

1. Osiągnięcia

Najważniejsze osiągnięcia projektu to:

- Bliższe poznanie fizykochemicznych efektów (m.in. zmiana struktury geometrycznej powierzchni i składu chemicznego) modyfikowania warstwy wierzchniej polilaktydu metodą chemiczną, plazmową, wyładowań koronowych oraz laserową.
- Opracowanie procesu autokatalitycznego metalizowania polilaktydu.

2. Uzyskane wyniki

Autokatalityczne metalizowanie materiałów polimerowych jest procesem wieloetapowym, którego kluczowymi elementami są modyfikowanie warstwy wierzchniej (WW) metalizowanego polimeru, aktywacja jego powierzchni i metalizowanie.

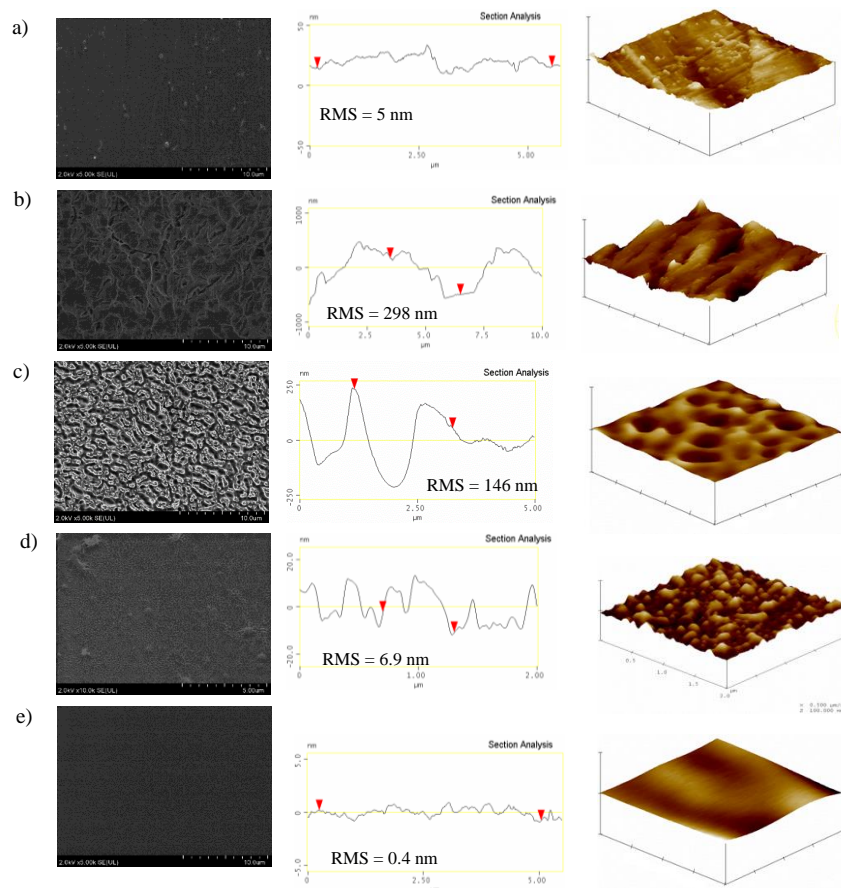
Metoda modyfikowania WW musi być dobrana do rodzaju metalizowanego polimeru. W projekcie modyfikowanie WW polilaktydu (PLA) zostało przeprowadzone następującymi metodami:

