



**KAUNO TECHNOLOGIJOS UNIVERSITETAS
MECHANIKOS INŽINERIJOS IR DIZAINO FAKULTETAS**

Almantas Tamašauskas

**ELEKTRAI LAIDŽIŲ JAUTRIŲ SLĖGIUI KLIJŲ SUKŪRIMAS IR
TYRIMAS**

Baigiamasis magistro projektas

Vadovas

Prof. dr. Virginija Jankauskaitė

KAUNAS, 2017

KAUNO TECHNOLOGIJOS UNIVERSITETAS
MECHANIKOS INŽINERIJOS IR DIZAINO FAKULTETAS

**ELEKTRAI LAIDŽIŲ JAUTRIŲ SLĖGIUI KLIJŲ SUKŪRIMAS IR
TYRIMAS**

Baigiamasis magistro projektas
Plastikų inžinerija (kodas 621J40001)

Vadovas

(parašas) Prof. dr. Virginija Jankauskaitė
(data)

Recenzentas

(parašas) Doc. dr. Kristina Žukienė
(data)

Projektą atliko

(parašas) Almantas Tamašauskas
(data)

KAUNAS, 2017



KAUNO TECHNOLOGIJOS UNIVERSITETAS

Mechanikos inžinerijos ir dizaino

(Fakultetas)

Almantas Tamašauskas

(Studento vardas, pavardė)

Plastikų inžinerija, kodas 621J40001

(Studijų programos pavadinimas, kodas)

„Baigiamojo projekto pavadinimas“

AKADEMINIO SAŽININGUMO DEKLARACIJA

20 ____ m. _____ d.

Kaunas

Patvirtinu, kad mano, **Almanto Tamašausko**, baigiamasis projektas tema „Elektrai laidžių jautrių slėgiui klijų sukūrimas ir tyrimas“ yra parašytas visiškai savarankiškai ir visi pateikti duomenys ar tyrimų rezultatai yra teisingi ir gauti sąžiningai. Šiame darbe nei viena dalis nėra plagijuota nuo jokių spausdintinių ar internetinių šaltinių, visos kitų šaltinių tiesioginės ir netiesioginės citatos nurodytos literatūros nuorodose. Įstatymų nenumatytų piniginių sumų už šį darbą niekam nesu mokėjęs.

Aš suprantu, kad išaiškėjus nesąžiningumo faktui, man bus taikomos nuobaudos, remiantis Kauno technologijos universitete galiojančia tvarka.

(vardą ir pavardę įrašyti ranka)

(parašas)

Tamašauskas, Almantas. Elektrai laidžių jautrių slėgiui klijų sukūrimas ir tyrimas. Magistro baigiamasis projektas / vadovas prof. dr. Virginija Jankauskaitė; Kauno technologijos universitetas, Mechanikos inžinerijos ir dizaino fakultetas, Medžiagų inžinerijos katedra.

Studijų kryptis ir sritis: Technologijos mokslai, technologijos, polimerų ir tekstilės technologijos.

Reikšminiai žodžiai: *jautrūs slėgiui klijai, dispersinis užpildas, pluoštinis užpildas, adhezija, elektrinis laidumas, savitoji varža.*

Kaunas, 2017. 43 p.

SANTRAUKA

Radijo dažnio identifikacijos (RFID) gali būti naudojamos prekių sekimui logistikos metu, jų identifikavimui, taip pat ir produktų apsaugai nuo falsifikavimo. Lankstymui neatsparias RFID jungtis pakeičiant elektrai laidžiais klijais leidžia žymenas pritaikyti prie kreivalinijinio paviršiaus, pagerina atsparumą lenkimui ir galimai atpigina jų gamybą.

Darbo tikslas – parinkti nebrangų dispersinį užpildą, tinkantį elektrai laidies klijams gauti ir iš esmės nekeičiantį šių klijų adhezinių savybių.

