

Σύνθετες ηλεκτρολυτικές επικαλύψεις με πολυμερικά μικροσωματίδια

των Α. Κεντεποζίδου, Σ. Αλεξανδρίδου, Κ. Κυπαρισσίδη,
Σ. Ψαρρού, Φ. Κοτζιά, Κ. Κόλλια, Ν. Σπυρέλλη

Εισαγωγή

Η παρασκευή συνθέτων μεταλλικών επικαλύψεων με τη διεργασία της ηλεκτρολυτικής συναπόθεσης αδρανών σωματιδίων εμφανίζει ιδιαίτερο τεχνολογικό ενδιαφέρον την τελευταία δεκαετία [1,2]. Η ηλεκτρολυτική συναπόθεση μετάλλων και πολυμερικών μικροσφαιριδίων παρέχει τη δυνατότητα παρασκευής μιας νέας κατηγορίας συνθέτων υλικών στερεάς/υγρής φάσης, των συνθέτων ηλεκτρολυτικών επι-

καλύψεων μεταλλικής μήτρας. Η ενσωμάτωση του υγρού στις ηλεκτρολυτικές επικαλύψεις επιτυγχάνεται με τη συναπόθεση πολυμερικών μικροσφαιριδίων τα οποία εγκλείουν την υγρή φάση. Ο εγκλεισμός του υγρού στα μικροσφαιρίδια αποτρέπει τη διάλυσή του στο ηλεκτρολυτικό διάλυμα και επιτρέπει την ενσωμάτωσή του στη μεταλλική μήτρα κατά την ηλεκτροαπόθεση, μέσω μιας διεργασίας ανάλογης με αυτήν της συναπόθεσης στερεών σωματιδίων. Η επιλογή κάθε φορά του κατάλληλου πολυμερικού υλικού και της διαδικασίας εγκλεισμού του υγρού στα μικροσφαιρίδια επιβάλλεται από την τεχνική της συναπόθεσης και τις επιδιωκόμενες ιδιότητες των επικαλύψεων [3].

Στην παρούσα εργασία μελετήθηκε η ηλεκτρολυτική συναπόθεση νικελίου με δύο τύπους πολυμερικών μικροσφαιριδίων: σφαιριδίων πολυαμιδίου με πυρήνα ελαίου και σφαιριδίων πολυστυρενίου με υδατικό πυρήνα. Η ηλεκτρολυτική παρασκευή των συνθέτων επικαλύψεων πραγματοποιήθηκε από ηλεκτο-

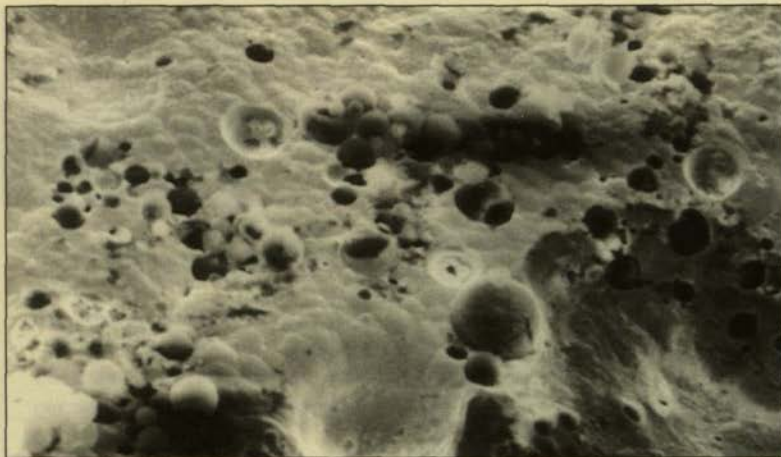
λυτικό λουτρό τύπου Watts με εφαρμογή παλμικού ρεύματος σταθερής φοράς.