- Modyfikowanie chemiczne przeprowadzono za pomocą dwóch roztworów. Pierwszy to zakwaszony roztwór nadmanganianu potasu (KMnO_4) o składzie 0,17M KMnO_4 oraz 1,24M HNO_3 (w dalszej części sprawozdania zwany roztworem 1). Modyfikowanie w tym roztworze przeprowadzono w temperaturze pokojowej w czasie 30, 40, 50 lub 60 minut. Drugi to 0,25M roztwór wodorotlenku sodu (NaOH) w wodzie (H_2O) i alkoholu etylowym ($\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$) w stosunku objętościowym 1:1 (w dalszej części sprawozdania zwany roztworem 2). Modyfikowanie w tym roztworze przeprowadzono w temperaturze 50 °C w czasie 1; 2,5; 5; 7,5 lub 10 min. Próbkę oznaczono symbolami PXY, gdzie X oznacza zastosowany roztwór (M – roztwór 1, N – roztwór 2) a Y czas modyfikowania.
- Modyfikowanie plazmowe przy użyciu generatora plazmy Femto (Diener electronic GmbH, Niemcy) o mocy nominalnej 100 W. Badany PLA poddano działaniu plazmy generowanej w atmosferze tlenu lub azotu pod obniżonym ciśnieniem. Próbkę modyfikowano plazmą o mocy 20, 35 lub 50 W przez 2,5; 5; 10; 20 lub 30 minut. Próbkę oznaczono symbolami PX_Y, gdzie X oznacza moc generowanej plazmy a Y czas modyfikowania. Dodatkową literą N oznaczono próbki modyfikowane w azocie.
- Modyfikowanie wyładowaniami koronowymi przy użyciu aktywatora AF2 (IPTS Metalchem, Toruń) z mocą wyładowań koronowych w szczelinie międzyelektrodowej aktywatora 400 W. Badany PLA poddano działaniu wyładowań koronowych w atmosferze powietrza lub azotu z jednostkową energią wyładowań koronowych 1; 3,5; 7, 10, 14 lub 20 [kJ/m^2]. Próbkę oznaczono symbolami PX, gdzie X oznacza wartość jednostkowej energii wyładowań koronowych. Dodatkową literą N oznaczono próbki modyfikowane w azocie.
- Modyfikowanie laserowe przy użyciu lasera ekscymerowego ArF LPX 300 laser (Lambda Physik, Germany) o długości fali 193 nm. Badany PLA poddano działaniu impulsów lasera o jednostkowej energii napromienienia (E_j) wynoszącej 15, 30 lub 60 mJ/cm^2 . Próbkę modyfikowano liczbą 10, 50, 100, 500 lub 1000 impulsów. Czas trwania impulsu wynosił 20 ns. Próbkę oznaczono symbolami PX_Y, gdzie X oznacza energię jednostkową napromienienia a Y liczbę impulsów.

Powierzchnia niemodyfikowanego PLA charakteryzuje się niewielkim średnim odchyleniem profilu chropowatości (RMS) wynoszącym, w zależności od miejsca badania, od 0,3 do 6,2 nm (rys. 1a). Na tej powierzchni można zaobserwować, wypukłości i wklęsnięcia o różnych kształtach, będące prawdopodobnie odbiciem struktury geometrycznej powierzchni formy wtryskowej. W zależności od sposobu modyfikowania zmiany struktury geometrycznej powierzchni PLA są różne. Na rys.1. przedstawiono efekty modyfikowania chemicznego (b), plazmowego (c), wyładowaniami koronowymi (d) i laserowego (e) powierzchni wybranych próbek PLA.