Klijų kompozicijoms gauti buvo naudojami linijinio triblokio stireno – izopreno - stireno ir dviblokio stireno – izopreno kopolimero tirpikliniai klijai, užpildyti pigiomis ir lengvai gaunamomis kvarcinio smėlio dispersinėmis dalelėmis. Kvarcinio smėlio dalelės buvo susmulkinamos iki reikiamo dydžio, o elektrinis laidumas joms suteikiamas padengiant plonu sidabro sluoksniu. Norint sumažinti kvarcinio smėlio dalelių kiekį kompozicijoje perkoliacijai pasiekti, papildomai naudotas ir grafito pluošto dalelės. Tyrimų metu naudoti struktūros analizės (optinė bei skenuojanti elektronų mikroskopijos, Rentgeno fluorescencinė, difrakcinė ir energijos dispersinė analizės) bei elektrinio laidumo ir adhezinių savybių nustatymo metodai. Atlikus užpildų frakcinės sudėties, dydžio ir morfologijos tyrimus gauta, kad po malimo kvarcinio smėlio dalelių matmenys sumažėja 10 kartų, o smulkinto grafito pluošto minimalus ilgis siekia 40,4 μm , jo gijų skersmuo – 9,0 μm . Sidabru dengtų kvarcinio smėlio dalelių savitoji varža didėjant sluoksnio storiui didėja, o grafito pluošto atveju – mažėja. Nustatyta, kad naudojant sidabru dengtą kvarcinį smėlį, klijai laidumą įgauna tik esant 70 % koncentracijai, bet didžiausias sanklijos stipris gaunamas esant klijuose 25 % sidabru dengto kvarcinio smėlio dalelių. Iš kitos pusės, elektrai laidžius klijus galima gauti į 25 % sidabru dengto kvarcinio smėlio dalelių turinčius klijus įmaišius 2 % grafito pluošto. Tačiau grafito pluošto įmaišymas sumažina sanklijų stiprį.

Tamašauskas, Almantas. *Creation and Investigation of Electrically Conductive Pressure Sensitive Adhesives*: Master's thesis / supervisor assoc. prof. Virginija Jankauskaitė. The Faculty of Mechanical Engineering and Design, Kaunas University of Technology, Department of Materials Engineering.

Study area and field: Technological Sciences, Technologies, Polymers and Textiles.

Key words: *pressure-sensitive adhesive, adhesion, electrical conductivity, dispersive filler, fibrous filler, specific resistivity.*

Kaunas, 2017. 43 p.

SUMMARY

Radio-frequency identification (RFID) can be used for shipment tracking, identification, product protection from counterfeiting. Replacing RFID connections that are susceptible to damage while bending allows the RFID tag to be used on non-planar surfaces, improves their flexural durability and may decrease their manufacturing cost.

Project goal – selection of cost-effective disperse filler, suitable for production of electrically conductive adhesive without significant decrease of adhesive properties.

The solvent based adhesive based on linear triblock styrene – isoprene – styrene and diblock styrene – isoprene copolymers blend was used. Inexpensive and readily available silica particles, milled and coated with a thin silver layer were used for adhesive composition modification. Additionally, graphite felt fibers were used to achieve percolation with lower silica loading. For investigations, structural analysis methods, such as optical and scanning electron microscopies, X-ray diffraction, fluorescence and energy-dispersive spectroscopy, and electrical conductivity and adhesive properties evaluation methods were employed. Fractional, dimensional and morphological examination showed that after milling size of silica particles reduces 10 times. Minimal length of graphite fibers was *ca.* 40 μm , while diameter was found out to be 9 μm . It was determined that silver coated fillers conductivity increases with the increase of layer thickness, while opposite results were observed with the graphite fiber filler. Adhesive composition gains ability to transmit electrons at 70 % of silver-coated particles amount. On the other hand, electrically conductive adhesive can be obtained by mixing of 2 % of graphite fiber in the adhesive compositions with 25 % silver-coated particles. Peel strength depends on the filler type and content. It increases up to 25 % of silver-coated silica loading, while addition of graphite fiber results in peel strength decrease.

Turinys

Įvadas	7
1. Literatūros apžvalga	8
1.1. Elektrai laidžių polimerinių medžiagų gavimas	8
1.2. Jautrūs slėgiui klėjai ir jų savybių reguliavimo būdai	12
2. Tyrimo metodologija.....	19
2.1. Tyrimo objektai ir jų paruošimo metodikos	19
2.2. Klijų koncentracijos nustatymo metodika	20
2.3. Klijų kompozicijų paruošimo ir dengimo metodika	21
2.4. Užpildo frakcinės sudėties, dydžio ir morfologijos nustatymo metodika	21
2.5. Užpildo dalelių paviršiaus cheminės ir elementinės analizės metodika	22
2.6. Užpildo sluoksnio savitosios varžos nustatymo metodika	22
2.7. Jautrių slėgiui klijų kompozicijos paviršiaus laidumo nustatymo metodika	24
2.8. Priklijavimo stiprio nustatymo metodika.....	24
2.9. Statistinė duomenų analizė	26
3. Tyrimų rezultatai ir jų aptarimas	27
3.1. Klijų koncentracijos nustatymas	27
3.2. Užpildo frakcinė sudėtis, dydis ir morfologija	27
3.3. Užpildo dalelių paviršiaus cheminė ir elementinė analizė.....	31
3.4. Užpildo sluoksnio savitoji varža.....	35
3.5. Jautrių slėgiui klijų kompozicijų paviršiaus laidumas	36
3.6. SIS/SI klijų adhezinių savybių kitimas nuo užpildo kiekio	38
Išvados	41
Literatūros sąrašas	42
Priedai	44

