3.3 Félvezető és mágneses polimerek és kompozitok

Tárgyszavak: polimerkeverék; magnetit töltőanyag; poli(ferrocenil-szilán); szintézis; félvezető; mágneses kerámiák; mikrogömb; szuper-paramágnes.

Ahogy a műanyagokat egyre több olyan eszközhöz kezdték felhasználni, amelyeket hagyományosan fémből, üvegből vagy kerámiából készítettek, egyre nagyobb lett az igény különleges tulajdonságú műanyagok iránt, pl. amelyek a következő, a hagyományos műanyagokkal nem realizálható tulajdonságokkal rendelkeznek, mint

- jó mágnesezhetőség,
- elektromágneses árnyékoló képesség,
- villamos vezetőképesség,
- megnövelt hővezető képesség,
- nagy sűrűség,
- különleges mechanikai tulajdonságok (pl. nagy szilárdság),
- nagy akusztikus csillapítás.

Ilyen polimerkompozíciókat (keverékeket, kompaundokat, kompozitokat) elsősorban ún. funkcionális töltőanyagok hozzáadásával lehet készíteni. A laboratóriumokban azonban serény munka folyik azoknak a polimereknek a szintetizálására, amelyek villamos vezetőképessége vagy mágnesezhetősége kémiai felépítéséből ered.

Magnetittartalmú műanyagkeverékek

A funkcionális töltőanyagot az elérendő fizikai tulajdonság függvényében kell megválasztani. Ha töltőanyagként magnetitet (Fe_3O_4, pl. a holland Minelco B.V. termékeit) használnak, a felsorolt jellemzők egy része megvalósítható a műanyagmátrixban.

A magnetitalapú kompozitok első kereskedelmi alkalmazásai az 1990-es évek elején jelentek meg. A nagy sűrűség, a karcolások nem feltűnő jellege és a jó környezeti jellemzők miatt a magnetitet szívesen alkalmazták pl. autók belső terébe épített E/VAC vagy poliuretánelemekben, építőipari gumiban vagy az orvostechnikában használt PP-ben. A nagy sűrűség miatt előfordul ez

a töltőanyag kozmetikai üvegek kupakjaiban. A mágneses jellemzőket a lakk- és gumiiparban (nyomdaipar), a mikrohullámot elnyelő képességet az elektronikai iparban használják ki.

1. táblázat

A PP-keverékek előállításához használt magnetittípusok fizikai jellemzői

Jellemző	**Egység**	**Magnetit 50**	**Magnetit 25**	**Magnetit 10**
Részecskeméret	µm			
d_{10}		9	6	5
d_{50}		63	22	10
d_{90}		180	50	25
Fajlagos felület	BET, m^2/g	0,21	0,64	0,74
Sűrűség (20 °C)	g/cm^3	5,1		
Vastartalom	%	71		
Fajlagos telítési mágnesezettség	Wb · m/g	$1{,}16 \cdot 10^{-7}$		
Anizotrópiaállandó (K1)	J/cm^3	1.10^{-6}		
Magnetostrikció	[100]	$-25 \cdot 10^{-6}$		
Koercitív térerő	A/m	600–8000		
Remanencia	T	0,003–0,008		
Hőkapacitás	J/mol/°C	170		
Fajlagos villamos ellenállás	ohm · m	10^{-3}–10^{-5}		
Hővezető képesség	W/(m.K)	9,7		
Anyagtípus	–	lágyferrit, ferrimágneses		

