

Tadeusz HABDANK WOJEWÓDZKI¹
Lech SUBOCZ²

MODYFIKACJA POWIERZCHNI MIKRO I NANOPROSZKÓW – NAPEŁNIACZY MIKRONANOKOMPOZYTÓW POLIMEROWYCH

Nanokompozyty polimerowe znajdują się obecnie w głównym nurcie badań wielu laboratoriów naukowych. W odróżnieniu od nanokompozytów mikronanokompozyty posiadają dwa typy napelniaczy proszkowych, jeden w skali nano oraz dodatkowy w skali mikro stanowiący pomost do makroskali oraz poszerzający możliwości modyfikacji ich własności. W celu zmian ich własności wykonuje się modyfikacje powierzchni mikro i nanoproszków. Wykorzystuje się w tym celu różne metody: fizyczne, chemiczne i mechaniczne oraz ich kombinacje.

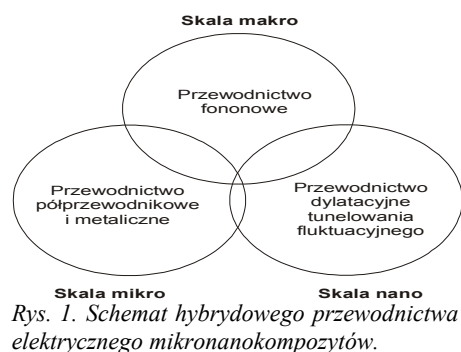
1 WSTĘP

Nanokompozyty przewodzące prąd są stosowane w elektrotechnice np. jako elementy antystatyczne. W nanoelektronice, wspomagane układami scalonymi tworzą całą gamę milisystemów, mikrosystemów i nanosystemów uzupełniając podstawową technologię konstrukcji opartych na krzemie, np. MEMS. Ich odmianą, zwiększającą znacznie liczbę i rodzaj praktycznych zastosowań są mikronanokompozyty polimerowe. Przykładowo, przenikania skal dla struktury mikronanokompozytu oraz korelację z własnościami elektronicznymi, mechanicznymi i cieplnymi, ilustruje rysunek 1. Zastosowanie impregnacji jako metody tworzenia warstwy przejściowej, tzw. mezofazy nanokompozytów i mikronanokompozytów o własnościach półprzewodzących (barierowych) jest jednym ze sposobów poprawienia ich własności elektrycznych. Powoduje to również zmianę własności mechanicznych oraz poszerza zastosowania nanokompozytów i mikronanokompozytów w elektrotechnice, elektronice (rys.2) oraz w elektrotribologii, głównie jako mikronanosensory i sensory do diagnostyki przewodzących prąd węzłów tarcia. Mikronanokompozyty [1, 2], nazywane tak w związku ze skalą stosowaną szczególnie dla wielkości ziaren, zostały wykreowane w wyniku wielu badań wspomaganych obserwacjami statystycznymi szczególnie z uwzględnieniem teorii perkolacji, jak również osiągnięciami w budowie linii

¹ AGH Kraków, Katedra Elektroniki, 30-059 Kraków, tel. 012 617 36 14,
e-mail: habdankw@agh.edu.pl

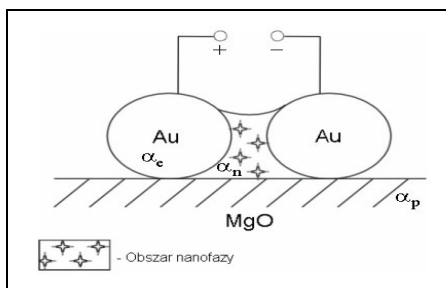
² Politechnika Szczecińska, Instytut Elektrotechniki, 70-313 Szczecin, ul. Sikorskiego 37,
tel. 091 449 48 73, e-mail: ie@ps.pl

