

Polimerek az optikai nanotechnológiában

Napjainkban a nanoméretű töltőanyagok bevitelle a polimerrendszerekbe egyike a legkutatottabb témáknak. Az átlátszó műanyag szerkezetekben a nanorészecskék eloszlásának egyenletessége különösen fontos. Egy új technikával (nanoméretű érdesség kialakítása a felületen plazmamaratással) antireflexiós bevonatokat állítanak elő optikai elemeken.

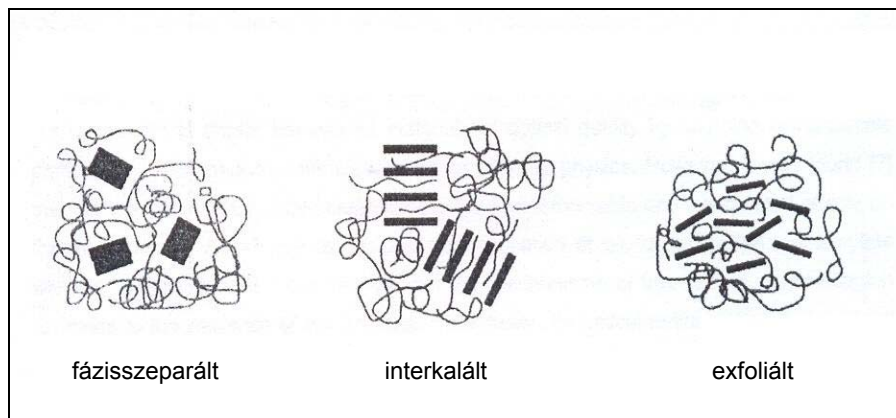
Tárgyszavak: nanokompozitok; bevonatok; optikai szerkezetek; polimerizáció; töltőanyagok; plazmamaratás.

Polimerek és részecskék közötti kölcsönhatások a nanokompozitokban

Szemben a szakmai körökben elterjedt véleménnyel, nem minden tulajdonság változik meg alapvetően, ha a részecskék méretét a nanométeres tartományba csökkentik. Vegyük példának Einstein képletét a szuszpenziók viszkozitására, amely csak a szuszpendált részecskék térfogattörtjétől függ, méretétől nem. Már maga Einstein használta a képletet cukormolekulák méretének becslésére, és nagyságrendileg helyes eredményt kapott. Lényegében ezt a képletet használják a makromolekulák hidrodinamikai méretének vagy pl. az ionos vezetőképesség meghatározásához is. Ezek az elképzelések jól alkalmazhatók, amíg a folyadék, amelyben a részecskéket szuszpendálták, kis molekulás, de akkor már nem, ha a részecskéket makromolekulás ömledékben oszlatják szét, ugyanis a makromolekulás ömledék bizonyos méretekben már inhomogén. Ez a mérettartomány azzal van összefüggésben, hogy mennyire vannak a láncmolekulák egymásba gabalyodva. Ha a bevitt részecske mérete kisebb ennél a bizonyos karakterisztikus méretnél, más összefüggések várhatók, mert az úgynevezett szegmensmozgékonyosság más törvényszerűségeknek engedelmeskedik, mint a teljes molekula mozgékonyága.

Ez magyarázza a különbséget rétegelt szilikátokkal erősített nanokompozitok esetében a fázisszeparált, az interkalált és az exfoliált szerkezetek között (1. ábra). Az eloszlás egyenletessége nagyon fontos többek között optikai szerkezetekben, pl. olyan műanyagokban, amelyek átlátszóak a látható fényben, de nem engedik át az ultraibolya (UV) sugárzást, és törésmutatójuk hasonló a szilikátüvegekéhez. Ahhoz, hogy egy szervesetlen részecskékkel töltött polimer átlátszó maradjon, el kell kerülni a töltőanyag agglomerációját. A részecskeátmérő nem haladhatja meg a 20 nm-t (a legrövidebb hullámhosszú látható fény hullámhosszának kb. 1/20-át). A legújabb elméleti megfontolások kérdésessé teszik, hogy a szervesetlen részecskék egyáltalán kompatibilissé tehe-

