



**Uniwersytet
Kazimierza Wielkiego
w Bydgoszczy**

**Wydział Inżynierii
Materiałowej**

ROZPRAWA DOKTORSKA

mgr inż. Krzysztof Szabliński

NOWE KOMPOZYTY POLIMEROWE ZAWIERAJĄCE MODYFIKOWANE MIKROSFERY SZKLANE, PRZEZNACZONE DO SELEKTYWNEGO METALIZOWANIA BEZPRĄDOWEGO

Promotorzy:

prof. dr hab. inż. Krzysztof Moraczewski
dr hab. inż. Mieczysław Cieszek, prof. UKW

Bydgoszcz 2026



Serdecznie dziękuję Promotorom mojej rozprawy,
Panu prof. dr. hab. inż. Krzysztofowi Moraczewskiemu
oraz Panu dr. hab. inż. Mieczysławowi Cieszo, prof. UKW,
za merytoryczne wsparcie, cenne wskazówki, wymagające podejście
i życzliwość okazywaną na każdym etapie realizacji pracy.

Dziękuję również Koleżankom i Kolegom
z Katedry Inżynierii Materiałów Polimerowych
za pomoc w badaniach oraz życzliwą atmosferę współpracy.

Szczególne podziękowania kieruję do mojej Żony i Syna,
za cierpliwość, wyrozumiałość i wsparcie,
bez których ukończenie niniejszej rozprawy nie byłoby możliwe.



Spis treści

1. Materiały polimerowe do wytwarzania struktur przewodzących	10
1.1. Kompozyty polimerowe napełniane proszkami, płatkami i włóknami metalicznymi	10
1.2. Kompozyty polimerowe z nanonapełniaczami przewodzącymi	12
1.3. Materiały polimerowe do selektywnego wytwarzania ścieżek przewodzących na powierzchni wyrobów	14
1.4. Znaczenie metalizowania powierzchni tworzyw polimerowych.....	16
1.5. Przygotowanie tworzyw polimerowych do metalizowania.....	18
1.6. Techniki metalizowania tworzyw polimerowych.....	20
1.7. Podstawy chemiczne metalizowania bezprądowego	25
1.8. Zastosowania metalizowanych tworzyw polimerowych.....	29
2. Laserowa aktywacja powierzchni kompozytów polimerowych.....	32
2.1. Podstawy laserowej modyfikacji materiałów polimerowych	32
2.1.1. Klasyfikacja laserów stosowanych do obróbki tworzyw polimerowych	32
2.1.2. Parametry promieniowania istotne w modyfikacji powierzchni	34
2.1.3. Mechanizmy oddziaływania promieniowania laserowego z materiałami polimerowymi.....	38
2.2. Laser Nd:YAG - właściwości oraz tryby pracy.....	41
2.2.1. Tryby generacji oraz parametry wiązki	41
2.2.2. Zjawiska cieplne oraz odprowadzanie ciepła podczas obróbki	45
2.2.3. Wpływ parametrów procesu na mikrostrukturę strefy aktywowanej	48
3. Teza badawcza i cel rozprawy	53
3.1. Teza badawcza rozprawy.....	53
3.2. Cele rozprawy.....	53
3.3. Sposób realizacji celów rozprawy	54
4. Badania rozpoznawcze	56
4.1. Osnowa polimerowa	56
4.2. Napełniacz	58
4.3. Sposób modyfikacji i aktywacji mikrosfer szklanych	59
4.4. Laser i parametry aktywacji.....	61



4.5. Kąpiel do metalizowania.....	64
5. Metodyka badań.....	66
5.1. Materiały	66
5.2. Osadzanie powłok biomimetycznych i aktywacja mikrosfer szklanych.....	68
5.3. Wytwarzanie próbek	71
5.4. Gęstość kompozytów	73
5.5. Analiza termograwimetryczna	74
5.6. Różnicowa kalorymetria skaningowa	75
5.7. Spektrofotometria w podczerwieni z transformacją Fouriera.....	77
5.8. Masowy wskaźnik szybkości płynięcia	78
5.9. Zwilżalność	79
5.10. Właściwości mechaniczne przy statycznym rozciąganiu	81
5.11. Udarność	82
5.12. Dynamiczna analiza mechaniczna	82
5.13. Aktywacja powierzchni promieniowaniem laserowym.....	84
5.14. Metalizowanie bezprądowe.....	86
5.15. Skaningowa mikroskopia elektronowa ze spektroskopią dyspersji energii.....	87
5.16. Mikroskopia optyczna i profilometria.....	89
5.17. Właściwości elektryczne	90
6. Wyniki badań i ich omówienie	93
6.1. Zakres prac zasadniczych.....	93
6.2. Etap pierwszy badań zasadniczych	93
6.2.1. Analiza termograwimetryczna związków powłokotwórczych oraz mikrosfer szklanych	93
6.2.2. Spektrofotometria w podczerwieni z transformacją Fouriera mikrosfer szklanych	98
6.2.3. Skaningowa mikroskopia elektronowa ze spektroskopią dyspersji energii mikrosfer szklanych.....	101
6.2.4. Aktywacja powierzchni promieniowaniem laserowym i metalizowanie bezprądowe	104
6.2.5. Właściwości elektryczne kompozytów	121



6.2.6. Wybór osnowy, wielkości mikrosfer, związków powłokotwórczych oraz parametrów aktywacji laserowej i metalizowania bezprądowego.....	129
6.2.7. Wnioski z pierwszego etapu badań zasadniczych	132
6.3. Etap drugi badań zasadniczych.....	134
6.3.1. Gęstość kompozytów	135
6.3.2. Analiza termograwimetryczna kompozytów	136
6.3.3. Różnicowa kalorymetria skaningowa kompozytów	143
6.3.4. Spektrofotometria w podczerwieni z transformacją Fouriera kompozytów.....	148
6.3.5. Masowy wskaźnik szybkości płynięcia kompozytów	152
6.3.6. Zwilżalność kompozytów	155
6.3.7. Właściwości mechaniczne przy statycznym rozciąganiu kompozytów	159
6.3.8. Udarność kompozytów	162
6.3.9. Dynamiczna analiza mechaniczna kompozytów	165
6.3.10. Analiza SEM/EDS aktywowanych kompozytów	171
6.3.11. Metalizowanie bezprądowe kompozytów	178
6.3.12. Analiza SEM/EDS metalizowanych kompozytów	185
6.3.13. Profilometryczna ocena grubości warstwy Cu	192
6.3.14. Właściwości elektryczne kompozytów.....	194
6.3.15. Wnioski z drugiego etapu badań zasadniczych	200
7. WNIOSKI KOŃCOWE	204
7.1. Podsumowanie.....	204
7.2. Wnioski poznawcze	205
7.3. Wnioski uylitarne	206
7.4. Zakończenie	207
8. STRESZCZENIE.....	208
9. ABSTRACT	210
10. LITERATURA	212



Spis ważniejszych symboli i akronimów

- 3D – MID** - Three-Dimensional Molded Interconnect Device - trójwymiarowy układ przestrzennie zintegrowanych ścieżek przewodzących,
- ABS** - akrylonitryl-butadien-styren,
- Ag** - srebro,
- AgNO₃** - azotan(V) srebra(I),
- ATR** - osłabione całkowite odbicie, technika pomiarowa stosowana w spektroskopii FTIR,
- Cu** - miedź,
- CVD** - chemiczne osadzanie z fazy gazowej,
- DMA** - dynamiczna analiza mechaniczna (również: dynamiczny analizator mechaniczny),
- DSC** - różnicowa kalorymetria skaningowa (również: różnicowy kalorymetr skaningowy),
- dTG** - pierwsza pochodna krzywej termogravimetrycznej: $dm/dt = f(T)$,
- E** - moduł sprężystości wzdłużnej,
- E'** - moduł zachowawczy wyznaczany metodą DMA,
- E''** - moduł stratności wyznaczany metodą DMA,
- EDS** - spektroskopia dyspersji energii promieniowania rentgenowskiego,
- f** - częstotliwość impulsów lasera,
- FDM** - *Fused Deposition Modelling* - modelowanie przez osadzanie topionego materiału,
- FTIR** - spektroskopia w podczerwieni z transformacją Fouriera,
- M** - mikrosfery szklane o mniejszej średnicy,
- M2** - mikrosfery szklane o większej średnicy,
- MD** - mikrosfery szklane modyfikowane polidopaminą,
- MT** - mikrosfery szklane modyfikowane poli(kwasem taninowym),
- MDAg** - mikrosfery szklane modyfikowane polidopaminą i aktywowane Ag,
- MTAg** - mikrosfery szklane modyfikowane poli(kwasem taninowym) i aktywowane Ag,
- MFR** - masowy wskaźnik szybkości płynięcia,
- P** - moc wiązki laserowej,
- PDA** - polidopamina,
- PLA** - polilaktyd,
- PS** - polistyren,
- PTA** - poli(kwas taninowy),
- PVD** - fizyczne osadzanie z fazy gazowej,
- R₉₅₀** - pozostałość masy w temperaturze 950°C wyznaczona metodą TGA,



SEM - skaningowa mikroskopia elektronowa (również: skaningowy mikroskop elektronowy),

SEP - swobodna energia powierzchniowa,

$T_{5\%}$ - temperatura odpowiadająca ubytkowi 5% masy w badaniu termogravimetrycznym,

$T_{10\%}$ - temperatura odpowiadająca ubytkowi 10% masy w badaniu termogravimetrycznym,

T_{cc} - temperatura zimnej krystalizacji,

T_g - temperatura zeszklenia,

T_{gs} - temperatura przejścia szklistego segmentu styrenowego w ABS,

T_{gAN} - temperatura przejścia szklistego segmentu akrylonitrylowego w ABS,

TGA - analiza termogravimetryczna,

T_m - temperatura topnienia,

T_{max} - temperatura odpowiadająca maksimum szybkości ubytku masy na krzywej dTG,

Tris – HCl - chlorowodorek tris(hydroksymetylo)aminometanu,

V - prędkość skanowania wiązki laserowej,

X_c - stopień krystaliczności,

γ_s - swobodna energia powierzchniowa ciała stałego,

γ_s^d - składowa dyspersyjna swobodnej energii powierzchniowej,

γ_s^p - składowa polarna swobodnej energii powierzchniowej,

ΔH_{cc} - entalpia zimnej krystalizacji,

ΔH_m - entalpia topnienia,

ε_B - odkształcenie względne przy zerwaniu,

ε_M - odkształcenie względne przy maksymalnym naprężeniu,

θ - kąt zwilżania,

θ_d - kąt zwilżania diiodometanem,

θ_w - kąt zwilżania wodą,

λ - długość fali promieniowania laserowego,

ρ_s - rezystywność powierzchniowa,

ρ_v - rezystywność skrośna,

σ_B - naprężenie przy zerwaniu,

σ_M - maksymalne naprężenie przy rozciąganiu,

$\tan \delta$ - tangens kąta stratności mechanicznej,

$\tan \delta_{max}$ - maksymalna wartość tangensa kąta stratności mechanicznej.



Wstęp

Rozwój współczesnej elektroniki jest nierozdzielnie związany z postępującą miniaturyzacją elementów oraz integracją wielu funkcji w możliwie najmniejszej objętości urządzeń [1]. Dotyczy to w szczególności takich rozwiązań, jak smartfony, moduły Internetu Rzeczy (IoT), układy sterujące stosowane w motoryzacji oraz systemy automatyki, które muszą łączyć wysoką gęstość upakowania elementów z małą masą, odpowiednią odpornością mechaniczną i stabilną pracą w zróżnicowanych warunkach środowiskowych [2]. Wraz ze wzrostem wymagań funkcjonalnych rośnie znaczenie materiałów konstrukcyjno-funkcjonalnych, które z jednej strony przenoszą obciążenia mechaniczne, a z drugiej umożliwiają prowadzenie ścieżek przewodzących w strukturach trójwymiarowych [3].

Istotną grupę takich materiałów stanowią tworzywa polimerowe. Są one powszechnie wykorzystywane do wytwarzania obudów i elementów konstrukcyjnych ze względu na małą gęstość, korzystne właściwości mechaniczne oraz możliwość formowania wyrobów o złożonej geometrii [4]. Klasyczne polimery są jednak materiałami elektrycznie nieprzewodzącymi, a ich metalizowanie bywa utrudnione z uwagi na ograniczoną adhezję warstw metalicznych, różnice współczynników rozszerzalności cieplnej oraz obniżoną trwałość powłok w warunkach eksploatacyjnych [5]. Z kolei wprowadzanie proszków metali jako napelnaczy lub katalizatorów procesu metalizowania, mające na celu nadanie materiałom polimerowym pożądanych właściwości elektrycznych, często prowadzi do zwiększenia gęstości materiału, pogorszenia jego przetwarzalności, a także może sprzyjać lokalnym zjawiskom korozyjnym o charakterze galwanicznym.

W technologiach przestrzennej integracji obwodów 3D-MID (ang. *Three-Dimensional Molded Interconnect Device*), polegających na wykonywaniu przestrzennych obwodów elektrycznych na wypraskach z tworzyw termoplastycznych, kluczowe znaczenie ma opracowanie materiału umożliwiającego selektywną aktywację powierzchni oraz lokalne osadzanie metalu. Najczęściej realizuje się to z wykorzystaniem promieniowania laserowego, a następnie procesu metalizowania bezprądowego. Wymaga to projektowania kompozytów, które po odpowiedniej modyfikacji powierzchni mogą pełnić jednocześnie funkcję elementu konstrukcyjnego oraz podłoża dla trwałych ścieżek przewodzących, przy zachowaniu małej masy i odpowiednich właściwości użytkowych [6].

Jednym z obiecujących kierunków projektowania materiałów polimerowych jest zastosowanie mikrosfer szklanych jako napelnacza kompozytów. Ich pusta, cienkościenna struktura umożliwia obniżenie gęstości materiału przy zachowaniu wymaganej sztywności,



a obecność stabilnej termicznie fazy nieorganicznej może sprzyjać poprawie wybranych właściwości użytkowych [7]. Dodatkowo funkcjonalizacja powierzchni mikrosfer warstwami biomimetycznymi, takimi jak polidopamina (PDA) oraz poli(kwas taninowy) (PTA), umożliwia wprowadzenie grup chemicznych wykazujących powinowactwo do jonów metali. Powłoki PDA i PTA mogą pełnić funkcję warstw kotwiących oraz sprzyjać immobilizacji centrów katalitycznych, co ułatwia późniejsze osadzanie warstw metalicznych po selektywnej aktywacji laserowej [8].

Skuteczność takich materiałów zależy od kilku wzajemnie powiązanych czynników, do których należą: rodzaj osnowy polimerowej, rodzaj i zawartość mikrosfer, sposób modyfikacji ich powierzchni, parametry aktywacji powierzchni promieniowaniem laserowym oraz warunki procesu metalizowania bezprądowego. Kluczowe znaczenie ma zapewnienie odpowiedniej kompatybilności fazy organicznej i nieorganicznej wchodzących w skład kompozytu, uzyskanie adhezji warstwy metalicznej do podłoża po procesie metalizowania oraz utrzymanie parametrów przetwórstwa w zakresie umożliwiającym zarówno formowanie wyrobu, jak i jego późniejszą strukturyzację laserową [9]. Połączenie osnowy polimerowej, mikrosfer szklanych oraz powłok PDA i PTA stwarza możliwość otrzymania kompozytów o zrównoważonych właściwościach mechanicznych, termicznych i elektrycznych, dostosowanych do wymagań miniaturowych układów elektronicznych oraz elementów konstrukcyjno-przewodzących.

W rozprawie podjęto problem projektowania i charakterystyki kompozytów polimerowych napełnianych mikrosferami szklanymi modyfikowanymi powłokami biomimetycznymi PDA lub PTA oraz funkcjonalizowanymi srebrem (*Ag*), przeznaczonych do selektywnego metalizowania bezprądowego po aktywacji laserowej. Zakres pracy obejmuje funkcjonalizację mikrosfer, wytwarzanie kompozytów na bazie wybranych osnów polimerowych oraz analizę ich struktury i właściwości użytkowych, ze szczególnym uwzględnieniem właściwości mechanicznych i elektrycznych. Celem rozprawy jest opracowanie materiałów konstrukcyjno-funkcjonalnych o gęstości zbliżonej do osnowy, podatnych na selektywne metalizowanie bezprądowe, które mogą stanowić bazę materiałową dla rozwiązań wymagających integracji funkcji mechanicznych i przewodzących, w tym elementów wytwarzanych metodą przyrostową FDM (ang. *Fused Deposition Modelling*), określaną w języku polskim jako modelowanie przez osadzanie topionego materiału.



Część literaturowa

1. Materiały polimerowe do wytwarzania struktur przewodzących

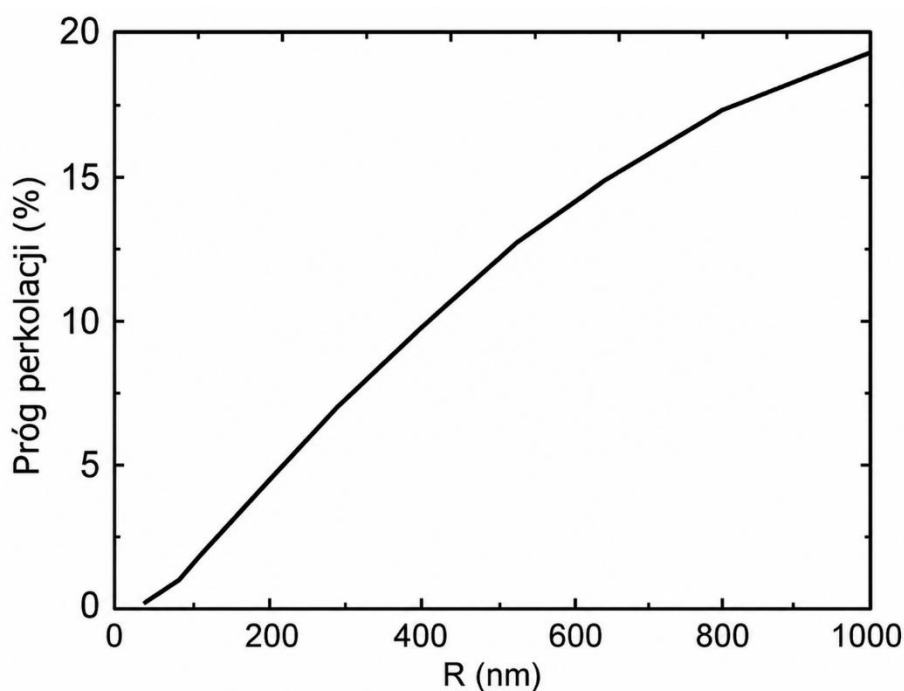
1.1. Kompozyty polimerowe napełniane proszkami, płatkami i włóknami metalicznymi

Najprostszą i historycznie najczęściej stosowaną drogą nadania polimerom przewodności elektrycznej jest wprowadzenie do osnowy napełniaczy metalicznych [10]. W praktyce oznacza to modyfikację tworzywa proszkami, płatkami lub włóknami metali, takich jak miedź (*Cu*), nikiel (*Ni*), srebro (*Ag*) oraz glin (*Al*), a także odpowiednimi stopami. Rozwiązanie to nie zmienia dielektrycznej natury samej osnowy, lecz umożliwia wytworzenie w jej objętości sztucznej sieci transportu ładunku, pod warunkiem, że faza metaliczna jest rozmieszczona w sposób zapewniający połączenia między cząstkami. Podejście to jest atrakcyjne technologicznie, ponieważ pozwala kształtować rezystywność skrośną (ρ_V) i rezystywność powierzchniową (ρ_S) w szerokim zakresie przez dobór rodzaju napełniacza, jego geometrii oraz udziału objętościowego. Warunkiem granicznym jest przekroczenie progu perkolacji, po którym w kompozycji pojawia się ciągła ścieżka przewodząca [11].

Przewodzenie w kompozytach metal-polimer obejmuje zasadniczo dwa mechanizmy składowe. Pierwszym jest przewodzenie kontaktowe, zachodzące wtedy, gdy cząstki metalu stykają się i tworzą ciągłe mostki przewodzące. Drugim jest przewodzenie przez bariery o podwyższonej rezystancji, na przykład cienkie warstwy polimeru, tlenków lub zanieczyszczeń obecnych na powierzchni metalu, gdzie transport ładunku jest ograniczony i silnie zależy od jakości kontaktu, docisku oraz mikrostruktury. Z tego powodu sama zawartość metalu nie stanowi jeszcze gwarancji stabilnej przewodności. Równie istotne są kształt cząstek przewodzących, ich dyspersja oraz stan powierzchni, w tym utlenienie *Cu* i *Al*, pasywacja czy obecność warstw adsorpcyjnych, które wpływają na rezystancję kontaktową i trwałość parametrów elektrycznych [12,13].

Napełniacze proszkowe są najłatwiejsze w dozowaniu i przetwarzaniu, ale zwykle wymagają relatywnie większej zawartości, aby uzyskać stabilną sieć perkolacyjną. Płatki metaliczne, czyli napełniacze o wysokim współczynniku kształtu, mają większą powierzchnię kontaktu międzycząstkowego, przez co sprzyjają tworzeniu sieci przewodzącej przy niższych udziałach niż proszki o geometrii zbliżonej do izotropowej na przykład cząstki sferyczne lub quasi-sferyczne. Jednocześnie są one bardziej wrażliwe na orientację w przepływie i mogą silniej oddziaływać na reologię stopu. Włókna metaliczne, również zaliczane do napełniaczy o wysokim współczynniku kształtu, statystycznie ułatwiają domknięcie sieci przewodzącej,

lecz mogą ulegać splątaniu i aglomeracji, a przy niekorzystnych warunkach przepływu prowadzić do anizotropii właściwości i pogorszenia jakości powierzchni wyprasek lub filamentów [14,15]. Przykładowy wpływ geometrii cząstek przewodzących, wyrażonej współczynnikiem kształtu, na próg perkolacji w kompozytach metal - polimer przedstawiono na rys. 1.1 [16].



Rys. 1.1. Zależność progu perkolacji od współczynnika kształtu cząstek metalicznych w kompozytach metal-polimer

W projektowaniu materiałowym dobór metalu stanowi kompromis między przewodnością właściwą, odpornością na utlenianie i korozję, kosztem oraz gęstością napełniacza. *Ag* zapewnia niską rezystancję kontaktową i wysoką stabilność parametrów, lecz istotnie podnosi koszt materiału. *Cu* jest atrakcyjna kosztowo przy wysokiej przewodności, jednak łatwo tworzy warstwy tlenkowe zwiększające rezystancję kontaktową, co może skutkować zmianą wartości ρ_v i ρ_s podczas starzenia obejmującego wpływ czasu, temperatury, wilgotności oraz cykli cieplnych. *Ni* ma niższą przewodność elektryczną niż *Cu* i *Ag*, ale wykazuje dobrą odporność chemiczną; ponadto, zależnie od postaci napełniacza, może wносить funkcje dodatkowe, między innymi związane z EMI lub właściwościami magnetycznymi [17]. W każdym z tych wariantów klasyczny napełniacz metaliczny zwiększa gęstość kompozytu, co ogranicza jego zastosowanie tam, gdzie kluczowa jest redukcja masy. Z tego względu w literaturze intensywnie rozwijane są alternatywy oparte na architekturze „lekki



rdzeń - przewodząca powłoka” na przykład metalizowanych mikrosferach, lub na koncepcji przewodnictwa lokalnego zamiast pełnej przewodności objętościowej [18].

Z punktu widzenia przetwórstwa napełniacze metaliczne zwykle zwiększają lepkość stopu, podnoszą tarcie wewnętrzne oraz mogą przyspieszać zużycie elementów układu uplastyczniającego. Przy większych zawartościach rośnie także ryzyko występowania defektów technologicznych, takich jak niejednorodna dyspersja czy lokalne skupiska napełniacza, co bezpośrednio przekłada się na rozrzut właściwości elektrycznych. Jeżeli celem nie jest materiał wyraźnie przewodzący, lecz antystatyczny albo rozpraszający ładunek, dąży się do kontrolowanego obniżenia rezystywności względem poziomu typowego dla układów izolacyjnych [19,20].

W literaturze podkreśla się, że przewodnictwo kompozytów z napełniaczami metalicznymi zależy nie tylko od udziału i geometrii napełniacza, lecz także od jego stanu powierzchniowego oraz jakości kontaktów w sieci przewodzącej, kształtowanych bezpośrednio przez warunki formowania mikrostruktury [21,22]. W praktyce oznacza to, że projektowanie przewodzących kompozytów na bazie proszków, płatków i włókien metalicznych wymaga ścisłej kontroli dyspersji, stopnia utlenienia oraz przebiegu procesu technologicznego [23].

1.2. Kompozyty polimerowe z nanonapełniaczami przewodzącymi

Wprowadzenie nanonapełniaczy przewodzących do osnowy polimerowej jest jedną z najbardziej efektywnych metod uzyskiwania kompozytów o sterowalnej przewodności elektrycznej bez konieczności stosowania dużych udziałów objętościowych fazy metalicznej. W porównaniu z proszkami i włóknami metalicznymi napełniacze o wymiarach nanometrycznych i wysokim współczynniku kształtu, takie jak nanorurki oraz napełniacze o dużej powierzchni właściwej, takie jak grafen i nanopłytki grafenowe, tworzą sieć przewodzącą przy znacznie niższych stężeniach, ponieważ łatwiej osiągają kontakt cząstka - cząstka lub odległości umożliwiające transport ładunku na drodze tunelowania [24].

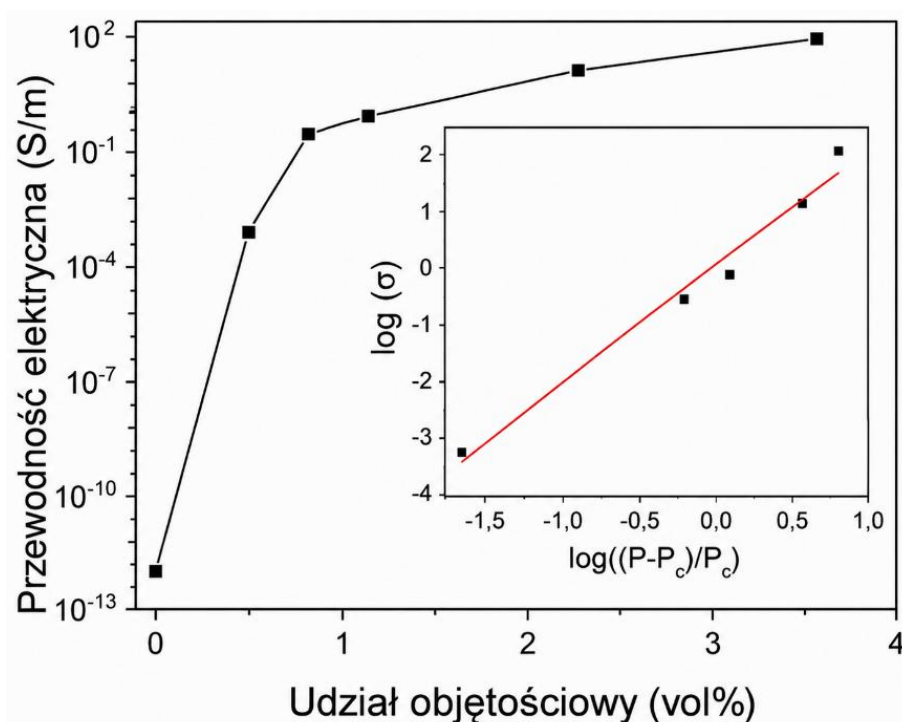
W grupie nanonapełniaczy przewodzących dominują układy węglowe: nanorurki węglowe, nanowłókna węglowe, grafen oraz nanopłytki grafenowe [25]. Mechanizm pojawienia się przewodnictwa ma najczęściej charakter perkolacyjny. Poniżej krytycznego udziału napełniacza kompozyt pozostaje izolatorem, natomiast po przekroczeniu progu perkolacji powstaje ciągła lub quasi - ciągła sieć ścieżek przewodzących, a przewodność rośnie gwałtownie, by następnie zwiększać się wraz ze wzrostem udziału fazy przewodzącej. Zależność tę klasycznie opisuje prawo potęgowe typu (wzór 1) [11,14]:



$$\sigma = \sigma_0 (\varphi - \varphi_c)^t \text{ dla } \varphi > \varphi_c \quad (1)$$

gdzie: σ jest przewodnością kompozytu, φ - udziałem objętościowym napełniacza, φ_c - progiem perkolacji, a t - wykładnikiem zależnym od wymiarowości i architektury sieci przewodzącej.

Przykładową zależność przewodności elektrycznej kompozytu polimerowego z nanonapełniaczem węglowym od udziału objętościowego fazy przewodzącej, z wyraźnie zaznaczonym progiem perkolacji, przedstawiono na rys. 1.2 [26].



Rys. 1.2. Zależność przewodności elektrycznej kompozytu polimerowego z dodatkiem grafenu od udziału objętościowego nanonapełniacza

W praktyce φ_c nie jest wartością stałą, lecz parametrem silnie zależnym od geometrii napełniacza, w szczególności jego współczynnika kształtu, jakości dyspersji, orientacji podczas formowania, oporu kontaktowego w węzłach sieci oraz historii ścinania stopu w procesie przetwórstwa [27]. Szczególnie korzystne pod względem niskiego φ_c są nanorurki węglowe, ponieważ ich wysoki współczynnik kształtu sprzyja domykaniu sieci przewodzącej przy małych zawartościach, pod warunkiem ograniczenia aglomeracji i nadmiernego skracania nanorurek podczas mieszania. W przeglądach literaturowych i pracach eksperymentalnych konsekwentnie podkreśla się, że wynikowa przewodność kompozytów z nanorurkami węglowymi jest wypadkową nie tylko stężenia, ale przede wszystkim jakości dyspersji,



zachowania efektywnej długości nanorurek oraz rezystancji kontaktowej w obrębie sieci [19,20].

W przypadku grafenu i nanopłytek grafenowych mechanizm perkolacyjny jest analogiczny, jednak architektura sieci częściej przyjmuje charakter płatkowy. O przewodnictwie w dużym stopniu decydują stopień rozwarstwienia i rozproszenia napełniacza, nakładanie się płatków, ich orientacja w polu przepływu, prowadząca do anizotropii właściwości oraz bariery międzywarstwowe tworzone przez cienkie warstwy polimeru. Tłumaczy to, dlaczego kompozyty grafenowe mogą skutecznie poprawiać przewodnictwo elektryczne, przewodnictwo cieplne i zdolność ekranowania EMI, ale pozostają silnie wrażliwe na sposób formowania mikrostruktury, na przykład podczas wtryskiwania, wytłaczania lub druku, który może preferencyjnie orientować płatki [28].

Z punktu widzenia projektowania materiału kluczowe znaczenie mają trzy zagadnienia technologiczne związane z wytwarzaniem kompozytów przewodzących zawierających nanonapełniacze. Po pierwsze, nanonapełniacze wykazują silną tendencję do aglomeracji, co zwykle zwiększa lepkość stopu, podnosi rozrzut wyników i często prowadzi do wzrostu progu perkolacji, ponieważ zamiast jednorodnie rozproszonej sieci przewodzącej powstają lokalne skupiska nanonapełniacza. Po drugie, funkcjonalizacja powierzchni nanonapełniaczy może poprawiać ich zwilżanie i stabilizować dyspersję, ale jednocześnie bywa źródłem dodatkowych barier kontaktowych, zwiększających rezystancję na styku cząstek, co może obniżać przewodność przy tym samym ϕ . Po trzecie, parametry mieszania i formowania decydują o tym, czy sieć przewodząca pozostanie ciągła, czy też zostanie rozrywana wskutek orientacji, segregacji cząstek lub nadmiernego ścinania podczas procesu [19,28].

W konsekwencji nanonapełniacze przewodzące wykorzystuje się najczęściej wtedy, gdy celem nie jest maksymalna przewodność, lecz uzyskanie określonego i powtarzalnego poziomu przewodnictwa, na przykład w materiałach ESD, antystatycznych lub ekranujących EMI, przy możliwie małym dodatku fazy obcej i ograniczonym wpływie na okno przetwórcze oraz właściwości mechaniczne [20,28].

1.3. Materiały polimerowe do selektywnego wytwarzania ścieżek przewodzących na powierzchni wyrobów

Klasyczne podejście do uzyskania przewodzących kompozytów polimerowych polega na wprowadzeniu do osnowy takiej ilości napełniacza, aby w całej objętości materiału wytworzyła się sieć perkolacyjna. Rozwiązanie to jest proste koncepcyjnie, ale w praktyce często wymaga wysokich udziałów fazy przewodzącej, co zwiększa gęstość materiału,

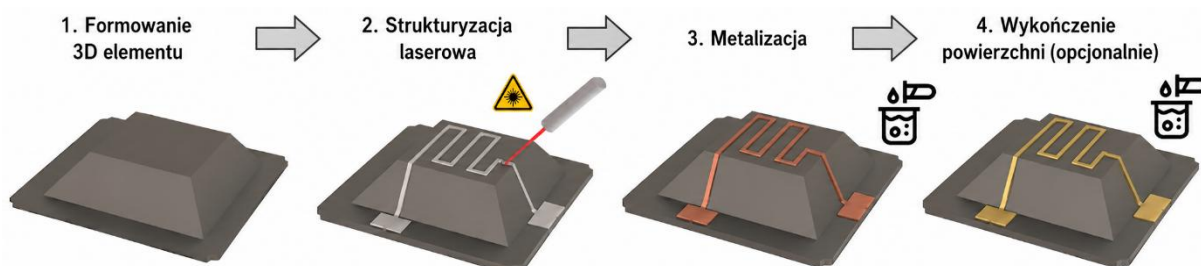


pogarsza płynność stopu, zwiększa zużycie elementów układu uplastyczniającego i zwykle obniża udarność kompozytu. Z tego względu w wielu zastosowaniach rozwija się podejście alternatywne, w którym funkcja przewodząca realizowana jest lokalnie, podczas gdy materiał w objętości zachowuje charakter dielektryczny oraz typowe właściwości konstrukcyjne [29,30].

Istotą podejścia nieperkolacyjnego jest rozdzielenie funkcji mechanicznej i elektrycznej w obrębie jednego wyrobu. Przewodnictwo nie wynika tu z obecności ciągłej sieci przewodzącej w całym przekroju, lecz z wytworzenia przewodzącej warstwy lub ścieżek w ściśle zdefiniowanych obszarach, najczęściej na powierzchni. W konsekwencji udział dodatków przewodzących można ograniczyć do poziomu akceptowalnego z punktu widzenia wymagań przetwórczych i mechanicznych, a parametry elektryczne są w dużej mierze projektowane geometrycznie przez przebieg i rozmieszczenie ścieżek, a nie wyłącznie przez stężenie napełniacza.

W podejściu opartym na lokalnym wytwarzaniu ścieżek przewodzących kluczowe znaczenie ma to, aby materiał podłoża, obejmujący osnowę oraz ewentualne dodatki funkcjonalne, umożliwiał selektywną aktywację wybranych obszarów powierzchni, przy jednoczesnym zachowaniu stabilności wymiarowej i odporności eksploatacyjnej. O skuteczności rozwiązania decydują zatem nie tylko właściwości elektryczne, lecz przede wszystkim stan powierzchni po formowaniu oraz trwałość połączenia warstwa przewodząca - podłoże w warunkach obciążeń termicznych i mechanicznych [31,32].

W technologiach 3D - MID, czyli trójwymiarowych formowanych układów zintegrowanych z obwodami przewodzącymi (ang. *Three-Dimensional Molded Interconnect Devices*), podłoże polimerowe pełni równocześnie funkcję elementu konstrukcyjnego oraz dielektrycznego nośnika ścieżek przewodzących. W praktyce oznacza to, że dobór materiału nie może opierać się wyłącznie na kryteriach typowych dla przetwórstwa wtryskowego, takich jak płynność, skurcz czy udarność, lecz musi uwzględniać możliwość uzyskania powtarzalnej lokalnej funkcji przewodzącej oraz trwałości połączenia ścieżka-podłoże w całym łańcuchu procesu, obejmującym formowanie, aktywację, funkcjonalizację, montaż i eksploatację. Schematyczne przedstawienie procesu LDS (ang. *Laser Direct Structuring*), prowadzącego do lokalnego wytwarzania ścieżek przewodzących na polimerowym nośniku 3D, przedstawiono na rys. 1.3 [33].



Rys. 1.3. Schemat procesu LDS stosowanego do wytwarzania ścieżek przewodzących na trójwymiarowym podłożu polimerowym: (1) wytworzenie korpusu 3D, (2) strukturuowanie laserowe wybranych obszarów powierzchni, (3) metalizowanie aktywowanych ścieżek oraz (4) wykończenie powierzchni

W przypadku wytwarzania addytywnego (druku 3D) wymagania materiałowe są bardziej złożone niż w klasycznych technologiach przetwórstwa polimerów, ponieważ sama technologia wprowadza anizotropową mikrostrukturę oraz typowe defekty wynikające z warstwowego sposobu budowy elementu. Materiał musi jednocześnie spełniać kryteria drukowalności, takie jak stabilna ekstruzja filamentu, powtarzalna średnica, kontrolowany skurcz i odpowiednia adhezja międzywarstwowa, oraz zapewniać możliwość kontrolowanej lokalnej funkcjonalizacji warstwy wierzchniej. W praktyce szczególnie użyteczne są takie osnowy, które umożliwiają stabilny druk, tolerują obecność dodatków funkcjonalnych bez gwałtownego pogorszenia adhezji międzywarstwowej oraz pozwalają na aktywację warstwy wierzchniej bez nadmiernej degradacji lub osłabienia mechanicznego podłoża [34-38].

W konsekwencji materiały przeznaczone do technologii 3D-MID/LDS oraz FDM należy traktować nie jako pojedynczą grupę tworzyw, lecz jako układy technologiczne, w których osnowa, dodatki (jeżeli są stosowane) oraz sposób lokalnej aktywacji są wzajemnie dopasowane [39-41]. Szczegółowe zagadnienia związane z przygotowaniem powierzchni, aktywacją oraz technikami metalizowania omówiono w kolejnych podrozdziałach.

1.4. Znaczenie metalizowania powierzchni tworzyw polimerowych

Metalizowanie tworzyw polimerowych ma w praktyce dwa główne uzasadnienia: funkcjonalne i użytkowo - estetyczne. W ujęciu funkcjonalnym warstwa metaliczna umożliwia nadanie materiałom polimerowym właściwości nieosiągalnych dla samej osnowy, takich jak przewodnictwo elektryczne, zdolność ekranowania zakłóceń elektromagnetycznych, ochrona przed wyładowaniami elektrostatycznymi, a także możliwość lutowania, zgrzewania oporowego oraz realizacji połączeń elektrycznych bez stosowania dodatkowych wkładek metalowych. W ujęciu użytkowym metalizowanie zwiększa odporność na ścieranie, zarysowania i lokalne obciążenia kontaktowe, natomiast w zastosowaniach dekoracyjnych



pozwała uzyskać efekt metalicznego wykończenia przy zachowaniu małej masy oraz swobody kształtowania geometrii wyrobu [42-44].

Z punktu widzenia elektroniki i mechatroniki metalizowane tworzywa umożliwiają integrację funkcji mechanicznych i elektrycznych w jednym elemencie, co ogranicza liczbę komponentów i operacji montażowych oraz sprzyja miniaturyzacji całych modułów i układów funkcjonalnych, szczególnie w rozwiązaniach typu 3D-MID. Jednocześnie metalizowanie polimerów wymaga rygorystycznej kontroli przygotowania warstwy wierzchniej oraz parametrów procesu, ponieważ warstwa metaliczna powinna zachować odpowiednią adhezję mimo różnic współczynników rozszerzalności cieplnej, zmian temperatury i wilgotności oraz działania obciążeń mechanicznych.

Najbardziej rozpowszechnioną i historycznie najdłużej stosowaną metodą metalizowania tworzyw polimerowych jest proces chemiczno-galwaniczny, rozwinięty pierwotnie głównie dla ABS [45]. Klasyczny schemat obejmuje przygotowanie powierzchni, wytworzenie warunków adhezyjnych i aktywację, następnie osadzanie bezprądowe cienkiej warstwy zarodkowej, zwykle Cu lub Ni , a później, zależnie od wymagań, pogrubianie elektrochemiczne. Równolegle rozwijały się techniki osadzania z fazy gazowej, takie jak PVD oraz CVD, a także procesy selektywne, w których mechanizm funkcjonalizacji uzyskuje się lokalnie, między innymi z wykorzystaniem obróbki laserowej [42,43,46,47].

Istotnym czynnikiem kształtującym współczesny rozwój technologii metalizowania są uwarunkowania środowiskowe i regulacyjne. W przemysłowych procesach metalizowania polimerów dąży się do ograniczania lub eliminowania rozwiązań opartych na związkach chromu (Cr), w szczególności $Cr(VI)$, stosowanych między innymi w operacjach trawienia ABS. W konsekwencji intensywnie opracowuje się i wdraża alternatywy bezchromowe, układy oparte na innych utleniaczach, a także rozwiązania bazujące na chemii $Cr(III)$ w zastosowaniach dekoracyjnych [48-51].

Skuteczność metalizowania polimerów zależy nie tylko od doboru metody osadzania, lecz także od stanu warstwy wierzchniej podłoża oraz kompatybilności układu metal-polimer w warunkach procesu i eksploatacji. Z tego względu przygotowanie powierzchni, aktywacja oraz dobór techniki metalizowania należy traktować jako elementy jednego, zintegrowanego układu technologicznego. Zagadnienia te omówiono szerzej w podrozdziałach 1.5 - 1.7 [52-56].

1.5. Przygotowanie tworzyw polimerowych do metalizowania

Przygotowanie powierzchni do metalizowania bezprądowego obejmuje zwykle kilka kolejnych etapów technologicznych: oczyszczanie i odtłuszczenie podłoża, modyfikację warstwy wierzchniej, najczęściej przez trawienie chemiczne lub obróbkę fizykochemiczną, aktywację powierzchni przez wytworzenie centrów katalitycznych oraz właściwe osadzanie warstwy metalicznej z kąpieli bezprądowej. Kolejność i intensywność poszczególnych etapów zależą od rodzaju polimeru, wymaganej adhezji powłoki oraz docelowej funkcji metalizowanej powierzchni. Schemat kolejnych etapów przygotowania powierzchni polimeru do metalizowania bezprądowego przedstawiono na rys. 1.4.



Rys. 1.4. Schemat kolejnych etapów przygotowania powierzchni polimeru do metalizowania bezprądowego: oczyszczanie, trawienie, aktywacja oraz osadzanie warstwy metalicznej

Pierwszym etapem przygotowania powierzchni jest usunięcie zanieczyszczeń oraz warstw o niskiej spójności, które mogłyby ograniczać bezpośredni kontakt podłoża z osadzaną powłoką metaliczną. W praktyce eliminuje się pozostałości środków rozdzielających po formowaniu, warstwy powstające wskutek migracji niskocząsteczkowych dodatków technologicznych, zanieczyszczenia organiczne, takie jak tłuszcze i pyły, oraz produkty starzenia i utleniania warstwy wierzchniej. Niedostateczna skuteczność tego etapu może prowadzić do uzyskania powłok pozornie ciągłych, lecz wykazujących obniżoną i słabo powtarzalną adhezję, która ulega dalszej degradacji między innymi po cyklach cieplnych lub w warunkach podwyższonej wilgotności [57,58].

Oczyszczanie i odtłuszczenie prowadzi się najczęściej w roztworach wodnych, alkalicznych lub detergentowych, a w uzasadnionych przypadkach stosuje się również odtłuszczenie rozpuszczalnikowe jako etap pomocniczy. W warunkach produkcyjnych kluczowe znaczenie ma kontrola parametrów procesu, w szczególności stężenia kąpieli, temperatury, czasu kontaktu, intensywności i sekwencji płukań oraz jakości wody. Etap płukania ma znaczenie krytyczne, ponieważ pozostałości środków myjących mogą tworzyć warstwę separującą, pogarszać zwilżanie powierzchni oraz obniżać skuteczność kolejnych etapów aktywacji [57,58].



Trawienie chemiczne pełni funkcję odmienną od samego oczyszczania. Jego celem jest modyfikacja warstwy wierzchniej w sposób sprzyjający adhezji, przez kontrolowaną oksydację, rozwinięcie topografii oraz zwiększenie udziału polarnych grup funkcyjnych na powierzchni. W przypadku ABS klasycznym mechanizmem tworzenia warunków adhezyjnych jest selektywne utleniające naruszenie i częściowe usunięcie fazy elastomerowej w warstwie przypowierzchniowej, co prowadzi do powstania mikroporowatości i umożliwia mechaniczne zakotwienie powłoki. W przypadku innych polimerów dąży się zwykle przede wszystkim do zwiększenia energii powierzchniowej i liczby miejsc aktywnych odpowiedzialnych za oddziaływanie międzyfazowe, przy jednoczesnym ograniczeniu degradacji i osłabienia warstwy wierzchniej [59].

Aktywacja powierzchni stanowi etap przygotowania, w którym na uprzednio oczyszczonym i zmodyfikowanym podłożu wytwarza się lub osadza centra katalityczne umożliwiające inicjację osadzania metalu z kąpeli bezprądowej. W metalizowaniu bezprądowym sama zwilżalność i podwyższona energia powierzchniowa nie są wystarczające. Konieczna jest obecność katalitycznie aktywnych miejsc, na których zachodzi początkowa reakcja redukcji jonów metalu i powstają pierwsze zarodki warstwy metalicznej, umożliwiające dalszy wzrost powłoki.

W praktyce stosuje się kilka głównych grup metod aktywacji. Najbardziej rozpowszechnione rozwiązania bazują na sekwencji sensybilizacji i aktywacji, w której po adsorpcji jonów cyny(II) (Sn^{2+}) wprowadza się na powierzchnię podłoża katalityczne centra palladu metalicznego (Pd^0), powstające w wyniku redukcji jonów Pd^{2+} lub kompleksów palladu(II). Centra te inicjują następnie bezprądowe osadzanie warstwy metalicznej, zwykle Cu lub Ni .

Alternatywnie stosuje się aktywację przez bezpośrednie osadzanie lub immobilizację nanocząstek metali katalitycznych, takich jak Pd , Ag lub Cu , na powierzchni, a także podejścia oparte na warstwach pośrednich pełniących funkcję redukującą lub chelatującą. Przykładem są warstwy polimerowe lub organiczne zdolne do wiązania jonów metali i ich częściowej redukcji. W układach selektywnych wykorzystuje się ponadto aktywację energią, w której bodziec, na przykład promieniowanie laserowe, powoduje lokalne wytworzenie centrów katalitycznych lub zmianę chemii i topografii powierzchni w stopniu umożliwiającym inicjację osadzania wyłącznie w zadanych obszarach [60].

W technologiach selektywnych aktywacja musi być ograniczona do ściśle określonych obszarów powierzchni, odpowiadających projektowanemu przebiegowi ścieżek przewodzących. Oznacza to, że materiał oraz sposób obróbki powinny wytwarzać



wystarczające zróżnicowanie właściwości chemicznych i/lub strukturalnych między obszarami aktywowanymi i nieaktywowanymi, tak aby osadzanie metalu zachodziło wyłącznie w miejscach docelowych. Zbyt małe zróżnicowanie właściwości powierzchni prowadzi do osadzania metalu poza obszarem projektowanym, natomiast zbyt intensywna aktywacja może powodować lokalną degradację warstwy wierzchniej, obserwowaną m.in. jako spadek wytrzymałości adhezyjnej w próbach przyczepności [47,56].

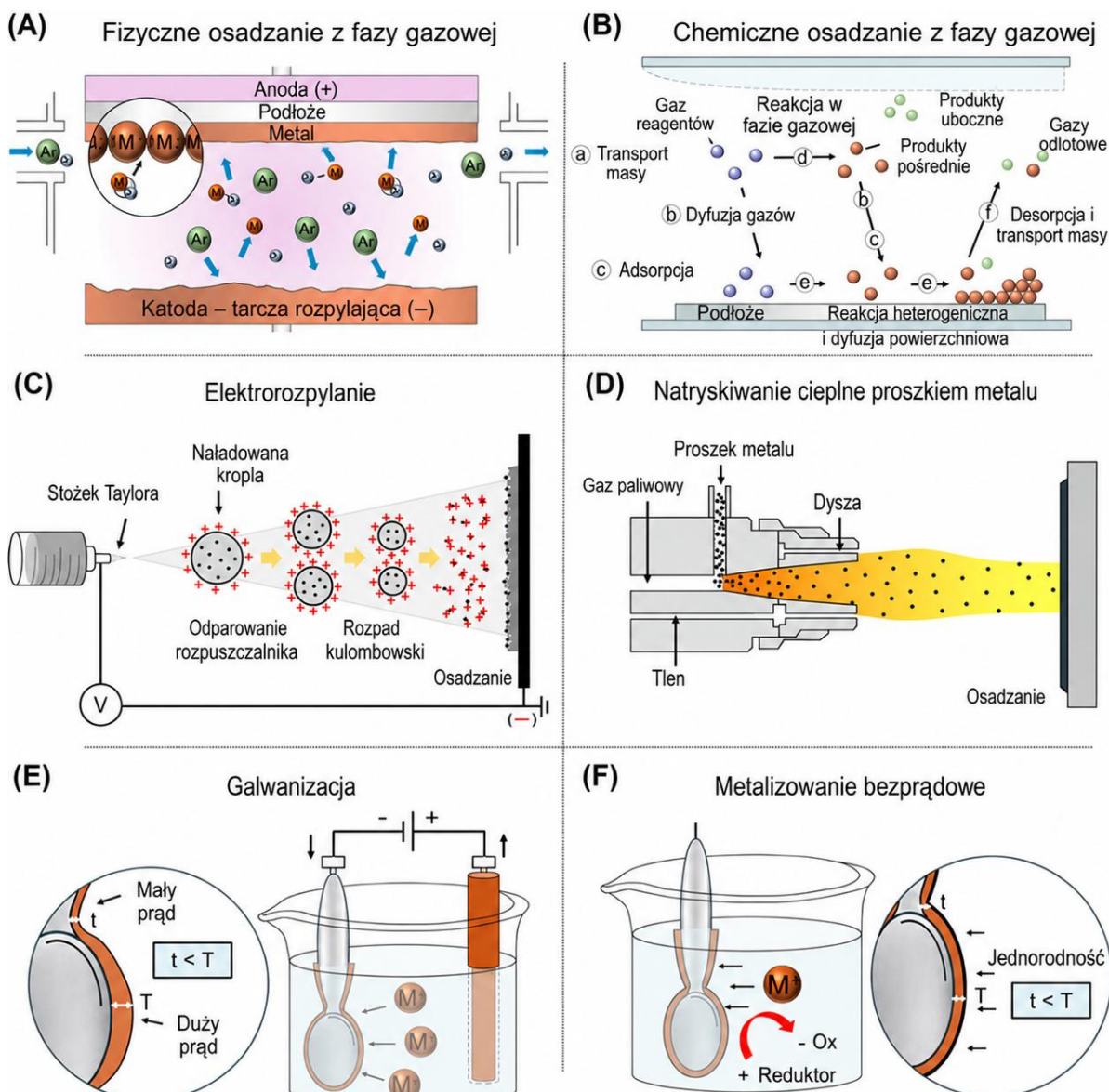
O skuteczności aktywacji decydują w szczególności stan warstwy wierzchniej po trawieniu, zwilżalność kąpielą aktywującą, jednorodność rozmieszczenia centrów katalitycznych oraz stabilność tych centrów w kolejnych etapach płukania i podczas ekspozycji na kąpiel metalizującą [61].

Skutkiem prawidłowo przeprowadzonej aktywacji jest wytworzenie na powierzchni podłoża centrów katalitycznych zdolnych do inicjowania bezprądowej redukcji jonów metalu w kolejnym etapie procesu. Początkowo osadzanie zachodzi lokalnie, w sąsiedztwie tych centrów, prowadząc do powstawania rozproszonych zarodków warstwy metalicznej. W miarę postępu procesu zarodki te rozrastają się i łączą ze sobą, tworząc ciągłą powłokę metaliczną. Jakość aktywacji, gęstość centrów katalitycznych oraz ciągłość powstającej warstwy mają istotne znaczenie zarówno dla jednorodności osadzania, jak i dla trwałości układu metal - polimer [57,60-63].

1.6. Techniki metalizowania tworzyw polimerowych

Metalizowanie tworzyw polimerowych może być prowadzone z wykorzystaniem metod fizycznych, chemicznych oraz elektrochemicznych. Do najczęściej opisywanych technik należą metody metalizowania bezprądowego, metalizowania elektrochemicznego, fizycznego osadzania z fazy gazowej (PVD), chemicznego osadzania z fazy gazowej (CVD), natrysk elektrohydrodynamiczny oraz procesy trawienia chemicznego wspomaganego metalem.

Schematyczne zestawienie wybranych technik metalizowania powierzchni polimerów przedstawiono na rys. 1.5 [64].



Rys. 1.5. Schematyczne zestawienie wybranych technik metalizowania polimerów: (A) PVD, (B) CVD, (C) natrysk elektrohydrodynamiczny, (D) chemiczne trawienie wspomagane metalem, (E) metalizowanie elektrochemiczne oraz (F) metalizowanie bezprądowe

Metalizowanie bezprądowe obejmuje chemiczne osadzanie metalu z roztworów wodnych bez udziału zewnętrznego źródła prądu. W odniesieniu do podłoży polimerowych technika ta ma szczególne znaczenie, ponieważ po uprzedniej aktywacji umożliwia wytwarzanie ciągłych warstw metalicznych również na powierzchniach nieprzewodzących i o złożonej geometrii. Najczęściej osadza się w ten sposób warstwy *Cu*, *Ni* lub warstwy stopowe, na przykład *Ni – P*. Dobór składu kąpeli metalizującej, obejmującego źródło jonów metalu, reduktor, związki kompleksujące, stabilizatory i regulatory pH, zależy od wymaganej przewodności elektrycznej, odporności korozyjnej, struktury powłoki oraz przewidywanych



etapów dalszej obróbki [65]. Szczegółowe mechanizmy chemiczne oraz przebieg osadzania bezprądowego omówiono w podrozdziale 1.7.

O szerokim wykorzystaniu metalizowania bezprądowego decyduje przede wszystkim możliwość uzyskania powłoki ciągłej, jednorodnej i dobrze związanej z podłożem. W procesie tym szczególnie istotne znaczenie ma stan warstwy wierzchniej po przygotowaniu powierzchni, w tym jej czystość, topografia i charakter chemiczny. Równie ważna jest obecność centrów katalitycznych oraz ich jednorodne rozmieszczenie na powierzchni podłoża. Kolejnym istotnym czynnikiem jest stabilność kąpieli metalizującej, zależna m.in. od temperatury, pH, stopnia kompleksowania jonów metalu oraz kinetyki narastania warstwy. Typowym ograniczeniem metalizowania bezprądowego jest wysoka wrażliwość procesu na odchylenia parametrów technologicznych oraz czystość kolejnych etapów przygotowania i osadzania. Niewystarczające płukanie, zanieczyszczenia organiczne lub wahania parametrów kąpieli mogą prowadzić do obniżenia wytrzymałości adhezyjnej powłoki, wzrostu porowatości osadzonej warstwy lub niepożądanego osadzania metalu poza obszarem docelowym [44].

Metalizowanie elektrochemiczne, czyli galwaniczne, polega na osadzaniu metalu z kąpieli elektrolitycznej pod wpływem prądu zewnętrznego, przy czym metalizowany przedmiot pełni funkcję katody. W odniesieniu do podłoży polimerowych podstawowym ograniczeniem tej metody jest brak przewodnictwa elektrycznego tworzywa. Dlatego proces ten w przypadku metalizowania materiałów polimerowych wymaga uprzedniego nadania powierzchni przewodności, najczęściej przez wytworzenie ciągłej warstwy zarodkowej metodą bezprądową lub przez zastosowanie innej warstwy przewodzącej umożliwiającej zamknięcie obwodu elektrycznego.

Zaletą metalizowania galwanicznego jest wysoka wydajność narastania powłoki, relatywnie łatwe uzyskiwanie większych grubości oraz możliwość kształtowania właściwości warstwy przez dobór gęstości prądu, charakteru przebiegu prądowego oraz składu i parametrów kąpieli. W kontekście metalizowania polimerów ograniczeniem pozostają naprężenia w układzie metal-polimer, wynikające między innymi z niedopasowania współczynników rozszerzalności cieplnej, co powoduje, że wraz ze wzrostem grubości i sztywności powłoki rośnie ryzyko inicjacji odspajania podczas cykli temperaturowych lub obciążeń mechanicznych. Z tego względu w rozwiązaniach inżynierskich często stosuje się układy wielowarstwowe, w których warstwa zarodkowa lub pośrednia odpowiada za adhezję do podłoża, natomiast kolejne warstwy budują docelową przewodność oraz odporność na działanie czynników zewnętrznych [66].



Metody próżniowe PVD i CVD należą do technik osadzania cienkich warstw z udziałem fazy gazowej, w których materiał powłoki jest dostarczany do powierzchni podłoża w postaci atomów, cząsteczek lub klastrów, a następnie ulega kondensacji, jak w PVD, lub powstaje w wyniku reakcji chemicznych prekursorów na powierzchni, jak w CVD. W przypadku PVD materiał źródłowy jest odparowywany lub rozpylany i transportowany w warunkach obniżonego ciśnienia do podłoża, gdzie tworzy warstwę w wyniku kondensacji. W CVD warstwa jest generowana w wyniku heterogenicznych reakcji chemicznych zachodzących na powierzchni podłoża z udziałem gazowych prekursorów dostarczanych do strefy procesu. W obu przypadkach możliwe jest wytwarzanie cienkich powłok metalicznych o wysokiej czystości i jednorodności oraz precyzyjnie sterowanej grubości i składzie, przy jednoczesnej kontroli parametrów mikrostruktury, takich jak gęstość, porowatość czy udział defektów [59,67].

W metalizowaniu polimerów metody próżniowe są szczególnie użyteczne wtedy, gdy wymagana jest cienka warstwa o wysokiej gładkości oraz właściwościach barierowych lub funkcjonalnych, na przykład refleksyjnych, a także w zastosowaniach, w których kluczowe znaczenie mają wysoka powtarzalność procesu i kontrola grubości w skali nano- i mikrometrycznej. Ograniczeniem jest jednak to, że warstwy PVD/CVD często mają niewielką grubość i mogą nie zapewniać wymaganej obciążalności prądowej w roli roboczych ścieżek przewodzących. Ponadto ich adhezja do podłoża polimerowego w wielu przypadkach wymaga odpowiedniego przygotowania powierzchni oraz zastosowania warstw pośrednich, pełniących funkcję adhezyjną lub barierową. Dodatkowo część procesów CVD wymaga temperatur przekraczających zakres stabilności termicznej i chemicznej typowych termoplastów.

Częściową odpowiedzią na te ograniczenia są modyfikacje procesów CVD, w tym MOCVD (ang. *metal-organic chemical vapor deposition*), w których wykorzystuje się lotne prekursory metaloorganiczne. Metoda ta umożliwia precyzyjną kontrolę składu chemicznego i grubości osadzonej warstwy oraz, w zależności od zastosowanego prekursora, może obniżać temperaturę procesu w porównaniu z klasycznymi wariantami CVD. Nie eliminuje jednak podstawowych ograniczeń technologii gazowych, takich jak wysoki koszt aparatury i prekursorów, konieczność ścisłej kontroli atmosfery reakcyjnej, ograniczona przepustowość oraz ryzyko degradacji podłoża polimerowego w przypadku zbyt wysokiej temperatury lub zbyt reaktywnych produktów pośrednich. Z tego względu w zastosowaniach wymagających wytwarzania roboczych ścieżek przewodzących na podłożach polimerowych metody próżniowe i gazowe pełnią częściej funkcję technologii do nanoszenia cienkich warstw



funkcjonalnych lub pośrednich niż podstawowej metody budowania grubszych przewodzących struktur. W ujęciu wdrożeniowym istotnymi barierami pozostają koszty aparatury, ograniczona przepustowość oraz konieczność prowadzenia procesu w warunkach kontrolowanej atmosfery lub obniżonego ciśnienia.

Techniki natryskowe obejmują nanoszenie metalu lub materiałów przewodzących w postaci cząstek na podłoże polimerowe, między innymi metodami natrysku cieplnego oraz przez aplikację powłok ciekłych na bazie farb, lakierów i past przewodzących [68]. Drukowane ścieżki przewodzące wytwarza się przez nanoszenie kompozycji zawierających przewodzące fazy stałe, takie jak *Ag*, *Cu* czy materiały węglowe, z udziałem spoiwa polimerowego, metodami sitodruku, fleksografii, druku atramentowego lub dozowania, zależnie od reologii układu i wymaganej geometrii. Metody te charakteryzują się wysoką szybkością wytwarzania, dobrą skalowalnością oraz dużą elastycznością projektową, zwłaszcza w elektronice drukowanej i elastycznej oraz w aplikacjach, w których nie jest wymagana gruba, jednorodna powłoka metaliczna o parametrach zbliżonych do metalu litego [69,70].

Ograniczeniem technik natryskowych i drukowanego nanoszenia warstw przewodzących jest zazwyczaj niższa przewodność elektryczna w porównaniu z powłokami metalicznymi otrzymywanymi metodami bezprądowymi lub elektrochemicznymi. Wynika to z faktu, że przewodzenie w takich warstwach zależy od utworzenia perkolacyjnej sieci fazy przewodzącej, stopnia upakowania cząstek, jakości kontaktów międzycząstkowych oraz rodzaju i udziału spoiwa. Z perspektywy trwałości eksploatacyjnej krytyczne znaczenie mają również odporność na ścieranie, stabilność rezystancji w warunkach podwyższonej wilgotności i starzenia środowiskowego, zachowanie pod obciążeniem cyklicznym oraz adhezja warstwy do podłoża polimerowego. W zastosowaniach wymagających wysokiej stabilności przewodzenia i dużej trwałości mechanicznej metody natryskowe oraz drukowane są najczęściej stosowane jako rozwiązania dla elementów o umiarkowanych wymaganiach elektrycznych i mechanicznych albo jako warstwy pomocnicze, na przykład podkładowe lub pośrednie [71,72].

Hybrydowe procesy laserowo - chemiczne w metalizowaniu materiałów polimerowych stanowią rozwijający się kierunek technologiczny, łączący lokalną modyfikację warstwy wierzchniej z selektywnym osadzaniem metalu, najczęściej metodą bezprądową. Obróbka laserowa pełni w tym układzie funkcję narzędzia lokalnego adresowania powierzchni: w zadanych obszarach powoduje zmianę topografii oraz składu i struktury chemicznej warstwy wierzchniej albo odsłania i aktywuje komponenty, na przykład dodatki lub fazy katalityczne, które umożliwiają inicjację osadzania metalu. Następnie, w trakcie metalizowania



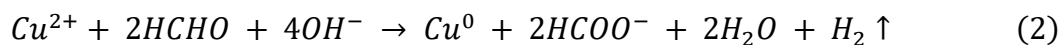
bezprądowego, narastanie warstwy zachodzi wyłącznie w regionach, w których uzyskano wystarczającą aktywność katalityczną i/lub warunki sprzyjające nukleacji, co pozwala wytwarzać ścieżki przewodzące bez stosowania masek oraz bez konieczności metalizowania całej powierzchni [44,59,60].

Zaletą hybrydowych procesów laserowo - chemicznych jest ich przydatność w wytwarzaniu struktur typu 3D - MID, w których funkcje mechaniczne i elektryczne są integrowane w jednym detalu. Element polimerowy może pełnić rolę konstrukcji nośnej, a po selektywnej aktywacji laserowej i metalizowaniu stanowić podłoże dla ścieżek przewodzących i pól kontaktowych. W praktyce kluczowe znaczenie mają: selektywność aktywacji, rozumiana jako różnica zdolności do inicjacji osadzania metalu między obszarami aktywowanymi laserowo i nieaktywowanymi, stabilność tej selektywności w czasie, obejmująca odporność na starzenie powierzchni oraz zmianę zwilżalności i struktury chemicznej warstwy wierzchniej, a także dobór parametrów obróbki laserowej w sposób minimalizujący degradację termiczną i mechaniczne osłabienie warstwy wierzchniej. Kierunek ten jest szczególnie uzasadniony w aplikacjach wymagających selektywnego metalizowania na powierzchniach przestrzennych, w tym elementów o geometrii zakrzywionej, z kanałami lub strukturami funkcjonalnymi, oraz tam, gdzie istotna jest wysoka powtarzalność procesu przy ograniczeniu liczby etapów chemicznego przygotowania całej powierzchni.

1.7. Podstawy chemiczne metalizowania bezprądowego

W praktyce przemysłowej osadzanie bezprądowe Cu jest powszechnie wykorzystywane między innymi w technologiach metalizowania dielektryków oraz do wytwarzania warstw przewodzących w otworach przelotowych PTH (ang. *plated through-hole*) w laminatach PCB. W tego typu procesach duże znaczenie mają kąpiele miedziujące pracujące w środowisku zasadowym, w których reduktorem jest formaldehyd. Ich stosowanie wynika z możliwości prowadzenia autokatalitycznego osadzania Cu na aktywowanych powierzchniach nieprzewodzących, dobrej kontroli szybkości osadzania oraz uzyskiwania ciągłych warstw przewodzących o odpowiedniej przyczepności i jednorodności. W kąpielach tych jony Cu^{2+} są utrzymywane w roztworze dzięki obecności ligandów kompleksujących, co ogranicza ryzyko wytrącania $Cu(OH)_2$. Odczyn zasadowy jest natomiast konieczny, ponieważ kinetyka redukcji formaldehydu i jonów Cu^{2+} jest sprzężona z obecnością jonów OH^- .

Uproszczony zapis bilansowy reakcji bezprądowej redukcji jonów Cu^{2+} formaldehydem w środowisku zasadowym można przedstawić następująco (wzór 2) [73,74]:





Ze względu na konieczność utrzymania jonów Cu^{2+} w roztworze, stabilizacji zasadowego pH oraz kontroli kinetyki redukcji, kąpiel do bezprądowego osadzania miedzi zawiera nie tylko źródło Cu^{2+} , reduktor i związki kompleksujące, lecz także składniki buforujące i alkalizujące, stabilizatory oraz inhibitory, ograniczające samorzutny rozkład kąpeli. Stosuje się również dodatki modyfikujące strukturę osadzonej warstwy, takie jak środki poziomujące, inhibitory wzrostu krystalitów, surfaktanty oraz zwilżacze poprawiające zwilżanie powierzchni i ograniczające defekty związane z wydzielaniem wodoru (H_2) [75,76].

Podłoże polimerowe zasadniczo nie wykazuje aktywności katalitycznej względem bezprądowego osadzania Cu , dlatego proces wymaga wprowadzenia centrów inicjujących, czyli miejsc katalitycznych, na których redukcja jonów Cu^{2+} zachodzi z szybkością wystarczającą do utworzenia pierwszych zarodków metalu. Klasycznie uzyskuje się to przez aktywację powierzchni metalicznymi zarodkami katalitycznymi, najczęściej Pd^0 . Stosowane są również rozwiązania alternatywne, obejmujące zarodki Ag lub Ni , a także uprzednio wytworzoną ultracienką warstwę Cu pełniącą funkcję warstwy zarodkowej.

W ujęciu mechanizmu heterogenicznej katalizy powierzchniowej miejsca aktywne pełnią równocześnie dwie funkcje. Po pierwsze, zwiększają szybkość reakcji przez obniżenie bariery aktywacji etapów utleniania reduktora oraz transferu elektronów do jonów Cu^{2+} . Po drugie, determinują gęstość nukleacji Cu . Wraz ze wzrostem liczby centrów aktywnych na jednostkę powierzchni zwiększa się liczba zarodków, a czas koalescencji wysp metalicznych do jednorodnej warstwy metalu ulega skróceniu, co bezpośrednio wpływa na przewodność oraz jednorodność otrzymywanych ścieżek [77,78].

W przypadku kompozytów polimerowych aktywność powierzchni może wynikać nie tylko z naniesionych katalizatorów, lecz również z obecności funkcjonalnych składników w warstwie wierzchniej, na przykład grup zdolnych do kompleksowania jonów metali oraz stabilizacji zarodków metalu. W rozwiązaniach selektywnych kluczowe znaczenie ma selektywność aktywacji, rozumiana jako wyraźna różnica gęstości miejsc aktywnych między obszarami modyfikowanymi i niemodyfikowanymi. W przeciwnym razie osadzanie Cu może inicjować się również poza obszarem docelowym, prowadząc do poszerzenia strefy metalizowania względem zadanej geometrii [77].

Po wprowadzeniu próbki do kąpeli proces osadzania zwykle rozpoczyna się od heterogenicznej nukleacji na centrach aktywnych, prowadzącej do powstawania dyskretnych zarodków fazy metalicznej, a następnie wysp Cu . W początkowej fazie wzrost jest ograniczony do obszarów, w których na powierzchni występują centra katalityczne. Dopiero po osiągnięciu odpowiedniego stopnia pokrycia powierzchni wyraźnie ujawnia się udział mechanizmu

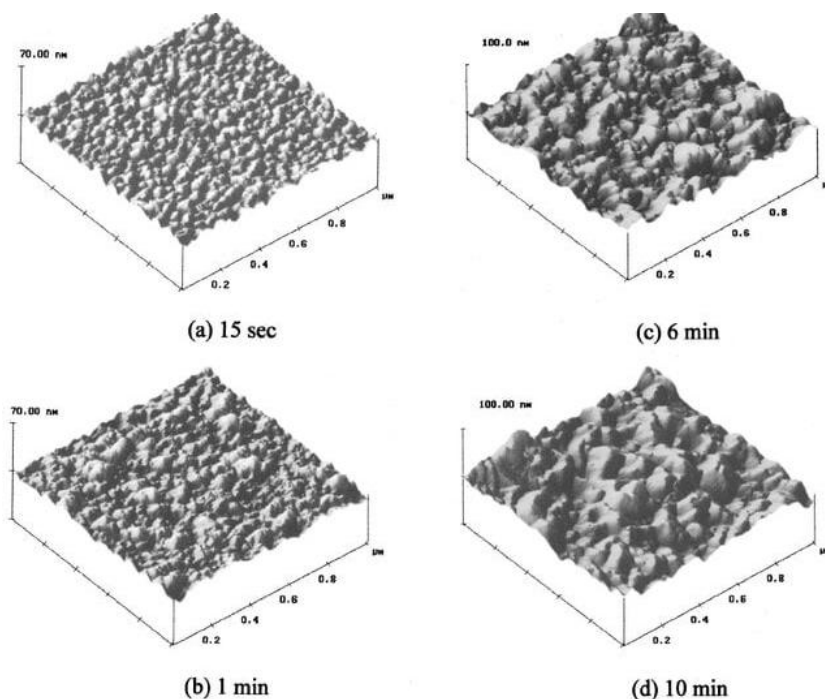


autokatalitycznego. Świeżo osadzona Cu staje się powierzchnią katalitycznie aktywną dla dalszej redukcji jonów Cu^{2+} , co przyspiesza narastanie warstwy [78,79].

Przebieg procesu autokatalitycznego metalizowania bezprądowego można ująć w trzech etapach determinujących jakość powłoki:

1. Zarodkowanie (nukleacja) - liczba i przestrzenny rozkład zarodków oraz wysp Cu odzwierciedlają rozkład miejsc aktywnych na powierzchni podłoża.
2. Koalescencja - wyspy rosną bocznie i łączą się, tworząc sieć przewodzącą; jest to etap krytyczny dla uzyskania ciągłości elektrycznej warstwy.
3. Wzrost warstwy ciągłej - po uzyskaniu ciągłości warstwy dalszy przyrost dotyczy głównie jej grubości, a cechy mikrostruktury i topografii, między innymi wielkość ziaren, chropowatość i porowatość, są w coraz większym stopniu determinowane parametrami kąpeli niż właściwościami samego podłoża.

Przykładową zmianę mikrostruktury warstwy Cu w procesie metalizowania bezprądowego, obejmującą etap zarodkowania, koalescencji i tworzenia filmu ciągłego, przedstawiono na rys. 1.6 [80].



Rys. 1.6. Ewolucja mikrostruktury warstwy Cu w procesie metalizowania bezprądowego: od heterogenicznej nukleacji na miejscach katalitycznych, przez wzrost i koalescencję wysp, do utworzenia ciągłej warstwy metalicznej

W przypadku podłoży polimerowych i kompozytowych dodatkowego znaczenia nabierają takie czynniki, jak niejednorodna zwilżalność, lokalna topografia po aktywacji,



obecność mikroporów i uwięzionych pęcherzyków gazu, a także większa podatność warstwy przypowierzchniowej na odkształcenia oraz zmiany właściwości w warunkach termicznych. W konsekwencji wzrost powłoki może być niejednorodny w skali mikro, zwłaszcza gdy gęstość centrów aktywnych jest zbyt mała do równomiernego zarodkowania metalu i utworzenia ciągłej warstwy na wczesnym etapie osadzania lub gdy powierzchnia wykazuje lokalne różnice energii powierzchniowej [77,78].

Wytrzymałość adhezyjna powłok *Cu* do podłoży polimerowych i kompozytowych jest wypadkową mechanicznego zakotwienia, oddziaływań fizykochemicznych w strefie międzyfazowej oraz poziomu naprężeń własnych w osadzonej warstwie. W praktyce o wytrzymałości adhezyjnej najczęściej decydują skuteczność oczyszczania i przygotowania powierzchni, gęstość oraz jednorodność aktywacji, a także eliminacja słabych warstw pośrednich, takich jak pozostałości środków technologicznych, produkty degradacji czy resztki kąpieli wynikające z niewystarczającego płukania. Jeżeli warstwa *Cu* w fazie inicjacji narasta w postaci wysp i przez dłuższy czas nie osiąga ciągłości, wzrasta podatność na inicjację odpajania pod obciążeniem, ponieważ naprężenia koncentrują się w strefach koalescencji wysp oraz w pobliżu defektów [77,78].

Porowatość i nieciągłości osadzonej powłoki *Cu* wynikają najczęściej z trzech grup przyczyn [61,81,82]:

1. zbyt małej gęstości zarodkowania, czyli niewystarczającej liczby zarodków *Cu* powstających na centrach aktywnych, co utrudnia szybkie utworzenie ciągłej warstwy metalicznej,
2. oddziaływania produktów reakcji w pobliżu powierzchni, w szczególności blokowania miejsc wzrostu przez pęcherzyki H_2 ,
3. lokalnych ograniczeń transportu masy w warstwie dyfuzyjnej, prowadzących do miejscowego obniżenia stężenia Cu^{2+} lub reduktora przy powierzchni.

W praktyce porowatość wzrasta przy zbyt intensywnych warunkach pracy kąpieli, na przykład podwyższonej temperaturze i wysokiej kinetyce procesu, niewystarczającym mieszaniu lub niejednorodnym zwilżaniu mikroobszarów powierzchni.

Mikrostruktura osadzonej warstwy, obejmująca między innymi wielkość ziaren, chropowatość oraz wygląd powierzchni (połysk lub mat), jest silnie zależna od parametrów kąpieli. Temperatura i pH determinują szybkość reakcji redukcji oraz narastania warstwy, natomiast rodzaj i stężenie ligandów kompleksujących regulują aktywność jonów Cu^{2+} oraz ich dostępność w warstwie dyfuzyjnej. Z kolei stabilizatory i dodatki modyfikujące wzrost,

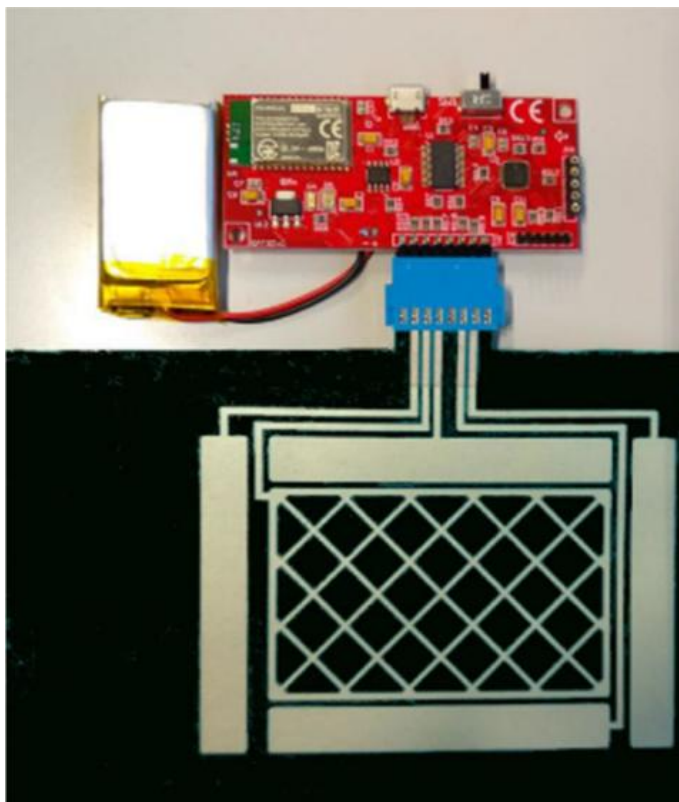


takie jak środki poziomujące oraz inhibitory wzrostu krystalitów, wpływają na gęstość zarodkowania, rozrost ziaren i końcową topografię osadzonej warstwy. W zastosowaniach przewodzących dąży się do uzyskania możliwie ciągłej i jednorodnej warstwy o ograniczonej porowatości i powtarzalnej mikrostrukturze, co przekłada się na stabilną ρ_s oraz mniejsze ryzyko lokalnych nieciągłości w ścieżce [75].

1.8. Zastosowania metalizowanych tworzyw polimerowych

Metalizowane tworzywa polimerowe łączą dwie cechy, które w klasycznych rozwiązaniach zwykle się wykluczają: swobodę kształtowania geometrii i niską masę charakterystyczną dla polimerów oraz przewodnictwo elektryczne i funkcje powierzchniowe charakterystyczne dla metali [83].

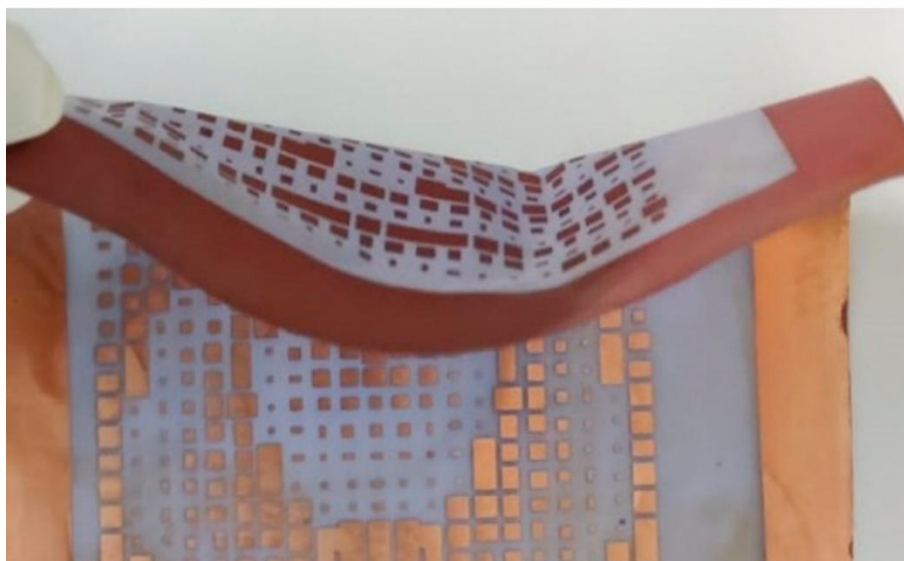
Największe znaczenie mają zastosowania w elektronice i elektrotechnice. Metalizowane podłoża polimerowe stosuje się do wykonywania ścieżek przewodzących, pól masy, kontaktów oraz połączeń w elementach o złożonej geometrii. W technologiach 3D - MID umożliwia to integrację funkcji mechanicznych i elektrycznych w jednym detalu. Obudowa przestaje pełnić wyłącznie rolę pasywną, ponieważ może jednocześnie przenosić obciążenia, utrzymywać komponenty oraz prowadzić połączenia elektryczne. Taka integracja ogranicza liczbę części, skraca montaż i redukuje masę układu, co ma szczególne znaczenie w urządzeniach kompaktowych [84]. Przykład zastosowania metalizowanego podłoża polimerowego w zintegrowanym układzie elektroniki przestrzennej przedstawiono na rys. 1.7 [85].



Rys. 1.7. Przykład zastosowania metalizowanego podłoża polimerowego w układzie 3D - MID - zintegrowany system czujnikowy z przewodzącymi ścieżkami prowadzonymi na nośniku polimerowym

Drugą dużą grupą są zastosowania związane z kompatybilnością elektromagnetyczną. Powłoki metaliczne na polimerach wykorzystuje się do ekranowania EMI, do realizacji warstw odniesienia, takich jak ekran lub masa oraz do ograniczania emisji i podatności na zakłócenia w obudowach elektroniki. W praktyce dotyczy to między innymi elektroniki użytkowej, modułów komunikacyjnych, sterowników oraz urządzeń montowanych w pojazdach, gdzie rosną wymagania środowiskowe, a jednocześnie zwiększa się gęstość upakowania i stopień integracji elektroniki [86].

Istotnym kierunkiem zastosowań są również elementy radiowe wysokiej częstotliwości: anteny i struktury RF (ang. *Radio Frequency*) wykonywane na przestrzennie ukształtowanych podłożach. Metalizowane tworzywa pozwalają projektować anteny dopasowane do geometrii produktu, a nie odwrotnie, co ułatwia miniaturyzację i integrację z obudową. W podobny sposób realizuje się cewki, induktry, elementy do identyfikacji i transmisji, na przykład znaczniki oraz proste układy czujnikowe, w których istotna jest możliwość prowadzenia przewodnika po powierzchni przestrzennej [87]. Przykład elastycznej metalizowanej anteny przedstawiono na rys. 1.8 [88].



Rys. 1.8. Elastyczna metalizowana antena

Metalizowanie znajduje też zastosowanie w ochronie powierzchni i nadawaniu funkcji barierowych. Warstwa metaliczna może ograniczać przenikanie par i gazów, poprawiać odporność na niektóre media, zmieniać własności tribologiczne, a także pełnić funkcję refleksyjną, związaną z odbiciem promieniowania w zakresie widzialnym lub podczerwieni. W praktyce wykorzystuje się to między innymi w elementach o podwyższonych wymaganiach dotyczących stabilności wymiarowej i ochrony powierzchni, w ekranach cieplnych, oprawach i elementach optycznych, a także w opakowaniach funkcjonalnych, w których metalizowanie pełni funkcję zarówno barierową, jak i estetyczną [89-91].

Odrębną i historycznie istotną grupę stanowią zastosowania dekoracyjne, które przez wiele lat były jednym z głównych czynników rozwoju technologii metalizowania polimerów. Uzyskanie efektu metalicznego przy zachowaniu małej masy i odporności korozyjnej podłoża pozostaje istotne w elementach wyposażenia, wykończenia wnętrza, branży AGD oraz motoryzacji. W tym obszarze o przydatności technologii często decydują nie parametry przewodzenia, lecz jednorodność powłoki, jej przyczepność, odporność na ścieranie oraz stabilność wyglądu w czasie [92].



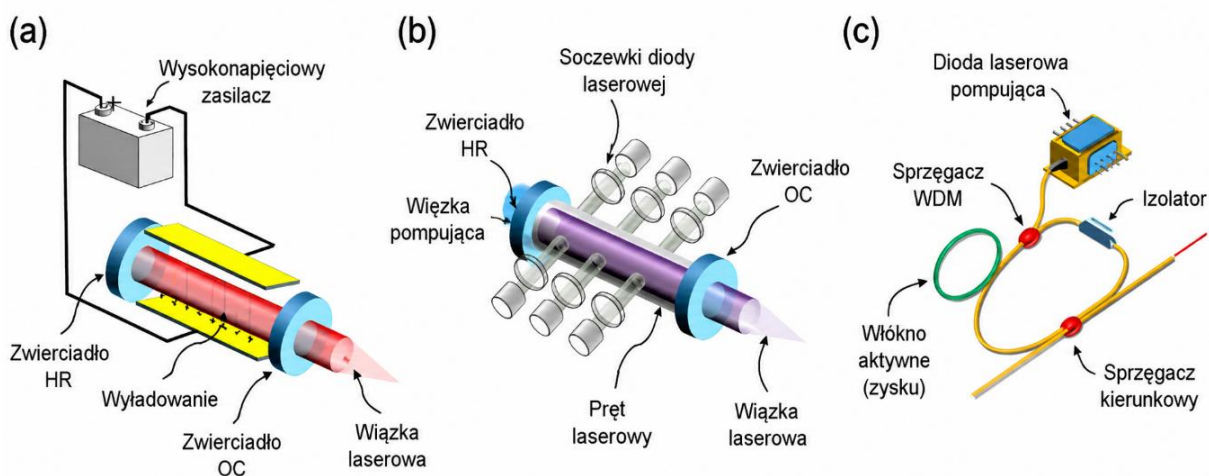
2. Laserowa aktywacja powierzchni kompozytów polimerowych

2.1. Podstawy laserowej modyfikacji materiałów polimerowych

2.1.1. Klasyfikacja laserów stosowanych do obróbki tworzyw polimerowych

Lasery stosowane do obróbki tworzyw polimerowych klasyfikuje się najczęściej według cech determinujących mechanizm depozycji energii oraz dominujący charakter oddziaływania z materiałem. Z praktycznego punktu widzenia najistotniejsze są: rodzaj ośrodka czynnego, długość fali promieniowania, tryb pracy źródła oraz parametry wiązki wpływające na koncentrację energii na powierzchni materiału. Kryteria te pozwalają przewidzieć, czy proces będzie przebiegał głównie jako nagrzewanie i uplastycznienie polimeru, topienie, odparowanie, czy też ablacja warstwy wierzchniej przy ograniczonej strefie wpływu ciepła (SWC) [93].

Ze względu na rodzaj ośrodka czynnego wyróżnia się przede wszystkim lasery gazowe, lasery na ciele stałym, lasery światłowodowe oraz lasery półprzewodnikowe. W grupie laserów gazowych istotne miejsce zajmuje laser CO_2 , szeroko wykorzystywany do cięcia i grawerowania tworzyw, ponieważ wiele polimerów wykazuje wysoką absorpcję promieniowania w zakresie dalekiej podczerwieni. Do tej grupy zalicza się również lasery ekscymerowe emitujące w zakresie ultrafioletu, stosowane zwłaszcza w procesach wymagających bardzo precyzyjnej modyfikacji powierzchni przy jednoczesnym ograniczeniu SWC. Wśród laserów na ciele stałym i światłowodowych szerokie zastosowanie znajdują źródła emitujące promieniowanie o długości fali z zakresu bliskiej podczerwieni, wykorzystywane między innymi do znakowania, mikroobróbki oraz modyfikacji warstwy wierzchniej. Lasery diodowe, ze względu na kompaktową budowę i wysoką sprawność elektrooptyczną, są natomiast często stosowane jako źródła do lokalnego nagrzewania, spawania oraz procesów wymagających stabilnego i kontrolowanego dopływu energii [94,95]. Schematyczne porównanie podstawowych typów laserów stosowanych w obróbce materiałów, klasyfikowanych według rodzaju ośrodka czynnego, przedstawiono na rys. 2.1 [96].



Rys. 2.1. Schematyczne przedstawienie podstawowych typów laserów klasyfikowanych według rodzaju ośrodka czynnego: (a) laser gazowy, (b) laser na ciele stałym oraz (c) laser światłowodowy

Drugim istotnym kryterium klasyfikacji laserów jest długość fali promieniowania, ponieważ determinuje ona mechanizm absorpcji, a tym samym głębokość penetracji optycznej w polimerze oraz udział składowej fotochemicznej i termicznej w procesie. Promieniowanie UV sprzyja procesom wymagającym wysokiej lokalizacji oddziaływania, w których dąży się do kontrolowanej modyfikacji warstwy wierzchniej lub ablacji przy ograniczonym wpływie cieplnym na głębsze warstwy materiału. Zakres widzialny oraz bliska podczerwień są natomiast częściej wykorzystywane w procesach, w których dominują zjawiska termiczne takie jak nagrzewanie, topienie, rekrytalizacja i przepływ stopionego polimeru, przy czym efektywność absorpcji zależy w dużej mierze od obecności dodatków w tym barwników, pigmentów oraz napełniaczy modyfikujących właściwości optyczne kompozytu. Z kolei daleka podczerwień, typowa dla laserów CO_2 , jest szczególnie efektywna w procesach cięcia i grawerowania, choć wymaga starannego doboru parametrów w celu ograniczenia rozszerzenia SWC oraz degradacji termicznej [97].