α) Παρασκευή μικροσφαιριδίων

Για την παρασκευή των μικροσφαιριδίων πολυαμιδίου με πυρήνα ελαίου επιλέχθηκε η μέθοδος του διεπιφανειακού πολυμερισμού. Η μέθοδος αυτή απαιτεί την παρουσία δύο μονομερών, διαλυμένων σε δύο διαφορετικές μη αναμιξιμες φάσεις (υδατικής - οργανικής), οι οποίες έρχονται σε επαφή μέσω μιας διεργασίας διασποράς με σκοπό τον εγκλεισμό του υδατικού ή του οργανικού διαλύματος. Τα δύο μονομερή αντιδρούν στην επιφάνεια των σταγονιδίων και σχηματίζουν πολυμερική μεμβράνη αδιάλυτη και στις δύο φάσεις. Μικροσφαιρίδια αυτής της μορφής παρασκευάζονται κατά την αντίδραση μιας αμίνης διαλυτής στην υδατική φάση (π.χ. 1,6-εξαμεθυλενοδιαμίνη, λυσίνη, πιπεραζίνη) και ενός χλωριδίου (π.χ. τερεφθαλικό διχλωρίδιο) διαλυτού στην οργανική φάση. Η δυνατότητα συνδυασμού διαφόρων μονομερών καθιστά

Οι Α. Κεντεποζίδου, Σ. Αλεξανδρίδου και Κ. Κυπαρισσίδης ανήκουν στο ερευνητικό Ινστιτούτο Τεχνικής Διεργασιών του Τμήματος Χημ. Μηχανικών του Α.Π.Θ. Οι Σ. Ψαρρού, Φ. Κοτζιά, Κ. Κόλλια (επίκ. καθηγήτρια) και Ν. Σπυρέλλης (καθηγητής) ανήκουν στο εργαστήριο Γεν. Χημείας του Τμήματος Χημ. Μηχανικών του ΕΜΠ.

Η παρούσα εργασία παρουσιάστηκε στο 15ο Πανελλήνιο Συνέδριο Χημείας του Δεκέμβριου του 1994 στη Θεσσαλονίκη.



Μικρογραφία 1: Μορφολογία της επιφάνειας συνθέτου αποθέματος μήτρας νικελίου με μικροσφαιρίδια υδατικού πυρήνα.

τη μέθοδο αυτή κατάλληλη για την παρασκευή διαφόρων τύπων πολυμερικών μικροσφαιριδίων [4].

Για την παρασκευή των μικροσφαιριδίων πολυστυρενίου με υδατικό πυρήνα επιλέχθηκε η μέθοδος της απομάκρυνσης του διαλύτη από σύνθετο γαλακτώμα. Η μέθοδος αυτή βασίζεται στη δημιουργία ενός συνθέτου γαλακτώματος ύδατος/ οργανικού διαλύματος/ύδατος, στο οποίο η ενδιάμεση οργανική φάση είναι διάλυμα, σε κατάλληλο οργανικό διαλύτη, του πολυμερούς που θα αποτελέσει τα τοιχώματα των μικροσφαιριδίων. Η εξάτμιση του οργανικού διαλύτη έχει ως αποτέλεσμα την επικάλυψη του πολυμερούς στην επιφάνεια των σταγονιδίων και τον εγκλεισμό της εσωτερικής υδατικής φάσης. Ως υλικά παρασκευής του τοιχώματος των μικροσφαιριδίων μπορούν να χρησιμοποιηθούν πολυμερή, όπως το πολυστυρένιο, αδιάλυτα στο νερό και διαλυτά σε οργανικό διαλύτη με σημείο ζέσεως χαμηλότερο από αυτό του νερού (διχλωρομεθάνιο, χλωροφόρμιο) [5].

Και οι δύο παραπάνω μέθοδοι βασίζονται στη διασπορά υγρού σε υγρό μέσω ισχυράς ανάδευσης, οπότε και εκδηλώνονται ταυτόχρονα οι μηχανισμοί κατακερματισμού και συνένωσης των σταγονιδίων. Η κατανομή του μεγέθους των σταγονι-

δίων καθορίζεται από τη σχετική ταχύτητα των δύο μηχανισμών και κατ' επέκταση από τις επικρατούσες υδροδυναμικές συνθήκες και τη διεπιφανειακή τάση μεταξύ των δύο φάσεων. Η παρουσία επιφανειοδραστικών ουσιών στο σύστημα μειώνει τη διεπιφανειακή τάση με αποτέλεσμα τη μείωση του ρυθμού συνένωσης των σταγονιδίων και κατά συνέπεια τη μείωση του μέσου μεγέθους τους.