tők-e a polimerekkel még akkor is, ha méretüket néhány 10 nm-re csökkentik. A vizsgálatok azt jelzik, hogy pl. PMMA és 20 nm átlagos méretű ZnO nanorészecskék esetében nagyon valószínű a szegregáció. Az elméleti előrejelzést megpróbálták kísérletileg ellenőrizni, és azt tapasztalták, hogy noha a 20 nm-nél kisebb méretű ZnO szemcsék homogén módon eloszlottak a monomerben, polimerizáció után 2 % (m/m)-nél több részecskét tartalmazó rendszerekben enyhe agglomeráció lépett fel – ami teljes összhangban van az előrejelzésekkel. A töltőanyag-tartalmat 0,5–30 % (m/m) között változtatva [ami 0,1–8 % (V/V)-nak felel meg] ugyanezt figyelték meg: a monomerben homogén volt az eloszlás, de a polimerizáció után 2 % (V/V) fölött a szemcsék összeálltak, és ez optikai zavarosságot eredményezett. Az agglomerált részecskék eloszlása azonban homogén volt, ami azt jelzi, hogy a részecskék agglomerációja nem a keverés tökéletlenségére, hanem termodinamikai okokra vezethető vissza. Ez kétséges teszt, hogy készíthetők-e egyáltalán átlátszó műanyagkompozitok átlátszó polimerek és nanorészecskék kombinációjával.



1. ábra Rétegelt szilikátokkal erősített amorf polimerek három szerkezeti alaptípusa

Nanoméretű töltőanyagok hatása a polimerizációra

A nanoméretű töltőanyagok jelenléte befolyásolja azonban magát a szabadgyökös polimerizációt: kisebb a valószínűsége a gyök-gyök kölcsönhatásból eredő láncvégződésnek, kisebb az ún. géleffektus, ehelyett inkább az ún. degeneratív láncátadás a jellemző, ami *növeli a képződött polimer hőstabilitását*.

A természetben a nanoméretű szerves részecskék (pl. a hidroxipapatit) biomakromolekulák (fehérjék) jelenlétében és segítségével jönnek létre. A finom eloszlású szerves részecskék létrehozása azonban nem csak a természetben, de az iparban is érdekes, elsősorban éppen polimerekkel történő keverés céljából, ahol töltőanyagoként, folyásmódosító anyagként, égésgátlóként vagy akár pigmentként használják őket. Ahhoz azonban, hogy ipari adalékok váljanak belőlük, az ilyen porokat nagy mennyiségben, nem agglomerált formában kell előállítani. Vannak olyan vízzeloldható polimerek, amelyek ionizálható csoportokat (pl. karbonsavat, szulfonsavat) vagy nem

ionizálható, de poláris egységeket (pl. etilén-oxid vagy szubsztituált pirrolidon) tartalmaznak, és amelyek befolyásolhatják a vizes oldatból történő kicsapódás során a keletkező részecskék méretét, alakját vagy felületük minőségét.

Érdekes eredményeket lehet elérni kétféle hidrofil blokkot tartalmazó blokk-kopolimerekkel, pl. *PEO: poli(etilén-oxid)-PMAA: polimetakrilsav blokk-kopolimerrel*. Kimutatták, hogy ilyen polimerek minimális mennyiségével olyan hatások érhetők el pl. *CaCO₃ vagy ZnO mineralizációja során, mint amelyeneket korábban csak biológiai rendszerekben figyeltek meg*. Az is kiderült, hogy a polimeradalék szerkezetének változtatásával kontrollált módon szabályozható a kialakuló részecskék mérete és alakja. Úgy tűnik az a kulcstényező, hogy a polimer miként adszorbeálódik a növekvő kristályra. Az ún. fésűs ojtott polimerek (pl. a PEO-PAA: poliakrilsav fésűs kopolimerek) még a blokk-kopolimereknél is hatékonyabbnak bizonyultak. Miniemulziós polimerizációval készített latexrészecskék, amelyek felületén rövid PEO láncokkal „felhígított” savas láncok helyezkednek el, ugyancsak hasonló eredményhez vezetnek. Mind ezek, mind a fésűs polimerek lényegében beépülnek a növekvő kristályba, és újfajta hibrid nanokompozitokat eredményeznek. A vizsgálatok azt mutatják, hogy a polimeradalékok szerepe hasonlít ahhoz, mint amit a fehérjék játszanak a CaCO₃ szervezetben történő mineralizációja során.

Funkcionális nanoméretű töltőanyagok bevitele átlátszó műanyagokba

A fentebb említett termodinamikai akadályok ellenére több próbálkozás történik arra, hogy a polimerekbe helyezett nanotöltőanyagok agglomerációját megakadályozzák, vagy annak mértékét csökkentsek, és így nagy töltöttségi fokú, de még eléggé átlátszó, különböző funkciókat ellátó, könnyen alakítható optikai műanyagokat kapjanak. Az alkalmazott eljárás többnyire az *in situ polimerizáció*. A bevitt részecskék lehetnek lumineszcensek, specifikus elnyelők (szűrők), méretüktől függő optikai (pl. fotokróm) tulajdonságokat mutató részecskék.

