmentami składników mieszaniny polimerowej a zewnętrznymi powierzchniami sprawia, że zarówno kierunek, jak i faza fali fluktuacji koncentracji zostają ustalone w pobliżu powierzchni. Ponieważ kierunek fal koncentracji ustala się prostopadle do powierzchni prowadzi to, dla rozkładu spinodalnego, do utworzenia lamelalnej struktury fazowej (Rysunek 5).



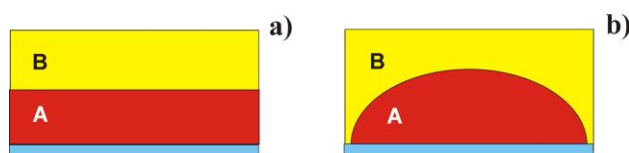
Rysunek 5. Rozkład spinodalny orientowany przez zewnętrzne powierzchnie.

Charakter morfologii domen fazowych utworzonych na końcu procesu podziału fazowego, tzn. w równowadze termodynamicznej, zależy od wielkości oddziaływań międzyfazowych. Oddziaływania te można opisać poprzez napięcie międzyfazowe γ_{AB} między fazami bogatymi w polimer A i B, oraz napięcia powierzchniowe obu faz : γ_A i γ_B .

Można zdefiniować pewien współczynnik powlekania S_A :

$$S_A = \gamma_B - \gamma_A - \gamma_{AB}$$

Współczynnik ten pozwala określić stopień zwilżania powierzchni przez daną fazę. Dla $S_A > 0$ zwilżanie powierzchni przez fazę bogatą w polimer A jest całkowite, dla $S_A < 0$ - zwilżanie jest częściowe (Rysunek 6).



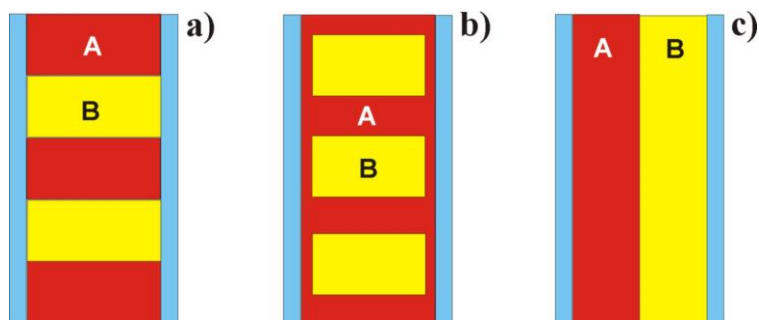
Rysunek 6. Zwilżanie powierzchni przez fazę bogatą w polimer A :
a) całkowite ($S_A > 0$); b) częściowe ($S_A < 0$).

2.5.1. Cienka warstwa polimerowa między sztywnymi ściankami

Dla cienkiej warstwy mieszaniny polimerowej umieszczonej pomiędzy sztywnymi ściankami Binder i inni [BIN] przewidują, iż morfologia faz w równowadze termodynamicznej będzie zależeć od rodzaju oddziaływań między ściankami a składnikami mieszaniny.

Można wyróżnić trzy przypadki :

- obie ściany nie preferują żadnego z polimerów (Rysunek 7a) – następuje wtedy częściowe zwilżanie obu ścian przez fazy bogate w polimery A i B;
- obie ściany preferują ten sam polimer – na przykład polimer A (Rysunek 7b) – następuje wtedy całkowite zwilżanie obu ścian przez ten sam polimer;
- każda ze ścian preferuje inny polimer (Rysunek 7c) – następuje wtedy całkowite zwilżanie obu ścian przez różne polimery.



Rysunek 7. Cienka warstwa polimerowa pomiędzy sztywnymi ścianami zewnętrznymi:

- a) częściowe zwilżanie obu ścian przez oba polimery;
- b) całkowite zwilżanie obu ścian przez polimer A;
- c) całkowite zwilżanie obu ścian przez różne polimery.