Κατά την παρασκευή συνθέτων ηλεκτρολυτικών επικαλύψεων, η συναπόθεση των μικροσφαιριδίων στη μεταλλική μήτρα είναι επιτυχής όταν η κατανομή του μεγέθους των μικροσφαιριδίων είναι ομοιόμορφη. Για το λόγο αυτό παρασκευάστηκαν μικροσφαιρίδια πολυαμιδίου πυρήνα ελαίου με μέση διάμετρο Sauter από 2-20 μm με μεταβολή της ταχύτητας ανάδευσης από 2.000 έως 7.000 RPM. Η συγκέντρωση του σταθεροποιητή (πολυβινυλική αλκοόλη, PVA) κυμάνθηκε από 0.1 έως 1.0% κ.β. Αντίστοιχα, η εφαρμογή ταχυτήτων ανάδευσης μεταξύ 1.500 και 4.000 RPM και συγκεντρώσεων σταθεροποιητή (ολεϊκό κάλιο) από 0.1 έως 1.5% κ.β. οδήγησε στην παρασκευή μικροσφαιριδίων πολυστυρενίου υδατικού πυρήνα με μέση διάμετρο Sauter από 4-12 μm .

Σε κάθε περίπτωση διαπιστώθηκε ότι, με την αύξηση της ταχύτητας

ανάδευσης η κατανομή μεγέθους των σταγονιδίων μετατοπίζεται σημαντικά προς μικρότερα μεγέθη, γεγονός το οποίο αποδίδεται στην αύξηση της κινητικής ενέργειας λόγω τυρβώδους ροής η οποία προκαλεί τον κατακερματισμό των σταγονιδίων. Κατά συνέπεια, η εφαρμογή υψηλών ταχυτήτων ανάδευσης ευνοεί το σχηματισμό σταγονιδίων μικρότερου σχετικά μεγέθους. Επίσης, διαπιστώθηκε ότι η χρήση κατάλληλου σταθεροποιητή σε υψηλές συγκεντρώσεις προκαλεί ελάττωση του μεγέθους των σταγονιδίων του γαλακτώματος. Συγκριτικά προς την επίδραση της μεταβολής της ταχύτητας ανάδευσης, παρατηρείται εν γένει ότι, η μεταβολή της συγκέντρωσης του σταθεροποιητή επηρεάζει σε μικρότερο βαθμό το μέγεθος των παραγόμενων μικροσφαιριδίων το οποίο και μειώνεται σταδιακά με την αύξηση της συγκέντρωσης. Το αποτέλεσμα αυτό αποδίδεται στον κορεσμό της διεπιφάνειας από προσροφημένα μόρια του εκάστοτε χρησιμοποιούμενου σταθεροποιητή.

Το σύνολο των πειραματικών αποτελεσμάτων οδήγησε στο συμπέρασμα ότι το μέσο μέγεθος των μικροσφαιριδίων μεταβάλλεται συναρτήσει της ταχύτητας ανάδευσης και της συγκέντρωσης του σταθεροποιητή και η μεταβολή αυτή μπορεί να περιγραφεί από τις ακόλουθες εξισώσεις:

- Μικροσφαιρίδια με πυρήνα ελαίου: $d_{32} = 19940 \cdot C^{-0.18} \cdot N^{-0.93}$
Subscripts και superscripts

- Μικροσφαιρίδια με υδατικό πυρήνα: $d_{32} = 251 \cdot C^{-0.30} \cdot N^{-0.40}$

όπου: (d_{32}) η μέση διάμετρος Sauter των σταγονιδίων του γαλακτώματος (σε μm), (N) η ταχύτητα ανάδευσης της συσκευής ομογενοποίησης (σε RMP) και (C) η συγκέντρωση του σταθεροποιητή (σε g/l).

