

Synteza i charakterystyka przewodzących nanoszczotek polimerowych szczepionych z powierzchni płaskich

Karol Wolski

Promotor: dr hab. Szczepan Zapotoczny, prof. UJ

Praca wykonana

w Zespole Nanotechnologii Polimerów i Biomateriałów

Zakładu Chemii Fizycznej i Elektrochemii, Wydziału Chemii UJ

Odkrycie elektrycznych właściwości poliacetyleny przez Shirakawę, MacDiarmida i Heegera w 1977, zapoczątkowało wzrost zainteresowania świata nauki polimerami skoniugowanymi. Polimery te dzięki swoim właściwościom półprzewodnikowym znajdują zastosowanie w: organicznych diodach emitujących światło, tranzystorach polowych czy warstwach aktywnych w organicznych ogniwach fotowoltaicznych. Proces domieszkowania polimerów skoniugowanych zwiększa znacząco ich przewodnictwo, co pozwala wykorzystywać je np. w: chemosensorach lub warstwach przewodzących dziury elektronowe w ogniwach fotowoltaicznych. Dzięki niskim kosztom produkcji, szerokiej gamie możliwych struktur/morfologii oraz elastyczności materiałów polimerowych, zaawansowane technologicznie urządzenia na bazie polimerów skoniugowanych zyskują coraz większą popularność. Jednakże, aby urządzenia te stanowiły poważną alternatywę dla tych na bazie materiałów nieorganicznych, należy rozwiązać problemy związane z ich niską stabilnością oraz problematyczną syntezą cienkich warstw polimerowych. Filmy polimerowe otrzymywane za sprawą adsorpcji fizycznej na powierzchni, stanowią główny budulec urządzeń na bazie polimerów skoniugowanych. Jednakże nie zapewniają one odpowiedniej stabilności oraz, co ważniejsze, uporządkowania łańcuchów polimerowych, ograniczając w istotny sposób efektywny transport nośników ładunku wewnątrz tych materiałów.

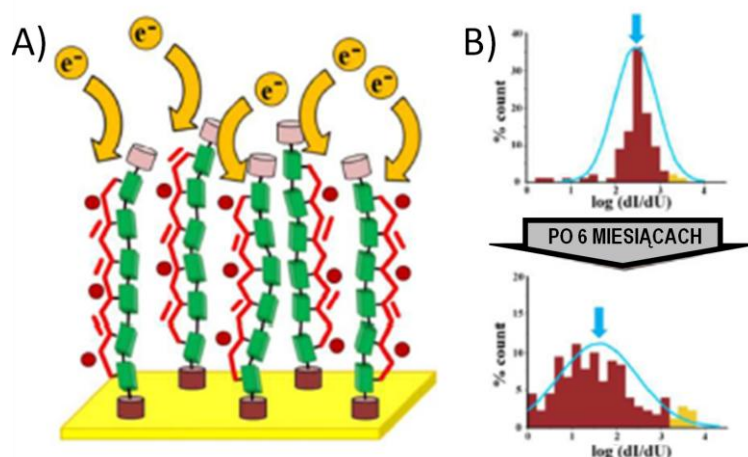
Wysoka stabilność przewodzących szczotek polimerowych oraz ich zdolność do utrzymywania w prostopadłym ułożeniu szczepionych makrocząsteczek, może stanowić

rozwiązanie wyżej wymienionych problemów. Dobrze uporządkowane, rozciągnięte, skoniugowane łańcuchy polimerowe mogą działać jako swego rodzaju platformy z przytwierdzonymi molekularnymi drutami, wykazującymi kierunkowe przewodnictwo prądu. Jednakże synteza tego rodzaju struktur jest wciąż dość problematyczna, z powodu braku prostych, uniwersalnych i kontrolowanych metod polimeryzacji inicjowanych bezpośrednio z powierzchni szczeplenia. W odpowiedzi na te zapotrzebowania, głównym celem mojej pracy doktorskiej była synteza i charakterystyka różnych typów przewodzących szczotek polimerowych szczeplonych na płaskich podłożach.

Jako, że synteza skoniugowanych szczotek polimerowych za pomocą polimeryzacji łańcuchowych inicjowanych bezpośrednio od powierzchni jest trudna do zrealizowania, zdecydowano się wykorzystać do tego celu polimeryzację matrycową. W typowym procesie syntezy, za pomocą powierzchniowo-inicjowanych kontrolowanych polimeryzacji rodnikowych (SI-CRP) otrzymywano szczeplone z powierzchni multimonomery z grupami bocznymi, które w kolejnym etapie poddawano polimeryzacji matrycowej z wytworzeniem skoniugowanych i podobnych strukturalnie do drabiny szczeplonych łańcuchów polimerowych.