2.5.2. Cienka warstwa polimerowa w warunkach rzeczywistych

W warunkach rzeczywistych jedna ze ścian warstwy (warstwa / podkład) jest sztywna a druga (warstwa / powietrze) giętka. Powoduje to, że podczas spin – castingu oprócz modyfikacji morfologii (Rysunek 7) cienkiej warstwy polimerowej pojawia się także charakterystyczne pofalowanie jej powierzchni. Istnieje wiele modeli tłumaczących mechanizm tworzenia morfologii faz i towarzyszącego mu pofalowania powierzchni. Naukowcy zajmujący się fizyką polimerów są zgodni co do tego, że wzrost domen i związana z nim zmiana morfologii warstwy następuje w drugim etapie spin – castingu. To, w którym etapie powstaje „chropowata” powierzchnia jest kwestią nie rozstrzygniętą, najprawdopodobniej jednak zostaje ona utworzona w trzecim etapie [WAL99S, WAL99L].

2.5.2.a) Cienka warstwa utworzona wskutek hartowania temperaturowego

Według Mayes i Kumara [MAY] jeżeli podkład preferuje któryś z polimerów – na przykład polimer A, to kształt powstałej w wyniku spin – castingu powierzchni zależy od wzajemnych relacji pomiędzy napięciami międzyfazowymi polimer A(B) – powietrze ($\gamma_{A(B)}$) i polimer A

– polimer B (γ_{AB}). Przy założeniu, że napięcie międzyfazowe γ_{AB} jest duże można rozważyć cztery przypadki:

- $\gamma_A < \gamma_B$
W tym przypadku korzystne energetycznie jest, aby polimer A był obecny na obu warstwach powierzchniowych: zarówno polimer / podkład jak i polimer / powietrze.

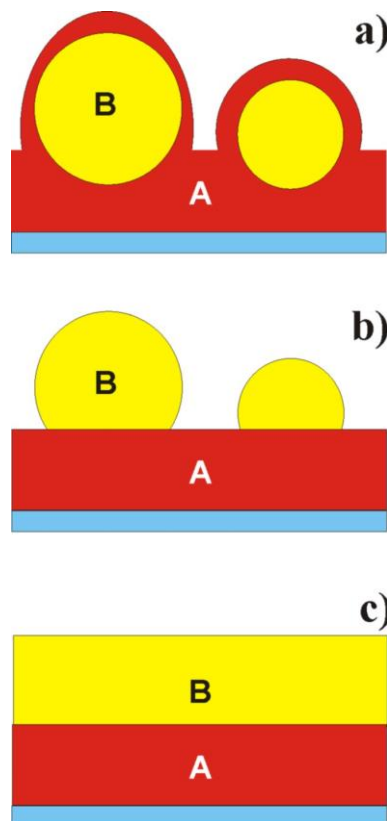
Jeżeli $\gamma_{AB} \ll \gamma_B - \gamma_A$ ($S_A \gg 0$) to polimer B tworzy kuliste domeny pokryte na zewnątrz warstwą polimeru A (Rysunek 8a);

Jeżeli $\gamma_{AB} \gg \gamma_B - \gamma_A$ ($S_A \ll 0$) to polimer B także tworzy krople, lecz nie są one pokryte warstwą polimeru A (Rysunek 8b);

- $\gamma_A > \gamma_B$
W tym przypadku mogą powstać dwie całkowicie odmienne struktury :

Jeżeli $\gamma_{AB} \ll \gamma_A - \gamma_B$ ($S_B = \gamma_A - \gamma_B - \gamma_{AB} \gg 0$) to polimer B tworzy gładką warstwę na także gładkiej warstwie polimeru A (Rysunek 8c);

