

Projekt pn. „Wzmocnienie potencjału dydaktycznego UMK w Toruniu w dziedzinach matematyczno-przyrodniczych”
realizowany w ramach Poddziałania 4.1.1 Programu Operacyjnego Kapitał Ludzki

Nanomateriały wytwarzane z fazy gazowej i polimeryczne nanokompozyty

Seminarium/Laboratorium

Dr hab. Piotr Piszczek, Dr Aleksandra Radtke

Katedra Chemii Nieorganicznej i Koordynacyjnej, Wydział Chemii UMK

Dr Zbigniew Łukasiak

Instytut Fizyki, Wydział Fizyki, Astronomii I Informatyki UMK

Prof. dr hab. Halina Kaczmarek, Dr Tadeusz Czerniawski

Katedra Chemii i Fotochemii Polimerów, Wydział Chemii UMK

Projekt pn. „Wzmocnienie potencjału dydaktycznego UMK w Toruniu w dziedzinach matematyczno-przyrodniczych”
 realizowany w ramach Poddziałania 4.1.1 Programu Operacyjnego Kapitał Ludzki

Spis Treści

<i>Część Seminaryjna</i>	
Wprowadzenie do zajęć seminaryjnych, omówienie zasad opracowania pracy zaliczeniowej.	4
Tematy do wyboru.	6
Wprowadzenie do zagadnień wytwarzania nanomateriałów z fazy gazowej.	7
1. Termiczne naparowywanie próżniowe (metody PVD)	8
2. Chemiczne osadzanie z fazy gazowej (CVD)	11
3. Wytwarzanie warstw atomowych (ALD)	14
4. Zastosowanie alkoholanów metali, jako prekursorów MOCVD/ALD	15
Metody pozwalające na charakterystykę struktury i powierzchni nanomateriałów.	17
Zagadnienia związane z procesami powierzchniowymi i strukturą powierzchni.	22
1. Struktura powierzchni	22
2. Procesy adsorpcji i desorpcji	24
3. Procesy tworzenia się warstwy z fazy gazowej.	26
Nanokompozyty polimerowe.	30
1. Kompozyty polimerowe	30
2. Nanomateriały, nanotechnologie	37
3. Nanokompozyty polimerowe	38
4. Nanonapełniacze	43
5. Montmorylonit – budowa, właściwości i modyfikacja	45
6. Analiza termogravimetryczna i wyznaczenie energii aktywacji rozkładu nanokompozytów polimerowych	52

Projekt pn. „Wzmocnienie potencjału dydaktycznego UMK w Toruniu w dziedzinach matematyczno-przyrodniczych”
 realizowany w ramach Poddziałania 4.1.1 Programu Operacyjnego Kapitał Ludzki

Część Laboratoryjna		61
Ćwiczenie 1	Wytwarzanie cienkich warstw metodą PVD	62
Ćwiczenie 2	Synteza i charakterystyka strukturalna i termiczna prekursorów srebra dla metody chemicznego osadzania z fazy gazowej (CVD)	
Ćwiczenie 3	Otrzymywanie warstwy metalicznego srebra metodą chemicznego osadzania z fazy gazowej (CVD), przy wykorzystaniu zsyntezowanego prekursora srebra(I) oraz charakterystyka strukturalna i morfologiczna uzyskanej warstwy	
Ćwiczenie 4		
Ćwiczenie 5	Badanie aktywności fotokatalitycznej warstw ditlenku tytanu otrzymanych metodą chemicznego osadzania z fazy gazowej (CVD) i fizycznego osadzania z fazy gazowej (PVD)	
Ćwiczenie 6		
Ćwiczenie 7	Modyfikacja montmorylonitu jonami litowców (4 wersje).	
Ćwiczenie 8	Modyfikacja montmorylonitu aminami alifatycznymi lub aromatycznymi (4 wersje).	
Ćwiczenie 9	Otrzymywanie nanokompozytu polimerowego z montmorylonitem metodą rozpuszczalnikową (3 wersje).	
Ćwiczenie 10	Otrzymywanie nanokompozytu polimerowego z montmorylonitem metodą <i>in situ</i> (4 wersje).	
Ćwiczenie 11	Badanie właściwości mechanicznych nanokompozytów polimerowych.	
Ćwiczenie 12	Badanie właściwości termicznych i struktury rentgenograficznej nanokompozytów polimerowych z montomrylonitem.	

Projekt pn. „Wzmocnienie potencjału dydaktycznego UMK w Toruniu w dziedzinach matematyczno-przyrodniczych”
 realizowany w ramach Poddziałania 4.1.1 Programu Operacyjnego Kapitał Ludzki

WPROWADZENIE DO ZAJĘĆ SEMINARYJNYCH I OMÓWIENIE ZASAD OPRACOWANIA PRACY ZALICZENIOWEJ

Zajęcia seminaryjne z tematu „Wytwarzanie nanomateriałów z fazy gazowej” będą prowadzone w zespołach 2 osobowych („para”). Zadaniem każdej pary ćwiczeniowej będzie:

(a) przygotowanie przeglądu literatury na wybrany temat, (b) przygotowanie słów kluczowych (max. 6 słów), (c) przygotowanie fiszek prac (max. 10 prac w tym max. 1 podręcznik/monografia oraz 1 praca przeglądowa), (d) przygotowanie fiszek w formie pisemnej (szablon) oraz ich omówienie (praca seminaryjna), (e) przygotowanie 10 min. prezentacji na wybrany temat w programie Power Point (płyta CD).

Praca zaliczeniowa:

Obok ustnej prezentacji wybranego tematu, podstawą zaliczenia przedmiotu będzie praca seminaryjna na wybrany temat, którą musi przygotować każda „para” na koniec zajęć. Ogólnie celem pracy jest przedstawienie ogólnego stanu wiedzy, na podstawie przeglądu literatury za ostatnie 15 lat, na wybrany temat. Preferowany jest klasyczny układ pracy, tj. Tytuł pracy, Autorzy, Słowa kluczowe (max. 6), Wstęp, Omówienie problemu zilustrowane odpowiednimi wykresami, schematami, tabelami, Podsumowanie i wnioski oraz wykaz literatury. Objętość pracy nie powinna przekraczać 6 stron maszynopisu formatu A4 (czcionka; Times New Roman, 12, odstęp między wierszami 1). W skład Ocenianej pracy seminaryjnej wchodzi również wydruk fiszek, które należy opracować według następującego wzoru:

L.p	Autorzy publikacji	
Tytuł publikacji		Nazwa czasopisma, Vol. (Rocznik) nr. stron
Słowa kluczowe: max. 6 słów		
Temat badań: max. 50 słów		
Metoda badawcza: max. 100 słów		
Wyniki badań: max. 100 słów		
Wnioski: max. 50 słów		

Projekt pn. „Wzmocnienie potencjału dydaktycznego UMK w Toruniu w dziedzinach matematyczno-przyrodniczych”
 realizowany w ramach Poddziałania 4.1.1 Programu Operacyjnego Kapitał Ludzki

Przykładem może być:

1.	R. Raj, S.P. Krumdieck		
A Langmuir-Kinetic Model for CVD Growth from Chemical Precursors		Chemical Vapor Deposition,	19 (2013) 260-266.
Słowa kluczowe: Langmuir Absorption isotherms; MOCVD; Processing maps; Step coverage.			
Temat badań: Badanie wzrostu zarodków nanocząstek w procesach chemicznego osadzania z fazy gazowej z zastosowaniem modelu Langmuira.			
Metoda badawcza: Klasyczny model adsorpcji opisywany izotermą Langmuira połączono z parametrem opisującym termiczny rozkład cząsteczek prekursora, który zależy od czasu.			
Wyniki badań: Metodę omówiono na przykładzie wzrostu powłoki TiO ₂ wytwarzanej metodą CVD z wykorzystaniem 2-propanolanu tytanu(IV) jako prekursora. Oddziaływanie pomiędzy trzema parametrami opisującymi ten problem, tj. szybkość reakcji rozkładu, szybkość desorpcji, a także szybkość zderzeń może być wyrażona, jako liniowa suma tych trzech niezależnych warunków opisanych przez równanie „(18)”.			
Wnioski: Analiza wyników doprowadziła do wyróżnienia trzech zakresów wzrostu; (1) nisko-temperaturowego, w którym układ jest kontrolowany przez reakcje rozkładu, (2) średnio-temperaturowego, w którym szybkość reakcji rozkładu jest wolniejsza niż szybkość desorpcji, (3) wysoko-temperaturowego, w którym wszystkie cząsteczki fazy gazowej docierające do powierzchni podłoża ulegają rozkładowi.			

Warunki zaliczenia:

- **Opracowanie słów kluczowych, wykazu piśmiennictwa i fiszek: od 0 do 4 pkt.**
- **Aktywność w dyskusji:**
 - aktywność w trakcie innych wystąpień: **od 0 do 2 pkt.**
 - obrona własnych tez: **od 0 do 2 pkt.**
- **Przygotowanie i wygłoszenie pracy seminaryjnej: od 0 do 10 pkt.**
 - poziom merytoryczny: od 0 do 8 pkt.
 - forma prezentacji: od 0 do 2 pkt.
- **Obecność na zajęciach:**
 - jedna nieobecność – nie wymaga usprawiedliwienia;
 - druga nieobecność – odjęcie 1 pkt.
 - więcej niż 3 nieobecności powoduje niezaliczenie zajęć;

Projekt pn. „Wzmocnienie potencjału dydaktycznego UMK w Toruniu w dziedzinach matematyczno-przyrodniczych”
realizowany w ramach Poddziałania 4.1.1 Programu Operacyjnego Kapitał Ludzki

TEMATY DO WYBORU

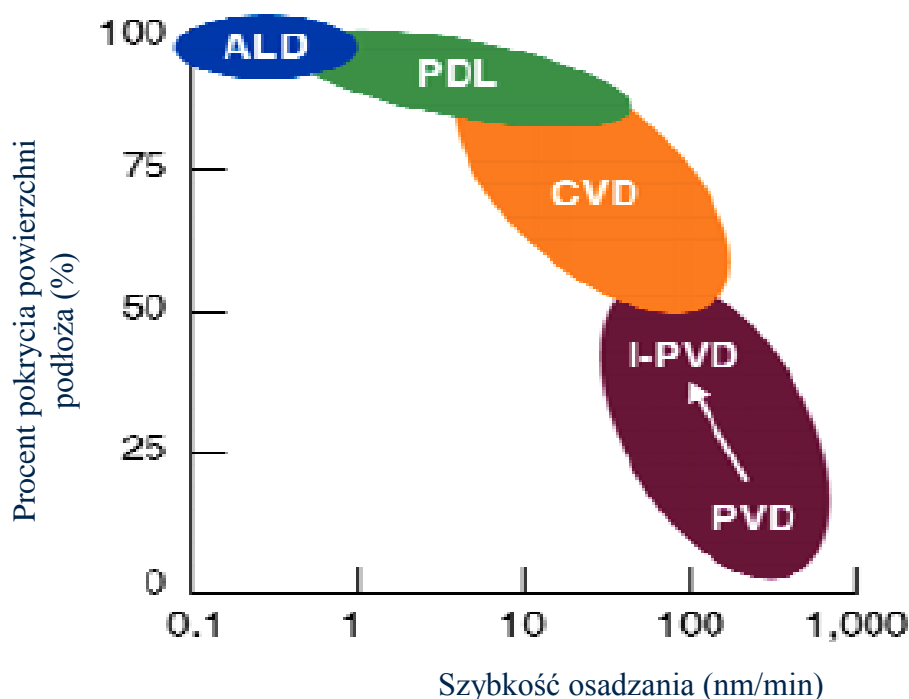
1. Podstawy kinetycznej teorii gazów.
2. Metody otrzymywania i charakterystyka nanowarstw powierzchniowych.
 1. Rola plazmy w procesie osadzania nanomateriałów.
 2. Synteza w fazie gazowej nanoproszków.
 3. Termiczne naparowywanie próżniowe
 4. Fizyczne i chemiczne osadzanie powłok z fazy gazowej z udziałem plazmy.
 5. Wytwarzanie powłok diamentowych metodą CVD.
 6. Wytwarzanie metali metodą CVD.
 7. Wytwarzanie powłok tlenków metali metodą CVD.
 8. Wpływ efektów rozmiaru nanocząstek na strukturę i morfologię nanomateriałów.
 9. Molekularna struktura warstwy powierzchniowej, adsorpcja fizyczna i chemiczna.
 10. Równanie Arrheniusa, zależność szybkości reakcji od temperatury.
 11. Metody chemicznego osadzania z fazy gazowej i atomowego wytwarzania powłok.
 12. Termodynamiczna teoria zarodkowania i wzrostu warstwy.

Projekt pn. „Wzmocnienie potencjału dydaktycznego UMK w Toruniu w dziedzinach matematyczno-przyrodniczych”
realizowany w ramach Poddziałania 4.1.1 Programu Operacyjnego Kapitał Ludzki

WPROWADZENIE DO ZAGADNIENÍ WYTWARZANIA NANOMATERIAŁÓW Z FAZY GAZOWEJ

Dr hab. P. Piszczyk, Dr A. Radtke, Dr Z. Łukasiak

Techniki osadzania z fazy gazowej należą do jednego z najstarszych i najważniejszych sposobów wytwarzania nanomateriałów, szczególnie nanowarstw, nanokryształów, nanodrutów, czy też nanorurek. W odizolowanej komorze odparowywany jest materiał lub związek chemiczny, z którego zamierza się otrzymać nanomateriał. Zachodzące w następnej kolejności procesy fizyczne lub chemiczne prowadzą do zarodkowania i wzrostu nanocząstek, które dzięki dalszym procesom powierzchniowym i samoorganizacji prowadzą do utworzenia określonego obiektu. Metody osadzania z fazy gazowej można podzielić na: (a) techniki osadzania, w których najważniejszą rolę odgrywają procesy fizyczne, (b) techniki chemicznego osadzania z fazy gazowej (CVD) i (c) techniki oparte na procesach pirolizy. Na Rys. 1. porównano szybkości osadzania i stopień pokrycia powierzchni różnych technik osadzania z fazy gazowej.



Rys. 1. Zależność procentu pokrycia powierzchni podłoża w zależności od szybkości osadzania (PVD – Physical Vapour Deposition, I-PVD – Ionic Physical Vapor Deposition, CVD – Chemical Vapour Deposition, PDL – Pulsed Layer Deposition, ALD – Atomic Layer Deposition).

Projekt pn. „Wzmocnienie potencjału dydaktycznego UMK w Toruniu w dziedzinach matematyczno-przyrodniczych”
realizowany w ramach Poddziałania 4.1.1 Programu Operacyjnego Kapitał Ludzki

Zgodnie z powyższą zależnością techniki PVD charakteryzują się dużymi szybkościami osadzania (50-1000 nm/min) ale procent pokrycia powierzchni jest niski lub najwyżej średni (ok. 50-70%). Parametr pokrycia powierzchni jest zdecydowanie lepszy w przypadku stosowania technik CVD i sięga blisko 90%. Jednak szybkości osadzania są w tym przypadku

zdecydowanie mniejsze i wynoszą od 5 do 200 nm/min. W stosunku do metod CVD, w metodach ALD kontakt reagentów następuje dopiero na podłożu, co eliminuje reakcje w fazie gazowej, dzięki czemu stopień pokrycia powierzchni jest bardzo wysoki (80-100%). Typowa szybkość osadzania wynosi 0.1-3 mm/min.

Klasyfikacja technik osadzania z fazy gazowej:

Techniki PVD – Naparowywanie próżniowe

- Rozpylanie katodowe
- Rozpylanie magnetronowe
- Próżniowe osadzanie z łuku elektrycznego
- Ablacja laserowa
- Fizyczne osadzanie powłok z fazy gazowej z udziałem plazmy.

Techniki CVD – MO CVD – metal i ligand organiczny CVD

- OM CVD – metaloorganiczne CVD
- OM VPE – metaloorganiczne osadzanie epitaksyjne z fazy gazowej
- AP CVD – CVD przy ciśnieniu atmosferycznym
- UV CVD – CVD promieniowaniem UV
- L CVD – CVD laserowo indukowane
- AA CVD – CVD wspomaganie aerozolowo
- PA CVD – CVD wspomaganie plazmą.

1. Termiczne naparowywanie próżniowe (metody PVD)

Termicznym naparowywaniem z fazy gazowej nazywane są procesy, w których wzrost powłoki przebiega z atomów lub cząsteczek otrzymywanych przez odparowanie materiału przy zachowaniu średniej próżni (10^{-4} - 10^{-6} hPa). Technika ta należy do grupy metod określanych, jako *Physical Vapour Deposition* (PVD). Konieczność stosowania systemu próżniowego do osadzania cienkich warstw jest spowodowana tym, że w próżni materiał wrze w temperaturze niższej niż pod ciśnieniem normalnym. W warunkach średniej próżni zmniejszeniu ulegają procesy utleniania wrzącej powierzchni i dodatkowo zmniejsza się liczba zanieczyszczeń w tworzonym materiale. W omawianej technice, transport par do

Projekt pn. „Wzmocnienie potencjału dydaktycznego UMK w Toruniu w dziedzinach matematyczno-przyrodniczych”
realizowany w ramach Poddziałania 4.1.1 Programu Operacyjnego Kapitał Ludzki

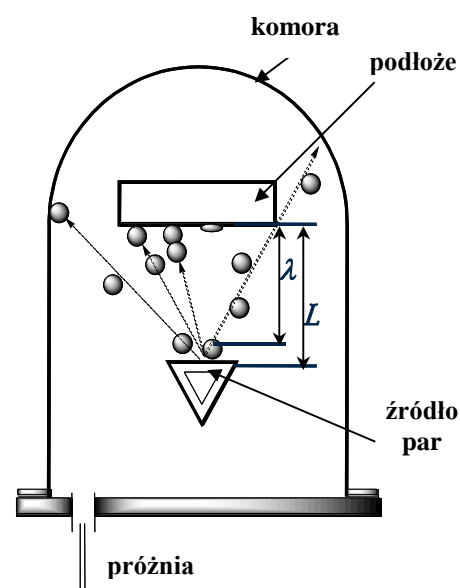
podłoża zachodzi w warunkach, w których nie występują wzajemne zderzenia między cząsteczkami. Jest to podstawowe założenie techniki naparowywania w próżni. Atomy i cząsteczki materiału odparowywanego rozprzestrzeniają się prostoliniowo na drodze od źródła do podłoża (Rys. 2.). Naparowywanie materiałów zbudowanych z atomów lub cząsteczek o prostym składzie (np. tlenki metali) nie przedstawia większych trudności. Jednak naparowywanie materiałów o złożonym składzie i strukturze jest trudne i wymaga specjalnych warunków naparowywania.

Głównymi etapami tworzenia warstwy w trakcie naparowywania próżniowego są:

- (a) kondensacja cząstek pary na podłożu,
- (b) utworzenie zarodków krystalizacji,
- (c) wzrost zarodków i tworzenie się większych krystalitów,
- (d) procesy koalescencji,
- (e) wzrost warstwy.

Podstawowe czynniki mające bezpośredni wpływ na proces naparowywania próżniowego to:

- ciśnienie gazów reszkowych (ciśnienie robocze)
- szybkość wyparowywania
- szybkość naparowywania (wzrostu warstwy)
- rodzaj źródła par
- temperatura źródła
- temperatura podłoża
- rodzaj podłoża
- wzajemne usytuowanie źródła par i podłoża.



Rys. 2. Schemat naparowywania próżniowego: L - odległość źródła par-podłoża, λ - średnia droga swobodna.

Wymienione czynniki są ze sobą powiązane i mają bezpośredni wpływ na strukturę wytwarzanej powłoki, jej właściwości elektryczne i mechaniczne. Im szybkość osadzania będzie większa, a ciśnienie niższe tym otrzymywane warstwy będą czystsze i bardziej drobnoziarniste. Naprężenia mechaniczne zależą głównie od temperatury podłoża i grubości warstwy. Rodzaj źródła pary, jego odległość od podłoża i rozmiar podłoża mają bezpośredni wpływ na jednakową grubość warstw, a także równomierne pokrycie podłoża. Na strukturę i właściwości warstwy wpływ mają szybkość osadzania, rodzaj źródła pary, wzajemne usytuowanie źródła i podłoża oraz ciśnienia komory próżniowej.

Niewątpliwą wadą techniki naparowywania próżniowego jest mała wydajność procesu, trudności z kontrolą parametrów jego przebiegu, a także adhezja warstwy osadzonej

Projekt pn. „Wzmocnienie potencjału dydaktycznego UMK w Toruniu w dziedzinach matematyczno-przyrodniczych”
realizowany w ramach Poddziałania 4.1.1 Programu Operacyjnego Kapitał Ludzki

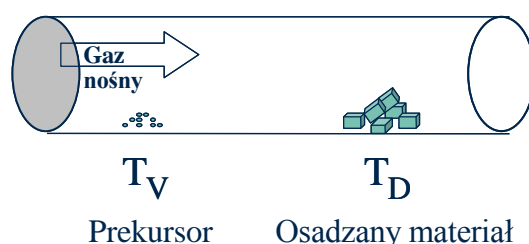
nie zawsze jest odpowiednia. Trudnością jest również zastosowanie tej techniki do wytwarzania warstw o jednolitej grubości, dobrze odwzorowujących kształt powierzchni obiektu o złożonych kształtach. Innym problemem jest osadzanie warstw układów o bardziej złożonej strukturze, które mogą ulegać rozkładowi w trakcie odparowywania. Na przykład, w trakcie parowania BaTiO_3 może następować jego termiczny rozkład z utworzeniem BaO i TiO_2 . Różnice w prężności par obu tlenków powodują, że w warstwie przypowierzchniowej osadzać się będzie głównie BaO , a na powierzchni powłoki TiO_2 . Długotrwałe prażenie warstwy wobec powietrza w 1300-1400 K powoduje tylko częściowe przereagowanie obu składników z utworzeniem BaTiO_3 , jednak na powierzchni pojawiają się pęknięcia i defekty powierzchniowe.

Celem wyeliminowania tych niedoskonałości opracowano nowe metody, z których najważniejszą jest niewątpliwie rozpylanie katodowe (rozpylanie jonowe). W tym przypadku proces prowadzony jest również w komorze próżniowej (stosuje się niską próżnię rzędu 10^{-2} hPa). Materiał osadzany jest umieszczany na katodzie (elektroda o ładunku ujemnym), a podłoże, na którym osadzamy materiał, mocujemy na anodzie (elektroda o ładunku dodatnim). Przykładając wysoki potencjał pomiędzy elektrody, ok. kilkunastu kV, wywołujemy wyładowanie jarzeniowe wewnątrz komory reakcyjnej. Wprowadzając do wnętrza komory niewielką ilość gazu o dużej masie atomowej, np. Ar, który ulega jonizacji, a powstałe jony Ar^+ (przyśpieszone między anodą i katodą) uderzają z dużą energią o powierzchnię katody, tj. źródło par. Wybijane z powierzchni katody atomy/jony kondensują na powierzchni podłoża umieszczonego na anodzie. W metodzie tej szybkość rozpylania zależy od: (a) wartości spadku napięcia katodowego, (b) gęstości prądu jonowego w plazmie, (c) odległości między elektrodami i (d) rodzaju rozpylanego materiału. Jeżeli do komory próżniowej zostanie wprowadzony dodatkowo inny gaz wchodzący w reakcję z cząstkami rozpylanymi, to w trakcie rozpylania będą tworzyły się warstwy tlenkowe lub inne, o odpowiednim składzie stechiometrycznym i strukturze. Zastosowanie tej metody pozwala na otrzymywanie cienkich warstw tlenki tanталu (Ta_2O_5), a także materiałów półprzewodnikowych, np. SnO_2 , In_2O_5 , Ga_2O_5 .

W metodzie osadzania wspomaganego plazmą, np. próżniowe osadzanie z łuku elektrycznego osadzane cząstki najczęściej powstają z materiału będącego ciałem stałym. Plazma wytwarzana jest za pomocą prądu stałego, fal o częstotliwości radiowej lub mikrofal. Procesy prowadzone są w wysokiej próżni, możliwe jest jednak wprowadzenie gazu, np. azotu. Technika ta pozwala na tworzenie gęstych warstw powierzchniowych.

2. Chemiczne osadzanie z fazy gazowej (CVD)

W przeciwieństwie do technik PVD w trakcie chemicznego osadzania z fazy gazowej jeden lub więcej lotnych prekursorów, transportowanych przez gaz nośny, ulega termicznemu rozkładowi na powierzchni podłoża z utworzeniem materiału o określonej strukturze, morfologii powierzchni i właściwościach fizykochemicznych. Ogólny schemat przebiegu procesu CVD przedstawiono na Rys. 3.



Rys. 3. Schemat ideowy osadzania z fazy gazowej.

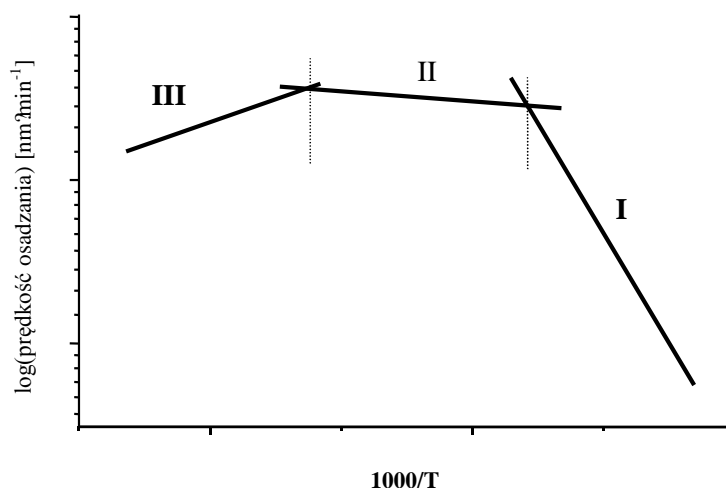
Proces CVD możemy podzielić na etapy, z których najważniejsze to: (a) transport par prekursora wraz z gazem nośnym do strefy osadzania reaktora, (b) adsorpcja prekursora na powierzchni substratu, (c) procesy chemiczne zachodzące na powierzchni podłoża związane z zarodkowaniem warstwy i dalszym jej wzrostem, (d) tworzenie produktów ubocznych, (e) desorpcja produktów ubocznych, (f) usuwanie produktów ubocznych z reaktora. Przebieg procesów CVD, struktura i właściwości tworzonych obiektów zależy od wielu różnych czynników. Najważniejsze z nich to: geometria reaktora, sposób dostarczania prekursora, ciśnienie całkowite reaktora, temperatura gazu nośnego i podłoża, właściwości substratu, skład i homogeniczność gazu nośnego, prędkość przepływu, powierzchnia podłoża, czas osadzania, reaktywność gazu nośnego, prędkość osadzania, właściwości termodynamiczne i kinetyczne wszystkich wprowadzanych do reaktora związków, właściwości chemiczne gazu nośnego i powierzchni. Prowadząc proces osadzania musimy również znać liczbę oraz rodzaj lotnych pochodnych prekursora docierających do powierzchni substratu, a także poznać przebieg przemian, którym one podlegają po ich dotarciu do podłoża.

W klasycznych technikach CVD, opartych na procesach termolizy prekursora na powierzchni podłoża, stosowane są dwa typy reaktorów pracujące w układzie: (a) gorący reaktor/gorące podłoże, tzw. *hot-wall* i (b) zimny reaktor/gorące podłoże, tzw. *cold-wall*.

Projekt pn. „Wzmocnienie potencjału dydaktycznego UMK w Toruniu w dziedzinach matematyczno-przyrodniczych”
realizowany w ramach Poddziałania 4.1.1 Programu Operacyjnego Kapitał Ludzki

Przebieg procesu osadzania możemy śledzić badając przebieg zależności szybkości osadzania od temperatury (Rys. 4.). Zależność tę możemy podzielić na trzy zakresy:

- I. *zakres kinetyczny* – w zakresie niższych temperatur, prędkość osadzania gwałtownie rośnie i zależy od przebiegu reakcji powierzchniowych. W zakresie tym prędkość zasilania jest na tyle duża, że nie występują ograniczenia związane dyfuzją,
- II. *zakres dyfuzyjny* – w zakresie średnich temperatur obserwujemy dalszy wzrost prędkości osadzania, chociaż jest on ograniczony przez procesy dyfuzji lub transportu mas. Przyjmuje się, że w zakresie tym wszystkie reagenty docierające do powierzchni substratu mogą być całkowicie lub częściowo rozłożone.
- III. *zakres desorpcji* – w zakresie wysokich temperatur, prędkość osadzania ma tendencję spadkową, co wynika ze wzrostu prędkości desorpcji filmu prekursora, składników filmu, a także termicznego rozkładu par prekursora na ściankach reaktora.



Rys. 4. Zależność szybkości osadzania od temperatury.

Z punktu widzenia procesu CVD najważniejszym jest zakres kinetyczny (I), w którym szybkość osadzania ograniczana jest jedynie szybkością reakcji przebiegających na powierzchni podłoża. Analizując przebieg procesu CVD można zauważyć, że prekursor jest czynnikiem mającym największy wpływ zarówno na przebieg procesu osadzania, jak i strukturę i właściwości tworzonej warstwy. Znaczenie ma tu rodzaj związku chemicznego, właściwości ligania, rodzaj oddziaływań metal-ligand oraz przebieg jego termicznego rozkładu. Ten ostatni czynnik prowadzi do osadzenia na powierzchni podłoża, czystych warstw, o ściśle określonej strukturze polikrystalicznej i właściwościach. Chcąc zastosować określony związek chemiczny, jako prekursor CVD musi być spełnianych szereg

Projekt pn. „Wzmocnienie potencjału dydaktycznego UMK w Toruniu w dziedzinach matematyczno-przyrodniczych”
realizowany w ramach Poddziałania 4.1.1 Programu Operacyjnego Kapitał Ludzki

warunków, z których najważniejsze to:

- prekursor powinien charakteryzować się odpowiednią lotnością celem uzyskania możliwie wysokich szybkości transportu i odpowiednio wysokich szybkości osadzania, przy zachowaniu najmniejszych sił międzycząsteczkowych w fazie skondensowanej i zablokowaniu efektów agregacji cząsteczek,
- powinien posiadać wysoką czystość, co ogranicza zanieczyszczenia osadzanej warstwy,
- jego termiczna stabilność powinna pozwalać na uniknięcie przedwczesnego rozkładu w trakcie odparowania i transportu w fazie gazowej,
- termiczny rozkład prekursora musi przebiegać z wydzieleniem pożądanym materiałów, charakteryzujących się możliwie najniższą zawartością zanieczyszczeń,
- produkty uboczne, powinny charakteryzować się odpowiednią stabilnością termiczną i być łatwe do usunięcia z reaktora,
- niska toksyczność, wysoka temperatura samozapłonu prekursora oraz jego niska reaktywność chemiczna,
- prekursory powinny być otrzymywane w wyniku niedrogiej i prostej syntezy, pozwalającej na osiągnięcie wysokiej wydajności, przy zastosowaniu niedrogich i łatwo dostępnych odczynników.

Związki chemiczne stosowane najczęściej, jako prekursory CVD:

Związki nieorganiczne - np. MCl_4 ($M = Ti, Zr, Hf$) i TiI_4 (CVD tlenków metali); niska lotność, wysokie temperatury rozkładu ($>773 K$), konieczność stosowania czynników redukujących lub utleniających (najczęściej H_2 , SiH_4 , H_2O_2).

Związki metaloorganiczne – np. związki metali przejściowych z ligandami alkilowymi ($M(CH_3)_2$ ($M = Zn, Cd$), kompleksy złota(I) i złota(III) z b-diketonianami i trimetylofosfanami), związki kompleksowe metali cyklopentadienylowe przejściowych z organicznymi ligandami nienasyconymi (połączenia żelaza(II) ($Fe(h_5-C_5H_5)_2$), karbonylki metali przejściowych ($Cr(CO)_6 - Cr_2O_3, CrO_2$), $W(CO)_6 - WO_3$). Prekursory tego typu charakteryzują się wysoką lotnością oraz termiczną stabilnością, ich wysoka reaktywność z tlenem może prowadzić do samozapłonu.

Prekursory metal-ligand organiczny – np. β -diketoniany metali przejściowych $M(acac)_2$ ($M = Ru, Co, Pt, Cu, Ir$), $Zr(acac)_4$ ($acac =$ acetyloacetonian); konieczność stosowania czynnika redukującego (H_2) lub utleniającego (O_2), alkoholany metali przejściowych i ich kompleksy z ligandami dwudonorowymi (np. $M(OR)_n$ ($n = 4, 5, M = Ti, Zr, Ta$),

Projekt pn. „Wzmocnienie potencjału dydaktycznego UMK w Toruniu w dziedzinach matematyczno-przyrodniczych”
realizowany w ramach Poddziałania 4.1.1 Programu Operacyjnego Kapitał Ludzki

OV(OEt)₃; termiczny rozkład alkoholanów metali przebiega w wyniku hydrolizy alkoholanu metalu wywołanej przez tworzące się cząsteczki wody, co może mieć niekorzystny wpływ na czystość tworzonych warstw.