IVADAS

Radio dažnio identifikacijos (RFID) (angl. *Radio-frequency identification*) sistemos susideda iš radio dažnio žymenos, skaitytuvo, kuris iš žymenos nuskaityti informaciją ir duomenų bazės, kurioje saugoma informacija. Šios sistemos turi platų panaudojimą, jos gali būti naudojamos prekių sekimui logistikos metu, jų identifikavimui ir pan. Tačiau sujungimo su mikroschema vietos yra neatsparios lankstymui. Lankstymui neatsparias RFID jungtis pakeičiant elektrai laidžiais klėjais, išsaugojamas sistemos funkcionalumas, taip pat leidžiant žymenas pritaikyti prie kreivalinijinio paviršiaus, pagerinant atsparumą lenkimui ir galimai atpiginant jų gamybą. RFID sistemose panaudojant jautrius slėgiui klėjus galima praplėsti jų panaudojimo sritį, juos pritaikant produktų apsaugai nuo falsifikavimo, pakuotės atidarymo, kt. Šiuo atveju bandant atlikti neteisėtus veiksmus, būtų suardoma RFID žymena, o taip pat būtų fiksuojama kada ir kur buvo padarytas pažeidimas.

Jautriems slėgiui klėjams elektrinis laidumas gali būti suteikiamas įmaišius elektrai laidžiu užpildą. Užpildo dispersiškumas ir cheminė prigimtis turi įtakos klėjų savybėms. Todėl norint gauti reikiamo elektrinio laidumo ir gerų adhezinių savybių klėjus, būtina parinkti tinkamą užpildą bei jo efektyvų jo kiekį. Elektrinis laidumas kompozicijose pasiekiamas esant tokiam laidaus užpildo dalelių kiekiui, kai polimerinėje matricoje susidaro takeliai, kuriais gali būti pernešami krūvininkai.

Šio *darbo tikslas* – parinkti nebrangų dispersinį užpildą, tinkantį elektrai laidiems klėjams gauti ir iš esmės nekeičiantį šių klėjų adhezinių savybių.

Šiam tikslui pasiekti, buvo išskelti *uždaviniai*:

- parinkti pigų lengvai gaunamą dispersinį užpildą bei elektrinio laidumo suteikimo metodą;
- ištirti užpildų struktūrinės, cheminės bei elektrinės savybes;
- ištirti užpildų kiekio įtaką jautrių slėgiui klėjų elektrinėms savybėms;
- nustatyti užpildo kiekio ir tipo įtaką sanklijų stipriui.

1. LITERATŪROS APŽVALGA

1.1. Elektrai laidžių polimerinių medžiagų gavimas

Polimerai visada buvo laikomi dielektrikais ir bet koks elektrinis laidumas juose buvo nepageidaujamas. Pirmas didelis lūžis laidžių polimerų srityje įvyko 1978 metais, kai Shirakawa *et al.* pademonstravo poliacetileno laidumo pokyčius apdorojus jį oksiduojančiais (elektronų akceptoriniais) arba redukuojančiais (elektronų donoriniais) agentais [1]. Oksidacijos ir redukcijos reakcijos atitinkamai vadinamos akceptoriniu (angl. *p-doping*) ir donoriniu legiravimu (angl. *n-doping*). Šis atradimas vedė prie staigaus susidomėjimo ir tolesnių tyrimų elektrai laidžių polimerų srityje [1]. Tokiam susidomėjimui buvo bent dvi rimtos priežastys – pirma, tai noras geriau suprasti šių sistemų veikimo principus, ypač krūvio pernešimo mechanizmus, antra, dėl savo elektrinių, mechaninių ir optinių savybių šie polimerai turi plačias pritaikymo galimybes elektronikos srityje, pavyzdžiui, energijos saugojimui, jutikliams, elektrochrominiams ekranams, mikrobangų ekranavimui, šviesą skleidžiantiems diodams ir kitiems prietaisams [2, 3].

Konjuguotų sistemų polimerų elektrinį laidumą galima padidinti kelis kartus juos legiruojant (angl. *doping*). Kelių daugiau ištirtų polimerų laidumas kartu su naudojamais priedais pateikiamas 1 lentelėje. Šio proceso metu pridedamas nedidelis, nestechiometrinis (<10 %) kiekis žinomos medžiagos iššaukia ryškius pokyčius tiek elektrinėse, tiek magnetinėse bei optinėse ir struktūrinėse savybėse. Priemaišų įterpimas yra grįžtamasis procesas ir galima polimerą grąžinti į pradinę padėtį, nepažeidžiant pačio polimero. Atvirkštinis procesas vykdomas naudojant priedo priešjonus, kurie taip pat gali būti naudojami ir legiruotos būsenos (angl. *doped state*) stabilizavimui [4].