Istotne znaczenie ma również tryb pracy źródła oraz czas trwania impulsu, ponieważ parametry te wpływają na kinetykę przewodzenia ciepła i skalę strefy oddziaływania. Lasery pracujące w trybie ciągłym lub quasi - ciągłym są typowo stosowane w procesach cięcia i spawania, w których wymagane jest kontrolowane uplastycznienie materiału oraz jego formowanie termiczne. W obróbce impulsowej, wraz ze skracaniem czasu impulsu, wzrasta możliwość ograniczenia dyfuzji ciepła do objętości materiału oraz poprawy precyzji kształtowania geometrii śladu obróbki. Impulsy z zakresu milisekund i mikrosekund sprzyjają topieniu oraz przebudowie warstwy wierzchniej, impulsy nanosekundowe stanowią kompromis



między wydajnością procesu a kontrolą SWC, natomiast impulsy pikosekundowe i femtosekundowe umożliwiają ablację przy minimalnym wpływie cieplnym, kosztem większej złożoności systemu oraz wyższego kosztu aparatury [98].

Z punktu widzenia aplikacyjnego istotne są także parametry wiązki, w szczególności możliwość jej skupienia do małej plamki oraz rozkład energii w przekroju poprzecznym. Parametry te determinują gęstość mocy na powierzchni, a w konsekwencji decydują o tym, czy proces obróbki będzie realizowany jako nagrzewanie, topienie, czy ablacja połączona z usuwaniem materiału. W praktyce inżynierskiej stosuje się także klasyfikację funkcjonalną według zastosowania, wyróżniając lasery przeznaczone do cięcia, spawania, znakowania, grawerowania oraz modyfikacji i aktywacji powierzchni. W tej ostatniej grupie celem jest uzyskanie określonej topografii powierzchni oraz takich zmian składu lub struktury warstwy wierzchniej, które są korzystne dla procesów następnych, na przykład poprawy zwilżalności, zwiększenia adhezji lub inicjacji metalizowania [99-101].

Zestawienie kryteriów klasyfikacyjnych, obejmujących typ źródła, długość fali, tryb pracy oraz parametry wiązki, jest użyteczne, ponieważ umożliwia już na etapie doboru źródła promieniowania oszacowanie dominującego mechanizmu oddziaływania z polimerem, przewidywanych ograniczeń technologicznych, w tym rozmiaru SWC, oraz wstępny dobór parametrów obróbki pod kątem oczekiwanego efektu, takiego jak modyfikacja warstwy wierzchniej, kontrolowana ablacja albo stabilna obróbka termiczna.

2.1.2. Parametry promieniowania istotne w modyfikacji powierzchni

O tym, czy obróbka laserowa polimeru będzie prowadziła głównie do nieablacyjnej modyfikacji warstwy wierzchniej, czy też do usuwania materiału w wyniku ablacji, decyduje lokalna dawka zaabsorbowanej energii przypadająca na jednostkę powierzchni i czasu oraz jej rozkład przestrzenny, zarówno w głąb materiału, jak i w płaszczyźnie powierzchni. Przez nieablacyjną modyfikację warstwy wierzchniej rozumie się tutaj zmianę chemii powierzchni, topografii, zwilżalności lub stopnia odsłonięcia składników kompozytu bez wyraźnego ubytku materiału. Po przekroczeniu progu ablacji dominują natomiast procesy degradacji termicznej, odparowania lub wyrzutu produktów rozkładu, prowadzące do powstania ubytku i silniejszego rozwinięcia powierzchni. Oznacza to konieczność jednoczesnego uwzględnienia parametrów promieniowania sterujących sprzężeniem optycznym w układzie materiał-wiązka, czasem depozycji energii oraz koncentracją energii w plamce i wzdłuż ścieżki skanowania [102].



Podstawowym parametrem promieniowania laserowego jest długość fali (λ), ponieważ determinuje ona współczynnik absorpcji optycznej polimeru lub kompozytu oraz efektywną głębokość wnikania promieniowania. W konsekwencji λ decyduje o tym, czy energia zostanie zaabsorbowana głównie w warstwie wierzchniej, sprzyjając modyfikacji topografii i zmianom chemicznym warstwy wierzchniej, czy też zostanie zdeponowana w większej objętości materiału, co promuje nagrzewanie objętościowe, topienie oraz powiększenie strefy oddziaływania termicznego. W zastosowaniach wymagających selektywnej aktywacji powierzchni i rozwinięcia topografii korzystne jest takie dobranie λ , aby uzyskać wysoką absorpcję w warstwie wierzchniej przy jednoczesnym ograniczeniu przegrzewania podłoża [103].

Drugim krytycznym parametrem oddziaływania promieniowania laserowego jest tryb pracy źródła oraz czas trwania impulsu τ , w przypadku pracy impulsowej. Dla krótkich impulsów energia jest dostarczana w czasie porównywalnym z czasami relaksacji termicznej, co sprzyja lokalnej modyfikacji i ograniczeniu przewodzenia ciepła w głąb materiału. W przypadku impulsów dłuższych oraz pracy ciągłej rośnie udział zjawisk termicznych, takich jak nagrzewanie, topienie i przepływ stopionego polimeru, co często prowadzi do wygładzania mikrostruktury zamiast jej rozwijania. W analizie skali oddziaływania cieplnego stosuje się długość dyfuzji cieplnej w czasie impulsu L_{th} , opisaną zależnością (wzór 3) [104]:

$$L_{th} \approx \sqrt{\alpha\tau} \quad (3)$$

gdzie: L_{th} - długość dyfuzji cieplnej [m], α - dyfuzyjność cieplna materiału [m^2/s], τ - czas trwania impulsu [s].

Mniejsza wartość L_{th} sprzyja ograniczeniu oddziaływania promieniowania laserowego do warstwy wierzchniej materiału oraz zmniejszeniu zasięgu strefy wpływu termicznego.

Z usuwaniem materiału (ablacją) bezpośrednio związane są: natężenie promieniowania (irradiancja, gęstość mocy) I oraz fluencja F (gęstość energii). Dla pracy ciągłej (CW) typowo stosuje się zależność (wzór 4) [105]:

$$I = \frac{P}{A} \quad (4)$$

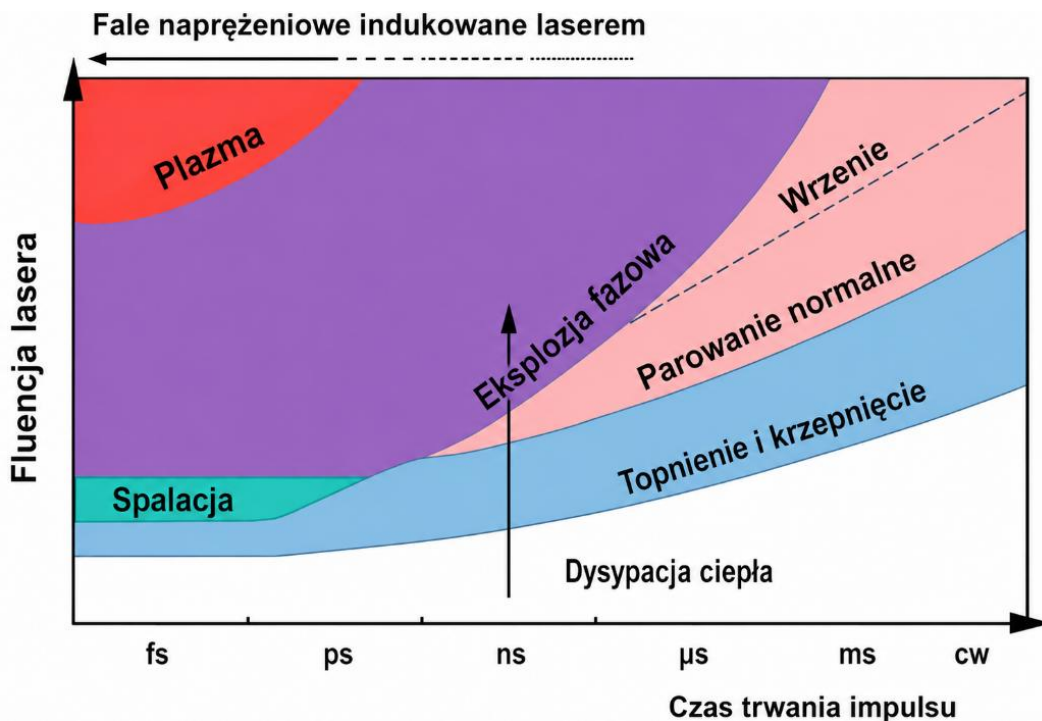
gdzie: I - natężenie promieniowania [W/cm^2], P - moc wiązki padającej na materiał [W], a A - pole plamki na powierzchni [cm^2].

Dla obróbki impulsowej kluczowym parametrem jest fluencja, opisana zależnością (wzór 5) [106]:

$$F = \frac{E_p}{A} \quad (5)$$

gdzie F - fluencja [J/cm^2], E_p - energia impulsu [J], A - pole plamki na powierzchni [cm^2].

Schematyczny wpływ czasu trwania impulsu i F na dominujący charakter oddziaływania laser-material, obejmujący przejście od modyfikacji termicznej do ablacji, przedstawiono na rys. 2.2 [107].



Rys. 2.2. Schemat wpływu czasu trwania impulsu i fluencji na dominujące zjawisko towarzyszące oddziaływaniu promieniowania laserowego z materiałem: nagrzewanie, topnienie, odparowanie i ablacja

W wielu materiałach, w tym w polimerach, obserwuje się próg ablacji (F_{th}), czyli minimalną energię promieniowania przypadającą na jednostkę powierzchni, przy której rozpoczyna się efektywne usuwanie materiału. Poniżej F_{th} dominują procesy modyfikacyjne, takie jak zmiana topografii bez istotnego ubytku materiału, modyfikacje chemiczne oraz lokalne uplastycznienie, natomiast powyżej F_{th} zachodzi efektywne usuwanie materiału poprzez odparowanie, wyrzut stopionych lub rozkładowych produktów oraz degradację termiczną. W polimerach wartość F_{th} zależy od λ , τ , stanu i chropowatości powierzchni,



obecności dodatków absorbujących oraz historii napromieniania, w tym liczby impulsów przypadających na dany obszar [108].

Istotna jest również częstotliwość impulsów f oraz wynikająca z niej moc średnia promieniowania P_{avg} (wzór 6) [109]:

$$P_{avg} = E_p \cdot f \quad (6)$$

gdzie: P_{avg} - moc średnia promieniowania laserowego [W], E_p - energia pojedynczego impulsu [J], f - częstotliwość impulsów [Hz].

Wraz ze wzrostem częstotliwości impulsów f rośnie prawdopodobieństwo akumulacji ciepła, szczególnie wtedy, gdy odstęp czasowy między kolejnymi impulsami jest krótszy od charakterystycznego czasu rozpraszania ciepła z warstwy wierzchniej materiału. W takich warunkach oddziaływanie promieniowania laserowego z materiałem nabiera bardziej termicznego charakteru, co prowadzi do zwiększenia zasięgu SWC oraz może sprzyjać powstawaniu przebarwień, nadtopień i deformacji geometrycznych [98,110].

Dla uzyskania powtarzalnej topografii i jednorodnej modyfikacji powierzchni równie istotne są parametry prowadzenia wiązki, takie jak prędkość skanowania v , odstęp między ścieżkami oraz stopień pokrycia impulsów. Parametry te determinują rzeczywistą dawkę energii na jednostkę powierzchni oraz jednorodność modyfikacji. Nadmierne pokrycie impulsów zwiększa akumulację ciepła i sprzyja wygładzaniu powierzchni lub jej ponownemu przetopieniu, natomiast zbyt małe pokrycie prowadzi do nieciągłości modyfikacji i nierównomiernej aktywacji powierzchni [111].

W procesach modyfikacji i ablacji powierzchni istotna jest również geometria plamki oraz parametry propagacyjne wiązki. Średnica plamki d oraz współczynnik jakości wiązki M^2 , przy czym $M^2 = 1$ dla idealnej wiązki gaussowskiej TEM_{00} , wpływają na minimalny rozmiar ogniska i rozbieżność wiązki, a tym samym na możliwe wartości F i I w obszarze obróbki. Znaczenie ma także rozkład energii w plamce, ponieważ determinuje on jednorodność oddziaływania oraz ryzyko lokalnych przegrzań w centralnej części plamki [110].

Na przebieg laserowej modyfikacji warstwy wierzchniej wpływają także warunki panujące w strefie oddziaływania, w szczególności atmosfera obróbki oraz transport produktów procesu. Podczas ablacji powstaje pióropusz ablacyjny zawierający pary, produkty rozkładu oraz cząstki stałe, który może częściowo ekranować dopływ promieniowania do powierzchni, a przy większej mocy średniej sprzyjać redepozycji produktów na obrabianym obszarze i w jego otoczeniu. Utrzymanie powtarzalnych warunków wymiany gazu oraz skutecznego



usuwania produktów obróbki jest zatem istotne dla stabilności sprzężenia energii, a także dla powtarzalności topografii i stanu chemicznego warstwy wierzchniej [112].

W polimerach obserwuje się również zjawisko inkubacji, polegające na obniżaniu efektywnego progu modyfikacji lub ablacji wraz ze wzrostem liczby impulsów padających na ten sam obszar. Wynika to z kumulacji zmian w warstwie wierzchniej, takich jak wzrost chropowatości, zmiana składu chemicznego oraz tworzenie defektów i centrów absorpcji, które zwiększają absorpcję powierzchniową. W efekcie warunki początkowo bliskie progowym mogą z czasem prowadzić do silniejszej erozji lub niepożądanego ubytku materiału [113].

W obróbce laserowej polimerów parametry promieniowania należy analizować łącznie. λ i czas trwania impulsu determinują mechanizm sprzężenia promieniowania z materiałem oraz głębokość oddziaływania, F i I decydują o możliwości przekroczenia F_{th} , natomiast f i parametry skanowania wpływają na akumulację ciepła oraz jednorodność modyfikacji powierzchni. Takie podejście umożliwia stabilne prowadzenie procesu zarówno w warunkach aktywacji powierzchni, jak i podczas kontrolowanego usuwania warstwy polimeru [98].

2.1.3. Mechanizmy oddziaływania promieniowania laserowego z materiałami polimerowymi

Oddziaływanie promieniowania laserowego z polimerami ma charakter sekwencyjny i obejmuje sprzężenie optyczne, czyli absorpcję oraz odbicie, konwersję energii promieniowania na energię wewnętrzną materiału, najczęściej cieplną, a następnie odpowiedź materiału w postaci zmian chemicznych i strukturalnych warstwy wierzchniej. Jak wcześniej wspomniano mechanizm dominujący zależy od λ , czasu trwania impulsu, dawki energii oraz budowy materiału, to znaczy od tego, czy jest to jednorodny polimer, czy kompozyt zawierający fazę o odmiennych właściwościach optycznych i termicznych [114].

Z perspektywy fizyki oddziaływania promieniowania laserowego z polimerem parametrem rozstrzygającym jest absorpcja promieniowania w materiale, ponieważ determinuje ona zarówno głębokość depozycji energii, jak i udział zjawisk powierzchniowych względem objętościowych. Dla wielu polimerów w zakresie bliskiej podczerwieni absorpcja własna czystej osnowy jest ograniczona, natomiast może istotnie wzrastać w obecności dodatków absorbujących, takich jak barwniki, pigmenty, produkty starzenia oraz napełniacze nieorganiczne lub metaliczne. Dalszy przebieg procesu zależy od transportu ciepła, a więc od przewodnictwa i dyfuzyjności cieplnej materiału, które mogą ograniczać oddziaływanie do warstwy przypowierzchniowej albo prowadzić do nagrzewania warstw podpowierzchniowych i związanych z tym odkształceń termicznych.



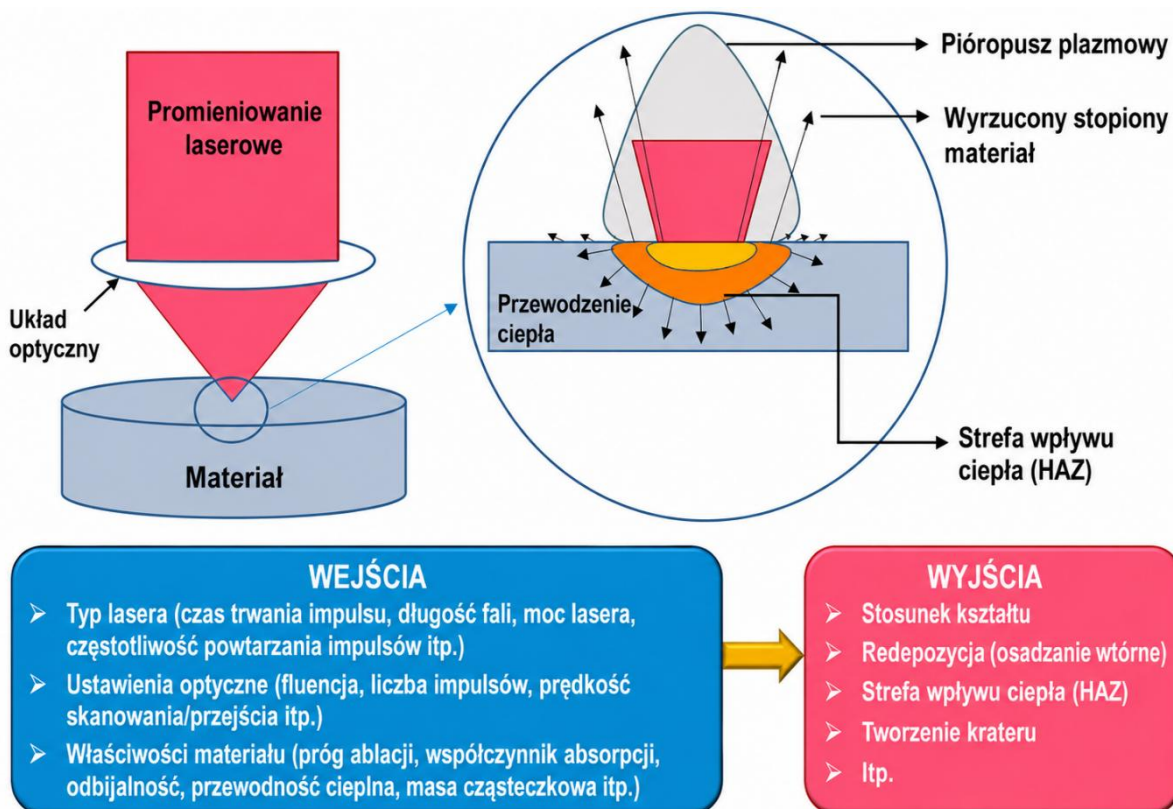
Oslabienie natężenia promieniowania w głąb jednorodnego ośrodka absorbującego można opisać, przy założeniu pomijalnego rozpraszania oraz stałej wartości współczynnika absorpcji, prawem Lamberta - Beera (wzór 7) [98,115]:

$$I(z) = I_0 e^{-\alpha_{abs} z} \quad (7)$$

gdzie $I(z)$ - natężenie promieniowania na głębokości z [W/m^2], I_0 - natężenie promieniowania padające na powierzchnię materiału [W/m^2], α_{abs} - współczynnik absorpcji optycznej [m^{-1}], z - głębokość [m].

Im większa wartość α_{abs} , tym mniejsza głębokość penetracji energii i większa możliwość ograniczenia oddziaływania promieniowania laserowego do warstwy wierzchniej materiału, bez nadmiernego nagrzewania jego objętości.

W polimerach wyróżnia się dwa podstawowe mechanizmy oddziaływania promieniowania laserowego: fototermiczny i fotochemiczny [116]. W mechanizmie fototermicznym energia promieniowania jest w przeważającej części konwertowana do ciepła, a odpowiedź materiału odpowiada bardzo szybkiemu, lokalnemu nagrzewaniu. Może ona obejmować uplastycznienie lub topienie, odgazowanie produktów rozkładu, a przy większej dawce energii również pirolizę i ablację. Mechanizm fotochemiczny wiąże się natomiast z bezpośrednim inicjowaniem przemian chemicznych przez wzbudzenia elektronowe, na przykład zrywaniem wiązań chemicznych, co jest bardziej prawdopodobne dla krótszych λ , a więc przy większej energii fotonu. W praktyce technologicznej obróbki termoplastów najczęściej obserwuje się współwystępowanie obu mechanizmów, przy czym udział składowej fototermicznej zwykle rośnie wraz z czasem oddziaływania i mocą średnią [115,117,118]. Podstawowe mechanizmy oddziaływania promieniowania laserowego z polimerami, tj. mechanizm fotochemiczny i fototermiczny, przedstawiono schematycznie na rys. 2.3 [119].



Rys. 2.3. Schemat podstawowych mechanizmów oddziaływania promieniowania laserowego z polimerami: mechanizmu fotochemicznego i fototermicznego

Z punktu widzenia technologii modyfikacji powierzchni materiałów polimerowych kluczowe są zmiany zachodzące w warstwie wierzchniej, obejmujące między innymi utlenianie i wprowadzanie grup funkcyjnych, co często skutkuje wzrostem energii powierzchniowej i poprawą zwilżalności, a także pękanie łańcuchów makrocząsteczek i/lub sieciowanie. Równocześnie udział procesów cieplnych może powodować lokalne nadtopienie oraz przemieszczanie stopionego materiału w obrębie śladu laserowego, prowadzące do wygładzania mikrostruktury. Zjawisko to bywa niekorzystne, gdy celem obróbki jest wytworzenie mikrochropowatości sprzyjającej adhezji. Przy większej dawce zaabsorbowanej energii pojawiają się zjawiska typowe dla ablacji, takie jak odparowanie i wyrzut materiału, tworzenie kraterów i mikropęknięć oraz redepozycja produktów rozkładu w obrębie i w otoczeniu śladu obróbki. Efektem ubocznym może być również lokalne zwęglenie, zmieniające właściwości optyczne i elektryczne warstwy wierzchniej [98,120,121].

W kompozytach polimerowych dodatkowe mechanizmy modyfikacji warstwy wierzchniej wynikają z obecności fazy rozproszonej w strefie oddziaływania promieniowania laserowego z materiałem. Napełniacz może pełnić rolę lokalnego absorbera promieniowania,



przewodząc do koncentracji energii w sąsiedztwie cząstki albo lokalnego kanału odprowadzania ciepła, zwiększając przewodzenie ciepła względem osnowy. Może on również inicjować naprężenia termomechaniczne, ponieważ różnice współczynników rozszerzalności cieplnej i modułu sprężystości między osnową a napełniaczem generują naprężenia w obszarze międzyfazowym. W wyniku lokalnej koncentracji energii, zróżnicowanego transportu ciepła oraz naprężeń termomechanicznych możliwe są mikropęknięcia osnowy w sąsiedztwie cząstek, częściowe odspajanie na granicy faz oraz selektywne odsłanianie napełniacza na powierzchni [122,123].

W materiałach projektowanych do selektywnego metalizowania szczególne znaczenie ma taki stan warstwy wierzchniej po naświetlaniu, który sprzyja zakotwiczeniu i wzrostowi warstwy metalicznej. Obejmuje to zarówno rozwinięcie odpowiedniej topografii, jak i odsłonięcie lub uaktywnienie miejsc o podwyższonej aktywności katalitycznej oraz korzystne przekształcenia granicy faz osnowa - napełniacz. W tym ujęciu decydujące znaczenie ma nie tylko sam ubytek materiału po obróbce, lecz przede wszystkim struktura chemiczna i geometryczna warstwy wierzchniej, które determinują podatność danego obszaru na dalszą aktywację chemiczną i osadzanie metalu [56,122,124].

Laserowa modyfikacja warstwy wierzchniej polimerów i kompozytów polimerowych jest zatem wynikiem sprzężenia absorpcji promieniowania, transportu ciepła oraz odpowiedzi chemiczno - geometrycznej materiału. Poprzez odpowiedni dobór parametrów promieniowania można sterować charakterem procesu, od łagodnej aktywacji chemicznej powierzchni, przez rozwijanie mikrochropowatości, aż po kontrolowaną ablację i selektywne odsłanianie faz funkcjonalnych, które następnie determinują adhezję oraz skuteczność kolejnych etapów wytwarzania struktur funkcjonalnych [125].

2.2. Laser Nd:YAG - właściwości oraz tryby pracy

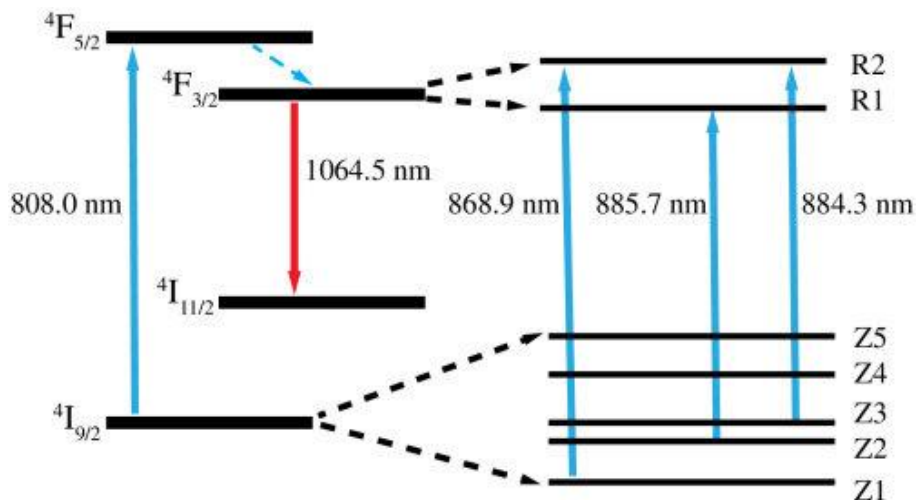
2.2.1. Tryby generacji oraz parametry wiązki

Medium aktywnym lasera Nd:YAG jest kryształ granatu itrowo - glinowego (YAG) o składzie stechiometrycznym $Y_3Al_5O_{12}$, domieszkowany jonami neodymu Nd^{3+} . YAG stanowi matrycę krystaliczną dla jonów aktywnych i jest ceniony ze względu na wysoką jakość optyczną, odporność mechaniczną oraz korzystne własności cieplne. W strukturze krystalicznej Nd^{3+} zastępuje niewielką część jonów itru, zajmując pozycje sieciowe właściwe dla jonów trójwartościowych [126].

Stężenie domieszki Nd^{3+} dobiera się zwykle w zakresie od ułamków procenta do kilku at.%, tak aby uzyskać kompromis między efektywną absorpcją promieniowania pompującego

a ograniczeniem zjawisk niekorzystnych dla sprawności, takich jak wygaszanie luminescencji, procesy międzyjonowe oraz samonagrzewanie przy nadmiernej koncentracji domieszki. Właściwości fizyczne kryształu YAG, takie jak gęstość, stała sieci oraz wysoka temperatura topnienia, potwierdzają jego stabilność w warunkach pracy typowych dla laserów na ciele stałym [127].

Z punktu widzenia dynamiki generacji promieniowania laser Nd:YAG jest klasycznym układem czteropoziomowym dla linii 1064 nm, co sprzyja niskiemu progowi generacji oraz stabilnej emisji w różnych warunkach pracy. W układach pompowania diodowego często stosuje się pompowanie w pobliżu 808 nm, dopasowane do pasm absorpcyjnych jonów Nd^{3+} . Po szybkich przejściach bezpromienistych następuje obsadzenie poziomu metastabilnego, z którego zachodzi emisja wymuszona [128]. Schemat poziomów energetycznych lasera Nd:YAG, ilustrujący pompowanie w paśmie 808 nm oraz generację na linii 1064 nm, przedstawiono na rys. 2.4 [129].



Rys. 2.4. Uproszczony schemat poziomów energetycznych ośrodka Nd:YAG, pokazujący czteropoziomowy mechanizm generacji dla linii 1064 nm oraz typowe pasmo pompowania diodowego w pobliżu 808 nm

Najczęściej wykorzystywaną linią emisji lasera Nd:YAG jest promieniowanie o $\lambda = 1064 \text{ nm}$, należące do zakresu bliskiej podczerwieni i powszechnie stosowane w technologicznej obróbce materiałów oraz jako długość bazowa do konwersji częstotliwości. Oprócz linii 1064 nm możliwa jest generacja także na innych λ , między innymi 946 nm oraz około 1319 nm. W wielu systemach technologicznych wykorzystuje się ponadto harmoniczne promieniowania podstawowego, przede wszystkim 532 nm, 355 nm i 266 nm, uzyskiwane przez konwersję częstotliwości. Ma to znaczenie praktyczne, ponieważ zmiana λ modyfikuje



współczynnik absorpcji optycznej materiału, a tym samym głębokość depozycji energii oraz względny udział mechanizmów fototermicznych i fotochemicznych [130].

Laser Nd:YAG może pracować w różnych trybach generacji, a wybór rodzaju pracy determinuje czas depozycji energii, moc szczytową oraz bilans cieplny w strefie oddziaływania. W kontekście obróbki polimerów i kompozytów polimerowych najczęściej rozpatruje się pracę ciągłą, pracę impulsową swobodną oraz pracę impulsową z wymuszoną modulacją, obejmującą Q - switching, charakterystyczny dla impulsów nanosekundowych oraz mode - locking, typowy dla impulsów piko- i femtosekundowych. Możliwe jest również łączne występowanie tych mechanizmów w postaci Q - switched mode locking (QML) [131,132].

W trybie ciągłym laser emituje promieniowanie o stałej mocy. Z punktu widzenia obróbki polimerów oznacza to dominację nagrzewania oraz przewodzenia ciepła w głąb materiału, a więc zwiększenie strefy oddziaływania termicznego i większe ryzyko lokalnego nadtopienia oraz odkształceń cieplnych. Zaletą tego trybu jest proste sterowanie energią dostarczaną do obszaru obróbki poprzez dobór mocy i czasu ekspozycji, natomiast jego ograniczeniem pozostaje trudność uzyskania bardzo wysokich wartości irradiancji bez istotnej akumulacji ciepła.

W trybie impulsowym swobodnym generowane są impulsy o czasach trwania zwykle mieszczących się w zakresie od mikrosekund do milisekund, zależnie od konstrukcji źródła i sposobu wzbudzenia. W takich warunkach pracy dominują zjawiska fototermiczne, jednak impulsowy charakter emisji umożliwia lepszą kontrolę dawki energii dostarczanej do materiału. Odpowiedni dobór częstotliwości impulsów oraz parametrów skanowania pozwala dodatkowo ograniczać akumulację ciepła w obszarze obróbki [133].

W trybie Q - switched, opartym na kluczowaniu dobroci rezonatora i modulacji strat wewnątrzrezonatorowych, uzyskuje się krótkie impulsy o czasach trwania typowo z zakresu nanosekund, przy wysokiej energii impulsu, co skutkuje bardzo dużą mocą szczytową. Moc szczytową można oszacować zależnością (wzór 8) [134]:

$$P_{peak} \approx \frac{E_p}{\tau} \quad (8)$$

gdzie P_{peak} - moc szczytowa [W], E_p - energia impulsu [J], τ - czas trwania impulsu [s].

Znak „ $\approx$ ” wynika z faktu, że rzeczywista moc szczytowa zależy od kształtu czasowego impulsu oraz od przyjętej definicji τ ; powyższy zapis stanowi przybliżenie, w którym energia impulsu jest skompresowana w czasie τ bez uwzględnienia szczegółowego profilu czasowego. W praktyce impulsy nanosekundowe pozwalają uzyskiwać wysokie wartości



F i irradiancji w krótkim czasie, co sprzyja lokalnej modyfikacji warstwy wierzchniej, na przykład mikroteksturyzacji i zmianom chemicznym, przy ograniczeniu dyfuzji ciepła w trakcie pojedynczego impulsu.

W trybie z synchronizacją modów (mode - locked) generowane są ultrakrótkie impulsy, zwykle piko- lub femtosekundowe. Tak krótki czas trwania impulsu ogranicza dyfuzję ciepła i umożliwia precyzyjną obróbkę warstwy wierzchniej przy niewielkiej strefie wpływu termicznego. W praktyce przemysłowej rozwiązanie to jest jednak bardziej złożone ze względu na wymagania dotyczące stabilności rezonatora, kompensacji dyspersji, prowadzenia wiązki oraz diagnostyki impulsów [133].

W praktyce badań nad aktywacją powierzchni szczególnie istotne jest jednoznaczne raportowanie parametrów pracy źródła i wiązki. Oprócz λ należy podawać co najmniej E_p , f , τ , P_{avg} , parametry ogniskowania, takie jak średnica plamki, ogniskowa i położenie ogniska, a także miary jakości i stabilności wiązki, w szczególności M^2 oraz stabilność energii impulsów. Umożliwia to jednoznaczne porównywanie warunków obróbki pomiędzy różnymi źródłami promieniowania oraz pomiędzy seriami eksperymentów [135-138].

W ocenie wiązki, z punktu widzenia powtarzalnej obróbki powierzchni, kluczowe są parametry opisujące geometrię, profil irradiancji oraz stabilność w czasie. Średnica wiązki wymaga jednoznacznej definicji, ponieważ rzeczywiste profile rzadko mają ostre brzegi; w praktyce stosuje się między innymi definicję $1/e^2$ dla wiązki o profilu gaussowskim albo definicję drugiego momentu ($D4\sigma$), zalecaną w metodyce ISO 11146 [139,140].

Z punktu widzenia minimalnej osiągalnej plamki w ognisku istotne są promień talii wiązki w_0 , rozbieżność θ oraz współczynnik M^2 . Dla wiązki ograniczonej dyfrakcyjnie, odpowiadającej idealnemu przypadkowi gaussowskiemu, $M^2 = 1$ i osiągnięta jest minimalna rozbieżność oraz minimalny rozmiar ogniska możliwy dla danej λ i układu optycznego. W praktyce przemysłowej $M^2 > 1$ powoduje wzrost minimalnej plamki i rozbieżności, a w konsekwencji zwiększa wrażliwość procesu na ustawienie ogniska [135,141,142].

Do opisu propagacji wiązki stosuje się długość Rayleigha z_R , która określa odcinek wzdłuż osi propagacji, na którym promień wiązki nie przekracza $\sqrt{2} \cdot w_0$. Dla wiązki Gaussowskiej zależność ta ma postać (wzór 9) [143]:

$$z_R = \frac{\pi w_0^2}{\lambda} \quad (9)$$

gdzie z_R - długość Rayleigha [m], w_0 - promień talii wiązki [m], λ - długość fali [m]



Większa wartość z_R oznacza większą tolerancję na odchyłki pozycjonowania próbki względem ogniska, zwykle kosztem większej minimalnej plamki.

Drugą istotną grupę parametrów stanowi przestrzenny profil irradiancji, czyli jednorodność rozkładu poprzecznego wiązki. Profil gaussowski charakteryzuje się maksimum irradiancji w centrum i spadkiem ku obrzeżom, co wpływa na rozkład fluencji w ścieżce i może utrudniać uzyskanie stałej szerokości modyfikacji przy wymaganiu jednorodnej aktywacji. Profil bardziej jednorodny, zbliżony do płaskiego, sprzyja równomiernej modyfikacji w obrębie plamki, ale zwykle wymaga dodatkowej optyki kształtującej oraz bardzo dobrej jakości wiązki [144,145].

W praktyce F i I są wielkościami bliższymi progom modyfikacji i ablacji niż sama energia impulsu, dlatego w dokumentowaniu warunków technologicznych należy podawać również sposób wyznaczania pola plamki a oraz położenie ogniska względem powierzchni obrabianego materiału. W pomiarach charakterystyki wiązki wykorzystuje się między innymi kamery i profilometry wiązki, metodę krawędzi noża oraz pomiary propagacji wzdłuż osi optycznej, służące do wyznaczania w_0 , z_R , M^2 . Stabilność energii oraz położenia plamki ocenia się natomiast na podstawie rejestracji parametrów kolejnych impulsów w czasie [141,146].

2.2.2. Zjawiska cieplne oraz odprowadzanie ciepła podczas obróbki

W obróbce laserowej polimerów i kompozytów polimerowych bilans cieplny w strefie oddziaływania wiązki należy do kluczowych czynników determinujących, czy efekt procesu będzie odpowiadał chemicznej modyfikacji warstwy wierzchniej, kontrolowanej ablacji, czy też niepożądanym zjawiskom termicznym, takim jak nadtopienie, zwęglenie i degradacja. W praktyce identyczna energia dostarczona do próbki może prowadzić do odmiennych rezultatów, zależnie od czasu depozycji energii, średnicy plamki, częstotliwości repetycji impulsów, prędkości skanowania oraz stopnia nakładania ścieżek.

Pierwszym elementem bilansu cieplnego jest sprzężenie energii promieniowania z materiałem, czyli udział energii absorbowanej w warstwie wierzchniej w stosunku do energii odbitej i transmitowanej do objętości. Dla $\lambda = 1064 \text{ nm}$ wiele niemodyfikowanych polimerów charakteryzuje się ograniczoną absorpcją, jednak w warunkach procesu absorpcja może ulegać zmianie wskutek obecności dodatków, produktów utleniania oraz zwęglonych produktów degradacji powstających lokalnie podczas naświetlania. Prowadzi to do zmiany warunków sprzężenia optycznego w trakcie procesu. Po wstępnej modyfikacji składu chemicznego



i struktury warstwy wierzchniej wzrasta zdolność powierzchni do absorpcji, co może intensyfikować dopływ energii w kolejnych impulsach lub przejściach skanujących [147].

Drugim elementem bilansu jest transport ciepła w materiale. Polimery zazwyczaj wykazują niskie przewodnictwo cieplne i niewielką dyfuzyjność cieplną, co ogranicza szybkość odprowadzania ciepła i sprzyja powstawaniu wysokich gradientów temperatury w warstwie wierzchniej materiału. Konsekwencją jest zwiększona podatność na akumulację ciepła podczas obróbki impulsowej prowadzonej z wysoką częstotliwością repetycji lub przy niskich prędkościach skanowania.

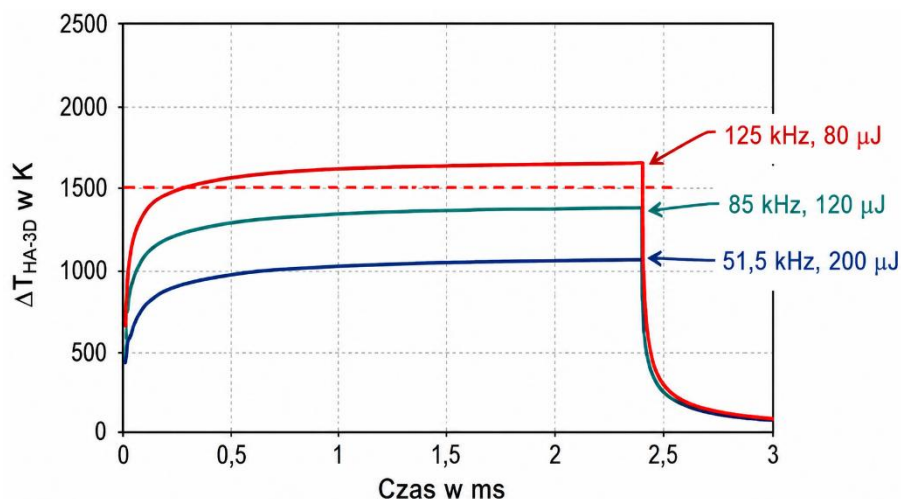
W zależności od czasu oddziaływania i sposobu dostarczania energii można wyróżnić dwa typowe mechanizmy odpowiedzi termicznej materiału. Przy dłuższych czasach oddziaływania, w tym w pracy ciągłej, wzrasta udział przewodzenia ciepła do objętości materiału, co zwiększa objętość obszaru nadtopienia i poszerza strefę oddziaływania termicznego. Przy krótszych impulsach energia jest silniej skoncentrowana w czasie, co sprzyja szybkiemu wzrostowi temperatury w warstwie wierzchniej, ułatwia osiągnięcie warunków ablacji oraz ogranicza przegrzewanie objętości materiału, pod warunkiem, że nie występuje istotna akumulacja ciepła wynikająca z sekwencji impulsów.

Dla obróbki powierzchniowej polimerów istotne znaczenie mają temperatury charakterystyczne osnowy, tj. temperatura zeszklenia (T_g), zakres mięknięcia lub topnienia w przypadku polimerów semikrystalicznych oraz temperatura początku intensywnej degradacji termicznej. Przekroczenie T_g w warstwie wierzchniej powoduje przejście materiału w stan o obniżonej sztywności i zwiększonej podatności na pełzanie, co sprzyja wygładzaniu mikrostruktury wskutek lokalnego nadtopienia i rozplýwu. Z kolei zbliżanie się do zakresu degradacji termicznej prowadzi do rozpadu łańcuchów, emisji lotnych produktów oraz powstawania zwęglonych pozostałości, które zwykle pogarszają powtarzalność topografii i stabilność właściwości warstwy wierzchniej.

W kompozytach polimerowych występują dodatkowe mechanizmy wynikające z obecności fazy rozproszonej, która zmienia lokalny transport ciepła i rozkład temperatury. Fazy nieorganiczne mogą zwiększać efektywną przewodność cieplną, tworząc lokalne ścieżki przewodzenia lub - zależnie od własności fazy i jej geometrii - utrudniać odpływ ciepła wskutek efektu barierowego. Ponadto granice faz, defekty oraz różnice współczynników rozszerzalności cieplnej generują naprężenia termiczne, co może sprzyjać powstawaniu mikropęknięć osnowy i/lub odspojień na granicy faz w strefie przypowierzchniowej. Z punktu widzenia procesów następczych istotne jest, że stan warstwy wierzchniej stanowi wynik sprzężenia przemian chemicznych oraz historii termicznej materiału [148,149].



W praktyce technologicznej o bilansie cieplnym decydują nie tylko parametry źródła, lecz także geometria i kinetyka procesu: średnica plamki, stopień pokrycia impulsów, odstęp między ścieżkami skanowania oraz prędkość skanowania. Jeżeli odstęp czasowy między kolejnymi impulsami padającymi na ten sam obszar jest krótszy niż charakterystyczny czas rozpraszania ciepła z warstwy wierzchniej, występuje akumulacja ciepła. Wówczas nawet umiarkowana energia pojedynczego impulsu może prowadzić do nadmiernego wzrostu temperatury, nadtopienia oraz pogorszenia jednorodności ścieżek. Analogicznie, nadmierne nakładanie ścieżek podnosi temperaturę tła w strefie obróbki i zwiększa ryzyko nadmiernego rozwoju strefy oddziaływania termicznego [150-152]. Schematyczny wpływ częstotliwości repetycji impulsów i czasu rozpraszania ciepła na akumulację temperatury w strefie obróbki przedstawiono na rys. 2.5 [153].



Rys. 2.5 Przykład obliczonej akumulacji ciepła podczas impulsowej obróbki laserowej, ilustrujący wzrost temperatury resztkowej w materiale wraz ze zmianą warunków procesu

Odprowadzanie ciepła z próbki zachodzi poprzez przewodzenie do objętości materiału oraz do elementów mocujących, konwekcję do otaczającego ośrodka gazowego oraz promieniowanie cieplne. W obróbce polimerów dominujące znaczenie ma zwykle przewodzenie, dlatego istotne są warunki mocowania takie jak: powierzchnia kontaktu z podłożem, docisk, materiał stołu oraz obecność przekładek pośrednich. Zmiana sposobu mocowania może istotnie modyfikować stabilność termiczną procesu: poprawa kontaktu z podłożem zwiększa odpływ ciepła i ogranicza przegrzewanie, ale jednocześnie może zmieniać rozkład naprężeń i odkształceń w próbce [151].

Literatura podkreśla, że świadome sterowanie aspektami cieplnymi jest warunkiem uzyskania powtarzalnej modyfikacji warstwy wierzchniej [119,154]. W praktyce sprowadza się to do prowadzenia procesu w takim oknie technologicznym, w którym energia jest



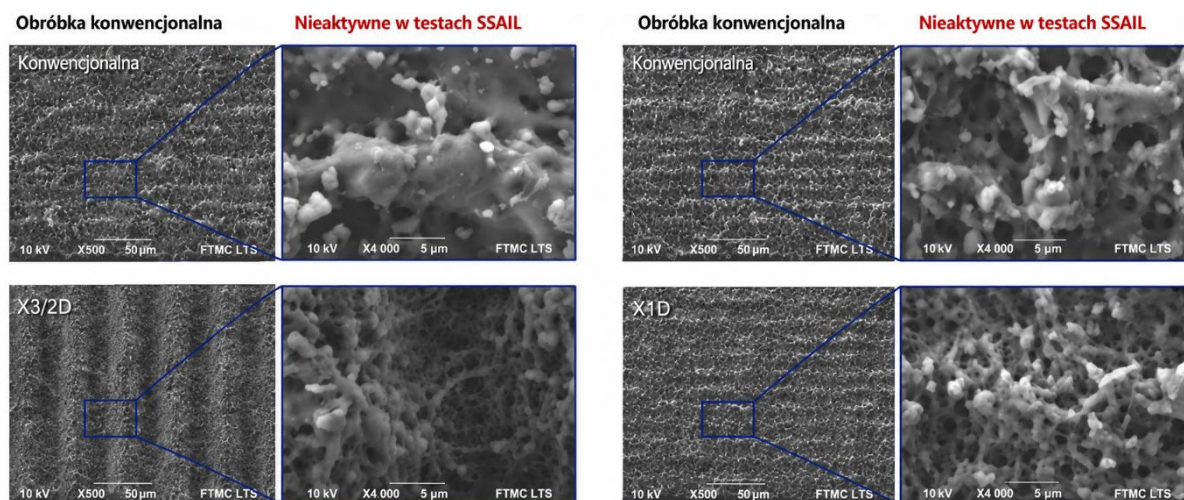
wystarczająca do uzyskania zamierzonego efektu, tj. aktywacji, modyfikacji lub ablacji, lecz nie powoduje niekontrolowanego nadtopienia ani degradacji. Oznacza to dobór parametrów ograniczających akumulację ciepła, takich jak czas ekspozycji, częstotliwość repetycji, prędkość skanowania oraz stopień nakładania impulsów i ścieżek, przy jednoczesnym zapewnieniu stabilnego sprzężenia energii z materiałem oraz powtarzalnej geometrii strefy obróbki.

2.2.3. Wpływ parametrów procesu na mikrostrukturę strefy aktywowanej

Mikrostruktura strefy aktywowanej jest determinowana przez lokalną dawkę energii zaabsorbowanej w warstwie wierzchniej, czas jej depozycji oraz jednorodności rozkładu energii wzdłuż ścieżek skanowania i pomiędzy nimi. W zależności od warunków procesu powierzchnia po obróbce laserowej może wykazywać zmiany chemiczne, rozwinięcie topografii sprzyjające adhezji, a przy większym udziale zjawisk cieplnych również cechy przegrzania, takie jak nadtopienie i obecność produktów degradacji. Efekty te mogą współwystępować, a ich względny udział decyduje o stabilności i powtarzalności aktywacji [155].

Przy niskiej dawce energii modyfikacja ma zwykle charakter płytki i ogranicza się głównie do umiarkowanego wzrostu chropowatości oraz zmian właściwości powierzchniowych, na przykład zwilżalności i energii powierzchniowej. Taki zakres parametrów obróbki jest pożądany, gdy celem procesu jest aktywacja chemiczna bez istotnego osłabienia warstwy wierzchniej. Wraz ze wzrostem dawki energii rośnie udział zjawisk ablacyjnych. Materiał jest częściowo usuwany, a topografia staje się bardziej rozwinięta, co sprzyja mechanicznemu zakotwiczeniu warstw osadzanych w procesach następczych, pod warunkiem, że powierzchnia nie zostanie pokryta warstwą ponownie stopionej i zestalonej osnowy [156].

Jednorodność mikrostruktury jest silnie zależna od stopnia nakładania impulsów i ścieżek. Nadmierne nakładanie sprzyja powstawaniu struktur typowych dla lokalnego przetopienia, takich jak „wałeczki” oraz krople zestalonej osnowy, a także obecności słabo związanych osadów pochodzących z redepozycji produktów obróbki. Z punktu widzenia dalszego metalizowania redepozycja i przegrzanie mogą obniżać powtarzalność aktywacji, ponieważ powierzchnia staje się mniej stabilna chemicznie i geometrycznie [157]. Przykładowy wpływ parametrów procesu i strategii skanowania na mikrostrukturę strefy aktywowanej przedstawiono na rys. 2.6 [158].



Rys. 2.6. Obrazy SEM powierzchni próbek po procesie SSAIL (ang. selective surface activation induced by laser - selektywna aktywacja powierzchni promieniowaniem laserowym): po obróbce konwencjonalnej oraz po obróbce w wariantach X3/2D i X1D.

Parametry procesu laserowej modyfikacji wpływają również na dominujący mechanizm degradacji warstwy wierzchniej. W warunkach, w których przeważa oddziaływanie termiczne, obserwuje się głównie nadtopianie oraz przemiany termooksydacyjne, natomiast w warunkach o większym udziale ablacji rośnie prawdopodobieństwo powstawania mikroporów, mikropęknięć oraz istotnych zmian składu chemicznego warstwy wierzchniej, w tym produktów zwęglenia w przypadku silnej degradacji. W kompozytach dodatkowo występuje selektywne odsłanianie faz: osnowa polimerowa jest usuwana szybciej niż faza nieorganiczna, co zwiększa udział odsłoniętych mikrosfer i obszarów granicy faz na powierzchni [159].

W kompozytach z mikrosferami szklanymi mikrostruktura strefy aktywowanej jest wypadkową ablacji osnowy, zmian zachodzących w obrębie mikrosfer oraz modyfikacji obszaru międzyfazowego. Mikrosfery mogą pozostawać zakotwiczone w osnowie, ulegać częściowemu odsłonięciu albo w warunkach zbyt agresywnej obróbki pękać lub wykruszać się z warstwy wierzchniej. Warunki sprzyjające odsłonięciu mikrosfer przy jednoczesnym ograniczeniu ich uszkodzeń prowadzą do rozwoju topografii i wzrostu powierzchni właściwej, co ułatwia zakleszczenie mechaniczne oraz adhezję warstw osadzanych. W warunkach przegrzania osnowa może lokalnie oblewać napełniacz, niwelując topografię i ograniczając dostęp do obszarów pełniących funkcję centrów aktywnych [160].

Na końcowy obraz mikrostruktury wpływa również przebieg i parametry skanowania, obejmujące odstęp między ścieżkami, liczbę przejść oraz kierunek skanowania. Zbyt duży



odstęp prowadzi do niejednorodności powierzchni w postaci pasm o odmiennej topografii i strukturze chemicznej, natomiast zbyt mały odstęp zwiększa prawdopodobieństwo wielokrotnego przegrzewania tych samych obszarów, nasilając nadtopienia i redepozycję. Stabilna aktywacja wymaga zatem doboru parametrów zapewniających jednorodną i powtarzalną mikrostrukturę: rozwiniętą, lecz niezdegradowaną, oraz chemicznie aktywną, ale pozbawioną luźnych produktów obróbki.



Podsumowanie części literaturowej

Analiza koncepcji kompozytów o kontrolowanej przewodności wskazuje, że klasyczne podejścia oparte na proszkach i włóknach metali oraz na nanonapełniaczach przewodzących są skuteczne, jednak często wiążą się z niekorzystnymi konsekwencjami, takimi jak wzrost gęstości, pogorszenie przetwórstwa, utrudniona kontrola progu perkolacji oraz zwiększony rozrzut właściwości wynikający z aglomeracji i niejednorodności struktury. Na tym tle podejście wykorzystujące selektywnie metalizowane napełniacze stanowi korzystną alternatywę: rdzeń pozostaje dielektryczny i lekki, natomiast przewodnictwo jest realizowane przez warstwę powierzchniową lub przez ścieżki tworzone wyłącznie w obszarach funkcjonalnie wymaganych. Taka architektura sprzyja projektowaniu materiałów konstrukcyjno - funkcjonalnych, które zachowują izolacyjny charakter w objętości, a przewodzą lokalnie na powierzchni po odpowiedniej aktywacji.

W kontekście technologii laserowych literatura potwierdza, że modyfikacja polimerów i kompozytów polimerowych wymaga określenia relacji między parametrami promieniowania laserowego, takimi jak moc, gęstość energii, częstotliwość i czas oddziaływania, a mechanizmami odpowiedzi materiału, takimi jak topienie, ablacja, karbonizacja, utlenianie oraz zmiana topografii i chemii warstwy wierzchniej. W przypadku laserów Nd:YAG istotne jest to, że przy właściwie dobranych parametrach procesu aktywacji możliwe jest wytwarzanie stref o podwyższonej reaktywności i rozwiniętej mikrostrukturze, co stanowi warunek skutecznej aktywacji umożliwiającej późniejsze metalizowanie. Jednocześnie literatura podkreśla dużą wrażliwość procesu na przegrzewanie oraz wygładzanie mikrostruktury, co obniża wytrzymałość adhezyjną i pogarsza powtarzalność efektu aktywacji.

Przegląd metod metalizowania polimerów wskazuje, że o jakości powłok w decydującym stopniu przesądza przygotowanie podłoża obejmujące jego oczyszczanie, modyfikację struktury powierzchni, wytworzenie miejsc aktywnych oraz dobór warstw pośrednich. Autokatalityczne metalizowanie bezprądowe pozostaje jedną z najbardziej użytecznych metod dla podłoży niemetalicznych, ponieważ umożliwia tworzenie ciągłych warstw w warunkach stosunkowo łagodnych, pod warunkiem zapewnienia katalitycznych centrów nukleacji i stabilnych warunków kąpieli. Mechanizmy nukleacji i wzrostu osadzonej warstwy oraz czynniki wpływające na porowatość, naprężenia własne i wytrzymałość adhezyjną są w literaturze dobrze opisane, a ich znaczenie wzrasta w układach polimerowych z uwagi na niedopasowanie współczynników rozszerzalności cieplnej oraz ograniczoną odporność warstwy przypowierzchniowej.



Zestawienie przedstawionych wątków prowadzi do spójnego wniosku. Połączenie kompozytów zawierających mikrosfery szklane i zachowujących gęstość zbliżoną do osnowy, odpowiednio funkcjonalizowanych powłokami, z selektywną aktywacją laserową oraz metalizowaniem bezprądowym stanowi logiczną i uzasadnioną drogę do wytwarzania materiałów, które jednocześnie spełniają wymagania mechaniczne i umożliwiają lokalne wprowadzenie funkcji przewodzącej. Literatura wskazuje, że powodzenie takiej koncepcji zależy od kontroli granicy faz, rozumianej jako odpowiednia adhezja i stabilność międzyfazowa, zachowania integralności mikrosfer podczas przetwórstwa, właściwego doboru parametrów aktywacji laserowej oraz stabilnego prowadzenia procesu metalizowania.

Wnioski te stanowiły bezpośrednią przesłankę do podjęcia prac badawczych przedstawionych w niniejszej rozprawie doktorskiej.



3. Teza badawcza i cel rozprawy

3.1. Teza badawcza rozprawy

Na podstawie analizy literatury oraz dotychczasowych badań własnych sformułowano następującą tezę badawczą:

Zastosowanie mikrosfer szklanych modyfikowanych powierzchniowo polidopaminą (PDA) lub poli(kwasem taninowym) (PTA) oraz aktywowanych srebrem metalicznym (Ag) jako napelniacza kompozytu polimerowego umożliwi otrzymanie materiału o gęstości zbliżonej do gęstości osnowy, podatnego na selektywną aktywację laserową i bezprądowe osadzanie przewodzących warstw Cu w wybranych obszarach powierzchni.

Rozprawa ma charakter doświadczalny, a przedstawione w niej badania służą eksperymentalnej weryfikacji powyższej tezy.

3.2. Cele rozprawy

Celem zasadniczym rozprawy było określenie wpływu rodzaju osnowy polimerowej, średnicy i udziału objętościowego mikrosfer szklanych, sposobu modyfikacji powierzchniowej mikrosfer warstwami biomimetycznymi oraz srebrem, a także parametrów aktywacji laserowej i metalizowania bezprądowego na wybrane właściwości opracowanych kompozytów polimerowych, możliwość ich selektywnego metalizowania oraz jakość otrzymanych warstw metalicznych. Szczególną uwagę zwrócono na właściwości funkcjonalne obszarów aktywowanych laserowo, w tym na możliwość selektywnego osadzania przewodzących warstw Cu.

Rezultatem końcowym rozprawy było opracowanie kompozytu polimerowego zawierającego mikrosfery szklane modyfikowane powierzchniowo polidopaminą (PDA) lub poli(kwasem taninowym) (PTA) oraz aktywowane srebrem metalicznym (Ag), charakteryzującego się gęstością zbliżoną do gęstości osnowy i przeznaczonego do selektywnej aktywacji laserowej oraz bezprądowego osadzania przewodzących warstw Cu w wybranych obszarach powierzchni.

Realizacja powyższych celów wymagała rozwiązania następujących problemów badawczych:

- wyboru odpowiedniej osnowy polimerowej,
- doboru średnicy mikrosfer szklanych,
- określenia sposobu modyfikacji powierzchniowej i aktywacji mikrosfer szklanych,
- opracowania sposobu wytwarzania kompozytów oraz doboru parametrów tego procesu,
- doboru rodzaju lasera oraz parametrów aktywacji laserowej,



- doboru składu kąpeli metalizującej oraz parametrów procesu metalizowania bezprądowego.

Realizacja założonych celów umożliwiła określenie zależności między składem kompozytu, sposobem modyfikacji mikrosfer, parametrami aktywacji laserowej i metalizowania bezprądowego a właściwościami kompozytów oraz przewodzących warstw Cu osadzanych w wybranych obszarach powierzchni. Uzyskane wyniki pozwoliły ocenić przydatność opracowanych materiałów do wytwarzania elementów polimerowych z lokalnymi ścieżkami przewodzącymi, przy ograniczonym udziale gęstej fazy metalicznej w całej objętości materiału.

3.3. Sposób realizacji celów rozprawy

Weryfikacja tezy rozprawy oraz realizacja założonych celów badawczych wymagały uprzedniego przeprowadzenia analizy aktualnego stanu wiedzy. Wyniki tej analizy oraz wynikające z niej wnioski przedstawiono w rozdziałach 1-2.

Badania eksperymentalne podzielono na dwie części. Pierwszą z nich stanowiły badania rozpoznawcze, których celem był dobór osnowy polimerowej, rodzaju i średnicy mikrosfer szklanych, sposobu ich modyfikacji i aktywacji, rodzaju lasera i parametrów aktywacji laserowej, a także składu kąpeli oraz warunków procesu metalizowania bezprądowego. Wyniki badań rozpoznawczych przedstawiono w rozdziale 4.

Drugą część stanowiły badania zasadnicze, opisane w rozdziale 6, zorganizowane w dwóch etapach.

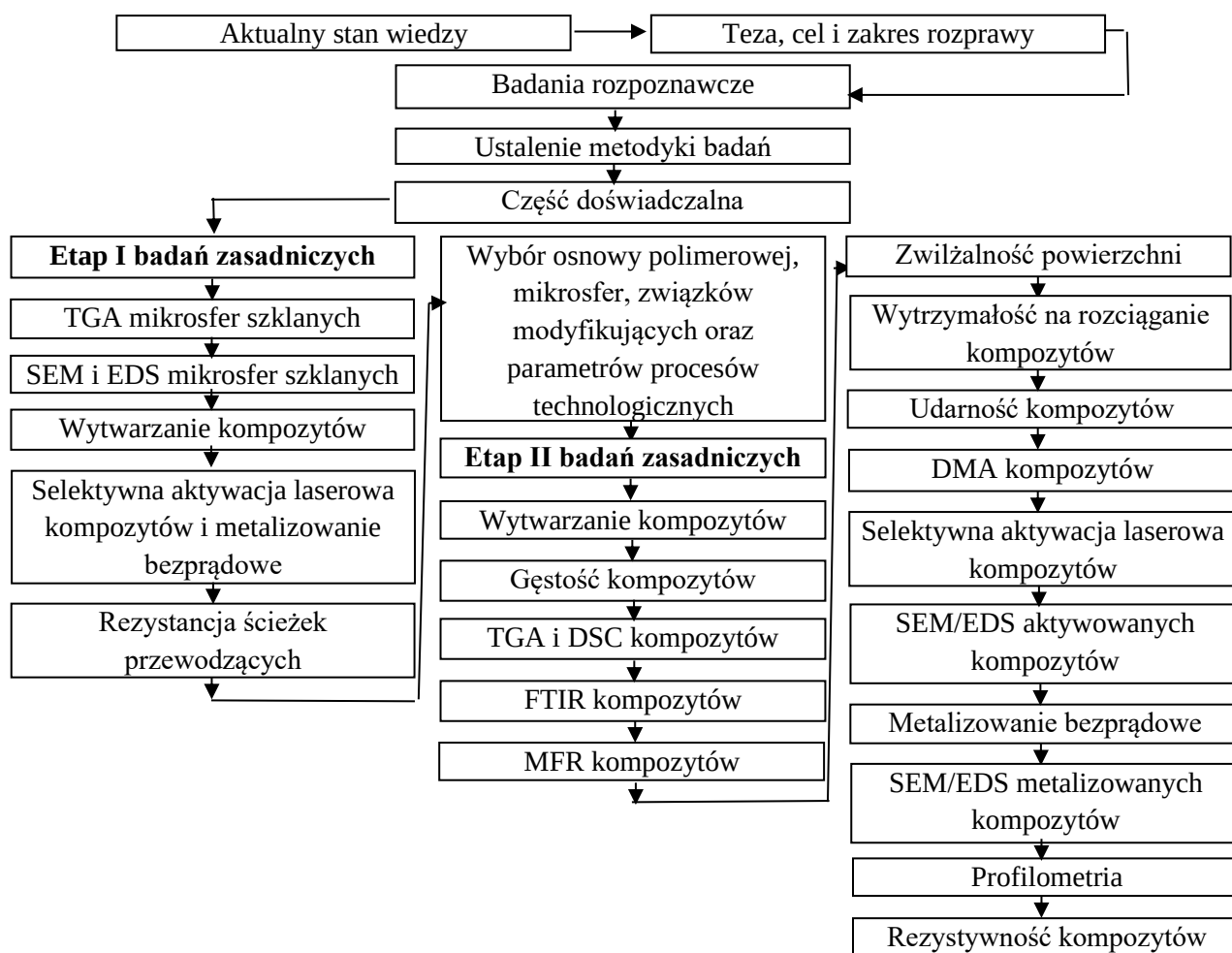
W etapie I wykonano analizę termograwimetryczną (TGA) mikrosfer szklanych oraz przeprowadzono obserwacje ich struktury i analizę składu chemicznego z zastosowaniem skaningowej mikroskopii elektronowej (SEM) i spektroskopii dyspersji energii promieniowania rentgenowskiego (EDS). Następnie wytworzono kompozyty, przeprowadzono selektywną aktywację laserową ich powierzchni oraz próby metalizowania bezprądowego, po czym wykonano pomiary rezystancji wytworzonych ścieżek przewodzących. Etap ten miał charakter selekcyjny i umożliwił wybór osnowy polimerowej, rodzaju mikrosfer, związków modyfikujących oraz parametrów poszczególnych procesów technologicznych.

W etapie II wytworzono kompozyty polimerowe zawierające mikrosfery szklane, a następnie przeprowadzono ich kompleksową charakterystykę z zastosowaniem metod badawczych uporządkowanych od badań podstawowych, umożliwiających ocenę właściwości fizycznych, cieplnych, przetwórczych i mechanicznych materiału, do badań właściwości funkcjonalnych. Charakterystyka ta obejmowała oznaczenie gęstości, analizę



termograwimetryczną (TGA), różnicową kalorymetrię skaningową (DSC), spektroskopię w podczerwieni z transformacją Fouriera (FTIR), oznaczenie masowego wskaźnika szybkości płynięcia (MFR), pomiary zwilżalności powierzchni, badania właściwości mechanicznych przy statycznym rozciąganiu, badania udarności oraz dynamiczną analizę mechaniczną (DMA). W dalszej kolejności prowadzono selektywną aktywację laserową powierzchni kompozytów i ich metalizowanie bezprądowe. Powierzchnie po aktywacji laserowej i metalizowaniu analizowano z zastosowaniem mikroskopii optycznej, profilometrii, skaningowej mikroskopii elektronowej (SEM) oraz spektroskopii dyspersji energii promieniowania rentgenowskiego (EDS). Ocenę właściwości elektrycznych przeprowadzono na podstawie pomiarów rezystywności powierzchniowej ρ_s i rezystywności skrośnej ρ_v .

Badania zrealizowano w Katedrze Inżynierii Materiałów Polimerowych Wydziału Inżynierii Materiałowej UKW. Plan realizacji badań stanowiących przedmiot rozprawy przedstawiono na schemacie zamieszczonym poniżej.





Część doświadczalna

4. Badania rozpoznawcze

Przed przystąpieniem do badań zasadniczych konieczne było określenie rodzaju osnowy polimerowej projektowanych kompozytów, rodzaju mikrosfer szklanych oraz sposobu ich modyfikacji i aktywacji, a także dobór rodzaju lasera, parametrów aktywacji laserowej, składu kąpeli oraz warunków procesu metalizowania bezprądowego.

4.1. Osnowa polimerowa

Wstępny dobór osnowy polimerowej oparto na możliwości otrzymania kompozytów zdolnych do selektywnej aktywacji laserowej i metalizowania bezprądowego, a także na potencjale zastosowania uzyskanych materiałów zarówno w prostych wyrobach użytkowych, jak i w bardziej złożonych układach elektrycznych, mechatronicznych, elektronicznych i mikroelektronicznych [161]. Z punktu widzenia celu rozprawy istotne było zatem wytypowanie polimerów, które z jednej strony umożliwiałyby otrzymanie kompozytów o odpowiednich właściwościach przetwórczych i użytkowych, a z drugiej wykazywałyby podatność na laserową modyfikację powierzchni oraz dalsze kształtowanie przewodzących obszarów metalicznych.

Na tej podstawie do pierwszego etapu badań wybrano trzy materiały polimerowe: akrylonitryl-butadien-styren (ABS), polistyren (PS) oraz polilaktyd (PLA). Wcześniejsze badania wykonane w Katedrze Inżynierii Materiałów Polimerowych oraz w innych ośrodkach badawczych wykazały, że ABS i PS są materiałami podatnymi na oddziaływanie promieniowania lasera Nd:YAG o długości fali 1064 nm, prowadzące do kontrolowanej modyfikacji warstwy wierzchniej, obejmującej między innymi lokalną ablację, rozwinięcie powierzchni oraz zmianę jej topografii i stanu fizykochemicznego [162,163]. Cecha ta ma kluczowe znaczenie z punktu widzenia niniejszej pracy, ponieważ skuteczność selektywnej aktywacji laserowej zależy od zdolności materiału do wytworzenia w obszarach oddziaływania promieniowania laserowego warstwy wierzchniej o odpowiednio rozwiniętej topografii i zwiększonej podatności na inicjację procesu metalizowania bezprądowego. Innymi słowy, podatność osnowy na kontrolowaną modyfikację laserową warunkuje możliwość uzyskania dobrze zdefiniowanych przewodzących ścieżek metalicznych o wymaganej adhezji i ciągłości.

Wybrane tworzywa są ponadto szeroko stosowane w obszarze elektroniki i elektrotechniki. ABS, ze względu na korzystny zespół właściwości mechanicznych, w tym dobrą sztywność, udurość i stabilność wymiarową, znajduje zastosowanie między innymi w wytwarzaniu obudów, elementów konstrukcyjnych oraz części montażowych [164].



Z punktu widzenia realizowanej pracy było to istotne, ponieważ materiał przeznaczony do selektywnego metalizowania powinien nie tylko umożliwiać tworzenie obszarów przewodzących, lecz także zachowywać właściwości mechaniczne pozwalające na wykorzystanie go jako tworzywa konstrukcyjnego w rzeczywistych wyrobach. PS, dzięki dobrym właściwościom dielektrycznym, małej gęstości oraz łatwości przetwarzania, jest natomiast stosowany do wytwarzania elementów izolacyjnych i prostych komponentów elektronicznych [165]. Uwzględnienie PS w badaniach umożliwiło ocenę, czy tworzywo o większej kruchości i mniejszej odporności na obciążenia udarowe niż ABS, ale korzystnych właściwościach elektrycznych i technologicznych, może stanowić odpowiednią podstawę kompozytów przeznaczonych do lokalnego wytwarzania ścieżek przewodzących.

Do badań włączono również PLA, mimo że polimer ten jest rzadziej opisywany w kontekście klasycznych zastosowań elektronicznych niż ABS czy PS. Wybór PLA był jednak uzasadniony z kilku powodów. Po pierwsze, jest to polimer biodegradowalny w kontrolowanych warunkach przemysłowego kompostowania, co wpisuje się w rozwijany obecnie kierunek projektowania materiałów o ograniczonym oddziaływaniu środowiskowym [166]. Po drugie, PLA charakteryzuje się odmienną budową chemiczną, polarnością oraz zachowaniem podczas oddziaływania energii cieplnej i promieniowania laserowego niż typowe polimery petrochemiczne. Uwzględnienie go w badaniach pozwalało zatem sprawdzić, czy możliwe jest opracowanie kompozytu przeznaczonego do selektywnej aktywacji i metalizowania również na bazie tworzywa pochodzenia odnawialnego. Po trzecie, włączenie PLA do badań rozszerzało zakres porównawczy pracy i umożliwiało ocenę wpływu rodzaju osnowy polimerowej na przebieg aktywacji laserowej, efektywność metalizowania bezprądowego oraz właściwości końcowe kompozytów.

Istotnym kryterium doboru było również to, że wszystkie wybrane tworzywa są szeroko stosowane w technologii druku przestrzennego FDM (ang. *fused deposition modelling*). Miało to znaczenie z punktu widzenia praktycznego celu rozprawy, ponieważ możliwość przetworzenia opracowanych kompozytów do postaci filamentu mogłaby znacząco rozszerzyć zakres ich zastosowań. W takim ujęciu materiały te mogłyby być wykorzystywane nie tylko w klasycznych procesach przetwórstwa, lecz także w technologiach addytywnych, umożliwiających szybkie prototypowanie oraz wytwarzanie elementów o złożonej geometrii i lokalnie metalizowanych obszarach przewodzących. ABS jest w tym obszarze ceniony ze względu na dobre właściwości mechaniczne i odporność na uderzenia, PS ze względu na łatwość przetwórstwa i niski koszt materiałowy, natomiast PLA ze względu na niską temperaturę przetwórstwa, dobrą stabilność wymiarową oraz mały skurcz przetwórczy [167-



169]. Z tego względu dobór tych osnów polimerowych pozwalał ocenić potencjał opracowywanych kompozytów jako materiałów wyjściowych do wytwarzania filamentów przeznaczonych do druku 3D elementów konstrukcyjno-funkcjonalnych z lokalnymi ścieżkami przewodzącymi.

4.2. Napełniacz

Mikrosfery szklane wybrano jako napełniacz kompozytów ze względu na zespół właściwości szczególnie istotnych z punktu widzenia celu niniejszej rozprawy, którym było opracowanie kompozytów polimerowych o gęstości zbliżonej do osnowy przeznaczonych do selektywnej aktywacji laserowej i metalizowania bezprądowego. Do najważniejszych zalet mikrosfer szklanych należą mała gęstość, korzystny stosunek sztywności do masy, dobra stabilność termiczna oraz chemiczna obojętność. W literaturze wykazano, że ich wprowadzenie do osnowy polimerowej może prowadzić do obniżenia gęstości kompozytu przy jednoczesnym zachowaniu korzystnych właściwości użytkowych, w tym odpowiedniej sztywności i odporności na ściskanie [170,171]. Z punktu widzenia planowanych badań miało to istotne znaczenie, ponieważ jednym z podstawowych założeń pracy było otrzymanie materiałów zdolnych do wytwarzania lokalnych obszarów przewodzących po aktywacji laserowej i metalizowaniu bezprądowym, przy jednoczesnym utrzymaniu gęstości zbliżonej do gęstości osnowy i korzystniejszej niż w kompozytach zawierających znaczny udział gęstego napełniacza metalicznego.

Znaczenie mikrosfer szklanych w projektowanych kompozytach wynikało również z ich wpływu na strukturę materiału oraz charakter warstwy wierzchniej po obróbce laserowej. Obecność tego rodzaju napełniacza może modyfikować przebieg oddziaływania promieniowania laserowego z kompozytem, wpływać na rozwinięcie topografii powierzchni, a tym samym na warunki inicjacji i przebiegu procesu metalizowania bezprądowego. Oznacza to, że mikrosfery szklane pełnią w projektowanych materiałach nie tylko funkcję napełniacza o gęstości mniejszej niż typowe proszki metaliczne, lecz również współkształtują właściwości decydujące o skuteczności aktywacji oraz dalszej funkcjonalizacji powierzchni.

W badaniach przyjęto zatem, że istotnym kryterium doboru mikrosfer będą ich podstawowe cechy fizyczne i geometryczne, w szczególności gęstość oraz wielkość cząstek. Parametry te mogą wpływać zarówno na gęstość i strukturę kompozytu, jak i na jego właściwości przetwórcze, mechaniczne oraz funkcjonalne. Z tego względu do badań wytypowano dwa rodzaje mikrosfer szklanych o wyraźnie zróżnicowanych parametrach, co



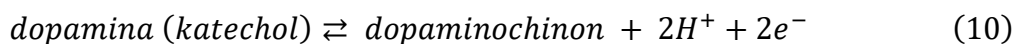
miało umożliwić ocenę wpływu cech napełniacza na właściwości otrzymanych kompozytów oraz na ich podatność na selektywną aktywację laserową i metalizowanie bezprądowe.

Do badań wybrano dwa rodzaje pustych mikrosfer szklanych różniących się średnicą cząstek: mikrosfery o średnicy rzędu 100 μm oraz mikrosfery o średnicy rzędu 1000 μm . Celem takiego doboru było określenie wpływu wielkości napełniacza na strukturę kompozytu, rozmieszczenie mikrosfer w osnowie, przebieg aktywacji laserowej oraz skuteczność metalizowania bezprądowego. Porównanie dwóch wyraźnie różniących się frakcji umożliwiało ocenę, czy o funkcjonalności powierzchni aktywowanej laserowo decyduje jedynie obecność mikrosfer, czy również ich rozmiar oraz sposób odsłaniania w warstwie wierzchniej kompozytu.

4.3. Sposób modyfikacji i aktywacji mikrosfer szklanych

Modyfikację i aktywację mikrosfer szklanych zaplanowano jako proces wieloetapowy, obejmujący osadzanie cienkich warstw biomimetycznych na ich powierzchni, chemiczne osadzanie metalicznego *Ag* oraz wykorzystanie tak przygotowanych mikrosfer jako aktywnego napełniacza w kompozytach przeznaczonych do metalizowania bezprądowego. Przyjęta koncepcja zakładała zatem jednoczesne nadanie mikrosferom dwóch funkcji: napełniacza o gęstości mniejszej niż typowe proszki metaliczne, ograniczającego wzrost gęstości kompozytu względem osnowy, oraz nośnika centrów katalitycznych inicjujących osadzanie metalu w kolejnych etapach procesu.

Podstawą zaproponowanej modyfikacji było wytworzenie na powierzchni mikrosfer warstw pośrednich o charakterze biomimetycznym. Na podstawie danych literaturowych przyjęto, że dopamina, będąca aminą biogenną zawierającą grupy katecholowe i aminowe, w środowisku zasadowym ulega utlenianiu, a następnie polimeryzacji, prowadzącej do powstania polidopaminy (PDA), zdolnej do tworzenia cienkich, adhezyjnych powłok na powierzchni różnych materiałów, w tym również szkła [172]. Proces ten prowadzi się zwykle w roztworach buforowanych, najczęściej w buforze TRIS-HCl, przy pH około 8,5, co sprzyja zarówno utlenianiu dopaminy, jak i stopniowemu narastaniu ciągłej warstwy PDA na podłożu [173]. W uproszczeniu mechanizm tworzenia PDA można przedstawić jako sekwencję następujących przemian: dopamina $\rightarrow$ dopaminochinon $\rightarrow$ leukodopaminochrom/dopaminochrom $\rightarrow$ oligomery i usieciowana warstwa PDA. W pierwszym etapie zachodzi utlenienie grup katecholowych dopaminy do odpowiednich form chinonowych, co można zapisać uproszczonym równaniem (wzór 10) [174]:





Następnie produkty utlenienia ulegają dalszym przemianom wewnątrzcząsteczkowym i międzycząsteczkowym, obejmującym cyklizację, addycje Michaela, tworzenie zasad Schiffa oraz procesy kondensacji, w wyniku czego powstaje usieciowana warstwa PDA. Ze względu na złożony, wieloetapowy charakter tych przemian struktura PDA jest zwykle opisywana jako heterogeniczna i częściowo nieuporządkowana, jednak obecność grup fenolowych, chinonowych i aminowych nadaje tej warstwie wysoką reaktywność powierzchniową oraz zdolność do wiązania jonów metali.

Analogiczne założenie przyjęto w odniesieniu do kwasu taninowego, który jest wielofunkcyjnym polifenolem zawierającym liczne grupy fenolowe, w tym ugrupowania galusowe i pirogalolowe, zdolne do tworzenia wiązań wodorowych, kompleksów z jonami metali oraz struktur supramolekularnych. W środowisku lekko zasadowym część grup fenolowych może ulegać deprotonacji do form fenolanowych, a następnie utlenieniu do form chinonowych. Procesom tym mogą towarzyszyć reakcje sprzęgania oksydacyjnego oraz oddziaływania międzycząsteczkowe, prowadzące do powstania warstwy polifenolowej określanej w pracy jako poli(kwas taninowy) (PTA) [175,176]. W odróżnieniu od PDA, mechanizm tworzenia PTA nie jest zwykle przedstawiany jako jeden ściśle określony ciąg przemian, lecz jako zespół procesów obejmujących utlenianie grup fenolowych, oddziaływania supramolekularne, kompleksowanie oraz częściowe sieciowanie struktur polifenolowych. Obecność licznych grup fenolowych sprzyja adhezji warstwy do podłoża szklanego oraz stwarza możliwość dalszych przemian redoks z udziałem jonów metali.

Znaczenie warstw PDA i PTA w projektowanym układzie wynikało z ich zdolności do chemicznego oddziaływania z jonami metali, w tym do ich kompleksowania i częściowej redukcji [177]. Z tego względu uznano je za odpowiednie warstwy pośrednie do osadzania *Ag* na powierzchni mikrosfer.

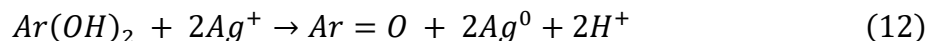
Aktywację powierzchni mikrosfer prowadzono przez kontakt uprzednio zmodyfikowanych mikrosfer z roztworem azotanu(V) srebra(I) ($AgNO_3$). W takich warunkach jony Ag^+ ulegały sorpcji na powierzchni warstwy biomimetycznej, a następnie redukcji do metalicznego Ag^0 . Uproszczony zapis procesu redukcji można przedstawić równaniem (wzór 11) [178]:



W ujęciu mechanistycznym proces ten można wiązać z obecnością na powierzchni warstwy biomimetycznej grup funkcyjnych zdolnych do oddawania elektronów, przede



wszystkim grup fenolowych i katecholowych, które ulegały utlenieniu do form chinonowych. Schematycznie można to zapisać następująco (wzór 12) [179]:



gdzie: $Ar(OH)_2$ oznacza ugrupowanie fenolowe lub katecholowe obecne w strukturze warstwy PDA albo PTA, natomiast $Ar = O$ odpowiada jego utlenionej formie chinonowej.

W wyniku tego etapu na powierzchni mikrosfer powstawały rozproszone cząstki Ag , które pełniły rolę centrów katalitycznych w późniejszym procesie bezprądowego osadzania Cu . Ich obecność miała kluczowe znaczenie dla dalszego przebiegu metalizowania, ponieważ inicjowała reakcje redoks zachodzące w kąpeli metalizującej i umożliwiała lokalne narastanie warstwy metalicznej na powierzchni kompozytu po aktywacji laserowej. W konsekwencji warstwa biomimetyczna pełniła funkcję zarówno adhezyjną, jak i chemicznie aktywną, natomiast osadzone cząstki Ag stanowiły właściwy element aktywujący powierzchnię do dalszego metalizowania.

Przyjęto, że tak zmodyfikowane i aktywowane mikrosfery szklane będą pełniły w kompozycie podwójną rolę. Z jednej strony, jako napełniacze o gęstości mniejszej niż typowe proszki metaliczne, miały umożliwiać otrzymanie kompozytu o gęstości zbliżonej do gęstości osnowy polimerowej. Z drugiej strony, jako nośniki warstw biomimetycznych i rozproszonych cząstek Ag , miały uczestniczyć w kształtowaniu aktywnej powierzchni w obszarach poddanych działaniu promieniowania laserowego. Oznaczało to, że w projektowanym materiale funkcja strukturalna i funkcja aktywująca zostały skupione w jednym składniku fazy rozproszonej.

Takie podejście było szczególnie istotne z punktu widzenia celu pracy, ponieważ umożliwiało powiązanie funkcji napełniacza o gęstości mniejszej niż typowe proszki metaliczne z funkcją nośnika centrów katalitycznych do selektywnego bezprądowego osadzania Cu . Założono, że dzięki odpowiedniemu doborowi rodzaju warstwy biomimetycznej, warunków osadzania Ag oraz parametrów dalszej obróbki możliwe będzie uzyskanie kompozytów o gęstości zbliżonej do gęstości osnowy, a jednocześnie zdolnych do wytwarzania przewodzących warstw Cu w obszarach aktywowanych laserowo.

4.4. Laser i parametry aktywacji

Do aktywacji powierzchni kompozytów polimerowych rozważano zastosowanie kilku typów laserów stosowanych w modyfikacji materiałów polimerowych, przede wszystkim laserów gazowych CO_2 , laserów ekscymerowych oraz laserów ciała stałego, w tym laserów



Nd:YAG [180-182]. Dobór źródła promieniowania miał kluczowe znaczenie z punktu widzenia realizacji celu pracy, ponieważ charakter oddziaływania wiązki laserowej z materiałem decyduje o przebiegu procesów zachodzących w warstwie wierzchniej kompozytu, a tym samym o możliwości skutecznego przygotowania powierzchni do dalszego metalizowania bezprądowego.

W przypadku kompozytów przeznaczonych do selektywnej aktywacji szczególnie istotne było uzyskanie takiego efektu oddziaływania promieniowania, który prowadziłby do lokalnej modyfikacji topografii i stanu fizykochemicznego powierzchni, bez nadmiernej degradacji osnowy polimerowej oraz bez niszczenia mikrosfer szklanych pełniących funkcję aktywnego napełniacza. Oznaczało to konieczność doboru źródła promieniowania umożliwiającego precyzyjne dostarczanie energii do ograniczonego obszaru materiału, przy jednoczesnym zachowaniu kontroli nad intensywnością ablacji, głębokością oddziaływania oraz wielkością strefy wpływu ciepła.

Ostatecznie wybrano laser Nd:YAG, którego ośrodek czynny stanowi granat itrowo-aluminiowy domieszkowany neodymem, emitujący promieniowanie o $\lambda = 1064 \text{ nm}$. Promieniowanie to należy do zakresu bliskiej podczerwieni i w przypadku badanych kompozytów polimerowych umożliwia skuteczne przekazywanie energii do warstwy wierzchniej materiału. Z punktu widzenia niniejszej pracy szczególnie istotne było to, że zastosowanie lasera Nd:YAG pozwala na wywołanie kontrolowanych zmian powierzchniowych, obejmujących miejscową ablację osnowy, rozwinięcie powierzchni oraz odsłonięcie cząstek napełniacza, bez konieczności nadmiernego nagrzewania całej objętości próbki. Wcześniejsze badania wykazały, że w odpowiednio dobranych warunkach promieniowanie lasera Nd:YAG umożliwia odsłonięcie mikrosfer w kompozycie przy zachowaniu ich integralności strukturalnej [183]. Cecha ta miała zasadnicze znaczenie dla opracowywanych materiałów, ponieważ skuteczność dalszego metalizowania zależała od obecności na powierzchni aktywnych obszarów zawierających odsłonięte lub częściowo odsłonięte mikrosfery.

Istotną zaletą lasera Nd:YAG jest również możliwość precyzyjnego oddziaływania na niewielkie obszary powierzchni, co umożliwia wytwarzanie ścieżek, pól i innych lokalnych obszarów aktywnych o ściśle określonej geometrii. Ma to szczególne znaczenie w kontekście zastosowań materiałów kompozytowych w elementach funkcjonalnych, w których warstwa przewodząca powinna powstawać jedynie w wybranych miejscach. Lasery Nd:YAG charakteryzują się ponadto dobrą jakością optyczną wiązki, wysoką stabilnością pracy oraz korzystnymi właściwościami eksploatacyjnymi, co sprzyja uzyskiwaniu powtarzalnych



warunków obróbki i dobrej odtwarzalności wyników [183,184]. W praktyce oznacza to możliwość dokładniejszego sterowania parametrami procesu, takimi jak gęstość energii, prędkość skanowania wiązki, częstotliwość impulsów oraz liczba przejść, a tym samym lepszego dopasowania warunków aktywacji do właściwości badanego kompozytu.

W porównaniu z laserami ekscymerowymi laser Nd:YAG stanowi rozwiązanie korzystniejsze z punktu widzenia praktycznej realizacji badań. Lasery ekscymerowe, mimo że emitują promieniowanie w zakresie nadfioletu i umożliwiają bardzo precyzyjne usuwanie materiału przy ograniczonej strefie wpływu ciepła, wymagają bardziej złożonej infrastruktury technicznej, obejmującej układy gazów roboczych, bardziej wymagające systemy optyczne oraz kosztowniejszą obsługę serwisową. Czynniki te ograniczają ich dostępność i podnoszą koszt prowadzenia badań, a także utrudniają potencjalne wdrożenie przemysłowe opracowywanej technologii.

Mniej korzystne pod względem planowanego celu rozprawy doktorskiej byłoby również zastosowanie laserów CO_2 . Lasery te emitują promieniowanie o $\lambda = 9,4 \mu m$ lub $10,6 \mu m$, należące do zakresu dalekiej podczerwieni, które jest silnie absorbowane przez wiele materiałów polimerowych. W konsekwencji oddziaływanie tego rodzaju promieniowania częściej prowadzi do intensywnego nagrzewania, uplastyczniania i stapiania warstwy wierzchniej niż do kontrolowanej ablacji. W przypadku kompozytów zawierających mikrosfery szklane mogłoby to skutkować niekorzystnym zalewaniem napełniacza przez nadtopioną osnowę, deformacją mikrostruktury powierzchni lub powstawaniem rozległej strefy wpływu ciepła, co utrudniałoby późniejsze metalizowanie bezprądowe [185]. Dla materiałów projektowanych w niniejszej pracy bardziej pożądane było natomiast takie oddziaływanie promieniowania, które prowadziłoby do selektywnego usunięcia fragmentów osnowy i rozwinięcia powierzchni bez istotnej zmiany struktury kompozytu.

Z przedstawionych względów laser Nd:YAG uznano za rozwiązanie najbardziej odpowiednie do aktywacji warstwy wierzchniej nowych kompozytów polimerowych opracowywanych w niniejszej pracy. Łączy on możliwość precyzyjnej i selektywnej modyfikacji powierzchni z relatywnie prostą eksploatacją, dobrą powtarzalnością procesu oraz korzystnymi uwarunkowaniami ekonomicznymi. Wybór tego typu lasera był zatem uzasadniony zarówno z punktu widzenia mechanizmu aktywacji powierzchni, jak i z punktu widzenia praktycznej przydatności opracowywanej technologii do wytwarzania kompozytów zdolnych do selektywnego metalizowania bezprądowego.



4.5. Kąpiel do metalizowania

Do bezprądowego metalizowania kompozytów polimerowych zastosowano komercyjną kąpiel do chemicznego osadzania *Cu* typu Circuposit™ 3350 (MKS Atotech, Polska), szeroko opisywaną w literaturze w kontekście metalizowania tworzyw polimerowych [186-188]. Kąpiel przygotowywano jako mieszaninę wody demineralizowanej, koncentratów Circuposit™ 3350 M-1 i Circuposit™ 3350 A-1 oraz reagentów korekcyjnych Cuposit™ Z-1 i Cuposit™ Y, zgodnie z zaleceniami producenta.

