

**POLITECHNIKA ŚLĄSKA W GLIWICACH**

**Wydział Mechaniczny Technologiczny**



*Bartłomiej Jagodziński*

**NOWE PREKURSORY METALIZOWANIA  
BEZPRĄDOWEGO MATERIAŁÓW POLIMEROWYCH  
MODYFIKOWANYCH LASEROWO**

**ROZPRAWA DOKTORSKA**

Promotor

Dr hab. n. t. Piotr Rytlewski, prof. UKW

Promotor pomocniczy

Dr hab. inż. Krzysztof Moraczewski, prof. UKW

Gliwice 2018

## STRESZCZENIE

Przedmiotem niniejszej rozprawy doktorskiej było rozszerzenie wiedzy z zakresu możliwości wykorzystania nowych prekursorów metalizowania powłok polimerowych aktywowanych laserowo. Zastosowanymi prekursorami były nowe kompleksy miedzi w postaci:

- a) poli-di(L-tyrozyna) miedzi (II),
- b) 7.5 hydratu chromiano (IV) tris(2,2'-dipirydyłu) miedzi (II), oraz
- c) metanolu di(2,2'-dipirydyłu) siarczan(VI) miedzi (II).

W pierwszej części rozprawy przedstawiono krytyczną analizę aktualnego stanu wiedzy, w której opisano m.in. niektóre metody metalizowania materiałów polimerowych, scharakteryzowano fizyczne metody (plazmowe i laserowe) modyfikowania warstwy wierzchniej materiałów polimerowych oraz stosowane dotychczas prekursory wykorzystywane w bezprądowej metalizacji materiałów polimerowych. Na podstawie przeprowadzonej analizy sformułowano tezę, cel i zakres rozprawy, w tym określono metodykę badań.

Badania eksperymentalne podzielono na dwie części. Pierwsza z nich to badania wstępne, których celem było dokonanie wyboru materiałów podłoża i powłok polimerowych oraz określenie mechanizmów degradacji cieplnej badanych kompleksów miedzi. Drugą część stanowiły badania zasadnicze, których celem była ocena możliwości wykorzystania badanych kompleksów miedzi jako prekursorów metalizowania bezprądowego powłok napromienionych laserowo. Badania zasadnicze, obejmowały w szczególności określenie: rodzaju i udziału procentowego badanych kompleksów miedzi w powłokach polimerowych, wpływu parametrów promieniowania laserowego na zmiany struktury fizycznej i chemicznej warstwy wierzchniej powłok oraz osadzanych bezprądowo warstw miedzi.

W badaniach eksperymentalnych wykorzystano żywice epoksydową, poliuretanową oraz akrylowo-poliwinyłową, jako osnowy powłok technicznych przeznaczonych do metalizacji. Oprócz badanych kompleksów miedzi powłoki zawierały również mikrosfery szklane o różnych rozmiarach. Powłoki nakładano na podłoże z wybranych tworzyw polimerowych (poliwęglanu, polistyrenu, polipropylenu oraz polilaktydu) wytwarzanych metodą wtryskiwania.

Powłoki napromieniano przy użyciu lasera ekscymerowego ArF, stosując różne dawki napromienienia (energię jednostkową oraz liczbę impulsów laserowych). Po napromienieniu

próbki metalizowano przy użyciu sześciokładnikowej kąpieli do miedziowania bezprądowego typu M - Copper 85 (MacDermid, USA) z formaldehydem jako środkiem redukującym.

W badaniach wykorzystano liczne techniki eksperymentalne, m.in. termogravimetrię wraz z analizą spektroskopową FTIR (TGA-FTIR) produktów degradacji cieplnej, różnicową kalorymetrię skaningową (DSC), dynamiczną analizę mechaniczną (DMA), skaningową mikroskopię elektronową (SEM), mikroanalizę rentgenowską z dyspersją energii (EDX), spektroskopie fotoelektronową (XPS), spektroskopię UV-Vis, pomiary kąta zwilżania i obliczenia swobodnej energii powierzchniowej, badania wytrzymałości adhezyjnej.

Na podstawie przeprowadzonych badań eksperymentalnych stwierdzono, że z grupy trzech badanych kompleksów miedzi, kompleks A (L-tyrozyna miedzi) okazał się skutecznym prekursorem metalizowania bezprądowego, natomiast kompleksy B i C, zawierające małowcząsteczkowe związki, których energia cieplnej separacji z kompleksu jest mniejsza niż organicznych ligandów miedzi nie są dobrymi prekursorami metalizowania bezprądowego. Modyfikowanie laserem ArF warstwy wierzchniej powłok powoduje powstawanie stożkowej struktury geometrycznej. Na wierzchołkach stożków znajdowała się miedź, która powstała wskutek rozpadu związku L-tyrozyny miedzi. Wzrost energii jednostkowej i liczby impulsów powoduje wzrost wysokości stożków oraz zawartości wytrąconej miedzi w warstwie wierzchniej powłok. Aglomeraty miedzi utworzone poprzez napromienianie impulsami laserowymi były w znacznym stopniu utlenione, co zostało potwierdzone analizą XPS. Wraz ze wzrostem energii jednostkowej ilość miedzi w formie  $\text{Cu}^{(0)}$  oraz  $\text{CuO}$  wzrastała, natomiast ilość miedzi w formie  $\text{Cu}_2\text{O}$  malała. We wszystkich przypadkach badań wytrzymałości adhezyjnej osadzonych bezprądowo warstw miedzi rozerwaniu ulegały złącza podłoże polimerowe/powłoka lub klej/warstwa miedzi. Zastosowanie mikrosfer szklanych, umożliwiło natomiast zredukowanie udziału masowego kompleksu A w powłoce. Wykazano, że miedź w tych powłokach aglomerowała pod wpływem promieniowania laserowego głównie na powierzchni mikrosfer szklanych.

Uzyskane wyniki badań są oryginalne i są przedmiotem dwóch zgłoszeń patentowych w Urzędzie Patentowym RP.