3. Wytwarzanie warstw atomowych (ALD)

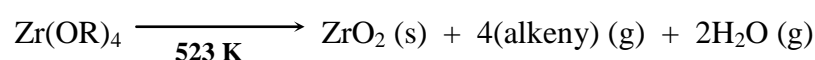
Potrzeba wytwarzania warstw monomolekularnych doprowadziło do wyodrębnienia metody osadzania warstw atomowych (ALD). Pierwsze doniesienia naukowe dotyczące ALD pochodzą z połowy lat 70tych XX wieku i dotyczą polikrystalicznych związków pierwiastków II-VI grupy układu okresowego. Gwałtowny wzrost zainteresowania omawianą techniką, szczególnie warstw o właściwościach dielektrycznych jest obserwowany od końca lat 90tych. Metoda ALD wyróżnia się tym, że monomolekularne warstwy adsorpcyjne są wytwarzane techniką wprowadzania naprzemiennych pulsów prekursorów do komory reakcyjnej. Po każdym pulsie prekursora, komora reakcyjna jest „czyszczona”. Następuje usunięcie produktów ubocznych reakcji oraz niezaadsorbowanych cząsteczek za pomocą pulsu gazu obojętnego. Powoduje to, że w fazie gazowej prekursorzy nie mają ze sobą kontaktu poza warstwą adsorpcyjną. Aby uzyskać wymaganą grubość otrzymywanego materiału, wymienione wyżej cykle są powtarzane wielokrotnie. Zalety techniki ALD to:

- możliwość samoograniczenia proces wzrostu warstwy, ilość cykli pozwala na precyzyjną kontrolę grubości materiału,
- kontakt reagentów następuje dopiero przy substracie, co eliminuje reakcje w fazie gazowej,
- szybkość wzrostu warstwy nie zależy od jednorodności strumienia prekursorów w czasie jak i przy substracie, to powoduje, że preferowane są prekursorzy, których szybkościach sublimacji jest mała.

Ograniczeniem tej metody jest przede wszystkim mała szybkość osadzania, średnio 100 – 300 nm na godzinę. Procesy adsorpcji i desorpcji atomów lub molekuł na powierzchni podłoża są opisywane przez model Langmuir’a. Zakłada on, że adsorpcja cząstki jest niezależna od innej adsorbowanej molekuly. Zakładając, że w cząstki tworzą jeden typ wiązań, to dla tej cząstki możemy zdefiniować energię aktywacji formowania wiązań oraz energię desorpcji. W dokładnej analizie zjawiska powstawania monowarstw molekularnych, należy brać pod uwagę potencjalne efekty wpływające na energię aktywacji i desorpcji, a wynikające z obecności najbliższych, sąsiednich już zaadsorbowanych molekuł.

4. Zastosowanie alkoholanów metali, jako prekursorów MOCVD/ALD

Lotność alkoholanów metali, ich wysoka czystość i termiczny rozkład do tlenków metali to właściwości, które zdecydowały o zastosowaniu omawianej grupy związków jako prekursorów w metodach CVD. Tetra-alkoholany cyrkonu(IV) zostały po raz pierwszy wykorzystane do otrzymywania nanowarstw ZrO_2 na podłożach szklanych. Badania mechanizmów termicznego rozkładu udowodniły, że warstwy ditlenku cyrkonu o wysokiej jakości tworzą się w wyniku reakcji:



Stosując powyższą metodę otrzymuje się warstwy tlenków Ti, Hf, Y, Dy i Yb w atmosferze gazu obojętnego (Ar , N_2) i w temperaturach 473-773 K. Należy jednak pamiętać, że proces CVD z użyciem alkoholanów metali jako prekursorów nie zawsze prowadzi do wytworzenia czystych powłok tlenków metali. Przykładem są badania nad wykorzystaniem $Al_2O^tBu_6$, $Mo_2O^tBu_6$ i $W_2O^tBu_6$ jako potencjalnych prekursorów tlenków $\gamma-Al_2O_3$, MoO_2 , i WO_2 . Otrzymane wyniki wykazały, że termiczny rozkład cyklohexylalkoholanów Mo i W przebiega inaczej. W temperaturze ok. 483 K termoliza $Mo_2O^tBu_6$ przebiega z eliminacją mieszaniny cykloheksanolu, cykloheksanonu, cykloheksen i cykloheksanu tworząc stabilne połączenie $Mo_2C_4O_4$ w zakresie 483-823 K. Jednak w wyższych temperaturach (933-983 K) powyższy związek ulega rozkładowi z utworzeniem Mo_2C . W przypadku $W_2O^tBu_6$ termoliza przebiega z utworzeniem $W_2C_4O_4$, podobnie jak w przypadku pochodnej molibdenu, jednak w temperaturze 1073 K związek ten traci CO i tworzy warstwę metalicznego W.

Warunkiem użycia alkoholanu metalu jako prekursora CVD jest konieczność wytworzenia odpowiednio wysokiego ciśnienia par w temperaturze ok. 373 K. Warunek ten spełniają głównie związki $M(OR)_n$ o strukturze monomerycznej. Tendencję omawianej grupy związków do agregacji i tworzenia oligomerów, np. połączenia $M(OR)_4$ dla $R = Me, Et, Bu$, można zmienić wykorzystując ligandy alkoholanowe zawierające grupy rozgałęzione, np. tBu , iBu , iPr , dla jonów centralnych o wartościowości 4, 5 lub 6. Jednakże badania porównawcze alkoholanów metali wykazały, że tert-alkoholany metali alkalicznych, ziem alkalicznych, a także metali trójwartościowych nie tworzą połączeń monomerycznych. Wymienione związki tworzą dimery posiadające lotność odpowiednią dla ich wykorzystania jako prekursorów CVD.

Projekt pn. „Wzmocnienie potencjału dydaktycznego UMK w Toruniu w dziedzinach matematyczno-przyrodniczych”
realizowany w ramach Poddziałania 4.1.1 Programu Operacyjnego Kapitał Ludzki

Odmianą metody CVD, pozwalającą na wykorzystanie alkoholów metali o niższej lotności jest metoda wspomagana aerozolowo CVD (AACVD). Technika ta polega na wprowadzaniu do reaktora zawiesiny lub roztworu alkoholu metalu, który następnie ulega termolizie na powierzchni rozgrzanego podłoża. Metoda ta jest szczególnie przydatna w przypadku wytwarzaniu materiałów opartych na tlenkach heterometalicznych. Przykładem są alkoholosiloxanowe kompleksy metali przejściowych $[M(OSi(O^iBu)_3)_4]$ ($M = Ti, Zr$ lub Hf), które okazały się być dobrymi prekursorami tlenków MSi_4O_{10} , o niskiej temperaturze osadzania (ok. 423 K).

Odrębnym zagadnieniem jest wykorzystanie alkoholów w metodzie ALD. W tym przypadku wykorzystuje się wysoką podatność tych związków na hydrolizę. Przykładem jest otrzymywanie monowarstw ditlenku tytanu z wykorzystaniem jako prekursorów izopropanolanu tytanu(IV) i wody lub nadtlenu wodoru. Puls 1 polega na $Ti(O^iPr)_4$ na powierzchni podłoża aktywowanego wcześniej grupami $-OH$. Po oczyszczeniu podłoża z cząsteczek alkoholu nie związanych z podłożem (Puls 2) wprowadzane są cząsteczki wody (Puls 3). Na powierzchni podłoża zachodzi reakcja:



Projekt pn. „Wzmocnienie potencjału dydaktycznego UMK w Toruniu w dziedzinach matematyczno-przyrodniczych”
realizowany w ramach Poddziałania 4.1.1 Programu Operacyjnego Kapitał Ludzki

METODY POZWALAJĄCE NA CHARAKTERYSTYKĘ STRUKTURY I POWIERZCHNI NANOMATERIAŁÓW

Zarejestrowanie sygnału analitycznego w trakcie analizy powierzchni nanowarstwy wymaga bardzo precyzyjnych technik badawczych, w których źródłem wzbudzenia próbek mogą być używane fotony, elektrony, jony, cząstki obojętne lub pole elektryczne. Nośnikiem informacji o badanej próbce mogą być również fotony, elektrony, jony, cząsteczki obojętne oraz zakłócenia oddziaływań elektrycznych, magnetycznych, akustycznych, a także termicznych. Jak łatwo zauważyć istnieje duża grupa metod badawczych (ok. 700 metod) różniących się charakterystyką analityczną, możliwościami i dostarczanymi informacjami. Do najczęściej używanych należą:

1. Metody, w których źródłem wzbudzenia są jony, a z próbki emitowane są jony lub fotony:
 - * spektrometria masowa jonów wtórnych (SIMS),
 - * spektrometria rozpraszania wstecznego Rutherforda (RBS),
 - * spektroskopia protonowa (PIXE).
2. Metody, w których źródłem wzbudzenia są elektrony, a emitowane i analizowane są elektrony lub fotony:
 - * skaningowa mikroskopia elektronowa (SEM), * analiza rentgenowska z dyspersją energii (EDX),
 - 2. analityczna transmisyjna mikroskopia elektronowa (TEM),
 - * dyfrakcja elektronów wybranego obszaru próbki (SEAD TEM),
 - * spektroskopia Augera (AES),
 - * dyfrakcję elektronów o niskiej energii (LEED),
 - * spektroskopia strat energii elektronów (EELS),
3. Metody, w których źródłem wzbudzenia są fotony, a emitowane i analizowane są elektrony i fotony:
 - * mikroskopia świetlna,
 - * dyfrakcja promieniowania rentgenowskiego (XRD),
 - * fluorescencja promieniowania rentgenowskiego (XRF),
 - * absorpcyjna spektroskopia rentgenowaka (XAS),
 - * spektroskopia w podczerwieni (IR),

Projekt pn. „Wzmocnienie potencjału dydaktycznego UMK w Toruniu w dziedzinach matematyczno-przyrodniczych”
realizowany w ramach Poddziałania 4.1.1 Programu Operacyjnego Kapitał Ludzki

* spektroskopia Ramana (R),

* spektroskopia fotoelektronów (XPS),

4. Metody wykorzystujące zbliżeniową sondę skanującą:

* mikroskopia sił atomowych (AFM),

* skaningowa mikroskopia tunelowa (STM),

* skaningowa spektroskopia tunelowa (STS).

Z punktu widzenia praktycznej analizy powierzchni nanomateriałów istotne znaczenie mają te metody analityczne, które pozwalają na obrazowanie ich powierzchni. Należą do nich metody mikroskopii elektronowej (skaningowa mikroskopie elektronowa (SEM) i transmisyjna mikroskopia elektronowa (TEM)), a także skaningowej mikroskopii tunelowej (STM) oraz mikroskopii sił atomowych (AFM).

Skaningowy mikroskop elektronowy (SEM), w którym wiązka elektronów emitowana przez działło elektronowe, skupiana przez układ kondensora, kierowana jest na powierzchnię preparatu. Obok próbki znajduje się licznik elektronów odbitych od powierzchni próbki, które wpadając do niego powodują powstanie sygnału prądowego. Sygnał jest wzmacniany elektronicznie i przesyłany do monitora, na którym intensywność świecenia plamki jest proporcjonalna do sygnału z detektora. Na monitorze tworzy się obraz odpowiadający topografii powierzchni, od której zostały odbite elektrony. Zdolność rozdzielcza mikroskopu zależy od średnicy wiązki: im mniejsza wiązka, tym większą uzyskuje się rozdzielczość obrazu. Powiększenia uzyskiwane za pomocą mikroskopu skaningowego nie przekraczają jednak kilkudziesięciu tysięcy razy. Padające na próbkę wysokoenergetyczne elektrony wybijają z atomów elektrony wtórne. Badanie widma promieniowania wtórnego i dyfrakcji elektronów wtórnych i odbitych dostarcza ciekawych informacji, m.in. o strukturze krystalograficznej materiału.

Mikroskop sił atomowych (AFM) wykorzystuje występowanie sił magnetycznych, elektrostatycznych i oddziaływań międzyatomowych pomiędzy atomami ostrza i powierzchni badanej próby. Pozwala to na wykorzystanie detekcji ruchów ostrza przesuwanego się po powierzchni próbki do obrazowania tej powierzchni. Ostrze jest przymocowane do sprężystej mikrodźwigni, której odchylenie umożliwia wyznaczenie siły oddziaływania międzyatomowego pomiędzy atomami ostrza i badanej powierzchni. Mapa sił dla każdego punktu powierzchni próbki jest przetwarzana komputerowo na obraz.

Projekt pn. „Wzmocnienie potencjału dydaktycznego UMK w Toruniu w dziedzinach matematyczno-przyrodniczych”
realizowany w ramach Poddziałania 4.1.1 Programu Operacyjnego Kapitał Ludzki

Pomiar ugięcia dźwigni jest najczęściej dokonywany metodami optycznymi a czułość odczytu ugięcia dźwigni sięga 0.1 nm.

Za pomocą mikroskopu sił atomowych można dokonać pomiarów sił tarcia w skali atomowej i je zobrazować – mierzymy wówczas skręcenie dźwigni, a nie ugięcie w kierunku prostopadłym do badanej powierzchni. Mówimy wtedy o mikroskop sił tarcia (FFM). Z uwagi na rodzaj sił służących do zobrazowania powierzchni próbki mikroskop AFM może pracować w trybie:

Kontaktowym, w którym ostrze odgrywa rolę profilometru badającego topografię powierzchni (nacisk ostrza na powierzchnię od 10^{-7} N do 10^{-11} N). W tym trybie wykorzystujemy krótko zasięgowe siły oddziaływania międzyatomowego.

Bezkontaktowym, w którym odsuwając ostrze na odległość 10-100 nm, wykorzystujemy do obrazowania siły długo zasięgowe, takie jak: siły magnetyczne, elektrostatyczne czy przyciągające siły van der Waalsa. W tej metodzie obrazowania nie mierzymy statycznego ugięcia dźwigni, ale wprawiamy dźwignię w drgania o częstotści zbliżonej do jej częstotści rezonansowej za pomocą piezoelementu.

Kontaktu przerywanego, w którym belka jest wprowadzana w drgania na tyle blisko powierzchni, że poza siłami dalekiego zasięgu znaczenie mają również siły krótkiego zasięgu. W tym trybie pracy ostrze cyklicznie uderza w powierzchnię badanej próby.

Jednak w badaniach powierzchni nanoobjektów istotne znaczenie odgrywają techniki pozwalające na określenie ich jakościowego i ilościowego składu, struktury polikrystalicznej oraz profilu głębokościowego.

Uniwersalną techniką pozwalającą na badanie gradientu rozkładu wszystkich pierwiastków (łącznie z wodorem) w warstwach powierzchniowych badanego materiału jest GDOES (glow discharge optical emission spectrometry). W odróżnieniu od badań SEM/EDX analiza GDOES jest metodą niszczącą badaną próbkę. W wyniku wyładowania jarzeniowego badana próbka ulega rozpyleniu i tworzy się krater o średnicy odpowiadającej średnicy wewnętrznej anody. Źródłem informacji o rodzaju i ilości atomów tworzących badaną próbkę jest powstające w wyładowaniu jarzeniowym promieniowanie elektromagnetyczne w obszarze ultrafioletu, widzialnym i podczerwieni (zakres 2000-9000 Å). Widmo GODES może pochodzić zarówno od atomów jak i jonów wybijanych z podłoża dzięki efektowi rozpylania diodowego i wzbudzanych optycznie w aktach zderzeń z elektronami.

Projekt pn. „Wzmocnienie potencjału dydaktycznego UMK w Toruniu w dziedzinach matematyczno-przyrodniczych”
realizowany w ramach Poddziałania 4.1.1 Programu Operacyjnego Kapitał Ludzki

Dzięki wykorzystaniu wyładowania jarzeniowego uzyskuje się jednocześnie źródło informacji o próbce (widmo optyczne) i efekt ciągłego strawienia powierzchni niezbędnej dla analizy profilowej.

Technika SIMS (technika destrukcyjna) pozwalająca na badanie powierzchni ciał stałych. Próbkę umieszcza się w próżni i poddaje działaniu wiązki jonów pierwotnych. W wyniku wzajemnego oddziaływania jonów z atomami próbki następuje jej rozpylenie. Zjawisku temu towarzyszy emisja elektronów, neutralnych atomów i grup atomów, dodatnich i ujemnych jonów zarówno atomowych, jak i utworzonych z grup atomów oraz fotonów pochodzących wyłącznie z pierwszych dwu mono-warstw atomowych bombardowanej powierzchni. Spektrometr mas analizuje jony wtórne niosące informacje o składzie analizowanego materiału. Możliwa jest analiza molekularna lub elementarna pierwszej warstwy badanej struktury oraz zawartość pierwiastków śladowych w głębszych warstwach. Za pomocą metody SIMS możliwe jest wykrycie jonów złożonych z grupy atomów oraz rejestracja izotopów pierwiastków.

Do najczęściej stosowanych technik badawczych należą spektroskopia fotoelektronów oraz spektroskopia elektronów Augera. W metodzie rentgenowskiej spektroskopii fotoelektronów (XPS), jako źródło wzbudzenia stosuje się promieniowane emitowane przez anodę lampy rentgenowskiej. Promieniowane o odpowiedniej energii powoduje wybitcie fotoelektronów z wewnętrznych powłok elektronowych atomu. Różnica energii promieniowania inicjującego i energii wybitego fotoelektronu (energia wiązania elektronów) jest charakterystyczna dla poszczególnych pierwiastków co pozwala na ich identyfikację w próbce. W przypadku litu, potasu i sodu jest to fotoelektron $1s$, natomiast dla pierwiastków cięższych do cynku mogą to być elektrony $2s$, $2p$. Energie elektronów zawarte są zwykle w granicach od kilkudziesięciu do 1500 eV. Uzyskiwana rozdzielczość pozwala na jednoczesną analizę wielopierwiastkową. Informacja analityczna uzyskana metodą XPS odpowiada warstwie powierzchniowej badanego obiektu o grubości od 0.5 do 3 nm. Położenie na skali energii sygnału charakterystycznego dla fotoelektronów atomów określonego pierwiastka może ulegać przesunięciu w zależności od sposobu wiązania atomów w cząsteczce związku chemicznego.

Projekt pn. „*Wzmocnienie potencjału dydaktycznego UMK w Toruniu w dziedzinach matematyczno-przyrodniczych*”
realizowany w ramach Poddziałania 4.1.1 Programu Operacyjnego Kapitał Ludzki

Spektroskopia elektronów Augera (AES) wykorzystuje zjawisko emisji elektronów Augera, które jest procesem wtórnym, następującym po emisji fotoelektronu. Emisja fotoelektronu powoduje wytworzenie się luki na powłoce wewnętrznej, która jest zapełniana w wyniku przeskoku elektronu z powłok zewnętrznych. Nadmiar energii jest uwalniany na drodze emisji promieniowania rentgenowskiego lub w postaci emisji elektronu Augera. Spektroskopię AFS stosuje się głównie do identyfikacji pierwiastków o liczbie atomowej większej od 2, tj. od litu i pierwiastków cięższych od niego. Metody XPS i AFS stosowane są technice skaningowej w celu uzyskania informacji o dwuwymiarowym rozkładzie składników w badanej próbce. W tym celu z powierzchni próby stopniowo usuwa się kolejne warstwy poprzez ich strawienie jonowe wiązką Ar^+ o energii kinetycznej 3-10 keV i z szybkości 0.1-10 nm/s.

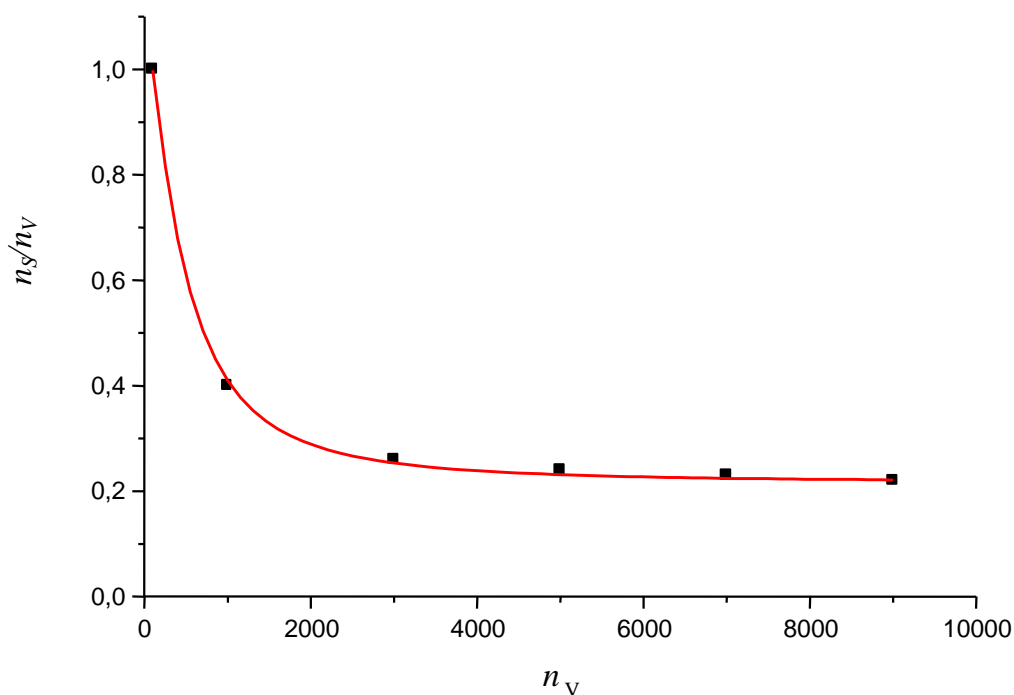
Obok wymienionych metod analitycznych ważną rolę w analizie powierzchni nanoobjektów odgrywają również dyfrakcja rentgenowska (XRD), spektroskopia rentgenowska energii rozproszonej (EDX), spektroskopia Ramana i metody odbiciowe i promieniowania rozproszonego spektroskopii w podczerwieni (ATR IR, DRIFT).

ZAGADNIENIA ZWIĄZANE Z PROCESAMI POWIERZCHNIOWYMI I STRUKTURĄ POWIERZCHNI WARSTWY

Synteza nanoprojektu wiąże się zawsze z chemią jego powierzchni oraz rozmiarem i kształtem budujących go cząstek. Dlatego rozpoczynając omawianie problemów związanych z nanotechnologiami i nanochemią należy najpierw zdefiniować pojęcie powierzchni, określić jej strukturę, właściwości, prześledzić możliwe procesy powierzchniowe oraz omówić metody badania powierzchni. Przez powierzchnię rozumiemy jedną lub kilka wierzchnich warstw atomowych oddzielających wnętrze ciała stałego/cieczy od fazy gazowej lub próżni.

1. Struktura powierzchni

Omawiając problemy związane z powierzchnią struktury należy wziąć pod uwagę dwa nierozłączne jej aspekty, tj. strukturę elektronową i strukturę geometryczną. Istotne znaczenie odgrywa tu stosunek powierzchni do objętości nanokryształów kulistych, którego wartość rośnie wraz ze zmniejszaniem się średnicy (Rys. 5.)



Rys. 5. Zmiany wartości zależności n_S/n_V (n_S - liczba atomów na powierzchni cząstki, n_V - liczba atomów w całej objętości cząstki) w funkcji liczby atomów w całej objętości cząstki.

Projekt pn. „Wzmocnienie potencjału dydaktycznego UMK w Toruniu w dziedzinach matematyczno-przyrodniczych”
realizowany w ramach Poddziałania 4.1.1 Programu Operacyjnego Kapitał Ludzki

Licząc atomów w całej objętości cząstki, a także na jej powierzchni możemy określić na podstawie znajomości parametrów komórki elementarnej. Musimy również znać jej kształt, aby wyznaczyć jej objętość. Zakładając, że ma ona kształt kulisty jej objętość opisuje wzór:

$V_{kuli} = \frac{4}{3} \pi r^3$. Biorąc pod uwagę, że objętość komórki elementarnej wynosi $V = a^3$, liczbę

atomów w całej jej objętości możemy obliczyć z równania: $n_v = n_{komórki} \frac{4}{3} \pi \left(\frac{r}{a}\right)^3$ (gdzie

przez r oznaczono promień cząstki), natomiast liczbę atomów na powierzchni cząstki możemy

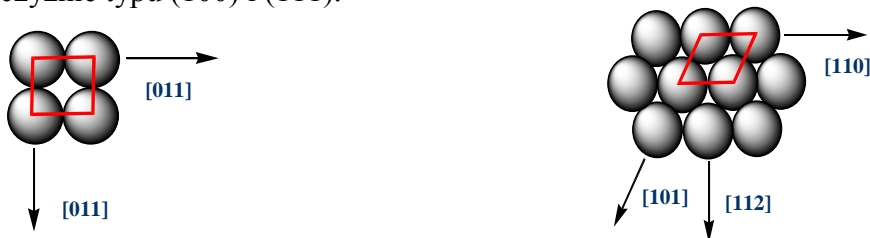
wyznaczyć z równania: $n_{pow} = n_{komórki} 4\pi \left(\frac{r}{a}\right)^2$. Dla cząstek płaskich, cylindrycznych, czy

też sześciennych powyższe parametry wyznaczamy korzystając ze wzorów na objętość cząstki;

odpowiednio: $V_{pl} = al^2$, $V_{cylinder} = \pi a^2 l$, $V_{cube} = a^3$ i powierzchnię $S_{pl} = 2l^2$, $S_{cylinder} = 2\pi al$,

$S_{cube} = 6a^2$.

Istotne znaczenie dla charakterystyki płaszczyzny ma tzw. indeks płaszczyznowy. Pojęcie to należy rozumieć, jako wskaźnik rozmieszczenia jednostek/bloków tworzących pojedynczą, płaską płaszczyznę. Na Rys. 6. przedstawiono dwa przykłady rozmieszczenia cząstek na płaszczyźnie typu (100) i (111).



Rys. 6. Przykłady rozmieszczenia jednostek podstawowych na powierzchniach fcc (a) (100) i (b) (111)

Np. powierzchnię (111) otrzymuje się poprzez przecięcie kryształu regularnego ściennie centrowanego (*fcc*) w taki sposób, że płaszczyzna powierzchni przecina osie x -, y -, z - przy tych samych wartościach - przedstawia to powierzchnię z układem atomów w układzie o symetrii trygonalnej (pozornie heksagonalnej). Tego typu ułożenie jednostek/bloków na powierzchni odpowiada monowarstwie o najgęstszym upakowaniu dla struktury *fcc*.

Opisując wygląd powierzchni możemy przyjąć, że atomy zlokalizowane na powierzchni posiadają wolne wiązania niewysyczone, które posiadają cząstkowy ładunek elektryczny. W rezultacie atomy zlokalizowane na powierzchni posiadają wyższą energię w porównaniu do atomów w głębi cząstki. Energię powierzchniową (γ) opisujemy wzorem:

Projekt pn. „Wzmocnienie potencjału dydaktycznego UMK w Toruniu w dziedzinach matematyczno-przyrodniczych”
realizowany w ramach Poddziałania 4.1.1 Programu Operacyjnego Kapitał Ludzki

$$\gamma = n_{pow} \frac{\Phi}{2}$$

n_{pow} – gęstość powierzchniowa wolnych wiązań

Φ – energia wiązania

Z powyższego wzoru możemy wnioskować, że energia powierzchniowa rośnie wraz z gęstością wolnych wiązań. Skład powierzchni, jej chropowatość i zakrzywienie, to główne czynniki wpływające na wartość energii powierzchniowej. Istotne znaczenie ma również kształt powierzchni, gdyż wpływa on na różną gęstość, liczbę wolnych wiązań, a tym samym różną wartość energii powierzchniowej.

2. Procesy adsorpcji i desorpcji

Energia powierzchniowa określa sposób, w jaki układ oddziałuje z otoczeniem, co wynika ze skłonności układu do obniżania energii poprzez oddziaływań. Z punktu widzenia nanotechnologii istotne znaczenie mają tu procesy adsorpcji, które pełnią ważną rolę w syntezie ciała stałego, procesach katalitycznych, ogniwach słonecznych, czy też sensorach chemicznych. Opisując powyższe zjawisko należy sprecyzować charakter oddziaływań między cząsteczkami adsorbentu (*substancja adsorbowana*) i powierzchnią adsorbentu. Oddziaływania te mogą być dwojakiego rodzaju, co pozwala wyróżnić dwa rodzaje adsorpcji: adsorpcję fizyczną i adsorpcję chemiczną.

Adsorpcja fizyczna jest uwarunkowana oddziaływaniami niespecyficznymi, typu van der Waalsa. Szybkość tego procesu jest ograniczona głównie szybkością dyfuzji adsorbentu w kierunku powierzchni.

Adsorpcja chemiczna (chemisorpcja) w trakcie, której tworze jest oddziaływanie mające charakter wysycenia oddziaływań chemicznych między cząsteczkami adsorbentu i powierzchni podłoża. W trakcie chemisorpcji może dochodzić do przeniesienia elektronów między adsorbentem a atomami zlokalizowanymi na powierzchni, co prowadzi do utworzenia wiązań chemicznych. Taki charakter oddziaływań powoduje, że proces ten jest procesem specyficznym i dotyczy tylko niektórych adsorbentów i określonych cząstek. Chemisorpcja jest procesem aktywowanym, a zależność jej szybkości od temperatury opisywana jest równaniem Arrheniusa:

$$\rho = k(T)f(c) = A \exp[-E_a/(RT)]f(c)$$

gdzie przez ρ oznaczono szybkość adsorpcji, $k(T)$ – stała szybkości adsorpcji, E_a – energia aktywacji, $f(c)$ – funkcja stężenia substancji adsorbowanej.

Projekt pn. „Wzmocnienie potencjału dydaktycznego UMK w Toruniu w dziedzinach matematyczno-przyrodniczych”
realizowany w ramach Poddziałania 4.1.1 Programu Operacyjnego Kapitał Ludzki

Ponieważ w trakcie adsorpcji wysyceniu ulegają tylko atomy zlokalizowane na powierzchni podłoża (posiadające wolne wiązania), to zaadsorbowaniu może ulec tylko taka ilość adsorbentu, która utworzy monowarstwę. Jednak zazwyczaj czynna jest tylko część powierzchni, tzw. centra aktywne. Każde centrum aktywne adsorbuje tylko jedną cząsteczkę adsorbentu, a maksymalna adsorpcja odpowiada obsadzeniu wszystkich centrów adsorpcji. Wielkość pokrycia powierzchni określa stopień pokrycia powierzchni (θ), którego wartość jest zawarta między 0 a 1:

$$\theta = \frac{n}{n_{\max}}$$

gdzie przez n oznaczono liczbę cząstek zaadsorbowanych, a przez n_{\max} maksymalną liczbę cząstek, która może być zaadsorbowana na powierzchni.

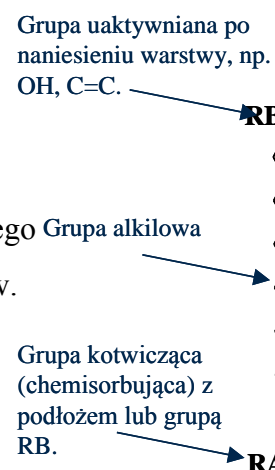
Jednym ze sposobów obniżenia energii powierzchni jest jej funkcjonalizacja poprzez eliminację wolnych wiązań. W tym celu na powierzchni podłoża mogą być przyłączane różnego rodzaju cząsteczki zależnie od właściwości chemicznych powierzchni.

Problem funkcjonalizacji powierzchni należy rozpatrywać, jako reakcję molekula-molekuła. Wynikiem takiej reakcji jest zmiana powierzchni z hydrofilowej na hydrofobową.

Wymienione wyżej zjawiska wiążą się tworzeniem się tzw. warstw samoorganizujących się, tj. warstw tworzonych w procesach spontanicznego formowania się przestrzennych układów zbudowanych z kilku składników. Zjawisko to występuje w fizyce, chemii i biologii w układach otwartych w stanach odległych od stanu równowagi termicznej. Za najważniejsze czynniki wpływające na mechanizm tworzenia się warstw

samoorganizujących, na powierzchni, np. złota, należy uznać:

1. parametry energetyczne określające tworzenie wiązań siarka-metal, a także niekowalencyjnych oddziaływań występujących w bocznych grupach organicznych,
2. parametry określające położenie siarki na powierzchni metalu (istotne dla geometrii przestrzennej całej cząsteczki wolnych przestrzeni międzycząsteczkowych),
3. budowa molekuly kotwiczącej - organizacja warstwy organicznej jest efektem sił międzycząsteczkowych, występujących w bocznych fragmentach molekuly (oddziaływania van der Waalsa i oddziaływania wodorowe).