1 lentelė. Polimerų laidumas kartu su priedais [3]

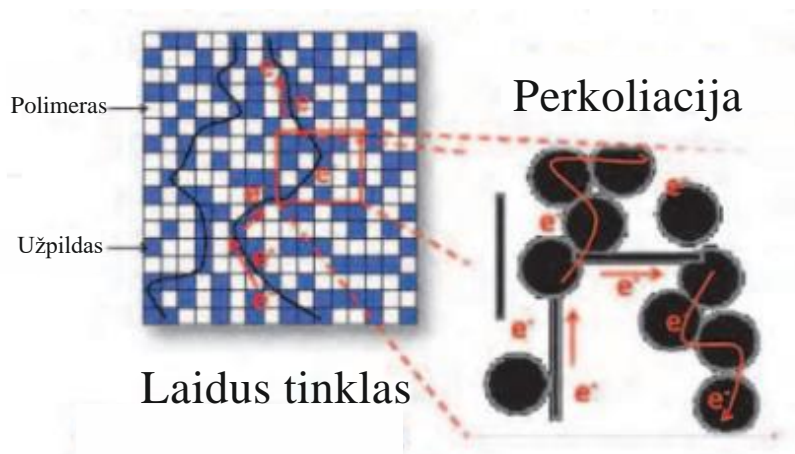
Polimeras	Priedai	Laidumas, S/cm
Poliacetilenas	I ₂ , Br ₂ Li, Na, AsF ₅	10 ⁴
Polipirolas	BF ₄ ⁻ , ClO ₄ ⁻ , tozilatai	500 – 7,5·10 ³
Politiofenas	BF ₄ ⁻ , ClO ₄ ⁻ , tozilatai, FeCl ₄ ⁻	10 ³
Poli(3-alkiltiofenas)	BF ₄ ⁻ , ClO ₄ ⁻ , FeCl ₄ ⁻	10 ³ -10 ⁴
Polifenilensulfidas	AsF ₅	500
Polifenilenas	AsF ₅ , Li, K	10 ³
Polifuranas	BF ₄ ⁻ , ClO ₄ ⁻	100
Polianilinas	HCl	200

Polimerai gali būti legiruojami dujiniu, tirpaliniu, elektrocheminiu, injekciniu, radiaciniu ar jonų mainų būdais [3]. Populiariausi yra pirmieji trys metodai dėl savo patogumo ir žemos kainos.

Dujinio legiravimo proceso metu polimerai veikiami legiruojančios medžiagos garais vakuomo sąlygomis. Tirpalinio legiravimo metu naudojami tirpiklyje ištirpintos legiruojančios medžiagos.

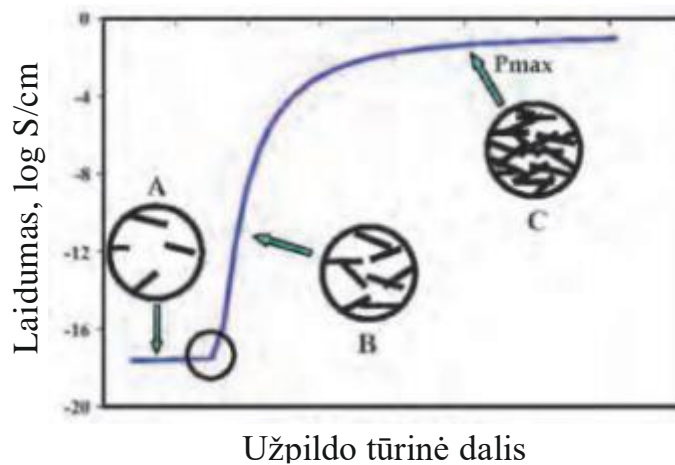
Kitas būdas pasiekti polimerų elektrinį laidumą yra mechaniškas elektrai laidžių dalelių, pavyzdžiui, suodžių (angl. *carbon black*), anglies pluošto, metalo dalelių ar net laidžių polimerų, tokių kaip polianilinas, dispergavimas polimerinėje matricoje. Pastaruoju metu, plačiausiai naudojamos suodžių dalelės ir anglies pluoštas, nes jie yra linkę polimerinėje matricoje sudaryti laidžius tinklus dėl panašių į grandines agregatų struktūros [5].

Kai polimerinė matrica užpildoma pakankamu laidžių dalelių kiekiu, kompozitas pereina iš izoliatoriaus į laidininką dėl išsistinių ryšių susiformavimo tarp užpildo dalelių, susiformuoja takeliai, vadinami laidžiu tinkleliu (angl. *conductive network*), kuriuo gali būti pernešami krūvininkai (1 pav.) [6]. Priimant, kad užpildo dalelės matricoje pasiskirsčiusios atsitiktinai, didėjant jo koncentracijai nepastebimi jokie reikšmingi laidumo pokyčiai iki nepasiekiamą kritinę koncentraciją. Koncentracija, kurią pasiekus elektrinė varža drastiškai krenta, vadinama *perkoliacijos slenksčiu* [7].