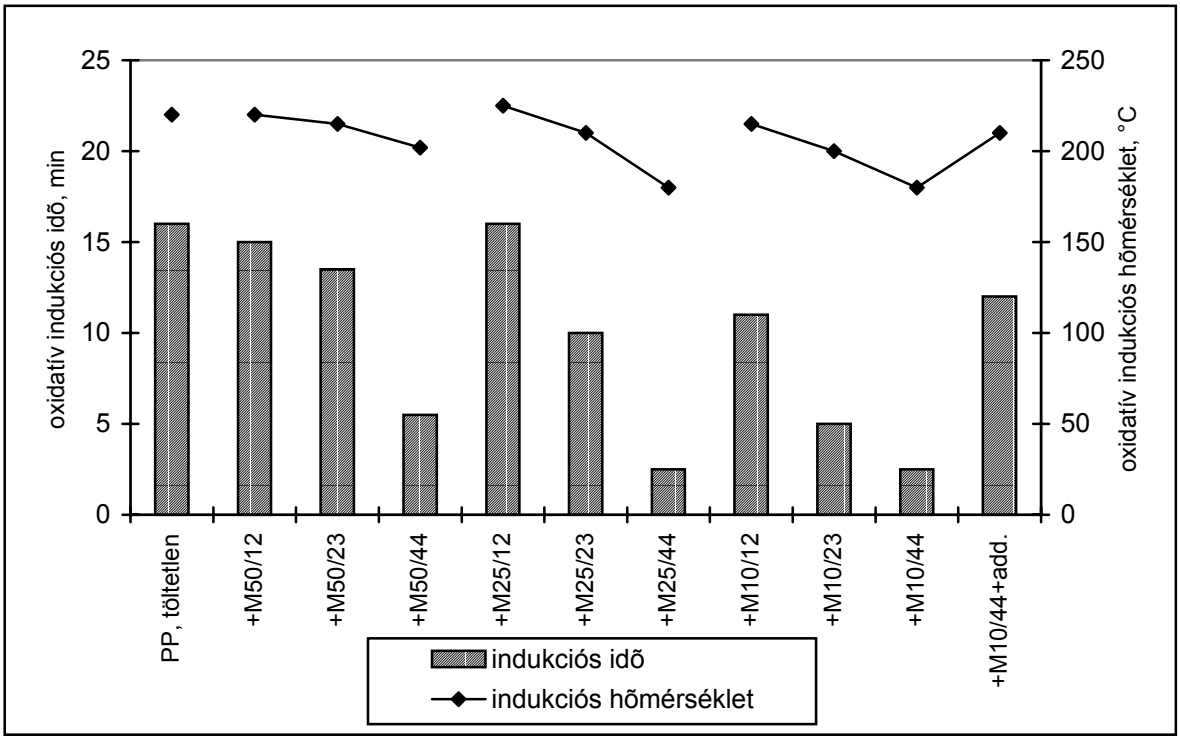
A magnetitalapú keverékek előállítása

A Minelco B.V. és a Clausthal-i Műszaki Egyetem egy kutatási program keretében több magnetittartalmú PP-keverék fizikai jellemzőit vizsgálta. A felhasznált töltőanyagok jellemzőit az *1. táblázat* foglalja össze. A vizsgált tényezők között szerepelt a töltési fok [40–80 %(m/m)] és a feldolgozási segédanyagok (Sandostab P-EPQ feldolgozási stabilizátor, Hostanox O3 antioxidáns, Hostanox SE10 kostabilizátor, Licowax OP csúsztatószer). A mátrix fröccsönthető polipropilén kopolimer volt (Moplen EPF31 H). Összehasonlításképpen megvizsgálták a tiszta PP, valamint az adalékokat tartalmazó PP keverékek tulajdonságait is. A mintákat egy Berstorff gyártmányú kétcsigás extruderben (ZE25-CL) készítették el. Megállapították, hogy a magnetit egészen 80%-ig könnyen, egyenletesen oszlatható el a PP mátrixban. Ennek oka az lehet, hogy a töltőanyagnak nem túl nagy a fajlagos felülete, és kicsi a szemcsék tengelyhányadosa (nem anizomterikus, közel gömb alakú részecskék). Felületkezelésre általában nincs szükség, bár erre is sor kerülhet, ha valamilyen okból szükség van rá (pl. ha igen nagy töltöttségi fokot vagy nagyon sima felületet akarnak elérni). Az elkészített keverékeket átlagos fröccsöntő gépen, szokásos para

méterekkel fel lehetett dolgozni, viselkedésük nem tért el lényegesen más anyagokétól. Ezt már a feldolgozási kísérleteket megelőző reológiai vizsgálatokból is sejteni lehetett. A tiszta polipropilénhez képest kis zsugorodás miatt a magnetittel töltött PP könnyebben feldolgozható, mint a tiszta PP.