W procesach metalizowania bezprądowego tworzyw polimerowych często stosuje się zarówno kąpiele miedziujące, jak i niklujące. W niniejszej pracy wybrano jednak kąpiel do osadzania *Cu*, ponieważ celem badań było otrzymanie kompozytów umożliwiających selektywne wytwarzanie przewodzących ścieżek na powierzchni po aktywacji laserowej. Z tego punktu widzenia wybór *Cu* jako osadzanego metalu był uzasadniony jego wysokim przewodnictwem elektrycznym oraz powszechnym zastosowaniem w połączeniach przewodzących w elektronice i elektrotechnice. Nikiel, mimo częstego wykorzystania w metalizowaniu bezprądowym, charakteryzuje się niższym przewodnictwem elektrycznym niż miedź i w wielu układach pełni przede wszystkim funkcję warstwy ochronnej, barierowej, adhezyjnej lub konstrukcyjnej. W projektowanych materiałach kluczowe było natomiast uzyskanie możliwie dobrze przewodzących obszarów metalicznych, dlatego zastosowanie kąpeli miedziującej było bardziej zgodne z założeniami pracy.

Zastosowanie gotowej kąpeli komercyjnej zamiast kąpeli przygotowywanej samodzielnie było podyktowane względami metodycznymi i praktycznymi. W niniejszej pracy zasadniczym celem było opracowanie kompozytu podatnego na selektywną aktywację i metalizowanie, a nie opracowanie nowej receptury kąpeli do bezprądowego osadzania metalu. Wykorzystanie przemysłowo opracowanego układu chemicznego pozwalało ograniczyć liczbę zmiennych wpływających na przebieg procesu, zapewniało większą powtarzalność warunków badań oraz umożliwiało skoncentrowanie analizy na właściwościach kompozytów. Dodatkową zaletą była dostępność zaleceń producenta dotyczących przygotowania kąpeli, korekty jej składu oraz warunków prowadzenia procesu, co ułatwiało odtworzenie badań i zwiększało ich wartość aplikacyjną.

Woda demineralizowana pełniła funkcję rozpuszczalnika, zapewniając środowisko wolne od jonów mogących zakłócać przebieg procesu osadzania *Cu*. Koncentrat Circuposit™ 3350 M-1 zawiera między innymi ligand kompleksujący EDTA oraz dodatki organiczne stabilizujące kąpiel i wpływające na strukturę warstwy *Cu*. Circuposit™ 3350 A-1 jest koncentratem zawierającym związki miedzi(II), stosowanym do ustawiania i korekty



stężenia jonów Cu^{2+} w kąpeli. Cuposit™ Z-1 stanowi koncentrat wodorotlenku sodu, wykorzystywany do utrzymywania silnie zasadowego odczynu kąpeli, natomiast Cuposit™ Y jest źródłem formaldehydu, pełniącego funkcję reduktora w reakcji redukcji jonów Cu^{2+} do miedzi metalicznej. Odpowiednie dozowanie tych składników umożliwiało kontrolę pH kąpeli oraz szybkości osadzania metalu.

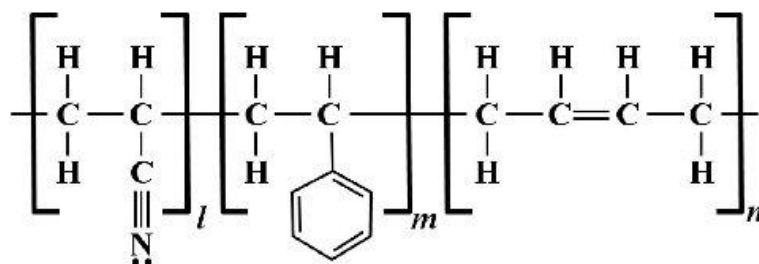
Wybór kąpeli Circuposit™ 3350 był zatem uzasadniony jej udokumentowaną przydatnością do metalizowania tworzyw polimerowych, dobrymi właściwościami eksploatacyjnymi, przemysłowym stopniem dopracowania receptury oraz możliwością prowadzenia badań w warunkach powtarzalnych i istotnych z punktu widzenia przyszłych zastosowań opracowywanych materiałów.

5. Metodyka badań

5.1. Materiały

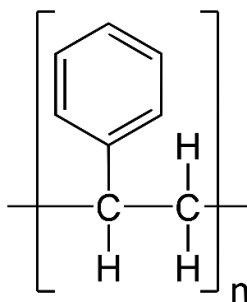
W badaniach zastosowano następujące materiały:

4. Poli(akrylonitryl-co-butadien-co-styren) (ABS), nazwa handlowa Terluran GP-35 NR (BASF, Niemcy). Masowy wskaźnik szybkości płynięcia MFR (220°C/10 kg) wynosił 34 g/10 min, a gęstość 1,04 g/cm³. Wzór strukturalny ABS przedstawiono na rys. 5.1 [189].



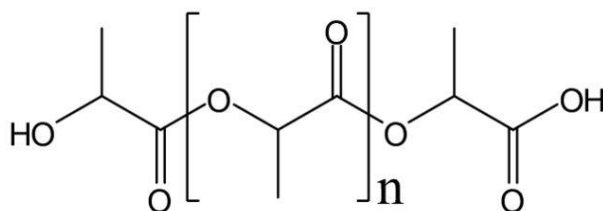
Rys. 5.1. Wzór strukturalny ABS (*l* - segment akrylonitrylowy, *m* - styrenowy, *n* - butadienowy)

5. Polistyren (PS), nazwa handlowa Owispol 945E (Dwory, Polska). Masowy wskaźnik szybkości płynięcia MFR (200°C/5 kg) wynosił 4,5 cm³/10 min., a gęstość 1,08 g/cm³. Wzór strukturalny PS przedstawiono na rys. 5.2 [190].



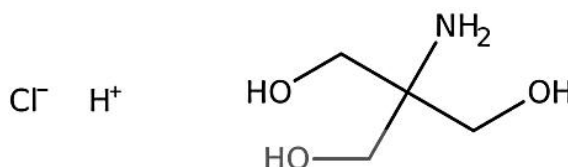
Rys. 5.2. Wzór strukturalny PS

6. Polilaktyd (PLA), nazwa handlowa Ingeo Biopolymer 2003D (NatureWorks, USA). Masowy wskaźnik szybkości płynięcia MFR (210°C/2,16 kg) wynosił 6 g/10 min, a gęstość 1,24 g/cm³. Wzór strukturalny PLA przedstawiono na rys. 5.3 [191].



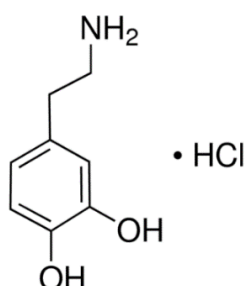
Rys. 5.3. Wzór strukturalny PLA

- Mikrosfery szklane M (Ag-Bet, Polska). Gęstość mikrosfer wynosiła 0,12 g/cm³, a średnica mieściła się w zakresie 30-105 μm.
- Mikrosfery szklane M2 (Poraver, Niemcy). Gęstość mikrosfer wynosiła 0,23 g/cm³, a średnica mieściła się w zakresie 1000-2000 μm.
- Bufor Tris-HCl (Chempur, Polska). pH roztworu wynosiło 8,5, a stężenie 0,1 mol/dm³. Wzór strukturalny Tris-HCl przedstawiono na rys. 5.4 [192].



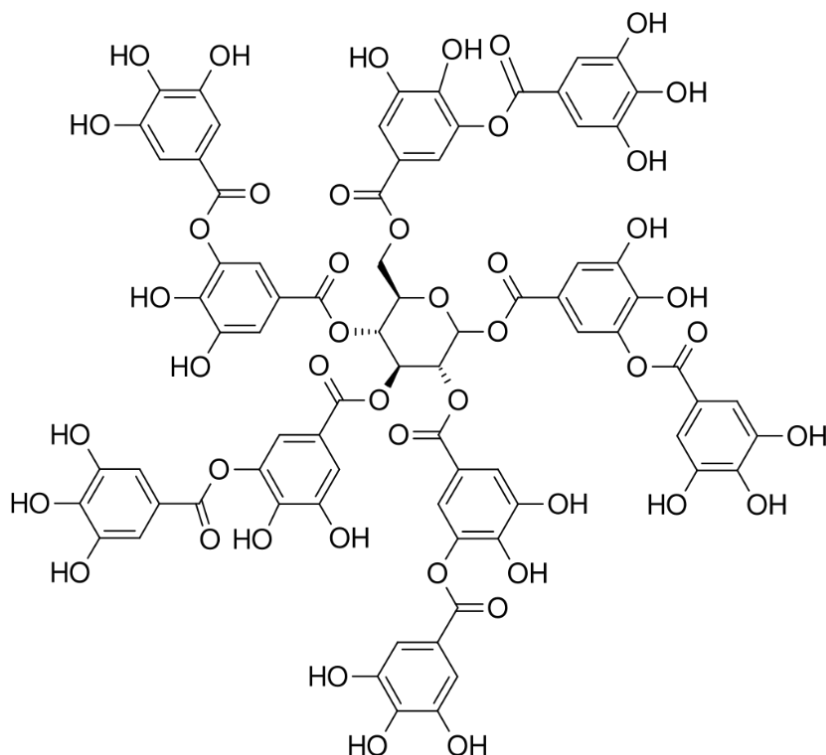
Rys. 5.4. Wzór strukturalny Tris-HCl

- Chlorowodorek dopaminy ($C_8H_{11}NO_2 \cdot HCl$) (Sigma-Aldrich, USA), stosowany w formie proszku. Masa molowa związku wynosiła 180,64 g/mol, a temperatura topnienia 250 °C. Wzór strukturalny chlorowodoru dopaminy przedstawiono na rys. 5.5 [193].



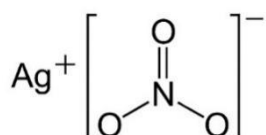
Rys. 5.5. Wzór strukturalny chlorowodoru dopaminy

- Kwas taninowy ($C_{76}H_{52}O_{46}$, ACS reagent) (Sigma-Aldrich, USA), stosowany w formie proszku. Masa molowa związku wynosiła 1701,20 g/mol, a temperatura topnienia 218 °C. Wzór strukturalny kwasu taninowego przedstawiono na rys. 5.6 [194].



Rys. 5.6. Wzór strukturalny kwasu taninowego

- Azotan (V) srebra (I) ($AgNO_3$) (WARCHEM, Polska). Czystość odczynnika wynosiła co najmniej 99%, a masa molowa 169,87 g/mol. Wzór strukturalny $AgNO_3$ przedstawiono na rys. 5.7 [195].



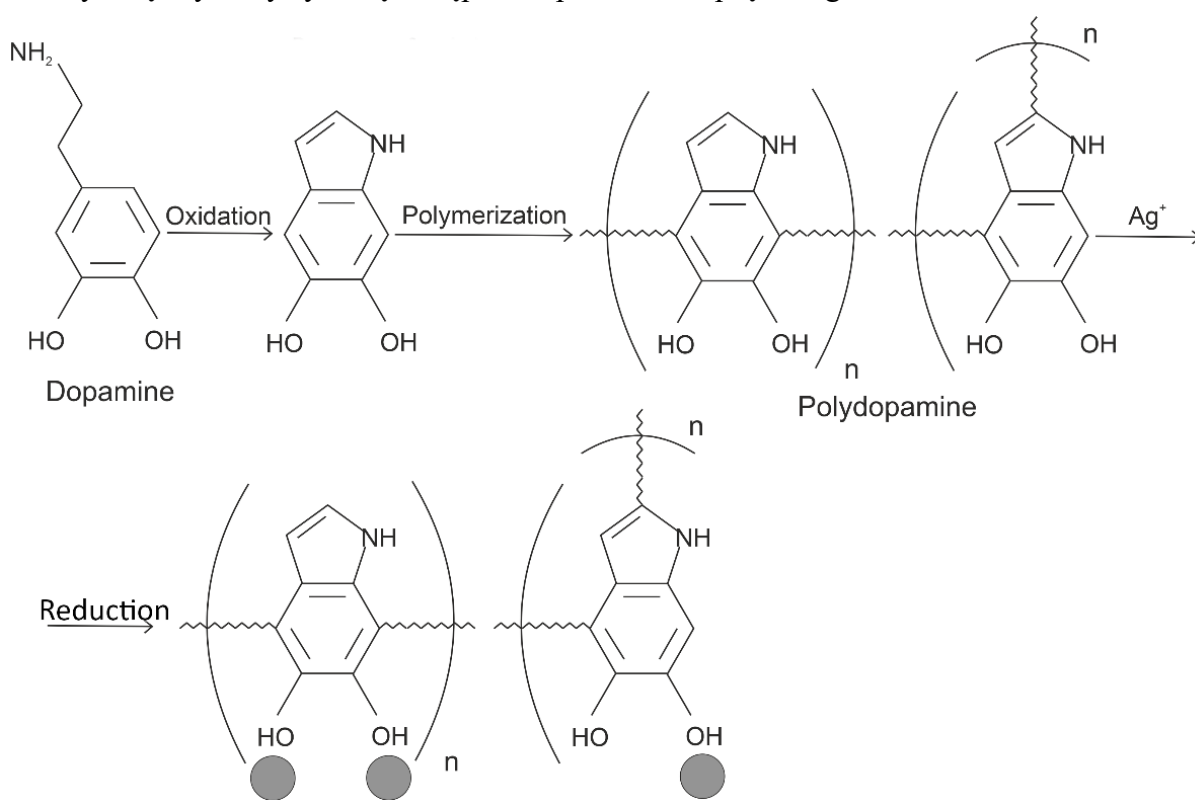
Rys. 5.7. Wzór strukturalny $AgNO_3$

5.2. Osadzanie powłok biomimetycznych i aktywacja mikrosfer szklanych

Modyfikację mikrosfer szklanych prowadzono dwuetapowo. W pierwszym etapie na ich powierzchni osadzano powłoki biomimetyczne PDA lub PTA. W drugim etapie na tak zmodyfikowanych mikrosferach osadzano warstwę metalicznego Ag , pełniącą funkcję warstwy aktywującej w dalszym procesie metalizowania bezprądowego. Przyjęty sposób postępowania miał na celu wytworzenie mikrosfer, które oprócz funkcji napelnacza o gęstości

mniej niż typowe proszki metaliczne kompozytu pełniłyby również rolę nośnika centrów katalitycznych inicjujących osadzanie Cu .

Schemat przedstawiony na rys. 5.8 [196] ilustruje mechanizm formowania powłoki PDA oraz osadzania Ag na powierzchni mikrosfer. W pierwszym etapie dopamina ulega utlenieniu do form chinonowych, a następnie polimeryzuje, tworząc warstwę PDA bogatą w grupy fenolowe i aminowe. Warstwa ta pełni podwójną funkcję: zwiększa adhezję do powierzchni szkła oraz uczestniczy w redukcji jonów Ag^+ do metalicznego Ag^0 bezpośrednio na powierzchni PDA. Powstające w ten sposób cząstki Ag tworzą aktywną warstwę katalityczną, wykorzystywaną następnie w procesie bezprądowego osadzania Cu .

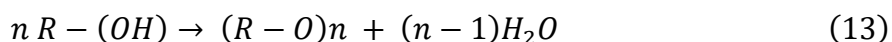


Rys. 5.8. Schemat formowania powłoki PDA oraz osadzania Ag

Na podstawie danych literaturowych dotyczących adhezyjnych powłok polifenolowych tworzonych przez kwas taninowy przyjęto, że warstwa PTA nie powstaje według jednego ściśle określonego mechanizmu, lecz w wyniku nakładających się procesów obejmujących oddziaływania międzycząsteczkowe, częściowe utlenianie grup fenolowych oraz kondensację struktur polifenolowych. Założenie to wynika z obecności licznych ugrupowań galusowych i pirogalolowych w cząsteczce kwasu taninowego, które są zdolne do tworzenia wiązań wodorowych, kompleksowania jonów metali oraz udziału w przemianach redoks. W efekcie



otrzymana warstwa jest bogata w grupy fenolowe, co nadaje jej zdolność do wiązania jonów metali i uczestniczenia w procesach redukcji podczas aktywacji mikrosfer. Uproszczony zapis ogólny tworzenia warstwy PTA można przedstawić schematycznie w postaci (wzór 13) [197]:



Osadzanie powłok biomimetycznych prowadzono w następujący sposób. Do naczynia wprowadzano 500 cm³ buforu Tris-HCl, a następnie rozpuszczano w nim odpowiednio chlorowoderek dopaminy lub kwas taninowy do stężenia 5 mg/cm³. Do tak przygotowanego roztworu dodawano 200 cm³ mikrosfer szklanych M lub M2, a zawiesinę mieszało przez 24 h w temperaturze pokojowej na mieszadło magnetycznym MS-H280-Pro (DLab, USA) z prędkością 800 obr./min.

Po zakończeniu procesu mikrosfery odsączano z użyciem stożkowych filtrów papierowych, a następnie suszono przez 24 h w suszarce SUP100G (Wamed, Polska) w temperaturze 50°C, przy grawitacyjnym obiegu powietrza. W wyniku obróbki w roztworze chlorowodoru dopaminy na powierzchni mikrosfer M i M2 osadzano warstwę PDA, otrzymując odpowiednio mikrosfery MD oraz M2D. Analogicznie, obróbka w roztworze kwasu taninowego prowadziła do powstania warstwy PTA i otrzymania mikrosfer MT oraz M2T.

Aktywację mikrosfer prowadzono przez osadzanie warstwy metalicznego *Ag* na powierzchni mikrosfer uprzednio zmodyfikowanych warstwą PDA lub PTA. W tym celu przygotowywano roztwór *AgNO*₃ o stężeniu 33 g/dm³, co odpowiada w przybliżeniu stężeniu 0,20 mol/dm³. Do otrzymanego roztworu wprowadzano mikrosfery MD, M2D, MT oraz M2T i pozostawiano je na 1 h w temperaturze pokojowej.

Po zakończeniu procesu mikrosfery odsączano z użyciem stożkowych filtrów papierowych, a następnie suszono przez 24 h w suszarce w temperaturze 50°C. W ten sposób na powierzchni mikrosfer MD, M2D, MT oraz M2T osadzano warstwę *Ag*, otrzymując odpowiednio mikrosfery MDAg, M2DAg, MTAg oraz M2TAg.

Nazewnictwo mikrosfer szklanych zastosowane w pracy odnosi się do rodzaju osadzonej powłoki. Symbole M i M2 oznaczają odpowiednio mikrosfery o mniejszej i większej średnicy, symbol D odnosi się do warstwy PDA, T do warstwy PTA, natomiast *Ag* do warstwy metalicznego *Ag*. Zestawienie oznaczeń próbek przedstawiono w tab. 5.1.



Tab. 5.1. Oznaczenie mikrosfer szklanych w zależności od sposobu modyfikacji

Mikrosfery szklane	Czyste	Osadzona warstwa		
		PDA	PTA	Ag
M/M2	X			
MD/M2D		X		
MT/M2T			X	
MDAg/M2DAg		X		X
MTAg/M2TAg			X	X

5.3. Wytwarzanie próbek

Próbki w kształcie płytek o wymiarach $60 \times 60 \times 2$ mm wytwarzano z zastosowaniem prasy hydraulicznej LAB200 (Sieć Badawcza Łukasiewicz, Polska) (rys. 5.9). Jako podstawę kompozytów wykorzystano trzy tworzywa polimerowe: ABS, PLA oraz PS. Napelniacz stanowiły uprzednio zmodyfikowane i aktywowane mikrosfery szklane: MDAg, M2DAg, MTAg oraz M2TAg. Mikrosfery wprowadzano do kompozytów w ilości 10, 20 i 30% obj., co odpowiadało w przybliżeniu odpowiednio 1, 3 i 5% mas.



Rys. 5.9. Prasa hydrauliczna LAB200

Proces prasowania prowadzono pod ciśnieniem 50 bar. Temperaturę formowania kompozytów na osnowie ABS i PS ustalono na 200°C, natomiast dla kompozytów na osnowie PLA na 170°C. Czas prasowania pod ciśnieniem wynosił 5 min.

Oznaczenia wytworzonych próbek, uwzględniające rodzaj zastosowanych mikrosfer, rodzaj osnowy polimerowej oraz udział objętościowy napelnacza, zestawiono w tab. 5.2.



Tab. 5.2. Oznaczenia wytworzonych próbek

Mikrosfery szklane	Tworzywo polimerowe	Stężenie mikrosfer szklanych (% obj.)	Nazwa próbki
MDAg/M2DAg	ABS	10	ABS_MDAg10/ABS_M2DAg10
		20	ABS_MDAg20/ABS_M2DAg20
		30	ABS_MDAg30/ABS_M2DAg30
	PS	10	PS_MDAg10/ PS_M2DAg10
		20	PS_MDAg20/ PS_M2DAg20
		30	PS_MDAg30/ PS_M2DAg30
	PLA	10	PLA_MDAg10/PLA_M2DAg10
		20	PLA_MDAg20/PLA_M2DAg20
		30	PLA_MDAg30/PLA_M2DAg30
MTAg/M2TAg	ABS	10	ABS_MTAg10/ABS_M2TAg10
		20	ABS_MTAg20/ABS_M2TAg20
		30	ABS_MTAg30/ABS_M2TAg30
	PS	10	PS_MTAg10/ PS_M2TAg10
		20	PS_MTAg20/ PS_M2TAg20
		30	PS_MTAg30/ PS_M2TAg30
	PLA	10	PLA_MTAg10/PLA_M2TAg10
		20	PLA_MTAg20/PLA_M2TAg20
		30	PLA_MTAg30/PLA_M2TAg30

5.4. Gęstość kompozytów

Gęstość kompozytów wyznaczano z zastosowaniem piknometru gazowego MVP - D160E (Quantachrome Instruments, USA) (rys. 5.10), zgodnie z normą PN-EN ISO 1183. Jako gaz pomiarowy stosowano hel (*He*).

Pomiar prowadzono metodą piknometrii gazowej, polegającą na wyznaczeniu objętości próbki na podstawie zmian ciśnienia gazu w komorze pomiarowej. Zastosowanie helu umożliwiało dokładne określenie objętości badanych próbek ze względu na mały rozmiar atomów tego gazu oraz ich zdolność do penetracji drobnych przestrzeni dostępnych w materiale. Na podstawie zmierzonej masy i objętości próbek obliczano ich gęstość.

Uzyskane wyniki wykorzystano do oceny wpływu rodzaju osnowy polimerowej, rodzaju mikrosfer szklanych oraz ich zawartości na gęstość wytworzonych kompozytów.



Rys. 5.10. Stanowisko do badania gęstości

5.5. Analiza termograwimetryczna

Do określenia zmian masy próbki w funkcji temperatury oraz wyznaczenia pierwszej pochodnej krzywej termograwimetrycznej (dTG) zastosowano analizator termogravimetryczny TG Q500 (TA Instruments, USA) (rys. 5.11), umożliwiający prowadzenie pomiarów do temperatury 1000°C przy kontrolowanej szybkości grzania w zakresie od 0,1 do 100°C/min.



Rys. 5.11. Stanowisko do analizy termograwimetrycznej

Pomiary prowadzono w szalkach platynowych, w atmosferze azotu (N) o przepływie 90 ml/min. Zakres temperatury pomiaru dla mikrosfer szklanych oraz kompozytów wynosił od 30 do 1000°C, natomiast dla chlorowodoru dopaminy i kwasu taninowego od 30 do 600°C. We wszystkich badaniach przyjęto szybkość grzania równą 10°C/min. Na podstawie zarejestrowanych krzywych TG wyznaczono temperaturę odpowiadającą ubytkowi 5% masy początkowej próbki ($T_{5\%}$) oraz temperaturę odpowiadającą ubytkowi 10% masy początkowej próbki ($T_{10\%}$). Dodatkowo analiza przebiegu krzywych dTG umożliwiła ocenę charakteru przemian termicznych zachodzących w badanych materiałach.

5.6. Różnicowa kalorymetria skaningowa

Charakterystykę termiczną próbek określono z zastosowaniem skaningowego kalorymetru różnicowego DSC Q200 (TA Instruments, USA) (rys. 5.12), pracującego w zakresie temperatur od -90 do 725°C.



Rys. 5.12. Stanowisko do badań metodą różnicowej kalorymetrii skaningowej

Próbki umieszczano w aluminiowych tygielkach i poddawano następującej procedurze temperaturowej, prowadzonej w atmosferze azotu o przepływie 50 ml/min:

1. Pierwsze ogrzewanie z szybkością $10^{\circ}\text{C}/\text{min}$ w zakresie od 0°C do 200°C .
2. Chłodzenie z szybkością $10^{\circ}\text{C}/\text{min}$ w zakresie od 200°C do 0°C ,
3. Drugie ogrzewanie z szybkością $10^{\circ}\text{C}/\text{min}$ w zakresie od 0°C do 200°C .

Na podstawie zarejestrowanych krzywych DSC do analizy przyjęto drugi cykl ogrzewania. Pierwszy cykl ogrzewania oraz następujące po nim kontrolowane chłodzenie służyły ograniczeniu wpływu wcześniejszej historii cieplnej próbek, wynikającej ze sposobu ich przygotowania i przetwórstwa. Analiza drugiego cyklu ogrzewania pozwalała zatem porównywać materiały w warunkach bardziej ujednoliconej historii termicznej.

Dla materiałów na osnowie ABS wyznaczono temperatury przejść segmentalnych obserwowanych w zakresie przemiany szklistej fazy styrenowo - akrylonitrylowej oraz łączną zmianę pojemności cieplnej Δc_p towarzyszącą temu przejściu. Wyznaczenie Δc_p dla materiałów na osnowie ABS było uzasadnione amorficznym charakterem tej osnowy oraz brakiem efektów topnienia i krystalizacji w analizowanym zakresie temperatur. W tym przypadku Δc_p traktowano jako parametr porównawczy opisujący intensywność przemiany szklistej i zmiany ruchliwości segmentalnej osnowy. Temperatury przejść segmentalnych wyznaczano na podstawie punktów przegięcia krzywej DSC, natomiast wartość Δc_p określano jako różnicę pojemności cieplnej między stanem szklistym a stanem powyżej zakresu przemiany szklistej.

Dla materiałów na osnowie PLA, zarówno osnowy niemodyfikowanej, jak i kompozytów, z drugiego cyklu ogrzewania wyznaczono temperaturę przejścia szklistego



T_g , temperaturę i entalpię zimnej krystalizacji (T_{cc} , ΔH_{cc}) oraz temperaturę i entalpię topnienia (T_m , ΔH_m). TemperatURY T_{cc} i T_m odpowiadały położeniu maksimumów odpowiednich pików, natomiast entalpie ΔH_{cc} i ΔH_m wyznaczano jako pola powierzchni pod pikami.

Na podstawie wartości ΔH_m i ΔH_{cc} obliczono stopień krystaliczności PLA X_c zgodnie z zależnością (wzór 14) [198]:

$$X_c = \frac{\Delta H_m - \Delta H_{cc}}{\Delta H_m^0} \quad (14)$$

przyjmując entalpię topnienia PLA o krystaliczności 100% równą $\Delta H_m^0 = 93 \text{ J/g}$ [199].

Wyznaczone wartości T_g , T_{cc} , ΔH_{cc} , T_m , ΔH_m oraz X_c wykorzystano do oceny wpływu rodzaju i zawartości mikrosfer szklanych oraz zastosowanych powłok biomimetycznych na przebieg przemian cieplnych, zdolność do krystalizacji oraz udział fazy krystalicznej w badanych kompozytach.

5.7. Spektrofotometria w podczerwieni z transformacją Fouriera

Do rejestracji widm FTIR mikrosfer szklanych oraz kompozytów wykorzystano spektrofotometr Nicolet iS10 (Thermo Scientific, USA) (rys. 5.13), wyposażony w przystawkę ATR. Zastosowanie techniki ATR-FTIR umożliwiło prowadzenie pomiarów bez konieczności specjalnego przygotowania próbek, a jednocześnie pozwoliło na analizę składu chemicznego warstwy przypowierzchniowej badanych materiałów.



Rys. 5.13. Spektrofotometr Nicolet iS10 do badań FTIR z przystawką ATR



Widma rejestrowano w zakresie liczby falowej od 4000 do 600 cm^{-1} , z rozdzielczością 4 cm^{-1} . Dla każdej próbki wykonywano 32 skany, które następnie uśredniano w celu poprawy stosunku sygnału do szumu. Przed każdym pomiarem rejestrowano widmo tła. Pomiary prowadzono w temperaturze pokojowej.

Zarejestrowane widma absorpcyjne wykorzystano do identyfikacji głównych grup funkcyjnych obecnych w badanych materiałach oraz do oceny zmian chemicznych związanych z modyfikacją powierzchni mikrosfer szklanych, obecnością warstw biomimetycznych oraz oddziaływaniem osnowy polimerowej z napelniaczem. W przypadku kompozytów analiza widm FTIR umożliwiła również ocenę, czy wprowadzenie mikrosfer modyfikowanych warstwami biomimetycznymi i aktywowanych *Ag* wpływało na charakter pasm absorpcyjnych osnowy polimerowej oraz na pojawienie się dodatkowych sygnałów związanych z obecnością warstw powierzchniowych. Interpretację widm prowadzono na podstawie położenia, intensywności oraz zmian kształtu charakterystycznych pasm absorpcyjnych przypisywanych odpowiednim drganiom grup funkcyjnych.

5.8. Masowy wskaźnik szybkości płynięcia

Badania masowego wskaźnika szybkości płynięcia (MFR) przeprowadzono z zastosowaniem plastometru kapilarnego MP600 (Tinius Olsen, USA) (rys. 5.14). Pomiary wykonano w ujednoliconych warunkach, tj. w temperaturze 220°C, przy obciążeniu 5,0 kg, co umożliwiło bezpośrednie porównanie właściwości przetwórczych kompozytów o różnym rodzaju osnowy polimerowej.



Rys. 5.14. Plastometr kapilarny MP600 do badań MFR

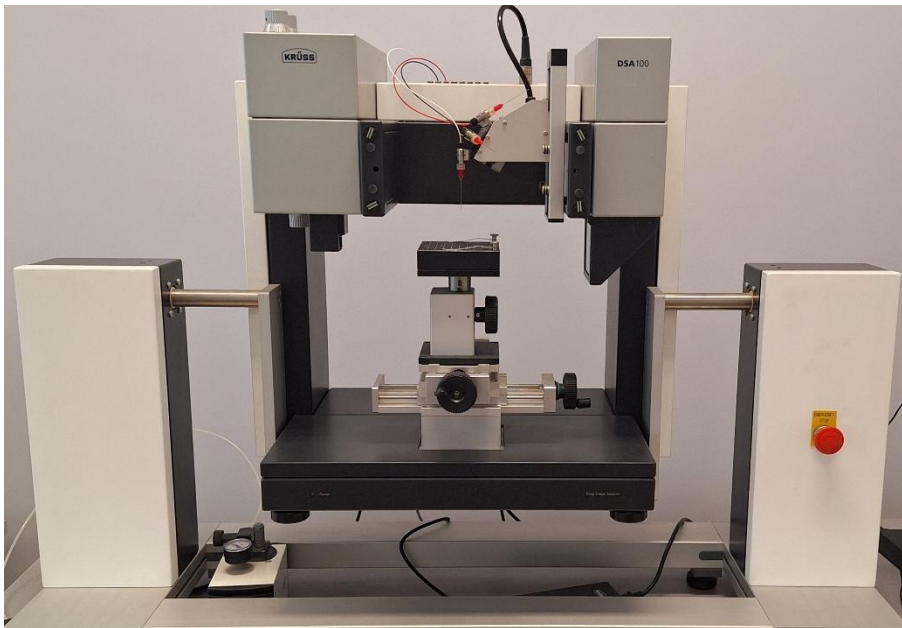
Na podstawie uzyskanych wyników określono wartość MFR, stanowiącą miarę zdolności badanego materiału do płynięcia w warunkach obciążenia i temperatury przyjętych w badaniu. Otrzymane wartości wykorzystano do oceny wpływu rodzaju osnowy polimerowej, rodzaju mikrosfer oraz ich zawartości na właściwości przetwórcze badanych kompozytów.

5.9. Zwilżalność

Badania zwilżalności powierzchni wykonano z zastosowaniem goniometru DSA 100 (Krüss, Niemcy) (rys. 5.15). Jako ciecze pomiarowe zastosowano wodę destylowaną oraz diiodometan. Objętość kropli dobierano w zależności od rodzaju cieczy pomiarowej i wynosiła ona 3 μl dla wody destylowanej oraz 2 μl dla diiodometanu. Zastosowanie mniejszej objętości

dijodometanu wynikało z jego większej gęstości, a w związku z tym z ograniczeniem odkształcenia kropli pod wpływem siły ciężkości.

Krople nanoszono na powierzchnię próbek z użyciem automatycznego dozownika zintegrowanego z urządzeniem. Obraz kropli rejestrowano za pomocą kamery wideo po ustabilizowaniu jej kształtu na badanej powierzchni. Statyczny kąt zwilżania θ wyznaczano przy użyciu oprogramowania aparatu na podstawie dopasowania zarysu kropli do modelu kropli swobodnej. Wyznaczenie kąta polegało na określeniu wartości kąta między styczną do profilu kropli w punkcie kontaktu z powierzchnią a płaszczyzną próbki.



Rys. 5.15. Goniometr DSA 100

Na podstawie uzyskanych wartości kąta zwilżania wyznaczono swobodną energię powierzchniową badanych materiałów (γ_s) metodą Owensa-Wendta, zakładającą jej rozdział na składową dyspersyjną (γ_s^d) i polarną (γ_s^p). W obliczeniach wykorzystano znane z literatury wartości całkowitej energii powierzchniowej cieczy pomiarowych γ_L oraz ich składowych: dyspersyjnej γ_L^d i polarnej γ_L^p . Zależność pomiędzy kątem zwilżania θ a składowymi energiami powierzchniowej cieczy i ciała stałego opisuje równanie (wzór 15) [200]:

$$\gamma_L(1 + \cos \theta) = 2 \left(\sqrt{\gamma_s^d \gamma_L^d} + \sqrt{\gamma_s^p \gamma_L^p} \right) \quad (15)$$

Dla każdej próbki wyznaczano wartości kąta zwilżania θ dla obu cieczy pomiarowych, a następnie, podstawiając do równania odpowiednie wartości γ_L^d i γ_L^p dla wody oraz



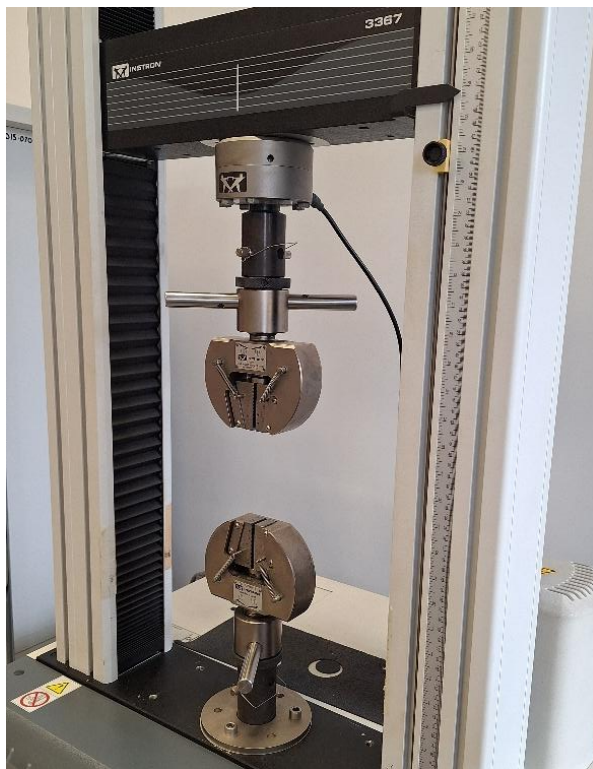
dijodometanu, obliczano składowe γ_S^d i γ_S^p przez rozwiązanie układu dwóch równań. Całkowitą swobodną energię powierzchniową γ_S obliczano jako sumę obu składowych (wzór 16):

$$\gamma_S = \gamma_S^d + \gamma_S^p \quad (16)$$

Otrzymane wartości kątów zwilżania θ oraz składowych swobodnej energii powierzchniowej γ_S^d , γ_S^p i γ_S wykorzystano do oceny wpływu rodzaju osnowy polimerowej, zawartości mikrosfer szklanych oraz sposobu ich modyfikacji na charakter powierzchni badanych kompozytów i jej właściwości istotne z punktu widzenia procesów metalizowania bezprądowego.

5.10. Właściwości mechaniczne przy statycznym rozciąganiu

Badania właściwości mechanicznych przy statycznym rozciąganiu wykonano z zastosowaniem maszyny wytrzymałościowej Instron 3367 (Instron, USA) (rys. 5.16). Badania prowadzono z uwzględnieniem wymagań normy PN-EN ISO 527-2:2012 dotyczących geometrii próbek typu 1A. Do badań wykorzystano próbki typu 1A o długości pomiarowej $80 \pm 0,2$ mm. Próbkę mocowano w uchwytach maszyny w taki sposób, aby ich oś wzdłużna pokrywała się z osią uchwytów maszyny.



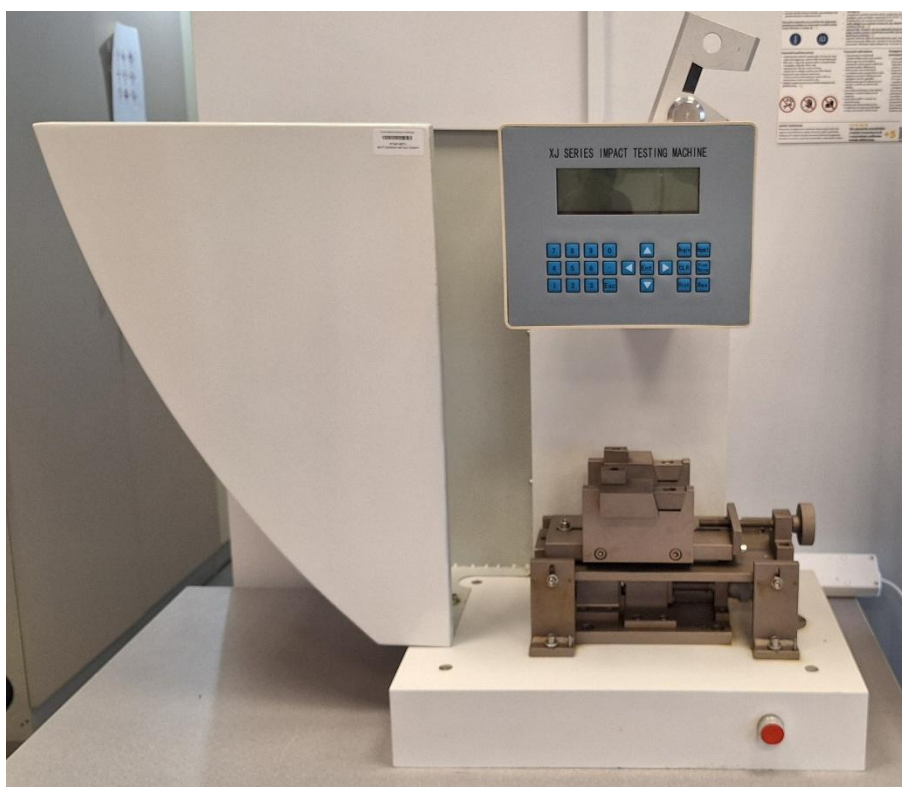
Rys. 5.16. Stanowisko do badania właściwości mechanicznych przy statycznym rozciąganiu (Instron 3367)



Próby prowadzono przy prędkości rozciągania 50,0 mm/min. Na podstawie zarejestrowanych krzywych naprężenie - odkształcenie wyznaczono: odkształcenie względne przy maksymalnym naprężeniu (ε_M), odkształcenie względne przy zerwaniu (ε_B), maksymalne naprężenie przy rozciąganiu (σ_M) oraz naprężenie przy zerwaniu (σ_B). Dla każdego kompozytu wykonano 12 pomiarów. Jako wartość danego parametru przyjęto średnią arytmetyczną z 10 wyników, po odrzuceniu dwóch wartości skrajnych.

5.11. Udarność

Badania udarności metodą Charpy'ego przeprowadzono z zastosowaniem młota wahadłowego XJ 5Z (Liangong, Chiny) (rys. 5.17), zgodnie z normą PN-EN ISO 179-1, z wykorzystaniem próbek bez karbu. W badaniach zastosowano wahadło o nominalnej energii 2 J oraz prędkości uderzenia 2,9 m/s. Na podstawie energii zużytej na złamanie próbki wyznaczono udarność badanych materiałów.



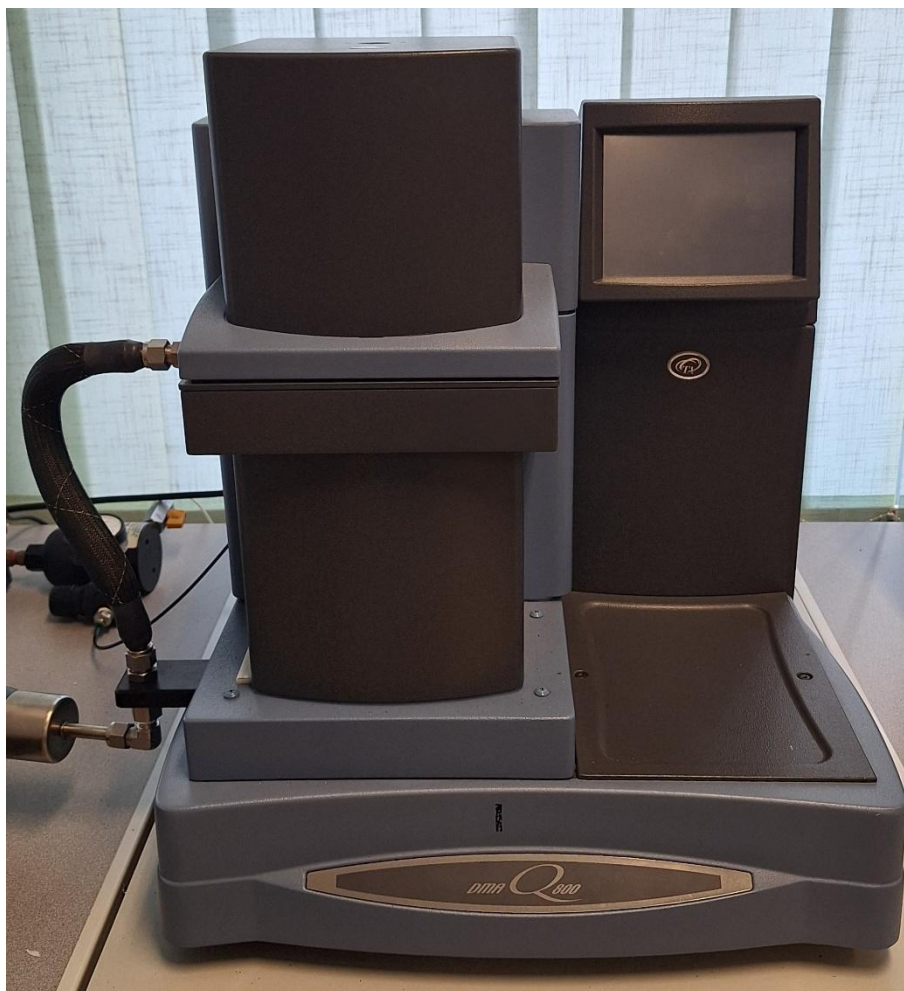
Rys. 5.17. Stanowisko do badania udarności metodą Charpy'ego

5.12. Dynamiczna analiza mechaniczna

Wpływ temperatury na właściwości mechaniczne próbek oceniano z zastosowaniem dynamicznego analizatora mechanicznego DMA Q800 (TA Instruments, USA) (rys. 5.18), zgodnie z normą PN-EN ISO 6721. Do badań stosowano próbki w kształcie prostopadłościanu



o wymiarach $70 \times 10 \times 4$ mm. Pomiary prowadzono w trybie zginania (dual cantilever). Próbka materiału zamocowana była z obu stron, a siła była przykładana do jej środka.



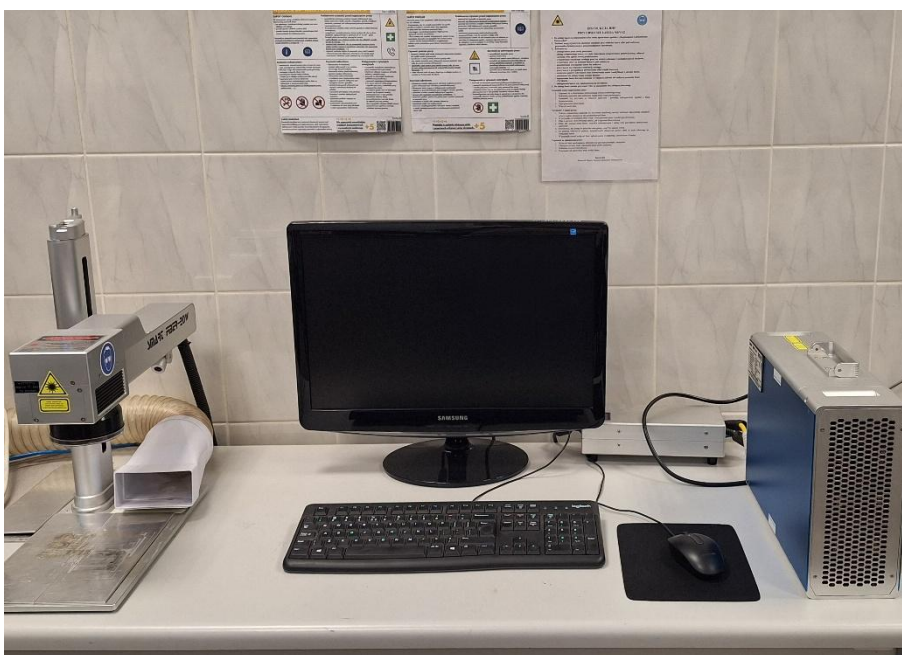
Rys. 5.18. Stanowisko do badań dynamicznej analizy mechanicznej (DMA Q800)

Pomiary prowadzono w zakresie temperatur od 30 do 200 °C, przy szybkości ogrzewania 3 °C/min, częstotliwości odkształcenia 1 Hz oraz amplitudzie odkształcenia 15 μ m.

Na podstawie uzyskanych wyników wyznaczono moduł zachowawczy E' w temperaturze pokojowej, przed przejściem szklistym, po przejściu szklistym oraz po zimnej krystalizacji, przy czym zakresy temperatur analizy określono na podstawie wyników badań DSC. Dodatkowo wyznaczono tangens kąta stratności mechanicznej ($\tan \delta$), stanowiący miarę zdolności materiału do tłumienia drgań mechanicznych. Temperaturę przejścia szklistego T_g określano na podstawie temperatury odpowiadającej maksimum pikowi na krzywej $\tan \delta$ dla poszczególnych kompozytów.

5.13. Aktywacja powierzchni promieniowaniem laserowym

Aktywację powierzchni wytworzonych próbek prowadzono z zastosowaniem lasera Nd:YAG FIBER TS-20W (Techsol, Polska) (rys. 5.19), emitującego promieniowanie o długości fali 1064 nm i maksymalnej mocy 20 W.



Rys. 5.19. Laser Nd:YAG FIBER TS-20W

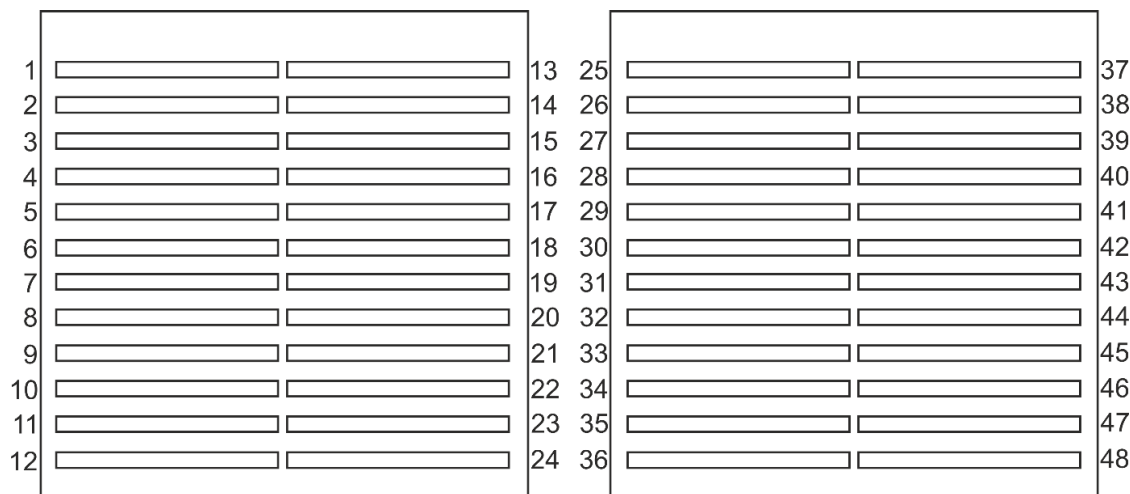
W procesie aktywacji zastosowano zróżnicowane wartości prędkości skanowania V , mocy lasera P oraz częstotliwości impulsów f . Zestawienie badanych parametrów przedstawiono w tab. 5.3. Zakres parametrów dobrano w taki sposób, aby objąć szeroki przedział wartości każdego z nich i umożliwić ocenę ich wpływu na skuteczność aktywacji powierzchni oraz efektywność późniejszego procesu metalizowania bezprądowego.



Tab. 5.3. Parametry aktywacji laserowej

Nr	V (mm/s)	P (W)	f (kHz)	Nr	V (mm/s)	P (W)	f (kHz)
1	500	4	20	13	1000	4	20
2	500	4	40	14	1000	4	40
3	500	4	60	15	1000	4	60
4	500	8	20	16	1000	8	20
5	500	8	40	17	1000	8	40
6	500	8	60	18	1000	8	60
7	500	12	20	19	1000	12	20
8	500	12	40	20	1000	12	40
9	500	12	60	21	1000	12	60
10	500	16	20	22	1000	16	20
11	500	16	40	23	1000	16	40
12	500	16	60	24	1000	16	60
25	2000	4	20	37	3000	4	20
26	2000	4	40	38	3000	4	40
27	2000	4	60	39	3000	4	60
28	2000	8	20	40	3000	8	20
29	2000	8	40	41	3000	8	40
30	2000	8	60	42	3000	8	60
31	2000	12	20	43	3000	12	20
32	2000	12	40	44	3000	12	40
33	2000	12	60	45	3000	12	60
34	2000	16	20	46	3000	16	20
35	2000	16	40	47	3000	16	40
36	2000	16	60	48	3000	16	60

Schemat rozmieszczenia ścieżek aktywowanych z zastosowaniem różnych parametrów obróbki laserowej przedstawiono na rys. 5.20. Każdej ścieżce przypisano numer odpowiadający określonej zestawowi parametrów zestawionemu w tab. 5.3. W procesie aktywacji przyjęto następujące parametry geometryczne: odstęp między liniami skanowania 0,03 mm, ogniskową układu optycznego równą 180 mm, długość aktywowanego obszaru 25 mm oraz szerokość aktywowanego obszaru 2 mm.



Rys. 5.20. Schemat rozmieszczenia ścieżek w procesie aktywacji laserowej

5.14. Metalizowanie bezprądowe

Proces bezprądowego metalizowania realizowano w komercyjnej kąpeli Circuposit™ 3350, przeznaczonej do chemicznego osadzania *Cu*. Skład kąpeli przedstawiono w tab. 5.4. Kąpiel sporządzano zgodnie z kolejnością podaną w tab. 5.4, co było zgodne z zaleceniami producenta.

Tab. 5.4. Procentowy skład kąpeli do metalizowania

Składnik kąpeli metalizującej	% obj.
Woda demineralizowana	81,4
Circuposit™ 3350 M-1	15,0
Circuposit™ 3350 A-1	1,0
Cuposit™ Z-1	1,1
Cuposit™ Y	1,5

Próbki zanurzano w sporządzonej wcześniej kąpeli miedziującej na 15, 30 lub 60 min. Proces prowadzono w szklanym naczyniu umieszczonym w cyrkulatorze grzewczo-chłodzącym F32-MC (Julabo, Polska) (rys. 5.21). Kąpiel była w sposób ciągły napowietrzana, a jej temperatura była kontrolowana i utrzymywana na poziomie 46 °C. Proces prowadzono w środowisku silnie zasadowym; pH kąpeli roboczej wynosiło 12.



Rys. 5.21. Cyrkulator grzewczo-chłodzący F32-MC wraz z naczyniem kąpieli miedziującej

W etapie I badań zasadniczych zastosowano zróżnicowane czasy zanurzenia próbek w kąpieli miedziującej w celu doboru warunków procesu metalizowania bezprądowego. Na podstawie uzyskanych wyników do etapu II badań zasadniczych przyjęto jeden, wybrany czas metalizowania.

5.15. Skaningowa mikroskopia elektronowa ze spektroskopią dyspersji energii

Do obserwacji struktury powierzchni mikrosfer szklanych oraz kompozytów zastosowano skaningowy mikroskop elektronowy Phenom XL (ThermoFisher Scientific, USA) (rys. 5.22), wyposażony w przystawkę do spektroskopii dyspersji energii promieniowania



rentgenowskiego EDS. Badania prowadzono w celu oceny topografii i mikrostruktury badanych materiałów oraz określenia składu chemicznego wybranych obszarów powierzchni.



Rys. 5.22. Mikroskop skaningowy Phenom XL

Obrazy SEM rejestrowano z zastosowaniem napięcia przyspieszającego 5 kV oraz detektora elektronów wtórnych (SED), w warunkach wysokiej próżni wynoszącej około 0,1 Pa. Obserwacje powierzchni i przełomów kompozytów prowadzono przy powiększeniu 1000 $\times$, natomiast obserwacje mikrosfer szklanych wykonywano przy powiększeniu 5000 $\times$. Analizę składu chemicznego prowadzono z użyciem detektora EDS, w tym również w trybie mapowania rozkładu pierwiastków na powierzchni badanych próbek.

Przed umieszczeniem w komorze mikroskopu próbki pokrywano cienką warstwą złota z zastosowaniem napyłarki próżniowej, w celu ograniczenia zjawiska gromadzenia ładunku elektrostatycznego na powierzchni materiału oraz poprawy jakości rejestrowanych obrazów.

Uzyskane obrazy SEM wykorzystano do oceny struktury mikrosfer szklanych, sposobu ich rozmieszczenia w osnowie polimerowej oraz charakteru powierzchni kompozytów po aktywacji laserowej i metalizowaniu bezprądowym. Analiza EDS umożliwiła natomiast identyfikację pierwiastków obecnych na powierzchni badanych materiałów oraz ocenę zmian składu chemicznego związanych z modyfikacją mikrosfer i procesem metalizowania.



5.16. Mikroskopia optyczna i profilometria

Obrazy mikroskopowe oraz profile wysokościowe rejestrowano z zastosowaniem mikroskopu cyfrowego VHX-7000 (Keyence, USA) (rys. 5.23), wyposażonego w matrycę 4K, wymienne obiektywy oraz oprogramowanie umożliwiające analizę obrazu i pomiary profilu powierzchni. W badaniach mikroskopowych zastosowano powiększenie 150 $\times$.



Rys. 5.23. Stanowisko do badań mikroskopowych i profilometrycznych

Obserwacje optyczne prowadzono w celu oceny struktury powierzchni badanych materiałów, w szczególności rozmieszczenia mikrosfer w osnowie polimerowej oraz zmian powierzchni po aktywacji laserowej i metalizowaniu bezprądowym. Zarejestrowane obrazy wykorzystano do wstępnej, jakościowej oceny rozmieszczenia napełniacza w kompozytach, identyfikacji ewentualnych skupisk mikrosfer oraz charakterystyki obszarów poddanych obróbce laserowej i metalizowaniu.

Mikroskop cyfrowy VHX-7000 wykorzystano również do profilometrycznej oceny grubości warstw Cu wytworzonych na powierzchni kompozytów po aktywacji laserowej i metalizowaniu bezprądowym. Analizowano próbki po aktywacji laserowej i 60-minutowym metalizowaniu bezprądowym.

Profile wysokościowe rejestrowano w kierunku prostopadłym do przebiegu ścieżki Cu, tak aby pojedynczy profil obejmował zarówno obszar metalizowany, jak i przyległy obszar niemetalizowany. Efektywną grubość warstwy Cu wyznaczano jako różnicę między poziomem powierzchni ścieżki po metalizowaniu a poziomem powierzchni kompozytu poza obszarem



metalizowanym. Poziom odniesienia określano na podstawie fragmentów profilu odpowiadających powierzchni niemetalizowanej.

Dodatkowo wyznaczano udział profilu z mierzalną warstwą Cu , rozumiany jako procent długości analizowanego odcinka, na którym stwierdzono obecność wyniesienia odpowiadającego warstwie Cu . Parametr ten wykorzystano do oceny rozciągłości warstwy Cu w analizowanym przekroju ścieżki.

Wyniki przedstawiono jako wartość średnią efektywnej grubości warstwy Cu wraz z odchyleniem standardowym. Ze względu na rozwiniętą strukturę powierzchni po aktywacji laserowej oraz lokalne nierówności warstwy Cu , uzyskane wartości traktowano jako efektywną grubość warstwy w skali pomiaru profilometrycznego. Mikroskopia optyczna oraz profilometryczna ocena powierzchni stanowiły badania uzupełniające względem obserwacji prowadzonych metodą skaningowej mikroskopii elektronowej.

5.17. Właściwości elektryczne

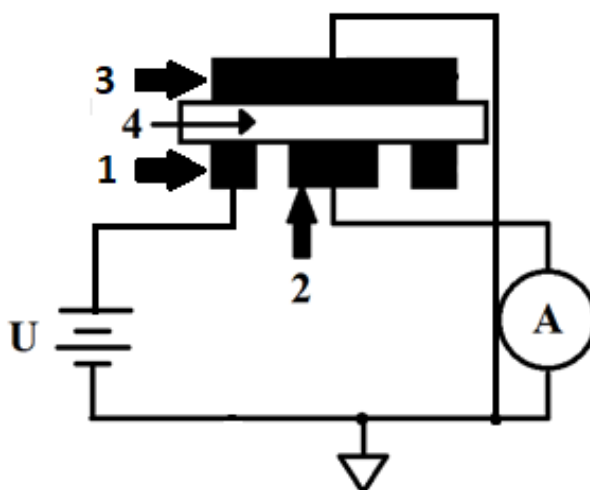
Wstępnej oceny przewodnictwa elektrycznego metalizowanych kompozytów dokonano przy użyciu multimetru VC97M (EnergyLab, Chiny), pracującego w trybie pomiaru rezystancji. Podczas pomiaru elektrody przykładano do obu końców wytworzonych ścieżek metalicznych, wyznaczając rezystancję obszarów przewodzących otrzymanych po aktywacji laserowej i metalizowaniu bezprądowym.

Wartości rezystywności powierzchniowej ρ_S i rezystywności skrośnej ρ_V kompozytów wyznaczano metodą zmiennej polaryzacji napięcia, z wykorzystaniem elektrometru 6517A (Keithley Instruments, USA) (rys. 5.24) oraz zestawu elektrod Keithley 8009. Badaniom poddano próbki niemodyfikowane, próbki po aktywacji laserowej oraz próbki po metalizowaniu bezprądowym. Do próbek przykładano napięcie o wartości 50 V, przy czym kierunek polaryzacji zmieniano na przeciwny co 15 s, przy zachowaniu stałej wartości bezwzględnej napięcia.



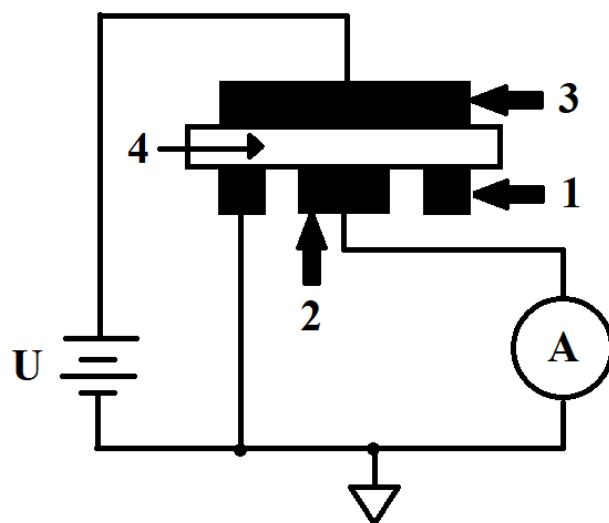
Rys. 5.24. Elektrometr 6517A z zestawem elektrod do pomiaru rezystywności

Schemat układu pomiarowego stosowanego do wyznaczania ρ_s przedstawiono na rys. 5.25. W tym układzie pikoamperomierz (A) mierzy natężenie prądu płynącego po powierzchni próbki (4) między elektrodami pierścieniowymi, tj. elektrodą wewnętrzną (2) i elektrodą górną (3), do których przyłożone jest napięcie (U) [201].



Rys. 5.25. Schemat układu do wyznaczania ρ_s

Schemat układu pomiarowego stosowanego do wyznaczania ρ_v przedstawiono na rys. 5.26. W tym przypadku pikoamperomierz (A) mierzy natężenie prądu przepływającego przez grubość próbki (4) między elektrodami pierścieniowymi, tj. elektrodą wewnętrzną (2) i elektrodą górną (3), do których przyłożone jest napięcie (U) [201].



Rys. 5.26. Schemat układu do wyznaczania ρ_V



6. Wyniki badań i ich omówienie

6.1. Zakres prac zasadniczych

Badania zasadnicze podzielono na dwa etapy. Układ prezentacji wyników przyjęto zgodnie z kolejnością metod badawczych przedstawionych w rozdziale 5, z uwzględnieniem zakresu badań zrealizowanych w każdym etapie.

Celem etapu pierwszego było określenie wpływu rodzaju osnowy polimerowej, wielkości mikrosfer szklanych, rodzaju warstwy biomimetycznej, obecności warstwy *Ag* oraz parametrów aktywacji laserowej i metalizowania bezprądowego na możliwość wytwarzania przewodzących obszarów metalicznych na powierzchni kompozytów. Etap ten obejmował również badania termograwimetryczne, spektroskopowe i mikroskopowe mikrosfer szklanych oraz wstępną ocenę właściwości elektrycznych kompozytów. Na podstawie uzyskanych wyników dokonano ostatecznego wyboru rodzaju osnowy polimerowej, wielkości mikrosfer, rodzaju związku powłokotwórczego oraz parametrów aktywacji laserowej i metalizowania bezprądowego do dalszych badań.

Celem etapu drugiego była szczegółowa charakterystyka wybranych kompozytów z zastosowaniem metod fizycznych, cieplnych, spektroskopowych, mechanicznych, mikroskopowych i elektrycznych, a także ocena ich podatności na selektywną aktywację laserową i bezprądowe metalizowanie.

6.2. Etap pierwszy badań zasadniczych

6.2.1. Analiza termograwimetryczna związków powłokotwórczych oraz mikrosfer szklanych

Celem badań było określenie stabilności termicznej związków powłokotwórczych oraz ocena wpływu modyfikacji powierzchniowej i aktywacji *Ag* na przebieg ubytku masy mikrosfer szklanych. Badania te miały znaczenie z punktu widzenia późniejszego przetwórstwa kompozytów w podwyższonej temperaturze oraz doboru wariantów mikrosfer do dalszych etapów pracy.

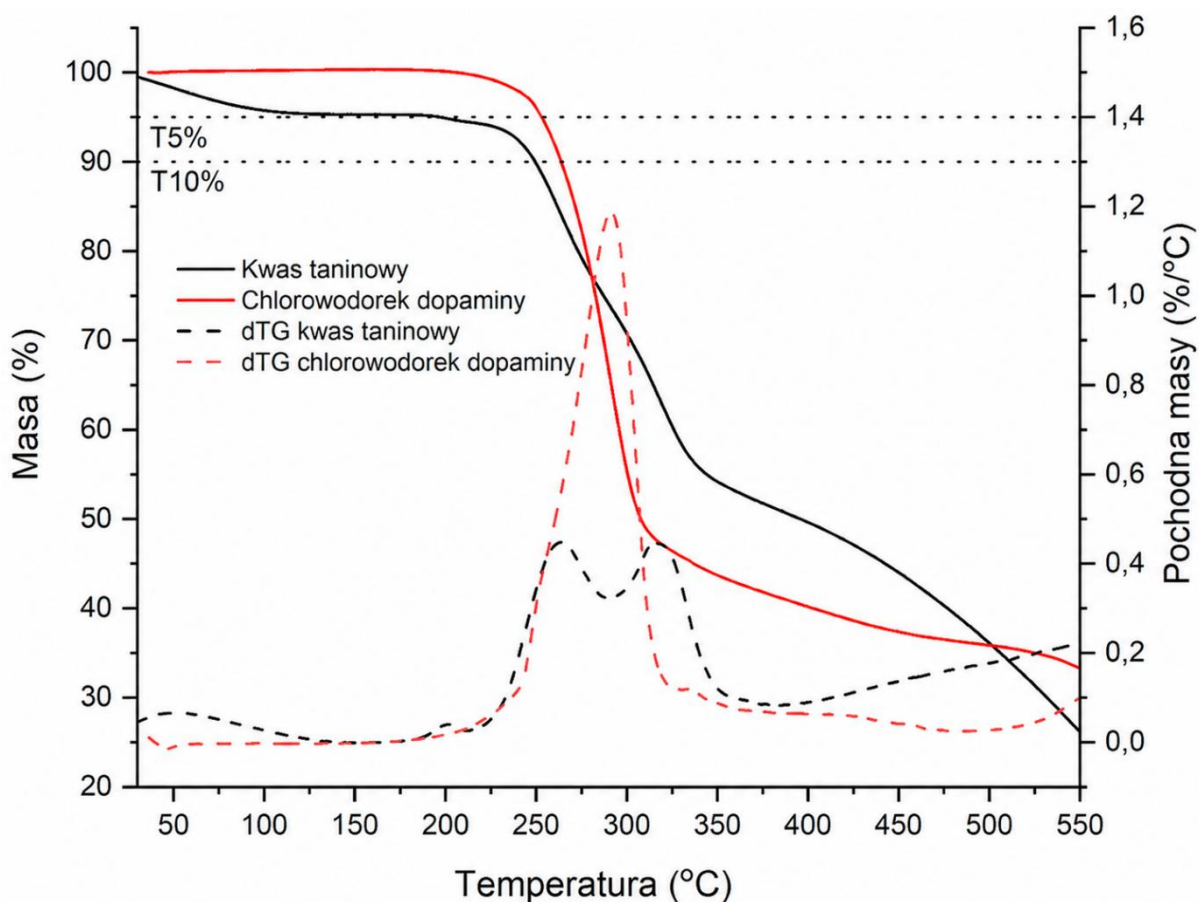
W ramach pierwszego etapu badań przeprowadzono analizę termograwimetryczną (TGA) oraz analizę pierwszej pochodnej zmian masy (dTG) dla kwasu taninowego i chlorowodoru dopaminy (rys. 6.1), a także dla mikrosfer szklanych M, MD, MT, MDAg oraz MTA_g (rys. 6.2).

Na podstawie zarejestrowanych krzywych wyznaczono temperatury odpowiadające ubytkowi 5% i 10% początkowej masy próbki, oznaczone odpowiednio jako $T_{5\%}$ i $T_{10\%}$, oraz

pozostałość masy R po ogrzaniu do określonej temperatury. Dla związków powłokotwórczych wyznaczono pozostałość w 550°C (R_{550}), natomiast dla mikrosfer szklanych w 950°C (R_{950}). Wyznaczone parametry zestawiono w tab. 6.1. oraz tab. 6.2. Kształt krzywych TGA i dTG wykorzystano dodatkowo do jakościowej charakterystyki zakresów temperatur, w których zachodziły zasadnicze etapy ubytku masy.

Tab. 6.1. Parametry termograwimetryczne związków powłokotwórczych

Związki powłokotwórcze	T _{5%} (°C)	T _{10%} (°C)	R _{550°C}
Kwas taninowy	196,8	249,5	26,2
Chlorowodorek dopaminy	253,0	263,8	33,3



Rys. 6.1. Krzywe TGA oraz dTG kwasu taninowego i chlorowodoru dopaminy

Przebieg krzywej TGA kwasu taninowego wskazuje na wieloetapowy charakter rozkładu termicznego. Wartości $T_{5\%}$ i $T_{10\%}$ wynosiły odpowiednio 196,8°C oraz 249,5°C. Do 150°C następuje niewielka utrata masy wynosząca około 4%, spowodowana usunięciem zaadsorbowanej wilgoci. W zakresie około 190 - 250°C obserwowane zmiany można wiązać

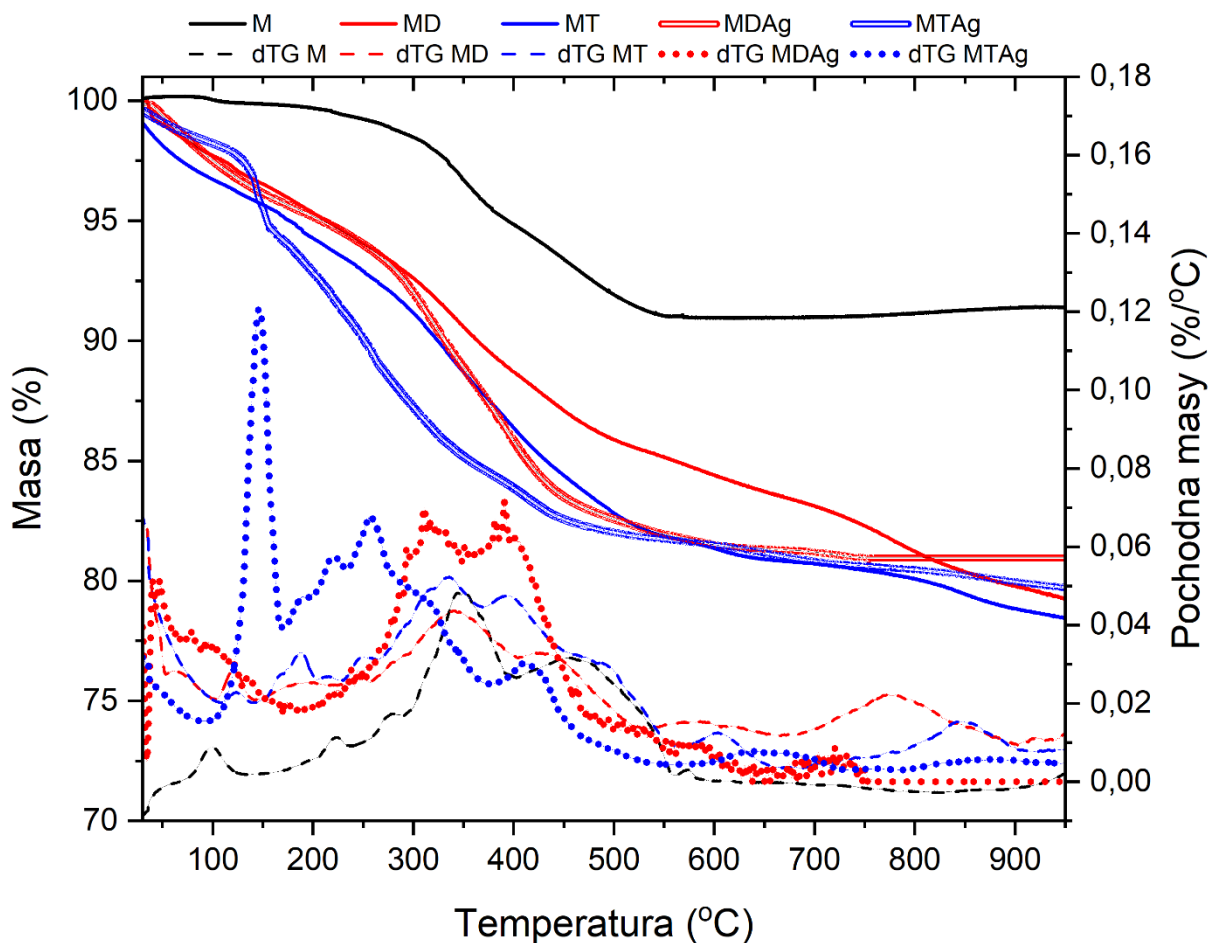


z usuwaniem silniej związanej wody oraz początkiem przemian prowadzących do dehydratacji i rozpadu wiązań estrowych pomiędzy resztami kwasu galusowego a centralną częścią cząsteczki [202-204]. W zakresie około 250 - 320°C na krzywej dTGA występowało szerokie maksimum, które można przypisać intensywniejszemu rozpadowi struktury polifenolowej, postępującej dekarboksylacji oraz procesom karbonizacji [204,205]. Wartość R_{550} wynosiła 26,15%, co potwierdza znaczną skłonność kwasu taninowego do tworzenia zwęglonej pozostałości.

Chlorowodorek dopaminy wykazywał odmienny charakter rozkładu termicznego. Do około 200°C nie zaobserwowano istotnych zmian masy próbki, a początek wyraźnego ubytku masy był przesunięty ku wyższym temperaturom niż w przypadku kwasu taninowego. Wartości $T_{5\%}$ i $T_{10\%}$ wynosiły odpowiednio 253,0°C oraz 263,8°C. Niewielka różnica pomiędzy $T_{5\%}$ i $T_{10\%}$ wskazuje na stosunkowo gwałtowny początek degradacji. W zakresie około 260 - 310°C obserwowano główne maksimum dTG, które można wiązać z rozpadem struktury chlorowodoru dopaminy, obejmującym zarówno ugrupowania katecholowe, jak i część alifatyczno-aminową cząsteczki, a także z reakcjami kondensacji i tworzeniem bardziej zwartej pozostałości zwęglonej [206-208]. Wartość R_{550} wynosiła 33,27%, co wskazuje na znaczną skłonność chlorowodoru dopaminy do karbonizacji [206].

Tab. 6.2. Parametry termograwimetryczne mikrosfer szklanych

Mikrosfery szklane	$T_{5\%}$ (°C)	$T_{10\%}$ (°C)	$R_{950^{\circ}\text{C}}$
M	394,2	>1000	91,4
MD	212,6	364,1	79,3
MT	176,6	324,5	78,4
MDAg	195,0	317,4	81,0
MTAg	153,6	251,4	79,7



Rys. 6.2. Krzywe TGA oraz dTG mikrosfer: M, MD, MT, MDAg, MTAg

Krzywe TG i dTG uzyskane dla mikrosfer szklanych potwierdzają wysoką stabilność termiczną niemodyfikowanego napelnacza M. Dla próbki M ubytek masy w badanym zakresie temperatur był niewielki i miał charakter stopniowy, co można wiązać głównie z usuwaniem wilgoci oraz procesami dehydroksylacji powierzchni szkła. Wartość $T_{5\%}$ wynosiła $394,2^{\circ}\text{C}$, natomiast $T_{10\%}$ nie została osiągnięta w zakresie pomiarowym. Wartość R_{950} wynosiła $91,4\%$, co potwierdza wysoką stabilność termiczną niemodyfikowanego napelnacza szklanego.

Obecność warstw organicznych na powierzchni mikrosfer wyraźnie zmieniła przebieg ubytku masy. Dla próbek MD i MT początek wyraźnego ubytku masy występował w niższej temperaturze niż dla próbki referencyjnej M. Dla próbki MD wartości $T_{5\%}$ i $T_{10\%}$ wynosiły odpowiednio $212,6^{\circ}\text{C}$ oraz $364,1^{\circ}\text{C}$, natomiast dla próbki MT odpowiednio $176,6^{\circ}\text{C}$ oraz $324,5^{\circ}\text{C}$. Wynikało to z obecności fazy organicznej na powierzchni mikrosfer, która ulega przemianom termicznym w niższej temperaturze niż nieorganiczna faza szklana. Niższe wartości $T_{5\%}$ i $T_{10\%}$ nie oznaczają więc obniżenia stabilności samego szkła, lecz odzwierciedlają wcześniejszy rozkład warstwy organicznej obecnej na powierzchni mikrosfer. Wartości R_{950}



wynosiły 79,3% dla MD oraz 78,4% dla MT, co potwierdza większy ubytek masy układów zawierających warstwy organiczne w porównaniu z niemodyfikowanymi mikrosferami.

Uzyskane wyniki pozostają zgodne z analizą TGA czystych związków powłokotwórczych. Dla kwasu taninowego wartości $T_{5\%}$ i $T_{10\%}$ wynosiły odpowiednio 196,8°C oraz 249,5°C, natomiast dla chlorowodoru dopaminy 253,0°C i 263,8°C. Wskazuje to, że zasadnicze przemiany prowadzące do degradacji obu związków zachodzą w zakresie około 200-320°C. Na powierzchni mikrosfer faza organiczna występuje jednak nie jako związek małowcząsteczkowy, lecz jako związana z podłożem szklanym warstwa PDA lub PTA. Z tego względu efekty obserwowane na krzywych dTG są szersze i mniej ostre niż dla czystych związków wyjściowych. Można to wiązać z heterogenicznym charakterem powłok, ich polimerową lub usieciowaną strukturą oraz oddziaływaniami z powierzchnią szkła, które powodują, że przemiany termiczne zachodzą w szerszym zakresie temperatur [206,209-211].

Dla próbki MD_{Ag}, zawierającej warstwę PDA oraz *Ag*, wartości $T_{5\%}$ i $T_{10\%}$ wynosiły odpowiednio 195,0°C oraz 317,4°C, natomiast wartość R_{950} wynosiła 81,0%. Otrzymane wartości wskazują, że obecność *Ag* nie eliminuje przemian termicznych organicznej warstwy powierzchniowej, które rozpoczynają się w zakresie zbliżonym do obserwowanego dla pozostałych mikrosfer pokrytych warstwami organicznymi. W porównaniu z próbką MD próbka MD_{Ag} wykazywała niższe wartości $T_{5\%}$ i $T_{10\%}$, lecz jednocześnie wyższą wartość R_{950} . Oznacza to, że przemiany prowadzące do początkowego ubytku masy rozpoczynały się wcześniej, jednak całkowity ubytek masy w badanym zakresie temperatur był nieco mniejszy. Wyższa pozostałość masy może być związana z obecnością nieorganicznej fazy *Ag* oraz dużym udziałem stabilnej termicznie fazy szklanej. Spośród wszystkich mikrosfer modyfikowanych powierzchniowo próbka MD_{Ag} charakteryzowała się najwyższą wartością R_{950} , chociaż nadal była ona niższa niż dla niemodyfikowanej próbki M. Z punktu widzenia przetwórstwa kompozytów wyniki wskazują, że w przypadku mikrosfer MD_{Ag} należy uwzględnić możliwość rozpoczęcia przemian warstwy powierzchniowej w temperaturze około 195°C, szczególnie podczas długotrwałego przebywania materiału w podwyższonej temperaturze [211,212].

Odmienne zachowanie obserwowano dla próbki MT_{Ag}. Wartości $T_{5\%}$ i $T_{10\%}$ wynosiły odpowiednio 153,6°C oraz 251,4°C, natomiast R_{950} wynosiła 79,7%. Oznacza to, że układ zawierający warstwę PTA oraz *Ag* wykazywał wcześniejszy początek ubytku masy niż próbki M, MT i MD_{Ag}. Przebieg ten można wiązać z niższą stabilnością termiczną PTA oraz z możliwym wpływem osadzonych cząstek *Ag* na przyspieszenie przemian termicznych tej warstwy. W przypadku PTA warstwa powierzchniowa może mieć mniej zwarty i bardziej



heterogeniczny charakter niż warstwa PDA, co sprzyja wcześniejszemu ubytkowi masy po aktywacji *Ag*. Na podstawie wyników TG/dTG nie można jednak jednoznacznie rozstrzygnąć, czy efekt ten wynika wyłącznie z niższej stabilności samej warstwy PTA, czy również ze słabszego związania cząstek *Ag* z warstwą PTA. Z punktu widzenia dalszego przetwórstwa kompozytów oznacza to konieczność ostrożniejszego doboru temperatury formowania materiałów zawierających mikrosfery MTA_g [204,207].

Podsumowując, analiza TG/dTG wykazała, że zachowanie termiczne mikrosfer modyfikowanych zależy od rodzaju warstwy powierzchniowej oraz obecności *Ag*. Mikrosfery niemodyfikowane charakteryzowały się niewielkim ubytkiem masy i najwyższą wartością R_{950} , co potwierdzało wysoką stabilność nieorganicznej fazy szklanej. Wprowadzenie warstw organicznych MD i MT powodowało pojawienie się wcześniejszych ubytków masy, wynikających z przemian fazy powierzchniowej, a nie z degradacji samego szkła. Próbką MDA_g również wykazywała początek ubytku masy w zakresie charakterystycznym dla przemian warstwy organicznej, jednak spośród wszystkich mikrosfer modyfikowanych powierzchniowo charakteryzowała się najwyższą wartością R_{950} . Wśród próbek aktywowanych *Ag* korzystniejsze zachowanie termiczne wykazywała zatem próbka MDA_g, dla której wartości $T_{5\%}$, $T_{10\%}$ i R_{950} były wyższe niż dla próbki MTA_g. Próbką MTA_g charakteryzowała się natomiast najniższymi wartościami $T_{5\%}$ i $T_{10\%}$ spośród mikrosfer modyfikowanych i aktywowanych *Ag*, co należy uwzględnić przy doborze warunków przetwórstwa kompozytów zawierających mikrosfery z warstwą PTA. Wyniki wskazują, że wariant oparty na warstwie PDA i aktywowany *Ag* jest korzystniejszy pod względem ograniczenia całkowitego ubytku masy podczas ogrzewania niż wariant oparty na warstwie PTA, chociaż w obu przypadkach temperatura oraz czas przebywania materiału w warunkach przetwórstwa powinny być dobierane z uwzględnieniem przemian organicznej warstwy powierzchniowej [211].

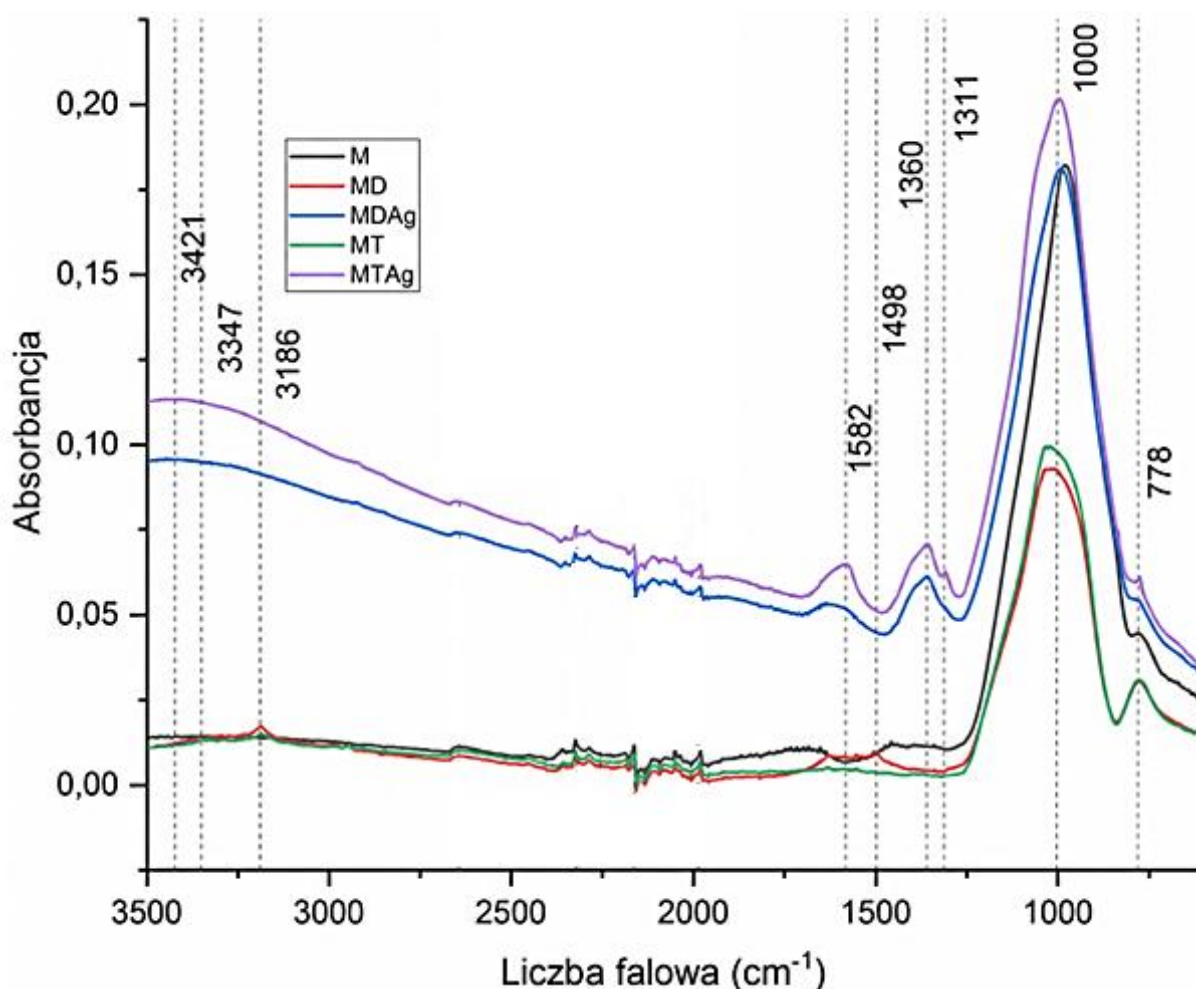
6.2.2. Spektrofotometria w podczerwieni z transformacją Fouriera mikrosfer szklanych

Celem badań FTIR było potwierdzenie obecności warstw organicznych osadzonych na powierzchni mikrosfer szklanych oraz ocena zmian struktury chemicznej napełniacza po aktywacji z udziałem *Ag*. Analiza miała również na celu identyfikację głównych pasm pochodzących od podłoża szklanego oraz od grup funkcyjnych charakterystycznych dla zastosowanych warstw biomimetycznych.

W badaniu FTIR zarejestrowano i przeanalizowano widma mikrosfer szklanych M, MD, MT, MDA_g oraz MTA_g (rys. 6.3). W analizie uwzględniono przede wszystkim pasma,



które były widoczne na zarejestrowanych widmach i mogły zostać powiązane ze strukturą szkła, obecnością warstw PDA i PTA oraz ewentualnymi zmianami po aktywacji Ag.



Rys. 6.3. Widma FTIR mikrosfer szklanych M, MD, MDAg, MT oraz MTAg

Dla próbki M, stanowiącej układ referencyjny, widoczne są pasma charakterystyczne dla materiałów krzemianowych. Pasma w zakresie około 1023-988 cm^{-1} można przypisać asymetrycznym drganiom rozciągającym wiązań $\text{Si} - \text{O} - \text{Si}$, natomiast pasma w rejonie około 780-775 cm^{-1} odpowiadają drganiom związanym z wiązaniami $\text{Si} - \text{O}$ [213,214]. Obecność tych pasm w widmach próbek modyfikowanych wskazuje, że sygnał pochodzący z mikrosfer pozostaje widoczny również po osadzeniu warstw powierzchniowych.

W widmie próbki MD, w porównaniu z próbką M, obserwuje się dodatkowe pasma związane z obecnością warstwy otrzymanej z dopaminy. Pasma w zakresie około 3186 cm^{-1} , można wiązać z drganiami rozciągającymi grup $\text{N} - \text{H}$ oraz $\text{O} - \text{H}$, natomiast pasma w zakresie około 1631-1498 cm^{-1} można przypisać drganiom pierścieni aromatycznych oraz



ugrupowaniom karbonylowym lub chinonowym charakterystycznym dla struktury PDA [215,216]. Pojawienie się tych pasm potwierdza osadzenie warstwy organicznej na powierzchni mikrosfer.

W widmie próbki MT stwierdzono obecność szerokiego pasma w zakresie około $3347 - 3183 \text{ cm}^{-1}$, które można przypisać drganiom rozciągającym grup $O - H$ obecnych w strukturze warstwy otrzymanej z kwasu taninowego [217]. Obecność tego pasma wskazuje na udział licznych grup hydroksylowych typowych dla warstwy polifenolowej PTA. Jednocześnie utrzymanie pasm w zakresie charakterystycznym dla wiązań $Si - O - Si$ i $Si - O$ wskazuje, że warstwa organiczna nie maskuje całkowicie sygnału pochodzącego od podłoża szklanego.