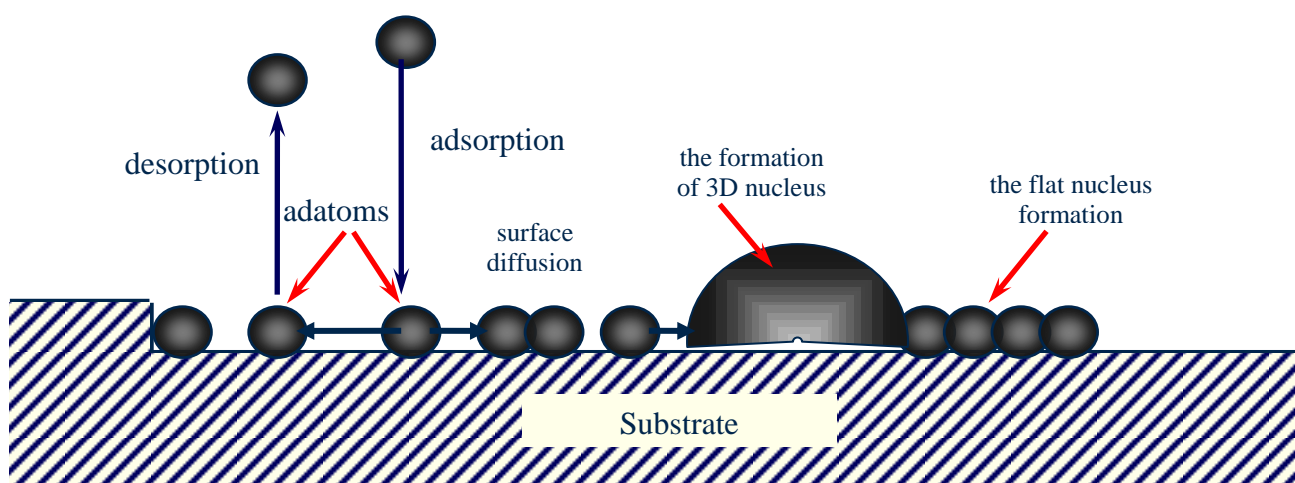
Projekt pn. „Wzmocnienie potencjału dydaktycznego UMK w Toruniu w dziedzinach matematyczno-przyrodniczych”
realizowany w ramach Poddziałania 4.1.1 Programu Operacyjnego Kapitał Ludzki

4. wpływ grup bocznych oraz efekt zatłoczenia sterycznego grup organicznych – mniejsze osadzenie się atomów siarki na powierzchni metalu, a co za tym idzie defekt utworzenia warstwy samoorganizującej.

Na równomierne rozmieszczenie związku chemicznego na powierzchni metalu bezpośredni wpływ mają takie czynniki jak: (a) rodzaj rozpuszczalnika, (b) temperatura, (c) stężenie związku absorbowanego, (d) czas zanurzania powierzchni w roztworze, (e) czystości substancji adsorbowanej, (f) obecność tlenu w roztworze, (g) właściwości i rodzaj przygotowanej powierzchni, (h) czystości substratu oraz (i) długość łańcucha.

3. Procesy tworzenia się warstwy z fazy gazowej.

Wzrost powłoki z fazy gazowej jest procesem złożonym, którego kolejne etapy przedstawiono na Rys. 7.



Rys. 7. Podstawowe zjawiska zachodzące na powierzchni podłoża w trakcie zarodkowania i wzrostu warstwy z fazy gazowej.

Etap pierwszy polega na adsorpcji na podłożu atomów/cząsteczek prekursora, z których w kolejnych etapach tworzą się zarodki krystalizacji. Na powierzchni podłoża ustala się stan równowagi między procesami adsorpcji i desorpcji cząstek na powierzchni podłoża. Cabera-Zwanzig wykazali, że atomy w trakcie zderzeń sprężystych z podłożem przekazują swą energię podłożu wówczas, gdy energia padających cząstek nie jest większa od energii desorpcji więcej jak 25 razy. W przypadku atomów metali energia desorpcji wynosi około 0.1-0.5 eV co oznacza, że adsorpcja atomów metali ze strumienia gazów może następować przy temperaturze nie większej niż 10^5 K. W stanie równowagi czas życia zaadsorbowanych cząstek (t_c) można określić zależnością:

Projekt pn. „Wzmocnienie potencjału dydaktycznego UMK w Toruniu w dziedzinach matematyczno-przyrodniczych”
 realizowany w ramach Poddziałania 4.1.1 Programu Operacyjnego Kapitał Ludzki

$$t_c = \frac{1}{\nu} \exp\left(\frac{E_{desorpcji}}{kT}\right)$$

ν – częstotliwość drgań zaadsorbowanej cząstki/atomu

Liczba atomów/cząstek zaadsorbowanych na powierzchni podłoża opisujemy zależnością:

$$n_1 = Jt_c \left(1 - e^{-\frac{t}{t_c}}\right)$$

J – gęstość strumienia cząstek padających na podłoże, t – czas nanoszenia powłoki

Biorąc pod uwagę to, że czas nanoszenia powłoki jest dużo większy od czasu życia zaadsorbowanych cząstek ($t \gg t_c$) zależność opisującą liczbę atomów/cząstek zaadsorbowanych na powierzchni podłoża upraszczamy i przedstawiamy jako:

$$n_1 = Jt_c$$

Istotne znaczenie w powyższej zależności ma parametr J , tj. gęstość strumienia cząstek/atomów docierających do podłoża. W stanie równowagi parametr J jest równy gęstości strumienia odparowywanych cząstek/atomów i jest opisywana zależnością:

$$J = \frac{p}{\sqrt{2\pi mkT_{pod}}} = \frac{n_1}{t_c} = n_1 \nu e^{\frac{-E_{des}}{kT_{pod}}}$$

gdzie: p = ciśnienie pary przesyconej nad powierzchnią podłoża, T_{pod} = temperatura podłoża.

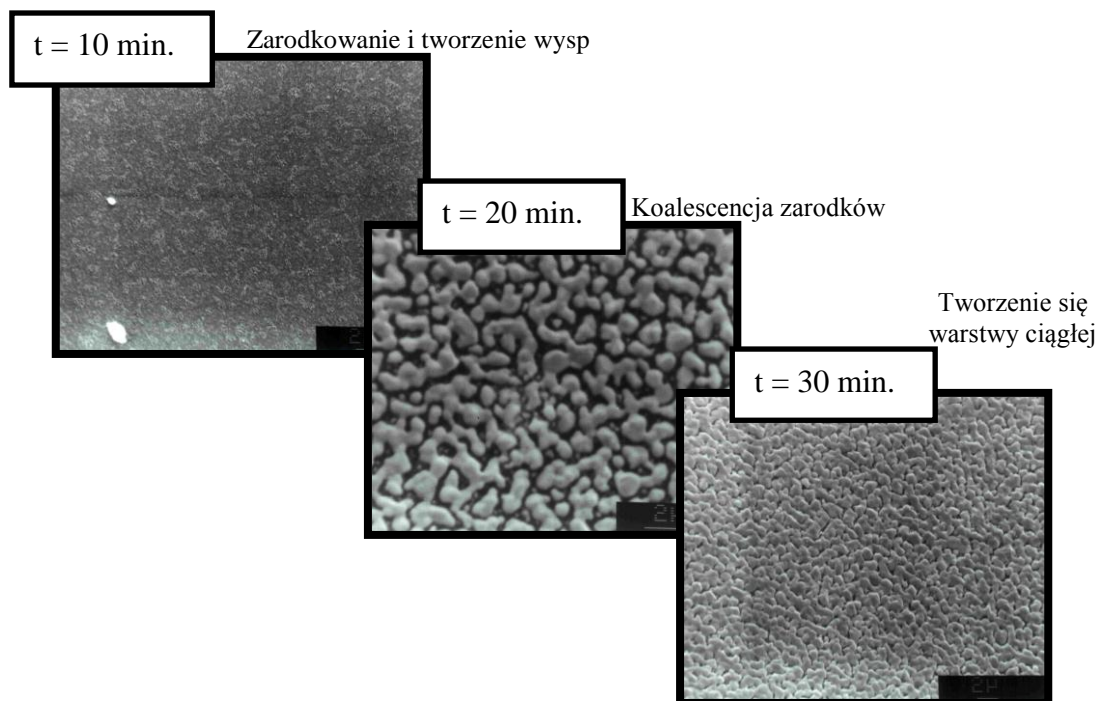
Zatem po ustaleniu się stanu równowagi między liczbą atomów w fazie gazowej (n^0), a liczbą atomów zaadsorbowanych (n_1) musi być spełniona zależność:

$$\frac{p}{p^0} = \frac{n_1}{n^0}$$

gdzie: p^0 – ciśnienie pary przesyconej nad warstwą krystalizującą.

Zaadsorbowane na powierzchni podłoża cząstki/atomy mogą migrować i łączyć się w większe skupiska tworząc wieloatomowe ziarna, które mogą stać się zarodkami krystalizacji. W kolejnym etapie, na skutek procesów koalescencji zarodków będą tworzyły się tzw. “wyspy”, które rozrastając się będą tworzyły ciągłą powłokę (Rys. 8).

Projekt pn. „Wzmocnienie potencjału dydaktycznego UMK w Toruniu w dziedzinach matematyczno-przyrodniczych”
realizowany w ramach Poddziałania 4.1.1 Programu Operacyjnego Kapitał Ludzki



Rys. 8. Zmiany morfologii powierzchni warstw Ag w zależności od czasu osadzania.

Zarodek może tworzyć się i wzrastać z fazy gazowej jedynie wtedy, gdy faza gazowa jest przesycona w stosunku do fazy stałej. Wartość przesylenia wyrażamy zależnością:

$$\Delta p = p - p^0$$

Wartość przesylenia dla określonego ciśnienia i temperatury można wyznaczyć z diagramów równowagi faz w układzie $p = f(T)$. Termodynamiczną siłę napędową takiej przemiany fazowej można przedstawić jako różnicę potencjałów chemicznych pary przesyconej μ_g^p i nieskończenie dużego kryształu μ_k^0 :

$$\Delta\mu = \mu_g^p - \mu_k^0$$

Przyjmując, że para nasycona i przesycona zachowuje się jak gaz doskonały, to potencjały chemiczne opisujemy zależnościami:

$$\mu_g^p = \mu_k^0 + kT \ln p$$

$$\mu_k^0 = \mu_k^0 + kT \ln p^0$$

Zatem

$$\Delta\mu = kT \ln \frac{p}{p^0}$$

Projekt pn. „Wzmocnienie potencjału dydaktycznego UMK w Toruniu w dziedzinach matematyczno-przyrodniczych”
realizowany w ramach Poddziałania 4.1.1 Programu Operacyjnego Kapitał Ludzki

Powyższa zależność wskazuje, że różnica potencjałów chemicznych na granicy fazy kryształ para przesycona zależy od tzw. **stopnia przesylenia**, tj. stosunku ciśnienia pary przesyconej (p) do ciśnienia pary nasyconej (p^0).

Zalecana literatura

1. U. Schubert, N. Hüsing, „Synthesis of Inorganic Materials”, Wiley-VCH 2005.
2. T. Kodas, M. Hampden-Smith, M. Lahmani, „The chemistry of Metal CVD”, Wiley-VCH 1994.
3. G. Kickelbick, „Hybrid Materials, Synthesis, Characterization, and Application”, Wiley-VCH 2007.
4. H. Bubert, H. Jenett, „Surface and thin film analysis; A compedium of principles, instrumentation, and applications“, Wiley-VCH 2002.
5. C.N.R. Rao, A. Müller, A.K. Cheetham, „The chemistry of nanomaterials; Synthesis, properties, and applications“, V 1 and 2, Wiley-VCH 2005.
6. A.J. Michalski, „Fizykochemiczne podstawy otrzymywania powłok z fazy gazowej”, Oficyna Wydawnicza Politechniki Warszawskiej, Warszawa 2000.
7. K. Kurzydłowski, M. Lewandowska, „Nanomateriały Inżynierskie, Konstrukcyjne i Funkcjonalne” Wydawnictwo Naukowe PWN, Warszawa, 2011.

NANOKOMPOZYTY POLIMEROWE

Prod. dr hab. H. Kaczmarek, Dr T. Czerniawski

Warunki zaliczenia

Warunkiem zaliczenia jest wykonanie 6 ćwiczeń i złożenie sprawozdań z wszystkich wykonanych zadań;

Ocena – bieżąca w trakcie ćwiczeń + ocena sprawozdań.

WPROWADZENIE

1. Kompozyty polimerowe

Kompozyty polimerowe, zwane również kompozycjami polimerowymi lub tworzywami wzmocnionymi, są układami dwu- lub wieloskładnikowymi, w których bazę stanowi związek wielkocząsteczkowy, a dodany modyfikator jest składnikiem decydującym o zmianie jego właściwości fizykochemicznych w stosunku do wyjściowego polimeru [1-10]. Najczęściej dodawanymi substancjami modyfikującymi są napelniacze, które powodują pożądaną zmianę wytrzymałości mechanicznej, udarności, twardości, odporności termicznej, czy fotostabilności. Do innych powszechnie stosowanych modyfikatorów można zaliczyć plastyfikatory, stabilizatory lub środki ułatwiające przetwórstwo. Najczęściej są to substancje w postaci stałej, chociaż niektóre mogą być też cieczami. Modyfikacja powoduje też zmianę innych właściwości fizykochemicznych polimeru (m. in. gęstości, właściwości optycznych, elektrycznych, spektroskopowych, powierzchniowych). Cennymi zaletami kompozytów polimerowych wykorzystywanych w praktyce jest też tłumienie dźwięków i drgań mechanicznych oraz mniejsza przenikalność gazów i cieczy.

Rozważając właściwości kompozytów polimerowych trzeba pamiętać, że najczęściej tworzą one układy heterogeniczne ze względu na niemieszalność termodynamiczną składników. W takim przypadku warunek konieczny mieszalności: $\Delta G_m = \Delta H - T\Delta S < 0$ (gdzie ΔG_m oznacza zmianę potencjału termodynamicznego Gibbsa tj. entalpii swobodnej, ΔH - zmianę entalpii układu, ΔS - zmianę entropii, T – temperaturę bezwzględną) nie jest spełniony. W nielicznych przypadkach mogą powstawać układy kompatybilne, które są niehomogeniczne na poziomie cząsteczkowym, jednak są jednorodne w skali makro

Projekt pn. „Wzmocnienie potencjału dydaktycznego UMK w Toruniu w dziedzinach matematyczno-przyrodniczych”
realizowany w ramach Poddziałania 4.1.1 Programu Operacyjnego Kapitał Ludzki

(tj. rozmiary cząstek zdyspergowanych są mniejsze od 1 mikrometra, lecz większe od 500 nm), a to często wystarcza do poprawy ich właściwości użytkowych.

Polimer stanowiący ośrodek dyspersyjny musi charakteryzować się odpowiednimi parametrami umożliwiającymi przetwórstwo kompozytu oraz wykazywać specyficzne oddziaływania i wystarczająco dobrą adhezję do dodanego modyfikatora w celu osiągnięcia oczekiwanych właściwości. O adhezji na granicy faz decyduje obecność grup funkcyjnych w strukturze składników, dzięki którym mogą występować oddziaływania dipolowe, jonowe, czy wiązania wodorowe.

Do typowych polimerów stosowanych do wyrobu kompozytów należą:

- termoplasty (np. poliolefiny, polichlorek winylu, poliamidy, poliwęglany), które można formować wielokrotnie w podwyższonej temperaturze;
- duroplasty - polimery termoutwardzalne (żywice epoksydowe, poliestrowe, fenolowe, melaminowo-formaldehydowe) lub chemoutwardzalne (np.: polimery epoksydowe, nienasycone poliestry). Są to tworzywa, które można uformować w określonych warunkach tylko raz, ponieważ ze stanu plastycznego przechodzą w stan usieciowany (utwardzony), a proces ten jest nieodwracalny.
- elastomery (kauczuki naturalne i syntetyczne, wulkanizowane i niewulkanizowane np. plastyfikowany polichlorek winylu), charakteryzujące się elastycznością w temperaturze użytkowania, tj. zdolnością do odwracalnej deformacji pod wpływem działania sił mechanicznych, z zachowaniem ciągłości ich struktury; mają bardzo niskie temperatury zeszklenia - znacznie niższe od temperatury pokojowej; wykazują wydłużenie względne podczas rozciągania powyżej 100% (może ono wynosi nawet 1000% bez zerwania próbki).

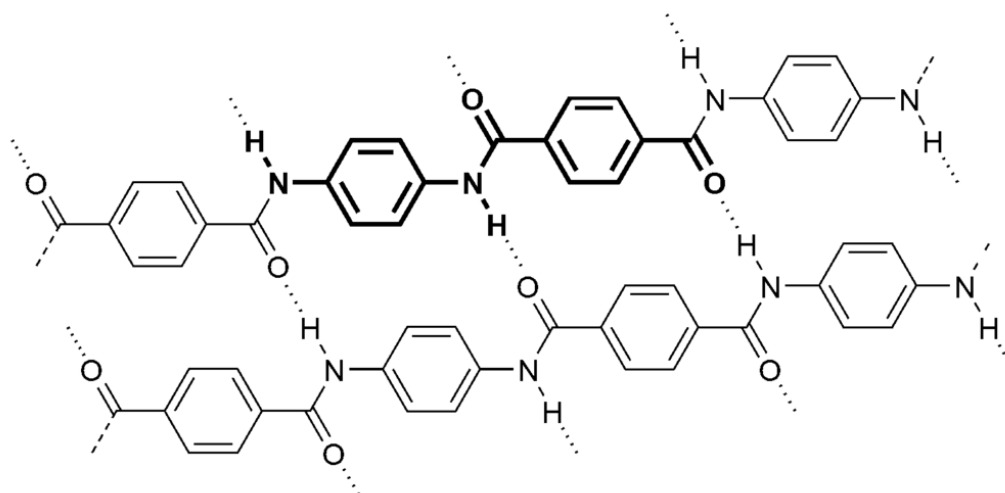
Kompozyty termoutwardzalne charakteryzują się łatwością formowania wyrobów, dużą sztywnością i wytrzymałością na ściskanie. Wadą tych układów jest słaba odporność na uderzenie i małe wydłużenie względne przy rozciąganiu. Podobne właściwości mają kompozyty chemoutwardzalne, do których uformowania potrzebny jest odpowiedni reagent chemiczny (tzw. utwardzacz). Utwardzaczami chemicznymi są aminy alifatyczne i aromatyczne, polimerkaptany, bezwodniki kwasowe oraz kwasy i zasady Lewisa (np.: fluorek boru i aminy trzeciorzędowe).

Projekt pn. „Wzmocnienie potencjału dydaktycznego UMK w Toruniu w dziedzinach matematyczno-przyrodniczych”
realizowany w ramach Poddziałania 4.1.1 Programu Operacyjnego Kapitał Ludzki

Tworzywa termoplastyczne niemodyfikowane wykazują stosunkowo słabe właściwości mechaniczne, stąd konieczność ich wzmacniania np. przez dodatek włókien szklanych, węglowych lub ceramicznych. W takich kompozytach pogorszeniu ulegają jednak inne właściwości np. przewodnictwo elektryczne.

Wśród napełniaczy można wyróżnić napełniacze włókniste (które mogą występować w postaci krótkich włókienek lub w postaci ciągłej), proszkowe (w postaci cząstek sferycznych, płatek itp.). Właściwości kompozytów polimerowych zależą nie tylko od struktury i właściwości chemicznych składników ale również od wielkości i stopnia rozproszenia (czyli dyspersji) dodatku modyfikującego, a w przypadku włókien - również ich orientacji. Inny rodzaj kompozytów stanowią układy warstwowe czyli laminaty, otrzymywane przez prasowanie nałożonych na siebie folii np. polimerów różnego rodzaju, folii polimeru i metalicznej (często z aluminium), folii polimeru z tkaniną.

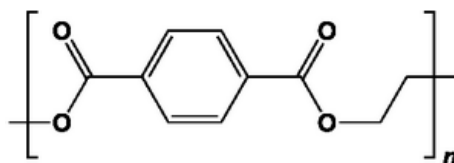
Pod względem pochodzenia napełniacze można podzielić na syntetyczne (organiczne i nieorganiczne) i naturalne (np. skrobia lub włókna pochodzenia roślinnego – celulozowe, bawełniane). Wśród napełniaczy syntetycznych wyróżnia się krzemionkę, talk, mikię, tlenki metali (cynku, glinu, magnezu, tytanu), szkło (w postaci włókien, kulek lub pęcherzyków), węglany (baru, potasu, wapnia), włókna węglowe i węgiel w postaci sadzy lub grafitu, włókna ceramiczne (głównie na bazie Al_2O_3 i SiO_2), proszki metali lub ich stopów, wzmacniające włókna polimerowe np. poliaramidowe typu Kevlar (Rys. 9).



Rys. 9. Struktura chemiczna poli(tereftalano-1,4-fenyloamidu), PPTA, o nazwie handlowej Kevlar [http://pl.wikipedia.org/wiki/Kevlar. 10.07.2014].

Projekt pn. „Wzmocnienie potencjału dydaktycznego UMK w Toruniu w dziedzinach matematyczno-przyrodniczych” realizowany w ramach Poddziałania 4.1.1 Programu Operacyjnego Kapitał Ludzki

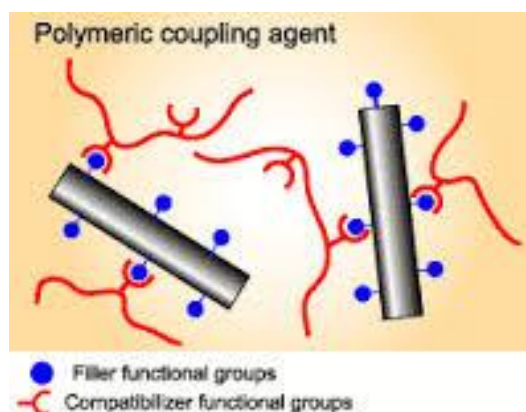
Należy też wspomnieć o możliwości wykorzystania surowców odpadowych jako napełniaczy np. zmielonej gumy ze zużytych opon, czy recyklatu z poli(tereftalanu etylenu) (Rys. 10), to jest tworzywa PET z butelek do napojów, co prowadzi do otrzymania ekologicznych kompozytów.



Rys. 10. Struktura chemiczna poli(tereftalanu etylenu), PET.

Nowoczesne, trwałe kompozyty polimerowe zawierają ciągłe włókna ceramiczne (glinokrzemianowe) wytwarzane metodą wyciągania z fazy ciekłej, które następnie przetwarzają się metodami tkackimi. Włókna szklane produkują się ze specjalnego gatunku szkła glinowo-krzemowego nie zawierającego alkaliów. Właściwości mechaniczne kompozytów wzmocnianych włóknami są tym lepsze im mniejsza jest ich średnica. Dodatkowymi zaletami takich kompozytów organiczno-nieorganicznych (czyli hybrydowych) jest zmniejszona chłonność wody i palność, zwiększona odporność na działanie mikroorganizmów i starzenie, duża odporność cieplna i chemiczna. Włókna nieorganiczne zastąpiły rakotwórczy azbest, stosowany w budownictwie dosyć powszechnie jeszcze w ubiegłym wieku.

Włókna szklane wzmocniające polimery są powierzchniowo modyfikowane sprzęgającymi związkami chemicznymi, które posiadają 2 różne grupy funkcyjne w cząsteczce: jedna z tych grup wiąże się kowalencyjnie z polimerem, druga z włóknem wzmocniającym (Rys. 11). Rolę taką spełniają najczęściej związki silanowe, tytanowe i chromowe.

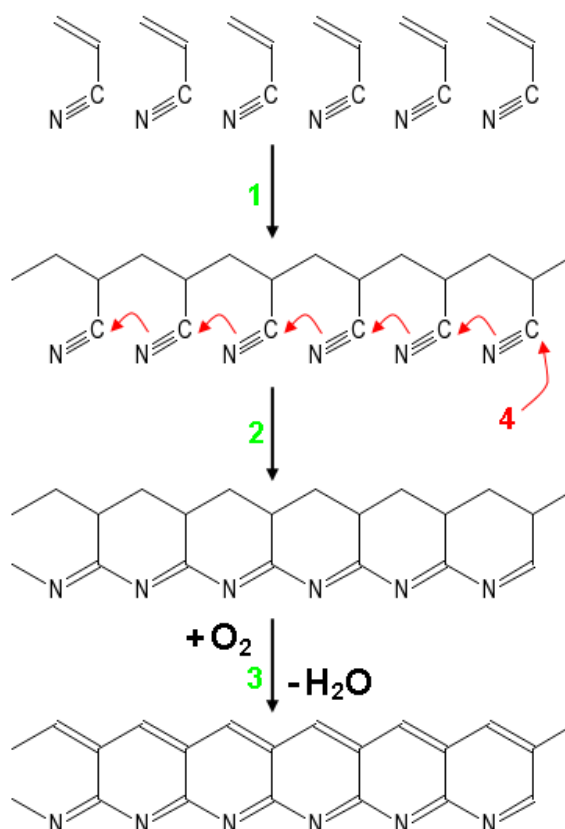


Rys. 11. Mechanizm wiązania włókien szklanych z polimerem za pośrednictwem związku sprzęgającego. [http://www.specialchem4polymers.com/tc/adhesion-promoters/?id=3307. 10.07.2014].

Projekt pn. „Wzmocnienie potencjału dydaktycznego UMK w Toruniu w dziedzinach matematyczno-przyrodniczych” realizowany w ramach Poddziałania 4.1.1 Programu Operacyjnego Kapitał Ludzki

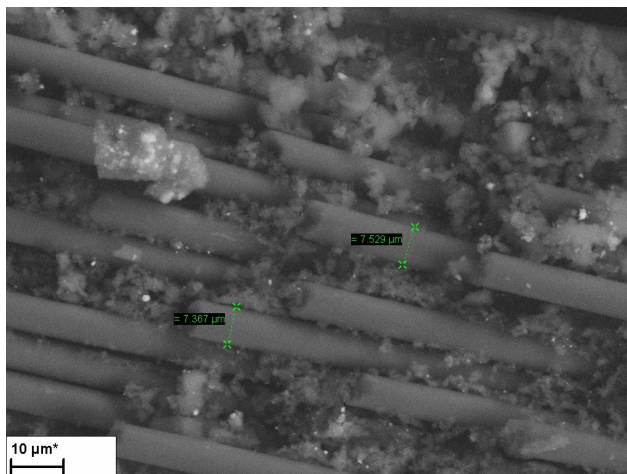
Na specjalną uwagę zasługują włókna węglowe, które otrzymuje się przez pirolizę prekursorów, którymi są związki organiczne, najczęściej polimerowe takie jak poliakrylonityl (PAN), czy celuloza. Na Rys. 12 przedstawiono schematycznie proces otrzymywania włókien, począwszy od syntezy PAN. Proces pirolizy PAN prowadzi się początkowo w obecności powietrza, a następnie w atmosferze azotu. W pierwszym etapie, podczas utleniania powstaje struktura drabinkowa, w drugim zachodzi właściwa karbonizacja i orientacja struktury. Ostatni etap – grafityzacja w bardzo wysokiej temperaturze (powyżej 1000°C) daje regularną strukturę grafitu. Właściwości włókien węglowych zależą od warunków procesu pirolizy.

Obraz kompozytu polimerowego z włóknami węglowymi, uzyskany metodą skaningowej mikroskopii elektronowej (SEM), przedstawia rys. 13.



Rys. 12. Synteza włókien węglowych: 1 – polimeryzacja z akrylonitrylu, 2 – cyklizacja pierścieni w poliakrylonitrylu (PAN), 3 – karbonizacja w warunkach utleniających. Następnym wysokotemperaturowy proces prowadzi do usunięcia azotu i powstania struktur grafitowych [http://en.wikipedia.org/wiki/Carbon_%28fiber%29. 10.07.2014].

Projekt pn. „Wzmocnienie potencjału dydaktycznego UMK w Toruniu w dziedzinach matematyczno-przyrodniczych”
realizowany w ramach Poddziałania 4.1.1 Programu Operacyjnego Kapitał Ludzki



Rys. 13. Obraz SEM kompozytu na bazie żywicy epoksydowej wzmocnianej włóknami węglowymi (próbka dostarczona przez niemiecką firmę *Voith*, zdjęcie wykonane na Wydziale Chemii UMK).

Kompozyty polimerowe z włóknami węglowymi mają małą gęstość (stąd wyroby są lekkie), właściwości antystatyczne, ograniczoną palność, małą absorpcję promieniowania rentgenowskiego, są sztywne i wytrzymałe.

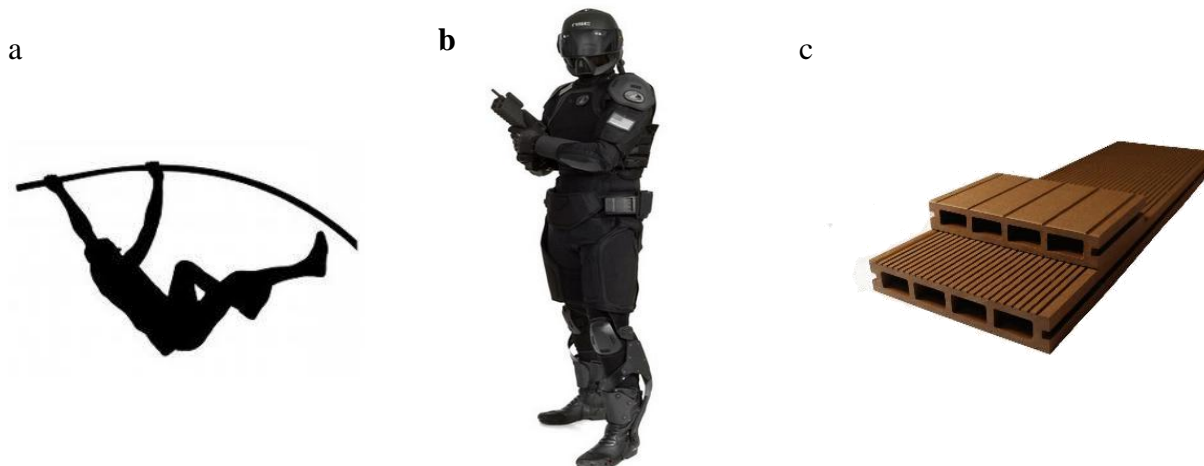
Ostatnio coraz częściej do wzmocnienia kompozytów wykorzystuje się orientowane włókna polimerowe (polietylen - PE, polipropylen - PP, poliamid - PA, PET, poli(tereftalan butylu) - PBT). Natomiast włókna pochodzenia roślinnego (bawełna, juta, len) zapewniają częściową biodegradowalność kompozytów, ponadto charakteryzują się większą chłonnością wody i słabą adhezją do polimerów hydrofobowych.

Obecnie kompozyty polimerowe znajdują wszechstronne zastosowania w wielu gałęziach gospodarki i przemysłu, a także w życiu codziennym m.in. (Rys. 14):

- w przemyśle samochodowym i transporcie (karoserie samochodów, elementy
- papierniczym (wzmocniony papier, okładki książek),
- w produkcji artykułów gospodarstwa domowego, wyposażenia kuchni, łazienek,
- w przemyśle opakowaniowym (w tym opakowania żywności, leków i kosmetyków),
- w wagonów),
- w budownictwie (elementy konstrukcyjne, pokrycia dachów, płyty elektroizolacyjne, kaski ochronne, beton polimerowo-cementowy),
- w przemyśle lotniczym, okrętowym, kosmicznym,
- w wojsku i policji (hełmy, kamizelki kuloodporne),
- w elektronice, elektrotechnice i telekomunikacji,

Projekt pn. „Wzmocnienie potencjału dydaktycznego UMK w Toruniu w dziedzinach matematyczno-przyrodniczych”
realizowany w ramach Poddziałania 4.1.1 Programu Operacyjnego Kapitał Ludzki

- w przemyśle produkcji sprzętu sportowego (piłki, kije hokejowe, narty, rakiety tenisowe, tyczki do skoków, elementy obuwia i odzieży, nakolanniki i inne akcesoria ochronne),
- w medycynie (implanty) i dentystyce (wypełnienia ubytków zębowych, protezy).



Rys. 14. Przykładowe zastosowania kompozytów polimerowych: a - w sporcie, b - w wojsku, c - w budownictwie.