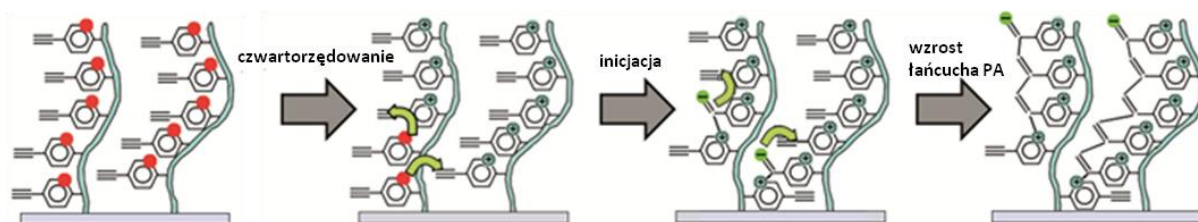
Poliacetylen jest najprostszym polimerem skoniugowanym, który wykazuje najwyższe przewodnictwo i niestety najniższą stabilność ze wszystkich polimerów skoniugowanych. Co więcej, problemy związane z jego przetwórstwem, praktycznie uniemożliwiły wykorzystanie tego polimeru do komercyjnych zastosowań. W odpowiedzi na te problemy opracowano nową metodę syntezy stabilnych szczotek na bazie poliacytenu (rysunek 1 A). W pierwszym etapie, w wyniku powierzchniowo-inicjowanej polimeryzacji za pośrednictwem fotoinifertera (SI-PIMP) dwufunkcyjnego monomeru (metakrylanu 3-trimetylosilylo-2-propynyłu, TPM) z powierzchni złota, zmodyfikowanego mieszanymi monowarstwami fotoinicjatora, otrzymano szczotki PTPM o różnych gęstościach szczeplenia. W następnym etapie, grupy acetylenowe w otrzymanych multimonomerach zostały odbezpieczone, a następnie spolimeryzowane za pomocą polimeryzacji matrycowej w obecności katalizatora rodowego. W rezultacie otrzymano drabinkowe skoniugowane szczotki PTPM, które następnie domieszkowano za pomocą jodu. Przewodnictwo szczotek zmierzono za pomocą mikroskopu sił atomowych (AFM), który pracował w trybie przewodzącym dedykowanym do pomiarów miękkiej materii. Świeżo zdomieszkowane szczotki PTPM wykazywały przewodnictwo na poziomie 10^{-1} - 10^0 S/m. Po sześciu miesiącach przechowywania próbek na powietrzu i ponownym procesie domieszkowania, wartość ich przewodnictwa spadła średnio ok. jeden rząd wielkości (rysunek 1 B). Pomiary te wskazały na wysoką stabilność otrzymanych

warstw, znacznie lepszą niż dla zwykłych warstw z poliacetylenem, który ulega degradacji w ciągu kilku godzin. Co więcej wykazano, że stabilność łańcuchów polimerów była największa dla szczotek PTPM o najwyższej gęstości szczepienia, w których łańcuchy polimerowe są silnie rozciągnięte.



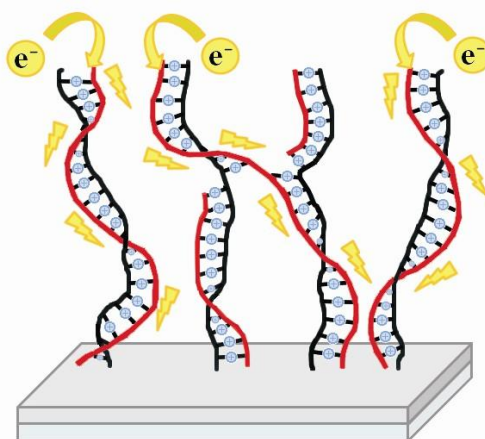
Rysunek 1. Schematyczny rysunek przewodzących szczotek na bazie poliacetyleny (A) wraz z histogramami (B) przedstawiającymi rozkład zmierzonych nachyleń krzywych prądowo napięciowych (dI/dU) dla świeżo domieszkowanych szczotek oraz próbek po sześciomiesięcznym okresie przechowywania na powietrzu.