W przypadku próbki MDAg widmo zachowuje główne cechy charakterystyczne dla próbki MD, co wskazuje, że etap aktywacji Ag nie prowadził do całkowitego usunięcia warstwy otrzymanej z dopaminy. Jednocześnie w widmie próbki MDAg obserwuje się zmiany intensywności wybranych pasm w zakresie średnich liczb falowych. Zmiany te mogą wynikać z oddziaływania jonów Ag^+ lub osadzonych cząstek Ag z grupami funkcyjnymi warstwy PDA, a także z obecności pozostałości po zastosowanym prekursorze srebra.

Podobne zmiany zaobserwowano dla próbki MTA_g. W widmie tej próbki nadal obecne jest szerokie pasmo w zakresie około 3421 cm^{-1} , przypisywane drganiom rozciągającym grup $O - H$, co wskazuje na zachowanie warstwy polifenolowej na powierzchni mikrosfer po etapie aktywacji Ag [217]. Zmiany obserwowane w niższym zakresie liczb falowych mogą wynikać zarówno z oddziaływania Ag z grupami fenolowymi lub chinonowymi warstwy PTA, jak i z obecności pozostałości jonów azotanowych po zastosowaniu $AgNO_3$.

Na widmach próbek MD_{Ag} i MTA_g pojawiły się pasma w pobliżu 1582 oraz 1360 cm^{-1} . Pasma około 1582 cm^{-1} można wiązać ze zmianami udziału ugrupowań aromatycznych, karbonylowych lub chinonowych w warstwach organicznych, natomiast pasmo około 1360 cm^{-1} może obejmować udział pozostałości jonów azotanowych po zastosowaniu $AgNO_3$ [218,219]. Ponieważ metaliczne Ag nie generuje charakterystycznych pasm drgań molekularnych w widmie FTIR, zmian tych nie można traktować jako bezpośredniego dowodu obecności srebra; wskazują one jedynie na zmianę chemii warstwy powierzchniowej po etapie aktywacji.

Podsumowując, analiza FTIR potwierdziła obecność warstw PDA i PTA na powierzchni mikrosfer szklanych. W widmach próbek MD i MT pojawiły się pasma odpowiadające grupom funkcyjnym warstw organicznych, przy jednoczesnym zachowaniu pasm pochodzących od szkła krzemianowego. Po aktywacji $AgNO_3$ główne cechy widmowe



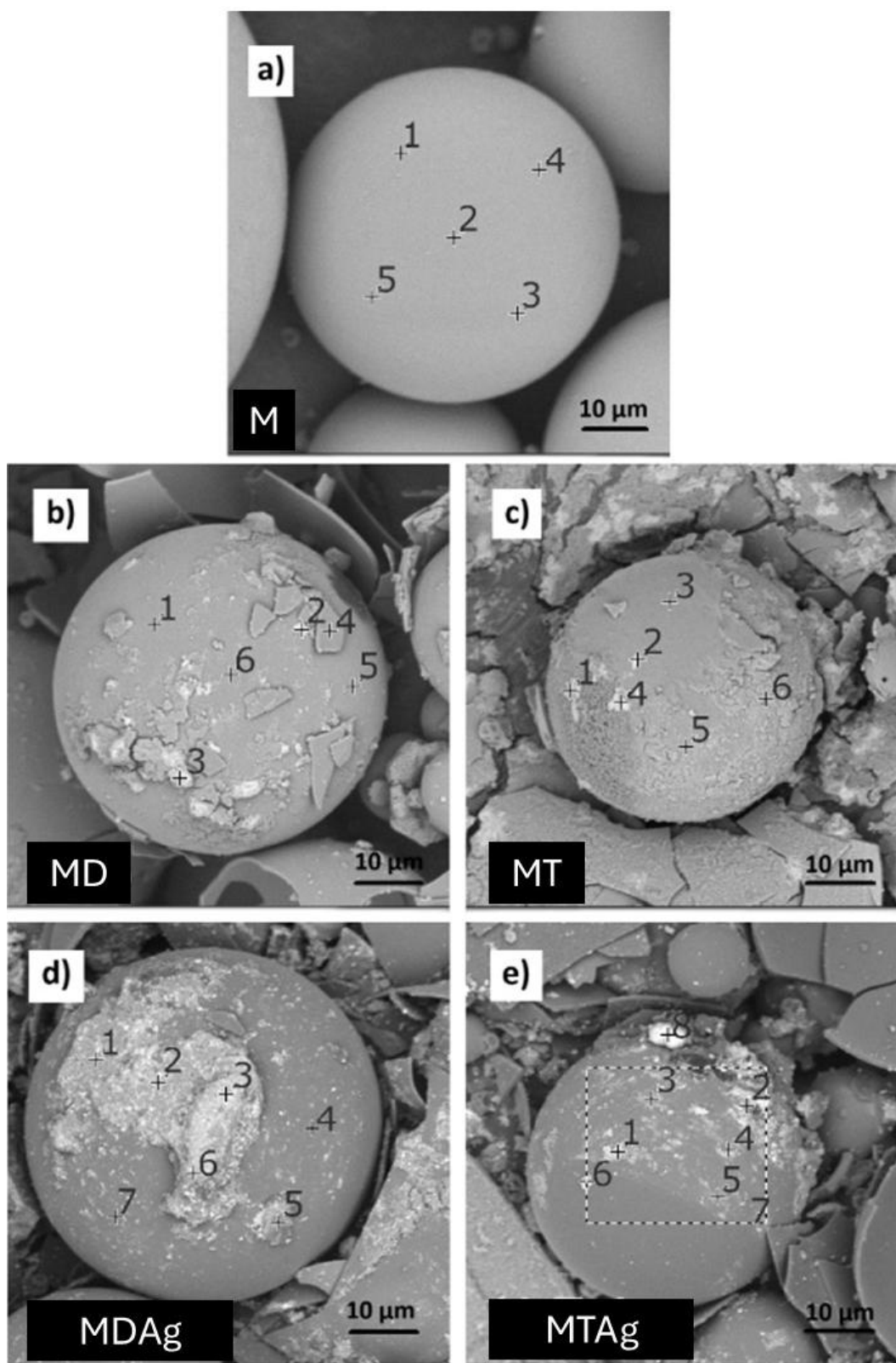
warstw organicznych pozostały widoczne, a zmiany intensywności wybranych pasm wskazywały na przekształcenia chemii powierzchni. Obecność *Ag* na mikrosferach MD*Ag* i MT*Ag* potwierdzono bezpośrednio dopiero metodą SEM/EDS. Łączna interpretacja wyników FTIR i SEM/EDS wykazała skuteczność kolejnych etapów modyfikacji i aktywacji powierzchni.

6.2.3. Skaningowa mikroskopia elektronowa ze spektroskopią dyspersji energii mikrosfer szklanych

Celem badań było określenie wpływu kolejnych etapów modyfikacji powierzchniowej mikrosfer szklanych na strukturę oraz skład chemiczny powierzchni. Analiza SEM/EDS miała umożliwić ocenę, czy osadzanie warstw biomimetycznych otrzymanych z dopaminy lub kwasu taninowego oraz późniejsza aktywacja *Ag* prowadzą do zmian struktury powierzchni mikrosfer szklanych.

W ramach pierwszego etapu badań zasadniczych wykonano obserwacje mikroskopowe SEM oraz punktową analizę składu chemicznego metodą EDS mikrosfer szklanych z grupy M, tj. mikrosfer o mniejszej średnicy. Do badań wybrano próbki M, MD, MT, MD*Ag* oraz MT*Ag*, ponieważ umożliwiały one ocenę zmian struktury i składu powierzchni po kolejnych etapach modyfikacji: osadzaniu warstw biomimetycznych oraz aktywacji *Ag*.

Analiza mikroskopowa SEM (rys. 6.4) wykazała, że próbka referencyjna M charakteryzuje się gładką, regularną i obłą strukturą, typową dla pustych mikrosfer szklanych. W próbkach MD oraz MT zaobserwowano wyraźną zmianę wyglądu powierzchni, obejmującą wzrost chropowatości oraz obecność lokalnych niejednorodności powierzchni związanych z występowaniem powłok organicznych, które widoczne były w postaci wyspowych obszarów na powierzchni mikrosfer. Obserwacje te wskazują na pozytywne osadzenie warstw biomimetycznych. W próbkach MD*Ag* oraz MT*Ag*, oprócz zmian związanych z obecnością warstw organicznych, widoczne są również obszary o zwiększonej jasności, które można wiązać z obecnością osadzonego *Ag*.



Rys. 6.4. Obrazy SEM mikrosfer wraz z naniesionymi punktami analizy EDS:
a) M, b) MD, c) MT, d) MDAg, e) MTAg



W celu ilościowej oceny zmian składu pierwiastkowego powierzchni mikrosfer oraz sprawdzenia, czy *Ag* występuje także poza widocznymi jasnymi aglomeratami, przeprowadzono punktową analizę EDS. W tab. 6.3 zestawiono średnie wartości udziału atomowego wybranych pierwiastków oznaczonych na powierzchni badanych mikrosfer.

Tab. 6.3. Średnie wartości udziału atomowego wybranych pierwiastków na powierzchni mikrosfer szklanych, wyznaczone metodą EDS

Próbka	C [% at.]	N [% at.]	O [% at.]	Na [% at.]	Si [% at.]	Ag [% at.]
M	3,12 ± 0,48	2,29 ± 0,10	58,95 ± 4,08	9,06 ± 1,29	21,66 ± 2,31	0,00
MD	6,30 ± 3,34	3,51 ± 0,68	56,57 ± 11,72	6,28 ± 1,53	16,60 ± 5,63	0,00
MT	11,11 ± 4,11	3,91 ± 0,97	53,97 ± 11,36	4,64 ± 0,92	12,34 ± 4,16	0,00
MDAg	6,51 ± 2,26	5,05 ± 0,99	50,90 ± 9,61	4,25 ± 0,72	10,30 ± 2,88	14,48 ± 7,28
MTAg	4,80 ± 2,28	3,53 ± 0,86	58,87 ± 8,89	4,68 ± 1,22	14,13 ± 3,95	9,66 ± 7,43

Analiza EDS potwierdziła obecność pierwiastków charakterystycznych dla szklanych mikrosfer, tj. *O*, *Si* i *Na*, we wszystkich badanych próbkach. W próbce referencyjnej M udział *Si* i *Na* był wyższy niż w próbkach modyfikowanych, co odpowiada powierzchni mikrosfer niepokrytych dodatkową warstwą organiczną. Po osadzeniu warstw biomimetycznych obserwowano spadek udziału *Si* i *Na* oraz wzrost udziału *C*, co wskazuje na pokrycie powierzchni mikrosfer warstwą organiczną.

Dla próbki MD udział *C* wzrósł z 3,12% at. dla próbki M do 6,30 % at., natomiast udział *N* wzrósł z 2,29% at. do 3,51% at. Wzrost udziału *C* i *N* jest zgodny z obecnością warstwy otrzymanej z dopaminy, ponieważ struktura PDA zawiera zarówno atomy węgla, jak i azotu. Należy jednak podkreślić, że oznaczanie lekkich pierwiastków metodą EDS ma charakter półilościowy, dlatego obecność *N* traktowano jako informację pomocniczą, a nie jako jedyne kryterium identyfikacji warstwy PDA.

Dla próbki MT udział *C* wynosił 11,11% at. i był większy niż dla próbki MD. Wynik ten pozostaje zgodny z obecnością warstwy polifenolowej otrzymanej z kwasu taninowego, bogatej w atomy węgla i tlenu. Obecność *N* w próbce MT nie może być przypisana strukturze kwasu taninowego, ponieważ związek ten nie zawiera azotu. Sygnał *N* może wynikać z pozostałości reagentów pomocniczych stosowanych podczas modyfikacji, na przykład buforu TRIS-HCl.



Skuteczność aktywacji potwierdziła obecność *Ag* w próbkach MDAg i MTA_g. Średni udział atomowy *Ag* wynosił 14,48% at. dla MDAg oraz 9,66% at. dla MTA_g. Większa wartość dla MDAg wskazuje, że w przyjętych warunkach warstwa PDA sprzyjała immobilizacji i redukcji jonów *Ag*⁺ skuteczniej niż warstwa PTA. Obrazy SEM wskazywały zarazem na większą tendencję do tworzenia aglomeratów *Ag* na mikrosferach modyfikowanych polidopaminą. Sygnał *Ag* rejestrowano również w punktach położonych poza widocznymi aglomeratami, przykładowo 9,29% at. w punkcie 4 próbki MDAg, co wskazuje na szersze rozmieszczenie srebra na powierzchni. Punktowa analiza EDS nie pozwala jednak sama w sobie potwierdzić powstania całkowicie zwartej i ciągłej powłoki *Ag*.

W warstwie wierzchniej próbki MDAg oznaczono 5,05% at. *N*. Wynik ten może odzwierciedlać zarówno skład warstwy PDA, jak i pozostałości z etapu aktywacji prowadzonego w roztworze *AgNO*₃. Aniony azotanowe mogły pozostać na powierzchni, jeżeli nie zostały całkowicie usunięte podczas płukania. Analogiczny mechanizm może wyjaśniać obecność *N* w próbce MTA_g, której warstwa PTA nie zawiera azotu w swojej strukturze.

Podsumowując, obserwacje SEM oraz wyniki analizy EDS potwierdziły skuteczność kolejnych etapów modyfikacji powierzchni mikrosfer z grupy M. Osadzenie warstw biomimetycznych prowadziło do zmiany struktury powierzchni oraz wzrostu udziału pierwiastków charakterystycznych dla fazy organicznej, przede wszystkim *C*. Etap aktywacji skutkował pojawieniem się *Ag* na powierzchni próbek MDAg i MTA_g. Większa średnia zawartość *Ag* w próbce MDAg wskazuje, że układ oparty na warstwie PDA był korzystniejszy z punktu widzenia osadzania srebra niż układ oparty na PTA. Wyniki te uzasadniały dalsze wykorzystanie mikrosfer MDAg i MTA_g jako aktywnych napelnaczy kompozytów przeznaczonych do selektywnej aktywacji laserowej i bezprądowego metalizowania.

6.2.4. Aktywacja powierzchni promieniowaniem laserowym i metalizowanie bezprądowe

Celem badań było określenie, które warianty kompozytów zawierających mikrosfery szklane aktywowane *Ag* umożliwiają selektywne osadzanie *Cu* po uprzedniej aktywacji laserowej powierzchni. Badania miały również na celu ocenę wpływu rodzaju osnowy polimerowej, udziału objętościowego napelnacza, rodzaju warstwy biomimetycznej oraz średnicy mikrosfer na skuteczność metalizowania bezprądowego.

Skuteczność aktywacji laserowej na tym etapie oceniano pośrednio, na podstawie efektów późniejszego osadzania *Cu*. Za korzystne uznawano takie warunki aktywacji, które prowadziły do powstania wyraźnej i możliwie ciągłej warstwy *Cu* w obszarze poddanym



działaniu promieniowania laserowego, przy jednoczesnym ograniczeniu osadzania metalu poza tym obszarem. Numery ścieżek widoczne na powiększonych fotografiach próbek odpowiadają zestawom parametrów aktywacji laserowej przedstawionym w tab. 5.3 oraz schematowi rozmieszczenia ścieżek przedstawionemu na rys. 5.20.

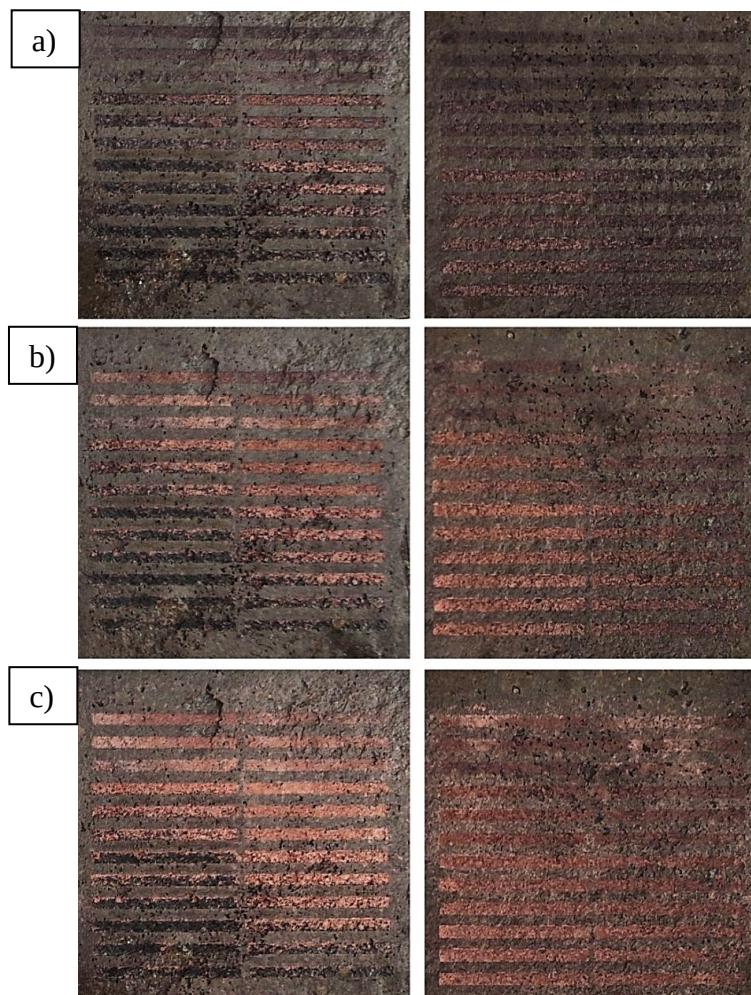
Przeprowadzenie procesu metalizowania wykazało, że nie wszystkie zastosowane układy materiałowe umożliwiły pozytywne osadzenie warstwy metalicznej. Efektywne osadzanie warstwy *Cu* w obszarach aktywowanych laserowo uzyskano dla kompozytów: ABS_MDAG30, ABS_MTAG30, PLA_MDAG10, PLA_MDAG20, PLA_MDAG30 oraz PLA_MTAG30. Wynika z tego, że w przypadku kompozytów na osnowie ABS warstwa *Cu* powstawała jedynie dla materiałów zawierających 30% obj. napelnacza, niezależnie od rodzaju zastosowanej warstwy biomimetycznej. Oznacza to, że przy niższej zawartości mikrosfer liczba odsłanianych lub częściowo odsłanianych miejsc aktywnych była niewystarczająca do inicjacji i rozwoju ciągłej warstwy metalicznej. W przypadku kompozytów na osnowie PLA osadzanie *Cu* stwierdzono w szerszym zakresie udziału napelnacza, szczególnie dla układów zawierających mikrosfery modyfikowane PDA i aktywowane *Ag*. Dla kompozytów na osnowie PS nie uzyskano ciągłej i dobrze zdefiniowanej warstwy *Cu* w żadnym z analizowanych wariantów.

Porównanie kompozytów zawierających mikrosfery o różnej średnicy wykazało, że korzystne efekty metalizowania uzyskano wyłącznie dla układów z mikrosferami z grupy M, tj. o mniejszej średnicy. Warianty zawierające mikrosfery z grupy M2, o większej średnicy, nie prowadziły do efektywnego osadzania *Cu*, niezależnie od rodzaju osnowy polimerowej i rodzaju warstwy biomimetycznej (szczegółowe efekty metalizowania tych materiałów przedstawiono na końcu podrozdziału). Można to wiązać z mniej korzystnym rozmieszczeniem większych mikrosfer w warstwie wierzchniej kompozytu oraz mniejszą liczbą potencjalnych miejsc aktywnych przypadających na jednostkę powierzchni. Z tego względu dalszą analizę wyników metalizowania ograniczono do kompozytów zawierających mikrosfery z grupy M.

Dla każdego z kompozytów, dla których uzyskano warstwę *Cu*, przedstawiono obrazy powierzchni po 15, 30 i 60 min metalizowania bezprądowego. Panele oznaczone jako a), b) i c) odpowiadają odpowiednio czasom metalizowania 15, 30 i 60 min. Dodatkowo dla czasu 60 min przedstawiono powiększony obraz powierzchni z naniesionymi numerami ścieżek aktywowanych laserowo. Takie rozwiązanie umożliwia ocenę wpływu czasu metalizowania na rozwój warstwy *Cu*, a jednocześnie pozwala jednoznacznie przypisać efekt osadzania do parametrów aktywacji laserowej. Na wszystkich zdjęciach obrazujących efekty metalizowania lewa kolumna próbek obejmuje materiały modyfikowane parametrami od 1 do 24, natomiast

prawa parametrami od 25 do 48 przedstawionymi w tabeli 5.3, a ścieżki rozmieszczone są zgodnie ze schematem przedstawionym na rys. 5.20.

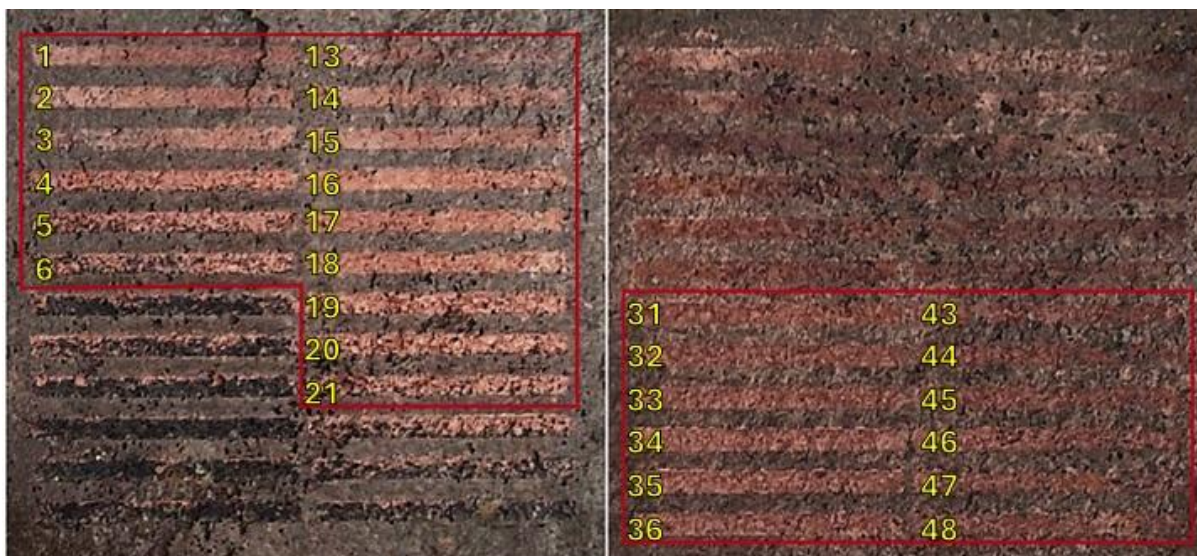
Na rys. 6.5 przedstawiono efekty metalizowania kompozytu ABS_MDAg30 po a) 15, b) 30 i c) 60 min.



Rys. 6.5 Efekty bezprądowego metalizowania kompozytu ABS_MDAg30
po: a) 15 min, b) 30 min, c) 60 min.

Dla kompozytu ABS_MDAg30, wraz z wydłużeniem czasu metalizowania obserwowano wyraźniejsze pokrycie ścieżek warstwą Cu.

Obraz powierzchni kompozytu ABS_MDAg30 po 60 min metalizowania bezprądowego, z oznaczeniem numerów ścieżek odpowiadających parametrom aktywacji laserowej zestawionym w tab. 5.3, przedstawiono na rys. 6.6.



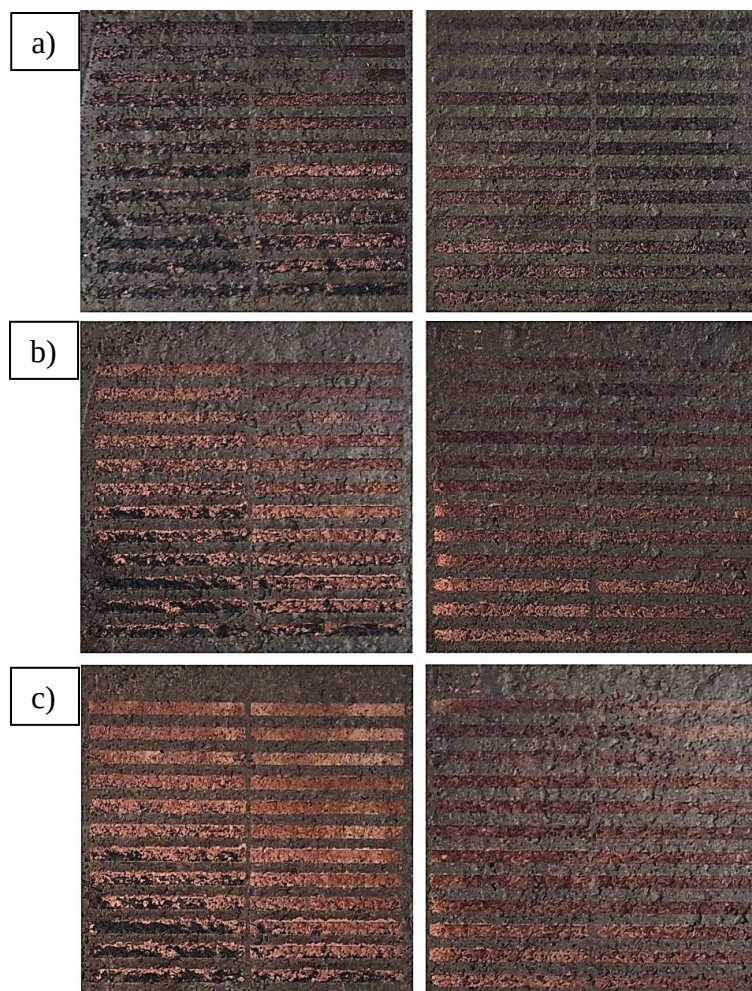
Rys. 6.6. Obraz powierzchni kompozytu ABS_MDAg30 po 60 min metalizowania

Najkorzystniejsze efekty metalizowania uzyskano dla ścieżek 1-6, 13-21, 31-36 oraz 43-48. Analiza tych ścieżek wskazuje, że kompozyt ABS_MDAg30 charakteryzował się stosunkowo szerokim zakresem parametrów umożliwiającym skuteczne osadzanie *Cu*. Jednocześnie widoczna była zależność pomiędzy prędkością skanowania a mocą promieniowania laserowego. Przy najmniejszej prędkości skanowania, wynoszącej 500 mm/s, korzystne efekty uzyskano dla mocy 4 i 8 W (ścieżki 1-6). Przy prędkości 1000 mm/s zakres korzystnych mocy obejmował 4, 8 i 12 W (ścieżki 13-21), natomiast przy prędkościach 2000 i 3000 mm/s skuteczne metalizowanie uzyskano dla mocy 12 oraz 16 W (ścieżki 31-36 oraz 43-48).

Oznacza to, że wraz ze wzrostem prędkości skanowania zakres parametrów sprzyjających metalizowaniu przesunął się w stronę większej mocy lasera. Można to wiązać z koniecznością dostarczenia energii wystarczającej do miejscowego usunięcia osnowy i odsłonięcia mikrosfer zawierających *Ag*. Przy większej prędkości skanowania krótszy czas oddziaływania wiązki wymagał zwiększenia mocy. Brak korzystnych efektów dla największych mocy przy najmniejszej prędkości wskazuje natomiast, że nadmierna dawka energii sprzyjała przewadze efektów cieplnych nad ablacyjnymi. W analizowanym zakresie nie stwierdzono jednoznacznego wpływu częstotliwości impulsów: dla korzystnych kombinacji prędkości i mocy efekt metalizowania występował przy wszystkich trzech badanych częstotliwościach.

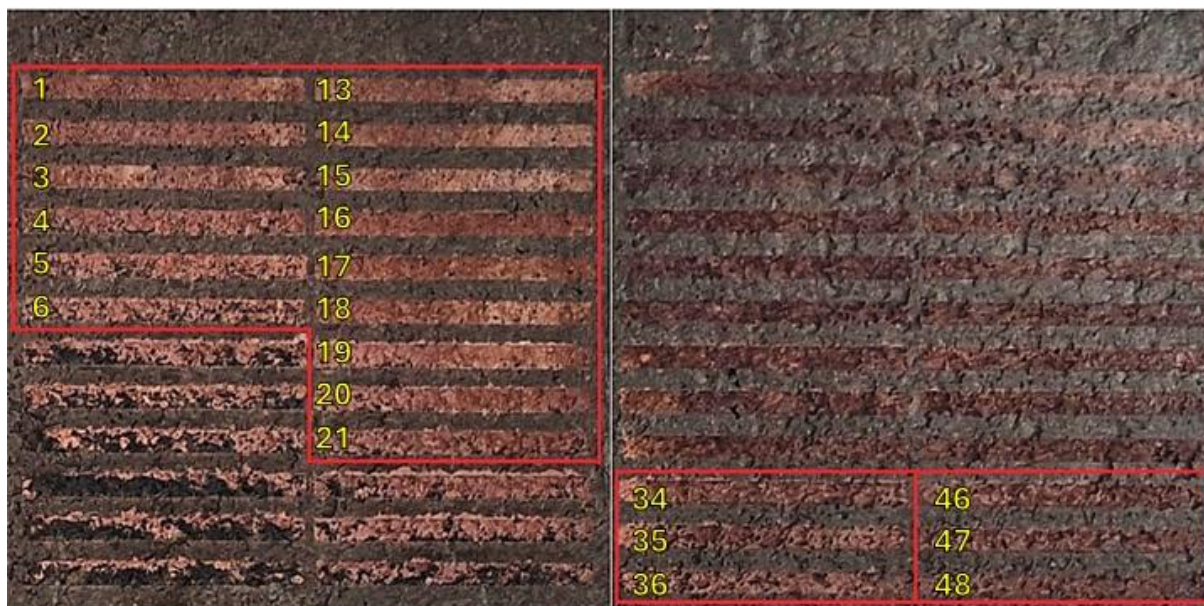
Na rys. 6.7 przedstawiono efekty metalizowania kompozytu ABS_MTAg30 po: a) 15, b) 30 i c) 60 min. Również w przypadku kompozytu ABS_MTAg30 wraz z wydłużeniem czasu

metalizowania obserwowano wyraźniejsze pokrycie ścieżek warstwą Cu w obrębie tych samych parametrów modyfikowania laserowego. Analiza wizualna uzyskanych efektów metalizowania wykazała, że najlepsze efekty metalizowania uzyskano dla kompozytu metalizowanego przez 60 minut.



Rys. 6.7. Efekty metalizowania bezprądowego kompozytu ABS_MTAg30
po: a) 15, b) 30, c) 60 min

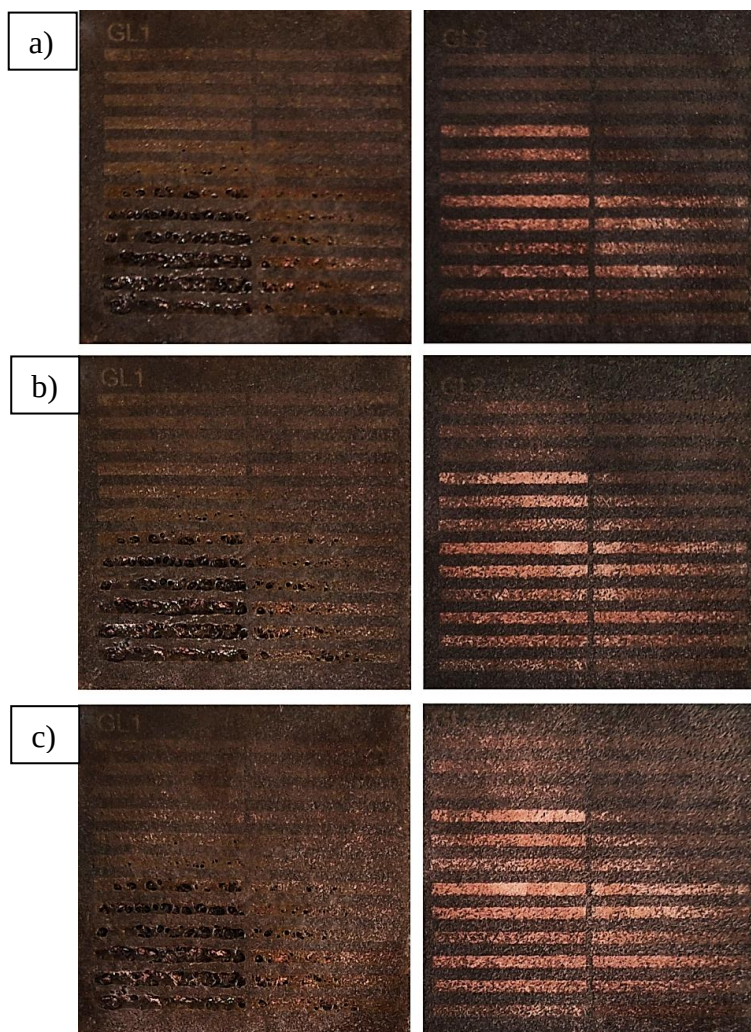
Obraz powierzchni kompozytu ABS_MTAg30 po 60 min metalizowania bezprądowego przedstawiono na rys. 6.8, z oznaczeniem numerów ścieżek odpowiadających parametrom aktywacji laserowej zestawionym w tab. 5.3.



Rys. 6.8. Obraz powierzchni kompozytu ABS_MTA30 po 60 min metalizowania

Najkorzystniejsze efekty metalizowania uzyskano dla ścieżek nr 1-6, 13-21, 34-36 oraz 46-48. Analiza tych wyników wskazuje, że kompozyt ABS_MTA30 charakteryzował się stosunkowo szerokim, choć węższym niż w przypadku kompozytu ABS_MDA30, zakresem parametrów umożliwiających skuteczne osadzanie Cu. Widoczna była również zależność pomiędzy prędkością skanowania a wymaganą mocą promieniowania laserowego. Przy najmniejszej prędkości skanowania, wynoszącej 500 i 1000 mm/s, korzystne efekty uzyskano dla mocy 4 i 8 W (ścieżki 1-18), natomiast przy prędkości 1000 mm/s również dla 12 W (ścieżki 19-21). Z kolei przy większych prędkościach skanowania, wynoszących 2000 i 3000 mm/s, skuteczne metalizowanie uzyskano wyłącznie dla największej badanej mocy, tj. 16 W (ścieżki 34-36 oraz 46-48). Oznacza to, że wraz ze wzrostem prędkości skanowania zakres parametrów sprzyjających metalizowaniu przesunął się w stronę większej mocy lasera. Można to wiązać z koniecznością dostarczenia do powierzchni kompozytu większej energii celem usunięcia osnowy polimerowej i odsłonięcia aktywnych mikrosfer. W analizowanym zakresie częstotliwość impulsów nie wpływała jednoznacznie na możliwość uzyskania ciągłej warstwy Cu, ponieważ dla korzystnych kombinacji prędkości skanowania i mocy efekt metalizowania obserwowano przy wszystkich badanych częstotliwościach.

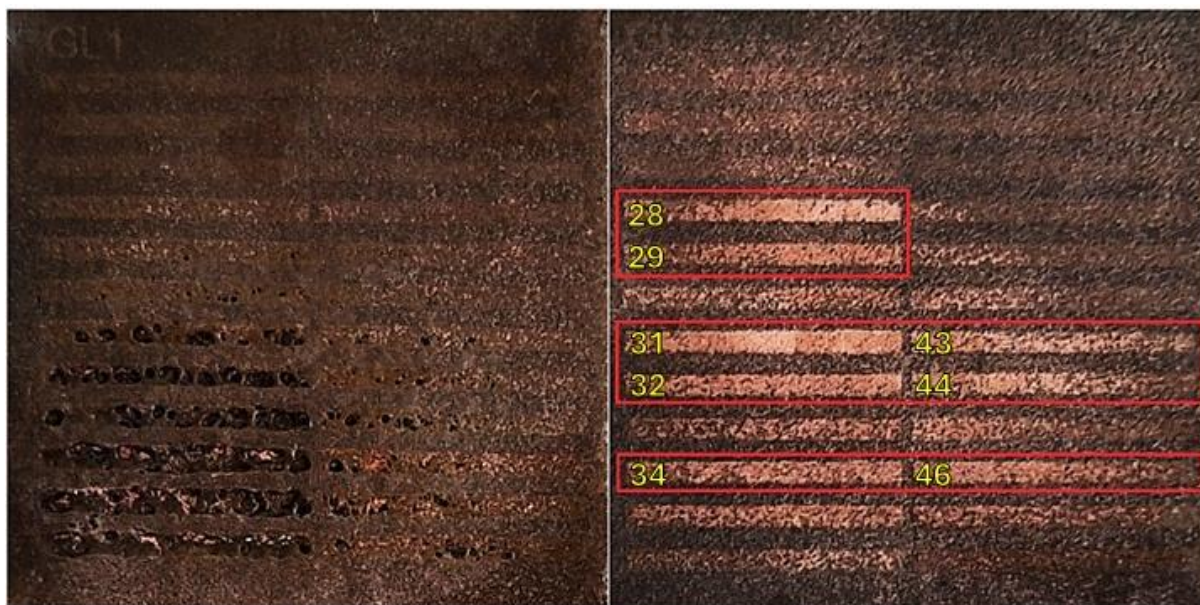
Na rys. 6.9 przedstawiono efekty metalizowania bezprądowego kompozytu PLA_MDA10 po: a) 15, b) 30 i c) 60 min.



Rys. 6.9. Efekty metalizowania bezprądowego kompozytu PLA_MDAg10
po: a) 15, b) 30, c) 60 min

Dla kompozytu PLA_MDAg10 warstwę Cu spełniającą przyjęte kryteria oceny obserwowano wyłącznie dla większych prędkości skanowania, tj. 2000 i 3000 mm/s. Dla nich uzyskano wyraźne efekty metalizowania już po 15 min przebywania w kąpielii miedziującej. Wraz z wydłużeniem czasu procesu zwiększał się stopień pokrycia ścieżek warstwą Cu, a po 60 min uzyskano najbardziej rozwinięty i najbardziej jednorodny efekt metalizowania spośród analizowanych czasów.

Rys. 6.10 przedstawia obraz powierzchni kompozytu PLA_MDAg10 po 60 min metalizowania, z oznaczeniem numerów ścieżek odpowiadających parametrom aktywacji laserowej zestawionym w tab. 5.3.



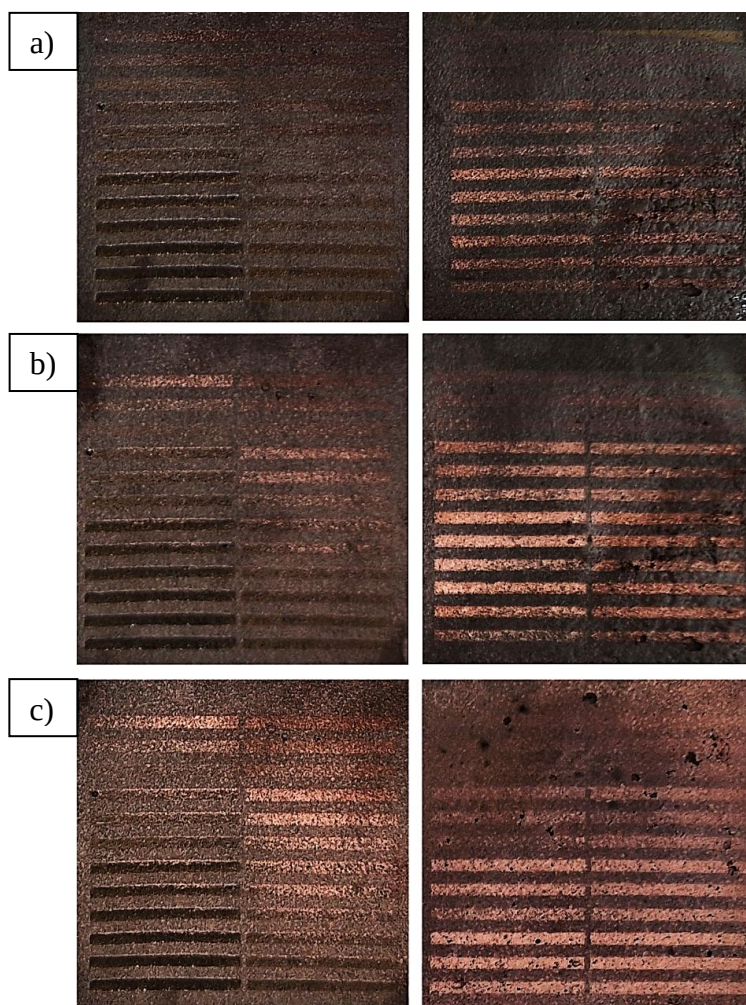
Rys. 6.10. Efekty metalizowania bezprądowego kompozytu PLA_MDAg10 po 60 min

Najkorzystniejsze efekty metalizowania uzyskano dla ścieżek nr 28 - 29, 31 - 32, 34, 43 - 44 oraz 46. Analiza tych wyników wskazuje, że korzystny efekt metalizowania kompozytu PLA_MDAg10 występował w ograniczonym zakresie parametrów aktywacji laserowej. Przy prędkości 2000 mm/s korzystne efekty uzyskano dla mocy 8 i 12 W przy częstotliwościach 20 i 40 kHz (ścieżki 28 - 29 oraz 31 - 32) oraz dla mocy 16 W przy częstotliwości 20 kHz (ścieżka 34). Przy prędkości 3000 mm/s korzystne efekty uzyskano dla mocy 12 W przy częstotliwościach 20 i 40 kHz (ścieżki 43 - 44) oraz dla mocy 16 W przy częstotliwości 20 kHz (ścieżka 46).

Korzystnych efektów metalizowania nie uzyskano dla niższych prędkości skanowania, tj. 500 i 1000 mm/s, ani dla mocy 4 W. Wyniki te wskazują, że w przypadku kompozytu PLA_MDAg10 skuteczna aktywacja powierzchni wymagała zastosowania większej prędkości skanowania oraz średniego lub wysokiego zakresu mocy promieniowania. Niewystarczająca energia dostarczonej do powierzchni, odpowiadająca niskiej mocy lasera, była niewystarczająca do skutecznego odsłonięcia mikrosfer zawierających Ag. Jednocześnie brak korzystnych efektów dla częstotliwości 60 kHz wskazuje, że w analizowanym układzie zwiększenie częstotliwości impulsów nie sprzyjało tworzeniu warunków korzystnych dla późniejszego osadzania Cu. Można to wiązać ze zmianą charakteru oddziaływania promieniowania laserowego z powierzchnią kompozytu, w tym z mniejszą energią pojedynczego impulsu przy tej samej mocy średniej.

Oznacza to, że dla kompozytu PLA_MDAg10 istniało wyraźnie określone okno procesowe, w którym aktywacja laserowa prowadziła do selektywnego osadzania warstwy *Cu*. Najkorzystniejsze efekty uzyskiwano przy większych prędkościach skanowania oraz częstotliwościach 20 i 40 kHz, przy czym zakres korzystnych mocy zależał od zastosowanej prędkości skanowania.

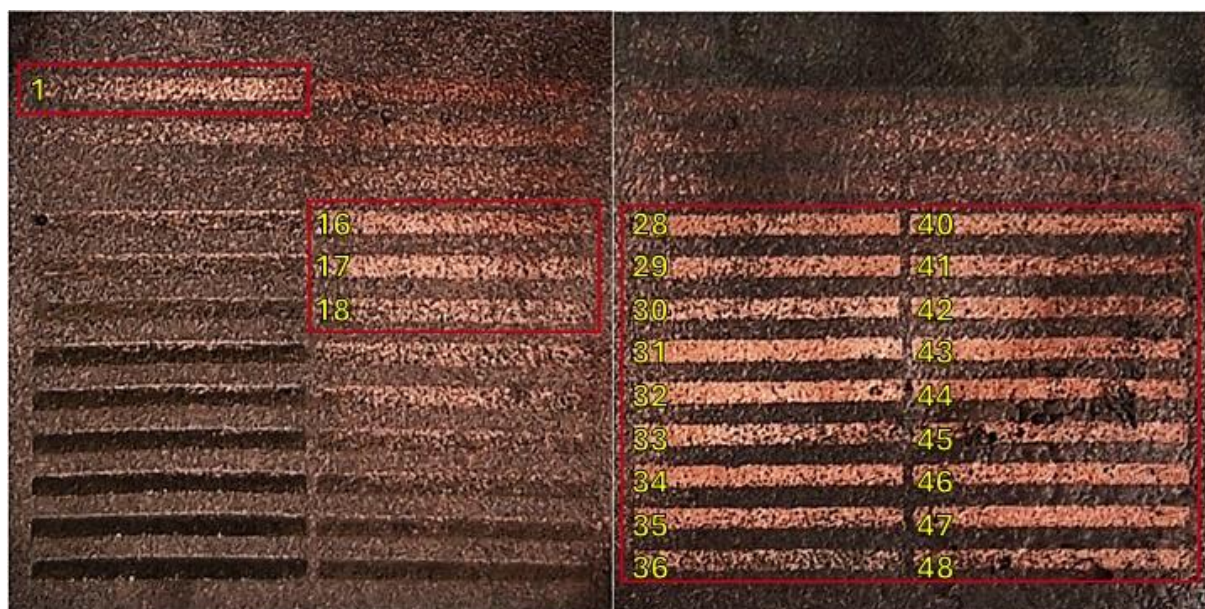
Na rys. 6.11 przedstawiono efekty metalizowania bezprądowego kompozytu PLA_MDAg20 po: a) 15, b) 30 i c) 60 min.



Rys. 6.11. Efekty metalizowania bezprądowego kompozytu PLA_MDAg20 po: a) 15, b) 30, c) 60 min

W przypadku kompozytu PLA_MDAg20, podobnie jak dla próbki PLA_MDAg10, uzyskano selektywne osadzanie warstwy *Cu* w obszarach aktywowanych laserowo. Zwiększenie zawartości mikrosfer do 20% obj. doprowadziło do wyraźnego rozszerzenia zakresu parametrów aktywacji, dla których możliwe było uzyskanie ciągłej warstwy metalicznej.

Rys. 6.12 przedstawia obraz powierzchni kompozytu PLA_MDAg20 po 60 min metalizowania, z oznaczeniem numerów ścieżek odpowiadających parametrom aktywacji laserowej zestawionym w tab. 5.3.



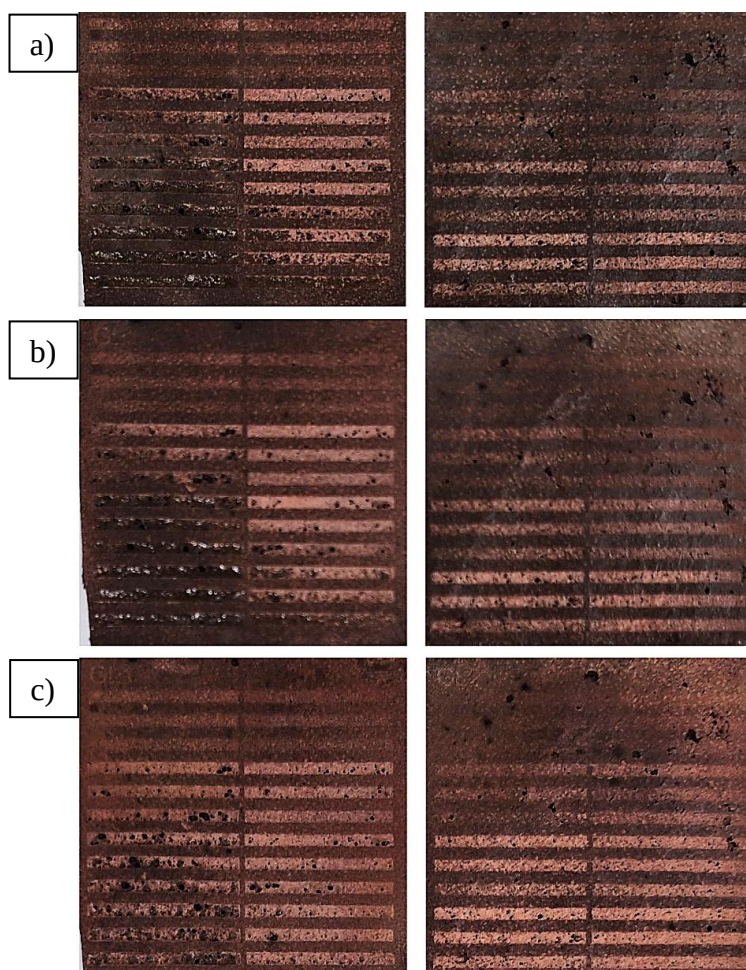
Rys. 6.12. Efekty metalizowania bezprądowego kompozytu PLA_MDAg20 po 60 min

Najkorzystniejsze efekty metalizowania uzyskano dla ścieżek nr 1, 16-18, 28-36 oraz 40-48. Analiza wyników wskazuje, że korzystny efekt metalizowania kompozytu PLA_MDAg20 występował w szerszym zakresie parametrów niż w przypadku kompozytu PLA_MDAg10. Korzystny efekt metalizowania uzyskano już przy prędkości skanowania 500 mm/s, mocy 4 W i częstotliwości 20 kHz (ścieżka 1), chociaż jakość osadzonej warstwy miedzi tylko w minimalnym stopniu spełniała przyjęte kryteria pozytywnej oceny. Przy prędkości 1000 mm/s ciągłą warstwę Cu otrzymano dla mocy 8 W przy wszystkich częstotliwościach naświetlania (ścieżki 16-18). Natomiast przy prędkościach 2000 i 3000 mm/s skuteczne metalizowanie uzyskano dla mocy 8, 12 i 16 W (ścieżki 28-36 oraz ścieżki 40-48).

Wyniki te wskazują, że zwiększenie udziału mikrosfer MDAg z 10 do 20% obj. poprawiło warunki inicjacji i wzrostu warstwy Cu w obszarach aktywowanych laserowo. Można to wiązać z większą liczbą mikrosfer zawierających Ag w warstwie wierzchniej kompozytu, a tym samym z większą liczbą odsłoniętych centrów katalitycznych. W porównaniu z PLA_MDAg10 zakres skutecznej aktywacji był wyraźnie szerszy, szczególnie przy większych prędkościach skanowania. W głównym zakresie korzystnych parametrów, obejmującym prędkości 1000-3000 mm/s oraz moce 8-16 W, częstotliwość impulsów nie

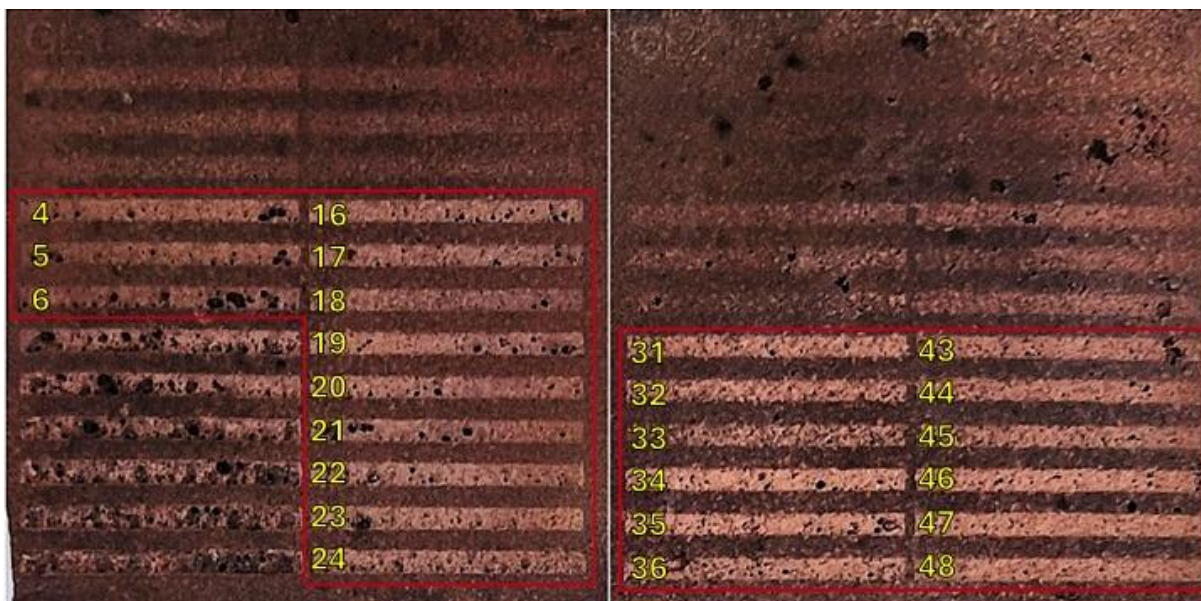
wpływała jednoznacznie na możliwość uzyskania ciągłej warstwy Cu , ponieważ pozytywny efekt obserwowano dla wszystkich badanych wartości f .

Na rys. 6.13 przedstawiono efekty metalizowania bezprądowego kompozytu PLA_MDAg30 po: a) 15, b) 30 i c) 60 min. W przypadku kompozytu PLA_MDAg30, podobnie jak dla próbki PLA_MDAg20, uzyskano selektywne osadzanie warstwy Cu w obszarach aktywowanych laserowo. Zwiększenie zawartości mikrosfer do 30% obj. doprowadziło do wyraźnego rozszerzenia zakresu parametrów aktywacji, dla których możliwe było uzyskanie ciągłej warstwy metalicznej, w szczególności dla prędkości skanowania 500 oraz 1000 mm/s.



Rys. 6.13. Efekty metalizowania bezprądowego kompozytu PLA_MDAg30 po: a) 15, b) 30 i c) 60 min

Rys. 6.14 przedstawia obraz powierzchni kompozytu PLA_MDAg30 po 60 min metalizowania, z oznaczeniem numerów ścieżek odpowiadających parametrom aktywacji laserowej zestawionym w tab. 5.3.



Rys. 6.14. Efekty metalizowania bezprądowego kompozytu PLA_MDAg30 po 60 min

Najkorzystniejsze efekty metalizowania uzyskano dla ścieżek nr 4-6, 16-24, 31-36 oraz 43-48. Analiza tych wyników wskazuje, że korzystny efekt metalizowania kompozytu PLA_MDAg30 występował dla wszystkich badanych prędkości skanowania, jednak wymagany zakres mocy zależał od wartości tego parametru. Przy prędkości skanowania 500 mm/s ciąglą warstwę Cu uzyskano dla mocy 8 W przy wszystkich badanych częstotliwościach impulsów (ścieżki 4-6). Przy prędkości 1000 mm/s korzystne efekty uzyskano dla mocy 8, 12 i 16 W, również dla wszystkich analizowanych częstotliwości (ścieżki 15-24). Natomiast przy większych prędkościach skanowania, tj. 2000 i 3000 mm/s, skuteczne metalizowanie obserwowano dla mocy 12 i 16 W przy wszystkich badanych częstotliwościach impulsów (ścieżki 31-36 oraz 43-48).

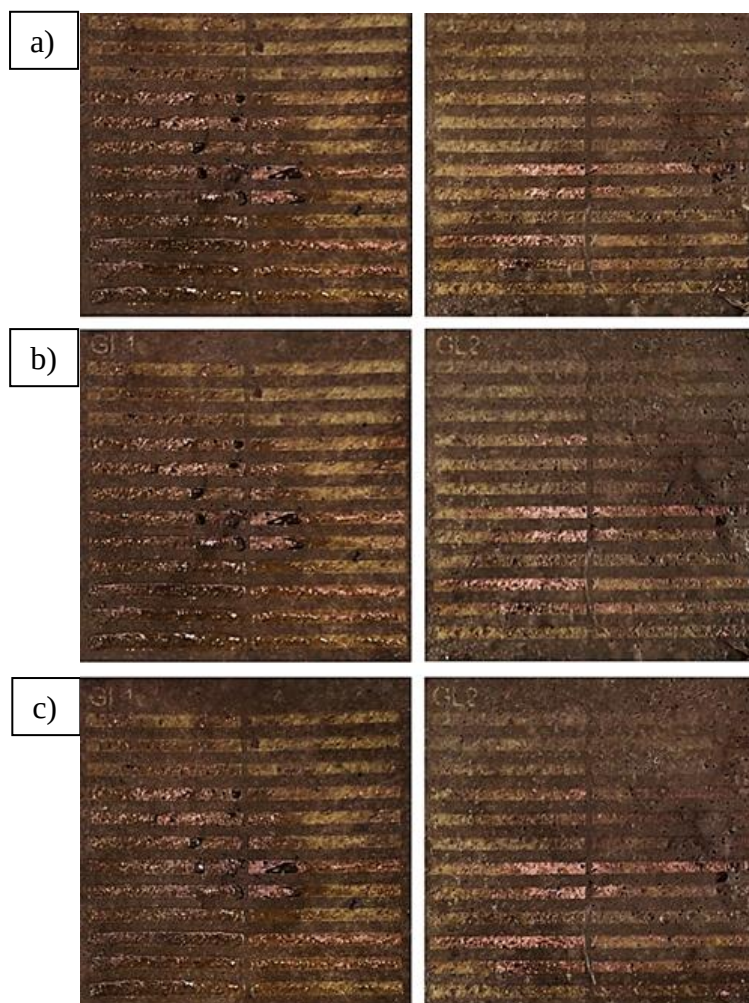
Dla mocy 4 W nie uzyskano korzystnych efektów metalizowania w żadnym z analizowanych wariantów aktywacji. Wyniki te wskazują, że w przypadku kompozytu PLA_MDAg30 o skuteczności procesu decydowała odpowiednia relacja pomiędzy prędkością skanowania a mocą promieniowania laserowego. Przy mniejszych prędkościach skanowania wystarczająca była moc 8 W, natomiast przy większych prędkościach konieczne było zastosowanie mocy co najmniej 12 W. Można to wiązać z koniecznością dostarczenia do powierzchni kompozytu energii wystarczającej do miejscowego usunięcia osnowy polimerowej i odsłonięcia mikrosfer zawierających Ag.

W porównaniu z próbką PLA_MDAg10 zakres parametrów skutecznej aktywacji był wyraźnie szerszy. W porównaniu z próbką PLA_MDAg20 korzystny zakres uległ przesunięciu:



dla PLA_MDAg30 lepsze efekty uzyskano przy mniejszej prędkości skanowania 500 mm/s oraz przy szerszym zakresie mocy dla 1000 mm/s, natomiast przy większych prędkościach skanowania skuteczne metalizowanie wymagało zastosowania wyższej mocy. W analizowanym zakresie częstotliwość impulsów nie była parametrem decydującym, ponieważ dla korzystnych kombinacji prędkości skanowania i mocy pozytywny efekt obserwowano przy wszystkich trzech wartościach f .

Na rys. 6.15 przedstawiono efekty metalizowania bezprądowego kompozytu PLA_MTA_g30 po: a) 15, b) 30 i c) 60 min. W przypadku kompozytu PLA_MTA_g30 efekt metalizowania zaobserwowano jedynie dla ograniczonej liczby kombinacji parametrów aktywacji laserowej, przy czym osadzona warstwa miedzi nie charakteryzowała się dobrą jakością. Osadzona warstwa *Cu* była mniej jednorodna i występowała w węższym zakresie parametrów lasera niż dla kompozytów PLA_MDA_g10, PLA_MDA_g20 i PLA_MDA_g30. W połączeniu z brakiem korzystnych efektów metalizowania dla próbek PLA_MTA_g10 oraz PLA_MTA_g20 wskazuje to, że dla kompozytów na osnowie PLA zastosowanie mikrosfer pokrytych PTA i *Ag* było mniej efektywne niż zastosowanie mikrosfer pokrytych PDA i *Ag*.



Rys. 6.15. Efekty metalizowania bezprądowego kompozytu PLA_MTA30
po: a) 15, b) 30, c) 60 min

Rys. 6.16 przedstawia obraz powierzchni kompozytu PLA_MTA30 po 60 min metalizowania, z oznaczeniem numerów ścieżek odpowiadających parametrom aktywacji laserowej zestawionym w tab. 5.3.



Rys. 6.16. Efekty metalizowania bezprądowego kompozytu PLA_MTA30 po 60 min

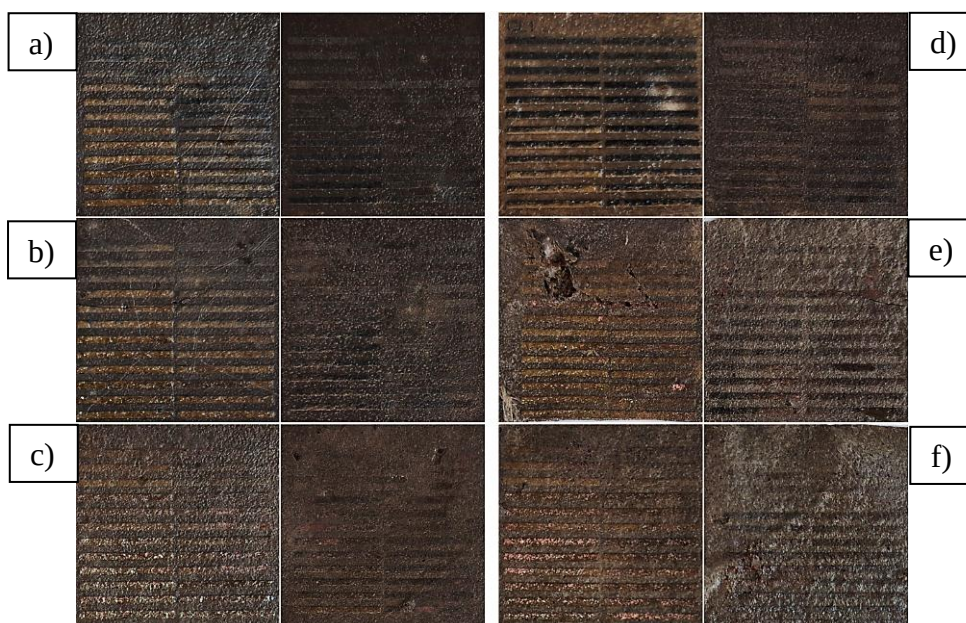
W przypadku kompozytu PLA_MTA30 słabe efekty metalizowania uzyskano jedynie dla ścieżek nr 4-5, 31, 34 oraz 43. Analiza tych wyników wskazuje, że minimalne efekty metalizowania kompozytu PLA_MTA30 występowały jedynie dla kilku parametrów aktywacji laserowej. Przy prędkości skanowania 500 mm/s warstwę Cu spełniającą przyjęte kryterium oceny uzyskano jedynie dla mocy 8 W oraz częstotliwości 20 i 40 kHz (ścieżki 4-5). Dla prędkości skanowania 1000 mm/s nie stwierdzono pozytywnych efektów metalizowania w żadnej z analizowanych kombinacji mocy i częstotliwości impulsów. Przy prędkości 2000 mm/s efekty metalizowania uzyskano dla mocy 12 i 16 W przy częstotliwości 20 kHz (ścieżki 31 oraz 34), natomiast przy prędkości 3000 mm/s jedynie dla mocy 12 W i częstotliwości 20 kHz (ścieżka 43).

Wyniki te wskazują, że w przypadku kompozytu PLA_MTA30 metalizowanie wymagało znacznie bardziej precyzyjnego doboru parametrów aktywacji laserowej niż dla kompozytów zawierających mikrosfery MDAg, a pomimo tego osadzona warstwa Cu spełniała założone kryteria tylko w stopniu minimalnym. Zakres parametrów umożliwiających osadzenie warstwy Cu był wyraźnie zawężony, co sugeruje, że układ z PTA był bardziej wrażliwy na zmiany warunków modyfikacji laserowej. Szczególnie istotne jest, że przy większych prędkościach skanowania korzystne efekty obserwowano wyłącznie dla częstotliwości 20 kHz, co wskazuje, że w tym układzie częstotliwość impulsów mogła mieć istotne znaczenie dla przebiegu aktywacji powierzchni.



W porównaniu z kompozytami PLA_MDAg, próbka PLA_MTA_g30 charakteryzowała się znacznie węższym oknem procesowym. Może to wynikać z mniejszej efektywności układu PTA/Ag w inicjowaniu późniejszego osadzania Cu, co pozostaje zgodne z wynikami analizy SEM/EDS mikrosfer, gdzie dla próbki MTA_g stwierdzono mniejszą średnią zawartość Ag niż dla MDAg. Oznacza to, że w kompozytach na osnowie PLA warstwa PDA była korzystniejszym układem do immobilizacji Ag i późniejszej inicjacji bezprądowego metalizowania niż warstwa PTA.

Dla kompozytów na osnowie PS warstwa Cu nie osadzała się w sposób ciągły i dobrze zdefiniowany w żadnym z badanych wariantów materiałowych oraz zastosowanych parametrów lasera (rys. 6.17).



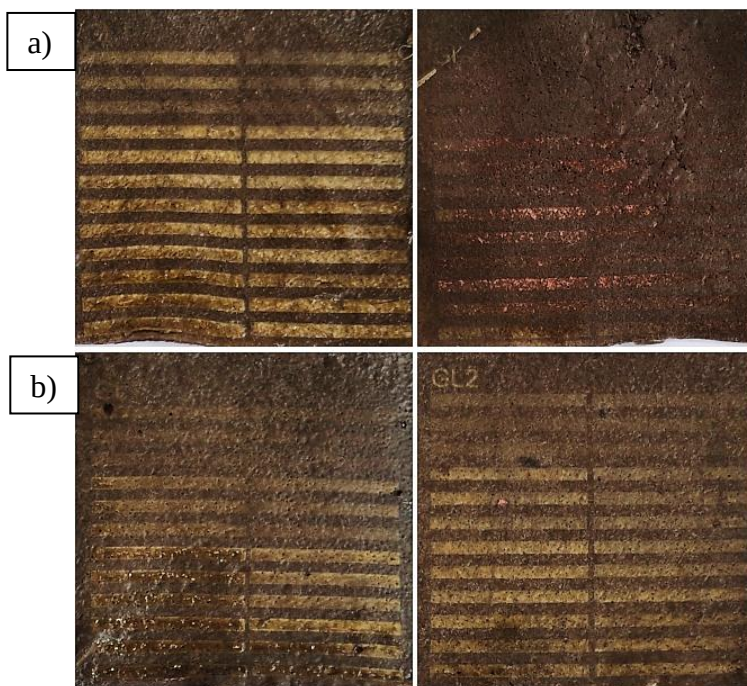
Rys. 6.17. Efekty metalizowania bezprądowego próbek: a) PS_MDAg₁₀, b) PS_MDAg₂₀, c) PS_MDAg₃₀, d) PS_MTAg₁₀, e) PS_MTAg₂₀, f) PS_MTAg₃₀ (60 min)

Również dla próbek ABS_MDAg₁₀, ABS_MDAg₂₀, ABS_MTAg₁₀, ABS_MTAg₂₀ nie uzyskano efektu spełniającego przyjęte kryterium oceny osadzonej warstwy Cu (rys. 6.18).



Rys. 6.18. Efekty metalizowania bezprądowego próbek:
a) ABS_MDAg10, b) ABS_MDAg20, c) ABS_MTAg10, d) ABS_MTAg20 (60 min)

W przypadku osnowy PLA i mikrosfer modyfikowanych PTA nie uzyskano warstwy spełniającej przyjęte kryteria dla materiałów o mniejszej zawartości zmodyfikowanego napełniacza, tj. PLA_MTAg10 i PLA_MTAg20 (rys. 6.19).



Rys. 6.19. Efekty metalizowania bezprądowego próbek:
a) PLA_MTAg10, b) PLA_MTAg20 (60 min)

Szczególnie istotny był także brak korzystnych efektów metalizowania dla próbek zawierających mikrosfery z grupy M2 (rys. 6.20). Wskazuje to, że zastosowanie mikrosfer o większej średnicy nie sprzyjało uzyskaniu warunków korzystnych do selektywnego



metalizowania, najprawdopodobniej ze względu na mniej korzystne rozmieszczenie napelnacza w warstwie wierzchniej kompozytu oraz mniejszą liczbę potencjalnych miejsc aktywnych przypadających na jednostkę powierzchni.



Rys. 6.20. Brak korzystnych efektów metalizowania bezprądowego wybranych próbek zawierających mikrosfery z grupy M2: a) ABS_M2DAG30, b) ABS_M2TAG30, c) PLA_M2DAG30, d) PLA_M2TAG30, e) PS_M2DAG30, f) PS_M2TAG30

Zestawienie i analiza powyższych wyników wskazuje, że na skuteczność metalizowania bezprądowego wpływały zarówno rodzaj osnowy polimerowej, jak i rodzaj, średnica oraz zawartość mikrosfer. Najkorzystniejsze efekty uzyskano dla kompozytów na osnowie PLA zawierających mikrosfery MDAG, a także dla kompozytów ABS_MDAG30 i ABS_MTAG30. W przypadku układów PLA_MDAG obserwowano rozszerzanie okna procesowego wraz ze wzrostem zawartości mikrosfer, przy czym najszerszy zakres korzystnych parametrów uzyskano dla próbki PLA_MDAG30. Dla kompozytu PLA_MTAG30 zakres ten był wyraźnie węższy, co wskazuje na mniejszą efektywność mikrosfer pokrytych PTA i Ag w porównaniu z mikrosferami pokrytymi PDA i Ag. Dla wszystkich układów zawierających mikrosfery z grupy M2 oraz dla kompozytów na osnowie PS nie uzyskano efektu metalizowania spełniającego przyjęte kryterium oceny.

6.2.5. Właściwości elektryczne kompozytów

Celem badań było określenie, czy warstwy Cu osadzone w obszarach aktywowanych laserowo wykazują ciągłość elektryczną oraz jaki wpływ na rezystancję otrzymanych ścieżek



mają parametry aktywacji laserowej, rodzaj osnowy polimerowej i rodzaj zastosowanych mikrosfer. Pomiary miały również na celu wskazanie zakresów parametrów procesu umożliwiających uzyskanie ścieżek przewodzących dla poszczególnych kompozytów.

Do pomiarów rezystancji wybrano kompozyty, dla których w poprzednim etapie badań stwierdzono możliwość selektywnego osadzania Cu w obszarach aktywowanych laserowo, tj. ABS_MDAG30, ABS_MTAG30, PLA_MDAG10, PLA_MDAG20, PLA_MDAG30 oraz PLA_MTAG30. Kryterium wyboru stanowiła obecność warstwy Cu w obszarze oddziaływania promieniowania laserowego po metalizowaniu bezprądowym oraz możliwość wyznaczenia rezystancji otrzymanej ścieżki.

W tabelach 6.4-6.9 zestawiono wyniki pomiarów rezystancji ścieżek otrzymanych po aktywacji laserowej i metalizowaniu bezprądowym. Za ścieżkę przewodzącą uznawano taką, dla której możliwy był stabilny pomiar rezystancji. Znak „-” oznacza brak ciągłości elektrycznej ścieżki albo brak stabilnego wskazania rezystancji w danych warunkach pomiaru. Określenie „korzystne parametry” odnosi się w tym podrozdziale do takich warunków aktywacji laserowej, które umożliwiały uzyskanie ścieżki przewodzącej o możliwie małej rezystancji. Za najbardziej korzystne uznawano zatem nie samo pojawienie się warstwy Cu, lecz jednocześnie spełnienie dwóch warunków: ciągłości elektrycznej ścieżki oraz niskiej wartości rezystancji w porównaniu z pozostałymi wariantami danego kompozytu.

Wyniki uzyskane dla kompozytu ABS_MDAG30 przedstawiono w tab. 6.4. Analiza danych wskazuje, że ścieżki przewodzące uzyskano dla szerokiego zakresu parametrów aktywacji laserowej. Dla prędkości skanowania 500 mm/s mierzone wartości rezystancji otrzymano przy mocy 4 W w całym zakresie badanych częstotliwości oraz przy mocy 8 W dla częstotliwości 20 i 40 kHz. Dla prędkości 1000 mm/s ścieżki przewodzące uzyskano przy mocy 4-12 W, natomiast dla prędkości 2000 i 3000 mm/s przy mocy 12-16 W.



Tab. 6.4. Rezystancja ścieżek Cu otrzymanych po metalizowaniu bezprądowym kompozytu ABS_MDAG30 w funkcji parametrów aktywacji laserowej ($V[\text{mm/s}]$, $P[\text{W}]$, $f[\text{kHz}]$, $R[\Omega]$)

Nr	V	P	f	R	Nr	V	P	f	R	Nr	V	P	f	R	Nr	V	P	f	R
1	500	4	20	3,1	13	1000	4	20	18,7	25	2000	4	20	-	37	3000	4	20	-
2	500	4	40	2,8	14	1000	4	40	5,8	26	2000	4	40	-	38	3000	4	40	-
3	500	4	60	2,9	15	1000	4	60	1,2	27	2000	4	60	-	39	3000	4	60	-
4	500	8	20	5,6	16	1000	8	20	0,4	28	2000	8	20	-	40	3000	8	20	-
5	500	8	40	32,5	17	1000	8	40	0,6	29	2000	8	40	-	41	3000	8	40	-
6	500	8	60	-	18	1000	8	60	0,9	30	2000	8	60	-	42	3000	8	60	-
7	500	12	20	-	19	1000	12	20	1,5	31	2000	12	20	2,2	43	3000	12	20	11,2
8	500	12	40	-	20	1000	12	40	2,1	32	2000	12	40	1,6	44	3000	12	40	16,5
9	500	12	60	-	21	1000	12	60	2,5	33	2000	12	60	1,8	45	3000	12	60	15,6
10	500	16	20	-	22	1000	16	20	-	34	2000	16	20	1,3	46	3000	16	20	2,9
11	500	16	40	-	23	1000	16	40	-	35	2000	16	40	1,5	47	3000	16	40	3,8
12	500	16	60	-	24	1000	16	60	-	36	2000	16	60	1,4	48	3000	16	60	3,2

Wyniki te wskazują, że wraz ze wzrostem prędkości skanowania konieczne było zastosowanie większej mocy promieniowania laserowego w celu uzyskania ścieżek przewodzących. Można to wiązać z koniecznością dostarczenia energii wystarczającej do miejscowego usunięcia osnowy polimerowej i odsłonięcia mikrosfer zawierających Ag, co dawało korzystne warunki do osadzenia warstwy Cu o wystarczających właściwościach elektrycznych. Przy kombinacjach parametrów odpowiadających małej prędkości skanowania i dużej mocy oraz dużej prędkości skanowania i małej mocy nie uzyskiwano ciągłości elektrycznej ścieżek. Może to wynikać odpowiednio z nadmiernego nagrzewania i stapiania osnowy albo z niedostatecznego odsłonięcia mikrosfer zawierających Ag.

Najmniejsze wartości rezystancji ścieżek w przypadku kompozytu ABS_MDAG30 uzyskano przede wszystkim dla prędkości 1000 mm/s i mocy 8 W (ścieżki 16-18), gdzie rezystancja mieściła się w zakresie 0,4 - 0,9 Ω . Niskie wartości rezystancji, rzędu pojedynczych Ω , stwierdzono również dla prędkości 2000 mm/s i mocy 12 - 16 W (ścieżki 31-36) oraz dla prędkości 3000 mm/s i mocy 16 W (ścieżki 46-48). Oznacza to, że kompozyt ABS_MDAG30 wykazywał stosunkowo szerokie okno procesowe, jednak najkorzystniejsze właściwości elektryczne uzyskano przy parametrach zapewniających odpowiednią relację między prędkością skanowania i mocą lasera.

Wyniki uzyskane dla kompozytu ABS_MTAG30 zestawiono w tab. 6.5. W tym przypadku również stwierdzono możliwość uzyskania ścieżek przewodzących, jednak zakres parametrów prowadzących do stabilnego pomiaru rezystancji był nieco węższy niż dla próbki



ABS_MDAg30. Dla prędkości 500 mm/s ścieżki przewodzące uzyskano przy mocy 4 - 8 W (ścieżki 1-6), dla prędkości 1000 mm/s przy mocy 4 - 12 W (ścieżki 13-21), natomiast dla prędkości 2000 i 3000 mm/s dopiero przy mocy 16 W (ścieżki 34-36 oraz 46-48).

Tab. 6.5. Rezystancja ścieżek Cu otrzymanych po metalizowaniu bezprądowym kompozytu ABS_MTAg30 w funkcji parametrów aktywacji laserowej (V [mm/s], P [W], f [kHz], R [Ω])

Nr	V	P	f	R	Nr	V	P	f	R	Nr	V	P	f	R	Nr	V	P	f	R
1	500	4	20	2,0	13	1000	4	20	2,8	25	2000	4	20	-	37	3000	4	20	-
2	500	4	40	2,5	14	1000	4	40	2,5	26	2000	4	40	-	38	3000	4	40	-
3	500	4	60	2,1	15	1000	4	60	1,9	27	2000	4	60	-	39	3000	4	60	-
4	500	8	20	1,8	16	1000	8	20	1,7	28	2000	8	20	-	40	3000	8	20	-
5	500	8	40	1,6	17	1000	8	40	2,4	29	2000	8	40	-	41	3000	8	40	-
6	500	8	60	2,8	18	1000	8	60	1,6	30	2000	8	60	-	42	3000	8	60	-
7	500	12	20	-	19	1000	12	20	1,9	31	2000	12	20	-	43	3000	12	20	-
8	500	12	40	-	20	1000	12	40	2,5	32	2000	12	40	-	44	3000	12	40	-
9	500	12	60	-	21	1000	12	60	2,3	33	2000	12	60	-	45	3000	12	60	-
10	500	16	20	-	22	1000	16	20	-	34	2000	16	20	1,6	46	3000	16	20	1,9
11	500	16	40	-	23	1000	16	40	-	35	2000	16	40	2,5	47	3000	16	40	3,1
12	500	16	60	-	24	1000	16	60	-	36	2000	16	60	2,2	48	3000	16	60	2,8

Otrzymane wyniki potwierdzają ogólną zależność obserwowaną dla kompozytu ABS_MDAg30, tj. konieczność zwiększania mocy wraz ze wzrostem prędkości skanowania, aby uzyskać założone parametry elektryczne. Jednocześnie kompozyt zawierający mikrosfery MTAg wymagał bardziej precyzyjnego doboru parametrów niż kompozyt z mikrosferami MDAg. Wartości rezystancji ścieżek przewodzących były jednak w większości przypadków małe i mieściły się w zakresie kilku Ω . Wskazuje to, że po dobraniu odpowiednich parametrów aktywacji laserowej również w przypadku układu ABS_MTAg30 możliwe było otrzymanie przewodzących ścieżek Cu.

Wyniki dla kompozytu PLA_MDAg10 przedstawiono w tab. 6.6. W przypadku tego materiału ścieżki przewodzące uzyskano w wyraźnie węższym zakresie parametrów niż dla kompozytów ABS zawierających 30% obj. mikrosfer. Dla prędkości 500 i 1000 mm/s nie uzyskano stabilnego pomiaru rezystancji w żadnym z analizowanych wariantów. Ścieżki przewodzące otrzymano dopiero dla większych prędkości skanowania, tj. 2000 i 3000 mm/s (ścieżki 28-29, 31-32, 43-44 oraz 46).



Tab. 6.6. Rezystancja ścieżek Cu otrzymanych po metalizowaniu bezprądowym kompozytu PLA_MDAg10 w funkcji parametrów aktywacji laserowej ($V[\text{mm/s}]$, $P[\text{W}]$, $f[\text{kHz}]$, $R[\Omega]$)

Nr	V	P	f	R	Nr	V	P	f	R	Nr	V	P	f	R	Nr	V	P	f	R
1	500	4	20	-	13	1000	4	20	-	25	2000	4	20	-	37	3000	4	20	-
2	500	4	40	-	14	1000	4	40	-	26	2000	4	40	-	38	3000	4	40	-
3	500	4	60	-	15	1000	4	60	-	27	2000	4	60	-	39	3000	4	60	-
4	500	8	20	-	16	1000	8	20	-	28	2000	8	20	3,5	40	3000	8	20	-
5	500	8	40	-	17	1000	8	40	-	29	2000	8	40	2,6	41	3000	8	40	-
6	500	8	60	-	18	1000	8	60	-	30	2000	8	60	-	42	3000	8	60	-
7	500	12	20	-	19	1000	12	20	-	31	2000	12	20	1,6	43	3000	12	20	80,5
8	500	12	40	-	20	1000	12	40	-	32	2000	12	40	2,4	44	3000	12	40	62,3
9	500	12	60	-	21	1000	12	60	-	33	2000	12	60	-	45	3000	12	60	-
10	500	16	20	-	22	1000	16	20	-	34	2000	16	20	6,5	46	3000	16	20	65,8
11	500	16	40	-	23	1000	16	40	-	35	2000	16	40	-	47	3000	16	40	-
12	500	16	60	-	24	1000	16	60	-	36	2000	16	60	-	48	3000	16	60	-

Najkorzystniejsze właściwości elektryczne ścieżek w przypadku kompozytu PLA_MDAg10 uzyskano przy prędkości 2000 mm/s i mocy 8 - 16 W (ścieżki 28-29, 31-32 oraz 34). W tym zakresie wartości rezystancji wynosiły od 1,6 do 6,5 Ω , z wyjątkiem wariantów, dla których nie uzyskano ciągłości elektrycznej. Dla prędkości 3000 mm/s ścieżki przewodzące otrzymano przy mocy 12 W dla częstotliwości 20 i 40 kHz (ścieżki 43-44) oraz przy mocy 16 W dla częstotliwości 20 kHz (ścieżka 46), jednak wartości rezystancji były znacznie wyższe i wynosiły 62,3-80,5 Ω . Oznacza to, że mimo uzyskania ciągłości elektrycznej ścieżki te były mniej korzystne z punktu widzenia właściwości przewodzących.

Wyniki te wskazują, że dla kompozytu PLA_MDAg10 skuteczna aktywacja powierzchni wymagała zastosowania większej prędkości skanowania oraz średniego lub wysokiego poziomu mocy promieniowania laserowego. Zbyt mała moc nie prowadziła do uzyskania ścieżek przewodzących, natomiast przy największej prędkości skanowania uzyskane ścieżki charakteryzowały się znacznie większą rezystancją. W analizowanym zakresie częstotliwość impulsów wpływała na wynik pomiaru, szczególnie przy większych prędkościach skanowania, gdzie stabilne wartości rezystancji uzyskiwano głównie dla częstotliwości 20 i 40 kHz.

Wyniki dla kompozytu PLA_MDAg20 zestawiono w tab. 6.7. W porównaniu z kompozytem PLA_MDAg10 zakres parametrów prowadzących do uzyskania ścieżek przewodzących był szerszy. Ścieżkę przewodzącą uzyskano już przy prędkości 500 mm/s, mocy 4 W i częstotliwości 20 kHz (ścieżka 1), jednak jej rezystancja wynosiła 47 Ω , co wskazuje na mniej korzystne właściwości elektryczne. Przy prędkości 1000 mm/s ścieżki



przewodzące uzyskano przy mocy 8 W dla wszystkich badanych częstotliwości (ścieżki 16 - 18), lecz wartości rezystancji były nadal stosunkowo wysokie i wynosiły 25,5 - 40 Ω .

Tab. 6.7. Rezystancja ścieżek Cu otrzymanych po metalizowaniu bezprądowym kompozytu PLA_MDAg20 w funkcji parametrów aktywacji laserowej (V [mm/s], P [W], f [kHz], R [Ω])

Nr	V	P	f	R	Nr	V	P	f	R	Nr	V	P	f	R	Nr	V	P	f	R
1	500	4	20	47	13	1000	4	20	-	25	2000	4	20	-	37	3000	4	20	-
2	500	4	40	-	14	1000	4	40	-	26	2000	4	40	-	38	3000	4	40	-
3	500	4	60	-	15	1000	4	60	-	27	2000	4	60	-	39	3000	4	60	-
4	500	8	20	-	16	1000	8	20	40	28	2000	8	20	1,9	40	3000	8	20	6,3
5	500	8	40	-	17	1000	8	40	25,5	29	2000	8	40	2,8	41	3000	8	40	8,5
6	500	8	60	-	18	1000	8	60	38	30	2000	8	60	2,6	42	3000	8	60	2,6
7	500	12	20	-	19	1000	12	20	-	31	2000	12	20	1,5	43	3000	12	20	1,6
8	500	12	40	-	20	1000	12	40	-	32	2000	12	40	2,3	44	3000	12	40	3,2
9	500	12	60	-	21	1000	12	60	-	33	2000	12	60	5,8	45	3000	12	60	6,2
10	500	16	20	-	22	1000	16	20	-	34	2000	16	20	3,6	46	3000	16	20	3,5
11	500	16	40	-	23	1000	16	40	-	35	2000	16	40	8,9	47	3000	16	40	4,8
12	500	16	60	-	24	1000	16	60	-	36	2000	16	60	12	48	3000	16	60	9,5

Najkorzystniejsze właściwości elektryczne ścieżek w przypadku kompozytu PLA_MDAg20 uzyskano przede wszystkim dla prędkości 2000 i 3000 mm/s przy mocy 8 - 16 W (ścieżki 28-36 oraz 40-48). W tym zakresie wartości rezystancji były znacznie mniejsze i mieściły się najczęściej w zakresie od 1,5 do 12 Ω . Najmniejsze wartości rezystancji uzyskano dla mocy 12 W przy prędkości 2000 i 3000 mm/s (ścieżki 31-33 oraz 43-45), co wskazuje, że średni zakres mocy lasera był szczególnie korzystny w przypadku tego kompozytu.

Wyniki wskazują, że zwiększenie zawartości mikrosfer MDAg z 10 do 20% obj. poprawiło efektywność tworzenia ścieżek przewodzących. Można to wiązać z większą liczbą mikrosfer zawierających Ag w warstwie wierzchniej kompozytu, a tym samym z większym prawdopodobieństwem odsłonięcia centrów katalitycznych podczas obróbki laserowej. Jednocześnie ścieżki przewodzące uzyskane przy małych prędkościach skanowania nie charakteryzowały się korzystnymi właściwościami elektrycznymi ze względu na wysoką rezystancję. Oznacza to, że w przypadku PLA_MDAg20 najkorzystniejszy zakres parametrów obejmował większe prędkości skanowania oraz moce od 8 do 16 W.

Wyniki uzyskane dla kompozytu PLA_MDAg30 przedstawiono w tab. 6.8. W tym przypadku ścieżki przewodzące uzyskano dla najszerszego zakresu parametrów spośród wszystkich badanych kompozytów na osnowie PLA. Dla prędkości 500 mm/s mierzalne wartości rezystancji otrzymano przy mocy 8 W (ścieżki 4-6), dla prędkości 1000 mm/s przy



mocy 8 - 16 W (ścieżki 16-24), natomiast dla prędkości 2000 i 3000 mm/s przy mocy 12 - 16 W (ścieżki 31-36 oraz 43-48). Dla mocy 4 W nie uzyskano ciągłości elektrycznej ścieżek w żadnym z analizowanych wariantów.

Tab. 6.8. Rezystancja ścieżek Cu otrzymanych po metalizowaniu bezprądowym kompozytu PLA_MDAg30 w funkcji parametrów aktywacji laserowej (V [mm/s], P [W], f [kHz], R [Ω])

Nr	V	P	f	R	Nr	V	P	f	R	Nr	V	P	f	R	Nr	V	P	f	R
1	500	4	20	-	13	1000	4	20	-	25	2000	4	20	-	37	3000	4	20	-
2	500	4	40	-	14	1000	4	40	-	26	2000	4	40	-	38	3000	4	40	-
3	500	4	60	-	15	1000	4	60	-	27	2000	4	60	-	39	3000	4	60	-
4	500	8	20	0,5	16	1000	8	20	0,2	28	2000	8	20	-	40	3000	8	20	-
5	500	8	40	0,4	17	1000	8	40	0,4	29	2000	8	40	-	41	3000	8	40	-
6	500	8	60	0,5	18	1000	8	60	0,3	30	2000	8	60	-	42	3000	8	60	-
7	500	12	20	-	19	1000	12	20	0,3	31	2000	12	20	0,4	43	3000	12	20	0,5
8	500	12	40	-	20	1000	12	40	0,2	32	2000	12	40	0,4	44	3000	12	40	0,3
9	500	12	60	-	21	1000	12	60	0,2	33	2000	12	60	0,6	45	3000	12	60	0,4
10	500	16	20	-	22	1000	16	20	0,3	34	2000	16	20	0,3	46	3000	16	20	0,4
11	500	16	40	-	23	1000	16	40	0,2	35	2000	16	40	0,3	47	3000	16	40	0,3
12	500	16	60	-	24	1000	16	60	0,2	36	2000	16	60	0,4	48	3000	16	60	0,2

Zmierzone wartości rezystancji były bardzo małe i mieściły się w zakresie 0,2 - 0,6 Ω . Wskazuje to na wysoką ciągłość elektryczną oraz dobrą jakość uzyskanych ścieżek metalicznych. W porównaniu z kompozytami PLA_MDAg10 i PLA_MDAg20 zwiększenie zawartości mikrosfer do 30% obj. prowadziło zatem do wyraźnej poprawy właściwości elektrycznych ścieżek. Można to wiązać ze wzrostem liczby mikrosfer aktywowanych Ag odsłanianych w obszarze oddziaływania wiązki laserowej, a tym samym ze wzrostem efektywnej liczby miejsc inicjujących bezprądowe osadzanie Cu, co przełożyło się na uzyskanie warstwy Cu o lepszej strukturze i lepszych właściwościach.