technologicznych wykorzystujących badania w dziedzinie nanotechnologii. W przypadku nanokompozytów pasywnych [1], które dominują w zastosowaniach jako materiały antystatyczne czy rezystancyjne czujniki temperatury, opis ich struktury można oprzeć na podziale funkcyjnym lepiszczy i wypełniaczy z uwzględnieniem warstw wierzchnich wypełniaczy oraz warstwy przejściowej, powstającej między innymi w wyniku powierzchniowych reakcji chemicznych, a także lepiszczy otaczających powierzchnie ziaren. Wypełniacze funkcjonalne są przeważnie odpowiedzialne za utworzenie funkcji elektrycznych czy elektronicznych w tym sensorowych, natomiast lepiszcza są generalnie odpowiedzialne za własności mechaniczne. Jednak dla wielu zaawansowanych mikronanokompozytów ten podział jest grubym uproszczeniem, głównie dotyczy to sprawdzonych pod względem praktycznym kompozytów polimerowych oraz z lepiszczami ceramicznymi, głównie ze szklanymi. Podaż komercyjnych lepiszczy jest ogromna, a naukowcy wielu ośrodków na świecie opracowują coraz to nowsze materiały, głównie na potrzeby wojska, przemysłu motoryzacyjnego, budowlanego, itp.

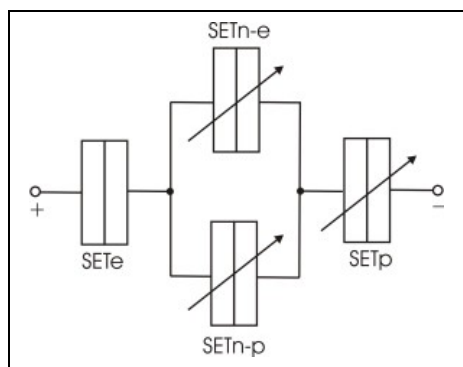


Rys. 1. Schemat hybrydowego przewodnictwa elektrycznego mikronanokompozytów.

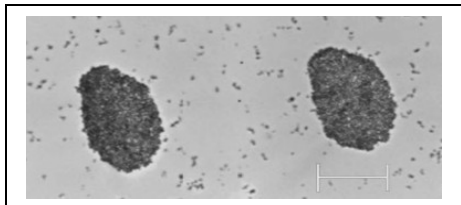
tranzystor opisujący interakcje nanowarstwy i elektrody, SETn-p – tranzystor opisujący interakcje nanowarstwy i podłoża.



Rys.2. Schemat fragmentu mikronanostruktury mikronanoczuJNIKA ilustrujący wpływ rozszerzalności podłoża z ceramiki magnezowej w stosunku do mikroziaren Au jako elektrod nanokompozytu o określonej plastyczności, umieszczonego na podłożu dylatacyjnym w celu przebadania zmian termorezystywności warstwy. α_e , α_n , α_p – temperaturowy współczynnik rozszerzalności liniowej elektrody, nanofazy, podłoża.



Rys. 3. Model elektryczny efektu nanodylatacji z wykorzystaniem SET tranzystorów; SETe – tranzystor opisujący interakcje elektrod, SETp – tranzystor opisujący interakcje podłoża, SETn-e –



Rys. 4. Mikronanokompozyt polimerowy (kompozyt hybrydowy) cynkowo-grafitowy, duże ziarna wielkości mikronowej – klasterki grafitowe, małe ziarenka – nanocząstki cynku, matryca z żywicy poliestrowej, szerokość znacznika - 2 mikrometry