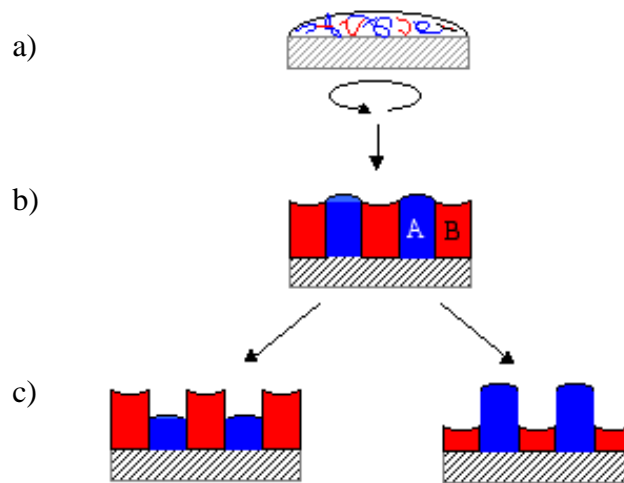
Jeżeli $\gamma_{AB} \gg \gamma_A - \gamma_B$ ($S_B \ll 0$) to na powierzchni utworzonej przez polimer A pojawiają się krople polimeru B (Rysunek 8b).



Rysunek 8.[MAY] Dekompozycja spinodalna w mieszaninach polimerowych wskutek hartowania temperaturowego.

2.5.2.b) Cienka warstwa utworzona wskutek hartowania rozpuszczalnikowego

Według Walheima i innych [WAL99L, WAL99S] jeżeli powierzchnie warstwy nie preferują żadnego z polimerów, to podczas spin – castingu na skutek separacji faz wytworzy się struktura kolumnowa (Rysunek 9b). Po drugim etapie spin – castingu jej powierzchnia będzie lekko pofalowana. Pofalowanie to jest związane z różnym napięciem powierzchniowym polimerów. Ostateczny kształt powierzchni, o którym decyduje trzeci etap, zależy od stopnia rozpuszczalności obu polimerów w danym rozpuszczalniku. Polimer, który wykazuje słabszą rozpuszczalność przechodzi do fazy stałej podczas gdy polimer o lepszej rozpuszczalności wciąż jeszcze tworzy napęczniałą fazę z dużą zawartością rozpuszczalnika. Dalsze odparowywanie rozpuszczalnika powoduje, iż utworzona ostatecznie przez niego faza stała jest niższa od tej, którą utworzył polimer o gorszej rozpuszczalności (Rysunek 9c).



Rysunek 9.[WAL99L] Dekompozycja spinodalna w mieszaninach polimerowych wskutek hartowania rozpuszczalnikowego, gdy lepiej rozpuszcza się polimer A (lewa strona) lub B (prawa strona).

Istnieją także inne teorie opisujące sposób powstawania chropowatej powierzchni podczas tworzenia cienkiej warstwy polimerowej. Wyróżnić spośród nich można dwie teorie :

- teorię Tanaki i innych [TAN96], według której powstawanie chropowatej powierzchni związane jest z różnymi napięciami powierzchniowymi obu polimerów i wpływem resztkowego rozpuszczalnika na powierzchni. Umożliwia on ruch molekuł i wypiętrzanie składnika o większym napięciu powierzchniowym;
- teorię Ton – Thata i innych [TON], według której za powstawanie chropowatej powierzchni odpowiedzialny jest różny stopień rozpuszczalności obu polimerów w tym samym rozpuszczalniku. Prowadzi on do powstania płynnej lamelli fazy bogatej w polimer A zwilżającej lamellę fazy bogatej w polimer B, która jest utwardzana jako pierwsza. Następnie proces niszczenia ciągłości lamelli fazy bogatej w polimer A (tzw. proces dewettingu) prowadzi do pofalowania powierzchni.