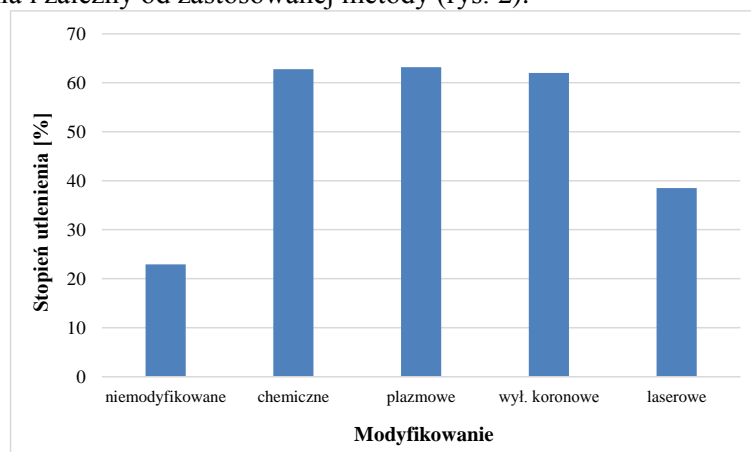
Najbardziej intensywne zmiany struktury geometrycznej powierzchni można zaobserwować w przypadku modyfikowania chemicznego. Modyfikowanie to powoduje powstawanie licznych głębokich pęknięć na powierzchni PLA. Mniejszy wzrost chropowatości zachodzi podczas modyfikowania plazmowego. W przypadku modyfikowania wyładowaniami koronowymi chropowatość nie ulega znaczącym, natomiast efektem modyfikowania laserowego jest zmniejszenie chropowatości powierzchni. Z przeprowadzonych badań wynika, że PLA modyfikowany chemicznie lub plazmowo ma wartości RMS odpowiednio 60-cio lub 30-sto krotnie większe od wartości RMS niemodyfikowanego PLA, natomiast polimer modyfikowany laserowo ma tę wartość w przybliżeniu 12-krotnie mniejszą.

Liczne zagłębienia i pęknięcia powstałe w wyniku modyfikowania chemicznego wskazują, że w przypadku osadzenia na powierzchni PLA warstwy metalu, wytrzymałość mechaniczna złącz adhezyjnych tego metalu i modyfikowanego chemicznie polimeru będzie większa niż modyfikowanego plazmowo lub laserowo. Modyfikując PLA metodą laserową otrzymano powierzchnię gładką oraz pozbawioną obszarów mogących stanowić miejsca zakotwienia nakładanego kleju bądź farby.



Rys. 1. Obrazy SEM oraz AFM powierzchni i profile chropowatości wybranych próbek polilaktydu a) niemodyfikowanego, a także modyfikowanych: b) chemicznie, c) plazmowo, d) wyładowaniami koronowymi lub e) laserowo

Jednym z efektów modyfikowania warstwy wierzchniej PLA jest zmiana składu chemicznego tej warstwy. Zmiana ta powoduje najczęściej zwiększenie polarności WW, głównie przez wytworzenie w niej grup funkcyjnych zawierających tlen. Powoduje to zmianę właściwości WW z hydrofobowych na hydrofilowe. Miarą zawartości atomów tlenu w WW materiału polimerowego może być iloraz liczby atomów tlenu (O_{1s}) i liczby atomów węgla (C_{1s}) zwany stopniem utlenienia. Duży wzrost stopnia utlenienia może sugerować powstanie dużej ilości tlenowych grup funkcyjnych, co znacząco poprawiło proces chemisorpcji katalizatora (pallad) na powierzchni, pozytywnie wpływając na proces autokatalitycznego metalizowania oraz jakość osadzonej warstwy metalu. W celu określenia stopnia utlenienia WW badanego PLA, metodą XPS przeprowadzono ilościową analizę składu chemicznego tej warstwy. Wartość stopnia utlenienia WW niemodyfikowanego PLA wynosi ok. 23%. Modyfikowanie warstwy wierzchniej PLA powoduje wyraźne zmiany stopnia utlenienia i zależny od zastosowanej metody (rys. 2).