W przypadku PLA_MDAg30 szczególnie istotne jest to, że niskie wartości rezystancji uzyskano w szerokim zakresie parametrów aktywacji laserowej. Oznacza to, że materiał ten charakteryzował się największą tolerancją na zmiany warunków modyfikacji spośród badanych kompozytów na osnowie PLA. Za najbardziej korzystne można uznać te zakresy parametrów, dla których uzyskano jednocześnie stabilny pomiar rezystancji i wartości R poniżej 1 Ω , co obejmowało większość ścieżek przewodzących dla tego kompozytu.

Wyniki dla kompozytu PLA_MTA30 zestawiono w tab. 6.9. W porównaniu z kompozytami zawierającymi mikrosfery MDAg zakres parametrów prowadzących do uzyskania ścieżek przewodzących był w tym przypadku wyraźnie bardziej ograniczony.



Tab. 6.9. Rezystancja ścieżek Cu po metalizowaniu bezprądowym kompozytu PLA_MTA_g30 w funkcji parametrów aktywacji laserowej (V[mm/s], P[W], f[kHz], R[Ω])

Nr	V	P	f	R	Nr	V	P	f	R	Nr	V	P	f	R	Nr	V	P	f	R
1	500	4	20	-	13	1000	4	20	-	25	2000	4	20	-	37	3000	4	20	-
2	500	4	40	-	14	1000	4	40	-	26	2000	4	40	-	38	3000	4	40	-
3	500	4	60	-	15	1000	4	60	-	27	2000	4	60	-	39	3000	4	60	-
4	500	8	20	85,2	16	1000	8	20	-	28	2000	8	20	-	40	3000	8	20	-
5	500	8	40	88,6	17	1000	8	40	-	29	2000	8	40	-	41	3000	8	40	-
6	500	8	60	-	18	1000	8	60	-	30	2000	8	60	-	42	3000	8	60	-
7	500	12	20	-	19	1000	12	20	-	31	2000	12	20	38,5	43	3000	12	20	26,9
8	500	12	40	-	20	1000	12	40	-	32	2000	12	40	-	44	3000	12	40	-
9	500	12	60	-	21	1000	12	60	-	33	2000	12	60	-	45	3000	12	60	-
10	500	16	20	-	22	1000	16	20	-	34	2000	16	20	23,6	46	3000	16	20	-
11	500	16	40	-	23	1000	16	40	-	35	2000	16	40	-	47	3000	16	40	-
12	500	16	60	-	24	1000	16	60	-	36	2000	16	60	-	48	3000	16	60	-

Przy prędkości 500 mm/s ścieżki przewodzące uzyskano dla mocy 8 W przy częstotliwościach 20 i 40 kHz (ścieżki 4-5), jednak wartości rezystancji były wysokie i wynosiły odpowiednio 85,2 oraz 88,6 Ω. Przy prędkości 1000 mm/s nie uzyskano stabilnego pomiaru rezystancji dla żadnej z analizowanych kombinacji parametrów.

Przy prędkości 2000 mm/s stabilny pomiar rezystancji uzyskano jedynie dla mocy 12 W i częstotliwości 20 kHz (ścieżka 31) oraz dla mocy 16 W i częstotliwości 20 kHz (ścieżka 34). Wartości rezystancji wynosiły odpowiednio 38,5 oraz 23,6 Ω. Przy prędkości 3000 mm/s ścieżkę przewodzącą uzyskano wyłącznie dla mocy 12 W i częstotliwości 20 kHz (ścieżka 43), przy czym rezystancja wynosiła 26,9 Ω. Dla pozostałych kombinacji parametrów, w tym dla ścieżek nr 44-48, nie uzyskano stabilnego pomiaru rezystancji.

Uzyskane wyniki wskazują, że w przypadku kompozytu PLA_MTA_g30 możliwe było lokalne wytworzenie ścieżek przewodzących, jednak wymagało to znacznie bardziej precyzyjnego doboru parametrów aktywacji laserowej niż kompozyty zawierające mikrosfery MDA_g. Ponadto wartości rezystancji ścieżek wytworzonych na PLA_MTA_g30 były wyraźnie większe niż w przypadku kompozytów PLA_MDA_g, zwłaszcza PLA_MDA_g30. Oznacza to, że zastosowanie mikrosfer MTA_g pozwalało na inicjację bezprądowego osadzania Cu jedynie w ograniczonym zakresie warunków modyfikowania, a uzyskane ścieżki charakteryzowały się mniejszą ciągłością elektryczną. Wskazuje to na większą wrażliwość układu PLA_MTA_g30 na warunki aktywacji laserowej oraz mniejszą przewidywalność procesu w porównaniu z układami zawierającymi mikrosfery MDA_g.



Porównanie kompozytów zawierających mikrosfery MDAg i MTA_g wskazuje, że układy oparte na warstwie PDA były korzystniejsze z punktu widzenia wytwarzania ścieżek przewodzących. W przypadku PLA_MDAg30 otrzymanie ścieżek o niskich wartościach rezystancji było możliwe przy szerokim zakresie parametrów lasera. Natomiast w przypadku PLA_MTA_g30 zakres parametrów umożliwiających uzyskanie ścieżek przewodzących był znacznie węższy, a zmierzone wartości rezystancji pozostawały wyraźnie wyższe. Może to wynikać z większej efektywności warstwy PDA w immobilizacji Ag oraz z większej liczby skutecznych centrów katalitycznych odsłanianych w wyniku aktywacji laserowej.

Podsumowując, wyniki pomiarów rezystancji potwierdziły istnienie wyraźnych okien procesowych parametrów aktywacji laserowej, w których możliwe było uzyskanie ścieżek Cu o ciągłości elektrycznej. W przypadku kompozytów na osnowie ABS skuteczność procesu zależała od odpowiedniego dopasowania mocy promieniowania do prędkości skanowania. Dla kompozytów na osnowie PLA najkorzystniejsze właściwości elektryczne uzyskano dla układów zawierających mikrosfery MDAg, zwłaszcza przy większych zawartościach napelnacza. Najlepsze wyniki spośród wszystkich badanych materiałów uzyskano dla kompozytu PLA_MDAg30, który charakteryzował się najszerszym zakresem parametrów prowadzących do uzyskania ścieżek przewodzących oraz najniższymi wartościami rezystancji. Kompozyty zawierające mikrosfery MTA_g wykazywały się natomiast mniej korzystnymi właściwościami w analizowanym zakresie parametrów aktywacji laserowej, ponieważ ścieżki przewodzące powstawały w węższym oknie procesowym i posiadały większe wartości rezystancji niż ścieżki uzyskane dla układów zawierających mikrosfery MDAg.

6.2.6. Wybór osnowy, wielkości mikrosfer, związków powłokotwórczych oraz parametrów aktywacji laserowej i metalizowania bezprądowego

W tab. 6.10 zestawiono kompozyty zawierające mikrosfery z grupy M, analizowane w pierwszym etapie badań zasadniczych. Wyróżniono warianty zakwalifikowane do drugiego etapu badań. Kryterium wyboru stanowiła możliwość uzyskania selektywnego osadzania Cu po aktywacji laserowej i metalizowaniu bezprądowym, ciągłość elektryczna otrzymanych ścieżek, szerokość zakresu parametrów aktywacji prowadzących do uzyskania korzystnego efektu metalizowania oraz potrzeba porównania wpływu rodzaju warstwy biomimetycznej, tj. PDA i PTA, na właściwości końcowe kompozytów. Za korzystny efekt uznawano otrzymanie wyraźnej warstwy Cu w obszarze aktywowanym laserowo, umożliwiającej stabilny pomiar rezystancji.



Tab. 6.10. Kompozyty zawierające mikrosfery z grupy M analizowane w pierwszym etapie badań zasadniczych, z oznaczeniem wariantów zakwalifikowanych do drugiego etapu badań

Mikrosfery szklane	Tworzywo polimerowe	Stężenie mikrosfer szklanych (% obj.)	Nazwa próbki
MTAg	ABS	10	ABS_MTA _g 10
		20	ABS_MTA _g 20
		30	ABS_MTA _g 30
	PS	10	PS_MTA _g 10
		20	PS_MTA _g 20
		30	PS_MTA _g 30
	PLA	10	PLA_MTA _g 10
		20	PLA_MTA _g 20
		30	PLA_MTA _g 30
MDAg	ABS	10	ABS_MDA _g 10
		20	ABS_MDA _g 20
		30	ABS_MDA _g 30
	PS	10	PS_MDA _g 10
		20	PS_MDA _g 20
		30	PS_MDA _g 30
	PLA	10	PLA_MDA _g 10
		20	PLA_MDA _g 20
		30	PLA_MDA _g 30

Do drugiego etapu badań wytypowano kompozyty na osnowie ABS oraz PLA zawierające mikrosfery o mniejszej średnicy, oznaczone jako M. Z dalszych badań wykluczono kompozyty na osnowie PS, ponieważ w pierwszym etapie nie uzyskano dla nich efektu metalizowania spełniającego przyjęte kryterium oceny. Wykluczono również układy zawierające mikrosfery o większej średnicy, oznaczone jako M2, ponieważ nie umożliwiały one skutecznego tworzenia ciągłych ścieżek *Cu* w obszarach aktywowanych laserowo. Do drugiego etapu zakwalifikowano kompozyty zawierające mikrosfery modyfikowane PDA i aktywowane *Ag*, oznaczone jako MDA_g, oraz mikrosfery modyfikowane PTA i aktywowane *Ag*, oznaczone jako MTA_g. Uwzględnienie obu typów mikrosfer umożliwiało porównanie wpływu rodzaju warstwy biomimetycznej na właściwości kompozytów oraz skuteczność aktywacji laserowej i metalizowania bezprądowego.

Szczególnie korzystne wyniki metalizowania uzyskano dla układów zawierających mikrosfery MDA_g. W przypadku osnowy PLA kompozyty PLA_MDA_g10, PLA_MDA_g20 i PLA_MDA_g30 umożliwiały otrzymanie ścieżek *Cu* w szerszym zakresie parametrów niż



analogiczne układy zawierające mikrosfery MTA_g. Jednocześnie do drugiego etapu zakwalifikowano również próbkę PLA_MTA_g30, ponieważ umożliwiała ona bezpośrednie porównanie skuteczności układów opartych na warstwie PDA i PTA przy tej samej osnowie oraz najwyższej badanej zawartości mikrosfer. W przypadku osnowy ABS do dalszych badań wybrano kompozyty ABS_MDA_g30 i ABS_MTA_g30, ponieważ tylko przy zawartości 30% obj. napelnacza uzyskano efekt metalizowania spełniający przyjęte kryteria oceny.

W etapie drugim powierzchnię wybranych kompozytów aktywowano promieniowaniem laserowym z zastosowaniem parametrów przedstawionych odpowiednio w tab. 6.11 dla kompozytów na osnowie ABS oraz w tab. 6.12 dla kompozytów na osnowie PLA. W obu przypadkach zastosowano częstotliwość impulsów równą 40 kHz, ograniczając liczbę zmiennych procesu do prędkości skanowania wiązki oraz mocy lasera. Dobór ten wynikał z wyników pierwszego etapu, w którym wykazano, że zakres parametrów prowadzących do skutecznego metalizowania był związany przede wszystkim z relacją pomiędzy prędkością skanowania a mocą lasera. Częstotliwość impulsów nie była parametrem decydującym w głównych zakresach korzystnych warunków aktywacji, dlatego w drugim etapie przyjęto stałą wartość $f = 40$ kHz jako wartość średnią z analizowanego zakresu.

Tab. 6.11. Parametry aktywacji laserowej kompozytów na osnowie ABS
(V [mm/s], P [W], f [kHz])

Nr	V	P	f	Nr	V	P	f	Nr	V	P	f	Nr	V	P	f
1	500	2	40	13	1250	6	40	25	2000	10	40	37	2750	10	40
2	500	4	40	14	1250	8	40	26	2000	12	40	38	2750	12	40
3	500	6	40	15	1250	10	40	27	2000	14	40	39	2750	14	40
4	500	8	40	16	1250	12	40	28	2000	16	40	40	2750	16	40
5	750	2	40	17	1500	6	40	29	2250	10	40	41	3000	10	40
6	750	4	40	18	1500	8	40	30	2250	12	40	42	3000	12	40
7	750	6	40	19	1500	10	40	31	2250	14	40	43	3000	14	40
8	750	8	40	20	1500	12	40	32	2250	16	40	44	3000	16	40
9	1000	2	40	21	1750	6	40	33	2500	10	40	45	3250	10	40
10	1000	4	40	22	1750	8	40	34	2500	12	40	46	3250	12	40
11	1000	6	40	23	1750	10	40	35	2500	14	40	47	3250	14	40
12	1000	8	40	24	1750	12	40	36	2500	16	40	48	3250	16	40



Tab. 6.12. Parametry aktywacji laserowej kompozytów na osnowie PLA
(V [mm/s], P [W], f [kHz])

Nr	V	P	f	Nr	V	P	f	Nr	V	P	f	Nr	V	P	f
1	750	8	40	13	1500	8	40	25	2250	8	40	37	3000	8	40
2	750	11	40	14	1500	11	40	26	2250	11	40	38	3000	11	40
3	750	14	40	15	1500	14	40	27	2250	14	40	39	3000	14	40
4	750	17	40	16	1500	17	40	28	2250	17	40	40	3000	17	40
5	1000	8	40	17	1750	8	40	29	2500	8	40	41	3250	8	40
6	1000	11	40	18	1750	11	40	30	2500	11	40	42	3250	11	40
7	1000	14	40	19	1750	14	40	31	2500	14	40	43	3250	14	40
8	1000	17	40	20	1750	17	40	32	2500	17	40	44	3250	17	40
9	1250	8	40	21	2000	8	40	33	2750	8	40	45	3500	8	40
10	1250	11	40	22	2000	11	40	34	2750	11	40	46	3500	11	40
11	1250	14	40	23	2000	14	40	35	2750	14	40	47	3500	14	40
12	1250	17	40	24	2000	17	40	36	2750	17	40	48	3500	17	40

Proces bezprądowego metalizowania w drugim etapie prowadzono dla każdego kompozytu przez 60 min. Czas ten wybrano na podstawie wyników pierwszego etapu, w którym spośród analizowanych czasów procesu, tj. 15, 30 i 60 min, wariant 60 min najczęściej zapewniał najbardziej rozwiniętą i najlepiej zdefiniowaną warstwę Cu w obszarach aktywowanych laserowo. Przyjęcie jednego, stałego czasu metalizowania umożliwiło porównanie właściwości różnych kompozytów w jednakowych warunkach prowadzenia procesu. Pozostałe warunki metalizowania, obejmujące skład kąpieli, temperaturę procesu oraz sposób napowietrzania, utrzymano takie same jak w pierwszym etapie badań zasadniczych.

6.2.7. Wnioski z pierwszego etapu badań zasadniczych

Na podstawie wyników uzyskanych w pierwszym etapie badań zasadniczych sformułowano następujące wnioski:

1. Analiza termogravimetryczna wykazała, że modyfikacja powierzchni mikrosfer szklanych warstwami biomimetycznymi wpływała na przebieg ubytku masy w podwyższonej temperaturze. Mikrosfery pokryte PDA lub PTA wykazywały większy ubytek masy niż mikrosfery niemodyfikowane, co wynikało z obecności organicznej warstwy powierzchniowej. Po aktywacji próbka MDAg charakteryzowała się wyższymi wartościami $T_{5\%}$, $T_{10\%}$ i R_{950} niż MTA_g, co wskazuje na korzystniejsze zachowanie termiczne układu PDA/Ag w warunkach pomiaru.
2. Analiza FTIR potwierdziła obecność warstw biomimetycznych na powierzchni mikrosfer z grupy M. W widmach MD i MD_{Ag} stwierdzono pasma związane z grupami



funkcyjnymi PDA, a w widmach MT i MTA_g pasma charakterystyczne dla warstwy polifenolowej otrzymanej z kwasu taninowego. Zmiany widm MDA_g i MTA_g po aktywacji wskazywały na przekształcenia chemii powierzchni, lecz nie stanowiły bezpośredniej identyfikacji metalicznego *Ag*. Obecność *Ag* i skuteczność aktywacji potwierdziły wyniki SEM/EDS. We wszystkich próbkach pozostały widoczne pasma pochodzące od szklanego rdzenia mikrosfer.

3. Obserwacje SEM oraz analiza EDS potwierdziły skuteczność kolejnych etapów modyfikacji powierzchni mikrosfer z grupy M. W próbkach MD i MT stwierdzono zmianę struktury powierzchni, wynikającą z obecności warstw organicznych. W próbkach MDA_g i MTA_g wykazano obecność *Ag* na powierzchni mikrosfer. Większą średnią zawartość *Ag* stwierdzono dla próbki MDA_g, co wskazuje, że warstwa PDA była bardziej efektywnym podłożem do immobilizacji i redukcji jonów *Ag*⁺ niż warstwa otrzymana z kwasu taninowego.
4. Z punktu widzenia skuteczności procesu metalizowania korzystniejsze było zastosowanie mikrosfer szklanych z grupy M, tj. o mniejszej średnicy. Układy zawierające mikrosfery z grupy M2, o większej średnicy, nie umożliwiały uzyskania ciągłych ścieżek *Cu* w obszarach aktywowanych laserowo. Można to wiązać z mniej korzystnym rozmieszczeniem większych mikrosfer w warstwie wierzchniej kompozytu oraz mniejszą liczbą potencjalnych miejsc aktywnych przypadających na jednostkę powierzchni.
5. Aktywacja powierzchni promieniowaniem lasera Nd:YAG umożliwiała inicjowanie procesu metalizowania tylko w określonych zakresach parametrów pracy lasera. O skuteczności aktywacji decydowała przede wszystkim relacja pomiędzy prędkością skanowania wiązki a mocą lasera, ponieważ parametry te wpływały na ilość energii dostarczanej do powierzchni kompozytu. Częstotliwość impulsów nie była parametrem decydującym w większości korzystnych zakresów aktywacji, chociaż w wybranych układach wpływała na zawężenie lub rozszerzenie okna procesowego.
6. Selekttywne osadzanie warstwy *Cu* w obszarach aktywowanych laserowo uzyskano dla kompozytów ABS_MDA_g30, ABS_MTA_g30, PLA_MDA_g10, PLA_MDA_g20, PLA_MDA_g30 oraz PLA_MTA_g30. W przypadku kompozytów na podstawie ABS efekt spełniający przyjęte kryterium oceny osadzonej warstwy miedzi uzyskano jedynie dla materiałów zawierających 30% obj. mikrosfer. W przypadku kompozytów na podstawie PLA najkorzystniejsze efekty metalizowania uzyskano dla układów zawierających



mikrosfery MDAg, przy czym zakres parametrów skutecznej aktywacji rozszerzał się wraz ze wzrostem zawartości mikrosfer.

7. Pomiary rezystancji ścieżek potwierdziły, że w wybranych warunkach aktywacji laserowej i metalizowania bezprądowego można było uzyskać ścieżki Cu o ciągłości elektrycznej. Najkorzystniejszy wynik otrzymano dla PLA_MDAg30: materiał ten miał najszersze okno procesowe, a minimalna zmierzona rezystancja ścieżki wynosiła 0,2 Ω . W badanym układzie PLA z 30% obj. mikrosfer MDAg był zatem najkorzystniejszy z punktu widzenia selektywnego wytwarzania lokalnych ścieżek o małej rezystancji.
8. Wyniki pierwszego etapu badań stanowiły podstawę do wyboru sześciu kompozytów przeznaczonych do drugiego etapu badań zasadniczych: ABS_MDAg30, ABS_MTA30, PLA_MDAg10, PLA_MDAg20, PLA_MDAg30 oraz PLA_MTA30. Na podstawie uzyskanych wyników zawężono również zakres parametrów aktywacji laserowej oraz przyjęto czas metalizowania bezprądowego wynoszący 60 min jako warunek umożliwiający porównawczą ocenę właściwości wybranych kompozytów.

6.3. Etap drugi badań zasadniczych

Celem drugiego etapu badań zasadniczych była szczegółowa charakterystyka kompozytów wytypowanych na podstawie wyników pierwszego etapu oraz określenie wpływu rodzaju osnowy polimerowej, rodzaju warstwy biomimetycznej i zawartości mikrosfer szklanych na właściwości użytkowe wytworzonych materiałów. Szczególną uwagę zwrócono na ocenę właściwości cieplnych, reologicznych, powierzchniowych, mechanicznych, dynamiczno-mechanicznych i elektrycznych, a także na możliwość selektywnego wytwarzania przewodzących ścieżek Cu po aktywacji laserowej i metalizowaniu bezprądowym.

W etapie drugim analizie poddano sześć kompozytów: ABS_MDAg30, ABS_MTA30, PLA_MDAg10, PLA_MDAg20, PLA_MDAg30 oraz PLA_MTA30. Materiały te wytypowano na podstawie wyników uzyskanych w pierwszym etapie badań, uwzględniając skuteczność aktywacji laserowej, podatność na bezprądowe metalizowanie, możliwość otrzymywania ścieżek Cu wykazujących ciągłość elektryczną oraz potrzebę porównania wpływu rodzaju warstwy biomimetycznej, tj. PDA i PTA, na właściwości końcowe kompozytów.

Zakres badań zrealizowanych w drugim etapie obejmował oznaczenie gęstości kompozytów, analizę termogravimetryczną, różnicową kalorymetrię skaningową, spektroskopię w podczerwieni z transformacją Fouriera, oznaczenie masowego wskaźnika szybkości płynięcia, badania zwilżalności, badania właściwości mechanicznych przy



statycznym rozciąganiu, oznaczenie udarność, dynamiczną analizę mechaniczną, aktywację powierzchni promieniowaniem laserowym, bezprądowe metalizowanie, obserwacje metodą skaningowej mikroskopii elektronowej połączonej ze spektroskopią dyspersji energii, obserwacje mikroskopowe w świetle odbitym oraz ocenę właściwości elektrycznych.

6.3.1. Gęstość kompozytów

Celem przeprowadzonych badań było określenie wpływu zawartości mikrosfer szklanych oraz sposobu modyfikacji ich warstwy wierzchniej na gęstość wybranych kompozytów. Parametr ten ma istotne znaczenie z punktu widzenia projektowania kompozytów konstrukcyjno-funkcjonalnych o gęstości zbliżonej do osnowy przeznaczonych do selektywnego metalizowania. Jedną z podstawowych zalet takich układów, w porównaniu z klasycznymi materiałami zawierającymi wypełniacze metaliczne, jest możliwość utrzymania gęstości zbliżonej do osnowy przy jednoczesnym nadaniu funkcji przewodzącej wyłącznie w wybranych obszarach powierzchni.

W tab. 6.13 zestawiono wyniki oznaczeń gęstości niemodyfikowanych osnów polimerowych oraz odpowiadających im kompozytów. Uwzględnienie materiałów referencyjnych umożliwiło bezpośrednie porównanie gęstości kompozytów z gęstością zastosowanych osnów polimerowych.

Tab. 6.13. Gęstość niemodyfikowanych osnów polimerowych oraz badanych kompozytów

Próbka	Gęstość [g/cm ³]
ABS	1,07 ± 0,02
ABS_MDAG30	1,23 ± 0,03
ABS_MTAG30	1,26 ± 0,01
PLA	1,27 ± 0,01
PLA_MDAG10	1,44 ± 0,02
PLA_MDAG20	1,32 ± 0,04
PLA_MDAG30	1,21 ± 0,03
PLA_MTAG30	1,23 ± 0,03

W przypadku materiałów na osnowie ABS gęstość niemodyfikowanej osnowy wynosiła 1,07 g/cm³. Po wprowadzeniu 30% obj. mikrosfer aktywowanych Ag gęstość kompozytów wzrosła do 1,23 g/cm³ dla próbki ABS_MDAG30 oraz do 1,26 g/cm³ dla próbki ABS_MTAG30. Oznacza to, że obecność mikrosfer wraz z warstwami osadzonymi na ich powierzchni prowadziła do zwiększenia gęstości materiału względem czystej osnowy. Różnica pomiędzy kompozytami ABS_MDAG30 i ABS_MTAG30 była niewielka, przy czym kompozyt zawierający mikrosfery MTag charakteryzował się nieco większą gęstością.



W przypadku materiałów na osnowie PLA gęstość niemodyfikowanej osnowy wynosiła $1,27 \text{ g/cm}^3$. Dla kompozytu PLA_MDAg10 uzyskano najwyższą wartość tego parametru, równą $1,44 \text{ g/cm}^3$. Wraz ze wzrostem zawartości mikrosfer MDAg do 20% obj. gęstość zmniejszyła się do $1,32 \text{ g/cm}^3$, natomiast dla próbki PLA_MDAg30 osiągnęła wartość $1,21 \text{ g/cm}^3$, a więc niższą niż dla niemodyfikowanej osnowy PLA. Kompozyt PLA_MTA30 charakteryzował się gęstością równą $1,23 \text{ g/cm}^3$, a więc niższą niż gęstość czystego PLA.

Otrzymane wyniki wskazują, że wpływ mikrosfer na gęstość kompozytów był różny dla obu analizowanych osnów polimerowych. W kompozytach na osnowie ABS dodatek 30% obj. mikrosfer prowadził do wzrostu gęstości względem materiału referencyjnego. W przypadku kompozytów na osnowie PLA zależność pomiędzy zawartością mikrosfer MDAg a gęstością nie miała natomiast charakteru monotonicznego. Dla próbki PLA_MDAg10 uzyskano gęstość większą niż dla czystego PLA, podczas gdy zwiększenie zawartości mikrosfer do 20 i 30% obj. prowadziło do obniżenia wartości tego parametru.

W układzie idealnym gęstość kompozytu powinna zmieniać się zgodnie z regułą mieszanin. Zaobserwowane różnice wskazują jednak, że na wyniki mogła wpływać również struktura materiału uformowana podczas przetwórstwa. Przy większej zawartości mikrosfer mogło dochodzić do pogorszenia ich dyspersji, powstawania aglomeratów oraz wolnych przestrzeni na granicy faz, co obniżało mierzoną gęstość kompozytu. Na uzyskane wartości mogły ponadto wpływać lokalne różnice rzeczywistej zawartości napelnacza. Jednoznaczne potwierdzenie tych mechanizmów wymagałoby jednak dodatkowej analizy porowatości.

Gęstość otrzymanych kompozytów mieściła się w zakresie $1,21 - 1,44 \text{ g/cm}^3$. Wartości te były zbliżone do gęstości odpowiednich osnów w porównaniu z kompozytami, w których funkcję elektryczną uzyskuje się przez wprowadzenie dużego udziału gęstej fazy metalicznej do całej objętości. Efekt funkcjonalny osiągnięto zatem bez stosowania znacznej zawartości napelnacza metalicznego w całym przekroju materiału; nie oznacza to jednak, że wszystkie kompozyty miały gęstość mniejszą od gęstości niemodyfikowanej osnowy.

6.3.2. Analiza termogravimetryczna kompozytów

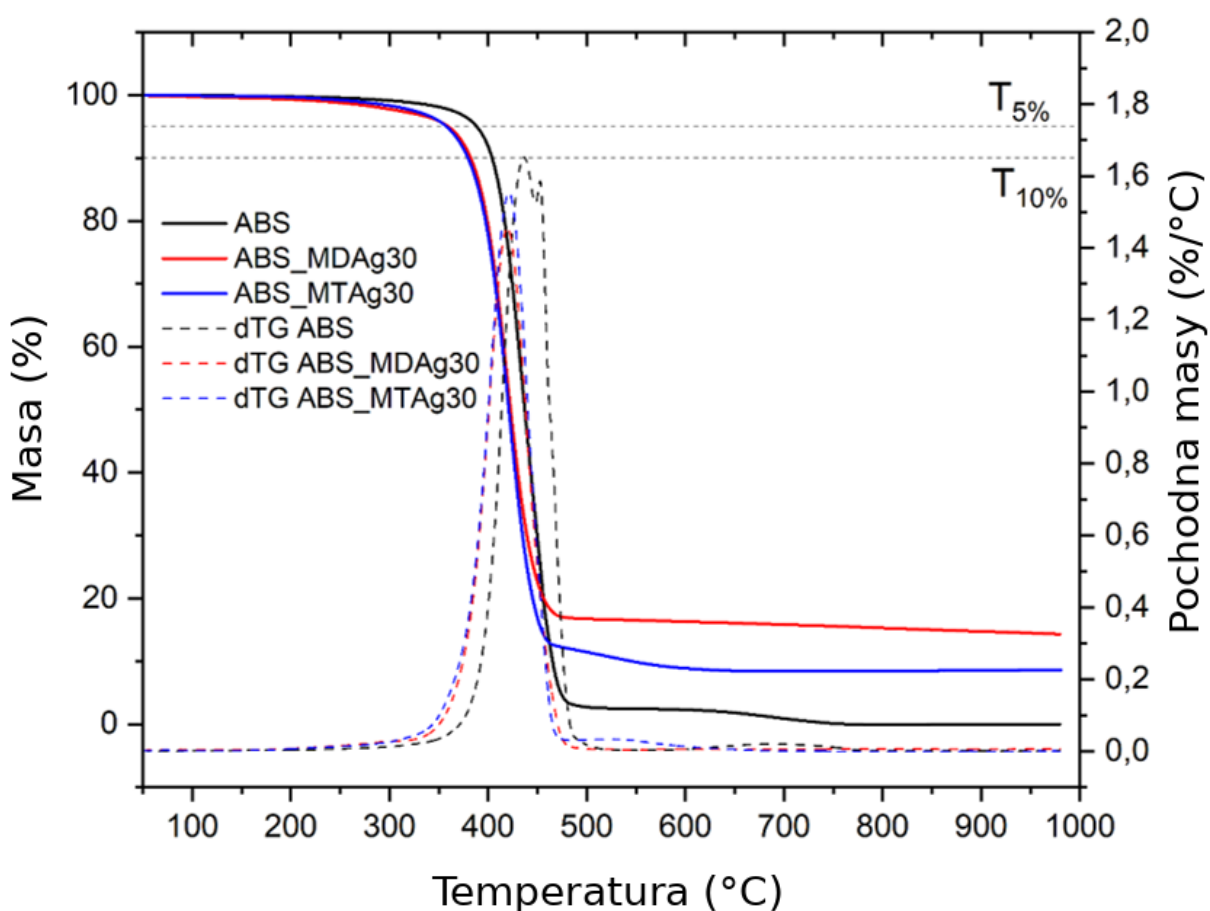
Celem badania było określenie wpływu mikrosfer szklanych aktywowanych Ag na stabilność termiczną wybranych kompozytów na osnowie ABS i PLA. Analiza umożliwiła również porównanie przebiegu degradacji termicznej niemodyfikowanych osnów polimerowych oraz kompozytów zawierających mikrosfery MDAg lub MTA30.

Badaniom poddano niemodyfikowane osnowy polimerowe, tj. ABS i PLA, oraz wybrane kompozyty otrzymane na ich bazie. Na podstawie zarejestrowanych krzywych TG



i dTG wyznaczono temperatury odpowiadające ubytkowi 5% i 10% początkowej masy całej próbki, oznaczone odpowiednio jako $T_{5\%}$ i $T_{10\%}$, temperaturę odpowiadającą maksimum szybkości ubytku masy, oznaczoną jako T_{max} oraz pozostałość masy w temperaturze 950°C, oznaczoną jako R_{950} .

Na rys. 6.21 przedstawiono krzywe TG i dTG materiałów na osnowie ABS, obejmujące niemodyfikowaną osnowę ABS oraz badane kompozyty, wraz z zaznaczonymi wartościami $T_{5\%}$ i $T_{10\%}$.



Rys. 6.21. Krzywe TG i dTG osnowy ABS oraz badanych kompozytów, z zaznaczonymi temperaturami ubytku masy $T_{5\%}$ i $T_{10\%}$

W tab. 6.14 zestawiono wyznaczone parametry termiczne niemodyfikowanej osnowy ABS oraz kompozytów zawierających 30% obj. mikrosfer MDAg lub MTAg.



Tab. 6.14 Parametry termiczne osnowy ABS oraz badanych kompozytów określone metodą termogravimetryczną

Próbka	$T_{5\%}$ [°C]	$T_{10\%}$ [°C]	T_{max} [°C]	R_{950} [%]
ABS	389,0	404,1	436,4	0
ABS_MDAG30	359,2	382,6	419,7	14,5
ABS_MTAG30	357,8	379,2	421,3	8,6

W przypadku materiałów na osnowie ABS wszystkie analizowane próbki charakteryzowały się zasadniczo jednoetapowym procesem degradacji termicznej, z maksimum szybkości ubytku masy w zakresie około 420 - 440°C. Niemodyfikowana osnowa ABS wykazywała najwyższe wartości analizowanych temperatur. Wartości $T_{5\%}$, $T_{10\%}$ oraz T_{max} czystego ABS wynosiły odpowiednio 389,0, 404,1 oraz 436,4°C.

Po wprowadzeniu 30% obj. mikrosfer aktywowanych Ag obserwowano obniżenie temperatur początku ubytku masy kompozytów. Dla kompozytu ABS_MDAG30 wartości $T_{5\%}$, $T_{10\%}$ i T_{max} wynosiły odpowiednio 359,2, 382,6 oraz 419,7°C. Oznacza to obniżenie tych parametrów względem czystego ABS odpowiednio o 29,8, 21,5 oraz 16,7°C. Dla kompozytu ABS_MTAG30 wartości te wynosiły odpowiednio 357,8, 379,2 oraz 421,3°C, co odpowiadało obniżeniu względem ABS odpowiednio o 31,2, 24,9 oraz 15,1°C.

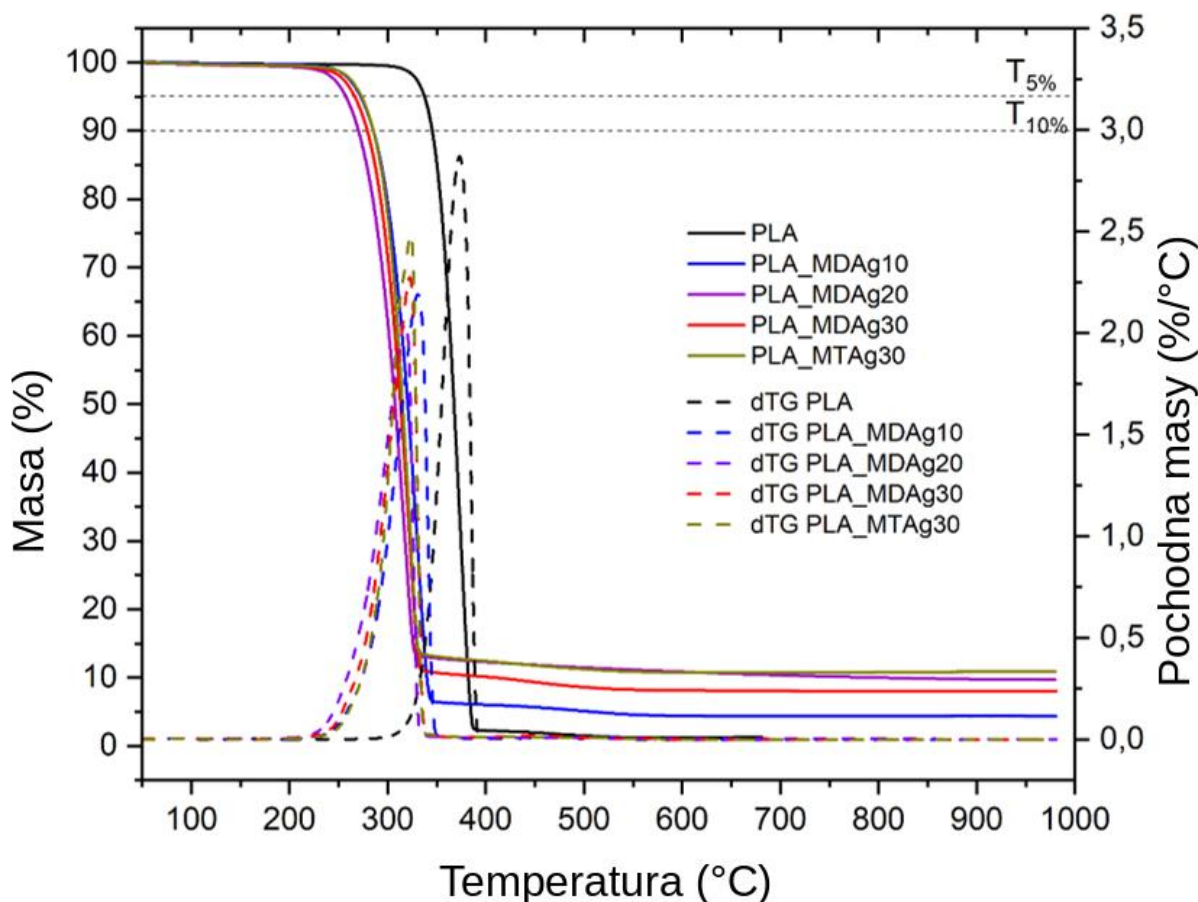
Obniżenie wartości $T_{5\%}$ i $T_{10\%}$ nie powinno być interpretowane wyłącznie jako zmniejszenie stabilności termicznej samej osnowy polimerowej. W przypadku kompozytów parametry te odnoszą się do ubytku masy całej próbki, obejmującej osnowę, mikrosfery szklane, organiczne warstwy powierzchniowe oraz osadzone Ag. Wcześniejszy ubytek masy może wynikać z przemian termicznych warstw PDA lub PTA, zachodzących w temperaturze niższej niż zasadnicza degradacja ABS. Na przebieg krzywych mogą ponadto wpływać oddziaływania pomiędzy napełniaczem i osnową oraz obecność Ag na powierzchni mikrosfer. Obserwowane zmiany należy zatem odnosić do zachowania całego układu kompozytowego, a nie wyłącznie do stabilności termicznej ABS.

Różnice pomiędzy kompozytami ABS_MDAG30 i ABS_MTAG30 były niewielkie. Kompozyt ABS_MDAG30 wykazywał nieco wyższe wartości $T_{5\%}$ i $T_{10\%}$, odpowiednio o 1,4 i 3,4°C, natomiast dla ABS_MTAG30 uzyskano wartość T_{max} wyższą o 1,6°C. Wyniki wskazują, że rodzaj warstwy powierzchniowej miał ograniczony wpływ na początkowy zakres ubytku masy, natomiast zasadniczy etap degradacji obu kompozytów był determinowany głównie przez osnowę ABS.



Istotne różnice stwierdzono również w zakresie pozostałości masy po zakończeniu pomiaru. Dla czystego ABS wartość R_{950} wynosiła 0%, natomiast dla kompozytów ABS_MDAg30 i ABS_MTA30 odpowiednio 14,5 oraz 8,6%. Obecność pozostałości w temperaturze 950°C wynikała przede wszystkim z udziału termicznie stabilnej fazy nieorganicznej, obejmującej mikrosfery szklane oraz Ag osadzone na ich powierzchni. Należy przy tym podkreślić, że zawartość mikrosfer w kompozytach określano jako udział objętościowy, natomiast pozostałość w analizie termograwimetrycznej wyrażano jako udział masowy. Z tego względu wartość R_{950} nie odpowiada bezpośrednio nominalnej zawartości 30% obj. napelniaacza. Na jej wartość wpływały rzeczywisty udział masowy mikrosfer w analizowanym fragmencie próbki, ich budowa, obecność Ag oraz ewentualna pozostałość po przemianach termicznych warstw organicznych.

Na rys. 6.22 przedstawiono krzywe TGA i dTG materiałów na osnowie PLA, obejmujące niemodyfikowaną osnowę PLA oraz badane kompozyty, wraz z zaznaczonymi temperaturami ubytku masy $T_{5\%}$ i $T_{10\%}$.



Rys. 6.22. Krzywe TG i dTG osnowy PLA oraz badanych kompozytów, z zaznaczonymi temperaturami ubytku masy $T_{5\%}$ i $T_{10\%}$



W tab. 6.15 zestawiono parametry termiczne niemodyfikowanej osnowy PLA oraz kompozytów zawierających mikrosfery MDAG lub MTA_g.

Tab. 6.15. Parametry termiczne osnowy PLA oraz badanych kompozytów określone metodą termogravimetryczną

Próbka	$T_{5\%}$ [°C]	$T_{10\%}$ [°C]	T_{max} [°C]	R_{950} [%]
PLA	337,5	345,4	373,3	0
PLA_MDAG10	272,5	285,4	330,8	4,4
PLA_MDAG20	257,5	270,3	318,1	9,7
PLA_MDAG30	266,4	279,3	322,5	8,0
PLA_MTAG30	273,4	285,5	323,3	10,9

Podobnie jak w przypadku materiałów na osnowie ABS, również dla materiałów na osnowie PLA zasadniczy proces degradacji miał charakter jednoetapowy. Maksimum szybkości ubytku masy występowało w zakresie około 318–373°C. Materiałem o najwyższych wartościach analizowanych temperatur był czysty PLA. Wyznaczone dla tego materiału wartości $T_{5\%}$, $T_{10\%}$ oraz T_{max} wynosiły odpowiednio 337,5, 345,4 i 373,3°C.

Wprowadzenie mikrosfer aktywowanych Ag prowadziło do wyraźnego obniżenia temperatur początku ubytku masy kompozytów na osnowie PLA. Dla próbki PLA_MDAG10 wartości $T_{5\%}$, $T_{10\%}$ i T_{max} wynosiły odpowiednio 272,5, 285,4 oraz 330,8°C, co oznaczało obniżenie względem czystego PLA odpowiednio o 65,0, 60,0 oraz 42,5°C. Dla próbki PLA_MDAG20 wartości te wynosiły odpowiednio 257,5, 270,3 oraz 318,1°C, a więc były niższe niż dla PLA odpowiednio o 80,0, 75,1 oraz 55,2°C. Dla próbki PLA_MDAG30 uzyskano wartości 266,4, 279,3 oraz 322,5°C, co odpowiadało obniżeniu względem PLA odpowiednio o 71,1, 66,1 oraz 50,8°C.

Zaobserwowane zmiany można wiązać z kilkoma nakładającymi się czynnikami. Warstwa PDA obecna na powierzchni mikrosfer ulegała przemianom termicznym w temperaturach niższych niż zasadnicza degradacja PLA, co wpływało na obniżenie wartości $T_{5\%}$ i $T_{10\%}$ wyznaczanych dla całej próbki. Obecność Ag na powierzchni mikrosfer mogła również modyfikować lokalne warunki przebiegu degradacji, między innymi poprzez wpływ na transport ciepła oraz przemiany zachodzące w osnowie w bezpośrednim sąsiedztwie napełniacza. Jednocześnie wzrost udziału termicznie stabilnej fazy szklanej zmniejszał udział części polimerowej w całkowitej masie próbki i wpływał na ilość pozostałości po zakończeniu pomiaru. Zmiany wartości $T_{5\%}$, $T_{10\%}$ i T_{max} należy zatem traktować jako wynik zachowania całego układu kompozytowego, a nie jako prostą zmianę stabilności termicznej samego PLA.



Wartości parametrów termicznych serii PLA_MDAg nie zmieniały się monotonicznie wraz ze wzrostem zawartości mikrosfer. Najniższe wartości $T_{5\%}$, $T_{10\%}$ i T_{max} uzyskano dla próbki PLA_MDAg20, natomiast dla PLA_MDAg30 były one nieco wyższe. Może to wynikać z różnic w rzeczywistym udziale napełniacza w niewielkich fragmentach materiału pobranych do analizy, stopniu dyspersji mikrosfer oraz strukturze międzyfazowej uformowanej podczas przetwórstwa. Nie można zatem przyjąć, że wzrost nominalnej zawartości mikrosfer powodował proporcjonalne obniżenie analizowanych temperatur.

Kompozyt PLA_MTA30 charakteryzował się wartościami $T_{5\%} = 273,4^{\circ}\text{C}$, $T_{10\%} = 285,5^{\circ}\text{C}$ oraz $T_{max} = 323,3^{\circ}\text{C}$. W porównaniu z czystym PLA parametry te były niższe odpowiednio o 64,1, 59,9 oraz 50,0 $^{\circ}\text{C}$. Wartości $T_{5\%}$ i $T_{10\%}$ dla PLA_MTA30 odpowiednio o 7,0 i 6,2 $^{\circ}\text{C}$ niż dla kompozytu PLA_MDA30, natomiast różnica wartości T_{max} wynosiła jedynie 0,8 $^{\circ}\text{C}$. Przy tej samej nominalnej zawartości objętościowej mikrosfer układ MTA30 powodował zatem nieco mniejsze obniżenie temperatur początku ubytku masy całego kompozytu niż układ MDA30.

Zależność ta nie była jednak zgodna z wynikami analizy termogravimetrycznej samych mikrosfer. Próbka MDA30 wykazywała wyższe wartości $T_{5\%}$ i $T_{10\%}$ niż próbka MTA30, a zatem charakteryzowała się korzystniejszą stabilnością termiczną jako odrębny napełniacz. Wyższych wartości $T_{5\%}$ i $T_{10\%}$ kompozytu PLA_MTA30 nie można więc wyjaśniać większą stabilnością termiczną samych mikrosfer MTA30. Wynik ten wskazuje, że o początkowym przebiegu ubytku masy kompozytu decydowały również oddziaływania pomiędzy napełniaczem i osnową PLA, stopień dyspersji mikrosfer, rzeczywisty udział napełniacza w analizowanym fragmencie próbki oraz ilość i rozmieszczenie Ag na ich powierzchni.

Różnice pomiędzy kompozytami PLA_MDA30 i PLA_MTA30 można ponadto wiązać z odmiennym składem chemicznym i rodzajem grup funkcyjnych występujących w warstwach PDA i PTA. Warstwa PDA, otrzymywana z dopaminy, zawiera zarówno grupy tlenowe, uczestniczące w wiązaniu i redukcji jonów Ag^+ , jak i grupy zawierające azot, które również mogą oddziaływać z jonami oraz cząstkami Ag. Warstwa PTA, otrzymywana z kwasu taninowego, ma natomiast charakter polifenolowy i zawiera przede wszystkim liczne tlenowe grupy funkcyjne, w tym grupy fenolowe i karbonyłowe. Odmienne skład chemiczny warstw wpływał zatem na sposób wiązania Ag, jego ilość i rozmieszczenie na powierzchni mikrosfer oraz na charakter oddziaływań mikrosfer z osnową PLA.

Badania SEM/EDS wskazywały na większą zawartość Ag na powierzchni mikrosfer MDA30 niż MTA30. Większy udział Ag oraz odmienny skład chemiczny warstwy międzyfazowej mogły wpływać na przebieg degradacji PLA w sąsiedztwie mikrosfer. Nie



można jednak jednoznacznie wskazać pojedynczego mechanizmu odpowiedzialnego za stosunkowo niewielkie różnice pomiędzy PLA_MDAg30 i PLA_MTAg30. Uzyskane wyniki należy traktować jako efekt współdziałania składu warstwy powierzchniowej, zawartości *Ag*, dyspersji mikrosfer oraz oddziaływań międzyfazowych występujących w całym układzie kompozytowym.

Wartości R_{950} dla kompozytów na osnowie PLA wynosiły odpowiednio 4,4% dla PLA_MDAg10, 9,7% dla PLA_MDAg20, 8,0% dla PLA_MDAg30 oraz 10,9% dla PLA_MTAg30, podczas gdy dla czystej osnowy PLA pozostałość masy po badaniu wynosiła 0%. Obecność pozostałości po zakończeniu pomiaru potwierdzała udział składników nieulegających całkowitemu rozkładowi w zastosowanych warunkach analizy, przede wszystkim mikrosfer szklanych oraz *Ag* osadzonego na ich powierzchni.

W serii PLA_MDAg wzrost R_{950} z 4,4% dla PLA_MDAg10 do 9,7% dla PLA_MDAg20 był zgodny ze zwiększeniem udziału objętościowego mikrosfer. Niższa wartość R_{950} dla PLA_MDAg30, wynosząca 8,0%, wskazywała jednak, że zależność ta nie była ściśle monotoniczna. Mogło to wynikać z niejednorodności rozmieszczenia mikrosfer w małej próbce przeznaczonej do analizy TGA oraz różnic w rzeczywistym udziale masowym napełniacza w pobranym fragmencie materiału. Należy również uwzględnić, że zawartość mikrosfer określano objętościowo, natomiast pozostałość R_{950} była wyrażana jako udział masowy. Wartość R_{950} dla PLA_MTAg30 była najwyższa w tej serii i wynosiła 10,9%, co może być związane z rzeczywistym udziałem masowym fazy nieorganicznej w analizowanym fragmencie próbki.

Podsumowując, analiza TG i dTG wykazała, że wprowadzenie mikrosfer aktywowanych *Ag* zmieniało przebieg degradacji termicznej kompozytów na osnowie ABS i PLA. We wszystkich kompozytach obserwowano obniżenie wartości $T_{5\%}$, $T_{10\%}$ i T_{max} względem niemodyfikowanych osnów polimerowych, przy czym efekt ten był wyraźniejszy dla materiałów na osnowie PLA. Obniżenie temperatur początku ubytku masy wynikało między innymi z przemian termicznych organicznych warstw powierzchniowych obecnych na mikrosferach oraz z oddziaływania całego układu mikrosfera - warstwa organiczna - *Ag* z osnową polimerową.

Różnice pomiędzy kompozytami zawierającymi MDAg i MTAg były niewielkie w przypadku osnowy ABS. W przypadku PLA kompozyt PLA_MTAg30 wykazywał nieco wyższe wartości $T_{5\%}$ i $T_{10\%}$ niż PLA_MDAg30, mimo że same mikrosfery MDAg charakteryzowały się korzystniejszą stabilnością termiczną niż MTAg. Potwierdza to, że właściwości termiczne kompozytu nie stanowią prostego odzwierciedlenia zachowania



termicznego samego napelnacza, lecz zależą również od jego dyspersji, oddziaływań międzyfazowych, zawartości *Ag* oraz rzeczywistego składu analizowanego fragmentu materiału.

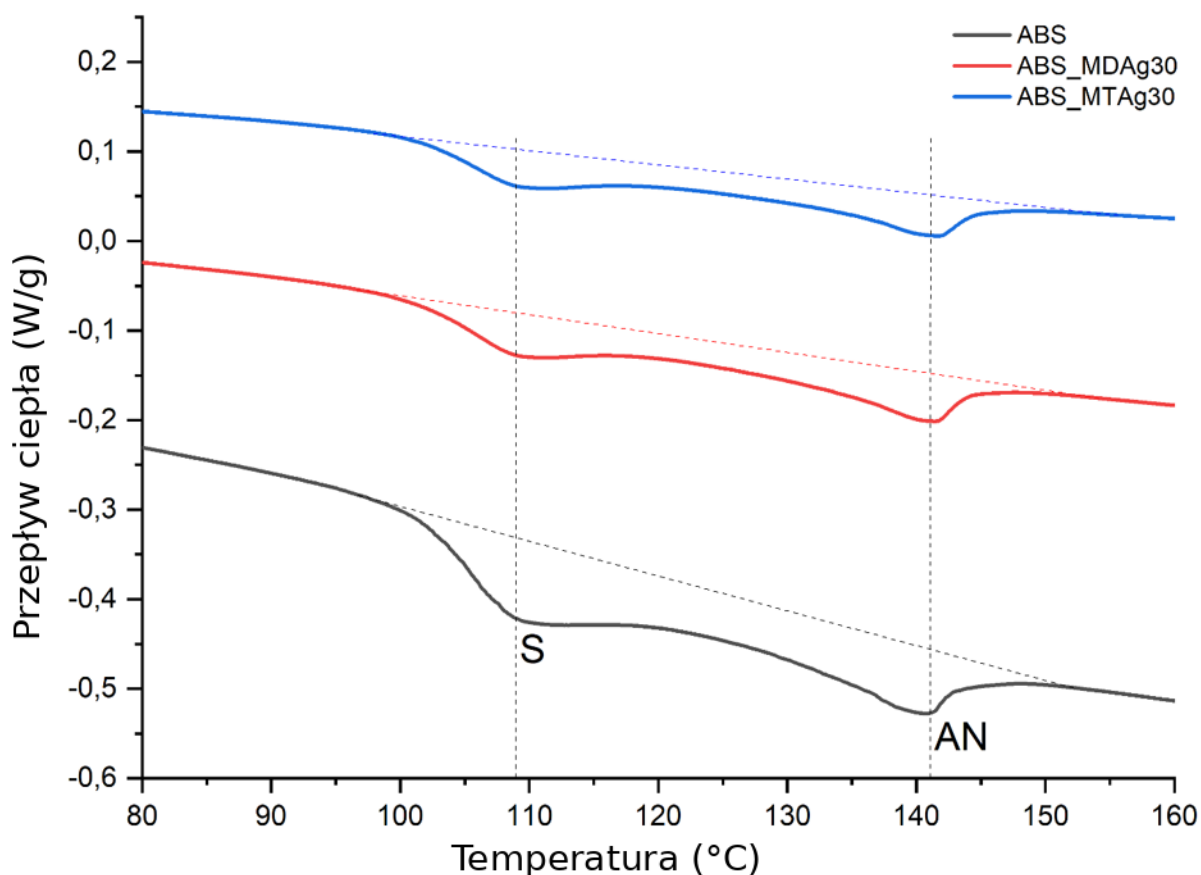
Obecność mikrosfer szklanych i *Ag* prowadziła ponadto do powstawania pozostałości masy w temperaturze 950°C, której nie obserwowano dla czystych osnów ABS i PLA. Pomimo obniżenia analizowanych temperatur kompozyty zachowały odporność termiczną umożliwiającą ich przetwarzanie w typowych zakresach temperatur stosowanych dla ABS i PLA. Konieczne jest jednak ograniczanie czasu przebywania materiału w stanie uplastycznionym, szczególnie w przypadku kompozytów na osnowie PLA, dla których wpływ funkcjonalizowanych mikrosfer na początek ubytku masy był bardziej wyraźny.

6.3.3. Różnicowa kalorymetria skaningowa kompozytów

Celem badań było określenie wpływu mikrosfer szklanych aktywowanych *Ag* na przemiany cieplne wybranych kompozytów na osnowie ABS i PLA. W przypadku materiałów na osnowie ABS analizowano przede wszystkim położenie przejść szklistych, natomiast w przypadku materiałów na osnowie PLA oceniano wpływ napelnacza na przejście szkliste, zimną krystalizację, topnienie oraz stopień krystaliczności.

Analizę DSC przeprowadzono dla niemodyfikowanych osnów ABS i PLA oraz odpowiadających im kompozytów. Dla każdej próbki rejestrowano pierwszy cykl ogrzewania, chłodzenie oraz drugi cykl ogrzewania. Do analizy przyjęto drugi cykl ogrzewania, co pozwoliło wyeliminować wpływ wcześniejszej historii cieplnej próbek związanej z procesem ich przetwórstwa.

Na rys. 6.23 przedstawiono krzywe DSC osnowy ABS oraz badanych kompozytów.



Rys. 6.23. Krzywe DSC osnowy ABS oraz badanych kompozytów zarejestrowane podczas drugiego cyklu ogrzewania

Na podstawie uzyskanych krzywych wyznaczono temperatury dwóch przejść szklistych związanych z fazą styrenową oraz fazą akrylonitrylo-butadienową ABS, oznaczone odpowiednio jako T_{gS} i T_{gAN} . Otrzymane wyniki zestawiono w tab. 6.16. Na krzywych DSC kompozytów nie stwierdzono żadnych nowych przemian związanych z efektami cieplnymi, które można byłoby przypisać przemianom warstw PDA, PTA lub obecności atomów Ag.

Tab. 6.16. Parametry DSC osnowy ABS oraz badanych kompozytów

Material	T_{gS} [°C]	T_{gAN} [°C]
ABS	109,5	140,6
ABS_MDAg30	109,3	140,9
ABS_MTAg30	109,1	140,5

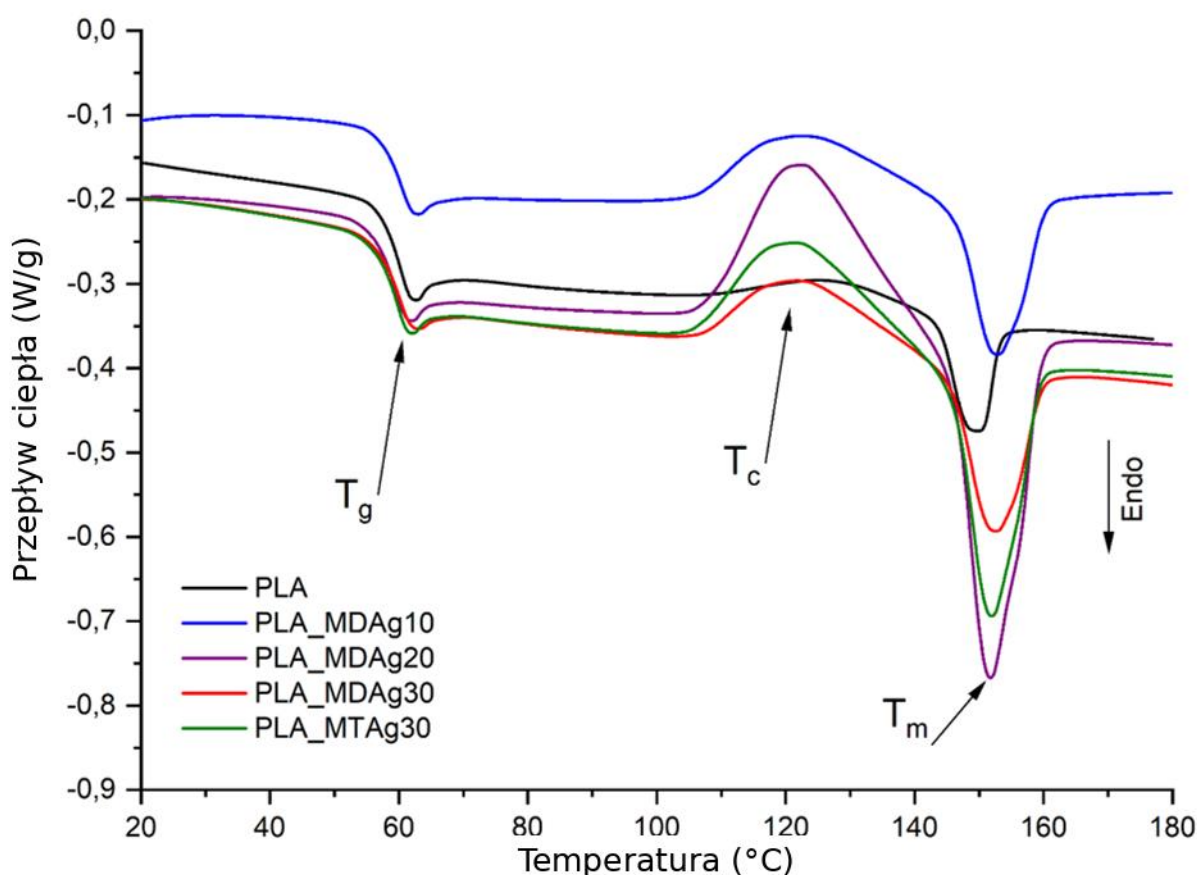
Osnowa ABS charakteryzowała się obecnością dwóch sygnałów w zakresie przemiany szklistej, dla których wyznaczono wartości $T_{gS} = 109,5^{\circ}\text{C}$ oraz $T_{gAN} = 140,6^{\circ}\text{C}$. Wprowadzenie 30% obj. mikrosfer szklanych pokrytych warstwami biomimetycznymi i aktywowanych Ag nie



powodowało istotnego przesunięcia temperatury tych przejść. Dla kompozytu ABS_MDAg30 uzyskano wartości $T_{gS} = 109,3^{\circ}\text{C}$ i $T_{gAN} = 140,9^{\circ}\text{C}$, natomiast dla kompozytu ABS_MTAg30 wartości $T_{gS} = 109,1^{\circ}\text{C}$ i $T_{gAN} = 140,5^{\circ}\text{C}$.

Różnice wartości T_g pomiędzy osnową ABS, a kompozytami nie przekraczały $0,4^{\circ}\text{C}$, dlatego można przyjąć, że obecność mikrosfer MDAg i MTAg nie wpływała w istotny sposób na położenie przejść szklistych osnowy ABS. Oznacza to, że wprowadzenie napelnacza nie powodowało wyraźnej zmiany ruchliwości segmentów łańcuchów polimerowych.

Na rys. 6.24 przedstawiono krzywe DSC osnowy PLA oraz badanych kompozytów.



Rys. 6.24 Krzywe DSC osnowy PLA oraz badanych kompozytów zarejestrowane podczas drugiego cyklu ogrzewania

Z uzyskanych krzywych wyznaczono temperaturę przejścia szklistego T_g , temperaturę zimnej krystalizacji T_{cc} , zmianę entalpii zimnej krystalizacji ΔH_{cc} , temperaturę topnienia T_m , zmianę entalpii topnienia ΔH_m oraz stopień krystaliczności X_c . Otrzymane wyniki zestawiono w tab. 6.17. Na krzywych DSC kompozytów na osnowie PLA nie zaobserwowano dodatkowych efektów cieplnych, które można byłoby przypisać przemianom warstw PDA, PTA lub obecności Ag.



Tab. 6.17. Parametry DSC osnowy PLA oraz badanych kompozytów

Material	T_g [°C]	T_{cc} [°C]	ΔH_{cc} [J/g]	T_m [°C]	ΔH_m [J/g]	X_c [%]
PLA	57,2	125,0	2,5	149,8	4,9	2,6
PLA_MDAG10	62,4	121,4	9,3	152,6	10,9	1,7
PLA_MDAG20	61,5	120,8	16,9	151,7	23,2	6,8
PLA_MDAG30	62,4	121,6	4,5	152,3	13,1	9,2
PLA_MTAG30	61,7	121,3	15,4	151,9	16,5	1,2

Czysty PLA charakteryzował się temperaturą przejścia szklistego $T_g = 57,2^\circ\text{C}$, temperaturą zimnej krystalizacji $T_{cc} = 125,0^\circ\text{C}$ oraz temperaturą topnienia $T_m = 149,8^\circ\text{C}$. Dla tej próbki wyznaczono $\Delta H_{cc} = 2,5$ J/g oraz $\Delta H_m = 4,9$ J/g. Wyznaczona różnica pomiędzy entalpią topnienia i entalpią zimnej krystalizacji była niewielka. Oznacza to, że większa część fazy krystalicznej topniejącej podczas ogrzewania próbki powstawała dopiero w procesie zimnej krystalizacji, a zatem udział fazy krystalicznej w pierwotnym materiale był bardzo mały ($X_c = 2,6\%$). Zastosowany w badaniu PLA jest zatem materiałem amorficznym.

Wprowadzenie mikrosfer MDAG do osnowy PLA prowadziło do wzrostu wartości T_g . Dla kompozytów PLA_MDAG10, PLA_MDAG20 i PLA_MDAG30 uzyskano wartości T_g z zakresu $61,5 - 62,4^\circ\text{C}$, a więc wyższe niż dla czystej osnowy PLA. Wzrost T_g można wiązać z ograniczeniem ruchliwości segmentów łańcuchów PLA w obecności fazy rozproszonej. Efekt ten może wynikać z oddziaływań na granicy faz osnowa - mikrosfera oraz z utrudnienia lokalnych ruchów segmentalnych łańcuchów polimerowych w pobliżu powierzchni napelnacza.

Jednocześnie wartości T_{cc} dla kompozytów zawierających mikrosfery MDAG były niższe niż dla czystego PLA i mieściły się w zakresie $120,8 - 121,6^\circ\text{C}$. Obniżenie T_{cc} wskazuje, że proces zimnej krystalizacji rozpoczynał się przy niższej temperaturze niż w przypadku niemodyfikowanej osnowy PLA. Może to świadczyć o tym, że obecność mikrosfer ułatwiała inicjację krystalizacji, prawdopodobnie przez działanie powierzchni napelnacza jako miejsc heterogenicznego zarodkowania.

Interpretację tę potwierdzają zmiany wartości ΔH_{cc} . Dla czystego PLA wartość ΔH_{cc} wynosiła jedynie $2,5$ J/g, natomiast dla kompozytów PLA_MDAG10 i PLA_MDAG20 wzrosła odpowiednio do $9,3$ oraz $16,9$ J/g. Zależność ta świadczy o istotnym wpływie mikrosfer MDAG na przebieg zimnej krystalizacji PLA. Przełożyło się to również na uzyskane wartości ΔH_m , które również zmieniały się wraz ze wzrostem zawartości mikrosfer szklanych. Co jednak ważniejsze zaobserwowano zwiększającą się różnicę wartości ΔH_{cc} oraz ΔH_m , co przekładało się na znaczący wzrost uzyskiwanego stopnia krystaliczności badanych kompozytów.



Potwierdza to nukleujący charakter zastosowanych mikrosfer i ich wpływ na zwiększenie stopnia krystaliczności badanych kompozytów.

Wpływ zawartości mikrosfer MDAG nie miał jednak charakteru liniowego. Dla próbki PLA_MDAG10 uzyskano $\Delta H_{cc} = 9,3$ J/g, $\Delta H_m = 10,9$ J/g oraz $X_c = 1,7\%$. Oznacza to, że mimo intensywniejszej zimnej krystalizacji niż w czystym PLA, różnica $\Delta H_m - \Delta H_{cc}$ pozostawała mała, a zawartość mikrosfer wpływała przede wszystkim na proces zimnej krystalizacji a nie na krystalizację podczas chłodzenia stopu w procesie przetwórstwa. Dla PLA_MDAG20 wartości ΔH_{cc} i ΔH_m wzrosły odpowiednio do 16,9 i 23,2 J/g, a X_c osiągnął 6,8%. Wynika z tego, że zwiększenie zawartości mikrosfer wpłynęło również pozytywnie na proces krystalizacji podczas chłodzenia materiału zwiększając stopień krystaliczności materiału wejściowego. Najwyższą wartość X_c , równą 9,2%, uzyskano dla kompozytu PLA_MDAG30, mimo że wartość ΔH_{cc} dla tej próbki była znacznie niższa i wynosiła 4,5 J/g. Wskazuje to, że w przypadku maksymalnej zawartości mikrosfer wpływają one przede wszystkim na proces krystalizacji podczas chłodzenia materiału, ograniczając jednocześnie intensywność procesu zimnej krystalizacji. Niższa wartość ΔH_{cc} przy jednocześnie większym X_c dla próbki PLA_MDAG30 oznacza, że mniejsza część fazy krystalicznej tworzyła się dopiero podczas zimnej krystalizacji w trakcie drugiego ogrzewania, natomiast większy udział uporządkowanej fazy był obecny już przed rozpoczęciem tego etapu.

Może to wynikać z większej liczby miejsc zarodkowania związanych z wyższą zawartością mikrosfer MDAG oraz z odmiennego przebiegu krystalizacji podczas chłodzenia poprzedzającego drugi cykl ogrzewania. Złożoność obserwowanych zmian polega więc na jednoczesnym wpływie mikrosfer na zarodkowanie, ruchliwość łańcuchów PLA oraz ilość fazy krystalicznej powstającej podczas chłodzenia i podczas późniejszego ogrzewania.

Kompozyt PLA_MTAG30 wykazywał podobny zakres temperatur przemian jak kompozyty zawierające mikrosfery MDAG, tj. $T_g = 61,7^\circ\text{C}$, $T_{cc} = 121,3^\circ\text{C}$ oraz $T_m = 151,9^\circ\text{C}$. Jednocześnie wartości $\Delta H_{cc} = 15,4$ J/g oraz $\Delta H_m = 16,5$ J/g były do siebie zbliżone, dlatego różnica $\Delta H_m - \Delta H_{cc}$ była mała i odpowiadała wartości $X_c = 1,2\%$. Oznacza to, że znaczna część fazy krystalicznej topniejącej podczas ogrzewania powstawała dopiero w trakcie zimnej krystalizacji, natomiast udział fazy krystalicznej obecnej przed rozpoczęciem tego etapu był niewielki.

W porównaniu z kompozytami PLA zawierającymi mikrosfery modyfikowane PDA próbka PLA_MTAG30 charakteryzowała się znacznie mniejszym stopniem krystaliczności materiału wejściowego. Pomimo obniżenia T_{cc} względem czystego PLA, świadczącego o ułatwieniu inicjacji zimnej krystalizacji, układ zawierający mikrosfery MTAG nie prowadził



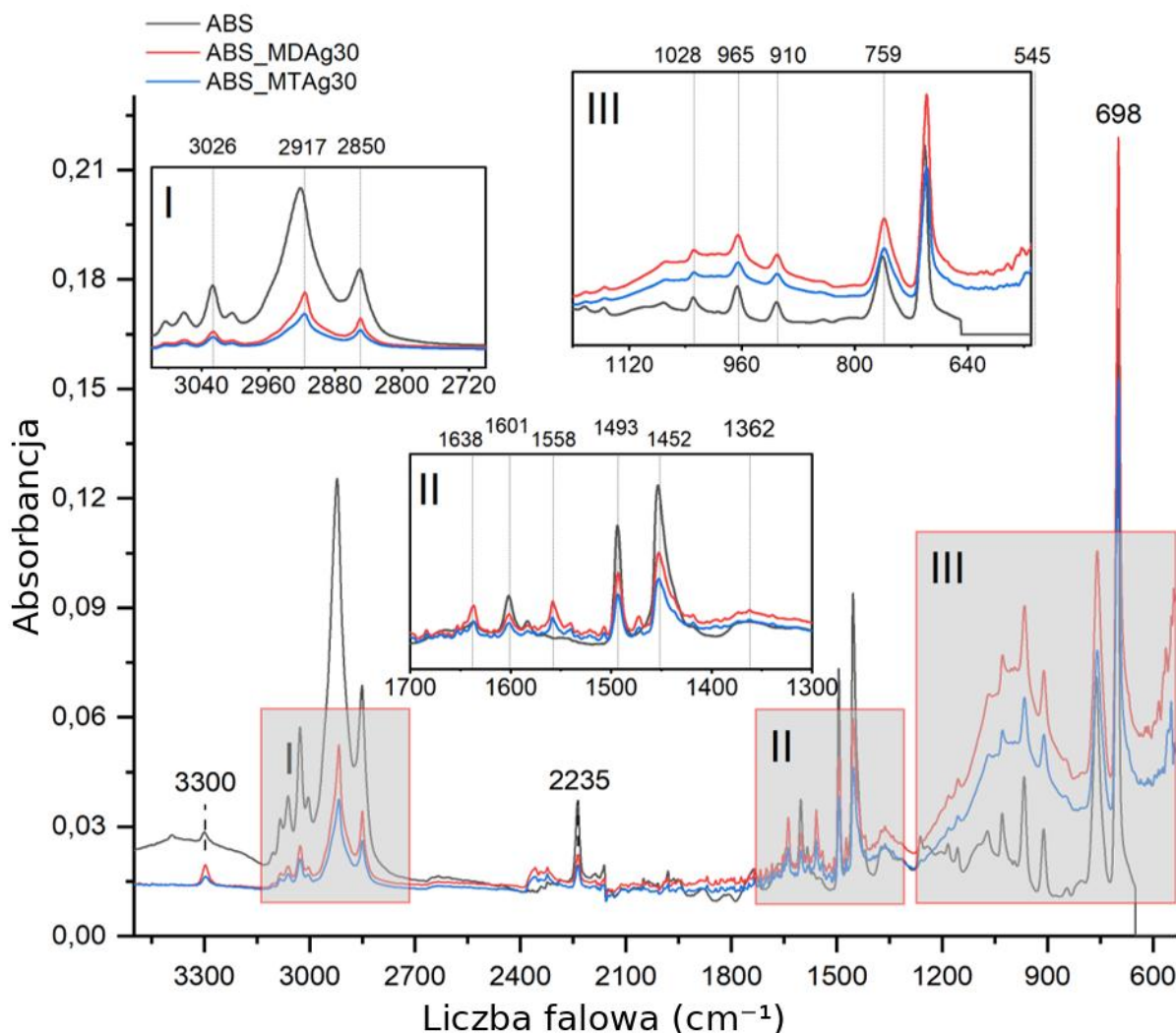
do takiego wzrostu udziału fazy krystalicznej jak układy z mikrosferami MDa_g. Może to wynikać z odmiennego charakteru warstwy powierzchniowej PTA oraz z różnic w oddziaływaniach na granicy faz osnowa - mikrosfera, co ograniczało proces krystalizacji podczas chłodzenia materiału.

Na podstawie przeprowadzonej analizy można stwierdzić, że w układach na osnowie ABS obecność mikrosfer MDa_g i MTa_g nie wpływała istotnie na położenie przejść szklistych. W przypadku materiałów na osnowie PLA wpływ mikrosfer był znacznie wyraźniejszy i przejawiał się wzrostem T_g , obniżeniem T_{cc} oraz zmianami wartości ΔH_{cc} , ΔH_m i X_c względem czystej osnowy. Wyniki te wskazują, że mikrosfery aktywowane Ag wpływały przede wszystkim na przebieg procesów krystalizacji i udział fazy krystalicznej PLA.

6.3.4. Spektrofotometria w podczerwieni z transformacją Fouriera kompozytów

Celem badania było określenie, czy wprowadzenie mikrosfer szklanych pokrytych warstwami biomimetycznymi i aktywowanych Ag powoduje zmiany w widmach FTIR kompozytów na osnowie ABS i PLA. Analiza miała umożliwić ocenę, czy w widmach kompozytów możliwe jest zidentyfikowanie sygnałów pochodzących od warstw PDA lub PTA oraz czy proces wytwarzania kompozytów prowadził do zmian w podstawowej strukturze chemicznej osnów polimerowych.

Widma FTIR osnowy ABS oraz kompozytów ABS_MDa_g30 i ABS_MTa_g30 przedstawiono na rys. 6.25.



Rys. 6.25. Widma FTIR osnowy ABS oraz badanych kompozytów z zaznaczonymi obszarami I-III

W obszarze I, obejmującym zakres około $3100 - 2700 \text{ cm}^{-1}$, zarówno dla osnowy ABS, jak i dla badanych kompozytów widoczne były pasma przy około 3026 cm^{-1} , 2917 cm^{-1} i 2850 cm^{-1} . Pasma przy około 3026 cm^{-1} można przypisać drganiom rozciągającym wiązań $C-H$ w pierścieniach aromatycznych, natomiast pasma przy około 2917 cm^{-1} i 2850 cm^{-1} odpowiadają drganiom rozciągającym wiązań $C-H$ w alifatycznych fragmentach struktury ABS. Dodatkowo w rejonie około 3300 cm^{-1} widoczne było szerokie, słabo zaznaczone pasmo, które można wiązać z obecnością śladowych grup $-OH$ lub zaadsorbowanej wilgoci. W zakresie około 2235 cm^{-1} obserwowano pasmo charakterystyczne dla drgań rozciągających grupy nitylowej $C \equiv N$, typowej dla segmentów akrylonitrylowych obecnych w osnowie ABS.

W obszarze II, odpowiadającym zakresowi około $1700 - 1300 \text{ cm}^{-1}$, zidentyfikowano pasma przy około $1638 - 1601 \text{ cm}^{-1}$, 1493 cm^{-1} i 1452 cm^{-1} , związane głównie z drganiami



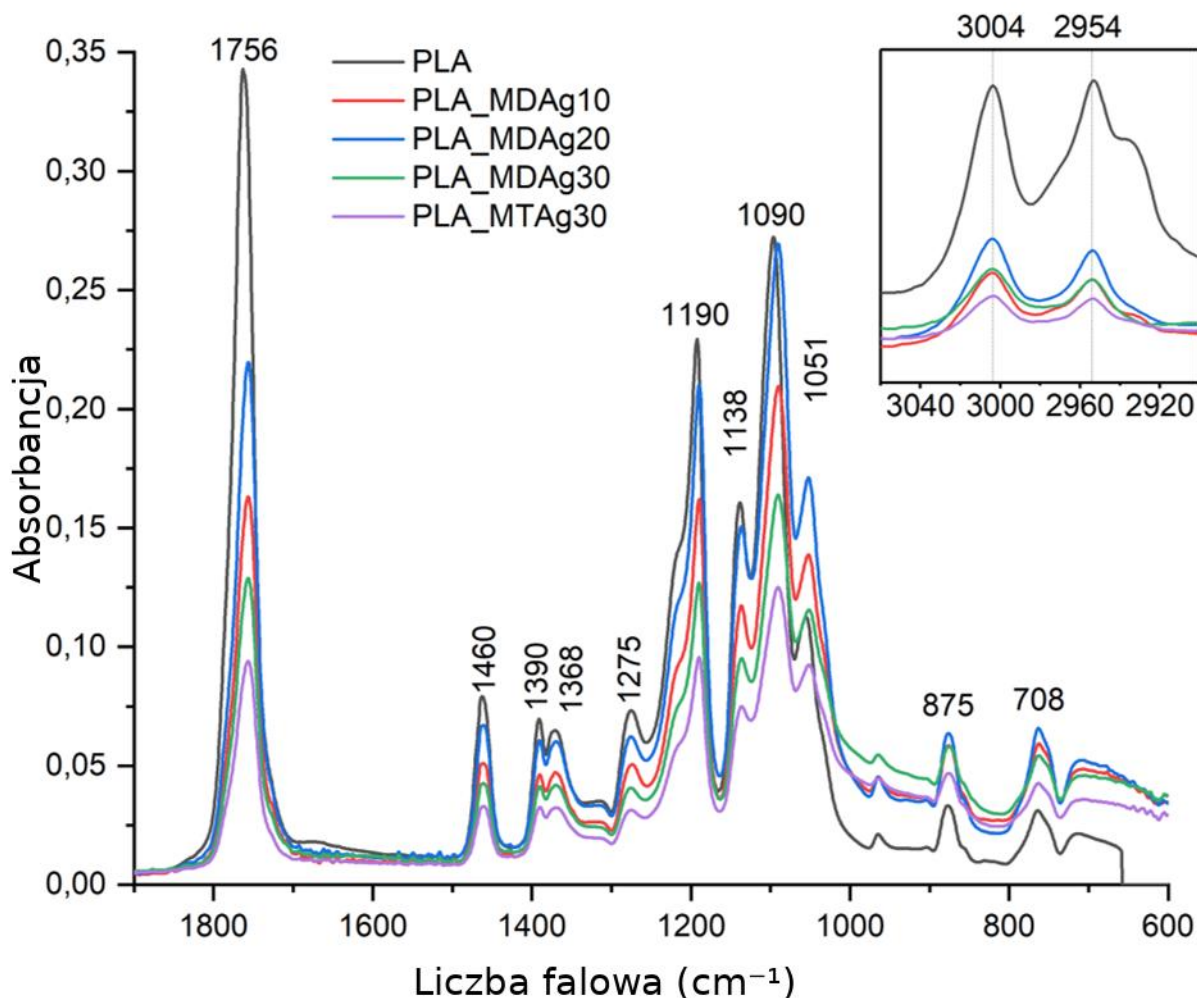
wiązań $C = C$ w pierścieniach aromatycznych oraz deformacyjnymi drganiami wiązań $C - H$. Pasma występujące w okolicy 1362 cm^{-1} można przypisać deformacyjnym drganiom grup CH_2/CH_3 . Porównanie widma osnowy ABS z widmami kompozytów wskazuje, że po wprowadzeniu mikrosfer aktywowanych *Ag* nie dochodziło do istotnych zmian położenia głównych pasm absorpcyjnych osnowy, co świadczy o zachowaniu podstawowej struktury chemicznej ABS.

W widmach kompozytów widoczne było również słabe pasmo w rejonie około 1558 cm^{-1} , które nie było obserwowane w widmie czystego ABS. Pasma to może być związane z obecnością warstw biomimetycznych na powierzchni mikrosfer, ponieważ zarówno struktury PDA, jak i warstwy polifenolowe obecne w PTA wykazują sygnały w tym zakresie, związane z drganiami pierścieni aromatycznych, ugrupowań chinonowych lub wiązań $C = N/C = C$. Pasma te dowodzą zatem obecności w kompozycie mikrosfer szklanych pokrytych warstwami PDA lub PTA.

W obszarze III, obejmującym zakres około $1200 - 550\text{ cm}^{-1}$, stwierdzono obecność szeregu pasm w rejonie około $1028 - 910\text{ cm}^{-1}$ oraz wyraźnych sygnałów przy około 759 cm^{-1} i 698 cm^{-1} . Pasma te są charakterystyczne dla drgań poza płaszczyznę wiązań $C - H$ w pierścieniach aromatycznych oraz dla drgań szkieletowych łańcucha polimerowego. Obserwowane różnice pomiędzy widmem osnowy ABS a widmami kompozytów ABS_MDAg30 i ABS_MTAg30 dotyczyły głównie intensywności wybranych pasm, zwłaszcza w zakresie tzw. odcisku palca. Zmiany te mogą wynikać z obecności mikrosfer szklanych, którego pasma występują w zakresie $1020 - 990\text{ cm}^{-1}$ i związane są z asymetrycznymi drganiami rozciągającym wiązań $Si - O - Si$. Zmiany w tym zakresie widma pochodzić mogą również od cienkich warstw biomimetycznych osadzonych na mikrosferach zawartych w kompozytach.

Niewielka intensywność pasm pochodzących od PDA i PTA wynika z niewielkiego udziału tych związków w ogólnej masie badanych kompozytów. Brak istotnych przesunięć głównych pasm ABS wskazuje natomiast, że proces wytwarzania kompozytów nie prowadził do wyraźnych zmian struktury chemicznej osnowy polimerowej i chemicznych oddziaływań pomiędzy osnową a zastosowanymi powłokami biomimetycznymi.

Widma FTIR osnowy PLA oraz badanych kompozytów przedstawiono na rys. 6.26.



Rys. 6.26. Widma FTIR osnowy PLA oraz badanych kompozytów

We wszystkich analizowanych widmach, zarówno dla czystej osnowy PLA, jak i dla kompozytów, obecne było silne pasmo przy około 1756 cm^{-1} , odpowiadające drganiom rozciągającym wiązań $C=O$ w grupach estrowych PLA. W zakresie około $1460 - 1368\text{ cm}^{-1}$ obserwowano pasma związane z deformacyjnymi drganiami wiązań $C-H$ grup CH_3 i CH , natomiast sygnały w zakresie około $1275 - 1051\text{ cm}^{-1}$ można przypisać drganiom rozciągającym wiązań $C-O$ i $C-O-C$ w łańcuchu poliestrowym. Piki przy około 875 cm^{-1} i 708 cm^{-1} związane są z drganiami poza płaszczyznę oraz drganiami wahadłowymi grup $C-H$ charakterystycznych dla struktury PLA. Dodatkowo w zakresie około $3050 - 2950\text{ cm}^{-1}$ widoczne były pasma odpowiadające drganiom rozciągającym wiązań $C-H$ w grupach metylowych oraz w alifatycznym szkieletcie łańcucha PLA.

Kształt oraz położenie głównych pasm wszystkich badanych kompozytów były bardzo zbliżone dla czystej osnowy PLA. Oznacza to, że wprowadzenie mikrosfer aktywowanych Ag nie prowadziło do zmian podstawowej struktury chemicznej PLA możliwych do jednoznacznej



identyfikacji metodą FTIR. Obserwowane różnice pomiędzy widmem osnowy a widmami kompozytów dotyczyły przede wszystkim intensywności wybranych pasm, zwłaszcza pasma karbonylowego przy około 1756 cm^{-1} oraz pasm w zakresie około $1200 - 1100\text{ cm}^{-1}$.

Różnice intensywności pasm w widmach kompozytów PLA mogą wynikać z obecności mikrosfer szklanych w strefie oddziaływania promieniowania podczerwonego oraz częściowego nakładania się sygnałów pochodzących od wiązań $Si - O - Si$ i $Si - O$ obecnych w szkłe z pasmami $C - O$ i $C - O - C$ charakterystycznymi dla PLA.

W przypadku kompozytu PLA_MTA_g30 charakter zmian widma w porównaniu z widmem czystej osnowy PLA był odmienny niż w przypadku kompozytów PLA_MDA_g. Dotyczyło to przede wszystkim zakresu $1275 - 1051\text{ cm}^{-1}$, w którym występują pasma $C - O$ i $C - O - C$ polilaktydu, a jednocześnie mogą pojawiać się sygnały pochodzące od drgań $Si - O - Si$ i $Si - O$ mikrosfer szklanych.

W odróżnieniu od kompozytów na osnowie ABS, nie zidentyfikowano żadnych nowych pasm, które można by jednoznacznie przypisać powłokom PDA lub PTA. Wskazuje to, że sygnały pochodzące od cienkich warstw tych związków obecnych na powierzchni mikrosfer, których udział w kompozycie był niewielki, były prawdopodobnie maskowane przez dominujące pasma PLA oraz pasma pochodzące od mikrosfer szklanych. Jednocześnie zgodność położenia głównych pasm obserwowanych dla kompozytów z widmem osnowy PLA potwierdza brak zasadniczych zmian chemicznych PLA podczas procesu wytwarzania kompozytów.

Podsumowując, analiza widm FTIR wykazała, że wprowadzenie mikrosfer szklanych aktywowanych Ag nie powodowało istotnych zmian w podstawowej strukturze chemicznej osnów ABS i PLA. W obu przypadkach widma kompozytów zachowały zasadnicze cechy charakterystyczne dla odpowiednich osnów polimerowych. W kompozytach na osnowie ABS pojawienie się słabego pasma w rejonie około 1558 cm^{-1} potwierdziło obecnością warstw biomimetycznych na mikrosferach. W kompozytach na osnowie PLA nie stwierdzono nowych pasm umożliwiających jednoznaczne potwierdzenie występowania w kompozycie mikrosfer szklanych pokrytych warstwami PDA lub PTA. Obserwowane różnice dotyczyły głównie intensywności wybranych pasm i mogły wynikać z obecności mikrosfer szklanych oraz nakładania się sygnałów osnowy polimerowej i fazy szklanej.

6.3.5. Masowy wskaźnik szybkości płynięcia kompozytów

Celem badań było określenie wpływu mikrosfer szklanych aktywowanych Ag na właściwości przetwórcze wytworzonych kompozytów. Masowy wskaźnik szybkości płynięcia



(MFR) zastosowano jako parametr umożliwiający porównawczą ocenę zdolności materiałów do płynięcia pod zadaniem obciążeniem.

W tab. 6.18 zestawiono wartości MFR dla osnowy ABS oraz otrzymanych na jej bazie kompozytów.

Tab. 6.18. Masowy wskaźnik szybkości płynięcia (MFR) osnowy ABS oraz kompozytów na jej bazie

Próbka	MFR [g/10 min]
ABS	$7,8 \pm 0,25$
ABS_MDAg30	$8,0 \pm 0,30$
ABS_MTAg30	$7,8 \pm 0,28$

Wpływ mikrosfer szklanych aktywowanych *Ag* na wartość MFR zależał od rodzaju zastosowanej osnowy polimerowej. W przypadku ABS wartość MFR czystego polimeru wynosiła 7,8 g/10 min. Dla kompozytu ABS_MDAg30 uzyskano wartość 8,0 g/10 min, natomiast dla ABS_MTAg30 wartość 7,8 g/10 min. Różnice te były niewielkie i mieściły się w zakresie odchyłeń standardowych, dlatego można przyjąć, że wprowadzenie 30% obj. mikrosfer MDAg lub MTAg nie powodowało istotnej zmiany zdolności płynięcia materiałów na osnowie ABS w warunkach pomiaru.