2 PREPARATYKA MIKRONANOPROSZKÓW

Podstawowymi parametrami technologicznymi kształtującymi zmianę właściwości elektrycznych mikronanoproszków w mikronanokompozytach są: gęstość pozorna i gęstość nasypowa, powierzchnia właściwa, kształt i średnica ziaren. Dane te są podawane przez największe firmy prowadzące ich sprzedaż. Niemniej dla modyfikacji ich własności często stosuje się dodatkowo proces mielenia w celu zmiany średniego rozkładu średnicy ziaren oraz modyfikacji ich powierzchni. W zależności od stosowanych proszków wyjściowych czas procesu mielenia przebiega w różnych odstępach czasowych. Dla gamy różnych naczyń i kul wytypowano kule z tlenku cyrkonu i węgla krzemu oraz szafirowe. Kule te mają względnie duży współczynnik przewodnictwa cieplnego. Z uwagi na ciężar wybrano kule z tlenku cyrkonu. Jako proszek testowy stosowano krzem o wstępnej średnicy ok. 40 μ m. W metodzie suchej zaobserwowano zbyt dużą kumulację ciepła powstającą w wyniku długotrwałego procesu mielenia. Zdecydowanie lepsze rezultaty daje metoda mokra; Stosując wstępnie wodę destylowaną w wyniku mielenia zaobserwowano wystąpienie gwałtownych reakcji egzotermicznych i stabilizacja tego procesu okazała się niemożliwa. Zastosowany alkohol metylowy i etylowy oraz benzen dał pozytywne wyniki. Benzen okazał się najlepszy dla prowadzenia dalszych prac. W wyniku obserwacji średnicy ziaren przy pomocy sedymentacji ziaren w toluenie ustalono następujący proces mielenia proszków. Komercyjne mikroproszki o deklarowanej przez producentów średnicy 40-60 μ m poddaje się mieleniu na mokro w benzenie w odcinkach czasowych od 15 do 30 minut z przerwami na całkowite wystudzenie naczynia i proszku w celu uniknięcia niekontrolowanych reakcji. Sumaryczny czas mielenia, dla uzyskania średnicy około 1 μ m dla porcji proszku, tj. około 10 cm³, wynosi od 8 do 16 godzin. Można stosować techniki modyfikacji warstwy powierzchniowej w tym przedziale czasowym poprzez wprowadzenie modyfikatorów powierzchni; ciekłych lub stałych. Finalnie w ten sposób otrzymujemy mikronanoproszki o rozkładzie poniżej 1 mikrometra. Sprawdzonymi metodami otrzymywania nanoproszków są metoda pyrolizy, metody zol-żel oraz elektrochemicznej redukcji [3, 4]. Ciekawą metodą otrzymywania mikronanoproszków jest metoda *in situ*, polegająca na ich elektrolitycznej redukcji w procesie liolizy. Otrzymane w ten sposób mikronanoproszki cynku i miedzi w matrycy z żywicy poliestrowej oraz fenolowoformaldehydowej pozwoliły na otrzymanie warstw antystatycznych oraz sensorowych piezo i termoczulych [2]

3 ANALIZA WARSTWY PRZEJŚCIOWEJ I BINARNYCH LUB WIELOWYMIAROWYCH POŁĄCZEŃ TWORZĄCYCH SZKIELET MIKRONANOKOMPOZYTU

Lepiszczka organiczne, pod wpływem ciepła ulegają polimeryzacji lub kondensacji tworząc sztywny szkielet zawierający w sobie ziarna wypełniaczy funkcjonalnych oraz warstw przejściowych. Na przelomach połączeń szybkowych pojawiają się nieznaczne porowatości wskutek odparowania rozpuszczalników i rozcieńczalników. Wstępnie charakter redoxowy lepiszcza i ziaren proszków i atmosfery gazowej, zarówno zaadsorbowanej jak i hydrostatycznej ogranicza możliwości wzajemnej reakcji. Dalsze podgrzewanie pasty, z której tworzy się mikronanokompozyt, zwiększa reaktywność i porowatość przelomu szyjek. Mogą się pojawić na tym etapie mikropełnienia połączeń szybkowych wskutek nadmiernego skurczu lepiszcza zależnego od kompensacji z zianami wypełniaczy. Maleją też w tym czasie własności wytrzymałościowe, których spadek może być spotęgowany przemianami fazowymi na powierzchni ziaren proszku oraz zmianą objętości. Skutkiem tych przemian jest zmniejszenie się ilości i grubości warstwy przejściowej lepiszcza na ziarnach oraz gwałtowne zwiększenie porowatości na połączeniach szybkowych. Sposobem na znaczne ograniczenie ich powstawania jest wprowadzenie dodatkowych wypełniaczy nanoproczkowych. Wpływ na poprawienie stabilności realizacji warstwy przejściowej jak i połączeń szybkowych, ma również zastosowanie atmosfery ochronnej o kontrolowanym przepływie. W przypadku używania piecy z atmosferą ochronną, przeważnie stosuje się atmosferę mieszanek powietrza z azotem czy argonem, sam azot czy argon lub w mieszaninie z wodorem a przepływ atmosfery gazowej jest wspomagany poprzez odpowiednią konstrukcję pieca, gdzie stosuje się regulowany nadmuchi oraz konwekcję.