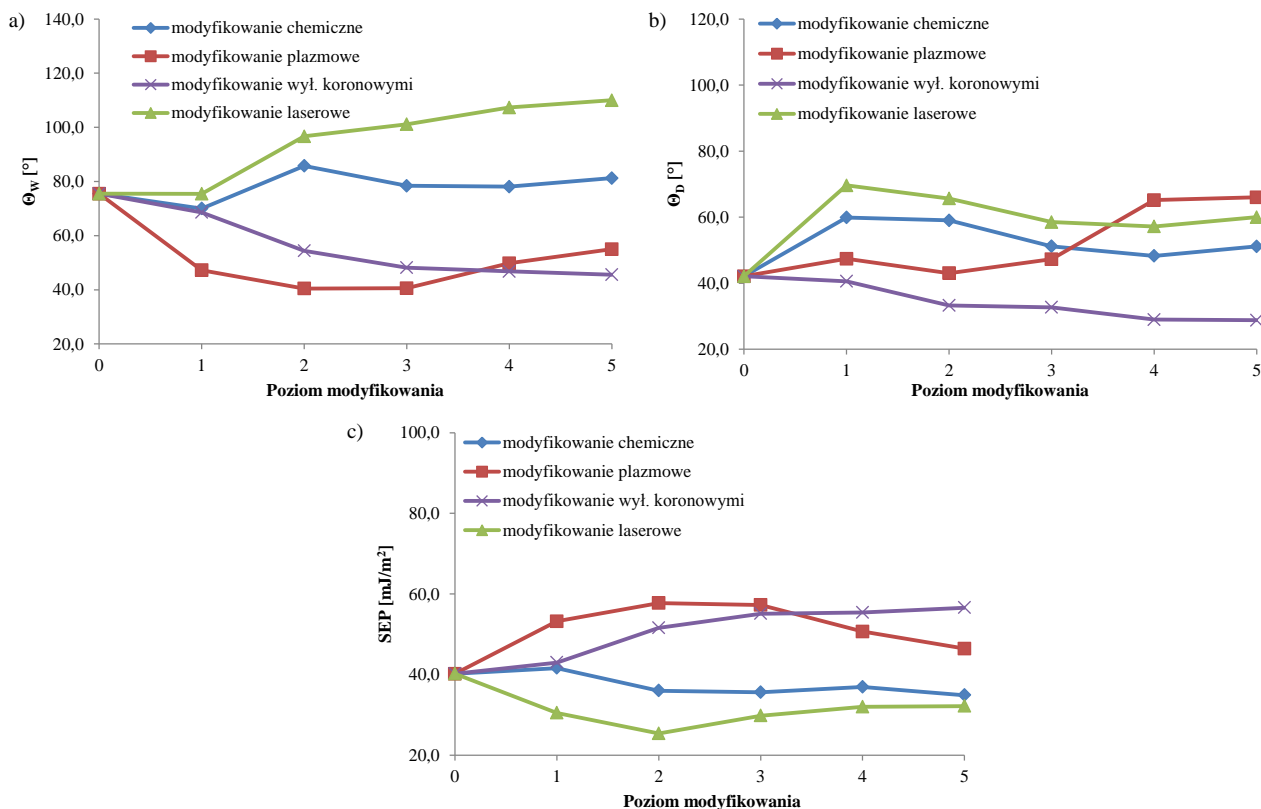


Rys. 2. Wpływ metody modyfikowania na stopień utlenienia warstwy wierzchniej PLA (maksymalna wartość stopnia utlenienia dla poszczególnych metod modyfikowania)

Badania wykazały, że podobnym stopniem utlenienia WW charakteryzują się próbki modyfikowane chemicznie, plazmowo lub wyładowaniami koronowymi. Wartości stopnia utlenienia próbek

modyfikowanych tymi metodami wynoszą maksymalnie ok. 63 %. Dużo mniejszy wzrost stopnia utlenienia zaobserwowano w próbkach modyfikowanych laserowo. W tym przypadku najwyższe wartości stopnia utlenienia wynoszą ok. 39%.

Wartości kątów zwilżania wodą (Θ_w) i diiodometanem (Θ_D) niemodyfikowanej próbki PLA wynoszą odpowiednio $75,5^\circ$ oraz $42,1^\circ$. Przebieg zmian wartości Θ_w oraz Θ_D w zależności od metody modyfikowania i jej parametrów przedstawiono na rys. 3. Na tym rysunku na osi odciętych przedstawiono kolejne poziomy modyfikowania, różne dla różnych metod (0-próbka niemodyfikowana, 5-próbka modyfikowania z największymi parametrami tego procesu).