A magnetittel töltött PP-k sajátosságai

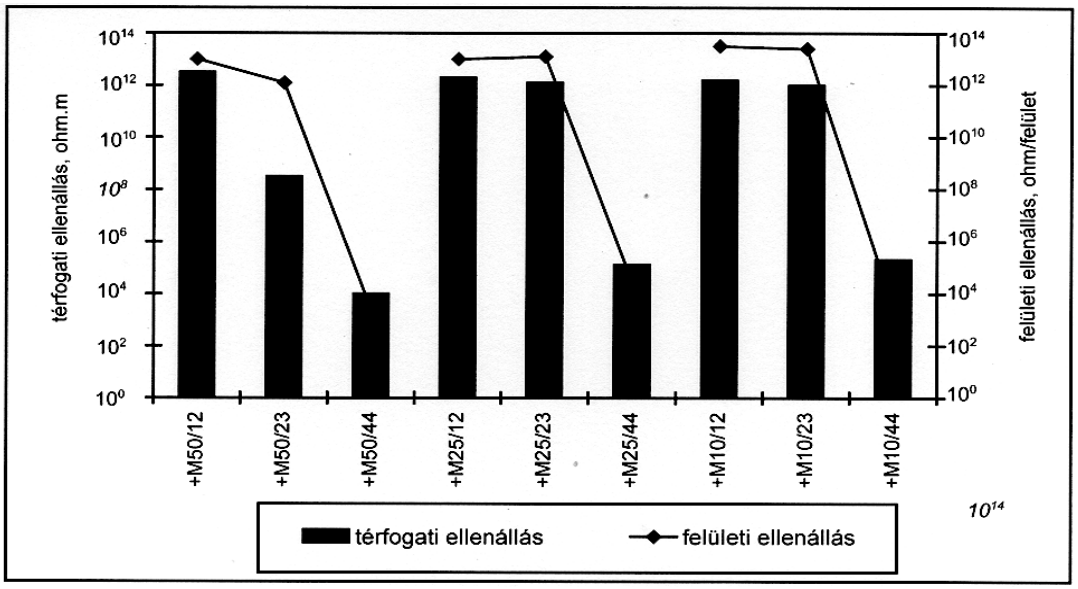
A magnetit hatására csökken az oxidációs indukciós hőmérséklet és idő *(1. ábra),* ami az oxidatív stabilitás csökkenését jelzi, de mint az utolsó adatból látható, ez szerencsére megfelelő adalékok (antioxidáns) hozzáadásával ellensúlyozható. Erre különösen akkor van szükség, ha különleges stabilitású terméket akarnak készíteni. Az a tény, hogy az oxidációs indukciós idő a hozzáadott magnetit mennyiségével viszonylag lassan csökken, arra utal, hogy a műanyagba nem jut át jelentős mennyiségű átmeneti fémion, vagyis a gyártás során végzett tisztítás hatékony.



1. ábra Töltetlen és Magnetit 50, 25, ill. 10 töltőanyaggal 12, 23, ill. 44 %(V/V) arányban töltött PP oxidatív indukciós ideje és hőmérséklete (add. = antioxidáns)

Mivel a magnetit fajlagos villamos ellenállása 10^{-3} és 10^{-5} ohm · m között van, ha ezt az anyagot a szigetelő tulajdonságú PP-hez keverik, a keverék villamosan vezetővé (pontosabban félvezetővé) válik, legalábbis ha az adalék mennyisége meghaladja a perkolációs küszöböt. A perkolációs küszöb fölött a

vezető részecskék összeérnek, és vezető útvonalak alakulnak ki a mátrixban. Egyenletesen eloszlatott gömb alakú részecskék esetében a perkolációs küszöb 33 %(V/V), amit a mért adatok is alátámasztanak *(2. ábra).* 23 és 44 %(V/V) adalékmennyiség között a felületi és a térfogati ellenállás hirtelen lecsökken. A legnagyobb mértékű ellenállás-csökkenés a Magnetit 50 esetében következik be, ami a szemcseméret-eloszlási görbével magyarázható. A villamos vezetőképesség megjelenése miatt a magnetittel töltött kompozitok antisztatikusak lesznek.