4 GŁĘBOKA IMPREGNACJA

Głęboka impregnacja jest jedną z podstawowych funkcji lepiszcza w mikronanokompozytach antystatycznych lub sensorowych pozwalającą na zabezpieczenie mikro i nanoproczków, przed wpływem warunków atmosferycznych jako czynnika korodującego. Odpowiedzialna ona jest również za utworzenie warstw przejściowych, które spełniają rolę elementów budujących nowe własności użytkowe. Zarówno lepiszcze ceramiczne z fryty szklanej, cementy, jak i żywice polimerowe, w jednakowym stopniu są w stanie impregnować mikronanoproczki funkcyjne oraz stabilizujące, jednakże powinny posiadać cechę dobrej zwilżalności danego mikronanoproczku w czasie procesu formowania. Proces formowania warstwy przejściowej na powierzchni mikronanoproczku jest zależny od wielu czynników fizykochemicznych, szczególnie ważne są procesy katalizy, ale i warunki transportu elektrycznego w przypadku nanoimpregnacji elektrochemicznej. Makroskopowo ujmuje to czynnik zwilżalności powierzchni, a w skali mikro i nanoporów, system kapilar powierzchniowych podlegających wpływowi sił kapilarnych i ciśnieniu hydrostatycznemu. W przypadku kapilar otwartych dwustronnie, pionowa kapilara ulegnie zapełnieniu pod warunkiem znalezienia się poniżej lustra impregnatu. Czas

wypełnienia tej kapilary zależy jest od oporów hydraulicznych oraz własności fizycznych cieczy. Dla kapilary zamkniętej; w zależności od zwilżalności materiału i ciśnienia hydrostatycznego kapilara wypełnia się tylko do określonej głębokości. Impregnacja, wskutek działania sił kapilarnych ma miejsce wtedy, gdy mikronanoproszek jest zwilżany przez impregnat (tzn. kąt zwilżania $< 90^\circ$). W celu zwiększenia ciśnienia hydrostatycznego przy impregnacji mikronanokompozytów wykorzystuje się trójwalcarki oraz młyny. Dla mikronanokompozytów węglowo-polimerowych stosowane są walce metalowe. W przypadku młynów naczynia i kule ze stali nierdzewnej. Wpływ procesu jest obserwowalny w przedziale do 6h z tym, że stosowanie poniżej dwóch godzin objawia się niestabilnością rezystancji kompozytu. Należy zaznaczyć, że nie jest to jedyny czynnik wpływający na stabilność rezystancji. Badania porozymetryczne, mikronanokompozytów opartych na żywicy poliestrowo-imidowej PEI wykazały, że metody mechaniczne są w stanie poprawić impregnację mikroporów w zakresie powyżej 1 μm . W celu głębokiej impregnacji należy stosować metody fizykochemiczne. Fale ultradźwiękowe w przedziale od kilku do kilkunastu kHz stosuje się do poprawy procesu głębokiej impregnacji. Przeważnie są one łączone z dodatkowym czynnikiem, jakim jest podwyższona temperatura. Czynnikiem impregnacyjnym z pogranicza wpływów fizycznych i chemicznych, o nie do końca wyjaśnionym mechanizmie, jest stosowanie mikrofal. Zapewne transport masy i energii ulega wzajemnemu wpływowi na skutki impregnacji. Stosowane są również techniki wstępnej impregnacji gazowej i cieczami, zmieniające kąt zwilżalności powierzchniowej mikro i nanoporów i kapilar. Znane są powszechnie środki powierzchniowo czynne, najważniejszy to środek o nazwie technicznej L-4, kwasy nieorganiczne oraz gazy impregnujące np. siarkowodór stosowany także dla poprawienia stabilności powierzchni mikronanokompozytów węglowo-metalicznych. Ogólnie technologie CVD i PVD dają doskonałe wyniki dla wytwarzania warstw przejściowych na powierzchni mikro i nanoproszków, mających za zadanie utworzenie struktur typu klastery. Mikronanokompozyt C/Si/SiC z żywicą poliestrową jest dobrym przykładem materiału, z którego można wykonać elementy termorezystywne o wysokiej odporności na ścieranie. Wytworzona w procesie technologicznym przejściowa nanowarstwa SiC jest wynikiem nanoimpregnacji proszku grafitowego metodą CVD prekursorem silanowym. Nanoimpregnacja elektrochemiczna z wykorzystaniem procesów elektrolitycznego transportu w porach i kapilarach stwarza szersze możliwości technologiczne niż tylko wytworzenie mezofazy. Metoda ta ma swoje zalety w postaci stabilizacji migracji jonów w układach wielofazowych, ale jednocześnie należy pamiętać, że niewysyczone procesy elektrolityczne są źródłami szumów w mikronanokompozytach. Dlatego ważna jest znajomość oceny możliwości powstawania potencjałów elektrolitycznych w układzie liolitu dla zapewnienia zakończenia ich aktywności w procesie technologicznym. Z przeprowadzonych badań wynika, że kilkugodzinna aktywacja o określonych napięciach polaryzacji wystarcza do realizacji zakończenia procesu. W przypadku past węglowych proces ten jest też włączany do standardowej technologii utwardzania i wraz z metodą termiczną pozwalają na diametralne modyfikacje parametru temperaturowego współczynnika rezystancji.