Rys. 3. Wpływ poziomu modyfikowania na kąty zwilżania a) wodą Θ_w i b) diiodometanem Θ_D oraz c) swobodna energia powierzchniowa próbek modyfikowanych różnymi metodami.

Najmniejsze zmiany wartości Θ_w i Θ_D zaobserwowano podczas chemicznego modyfikowania PLA. Duże zmiany wartości Θ_w i Θ_D zaobserwowano w przypadku powierzchni modyfikowanej plazmowo oraz wyładowaniami koronowymi. Modyfikowanie laserowe powierzchni PLA, w odróżnieniu od metod chemicznej i plazmowej, powoduje wyraźne zwiększenie wartości Θ_w , natomiast charakter zmian wartości Θ_D jest podobny do modyfikowania chemicznego. Swobodna energia powierzchniowa (SEP) jest jednym z parametrów określających przygotowanie warstwy wierzchniej do procesów nanoszenia na nią różnych substancji. Wzrost SEP tworzywa zwiększa zwilżalność danego ciała, co prowadzi do zwiększenia wytrzymałości mechanicznej złącz adhezyjnych tego ciała z nanoszonymi substancjami.

Niemodyfikowany PLA charakteryzuje się wartością SEP wynoszącą ok. 40 mJ/m^2 . W przypadku modyfikowania plazmowego wzrost wartości SEP występuje tylko w początkowej fazie modyfikowania plazmowego. Największą wartość SEP wynoszącą ok. 57 mJ/m^2 otrzymano dla próbek modyfikowanych przez 5 lub 10 minut. Dalsze zwiększanie czasu modyfikowania powoduje zmniejszenie tej wartości do ok. 46 mJ/m^2 , co nadal jest wartością większą niż w przypadku niemodyfikowanego PLA.

Efekt modyfikowania metodą wyładowań koronowych był wzrost wartości SEP próbek modyfikowanych. W przypadku próbek modyfikowanych w atmosferze powietrza duży wzrost SEP następował do wartości $E_j = 7 \text{ kJ/m}^2$. Dalszy wzrost E_j nie powoduje znaczącego wzrostu SEP.

Chemiczne modyfikowanie powierzchni PLA powoduje zmniejszenie wartości SEP. Najmniejszą wartość SEP, wynoszącą ok. 30 mJ/m^2 , otrzymano dla próbki modyfikowanej przez 2,5 minuty. Po tym czasie następuje wzrost wartości SEP do ok. 37 mJ/m^2 , co nadal jest to wartością mniejszą od wartości SEP próbki niemodyfikowanej.