1 pav. Perkoliacijos kelio schema [6]

Užpildo kiekio ir laidumo priklausomybę apibūdina trys regionai (2 pav.). Mažos užpildo koncentracijos atveju (regionas A) elektrinis laidumas yra lygus nuliui, kadangi polimerinėje matricoje nesusidaro jokie užpildo takeliai, kuriais galėtų būti pernešami krūvininkai. Pasiekus kritinę koncentraciją (perkoliacijos slenkstį), matricoje jau yra disperguota pakankamas kiekis užpildo, todėl susidaro laidus tinklas. Nedidelis užpildo kiekių skirtumas lemia ženklų polimerinio kompozito laidumo padidėjimą (regionas B). Po šio drastiško laidumo šuolio, toliau didinant užpildo kiekį, laidumas keičiasi nežymiai, kol pasiekiamas maksimalus laidumas, kada bet koks papildomas užpildo kiekis nepadidina krūvininkų judėjimo ir elektrinis laidumas nusistovi (regionas C) [6].



2 pav. Perkoliacijos laidumo kreivė [6]

Elektrai laidaus kompozito elgsena empiriškai apibūdina perkoliacijos teorija, užrašoma [8]:

$$\sigma = \sigma_0(X - X_c)^s \quad (1)$$

čia σ – polimerinio kompozito laidumas;

σ_0 – užpildo dalelių laidumas;

X – užpildo tūrinė dalis;

X_c – užpildo tūrinė dalis perkoliacijos slenkstyje;

s – perkoliacijos koeficientas, trimatėms sistemoms dažniausiai priimamas 1,5-2,0.

Tikimybė, kad užpildo dalelės polimerinėje matricoje suformuos ištisinį tinklą, yra susijusi su kiekvienos dalelės, esančios viena šalia kitos, kontaktų vidurkiu ir maksimalaus galimų kiekvienos dalelės kontaktų skaičiumi. Tinklo susiformavimo taške, kritinis dalelės kontaktų skaičius aprašomas lygtimi [7]:

$$C_p = P_c Z \quad (2)$$

čia P_c – kritinė tinklo susiformavimo tikimybė; Z – maksimalus galimų kontaktų skaičius.

Laidumo priklausomybės nuo užpildo kiekio kreivė yra S formos. Tai reiškia, kad egzistuoja pakankamai siauras intervalas, kuriame net ir mažas kiekis laidaus užpildo iššaukia didelį pokytį kompozicijos laidume. Toks laidumo šuolis rodo staigų pasikeitimą užpildo dalelių dispersiškume, pavyzdžiui įvyksta dalelių koaguliacija susiformuojant grandinėms [5].

Egzistuoja keletas faktorių, darančių poveikį perkoliacijos slenkščiui [5]:

- Polimero polingumas. Nustatyta, kad kuo didesnis polimerinės matricos poliškumas, tuo didesnė užpildo kritinė koncentracija.
- Polimero klampa. Kuo didesnė polimerinės matricos klampa, tuo didesnis perkoliacijos slenkstis. Tai aiškinama sunkesniu dispergavimu ir užpildo savybių degradavimu veikiant šlyties jėgoms.

- Polimero kristališkumo laipsnis. Pusiaus kristališkuose polimeruose smulkios užpildo dalelės yra linkusios koncentruotis amorfiniuose regionuose. Vykstant kristalizacijos procesui, didelė dalis užpildo dalelių išstumiamos į tarpsferulitines ribas, o likusi dalis gali būti amorfiniuose regionuose. Dėl šios priežasties, pusiau kristalinių polimerų perkoliacijos slenkstis yra mažesnis nei amorfinių polimerų.
- Daugiafazės polimerinės matricos. Nustatyta, kad perkoliacijos slenkstis didelio tankio polietileno (HDPE) ir etileno vinilacetato (EVA) mišinio, užpildyto suodžių dalelėmis yra mažesnis nei atskirai HDPE ar EVA. Analogiški rezultatai pastebimi ir kitų trikomponenčių kompozitų atveju, pavyzdžiui polistireno, HDPE ir suodžių ar polipropileno, polikarbonato ir suodžių.
- Laidaus užpildo tipas. Suodžių ir trumpo anglies pluošto atveju perkoliacijos slenkstis skiriasi mažiausiai du kartus. Toks skirtumas priskiriamas geometriniam skirtumams, plaušai dėl savo formos labiau linkę sudaryti trimačius tinklus kompozituose, užtikrinančius geresnę elektrinę atsaką. Be to, suodžių paviršius sudarytas iš skirtingų chemiškai aktyvių grupių, kurių sudėtyje yra vandenilio ir deguonies, kurie yra linkę prijungti elektronus ir taip sumažinti laidumą, anglies pluoštas šio trūkumo neturi dėl apdorojimo aukštoje temperatūroje gamybos metu.