Kompozyty polimerowe na skalę przemysłową otrzymuje się różnorodnymi metodami:

- mieszanie sypkich komponentów w stanie stałym,
- mieszanie składników w temperaturze wyższej od temperatury zeszklenia polimeru (w stanie stopionym); oprócz temperatury działają tu siły ścinające;
- mieszanie reaktywne (współwytlaczanie, termoformowanie, prasowanie);
- mieszanie składników w roztworze polimeru i odparowanie rozpuszczalnika.

W procesach technologicznych w procesie mieszania wykorzystuje się różnego rodzaju urządzenia: mieszalniki bębnowe, taśmowe, młyny kulowe, walcarki, gniotowniki, wytłaczarki i inne. Otrzymywanie nowych materiałów kompozytowych do określonych zastosowań jest zwykle poprzedzone szczegółowymi badaniami nad zaprojektowanymi układami pozwalającymi na optymalizację składu i technologii ich wytwarzania.

Badania właściwości kompozytów polimerowych wykonuje się w zależności od ich przeznaczenia różnymi metodami, powszechnie stosowanymi do klasycznych tworzyw sztucznych. Standardowo są to badania:

- wytrzymałości na zrywanie, ściskanie, udarność,
- reologiczne,
- palności i odporności na wysokie temperatury,
- właściwości barierowych
- właściwości optycznych i elektrycznych.

Projekt pn. „Wzmocnienie potencjału dydaktycznego UMK w Toruniu w dziedzinach matematyczno-przyrodniczych”
realizowany w ramach Poddziałania 4.1.1 Programu Operacyjnego Kapitał Ludzki

W celu znalezienia korelacji między budową kompozytów a ich właściwościami użytkowymi, wykorzystuje się zaawansowane metody analizy instrumentalnej do oznaczenia struktury chemicznej polimeru i modyfikatora, stopnia uporządkowania (krystaliczności) i oddziaływań międzycząsteczkowych. Do metod tych należą spektroskopia absorpcyjna FTIR, UV-VIS, Ramana; dyfrakcja rentgenowska (XRD), mikroskopia skaningowa (SEM, TEM), mikroskopia sił atomowych (AFM), termogravimetria (TA), skaningowa kalorymetria różnicowa (DSC), analiza elementarna i in.

2. Nanomateriały i nanotechnologie

Historia nanonauki jest dosyć długa ale dynamiczny rozwój nanotechnologii obserwuje się w ostatnich kilku dekadach. Doprowadził on do produkcji nowoczesnych surowców o unikalnych właściwościach i wszechstronnych zastosowaniach [11-20]. Przyczyniły się do tego ważne odkrycia naukowe uhonorowane nagrodami Nobla, do których można zaliczyć:

- konstrukcja mikroskopów o rozdzielczości atomowej i rozwój metod mikroskopii skaningowych (skaningowej mikroskopii tunelowej (STM), mikroskopii sił atomowych (AFM) oraz SEM i TEM);
- odkrycie i badanie właściwości fulerenów;
- odkrycie i badanie właściwości nanorurek węglowych i nieorganicznych;
- metody wiązek molekularnych i ich wykorzystanie do tworzenia studni kwantowych, drutów kwantowych i kropek kwantowych;
- produkcję ultracienkich warstw kryształów metodami:
 - a) osadzania warstw na powierzchni materiałów poprzez stosowanie związków metaloorganicznych w formie gazowej (MOCVD, z ang. *metal organic chemical vapor deposition*)
 - b) epitaksja z wiązek molekularnych (MBE, z ang. *molecular beam epitaxy*) – technika polegająca na osadzeniu cienkich warstw półprzewodnikowych z wiązek molekularnych (lub atomowych) w ultrawysokiej próżni ($p \leq 10^{-7}$ Pa), obecnie stosowana w telefonii komórkowej i komunikacji sieciowej WiFi.

Nanomateriałami, które stanowią przedmiot niniejszych zajęć są nanokompozyty polimerowe, które zostały bardziej szczegółowo omówione w poniższym podrozdziale.

Istotną cechą nanomateriałów, w tym nanonapełniaczy stosowanych do otrzymywania kompozytów polimerowych, jest duże pole powierzchni właściwej (zdefiniowanej jako $S = F/m$, gdzie F to pole powierzchni, a m to masa). Ta bardzo rozwinięta powierzchnia

Projekt pn. „Wzmocnienie potencjału dydaktycznego UMK w Toruniu w dziedzinach matematyczno-przyrodniczych”
realizowany w ramach Poddziałania 4.1.1 Programu Operacyjnego Kapitał Ludzki

nanocząstek przyczynia się do ich dużej aktywności chemicznej, w niektórych przypadkach katalitycznej. W przypadku syntetycznie otrzymywanych nanomodifikatorów istnieje niebezpieczeństwo ich aglomeracji, czemu można zapobiec stosując odpowiednie stabilizatory.

3. Nanokompozyty polimerowe

Nanokompozyty polimerowe są szczególnym rodzajem kompozytów – układów wieloskładnikowych wytwarzanych w celu uzyskania specjalnych właściwości, lepszych lub zupełnie nowych w stosunku do tych, które posiadają poszczególne komponenty. Składają się one z matrycy (osnowy) polimerowej, w której rozproszone są nanonapełniacze lub nanomodifikatory, czyli substancje o nanometrycznych wymiarach cząstek (tj. rzędu 10^{-9} m) [21-40]. Termin „nanokompozyty” stosuje się często dla odróżnienia tej grupy materiałów od mikrokompozytów, w których zwykle cząsteczki napełniacza mają wymiary większe od 100 nm, a makrocząsteczki nie mają zdolności penetrowania do ich fazy.

Pierwsze nanokompozyty polimerowe były opisane już w latach 50-tych XX wieku, w 1976 r. – opracowano nanokompozyty poliamidowe, a w latach 90-tych koncern Toyota rozpoczął prace nad kompozytami polimerowymi z mineralnymi napełniaczami - warstwowymi glinokrzemianami. Od tego czasu obserwuje się gwałtowny wzrost badań nad nanokompozytami polimerowymi i różnorodnymi nanonapełniaczami, które obecnie znajdują coraz więcej zastosowań w wielu gałęziach przemysłu. W tej chwili światowa produkcja nanokompozytów polimerowych to ok. 1,5 tys. ton, z czego 1 tys. ton to poliamidy wzmacniane montmorylonitem dla przemysłu opakowaniowego i samochodowego, a 0,5 tys. ton to nanokompozyty wzmacniane nanorurkami węglowymi na bazie poli(tlenku fenylenu) i poliamidu do produkcji części samochodowych.

Szacuje się, że cały rynek nanokompozytów polimerowych wart jest ok. 211 mln dolarów, a w ciągu ostatnich pięciu lat wzrósł o ponad 100 procent. Ford zamierza wprowadzić tablice rozdzielcze oraz panele nadwozia z nowych nanokompozytów. Ma to na celu zwiększenie odporności na zarysowanie i uszkodzenie powierzchni. Poważnie analizowana jest możliwość wykorzystania barierowych właściwości nanokompozytów polimerowych przy konstrukcji tworzywowych zbiorników na paliwo.

Zwykle przynajmniej jeden z wymiarów nanonapełniacza – średnica lub grubość wynosi od kilku do 100 nm (przyjmuje się, że wymiar ten nie powinien przekraczać 500 nm). W zależności od ilości wymiarów cząstek napełniacza występujących w nanoskali wyróżnia się trzy grupy nanokompozytów:

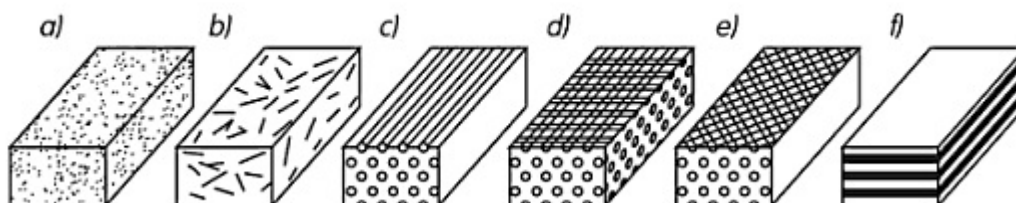
Projekt pn. „Wzmocnienie potencjału dydaktycznego UMK w Toruniu w dziedzinach matematyczno-przyrodniczych”
realizowany w ramach Poddziałania 4.1.1 Programu Operacyjnego Kapitał Ludzki

- trzy wymiary w nanoskali lub promień rzędu nanometrów tak jak w przypadku cząstek sferycznych (krzemionka lub fulereny),
- dwa wymiary w nanoskali, a trzeci wymiar większy - np. nanowłókna lub nanorurki węglowe,
- tylko jeden wymiar w nanoskali, a pozostałe większe - np. krzemiany warstwowe o nanometrycznej grubości płytek.

Małe rozmiary nanonapełniaczy w matrycy polimerowej zmieniają znacząco właściwości materiału w porównaniu z mikrokompozytami: wytrzymałość mechaniczna rośnie kilkukrotnie, przewodnictwo cieplne maleje kilkukrotnie, wzrasta mikrotwardość (np. w przypadku 10% objętościowych n- Al_2O_3 -SiC wzrost dwukrotny), przesuwa się granica plastyczności, wzrasta odporność na ścieranie i właściwości barierowe.

Do najważniejszych korzyści wynikających z zastosowania nanokompozytów (w przeciwieństwie do klasycznych mikrokompozytów) można zaliczyć praktycznie niezmienną gęstość materiału w stosunku do polimeru matrycy. Jest to możliwe ponieważ do polimeru dodaje się zwykle nie więcej niż 5% wag. napełniacza. Drugim korzystnym aspektem jest łatwość przetwarzania materiału – niewielki dodatek napełniacza nie ma wpływu na przetwórstwo materiału. Nanokompozyty polimerowe przetwarza się wszystkimi technikami, które są stosowane dla tradycyjnych tworzyw sztucznych. W przypadku nanonapełniaczy takich jak montmorylonit (minerał ilasty często występujący w przyrodzie) ważna jest jego niska cena, co powoduje, że również nanokompozyt jest bardzo tani.

Ponieważ nanonapełniacze mogą występować w różnych formach (ziarna, włókna, warstwy), stąd nanokompozyty różnią się morfologią, co schematycznie ilustruje rys. 15.



Rys. 15. Modele budowy kompozytów wzmacnianych: a) cząstkami, b) włóknami krótkimi, c) włóknami długimi, d) siatką, e) siatkami o różnym kierunku w kolejnych warstwach, f) warstwami (laminaty) [Zawora J., Podstawy technologii maszyn, WSiP, Warszawa, 2013].

Właściwości nanokompozytów zależą od rodzaju napełniacza i polimeru, wielkości i stopnia dyspersji nanocząstek oraz adhezji i oddziaływań międzycząsteczkowych pomiędzy składnikami. O tych oddziaływaniach decyduje obecność i reaktywność grup funkcyjnych

Projekt pn. „Wzmocnienie potencjału dydaktycznego UMK w Toruniu w dziedzinach matematyczno-przyrodniczych”
realizowany w ramach Poddziałania 4.1.1 Programu Operacyjnego Kapitał Ludzki

zdolnych tworzenia wiązań kowalencyjnych, jonowych, wodorowych na granicy faz polimer-napełniacz.

Nanokompozyty polimerowe otrzymuje się najczęściej przez fizyczne mieszanie w stopie polimeru w warunkach ścinania i podwyższonej temperaturze (podczas przetwórstwa), w roztworze polimeru, bądź metodą polimeryzacji *in situ*. Ten ostatni sposób polega na otrzymaniu mieszaniny monomeru z modyfikatorem, a następnie poddanie procesowi polimeryzacji w odpowiednich warunkach.

Do zalet nanokompozytów polimerowych można zaliczyć:

- duże wartości modułu sprężystości,
- duża wytrzymałość udarowa,
- duża odkształcalność,
- dobre charakterystyki wytrzymałości doraźnej i zmęczeniowej,
- mała gęstość zapewniająca konstrukcjom oszczędności ciężarowe,
- dobre właściwości barierowe ograniczające przenikanie gazów,
- duża odporność na rozpuszczalniki,
- transparentność optyczna,
- przewodnictwo elektryczne,
- zwiększona odporność ogniowa,
- zwiększona odporność i stabilność cieplna
- dobra odporność na starzenie, korozję, fotodegradację,
-
- produkty z nanomateriałów polimerowych mogą mieć dowolny kształt i rozmiar, elementy nanokompozytowe złożonych układów charakteryzują się dodatkowo łatwym montażem,
- możliwość otrzymania nanokompozytów biocydowych z udziałem nanocząstek srebra.

Poniżej wymieniono wady nanokompozytów polimerowych:

- Problemy produkcyjne:
 - a) Dosyć trudna technologia wytwarzania.
 - b) Stosunkowo trudne przetwórstwo. Kompozytów nie można łatwo skrawać i nawiercać.
 - c) Kompozytów nie można zgrzewać ani spawać, trwale łączenie elementów jest bardzo trudne.

Projekt pn. „Wzmocnienie potencjału dydaktycznego UMK w Toruniu w dziedzinach matematyczno-przyrodniczych”
realizowany w ramach Poddziałania 4.1.1 Programu Operacyjnego Kapitał Ludzki

- Naprawa urządzeń na bazie nanokompozytów:

Naprawa elementów kompozytowych jest w zasadzie niemożliwa, podczas gdy metalowe części można spawać, a dzięki plastyczności metalu można przywracać im pierwotny kształt.

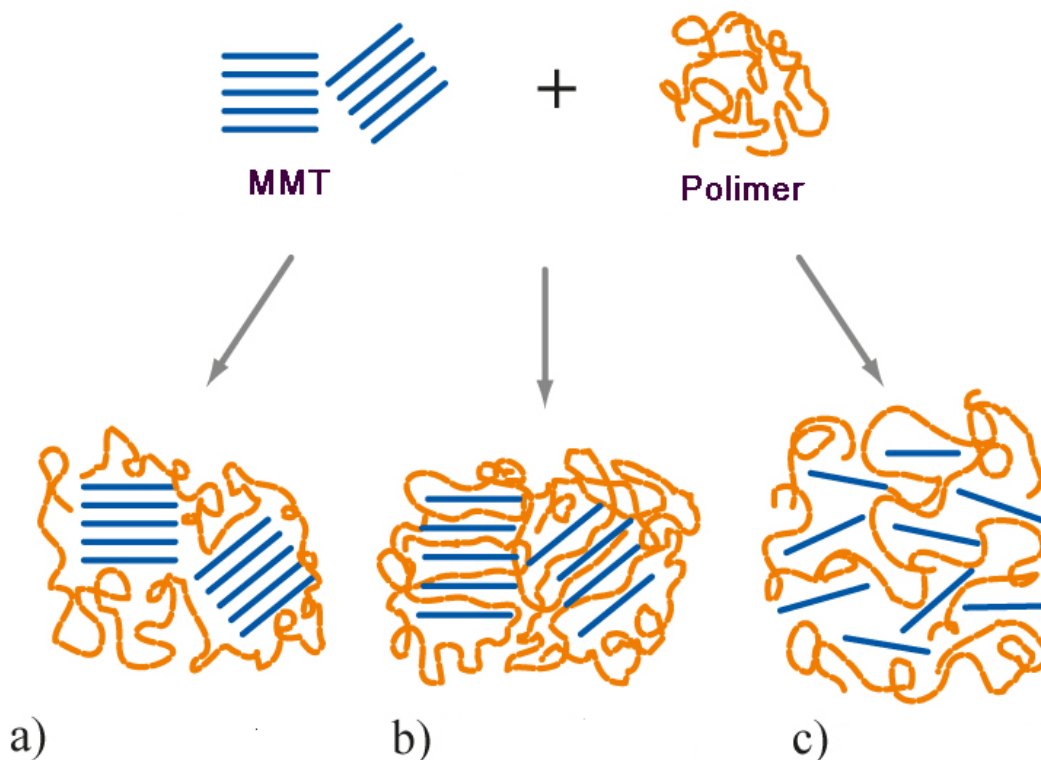
- Ciągłość/kruchość - nanokompozyty mają znikomą ciągłość i są zwykle kruche.
- Wysoka cena (z pewnymi wyjątkami).

Zastosowania nanokompozytów polimerowych:

- Materiały konstrukcyjne
- Powłoki ochronne
- Materiały opakowaniowe
- Części maszyn i łożyska
- Części silników
- Materiały ściernie
- Biomedycyna i dentystyka (implanty, protezy)

Coraz większego znaczenia praktycznego nabierają nanokompozyty polimerów z napełniaczami warstwowymi takimi jak montmorylonit (MMT). Badania naukowe pozwoliły na dokładne poznanie struktury nanokompozytów tego typu, którą schematycznie przedstawiono na Rys. 16. W przypadku wprowadzenia napełniacza warstwowego do polimeru możemy uzyskać układ dwufazowy składający się z matrycy polimerowej, w której rozproszone są domeny cząstek napełniacza o niezmienionej strukturze (Rys. 16a). Jeżeli cząsteczki polimeru wnikają między płytki MMT, uzyskuje się strukturę interkalowaną (rys. 16b). W tym przypadku odległości międzypłaszczyznowe MMT wzrastają (płytki oddalają się od siebie) ale napełniacz wciąż występuje w postaci uporządkowanej (krystalicznej). Trzecia możliwa struktura (rys. 16c), to nanokompozyt eksfoliowany (delaminowany), w którym pojedyncze warstwy MMT są całkowicie oddzielone od siebie i ułożone chaotycznie w matrycy polimeru. Struktura układu jest tu amorficzna.

Projekt pn. „Wzmocnienie potencjału dydaktycznego UMK w Toruniu w dziedzinach matematyczno-przyrodniczych” realizowany w ramach Poddziałania 4.1.1 Programu Operacyjnego Kapitał Ludzki



Rys. 16. Struktura nanokompozytu polimerowego z montmorylonitem: a) dwie odrębne fazy mikrokompozytu, b) nanokompozyt interkalowany, c) nanokompozyt eksfoliowany [Alexandre M, Dubois P. Polymer-layered silicate nanocomposites: preparation, properties and uses of a new class of materials. *Materials Science & Engineering*. 2000; 28(1-2):1-63].

Poniżej wymieniono główne zastosowania wybranych nanokompozytów polimerowych z warstwowymi glinokrzemianami (MMT):

- Materiały konstrukcyjne:

Tworzywa polimerowe o podwyższonej sztywności, odporności chemicznej, i polepszonych właściwościach barierowych.

Matryce: poliamidy, poliestry, poliolefiny, tworzywa akrylowe:

Przemysł motoryzacyjny: zewnętrzne elementy karoserii wykonane z tworzyw sztucznych, elementy obudowy silników.

Matryce: poliamidy, polipropylen:

przemysł opakowaniowy, np. wzmocnione przezroczyste butelki do napojów o zredukowanej przepuszczalności gazów (CO₂);

folie opakowaniowe o zmniejszonej przepuszczalności gazów (H₂O, O₂).

Matryce: poliamidy, poliestry (PET)

- elektrotechnika i elektronika; izolacje przewodów o zmniejszonej palności, obudowy urządzeń elektronicznych.

Matryce: polietylen/kopolimer etylen-octan winylu (PE/EVA).

4. Nanonapełniacze

Do najczęściej wykorzystywanych nanonapełniaczy we współczesnych nanotechnologiach polimerowych należą:

- nanonapełniacze warstwowe (płytkowe) – glinokrzemiany np. montmorylonit (MMT),
- nanowłókna naturalne i syntetyczne,
- różne formy alotropowe węgla: fulereny, nanorurki węglowe, grafit i sadza (węgiel amorficzny),
- nanoproszki nieorganiczne (węglan wapnia, tlenek glinu, tlenek cynku, azotek krzemu, hydroksyapatyt, poliedryczne oligosilseskwioksany),
- nanocząstki metali i związków metali (również ich tlenków), w tym metali szlachetnych.

Napełniacze płytkowe są to krzemiany, które powstają w wyniku uwspólnienia trzech atomów tlenu tetraedru SiO_4 z sąsiednimi tetraedrami, wskutek czego tworzy się nieskończona warstwa dwuwymiarowa. Poszczególne warstwy o grubości ok. 1 nm są ze sobą powiązane dzięki oddziaływaniom elektrostatycznym pochodzącym od znajdujących się w przestrzeniach międzywarstwowych, zwanych galeriami, jonów metali. Do krzemianów warstwowych należą skały ilaste i miki.

Najczęściej wykorzystywanymi krzemianami są montmorylonit o sumarycznym wzorze $(\text{Na}_{0,6}[(\text{Mg}_{0,6}\text{Al}_{3,4})\text{Si}_8\text{O}_{20}(\text{OH})_4])$ i kaolinit $(\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O})$. Dodatek tych materiałów w formie wysoce rozdrobnionej do polimerów znacznie poprawia parametry wytrzymałościowe tworzywa, zwiększa jego sztywność, zmniejsza palność itp.

Poniżej wymieniono wybrane nanododatki i ich wpływ na właściwości nanokompozytu polimerowego

- montmorylonit - dobre właściwości barierowe (gazy, zapachy, wilgoć, płomień)
- fulereny, nanorurki - poprawa właściwości mechanicznych i elektrycznych oraz trwałości
- krzemionki - poprawa właściwości mechanicznych i odporności termicznej
- metale i ich związki - wzrost przewodności elektrycznej i cieplnej, działanie katalityczne, modyfikacja właściwości optycznych np. TiO_2 jest katalizatorem wielu reakcji (m. in. fotolizy wody), silnie rozprasza promieniowanie nadfioletowe (filtry UV) przy jednoczesnym przepuszczaniu promieniowania widzialnego;

Projekt pn. „Wzmocnienie potencjału dydaktycznego UMK w Toruniu w dziedzinach matematyczno-przyrodniczych”
realizowany w ramach Poddziałania 4.1.1 Programu Operacyjnego Kapitał Ludzki

- nanocząstki metali szlachetnych (Ag, Cu) – działanie antybakteryjne;
- nanocząstki związków żelaza np. magnetyt nadają kompozytom właściwości superparamagnetyczne, związki glinu - właściwości wybuchowe (piroforyczne);
- nanocząstki nieorganiczne - modyfikatory właściwości przetwórczych i ciernych (zwiększenie tarcia),
- środki smarujące np. grafit i smary molekularne (siarczki wolframu i molibdenu) - zmniejszenie tarcia, polepszenie właściwości przetwórczych.

Nanocząstki cechują się dużą zmiennością kształtu, rozmiaru, składu chemicznego i stabilności, o których decydują głównie warunki ich otrzymywania. Wiele badań naukowych zmierza do opracowania metod pozwalających na uzyskanie powtarzalnych układów o ściśle zdefiniowanej geometrii nanocząstek, zapewniającej stabilność właściwości fizykochemicznych.

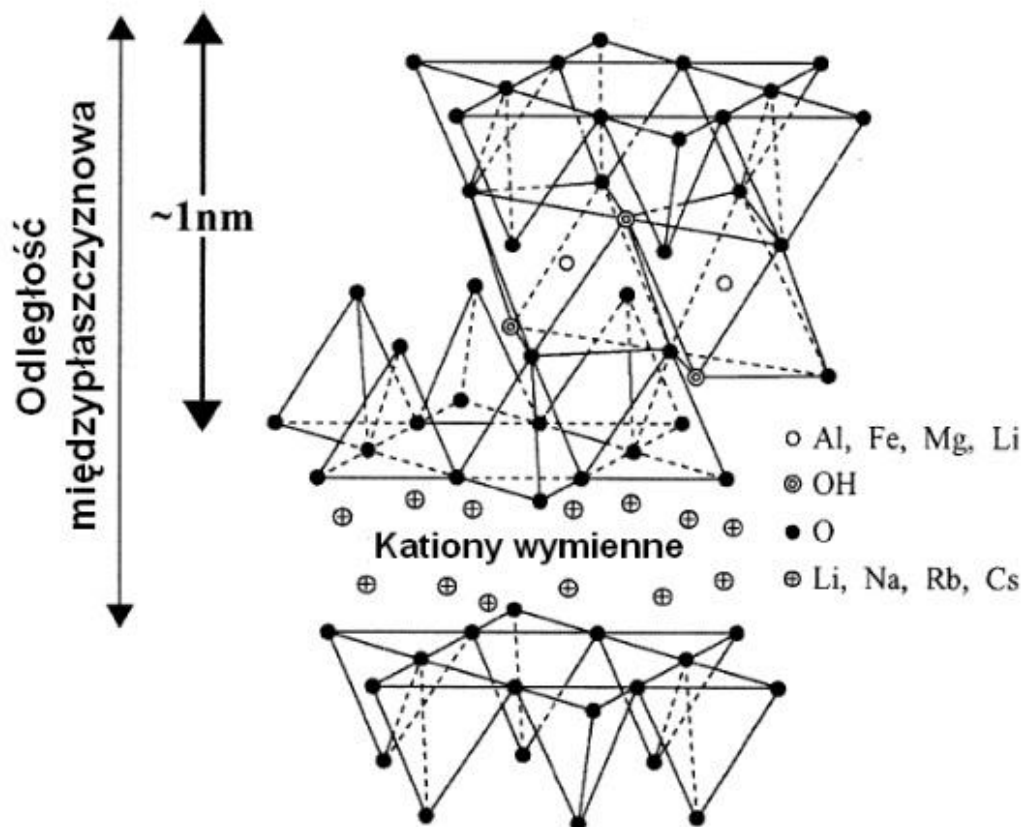
Ceny nanonapełniaczy różnią się znacząco i dlatego decydują o ostatecznej cenie nanokompozytu. Do najdroższych zaliczyć można nanorurki węglowe i fulereny.

5. Montmorylonit – budowa, właściwości i modyfikacja

Montmorylonit (MMT), jest nanonapełniaczem o duży znaczenie praktycznym, a nanokompozyty z jego udziałem są przedmiotem wielu prac naukowych. Jest on składnikiem naturalnych minerałów ilastych (glinek) takich jak bentonit. MMT zbudowany jest z krzemianu magnezowo-glinowego.

Składa się z równoległych warstw (płytek), których grubość wynosi ok. 1 nm, a wymiary powierzchni wahają się w granicach 200 – 1000 nm. Między płytkami, zbudowanymi z 2 zewnętrznych warstw tetraedrycznych i wewnętrznej oktaedrycznej (Rys. 17) istnieją oddziaływania, dzięki którym tworzą się aglomeraty (pakiety), występujące w kompozytach polimerowych w postaci odrębnych domen. Warstwa krzemianowa (SiO_4^{4-}) ma ładunek ujemny równoważony przez kationy wymienne Na^+ , Ca^{2+} oraz kationy z warstwy oktaedrycznej (Al^{3+} , Mg^{2+} , Fe^{3+}).

Projekt pn. „Wzmocnienie potencjału dydaktycznego UMK w Toruniu w dziedzinach matematyczno-przyrodniczych” realizowany w ramach Poddziałania 4.1.1 Programu Operacyjnego Kapitał Ludzki



Rys. 17. Struktura przestrzenna montmorylonitu (MMT) [Yu W., Zhao Z., Zheng W., Song Y., Li B., Long B., Jiang Q.: Structural characteristics of poly(vinylidene fluoride)/clay nanocomposites, *Materials Letters*, 4-5, 747-750, 2008].

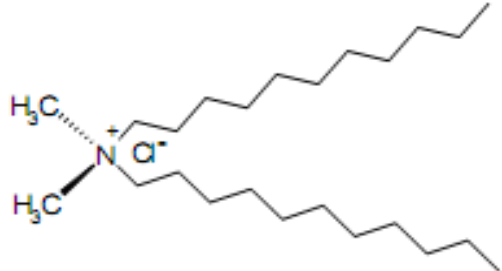
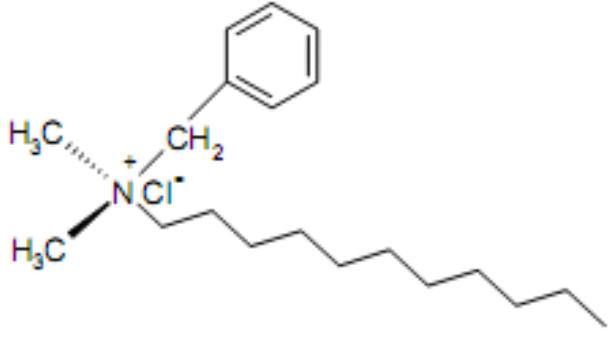
Rozwinięcie powierzchni montmorylonitu jest bardzo duże. Za pomocą 1g tego nanonapełniacza rozwiniętego na poszczególne lamele można by opasać Ziemię. Dzięki geometrii tego minerału uzyskuje się bardzo dużą powierzchnię oddziaływań polimer-napełniacz.

Cechą charakterystyczną MMT jest zdolność wymiany wewnętrznych kationów, umożliwiająca jego modyfikację. MMT pochodzenia naturalnego jest hydrofilowy, co utrudnia jego mieszanie z hydrofobowymi polimerami stosowanymi do wyrobu nanokompozytów. W celu zlikwidowania tego problemu, MMT poddaje się modyfikacji powierzchniowej (hydrofilizacji, organofilizacji) za pomocą odpowiednich związków amfifilowych.

Modyfikacja glinokrzemianu polegająca na wprowadzeniu czwartorzędowej soli amoniowej (alifatycznej lub aromatycznej) między płaszczyny MMT, prowadzi do zwiększenia odległości między nimi i tym samym umożliwia penetrację (interkalację) polimeru lub monomeru.

Projekt pn. „Wzmocnienie potencjału dydaktycznego UMK w Toruniu w dziedzinach matematyczno-przyrodniczych”
realizowany w ramach Poddziałania 4.1.1 Programu Operacyjnego Kapitał Ludzki

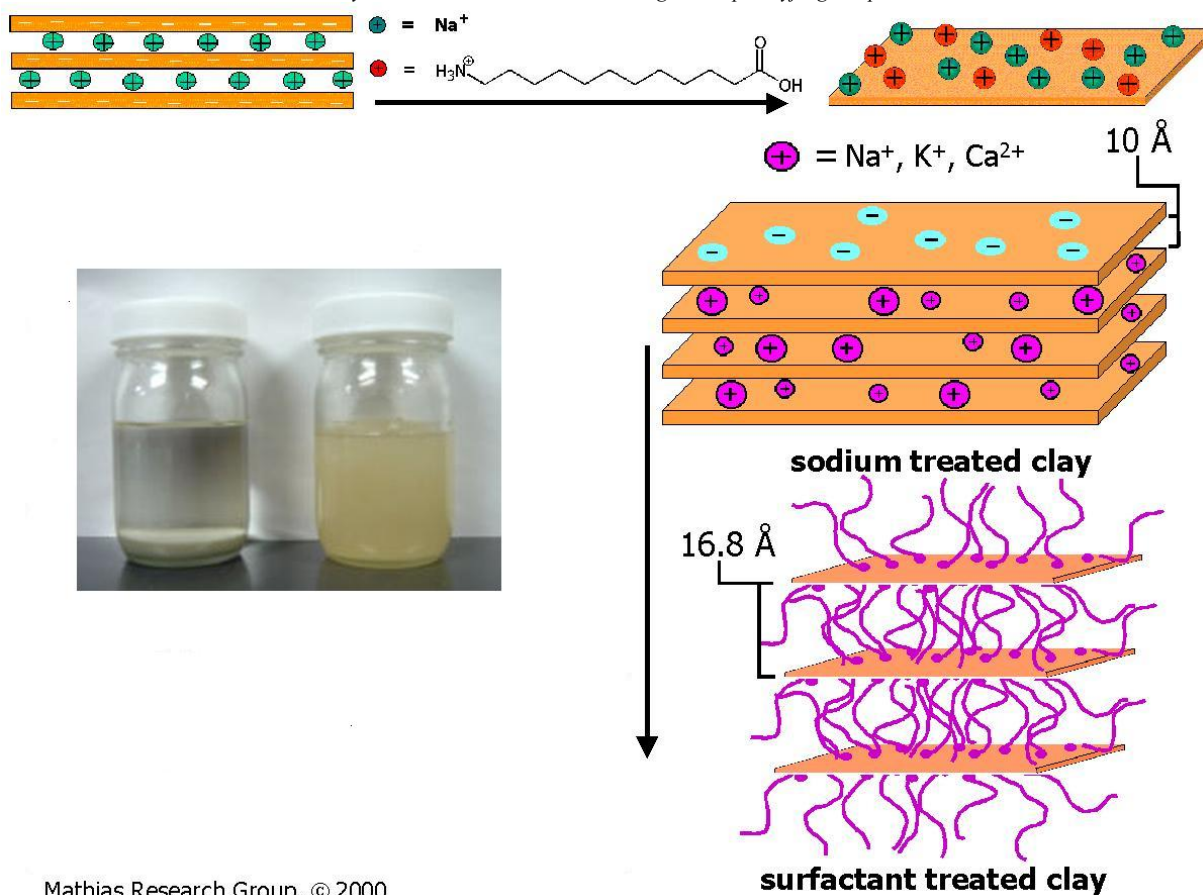
Przykłady najczęściej stosowanych organicznych modyfikatorów aminowych montmorylonitu podano poniżej:

<p>bromek heksadecylotrimetyloamoni (HTAB)</p>	$\text{H}_3\text{C}(\text{H}_2\text{C})_{15}-\overset{\text{CH}_3}{\underset{\text{CH}_3}{\text{N}^+}}-\text{CH}_3 \quad \text{Br}^-$
<p>chlorek distearylodimetyloamoniowy (SMAC)</p>	
<p>chlorek stearylobenzylometyloamoniowy (SBMAC)</p>	

Powstawanie nanokompozytów interkalowanych jest możliwe wtedy, gdy odległości międzypłaszczyznowe w MMT są porównywalne z rozmiarami makrocząsteczek.