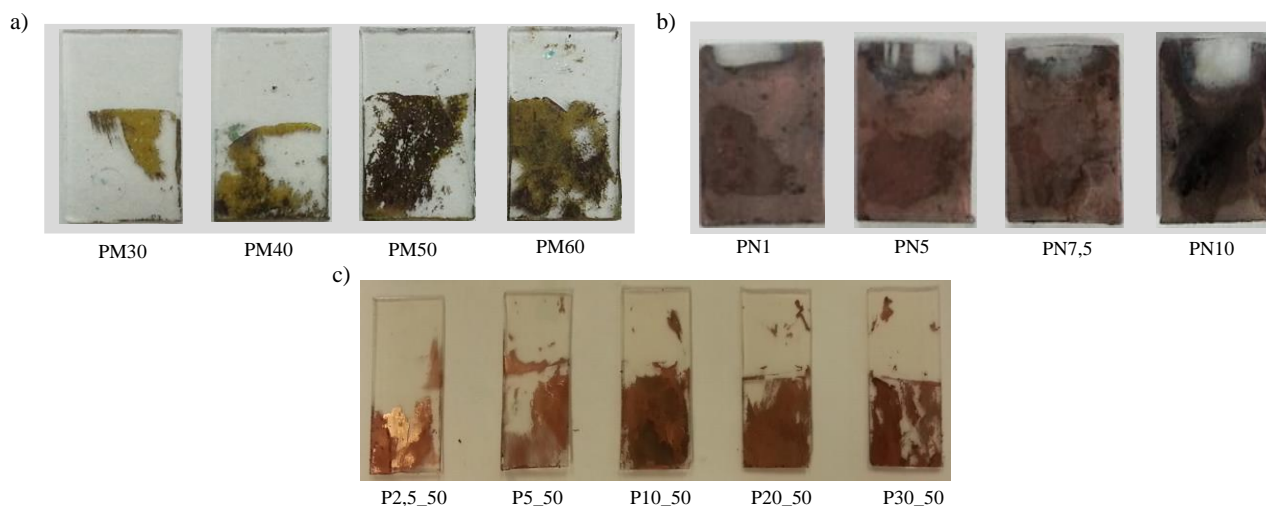
Również modyfikowanie laserowe powoduje zmniejszenie wartości SEP. W odróżnieniu od modyfikowania chemicznego następuje tu początkowo bardziej szybki spadek tej wartości. Modyfikowanie przy zastosowaniu 50 impulsów laserowych powoduje spadek wartości SEP do ok. 25 mJ/m^2 . Dalsze

zwiększenie liczby impulsów powoduje w przybliżeniu liniowy wzrost tej wartości do ok. 32 mJ/m² dla próbki modyfikowanej przy zastosowaniu 1000 impulsów.

Aktywacja powierzchni zmodyfikowanych próbek była prowadzona procesem jednoetapowym (próbki modyfikowane w powietrzu lub tlenie) lub procesem uproszczonym (próbki modyfikowane w atmosferze azotu). Proces jednoetapowy polegał na zanurzeniu zmodyfikowanych próbek w wodnym roztworze zawierającym 25 g/dm³ PdCl₂, 12 g/dm³ SnCl₂ oraz 60 cm³/dm³ 38% HCl o temperaturze 25 °C przez 5 minut. Następnie próbki były zanurzane w roztworze akceleratora składającego się z 32 cm³/dm³ 38% HCl, na 5 minut w temperaturze 25 °C. Proces uproszczony polegał na zanurzeniu zmodyfikowanych próbek w wodnym roztworze zawierającym 0,2 g/dm³ PdCl₂ o temperaturze 25 °C przez 2 minuty. Następnie próbki były zanurzane w roztworze redukującym jony palladu zawierającym 10 g/dm³ NaH₂SO₄. Proces redukcji prowadzony był w temperaturze 50 °C przez 5 minut.

W celu sprawdzenia efektywności zaproponowanych metod i warunków modyfikowania przeprowadzono próby metalizowania modyfikowanej i aktywowanej powierzchni PLA. W procesie metalizowania wykorzystano kąpiel do autokatalitycznego miedziowania M - Copper 85 (MacDermid, USA). Proces metalizowania prowadzono w temperaturze 46 °C. Wartość pH kąpeli wynosiła 12,8. Próbki były metalizowane przez 1; 2,5 lub 5 minut.

Metalizowanie próbek niemodyfikowanego PLA przyniosło negatywne efekty. Brak efektów stwierdzono również w przypadku próbek modyfikowanych plazmowo w atmosferze azotu, wyładowaniami koronowymi w atmosferze powietrza lub azotu oraz laserowo. Warstwa miedzi osadziła się na próbkach modyfikowanych chemicznie i plazmowo w atmosferze tlenu. Efekty metalizowania tych próbek przedstawiono na rys. 4.



Rys. 4. Efekty metalizowania próbek modyfikowanych a) roztworem 1, b) roztworem 2, c) plazmą w atmosferze tlenu.