2.6. Technika pomiarowa

Do badania cienkich warstw polimerowych wykorzystuje się wiele metod eksperymentalnych. Są wśród nich metody rozproszeniowe, wśród których na szczególną uwagę zasługuje niskokątowe rozpraszanie neutronów (SANS) i metody spektroskopowe, wśród których wymienić należy analizę reakcji jądrowych (NRA), spektroskopię odrzutu w przód (FRES), spektroskopię masową jonów wtórnych (SIMS) i spektroskopię fotoelektronów (obejmującą rentgenowską spektroskopię fotoelektronów (XPS), spektroskopię fotoelektronów w paśmie nadfioletu (UPS) oraz spektroskopię elektronów Augera (AES)). Metody te pozwalają określić skład chemiczny badanej powierzchni. Bardzo ważną techniką, dającą informacje nie tylko o sposobie rozmieszczenia faz polimerów na powierzchni (czyli o morfologii faz), lecz także o kształcie utworzonej struktury powierzchni (czyli o topografii powierzchni) jest mikroskopia sił atomowych (*Atomic Force Microscopy – AFM*). Metodę tą opracowali w 1985 roku Binning, Gerber i Quate. W szczególnych przypadkach, zwłaszcza dla polimerów sprzężonych, zastosowanie znajduje także mikroskopia fluorescencyjna.

2.6.1. Zasada działania mikroskopu sił atomowych

Zasadą działania mikroskopu sił atomowych jest pomiar siły działającej między badaną powierzchnią próbki a przesuwanym się po niej (tzn. w odległości kilku angstromów od powierzchni, w modzie kontaktowym) lub nad nią (tzn. w odległości rzędu 10 – 100 Å od powierzchni, w modzie nie - kontaktowym) delikatnym ostrzem krzemowym, umieszczonym na płaskiej sprężynie [PSI,CZE,LEK]. Ponieważ typowe siły oddziaływania badanej powierzchni z ostrzem są krótkozasięgowe, zatem jeżeli próbka znajduje się w pewnej odległości od ostrza, sprężynka pozostaje nieruchoma. Zbliżenie ostrza do próbki (aż do jej dotknięcia) powoduje wychylenie sprężynki z położenia równowagi. Wychylenie to jest proporcjonalne do wartości działającej siły, zgodnie z równaniem sprężystości :

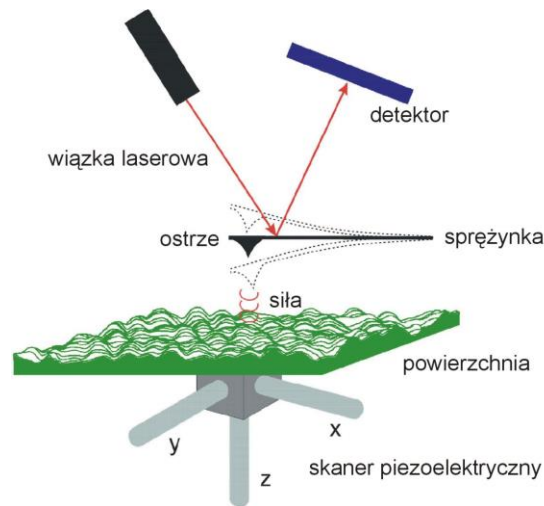
$$F = kx$$

gdzie : F – wartość działającej siły;

k - stała sprężystości ostrza;

x - wychylenie ostrza.

Do detekcji ugięcia sprężynki służy układ optyczny, zbudowany z diody laserowej oraz diody detekcyjnej. Promień lasera pada na powierzchnię sprężynki i po odbiciu od niej trafia do diody detekcyjnej (Rysunek 10), której powierzchnia podzielona jest na cztery kwadranty. Taki podział umożliwia separację sił działających równolegle i prostopadle do powierzchni próbki. Jeśli siły działające pomiędzy badaną powierzchnią a ostrzem są równe zero, natężenia prądów pochodzących z każdego z kwadrantów są równe. Pojawienie się pewnego oddziaływania powoduje odchylenie wiązki laserowej i zmianę wartości prądów pochodzących od poszczególnych kwadrantów diody.



Rysunek 10. [CZE] Zasada działania mikroskopu sił atomowych.