Pastarųjų dešimtmečių vystymasis laidžių polimerų srityje, naujų sintezės metodų atradimas, platus fizinių ir cheminių savybių spektras atveria plačias technologines galimybes šioms medžiagoms. Aukštas stabilumas aplinkoje kartu su reikiamų savybių modifikavimu pagal galinio vartojimo poreikius elektrai laidies polimerams leidžia pakeisti metalus ir neorganinius puslaidininkius elektros ir elektronikos pramonėje ir kitose inžinerinėse srityse.

Keletas elektrai laidžių polimerų ir polimerinių kompozitų pritaikymo sričių [1, 3]:

- Įkraunamos baterijos. Dėl savo lengvo apdorojimo, lengvumo ir mažos kainos, polimerai yra puikūs kandidatai tiek teigiamiems, tiek neigiamiems baterijų elektrodams gaminti. Nustatyta, kad polianilinas turi didesnę energijos tankį ir ilgesnį galiojimo laiką nei įprastos baterijos, kitas jų privalumas yra polimerų netoksiškumas, kas palengvina atitarnavusių baterijų utilizavimą.
- Elektromagnetinis ekranavimas. Elektrai laidūs polimerai, ypač polipirolas, puikiai sugeria elektromagnetinę spinduliuotę megahercų diapazone, jais galima dengti vidines elektros prietaisų korpusų puses.
- Cheminiai, biocheminiai ir temperatūriniai jutikliai. Polimerinių medžiagų reakcijos su įvairiais redokso agentais leidžia šioms medžiagoms keisti savo elektrines savybes. Pavyzdžiui, polipirolas gali būti naudojamas dujų jutikliams, jo elektrinė varža didėja redukuojančių dujų, pvz. amoniako, aplinkoje ir mažėja oksiduojančių dujų, pvz. NO₂,

aplinkoje. Polifulvenai ir politiofenai gali būti naudojami drėgmės ir radiacijos jutikliuose. Polianilinas, oksiduojamas trijodido, turi galimybę matuoti gliukozės koncentraciją, dėl to gali būti panaudotas kaip biojutiklis.

- Šviesą skleidžiantys diodai (LED). Dar 1990 metais išrasti LED kaip pagrindą naudojantys poli-p-fenilenvinileną. Nuo to laiko ši sritis smarkiai patobulėjo šviesos našumas, efektyvumas, atsirado išskirtinės savybės kaip ekranų lankstumas. Dėl savo ilgaamžiškumo, pigumo ir ryškumo šviesą skleidžiantys diodai naudojami vis plačiau.

Elektrai laidūs polimerai ir polimeriniai kompozitai taip pat gali būti pritaikomi biomedicinėms reikmėms. Konjuguoti polimerai gali būti naudojami audinių inžinerijoje, kaip medžiagos, stimuliuojančios audinių augimą, stimuliuojančios specifines ląstelių funkcijas, biojutikliai, sintetiniai nervų kanalai. Polimeriniai kompozitai tinkami dirbtinių raumenų gamybai, medicininiam elektrodams, elektromagnetinių trikdžių ekranavimui [9].

1.2. Jautrūs slėgiui klijai ir jų savybių reguliavimo būdai

Jautrūs slėgiui klijai (JSK) yra medžiagų grupė, kuri lengvai prilimpa prie paviršiaus dėl slėgio poveikio (paspaudus). Tokie klijai išlieka lipnūs net ir išdžiovinti ar sukietinti. Yra keletas teorijų dėl šių klijų veikimo principų. Viena jų yra tai, kad lipnumas kyla iš dviejų komponentų sistemos, kurioje elastinė fazė klijams suteikia vientisumą, o dispersinė fazė elgiasi kaip klampus skystis, vilgo paviršius ir prie jo prikimba. Kai kurios sistemos yra vienakomponentės, pavyzdžiui, akriliniai klijai. Klasikinė teorija to paaiškinti negali, todėl egzistuoja ir kita teorija, kuri remiasi polimerų klampiai elastinga prigimtimi, todėl klijai geba prisitaikyti prie substrato ir vilgyti paviršius prie jų prilipdami. Ši teorija remiasi tuo, kad lipnumui reikalinga temperatūra turi būti aukštesnė nei polimero stiklėjimo temperatūra tam, kad būtų užtikrinamas polimero takumas [10].