W przypadku próbek modyfikowanych plazmowo w atmosferze tlenu lub chemicznie roztworem 1 warstwa miedzi nie osadziła się na całej metalizowanej powierzchni. Wyklucza to zatem ich zastosowanie w procesie przygotowania powierzchni do metalizowania. Lepsze efekty metalizowania uzyskano dla próbek modyfikowanych chemicznie roztworem 2. Miedź osadziła się na całej powierzchni próbki (obszar bez miedzi to miejsca uchwytu próbek). Zatem na podstawie efektów przeprowadzonego procesu metalizowania i oceny jakości osadzonej warstwy miedzi do dalszych badań wykorzystano próbki modyfikowane chemicznie roztworem 2.

Badania skaningowej mikroskopii elektronowej wykazały, że warstwa miedzi osadzona na modyfikowanych próbkach ma strukturę ziarnistą. Wielkość ziaren miedzi zależy od czasu metalizowania. Wraz ze wzrostem czasu tego procesu poszczególne ziarna łączą się ze sobą i stają się większe. Warstwa miedzi osadziła się na całej powierzchni zakrywając zagłębienia i pęknięcia powstałe w wyniku modyfikowania. Może to sugerować, że osadzona warstwa wnika w te pęknięcia, co korzystnie wpłynie na wytrzymałość adhezyjną tej warstwy.

Wytrzymałość adhezyjna osadzonej warstwy miedzi zależy od czasów modyfikowania i metalizowania (rys. 5). Wraz ze wzrostem czasu modyfikowania wytrzymałość adhezyjna rośnie, co związane jest prawdopodobnie ze wzrostem chropowatości powierzchni i powstaniem miejsc zakotwiczenia osadzonej warstwy. Maksymalna wytrzymałość adhezyjna wynosi ok. 1,2 MPa. Wartość tą uzyskano w przypadku próbki PN10 metalizowanej przez 1 minutę, czyli próbki charakteryzującej się największą chropowatością. Minimalna wytrzymałość adhezyjną ok. 0,4 MPa otrzymano dla próbki o najmniejszej chropowatości (PN1), metalizowanej przez 5 minut.

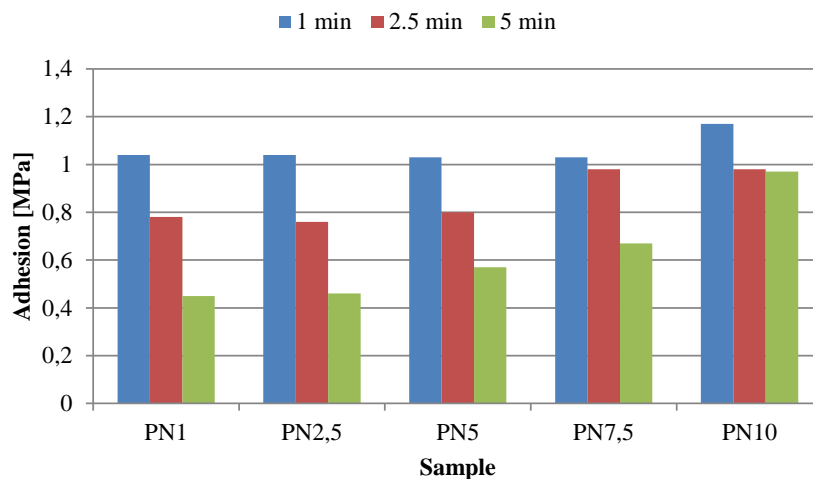


Fig. 5. Wpływ czasu modyfikowania i metalizowania na wytrzymałość adhezyjną osadzonej warstwy miedzi

Wytrzymałość adhezyjna warstw metalicznych osadzanych w powszechnie stosowanych procesach autokatalitycznych, w zależności od rodzaju osadzanego metalu i metalizowanego tworzywa, wynosi od 0,1 do 2 MPa. Przyjmuje się, że wartość ta dla dobrej jakościowo warstwy powinna wynosić ok. 1 MPa. Modyfikowanie roztworem 2, w wybranych przypadkach, umożliwiło uzyskanie takiej wartości. Warunek ten spełniają wszystkie próbki metalizowane przez 1 minutę, próbka PN7.5 metalizowana przez 2.5 minuty oraz próbka PN10 niezależnie od czasu metalizowania.