Druga część pracy dotyczyła syntezy wielofunkcyjnych szczotek na bazie poliacetyleny, wykazujących zarówno przewodnictwo elektryczne jak i jonowe. Tak więc, na powierzchni tlenku indu domieszkowanego tlenkiem cyny (ITO) w wyniku zastosowania różnych warunków SI-PIMP, otrzymano szczotki z poli(2-metyloizopropionianu 5-[2-(trimetylosilylo)etynylo]pirydyn-2-ylu) (PMTEP) o różnej grubości. W kolejnym etapie, grupy acetylenowe w otrzymanych multimonomerach odbezpieczono, a następnie spolimeryzowano. Polimeryzacja matrycowa bocznych grup acetylenowych została wywołana prostą reakcją czwartorzędowania atomu azotu w pierścieniu pirydynowym w podwyższonej temperaturze. Na podstawie przeprowadzonych eksperymentów oraz informacji dostępnych w literaturze naukowej, opracowano mechanizm polimeryzacji matrycowej przez Czwartorzędowanie (rysunek 2). Etap inicjacji związany jest z aktywacją grup acetylenowych za pomocą reakcji czwartorzędowania, po której następuje nukleofilowy atak wolnej pary elektronowej (zlokalizowanej na niepodstawionym atomie azotu) na aktywowane grupy acetylenowe. W rezultacie na grupach acetylenowych wytwarzane są karboaniony, które mogą ulegać propagacji z sąsiednimi grupami.



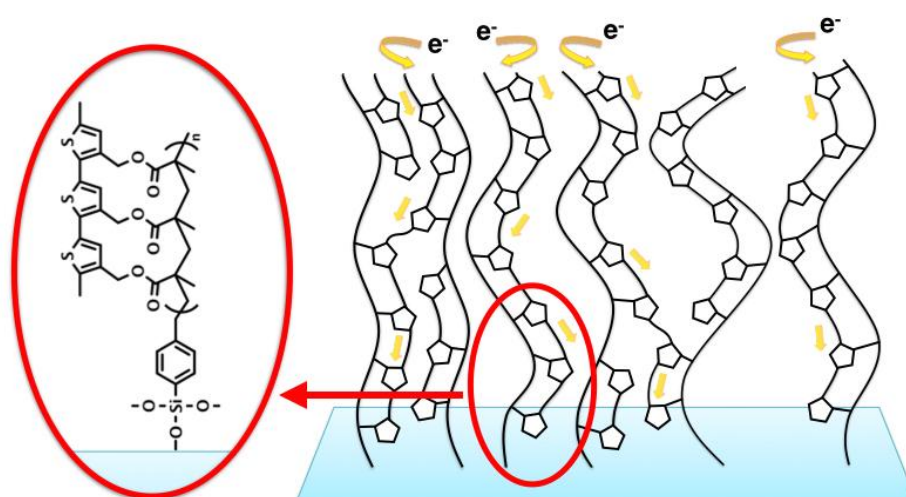
Rysunek 2. Mechanizm polimeryzacji matrycowej bocznych grup acetylenowych w szczotkach PMTEP wywołany reakcją czwartorzędowania atomu azotu w pierścieniu pirydynowym.

Zatem prosta reakcja czwartorzędowania, umożliwia w jednym etapie otrzymanie skoniugowanego łańcucha poliacyetylenowego oraz wprowadzenie ładunku dodatniego do formowanych drabinkowych szczotek PMTEP (rysunek 3). Po procesie domieszkowania otrzymanych szczotek jodem, zmierzono ich przewodnictwo za pomocą mikroskopu AFM. Wykazano, że przewodnictwo szczotek PMTEP w pewnym stopniu zależy od ich grubości oraz jakości styku ostrza AFM z próbką. Zmierzone wartości przewodnictwa badanych próbek okazały się być o ok. dwa rzędy wielkości wyższe (10^{-3} - 10^0 S/m w zależności od grubości szczotki) niż te zmierzone dla podobnych polimerów otrzymanych w roztworze. Wyniki te pokazują, że wysokie uporządkowanie oraz rozciągnięta konformacja szczepionych do powierzchni makrocząsteczek korzystnie wpływają na właściwości elektryczne tego rodzaju materiałów. Tak więc otrzymane drabinkowe szczotki PMTEP mogą służyć do konstrukcji wielofunkcyjnych przewodzących pokryć, których właściwości mogą być w prosty sposób zmieniane, poprzez dobór czynnika czwartorzędującego oraz rodzaj przeciwjonu.



Rysunek 3. Schematyczny rysunek przewodzących, drabinkowych szczotek polimerowych obdarzonych ładunkiem dodatnim i wykazujących kierunkowy transport nośników ładunku wzdłuż łańcucha polimerowego.