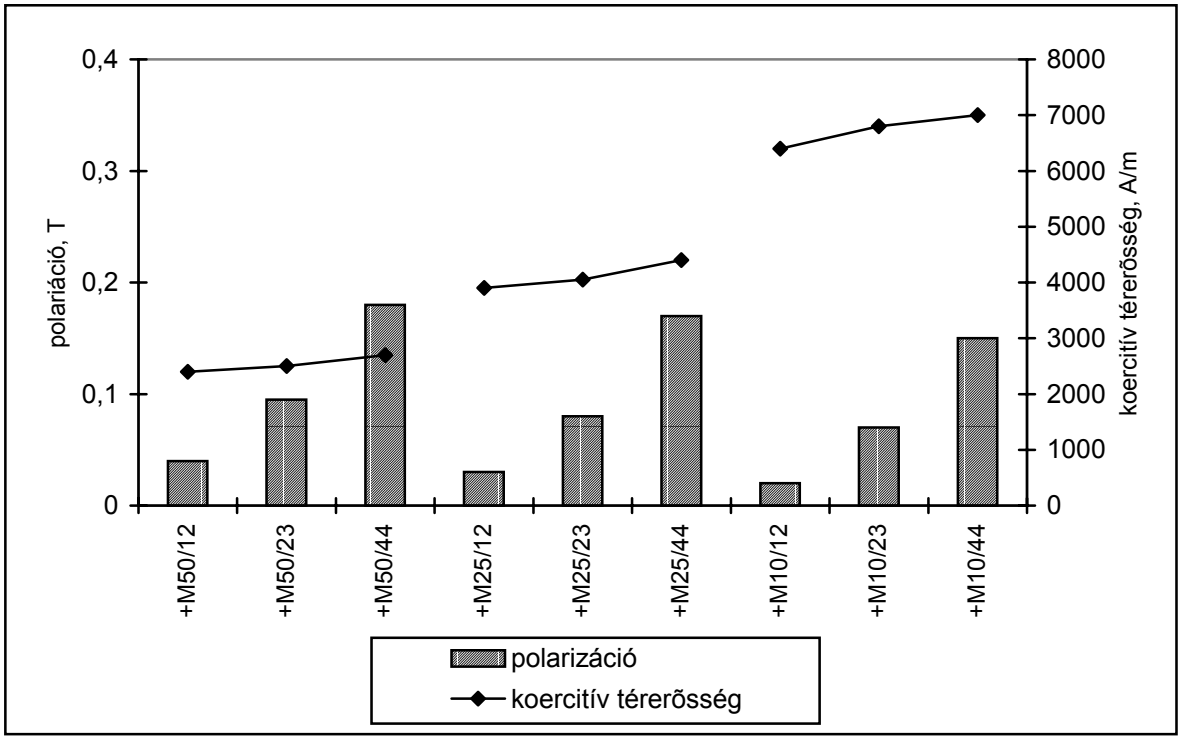


2. ábra A különböző magnetit töltőanyagok térfogatarányának hatása a PP-keverékek ellenállására

A villamos vezetőképesség növelésével párhuzamosan természetesen nő a kompaundok hővezető képessége is. Az ún. hőmérséklet-vezető képesség, amely függ nem csak a komponensek hővezető képességétől, hanem sűrűségüktől és hőkapacitásuktól is, 44 %(V/V) töltőanyag esetében kb. 100%-kal nagyobb, mint a tiszta PP esetében. Ez megmutatkozik a feldolgozásnál is: a magnetittel töltött kompaundok lényegesen rövidebb ciklusidővel dolgozhatók fel, mint a hasonló, üvegszállal töltött PP-k.

A lágy ferriteket, amelyek közé a ferrimágneses magnetit is tartozik, tekercsek magjában és bizonyos teljesítményelektronikai komponenseknél (sortranszformátorok, kapcsolók stb.) alkalmazzák. A *3. ábrán* látható néhány mágneses jellemző, amelyeket a PP-keverékeken mértek. Különösen a szerkezetfüggő mágneses értékek, mint a koercitív térerő, a térfogattörttől függő polarizáció vagy remanencia alkalmasak a kompaundok jellemzésére. A magnetitrészecskék átlagos szemcseméretének csökkenésével és a magnetit

töltőanyag térfogattörtjének növekedésével a koercitív térerő és a polarizáció nő.



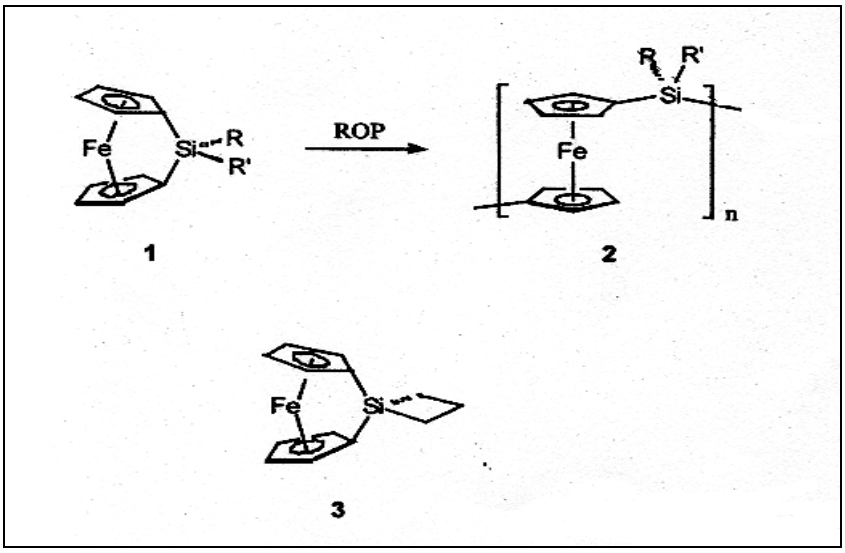
3. ábra A különböző magnetit töltőanyagok térfogatarányának hatása a PP-keverékek mágneses tulajdonságaira

Mivel a magnetittel töltött keverékek mechanikai jellemzői is kedvezőek, további alkalmazások megjelenése is várható.