Brak wyraźnej zmiany MFR w kompozytach na osnowie ABS może wynikać z kilku nakładających się czynników. ABS jest amorficznym kopolimerem o dobrej zdolności do płynięcia w warunkach typowego przetwórstwa, a zatem wprowadzenie napełniacza do tego polimeru nie powoduje istotnych zmian obserwowanych wartości. Ponadto oddziaływania pomiędzy osnową ABS a powierzchnią mikrosfer pokrytych warstwami PDA/*Ag* lub PTA/*Ag* mogły być zbyt słabe, aby wyraźnie ograniczyć ruchliwość makrocząsteczek w warunkach pomiaru MFR. Należy również uwzględnić, że analizowano wyłącznie kompozyty ABS zawierające 30% obj. mikrosfer, dlatego wyniki te pozwalają ocenić wpływ rodzaju warstwy powierzchniowej mikrosfer, ale nie pozwalają określić zależności MFR od zawartości napełniacza w całej serii ABS.

W tab. 6.19 zestawiono wartości MFR dla osnowy PLA oraz otrzymanych na jej bazie kompozytów.



Tab. 6.19. Masowy wskaźnik szybkości płynięcia (MFR) osnowy PLA oraz kompozytów na jej bazie

Próbka	MFR [g/10 min]
PLA	$6,0 \pm 0,22$
PLA_MDAG10	$4,8 \pm 0,18$
PLA_MDAG20	$4,3 \pm 0,17$
PLA_MDAG30	$3,7 \pm 0,15$
PLA_MTAG30	$3,8 \pm 0,16$

Odminną tendencję zaobserwowano w przypadku materiałów na osnowie PLA. Dla czystego PLA wartość MFR wynosiła 6,0 g/10 min, natomiast wraz ze wzrostem zawartości mikrosfer MDAG obserwowano systematyczne obniżanie wartości tego wskaźnika. Dla kompozytu PLA_MDAG10 wartość MFR wynosiła 4,8 g/10 min, co odpowiadało spadkowi o około 20% względem czystego PLA. Dla PLA_MDAG20 uzyskano 4,3 g/10 min, czyli spadek o około 28%, natomiast dla PLA_MDAG30 wartość MFR zmniejszyła się do 3,7 g/10 min, co odpowiadało spadkowi o około 38%.

Zmniejszenie MFR kompozytów na osnowie PLA wskazuje na wzrost oporu przepływu materiału w stanie uplastycznionym. Zjawisko to można wiązać ze wzrostem udziału sztywnej fazy rozproszonej w objętości materiału oraz z ograniczeniem ruchliwości łańcuchów PLA w pobliżu powierzchni mikrosfer. W przeciwieństwie do ABS, PLA zawiera polarne grupy estrowe, które mogą silniej oddziaływać z grupami funkcyjnymi obecnymi w warstwach powierzchniowych mikrosfer, zwłaszcza z ugrupowaniami hydroksylowymi, katecholowymi lub fenolowymi pochodzącymi od PDA lub PTA. Takie oddziaływania mogą zwiększać opór przepływu stopu i powodować obniżenie wartości MFR. Zależność ta jest zgodna z wynikami DSC, w których dla kompozytów na osnowie PLA obserwowano wzrost temperatury przejścia szklistego, wskazujący na ograniczenie ruchliwości segmentalnej łańcuchów PLA.

Kompozyt PLA_MTAG30 charakteryzował się wartością MFR równą 3,8 g/10 min, a więc bardzo zbliżoną do wartości uzyskanej dla próbki PLA_MDAG30. Oznacza to, że przy tej samej zawartości objętościowej mikrosfer, wynoszącej 30% obj., rodzaj zastosowanej warstwy biomimetycznej nie powodował dużych różnic w płynięciu kompozytu PLA w warunkach pomiaru. W analizowanych układach na osnowie PLA o wartości MFR decydował zatem przede wszystkim udział objętościowy mikrosfer, natomiast wpływ rodzaju modyfikacji powierzchni napełniacza był mniej wyraźny.

Na podstawie uzyskanych wyników można stwierdzić, że kompozyty na osnowie ABS zachowywały MFR na poziomie porównywalnym z czystą osnową, podczas gdy kompozyty na osnowie PLA wykazywały systematyczne zmniejszanie wartości tego wskaźnika wraz ze



wzrostem zawartości mikrosfer MDAg. Otrzymane wyniki wskazują, że w warunkach pomiaru MFR układy PLA były bardziej wrażliwe na obecność mikrosfer niż układy ABS. Jednocześnie, mimo obniżenia wartości MFR, kompozyty PLA zachowywały zdolność do płynięcia, co potwierdza możliwość ich dalszego przetwórstwa, jednak przy konieczności odpowiedniego doboru parametrów procesu.

6.3.6. Zwilżalność kompozytów

Celem badań było określenie wpływu mikrosfer szklanych aktywowanych Ag na zwilżalność oraz swobodną energię powierzchniową kompozytów na osnowie ABS i PLA. Analiza miała umożliwić ocenę, w jaki sposób zawartość mikrosfer oraz rodzaj warstwy biomimetycznej wpływają na oddziaływanie powierzchni materiału z cieczami polarnymi i niepolarnymi. Parametry te są istotne z punktu widzenia bezprądowego metalizowania, ponieważ kontakt powierzchni kompozytu z wodną kąpielą miedziującą może wpływać na równomierność zwilżania obszarów aktywowanych laserowo oraz na przebieg osadzania Cu.

W celu oceny właściwości powierzchniowych badanych materiałów wyznaczono statyczne kąty zwilżania wodą (θ_w) i diiodometanem (θ_d) dla osnów ABS i PLA oraz odpowiadających im kompozytów. Na podstawie uzyskanych wartości obliczono składową dyspersyjną swobodnej energii powierzchniowej γ_S^d , składową polarną γ_S^p oraz całkowitą swobodną energię powierzchniową γ_S metodą Owensa-Wendta. Wyniki dla osnowy ABS i kompozytów na jej bazie zestawiono w tab. 6.20.

Tab. 6.20. Statyczne kąty zwilżania wodą (θ_w) i diiodometanem (θ_d), składowe swobodnej energii powierzchniowej (γ_S^d , γ_S^p) oraz całkowita swobodna energia powierzchniowa γ_S dla osnowy ABS i kompozytów na jej bazie

Próbka	θ_w [°]	θ_d [°]	γ_S^d [mJ/m ²]	γ_S^p [mJ/m ²]	γ_S [mJ/m ²]
ABS	76,0 ± 4,0	83,0 ± 4,0	16,0 ± 2,0	14,0 ± 2,0	30,0 ± 3,0
ABS_MDAg30	90,9 ± 3,5	84,3 ± 3,8	15,4 ± 1,8	6,1 ± 1,6	21,5 ± 2,0
ABS_MTA30	101,1 ± 5,5	81,7 ± 4,8	16,7 ± 2,4	2,3 ± 1,3	19,0 ± 2,8

Analiza uzyskanych wyników wykazała różnice w kątach zwilżania oraz wartościach swobodnej energii powierzchniowej pomiędzy badanymi osnowami polimerowymi i kompozytami. Dla czystego ABS wartość kąta zwilżania wodą wynosiła $\theta_w = 76^\circ$ natomiast wartość kąta zwilżania diiodometanem wynosiła $\theta_d = 83^\circ$. Całkowita swobodna energia powierzchniowa ABS wynosiła $\gamma_S = 30,0 \text{ mJ/m}^2$ przy wartościach $\gamma_S^d = 16,0 \text{ mJ/m}^2$ oraz



$\gamma_S^p = 14,0 \text{ mJ/m}^2$. Oznacza to, że powierzchnia ABS charakteryzowała się umiarkowaną zwilżalnością wodą oraz relatywnie niską całkowitą swobodną energią powierzchniową.

Wprowadzenie 30% obj. mikrosfer aktywowanych *Ag* do osnowy ABS prowadziło do wzrostu kąta zwilżania wodą i obniżenia całkowitej swobodnej energii powierzchniowej. Dla kompozytu ABS_MDAG30 wartość θ_w wzrosła do $90,9^\circ$, natomiast γ_S obniżyła się do $21,5 \text{ mJ/m}^2$. Jeszcze większy wzrost hydrofobowości powierzchni zaobserwowano dla kompozytu ABS_MTAG30, dla którego θ_w osiągnęło $101,1^\circ$, a γ_S wynosiła $19,0 \text{ mJ/m}^2$. W obu przypadkach główną przyczyną zmniejszenia γ_S był spadek składowej polarnej. Dla ABS_MDAG30 wartość γ_S^p wynosiła $6,1 \text{ mJ/m}^2$, natomiast dla ABS_MTAG30 jedynie $2,3 \text{ mJ/m}^2$. Jednocześnie γ_S^d pozostawała natomiast na poziomie zbliżonym do wartości uzyskanej dla czystej osnowy ABS.

Otrzymane wyniki wskazują, że w kompozytach na osnowie ABS wprowadzenie mikrosfer MDAG i MTAG ograniczało udział oddziaływań polarnych na powierzchni materiału. Efekt ten może wynikać z kilku nakładających się czynników. Po pierwsze, wprowadzenie mikrosfer mogło zmieniać strukturę powierzchni próbek, a wzrost chropowatości powierzchni materiału o niskiej energii powierzchniowej może prowadzić do zwiększenia pozornego kąta zwilżania wodą. Po drugie, część mikrosfer obecnych w warstwie wierzchniej mogła być przykryta osnową ABS, przez co polarne grupy obecne w warstwach biomimetycznych nie były w pełni dostępne dla cieczy pomiarowej. Po trzecie, możliwe lokalne niejednorodności powierzchni, wynikające z obecności mikrosfer, warstw PDA/PTA oraz *Ag*, mogły prowadzić do zmiany relacji pomiędzy obszarami bardziej i mniej zwilżalnymi. W konsekwencji powierzchnia kompozytów ABS stawała się mniej zwilżalna przez wodę, co może niekorzystnie wpływać na kontakt materiału z wodną kąpielą miedziującą podczas procesu bezprądowego metalizowania.

Wyniki dla osnowy PLA i kompozytów na jej bazie zestawiono w tab. 6.21.

Tab. 6.21. Statyczne kąty zwilżania wodą (θ_w) i diiodometanem (θ_d), składowe swobodnej energii powierzchniowej (γ_S^d , γ_S^p) oraz całkowita swobodna energia powierzchniowa γ_S dla osnowy PLA i kompozytów na jej bazie

Próbka	θ_w [°]	θ_d [°]	γ_S^d [mJ/m ²]	γ_S^p [mJ/m ²]	γ_S [mJ/m ²]
PLA	$73,0 \pm 3,0$	$41,0 \pm 3,0$	$41,6 \pm 2,0$	$7,2 \pm 1,5$	$48,8 \pm 2,5$
PLA_MDAG10	$73,1 \pm 4,0$	$48,8 \pm 4,3$	$34,9 \pm 2,4$	$7,5 \pm 2,2$	$42,5 \pm 1,8$
PLA_MDAG20	$71,1 \pm 4,8$	$65,8 \pm 2,0$	$25,2 \pm 1,2$	$12,2 \pm 3,2$	$37,4 \pm 2,5$
PLA_MDAG30	$66,2 \pm 3,6$	$65,9 \pm 2,7$	$25,2 \pm 1,5$	$14,1 \pm 2,2$	$39,3 \pm 2,0$
PLA_MTAG30	$68,5 \pm 3,2$	$66,2 \pm 6,0$	$25,1 \pm 3,4$	$13,7 \pm 2,2$	$38,8 \pm 2,6$



Odmienny charakter zmian zaobserwowano dla materiałów na osnowie PLA. Dla czystego PLA uzyskano $\theta_w = 73,0^\circ$ oraz znacznie niższą wartość $\theta_d = 41,0^\circ$. Odpowiadało to najwyższej spośród wszystkich badanych materiałów całkowitej swobodnej energii powierzchniowej, wynoszącej $\gamma_s = 48,8 \text{ mJ/m}^2$. Wartość ta wynikała głównie z wysokiej składowej dyspersyjnej $\gamma_s^d = 41,6 \text{ mJ/m}^2$, przy niższej składowej polarnej $\gamma_s^p = 7,2 \text{ mJ/m}^2$. Niska wartość kąta zwilżania diiodometanem wskazuje, że powierzchnia PLA wykazywała dużą zdolność do oddziaływań dyspersyjnych z cieczą niepolarną. Jednocześnie kąt zwilżania wodą był zbliżony do wartości uzyskanej dla ABS, co oznacza, że różnica pomiędzy ABS i PLA wynikała przede wszystkim z odmiennego charakteru oddziaływań z diiodometanem, a nie wyłącznie z oddziaływań z wodą.

Wprowadzenie mikrosfer aktywowanych Ag do osnowy PLA prowadziło do obniżenia całkowitej swobodnej energii powierzchniowej względem czystego PLA, jednak nie powodowało pogorszenia zwilżalności wodą. Dla kompozytu PLA_MDAg10 wartość γ_s wynosiła $42,5 \text{ mJ/m}^2$, natomiast dla PLA_MDAg20 i PLA_MDAg30 odpowiednio $37,4$ oraz $39,3 \text{ mJ/m}^2$. Jednocześnie wartości θ_w pozostawały zbliżone do wartości dla czystej osnowy albo ulegały zmniejszeniu. Dla PLA_MDAg10 θ_w wynosiło $73,1^\circ$, dla PLA_MDAg20 $71,1^\circ$, a dla PLA_MDAg30 $66,2^\circ$. Oznacza to, że mimo obniżenia całkowitej γ_s kompozyty PLA zachowywały dobrą zwilżalność wodą.

Charakterystyczną cechą kompozytów na osnowie PLA była zmiana udziału składowych swobodnej energii powierzchniowej. Wraz ze wzrostem zawartości mikrosfer MDAg składowa dyspersyjna zmniejszała się z $\gamma_s^d = 41,6 \text{ mJ/m}^2$ dla czystego PLA do $34,9 \text{ mJ/m}^2$ dla PLA_MDAg10 oraz około 25 mJ/m^2 dla PLA_MDAg20 i PLA_MDAg30. Jednocześnie składowa polarna wzrastała z $\gamma_s^p = 7,2$ dla PLA do $12,2$ dla PLA_MDAg20 i $14,1 \text{ mJ/m}^2$ dla PLA_MDAg30. Oznacza to, że obecność mikrosfer zmieniała charakter oddziaływań powierzchniowych: zmniejszała udział oddziaływań dyspersyjnych, ale zwiększała udział oddziaływań polarnych. Wzrost γ_s^p może wynikać z obecności grup funkcyjnych związanych z warstwą PDA oraz z częściowego odsłonięcia fazy szklanej lub obszarów bardziej polarnych w warstwie wierzchniej kompozytu.

Kompozyt PLA_MTA30 wykazywał wartości parametrów zwilżalności zbliżone do kompozytów PLA_MDAg20 i PLA_MDAg30. Dla PLA_MTA30 uzyskano $\theta_w = 68,5^\circ$, $\theta_d = 66,2^\circ$ oraz $\gamma_s = 38,8 \text{ mJ/m}^2$, przy wartościach $\gamma_s^d = 25,1 \text{ mJ/m}^2$ i $\gamma_s^p = 13,7 \text{ mJ/m}^2$. Oznacza to, że przy zawartości 30% obj. mikrosfer zastosowanie MTA3 zamiast MDAg nie powodowało zasadniczej zmiany całkowitej swobodnej energii powierzchniowej ani składowej



polarnej. Wartości uzyskane dla PLA_MTA_g30 były bardzo zbliżone do wartości dla PLA_MDA_g30, dla którego $\gamma_s = 39,3 \text{ mJ/m}^2$, $\gamma_s^d = 25,2 \text{ mJ/m}^2$ i $\gamma_s^p = 14,1 \text{ mJ/m}^2$.

Podobieństwo wartości γ_s , γ_s^d i γ_s^p dla PLA_MDA_g30 i PLA_MTA_g30 wskazuje, że w przypadku kompozytów na osnowie PLA o właściwościach zwilżających decydowały przede wszystkim: obecność 30% obj. mikrosfer w warstwie wierzchniej, czyli udział fazy szklanej oraz ogólny charakter powierzchni PLA po przetwórstwie. Wpływ rodzaju warstwy biomimetycznej był mniej istotny, ponieważ zarówno mikrosfery MDA_g, jak i MTA_g zawierały warstwę organiczną oraz Ag. Inaczej było w przypadku ABS, gdzie różnica pomiędzy ABS_MDA_g30 i ABS_MTA_g30 była bardziej widoczna, szczególnie dla θ_w oraz γ_s^p . Może to wynikać z większego wpływu struktury powierzchni i lokalnego odsłonięcia mikrosfer na zwilżalność mniej polarnej osnowy ABS. W takim układzie różnice wynikające z rodzaju warstwy powierzchniowej mikrosfer oraz sposobu jej przykrycia przez osnowę mogą silniej wpływać na pozorny kąt zwilżania wodą.

Porównanie wyników uzyskanych dla obu osnów polimerowych wskazuje, że dodatek mikrosfer MDA_g i MTA_g powodował obniżenie całkowitej swobodnej energii powierzchniowej zarówno w układach ABS, jak i PLA. Efekt ten był jednak wyraźnie silniejszy dla kompozytów na osnowie ABS, w których jednocześnie obserwowano wzrost kąta zwilżania wodą i znaczne zmniejszenie składowej polarnej. W przypadku kompozytów na osnowie PLA obniżeniu γ_s towarzyszyło utrzymanie lub poprawa zwilżalności wodą oraz wzrost γ_s^p . Oznacza to, że kompozyty PLA, mimo obecności napelnacza, zachowywały korzystniejsze warunki kontaktu z cieczami polarnymi niż odpowiadające im kompozyty ABS.

Z punktu widzenia bezprądowego metalizowania istotne znaczenie ma zwłaszcza zwilżalność wodą, ponieważ proces ten prowadzony jest zazwyczaj w roztworach wodnych kąpielach do metalizowania. Wyższe wartości θ_w dla kompozytów ABS, szczególnie ABS_MTA_g30, mogą utrudniać równomierny kontakt powierzchni z kąpielą do metalizowania i stanowić jeden z czynników ograniczających jednorodność osadzania Cu. Natomiast niższe wartości θ_w i wyższe wartości γ_s^p dla kompozytów PLA_MDA_g30 i PLA_MTA_g30 mogą sprzyjać lepszemu zwilżaniu powierzchni przez kąpiel do metalizowania. Wyniki te są zgodne z wcześniejszymi obserwacjami, zgodnie z którymi kompozyty na osnowie PLA, zwłaszcza zawierające mikrosfery MDA_g, wykazywały większą podatność na skuteczne i bardziej jednorodne bezprądowe metalizowanie niż kompozyty na osnowie ABS.



6.3.7. Właściwości mechaniczne przy statycznym rozciąganiu kompozytów

Celem badania było określenie wpływu mikrosfer szklanych aktywowanych *Ag* na właściwości mechaniczne kompozytów na osnowie ABS i PLA w warunkach statycznego rozciągania. Analiza miała umożliwić ocenę zmian sztywności, wytrzymałości oraz zdolności materiałów do odkształcenia przed zniszczeniem w zależności od rodzaju osnowy polimerowej, zawartości mikrosfer oraz rodzaju warstwy biomimetycznej obecnej na ich powierzchni.

W badaniu właściwości mechanicznych przy statycznym rozciąganiu wyznaczono średnie wartości modułu sprężystości wzdłużnej E , wytrzymałości na rozciąganie σ_M , naprężenia przy zerwaniu σ_B oraz odpowiadających im odkształceń względnych ε_M i ε_B . Zestawienie wyników dla czystego ABS oraz badanych kompozytów przedstawiono w tab. 6.22.

Tab. 6.22. Właściwości mechaniczne przy statycznym rozciąganiu osnowy ABS i jej kompozytów

Material	E [MPa]	σ_M [MPa]	ε_M [%]	σ_B [MPa]	ε_B [%]
ABS	$2120,0 \pm 190,2$	$38,9 \pm 2,5$	$2,8 \pm 0,2$	$32,8 \pm 3,6$	$10,5 \pm 1,0$
ABS_MDAG30	$855,0 \pm 79,9$	$7,2 \pm 2,0$	$1,4 \pm 0,3$	$5,4 \pm 3,3$	$2,1 \pm 1,0$
ABS_MTAG30	$774,0 \pm 180,9$	$8,5 \pm 2,7$	$1,7 \pm 0,3$	$6,9 \pm 4,2$	$2,3 \pm 0,8$

Najwyższe wartości parametrów mechanicznych uzyskano dla czystych osnów polimerowych. Dla czystego ABS moduł sprężystości wzdłużnej E wynosił 2120,0 MPa, wytrzymałość na rozciąganie σ_M wynosiła 38,9 MPa, a naprężenie przy zerwaniu σ_B wynosiło 32,8 MPa. Materiał ten charakteryzował się również największą zdolnością do odkształcenia spośród układów na osnowie ABS, o czym świadczy najwyższa wartość odkształcenia przy zerwaniu ε_B równa 10,5%.

W przypadku kompozytów na osnowie ABS wprowadzenie 30% obj. mikrosfer szklanych aktywowanych *Ag* prowadziło do wyraźnego obniżenia parametrów mechanicznych wyznaczanych podczas próby statycznego rozciągania. Dla kompozytu ABS_MDAG30 wartość E zmniejszyła się do 855,0 MPa, natomiast dla ABS_MTAG30 do 774,0 MPa. Odpowiadało to spadkowi względem czystego ABS odpowiednio o około 60 i 63%. Jeszcze większe różnice stwierdzono w przypadku pozostałych parametrów mechanicznych. Wartość σ_M wynosiła 7,2 MPa dla ABS_MDAG30 oraz 8,5 MPa dla ABS_MTAG30, co oznaczało spadek względem ABS odpowiednio o około 81 i 78%. Podobną tendencję zaobserwowano dla σ_B , którego wartości wynosiły odpowiednio 5,4 i 6,9 MPa.



Obniżeniu wartości E , σ_M i σ_B towarzyszyło zmniejszenie odkształceń względnych. Dla kompozytów ABS_MDAg30 i ABS_MTA30 wartości ε_B wynosiły odpowiednio 2,1 i 2,3%, podczas gdy dla czystego ABS wartość ta wynosiła 10,5%. Oznacza to, że obecność dużego udziału objętościowego mikrosfer ograniczała zdolność materiału do odkształcenia. Charakter materiału ulegał zatem istotnym zmianom przechodząc od charakterystyki typowej dla bardziej odkształcalnej osnowy ABS do charakterystyki materiału kruchego, występującą wcześniejzą inicjacją pęknięcia.

Wyraźne obniżenie właściwości mechanicznych kompozytów ABS można wiązać przede wszystkim z wysokim udziałem objętościowym mikrosfer szklanych. Mikrosfery tego typu nie pełnią w badanych układach funkcji klasycznego wzmocnienia mechanicznego. Ich obecność zmniejszała efektywny udział ciągłej fazy polimerowej przenoszącej obciążenie oraz wprowadzała liczne granice faz osnowa - mikrosfera. Granice te mogły stanowić miejsca koncentracji naprężeń i inicjacji mikropęknięć. Dodatkowo pusta struktura mikrosfer oraz możliwość ich lokalnego uszkodzenia podczas przetwórstwa lub rozciągania mogły sprzyjać powstawaniu defektów strukturalnych. W rezultacie obciążenie nie było efektywnie przenoszone przez układ osnowa - napelniaz, co przekładało się na zmniejszenie wytrzymałości mechanicznej kompozytów.

Różnice pomiędzy kompozytami ABS_MDAg30 i ABS_MTA30 były niewielkie. Kompozyt zawierający mikrosfery MDAg charakteryzował się nieco wyższą wartością E , natomiast dla kompozytu z mikrosferami MTA30 uzyskano nieznacznie wyższe wartości σ_M i σ_B . Ze względu na rozrzut wyników należy przyjąć, że w analizowanych kompozytach na osnowie ABS dominującym czynnikiem wpływającym na właściwości mechaniczne był wysoki udział mikrosfer, natomiast wpływ rodzaju warstwy biomimetycznej miał mniejsze znaczenie.

Zestawienie wyników dla czystego PLA oraz badanych kompozytów przedstawiono w tab. 6.23.

Tab. 6.23. Właściwości mechaniczne przy statycznym rozciąganiu osnowy PLA i jej kompozytów

Material	E [MPa]	σ_M [MPa]	ε_M [%]	σ_B [MPa]	ε_B [%]
PLA	3080,0 ± 253,2	56,2 ± 4,1	2,4 ± 0,4	54,1 ± 5,2	3,6 ± 1,1
PLA_MDAg10	1275,0 ± 190,5	17,3 ± 3,8	2,0 ± 0,3	16,9 ± 3,9	2,1 ± 0,3
PLA_MDAg20	1380,0 ± 200,5	16,5 ± 7,5	1,9 ± 0,7	15,6 ± 8,6	2,4 ± 1,4
PLA_MDAg30	974,0 ± 223,3	7,3 ± 3,4	1,3 ± 0,4	5,6 ± 4,4	2,6 ± 1,4
PLA_MTA30	1193,0 ± 141,0	10,0 ± 2,7	1,3 ± 0,3	8,7 ± 3,9	1,6 ± 0,5



Czysty PLA wykazywał wyższe wartości modułu i wytrzymałości niż ABS. Wartość E wynosiła 3080,0 MPa, σ_M osiągało 56,2 MPa, natomiast σ_B wynosiło 54,1 MPa. Jednocześnie wartość ε_B była niższa niż dla ABS i wynosiła 3,6%. Wyniki te potwierdzają odmienny charakter mechaniczny obu polimerów. ABS charakteryzuje się większą zdolnością do odkształcenia, natomiast PLA charakteryzuje się większą sztywnością i wytrzymałością przy mniejszej odkształcalności.

W przypadku kompozytów na osnowie PLA również stwierdzono obniżenie właściwości mechanicznych względem czystej osnowy, a przebieg zmian zależał od zawartości napelnacza. Dla kompozytów PLA_MDAg10 i PLA_MDAg20 wartości E wynosiły odpowiednio 1275,0 i 1380,0 MPa, a więc były niższe niż dla czystego PLA. Wartości σ_M wynosiły odpowiednio 17,3 i 16,5 MPa, natomiast wartości σ_B odpowiednio 16,9 i 15,6 MPa. Oznacza to, że przy zawartości 10 i 20% obj. mikrosfer kompozyty zachowywały zdolność do przenoszenia obciążeń rozciągających, jednak na znacznie niższym poziomie niż czysty PLA.

Największe obniżenie parametrów mechanicznych w grupie kompozytów PLA_MDAg stwierdzono dla próbki PLA_MDAg30. Wartość E tego materiału wynosiła 974,0 MPa, natomiast σ_M i σ_B osiągnęły odpowiednio 7,3 i 5,6 MPa. Oznacza to, że zwiększenie zawartości mikrosfer do 30% obj. wyraźnie ograniczało sztywność oraz wytrzymałość kompozytu przy rozciąganiu. W porównaniu z czystym PLA moduł E zmniejszył się o około 68%, σ_M o około 87%, a σ_B o około 90%.

Zmiany obserwowane dla kompozytów PLA można wiązać z rosnącym wpływem nieciągłej fazy napelnacza na strukturę materiału. Wraz ze wzrostem zawartości mikrosfer zwiększała się liczba granic faz osnowa–mikrosfera oraz potencjalnych miejsc inicjacji uszkodzeń. Mikrosfery działały więc raczej jak nieciągłości strukturalne niż jak efektywne wzmocnienie. Wysoka zawartość pustych mikrosfer mogła ponadto sprzyjać ich wzajemnemu kontaktowi, lokalnemu spiętrzeniu naprężeń i inicjacji mikropęknięć. W konsekwencji przy 30% obj. napelnacza wyraźnie pogarszały się właściwości mechaniczne w próbie statycznego rozciągania. Ponieważ adhezji na granicy faz nie oznaczano bezpośrednio, jej udziału w tym mechanizmie nie rozstrzygnięto.

Kompozyt PLA_MTA30 wykazywał większe wartości E , σ_M i σ_B niż odpowiadający mu pod względem zawartości napelnacza kompozyt PLA_MDAg30. Wartość E dla PLA_MTA30 wynosiła 1193,0 MPa, natomiast σ_M i σ_B osiągnęły odpowiednio 10,0 i 8,7 MPa. Wartości te były jednak nadal znacznie niższe niż dla czystej osnowy PLA oraz niższe niż dla kompozytów PLA_MDAg10 i PLA_MDAg20. Wynik ten wskazuje, że przy



zawartości 30% obj. mikrosfer rodzaj warstwy biomimetycznej mógł w pewnym stopniu wpływać na warunki współpracy osnowy z napelniaczem, jednak decydujące znaczenie miała całkowita zawartość mikrosfer.

Mniejsza różnica pomiędzy PLA_MDAg30 i PLA_MTA_g30 w porównaniu z różnicą względem czystej osnowy wskazuje, że rodzaj warstwy powierzchniowej mikrosfer nie miał istotnego znaczenia na zmiany właściwości mechanicznych kompozytów, które wynikały przede wszystkim z zawartość napelniacza. Można przypuszczać, że warstwy PDA/Ag i PTA/Ag modyfikowały lokalne oddziaływania na granicy faz, ale ich wpływ był ograniczony przez geometrię napelniacza, pustą strukturę mikrosfer oraz duży udział objętościowy fazy rozproszonej.

W badanych układach mikrosfery szklane aktywowane Ag pełniły przede wszystkim funkcję napelniacza umożliwiającego selektywne metalizowanie, a nie efektywnego wzmocnienia mechanicznego. Ich obecność, szczególnie przy dużym udziale objętościowym, obniżała E , σ_M i σ_B oraz odkształcenie przy zerwaniu. Zjawisko to jest charakterystyczne dla kompozytów zawierających znaczny udział sztywnej, nieciągłej fazy w postaci pustych cząstek i pozostaje zgodne z obserwowaną niejednorodnością struktury.

Otrzymane wyniki wskazują, że projektowanie tego typu kompozytów wymaga kompromisu pomiędzy utrzymaniem gęstości zbliżonej do osnowy, podatnością na selektywną aktywację i metalizowanie a wymaganymi właściwościami mechanicznymi. Zwiększenie udziału mikrosfer może poprawiać wybrane właściwości funkcjonalne, lecz zarazem obniżać wytrzymałość i ograniczać zakres bezpiecznego stosowania elementów obciążonych mechanicznie.

6.3.8. Udarność kompozytów

Celem badań było określenie wpływu mikrosfer szklanych aktywowanych Ag na odporność kompozytów na obciążenia udarowe. Analiza miała umożliwić ocenę, w jakim stopniu zawartość mikrosfer oraz rodzaj warstwy biomimetycznej obecnej na ich powierzchni wpływają na zdolność materiału do pochłaniania energii podczas dynamicznego obciążenia.

W tab. 6.24 zestawiono wartości udarności osnowy ABS i kompozytów na jej bazie.

Tab. 6.24. Wyniki badania udarności osnowy ABS i odpowiadających jej kompozytów

Material	Udarność [kJ/m ²]
ABS	17,0 ± 0,9
ABS_MDAg30	3,6 ± 1,3
ABS_MTA _g 30	2,7 ± 0,8



Dla niemodyfikowanej osnowy ABS uzyskano najwyższą wartość udarności spośród wszystkich analizowanych materiałów, wynoszącą $17,0 \text{ kJ/m}^2$. Wprowadzenie 30% obj. mikrosfer MDAg do osnowy ABS prowadziło do obniżenia udarności do $3,6 \text{ kJ/m}^2$, natomiast dla kompozytu ABS_MTA_g30 wartość tego parametru wynosiła $2,7 \text{ kJ/m}^2$. Oznacza to spadek udarności odpowiednio o około 79 i 84% względem materiału referencyjnego.

Tak wyraźne obniżenie udarności wskazuje, że obecność dużego udziału pustych mikrosfer szklanych ograniczała zdolność osnowy ABS do pochłaniania energii podczas dynamicznego obciążenia. Mikrosfery wprowadzały do materiału liczne granice faz osnowa - napełniacz, które mogły działać jako miejsca koncentracji naprężeń. Dodatkowo pusta struktura mikrosfer oraz możliwość ich lokalnego uszkodzenia podczas przetwórstwa lub obciążenia mogły sprzyjać inicjacji pęknięć. W takich warunkach energia uderzenia młota udarowego była zużywana w mniejszym stopniu na odkształcenie osnowy polimerowej, a w większym stopniu prowadziła do szybkiego rozwoju pęknięcia.

Różnica pomiędzy kompozytami ABS_MDA_g30 i ABS_MTA_g30 była niewielka, jednak kompozyt zawierający mikrosfery MDAg wykazywał nieco wyższą udarność. Może to wskazywać na nieco korzystniejsze oddziaływanie osnowy ABS z mikrosferami pokrytymi warstwą PDA/Ag niż z mikrosferami pokrytymi warstwą PTA/Ag. Należy jednak podkreślić, że różnica pomiędzy tymi kompozytami była znacznie mniejsza niż różnica względem czystej osnowy ABS. Oznacza to, że o udarności kompozytów ABS decydowała przede wszystkim obecność dużego udziału mikrosfer, natomiast wpływ rodzaju warstwy powierzchniowej był mniej wyraźny.

W tab. 6.25 zestawiono wartości udarności osnowy PLA i kompozytów na jej bazie.

Tab. 6.25. Wyniki badania udarności osnowy PLA i odpowiadających jej kompozytów

Material	Udarność [kJ/m ²]
PLA	$9,0 \pm 0,6$
PLA_MDA _g 10	$6,3 \pm 1,0$
PLA_MDA _g 20	$5,5 \pm 1,2$
PLA_MDA _g 30	$1,4 \pm 0,5$
PLA_MTA _g 30	$0,4 \pm 0,2$

W przypadku materiałów na osnowie PLA wartość udarności czystego polimeru była niższa niż dla ABS i wynosiła $9,0 \text{ kJ/m}^2$. Wynik ten pozostaje zgodny z mniejszą zdolnością PLA do pochłaniania energii podczas dynamicznego obciążania. Dodatek 10 lub 20% obj. mikrosfer MDAg powodował obniżenie udarności odpowiednio do $6,3 \text{ kJ/m}^2$ dla



PLA_MDAg10 oraz $5,5 \text{ kJ/m}^2$ dla PLA_MDAg20. Odpowiadało to spadkowi względem czystej osnowy PLA odpowiednio o około 30 i 39%.

Przy zawartości 10 i 20% obj. mikrosfer MDAg kompozyty PLA zachowywały jeszcze częściową zdolność do pochłaniania energii uderzenia, jednak była ona wyraźnie mniejsza niż w przypadku czystego PLA. Obniżenie udarności można wiązać z obecnością nieciągłej fazy napełniającej, która ograniczała możliwość odkształcania osnowy PLA oraz sprzyjała inicjacji pęknięć na granicy faz osnowa - mikrosfera.

Dalsze zwiększenie zawartości mikrosfer MDAg do 30% obj. prowadziło do silnego obniżenia udarności. Dla próbki PLA_MDAg30 wartość tego parametru wynosiła $1,4 \text{ kJ/m}^2$, co oznacza spadek o około 84% względem czystego PLA. Najniższą wartość udarności spośród wszystkich badanych materiałów uzyskano dla kompozytu PLA_MTA30, dla którego wynosiła ona $0,4 \text{ kJ/m}^2$. Odpowiadało to spadkowi o około 96% względem czystej osnowy PLA.

Tak duże obniżenie udarności przy zawartości 30% obj. mikrosfer wskazuje, że struktura kompozytu stawała się szczególnie podatna na szybkie inicjowanie i rozwój pęknięć pod wpływem obciążenia dynamicznego. Wysoki udział pustych mikrosfer zmniejszał ciągłość osnowy polimerowej oraz zwiększał liczbę miejsc, w których mogło dochodzić do lokalnego nagromadzenia naprężeń. W przypadku PLA efekt ten był szczególnie wyraźny, ponieważ sama osnowa charakteryzowała się mniejszą zdolnością do odkształceń niż ABS. Połączenie mniej odkształcalnej osnowy z dużą zawartością pustych mikrosfer sprzyjało więc kruchemu przebiegowi zniszczenia.

Porównanie kompozytów PLA_MDAg30 i PLA_MTA30 wskazuje, że przy tej samej zawartości mikrosfer rodzaj ich warstwy wierzchniej mógł wpływać na odporność materiału na obciążenia udarowe. Kompozyt PLA_MTA30 wykazywał wyraźnie niższą udarność niż PLA_MDAg30. Może to wynikać z mniej efektywnego przenoszenia naprężeń przez granicę faz osnowa - mikrosfera w układzie zawierającym mikrosfery MTA. Jeżeli połączenie pomiędzy PLA a powierzchnią mikrosfer było słabsze lub bardziej podatne na lokalne odspojenie, pęknięcie mogło łatwiej propagować wzdłuż granicy faz. Dodatkowo odmienna struktura i charakter chemiczny warstwy PTA/Ag w porównaniu z PDA/Ag mogły wpływać na sposób zwilżenia mikrosfer przez osnowę PLA podczas przetwórstwa, a tym samym na liczbę defektów w obszarze międzyfazowym.

Podsumowując, wprowadzenie mikrosfer szklanych aktywowanych Ag prowadziło do obniżenia udarności zarówno kompozytów na osnowie ABS, jak i PLA. Efekt ten był szczególnie silny przy zawartości 30% obj. mikrosfer. Jest to zjawisko typowe dla kompozytów



polimerowych zawierających znaczny udział sztywnej, nieciągłej fazy napęniającej, zwłaszcza gdy napęniacz ma postać pustych cząstek. W takich układach mikrosfery mogą ograniczać zdolność osnowy do odkształceń, działać jako koncentratory naprężeń oraz inicjować pękanie w obszarach granicy faz. Najniższe wartości udarności uzyskano dla kompozytów PLA_MDAg30 i PLA_MTAg30, co wskazuje, że wysoka zawartość mikrosfer w sztywniejszej i mniej odkształcalnej osnowie PLA prowadziła do największego ograniczenia odporności na obciążenia udarowe.

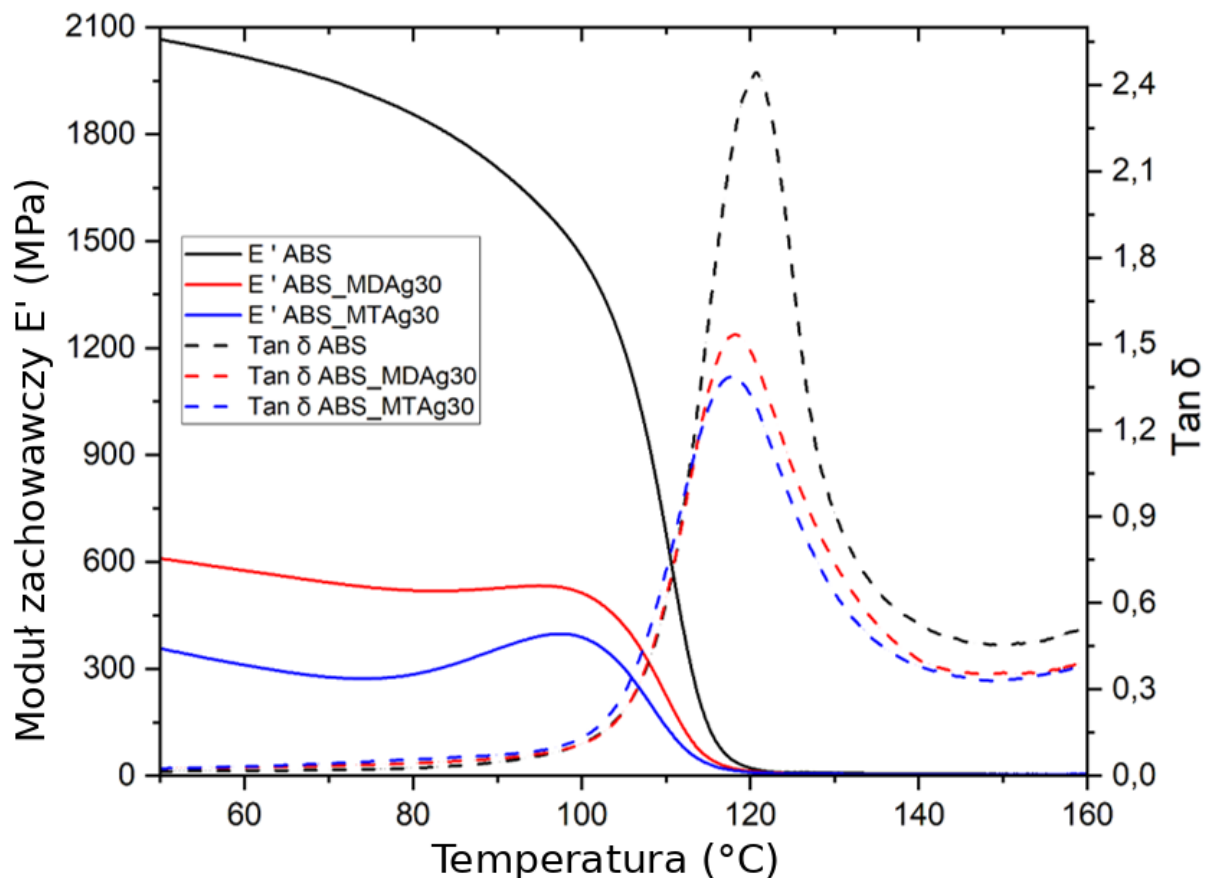
Otrzymane wyniki potwierdzają, że projektowanie tego typu materiałów konstrukcyjno-funkcjonalnych wymaga zachowania kompromisu pomiędzy stopniem napęnienia kompozytu, niezbędnym do uzyskania pożądanych właściwości funkcjonalnych, a odpornością materiału na dynamiczne pękanie. Zwiększanie zawartości mikrosfer może być korzystne z punktu widzenia selektywnego metalizowania, ale jednocześnie prowadzi do ograniczenia udarności i zawężenia zakresu zastosowań w elementach narażonych na obciążenia udarowe.

6.3.9. Dynamiczna analiza mechaniczna kompozytów

Celem badania było określenie wpływu mikrosfer szklanych aktywowanych Ag na właściwości dynamiczno-mechaniczne kompozytów na osnowie ABS i PLA. Analiza obejmowała ocenę zmian modułu zachowawczego E' oraz tangensa kąta stratności mechanicznej $\tan \delta$ w funkcji temperatury. Na podstawie uzyskanych wyników oceniono sztywność materiałów w wybranych zakresach temperatur, temperaturę przejścia szklistego wyznaczoną z maksimum piku $\tan \delta$ oraz zdolność materiałów do tłumienia odkształceń mechanicznych.

W celu porównania badanych materiałów wyznaczono wartości modułu zachowawczego E' w temperaturach 30, 60, 90, 110 i 120°C. Temperatury te dobrano z uwzględnieniem przemian zachodzących w ABS. Temperatura 30°C odpowiadała warunkom zbliżonym do temperatury pokojowej, 60 i 90°C znajdowały się poniżej głównego zakresu przemiany szklistej ABS, 110°C odpowiadało początkowi intensywnego spadku modułu zachowawczego, natomiast 120°C znajdowało się w pobliżu maksimum piku $\tan \delta$ wyznaczonego dla osnowy ABS. Dla materiałów na osnowie PLA te same temperatury umożliwiały ocenę zachowania materiału w pobliżu i powyżej zakresu przemiany szklistej oraz w zakresie przemian strukturalnych związanych z zimną krystalizacją.

Na rys. 6.27 przedstawiono przebieg modułu zachowawczego E' oraz tangensa kąta stratności mechanicznej $\tan \delta$ w funkcji temperatury dla czystego ABS oraz kompozytów na jego bazie.



Rys. 6.27 Zależność modułu zachowawczego E' oraz tangensa kąta stratności mechanicznej $\tan \delta$ od temperatury dla osnowy ABS oraz kompozytów na jej bazie

Zestawienie wyników dla osnowy ABS i kompozytów na jej bazie przedstawiono w tab. 6.26.

Tab. 6.26. Parametry wyznaczone z badań DMA dla osnowy ABS oraz badanych kompozytów

Material	$E'(30\text{ °C})$ [MPa]	$E'(60\text{ °C})$ [MPa]	$E'(90\text{ °C})$ [MPa]	$E'(110\text{ °C})$ [MPa]	$E'(120\text{ °C})$ [MPa]	T_g [°C]	$\tan \delta_{max}$
ABS	2132,0	1986,4	1718,2	653,7	42,6	120,7	2,4
ABS_MDAg30	679,6	575,4	522,8	306,5	27,4	117,4	1,6
ABS_MTA30	436,9	315,2	367,8	248,6	22,3	117,4	1,4

W przypadku materiałów na osnowie ABS przebieg krzywych E' wskazywał na stopniowe zmniejszanie sztywności wraz ze wzrostem temperatury, a następnie na wyraźny



spadek modułu w zakresie przemiany szklistej. Dla osnowy ABS wartość E' w temperaturze 30°C wynosiła 2132,0 MPa. W temperaturach 60 i 90°C moduł zachowawczy pozostawał nadal wysoki i wynosił odpowiednio 1986,4 oraz 1718,2 MPa, co potwierdzało zachowanie sztywnego charakteru osnowy w zakresie temperatur do 100°C. W temperaturze 110°C wartość E' zmniejszyła się do 653,7 MPa, a więc w tym zakresie następował już intensywny spadek sztywności związany ze wzrostem ruchliwości segmentalnej makrocząsteczek. W temperaturze 120°C, odpowiadającej maksimum pików $\tan \delta$ osnowy ABS, moduł zachowawczy był już bardzo niski i wynosił 42,6 MPa.

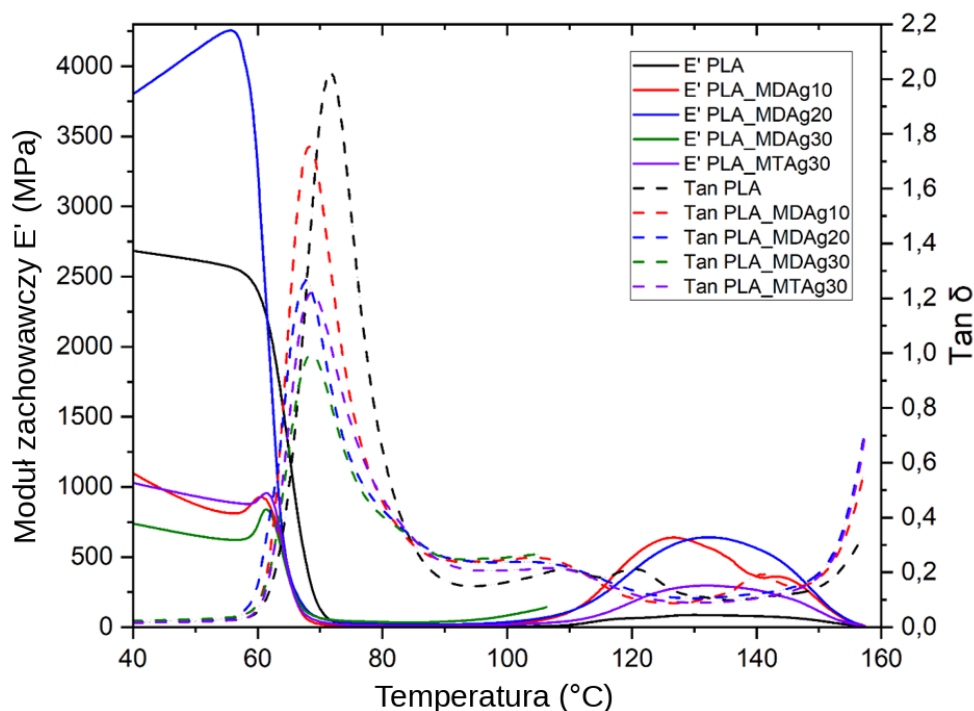
Wprowadzenie 30% obj. mikrosfer aktywowanych Ag do osnowy ABS prowadziło do obniżenia wartości E' w całym analizowanym zakresie temperatur. W temperaturze 30°C moduł zachowawczy kompozytu ABS_MDAG30 wynosił 679,6 MPa, natomiast kompozytu ABS_MTAG30 436,9 MPa. Oznacza to, że w warunkach zbliżonych do temperatury użytkowej kompozyty charakteryzowały się znacznie mniejszą sztywnością dynamiczną niż niemodyfikowana osnowa ABS. Zjawisko to jest zgodne z wynikami statycznego rozciągania i wynika z faktu, że zastosowane mikrosfery szklane miały postać pustych cząstek i nie pełniły funkcji efektywnego wzmocnienia mechanicznego. Ich duży udział objętościowy powodował osłabienie ciągłości osnowy polimerowej oraz zwiększenie liczby granic faz, które mogły działać jako miejsca lokalnej koncentracji naprężeń.

Porównanie przebiegu krzywych E' kompozytów ABS_MDAG30 i ABS_MTAG30 wskazuje, że kompozyt zawierający mikrosfery MDAG zachowywał wyższe wartości modułu zachowawczego niż kompozyt ABS_MTAG30 w większości analizowanego zakresu temperatur. W temperaturze 60°C wartości E' wynosiły odpowiednio 575,4 MPa dla ABS_MDAG30 i 315,2 MPa dla ABS_MTAG30, natomiast w temperaturze 110°C odpowiednio 306,5 i 248,6 MPa. Różnica ta może wynikać z odmiennego charakteru warstwy powierzchniowej mikrosfer oraz z różnic w oddziaływaniach na granicy faz osnowa - mikrosfera. Należy jednak podkreślić, że w obu kompozytach decydujące znaczenie miał wysoki udział objętościowy pustych mikrosfer, który powodował obniżenie E' względem czystej osnowy ABS.

Temperatura przejścia szklistego wyznaczona z maksimum pików $\tan \delta$ wynosiła 120,7°C dla osnowy ABS, 117,4°C dla kompozytu ABS_MDAG30 oraz 117,4°C dla kompozytu ABS_MTAG30. Wprowadzenie mikrosfer powodowało więc przesunięcie maksimum $\tan \delta$ w kierunku niższej temperatury o około 3,3°C. Może to wskazywać na zmianę warunków relaksacji segmentalnej w obecności fazy rozproszonej oraz na większą niejednorodność strukturalną układu kompozytowego. Jednocześnie maksymalna wartość

$\tan \delta$ zmniejszyła się z 2,42 dla osnowy ABS do 1,52 dla ABS_MDAg30 i 1,39 dla ABS_MTAg30. Oznacza to zmniejszenie intensywności tłumienia mechanicznego w obszarze przemiany szklistej, co można wiązać z mniejszym udziałem efektywnie pracującej fazy polimerowej oraz obecnością sztywnej, nieciągłej fazy napężającej.

Na rys. 6.28 przedstawiono analogiczne zależności dla osnowy PLA oraz badanych kompozytów.



Rys. 6.28 Zależność modułu zachowawczego E' oraz tangensa kąta stratności mechanicznej $\tan \delta$ od temperatury dla osnowy PLA oraz kompozytów na jej bazie

Zestawienie wyników dla osnowy PLA i kompozytów na jej bazie przedstawiono w tab. 6.27.

Tab. 6.27 Parametry wyznaczone z badań DMA dla osnowy PLA oraz badanych kompozytów

Material	$E'(30\text{ }^{\circ}\text{C})$ [MPa]	$E'(60\text{ }^{\circ}\text{C})$ [MPa]	$E'(90\text{ }^{\circ}\text{C})$ [MPa]	$E'(110\text{ }^{\circ}\text{C})$ [MPa]	$E'(120\text{ }^{\circ}\text{C})$ [MPa]	T_g [$^{\circ}\text{C}$]	$\tan \delta_{max}$
PLA	2729,0	2418,6	34,5	42,0	68,5	71,7	2,0
PLA_MDAg10	1359,0	934,7	31,8	128,4	509,7	67,3	2,0
PLA_MDAg20	3526,0	4116,2	29,7	126,8	409,2	66,9	1,4
PLA_MDAg30	869,3	641,5	29,4	-	-	68,3	1,1
PLA_MTAg30	1120,0	908,3	28,6	57,9	204,9	67,7	1,3



W przypadku materiałów na osnowie PLA przebieg krzywych DMA był bardziej złożony niż dla ABS. Wynikało to z semikrystalicznego charakteru PLA oraz możliwości zachodzenia przemian strukturalnych podczas ogrzewania, w szczególności zimnej krystalizacji. Dla czystego PLA wartość E' w temperaturze 30°C wynosiła 2729,0 MPa, natomiast w temperaturze 60°C utrzymywała się jeszcze na wysokim poziomie 2418,6 MPa. Po przekroczeniu zakresu przemiany szklistej następował gwałtowny spadek modułu, dlatego w temperaturze 90°C wartość E' była już bardzo mała i wynosiła 34,5 MPa. W temperaturach 110 i 120°C moduł zachowawczy czystego PLA pozostawał niski, osiągając odpowiednio 42,0 i 68,5 MPa. Oznacza to, że w tym zakresie czysta osnowa PLA znajdowała się już po zasadniczym spadku sztywności związanym z przemianą szklistą, a obserwowany dalszy wzrost E' był niewielki.

Największą wartość E' w temperaturze 30°C uzyskano dla kompozytu PLA_MDAg20, dla którego moduł zachowawczy wynosił 3526,0 MPa. Materiał ten zachowywał również bardzo wysoką sztywność w temperaturze 60°C, gdzie E' wynosił 4116,2 MPa. Oznacza to, że przy zawartości 20% obj. mikrosfer MDAg uzyskano wzrost sztywności dynamicznej względem czystej osnowy PLA. Nie należy jednak traktować tego jako głównego celu projektowania materiału, lecz jako efekt wynikający z określonej struktury kompozytu, udziału fazy napełniającej oraz udziału fazy krystalicznej, który według wyników DSC był większy niż dla czystego PLA.

Dla pozostałych kompozytów na osnowie PLA wartości E' w temperaturze 30°C były niższe niż dla niemodyfikowanej osnowy i wynosiły 1359,0 MPa dla PLA_MDAg10, 869,3 MPa dla PLA_MDAg30 oraz 1120,0 MPa dla PLA_MTA30. Wskazuje to, że wzrost zawartości mikrosfer nie prowadził w sposób monotoniczny do zwiększenia sztywności dynamicznej. Przy zawartości 30% obj. napełniacza istotniejsze stawały się efekty związane z nieciągłością struktury, lokalnym osłabieniem ciągłości osnowy, możliwym kontaktem mikrosfer ze sobą oraz większą liczbą granic faz. W konsekwencji kompozyty PLA_MDAg30 i PLA_MTA30 wykazywały niższe wartości E' niż niemodyfikowana osnowa PLA.

Analiza wartości E' w temperaturach 60, 90, 110 i 120°C pozwala lepiej ocenić zachowanie materiałów PLA w zakresie przemiany szklistej oraz po jej przekroczeniu. W temperaturze 60°C, znajdującej się w pobliżu zakresu przemiany szklistej PLA, wartości E' były nadal stosunkowo wysokie, jednak silnie zależały od składu kompozytu. Największą wartość uzyskano dla PLA_MDAg20, natomiast kompozyty PLA_MDAg30 i PLA_MTA30 wykazywały niższą sztywność. W temperaturze 90°C wszystkie materiały na osnowie PLA



znajdowały się już po głównym spadku modułu związanym z przejściem szklistym, dlatego wartości E' były bardzo małe i mieściły się w zakresie 28,6 - 34,5 MPa.

W temperaturze 110°C wartości E' większości materiałów na osnowie PLA pozostawały relatywnie niskie i wynosiły od 42,0 MPa dla PLA do 128,4 MPa dla PLA_MDAg10. Wyjątek stanowił kompozyt PLA_MDAg30, dla którego nie wyznaczono wartości E' w temperaturze 110°C, ponieważ próbka uległa zniszczeniu przed osiągnięciem tej temperatury. Oznacza to, że w tym układzie po przejściu przez zakres przemiany szklistej nastąpiła utrata ciągłości próbki w warunkach badania DMA. W temperaturze 120°C dla PLA_MDAg10 i PLA_MDAg20 moduł zachowawczy wzrastał odpowiednio do 509,7 i 409,2 MPa, co można wiązać z przemianami strukturalnymi PLA zachodzącymi podczas ogrzewania, tj. z zimną krystalizacją. Dla PLA_MTA30 wartość E' w temperaturze 120°C wynosiła 204,9 MPa. Dla PLA_MDAg30 wartości E' w temperaturze 120°C również nie wyznaczono ze względu na wcześniejsze zniszczenie próbki. Wyniki te wskazują, że ponowny wzrost sztywności po przejściu przez zakres przemiany szklistej nie zachodził jednakowo we wszystkich kompozytach, lecz zależał od zawartości mikrosfer oraz rodzaju warstwy powierzchniowej.

Zniszczenie próbki PLA_MDAg30 przed osiągnięciem 110°C wskazuje, że mimo najwyższej zawartości mikrosfer MDAg i największej wartości X_c wyznaczonej metodą DSC, materiał ten wykazywał ograniczoną stabilność mechaniczną w warunkach dynamicznego zginania po przejściu przez zakres przemiany szklistej. Można to wiązać z dużym udziałem objętościowym mikrosfer, lokalną niejednorodnością struktury, zwiększoną liczbą granic faz oraz możliwością inicjacji uszkodzeń w obszarach osłabionej ciągłości osnowy. Oznacza to, że korzystne cechy funkcjonalne tego kompozytu, związane z podatnością na selektywne metalizowanie, nie przekładały się bezpośrednio na poprawę odporności mechanicznej w warunkach podwyższonej temperatury i dynamicznego obciążenia.

Temperatura przejścia szklistego wyznaczona metodą DMA, na podstawie maksimum piku $\tan \delta$, wynosiła 71,7°C dla czystego PLA. Dla kompozytów zawierających mikrosfery aktywowane Ag wartości T_g mieściły się w zakresie 66,9 - 68,3°C. Oznacza to przesunięcie maksimum $\tan \delta$ względem PLA o około 3,4 - 4,8°C w kierunku niższej temperatury. Obniżenie T_g wyznaczonego metodą DMA dla kompozytów PLA może wynikać z wpływu mikrosfer na rozkład ruchliwości segmentalnej łańcuchów PLA. Należy przy tym podkreślić, że wartości T_g wyznaczone metodą DMA nie muszą być identyczne z wartościami uzyskanymi metodą DSC, ponieważ obie metody rejestrują inne aspekty przemiany szklistej i są różnie wrażliwe na częstotliwość wymuszenia, historię cieplną oraz strukturę materiału.



Maksymalna wartość $\tan \delta$ dla czystego PLA wynosiła 2,03. Dla kompozytów wartości $\tan \delta_{max}$ wynosiły 1,76 dla PLA_MDAG10, 1,25 dla PLA_MDAG20, 0,98 dla PLA_MDAG30 oraz 1,16 dla PLA_MTAG30. Zmniejszenie wartości $\tan \delta$ wskazuje na ograniczenie zdolności materiału do tłumienia odkształceń mechanicznych w obszarze przemiany szklistej. Efekt ten można wiązać z obecnością sztywnej fazy rozproszonej, która ogranicza udział osnowy polimerowej w procesach relaksacyjnych, oraz z niejednorodnością struktury kompozytów.

Podsumowując, dynamiczna analiza mechaniczna wykazała, że wpływ mikrosfer szklanych aktywowanych Ag na właściwości dynamiczno - mechaniczne zależał od rodzaju osnowy polimerowej. W przypadku ABS wprowadzenie 30% obj. mikrosfer MDAG lub MTAG prowadziło do wyraźnego obniżenia modułu zachowawczego w całym analizowanym zakresie temperatur, przesunięcia maksimum $\tan \delta$ w kierunku niższych temperatur oraz zmniejszenia wartości $\tan \delta_{max}$. W przypadku PLA wpływ mikrosfer był bardziej złożony. Kompozyt PLA_MDAG20 wykazywał największą sztywność dynamiczną w temperaturach 30 i 60°C, natomiast przy zawartości 30% obj. mikrosfer obserwowano obniżenie E' względem czystej osnowy. Dla kompozytu PLA_MDAG30 nie wyznaczono wartości E' w temperaturach 110 i 120°C, ponieważ próbka uległa zniszczeniu przed osiągnięciem 110°C. Wskazuje to na ograniczoną stabilność mechaniczną tego materiału po przekroczeniu zakresu przemiany szklistej w warunkach dynamicznego zginania. Po przejściu przez zakres przemiany szklistej wartości E' pozostawały niskie w temperaturze 90°C, a następnie dla części materiałów wzrastały w temperaturze 120°C, co można wiązać z przemianami strukturalnymi zachodzącymi podczas ogrzewania.

6.3.10. Analiza SEM/EDS aktywowanych kompozytów

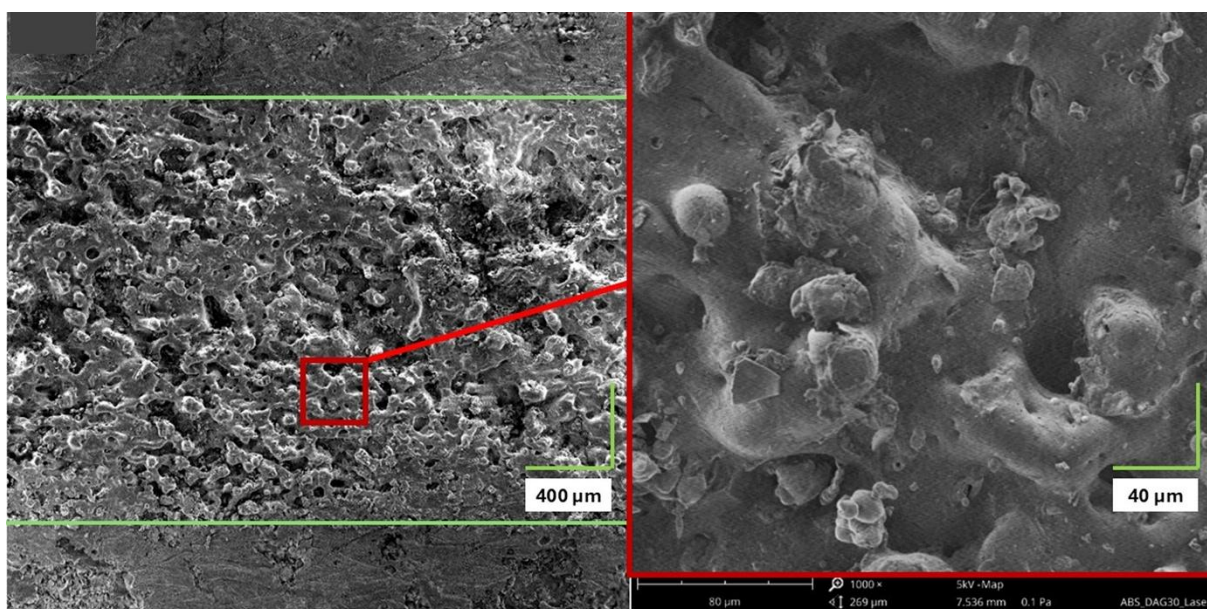
Celem badań było określenie wpływu parametrów aktywacji laserowej na skuteczność i jednorodność bezprądowego metalizowania powierzchni wybranych kompozytów. Analiza miała umożliwić ocenę, w jakim zakresie prędkość skanowania wiązki, moc promieniowania laserowego, rodzaj osnowy polimerowej, zawartość mikrosfer oraz rodzaj warstwy biomimetycznej obecnej na powierzchni mikrosfer wpływają na strukturę powierzchni, ciągłość i jednorodność kompozytów.

Powierzchnię kompozytów aktywowano promieniowaniem laserowym z zastosowaniem parametrów przedstawionych odpowiednio w tab. 6.11 dla kompozytów na osnowie ABS oraz w tab. 6.12 dla kompozytów na osnowie PLA. We wszystkich wariantach

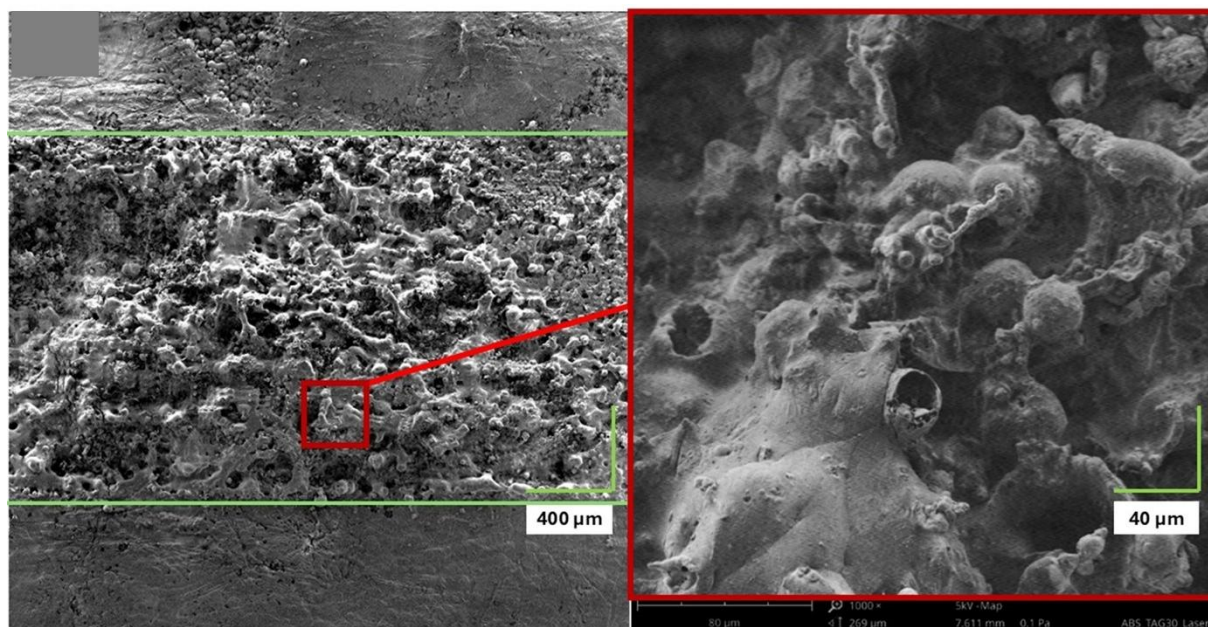
częstotliwość impulsów wynosiła 40 kHz. Przyjęte zakresy parametrów stanowiły rozwinięcie i doprecyzowanie okien procesowych wyznaczonych w pierwszym etapie badań zasadniczych.

Celem analizy SEM było określenie zmian struktury powierzchni kompozytów po aktywacji laserowej. Badanie umożliwiło ocenę zmian warstwy wierzchniej oraz stopnia odsłonięcia mikrosfer szklanych. Przeprowadzona dodatkowo analiza EDS posłużyła do oceny obecności pierwiastków charakterystycznych dla mikrosfer aktywowanych Ag.

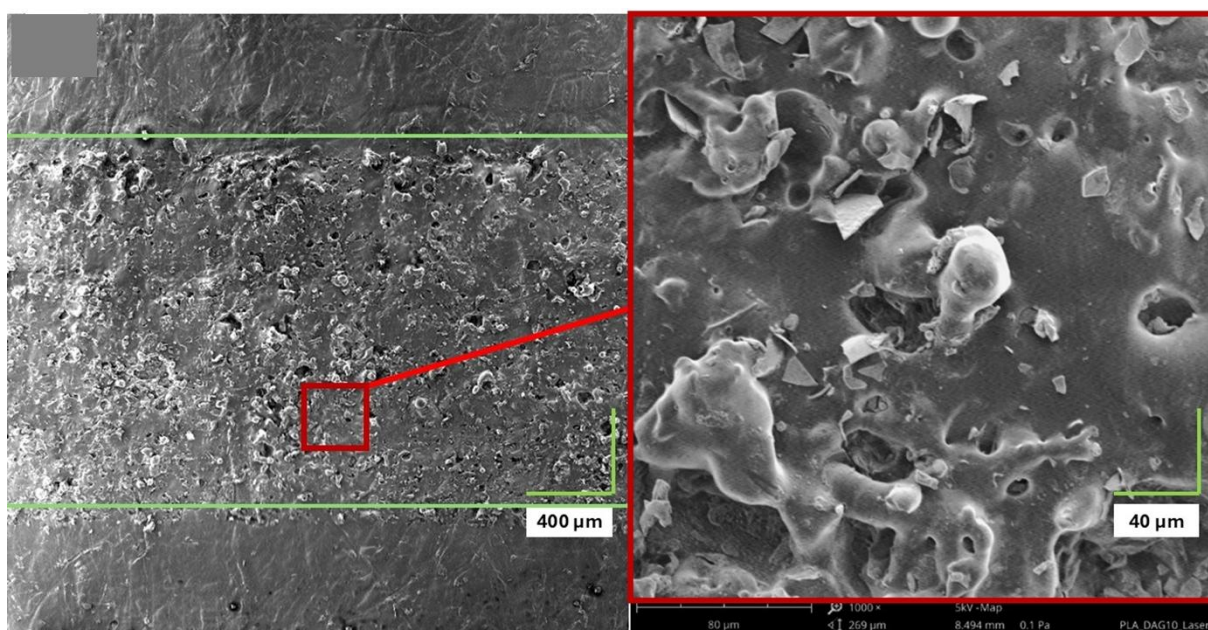
Na rys. 6.29-6.34 przedstawiono obrazy SEM powierzchni badanych materiałów po aktywacji laserowej, obejmujące jednocześnie obszar aktywowany oraz przyległy obszar nieaktywowany. Takie ujęcie umożliwiło bezpośrednie porównanie zmian wywołanych oddziaływaniem promieniowania laserowego.



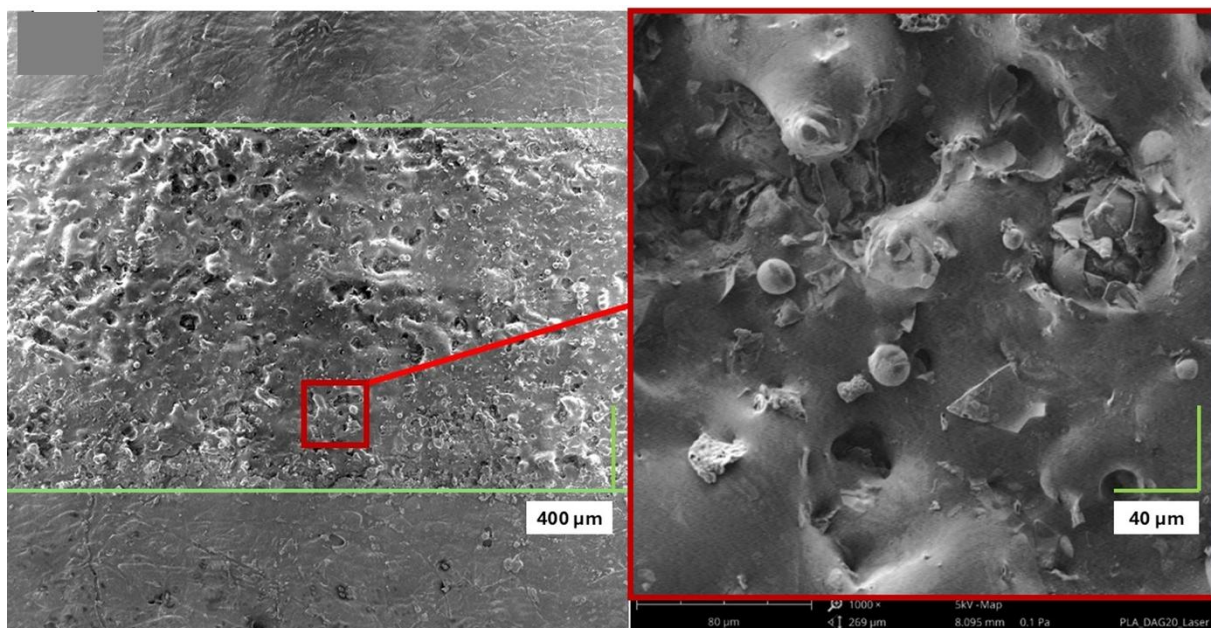
Rys. 6.29. Obrazy SEM powierzchni kompozytu ABS_MDAg30 po aktywacji laserowej, obejmujące obszar aktywowany i przyległy obszar nieaktywowany



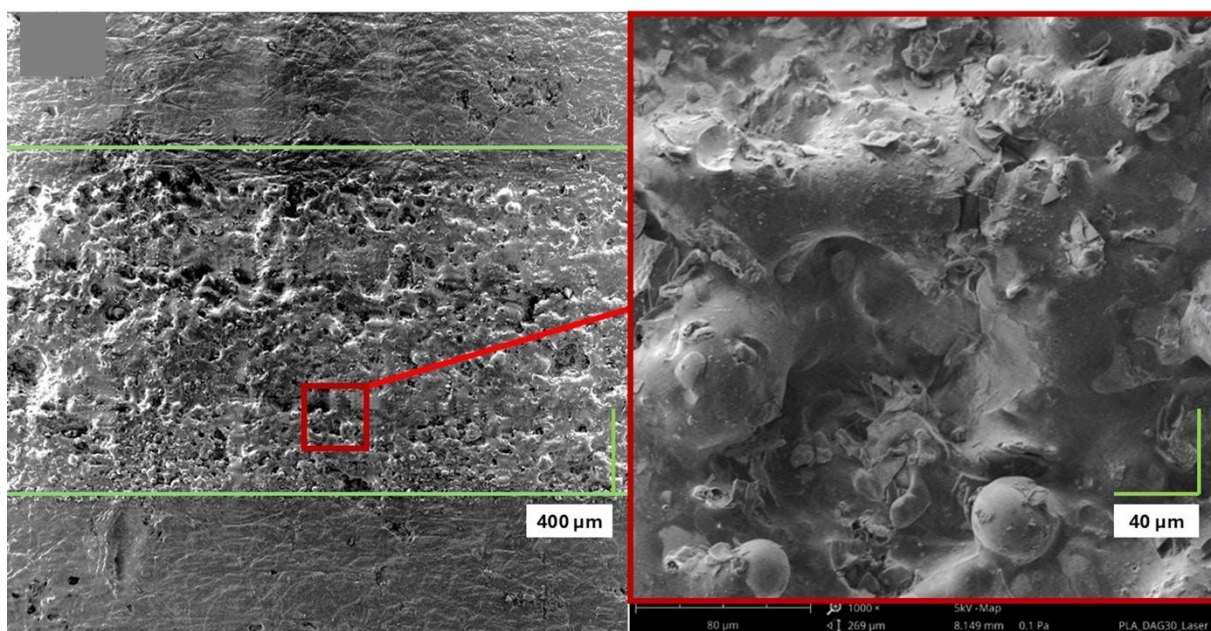
Rys. 6.30. Obrazy SEM powierzchni kompozytu ABS_MTA30 po aktywacji laserowej, obejmujące obszar aktywowany i przyległy obszar nieaktywowany



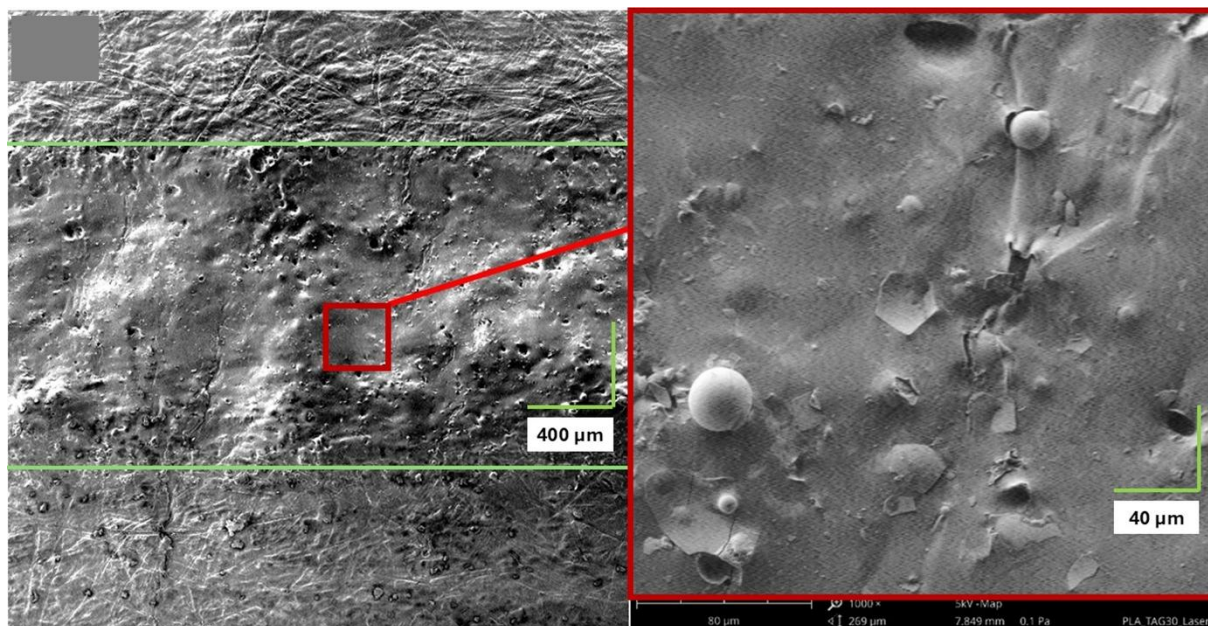
Rys. 6.31. Obrazy SEM powierzchni kompozytu PLA_MDAg10 po aktywacji laserowej, obejmujące obszar aktywowany i przyległy obszar nieaktywowany



Rys. 6.32. Obrazy SEM powierzchni kompozytu PLA_MDAg20 po aktywacji laserowej, obejmujące obszar aktywowany i przyległy obszar nieaktywowany



Rys. 6.33. Obrazy SEM powierzchni kompozytu PLA_MDAg30 po aktywacji laserowej, obejmujące obszar aktywowany i przyległy obszar nieaktywowany



Rys. 6.34. Obrazy SEM powierzchni kompozytu PLA_MTA30 po aktywacji laserowej, obejmujące obszar aktywowany i przyległy obszar nieaktywowany

Na wszystkich obrazach SEM widoczna była różnica pomiędzy obszarem nieaktywowanym a obszarem poddanym działaniu promieniowania laserowego. Obszary nieaktywowane zachowywały bardziej zwartą i mniej rozwiniętą strukturę powierzchni, typową dla kompozytów po formowaniu. W obszarach aktywowanych obserwowano natomiast lokalne rozwinięcie powierzchni, zagłębienia, nieregularności oraz odsłonięte fragmenty wypełniacza. Oznacza to, że promieniowanie laserowe prowadziło do miejscowej zmiany struktury warstwy wierzchniej kompozytów.

W kompozytach na osnowie ABS aktywacja laserowa prowadziła do wyraźnego rozwinięcia powierzchni. W przypadku próbki ABS_MDAg30 (rys. 6.29) obszar aktywowany charakteryzował się nieregularną strukturą oraz obecnością licznych zagłębień i fragmentów odpowiadających odsłoniętym mikrosferom. Dla próbki ABS_MTA30 (rys. 6.30) efekt ten był również wyraźny, przy czym powierzchnia po aktywacji wykazywała większą liczbę lokalnych nieciągłości i miejsc o silnie rozwiniętej strukturze. Obserwowany charakter zmian struktury powierzchni po działaniu lasera wskazuje na skuteczne usunięcie części osnowy polimerowej z warstwy wierzchniej i odsłonięcie cząstek wypełniacza, co powinno sprzyjać mechanicznemu zakotwieniu później wytwarzanej warstwy Cu i wzrostowi wytrzymałości adhezyjnej warstwy metalicznej.

W kompozytach na osnowie PLA również obserwowano różnice pomiędzy obszarem aktywowanym i nieaktywowanym, jednak charakter tych zmian zależał od rodzaju próbki.



W próbce PLA_MDAg10 (rys. 6.31) obszar aktywowany był wyraźnie wydzielony, lecz stopień rozwinięcia powierzchni był mniejszy niż w kompozytach PLA_MDAg20 (rys. 6.32) i PLA_MDAg30 (rys. 6.33). W próbkach PLA_MDAg20 i PLA_MDAg30 aktywacja laserowa prowadziła do bardziej wyraźnej zmiany struktury warstwy wierzchniej, widocznej w postaci licznych zagłębień, nieregularności i lokalnych odsłonień mikrosfer.

Odmienne charakterystyki zmian stwierdzono dla próbki PLA_MTAg30 (rys. 6.34). W tym przypadku powierzchnia po aktywacji nie wykazywała cech typowej ablacji obserwowanej dla pozostałych kompozytów. Widoczna była raczej struktura charakterystyczna dla stopienia i ponownego zestalenia warstwy wierzchniej PLA. Przejście pomiędzy obszarem aktywowanym i nieaktywowanym było mniej regularne, a powierzchnia aktywowana była mniej rozwinięta niż w próbkach PLA_MDAg. Uzyskane efekty modyfikacji powierzchni mogą być mniej korzystne z punktu widzenia procesu metalizacji i późniejszej adhezji warstwy Cu, ponieważ stopiona i ponownie zestalona warstwa wierzchnia nie zapewnia efektywnego odsłonięcia cząstek mikrosfer oraz wystarczającego rozwinięcia powierzchni, co przełożyć się może na brak mechanicznego zakotwienia osadzone warstwy Cu i mniejszą wartość wytrzymałości adhezyjnej osadzonej warstwy metalicznej.

W celu oceny, czy aktywacja laserowa prowadziła do odsłonięcia mikrosfer aktywowanych Ag, wykonano analizę składu chemicznego metodą EDS. Szczególną uwagę zwrócono na obecność Si i Ag. Sygnał Si był związany z obecnością mikrosfer szklanych, natomiast sygnał Ag pochodził od warstwy aktywującej obecnej na powierzchni mikrosfer. Wyniki analizy ilościowej wybranych obszarów po aktywacji laserowej powierzchni badanych kompozytów zestawiono w tab. 6.28.

Tab. 6.28. Wyniki analizy wybranych obszarów powierzchni kompozytów po aktywacji laserowej, wyznaczony metodą EDS (udział atomowy, %)

Próbka	C	O	N	Na	Si	Ag
ABS_MDAg30	70,12	13,56	13,26	1,46	1,46	0,13
ABS_MTAg30	73,92	10,27	13,28	1,13	0,95	0,44
PLA_MDAg10	67,99	27,06	3,56	0,76	0,57	0,06
PLA_MDAg20	65,84	28,63	3,74	1,00	0,70	0,09
PLA_MDAg30	64,30	29,19	4,44	1,07	0,92	0,07
PLA_MTAg30	67,00	27,49	4,28	0,48	0,43	0,07

Analiza EDS wykonana po aktywacji laserowej wykazała obecność pierwiastków charakterystycznych dla osnowy polimerowej oraz mikrosfer szklanych aktywowanych Ag. We wszystkich próbkach dominującymi pierwiastkami były C i O, co oznacza, że analizowany

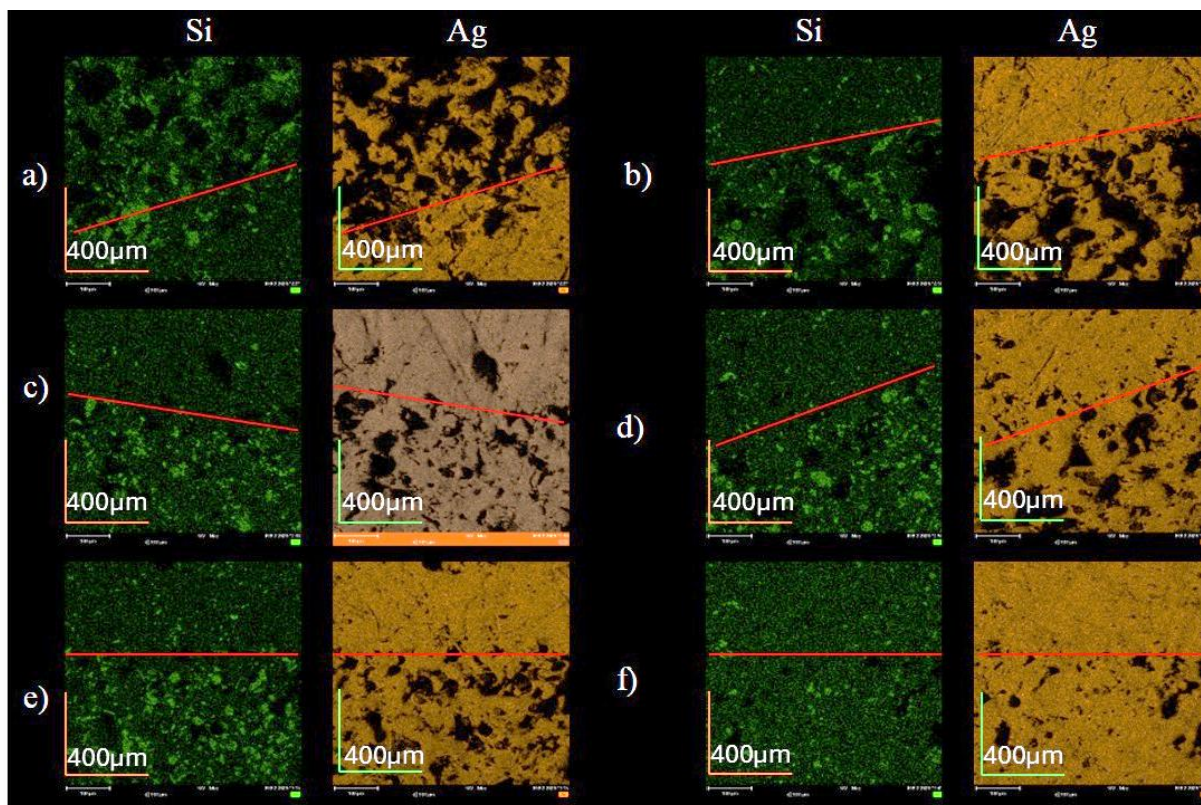


sygnał obejmował nadal istotny udział osnowy polimerowej. Jednocześnie obecność *Si* i *Na* potwierdzała udział mikrosfer szklanych w analizowanym obszarze, natomiast obecność *Ag* wskazywała, że mikrosfery z warstwą aktywującą były obecne w warstwie wierzchniej kompozytów.

Należy jednak podkreślić, że samo wykrycie *Ag* w danym obszarze nie może być traktowane jako jednoznaczny dowód selektywnej aktywacji wyłącznie w miejscu oddziaływania lasera. Mikrosfery aktywowane *Ag* były rozproszone w całej objętości kompozytu, dlatego sygnał *Ag* mógł być rejestrowany również poza ścieżką, jeżeli mikrosfery znajdowały się blisko powierzchni próbki. Istotna była zatem nie sama obecność *Ag*, lecz lokalne zwiększenie dostępności mikrosfer w obszarze aktywowanym, wynikające z częściowego usunięcia osnowy polimerowej lub przebudowy warstwy wierzchniej.

Najwyższy udział atomowy *Ag* stwierdzono dla kompozytu ABS_MTA_g30, dla którego wynosił on 0,44 at.%. Dla kompozytu ABS_MD_{Ag}30 wartość ta była niższa i wynosiła 0,13 at.%. W kompozytach na osnowie PLA udział atomowy *Ag* był mniejszy i mieścił się w zakresie 0,06 - 0,09 at.%. Należy jednak stwierdzić, że wyniki zawartości atomów *Ag* nie przekładały się bezpośrednio na efekty metalizowania. Jak wykażą przedstawione dalej rezultaty metalizowania, próbki na osnowie PLA, mimo mniejszego udziału atomowego *Ag* w analizowanych punktach, pozwalały na uzyskanie bardziej jednorodnych ścieżek *Cu*. O skuteczności metalizowania decydowała więc nie tylko całkowita intensywność sygnału *Ag*, lecz również liczba i rozmieszczenie odsłoniętych mikrosfer, zwilżalność powierzchni przez kąpiel miedziującą oraz stopień rozwinięcia warstwy wierzchniej po aktywacji laserowej.

Dla lepszego zobrazowania efektów oddziaływania lasera na powierzchnię badanych kompozytów na rys. 6.35 przedstawiono mapy rozkładu pierwiastków *Si* i *Ag*, które były bezpośrednio związane z obecnością mikrosfer szklanych oraz ich aktywacją *Ag*. Mapy wykonano w obszarach obejmujących strefę aktywowaną laserowo oraz jej bezpośrednie otoczenie. Rozkład *Si* wskazuje na lokalizację mikrosfer szklanych w warstwie wierzchniej kompozytu, natomiast rozkład *Ag* umożliwia ocenę obecności warstwy aktywującej związanej z powierzchnią mikrosfer.