Vegyük első példaként az erbiummal dópolt ittrium-vanadátot (YVO₄:Er), amely vörös fényt képes kibocsátani. Ezt kétféle módszerrel viszik be a polimermátrixba. Először fordított mikroemulziót készítenek MMA (metil-metakrilát) monomerben, és az emulziócseppecskék mikroreaktoroként szolgálnak, ahol az YVO₄:Er képződés végbemehet. Ezeknek a cseppeknek a mérete dinamikus fényszórással mérve 6–90 nm közé esik. A cseppekből kialakuló kristályok méretét a röntgendiffrakciós vonalak szélességéből megbecsülve az derült ki, hogy azok valamivel kisebbek a cseppeknél. A második módszerben az YVO₄:Er részecskéket fázistranszfer segítségével viszik át a poláris vizes fázisból az apoláris laurilakrilát fázisba, amelynek során nem alakul ki agglomeráció. A két keveréket ezután polimerizálták, és jó transzmisszió értékű (600 nm-nél >90%) polimereket kaptak, amelyek UV besugárzás hatására vörös lumineszcenciát mutattak.

Hasonló módon 4–10 nm méretű ZnO nanokristályokat készítettek, amelyeket utóbb átvittek butándiol-monoakrilát monomerbe. A szemcseméret 10% töltőanyag-tartalomig jól kontrollálható maradt a 6–10 nm tartományban. A szuszpenzióhoz há-

romfunkciós trimetilol-propán-trimetakrilátot adva UV-térhálósítható folyadékot kaptak. Ebből kikeményítve olyan polimerkompozitot állítottak elő, amely 360 nm alatt (az UV-tartományban) erősen elnyel, az átlátszó tartományban 90%-nál több fényt ereszt át, és zöld fotolumineszcenciát mutat. A ZnO önmagában hatékonyan nyeli el az UV-fényt 360 nm-nél.

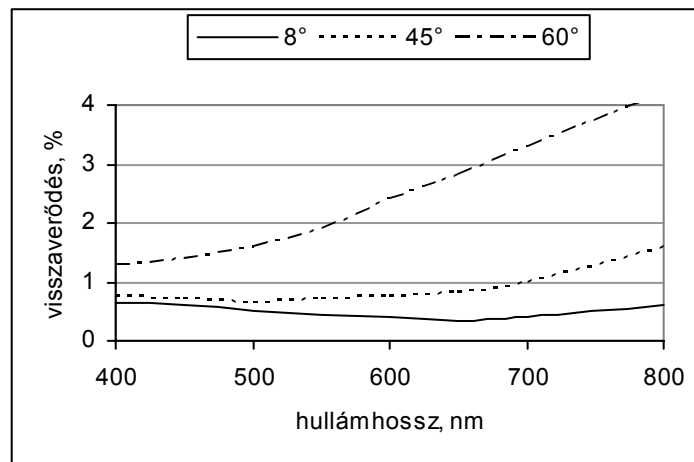
A reverz mikroemulziós technikát használták BiOX (ahol X=Cl, Br, J) nanorészecskék előállítására is, heptánt, nemionos tenzideket és vizes sóoldatokat használva. A reverz micellák szolgálták az ionos csapadékreakciók templátjaként. A részecskék méretét (3–22 nm) a micellamérettel lehetett ellenőrizni. A kristályok röntgendiffrakciós vizsgálatából megállapított átlagos szemcseméret világosan mutatta, hogy a víz/tenzid arány befolyásolja a szemcseátmérőt, és ezzel a tiltott sáv szélességét is. A méret függvényében a részecskék színét halványárgától mély narancssárgáig lehetett változtatni.