Proces organofilizacji bentonitu za pomocą bromku heksadecylotrimetyloamoni (HTAB) i obrazy nanokompozytu w rozpuszczalniku organicznym przedstawia rys. 18.

Projekt pn. „Wzmocnienie potencjału dydaktycznego UMK w Toruniu w dziedzinach matematyczno-przyrodniczych”
realizowany w ramach Poddziałania 4.1.1 Programu Operacyjnego Kapitał Ludzki

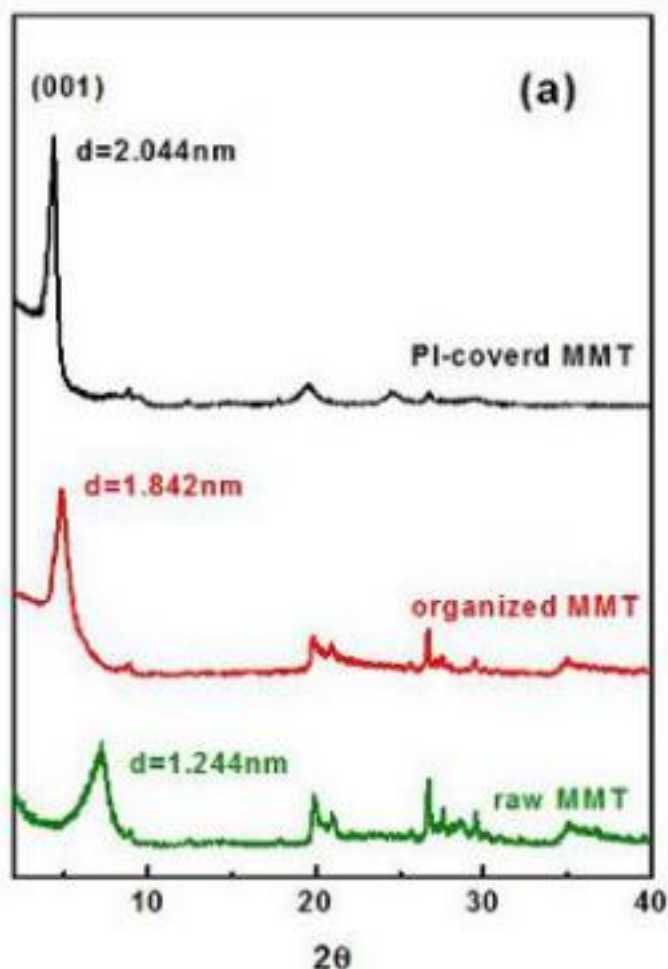


Mathias Research Group, © 2000

Rys. 18. Schemat organofilizacji bentonitu prowadzący do poszerzenia odległości międzyplastryznowych [<http://chemsrv1.uwsp.edu/mathias/students/lsmilai/lsssum3.htm>] oraz zdjęcie bentonitu zdyspergowanego w toluenie przed modyfikacją organiczną (po lewej) i po modyfikacji (po prawej) [http://www.kunimine.co.jp/english/bent/bent_01.htm].

Dowodów eksperymentalnych o rozsunięciu płaszczyzn w MMT wskutek modyfikacji dostarcza dyfrakcja rentgenowska (XRD). Jak widać na Rys. 19, sygnał dyfrakcji występujący początkowo przy wartości kąta $2\Theta = 8^\circ$, po modyfikacji pojawia się przy ok. $4,5^\circ$. Odpowiada to zwiększeniu odległości międzyplastryznowych z 1,246 nm do 2,044 nm.

Projekt pn. „Wzmocnienie potencjału dydaktycznego UMK w Toruniu w dziedzinach matematyczno-przyrodniczych” realizowany w ramach Poddziałania 4.1.1 Programu Operacyjnego Kapitał Ludzki



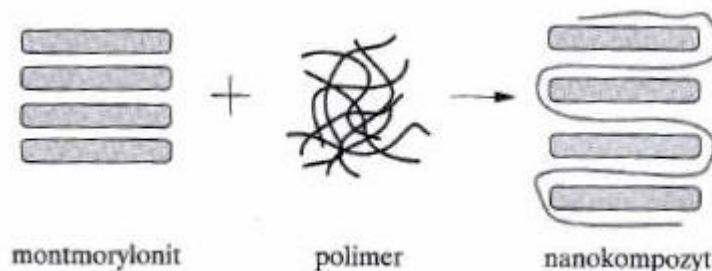
Rys. 19. Zmiana w dyfraktogramie rentgenowskim spowodowana zmianą w strukturze modyfikowanego MMT i nanokompozytu na bazie poliimidu [Chang-An Wang, Huirong Le and Yong Huang (2010). Rapid Assembly Processes of Ordered Inorganic/Organic Nanocomposites, Biomimetics Learning from Nature, Amitava Mukherjee (Ed.), InTech,.: <http://www.intechopen.com/books/biomimetics-learning-from-nature/rapid-assembly-processes-of-ordered-inorganic-organic-nanocomposites>].

Dobór właściwego środka modyfikującego umożliwia wstępną delaminację montmorylonitu, co ułatwia dyfuzję monomeru lub polimeru do obszarów międzywarstwowych glinokrzemianu. Interkalacja monomeru do galerii MMT powoduje dalsze rozsuniecie jego warstw, które jest tym większe im dłuższe cząsteczki związku amfifilowego zastosowano do organofilizacji materiału.

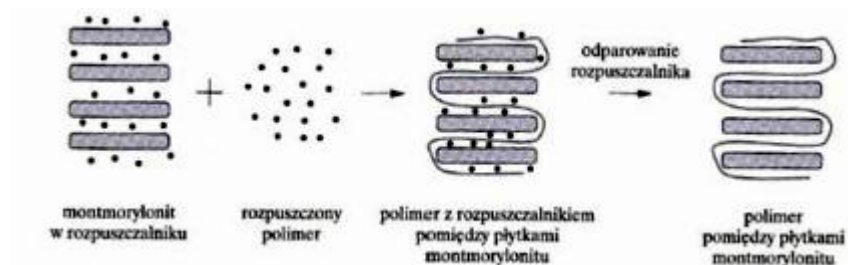
Schemat otrzymywania nanokompozytu polimerowego z montmorylonitem dwoma najczęściej stosowanymi metodami przedstawia rys. 20.

Projekt pn. „Wzmocnienie potencjału dydaktycznego UMK w Toruniu w dziedzinach matematyczno-przyrodniczych” realizowany w ramach Poddziałania 4.1.1 Programu Operacyjnego Kapitał Ludzki

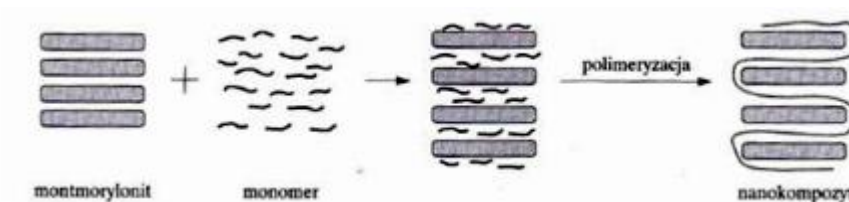
a)



b)



c)



Rys. 20. Otrzymywanie nanokompozytu polimerowego z montmorylonitem metodą: a) - wytlaczenia w stopionym polimerze, b) – rozpuszczalnikową, c) - polimeryzacji *in situ* [Kurzydłowski K., Lewandowska M., "Nanomateriały inżynierskie konstrukcyjne i funkcjonalne", PWN, Warszawa, 2011].

W przypadku otrzymywania nanokompozytów na drodze mieszania składników w warunkach naprężeń ścinających, warstwowa struktura glinokrzemianu ulega dezintegracji pod wpływem sił mechanicznych. Czynnikiem decydującym o eksfoliacji jest lepkość stopu – im niższa, tym lepsza efektywność przekazywania naprężeń od maszyny przetwórczej, poprzez matrycę, do cząstek minerału.

Metoda polimeryzacji *in situ* ma zastosowanie głównie przy otrzymywaniu nanokompozytów z polimerów termoutwardzalnych. Synteza w tym przypadku składa się z dwóch etapów:

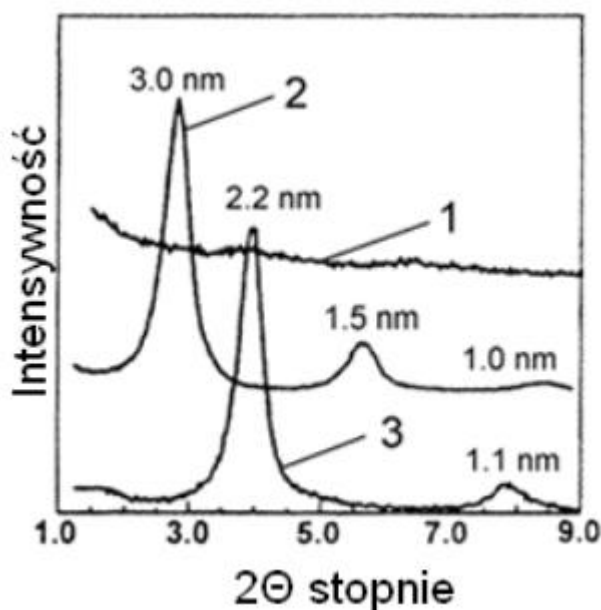
- etap pierwszy - polega na wniknięciu ciekłego monomeru między płytki nanonapełniacza; zapoczątkowuje to proces rozsuwania płytek krzemianowych, czas trwania tego etapu jest uzależniony od polarności monomerów, właściwości nanonapełniacza oraz od temperatury procesu,
- etap drugi - polega na polimeryzacji monomerów zachodzącej w przestrzeniach między płytkami napełniacza, co powoduje dalsze zwiększanie odległości między

Projekt pn. „Wzmocnienie potencjału dydaktycznego UMK w Toruniu w dziedzinach matematyczno-przyrodniczych” realizowany w ramach Poddziałania 4.1.1 Programu Operacyjnego Kapitał Ludzki poszczególnymi warstwami krzemianu i może prowadzić do całkowitej eksfoliacji MMT.

Inny typem jest metoda rozpuszczalnikowa, która znalazła zastosowanie przy otrzymywaniu nanokompozytów z termoplastów np. wysokociśnieniowego polietylenu, (HDPE), poliamidu (PA). Składa się z trzech etapów:

- etap pierwszy – polega na przygotowaniu zawiesiny nanonapełniacza w polarnym rozpuszczalniku, który będzie powodował rozsuwanie i zwiększanie odległości między płytkami,
- etap drugi – w tym etapie polimer zostaje rozpuszczony w takim samym rozpuszczalniku polarnym jaki został użyty do przygotowania zawiesiny napełniacza, następnie miesza się oba składniki tzn. rozpuszczony polimer i zawiesinę napełniacza,
- etap trzeci – obejmuje czynności końcowe: odparowanie rozpuszczalnika, suszenie otrzymanego kompozytu i granulację.

Delaminację MMT można badać eksperymentalnie. Pomocna jest tu zarówno dyfrakcja rentgenowska (całkowity zanik sygnału charakterystyczny dla materiałów amorficznych, Rys. 21) jak i transmisyjna mikroskopia elektronowa o wysokiej rozdzielczości (HR-TEM), która pozwala obserwować zmianę uporządkowania glinokrzemianu.

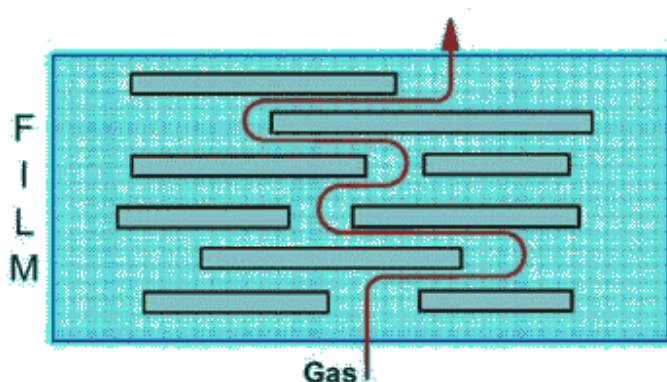


Rys. 21. XRD nanokompozytów: 1 – eksfoliowanego, 2 – interkalowanego, 3 – z napełniaczem niekompatybilnym (mikrokompozyt) [Królikowski W., Roslaniec Z., "Nanokompozyty polimerowe", Kompozyty (Composites), 4, 2004, 3-16].

Projekt pn. „Wzmocnienie potencjału dydaktycznego UMK w Toruniu w dziedzinach matematyczno-przyrodniczych”
realizowany w ramach Poddziałania 4.1.1 Programu Operacyjnego Kapitał Ludzki

W celu uzyskania trwałego nanokompozytu należy doprowadzić do silnych oddziaływań napelniacz-matryca, co pozwala przewyciężyć tendencję do agregacji glinokrzemianu i w konsekwencji trwale rozdzielić jego cząstki w matrycy polimerowej. Wymagana stabilność termiczna uzyskanego materiału w warunkach przetwórstwa jest osiągnięta przy zastosowaniu odpowiednich surfaktantów.

Ważną cechą nanokompozytów polimerowych jest wzrost właściwości barierowych w stosunku do klasycznych tworzyw sztucznych, co wykorzystywane jest w przemyśle opakowań. Jest to spowodowane tzw. efektem labiryntu (rys. 22), który tłumaczy się utrudniona dyfuzją (wydłużoną drogą) przenikających cząsteczek par i gazów.

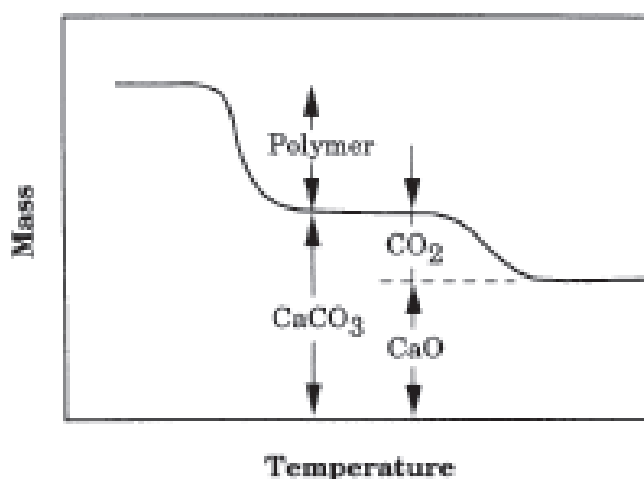


Rys. 22. Model dyfuzji gazu w nanokompozycie zawierającym napelniacz płytkowy (efekt labiryntu) [<http://opakowania.com.pl/Wiadomości/Nanokompozyty-polimerowe-w-produkcji-opakowań-26099.html>].

Odpowiednio zmodyfikowany MMT jest z powodzeniem wykorzystywany do tworzenia nanokompozytów z poliolefinami (polietylen, polipropylen), poli(chlorkiem winylu), poliamidami (nylony), czy polistyrenem.

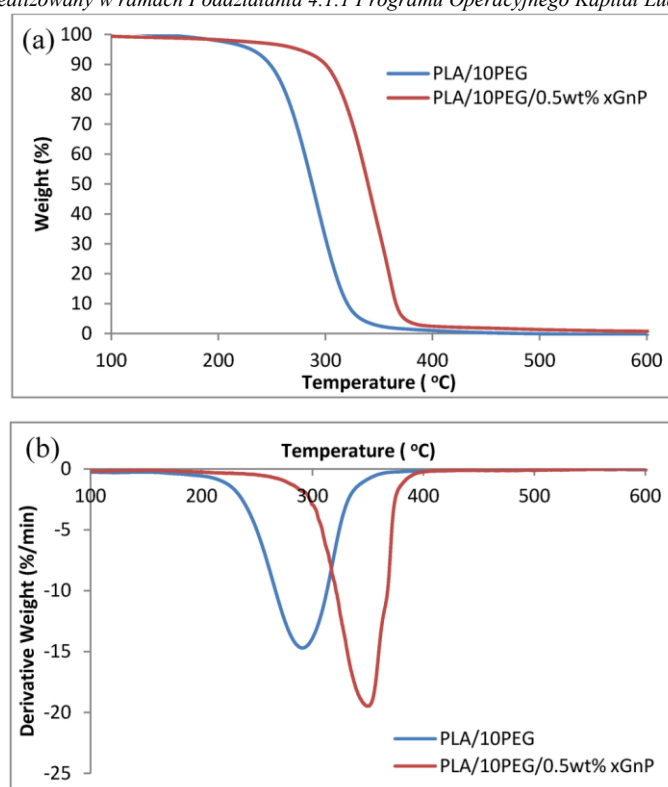
6. Analiza termograwimetryczna i wyznaczenie energii aktywacji rozkładu nanokompozytów polimerowych

Pomiary termogravimetryczne w warunkach nieizotermicznych są jedną z metod badania właściwości cieplnych polimerów. Do grupy tej zaliczają się pomiary derywatograficzne, tj. połączona *analiza termogravimetryczna* (TG) i *różnicowa analiza termiczna* (DTA). Analiza termogravimetryczna polega na ogrzewaniu próbki ze stałą szybkością i rejestrowaniu w funkcji temperatury zmiany masy próbki (krzywa TG) i pochodnej zmiany masy (krzywa DTG). Różnicowa analiza termiczna polega na ogrzewaniu próbki ze stałą szybkością i pomiarze różnicy temperatury (czyli także różnicy efektów cieplnych) między badaną próbką a substancją wzorcową (krzywa DTA). Na podstawie krzywej DTA można zatem określić temperaturę zeszklenia (T_g) i temperaturę topnienia (T_m , w przypadku semikrystalicznych) polimerów, a także efekty cieplne (endotermiczne i egzotermiczne) przemian fizycznych i reakcji chemicznych. Termogravimetria jest najbardziej dogodną metodą pomiarów służącą do badań procesów rozkładu polimerów [41], wykorzystuje się ją też powszechnie do badania nanokompozytów (Rys. 23 i 24).



Rys. 23. Przykład krzywej TG kompozytu polimerowego z napelniaczem CaCO_3 [U. W. Gedde, Polymer Physics, Thermal Analysis of Polymers, Springer, 1999].

Projekt pn. „Wzmocnienie potencjału dydaktycznego UMK w Toruniu w dziedzinach matematyczno-przyrodniczych” realizowany w ramach Poddziałania 4.1.1 Programu Operacyjnego Kapitał Ludzki



Rys. 24. Przykład krzywych termogravimetrycznych (a – TG, b – DTG) mieszaniny polimerowej (PLA/PEG) i nanokompozytu składającego się z tej mieszaniny i napelnacza grafenowego; PLA – poli(kwas mlekowy), PEG – poli(glikol etylenu) [B. W. Chieng , N. A. Ibrahim , W. M. Zin, W. Yunus, M. Z.Hussein, Poly(lactic acid)/Poly(ethylene glycol) Polymer Nanocomposites: Effects of Graphene Nanoplatelets, *Polymers* 2014, 6(1), 93-104].

Z zarejestrowanych krzywych TG, DTG i DTA można odczytać następujące parametry służące do wyznaczania energii aktywacji rozkładu [41], a mianowicie:

- temperaturę początku rozkładu, T_0 , z odchylenia krzywej TG od początkowej stałej wartości przy zerowym stopniu konwersji, α_0 ;
- temperaturę przy maksymalnej szybkości rozkładu, T_{max} , z minimum krzywej DTG;
- temperaturę maksymalnej szybkości utleniania podczas rozkładu, T_{OX} , z maksimum krzywej DTA (w przypadku analizy w atmosferze powietrza lub tlenu);
- temperaturę zakończenia procesu rozkładu, T_k , w momencie osiągnięcia ustalonej wartości masy na krzywej TG w warunkach końcowego stopnia konwersji, α_k .
- ubytek masy (w dowolnym punkcie krzywej termogravimetrycznej), np. początkowy (α_0) i końcowy stopień konwersji (α_k) z TG.

W oparciu o pomiary derywatograficzne można wyznaczyć pozorną energię aktywacji rozkładu termicznego polimeru [41, 42]. Podstawowe równanie kinetyczne procesu rozkładu ma postać ogólną:

Projekt pn. „Wzmocnienie potencjału dydaktycznego UMK w Toruniu w dziedzinach matematyczno-przyrodniczych”
 realizowany w ramach Poddziałania 4.1.1 Programu Operacyjnego Kapitał Ludzki

$$\frac{d\alpha}{dt} = k * f(\alpha) \quad (1)$$

gdzie: α – stopień konwersji w stałej temperaturze mierzony na podstawie ubytku masy (krzywa TG), tj. $\alpha = [(m_0 - m_t)/m_0] * 100\%$, przy czym m_0 oznacza masę początkową próbki, a m_t – masę po upływie czasu t ; k – stała szybkości reakcji (stała szybkości procesu rozkładu termicznego nanokompozytu).

W przypadku rozkładu polimerów przyjmuje się, iż stosunek konwersji jest zależny od ilości nierozłożonego materiału zgodnie z równaniem:

$$f(\alpha) = (1 - \alpha)^n \quad (2)$$

Zazwyczaj można założyć, że degradacja termiczna do gazowych produktów w wypadku depolimeryzacji łańcucha jest reakcją pierwszego rzędu ($n = 1$). Zależność stałej szybkości reakcji (k) od temperatury reprezentuje równanie Arrheniusa:

$$k = A * \exp\left(-\frac{E}{RT}\right) \quad (3)$$

gdzie: E – energia aktywacji, w tym wypadku pozorna energia aktywacji złożonego procesu rozkładu polimerów, J/mol; R – stała gazowa, $R = 8,314$, J/(mol*K); T – temperatura bezwzględna [K]; A – czynnik przedwykładniczy charakteryzujący częstotliwość aktów rozkładu.

Łącząc równania (1) ÷ (3) otrzymuje się zależność podstawową:

$$\frac{d\alpha}{dt} = A * (1 - \alpha)^n * \exp\left(-\frac{E}{RT}\right) \quad (4)$$

Dla dynamicznego procesu analizy termogravimetrycznej [43], wprowadzenie szybkości ogrzewania, $\beta = dT/dt$, do równania (4) daje zależność:

$$\frac{d\alpha}{dT} = \left(\frac{A}{\beta}\right) * (1 - \alpha)^n * \exp\left(-\frac{E}{RT}\right) \quad (5)$$

Równania te były modyfikowane przez różnych autorów w celu określenia parametrów kinetycznych rozkładu polimerów.

Metody wyznaczania pozornej energii aktywacji rozkładu termicznego polimerów można podzielić na dwa zasadnicze typy:

- metody jednopunktowe na podstawie maksymalnej szybkości rozkładu ustalonej w oparciu o krzywą TG lub DTG. Zakłada się, że $d(da/dt)/dt = 0$, gdy $da/dt =$ maksimum. Zaliczamy do nich m.in. metodę Kissingera.
- metody wielopunktowe dotyczące całego zakresu konwersji (krzywej TG), bez założeń odnośnie α . Należą do nich metody: Friedmana, Flynna i Walla, Ozawy, Coatsa-Redferna, Horowitza-Metzgera oraz zmodyfikowana Coatsa-Redferna [41].

Projekt pn. „Wzmocnienie potencjału dydaktycznego UMK w Toruniu w dziedzinach matematyczno-przyrodniczych”
 realizowany w ramach Poddziałania 4.1.1 Programu Operacyjnego Kapitał Ludzki

6.1. Metoda Coatsa-Redferna

Równanie Coatsa-Redferna [45-46], które reprezentuje typową metodę całkową może być przedstawione za pomocą równania (6)

$$\int_0^{\infty} \frac{d\alpha}{(1-\alpha)^n} = \left(\frac{A}{\beta}\right) * \int_{T_1}^{T_2} \exp\left(-\frac{E}{RT}\right) dT \quad (6)$$

Dla ułatwienia całkowania, dolna granica T_1 jest zazwyczaj przyjmowana jako 0. To równanie po scałkowaniu daje dla $n = 1$:

$$\ln\left[-\frac{\ln(1-\alpha)}{T^2}\right] = \ln\left(\frac{AR}{\beta E}\right) * \left[1 - \frac{2RT}{E}\right] - \frac{E}{RT} \quad (7)$$

Wykreślając zależność lewej strony równania (7) od $1/T$, oblicza się E z nachylenia prostej.

6.2. Metoda Horowitz-Metzgera

Horowitz i Metzger [47] uprościli wykładniczą całkę przez pewne przybliżenie, definiując charakterystyczną temperaturę θ , taką, że $\theta = T - T_s$, gdzie T_s jest temperaturą odniesienia, w której $1-\alpha = 1/e$. Następnie robiąc przybliżenie (8)

$$\frac{1}{T} = \frac{1}{T_s + \Theta} = \frac{1}{T_s \left(1 + \frac{\Theta}{T_s}\right)} \cong \frac{1}{T_s} - \frac{1}{T_s^2} \quad (8)$$

ostatecznie dla $n = 1$ otrzymano

$$\ln \ln(1-\alpha) \cong \frac{E\Theta}{RT_s^2} \quad (9)$$

Wykres $\ln \ln(1-\alpha)$ od θ powinien dać zależność liniową z nachyleniem E/RT_s^2 , z którego można obliczyć energię aktywacji.

Projekt pn. „Wzmocnienie potencjału dydaktycznego UMK w Toruniu w dziedzinach matematyczno-przyrodniczych”
 realizowany w ramach Poddziałania 4.1.1 Programu Operacyjnego Kapitał Ludzki

6.3. Metoda Kissingera

Metoda Kissingera [48] odnosi się do maksymalnej szybkości rozkładu ustalonej w oparciu o TG lub DTG. W metodzie tej wykorzystywana jest zależność otrzymana poprzez różniczkowanie równania (4) z uwzględnieniem przypadku, gdy $da/dt = \text{maksimum}$, $d(da/dt)/dt = 0$, tj.

$$\frac{E * \beta}{R * T_{mr}^2} = A * n * (1 - \alpha)_{mr}^{n-1} * \exp\left(-\frac{E}{RT_{mr}}\right) \quad (10)$$

gdzie T_{mr} – temperatura przy maksymalnej szybkości rozkładu.

Kissinger przyjął, że wyrażenie $n * (1 - \alpha_{\max}^{n-1})$ nie zależy od β i jest równe jedności. Wtedy po zlogarytmowaniu otrzymuje się równanie (11):

$$\ln \frac{\beta}{T_{mr}^2} = \ln \frac{AR}{E} - \frac{E}{RT_{mr}} \quad (11)$$

Z zależności $\ln \frac{\beta}{T_{mr}^2}$ od $1/T_{mr}$ można obliczyć pozorną energię aktywacji rozkładu termicznego polimeru.

6.4. Metoda Ozawy

Metoda Ozawy [49] dotyczy całego zakresu konwersji (całej krzywej TG) bez dodatkowego założenia odnośnie α . W metodzie tej wykorzystywane jest przybliżenie Doyle'a [44, 50]. Wg Ozawy funkcja $F(\alpha)$ jest opisana równaniem

$$\lg F(\alpha) = \lg\left(\frac{AR}{E}\right) - 2.315 - 0.4567 * \left(\frac{E}{RT}\right) \quad (12)$$

Zależność ta jest słuszna, kiedy $E/(R*T) > 20$ i pozwala obliczyć pozorną energię aktywacji dla dowolnego stopnia konwersji α . $F(\alpha)$ we wzorze (12) to całkowita postać funkcji przedstawionej równaniem (2). Dla procesu opisywanego reakcją pierwszorzędową albo pseudo-pierwszorzędową:

$$F(\alpha) = \ln \frac{1}{(1 - \alpha)} \quad (13)$$

Wówczas

$$\log \beta = \left[\log \frac{AR}{E} - 2.315 - \log F(\alpha) \right] - 0.4567 \frac{E}{R} \left(\frac{1}{T} \right) \quad (14)$$

Wykreślając $\log \beta$ w funkcji $1/T$ można otrzymać linię prostą dla danego stopnia konwersji, co wykorzystuje się do obliczenia energii aktywacji.

Projekt pn. „Wzmocnienie potencjału dydaktycznego UMK w Toruniu w dziedzinach matematyczno-przyrodniczych”
 realizowany w ramach Poddziałania 4.1.1 Programu Operacyjnego Kapitał Ludzki

6.5. Metoda Friedmana

Najbardziej ogólna metoda różnicowa została opracowana przez Friedmana [44, 51,52], który wykorzystał równanie (4) w postaci logarytmicznej

$$\ln\left(\frac{d\alpha}{dt}\right) = \ln\left(\beta \frac{d\alpha}{dt}\right) = \ln[Af(\alpha)] - \frac{E}{RT} \quad (15)$$

$(d\alpha/dt)$ i T są wyznaczone przy stałym α dla kilku szybkości grzania β , zatem wykres $\ln(d\alpha/dt)$ od $1/T$ będzie miał nachylenie E/R i punkt przecięcia z osią współrzędnych $\ln[Af(\alpha)]$.

6.6. Metoda Flynn-Walla

W metodzie Flynn-Walla [44, 53] równanie (4) zmodyfikowano do postaci:

$$E = \left(-\frac{R}{b}\right) * \frac{d \ln \beta}{d \frac{1}{T}} \quad (16)$$

gdzie: b – stała, przy założeniu, że $n = 1$.

Po przekształceniu

$$\log\left[\frac{\beta}{\left(1 - \frac{2RT}{E}\right)}\right] = \log\left[-\frac{AE_a}{Rf(\alpha)}\right] - 2.315 - 0.4567 \frac{E_a}{RT} \quad (17)$$

Z nachylenia linii prostej wykresu zależności $\log\beta$ od $1/T$ oblicza się energię aktywacji.

Projekt pn. „Wzmocnienie potencjału dydaktycznego UMK w Toruniu w dziedzinach matematyczno-przyrodniczych”
realizowany w ramach Poddziałania 4.1.1 Programu Operacyjnego Kapitał Ludzki

Zalecana Literatura

Kompozyty polimerowe

1. Królikowski W., Polimerowe kompozyty konstrukcyjne, PWN, Warszawa, 2012.
2. Rabek J. F., Polimery. Otrzymywanie, metody badawcze, zastosowanie, PWN, Warszawa, 2013.
3. Rabek J. F., Współczesna wiedza o polimerach, WNT, Warszawa, 2008.
4. Boczkowska A., Kapuściński J., „Kompozyty” Oficyna WPW, Wrocław 2003.
5. Żuchowska D., Polimery konstrukcyjne, WNT, Warszawa, 2000.
6. Jurkowski B., Jurkowska B., Sporządzanie kompozycji polimerowych, WNT, Warszawa, 1995.
7. Artykuły z czasopisma *Polymer Composites*, Edited by Alan J. Lesser, Wiley, ISSN: 1548-0569.
8. Artykuły z czasopisma *Polymers & Polymer Composites*, Edited by Peter Foot Smithers Rapra, ISSN (electronic copy): 1478-2391
9. Artykuły z czasopisma *Applied Polymer Composites*, Editor in Chief: Dr. Sanjay Palsule, Rapra Publishing, ISSN: (Print) 2049-6230 (Online) 2049-6249
10. Artykuły z czasopisma *Composites Science and Technology*, Editor-in-Chief: Tsu-Wei Chou, Elsevier, ISSN: 0266-3538.