β) Παρασκευή συνθέτων ηλεκτρολυτικών επικαλύψεων μήτρας νικελίου

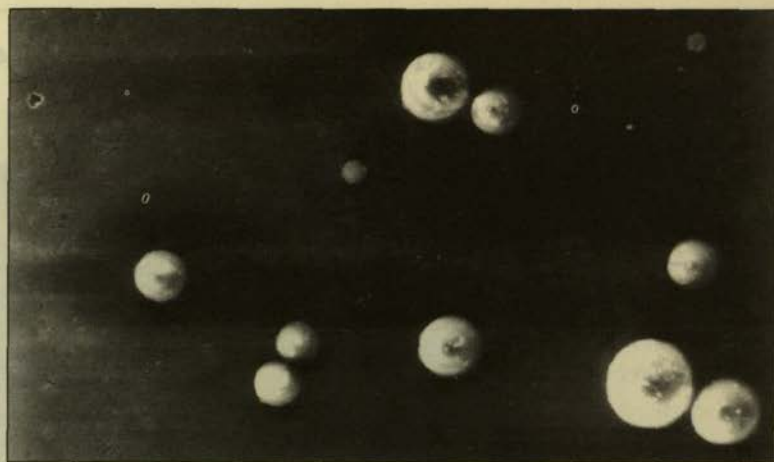
Παρασκευάστηκαν σύνθετες ηλεκτρολυτικές επικαλύψεις νικελίου με ενσωματωμένα πολυμερικά μι-

κροσφαιρίδια υγρού περιεχομένου σε συνθήκες παλμικού ρεύματος σταθερής φοράς (Pulse Current, PC). Η συναπόθεση πραγματοποιήθηκε από το ηλεκτρολυτικό λουτρό του Watts (300 g/l $\text{NiSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$, 35 g/l $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ και 40 g/l H_3BO_3) πάνω σε ορειχάλκινη περιστρεφόμενη κάθοδο με ωφέλιμη επιφάνεια απόθεσης ίση με 0.049 dm^2 . Η θερμοκρασία και το pH του λουτρού διατηρήθηκαν σταθερά και ίσα με 50°C και 4,4 αντίστοιχα. Η ταχύτητα περιστροφής της καθόδου (Ω) μεταβλήθηκε και έλαβε τις τιμές 1200 και 600 RPM.

Για την εφαρμογή του παλμικού ρεύματος χρησιμοποιήθηκε γεννήτρια τετραγωνικών παλμών και η συχνότητα του παλμού (ν) μεταβλήθηκε στις τιμές 0,01, 1 και 100 Hz, ενώ ο λόγος $[T/(T+T')]\times 100$ (duty cycle, d.c.), όπου: T ο χρόνος απόθεσης του μετάλλου και T' ο χρόνος διακοπής της απόθεσης, διατηρήθηκε σταθερός και ίσος με 10%. Η πυκνότητα του ρεύματος απόθεσης (J_p) διατηρήθηκε σταθερή και ίση με $11,4 \text{ A/dm}^2$ [6].

Χρησιμοποιήθηκαν δύο τύποι μικροσφαιριδίων: μικροσφαιρίδια πολυστυρενίου με υδατικό πυρήνα (μέση διάμετρος = $7 \mu\text{m}$) και μικροσφαιρίδια πολυαμιδίου με πυρήνα ελαίου (μέση διάμετρος = $15 \mu\text{m}$). Η συγκέντρωση των μικροσφαιριδίων στο ηλεκτρολυτικό λουτρό ήταν $0,18 \text{ g/l}$. Τα μικροσφαιρίδια προστέθηκαν στο ηλεκτρολυτικό λουτρό αφού προηγουμένως είχαν υποστεί ομογενοποίηση σε συσκευή υπερήχων. Το ποσοστό ενσωμάτωσης των μικροσφαιριδίων στη μεταλλική επικάλυψη προσδιορίστηκε με την τεχνική της ηλεκτρονικής μικροσκοπίας σάρωσης (SEM) και την ποσοτική ανάλυση της εικόνας. Μελετήθηκε η επίδραση της συχνότητας του παλμού και της ταχύτητας περιστροφής της καθόδου στη μορφολογία της επιφάνειας των αποθεμάτων και στο ποσοστό ενσωμάτωσης των μικροσφαιριδίων.