Dla pomiaru sił działających prostopadle do powierzchni próbki mierzona jest różnica prądów pochodzących od górnej i dolnej połówki detektora. Różnica ta jest proporcjonalna do wychylenia sprężynki.. W celu uniezależnienia pomiaru od fluktuacji mocy lasera sygnał detektora I_f jest znormalizowany do całkowitego prądu diody, zgodnie z równaniem :

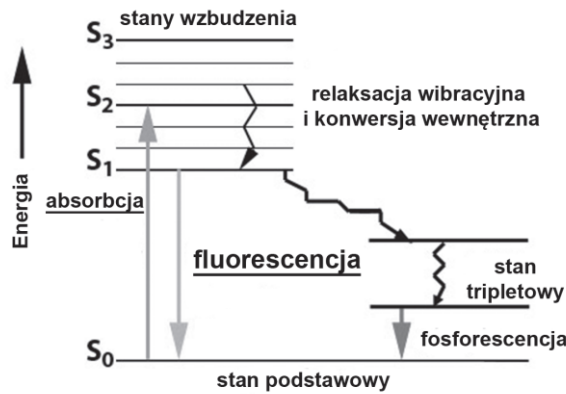
$$I_f = \frac{I_g - I_d}{I_g + I_d}$$

gdzie $I_{g(d)}$ - natężenie prądu górnej (dolnej) połówki diody detekcyjnej.

Pomiar sił równoległych do powierzchni badanej próbki odbywa się na tej samej zasadzie, tylko, że mierzona jest różnica między prądami pochodzącymi z prawej i lewej połówki detektora. Pomiar taki jest charakterystyczny dla metody bliźniaczej do mikroskopii sił atomowych, zwanej mikroskopią sił poprzecznych (*LFM – Lateral Force Microscopy*).

2.6.2. Zasada działania mikroskopu fluorescencyjnego

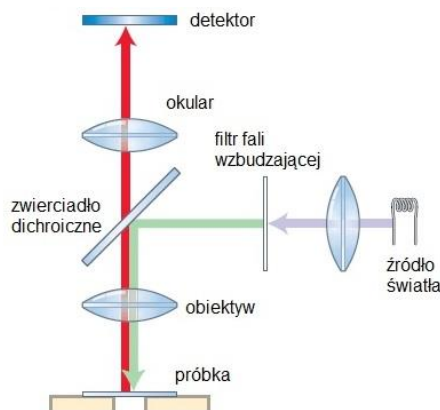
Mikroskop fluorescencyjny wykorzystuje zjawisko fluorescencji, czyli emisji promieniowania przez naświetlaną substancję, która jest związana z powrotem cząsteczek do stanu podstawowego o tej samej multipletowości spinowej co stan wzbudzony. Proces ten dobrze ilustruje tzw. diagram Jabłońskiego (Rysunek 11)



Rysunek 11. Diagram Jabłońskiego¹

Podstawowym zadaniem mikroskopu fluorescencyjnego jest naświetlenie badanej próbki wiązką światła o zadanej, odpowiedniej dla zastosowanego fluorochromu, długości fali, a następnie wyodrębnienie znacznie słabszego światła wyemitowanego przez próbkę. W odpowiednio skonfigurowanym mikroskopie fluorescencyjnym do obserwatora powinno dotrzeć jedynie światło pochodzące z fluorescencji, obrazujące wybarwione struktury na ciemnym tle.

Zasadę działania mikroskopu fluorescencyjnego przedstawia Rysunek 12.



Rysunek 12. Zasada działania mikroskopu fluorescencyjnego²

Lampa łukowa lub inne źródło światła emituje wiązkę o szerokim zakresie długości fal. Wiązka przechodzi przez filtr, który z całego zakresu wybiera jedną długość fali (bądź wąski zakres długości fal) odpowiednio zdefiniowany dla użytego fluorochromu (zwykle jest to ultrafiolet bądź niebieski lub zielony zakres światła widzialnego). Wyselekcjonowana wiązka pada na powierzchnię zwierciadła dichroicznego, które przez odbicie kieruje ją na wysokoaperturowy obiektyw, a następnie w stronę obserwowanej próbki. Obserwowany preparat fluoryzuje pod wpływem padającej wiązki, a emitowane światło jest ponownie zbierane przez obiektyw. Emitowana wiązka przechodzi przez zwierciadło dichroiczne i pada na filtr fali emitowanej, którego zadaniem jest usunięcie światła nie pochodzącego z fluorescencji próbki. Wiązka przechodzi przez okular, a następnie trafia do detektora, którym może być ludzkie oko, kamera CCD lub fotopowielacz.