Nanomateriały, nanotechnologie

11. Silva R., Cabral Vinicius, Nanomaterials: Properties, Preparation and Processes. Nanotechnology Science and Technology Series, Nova Science Publishers, Inc, N.York 2010 (wersja elektroniczna).
12. Kurzydłowski K., Lewandowska M., Nanomateriały inżynierskie konstrukcyjne i funkcjonalne, PWN, Warszawa 2011.
13. Springer Handbook of Nanotechnology, Bharat Bhushan (Ed.), 3rd ed. Springer 2010.
14. Binns C., Introduction to Nanoscience and Nanotechnology, John Wiley & Sons Ltd, 2010.
15. Gabor L. Hornyak, H.F. Tibbals, Joydeep Dutta, John J. Moore, Introduction to Nanoscience and Nanotechnology, CRC Press 2008.
16. Artykuły z czasopisma *Journal of Nanoscience and Nanotechnology*, Publishing Technology, ISSN 1533-4880, Online ISSN: 1533-4899.
17. Artykuły z czasopisma *American Journal of Nanoscience and Nanotechnology*, Science Publishing Group, ISSN 2331-0685 (Print), ISSN 2331-0693, <http://www.sciencepublishinggroup.com/j/nano>
18. Artykuły z czasopisma *Journal of Nanomaterials*, Hindawai Publishing Corporation, ISSN: 1687-4110 (Print), ISSN: 1687-4129, <http://www.hindawi.com/journals/jnm/contents/>
19. Artykuły z czasopisma *Journal of Nanomaterials & Molecular Nanotechnology*, International Publisher of Science, Technology and Medicine, ISSN: 2324-8777.
20. Artykuły z czasopisma *American Journal of Nanomaterials*, Science and Education Publishing, Open Access: <http://www.sciepub.com/journal/AJN>

Nanokompozyty polimerowe

21. T. A. Vilgis, G. Heinrich, M. Klüppel, Reinforcement of Polymer Nano-Composites. Theory, Experiments and Applications, Cambridge University Press, 2009.
22. Friedrich K., Fakirov S., Zhang Z. (Eds.), Polymer Composites. From Nano- to Macro-scale, Springer, 2005.
23. Kompis V. (Ed) Composites with Micro and Nanostructures. Computational Modeling and Experiments. Series: Computational Methods in Applied Sciences, Vol. 9, Springer, 2008.
24. R. Krishnamoorti, R. A. Vaia (Eds), Polymer nanocomposites. Synthesis, Characterization, and Modeling, ASC Symposium Series 804, American Chemical Society, Washington, DC, 2001.
25. Hagi A. K., Kłodzinska E., Hasanzadeh M., Moghadam B. H., Polymer nanocomposites research. Institute for Engineering of Polymer Materials and Dyes, Toruń, 2013.
26. Alan Kin-tak Lau, Farzana Hussain, Khalid Lafdi (Ed), Nano- and Biocomposites, CRC Press, 2009.
27. Lorenzo H. Mancini and Christian L. Esposito, Nanocomposites. Preparation, Properties and Performance, Nova Publishers 2008.
28. Sabu T., Ranimol S., Rubber Nanocomposites, Preparation, Properties and Application, Wiley 2010.
29. Yiu-Wing Mai, Zhong-Zhen Yu, Polymer nanocomposites. CRC 2006.
30. Polymer nanocomposites. Processing Characterization and Application, The McGraw-Hill Companies, Inc., N.York 2006.
31. Rakesh K. Gupta, Elliot Kennel, Kwang-Jea Kim (Eds) Polymer Nanocomposites Handbook, CRC Press 2009.
32. Vikas Mittal (Ed), Polymer Nanocomposite Coatings, CRC Press, 2014.
33. Prithu Mukhopadhyay, Rakesh K. Gupta (Eds), Graphite, Graphene, and Their Polymer Nanocomposites, CRC Press 2012.
34. Jinsong Leng, Alan Kin-tak Lau (Eds), Multifunctional Polymer Nanocomposites, CRC Press 2010.
35. Nicolais L., Carotenuto G., Nanocomposites: In Situ Synthesis of Polymer-Embedded Nanostructures, Wiley, 2014.
36. Artykuły z czasopisma *Journal of Nanostructured Polymers and Nanocomposites*, under auspices of the European Centre for Nanostructured Polymers, ISSN 1790-4439.
37. Artykuły z nr specjalnego czasopisma *Journal of Nanomaterials* zatytułowanego “Polymer Nanocomposite Processing, Characterization, and Applications”, Hindawi Publishing Corporation, 2013, <http://www.hindawi.com/journals/jnm/2013/826471/>
38. Chih-Wei Chiu, Ting-Kai Huang, Ya-Chi Wang, Bryan G. Alaman, Jiang-Jen Lin, Intercalation strategies in clay/polymer hybrids, *Prog. Polym. Sci.*, 39, Issue 3, 2014, 443-485.
39. Vincent Ojijo, Suprakas Sinha Ray, Processing strategies in bionanocomposites, *Prog. Polym. Sci.*, 38, Issues 10–11, 2013, 1543-158.
40. Kiliaris, C.D. Papaspyrides, Polymer/layered silicate (clay) nanocomposites: An overview of flame retardancy, *Prog. Polym. Sci.*, 35, Issue 7, 2010, 902-958.

Projekt pn. „Wzmocnienie potencjału dydaktycznego UMK w Toruniu w dziedzinach matematyczno-przyrodniczych”
realizowany w ramach Poddziałania 4.1.1 Programu Operacyjnego Kapitał Ludzki

Analiza termogravimetryczna

41. Rudnik E., Dobkowski Z., Myśliński P.: „Pomiary właściwości cieplnych polimerów – Metoda derywatograficzna badania procesu rozkładu polimerów”. *Polimery* **37** 212-218 (1992).
42. Suñol J. J., Saurina J., Carrillo F., Colom X.: „Comparison of the thermal behavior of three cellulose fibres mercerized or submitted to solar degradation”; *J. Therm. Anal. Cal.* **72** 753-758 (2003).
43. Brown ME, Maciejewski M., Vyazovkin S., Nomen R., Sempere J., Burnham A: „Computational aspects of kinetic analysis. Part A: The ICTAC kinetic project – data, methods and results”; *Thermochim Acta*; **355** 125-43 (2000).
44. Flynn JH, Wall LA.: „General treatment of thermogravimetry of polymers”; *J Res Natl Bur Stand Sect A - Phys Chem*; **A70** 487-523 (1966).
45. Coats A.W., Redfern J.P.: *Nature* **201** 68 (1964).
46. Coats A.W., Redfern J.P.: *Analyst* **88** 906 (1963).
47. Horowitz H.H., Metzger C: *Anal. Chem.* **35**, 1464 (1963).
48. Kissinger H.E.: „Variation of peak temperature with heating rate in differential thermal analysis”; *J Res Natl Bur Stand*; **57** 217-21 (1956).
49. Ozawa T.: *Bull. Chem. Soc, Jap.* **38** 1881 (1965).
50. Doyle C.D.: *J. Appl. Polymer Sci.* **6** 639 (1962).
51. Friedman H.L.: „Kinetics of thermal degradation of char - forming plastics from thermogravimetry. Application to phenolic plastic”. *J. Polym Sci Part C – Polym Symp*: 183-95 (1964).
52. Fei Y., Qinglin W., Yong L., Weihong G., Yanjun X.: „Thermal decomposition kinetics of natural fibers: Activation energy with dynamic thermogravimetric analysis”, *Polym. Degrad. Stab.*; **93** 90-98 (2008).
53. http://www.tainstruments.co.jp/application/pdf/Thermal_Library/Applications_Briefs/T A075.PDF (wyświetlono 29.06.2013 godz. 12:15).

Projekt pn. „Wzmocnienie potencjału dydaktycznego UMK w Toruniu w dziedzinach matematyczno-przyrodniczych”
realizowany w ramach Poddziałania 4.1.1 Programu Operacyjnego Kapitał Ludzki

Nanomateriały wytwarzane z fazy gazowej i polimeryczne nanokompozyty

Laboratorium

Dr hab. Piotr Piszczek, Dr Aleksandra Radtke
Katedra Chemii Nieorganicznej i Koordynacyjnej, Wydział Chemii UMK

Dr Zbigniew Łukasiak
Instytut Fizyki, Wydział Fizyki, Astronomii I Informatyki UMK

Prof. dr hab. Halina Kaczmarek, Dr Tadeusz Czerniawski
Katedra Chemii i Fotochemii Polimerów, Wydział Chemii UMK

Ćwiczenie 1

Wytwarzanie cienkich warstw metodą PVD

Dr Z. Łukasiak

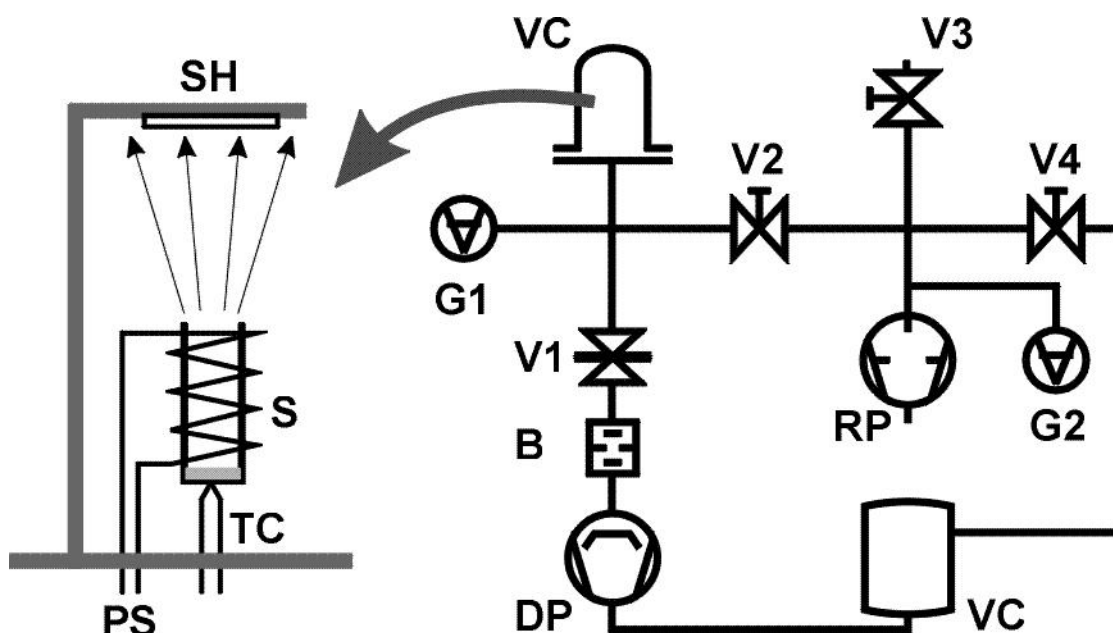
Wstęp

Cienkie warstwy odgrywają ważną rolę w wielu gałęziach przemysłu począwszy od mikroelektroniki, poprzez chemię, a kończąc na energetyce jądrowej. Cienkie warstwy występują w naszych domach, a w codziennym życiu korzystamy z nich używając zaawansowanych urządzeń optoelektronicznych i okularów przeciwsłonecznych. Grubość takich warstw może wahać się od pojedynczej warstwy atomowej do grubych układów wielowarstwowych, a technologia ich wykonywania zależy od rodzaju nanoszonego materiału, wymaganej grubości i czystości warstwy. Niektóre z tych technik są tanie i proste, a inne są nadzwyczaj kosztowne. Najdroższą, najbardziej zaawansowaną i wymagającą niezwykle wysokiej próżni techniką jest epitaksja z wiązek molekularnych (MBE). Metoda PVD (ang. physical vapor deposition) jest jej tańszą odmianą, która za cenę gorszej kontroli nad grubością warstwy i jej niższą jakością oferuje niskie koszty i prosty sprzęt. Zaletą PVD jest możliwość taniego nanoszenia praktycznie każdego materiału nieorganicznego (metale, stopy, związki i mieszaniny) lub organicznego, który paruje lub termosublimuje w próżni.

Podstawowe informacje dotyczące metody PVD

Metoda PVD jest pojęciem szerszym i obejmuje szereg różnych metod, takich jak osadzanie łukowe lub plazmowe, implantacja jonów, napyłanie, naporowywanie wiązką elektronów, termiczne naporowywanie próżniowe. Termiczne naporowywanie próżniowe wyróżnia się tym, że jest metodą umożliwiającą produkcję wielowarstwowych struktur i umożliwia w jednym procesie wykonanie organicznej diody elektroluminescencyjnej (OLED), organicznego ogniwa fotowoltaicznego (OPV) lub organicznego tranzystora polowego (OFET). Schemat blokowy napyłarki próżniowej przedstawiono na rysunku 1.

Projekt pn. „Wzmocnienie potencjału dydaktycznego UMK w Toruniu w dziedzinach matematyczno-przyrodniczych”
realizowany w ramach Poddziałania 4.1.1 Programu Operacyjnego Kapitał Ludzki



Rys. 1. Schemat napyłarki próżniowej wykorzystywanej do termicznego naporowywania w próżni. Lewa część - układ naporowywania: S - źródło (kuweta lub grzałka), SH - uchwyt podłoża, TC - termopara, PS - zasilacz. Prawa część - schemat układu próżniowego: VC - komora próżniowa, V1-4 - zawory, B - przysłona, G1-2 - próżniomierze, VC - zbiornik wyrównawczy, RP -pompa rotacyjna, DP - pompa dyfuzyjna.

Zasada metody termicznego naporowywania próżniowego jest bardzo prosta. Oczyszczone podłoża umieszcza się w uchwycie w komorze próżniowej ponad źródłami. Źródłami mogą być metalowe łódki lub spirale (dla warstw metalowych) albo kwarcowe, szklane lub ceramiczne kuwety z grzałkami oporowymi (dla materiałów organicznych). Do monitoringu temperatury naporowywania stosowane są termopary, zaś zmiany temperatury realizowane są za pomocą zmian natężenia prądu grzałek. Dla zapewnienia czystości proces zachodzi w próżni wewnątrz napyłarki składającej się z komór próżniowych, zaworów, pomp i próżniomierzy. Elementy napyłarki są omówione w następujących rozdziałach.

Podstawy technologii próżniowej

Próżnia jest zdefiniowana w normie DIN Standard 28400-1 jako stan gazu zamkniętego w naczyniu, w którym ciśnienie i koncentracja cząsteczek jest niższa, niż w atmosferze na powierzchni Ziemi lub alternatywnie gdy ciśnienie jest niższe niż 300 milibarów [1]. Definicja jest umowna, gdyż w różnych miejscach na Ziemi ciśnienie na powierzchni może być inne i zależeć od wielu czynników.

Projekt pn. „Wzmocnienie potencjału dydaktycznego UMK w Toruniu w dziedzinach matematyczno-przyrodniczych” realizowany w ramach Poddziałania 4.1.1 Programu Operacyjnego Kapitał Ludzki

Ciśnienie jest zdefiniowane, jako stosunek prostopadłej siły do powierzchni na którą ta siła równomiernie działa

$$p = \frac{F}{A} \quad (3.1)$$

gdzie: p - ciśnienie [Pa], F - siła [N], A - powierzchnia [m²].

Jednostką ciśnienia w układzie SI jest paskal. Zgodnie z równaniem 3.1, paskal jest zdefiniowany jako Pa = N*m⁻². Obok paskala w technice próżniowej powszechnie używa się także barów, torów i psi. Zależności między tymi jednostkami zawiera tabela 1.

Tabela 1 - Zależności pomiędzy najczęściej używanymi jednostkami ciśnienia.

jednostka	Pa	bar	torr	psi
Pa	1	1*10 ⁻⁵	7.5*10 ⁻³	1.45*10 ⁻⁴
bar	1*10 ⁵	1	750	14.5
torr	1.33*10 ²	1.33*10 ⁻³	1	1.93*10 ⁻²
psi	6.89*10 ³	6.89*10 ⁻²	51.71	1

Z praktycznego punktu widzenia w metodzie PVD ważniejszym parametrem, niż ciśnienie jest średnia droga swobodna Średnia droga swobodna to średnia odległość, która cząsteczka gazu pokona pomiędzy dwoma kolejnymi zderzeniami z inną cząsteczką. Dla zderzeń pomiędzy cząsteczkami tego samego gazu, średnia droga swobodna jest zdefiniowana jako:

$$\lambda = \frac{k \cdot T}{\sqrt{2} \cdot \pi \cdot p \cdot d_m^2} \quad (3.2)$$

gdzie λ - średnia droga swobodna [m], d_m - średnica cząsteczki [m], k - stała Boltzmanna, T - temperatura [K]. Z równania (3.2) wynika, że średnia droga swobodna liniowo zależy od temperatury i jest odwrotnie proporcjonalna do ciśnienia i rozmiarów cząsteczki.

Zwyczajowo i umownie w technice próżniowej wyróżnia się podział próżni ze względu na ciśnienie, średnią drogę swobodną i koncentrację cząsteczek gazu. Poszczególne typy próżni zawarte są w tabeli 2.

Tabela 2 - Rodzaje próżni i zakresy ciśnienia im odpowiadające [2]

rodzaj próżni	ciśnienie [Pa]	koncentracja [cm ⁻³]	średnia droga swobodna [m]
ciśnienie atmosferyczne	101.325	2.7*10 ¹⁹	6.8*10 ⁻⁸
niska próżnia (LV)	30000...100	10 ¹⁹ ...10 ¹⁶	10 ⁻⁸ ...10 ⁻⁴
średnia próżnia (MV)	100...10 ⁻¹	10 ¹⁶ ...10 ¹³	10 ⁻⁴ ...10 ⁻¹
wysoka próżnia (HV)	10 ⁻¹ ...10 ⁻⁵	10 ¹³ ...10 ⁹	10 ⁻¹ ...10 ³
bardzo wysoka próżnia (UHV)	10 ⁻⁵ ...10 ⁻¹⁰	10 ⁹ ...10 ⁴	10 ³ ...10 ⁸
ekstremalnie wysoka próżnia (XHV)	< 10 ⁻¹⁰	< 10 ⁴	> 10 ⁸

W metodzie termicznego naporowywania próżniowego ważne są zakresy: od ciśnienia atmosferycznego do średniej próżni nazywany próżnia wstępną oraz wysoka próżnia nazywana zwykle próżnią końcową.

Wytwarzanie próżni

1. Rodzaje pomp próżniowych

Próżnia wytwarzana jest za pomocą pomp próżniowych, które służą do usuwania cząsteczek gazu z zamkniętych przestrzeni wewnątrz aparatury. Usunięcie cząsteczek prowadzi do obniżenia ciśnienia i koncentracji gazu wewnątrz układu próżniowego. Wyróżnia się dwa podstawowe rodzaje pomp próżniowych [2]:

- pompy przepływowe, w których za pomocą jednego lub więcej stopni pompujących, cząsteczki gazu są usuwane z odpompowywanej objętości na zewnątrz (zwykle do atmosfery).
- pompy bezwylotowe, w których usuwany gaz jest wiązany wewnątrz pompy na powierzchni jej specjalnie do tego przygotowanych części

Projekt pn. „Wzmocnienie potencjału dydaktycznego UMK w Toruniu w dziedzinach matematyczno-przyrodniczych”
realizowany w ramach Poddziałania 4.1.1 Programu Operacyjnego Kapitał Ludzki

Z praktycznego punktu widzenia stosuje się dokładniejszy podział pomp ze względu na zasadę ich działania. Pierwsze trzy wymienione grupy są pompami przepływowymi, zaś dwie ostatnie - bezwylotowymi: [2]:

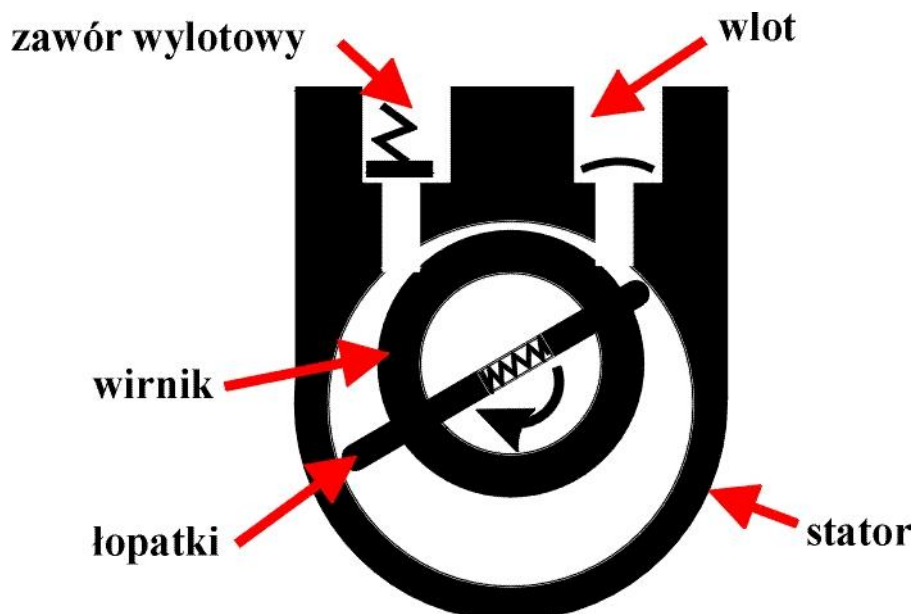
- pompy, w których okresowo zmienia się objętość komory roboczej (pompy objętościowe), np. pompa rotacyjna (nazywana też obrotową olejową)
- pompy, w których gaz jest transportowany z obszaru niskiego ciśnienia do wylotu bez zmiany objętości komory pompującej (pompy prędkościowe), których przykładami są pompa Rootsa lub turbomolekularna
- pompy wykorzystujące dyfuzję gazu w strumieniu pary (pompy strumieniowe), z których najczęściej stosowaną jest pompa dyfuzyjna
- kondensery służące do wiązania par lub pompy kriogeniczne wiążące cząsteczki gazu na powierzchni elementów pompy o bardzo niskiej (helowej) temperaturze
- pompy sorpcyjne wykorzystujące adsorpcję i absorpcję gazu na powierzchni elementów pompy.

Aparatura PVD przedstawiona na rysunku 1 zawiera dwie pompy: pompę rotacyjną do wytworzenia próżni wstępnej i pompę dyfuzyjną jako pompę próżni końcowej.

2. System PVD - pompa próżni wstępnej

Pompa rotacyjna należy do grupy objętościowych, smarowanych i uszczelnianych olejem pomp próżni wstępnej. Pompa ta składa się z wirnika zamontowanego mimośrodowo względem statora. Łopatki zamontowane na wirniku dzielą komorę pompy na części, których objętość zmienia się cyklicznie na skutek ruchu tych łopatek względem mimośrodowo obracającego się wirnika. Odpowiednie ustawienie wirnika, łopatek i statora powoduje, że objętość części komory przy wlocie powiększa się, a przy wylocie zmniejsza. Gdy łopatka przejdzie poza wylot, pompowany gaz jest wydalany przez uszczelniony olejem zawór wylotowy. Następnie łopatka uszczelnia komorę za wlotem i cykl się powtarza.

Projekt pn. „Wzmocnienie potencjału dydaktycznego UMK w Toruniu w dziedzinach matematyczno-przyrodniczych”
realizowany w ramach Poddziałania 4.1.1 Programu Operacyjnego Kapitał Ludzki



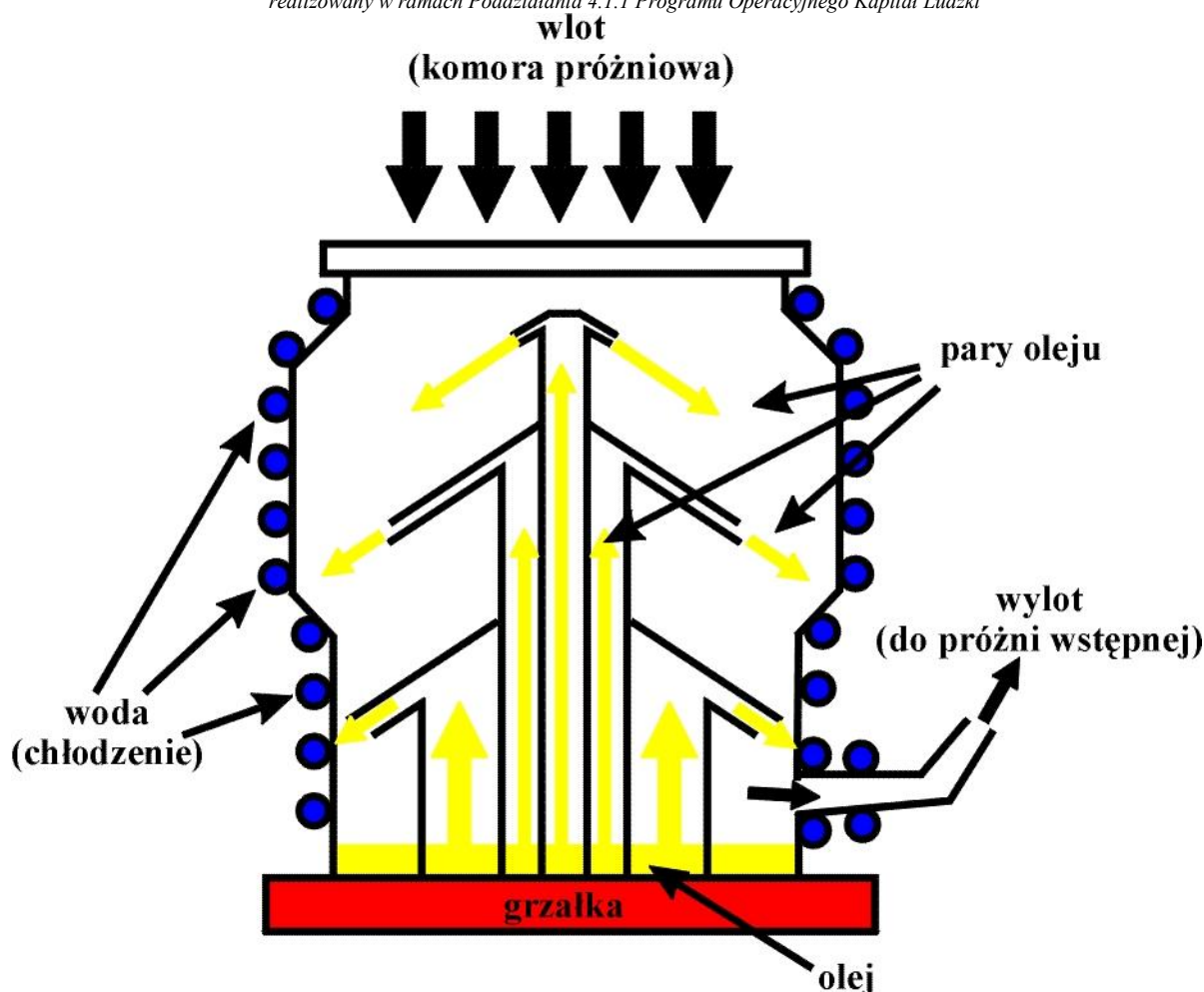
Rys. 2. Schemat próżniowej pompy rotacyjnej [3].

Pompa rotacyjna nazywana jest także pompą obrotową olejową (Rys.2). Występujący w nazwie olej pełni kilka ważnych ról: smaruje poruszające się części, uszczelnia części komory i zaworu wylotowego, wypełnia tzw. objętość szkodliwą pomiędzy wlotem i wylotem zapobiegając cofaniu się wypompowywanego gazu do wlotu. Dodatkowo chłodząc elementy pompy zapewnia jej optymalną temperaturę pracy.

3. System PVD system - pompa próżni końcowej

Do wytworzenia próżni końcowej w systemie napylarki wykorzystywana jest pompa dyfuzyjna olejowa. W pompie dyfuzyjnej poruszający się z prędkością naddźwiękową strumień par oleju w kształcie parasola wytworzony poprzez odpowiednio ukształtowane dysze ukierunkowuje cząsteczki odpompowywanego gazu od wlotu do wylotu. Pompa taka nie ma części ruchomych i składa się z korpusu chłodzonego wodą w którego wnętrzu znajduje się zestaw dwóch lub trzech dysz i grzałka. Olej na dnie pompy podgrzany odparowuje, strumień par wytryskuje z dysz, a następnie kondensuje się na chłodzonych ściankach korpusu i wraca na jego dno. Gaz przepompowany do wylotu pompy jest odpompowany na zewnątrz przez przyłączoną szeregowo pompę próżni wstępnej (pompę rotacyjną). Nazwa pompy wywodzi się z efektu dyfuzji odpompowywanego gazu w strumieniu par oleju, która umożliwia nadanie jego cząsteczkom składowej pędu w kierunku wylotu pompy.

Projekt pn. „Wzmocnienie potencjału dydaktycznego UMK w Toruniu w dziedzinach matematyczno-przyrodniczych”
realizowany w ramach Poddziałania 4.1.1 Programu Operacyjnego Kapitał Ludzki



Rys. 3. Schemat próżniowej pompy dyfuzyjnej [3].

Schemat pompy dyfuzyjnej obrazujący jej elementy i opisaną wyżej zasadę jej działania znajduje się na rysunku 3.

UWAGA!

Pracująca pompa dyfuzyjna jest bardzo gorąca!

Pompa dyfuzyjna przed włączeniem musi zostać odpompowana pompą próżni wstępnej!

Pompa dyfuzyjna musi być chłodzona wodą podczas pracy i co najmniej 20 minut po wyłączeniu zasilania!

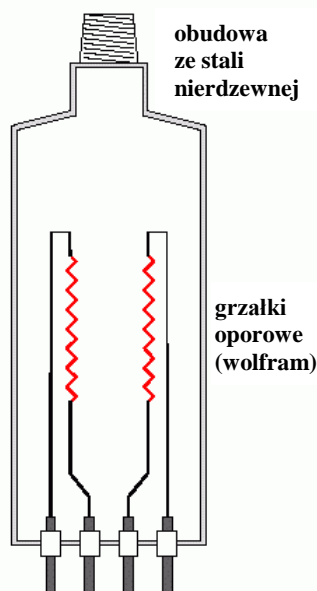
Pompa dyfuzyjna nie może być zapowietrzona przed całkowitym ostygnięciem!

Pomiary próżniowe

1. Wprowadzenie do pomiarów próżniowych

Zakres ciśnień we współczesnej technice próżniowej obejmuje ponad 15 rzędów wielkości rozpoczynając się od ciśnienia atmosferycznego (1013 ambr), a kończąc około 10^{-12} ambr. Do pomiaru ciśnienia w technice próżniowej służą przyrządy nazywane próżniomierzami. Nie jest możliwe zbudowanie próżniomierza pokrywającego cały opisany wyżej zakres, dlatego stosowane są oddzielne konstrukcje zapewniające wystarczającą dokładność dla rodzajów próżni wymienionych w tabeli 3.2. Próżniomierze dla różnych zakresów wykorzystują różne efekty fizyczne. W napyłarce próżniowej przedstawionej na rysunku 1 używane są następujące typy próżniomierzy: dwa cieploprzewodnościowe próżniomierze oporowe dla próżni wstępnej (jeden na wlocie pompy rotacyjnej i jeden w głównej komorze napyłarki) i jeden próżniomierz jarzeniowy w głównej komorze napyłarki do pomiarów i kontroli wysokiej próżni.

2. Próżniomierze próżni wstępnej typu Pirani



Próżniomierz typu Pirani (rys. 4) wykorzystuje zależność przewodnictwa cieplnego gazu od jego ciśnienia w zakresie od około 10^{-4} Pa do 100 hPa. Drut (zwykle wolframowy) rozciągnięty wewnątrz metalowej obudowy jest podgrzewany przez przepływający przez niego prąd elektryczny do stałej temperatury około 110°C - 130°C . Gaz otaczający rozgrzany drut chłodzi go przekazując ciepło do obudowy. W stanie molekularnym szybkość chłodzenia jest proporcjonalna do koncentracji gazu, lecz zależność ta nie jest liniowa, gdyż promieniowanie z rozgrzanego drutu również wpływa na jego temperaturę. Uwzględniając ten fakt poprzez pomiar mocy prądu płynącego przez drut wyznaczane jest ciśnienie gazu wewnątrz

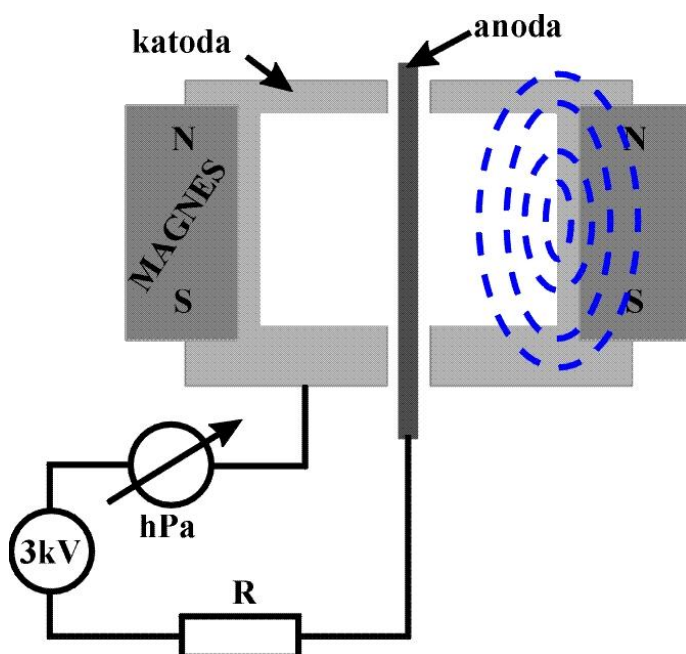
próżniomierza, a co za tym idzie wewnątrz komory próżniowej. Stałość temperatury drutu można zapewnić sterując prądem zasilania przy wykorzystaniu znajomości prawa Ohma i temperaturowej zależności rezystancji drutu wolframowego.