Rys. 6.35. Mapy rozkładu Si i Ag w obszarach obejmujących strefę aktywowaną laserowo oraz jej bezpośrednie otoczenie dla kompozytów: a) ABS_MDAg30, b) ABS_MTA_g30, c) PLA_MDA_g10, d) PLA_MDA_g20, e) PLA_MDA_g30, f) PLA_MTA_g30

Mapy rozkładu Si i Ag wskazują, że sygnały tych pierwiastków występowały zarówno w obszarach aktywowanych, jak poza nimi, co wynika z obecności mikrosfer szklanych w całej warstwie wierzchniej kompozytów. W obszarach poddanych działaniu lasera widoczne było jednak zwiększenie udziału miejsc, w których sygnał Si był bardziej intensywny. Można to wiązać z miejscowym odsłonięciem mikrosfer w wyniku oddziaływania promieniowania laserowego. Mapy EDS potwierdzają zatem zwiększoną dostępność mikrosfer aktywowanych Ag w warstwie wierzchniej po aktywacji laserowej.

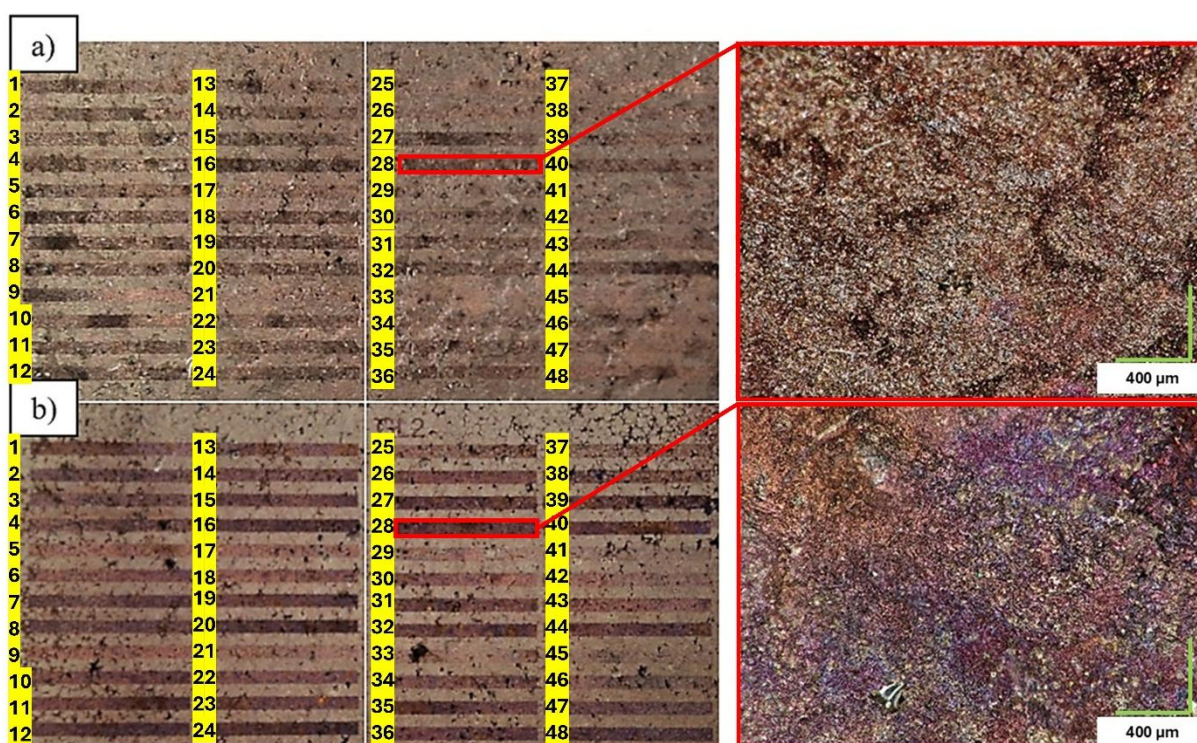
6.3.11. Metalizowanie bezprądowe kompozytów

Bezprądowe metalizowanie kompozytów przeprowadzono w warunkach opisanych w rozdziale 5.14, przy czasie trwania procesu równym 60 min dla wszystkich badanych materiałów. Czas ten przyjęto na podstawie wyników pierwszego etapu, które wskazały, że spośród analizowanych wariantów, tj. 15, 30 i 60 min, najdłuższy czas procesu najczęściej zapewniał najbardziej rozwiniętą warstwę Cu w obszarach aktywowanych laserowo.



Przy interpretacji wyników uwzględniono relację pomiędzy mocą lasera P a prędkością skanowania V . Przy stałej częstotliwości impulsów większa wartość P przy tej samej prędkości skanowania oznaczała większą energię dostarczaną do powierzchni materiału. Z kolei zwiększenie prędkości skanowania przy tej samej mocy ograniczało czas oddziaływania wiązki z danym obszarem powierzchni. Dlatego ocena efektów metalizowania nie może być prowadzona wyłącznie na podstawie samej mocy albo samej prędkości skanowania, lecz powinna uwzględniać ich wzajemną relację.

Makroskopowe i mikroskopowe efekty metalizowania kompozytów na osnowie ABS, tj. próbek ABS_MDAg30 oraz ABS_MTAg30, przedstawiono na rys. 6.36.



Rys. 6.36. Obraz makroskopowy (po lewej) oraz mikroskopowy (po prawej) efektów metalizowania kompozytów: a) ABS_MDAg30, b) ABS_MTAg30

W przypadku kompozytu ABS_MDAg30 możliwość wytworzenia warstwy Cu obserwowano w szerokim zakresie parametrów aktywacji laserowej, obejmującym prędkości skanowania od 500 do 3250 mm/s oraz moce od 2 do 16 W. Uzyskane ścieżki były jednak zróżnicowane pod względem kontrastu względem tła, równomierności szerokości oraz ciągłości warstwy Cu . Przy mniejszych mocach w danym zakresie prędkości, tj. 2 - 4 W dla $V = 500 - 1000$ mm/s, 6 - 8 W dla $V = 1250 - 1750$ mm/s oraz 10 - 12 W dla $V = 2000 - 3250$ mm/s, część ścieżek była słabiej odgraniczona od powierzchni nieaktywowanej. Oznacza to, że lokalnie energia dostarczona do warstwy wierzchniej mogła



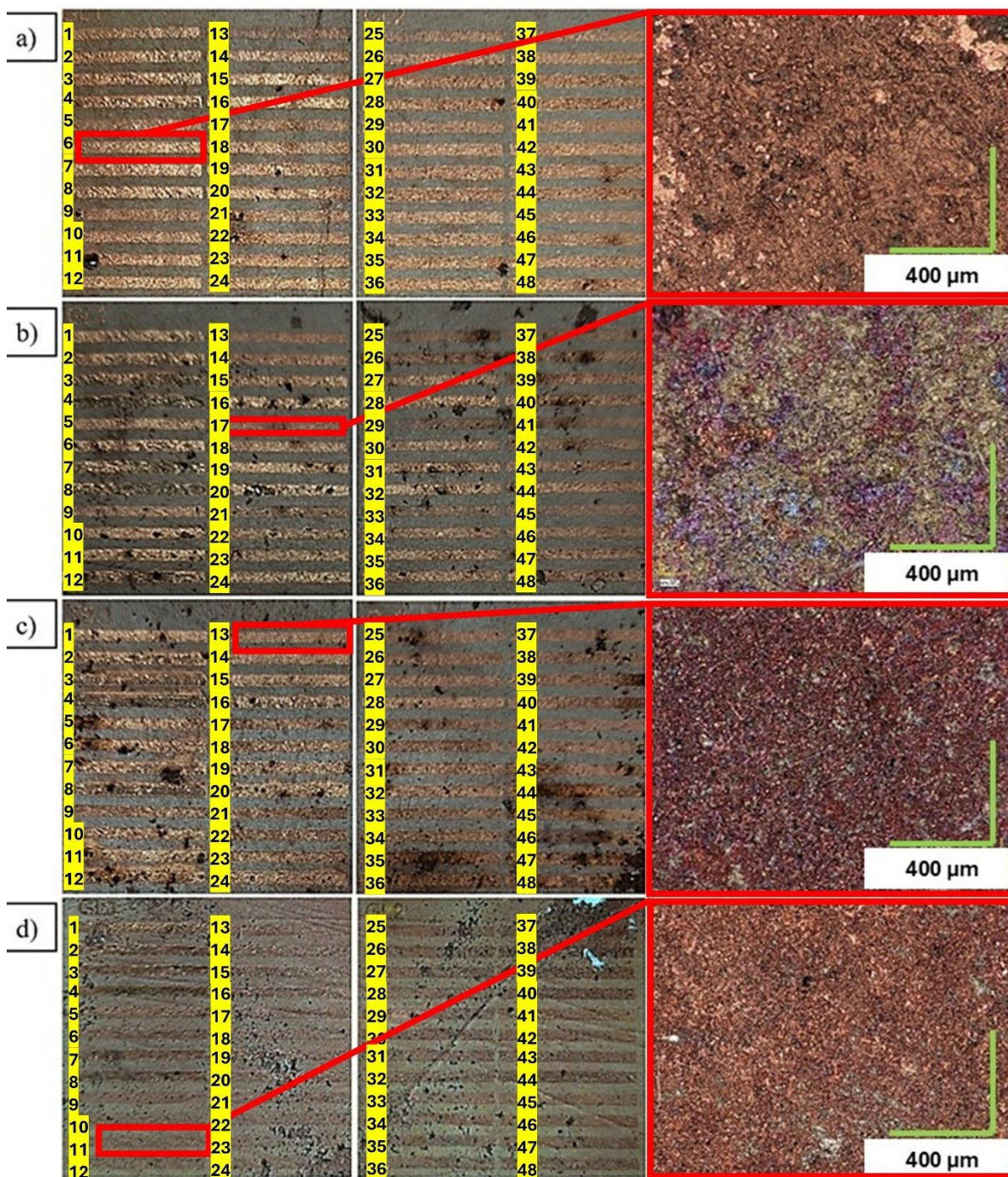
być niewystarczająca do równomiernego odsłonięcia miejsc aktywnych i późniejszego wytworzenia jednorodnej warstwy *Cu*.

Przy większych mocach, tj. 6 - 8 W dla $V = 500 - 1000$ mm/s (ścieżki 3-4, 7-8 oraz 11 - 12), 10 - 12 W dla $V = 1250 - 1750$ mm/s (ścieżki 15-16, 19-20 oraz 23-24), a także 14 - 16 W dla $V = 2000 - 3250$ mm/s (ścieżki 27-28, 31-32, 35-36, 39-40, 43-44 oraz 47-48), ścieżki były wyraźniej widoczne, jednak nadal obserwowano lokalne niejednorodności. Na powierzchni występowały ciemne punkty i przebarwienia, które można wiązać z miejscową degradacją termiczną osnowy po oddziaływaniu lasera, lokalnym odsłonięciem napelnacza albo nierównomiernym tworzeniem warstwy *Cu*. Widoczne były również fragmenty o zmiennej intensywności barwy metalicznej, co wskazuje na różnice w lokalnej ciągłości i grubości warstwy *Cu*. Oznacza to, że kompozyt ABS_MDAg30 wykazywał podatność na metalizowanie, ale jakość uzyskanej warstwy silnie zależała od relacji pomiędzy mocą lasera a prędkością skanowania.

W próbkę ABS_MTA_g30 uzyskano bardziej równomierny obraz ścieżek *Cu* niż w przypadku ABS_MDA_g30. Ścieżki były dobrze widoczne w szerokim zakresie parametrów, szczególnie dla $P = 4 - 8$ W przy $V = 500 - 1000$ mm/s (ścieżki 2-4, 6-8 oraz 11-12), $P = 8 - 12$ W przy $V = 1250 - 1750$ mm/s (ścieżki 14-16, 18-20, 22-24), a także $P = 12 - 16$ W przy $V = 2000 - 3250$ mm/s (ścieżki 26-28, 30-32, 34-36, 38-40, 42-44 oraz 46-48). W tych zakresach ścieżki były ciągłe, miały wyraźnie zarysowane granice i były dobrze odgraniczone od powierzchni nieaktywowanej. Liczba lokalnych przebarwień oraz miejsc o niejednorodnym pokryciu *Cu* była mniejsza niż w przypadku ABS_MDA_g30.

Porównanie obu kompozytów na osnowie ABS wskazuje, że w warunkach drugiego etapu badań bardziej równomierne ścieżki uzyskano dla próbki ABS_MTA_g30. Różnica ta może wynikać z innego przebiegu oddziaływania lasera z warstwą wierzchnią kompozytu oraz z odmiennego sposobu odsłaniania mikrosfer pokrytych warstwą PTA/*Ag* w porównaniu z mikrosferami PDA/*Ag*. W przypadku ABS_MTA_g30 aktywowane obszary sprzyjały bardziej równomiernemu tworzeniu warstwy *Cu*, natomiast w ABS_MDA_g30 częściej obserwowano lokalne niejednorodności powierzchni ścieżek.

Analogiczne obrazy dla kompozytów na osnowie PLA, tj. próbek PLA_MDA_g10, PLA_MDA_g20, PLA_MDA_g30 oraz PLA_MTA_g30, przedstawiono na rys. 6.37.



Rys. 6.37. Obraz makroskopowy (po lewej) oraz mikroskopowy (po prawej) efektów metalizowania kompozytów: a) PLA_MDAg10, b) PLA_MDAg20, c) PLA_MDAg30, d) PLA_MTA30

W przypadku kompozytu PLA_MDAg10 wyraźne ścieżki Cu uzyskano praktycznie w całym analizowanym zakresie parametrów aktywacji, obejmującym $V = 750 - 3500 \text{ mm/s}$ oraz



$P = 8 - 17$ W. Ścieżki były dobrze widoczne zarówno dla mniejszych mocy, tj. $8 - 11$ W (ścieżki 1-2, 5-6, 9-10, 13-14, 17-18, 21-22, 25-26, 29-30, 33-34, 37-38, 41-42, oraz 45-46), jak i dla większych mocy, tj. $14 - 17$ W (ścieżki 3-4, 7-8, 11-12, 15-16, 19-20, 23-24, 27-28, 31-32, 35-36, 39-40, 43-44 oraz 47-48), w całym zakresie prędkości skanowania. Ich szerokość była stosunkowo równomierna, a granice względem powierzchni nieaktywowanej były wyraźne. Obserwacje mikroskopowe wskazywały na obecność ciągłej warstwy Cu o rozwiniętej strukturze powierzchni. Dla próbki PLA_MDAg10 przyjęty zakres parametrów zapewniał zatem stabilny efekt metalizowania.

Również w przypadku kompozytu PLA_MDAg20 zaobserwowano tworzenie się warstwy Cu w całym badanym zakresie parametrów, jednak w porównaniu z PLA_MDAg10 uzyskano większą liczbę miejsc o niejednorodnym pokryciu. Ścieżki były widoczne dla $V = 750 - 3500$ mm/s oraz $P = 8 - 17$ W, ale przy większych prędkościach skanowania, szczególnie $V = 2500 - 3500$ mm/s, oraz przy wyższych mocach, tj. $14 - 17$ W (ścieżki 31-32, 35-36, 39-40, 43-44 oraz 47-48), częściej występowały lokalne przebarwienia i ciemne punkty. Obszary te to prawdopodobnie miejsca lokalnej degradacji warstwy wierzchniej po aktywacji laserowej lub widoczne efekty niejednorodnego odsłonięcia mikrosfer. Oznacza to, że zwiększenie zawartości mikrosfer do 20% obj. nie uniemożliwiało metalizowania, ale powodowało większą wrażliwość powierzchni na parametry aktywacji.

Dla kompozytu PLA_MDAg30 ścieżki Cu również pozostawały widoczne w całym zakresie parametrów aktywacji, tj. dla $V = 750 - 3500$ mm/s i $P = 8 - 17$ W. W porównaniu z PLA_MDAg10 oraz PLA_MDAg20 obserwowano jednak większą niejednorodność powierzchni ścieżek. Dotyczyło to zwłaszcza wariantów o większej mocy, tj. $14 - 17$ W, oraz wyższych prędkości skanowania, tj. $2500 - 3500$ mm/s (ścieżki 31-32, 35-36, 39-40, 43-44 oraz 47-48), gdzie częściej widoczne były lokalne zgrubienia, przebarwienia oraz miejsca o nierównomiernym pokryciu Cu . Przy zawartości 30% obj. mikrosfer zwiększała się liczba cząstek obecnych w warstwie wierzchniej materiału, co mogło prowadzić lokalnie do odmiennego oddziaływania lasera na aktywowaną powierzchnię. W rezultacie nadal możliwe było wytwarzanie ścieżek Cu na powierzchni kompozytu PLA_MDAg30 jednak jakość otrzymywanej warstwy Cu była niższa niż w przypadku próbek o mniejszej zawartości mikrosfer.

Najmniej równomierne pokrycie aktywowanych ścieżek warstwą Cu spośród kompozytów na podstawie PLA uzyskano dla próbki PLA_MTA30. Ścieżki były widoczne, jednak ich kontrast względem tła był mniejszy niż w kompozytach z grupy PLA_MDAg. Dla mniejszych mocy, tj. $8 - 11$ W w zakresie $V = 750 - 3500$ mm/s (ścieżki 1-2, 5-6, 9-10, 13-14,



17-18, 21-22, 25-26, 29-30, 33-34, 37-38, 41-42 oraz 45-46), ścieżki były mniej wyraźne i miejscami wykazywały nieciągłości. Przy większych mocach, tj. 14 - 17 W (ścieżki 3-4, 7-8, 11-12, 15-16, 19-20, 23-24, 27-28, 31-32, 35-36, 39-40, 43-44 oraz 47-48), ścieżki pozostawały widoczne, ale ich granice były słabiej zarysowane niż w kompozytach PLA_MDAg10, PLA_MDAg20 i PLA_MDAg30. Obserwacje mikroskopowe wskazywały na mniej jednolite pokrycie powierzchni *Cu* oraz większy udział miejsc, w których widoczna była powierzchnia podłoża lub lokalne przebarwienia po obróbce laserowej.

Różnica w efektach metalizowania pomiędzy PLA_MDAg30 i PLA_MTA30 wskazuje, że przy tej samej zawartości mikrosfer, wynoszącej 30% obj., rodzaj warstwy biomimetycznej wpływał na przebieg aktywacji i późniejszego metalizowania. Mikrosfery MDAg, zawierające warstwę PDA/Ag, sprzyjały uzyskaniu bardziej widocznych i lepiej wydzielonych ścieżek *Cu* niż mikrosfery MTA30, zawierające warstwę PTA/Ag. Może to wynikać z większej efektywności immobilizacji i redukcji Ag na warstwie PDA oraz z większej liczby miejsc katalitycznych dostępnych po aktywacji laserowej. W przypadku MTA30 mniejsza efektywność warstwy PTA/Ag mogła skutkować mniej równomiernym inicjowaniem metalizowania oraz mniej jednolitym tworzeniem warstwy *Cu*.

Analiza wszystkich obrazów wskazuje, że efekt metalizowania zależał od stopnia aktywacji warstwy wierzchniej kompozytu. Przy warunkach odpowiadających mniejszej wartości P/V , np. dla PLA przy $P = 8 - 11$ W i $V = 2500 - 3500$ mm/s (ścieżki 29-30, 33-34, 37-38, 41-42 oraz 45-46), a także dla ABS przy $P = 2 - 4$ W i $V = 750 - 1000$ mm/s (ścieżki 5 - 6, 9-10), ścieżki były mniej kontrastowe, a miejscami obserwowano fragmenty o słabszym pokryciu *Cu*. Można to wiązać z niewystarczającym odsłonięciem mikrosfer aktywowanych Ag lub zbyt małą liczbą dostępnych miejsc inicjujących tworzenie warstwy *Cu*.

Przy warunkach o średniej wartości P/V , np. dla PLA przy $P = 11 - 14$ W i $V = 1500 - 2750$ mm/s (ścieżki 14-15, 18-19, 22-23, 26-27, 30-31, 34-35, 38-39, 42-43 oraz 46-47), a także dla ABS przy $P = 6-12$ W i $V = 1000-2250$ mm/s (ścieżki 11-30), uzyskiwano najbardziej równomierne ścieżki, o wyraźnych granicach i dobrej ciągłości. W tym zakresie energia dostarczana do powierzchni była wystarczająca do aktywowania warstwy wierzchniej i odsłonięcia miejsc katalitycznych, ale nie powodowała jeszcze nadmiernego uszkodzenia powierzchni kompozytu.

Przy warunkach odpowiadających większej wartości P/V , np. dla PLA przy $P = 17$ W i $V = 750 - 1500$ mm/s (ścieżki 4, 8, 12, 16), a także dla ABS przy $P = 8$ W i $V = 500 - 750$ mm/s (ścieżki 4, 8) lub $P = 16$ W i $V = 2000 - 2500$ mm/s (ścieżki 28, 32 oraz 36), częściej obserwowano lokalne przebarwienia, zgrubienia i niejednorodną strukturę powierzchni



ścieżek. Można to wiązać z intensywniejszym oddziaływaniem cieplnym lasera na warstwę wierzchnią kompozytu, prowadzącym do lokalnej degradacji osnowy, nierównomiernego odsłaniania mikrosfer albo powstaniem miejsc o różnym stopniu rozwinięcia powierzchni.

Porównanie wszystkich badanych próbek wskazuje, że najbardziej równomierny obraz ścieżek w ocenie makroskopowej i mikroskopowej uzyskano dla kompozytów PLA_MDAg10 oraz ABS_MTA_g30. Ocena ta dotyczyła głównie widoczności i odgraniczenia ścieżek, natomiast ilościową ocenę grubości oraz rozciągłości warstwy Cu przeprowadzono w dalszej części pracy metodą profilometryczną. Dla tych materiałów ścieżki Cu były najbardziej równomierne, wyraźnie widoczne i dobrze odgraniczone od powierzchni nieaktywowanej. Kompozyty PLA_MDAg20 i PLA_MDAg30 również umożliwiały tworzenie warstwy Cu w szerokim zakresie parametrów, ale większa liczba lokalnych przebarwień, zgrubień i miejsc o zmiennym stopniu pokrycia wskazuje, że wzrost zawartości mikrosfer zwiększał niejednorodną odpowiedź na obróbkę laserową. Oznacza to, że samo zwiększenie udziału mikrosfer nie poprawiało jednoznacznie jakości warstwy Cu, mimo że zapewniało większą liczbę potencjalnych miejsc aktywnych.

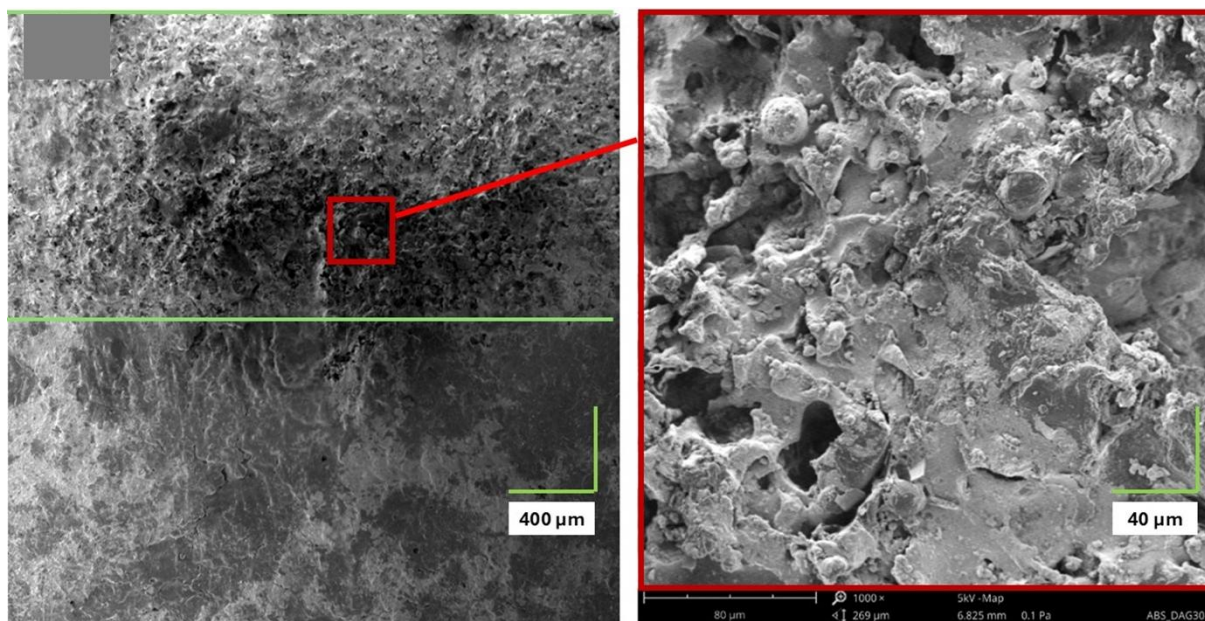
Kompozyt ABS_MDAg30 wykazywał zdolność do selektywnego metalizowania, jednak uzyskana warstwa Cu była mniej równomierna niż w przypadku ABS_MTA_g30. Najmniej korzystną jakość ścieżek uzyskano dla próbki PLA_MTA_g30, dla której warstwa Cu była mniej kontrastowa, słabiej odgraniczona od tła i bardziej niejednorodna niż w kompozytach PLA_MDAg. Wynik ten pozostaje zgodny z wcześniejszymi obserwacjami wskazującymi, że układy zawierające mikrosfery MDAg dają lepsze efekty selektywnego metalizowania PLA niż układy zawierające mikrosfery MTA_g.

Uzyskane wyniki potwierdzają, że zawężenie parametrów aktywacji laserowej w drugim etapie pozwoliło na uzyskanie zadowalających efektów procesu selektywnego metalizowania badanych kompozytów. Jednocześnie obserwacje makroskopowe i mikroskopowe wskazują, że jakość ścieżek Cu zależała od rodzaju osnowy, zawartości mikrosfer oraz rodzaju warstwy biomimetycznej obecnej na powierzchni mikrosfer. W przypadku układów MDAg warstwa PDA/Ag sprzyjała uzyskaniu bardziej równomiernych ścieżek Cu w osnowie PLA, natomiast w przypadku ABS korzystniejsze efekty uzyskano dla układu MTA_g. Oznacza to, że skuteczność metalizowania była zależna od jednoczesnego wpływu właściwości osnowy, rozmieszczenia mikrosfer w warstwie wierzchniej oraz dostępności miejsc katalitycznych po aktywacji laserowej.

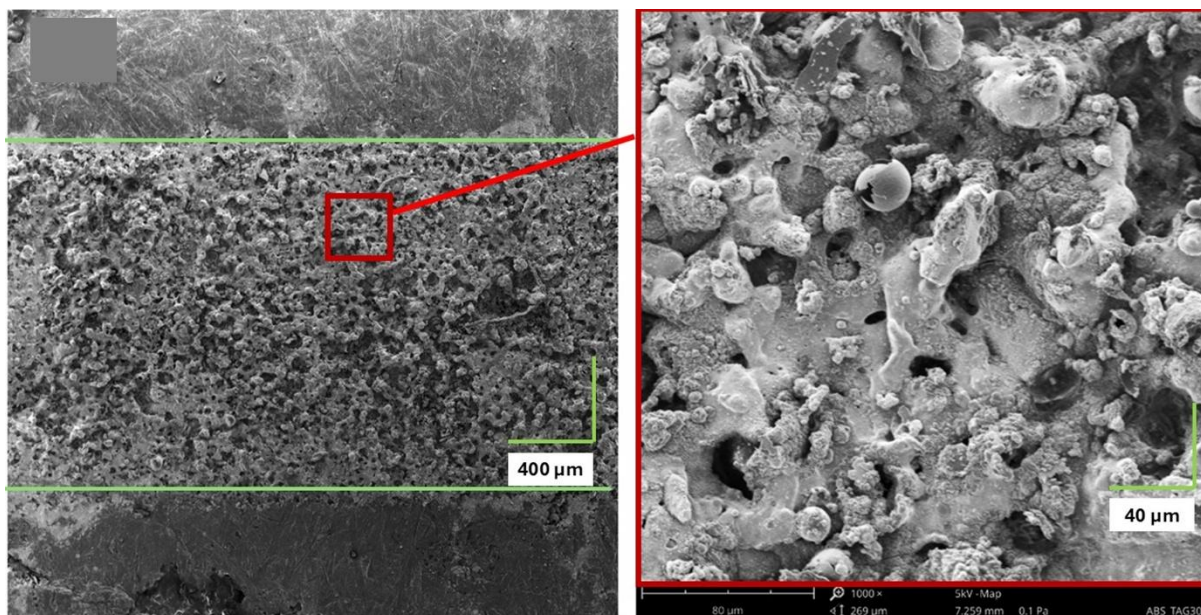


6.3.12. Analiza SEM/EDS metalizowanych kompozytów

Obserwacje SEM miały na celu wizualną ocenę stopnia pokrycia powierzchni warstwą Cu, jej jednorodności oraz odgraniczenia ścieżki od obszaru nieaktywowanego. W pierwszej kolejności oceniono kompozyty na osnowie ABS, których obrazy SEM przedstawiono na rys. 6.38 oraz 6.39.



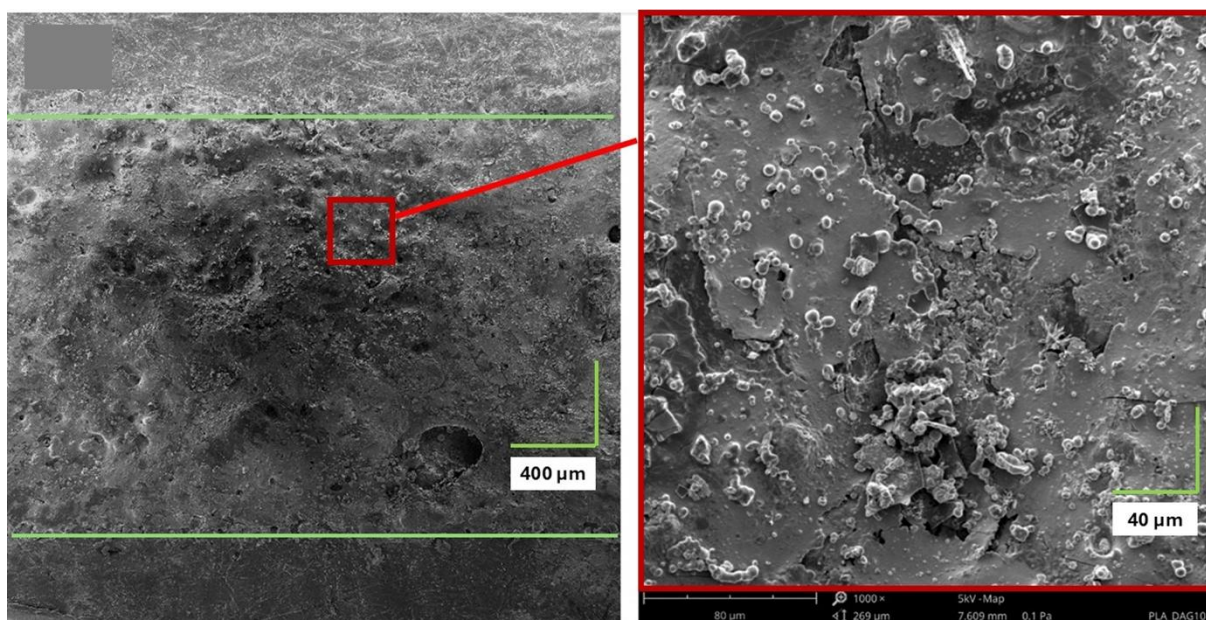
Rys. 6.38. Obrazy SEM kompozytu ABS_MDAg30 po metalizowaniu bezprądowym



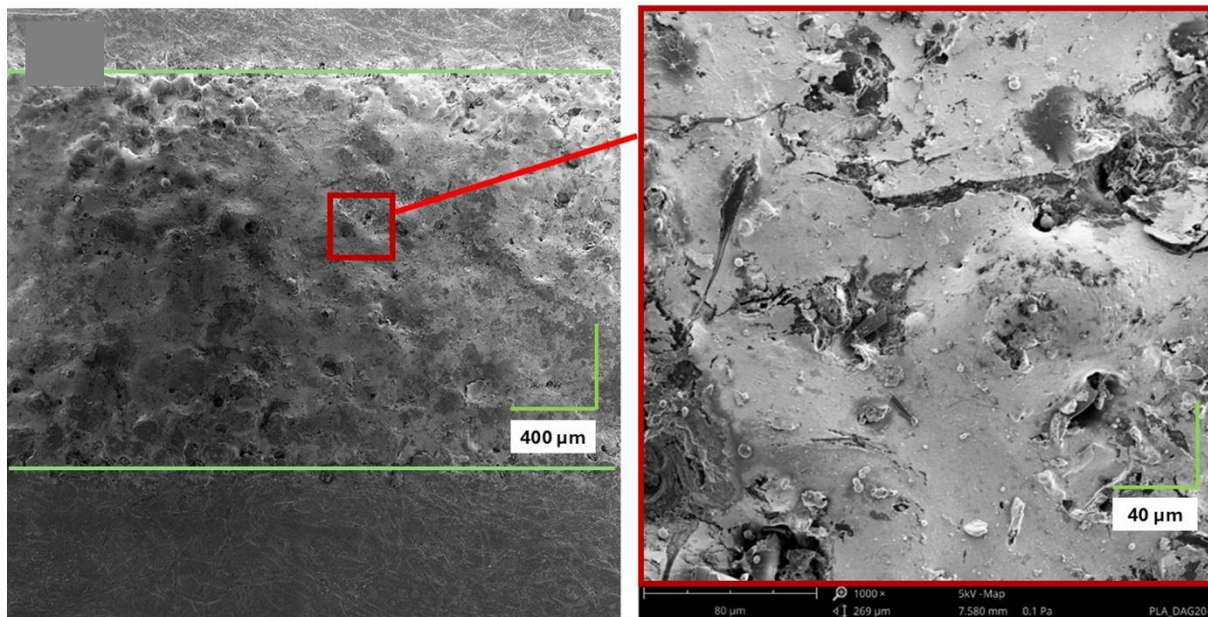
Rys. 6.39. Obrazy SEM kompozytu ABS_MTAg30 po metalizowaniu bezprądowym

Po metalizowaniu bezprądowym na powierzchni kompozytów ABS widoczne były ścieżki *Cu*. W próbce ABS_MDAG30 (rys. 6.38) warstwa *Cu* była nieregularna, z miejscami o różnym stopniu pokrycia i wyraźnym zróżnicowaniem struktury powierzchni. Dla próbki ABS_MTAG30 (rys. 6.39) uzyskano bardziej jednolite pokrycie *Cu*, jednak również w tym przypadku obserwowano lokalne nieciągłości w osadzonej warstwie *Cu*. Wyniki te wskazują, że oba kompozyty na osnowie ABS umożliwiały wytworzenie ścieżek *Cu*, lecz uzyskane warstwy charakteryzowały się ograniczoną równomiernością.

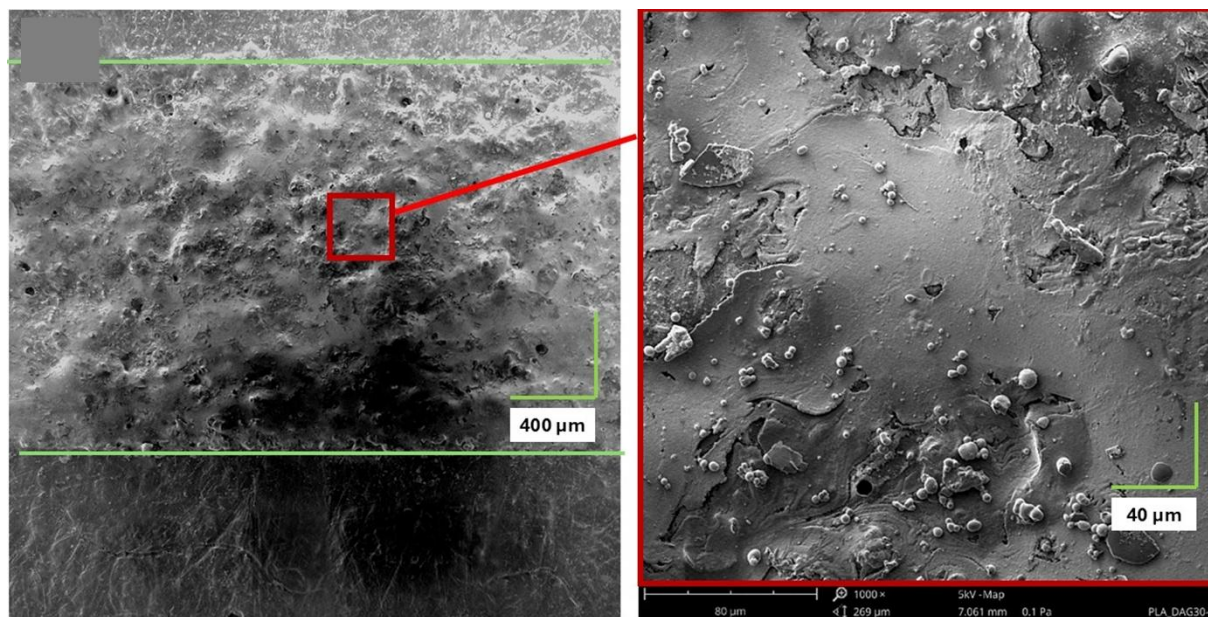
Obrazy SEM ścieżek *Cu* otrzymanych na kompozytach PLA_MDAG10, PLA_MDAG20, PLA_MDAG30 i PLA_MTAG30 przedstawiono na rys. 6.40-6.43.



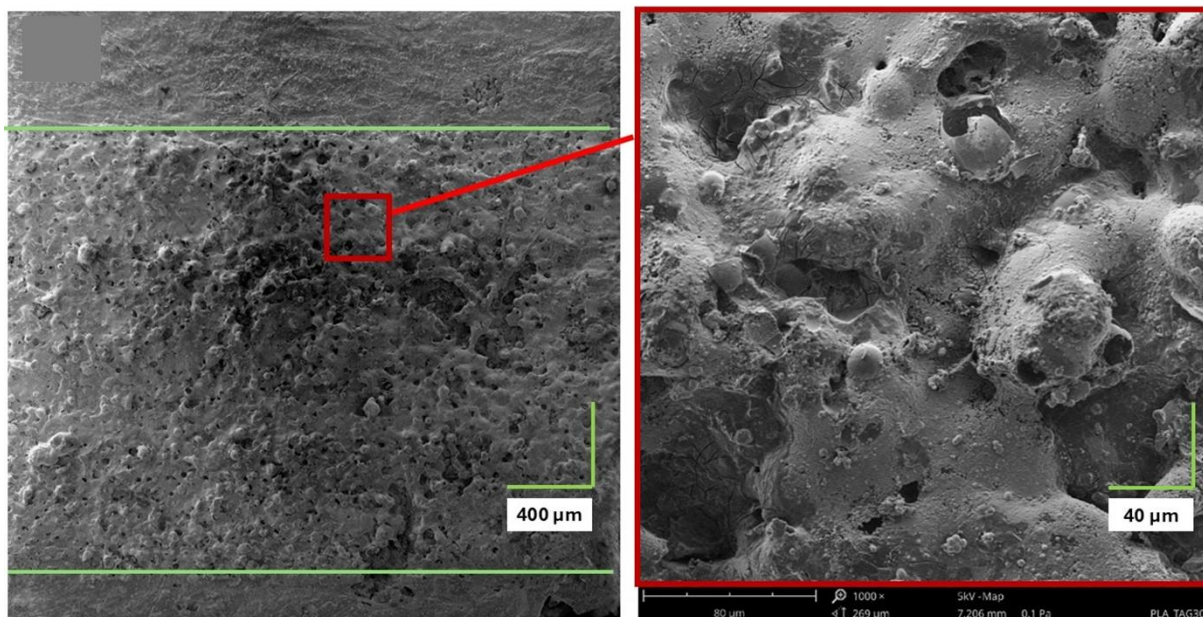
Rys. 6.40. Obrazy SEM kompozytu PLA_MDAG10 po metalizowaniu bezprądowym



Rys. 6.41. Obrazy SEM kompozytu PLA_MDAg20 po metalizowaniu bezprądowym



Rys. 6.42. Obrazy SEM kompozytu PLA_MDAg30 po metalizowaniu bezprądowym



Rys. 6.43. Obrazy SEM kompozytu PLA_MTA30 po metalizowaniu bezprądowym

W kompozytach na osnowie PLA warstwa *Cu* miała inny charakter niż w kompozytach ABS. Ścieżki były bardziej równomierne, lepiej odgraniczone od obszaru nieaktywowanego i wykazywały bardziej ciągłe pokrycie powierzchni. Dla PLA_MDAg10 (rys. 6.40) otrzymano jednorodną warstwę *Cu* o wyraźnym przebiegu ścieżki. W przypadku PLA_MDAg20 (rys. 6.41) i PLA_MDAg30 (rys. 6.42) powierzchnia ścieżek była bardziej rozwinięta, lecz nadal zachowywała dobrą jednorodność pokrycia. Dla PLA_MTA30 (rys. 6.43) ścieżka również była wyraźna, chociaż lokalnie występowały różnice w strukturze warstwy *Cu*. W ocenie SEM kompozyty PLA wykazywały zatem lepszą jakość pokrycia *Cu* niż kompozyty ABS.

Lepsze efekty osadzania *Cu* na kompozytach PLA mogą wynikać z połączenia kilku czynników: wyższej zwilżalności powierzchni PLA przez wodną kąpiel miedziującą, większej polarności warstwy wierzchniej po aktywacji laserowej oraz bardziej równomiernego odsłonięcia mikrosfer w obszarach modyfikowanych laserowo. Wyniki te są zgodne z wcześniejszymi obserwacjami zwilżalności, w których kompozyty PLA wykazywały niższe wartości kąta zwilżania wodą i wyższy udział składowej polarnej swobodnej energii powierzchniowej niż kompozyty ABS. W praktyce mogło to sprzyjać lepszemu kontaktowi powierzchni z kąpielą miedziującą i bardziej równomiernemu wytwarzaniu warstwy *Cu*.

W celu potwierdzenia skuteczności metalizowania wykonano analizę EDS wybranych ścieżek *Cu*. Analiza ta umożliwiła identyfikację *Cu* jako głównego składnika warstwy



metalicznej oraz ocenę relacji pomiędzy sygnałami pochodzącymi od *Cu* i pierwiastków związanych z osnową polimerową. Wyniki zestawiono w tab. 6.29, a mapy rozkładu C, O, N i *Cu* przedstawiono na rys. 6.44.

Tab. 6.29. Wyniki analizy EDS wybranych ścieżek po metalizowaniu bezprądowym (udział atomowy, %)

Próbka	C	O	N	Cu
ABS_MDAg30	65,63	12,81	10,15	11,42
ABS_MTA30	62,69	18,56	8,39	10,36
PLA_MDAg10	46,53	28,15	6,02	19,30
PLA_MDAg20	57,71	20,80	6,45	15,04
PLA_MDAg30	55,66	18,50	5,69	20,15
PLA_MTA30	39,90	33,06	6,87	20,17

Analiza EDS ścieżek po metalizowaniu potwierdziła obecność *Cu* we wszystkich badanych próbkach. We wszystkich obszarach rejestrowano jednocześnie wyraźne sygnały C i O, co oznacza, że zakres oddziaływania wiązki elektronowej obejmował nie tylko warstwę *Cu*, lecz także materiał pod nią lub widoczny w lokalnych nieciągłościach. Badane ścieżki nie stanowiły zatem idealnie zwartej, grubej warstwy metalu, lecz warstwę osadzoną na rozwiniętej powierzchni kompozytu po aktywacji laserowej. Interpretacja ta jest zgodna z obserwacjami SEM, w których dla części próbek stwierdzono lokalne różnice pokrycia *Cu*.

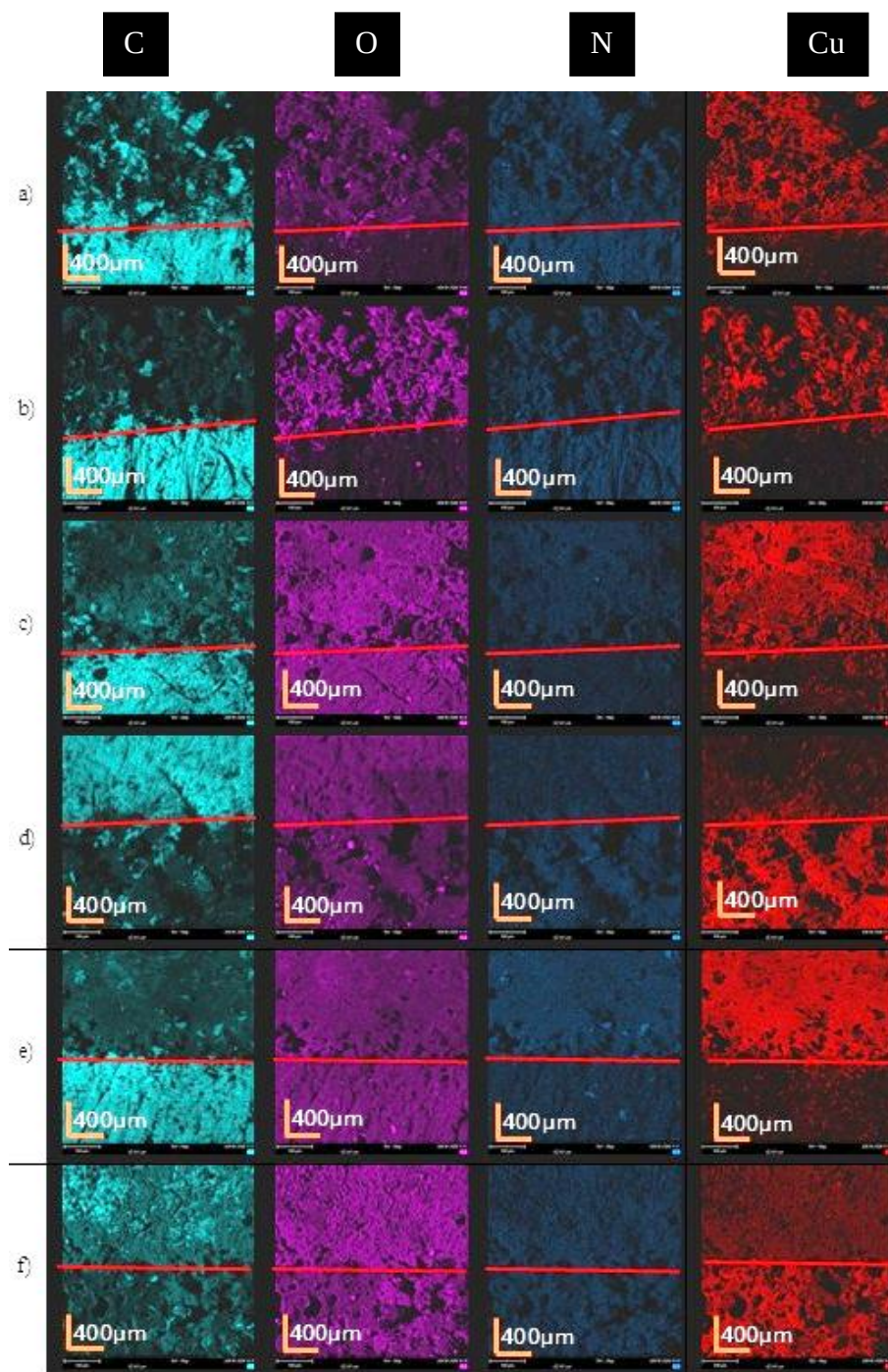
W kompozytach na osnowie ABS udział atomowy *Cu* wynosił 11,42 at.% dla ABS_MDAg30 oraz 10,36 at.% dla ABS_MTA30. Jednocześnie udział C wynosił odpowiednio 65,63 i 62,69 at.%. Tak wysokie wartości C przy niższym udziale *Cu* wskazują, że w analizowanym obszarze sygnał pochodzący od osnowy polimerowej miał duży udział w całkowitym sygnale EDS. Można to wiązać z mniejszą grubością lokalną warstwy *Cu*, jej większą niejednorodnością albo większym udziałem miejsc, w których wiązka elektronowa obejmowała również podłoże kompozytowe. Wniosek ten jest zgodny z obserwacjami SEM, które wskazywały na mniej równomierne pokrycie *Cu* w kompozytach ABS niż w kompozytach PLA.

W kompozytach na osnowie PLA udział atomowy *Cu* był wyższy niż w kompozytach ABS i wynosił 19,30 at.% dla PLA_MDAg10, 15,04 at.% dla PLA_MDAg20, 20,15 at.% dla PLA_MDAg30 oraz 20,17 at.% dla PLA_MTA30. Jednocześnie udział C był na ogół niższy niż w próbkach ABS, szczególnie dla PLA_MDAg10 i PLA_MTA30. Taki układ wyników wskazuje, że w analizowanym obszarze większą część sygnału EDS stanowił sygnał pochodzący od *Cu*, a mniejszą sygnał od osnowy polimerowej. Można to interpretować jako



efekt bardziej skutecznego pokrycia powierzchni ścieżek warstwą *Cu* w kompozytach na osnowie PLA.

Najniższy udział *Cu* wśród kompozytów PLA stwierdzono dla próbki PLA_MDAg20, dla której wynosił on 15,04 at.%. Jednocześnie próbka ta wykazywała najwyższy udział *C* w grupie kompozytów PLA, równy 57,71 at.%. Oznacza to, że w analizowanym obszarze tej próbki udział sygnału pochodzącego od osnowy lub podłoża kompozytowego był większy niż w przypadku PLA_MDAg10, PLA_MDAg30 i PLA_MTA30. Może to wynikać z lokalnie mniejszej grubości warstwy *Cu*, niejednorodności pokrycia albo wybranego miejsca analizy. Pomimo tego udział *Cu* w próbce PLA_MDAg20 pozostawał większy niż w kompozytach na osnowie ABS.



Rys. 6.44. Mapy rozkładu pierwiastków C, O, N i Cu dla ścieżek po metalizowaniu bezprądowym kompozytów: a) ABS_MDAg30, b) ABS_MTAg30, c) PLA_MDAg10, d) PLA_MDAg20, e) PLA_MDAg30 oraz f) PLA_MTAg30. Czerwona linia wyznacza granicę pomiędzy obszarem poddanym aktywacji laserowej a obszarem nieaktywowanym. Obszar aktywowany znajduje się powyżej czerwonej linii dla a-c i e oraz poniżej niej dla d i f.

Mapy rozkładu Cu potwierdziły selektywny charakter procesu metalizowania. Sygnał Cu był skoncentrowany głównie w obszarach ścieżek aktywowanych laserowo, natomiast poza



nimi był wyraźnie słabszy albo nie był obserwowany. Oznacza to, że sama obecność mikrosfer aktywowanych *Ag* w objętości kompozytu nie była wystarczająca do wytworzenia warstwy *Cu* poza obszarem oddziaływania lasera. Proces metalizowania zachodził przede wszystkim tam, gdzie aktywacja laserowa spowodowała odsłonięcie mikrosfer, zmianę struktury warstwy wierzchniej oraz lokalne udostępnienie miejsc katalitycznych.

Porównanie wyników EDS i obrazów SEM wskazuje, że korzystniejsze efekty metalizowania uzyskano dla materiałów na osnowie PLA. Pomimo mniejszego udziału *Ag* oznaczonego po aktywacji laserowej, kompozyty PLA wykazywały wyższy udział *Cu* po metalizowaniu oraz bardziej jednorodną strukturę powierzchni ścieżek. Oznacza to, że skuteczność metalizowania nie była kontrolowana wyłącznie przez zawartość *Ag*. Istotne znaczenie miały również: liczba odsłoniętych mikrosfer dostępnych dla kąpieli miedziującej, sposób rozwinięcia powierzchni po aktywacji laserowej, zwilżalność materiału oraz równomierność kontaktu powierzchni z roztworem metalizującym.

Podsumowując, obserwacje SEM i analiza EDS wykazały, że aktywacja laserowa prowadziła do miejscowej przebudowy warstwy wierzchniej kompozytów oraz odsłonięcia mikrosfer obecnych blisko powierzchni. Dla większości próbek dominował mechanizm związany z ablacyjnym usunięciem części osnowy i rozwinięciem powierzchni, natomiast w przypadku PLA_MTA_{g30} większe znaczenie miało stopienie i ponowne zestalenie warstwy wierzchniej. Po metalizowaniu bezprądowym warstwa *Cu* była obecna we wszystkich analizowanych ścieżkach, przy czym wyższą jednorodność i większy udział *Cu* stwierdzono dla kompozytów na osnowie PLA niż dla kompozytów na osnowie ABS. Mapy rozkładu *Cu* potwierdziły również selektywność procesu, ponieważ warstwa *Cu* była związana głównie z obszarami uprzednio aktywowanymi laserowo.

6.3.13. Profilometryczna ocena grubości warstwy *Cu*

Po potwierdzeniu obecności warstwy *Cu* metodą SEM/EDS wykonano pomiary profilometryczne, których celem było określenie grubości warstwy *Cu* wytworzonej na powierzchni ścieżek. Analiza profilometryczna stanowiła ilościowe uzupełnienie obserwacji mikroskopowych i umożliwiła wyznaczenie grubości osadzonej warstwy na podstawie porównania profili powierzchni rejestrowanych przed i po metalizowaniu bezprądowym.

Pomiary przeprowadzono dla kompozytów po aktywacji laserowej i po 60-minutowym metalizowaniu bezprądowym. Dla każdego analizowanego obszaru najpierw rejestrowano profil wysokościowy powierzchni po aktywacji laserowej, a następnie, po zakończeniu procesu metalizowania, wykonywano ponowny pomiar tego samego obszaru. Profile rejestrowano



w kierunku prostopadłym do przebiegu ścieżki *Cu*. Grubość warstwy *Cu* wyznaczano jako różnicę pomiędzy profilem powierzchni ścieżki po metalizowaniu a profilem tego samego obszaru przed metalizowaniem.

Należy zaznaczyć, że powierzchnia kompozytów po aktywacji laserowej charakteryzowała się rozwiniętą i niejednorodną topografią, obejmującą lokalne zagłębienia, wyniesienia i nieregularności warstwy wierzchniej. Z tego względu wartości grubości warstwy *Cu* należy traktować jako wartości średnie dla analizowanego obszaru, a wielkość odchylenia standardowego odzwierciedla zróżnicowanie lokalnej grubości warstwy.

Wartości grubości warstw *Cu* oraz zestawiono w tab. 6.30.

Tab. 6.30. Grubość warstw *Cu* po 60 min metalizowania bezprądowego

Próbka	Grubość warstwy <i>Cu</i> [μm]
ABS_MDAg30	$18,6 \pm 10,4$
ABS_MTAg30	$5,7 \pm 7,0$
PLA_MDAg10	$32,9 \pm 23,5$
PLA_MDAg20	$22,1 \pm 8,3$
PLA_MDAg30	$32,2 \pm 6,3$
PLA_MTAg30	$30,2 \pm 20,6$

Uzyskane wyniki wykazały, że grubość warstwy *Cu* zależała od rodzaju osnowy polimerowej oraz typu zastosowanych mikrosfer aktywowanych *Ag*. Dla kompozytów na osnowie ABS uzyskano mniejsze wartości grubości warstwy *Cu* niż dla kompozytów na osnowie PLA. W przypadku próbki ABS_MDAg30 średnia grubość warstwy wynosiła 18,6 μm , natomiast dla próbki ABS_MTAg30 jedynie 5,7 μm . Wyniki te wskazują, że w kompozytach ABS, szczególnie dla układu z mikrosferami MTA_g, osadzanie *Cu* było mniej intensywne.

W kompozytach na osnowie PLA uzyskano większe grubości warstwy *Cu*, mieszczące się w zakresie od 22,1 do 32,9 μm . Największą średnią grubość warstwy stwierdzono dla próbki PLA_MDAg10, dla której wynosiła ona 32,9 μm . Jednocześnie duże odchylenie standardowe wskazuje na znaczną niejednorodność lokalnej grubości warstwy. Z kolei dla próbki PLA_MDAg20 otrzymano najmniejszą wartość spośród kompozytów PLA, równą 22,1 μm .

Na szczególną uwagę zasługuje kompozyt PLA_MDAg30, dla którego uzyskano grubość warstwy *Cu* równą 32,2 μm . Oprócz jednej z największych wartości średnich próbka ta charakteryzowała się również najmniejszym odchyleniem standardowym spośród kompozytów PLA, co wskazuje na najbardziej równomierne osadzanie warstwy *Cu*. Wynik ten



jest zgodny z wcześniejszymi obserwacjami SEM/EDS, które wskazywały na jednorodne pokrycie powierzchni ścieżki oraz wysoki udział Cu w analizowanym obszarze.

Dla próbki PLA_MTA_g30 średnia grubość warstwy Cu wynosiła 30,2 μm . Mimo stosunkowo dużej wartości średniej, wysokie odchylenie standardowe wskazuje na znaczne zróżnicowanie lokalnej grubości warstwy. Można to powiązać z charakterem modyfikacji powierzchni podczas aktywacji laserowej, która w tym przypadku prowadziła do większego stopienia i ponownego zestalenia warstwy wierzchniej materiału, co sprzyjało powstawaniu bardziej niejednorodnej topografii podłoża.

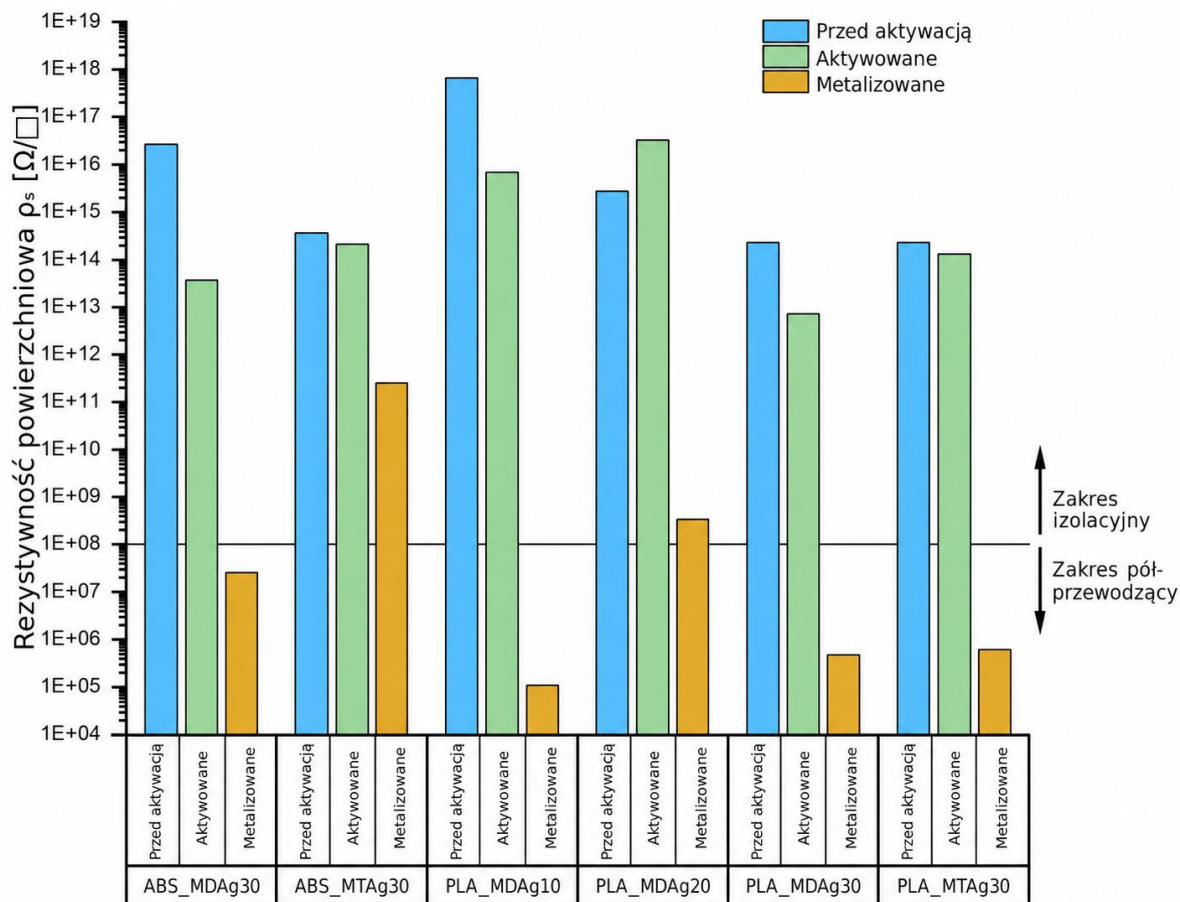
Porównanie wyników profilometrycznych wskazuje, że kompozyty na osnowie PLA sprzyjały tworzeniu grubszych warstw Cu niż kompozyty na osnowie ABS. Najkorzystniejszy wynik uzyskano dla kompozytu PLA_MDA_g30, dla którego stwierdzono jednocześnie dużą grubość warstwy oraz najmniejsze zróżnicowanie jej lokalnej wartości. Najmniejszą grubość warstwy Cu otrzymano natomiast dla próbki ABS_MTA_g30.

Wyniki profilometrii dobrze uzupełniają obserwacje SEM/EDS. Analiza SEM umożliwiła ocenę morfologii powierzchni ścieżek, EDS potwierdziła obecność Cu , natomiast profilometria pozwoliła na ilościowe określenie grubości osadzonej warstwy. Łączna analiza tych wyników potwierdza, że rodzaj osnowy polimerowej oraz typ mikrosfer aktywowanych Ag wpływały zarówno na możliwość metalizowania ścieżek, jak i na grubość powstającej warstwy Cu .

6.3.14. Właściwości elektryczne kompozytów

Celem badań było określenie wpływu aktywacji laserowej oraz bezprądowego metalizowania na właściwości elektryczne wybranych kompozytów. Analiza obejmowała oznaczenie rezystywności powierzchniowej (ρ_s) oraz rezystywności skrośnej (ρ_v) przed aktywacją laserową, po aktywacji promieniowaniem lasera Nd:YAG oraz po metalizowaniu bezprądowym. Pozwoliło to ocenić, czy opracowane materiały zachowują charakter izolacyjny w objętości, a jednocześnie umożliwiają lokalne uzyskanie przewodzących ścieżek Cu na powierzchni.

Na rys. 6.45 przedstawiono wartości ρ_s badanych kompozytów. Na wykresie zaznaczono orientacyjną granicę $\rho_s \approx 10^8 \Omega/sq$, rozdzielającą zakres rezystywności charakterystyczny dla materiałów izolacyjnych (nad linią) od zakresu rezystywności charakterystyczny dla materiałów o podwyższonym przewodnictwie powierzchniowym (pod linią).



Rys. 6.44. Wartości ρ_s kompozytów: (I) przed aktywacją laserową, (II) po aktywacji promieniowaniem Nd:YAG, (III) po metalizowaniu bezprądowym

Przed aktywacją laserową wszystkie badane kompozyty charakteryzowały się bardzo wysokimi wartościami ρ_s , rzędu $10^{14} - 10^{18} \Omega/\square$. Uzyskane wartości potwierdzają izolacyjny charakter powierzchni materiałów przed modyfikacją laserową. Sama obecność mikrosfer szklanych aktywowanych Ag w objętości kompozytu nie powodowała zatem warunków do utworzenia przewodzącej sieci na powierzchni materiału.

Zastosowanie aktywacji laserowej prowadziło zazwyczaj do obniżenia ρ_s o około 1 - 2 rzędy wielkości, jednak uzyskane wartości nadal pozostawały powyżej granicy $10^8 \Omega/\square$. Oznacza to, że również zastosowanie samego procesu aktywacji laserowej nie było wystarczające do wytworzenia ciągłych ścieżek przewodzących. Efekt ten pozostaje zgodny z obserwacjami SEM/EDS, które wykazały, że po aktywacji laserowej dochodziło głównie do zmian struktury warstwy wierzchniej kompozytu oraz lokalnego odsłonięcia mikrosfer zawierających Ag. Nie powstawała jednak jeszcze ciągła warstwa metaliczna zdolna do efektywnego przewodzenia prądu po powierzchni.



Zasadnicza zmiana właściwości elektrycznych następowała dopiero po metalizowaniu bezprądowym. W przypadku kompozytów na osnovie ABS próbka ABS_MDAg30 osiągała po metalizowaniu wartości ρ_s rzędu 10^7 - 10^8 Ω/sq . Oznacza to obniżenie rezystywności powierzchniowej do zakresu wskazującego na utworzenie ścieżki o podwyższonym przewodnictwie. Wynik ten potwierdza, że w przypadku ABS_MDAg30 warstwa *Cu*, mimo lokalnej niejednorodności obserwowanej na obrazach SEM, tworzyła połączenia umożliwiające przepływ prądu elektrycznego wzdłuż ścieżki.

Dla kompozytu ABS_MTAg30 wartości ρ_s po metalizowaniu pozostawały na poziomie około 10^{11} - 10^{12} Ω/sq , a więc powierzchnia zachowywała charakter izolacyjny mimo obecności *Cu* w obrazach SEM. Sama lokalna obecność metalu nie gwarantowała ciągłości elektrycznej na całej długości ścieżki. Pomiar ρ_s był wrażliwy na przerwy i słabe połączenia między fragmentami warstwy; uzyskana ścieżka nie zapewniała zatem dostatecznie niskiej rezystywności powierzchniowej w przyjętej geometrii pomiarowej. Zgodnie z wynikami EDS kompozyty ABS miały mniejszy udział atomowy *Cu* i większy udział sygnału podłoża niż większość kompozytów PLA.

W przypadku kompozytów na osnovie PLA po metalizowaniu obserwowano wyraźniejsze obniżenie ρ_s niż dla materiałów na osnovie ABS. Dla próbki PLA_MDAg10 wartości ρ_s kształtowały się na poziomie około 10^5 Ω/sq , natomiast dla PLA_MDAg30 mieściły się w zakresie 10^5 - 10^6 Ω/sq . Oznacza to, że w obu przypadkach metalizowanie doprowadziło do utworzenia ścieżek o znacznie większym przewodnictwie powierzchniowym niż w kompozytach ABS. Wynik ten pozostaje zgodny z obserwacjami SEM, w których dla kompozytów PLA_MDAg10 i PLA_MDAg30 stwierdzono bardziej równomierne pokrycie powierzchni warstwą *Cu* oraz lepsze odgraniczenie ścieżek od obszarów nieaktywowanych. Potwierdzają to również wyniki EDS, w których udział atomowy *Cu* dla PLA_MDAg10 i PLA_MDAg30 wynosił odpowiednio 19,30 i 20,15 at.%, a więc był wyraźnie większy niż dla kompozytów na osnovie ABS.

Dla próbki PLA_MDAg20 wartości ρ_s po metalizowaniu osiągały poziom około 10^8 - 10^9 Ω/sq , a więc w zakresie przyjętej granicy pomiędzy materiałem izolacyjnym a materiałem o podwyższonym przewodnictwie powierzchniowym. W interpretacji uzyskanego wyniku pomocna będzie wcześniej przeprowadzona analiza SEM/EDS. W obrazach powierzchni ścieżek PLA_MDAg20 obserwowano lokalne zróżnicowanie pokrycia *Cu*, a udział atomowy *Cu* oznaczony metodą EDS wynosił 15,04 at.%, czyli był najniższy spośród kompozytów PLA. Jednocześnie udział *C* był najwyższy w grupie PLA i wynosił 57,71 at.%. Oznacza to większy udział sygnału pochodzącego od osnowy lub podłoża

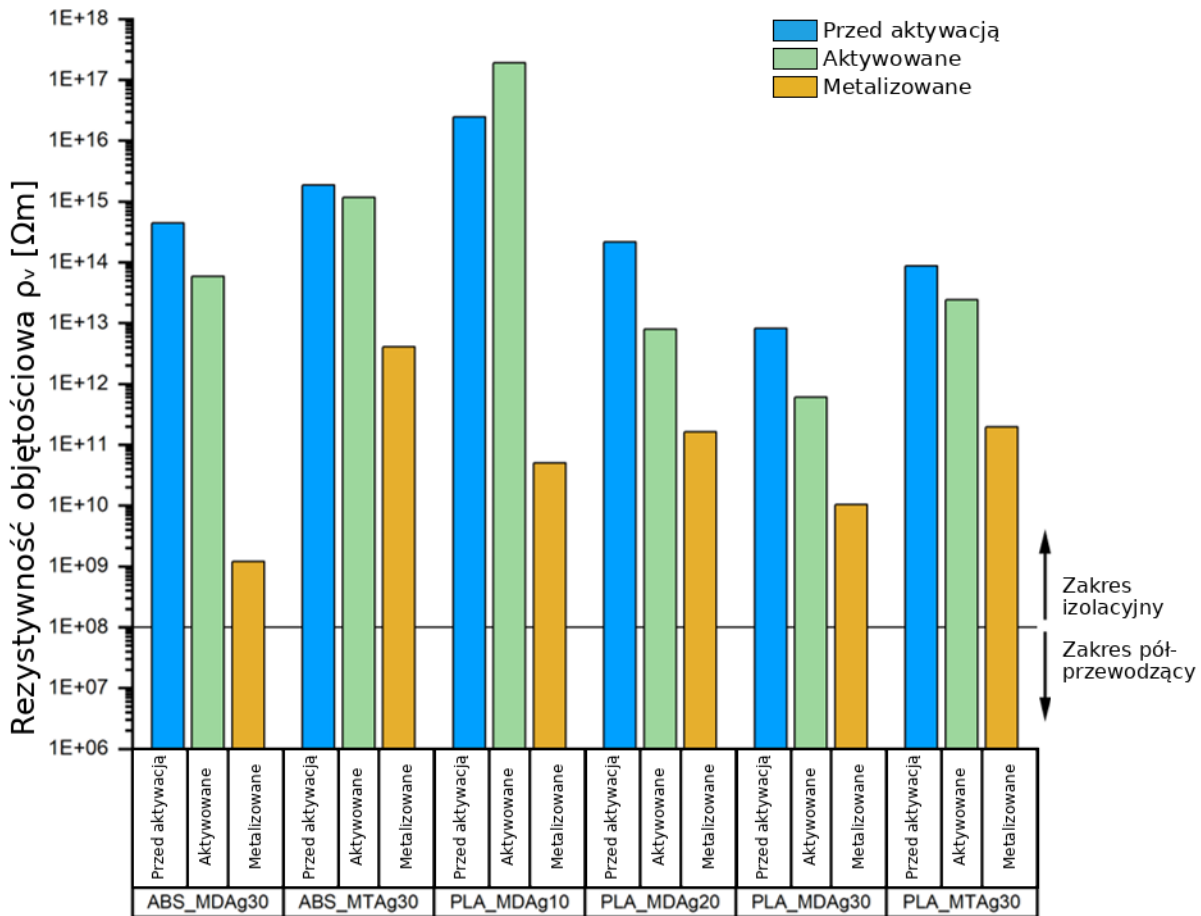


kompozytowego, co może wskazywać na lokalnie mniejszą grubość warstwy Cu lub większą liczbę nieciągłości warstwy. Taki charakter powierzchni dobrze tłumaczy wyższą wartość ρ_S dla PLA_MDAG20 w porównaniu z PLA_MDAG10 i PLA_MDAG30.

Kompozyt PLA_MTAG30 po metalizowaniu osiągał wartości ρ_S rzędu $10^5 - 10^6 \Omega/sq$, porównywalne z próbką PLA_MDAG30. Oznacza to, że mimo obserwowanych różnic w strukturze powierzchni po aktywacji laserowej, w tym większego udziału stopienia warstwy wierzchniej zamiast typowej ablacji, proces metalizowania umożliwił wytworzenie ścieżek o podwyższonym przewodnictwie powierzchniowym. Wynik ten jest zgodny z analizą EDS po metalizowaniu, w której dla PLA_MTAG30 udział atomowy Cu wynosił 20,17 at.%, czyli był jednym z najwyższych w całej serii.

Porównanie wartości ρ_S wskazuje zatem, że najniższe rezystywności powierzchniowe po metalizowaniu uzyskano dla kompozytów na osnowie PLA, zwłaszcza PLA_MDAG10, PLA_MDAG30 i PLA_MTAG30. Związane jest to z większą jednorodnością warstwy Cu oraz z wyższymi udziałami atomowymi Cu . Korzystniejsze właściwości elektryczne kompozytów PLA wynikały prawdopodobnie z lepszej zwilżalności powierzchni przez wodną kąpiel miedziującą, co przełożyło się na bardziej równomierny kontakt roztworu z obszarem aktywowanym i doprowadziło do skuteczniejszego tworzenia ciągłej warstwy Cu na ścieżkach. W przypadku kompozytów ABS nawet lokalnie widoczna warstwa Cu nie zawsze zapewniała ciągłość elektryczną w skali całej ścieżki.

Na rys. 6.46 przedstawiono wyniki pomiarów ρ_V badanych kompozytów. Podobnie jak w przypadku ρ_S , na wykresie zaznaczono orientacyjną granicę $\rho_V = 10^8 \Omega \cdot m$, rozdzielającą zakres typowy dla materiałów izolacyjnych od zakresu materiałów o niższej rezystywności skrośnej.



Rys. 6.45. Wartości ρ_v kompozytów: (I) przed aktywacją laserową, (II) po aktywacji laserowej, (III) po metalizowaniu bezprądowym

Przed aktywacją laserową wszystkie kompozyty wykazywały bardzo wysokie wartości ρ_v , rzędu 10^{13} – 10^{16} $\Omega\cdot m$. Potwierdza to izolacyjny charakter materiałów w całej objętości. Otrzymane wyniki są zgodne z założeniem projektowym, zgodnie z którym mikrosfery szklane aktywowane Ag miały umożliwiać selektywne metalizowanie powierzchni po aktywacji laserowej, ale nie miały tworzyć przewodzącej sieci w całej objętości kompozytu.

Zastosowanie aktywacji laserowej prowadziło do obniżenia ρ_v o około 1–2 rzędy wielkości, jednak wartości te nadal pozostawały znacznie powyżej granicy 10^8 $\Omega\cdot m$. Oznacza to, że aktywacja promieniowaniem laserowym nie powodowała zasadniczej zmiany właściwości elektrycznych objętości materiału. Zmiany obserwowane po aktywacji należy wiązać głównie ze zmianą struktury warstwy wierzchniej, odsłonięciem części mikrosfer oraz miejscową karbonizacją. Nie prowadziły one jednak do powstania przewodzących połączeń w kierunku prostopadłym do powierzchni.



Dla próbki PLA_MDAg10 po aktywacji zaobserwowano niewielki wzrost ρ_V , do poziomu zbliżonego do $10^{17} \Omega \cdot m$. Zjawisko to może wynikać z lokalnych różnic struktury w miejscu pomiaru lub ze zmian warstwy wierzchniej powstałych podczas oddziaływania promieniowania laserowego. Ponieważ jednak pomiar ρ_V dotyczy przewodzenia przez przekrój próbki, a aktywacja laserowa modyfikuje jedynie warstwę powierzchniową, obserwowane odchylenie należy traktować jako zmianę lokalną, niewpływającą na ogólny wniosek o izolacyjnym charakterze objętości materiału.

Po metalizowaniu bezprądowym wszystkie badane kompozyty wykazywały spadek ρ_V , jednak nawet po wytworzeniu warstwy Cu wartości ρ_V pozostawały wysokie. Dla kompozytów na osnowie PLA wynosiły one na ogół około $10^{10} - 10^{11} \Omega \cdot m$, natomiast dla kompozytów na osnowie ABS około $10^{10} - 10^{12} \Omega \cdot m$. Najniższe wartości ρ_V uzyskano dla próbek PLA_MDAg10 i PLA_MDAg30, nieco wyższe dla PLA_MDAg20 i PLA_MTA30, a najwyższe dla materiałów na osnowie ABS. Tendencja ta pozostaje zgodna z wynikami ρ_S oraz obserwacjami SEM/EDS, które wskazywały na bardziej efektywne pokrycie powierzchni warstwą Cu w kompozytach PLA niż w kompozytach ABS.

Pomimo obniżenia ρ_V po metalizowaniu wszystkie próbki utrzymywały wartości powyżej granicy $10^8 \Omega \cdot m$. Oznacza to, że metalizowanie bezprądowe prowadziło do zmiany właściwości elektrycznych głównie w warstwie powierzchniowej, bez przekształcenia całej objętości kompozytu w materiał przewodzący. Wynik ten jest zgodny z mapami EDS po metalizowaniu, które wskazywały, że sygnał Cu był skoncentrowany przede wszystkim w obszarach ścieżek aktywowanych laserowo, natomiast poza nimi warstwa Cu nie tworzyła ciągłego pokrycia. Uzyskane wyniki potwierdzają selektywność zastosowanej metody.

Należy podkreślić, że rezystancja ścieżek mierzona multimetrem w pierwszym etapie oraz rezystywność powierzchniowa ρ_S oznaczana zestawem elektrod w drugim etapie są odmiennymi wielkościami, wyznaczanymi przy innej geometrii i sposobie kontaktu elektrod. Ich wartości bezwzględnych nie należy bezpośrednio porównywać: pomiary rezystancji służyły selekcji okna procesowego, natomiast pomiary ρ_S porównaniu materiałów w ujednoliconym układzie pomiarowym.

Zestawienie wyników ρ_S i ρ_V prowadzi do wniosku, że przewodzenie prądu elektrycznego w badanych materiałach zachodziło przede wszystkim w obszarze zmetalizowanych ścieżek powierzchniowych, natomiast objętość kompozytów pozostawała elektrycznie izolująca. Obniżenie ρ_S po metalizowaniu, przy jednoczesnym utrzymaniu wysokiej ρ_V , potwierdza, że opracowane materiały spełniają podstawowe założenie funkcjonalne: umożliwiają lokalne wytworzenie ścieżek Cu bez utraty izolacyjnego charakteru



całej objętości materiału. Taka kombinacja właściwości jest korzystna z punktu widzenia zastosowań w strukturach typu 3D-MID, w których materiał polimerowy pełni funkcję nośną i izolacyjną, a przewodzenie powinno być ograniczone do zdefiniowanych obszarów powierzchni.

6.3.15. Wnioski z drugiego etapu badań zasadniczych

Na podstawie wyników uzyskanych w drugim etapie badań zasadniczych sformułowano następujące wnioski:

1. Oznaczenia gęstości wykazały, że badane kompozyty osiągały wartości 1,21 - 1,44 g/cm³. Dla osnowy ABS wprowadzenie mikrosfer zwiększało gęstość względem materiału referencyjnego, natomiast dla PLA zależność nie była monotoniczna. Wyniki potwierdzają możliwość utrzymania gęstości zbliżonej do osnowy w porównaniu z kompozytami zawierającymi duży udział gęstego napelnacza metalicznego; nie dowodzą jednak obniżenia gęstości każdego kompozytu względem odpowiadającej mu osnowy.
2. Analiza termogravimetryczna wykazała, że wprowadzenie mikrosfer MDAg i MTAg obniżało stabilność termiczną kompozytów względem osnów referencyjnych. Efekt był wyraźniejszy dla PLA niż dla ABS. W układach ABS różnice między kompozytami były niewielkie, natomiast dla PLA wartości $T_{5\%}$ i $T_{10\%}$ i $T_{\max}$ zależały zarówno od zawartości mikrosfer, jak i rodzaju ich warstwy powierzchniowej.
3. Wyniki DSC wykazały, że w kompozytach na osnowie ABS obecność mikrosfer MDAg i MTAg nie wpływała istotnie na położenie przejść szklistych. Obserwowane różnice dotyczyły przede wszystkim wartości Δc_p . W kompozytach na osnowie PLA obecność mikrosfer prowadziła natomiast do wzrostu T_g , obniżenia T_{cc} oraz zmian wartości ΔH_{cc} , ΔH_m i X_c , co potwierdza wpływ napelnacza na przebieg krystalizacji i udział fazy krystalicznej w PLA.
4. Analiza FTIR potwierdziła, że podstawowa struktura chemiczna osnów ABS i PLA została zachowana po wprowadzeniu mikrosfer aktywowanych Ag. Widma kompozytów zachowywały zasadnicze cechy charakterystyczne dla odpowiednich osnów polimerowych, natomiast obserwowane różnice dotyczyły głównie intensywności wybranych pasm absorpcyjnych.
5. Oznaczenia MFR wykazały, że kompozyty ABS zachowywały wartości zbliżone do osnowy referencyjnej, natomiast w kompozytach PLA wzrost zawartości mikrosfer systematycznie obniżał MFR, wskazując na większy opór przepływu stopu. We



- wszystkich wariantach uzyskano mierzalny przepływ w warunkach badania, lecz przydatność do konkretnej techniki przetwórstwa wymaga odrębnej weryfikacji technologicznej.
6. Badania zwilżalności i swobodnej energii powierzchniowej wykazały, że dodatek mikrosfer aktywowanych *Ag* wpływał na właściwości powierzchniowe kompozytów. W przypadku materiałów na osnowie PLA obserwowano obniżenie całkowitej swobodnej energii powierzchniowej przy jednoczesnej zmianie relacji pomiędzy składową dyspersyjną i polarną. W kompozytach na osnowie ABS efekt ten był silniejszy i prowadził do wyraźnego wzrostu hydrofobowego charakteru powierzchni, co mogło ograniczać kontakt materiału z wodną kąpielą miedziującą.
 7. Badania właściwości mechanicznych przy statycznym rozciąganiu wykazały, że wprowadzenie mikrosfer aktywowanych *Ag* prowadziło do obniżenia parametrów mechanicznych kompozytów na osnowie ABS i PLA. W materiałach na osnowie PLA przy zawartości 10 i 20% obj. mikrosfer zachowana została jeszcze ograniczona zdolność do przenoszenia obciążeń, jednak wszystkie podstawowe parametry mechaniczne były niższe niż dla czystej osnowy. Przy zawartości 30% obj. obserwowano wyraźne osłabienie materiału i większą skłonność do kruchego zniszczenia. W kompozytach na osnowie ABS wysoka zawartość mikrosfer prowadziła do silnego ograniczenia zarówno wytrzymałości, jak i zdolności materiału do odkształcenia przed zniszczeniem.
 8. Analiza udarności metodą Charpy'ego wykazała, że mikrosfery aktywowane *Ag* wyraźnie obniżały odporność kompozytów na obciążenia udarowe. Efekt był szczególnie silny przy 30% obj. napelnacza, a najmniejszą udarność stwierdzono dla PLA_MTA_{g30}. Wynik jest zgodny z obecnością znacznego udziału sztywnej, nieciągłej fazy w postaci pustych cząstek oraz z ograniczeniem udziału osnowy zdolnej do pochłaniania energii.
 9. Wyniki DMA wykazały, że mikrosfery aktywowane *Ag* wpływały na poziom modułu zachowawczego E' oraz na zdolność materiałów do tłumienia odkształceń. W kompozytach na osnowie ABS wprowadzenie 30% obj. mikrosfer prowadziło do obniżenia E' oraz zmniejszenia wartości $\tan\delta_{max}$ względem czystego polimeru. W materiałach na osnowie PLA wpływ napelnacza był bardziej zróżnicowany. Dla kompozytu PLA_MDA_{g20} stwierdzono wzrost E' w temperaturze 30°C względem czystego PLA, natomiast dla PLA_MDA_{g10}, PLA_MDA_{g30} i PLA_MTA_{g30} wartości E' były niższe niż dla osnowy. Temperatury T_g wyznaczone z maksimum piku $\tan\delta$



ulegały jedynie niewielkim przesunięciom i nie różnicowały wyraźnie poszczególnych kompozytów.

10. Zastosowane parametry aktywacji laserowej oraz 60-minutowy czas metalizowania bezprądowego umożliwiły wytworzenie selektywnie metalizowanych ścieżek na badanych kompozytach na osnowie ABS i PLA. Na podstawie oceny makroskopowej i mikroskopowej ustalono, że najlepsze jakościowo ścieżki uzyskano dla kompozytów PLA_MDAg10 oraz ABS_MTA30. Kompozyty PLA_MDAg20 i PLA_MDAg30 również umożliwiały skuteczne tworzenie warstwy Cu , jednak wzrost zawartości mikrosfer zwiększał podatność warstwy wierzchniej na lokalnie niejednorodną odpowiedź na obróbkę laserową. W przypadku PLA_MTA30 ścieżki były mniej jednorodne, co wskazuje na odmienny sposób modyfikacji warstwy wierzchniej tego kompozytu.
11. Obserwacje SEM oraz analiza EDS potwierdziły, że aktywacja laserowa prowadziła do zmiany struktury warstwy wierzchniej i odsłonięcia mikrosfer obecnych blisko powierzchni kompozytów. Dla większości próbek dominował mechanizm związany z częściowym usunięciem osnowy i rozwinięciem powierzchni, natomiast w przypadku PLA_MTA30 większe znaczenie miało stopienie i ponowne zestalenie warstwy wierzchniej. Po metalizowaniu bezprądowym obecność Cu potwierdzono we wszystkich analizowanych ścieżkach. Wyższą jednorodność pokrycia oraz większy udział Cu stwierdzono dla kompozytów na osnowie PLA niż dla kompozytów na osnowie ABS.
12. Pomiar rezystywności wykazały, że po metalizowaniu najniższe wartości ρ_s uzyskano dla PLA_MDAg10, PLA_MDAg30 i PLA_MTA30 (około 10^5 - $10^6 \Omega/sq$), podczas gdy ρ_v pozostała wysoka, na ogół około 10^{10} - $10^{11} \Omega \cdot m$ dla kompozytów PLA i 10^{10} - $10^{12} \Omega \cdot m$ dla ABS. Przewodzenie było więc uprzywilejowane w zmetalizowanej warstwie powierzchniowej, a objętość materiału zachowała charakter izolacyjny. Wartości te opisują podwyższone przewodnictwo powierzchniowe względem stanu wyjściowego, nie zaś przewodnictwo porównywalne z litym metalem.
13. Zestawienie wyników drugiego etapu badań potwierdziło, że kompozyty na osnowie PLA, szczególnie PLA_MDAg10 i PLA_MDAg30, wykazywały najkorzystniejszą kombinację właściwości z punktu widzenia selektywnego metalizowania i przewodzenia powierzchniowego. Kompozyty na osnowie ABS umożliwiały wytworzenie ścieżek Cu , jednak uzyskane warstwy były mniej jednorodne,



a właściwości elektryczne mniej korzystne niż w przypadku większości kompozytów PLA.

14. Zestawienie wyników potwierdza możliwość rozdzielania funkcji elektrycznych materiału: zachowania izolacyjnej objętości i lokalnego obniżenia rezystywności powierzchniowej po aktywacji oraz metalizowaniu. Przy gęstości 1,21-1,44 g/cm³ kompozyty stanowią rozwiązanie relatywnie korzystne masowo w porównaniu z układami zawierającymi znaczną ilość gęstej fazy metalicznej w całej objętości. Wyniki mają charakter demonstracji koncepcji materiałowej, a nie pełnej walidacji gotowego elementu 3D-MID.



7. WNIOSKI KOŃCOWE

7.1. Podsumowanie

W rozprawie opracowano i wielokryterialnie scharakteryzowano kompozyty na osnowie ABS i PLA, zawierające mikrosfery szklane funkcjonalizowane warstwami otrzymanymi z dopaminy albo kwasu taninowego i aktywowane srebrem. Materiały przeznaczono do selektywnego metalizowania bezprądowego po laserowej aktywacji powierzchni. Przyjęta koncepcja zakładała utrzymanie gęstości zbliżonej do osnowy, zachowanie izolacyjnego charakteru objętości oraz lokalne wytwarzanie warstwy Cu w wybranych obszarach.

Zakres badań obejmował charakterystykę cieplną, spektroskopową, mikroskopową, mechaniczną, reologiczną, powierzchniową i elektryczną oraz analizę wpływu parametrów aktywacji laserowej i czasu metalizowania. Wyniki wykazały, że skuteczne projektowanie układu wymaga jednoczesnego doboru osnowy, średnicy i zawartości mikrosfer, rodzaju warstwy biomimetycznej oraz parametrów obu procesów powierzchniowych.

Mikrosfery z grupy M, o mniejszej średnicy, zapewniały korzystniejsze rozmieszczenie w kompozycie i skuteczniejsze metalizowanie niż mikrosfery M2. W pierwszym etapie PLA_MDAg30 wykazał najszersze okno procesowe i minimalną rezystancję ścieżki $0,2\ \Omega$. W drugim etapie najlepszą jakość wizualną ścieżek uzyskano dla PLA_MDAg10 i ABS_MTA30. Profilometria wykazała najwyższą średnią grubość Cu dla PLA_MDAg10 ($32,9\ \mu m$), lecz najmniejszy rozrzut w grupie PLA dla PLA_MDAg30 ($32,2\ \mu m$). Rozróżnienie tych kryteriów usuwa pozorną sprzeczność między oceną wizualną, elektryczną i profilometryczną.