Wartości rezystywności powierzchniowej (ρ_s) niemetalizowanego PLA wynoszą $6.3 \cdot 10^{16} \Omega/\text{cm}^2$. Rząd uzyskanych wielkości jest charakterystyczny dla nieprzewodzących materiałów polimerowych. Najkrótsze metalizowanie (1min) powoduje spadek ρ_s do wartości rzędu $10^{11} \Omega/\text{cm}^2$ nadal, zatem materiał pozostaje dielektrykiem. Metalizowanie z dłuższymi czasami (2,5 lub 5 minut), powoduje dalszy spadek ρ_s odpowiednio do wartości rzędu $10^7 \Omega/\text{cm}^2$, co klasyfikuje uzyskany materiał jako półprzewodniki. Uzyskane wyniki rezystywności ρ_s wskazują, że otrzymana warstwa miedzi może stanowić podstawę do dalszej prądowej obróbki tej warstwy.

Na podstawie analizy wyników przeprowadzonych badań określono etapy procesu autokatalitycznego metalizowania PLA. W celu otrzymania najlepszej jakościowo warstwy miedzi proces ten powinien składać się z chemicznego modyfikowania WW polilaktydu 0,25M roztworem wodorotlenku sodu (NaOH) w wodzie (H_2O) i alkoholu etylowym ($\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$) w stosunku objętościowym 1:1 w temperaturze 50°C przez 7,5 minuty, aktywacji procesem jednoetapowym przy użyciu wodnego roztworu zawierającego $25 \text{ g}/\text{dm}^3 \text{ PdCl}_2$, $12 \text{ g}/\text{dm}^3 \text{ SnCl}_2$ oraz $60 \text{ cm}^3/\text{dm}^3$ 38% HCl o temperaturze 25°C przez 5 minut oraz metalizowania w kąpieli do autokatalitycznego miedziowania w temperaturze 46°C . 2,5 minuty.

3. Realizowane cele

Celem naukowym projektu było opracowanie procesu autokatalitycznego metalizowania polilaktydu. Cel ten został w pełni zrealizowany. Wszystkie zaplanowane w projekcie badania zostały wykonane. Dodatkowo realizowany projekt został rozszerzony o metodę modyfikowania warstwy wierzchniej polilaktydu wyładowaniami koronowymi. Zwiększyło to wartość merytoryczną projektu, nie zwiększając jego kosztów.

4. Wpływ na dyscyplinę

Rozszerzenie możliwości zastosowania polilaktydu, biodegradowalnego polimeru pochodzenia naturalnego, pozwoli na wyeliminowanie z wielu procesów produkcyjnych polimerów otrzymywanych z ropy naftowej. Pozwoli to na zmniejszenie zużycia tych polimerów, ropy naftowej oraz zmniejszenia obciążenia środowiska naturalnego odpadami z tych polimerów. Opracowanie procesu metalizowania polilaktydu pozwoli na podjęcie prac badawczych mających na celu zastosowanie tej metody do metalizowania innych polimerów biodegradowalnych, które również mogą stanowić alternatywę dla polimerów otrzymywanych z ropy naftowej.

Otrzymana warstwa miedzi charakteryzuje się dobrą wytrzymałością adhezyjną i dobrymi właściwościami elektrycznymi, co może umożliwić szerokie zastosowanie zmetalizowanego polilaktydu. Dzięki temu zmetalizowany polilaktyd może znaleźć zastosowanie w elektronice, w procesie wytwarzania urządzeń elektronicznych i nośników obwodów drukowanych.