Rys. 4. Cieploprzewodnościowy próżniomierz Pirani

Projekt pn. „Wzmocnienie potencjału dydaktycznego UMK w Toruniu w dziedzinach matematyczno-przyrodniczych”
realizowany w ramach Poddziałania 4.1.1 Programu Operacyjnego Kapitał Ludzki

3. Prózniomierz jarzeniowy do wysokiej próżni

Próżniomierz jarzeniowy z zimną katodą składa się z dwóch elektrod (anody i katody) do których przyłożone jest wysokie napięcie poprzez szeregowy rezystor roboczy. Na skutek wysokiego pola elektrycznego obdarzone ładunkiem ujemnym elektrony wylatują z katody w kierunku anody. Po drodze zderzają się z cząsteczkami gazu powodując ich jonizację i inicjując wyładowanie jarzeniowe. Pole magnetyczne magnesów umieszczonych w obudowie prózniomierza powoduje zakrzywienie toru i spiralny ruch elektronów co znacznie wydłuża ich drogę pomiędzy elektrodami, zwiększa prawdopodobieństwo zderzeń i przez to pozytywnie wpływa na czułość przyrządu. Ostatecznie mierzony jest prąd jonowy, który jest proporcjonalny do ciśnienia gazu. Prózniomierze jarzeniowe są proste w budowie, tanie i niezawodne, choć ich dokładność jest mniejsza od prózniomierzy jonizacyjnych z podgrzewaną katodą, stosowanych w bardziej zaawansowanych systemach wysokiej i bardzo wysokiej próżni. Schemat prózniomierz jarzeniowego z zimną katodą przedstawiony jest na rysunku 5.



Rys. 5. Prózniomierz jarzeniowy z zimną katodą.

Projekt pn. „Wzmocnienie potencjału dydaktycznego UMK w Toruniu w dziedzinach matematyczno-przyrodniczych”
realizowany w ramach Poddziałania 4.1.1 Programu Operacyjnego Kapitał Ludzki

Przebieg ćwiczenia

1. Przygotowanie podłoży:



Rys. 6. Szkiełko mikroskopowe (podłoże) i nóż szklarski.

Jako podłoża używane są zwykle odpowiednio przycięte szkiełka mikroskopowe. Do cięcia szkła służy nóż szklarski lub rysik traserski. Typowe podłoża powinny mieć kształt prostokąta i wymiary 9mm x 25 mm. Wymiary i kształt wynikają z konieczności dopasowania podłoży do uchwytów w myjce i komorze próżniowej napyłarki. Szklane podłoża muszą być poddane czyszczeniu przed naniesieniem na nie warstwy. Procedura czyszczenia składa się z następujących kroków:

- płukanie w mieszaninie detergentu i dejonizowanej wody (1:5) przez 10 min. w płuczce ultradźwiękowej
- płukanie w dejonizowanej wodzie przez 3 min. w płuczce ultradźwiękowej
- płukanie w acetonie przez 15 min. w płuczce ultradźwiękowej
- płukanie w etanolu przez 15 min. w płuczce ultradźwiękowej

UWAGA!

NIE DOTYKAJ PODŁOŻY PALCAMI - UŻYWAJ PENSETY!

Projekt pn. „Wzmocnienie potencjału dydaktycznego UMK w Toruniu w dziedzinach matematyczno-przyrodniczych”
realizowany w ramach Poddziałania 4.1.1 Programu Operacyjnego Kapitał Ludzki

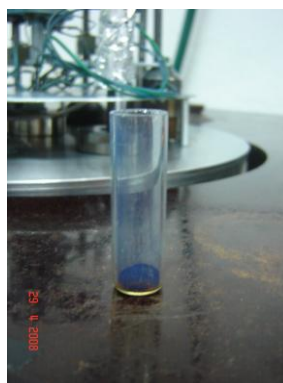
2. Przygotowanie do napyłania

W zależności od rodzaju nanoszonej warstwy podłoża mocowane są w komorze napyłarki za pomocą masek (metale) lub w uchwycie (warstwy organiczne).



Rys. 7. Maski (po lewej) dla warstw metalicznych i uchwyt (po prawej) dla warstw organicznych w aparaturze PVD.

Dla warstw metalicznych używane są spiralne grzałki wolframowe, zaś dla organicznych szklane lub kwarcowe kuwetki.



Rys. 8. Grzałka wolframowa (po lewej) i kuwetka kwarcowa z materiałem organicznym (po prawej) używane w aparaturze PVD.

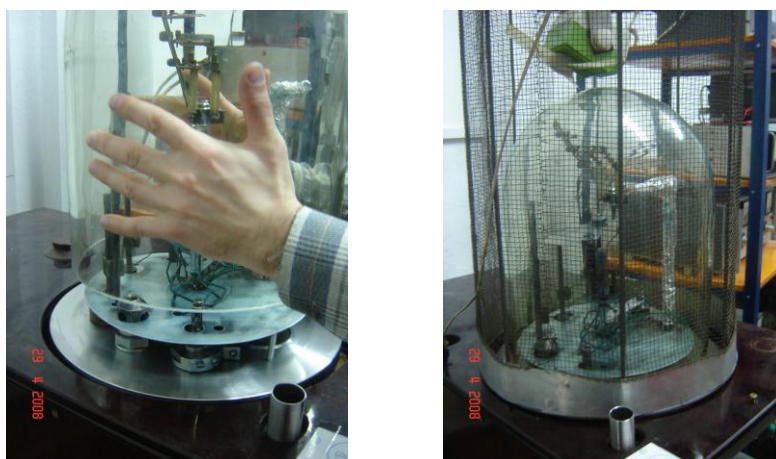
Projekt pn. „Wzmocnienie potencjału dydaktycznego UMK w Toruniu w dziedzinach matematyczno-przyrodniczych”
realizowany w ramach Poddziałania 4.1.1 Programu Operacyjnego Kapitał Ludzki

3. Przygotowanie systemu próżniowego

Po umieszczeniu podłoża w uchwycie należy nanieść na brzeg klosza cienką warstwę smaru próżniowego. Nasmarowany klosz należy ostrożnie nałożyć na napyłarkę i zamknąć tym samym komorę próżniową.



Rys. 9. Smar próżniowy (po lewej) i jego nanoszenie na brzeg klosza (po prawej).



Rys. 10. Nakładanie klosza (po lewej) i metalowej siatki ochronnej (po prawej).

UWAGA!
KLOSZ JEST BARDZO DELIKATNY!

W CZASIE PRACY NA KLOSZU ZAWSZE MUSI BYĆ ZAŁOŻONA SIATKA OCHRONNA!

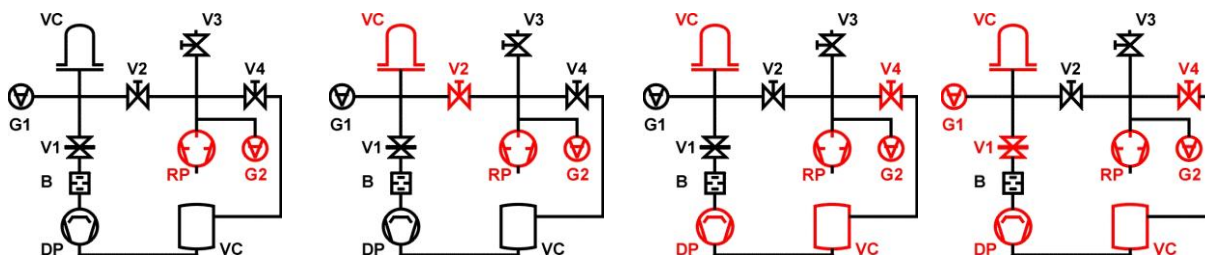
System PVD jest teraz gotowy do odpompowania.

Projekt pn. „Wzmocnienie potencjału dydaktycznego UMK w Toruniu w dziedzinach matematyczno-przyrodniczych”
realizowany w ramach Poddziałania 4.1.1 Programu Operacyjnego Kapitał Ludzki

4. Pompowanie systemu próżniowego

Procedura pompowania składa się z następujących kroków:

1. Zamknięcie wszystkich zaworów
2. Włączenie pompy rotacyjnej, próżniomierza próżni wstępnej G2, oczekiwanie przez 3 min.
3. Otwarcie zaworu V2 i odpompowanie wstępne komory napyłarki VC. Po około 20-30 min, ciśnienie w komorze powinno spaść do około 10^{-2} Torr.
4. Zamknięcie zaworu V2, otwarcie zaworu V4, włączenie chłodzenia wodnego, włączenie pompy dyfuzyjnej. Oczekiwanie przez 30 min. na nagrzanie się pompy dyfuzyjnej.
5. Sprawdzenie ciśnienia w komorze napyłarki. W razie potrzeby zamknięcie V4, otwarcie V2 na 2-3 min. Powrót do układu zaworów z punktu 4. (V2 zamknięty, V4 otwarty)
6. Otwarcie zaworu V1, włączenie próżniomierza wysokiej próżni G1.
7. Oczekiwanie około. 60-90 min. do uzyskania wysokiej próżni (około. 10^{-5} Torr)
8. System jest gotowy do rozpoczęcia procesu nanoszenia warstwy.



Rys. 11. Schemat procedury odpompowywania systemu PVD.

Projekt pn. „Wzmocnienie potencjału dydaktycznego UMK w Toruniu w dziedzinach matematyczno-przyrodniczych”
realizowany w ramach Poddziałania 4.1.1 Programu Operacyjnego Kapitał Ludzki

5. Nanoszenie warstwy

UWAGA!

PODCZAS NANOSZENIA WYŁĄCZYĆ WSZYSTKIE PRÓŻNIOMIERZE!

Przykład 1. Aluminium

1. Włączyć zasilacz grzałki.
2. Ustawić prąd od 10A do 40A w krokach co 5A zmieniających co 30 sekund.
3. Obserwując grzałkę zwiększać powoli prąd aż Al zacznie parować (po około 10 sekundach całe Al wyparuje)
4. Ustawić prąd na 0 w krokach 10A co 10 sekund.
5. Wyłączyć zasilacz grzałki i zastosować procedurę zapowietrzania (opisaną niżej).

Przykład 2. Warstwa organiczna - ftalocyjaniny

1. Włączyć zasilacz grzałki.
2. Włączyć termometr.
3. Ustawić prąd na około 10A i czekać, aż temperatura wzrośnie do 150°C. Prąd samorzutnie spadnie z powodu wzrostu oporu grzałki w wyższej temperaturze.
4. Zwiększyć prąd (do około 10A) i obserwować termometr - ustawiać prąd na bieżąco
5. Ftalocyjaniny (CuPC, CoPc, MgPc, ZnPc) nanoszone są w temperaturze 350-360°C
6. Wyłączyć zasilacz grzałki i zastosować procedurę zapowietrzania (opisaną niżej).

Projekt pn. „Wzmocnienie potencjału dydaktycznego UMK w Toruniu w dziedzinach matematyczno-przyrodniczych”
realizowany w ramach Poddziałania 4.1.1 Programu Operacyjnego Kapitał Ludzki

6. Zapowietrzenie systemu.

Po zakończonym procesie nanoszenia system musi ostygnąć przed zapowietrzeniem klosza.

Procedura zapowietrzania składa się z następujących kroków:

1. Zamknąć zawór V1 i wyłączyć pompę dyfuzyjną.
2. Poczekać, aż temperatura grzałki spadnie do około 50°C (około. 30 min.)
3. Zamknąć zawór V4, wyłączyć pompę rotacyjną i otworzyć zawór V3 - powinien być słyszalny syk gdy pompa jest zapowietrzana.
4. Otworzyć zwór V2- Ponownie powinien być słyszalny syk. Poczekać, aż klosz się całkowicie zapowietrzy. Poczekać 10 min.
5. Zdjąć klosz, wyłączyć chłodzenie wodne.
6. Wyjąć gotowe próbki.
7. W razie potrzeby wyczyścić elementy napyłarki etanolem.

Literatura

- [1] DIN 28400-1, Edition: 1990-05, Title (German): Vakuumtechnik, Benennung und Definitionen; Allgemeine Benennungen.
- [2] “Fundamentals of Vacuum Technology” by Oerlikon Leybold Vacuum, 00.200.02, Kat.-Nr. 199 90, Cologne (2007)
- [3] “The Vacuum Technology Book”, Volume II by Pfeiffer Vacuum, for free on www.pfeiffer-vacuum.com

Ćwiczenie 2

Synteza i charakterystyka strukturalna i termiczna prekursorów srebra dla metody chemicznego osadzania z fazy gazowej (CVD)

Dr A. Radtke

Przegląd literatury wskazuje, że jako prekursorzy srebra w metodzie chemicznego osadzania z fazy gazowej używane mogą być związki srebra(I) nieorganiczne, organometaliczne i mieszane z ligandami organicznymi. Wśród halogenków srebra często stosowanym jest AgF, który pozwala na osadzanie warstwy srebrowej na substracie silikonowym, w temperaturze 873 K. Najczęściej używanymi prekursorami srebra są β -diketoniany srebra(I) oraz ich kompleksy z zasadami Lewisa ($[\text{Ag}(\beta\text{-diketonian})(\text{L})]$, $\text{L} = \text{PMe}_3, \text{PEt}_3, \text{VTES}, \text{BTMSA}, \text{BTMSE}$). Kompleksy mieszane charakteryzuje stosunkowo niska lotność i wysoka stabilność. Jest to wynik silnych oddziaływań jonów srebra(I) z ligandami π -donorowymi. Temperatury rozkładu kompleksów $[\text{Ag}(\text{hfac})(\text{L})]$ ($\text{L} = \text{PMe}_3, \text{PEt}_3, \text{VTES}, \text{BTMSA}, \text{BTMSE}$) rosną w szeregu: $\text{BTMSE} < \text{BTMSA} < \text{VTES} < \text{PEt}_3 < \text{PMe}_3$. Termiczna stabilność kompleksów Ag(I) z trimetylofosfiną i trietylofosfiną związane jest ze stabilizacją sfery koordynacyjnej Ag(I) z użyciem σ -donorów/ π -akceptorów. W przypadku ligandów typu: VTES, BTMS, BTMS, ich σ -donorowe właściwości powodują słabszy efekt stabilizacyjny wiązania Ag-O, a to z kolei skutkuje niższymi temperaturami osadzania.

Cel ćwiczenia:

- zapoznanie się z chemią prekursorów srebra(I) używanych w metodzie chemicznego osadzania z fazy gazowej
- przeprowadzenie kontrolowanej syntezy prekursora: AgOOC_2F_5 oraz $(\text{AgOOCCH}_2^t\text{Bu})(\text{PEt}_3)$
- przeprowadzenie charakterystyki spektroskopowej (MIR, ^1H , ^{13}C NMR)
- dokonanie analizy termicznej prekursora,

Projekt pn. „Wzmocnienie potencjału dydaktycznego UMK w Toruniu w dziedzinach matematyczno-przyrodniczych”
realizowany w ramach Poddziałania 4.1.1 Programu Operacyjnego Kapitał Ludzki

Odczynniki:

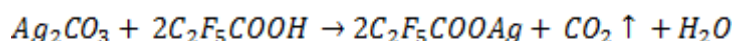
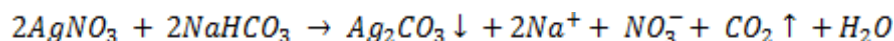
- AgNO₃
- C₂F₅COOH
- PMe₃, PEt₃
- Ar

Aparatura:

- szkło laboratoryjne (zlewki, naczynia wagowe, kolby okrągłodenne)
- mieszadło magnetyczne i mieszadełko
- linia próżniowa Schlenka
- reaktor CVD

Wykonanie ćwiczenia:

1. Synteza Ag(OOCC₂F₅)



I krok: synteza węglanu srebra

- rozpuść 29 g (0,17 mol) AgNO₃ w 340 cm³ wody oraz 30 g (0,36 mol) NaHCO₃ w 150 cm³ wody, a następnie połącz roztwory ze sobą używając mieszadła magnetycznego
- powinien wytrącić się żółto-biały osad Ag₂CO₃, który należy mieszać przez kolejne 10 minut
- osad odsącz i przemyj kilkakrotnie wodą destylowaną
- zważ produkt po wysuszeniu

II krok: synteza pentfluoropropionianu srebra(I)

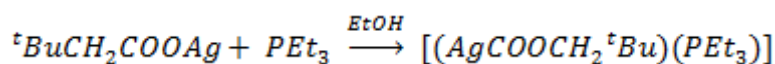
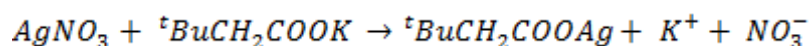
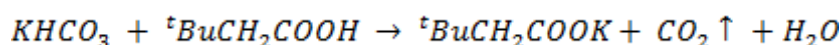
- rozpuść 10 g Ag₂CO₃ (0,036 mol) w 16 cm³ wody, a następnie dodaj 6,2 cm³ of C₂F₅COOH.
- reakcję prowadź w kolbie okrągłodennej, przy użyciu mieszadła magnetycznego, w temperaturze pokojowej, przez 24 h
- odsącz powstały osad i przemyj bezwodnym alkoholem
- przenieś przesącz do krystalizatora owiniętego w czarny papier i pozostaw do krystalizacji

Projekt pn. „Wzmocnienie potencjału dydaktycznego UMK w Toruniu w dziedzinach matematyczno-przyrodniczych”
 realizowany w ramach Poddziałania 4.1.1 Programu Operacyjnego Kapitał Ludzki

Wykryształizowany związek poddaj:

- dyfrakcji rentgenowskiej pojedynczego kryształu
- rentgenowskiej dyfrakcji proszkowej
- analizie spektroskopowej w zakresie MIR
- analizie ^1H i ^{13}C NMR
- analizie termicznej

2. Synteza $\text{Ag}(\text{OOCCH}_2^t\text{Bu})(\text{PEt}_3)$



I krok – synteza ${}^t\text{BuCH}_2\text{COOK}$

- rozpuść 5,10 g (0,51 mol) KHCO_3 w 100 cm^3 wody, a następnie dodaj roztworu kwasu 3,3-dimetylobutanowego $\text{CH}_2^t\text{BuCOOH}$ (5,79 g w 100 cm^3 wody).
- mieszaj mieszaninę reakcyjną przez godzinę na mieszadłe magnetycznym utrzymując temperaturę około 100°C .
- po ochłodzeniu mieszaniny do temperatury pokojowej, powinna ona przekształcić się w bezbarwny żel.
- powstały żel należy suszyć w eksykatorze próżniowym przez 24 godziny, w celu uzyskania białego proszku

II krok – synteza ${}^t\text{BuCH}_2\text{COOAg}$

- rozpuść 8,50 g (0,05 mol) AgNO_3 w 20 cm^3 wody, a następnie dodaj roztwór ${}^t\text{BuCH}_2\text{COOK}$ (7,83 g (0,05 mol) w 50 cm^3 wody)
- mieszaj mieszaninę reakcyjną przez 30 minut na mieszadłe magnetycznym, a następnie przesącz
- odsączony osad należy suszyć w eksykatorze próżniowym, nad P_2O_5 , przez kilka dni

III krok – synteza $(\text{AgOOCCH}_2^t\text{Bu})(\text{PEt}_3)$

- synteza prowadzona musi być w naczyniu Schlenka, w obecności argonu
- do roztworu karboksylanu srebra(I) ${}^t\text{BuCH}_2\text{COOAg}$ (2,24g – 10 mmol, w 80 cm^3 bezwodnego alkoholu etylowego) dodaj 10 cm^3 1M roztworu PEt_3 (10 mmoli) w THF
- mieszaninę reakcyjną należy mieszać przez 10 h, w środowisku argonu

Projekt pn. „Wzmocnienie potencjału dydaktycznego UMK w Toruniu w dziedzinach matematyczno-przyrodniczych”
realizowany w ramach Poddziałania 4.1.1 Programu Operacyjnego Kapitał Ludzki

- wytrącony osad należy odsączyć pod zmniejszonym ciśnieniem wykorzystując szot G4
- zateż przesącz pod zmniejszonym ciśnieniem (5 mmHg)
- produkt, w postaci żółto-zielonkawej oleistej cieczy powinien pozostawać w naczyniu Schlenka, obłożonym czarnym papierem; przechowywać go należy w lodówce

Otrzymany związek poddaj:

- dyfrakcji rentgenowskiej pojedynczego kryształu
- rentgenowskiej dyfrakcji proszkowej
- analizie spektroskopowej w zakresie MIR
- analizie ^1H i ^{13}C NMR
- analizie termicznej

Opracowanie ćwiczenia:

- napisz równania reakcji chemicznych zachodzących podczas syntezy prekursorów srebra(I)
- oblicz wydajność przeprowadzonych syntez
- omów strukturę związku w oparciu o dane krystalograficzne
- dokonaj analizy widm IR i NMR
- przeanalizuj wyniki badań termicznych

Ćwiczenie 3/4 (*dwie pracownie*)

Otrzymywanie warstwy metalicznego srebra metodą chemicznego osadzania z fazy gazowej (CVD), przy wykorzystaniu zsyntezowanego prekursora srebra(I) oraz charakterystyka strukturalna i morfologiczna uzyskanej warstwy

Dr A. Radtke

Cele ćwiczenia

- zapoznanie się z budową reaktora CVD typu hot-wall
- przeprowadzenie procesu chemicznego osadzania z fazy gazowej, w celu wytworzenia warstwy srebrowej
- analiza strukturalna i morfologiczna warstwy przy wykorzystaniu rentgenowskiej dyfrakcji proszkowej (XRD), skaningowej mikroskopii elektronowej (SEM) i transmisyjnej mikroskopii elektronowej (TEM)

Aparatura:

- reaktor hot-wall CVD
- dyfraktometr proszkowy
- skaningowy mikroskop elektronowy
- transmisyjny mikroskop elektronowy
- łaźnia ultradźwiękowa

Odczynniki:

- prekursor Ag CVD – $\text{AgOOC}\text{C}_2\text{F}_5$ (1)
- prekursor Ag CVD – $[(\text{AgOOCCH}_2^t\text{Bu})(\text{PEt}_3)]$ (2)
- Ar

Projekt pn. „Wzmocnienie potencjału dydaktycznego UMK w Toruniu w dziedzinach matematyczno-przyrodniczych”
 realizowany w ramach Poddziałania 4.1.1 Programu Operacyjnego Kapitał Ludzki

Wykonanie ćwiczenia:

- proces osadzania należy prowadzić w obecności opiekuna ćwiczenia
- przed procesem osadzania należy przygotować podłoża (substraty), odtłuścić je i zaktywować
- proces odłuszczenia:
 - a) płukanie w płuczce ultradźwiękowej z acetonem przez 15 minut w temperaturze pokojowej, suszenie strumieniem powietrza;
 - b) ponowne płukaniu w płuczce ultradźwiękowej z 99,8% etanolem przez 15 minut w temperaturze pokojowej, płukanie podłoża w wodzie destylowanej;
 - c) kolejne płukanie w płuczce ultradźwiękowej z wodą destylowaną przez 15 minut w temperaturze pokojowej;
 - d) osuszaniu strumieniem gazu obojętnego (argonu).
- proces modyfikowania powierzchni podłoża:
 - a) podłoże zanurzyć na 30 sekund w mieszaninie, składającej się z kwasu fluorowodorowego (40%, cz.d.a.), kwasu azotowego (65%, cz.d.a.) oraz wody destylowanej w stosunku (1:4:5), a następnie płukać wodą destylowaną;
 - b) płukać w płuczce ultradźwiękowej z wodą destylowaną przez 10 minut w temperaturze pokojowej;
 - c) osuszyć strumieniem gazu obojętnego (argon).
- prowadzić proces osadzania z fazy gazowej w oparciu o parametry procesu odpowiednie dla odpowiedniego prekursora

Conditions	(1)	(2)
Precursor mass (m_p) [mg]	1 – 10	5 – 20
Sublimation temperature (T_s) [K]	523 563	423 – 463
Deposition temperature (T_D) [K]	533 – 563 603	483 – 563
Pressure (p) [mbar]	3 – 4	1,5
Time (t) [min]	30 - 60	45 – 90

- powstałe warstwy poddać analizom strukturalnym (XRD) i morfologicznym (SEM/TEM)

Projekt pn. „*Wzmocnienie potencjału dydaktycznego UMK w Toruniu w dziedzinach matematyczno-przyrodniczych*”
realizowany w ramach Poddziałania 4.1.1 Programu Operacyjnego Kapitał Ludzki

Opracowanie ćwiczenia:

- opisać proces osadzania warstw srebra
- dokonać analizy strukturalnej warstwy w oparciu o dane z XRD
- dokonać analizy morfologii powierzchni w oparciu o dane z mikroskopu elektronowego

Ćwiczenie 5/6 (dwie pracownie)

Badanie aktywności fotokatalitycznej warstw ditlenku tytanu otrzymanych metodą chemicznego osadzania z fazy gazowej (CVD) i fizycznego osadzania z fazy gazowej (PVD)

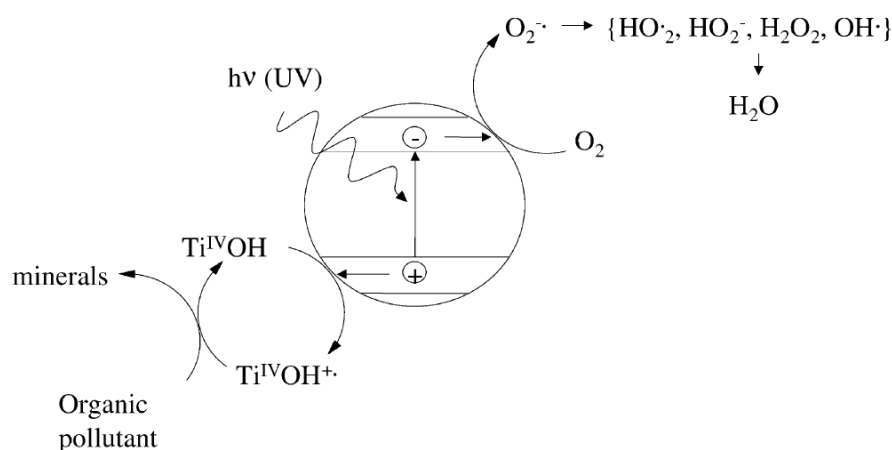
Dr A. Radtke

Cienkie warstwy i powłoki są wykorzystywane w niemal wszystkich dziedzinach nowoczesnej technologii, w szerokim zakresie zastosowań. Na przykład urządzenia mikroelektronicznych (mikroprocesory, pamięci) zostały wytworzone przy użyciu technologii cienkich warstw. Również budowa wielu urządzeń optoelektronicznych, takich jak płaskie wyświetlacze i lasery półprzewodnikowe oparta jest na cienkich warstwach. Inne obszary zastosowania technologii cienkowarstwowych obejmują ogniwa słoneczne, różne detektory (ciepła, gazu, ciśnienia, przyspieszenia), biomateriały oraz powłoki ochronne i dekoracyjne. Cienkie warstwy można otrzymywać zarówno metodami chemicznymi, jak i fizycznymi. W metodach chemicznych cienki film produkowany jest w procesie osadzania poprzez reakcje chemiczne, podczas gdy w fizycznych metodach tworzenia filmu materiał jest przenoszony od źródła do podłoża na sposób procesów fizycznych.

Ditlenek tytanu TiO_2 jest wszechstronnie wykorzystywanym materiałem, używanym przede wszystkim jako biały pigment. TiO_2 ma także wiele aplikacji cienkowarstwowych w optyce, mikro- i optoelektronice, jak i w technologii wytwarzania powłok ochronnych biomateriałów, dla których nietoksyczność i biokompatybilność TiO_2 są ważne. W ciągu ostatnich lat mnóstwo uwagi poświęcone było fotokatalitycznym właściwościom TiO_2 , jako materiału, który powoduje degradację materii organicznej. Kiedy molekula TiO_2 jest naświetlana światłem z zakresu UV, którego energia jest większa niż przerwa energetyczna pomiędzy poziomem podstawowym a poziomem przewodzenia TiO_2 (3.1-3.3 eV), światło jest absorbowane, zaś TiO_2 produkuje pary elektron-dziura, które poprzez szereg reakcji rozkładają związki organiczne na powierzchni TiO_2 i w jego sąsiedztwie (rys. 1). Innym godnym uwagi działaniem promieni UV na TiO_2 jest konwersja jego powierzchni w powierzchnię superhydrofilową: na takiej powierzchni krople wody mają tendencję do rozprzestrzeniania się na niej w postaci ciągłej warstwy.

Projekt pn. „Wzmocnienie potencjału dydaktycznego UMK w Toruniu w dziedzinach matematyczno-przyrodniczych”
realizowany w ramach Poddziałania 4.1.1 Programu Operacyjnego Kapitał Ludzki

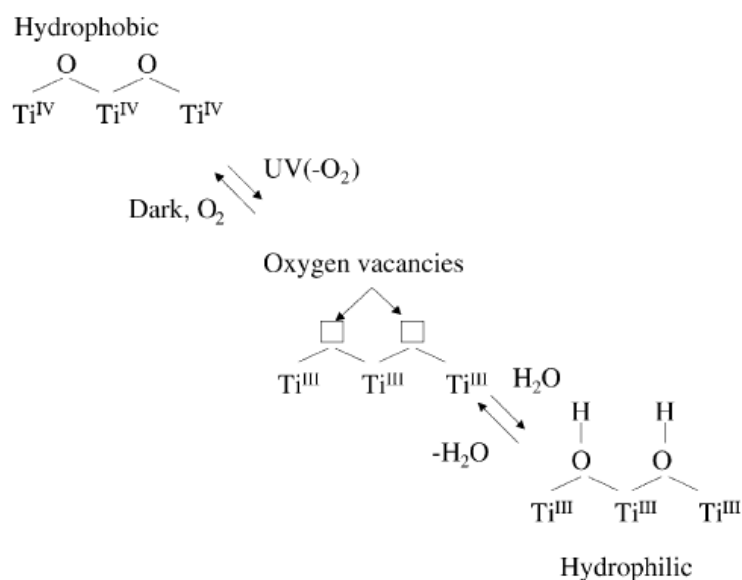
Proces prowadzący do wspomnianej superhydrofilowości obejmuje tworzenie wakantów tlenowych na powierzchni, które następnie wypełniają się grupami hydroksylowymi, gdy woda jest dysocjacyjnie zaadsorbowana na powierzchni (rys. 2). Fotokatalityczne i superhydrofilowe właściwości sprawiają, że szyby pokryte TiO_2 nabywają właściwości samoczyszczące: w słoneczny dzień zanieczyszczenia organiczne są fotokatalitycznie rozkładane na powierzchni szyby, zaś podczas deszczu woda wypłukuje z nich produkty degradacji i inne zanieczyszczenia stałe. Warstwy fotokatalitycznego TiO_2 są stosowane również jako samosterylizujące się powłoki i wykorzystywane są do oczyszczania powietrza i wody.



Rys. 1. Podstawy degradacji fotokatalitycznej związków organicznych przez TiO_2 . Foton zaabsorbowany przez TiO_2 produkuje parę electron-dziura. Po dyfundowaniu na powierzchnię, dziura utlenia znajdujące się na powierzchni układy $-\text{Ti}-\text{OH}$ w układy zawierające rodniki hydroksylowe $\text{Ti}-\text{OH}^+$, które to z kolei mogą utleniać zanieczyszczenia - związki organiczne do di tlenku węgla i kwasów mineralnych. Rodnik hydroksylowy może również tworzyć się podczas bezpośredniej reakcji dziury z molekułą wody. Elektron wzbudzony do pasma przewodzenia TiO_2 jest w stanie zredukować zaadsorbowane molekuly O_2 w rodniki superokso. Rodniki hydroksylowe również mogą tworzyć się jako produkty przejściowe w tym procesie. Wszystkie powstałe w ten sposób indywidualnie są silnymi środkami utleniającymi.

Cienkie warstwy i powłoki TiO_2 można otrzymać na wiele sposobów. Podczas pracowni, wykorzystywane będą warstwy TiO_2 otrzymane metodą CVD i PVD. Działanie fotokatalityczne warstw TiO_2 będzie badane w oparciu o rozkład błękitu metylenowego w roztworze wodnym oraz degradację kwasu stearynowego jako stałej warstwy organicznej na powierzchni ditlenku tytanu. Analizowana będzie również superhydrofilowość. Wszystkie eksperymenty prowadzone będą po uprzednim naświetlaniu promieniowaniem z zakresu UV.