Antireflexiós nanoszerkezetek műanyag optikai elemek felszínén

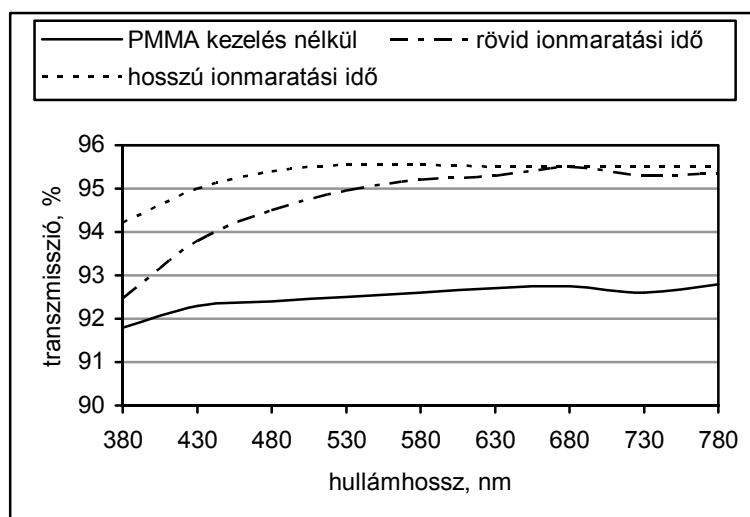
Az antireflexiós (visszaverődést gátló) bevonatok lényege a változó törésmutató, amely a fény behatolását nem akadályozza meg, visszaverődését azonban jelentősen csökkenti. Erre az egyik lehetséges megoldás, hogy *periodikus nanoméretű érdességet* visznek fel az optikai elem felszínére – ezt szokták *molyszemstruktúrának* is nevezni, mert ezt a biológiai példát másolják mesterséges szerkezetekben. A thüringiai **Fresnel Optics GmbH** ilyen periodikus nanoszerkezeteket már évek óta gyárt, most azonban egy alternatív, szabadalmaztatás alatt álló technológiával próbálkoznak (*PlasmAR* néven), amellyel véletlenszerű (sztochasztikus) felületi érdességet lehet előállítani. A periodikus molyszemszerkezetet bonyolult holografikus/litografikus eljárással készítik, a PlasmAR struktúrát viszont egy viszonylag egyszerű plazmamaratással egy vákuumgőzölő berendezés kamrájában. *Mind a periodikus, mind az aperiodikus felületi struktúrákból készíthető nyomószerszám oly módon, hogy először vékony aranygőzlést alkalmaznak, majd ezt galvanizálással megerősítik. Az így készített replikaszerkezettel aztán nagy mennyiségű átlátszó műanyag elem felülete strukturálható.* A PlasmAR bevonatok (különösen kis beesési szögek mellett) kiválóan viselkednek (2. ábra). Nem polarizált fénnel megvilágítva még 45°-os beesési szög mellett is 1,5% alatt marad a visszaverődés a teljes látható tartományban. A szerkezet működését még nem értik teljesen, de annyit tudni lehet, hogy a plazmakezelés paramétereinek változtatásával a bevonat optikai jellemzői hangolhatók, pl. a kezelési idő növelésével a transzmissziós maximum a nagyobb hullámhosszak irányába tolható (3. ábra).

A hagyományos molyszemstruktúrát eddig lapos elemeken lehetett sorozatgyártással létrehozni, a PlasmAR bevonat viszont nem csak lapos felszíneken hozható létre, sőt mikroszerkezeteken is kialakítható felületkezelésként. A fröccsöntött vagy préselt elemet PlasmAR technológiával kezelik, majd a fent leírt módon prészerszámot készíthetnek belőle. A lehetséges alkalmazások között említhető a kamerarendszerek mikrooptikai elemeinek vagy a Fresnel lencséknek a felületkezelése – ahol a hagyományos molyszemstruktúra alkalmazása szóba sem jöhetett volna. Tekintettel azonban

arra, hogy más nanoszerkezetekhez hasonlóan ez a struktúra is érzékeny mechanikai behatásokra, alkalmazása olyankor javasolható, ha védett optikai felületet kell anti-reflexióssá tenni.



2. ábra A visszaverődés mértéke PlasmAR bevonatról a hullámhossz függvényében, különböző beesési szögek mellett



3. ábra A plazmakezelés idejének hatása az antireflexiós bevonat tulajdonságaira

Összeállította: Dr. Bánhegyi György
www.polygon-consulting.ini.hu

Wegner, G.: Polymers in the world of nanoscience based materials. = VDI Berichte, 2006. 1940. sz. p. 13–20.

Kaskel, S.: Functional inorganic nanofillers for transparent polymers. = VDI Berichte, 2006. 1940. sz. p. 57–60.

Bitzer, M.; Gebhardt, M. stb.: New results and production trends of antireflective nanostructures for optical polymer components. = VDI Berichte, 2006. 1940. sz. p. 47–50.