Főláncukban fémet és szilíciumot tartalmazó polimerek szintézise és vizsgálata

Az ismert műanyagok többsége szénalapú főláncot tartalmaz, amelybe még legfeljebb oxigén-, nitrogén- vagy kénatom épül be. Növelni lehetne a polimerek változatosságát, ha a főláncba más szervetlen atomokat, pl. fémeket is be tudnának vinni, mert a szokásostól eltérő koordinációs számok és molekulageometriák érdekes és különleges redoxi, mágneses, optikai vagy katalitikus tulajdonságokat eredményezhetnének. Különösen érdekesnek tűnik olyan két- és háromdimenziós atomszerkezetek előállítása, amelyekben tervezett módon, atomi pontossággal lehetne elrendezni a periódusos rendszer elemeit. Sajnos – a szerves polimerekkel összehasonlítva – a szervetlen makromolekulák tudománya még gyerekcipőben jár. Különösen igaz ez az átmeneti fé

meket tartalmazó polimerekre, amelyek valószínűleg igen érdekes tulajdonságokkal rendelkeznének.



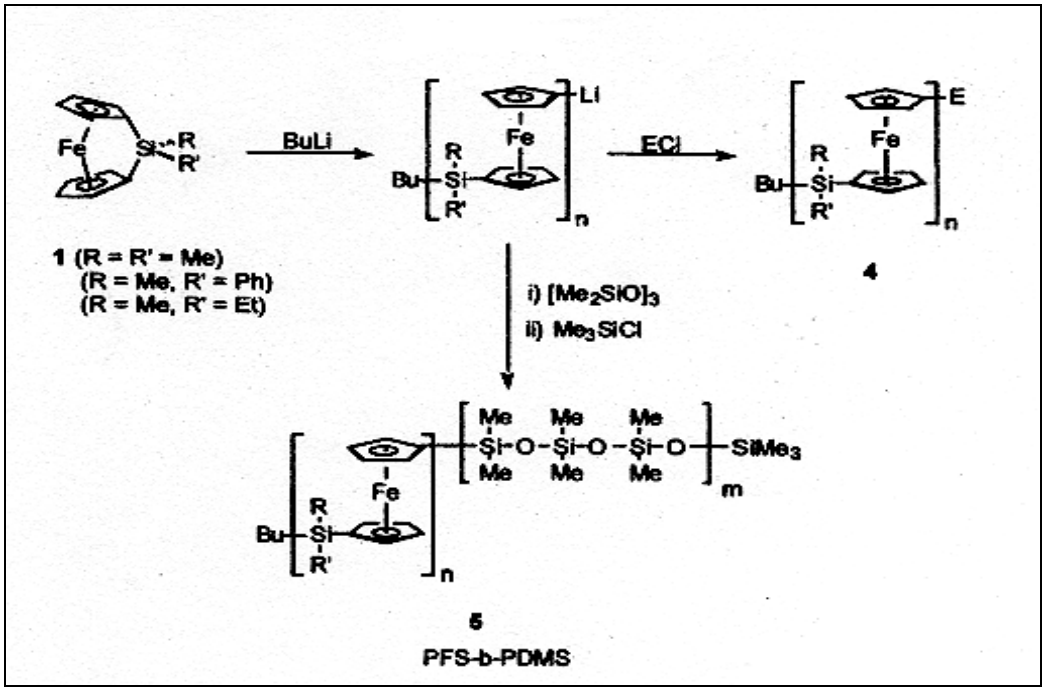
4. ábra Lineáris poli(ferrocenil-szilán) polimerek előállítása termikus gyűrűfelnyílásos polimerizációval

1992-ben a Torontói Egyetemen felfedezték, hogy a termikusan aktivált gyűrűfelnyílásos polimerizáció (ring-opening polymerization, ROP) segítségével nagy molekulatömegű, lineáris poli(ferrocenil-szilán)-ok [ld. a (**2**) számmal jelölt vegyületet a *4. ábrán*] állíthatók elő feszült gyűrűket tartalmazó, áthidalt Si-atommal rendelkező ferrocenofán vagy szilaferrocenofán monomerből. A láncnövekedés $M_w = 10^5–10^6$ ($M_n>10^5$) molekulatömegű polimerek előállítását tette lehetővé, amelyek különféle szerves oldószerekben oldódnak. Hasonló technológiával számos más áthidaló elem (Ge, Sn, B, S, P) és más átmeneti fém is bevihető a láncba különböző π-kötésű gyűrűk segítségével. Az átmeneti fémmel katalizált és élő anionos polimerizációs technikák segítségével a makromolekulák felépítése is jobban szabályozható, és sikerült fémionokat tartalmazó blokk-kopolimereket is szintetizálni.