Projekt pn. „Wzmocnienie potencjału dydaktycznego UMK w Toruniu w dziedzinach matematyczno-przyrodniczych” realizowany w ramach Poddziałania 4.1.1 Programu Operacyjnego Kapitał Ludzki



Rys. 2. Mechanizm tworzenia się fotoindukowanej superhydrofilowości. W ciemności ma miejsce proces odwrotny, jednak zachodzi on bardzo powoli.

Cel ćwiczenia:

- określenie i porównanie aktywności fotokatalitycznej warstw TiO₂ uzyskanych dwiema różnymi metodami osadzania z fazy gazowej (CVD i PVD)
- zapoznanie się z metodą DRIFT IR, wykorzystywaną do rejestracji widm kwasu stearynowego, degradowanego na powierzchni TiO₂
- zapoznanie się z metodą spin-coating wykorzystaną do osadzenia warstwy kwasu stearynowego na cienkiej powłoce ditlenku tytanu

Materiały i odczynniki:

- warstwy TiO₂ uzyskane metodą CVD i PVD – różniące się strukturą, morfologią i grubością
- kwas stearynowy
- błękit metylenowy
- metanol

Projekt pn. „Wzmocnienie potencjału dydaktycznego UMK w Toruniu w dziedzinach matematyczno-przyrodniczych”
realizowany w ramach Poddziałania 4.1.1 Programu Operacyjnego Kapitał Ludzki

Aparatura:

- waga analityczna
- kolba okrągłodenna 500ml
- pinceta metalowa
- kuwety plastikowe
- spektrofotometr UV-Vis Metertech SP-830 PLUS
- spektrofotometr IR SPECTRUM 2000 z przystawką DRIFT
- aparat do pomiaru kąta zwilżania Kruss
- spin-coater
- aparat do pomiaru kąta zwilżania
- lampa UV EMITA
- zlewki
- pipety Pasteura

Wykonanie ćwiczenia:

1. Degradacja błękitu metylenowego (BM)

- w kolbie miarowej na 500ml przygotuj roztwór BM o stężeniu $1 \cdot 10^{-5}$ M
- zarejestruj widmo roztworu wyjściowego BM w zakresie widzialnym (400-800 nm), stosując jako odnośnik wodę destylowaną i wykorzystując kuwety plastikowe
- wyznacz pasmo charakterystyczne BM
- do kuwet plastikowych wprowadź warstwy TiO_2 naniesione na substrat (Ti lub Al) metodą CVD/PVD, o wymiarach 5mm*5mm
- kuwety napełnij roztworem BM za pomocą pipety Pasteura
- kuwety wraz z roztworem BM i wprowadzoną warstwą TiO_2 umieść pod lampą UV, zapisując odległość pomiędzy lampą a warstwą TiO_2
- naświetlaj kuwety z roztworem BM i wprowadzoną warstwą TiO_2 przez 10 minut i po tym czasie dokonaj pomiaru absorbancji, przy wyznaczonej wcześniej długości fali (pasmo charakterystyczne BM)
- prowadź naświetlanie promieniowaniem z zakresu UV i dokonuj pomiaru absorbancji roztworu BM sukcesywnie co 10 minut, do końca trwania pracowni.

Projekt pn. „Wzmocnienie potencjału dydaktycznego UMK w Toruniu w dziedzinach matematyczno-przyrodniczych”
realizowany w ramach Poddziałania 4.1.1 Programu Operacyjnego Kapitał Ludzki

2. Degradacja kwasu stearynowego (KS)

- w kolbie miarowej na 100 ml przygotuj roztwór kwasu stearynowego w metanolu, o stężeniu molowym $8,8 \cdot 10^{-3}$ M
- przy użyciu spin-coatera nanieś warstwę kwasu stearynowego na warstwę TiO_2 ; w tym celu umieść kilka kropel roztworu KS na płytce z TiO_2 i nastaw wirowanie na spin-coaterze z prędkością 1000 min^{-1} , czas – 1 minuta
- wysusz naniesioną warstwę przy pomocy argonu
- zarejestruj widmo płytki z warstwą TiO_2 oraz z TiO_2 z naniesionym kwasem stearynowym, wykorzystując do tego celu przystawkę DRIFT (w obecności opiekuna ćwiczenia)
- naświetlaj płytki z warstwą TiO_2 z naniesionym kwasem stearynowym przy użyciu lampy UV i rejestruj widma, co 15 minut, w zakresie $400\text{-}4000 \text{ cm}^{-1}$ wykorzystując do tego celu przystawkę DRIFT

3. Analiza kąta zwilżania/hydrofilowości warstw TiO_2

- przy użyciu aparatu do badania kąta zwilżania zmierz stopień hydrofilowości warstwy TiO_2 przed naświetlaniem promieniowaniem z zakresu UV, jak i po naświetlaniu lampą UV (pomiar co 5-10 minut – do ustalenia z opiekunem ćwiczenia)

Opracowanie ćwiczenia:

- opisz procedurę wytwarzania warstw TiO_2 metodą chemicznego lub fizycznego osadzania z fazy gazowej (do uzgodnienia z opiekunem ćwiczenia)
- określ aktywność fotokatalityczną warstw TiO_2 w oparciu o:
 - (a) degradację BM (wykreśl zależność absorbancji pasma analitycznego BM od czasu naświetlania promieniowaniem UV)
 - (b) degradację KS (wykreśl zależność pola powierzchni pasma drgań C-H kwasu stearynowego od czasu naświetlania promieniowaniem UV)
- opisz fotoindukowaną hydrofilowość warstw TiO_2 w oparciu o dokonane pomiary kąta zwilżania

Ćwiczenie 7

Modyfikacja montmorylonitu jonami litowców (4 wersje)

Prof. dr hab. H. Kaczmarek, Dr T. Czerniawski

Celem zadania jest poznanie sposobów modyfikacji montmorylonitu jonami sodu lub litu z wykorzystaniem mieszadła magnetycznego lub mechanicznego

Odczynniki:

- NaCl cz. (*wersja 1a i 1c*) lub LiOH·H₂O cz. (*wersja 1b i 1d*)
- montmorylonit (MMT)
- AgNO₃ (roztwór)
- uniwersalne papierki wskaźnikowe

Sprzęt:

- mieszadło magnetyczne (*wersja 1a i 1b*) lub repulsyjne (*wersja 1c i 1d*),
- statyw, łapy, łączniki
- kolba miarowa (V = 250 ml)
- autotransformator
- termometr
- zlewka 600 ml
- wirówka,
- suszarka
- wagi, krokodylek, naczynka wagowe
- krystalizator

Wykonanie zadania:

W kolbie miarowej (V = 250 ml) przygotować wodny roztwór NaCl (*wersja 1a i 1c*) lub LiOH (*wersja 1b i 1d*) o stężeniu $c = 1$ mol/l. Odważyć w krokodylku (na wadze analitycznej) montmorylonit ($m = 1,25$ g).

Wersja 1a i 1b

Zbudować zestaw reakcyjny składający się z mieszadła magnetycznego (podłączonego do sieci 220 V przez autotransformator), zlewki oraz termometru trzymanego w łapie statywu. Do zlewki przelać roztwór NaCl, włączyć mieszanie i utrzymywać temperaturę ok. 70 - 80°C za pomocą autotransformatora. Wprowadzić MMT i mieszać przez 1 h, utrzymując temperaturę j.w.

Projekt pn. „Wzmocnienie potencjału dydaktycznego UMK w Toruniu w dziedzinach matematyczno-przyrodniczych”
realizowany w ramach Poddziałania 4.1.1 Programu Operacyjnego Kapitał Ludzki

Wersja 1c i 1d

Zbudować zestaw reakcyjny składający się z mieszadła repulsyjnego oraz kolby trójściennej wyposażonej w mieszadło szklane z uszczelnieniem, termometr i chłodnicę zwrotną. Do kolby przelać roztwór NaCl, zamocować płaszcz grzewczy (podłączony do sieci 220 V przez autotransformator), włączyć mieszanie i utrzymywać temperaturę ok. 70 – 80°C za pomocą autotransformatora. Wprowadzić MMT i mieszać przez 1 h, utrzymując temperaturę j.w.

Po zakończeniu ogrzewania kilkakrotnie odwirować zmodyfikowany montmorylonit, przemywając osad wodą destylowaną do zaniku jonów chlorkowych w przypadku Na-MMT lub do uzyskania środowiska obojętnego w przypadku Li-MMT. Produkt przenieść do krystalizatora, suszyć początkowo na powietrzu, następnie umieścić w suszarce w temperaturze 60°C i pozostawić do następnych zajęć; po dokładnym wysuszeniu zważyć i oszacować wydajność.

Opracowanie ćwiczenia (wykonywane przez studentów w domu i dostarczone na następne zajęcia) powinno zawierać następujące elementy:

1. Tytuł, data i miejsce wykonania ćwiczenia
2. Imiona i nazwiska osób wykonujących ćwiczenie
3. Definicje: kompozytu, nanokompozytu
4. Cechy nanokompozytów polimerowych
5. Montmorylonit: budowa, wzór występowanie, właściwości, zastosowanie
6. Cel ćwiczenia
7. Opis wykonania ćwiczenia z uwzględnieniem obserwacji własnych
8. Podpisy studentów

Ćwiczenie 8

Modyfikacja montmorylonitu aminami alifatycznymi lub aromatycznymi (4 wersje)

Prof. dr hab. H. Kaczmarek, Dr T. Czerniawski

Celem zadania jest poznanie metod modyfikacji Li-MMT lub Na-MMT za pomocą czwartorzędowej aminy alifatycznej lub aromatycznej.

Odczynniki:

- amina alifatyczna - chlorek (metylo-trialkilo (C_8-C_{10})) amoniowy, Adogen® 464 (wersja 2a i 2b) lub aromatyczna - chlorek benzylotributyloamoniowy (BTBA) (wersja 2c i 2d)
- montmorylonit: Na-MMT (wersja 2a i 2c) lub Li-MMT (wersja 2b i 2d)
- $AgNO_3$ (roztwór)

Sprzęt:

- mieszadło repulsyjne i magnetyczne
- kolba trój szyjna
- autotransformator
- termometr
- zlewka 100 ml
- cylinder miarowy
- wirówka, suszarka,
- waga analityczna
- statyw, łączniki, łapy

Wykonanie zadania:

Odważyć w krokodylku (na wadze analitycznej) sodowany montmorylonit Na-MMT (wersja 2a i 2c) lub Li-MMT (wersja 2b i 2d) ($m = 5,00$ g).

Zbudować zestaw reakcyjny składający się z mieszadła repulsyjnego oraz kolby trój szyjnej wyposażonej w mieszadło szklane z uszczelnieniem, termometr i chłodnicę zwrotną. Do kolby trój szyjnej wlać 100 ml H_2O destylowanej i dodać odważony Na-MMT lub Li-MMT. Włączyć mieszanie i utrzymywać temperaturę ok. $70 \div 80^\circ C$ za pomocą autotransformatora. Na wadze analitycznej odważyć 2,25 g aminy czwartorzędowej (Adogen® 464 lub BTBA), przenieść do zlewki o pojemności 100 ml, dodać 25 ml H_2O destylowanej, ogrzać do temperatury $70 \div 80^\circ C$ używając mieszadło magnetyczne. Zawartość zlewki z aminą przenieść do kolby trój szyjnej. Mieszać przez 1 h, utrzymując temperaturę j.w. Następnie kilkakrotnie

Projekt pn. „Wzmocnienie potencjału dydaktycznego UMK w Toruniu w dziedzinach matematyczno-przyrodniczych”
realizowany w ramach Poddziałania 4.1.1 Programu Operacyjnego Kapitał Ludzki

odwirować zmodyfikowany montmorylonit, przemywając wodą destylowaną do zaniku jonów Cl⁻. Produkt przenieść do naczynka wagowego, suszyć w powietrzu, a następnie umieścić w suszarce w temperaturze 60°C i pozostawić do następnych zajęć; po dokładnym wysuszeniu zważyć.

Przygotowanie roztworu polimeru do następnych zajęć

W kolbie miarowej przygotować 100 ml roztworu polimeru (o stężeniu 2 % m/v). wskazanego przez prowadzącego. Nie dopełniać kolby do kreski! Pozostawić do kolejnych zajęć w celu całkowitego rozpuszczenia polimeru i dopiero wówczas uzupełnić rozpuszczalnikiem do kreski.

Do dyspozycji są następujące polimery rozpuszczalne w wodzie:

poli(tlenek etylenu), PEO

poliwinylopirolidon, PVP

poli(kwas akrylowy), PAA

poli(glikol etylenowy) PEG;

oraz rozpuszczalny w toluenie poli(metakrylan metylu), PMMA.

Uwaga! Toluen jest rozpuszczalnikiem toksycznym! Zapoznać się z kartą charakterystyki [Karty charakterystyk substancji niebezpiecznych np. <http://www.poch.com.pl>]. Zachować ostrożność, pracować pod dygestorium, używać okulary i rękawice ochronne!

Opracowanie ćwiczenia (wykonywane przez studentów w domu i dostarczone na następne zajęcia) powinno zawierać następujące elementy:

1. Tytuł, data i miejsce wykonania ćwiczenia
2. Imiona i nazwiska osób wykonujących ćwiczenie
3. Cel ćwiczenia
4. Wzór strukturalny użytej aminy
5. Budowa MMT zawierającego aminę
6. Przewidywane właściwości modyfikowanego MMT
7. Opis wykonania ćwiczenia z uwzględnieniem obserwacji własnych
8. Podpisy studentów

Ćwiczenie 9

Otrzymywanie nanokompozytu polimerowego z montmorylonitem metodą rozpuszczalnikową (2 wersje, 5 różnych polimerów)

Prof. dr hab. H. Kaczmarek, Dr T. Czerniawski

Celem zadania jest otrzymanie nanokompozytu w roztworze polimeru z modyfikowanym montmorylonitem.

Odczynniki

- polimer do wyboru: poli(tlenek etylenu) PEO, poli(kwas akrylowy), poli(metakrylan metylu), poliwinylpirolidon, poli(glikol etylenowy) PEG;
- montmorylonit modyfikowany 25 ÷ 30 % dodatkiem chlorku oktadecylo-trimetylo amoniowego (Nanomer® 1.28E);
- rozpuszczalniki – woda destylowana lub toluen
- etanol (do wytrącania nanokompozytu PMMA)

Uwaga! Toluen jest rozpuszczalnikiem toksycznym! Zapoznać się z kartą charakterystyki. Zachować ostrożność, pracować pod dygestorium, używać okulary i rękawice ochronne!

Sprzęt

- mieszadło magnetyczne
- autotransformator
- wyparka
- zlewka 100 mL
- kolba stożkowa 300 mL
- kolba miarowa 100 mL
- myjka ultradźwiękowa
- termometr
- wirówka
- suszarka próżniowa
- waga analityczna
- statyw, łączniki, łapy

Wykonanie zadania

Do wykonania zadania potrzeba 100 ml roztworu polimeru ($c = 2\%$ m/v), przygotowanego na poprzednich zajęciach.

Sposób postępowania w przypadku polimerów rozpuszczalnych w wodzie (*wersja 3a*)

Projekt pn. „Wzmocnienie potencjału dydaktycznego UMK w Toruniu w dziedzinach matematyczno-przyrodniczych”
realizowany w ramach Poddziałania 4.1.1 Programu Operacyjnego Kapitał Ludzki

W zlewce o pojemności 100 ml odważyć na wadze analitycznej 0,10 g modyfikowanego montmorylonitu (Nanomer® 1.28E). Dodać 50 ml wody destylowanej i mieszać za pomocą mieszadła magnetycznego, utrzymując temperaturę $60 \div 70$ °C. Roztwór polimeru oraz zawiesinę MMT (Nanomer® 1.28E) przenieść do kolby stożkowej i umieścić w myjce ultradźwiękowej na okres 1 h. Następnie odwirować nadmiar („nieprzereagowanego”) MMT, a roztwór pozostawić do odparowania rozpuszczalnika (w zlewce, pod dygestorium). Alternatywnie można zastosować wyparkę. Kontynuować suszenie do stałej masy w suszarce próżniowej.

Sposób postępowania w przypadku PMMA rozpuszczalnego w toluenie (*wersja 3b*)

W kolbie stożkowej o pojemności 100 ml odważyć na wadze analitycznej 0,10 g Nanomeru® 1.31PS (montmorylonit modyfikowany 15 ÷ 35 % dodatkiem oktadecyloaminy). Dodać 50 ml toluenu i mieszać za pomocą mieszadła magnetycznego, w temperaturze $60 \div 70$ °C. Roztwór polimeru (PMMA) oraz zawiesinę MMT (Nanomeru® 1.31PS) przenieść do kolby stożkowej 300 ml i umieścić w myjce ultradźwiękowej na okres 1 h. Następnie przelać całą zawartość kolby stożkowej do zlewki o pojemności 800 ml, zawierającej 400 ml etanolu. Zamieszać. Wytracony nanokompozyt polimerowy odwirować i wysuszyć w naczynku wagowym pod dygestorium.

Opracowanie ćwiczenia (wykonywane przez studentów w domu i dostarczone na następne zajęcia) powinno zawierać następujące elementy:

1. Tytuł, data i miejsce wykonania ćwiczenia
2. Imiona i nazwiska osób wykonujących ćwiczenie
3. Substancje użyte do sporządzenia nanokompozytu i ich wzory
4. Właściwości toksyczne toluenu i środki ostrożności w pracy z tym rozpuszczalnikiem
5. Właściwości i zastosowanie badanego polimeru
6. Prognozowana budowa otrzymanego nanokompozytu
7. Propozycje metody badania właściwości i identyfikacji budowy nanokompozytu
8. Opis wykonania ćwiczenia z uwzględnieniem obserwacji własnych
9. Podpisy studentów

Ćwiczenie 10

Otrzymywanie nanokompozytu polimerowego z montmorylonitem metodą *in situ* (4 wersje, 4 typy MMT)

Prof. dr hab. H. Kaczmarek, Dr T. Czerniawski

Celem pracy jest polimeryzacja metakrylanu metylu w obecności modyfikowanego montmorylonitu w celu uzyskania nanokompozytu

Odczynniki:

- monomer - świeżo przedestylowany metakrylan metylu (MMA)
- inicjator - nadsiarczan amonu $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$ lub 2,2'-azobis(izobutyronitryl) AIBN
- montmorylonit modyfikowany w różny sposób (do wyboru): Z-MMT-1 (Na-MM-Adogen®464); Z-MMT-2 (Li-MM-Adogen®464), Z-MMT-3 (Na-MMT-BTBA), Z-MMT-4 (Li-MMT-BTBA),
Adogen®464 - chlorek (metylo-trialkilo ($\text{C}_8\text{-C}_{10}$)) amoniowy
BTBA - chlorek benzylotributyloamoniowy
- etanol

Sprzęt:

- mieszadło repulsyjne
- autotransformator
- termometr
- kolba trójszyjna 250 ml
- kolba miarowa 100 ml
- chłodnica zwrotna
- płaszcz grzewczy
- wirówka
- suszarka
- wagi
- statyw, łączniki, łapy

Wykonanie zadania:

W kolbie miarowej przygotować 100 ml etanolowego roztworu metakrylanu metylu (masa molowa MMA = 100,12 g/mol) o stężeniu $c = 4,0$ mol/l. Odważyć w krokodylku na wadze analitycznej 0,10 g modyfikowanego montmorylonitu. Zbudować zestaw reakcyjny składający się z mieszadła repulsyjnego, kolby trójszyjnej 250 ml, chłodnicy zwrotnej oraz termometru. Do kolby reakcyjnej przelać roztwór monomeru (MMA), dodać montmorylonit (Z-MMT-1, Z-MMT-2, Z-MMT-3 lub Z-MMT-4). Włączyć mieszanie i ogrzewać

Projekt pn. „Wzmocnienie potencjału dydaktycznego UMK w Toruniu w dziedzinach matematyczno-przyrodniczych”
realizowany w ramach Poddziałania 4.1.1 Programu Operacyjnego Kapitał Ludzki

elektrycznym płaszczem grzewczym, utrzymując temperaturę 60°C za pomocą autotransformatora. Na wadze analitycznej odważyć odpowiednią ilość inicjatora.

Użyć 0,6 ÷ 0,7 g nadsiarczanu amonu, a w przypadku AIBN taką jego ilość, aby jego stężenie wynosiło 0,01 mol/l (masa molowa AIBN = 164,2 g/mol). Odważony inicjator przenieść do kolby reakcyjnej i prowadzić polimeryzację przez 1 h. Wytrącony nanokompozyt polimerowy kilkukrotnie przemywać etanolem, każdorazowo odwirowując. Produkt przenieść do naczynka wagowego i umieścić w suszarce w temperaturze 40 °C.

Opracowanie ćwiczenia (wykonywane przez studentów w domu i dostarczone na następne zajęcia) powinno zawierać następujące elementy:

1. Tytuł, data i miejsce wykonania ćwiczenia
2. Imiona i nazwiska osób wykonujących ćwiczenie
3. Polimeryzacja wolnorodnikowa – krótki opis mechanizmu
4. Właściwości toksyczne stosowanego monomeru
5. Wzór strukturalny użytego monomeru i nanomodifikatora
6. Prognozowana budowa otrzymanego nanokompozytu
7. Metody identyfikacji budowy nanokompozytów
8. Opis wykonania ćwiczenia z uwzględnieniem obserwacji własnych
9. Podpisy studentów

Przygotowanie do następnych zajęć:

Przygotowanie filmów polimeru i nanokompozytu do badań wytrzymałościowych (ćwiczenie 5) metodą wylewania z roztworów i odparowania rozpuszczalnika:

W kolbach miarowych o pojemności 25 lub 50 ml przygotować 2 roztwory: wyjściowego niemodyfikowanego polimeru i nanokompozytu polimerowego o stężeniu 2%(m/v). Rozpuszczalnikiem jest woda lub toluen w zależności od rodzaju polimeru (analogicznie jak w ćwiczeniu 2).

Roztwory polimeru i nanokompozytu wylać na wypoziomowane płyty szklane lub szalki Petriego (25 ml roztworu na powierzchnię 100 cm²) i pozostawić do odparowania rozpuszczalnika, następnie wstawić do suszarki próżniowej do całkowitego usunięcia pozostałości rozpuszczalnika.

Ćwiczenie 11

Badanie właściwości mechanicznych nanokompozytów polimerowych

Prof. dr hab. H. Kaczmarek, Dr T. Czerniawski

Celem pracy jest zbadanie właściwości mechanicznych nanokompozytu polimerowego i wyjściowego polimeru niemodyfikowanego z wykorzystaniem maszyny wytrzymałościowej INSTRON

Materialy:

Próbki nanokompozytu polimerowego i wyjściowego polimeru niemodyfikowanego wykonane samodzielnie lub dostarczone przez prowadzącego.

Aparatura:

- zrywarka Instron model 1026
- śruba mikrometryczna
- suwmiarka

Wykonanie zadania:

Błony nanokompozytu polimerowego i wyjściowego polimeru niemodyfikowanego, przygotowane na wcześniejszych zajęciach, delikatnie zdjąć z podłoża, a następnie wyciąć po 5-10 kształtek (standardowe wioselka) za pomocą wykrojnika i prasy mechanicznej. Zmierzyć dokładnie grubość każdej próbki w ok. 10 punktach za pomocą śruby mikrometrycznej i policzyć wartość średnią. Zmierzyć długość odcinka pomiarowego za pomocą suwmiarki. Umieścić wioselko w szczękach aparatu i poddać zrywaniu. Zarejestrować przebieg zrywania (zależność siły od odkształcenia). Wyznaczyć naprężenie zrywające, wydłużenie względnie i moduł Younga polimeru wyjściowego i nanokompozytu polimerowego jako wartości średnie z wszystkich pomiarów dla danej próbki. Obliczyć odchylenie standardowe.

Projekt pn. „Wzmocnienie potencjału dydaktycznego UMK w Toruniu w dziedzinach matematyczno-przyrodniczych”
 realizowany w ramach Poddziałania 4.1.1 Programu Operacyjnego Kapitał Ludzki

Sprawozdanie:

1. Tytuł, data i miejsce wykonania ćwiczenia
2. Imiona i nazwiska osób wykonujących ćwiczenie
3. Cel ćwiczenia
4. W sprawozdaniu zamieścić krzywe zrywania, policzone wartości naprężenia zrywającego, wydłużenia względnego i modułu Younga.
5. Dane zestawić w tabeli.
6. Porównać wyznaczone parametry dla polimeru wyjściowego i nanokompozytu polimerowego.
7. Wyciągnąć wnioski.
8. Podpisy studentów

Tabela 1.

Parametry charakteryzujące właściwości mechaniczne próbek polimerowych

Próbka	Naprężenie zrywające [MPa]	Wydłużenie względne [%]	Moduł Younga [MPa]
Polimer ...			
Odchylenie standardowe			
Nanokompozyt ...			
Odchylenie standardowe			

Przygotowanie do następnych zajęć

Korzystając z dostępnych baz danych (zasoby elektroniczne biblioteki UMK, osiągalne po zalogowaniu lub czasopisma wolnego dostępu tzw. Open Access) znaleźć w literaturze naukowej 1 publikację dotyczącą badania struktury montmorylonitu i jego kompozytów z polimerem metodą dyfrakcji rentgenowskiej i 1 publikację dotyczącą badania właściwości termicznych nanokompozytów polimerowych metodą termogravimetrii. Zapoznać się z treścią wyszukanych prac. W przypadku problemów z poszukiwaniem literatury, zgłosić się na konsultacje do prowadzącego odpowiednio wcześniej przed zajęciami.

Ćwiczenie 12

Badanie właściwości termicznych i struktury rentgenograficznej nanokompozytów polimerowych z montmorylonitem

Prof. dr hab. H. Kaczmarek, Dr T. Czerniawski

Celem pracy jest:

- zapoznanie się z badaniem struktury rentgenograficznej montmorylonitu przed modyfikacją, po organofilizacji i po wprowadzeniu do matrycy polimeru;
- zapoznanie się z badaniem stabilności termicznej nanokompozytów polimerowych metodą termograwimetrii na wybranych przykładach,
- wyznaczanie rzędów reakcji oraz energii aktywacji rozkładu termicznego próbek polimerowych metodami :
 - Horowitza - Metzgera i Coatsa – Redferna
 - Kissingera, Flynn-Walla, Ozawy i Friedmana.

Materialy:

Publikacje samodzielnie wyszukane w bazach danych. Dyfraktogramy rentgenowskie i termogramy dostarczone przez prowadzącego. Dane rentgenograficzne MMT.

Wykonanie zadania:

Analiza dyfraktometrów rentgenowskich MMT: odczytać położenie kąta 2Θ , przy którym pojawiają się sygnały i przyporządkować strukturze na podstawie tablic. Obliczyć odległości międzypłaszczyznowe z równania Bragga. Porównać wartości dla MMT niemodyfikowanego i po modyfikacji, a także w matrycy polimeru.

Analiza krzywych TG, DTG, DTA

1. Metody Horowitza - Metzgera i Coatsa – Redferna

Z krzywych TG (DTG) wyznaczyć:

- temperatury początku (T_0) i zakończenia (T_k) procesu rozkładu [$^{\circ}\text{C}$],
- temperaturę, w której proces biegnie z największą szybkością (T_{max}) [$^{\circ}\text{C}$],
- temperatury pomiaru T_1, T_2, T_3, \dots różniące się o 10°C ,
- temperaturę, w której próbka traci 50 % masy wyjściowej (T_{50}) [$^{\circ}\text{C}$],
- masę próbki po zakończonej reakcji, m_k [mg],
- masę próbki w T_{max} przy m_{max} [mg],
- masy próbki w temperaturach pomiaru, m_t [mg].

Na podstawie wyznaczonych parametrów obliczyć rząd reakcji n stosując wzór

$$c_{max} = (n)^{1/n-1}$$

c_{max} jest stopniem przemiany w temperaturze T_{max}

$$c_{max} = (m_{max} - m_k) / (m_0 - m_k)$$

Można wykorzystać dane z poniższej tabeli:

c_{max}	n
0,000	0
0,250	1/2
0,368	1
0,444	3/2
0,500	2
0,574	3
0,630	4
0,669	5
1,000	∞

Wyznaczyć energię aktywacji, E [kJ/mol]

Dla $n = 1$ wykorzystać wzór:

$$\ln \ln \left[(m_0 - m_k) / (m_t - m_k) \right] = E * \Theta / RT_{max}^2$$

gdzie $\Theta = T - T_{max}$

Sporządzić wykres zależności $\ln \ln \left[(m_0 - m_k) / (m_t - m_k) \right]$ od Θ , i z tangensa kąta nachylenia prostej obliczyć na drodze analitycznej energię aktywacji.

Projekt pn. „Wzmocnienie potencjału dydaktycznego UMK w Toruniu w dziedzinach matematyczno-przyrodniczych”
realizowany w ramach Poddziałania 4.1.1 Programu Operacyjnego Kapitał Ludzki

Dla $n \neq 1$ wykorzystać wzór:

$$\ln \left\{ 1 - \left[(m_t - m_k)^{1-n} / (m_0 - m_k)^{1-n} \right] / [1 - n] \right\} = E_0 / RT_{\max}^2$$

2. Metody Kissingera, Flynn-Walla, Ozawy i Friedmana

Korzystając z programu komputerowego *Universal Analysis 2000* (TA Instruments) dokonać pełnej analizy termicznej widma polimeru dostarczonego przez prowadzącego ćwiczenia. Przeanalizować krzywą DTA i znaleźć efekty endo lub egzotermiczne.

Z krzywych TG (DTG) wyznaczyć:

- temperatury początku (T_0) i zakończenia (T_k) procesu rozkładu [$^{\circ}\text{C}$],
- temperaturę, w której proces biegnie z największą szybkością (T_{\max}) [$^{\circ}\text{C}$],
- temperatury pomiaru T_1, T_2, T_3, \dots różniące się o 10°C ,
- temperaturę, w której próbka traci 50 % masy wyjściowej (T_{50}) [$^{\circ}\text{C}$],
- masę próbki po zakończonej reakcji, m_k [mg],
- masę próbki w T_{\max} , m_{\max} [mg],
- masy próbki w temperaturach pomiaru, m_t [mg].

Posługując się arkuszem kalkulacyjnym *MS Excel* wyznaczyć pozorną energię aktywacji rozkładu termicznego polimeru metodami Kissingera, Flynn-Walla, Ozawy i Friedmana, wykorzystując wzory zaprezentowane we wstępie do ćwiczeń. Porównać wyniki otrzymane różnymi metodami.

Sprawozdanie:

1. Tytuł, data i miejsce wykonania ćwiczenia
2. Imiona i nazwiska osób wykonujących ćwiczenie
3. Cel ćwiczenia
4. W sprawozdaniu podać literaturę i streścić najważniejsze wnioski z opublikowanych prac dotyczące struktury MMT i właściwości termicznych nanokompozytu MMT/polimer. Podać wzory opisywanych polimerów.
5. Opisać wyniki analizy rentgenogramów i termogramów wykonanej podczas ćwiczeń. Podać typ aparatów, na których wykonano dyfrakcję rentgenowską i termogravimetrię oraz warunki pomiarów (źródło danych wskaże prowadzący).
6. Na podstawie literatury przypisać obserwowane etapy rozkładu termicznego odpowiednim reakcjom.
7. Dane zestawić w tabelach.
8. Porównać wyniki analizy własnej z analizą w publikacjach.
9. Wyciągnąć wnioski.
10. Podpisy studentów

Projekt pn. „Wzmocnienie potencjału dydaktycznego UMK w Toruniu w dziedzinach matematyczno-przyrodniczych” realizowany w ramach Poddziałania 4.1.1 Programu Operacyjnego Kapitał Ludzki

Tabela 1. Wyniki badań rentgenograficznych nanokompozytu i MMT.

Próbka	Sygnal, 2Θ , [°]	Odległość międzypłaszczyznowa, d [Å]
Polimer ...		
MMT niemodyfikowany		
Na-MMT lub Li-MMT		
MMT modyfikowany aminą alifatyczną lub aromatyczną		
Nanokompozyt ...		

Tabela 2. Parametry termiczne otrzymane z analizy termograwimetrycznej polimeru i nanokompozytu (w przypadku występowania więcej niż jednego etapu, podać parametry dla wszystkich etapów).

Próbka	Polimer ...	Nanokompozyt...
Temperatura początku rozkładu, T_o [°C]		
Temperatura przy maksymalnej szybkości rozkładu, T_{max} [°C]		
Temperatura końca rozkładu, T_k [°C]		
Ubytek masy, [%]		
Pozostałość węglowa/nieorganiczna, [%]		
Efekt endo/egzotermiczny (zakres występowania i temperatura w maksimum lub minimum)		
Energia aktywacji [kJ/mol]		
Metoda Coatsa – Redferna		
Metoda Kissingera		
Metoda Flynn-Walla		
Metoda Ozawy		
Metoda Friedmana		