Απο την παρατήρηση στο ηλεκτρονικό μικροσκόπιο των συνθέτων ηλεκτρολυτικών επικαλύψεων



Μικρογραφία 2: Μορφολογία της επιφάνειας συνθέτου αποθέματος μήτρας νικελίου με μικροσφαιρίδια πυρήνα ελαίου.

οι οποίες περιείχαν μικροσφαιρίδια υδατικού πυρήνα διαπιστώθηκε ότι τόσο η μεταβολή της συχνότητας του παλμού όσο και της ταχύτητας περιστροφής της καθόδου επιδρούν στη μορφολογία της επιφάνειας των αποθεμάτων καθώς και στο ποσοστό ενσωμάτωσης των μικροσφαιριδίων. Στη Μικρογραφία 1 περιγράφεται η μορφολογία της επιφάνειας ενός συνθέτου αποθέματος το οποίο περιέχει μικροσφαιρίδια υδατικού πυρήνα.

Η μορφολογία της επιφάνειας των συνθέτων επικαλύψεων νικελίου, οι οποίες περιέχουν ενσωματωμένα μικροσφαιρίδια με πυρήνα ελαίου, είναι βελτιωμένη συγκριτικά με αυτή των αποθεμάτων που περιείχαν μικροσφαιρίδια υδατικού πυρήνα. Τα αποθέματα αυτά είναι λεία και η στιλπνότητά τους εν γένει αυξάνει με την αύξηση της συχνότητας του παλμού. Επίσης, το ποσοστό ενσωμάτωσης των μικροσφαιριδίων αυξάνει με τη μείωση της ταχύτητας περιστροφής της καθόδου. Στη Μικρογραφία 2 περιγράφεται η μορφολογία της επιφάνειας συνθέτου αποθέματος το οποίο περιέχει μικροσφαιρίδια πυρήνα ελαίου.

Συμπεράσματα

Η τεχνική παραγωγής πολυμερικών μικροσφαιριδίων με υδατικό ή οργανικό πυρήνα σε συνδυασμό με

την τεχνική της ηλεκτροαπόθεσης σε συνθήκες παλμικού ρεύματος επιτρέπουν την παρασκευή συνθέτων και κυρίως την παρασκευή αυτολειπνόμενων επιφανειών.

Οι τεχνικές του διεπιφανειακού πολυμερισμού και της απομάκρυνσης του διαλύτη από σύνθετο γαλάκτωμα επιτρέπουν την παρασκευή πολλών τύπων μικροσφαιριδίων κατάλληλων για διάφορες πρακτικές εφαρμογές. Επίσης, διαπιστώθηκε ότι ο αριθμός των ενσωματωμένων μικροσφαιριδίων και η μορφολογία της επιφάνειας των επικαλύψεων εξαρτώνται από τον τύπο και το μέγεθος των μικροσφαιριδίων, τις συνθήκες ανάδευσης του ηλεκτρολυτικού λουτρού και τη συχνότητα του παλμικού ρεύματος απόθεσης.

Βιβλιογραφία

- [1] J.P. Celis, J.R. Roos, *J. Electrochem. Soc.* 124 (10) (1977) 1508
- [2] J.P. Celis, J.R. Roos, W. VanVooren, J. Vanhumbecck, *Oberflache-Surface* 28 (1987) 16
- [3] J.Fransaer, J.P. Celis, J.R. Roos, *Metal Finishing* 87 (6) (1989) 107
- [4] E. Mathiowitz, M.D. Cohen, *J. Membrane Science* (B)40 (1989) 1
- [5] R. Alex, R. Bodmeier, *J. Microencapsulation* 7 (3) (1990) 347
- [6] C. Kollia, N. Spyrellis, J. Amblard, M. Froment, G. Maurin, *J. Appl. Electrochem.* 20 (1990) 1025.