W ostatniej części pracy zaprezentowano syntezę drabinkowych szczotek skoniugowanych na bazie politiofenu (rysunek 4), potwierdzając uniwersalność opracowanej metody polimeryzacji matrycowej. W pierwszym etapie, przy użyciu powierzchniowo-inicjowanej polimeryzacji z przeniesieniem atomu (SI-ATRP) oraz SI-PIMP, otrzymano szczotki z poli(metakrylanu 3-metylotiofenylu) (PMTM) na powierzchni ITO. W drugim etapie, boczne grupy tiofenowe w multimonomerach poddano utleniającej polimeryzacji matrycowej z chlorkiem żelaza(III). Wykazano, że warunki tej polimeryzacji silnie wpływają na efektywne długości koniugacji formowanych łańcuchów politiofenowych. Użycie nitrometanu jako rozpuszczalnika, obniżenie temperatury na początku reakcji oraz powolne dozowanie roztworu utleniacza do układu, powodują wydłużenie długości koniugacji łańcuchów politiofenowych. Ponadto dowiedziono za pomocą pomiarów spektroskopowych, że długość koniugacji wzrasta wraz ze spadkiem grubości oraz wzrostem gęstości szczepienia szczotek. Najwyższe zmierzone przewodnictwo dla domieszkowanych jodem szczotek PMTM wynosiło 20 S/m. Jednakże wykazano, że przewodnictwo szczotek spada wraz z upływem czasu po procesie domieszkowania. Efekt ten jest wywołany powolnym odparowywaniem czynnika domieszkującego z powierzchni próbki. Szybkość tego procesu śledzono jakościowo, poprzez mapowanie przewodnictwa mikroskopem AFM oraz ilościowo poprzez zbieranie krzywych prądowo-napięciowych w odpowiednich odstępach czasowych.



Rysunek 4. Schematyczny rysunek przewodzących, drabinkowych szczotek polimerowych na bazie politiofenu.

Podsumowując, w ramach niniejszej pracy doktorskiej opracowano nową metodę polimeryzacji matrycowej trzech rodzajów szczotek zawierających w swojej strukturze skoniugowane łańcuchy poliacetylenowe lub politiofenowe. Do otrzymania szczepionych na powierzchni multimonomerów, wykorzystano kontrolowane polimeryzacje rodnikowe SI-ATRP oraz SI-PIMP. Co więcej, zastosowano trzy różne metody polimeryzacji, umożliwiające otrzymanie skoniugowanych łańcuchów polimerowych. Przeprowadzono szczegółowe badania fizykochemiczne otrzymanych nanoszczotek, wykorzystując spektroskopię w świetle podczerwonym (IR), spektroskopię absorpcyjną w zakresie światła ultrafioletowego i widzialnego (UV-VIS), spektroskopię fotoelektronów w zakresie promieniowania X (XPS) oraz zaawansowane metody badania przewodnictwa metodą AFM. Otrzymane wyniki otwierają nowe obszary badawcze w zakresie zorganizowanych cienkich warstw polimerów przewodzących, które są istotne dla rozwoju fotowoltaiki organicznej, ale także nanoelektroniki czy konstrukcji układów do magazynowania energii elektrycznej. Zaproponowana droga syntezy szczotek przewodzących może być wykorzystana także do otrzymywania innych układów, takich jak szczotki mieszane, blokowe oraz inne o bardziej skomplikowanej strukturze molekularnej.

W ramach niniejszej pracy doktorskiej opublikowanych zostało 3 prace (*), które stanowią część dorobku naukowego składającego się z 5 publikacji w czasopismach o zasięgu międzynarodowym (łącznie IF = 27,589).

- Karol Wolski, Michał Szuwarzyński, Szczepan Zapotoczny. A facile route to electronically conductive polyelectrolyte brushes as platforms of molecular wires. *Chem. Sci.* **2015**, 6, 1754-1760. (IF=9,144) (*)
- Karol Wolski, Michał Szuwarzyński, Maciej Kopeć, Szczepan Zapotoczny. Ordered photo- and electroactive thin polymer layers. *Eur. Polym. J.* **2015**, 65, 155-170. (IF=3,485)
- Karol Wolski, Anna Gruszkiewicz, Szczepan Zapotoczny. Conductive polythiophene-based brushes grafted from an ITO surface via a self-templating approach. *Polym. Chem.* **2015**, 6 (43), 7505–7513. (IF= 5,687) (*)
- Agata Pomorska¹, Karol Wolski¹, Agnieszka Puciul-Malinowska, Szczepan Zapotoczny. Tailored conditions for controlled and fast growth of surface-grafted PNIPAM brushes. *Polymer* **2016**, 97, 380-386. (IF= 3,586)
- Michał Szuwarzyński, Karol Wolski, Szczepan Zapotoczny. Enhanced stability of conductive polyacetylene in ladder-like surface-grafted brushes. *Polym. Chem.* **2016**, 7, 5664-5670. (IF=5,687) (*)

¹ Równy wkład autorów w przygotowanie publikacji.