5 PODSUMOWANIE I WNIOSKI

Rozwój nanotechnologii stwarza olbrzymie możliwości nowych zastosowań mikronanokompozytów polimerowych w wielu dziedzinach przemysłowych. Posiadają one cechy materiałów charakterystycznych zarówno dla skali mikro jak i nano. Główną zaletą wydaje się eliminacja nanoporów, pozwalająca na uzyskanie lepszych własności mechanicznych i elektrycznych. Możliwe stały się też procesy technologiczne modyfikacji powierzchni mikro i nanoproszków w skali nano pozwalające na korzystanie z nowych własności elektrycznych tak uzyskanych mikronanokompozytów. Nanotechnologia przyczyniła się do nowego podejścia tworzenia kompozytów w tym do analizy funkcji warstw przejściowych głównie w skali nanometrycznej. Mechaniczne metody modyfikacji powierzchni mikro i nanoproszków spełniają swoje funkcje, lecz należy pamiętać o ograniczeniach tej metody. Szczególnie duże możliwości modyfikacji powierzchni mikro i nanoproszków daje metoda CVD. Nanoimpregnacja i głęboka impregnacja pozwalają na modyfikację powierzchni mikronanoproszków przy tworzeniu mikronanokompozytów dla materiałów antystatycznych oraz warstw przewodzących prąd parających.

LITERATURA:

- [1] Habdank-Wojewódzki T, Habdank J Micronanocomposites as sensors, ELTE 2007 : IX electron technology conference : Kraków 4–7.09.2007 : AGH University of Science and Technology. Faculty of Electrical Engineering, Automatics, Computer Science and Electronics. Department of Electronics, 162, 2007
- [2] Habdank - Wojewódzki T., Habdank J. Micronanocomposites as materials for electrotribology *Wydawnictwo Instytutu Technologii Eksploatacji – Państwowego Instytutu Badawczego*, (2006),133,
- [3] Stypuła B., Banaś J. , Krawiec H., Starowicz M, Habdank - Wojewódzki T., Janas A., Anodowe roztwarzanie miedzi w rozpuszczalnikach organicznych jako sposób otrzymywania nanocząstek tlenku miedzi, *Ochrona przed Korozją*, (2004) R. 47 nr spec. 11s/A/„Nowe osiągnięcia w badaniach i inżynierii korozyjnej” : materiały X ogólnopolskiego sympozjum naukowo-technicznego : Szczyrk '2004, 24–26 listopada 2004 / Stowarzyszenie Inżynierów i Techników Przemysłu Technicznego. — Warszawa : Wydawnictwo Czasopism i Książek Technicznych SIGMA-NOT Sp. z o. o., 25, 2004
- [4] Stypuła B., Banaś J. , Starowicz M., Krawiec H., , Habdank - Wojewódzki T., The anodic behaviour of copper in solutions of salt with ethanol solvent, *IP Inżynieria Powierzchni*, (2005) nr 2A'2005, 173

Modification of surfaces of the micro/nanopowders - polymeric micronanocomposite fillers

A group of a nano composites which increases the number of practical applications are polymeric micronanocomposites. Authors describe application of an impregnation as a method used to create a transition layer nanocomposites' and micronanocomposites' mesophase with semiconductive properties. They can be used in electrotechnics, electronics and electrotribology, mainly as antistatic elements or as sensors used to diagnose conductive friction nodes