Badane kompozyty miały gęstość $1,21-1,44\ g/cm^3$ i zachowywały izolacyjny charakter w objętości, a metalizowanie obniżało lokalnie ρ_s do około $10^5-10^6\ \Omega/sq$ dla najkorzystniejszych wariantów PLA. Wprowadzenie mikrosfer pogarszało jednak większość właściwości mechanicznych, zwłaszcza przy 30% obj. napelniaacza. Tezę rozprawy potwierdzono zatem w zakresie badanych próbek i przy zastosowanych kryteriach: uzyskano materiał o gęstości zbliżonej do osnowy, selektywnie podatny na aktywację i osadzanie Cu , przy jednoczesnym zachowaniu wysokiej rezystywności skrośnej.

Uzyskane wyniki potwierdzają, że przyjęta koncepcja funkcjonalizacji mikrosfer szklanych, ich wprowadzania do osnów termoplastycznych oraz selektywnej aktywacji i metalizowania powierzchni jest zasadna. Może ona stanowić podstawę do dalszego rozwoju lekkich materiałów polimerowych przeznaczonych do zastosowań elektrotechnicznych



i elektronicznych, szczególnie tam, gdzie wymagane jest połączenie funkcji izolacyjnej, nośnej i przewodzącej w obrębie jednego elementu.

7.2. Wnioski poznawcze

Na podstawie analizy wyników badań wykonanych w ramach niniejszej rozprawy można sformułować następujące wnioski o charakterze poznawczym:

1. Kluczową rolę w kompozytach przeznaczonych do selektywnego metalizowania odgrywa stan warstwy wierzchniej po aktywacji laserowej. O powodzeniu procesu decyduje nie tylko rozwinięcie powierzchni, lecz również stopień odsłonięcia mikrosfer aktywowanych Ag oraz dostępność miejsc katalitycznych umożliwiających rozpoczęcie redukcji jonów Cu^{2+} i tworzenie warstwy Cu w procesie metalizowania bezprądowego.
2. Zmniejszenie średnicy mikrosfer szklanych sprzyja uzyskaniu bardziej jednorodnej struktury kompozytu oraz ogranicza ryzyko powstawania lokalnych stref osłabienia i nieciągłości w obszarze aktywowanym. W praktyce przekłada się to na większą powtarzalność procesu tworzenia ścieżek Cu oraz korzystniejszą jednorodność otrzymywanej warstwy przewodzącej.
3. Warstwy biomimetyczne osadzane na mikrosferach szklanych zmieniają charakter chemiczny ich powierzchni i umożliwiają immobilizację jonów Ag^+ oraz tworzenie centrów aktywnych metalicznego Ag . Ich obecność wpływa również na właściwości kompozytów, co potwierdzono pośrednio przez zmiany właściwości cieplnych, powierzchniowych, reologicznych i mechanicznych materiałów po wprowadzeniu mikrosfer do osnowy polimerowej.
4. Układy zawierające mikrosfery pokryte polidopaminą i aktywowane srebrem wykazują korzystniejszą funkcjonalność w kontekście selektywnego metalizowania niż układy zawierające mikrosfery pokryte warstwą otrzymaną z kwasu taninowego i aktywowane srebrem. Różnica ta wynika najprawdopodobniej z odmiennego charakteru chemicznego warstwy powierzchniowej oraz jej zdolności do wiązania jonów metali, stabilizacji Ag i tworzenia efektywnych miejsc inicjujących późniejsze metalizowanie.
5. Wprowadzenie zmodyfikowanych mikrosfer szklanych do osnowy polimerowej wpływa na stabilność termiczną, przebieg przemian cieplnych oraz udział fazy krystalicznej w materiałach na osnowie PLA. W przypadku kompozytów PLA stwierdzono wyraźniejszy wpływ napelnacza na przebieg krystalizacji, co znalazło odzwierciedlenie w zmianach entalpii zimnej krystalizacji ΔH_{cc} , entalpii topnienia ΔH_m



oraz stopnia krystaliczności X_c . Efekty te mają znaczenie dla kształtowania właściwości użytkowych materiału.

6. Opracowane kompozyty zachowują charakter izolacyjny w objętości, natomiast przewodnictwo elektryczne może być wprowadzane lokalnie na powierzchni poprzez aktywację laserową i metalizowanie bezprądowe. Potwierdza to zasadność przyjętej koncepcji materiałowej, opartej na rozdzieleniu funkcji elektrycznych: izolacyjnej objętości materiału oraz lokalnie przewodzących obszarów funkcjonalnych na jego powierzchni.

7.3. Wnioski utylitarne

Na podstawie analizy wyników badań wykonanych w ramach niniejszej rozprawy można sformułować następujące wnioski o charakterze utylitarnym:

1. Opracowane kompozyty mogą stanowić bazę materiałową do wytwarzania elementów, w których wybrane obszary powierzchni pełnią funkcję ścieżek przewodzących, natomiast pozostała część materiału zachowuje charakter izolacyjny. Pozwala to ograniczyć potrzebę stosowania klasycznych, ciężkich napełniaczy metalicznych w całej objętości materiału.
2. Najbardziej perspektywiczne układy materiałowe to te, które łączą jednorodną strukturę kompozytu, wynikającą z zastosowania mikrosfer szklanych o mniejszej średnicy, wysoką aktywność powierzchniową mikrosfer pokrytych polidopaminą i aktywowanych srebrem oraz odpowiednio dobrane parametry aktywacji laserowej, umożliwiające uzyskanie ciągłych i jednorodnych warstw Cu .
3. Wyniki pomiarów rezystywności powierzchniowej i skrośnej wskazują na możliwość skutecznego rozdzielenia funkcji elektrycznych materiału. Obszary aktywowane i metalizowane mogą pełnić funkcję przewodzącą, podczas gdy pozostała objętość kompozytu zachowuje wysoką rezystywność i charakter izolacyjny. Jest to szczególnie korzystne z punktu widzenia bezpieczeństwa elektrycznego oraz projektowania zintegrowanych elementów konstrukcyjno-funkcjonalnych.
4. Z punktu widzenia ewentualnego wdrożenia przemysłowego kluczowe znaczenie będą miały: standaryzacja sposobu przygotowania materiału i jego powierzchni, kontrola jakości dyspersji mikrosfer w osnowie polimerowej oraz zapewnienie stabilnych warunków metalizowania bezprądowego, obejmujących skład kąpieli, czas procesu, temperaturę oraz sposób prowadzenia procesu. Parametry te w bezpośredni sposób decydują o powtarzalności uzyskiwanych ścieżek Cu .



5. Uzyskane wyniki uzasadniają dalsze prace nad przystosowaniem opracowanych materiałów zarówno do technologii wtryskiwania, jak i do technologii modelowania przez osadzanie topionego materiału. W przypadku wtryskiwania istotne będzie określenie wpływu parametrów przetwórstwa na rozmieszczenie mikrosfer w warstwie wierzchniej wyprasek oraz na skuteczność późniejszej aktywacji laserowej. W przypadku druku 3D konieczne będzie opracowanie filamentu kompozytowego, dobór warunków drukowania oraz ocena jakości powierzchni elementów przestrzennych przeznaczonych do aktywacji i metalizowania.

7.4. Zakończenie

Przeprowadzone badania potwierdziły, że kompozyty na osnowie ABS oraz PLA, zawierające mikrosfery szklane modyfikowane warstwami biomimetycznymi i aktywowane srebrem, mogą stanowić perspektywiczną grupę materiałów konstrukcyjno - funkcjonalnych przeznaczonych do selektywnego metalizowania bezprądowego po laserowej aktywacji powierzchni. W pracy wykazano możliwość uzyskania układów materiałowych łączących małą gęstość, izolacyjność objętościową oraz zdolność do lokalnego wytwarzania przewodzących ścieżek Cu , co stanowi istotną przesłankę do ich dalszego rozwoju w kierunku zastosowań elektrotechnicznych i elektronicznych.

Wyniki rozprawy wskazują, że rzeczywisty potencjał aplikacyjny opracowanych kompozytów związany jest z technologiami integrującymi funkcje mechaniczne, izolacyjne i elektryczne w obrębie jednego elementu, w szczególności z trójwymiarowymi strukturami zintegrowanymi mechatronicznie oraz z rozwiązaniami rozwijanymi w obszarze technik addytywnych. Dalsze badania powinny być ukierunkowane na zwiększenie powtarzalności procesu dla elementów o geometrii przestrzennej, ocenę trwałości eksploatacyjnej ścieżek przewodzących oraz dalszą optymalizację przetwórstwa materiałów. Szczęólnego znaczenia wymagają badania obejmujące wtryskiwanie i druk 3D kompozytów, ponieważ oba sposoby przetwórstwa mogą odmiennie wpływać na rozmieszczenie mikrosfer w warstwie wierzchniej, jakość powierzchni oraz skuteczność późniejszej aktywacji laserowej i metalizowania.



8. STRESZCZENIE

Celem rozprawy było opracowanie i charakterystyka kompozytów polimerowych na osnowie akrylonitryl-butadien-styrenu (ABS) oraz polilaktydu (PLA), napełnionych mikrosferami szklanymi modyfikowanymi warstwami biomimetycznymi otrzymanymi z polidopaminy (PDA) lub kwasu taninowego (PTA), a następnie aktywowanymi srebrem. Materiały te przeznaczone do selektywnego metalizowania bezprądowego po uprzedniej aktywacji promieniowaniem laserowym. Założono, że układy tego typu umożliwią otrzymanie materiałów o małej gęstości, zachowujących charakter izolacyjny w objętości, a jednocześnie wykazujących lokalne przewodnictwo powierzchniowe w obszarach aktywowanych laserowo i pokrytych warstwą *Cu*.

W pracy wykorzystano mikrosfery szklane o dwóch zakresach średnic: M (30-105 μm) oraz M2 (1000-2000 μm). Na ich powierzchni osadzano warstwy PDA lub PTA, a następnie *Ag*, otrzymując mikrosfery MDAg, MTA_g, M2DAg i M2TA_g. Kompozyty ABS i PLA zawierające 10 - 30% obj. napełniacza wytworzono metodą prasowania. Powierzchnie próbek aktywowano laserem Nd:YAG (1064 nm), a następnie poddawano metalizowaniu bezprądowemu w kąpeli *Cu* typu Circuposit™ 3350. Charakterystykę materiałów oparto na oznaczeniach gęstości, analizie termogravimetrycznej (TGA), różnicowej kalorymetrii skaningowej (DSC), spektroskopii w podczerwieni z transformacją Fouriera (FTIR), oznaczeniach masowego wskaźnika szybkości płynięcia (MFR), badaniach zwilżalności i swobodnej energii powierzchniowej (SEP), badaniach właściwości mechanicznych przy statycznym rozciąganiu, badaniach udarności, dynamicznej analizie mechanicznej (DMA), obserwacjach z wykorzystaniem mikroskopii optycznej oraz skaningowej mikroskopii elektronowej ze spektroskopią dyspersji energii (SEM/EDS), a także na pomiarach rezystywności powierzchniowej (ρ_s) i skrośnej (ρ_v).

Wykazano, że korzystniejszym napełniaczem były mikrosfery o mniejszej średnicy (M), które zapewniały bardziej jednorodny rozkład w osnowie i umożliwiały uzyskanie ciągłych ścieżek *Cu* po aktywacji laserowej. Mikrosfery M2 nie pozwoliły na uzyskanie jednorodnej struktury kompozytu ani ciągłych warstw *Cu*. Analizy FTIR oraz SEM/EDS potwierdziły skuteczne osadzenie warstw PDA/PTA oraz *Ag* na powierzchni mikrosfer. Badania TGA i DSC wykazały, że wprowadzenie mikrosfer MDAg i MTA_g wpływało na stabilność termiczną oraz przebieg przemian cieplnych kompozytów, przy czym efekt ten był wyraźniejszy w materiałach na osnowie PLA niż w układach na osnowie ABS. W przypadku PLA stwierdzono również wpływ zawartości napełniacza na entalpię zimnej krystalizacji ΔH_{cc} , entalpię topnienia ΔH_m oraz stopień krystaliczności X_c , co wskazuje na możliwość



kształtowania struktury i właściwości materiału w funkcji udziału mikrosfer. Oznaczenia gęstości potwierdziły możliwość otrzymania materiałów o relatywnie małej gęstości, natomiast wyniki MFR wykazały, że mimo obniżenia płynności stopu, szczególnie w kompozytach na osnowie PLA, materiały pozostawały podatne na dalsze przetwórstwo. Badania zwilżalności i SEP wykazały, że obecność mikrosfer aktywowanych *Ag* zmieniała charakter powierzchni kompozytów, co miało znaczenie dla przebiegu późniejszego metalizowania.

Wybrane kompozyty, tj. ABS_MDAg30, ABS_MTAg30, PLA_MDAg10, PLA_MDAg20, PLA_MDAg30 i PLA_MTAg30, wykazały podatność na selektywne metalizowanie. Obserwacje makroskopowe, mikroskopowe oraz analiza SEM/EDS potwierdziły, że aktywacja laserowa prowadziła do miejscowej zmiany struktury warstwy wierzchniej, odsłonięcia mikrosfer obecnych blisko powierzchni oraz stworzenia warunków do późniejszego wytwarzania warstwy *Cu* w obszarach aktywowanych. W obszarach ścieżek uzyskano obniżenie ρ_s o kilka rzędów wielkości przy jednoczesnym utrzymaniu wysokiej ρ_v w kierunku prostopadłym do powierzchni. Wykazano ponadto, że układy zawierające mikrosfery MDAg były na ogół bardziej efektywne w inicjowaniu metalizowania niż układy zawierające mikrosfery MTAg. Wyniki badań mechanicznych przy statycznym rozciąganiu, uderzeni i DMA wykazały, że wprowadzenie mikrosfer wpływało na właściwości użytkowe kompozytów, przy czym wzrost zawartości napelnacza prowadził zazwyczaj do obniżenia wytrzymałości, ograniczenia zdolności do odkształcenia oraz zmniejszenia uderzeni.

Przeprowadzone badania potwierdziły tezę rozprawy. Opracowane kompozyty ABS i PLA zawierające mikrosfery MDAg i MTAg stanowią lekkie materiały polimerowe umożliwiające selektywne wytwarzanie ścieżek *Cu* po aktywacji laserowej i metalizowaniu bezprądowym, przy jednoczesnym zachowaniu izolacyjnego charakteru objętości materiału. Układy te mogą stanowić podstawę do dalszych prac nad filamentami do druku 3D metodą FDM, elementami wytwarzanymi metodą wtryskiwania oraz strukturami typu 3D-MID, wymagającymi integracji funkcji nośnej, izolacyjnej i przewodzącej w obrębie jednego materiału.



9. ABSTRACT

Doctoral dissertation of M.Sc. Eng. Krzysztof Szabliński entitled “Novel Polymer Composites Containing Modified Glass Microspheres for Selective Electroless Metallization”

The aim of the dissertation was to develop and characterize polymer composites based on acrylonitrile-butadiene-styrene (ABS) and polylactide (PLA), filled with glass microspheres modified with biomimetic layers derived from polydopamine (PDA) or tannic acid (PTA), and subsequently activated with silver. These materials were designed for selective electroless metallization after prior laser activation of the surface. It was assumed that such systems would enable the fabrication of low-density materials that retain their insulating character in the bulk while exhibiting local surface conductivity in areas activated by laser radiation and coated with a Cu layer.

Glass microspheres with two particle-size ranges were used in the study: M (30-105 μm) and M2 (1000-2000 μm). PDA or PTA layers were deposited on their surface, followed by Ag, resulting in MDaG, MTA_G, M2DA_G and M2TA_G microspheres. ABS- and PLA-based composites containing 10-30 vol.% filler were prepared by compression molding. The surfaces of the samples were activated using an Nd laser (1064 nm) and then subjected to electroless metallization in a Circuposit™ 3350 Cu bath. The characterization of the materials was based on density measurements, thermogravimetric analysis (TGA), differential scanning calorimetry (DSC), Fourier-transform infrared spectroscopy (FTIR), melt mass-flow rate (MFR) measurements, wettability and surface free energy (SFE) tests, static tensile tests, impact strength tests, dynamic mechanical analysis (DMA), observations using optical microscopy and scanning electron microscopy coupled with energy-dispersive spectroscopy (SEM/EDS), as well as measurements of surface resistivity (ρ_s) and through-plane resistivity (ρ_v).

It was shown that the M microspheres with a smaller diameter were the more favorable filler, as they provided a more homogeneous distribution in the matrix and enabled the formation of continuous Cu tracks after laser activation. The M2 microspheres did not allow a homogeneous composite structure or continuous Cu layers to be obtained. FTIR and SEM/EDS analyses confirmed the successful deposition of PDA/PTA layers and Ag on the surface of the microspheres. TGA and DSC studies showed that the incorporation of MDaG and MTA_G microspheres affected the thermal stability and thermal transitions of the composites, with this effect being more pronounced in PLA-based materials than in ABS-based systems. In the case of PLA, the filler content also affected the cold crystallization enthalpy ΔH_{cc} , melting enthalpy



ΔH_m and degree of crystallinity X_c , indicating the possibility of tailoring the structure and properties of the material as a function of the microsphere content. Density measurements confirmed the possibility of obtaining materials with relatively low density, while MFR results showed that, despite a decrease in melt flowability, particularly in PLA-based composites, the materials remained suitable for further processing. Wettability and SFE tests showed that the presence of Ag-activated microspheres changed the surface character of the composites, which was important for the subsequent metallization process.

The selected composites, i.e. ABS_MDAG30, ABS_MTAG30, PLA_MDAG10, PLA_MDAG20, PLA_MDAG30 and PLA_MTAG30, showed susceptibility to selective metallization. Macroscopic and microscopic observations, together with SEM/EDS analysis, confirmed that laser activation led to local modification of the surface layer, exposure of microspheres located close to the surface, and the creation of conditions suitable for the subsequent formation of a Cu layer in the activated areas. In the track regions, ρ_s was reduced by several orders of magnitude, while high ρ_v values were maintained in the direction perpendicular to the surface. It was also demonstrated that systems containing MDAG microspheres were generally more effective in initiating metallization than systems containing MTAG microspheres. Static tensile tests, impact strength tests and DMA showed that the incorporation of microspheres affected the functional properties of the composites, with increasing filler content generally leading to reduced strength, limited deformability and lower impact strength.

The conducted studies confirmed the thesis of the dissertation. The developed ABS- and PLA-based composites containing MDAG and MTAG microspheres constitute lightweight polymer materials that enable the selective formation of Cu tracks after laser activation and electroless metallization, while maintaining the insulating character of the material bulk. These systems may provide a basis for further work on filaments for FDM 3D printing, injection-molded components and 3D-MID structures requiring the integration of load-bearing, insulating and conductive functions within a single material.

10. LITERATURA

- [1] H. Wang, J. Ma, Y. Yang, M. Gong, Q. Wang, A Review of System-in-Package Technologies: Application and Reliability of Advanced Packaging, *Micromachines* 2023, Vol. 14, 14 (2023). <https://doi.org/10.3390/mi14061149>.
- [2] S. Afrin, S.J. Rafa, M. Kabir, T. Farah, M.S. Bin Alam, A. Lameesa, S.F. Ahmed, A.H. Gandomi, Industrial Internet of Things: Implementations, challenges, and potential solutions across various industries, *Comput. Ind.* 170 (2025) 104317. <https://doi.org/10.1016/j.compind.2025.104317>.
- [3] C.G. Akagündüz, E. Soylemez, Optimization of Laser Direct Structuring Process Parameters for Material Extrusion of Polycarbonate, *Adv. Eng. Mater.* 25 (2023) 2300907. <https://doi.org/10.1002/adem.202300907>.
- [4] J. Wood, Metallization of polymers and composites: State-of-the-art approaches, *Mater. Des.* 221 (2022) 110958. [https://doi.org/10.1016/S1369-7021\(07\)70351-6](https://doi.org/10.1016/S1369-7021(07)70351-6).
- [5] N.K. Kim, S.M. Kang, T. Kim, S. Kim, G.H. Kim, Electroless Plating on Polymer Surfaces: Comprehensive Review of Mechanism, Process, Analysis, and Future Applications, *Adv. Mater. Interfaces* 12 (2025) 2400931. <https://doi.org/10.1002/admi.202400931>.
- [6] S. Zulfiqar, A.A. Saad, M.F.M. Sharif, Z. Samsudin, M.Y.T. Ali, F.C. Ani, Z. Ahmad, M.K. Abdullah, Alternative manufacturing process of 3-dimensional interconnect device using thermoforming process, *Microelectron. Reliab.* 127 (2021) 114373. <https://doi.org/10.1016/j.microrel.2021.114373>.
- [7] D.F. Tassaw, M. Barburski, B.B. Kassie, The Role of Hollow Glass Microspheres as Functional Fillers in Fiber-Reinforced Polymer Composites: A Review, *Mater.* 2025, Vol. 18, 18 (2025). <https://doi.org/10.3390/ma18214974>.
- [8] H. Lee, S.M. Dellatore, W.M. Miller, P.B. Messersmith, Mussel-inspired surface chemistry for multifunctional coatings, *Science* (80-.). 318 (2007) 426-430. <https://doi.org/10.1126/science.1147241>.
- [9] C. Chen, H. Yang, X. Yang, Q. Ma, Tannic acid: a crosslinker leading to versatile functional polymeric networks: a review, *RSC Adv.* 12 (2022) 7689-7711. <https://doi.org/10.1039/d1ra07657d>.
- [10] R. Zhang, J.C. Agar, C.P. Wong, Conductive Polymer Composites, *Encycl. Polym. Sci. Technol.* (2011). <https://doi.org/10.1002/0471440264.pst430.pub2>.
- [11] D. Stauffer, Scaling theory of percolation clusters, *Phys. Rep.* 54 (1979) 1-74. [https://doi.org/10.1016/0370-1573\(79\)90060-7](https://doi.org/10.1016/0370-1573(79)90060-7).
- [12] P. Sheng, Fluctuation-induced tunneling conduction in disordered materials, *Phys. Rev. B* 21 (1980) 2180. <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.21.2180>.
- [13] G. Ambrosetti, I. Balberg, C. Grimaldi, Percolation-to-hopping crossover in conductor-insulator composites, *Phys. Rev. B* 82 (2010) 134201. <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.82.134201>.
- [14] S. Kirkpatrick, Percolation and Conduction, *Rev. Mod. Phys.* 45 (1973) 574. <https://doi.org/10.1103/RevModPhys.45.574>.
- [15] I. Balberg, N. Binenbaum, N. Wagner, Percolation Thresholds in the Three-Dimensional Sticks System, *Phys. Rev. Lett.* 52 (1984) 1465. <https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.52.1465>.
- [16] Q. Xue, The influence of particle shape and size on electric conductivity of metal-polymer composites, *Eur. Polym. J.* 40 (2004) 323-327. <https://doi.org/10.1016/j.eurpolymj.2003.10.011>.
- [17] P. Los, A. Lukomska, R. Jeziorska, Metal-polymer composites for electromagnetic interference shielding applications, *Polimery* 61 (2016) 663-669. <https://doi.org/10.14314/polimery.2016.663>.
- [18] R. Xu, W. Wang, D. Yu, Preparation of silver-plated Hollow Glass Microspheres and its application in infrared stealth coating fabrics, *Prog. Org. Coatings* 131 (2019) 1-10. <https://doi.org/10.1016/j.porgcoat.2019.02.009>.
- [19] Z. Spitalsky, D. Tasis, K. Papagelis, C. Galiotis, Carbon nanotube-polymer composites: Chemistry, processing, mechanical and electrical properties, *Prog. Polym. Sci.* 35 (2010) 357-401. <https://doi.org/10.1016/J.PROGPOLYMSCI.2009.09.003>.
- [20] W. Bauhofer, J.Z. Kovacs, A review and analysis of electrical percolation in carbon nanotube polymer composites, *Compos. Sci. Technol.* 69 (2009) 1486-1498. <https://doi.org/10.1016/J.COMPSCITECH.2008.06.018>.
- [21] V. Moravskiy, A. Kucherenko, M. Kuznetsova, I. Dziaman, O. Grytsenko, L. Dulebova, Studying the effect of concentration factors on the process of chemical metallization of powdered polyvinylchloride, *Eastern-European J. Enterp. Technol.* 3 (2018) 40-47. <https://doi.org/10.15587/1729-4061.2018.131446>.
- [22] S. Gul, S. Arican, M. Cansever, B. Beylergil, M. Yildiz, B.S. Okan, Design of Highly Thermally Conductive Hexagonal Boron Nitride-Reinforced PEEK Composites with Tailored Heat Conduction Through-Plane and Rheological Behaviors by a Scalable Extrusion, *ACS Appl. Polym. Mater.* 5 (2022)



- 329-341. <https://doi.org/10.1021/ACSAPM.2C01534>.
- [23] G. Ambrosetti, I. Balberg, C. Grimaldi, Percolation-to-hopping crossover in conductor-insulator composites, *Phys. Rev. B* 82 (2010) 134201. <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.82.134201>.
- [24] K. Song, Z. Zhang, Z. Fan, Y. Pan, W. Wan, Y. Li, S. Umez, H. Sato, Leveraging Multi-Material Ceramic Additive Manufacturing and Intrinsic Material-Based Catalyst Metallization to Realize Robust and Damage-Free 3D Ceramic Electronics, *Mater. Today* 93 (2026) 103202. <https://doi.org/10.1016/j.mattod.2026.103202>.
- [25] M. Sabet, Unveiling transformative potential: recent advances in graphene-based polymer composites, *Iran. Polym. J.* 2024 3311 33 (2024) 1651-1665. <https://doi.org/10.1007/s13726-024-01337-2>.
- [26] J.H. Ha, S.K. Hong, J.K. Ryu, J. Bae, S.H. Park, Development of Multi-Functional Graphene Polymer Composites Having Electromagnetic Interference Shielding and De-Icing Properties, *Polym.* 2019, Vol. 11, 11 (2019). <https://doi.org/10.3390/polym11122101>.
- [27] J. Tengsuthiwat, M.R. Sanjay, S. Siengchin, C.I. Pruncu, 3D-MID Technology for Surface Modification of Polymer-Based Composites: A Comprehensive Review, *Polym.* 2020, Vol. 12, 12 (2020). <https://doi.org/10.3390/polym12061408>.
- [28] T. Kuilla, S. Bhadra, D. Yao, N.H. Kim, S. Bose, J.H. Lee, Recent advances in graphene based polymer composites, *Prog. Polym. Sci.* 35 (2010) 1350-1375. <https://doi.org/10.1016/J.PROGPOLYMSCI.2010.07.005>.
- [29] M. Gedvilas, K. Ratautas, E. Kacar, I. Stankevičiene, A. Jagminiene, E. Norkus, N.L. Pira, G. Račiukaitis, Colour-Difference Measurement Method for Evaluation of Quality of Electrolessly Deposited Copper on Polymer after Laser-Induced Selective Activation, *Sci. Reports* 2016 61 6 (2016) 22963-. <https://doi.org/10.1038/srep22963>.
- [30] P. Rytlewski, B. Jagodziński, T. Karasiewicz, P. Augustyn, D. Kaczor, R. Malinowski, K. Szabliński, M. Mazurkiewicz, K. Moraczewski, Copper Filled Poly(Acrylonitrile-co-Butadiene-co-Styrene) Composites for Laser-Assisted Selective Metallization, *Mater.* 2020, Vol. 13, Page 2224 13 (2020) 2224. <https://doi.org/10.3390/MA13102224>.
- [31] P. Rytlewski, B. Jagodziński, R. Malinowski, B. Budner, K. Moraczewski, A. Wojciechowska, P. Augustyn, Laser Activated and Electroless Metalized Polyurethane Coatings Containing Copper(II) L-Tyrosine and Glass Microspheres, *Mol.* 2021, Vol. 26, Page 5571 26 (2021) 5571. <https://doi.org/10.3390/MOLECULES26185571>.
- [32] K. Szabliński, B. Jagodziński, A. Trafarski, K. Moraczewski, Selective laser direct structuring of metallized biomimetic glass microspheres for electroless copper metallization in functional polymer composites, *Thin Solid Films* 826 (2025) 140763. <https://doi.org/10.1016/J.TSF.2025.140763>.
- [33] K. Werum, W. Eberhardt, D. Reenaers, T. Mager, M. Endl, A. Zimmermann, W. Deferme, Assembly and Interconnection Technologies for 3D Plastic Circuit Carriers: An Overview of Technologies, Materials, and Applications, *Micromachines* 2025, Vol. 16, 16 (2025). <https://doi.org/10.3390/mi16090980>.
- [34] T. Maciag, J. Wiczorek, W. Kalsa, Surface Analysis of ABS 3D Prints Subjected to Copper Plating, *Arch. Metall. Mater.* 64 (2019) 639-646. <https://doi.org/10.24425/AMM.2019.127592>.
- [35] N. Piechulek, L. Xu, J. Fröhlich, P. Bründl, J. Franke, Miniaturization Potential of Additive-Manufactured 3D Mechatronic Integrated Device Components Produced by Stereolithography, *Micromachines* 16 (2024) 16. <https://doi.org/10.3390/MI16010016>.
- [36] M. Toba, K. Mitsukura, Y. Ejiri, T. Minegishi, K. Kurafuchi, Ultra-fine Cu Wiring Surrounded by Electroless-Plated Ni: Effective Structure for High Insulation Reliable Wiring Applicable to Panel Level Fabrication, *Int. Symp. Microelectron.* 2017 (2017) 000742-000746. https://doi.org/10.4071/ISOM-2017-THP41_007.
- [37] A. Equbal, M.I. Equbal, A.K. Sood, M.A. Equbal, A comparative study on electroplating of FDM parts, *Int. J. Technol.* 8 (2017) 930-938. <https://doi.org/10.14716/IJTECH.V8I5.875>.
- [38] G. Mallory, Electroless Plating: Fundamentals And Applications, *Int. Bus.* 3 (1990) 103-111. https://books.google.com/books/about/Electroless_Plating.html?hl=pl&id=2nmPKm6jEooC (accessed January 2, 2026).
- [39] M. Soltani, R. Kulkarni, T. Scheinost, T. Groezinger, A. Zimmermann, A Novel Approach for Reliability Investigation of LEDs on Molded Interconnect Devices Based on FE-Analysis Coupled to Injection Molding Simulation, (n.d.). <https://doi.org/10.1109/ACCESS.2019.2913786>.
- [40] Y.P. Mamunya, V. V. Davydenko, P. Pissis, E. V. Lebedev, Electrical and thermal conductivity of polymers filled with metal powders, *Eur. Polym. J.* 38 (2002) 1887-1897. [https://doi.org/10.1016/S0014-3057\(02\)00064-2](https://doi.org/10.1016/S0014-3057(02)00064-2).
- [41] S. Ahmed Hashmi, N. Mohamad Farid Nik Ismail, J. Mohd Jani, REVIEW OF 3D MOLDED

- INTERCONNECT DEVICE (3D-MID) IN THE PROSPECTIVE OF ADDITIVE MANUFACTURING, *Acad. J. Manuf. Eng.* 19 (n.d.) 2021.
- [42] N. Fumagalli, J.C. de Haro Sanchez, C.L. Bianchi, S. Turri, G. Griffini, Metallization of polypropylene substrates through surface functionalization and physical vapor deposition of chromium coatings, *Surf. Coatings Technol.* 484 (2024) 130880. <https://doi.org/10.1016/J.SURFCOAT.2024.130880>.
- [43] R. Melentiev, R. Tao, X. Li, A.K. Tevtia, N. Verghese, G. Lubineau, Mapping the coating failure modes of electroless plated metal on ABS polymer with micro-nano structured interface, *Int. J. Adhes. Adhes.* 126 (2023) 103471. <https://doi.org/10.1016/J.IJADHADH.2023.103471>.
- [44] N.K. Kim, S.M. Kang, T. Kim, S. Kim, G.H. Kim, Electroless Plating on Polymer Surfaces: Comprehensive Review of Mechanism, Process, Analysis, and Future Applications, *Adv. Mater. Interfaces* 12 (2025) 2400931. <https://doi.org/10.1002/ADMI.202400931>; JOURNAL: JOURNAL:21967350; ISSUE: ISSUE:DOI.
- [45] W. Gui-xiang, L. Ning, H. Hui-li, Y. Yuan-chun, Process of direct copper plating on ABS plastics, *Appl. Surf. Sci.* 253 (2006) 480-484. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2005.12.106>.
- [46] B. Bachy, R. Süß-Wolf, J. Franke, On the quality and the accuracy of the laser direct structuring, experimental investigation and optimization, *J. Laser Appl.* 30 (2018). <https://doi.org/10.2351/1.5005629/221727>.
- [47] C.G. Akagündüz, E. Soylemez, Optimization of Laser Direct Structuring Process Parameters for Material Extrusion of Polycarbonate, *Adv. Eng. Mater.* 25 (2023) 2300907. <https://doi.org/10.1002/ADEM.202300907>.
- [48] Z. Shu, X. Wang, Environment-friendly Pd free surface activation technics for ABS surface, *Appl. Surf. Sci.* 258 (2012) 5328-5331. <https://doi.org/10.1016/J.APSUSC.2012.01.141>.
- [49] X. Wang, Z. Miao, C. Zhang, Environmentally Friendly Copper Metallization of ABS by Cu-Catalysed Electroless Process, *Rare Met. Mater. Eng.* 45 (2016) 1709-1713. [https://doi.org/10.1016/S1875-5372\(16\)30145-X](https://doi.org/10.1016/S1875-5372(16)30145-X).
- [50] H. Zhang, Z. Kang, J. Sang, H. Hirahara, Surface metallization of ABS plastics for nickel plating by molecules grafted method, *Surf. Coatings Technol.* 340 (2018) 8-16. <https://doi.org/10.1016/J.SURFCOAT.2018.02.005>.
- [51] R. Suman, D. Nandan, A. Haleem, S. Bahl, M. Javaid, Experimental study of electroless plating on acrylonitrile butadiene styrene polymer for obtaining new eco-friendly chromium-free processes, *Mater. Today Proc.* 28 (2020) 1575-1579. <https://doi.org/10.1016/J.MATPR.2020.04.843>.
- [52] R. Tao, H. Vovusha, X. Li, R. Melentiev, K. Zhu, M. Lanza, U. Schwingenschlögl, A.K. Tevtia, G. Lubineau, Characterizing ABS-copper chemistry-dependent adhesion: From the atomic to macro level, *J. Mater. Res. Technol.* 29 (2024) 4384-4393. <https://doi.org/10.1016/J.JMRT.2024.02.158>.
- [53] A. Yudhanto, X. Li, R. Tao, R. Melentiev, G. Lubineau, Identifying adhesion characteristics of metal-polymer interfaces: Recent advances in the case of electroplated acrylonitrile butadiene styrene, *Mater. Today Commun.* 35 (2023) 106218. <https://doi.org/10.1016/J.MTCOMM.2023.106218>.
- [54] Y. Jia, J. Chen, H. Asahara, Y.I. Hsu, T.A. Asoh, H. Uyama, Photooxidation of the ABS resin surface for electroless metal plating, *Polymer (Guildf)*. 200 (2020). <https://doi.org/10.1016/j.polymer.2020.122592>.
- [55] X. Tang, M. Cao, C. Bi, L. Yan, B. Zhang, Research on a new surface activation process for electroless plating on ABS plastic, *Mater. Lett.* 62 (2008) 1089-1091. <https://doi.org/10.1016/j.matlet.2007.07.055>.
- [56] J. Tengsuthiwat, M.R. Sanjay, S. Siengchin, C.I. Pruncu, 3D-MID Technology for Surface Modification of Polymer-Based Composites: A Comprehensive Review, *Polym.* 2020, Vol. 12, Page 1408 12 (2020) 1408. <https://doi.org/10.3390/POLYM12061408>.
- [57] X. Xu, D. Xie, J. Huang, K. Liu, G. He, Y. Zhang, P. Jiang, L. Tang, W. Wu, Influence of Pretreatment Processes on Adhesion of Ni/Cu/Ni Multilayer on Polyetherimide Resin Reinforced with Glass Fibers, *Met.* 2022, Vol. 12, Page 1359 12 (2022) 1359. <https://doi.org/10.3390/MET12081359>.
- [58] M. Charbonnier, M. Romand, Polymer pretreatments for enhanced adhesion of metals deposited by the electroless process, *Int. J. Adhes. Adhes.* 23 (2003) 277-285. [https://doi.org/10.1016/S0143-7496\(03\)00045-9](https://doi.org/10.1016/S0143-7496(03)00045-9).
- [59] R. Melentiev, A. Yudhanto, R. Tao, T. Vuchkov, G. Lubineau, Metallization of polymers and composites: State-of-the-art approaches, *Mater. Des.* 221 (2022) 110958. <https://doi.org/10.1016/J.MATDES.2022.110958>.
- [60] Y. Shacham-Diamand, T. Osaka, Y. Okinaka, A. Sugiyama, V. Dubin, 30 years of electroless plating for semiconductor and polymer micro-systems, *Microelectron. Eng.* 132 (2015) 35-45. <https://doi.org/10.1016/J.MEE.2014.09.003>.
- [61] N.K. Kim, S.M. Kang, T. Kim, S. Kim, G.H. Kim, Electroless Plating on Polymer Surfaces:



- Comprehensive Review of Mechanism, Process, Analysis, and Future Applications, *Adv. Mater. Interfaces* 12 (2025) 2400931. <https://doi.org/10.1002/admi.202400931>.
- [62] S. Ghosh, Electroless copper deposition: A critical review, *Thin Solid Films* 669 (2019) 641-658. <https://doi.org/10.1016/J.TSF.2018.11.016>.
- [63] P. Augustyn, P. Rytlewski, K. Moraczewski, A. Mazurkiewicz, A review on the direct electroplating of polymeric materials, *J. Mater. Sci.* 2021 5627 56 (2021) 14881-14899. <https://doi.org/10.1007/S10853-021-06246-W>.
- [64] N.K. Kim, S.M. Kang, T. Kim, S. Kim, G.H. Kim, Electroless Plating on Polymer Surfaces: Comprehensive Review of Mechanism, Process, Analysis, and Future Applications, *Adv. Mater. Interfaces* 12 (2025). <https://doi.org/10.1002/admi.202400931>.
- [65] G.W. Thompson, M.J. Mahtabi, Electrodeposition of Nickel onto Polymers: A Short Review of Plating Processes and Structural Properties, *Appl. Sci.* 2025, Vol. 15, 15 (2025). <https://doi.org/10.3390/app15158500>.
- [66] J. Wang, P. Berardi, P.J. Bártolo, G.W. Thompson, M.J. Mahtabi, Electrodeposition of Nickel onto Polymers: A Short Review of Plating Processes and Structural Properties, *Appl. Sci.* 2025, Vol. 15, Page 8500 15 (2025) 8500. <https://doi.org/10.3390/APP15158500>.
- [67] B. Wang, W. Eberhardt, H. Kück, Adhesion of PVD layers on liquid crystal polymer pretreated by oxygen-containing plasma, *Vacuum* 79 (2005) 129-133. <https://doi.org/10.1016/J.VACUUM.2005.02.007>.
- [68] R. Gonzalez, H. Ashrafizadeh, A. Lopera, P. Mertiny, A. McDonald, A Review of Thermal Spray Metallization of Polymer-Based Structures, *J. Therm. Spray Technol.* 2016 255 25 (2016) 897-919. <https://doi.org/10.1007/s11666-016-0415-7>.
- [69] G. Cummins, M.P.Y. Desmulliez, Inkjet printing of conductive materials: a review, *Circuit World* 38 (2012) 193-213. <https://doi.org/10.1108/03056121211280413>.
- [70] R. Gonzalez, H. Ashrafizadeh, A. Lopera, P. Mertiny, A. McDonald, A Review of Thermal Spray Metallization of Polymer-Based Structures, *J. Therm. Spray Technol.* 2016 255 25 (2016) 897-919. <https://doi.org/10.1007/S11666-016-0415-7>.
- [71] S. Ke, Y. Liu, F. Chen, X. Ni, Y. Ma, Recent advances in conductive materials for printed electronics and printed technology, *Polym. Adv. Technol.* 35 (2024) e6581. <https://doi.org/10.1002/pat.6581>.
- [72] N. Zavanelli, W.H. Yeo, Advances in Screen Printing of Conductive Nanomaterials for Stretchable Electronics, *ACS Omega* 6 (2021) 9344. <https://doi.org/10.1021/acsomega.1c00638>.
- [73] R. Schumacher, J.J. Pesek, O.R. Melroy, Kinetic analysis of electroless deposition of copper, *J. Phys. Chem.* 89 (2002) 4338-4342. <https://doi.org/10.1021/J100266A037>.
- [74] V.N. Kuznetsov, R.G. Golovtshanskaya, S.S. Kruglikov, Electrochemical study of the electroless copper plating process, *Surf. Coatings Technol.* 28 (1986) 151-160. [https://doi.org/10.1016/0257-8972\(86\)90054-X](https://doi.org/10.1016/0257-8972(86)90054-X).
- [75] P. BalaRamesh, P. Venkatesh, Surface morphology of copper deposits by using azine derivatives on an ecofriendly electroless bath, *Surf. Eng. Appl. Electrochem.* 2015 516 51 (2016) 565-571. <https://doi.org/10.3103/S1068375515060046>.
- [76] K.G. Mishra, R.K. Paramguru, Kinetics and mechanism of electroless copper deposition at moderate-to-high copper ion and low-to-moderate formaldehyde concentrations, *Metall. Mater. Trans. B* 1999 302 30 (1999) 223-229. <https://doi.org/10.1007/S11663-999-0051-4>.
- [77] J. Xu, R. Fan, J. Wang, X. Xiong, F. Wang, Comparative Study of Electroless Copper Film on Different Self-Assembled Monolayers Modified ABS Substrate, *Int. J. Mol. Sci.* 2014, Vol. 15, Pages 6412-6422 15 (2014) 6412-6422. <https://doi.org/10.3390/IJMS15046412>.
- [78] N. Uegaki, S. Seino, Y. Ohkubo, T. Nakagawa, Effect of Polymer Substrate on Adhesion of Electroless Plating in Irradiation-Based Direct Immobilization of Pd Nanoparticles Catalyst, *Nanomaterials* 12 (2022) 4106. <https://doi.org/10.3390/NANO12224106/S1>.
- [79] S. MIZUMOTO, H. NAWAFUNE, K. MATSUMOTO, M. KAWASAKI, Mechanism of Electroless Copper Plating from EDTA-Complex Bath, *J. Surf. Finish. Soc. Japan* 41 (1990) 1039-1043. <https://doi.org/10.4139/SFJ.41.1039>.
- [80] H.-H. Hsu, C.-W. Teng, S.-J. Lin, J.-W. Yeh, Sn/Pd Catalyzation and Electroless Cu Deposition on TaN Diffusion Barrier Layers, *J. Electrochem. Soc.* 149 (2002) C143. <https://doi.org/10.1149/1.1436084>.
- [81] P. Bindra, J.R. White, Chapter 12 Fundamental Aspects of Electroless Copper Plating, (n.d.).
- [82] B. RONALD ZESZUT Dissertation Advisor, U. Landau, EFFECTS OF TRANSPORT AND ADDITIVES ON ELECTROLESS COPPER PLATING, (2017).
- [83] K. Werum, W. Eberhardt, D. Reenaers, T. Mager, M. Endl, A. Zimmermann, W. Deferme, Assembly and Interconnection Technologies for 3D Plastic Circuit Carriers: An Overview of Technologies, Materials,

- and Applications, *Micromachines* 2025, Vol. 16, Page 980 16 (2025) 980. <https://doi.org/10.3390/MI16090980>.
- [84] S. Zulfiqar, A.A. Saad, M.F.M. Sharif, Z. Samsudin, M.Y.T. Ali, F.C. Ani, Z. Ahmad, M.K. Abdullah, Alternative manufacturing process of 3-dimensional interconnect device using thermoforming process, *Microelectron. Reliab.* 127 (2021) 114373. <https://doi.org/10.1016/J.MICROREL.2021.114373>.
- [85] K. Werum, W. Eberhardt, D. Reenaers, T. Mager, M. Endl, A. Zimmermann, W. Deferme, Assembly and Interconnection Technologies for 3D Plastic Circuit Carriers: An Overview of Technologies, Materials, and Applications, (2025). <https://doi.org/10.3390/mi16090980>.
- [86] J.P. Jung, J.H. Lee, A. Sharma, Effect of Surface Pretreatment and Plating Time on Electromagnetic Shielding Reliability of Electroless Plated Copper Layer Conductors, *ACS Appl. Electron. Mater.* 4 (2022) 1019-1028. <https://doi.org/10.1021/ACSAELM.1C01195>.
- [87] J.L. You, C.P. Chang, N.W. Pu, Y.S. Chen, L.H. Wang, K.H. Pan, M. Der Ger, Electroless plating of a 5G copper antenna on polyimide patterned with laser-induced selective activation and curing of metal-organic catalyst, *Appl. Surf. Sci.* 599 (2022) 153990. <https://doi.org/10.1016/J.APSUSC.2022.153990>.
- [88] P.K. Sharma, J.Y. Chung, Poly-flex-antennas: Application of polymer substrates in flexible antennas, *Express Polym. Lett.* 18 (2024) 371-390. <https://doi.org/10.3144/expresspolymlett.2024.28>.
- [89] K. Mystek, J. Jukarainen, M. Haeri, J.B. Descarrega, A. Bhattacharya, Characterizing direct vacuum metallized paper substrates for improving moisture barrier performance with paper packaging, *Food Packag. Shelf Life* 49 (2025) 101540. <https://doi.org/10.1016/J.FPSL.2025.101540>.
- [90] C.F. Struller, P.J. Kelly, N.J. Copeland, C.M. Liauw, Characterization studies of aluminum oxide barrier coatings on polymeric substrates, *J. Vac. Sci. Technol. A Vacuum, Surfaces, Film.* 30 (2012). <https://doi.org/10.1116/1.4709451/919815>.
- [91] C.F. Struller, P.J. Kelly, N.J. Copeland, Aluminum oxide barrier coatings on polymer films for food packaging applications, *Surf. Coatings Technol.* 241 (2014) 130-137. <https://doi.org/10.1016/J.SURFCOAT.2013.08.011>.
- [92] E. Carneiro, N.M.G. Parreira, T. Vuchkov, A. Cavaleiro, J. Ferreira, M. Andritschky, S. Carvalho, Cr-Based Sputtered Decorative Coatings for Automotive Industry, *Mater.* 2021, Vol. 14, Page 5527 14 (2021) 5527. <https://doi.org/10.3390/MA14195527>.
- [93] B. Rooks, Laser processing of plastics, *Ind. Robot. Int. J. Robot. Res. Appl.* 31 (2004) 338-342. <https://doi.org/10.1108/01439910410541837>.
- [94] P.E. Dyer, Excimer laser polymer ablation: Twenty years on, *Appl. Phys. A Mater. Sci. Process.* 77 (2003) 167-173. <https://doi.org/10.1007/s00339-003-2137-1>.
- [95] R.T. Mushtaq, Y. Wang, M. Rehman, A.M. Khan, M. Mia, State-Of-The-Art and Trends in CO₂ Laser Cutting of Polymeric Materials—A Review, *Mater.* 2020, Vol. 13, 13 (2020). <https://doi.org/10.3390/ma13173839>.
- [96] H. Lee, C.H.J. Lim, M.J. Low, N. Tham, V.M. Murukeshan, Y.J. Kim, Lasers in additive manufacturing: A review, *Int. J. Precis. Eng. Manuf. - Green Technol.* 4 (2017) 307-322. <https://doi.org/10.1007/s40684-017-0037-7>.
- [97] R. Srinivasan, Ablation of polymers and biological tissue by ultraviolet lasers, *Science* (80-.). 234 (1986) 559-565. <https://doi.org/10.1126/SCIENCE.3764428;SUBPAGE:STRING:ABSTRACT;ISSUE:ISSUE:DOI>.
- [98] S. Ravi-Kumar, B. Lies, X. Zhang, H. Lyu, H. Qin, Laser ablation of polymers: a review, *Polym. Int.* 68 (2019) 1391-1401. <https://doi.org/10.1002/PI.5834;JOURNAL:JOURNAL:1934256X;WGROU:STRING:PUBLICATION>.
- [99] J. De Pelsmaeker, G.J. Graulus, S. Van Vlierberghe, H. Thienpont, D. Van Hemelrijck, P. Dubruel, H. Ottevaere, Clear to clear laser welding for joining thermoplastic polymers: A comparative study based on physicochemical characterization, *J. Mater. Process. Technol.* 255 (2018) 808-815. <https://doi.org/10.1016/J.JMATPROTEC.2017.12.011>.
- [100] J.H. Rakebrandt, Y. Zheng, H. Besser, T. Scharnweber, H.J. Seifert, W. Pfleging, Laser-assisted surface processing for functionalization of polymers on micro- and nano-scale, *Microsyst. Technol.* 2019 264 26 (2019) 1085-1091. <https://doi.org/10.1007/S00542-019-04633-7>.
- [101] P. Czyżewski, D. Sykutera, M. Rojewski, The Impact of Selected Laser-Marking Parameters and Surface Conditions on White Polypropylene Moldings, *Polym.* 2022, Vol. 14, Page 1879 14 (2022) 1879. <https://doi.org/10.3390/POLYM14091879>.
- [102] M.S.F. Lima, R.H.M. Siqueira, G.F. Batalha, An introduction to laser materials processing, *J. Achiev. Mater. Manuf. Eng.* 126 (2024) 17-30. <https://doi.org/10.5604/01.3001.0054.9024>.



- [103] C.G. Akagündüz, E. Soylemez, Optimization of Laser Direct Structuring Process Parameters for Material Extrusion of Polycarbonate, *Adv. Eng. Mater.* 25 (2023) 2300907. <https://doi.org/10.1002/ADEM.202300907>.
- [104] V.B. Vykhodets, T.E. Kurennykh, B.R. Gelchinsky, Diffusion method of determination of the thermal pulse duration upon quenching of surface layers of steel articles, *Nucl. Instruments Methods Phys. Res. Sect. B Beam Interact. with Mater. Atoms* 550 (2024) 165302. <https://doi.org/10.1016/J.NIMB.2024.165302>.
- [105] Z. Zhang, W. Qiu, G. Zhang, D. Liu, P. Wang, Progress in applications of shockwave induced by short pulsed laser on surface processing, *Opt. Laser Technol.* 157 (2023) 108760. <https://doi.org/10.1016/J.OPTLASTEC.2022.108760>.
- [106] F. Brygo, C. Dutouquet, F. Le Guern, R. Oltra, A. Semerok, J.M. Weulersse, Laser fluence, repetition rate and pulse duration effects on paint ablation, *Appl. Surf. Sci.* 252 (2006) 2131-2138. <https://doi.org/10.1016/J.APSUSC.2005.02.143>.
- [107] M. Alayed, N. Al Fayez, S. Alfihed, N. Alshamrani, F. Alghannam, Effects of Process Parameters on Pulsed Laser Micromachining for Glass-Based Microfluidic Devices, *Materials (Basel)*. 18 (2025) 2657. <https://doi.org/10.3390/ma18112657>.
- [108] B.N. Chichkov, C. Momma, S. Nolte, F. Von Alvensleben, A. Tünnermann, Femtosecond, picosecond and nanosecond laser ablation of solids, *Appl. Phys. A Mater. Sci. Process.* 63 (1996) 109-115. <https://doi.org/10.1007/BF01567637/METRICS>.
- [109] P. Wrocławska Wydział Elektroniki Katedra Telekomunikacji Teleinformatyki, Czujniki światłowodowe w zastosowaniu do diagnostyki medycznej (rozprawa doktorska) mgr inż. Maciej Popenda, (n.d.).
- [110] J. Kleinschmidt, J. -U Walther, Analysis of polymer ablation, *Phys. Status Solidi* 131 (1992) 167-178. <https://doi.org/10.1002/PSSA.2211310128;REQUESTEDJOURNAL:JOURNAL:1521396X;WGROU:STRING:PUBLICATION>.
- [111] D. Moskal, J. Martan, M. Honner, Scanning Strategies in Laser Surface Texturing: A Review, *Micromachines* 2023, Vol. 14, Page 1241 14 (2023) 1241. <https://doi.org/10.3390/M14061241>.
- [112] H. Sato, S. Nishio, Polymer laser photochemistry, ablation, reconstruction, and polymerization, *J. Photochem. Photobiol. C Photochem. Rev.* 2 (2001) 139-152. [https://doi.org/10.1016/S1389-5567\(01\)00015-6](https://doi.org/10.1016/S1389-5567(01)00015-6).
- [113] R. Srinivasan, B. Braren, K.G. Casey, Nature of “incubation pulses” in the ultraviolet laser ablation of polymethyl methacrylate, *J. Appl. Phys.* 68 (1990) 1842-1847. <https://doi.org/10.1063/1.346620>.
- [114] H. Sato, S. Nishio, Polymer laser photochemistry, ablation, reconstruction, and polymerization, *J. Photochem. Photobiol. C Photochem. Rev.* 2 (2001) 139-152. [https://doi.org/10.1016/S1389-5567\(01\)00015-6](https://doi.org/10.1016/S1389-5567(01)00015-6).
- [115] N. Bityurin, B.S. Luk'yanchuk, M.H. Hong, T.C. Chong, Models for Laser Ablation of Polymers, *Chem. Rev.* 103 (2003) 519-552. <https://doi.org/10.1021/CR010426B>.
- [116] T. Lippert, J.T. Dickinson, Chemical and Spectroscopic Aspects of Polymer Ablation: Special Features and Novel Directions, *Chem. Rev.* 103 (2003) 453-485. <https://doi.org/10.1021/cr010460q>.
- [117] R. Srinivasan, B. Braren, D.E. Seeger, R.W. Dreyfus, Photochemical cleavage of a polymeric solid: details of the ultraviolet laser ablation of poly(methyl methacrylate) at 193 nm and 248 nm, *Macromolecules* 19 (2002) 916-921. <https://doi.org/10.1021/MA00157A074>.
- [118] P.E. Dyer, Excimer laser polymer ablation: Twenty years on, *Appl. Phys. A Mater. Sci. Process.* 77 (2003) 167-173. <https://doi.org/10.1007/S00339-003-2137-1/METRICS>.
- [119] S. Ravi-Kumar, B. Lies, H. Lyu, H. Qin, Laser ablation of polymers: A review, 34 (2019) 316-327. <https://doi.org/10.1016/j.promfg.2019.06.155>.
- [120] A. Riveiro, R. Soto, J. Del Val, R. Comesaña, M. Boutinguiza, F. Quintero, F. Lusquiños, J. Pou, Texturing of polypropylene (PP) with nanosecond lasers, *Appl. Surf. Sci.* 374 (2016) 379-386. <https://doi.org/10.1016/J.APSUSC.2016.01.206>.
- [121] A. Wilson, I. Jones, F. Salamat-Zadeh, J.F. Watts, Laser surface modification of poly(etheretherketone) to enhance surface free energy, wettability and adhesion, *Int. J. Adhes. Adhes.* 62 (2015) 69-77. <https://doi.org/10.1016/J.IJADHADH.2015.06.005>.
- [122] Y. Zhang, H.N. Hansen, A. De Grave, P.T. Tang, J.S. Nielsen, Selective metallization of polymers using laser induced surface activation (LISA)-characterization and optimization of porous surface topography, *Int. J. Adv. Manuf. Technol.* 55 (2011) 573-580. <https://doi.org/10.1007/S00170-010-3051-2/METRICS>.
- [123] E.E. Said-Galiev, L.N. Nikitin, Modification of polymers and composites with CO₂ laser radiation. A review, *Mech. Compos. Mater.* 28 (1993) 505-514. <https://doi.org/10.1007/BF00616068/METRICS>.
- [124] K. Ratautas, M. Gedvilas, I. Stankevičiene, A. Jagminienė, E. Norkus, N.L. Pira, S. Sinopoli, G.

- Račiukaitis, Laser-induced selective metallization of polypropylene doped with multiwall carbon nanotubes, *Appl. Surf. Sci.* 412 (2017) 319-326. <https://doi.org/10.1016/J.APSUSC.2017.03.238>.
- [125] M.K. Camargo, M. Uebel, M. Kurniawan, K.F. Ziegler, M. Seiler, R. Grieseler, U. Schmidt, A. Barz, J. Bliedtner, A. Bund, Selective Metallization of Polymers: Surface Activation of Polybutylene Terephthalate (PBT) Assisted by Picosecond Laser Pulses, *Adv. Eng. Mater.* 24 (2022) 2100933. <https://doi.org/10.1002/adem.202100933>.
- [126] O.A. Echarte-Reyes, G.V. Vázquez, J.A. Castillo-Robles, J. López-Hernández, C.A. Calles-Arriaga, W.J. Pech-Rodríguez, E. Rocha-Rangel, Synthesis and Characterization of Nd:YAG Ceramics for Laser Applications, *Ceram.* 2023, Vol. 6, Pages 1655-1666 6 (2023) 1655-1666. <https://doi.org/10.3390/CERAMICS6030102>.
- [127] X. Lu, B. Jiang, J. Li, W. Liu, L. Wang, X. Ba, C. Hu, B. Liu, Y. Pan, Synthesis of highly sinterable Yb:Sc₂O₃ nanopowders for transparent ceramic, *Ceram. Int.* 39 (2013) 4695-4700. <https://doi.org/10.1016/J.CERAMINT.2012.10.268>.
- [128] Y. Yokota, S. Kurosawa, Y. Ohasi, K. Kamada, A. Yoshikawa, Growth of shape-controlled Ce:Y₃Al₅O₁₂ scintillator crystal and their scintillation properties, *J. Cryst. Growth* 452 (2016) 69-72. <https://doi.org/10.1016/J.JCRYSGRO.2016.02.041>.
- [129] J. Cao, L. Chen, L. Li, Z. Fang, W. Deng, E. Zang, T. Yang, High-efficiency 1064nm nonplanar ring oscillator Nd:YAG laser with diode pumping at 885nm, *Opt. Lett.* Vol. 43, Issue 7, Pp. 1562-1565 43 (2018) 1562-1565. <https://doi.org/10.1364/ol.43.001562>.
- [130] L. Chen, Z. Wang, H. Liu, S. Zhuang, H. Yu, L. Guo, R. Lan, J. Wang, X. Xu, L.N. Zhao, J. Su, X.P. Hu, X.J. Lv, Z.D. Xie, G. Zhao, P. Xu, S.N. Zhu, H. Liu, J. Du, F. Xu, H.T. Wang, Y.Y. Zhu, N.B. Ming, J. Liao, J.L. He, Y. Lu, B.G. Zhang, E.B. Li, D.G. Xu, R. Zhou, X. Zhao, F. Ji, T.L. Zhang, P. Wang, J.Q. Yao, P.X. Li, D.H. Li, C.Y. Li, Z.G. Zhang, Y.Y. Lin, S.Y. Chen, A.C. Chiang, R.Y. Tu, Y.C. Huang, Y.F. Chen, Y.H. Chen, Y.X. Fan, L.H. Zhang, Continuous-wave tri-wavelength operation at 1064, 1319 and 1338 nm of LD end-pumped Nd:YAG ceramic laser, *Opt. Express*, Vol. 18, Issue 21, Pp. 22167-22173 18 (2010) 22167-22173. <https://doi.org/10.1364/OE.18.022167>.
- [131] D.R. Paschotta, Q-switching, *RP Photonics Encycl.* (2021). <https://doi.org/10.61835/fdh>.
- [132] D.R. Paschotta, Mode Locking, *RP Photonics Encycl.* (2021). <https://doi.org/10.61835/dm2>.
- [133] J. Tang, Z. Bai, D. Zhang, Y. Qi, J. Ding, Y. Wang, Z. Lu, Advances in All-Solid-State Passively Q-Switched Lasers Based on Cr⁴⁺:YAG Saturable Absorber, *Photonics* 2021, Vol. 8, Page 93 8 (2021) 93. <https://doi.org/10.3390/PHOTONICS8040093>.
- [134] Z. Zhu, Z. Zhu, Z. Zhu, Z. Zhu, S. Lv, H. Zhang, Y. Hui, Y. Hui, Y. Hui, Y. Hui, H. Lei, H. Lei, H. Lei, H. Lei, H. Lei, Q. Li, Q. Li, Q. Li, Q. Li, Q. Li, Highly efficient actively Q-switched Nd:YAG laser, *Opt. Express*, Vol. 29, Issue 20, Pp. 32325-32332 29 (2021) 32325-32332. <https://doi.org/10.1364/OE.438414>.
- [135] D.R. Paschotta, M² Factor, *RP Photonics Encycl.* (2005). <https://doi.org/10.61835/zxz>.
- [136] O.A. Schmidt, C. Schulze, D. Flamm, R. Brüning, T. Kaiser, S. Schröter, M. Duparré, Real-time determination of laser beam quality by modal decomposition., *Opt. Express* 19 (2011) 6741. <https://doi.org/10.1364/oe.19.006741>.
- [137] R.W. Lambert, R. Cortés-Martínez, A.J. Waddie, J.D. Shephard, M.R. Taghizadeh, A.H. Greenaway, D.P. Hand, Compact optical system for pulse-to-pulse laser beam quality measurement and applications in laser machining, *Appl. Opt.* Vol. 43, Issue 26, Pp. 5037-5046 43 (2004) 5037-5046. <https://doi.org/10.1364/AO.43.005037>.
- [138] A.F. Obilor, M. Pacella, A. Wilson, V. V. Silberschmidt, Micro-texturing of polymer surfaces using lasers: a review, *Int. J. Adv. Manuf. Technol.* 2022 1201 120 (2022) 103-135. <https://doi.org/10.1007/s00170-022-08731-1>.
- [139] How To Measure Laser Beam Quality With M2 Measurement | Xometry, (n.d.). <https://www.xometry.com/resources/sheet/how-to-measure-laser-beam-quality/> (accessed February 23, 2026).
- [140] D.R. Paschotta, Beam Radius, *RP Photonics Encycl.* (2008). <https://doi.org/10.61835/M1N>.
- [141] T.F. Johnston, Beam propagation (M²) measurement made as easy as it gets: the four-cuts method, *Appl. Opt.* Vol. 37, Issue 21, Pp. 4840-4850 37 (1998) 4840-4850. <https://doi.org/10.1364/AO.37.004840>.
- [142] R.D. Niederriter, J.T. Gopinath, M.E. Siemens, Measurement of the M² beam propagation factor using a focus-tunable liquid lens, *Appl. Opt.* Vol. 52, Issue 8, Pp. 1591-1598 52 (2013) 1591-1598. <https://doi.org/10.1364/AO.52.001591>.
- [143] H. Kogelnik, T. Li, Laser Beams and Resonators, *Appl. Opt.* Vol. 5, Issue 10, Pp. 1550-1567 5 (1966) 1550-1567. <https://doi.org/10.1364/AO.5.001550>.
- [144] A.R. Bakhtari, H.K. Sezer, O.E. Canyurt, O. Eren, M. Shah, S. Marimuthu, A Review on Laser Beam



- Shaping Application in Laser-Powder Bed Fusion, *Adv. Eng. Mater.* 26 (2024) 2302013. <https://doi.org/10.1002/ADEM.202302013>.
- [145] C. Tradonsky, N. Kaplan, M. Attia, A.A. Friesem, V. Pal, R. Chriki, N. Davidson, A. Brodsky, Generating flat-top beams with extended depth of focus, *Appl. Opt.* Vol. 57, Issue 16, Pp. 4583-4589 57 (2018) 4583-4589. <https://doi.org/10.1364/AO.57.004583>.
- [146] R.W. Lambert, R. Cortés-Martínez, A.J. Waddie, J.D. Shephard, M.R. Taghizadeh, A.H. Greenaway, D.P. Hand, Compact optical system for pulse-to-pulse laser beam quality measurement and applications in laser machining, *Appl. Opt.* Vol. 43, Issue 26, Pp. 5037-5046 43 (2004) 5037-5046. <https://doi.org/10.1364/AO.43.005037>.
- [147] A.F. Obilor, M. Pacella, A. Wilson, V. V. Silberschmidt, Micro-texturing of polymer surfaces using lasers: a review, *Int. J. Adv. Manuf. Technol.* 2022 1201 120 (2022) 103-135. <https://doi.org/10.1007/S00170-022-08731-1>.
- [148] K. Ruan, X. Shi, Y. Guo, J. Gu, Interfacial thermal resistance in thermally conductive polymer composites: A review, *Compos. Commun.* 22 (2020) 100518. <https://doi.org/10.1016/J.COCO.2020.100518>.
- [149] J.W. Zha, F. Wang, B. Wan, Polymer composites with high thermal conductivity: Theory, simulation, structure and interfacial regulation, *Prog. Mater. Sci.* 148 (2025) 101362. <https://doi.org/10.1016/J.PMATSCI.2024.101362>.
- [150] P.D. Haasbroek, A. Stumpp, R. Holtz, P.M. Kristiansen, A Fundamental Approach to High-Precision 3D Microstructuring of High-Performance Polymers with Femtosecond Lasers, *Lasers Manuf. Mater. Process.* 2025 123 12 (2025) 704-735. <https://doi.org/10.1007/S40516-025-00305-9>.
- [151] R. Weber, T. Graf, P. Berger, V. Onuseit, M. Wiedenmann, C. Freitag, A. Feuer, J.-P. Negel, A. Voss, M.A. Ahmed, D. Bauer, D. Sutter, A. Killi, T. Graf, Heat accumulation during pulsed laser materials processing, *Opt. Express*, Vol. 22, Issue 9, Pp. 11312-11324 22 (2014) 11312-11324. <https://doi.org/10.1364/OE.22.011312>.
- [152] A. Kar, A. Rahaman, X. Yu, Thermal effects of ultrafast laser interaction with polypropylene, *Opt. Express*, Vol. 27, Issue 4, Pp. 5764-5783 27 (2019) 5764-5783. <https://doi.org/10.1364/OE.27.005764>.
- [153] R. Weber, T. Graf, P. Berger, V. Onuseit, M. Wiedenmann, C. Freitag, A. Feuer, J.-P. Negel, A. Voss, M.A. Ahmed, D. Bauer, D. Sutter, A. Killi, T. Graf, Heat accumulation during pulsed laser materials processing, *Opt. Express*, Vol. 22, Issue 9, Pp. 11312-11324 22 (2014) 11312-11324. <https://doi.org/10.1364/oe.22.011312>.
- [154] A. Kar, A. Rahaman, X. Yu, Thermal effects of ultrafast laser interaction with polypropylene, *Opt. Express*, Vol. 27, Issue 4, Pp. 5764-5783 27 (2019) 5764-5783. <https://doi.org/10.1364/oe.27.005764>.
- [155] M. Seiler, A. Knauff, J.J. Gruben, S. Frank, A. Barz, J. Bliedtner, A.F. Lasagni, Modification of Polymeric Surfaces with Ultrashort Laser Pulses for the Selective Deposition of Homogeneous Metallic Conductive Layers, *Materials (Basel)*. 15 (2022). <https://doi.org/10.3390/MA15196572>.
- [156] S. Prasad, S. Prakash, Experimental investigation of laser texturing on surface roughness and wettability of PAHT CF15 fabricated by fused deposition modeling, *Polym. Compos.* 46 (2025) 6443-6457. <https://doi.org/10.1002/PC.29370;JOURNAL:JOURNAL:15480569;ISSUE:ISSUE:DOI>.
- [157] K. Ratautas, V. Vosylius, A. Jagminienė, I. Stankevičienė, E. Norkus, G. Račiukaitis, Laser-Induced Selective Electroless Plating on PC/ABS Polymer: Minimisation of Thermal Effects for Supreme Processing Speed, *Polym.* 2020, Vol. 12, Page 2427 12 (2020) 2427. <https://doi.org/10.3390/POLYM12102427>.
- [158] K. Ratautas, V. Vosylius, A. Jagminienė, I. Stankevičienė, E. Norkus, G. Račiukaitis, Laser-Induced Selective Electroless Plating on PC/ABS Polymer: Minimisation of Thermal Effects for Supreme Processing Speed, *Polym.* 2020, Vol. 12, 12 (2020) 1-16. <https://doi.org/10.3390/polym12102427>.
- [159] A.J. Fischer, S. Meister, D. Drummer, Effect of fillers on the metallization of laser-structured polymer parts, *J. Polym. Eng.* 37 (2017) 151-161. <https://doi.org/10.1515/POLYENG-2016-0055/XML>.
- [160] K. Szabliński, B. Jagodziński, A. Trafarski, K. Moraczewski, Selective laser direct structuring of metallized biomimetic glass microspheres for electroless copper metallization in functional polymer composites, *Thin Solid Films* 826 (2025) 140763. <https://doi.org/10.1016/J.TSF.2025.140763>.
- [161] Y. Wang, W. Zhao, L. Tan, Y. Li, L. Qin, S. Li, Review of Polymer-Based Composites for Electromagnetic Shielding Application, *Mol.* 2023, Vol. 28, Page 5628 28 (2023) 5628. <https://doi.org/10.3390/MOLECULES28155628>.
- [162] P. Augustyn, P. Rytlewski, K. Moraczewski, A. Skibicki, A. Mazurkiewicz, Ablation of selected thermoplastic polymers using an Nd:YAG laser, *J. Mater. Sci.* 2023 5821 58 (2023) 9073-9086. <https://doi.org/10.1007/S10853-023-08566-5>.
- [163] P. Rytlewski, B. Jagodziński, T. Karasiewicz, P. Augustyn, D. Kaczor, R. Malinowski, K. Szabliński, M.



- Mazurkiewicz, K. Moraczewski, Copper Filled Poly(Acrylonitrile-co-Butadiene-co-Styrene) Composites for Laser-Assisted Selective Metallization, *Mater.* 2020, Vol. 13, Page 2224 13 (2020) 2224. <https://doi.org/10.3390/MA13102224>.
- [164] F. da S.M. Teixeira, A.C. de C. Peres, E.B.A.V. Pacheco, Mechanical recycling of acrylonitrile-butadiene-styrene copolymer and high impact polystyrene from waste electrical and electronic equipment to comply with the circular economy, *Front. Sustain.* 4 (2023) 1203457. <https://doi.org/10.3389/FRSUS.2023.1203457/BIBTEX>.
- [165] T. Sharma, M. Garg, Effect of ZnO nanoparticles and temperature on dielectric constant/loss properties of polystyrene nanocomposite films, *Eur. Phys. J. Plus* 2023 1387 138 (2023) 611-. <https://doi.org/10.1140/EPJP/S13360-023-04250-4>.
- [166] G. Mattana, D. Briand, A. Marete, A. Vásquez Quintero, N.F. De Rooij, Polylactic acid as a biodegradable material for all-solution-processed organic electronic devices, *Org. Electron.* 17 (2015) 77-86. <https://doi.org/10.1016/J.ORGEL.2014.11.010>.
- [167] M.G. VijayKashimatt, M. Vatnalmath, V. Auradi, A Review on Conductive Polymer Composites Focusing on Advancements in Electrical Conductivity, and Electromagnetic Shielding Capabilities, *Polym. Compos.* 46 (2025) 16507-16537. <https://doi.org/10.1002/PC.70059;PAGEGROUP:STRING:PUBLICATION>.
- [168] K. Bulanda, M. Oleksy, R. Oliwa, Hybrid Polymer Composites Based on Polystyrene (PS) Used in the Melted and Extruded Manufacturing Technology, *Polym.* 2022, Vol. 14, Page 5000 14 (2022) 5000. <https://doi.org/10.3390/POLYM14225000>.
- [169] M. Johar, A.A. Rosli, R.K. Shuib, Z.A. Abdul Hamid, M.K. Abdullah, K.M. Ku Ishak, A. Rusli, Dimensional stability of poly(lactic acid) (PLA) parts fabricated using fused deposition modelling (FDM), *Prog. Rubber, Plast. Recycl. Technol.* 41 (2025) 218-232. <https://doi.org/10.1177/14777606241262882;JOURNAL:JOURNAL:PRPA>.
- [170] A. Arunitt, J. Kers, J. Majak, A. Krumme, K. Tall, Influence of hollow glass microspheres on the mechanical and physical properties and cost of particle reinforced polymer composites, *Proc. Est. Acad. Sci.* 61 (2012) 160-165. <https://doi.org/10.3176/proc.2012.3.03>.
- [171] D.F. Tassaw, M. Barburski, B.B. Kassie, The Role of Hollow Glass Microspheres as Functional Fillers in Fiber-Reinforced Polymer Composites: A Review, *Mater.* 2025, Vol. 18, Page 4974 18 (2025) 4974. <https://doi.org/10.3390/MA18214974>.
- [172] H. Lee, S.M. Dellatore, W.M. Miller, P.B. Messersmith, Mussel-inspired surface chemistry for multifunctional coatings, *Science* (80-.). 318 (2007) 426-430. <https://doi.org/10.1126/SCIENCE.1147241;SUBPAGE:STRING:ABSTRACT;ISSUE:ISSUE:DOI>.
- [173] J. Jiang, L. Zhu, L. Zhu, B. Zhu, Y. Xu, Surface Characteristics of a Self-Polymerized Dopamine Coating Deposited on Hydrophobic Polymer Films, *Langmuir* 27 (2011) 14180-14187. <https://doi.org/10.1021/LA202877K>.
- [174] M. Salomäki, L. Marttila, H. Kivelä, T. Ouvinen, J. Lukkari, Effects of pH and Oxidants on the First Steps of Polydopamine Formation: A Thermodynamic Approach, *J. Phys. Chem. B* 122 (2018) 6314-6327. <https://doi.org/10.1021/acs.jpcc.8b02304>.
- [175] C. Chen, H. Yang, X. Yang, Q. Ma, Tannic acid: A crosslinker leading to versatile functional polymeric networks: A review, *RSC Adv.* 12 (2022) 7689-7711. <https://doi.org/10.1039/d1ra07657d>.
- [176] L. Ni, Q. Cui, Z. Wang, X. Zhang, J. Ma, W. Zhang, C. Liu, Zn²⁺-Mediated Co-Deposition of Dopamine/Tannic Acid/ZIF-8 on PVDF Hollow Fiber Membranes for Enhanced Antifouling Performance and Protein Separation, *Membranes* (Basel). 15 (2025) 277. <https://doi.org/10.3390/MEMBRANES15090277/S1>.
- [177] K. Moraczewski, A. Trafarski, T. Karasiewicz, M. Mazurkiewicz, K. Szabliński, P. Augustyn, P. Rytlewski, Copper electroless metallization of 3D printed poly(lactide acid) elements via tannic acid or polydopamine coatings and silver catalyst, *Mater. Today Commun.* 34 (2023) 105332. <https://doi.org/10.1016/J.MTCOMM.2023.105332>.
- [178] J. Chen, Q. Wang, M. Luan, J. Mo, Y. Yan, X. Li, Polydopamine as reinforcement in the coating of nano-silver on polyurethane surface: Performance and mechanisms, *Prog. Org. Coatings* 137 (2019) 105288. <https://doi.org/10.1016/j.porgcoat.2019.105288>.
- [179] H. Liu, X. Qu, H. Tan, J. Song, M. Lei, E. Kim, G.F. Payne, C. Liu, Role of polydopamine's redox-activity on its pro-oxidant, radical-scavenging, and antimicrobial activities, *Acta Biomater.* 88 (2019) 181-196. <https://doi.org/10.1016/j.actbio.2019.02.032>.
- [180] H. Niino, M. Nakanot, S. Naganot, H. Nittatt, K. Yanott, A. Yabe, Excimer Laser Ablation of Polymers and Carbon Fiber Composites, *J. Photopolym. Sci. Technol.* 3 (1990) 53-56.



- <https://doi.org/10.2494/PHOTOPOLYMER.3.53>.
- [181] D. Waugh, J. Lawrence, Laser Surface Processing of Polymers for Biomedical Applications, Springer Ser. Mater. Sci. 161 (2013) 275-318. https://doi.org/10.1007/978-3-642-28359-8_7/FIGURES/16.
- [182] P. Rytlewski, Application of Nd:YAG Laser in Electroless Metallization of Polymer Composites, Mater. Manuf. Process. 29 (2014) 1111-1116. <https://doi.org/10.1080/10426914.2014.912316>.
- [183] K. Szabliński, B. Jagodziński, A. Trafarski, K. Moraczewski, Selective laser direct structuring of metallized biomimetic glass microspheres for electroless copper metallization in functional polymer composites, Thin Solid Films 826 (2025) 140763. <https://doi.org/10.1016/J.TSF.2025.140763>.
- [184] P. Rytlewski, Application of Nd:YAG laser in electroless metallization of polymer composites, Mater. Manuf. Process. 29 (2014) 1111-1116. <https://doi.org/10.1080/10426914.2014.912316>;WGROU:STRING:PUBLICATION.
- [185] K.F. Tamrin, S.S. Zakariyah, N.A. Sheikh, Multi-criteria optimization in CO2 laser ablation of multimode polymer waveguides, Opt. Lasers Eng. 75 (2015) 48-56. <https://doi.org/10.1016/J.OPTLASENG.2015.06.010>.
- [186] A. Ojstršek, N. Virant, D. Fox, L. Krishnan, A. Cobley, The Efficacy of Polymer Coatings for the Protection of Electroless Copper Plated Polyester Fabric, Polym. 2020, Vol. 12, Page 1277 12 (2020) 1277. <https://doi.org/10.3390/POLYM12061277>.
- [187] S.M.J. Sajjadi Shourije, V. Vitry, G. Taghavi Pourian Azar, T. Tasso Guaraldo, M. Mesbah, A.J. Cobley, An innovative approach for using non-noble metals as an alternative initiator for electroless copper plating of non-conductive materials, Mater. Chem. Phys. 347 (2026) 131462. <https://doi.org/10.1016/J.MATCHEMPHYS.2025.131462>.
- [188] T. Vieten, S. Weser, A. Schilling, K. Gläser, A. Zimmermann, Integration of Mechatronic Functions on Additively Manufactured Components via Laser-Assisted Selective Metal Deposition, Adv. Funct. Mater. 34 (2024) 2312833. <https://doi.org/10.1002/ADFM.202312833>;REQUESTEDJOURNAL:JOURNAL:16163028;WGROU:STRING:PUBLICATION.
- [189] ABS - poli(akrylonitryl-co-butadien-co-styren) - wzór, właściwości, zastosowanie | Grupa Azoty, (n.d.). <https://nowotechnologie.grupaazoty.com/nowe-technologie/abs-poli-akrylonitryl-co-butadien-co-styren-wzor-wlasciwosci-zastosowanie> (accessed January 8, 2026).
- [190] PS: Polistyren - NETZSCH Analyzing & Testing, (n.d.). <https://analyzing-testing.netzsch.com/pl/polimery-netzsch-com/commodity-thermoplastics/ps-polystyrene> (accessed January 8, 2026).
- [191] Polimer PLA jak powstaje i jakie ma właściwości użytkowe, (n.d.). <https://www.sitech3d.pl/artukul/211/pla-jak-powstaje-i-jakie-ma-wlasciwosci> (accessed January 8, 2026).
- [192] Chlorowodorek tris 99 (miareczkowanie), pH 7,0-9,0, odpowiedni do FISH TRIS HCl, (n.d.). https://www.sigmaaldrich.com/PL/pl/product/roche/10812846001?srltid=AfmBOoqV7vpKvyQSTsGfC DnE3XiFU_O_DS_DrQSRGI7sX7AZAyJpSl2T (accessed January 8, 2026).
- [193] Dopamine hydrochloride, powder, 62-31-7, Sigma-Aldrich, (n.d.). https://www.sigmaaldrich.com/PL/pl/product/sigma/h8502?srltid=AfmBOoqlNd1wGEd3ribSOfJ87wW 0shGQ2fABA5_88RfFOUuwbBdvELcs (accessed January 8, 2026).
- [194] Plik:Tannic acid.svg - Wikipedia, wolna encyklopedia, (n.d.). https://pl.wikipedia.org/wiki/Plik:Tannic_acid.svg (accessed January 8, 2026).
- [195] File:Silver-nitrate-2D.svg - Wikimedia Commons, (n.d.). <https://commons.wikimedia.org/wiki/File:Silver-nitrate-2D.svg?uselang=pl#Licencja> (accessed January 8, 2026).
- [196] W. Tong, X. Song, C. Gao, Layer-by-layer assembly of microcapsules and their biomedical applications, Chem. Soc. Rev. 41 (2012) 6103-6124. <https://doi.org/10.1039/C2CS35088B>.
- [197] N. Sahiner, S. Sagbas, N. Aktas, Single step natural poly(tannic acid) particle preparation as multitasking biomaterial, Mater. Sci. Eng. C 49 (2015) 824-834. <https://doi.org/10.1016/J.MSEC.2015.01.076>.
- [198] R. Al-Itry, K. Lamnawar, A. Maazouz, Biopolymer Blends Based on Poly (lactic acid): Shear and Elongation Rheology/Structure/Blowing Process Relationships, Polym. 2015, Vol. 7, Pages 939-962 7 (2015) 939-962. <https://doi.org/10.3390/polym7050939>.
- [199] L. Aliotta, L.M. Sciara, P. Cinelli, I. Canesi, A. Lazzeri, Improvement of the PLA Crystallinity and Heat Distortion Temperature Optimizing the Content of Nucleating Agents and the Injection Molding Cycle Time, Polym. 2022, Vol. 14, 14 (2022). <https://doi.org/10.3390/polym14050977>.
- [200] S. Firlik, J. Molenda, J. Borycki, Porównanie metod wyznaczania swobodnej energii powierzchniowej polimerowych powłok orientujących ciekłe kryształy, Chemik 64 (2010) 238-245.

- [201] G. Telipan, B. Moasa, E. Helerea, E. Carpus, R. Scarlat, G. Enache, G. Telipan, B. Moasa, E. Helerea, E. Carpus, R. Scarlat, G. Enache, ESD Knitted Fabrics from Conductive Yarns Used as Protective Garment for Electronic Industry, *Text. Adv. Appl.* (2017). <https://doi.org/10.5772/INTECHOPEN.69843>.
- [202] H. Rodríguez, B. de las Rivas, C. Gómez-Cordovés, R. Muñoz, Degradation of tannic acid by cell-free extracts of *Lactobacillus plantarum*, *Food Chem.* 107 (2008) 664-670. <https://doi.org/10.1016/j.foodchem.2007.08.063>.
- [203] N. Sahiner, Self-Crosslinked Ellipsoidal Poly(Tannic Acid) Particles for Bio-Medical Applications, *Molecules* 26 (2021) 2429. <https://doi.org/10.3390/molecules26092429>.
- [204] N. Ahmad, M. Alam, M. Naushad, A.A. Ansari, B.F. Alrayes, M.A. Alotaibe, N. Ahmad, M. Alam, M. Naushad, A.A. Ansari, B.F. Alrayes, M.A. Alotaibe, THERMAL DECOMPOSITION AND KINETIC STUDIES OF TANNIC ACID USING MODEL FREE-METHODS, *J. Chil. Chem. Soc.* 63 (2018) 3824-3828. <https://doi.org/10.4067/s0717-97072018000103824>.
- [205] A.K. Meier, S. Worch, E. Böer, A. Hartmann, M. Mascher, M. Marzec, U. Scholz, J. Riechen, K. Baronian, F. Schauer, R. Bode, G. Kunze, Agdc1p - a gallic acid decarboxylase involved in the degradation of tannic acid in the yeast *Blastobotrys (Arxula) adenivorans*, *Front. Microbiol.* 8 (2017) 282349. <https://doi.org/10.3389/fmicb.2017.01777>.
- [206] A.L. de Souza, A.V. de A. Oliveira, L.D. Ribeiro, A.R.F. e. Moraes, M. Jesus, J. Santos, T.V. de Oliveira, N. de F.F. Soares, Experimental and Theoretical Analysis of Dopamine Polymerization on the Surface of Cellulose Nanocrystals and Its Reinforcing Properties in Cellulose Acetate Films, *Polym.* 2025, Vol. 17, 17 (2025). <https://doi.org/10.3390/polym17030345>.
- [207] J.C. García-Mayorga, H.C. Rosu, A.B. Jasso-Salcedo, V.A. Escobar-Barrios, Kinetic study of polydopamine sphere synthesis using TRIS: relationship between synthesis conditions and final properties, *RSC Adv.* 13 (2023) 5081-5095. <https://doi.org/10.1039/d2ra06669f>.
- [208] H. Xiao, C.A. Tao, Y. Li, X. Chen, J. Huang, J. Wang, Dopamine Assisted One-Step Pyrolysis of Glucose for the Preparation of Porous Carbon with A High Surface Area, *Nanomaterials* 8 (2018) 854. <https://doi.org/10.3390/nano8100854>.
- [209] Coating of bioactive glass particles with mussel-inspired polydopamine as a strategy to improve the thermal stability of poly(l -lactide)/bioactive g ... - RSC Advances (RSC Publishing) DOI:10.1039/C5RA09495J, (n.d.). https://pubs.rsc.org/en/content/articlehtml/2015/ra/c5ra09495j?utm_source=chatgpt.com (accessed March 19, 2026).
- [210] S. Zuppolini, I. Cruz-Maya, V. Guarino, A. Borriello, Optimization of Polydopamine Coatings onto Poly-ε-Caprolactone Electrospun Fibers for the Fabrication of Bio-Electroconductive Interfaces, *J. Funct. Biomater.* 2020, Vol. 11, 11 (2020). <https://doi.org/10.3390/jfb11010019>.
- [211] K. Moraczewski, K. Szabliński, Influence of polydopamine and tannic acid coatings on thermal properties of polylactide, *J. Therm. Anal. Calorim.* 2023 14822 148 (2023) 12445-12454. <https://doi.org/10.1007/s10973-023-12543-0>.
- [212] R. Liu, Y. Zhu, F. Jiang, Y. Fu, W. Zhang, Y. Zhang, G. Zhang, Multifunctional Polydopamine Particles as a Thermal Stability Modifier to Prepare Antifouling Melt Blend Composite Membranes, *ACS Omega* 6 (2021) 1352-1360. <https://doi.org/10.1021/acsomega.0c04915>.
- [213] I. Perná, M. Havelcová, M. Šupová, M. Žaloudková, O. Bičáková, The Synthesis and Characterization of Geopolymers Based on Metakaolin and on Automotive Glass Waste, *Appl. Sci.* 2024, Vol. 14, 14 (2024). <https://doi.org/10.3390/app14083439>.
- [214] B. Xiong, Z. Ge, Q. Li, H. Wang, C. Liu, X. Yuan, X. Zhang, The Combined Effect of Silver Precursor and Sodium Salt on the Structure and Crystallization Behavior of Photo-Thermo-Refractive Glass, *Mol.* 2026, Vol. 31, 31 (2026). <https://doi.org/10.3390/molecules31050882>.
- [215] Y. Gui, G. Lu, C. Sun, Y. Wu, X. Wang, Y. Zhu, W. Jin, L. Yu, Sequential grafting of PEI on PDA-anchored graphene oxide for enhanced xylose dehydrogenase Catalysis: Positively charged surface interfaces and mechanistic insights via molecular simulation, *Compos. Part B Eng.* 306 (2025) 112770. <https://doi.org/10.1016/j.compositesb.2025.112770>.
- [216] A. Sierakowska-Byczek, A. Gałuszka, Ł. Janus, J. Radwan-Pragłowska, Bioactive Three-Dimensional Chitosan-Based Scaffolds Modified with Poly(dopamine)/CBD@Pt/Au/PVP Nanoparticles as Potential NGCs Applicable in Nervous Tissue Regeneration—Preparation and Characterization, *Mol.* 2024, Vol. 29, 29 (2024). <https://doi.org/10.3390/molecules29225376>.
- [217] S.M. Ahmad, H. Hameed, S.A. Al-Hussain, M.A. Khan, U. Tariq, A.C. Paiva-Santos, A. Irfan, M.E.A. Zaki, Zein-based polysaccharide-tannic acid films as multifunctional barriers to prevent post-surgical adhesions, *Int. J. Pharm.* X 11 (2026) 100515. <https://doi.org/10.1016/j.carpta.2025.100742>.



- [218] M. Tareq, Y.A. Khadrawy, M.M. Rageh, H.S. Mohammed, Dose-dependent biological toxicity of green synthesized silver nanoparticles in rat's brain, *Sci. Reports* 2022 121 12 (2022) 22642-. <https://doi.org/10.1038/s41598-022-27171-1>.
- [219] S. Saravanan, Functional, structural and morphological property of green synthesized silver nanoparticles using azadirachta indica leaf extract, *Mater. Today Proc.* 47 (2021) 1815-1818. <https://doi.org/10.1016/J.MATPR.2021.03.227>.