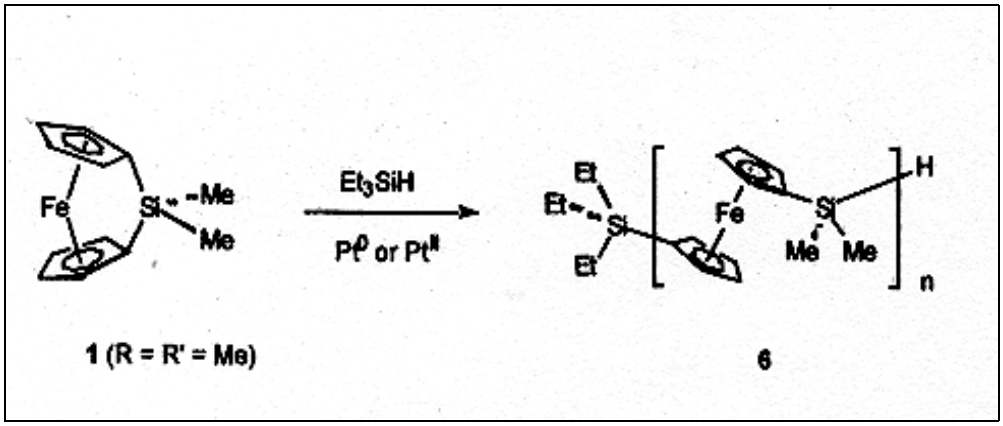
Poli(ferrocenil-szilán) szintézise

Az [1]szilaferrocenofán monomereket [az (**1**) számmal jelölt vegyület a 4. ábrán] viszonylag könnyen elő lehet állítani lítium-ferrocén származékokból és dikloro-organoszilánokból. A ciklopentadienil-ligandumok között 16–21^o-os szög van, ami 60–80 kJ/mol-os gyűrűfeszültséget eredményez. A 4. ábrán jelölt R csoport lehet alkil-, aril-, alkoxi-, ariloxi-, aminocsoport, ezek halogénezett származéka stb. Viszonylag könnyen szintetizálhatók a (**3**) számmal jelölt spiro-ciklusos szilánok is, amelyek térhálósítóként szerepelnek. A dimetilszár

mazékon (R, R' = Me) végzett szerkezeti vizsgálatok arra utalnak, hogy a polimerláncok szilárd állapotban csupa cikk-cakkos transz elrendeződést vesznek fel. Jelenleg a termikus gyűrűfelnyílásos polimerizációs technika teszi lehetővé a szubsztituensek legszélesebb körű megválasztását és a legtöbbféle kopolimer elkészítését olyan monomerekkel, amelyek maguk is termikusan polimerizálhatók. A termikus polimerizáció hátránya, hogy a molekulatömeg-eloszlás nehezen tartható kézben, és a polidiszperzitási index (PDI, a tömegátlag molekulatömeg és a számátlag molekulatömeg hányadosa, M_w/M_n) 1,5–2,5. Ionos élő polimerizációval (*5. ábra)* szűkebb polidiszperzitás érhető el (PDI <1,2), valamint funkciós végcsoportos és blokk-kopolimer változatok is készíthetők. A kopolimerek közül megvizsgálták már a sziloxánokkal és a sztirollal készült blokk-kopolimereket. A blokk-kopolimerek mikroméretű (sőt nanoméretű) fázisszétválást mutatnak, és az egyik blokkot oldó oldószerben micellás aggregátumok képződnek. Átmeneti fémmel katalizált gyűrűfelnyílásos polimerizáció is lehetséges *(6. ábra),* ahol a katalizátor lehet pl. Pt^0- vagy Pt^{II}-tartalmú komplex. E módszer előnye, hogy nem igényel különlegesen tiszta monomereket, és ugyancsak lehetővé teszi a polimer szerkezetének széles körű szabályozását. Ezzel a technikával sikerül fésűs, csillag- és blokkkopolimereket is előállítani.



5. ábra Lineáris poli(ferrocenil-szilán) polimerek és (ferrocenil-szilán/sziloxán blokk-kopolimerek előállítása ionos élő gyűrűfelnyílásos polimerizációval. (Me- metil-, Ph- fenil-, Et- etil-, Bu- butilcsoport; Me- fématom.)



6. ábra Lineáris poli(ferrocenil-szilán) polimerek előállítása átmeneti fémmel katalizált gyűrűfelnyílásos polimerizációval

Kutatási irányok és alkalmazási lehetőségek

Az egyik fejlesztési irány a *polimer félvezetők* kialakítása. A ciklikus voltammetriás mérések egyértelműen arra utalnak, hogy a vasatomok között redoxkapcsolat áll fenn, és részleges oxidációval a vezetőképesség 10^{10}-szeresére, a félvezetőkre jellemző tartományba (10^{-3}–10^{-4} S/cm) növelhető. Ilyen polimerekből készült filmek használhatók pl. kemomechanikai érzékelőkben, elektrokróm anyagként, elektródok közvetítő anyagaként vagy változó törésmutatójú közegként. A Föld körüli pályán keringő műholdak szigetelő burkolata a napszél hatására gyakran feltöltődik, ami kisülésekhez, elektromágneses zavarokhoz, meghibásodásokhoz vezethet. A kísérletek bizonyították, hogy ha egy 50 μm vastag Mylar (poliimid) fóliát 30 μm vastag amorf poli(ferrocenil-metil-fenil-szilánnal) vonnak be, ez tökéletesen elég a sztatikus feltöltődés megakadályozására. Ezt részben a megnőtt vezetőképesség, részben a vasatomok erősebb elektronszóró képessége magyarázza.