¹ W. Brutkowski, Mikroskopia konfokalna a mikroskopia szerokiego pola – dwa podejścia do badań przyżyciowych, Kosmos 62 (2013) 171-180

² H. Lodish, A. Berk, S. L. Zipursky, P. Matsudaira, D. Baltimore, J. E. Darnell, *Molecular Cell Biology*, 5th Edition, W. H. Freeman and Company, 2000

5. Literatura

- [BAT] F.S. Bates, *Science* **251** (1991) **898**
- [BER] B. Bergues, J. Lekki, A. Budkowski, P. Cyganik, M. Lekka, A. Bernasik, J. Rysz, Z. Postawa, *Vacuum* **63** (2001) **297**
- [BIN] K. Binder, P. Nielaba, V. Pereyra, *Zeitschrift für Physik B* **104** (1997) **81**
- [BUD] A. Budkowski, *Advances in Polymer Science* **148** (1999) **1**
- [COL] M.M. Coleman, C.J. Serman, D.B. Bhagwagar, P.C. Painter, *Polymer* **31** (1990) **1187**
- [CYG] P. Cyganik, A. Bernasik, A. Budkowski, B. Bergues, K. Kowalski, J. Rysz, J. Lekki, M. Lekka, Z. Postawa, *Vacuum* **63** (2001) **307**
- [CYG1] P. Cyganik, informacja autoryzowana
- [CZE] J. Czerwińczak, praca magisterska, Instytut Fizyki UJ, 2000
- [DAL] K. Dalnoki – Veress, J.A. Forrest, R. Stevens, R. Dutcher, *Journal of Polymer Science B* **34** (1996) **3017**
- [GUT] J.S. Gutmann, P. Müller–Buschbaum, M. Stamm, *Faraday Discuss.* **112** (1999) **285**
- [KAR] W. Karpiński, *Chemia fizyczna*, WSP, Warszawa 1985
- [LAW] C.J. Lawrence, *Phys. Fluids* **31**, **10** (1988) **2786**
- [LEK] J. Lekki, U. Voss, M. Sowa B. Cleff, Z. Stachura, *Construction and first experiment using scanning force microscopy* Raport IFJ nr 1690 / AP, Kraków 1995
- [MAY] A.M. Mayes, S.K. Kumar, *Mrs Bulletin*, January **1997** **43**
- [MEC96] K.R. Mecke, *Physical Review E* **53** (1996) **4794**
- [MEC98] K.R. Mecke, *International Journal of Modern Physics B* **12** (1998) **861**
- [PRZ] W. Przygocki, A. Włochowicz *Fizyka polimerów*, PWN, Warszawa 2001
- [PSI] R. Howland, L. Benator *A practical guide to scanning probe microscopy*, Park Scientific Instruments, 1997
- [RYS] J. Rysz, praca magisterska, Instytut Fizyki UJ, 1996
- [TAN94] H. Tanaka, *J.Chem.Phys.* **100** (1994) **5223**
- [TAN95] H. Tanaka, *Physical Review E* **51** (1995) **1313**
- [TAN96] K. Tanaka, A. Takahara, T. Kajiyama, *Macromolecules* **29** (1996) **3229**
- [TON] C. Ton – That, A.G. Shard, D.O.H. Teare, R.H. Bradley, *Polymer* **42** (2001) **1121**
- [TRE97] O.N. Tretinnikov, *Langmuir* **13** (1997) **2988**
- [TRE00] O.N. Tretinnikov, *Macromolecular Symposia* **149** (2000) **269**
- [WAL97] S. Walheim, M. Böltau, J. Mlynek, G. Krausch, U. Steiner, *Macromolecules* **30** (1997) **4995**
- [WAL99S] S. Walheim, E. Schäffer, J. Mlynek, U. Steiner, *Science* **283** (1999) **520**
- [WAL99L] S. Walheim, M. Ramstein, U. Steiner, *Langmuir* **15** (1999) **4828**