Lipnumas (angl. *tack*), priklijavimo stipris (angl. *peel strength*) ir šlyties stipris (angl. *shear strength*) yra trys pagrindinės jautrių slėgiui klijų charakteristikos. Priklijavimo stipris matuojamas kaip jėga, reikalinga atplėšti standartinio dydžio JSK juostelę nuo nustatyto pagrindo standartiniu kampu (pvz. 90°, 180°) standartinėmis sąlygomis. Šlyties stipris yra vidinis arba kohezinis adhezivo masės stipris. Dažniausiai ši savybė apibrėžiama kaip trukmė, reikalinga standartinei JSK juostelei nukristi nuo bandymo plokštės ją apkrovus.

Jautrūs slėgiui klijai yra polimerinės medžiagos, tai ir visos šios savybės priklauso nuo polimerų, iš kurių sudaryti klijai. Tokios savybės kaip kopolimero kompozicija, mikrostruktūra, molekulinė masė taip pat yra tarp svarbesnių veiksnių, nuo kurių priklauso JSK savybės. Nuo šių dydžių priklauso fizikinės savybės, pvz., stiklėjimo temperatūra T_g , o tuo pačiu ir reologinės polimero savybės [11].

Išskiriamos trys slėgiui jautrių klijų grupės pagal jų sudėtį: vandens pagrindu (emulsijos), tirpikliniai ir lydaliniai klijai. Kartais išskiriama ir ketvirta grupė – radiacija sukietinami klijai [11]. Nors jų panaudojimo sritys gali sutapti, tačiau kiekviena iš grupių kai kuriose srityse yra taikoma dažniau nei kitos, pavyzdžiui, lipnios juostos dažniau gaminamos iš tirpiklinių klijų, o etiketės bei lipdukai – vandeninių klijų pagrindu [12].

1 lentelė. Jautrių slėgiui klijų privalumai ir trūkumai [10]

	Privalumai	Trūkumai
Tirpikliniai klijai	Greitai džiuvantys Gera adhezija prie nepolinių substratų Universalūs Geras suderinamumas su kai kuriais plastikais	Degumas Toksiškumas Sunkiau nuvalomi Santykinai mažas kietųjų medžiagų kiekis
Vandeniniai klijai	Lengvai nuvalomi Gera adhezija prie polinių substratų Geras atsparumas karščiui ir senėjimui Draugiški aplinkai Didelis kietųjų medžiagų kiekis Lengvai naudojami	Lėtai džiuvantys Džiūvimui reikalinga šiluma Prastai limpa prie nepolinių paviršių
Lydaliniai klijai	Greitai kietėja Neturi tirpiklio Neteršia aplinkos	Didelė įrangos kaina Reikalinga temperatūra Galima terminė destrukcija Sunkiai nuvalomi Gali išlydyti substratą Sudėtingas pakavimas

Jaurūs slėgiui klijai dažniausiai yra elastomerų mišinys su žemos molekulinės masės derva, kuri gali būti vadinama lipnumą reguliuojančiu agentu (angl. *tackifier*). Keletas dažniau naudojamų elastomerų ir jų pritaikymas JSK pateikiamas 2 lentelėje. Be šių pagrindinių komponentų, į klijus taip pat dedami plastikliai, kurie pagerina JSK tekėjimą adhezinio ryšio susidarymo sąlygomis. Plastikliai rečiau naudojami tirpikliniuose klijuose, ypač lipnių juostų atveju. Tačiau parenkant plastiklius būtina atsižvelgti į substrato suderinamumą, kad migruojant plastikliui nesuprastėtų adhezinės savybės [10].

Kiti dažnai naudojami priedai yra stabilizatoriai, ypač produktuose, kuriuose yra nesotaus etileno, ar antioksidantai, jei to reikalauja eksploataavimo sąlygos. Tirštikliai naudojami norint modifikuoti reologines savybes. Kai kuriais atvejais naudojami užpildai disperguoti pigmentams (sumažina pigmento susėdimą), sugerti UV spinduliams ar kitoms savybėms suteikti [10].

2 lentelė. JSK dažniausiai naudojami elastomeriniai plėvėdariai [10]

Elastomeras	Klijų prigimtis
<i>Kaučiukai:</i>	
natūralus kaučiukas	Tirpikliniai ir vandens pagrindu klijai
butilkaučiukas	Tirpikliniai klijai
stireno - butadieno kaučiukas	Tirpikliniai ir vandens pagrindu klijai
<i>Blokiniai kopolimerai:</i>	
stirenas – butadienas - stirenas	Tirpikliniai ir lydaliniai klijai
stirenas - izoprenas - stirenas	Tirpikliniai ir lydaliniai klijai
<i>Kiti polimerai:</i>	
polibutenas	Tirpikliniai ir lydaliniai klijai
polivinileteris	Tirpikliniai ir vandens pagrindu klijai
akrilai	Tirpikliniai ir vandens pagrindu klijai
etileno vinilacetatas	Lydaliniai klijai
ataktinis polipropilenas	Lydaliniai klijai
silikonas	Tirpikliniai klijai

Pastaruoju metu ypatingo dėmesio susilaukia elektrai laidūs klijai, tame tarpe ir jautrūs slėgiui elektrai laidūs klijai. Tai daugiausia lemia jų lipnumas (pradinė adhezija), atlupimo galimybė ir elektrinės savybės, kurios pageidautinos juos naudojant elektronikos pramonėje.