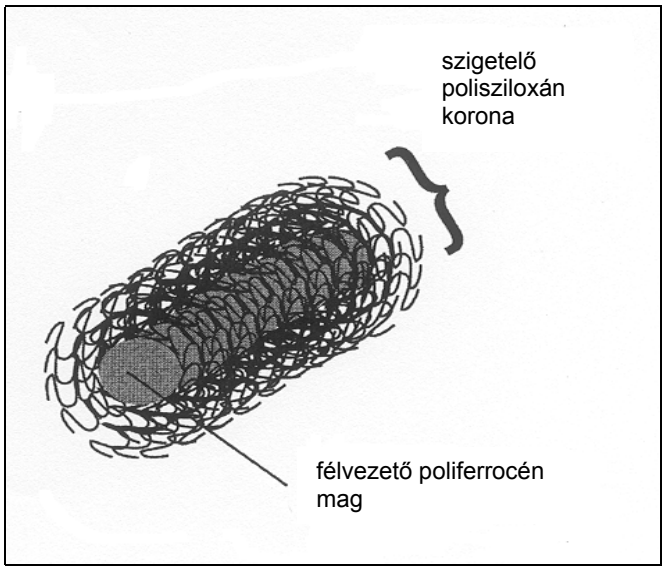
Egy másik kutatási irányzat a *vízoldható poli(ferrocenil-szilán)-ok* fejlesztése. Míg a vízoldható szerves polimerekre vonatkozóan meglehetősen sok adat gyűlt össze, a szervetlen megfelelőkről alig tudunk valamit. Ha a szilánkomponens egyik R szubsztituense amint tartalmaz, annak metilezésével vízoldható ionos poli(ferrocenil-szilán)-ok állíthatók elő. Ilyen polimerek jól használhatók villamos önszerveződés útján létrejövő ún. szuperrácsok kialakításához, amelyek rétegenként váltakozó átmeneti fématomokat tartalmaznak. A monomolekuláris rétegeket egymás után viszik fel vizes oldatból, és így kontrollált vastagságú és összetételű szuperrácsok (rétegelt szerkezetek) alakíthatók ki. Az elvi lehetőség megteremtése után a felületi geometria alakítására (litográfiás technikák), valamint az adott redox- és mágneses tulajdonságú rétegelt szerkezetek kifejlesztésére koncentrálnak.

Lehetőség nyílik érdekes *mágneses kerámiák* kialakítására is. A polimer prekurzorokból (előpolimerből) kiinduló pirolitikus kerámiaszintézis hasznos módszert ad bonyolult alakú kerámiák létrehozására. A gyakorlat szempontjából különösen fontosak a kerámiafilmek, -bevonatok, -szálak és bizonyos háromdimenziós alakok is. Erősen térhálós poli(ferrocenil-szilán) prekurzorokból ugyancsak elő lehet állítani megadott alakú mágneses kerámiákat. A térhálósításhoz a 4. ábrán (**3**) számmal jelölt spiroszilánokat használják. A 600 ^{o}C fölötti pirolízis bizonyos tömegveszteséget és zsugorodást eredményez, de az eredeti alak elvesztése nélkül. Növekvő pirolízis-hőmérséklet mellett szuperparamágneses ionklaszterek („fürtök", atomcsoportok) alakulnak ki az amorf karboszilánmátrixban, amelyek 700 ^{o}C-on tovább növekednek. 900 ^{o}C fölött kis mennyiségben Si_3N_4 és SiC képződik, majd 1000 ^{o}C fölött a vasatomklaszterek mérete még tovább nő, és már nem egyszerűen paramágneses, hanem ferromágneses viselkedés figyelhető meg. A (**3**) vegyület mikroöntéssel bevihető Si-lapkákba mart csatornákba, majd litográfiásan alakítható, polimerizálható, végül pirolízissel mágneses kerámiává alakítható.

A mágneses kerámia fejlesztésének egy különleges részterülete a speciális redoxi, félvezető, mágneses és optikai tulajdonságokkal rendelkező *mikrogömbök* kialakítása. A mikrogömbszintézis legismertebb módszere, amely szterikus stabilizátorokat alkalmaz, hátrányosan befolyásolja a késztermék bizonyos jellemzőit. Ezt el lehet kerülni, ha kicsapásos polimerizációt alkalmaznak, mert ez önstabilizációt eredményez külső adalékok nélkül is. A poli(ferrocenil-szilán) mikrogömböket az (**1**) és (**3**) monomerek 1:1 arányú keverékéből lehet előállítani xilol/dekán oldószerelegyben, Pt^0 katalizátor felhasználásával, 60 ^{o}C-on. Mérsékelt keverés mellett 18 óra alatt kb. 2 μm átmérőjű polimer mikrogömbök képződnek 1,1 körüli PDI értékkel. Ezek a polimer prekurzorok pirolízissel mágneses kerámiákká alakíthatók (az átmérő 600 ^{o}C-on kb. 1,7 μm-re, 900 ^{o}C-on 1,2 μm-re csökken). A létrejött por mágneses jellemzőit befolyásolni lehet a pirolízis hőmérsékletével. A tömbanyaghoz hasonlóan alacsonyabb hőmérsékleten szuper-paramágneses, magasabb hőmérsékleten ferromágneses Fe-klaszterek alakulnak ki. Mágneses térben vizes közegben szuszpendálva a részecskéket, hosszú, rendezett láncok alakulnak ki, amelyek száradás után is egyben maradnak.

A poliferrocén kopolimerek spontán rendeződéssel micelláris aggregátumokká alakulnak, ha az egyik blokkot szelektíven oldó anyagban oldják fel őket. A szerves kopolimerek esetében legtöbbször gömbszerű micellákat figyeltek meg, amelyek belsejében helyezkedik el az adott oldószerben kevésbé oldódó blokk, és ezt veszi körül a másik polimer szolvatált „héja". Más geometriák csak ritkán képződnek. PFS-b-PDMS blokk kopolimerekből [vagy poli(ferrocenil-szilán) és poli(dimetil-sziloxán) blokkokat tartalmazó kopolimerekből] meleg n-hexán oldószer felhasználásával érdekes szerkezeteket lehet létrehozni. Ha a PFS:PDMS arány 1:6, akkor gilisztaszerű micellák kaphatók, ha pedig 1:13, akkor üreges nanocsövek képezhetők, amelyben a PFS kom

ponens van belül, a PDMS „korona” kívül *(7. ábra).* A hengeres szerkezetek szilárd állapotban is megmaradnak, és transzmissziós elektronmikroszkópia (TEM) segítségével a nagy elektronsűrűség-kontraszt következtében a szerkezet jól tanulmányozható. Oldatban 80 ^{o}C alatt a hengeres szerkezet a legkedvezőbb termodinamikai szempontból, míg ha a micellák a PFS blokk olvadási hőmérséklete (120–145 ^{o}C) fölött képződnek, vagy ha amorf PFS blokkot használnak, gömb alakú aggregátumok képződnek, ami arra utal, hogy a gilisztaszerű micellák képződése a kristályosodással van kapcsolatban.



7. ábra A PFS-b-PDMS hengeres micellák sematikus keresztmetszeti ábrázolása, amelyen látható a poli(ferrocenil-szilán) mag és a poli(dimetil-sziloxán) korona

Mivel a lineáris micellák közepe elvben vezetővé tehető, burkolata pedig szigetelő, elképzelhető, hogy ilyen anyagokból félvezető nanohuzalokat alakítsanak ki. Ezekből az aggregátumokból maratható reziszteket is készíthetnek félvezetők (pl. GaAs vagy Si) felszínén, vagy felhasználhatják őket különleges mágneses vagy félvezető-mintázatok kialakítására más anyagok felszínén. Egy kísérletben pl. sikerült ilyen hengeres szerkezeteket bejuttatni egy GaAs felületén levő rezisztréteg vájataiba, amelyet elektronsugaras maratással alakítottak ki. Reaktív hidrogénplazmás maratással sikerült összefüggő kerámiavonalakat megvalósítani. Ezzel a módszerrel 10 nm vastagságú és 500 nm hosszúságú vonalak is készíthetők. Mivel a hagyományos litográfiás eljárással a 100 nm alatti méretek nem kezelhetők, a módszer nagy figyelemre számíthat, pl. kétdimenziós nanohuzalok előállításánál. Várható, hogy a poli(ferrocenil-szilán) blokk-kopolimerek önszerveződése további intenzív kutatások tárgya lesz a közeljövőben. A poli(ferrocenil-szilán)-ok nagy törésmutatója

olyan fotonikai alkalmazásokat is lehetővé tesz, ahol a törésmutató periodikus változásaira van szükség.

(Bánhegyiné Dr. Tóth Ágnes)

Duifhuis, P.; Weidenfeller, B.; Ziegmann, G.: Funktionelle Compounds. Eigenschaften und Anwendungen von Magnetit-Kunststoff-Compounds. = Kunststoffe, 91. k. 11. sz. 2001. p. 102–104.

Kulbaba, K.; Manners, I: Polyferrocenylsilanes: Processable, metal-containing polymeric materials. = Polymer News, 27 k. 2. sz. 2002. p. 43–50.