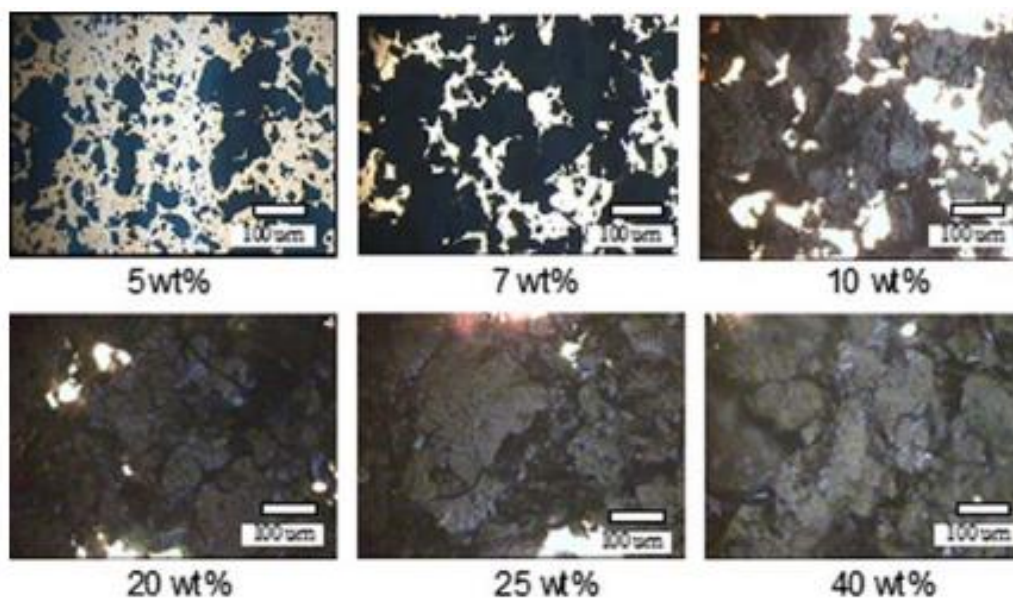
Klijuose naudojant laidžius elektrai užpildus, kuriais gali būti metalų dalelės (vario, aliuminio, nikelio, sidabro), modifikuoti suodžiai, anglies pluoštas, metalizuotos stiklo sferos ar plaušai, galima sukurti elektrai laidžius polimerus, kurių laidumas yra 10^{-2} ir 10^2 S/cm ribose. Toks pakankamai aukštas laidumas yra laidžių užpildui dalelių perkoliacijos rezultatas [12].

Vienas didesnių iššūkių, gaminant elektrai laidžius JSK, yra tinkamų elektrinių savybių gavimas neprarandant klijų lipnumo. Didėjant užpildo kiekiui prastėja lipnumo ir adhezijos stiprumo savybės, dėl to yra būtina rasti optimalią koncentraciją tiek laidumo, tiek lipnumo savybėms [12, 13].

Egzistuoja keli būdai optimalių lipnumo ir laidumo savybių gavimui. Pirma, anksčiau aprašyti perkoliacijos slenksčio mažinimo metodai – tinkamo užpildo parinkimas pagal jo geometrines formas, sąveika su polimerine matrica, tinkamas polimerinės matricos parinkimas ir jos reologiniai parametrai. Antra, JSK modifikavimas panaudojant lipnumą reguliuojančius priedus [12].

Sidabro nanodalelių (60-100 nm) ir akrilinių JSK mišinio atveju gauta, kad esant 3 mas.% – 40 mas.% užpildo, lipnumas mažėja beveik pagal tiesinę priklausomybę nuo 40 iki 2,5 N, t. y. maždaug 16 kartų. Priklijavimo stipris 20 °C temperatūroje taip pat beveik tiesiškai sumažėja daugiau nei 5 kartus – nuo 45 iki 8 N, o atsparumas šlyčiai nežymiai padidėja nuo 60 iki 70 N. Perkoliacijos slenkstis pasiekiamas esant 25 % užpildo koncentracijai, o kompozito laidumas šiuo atveju siekia

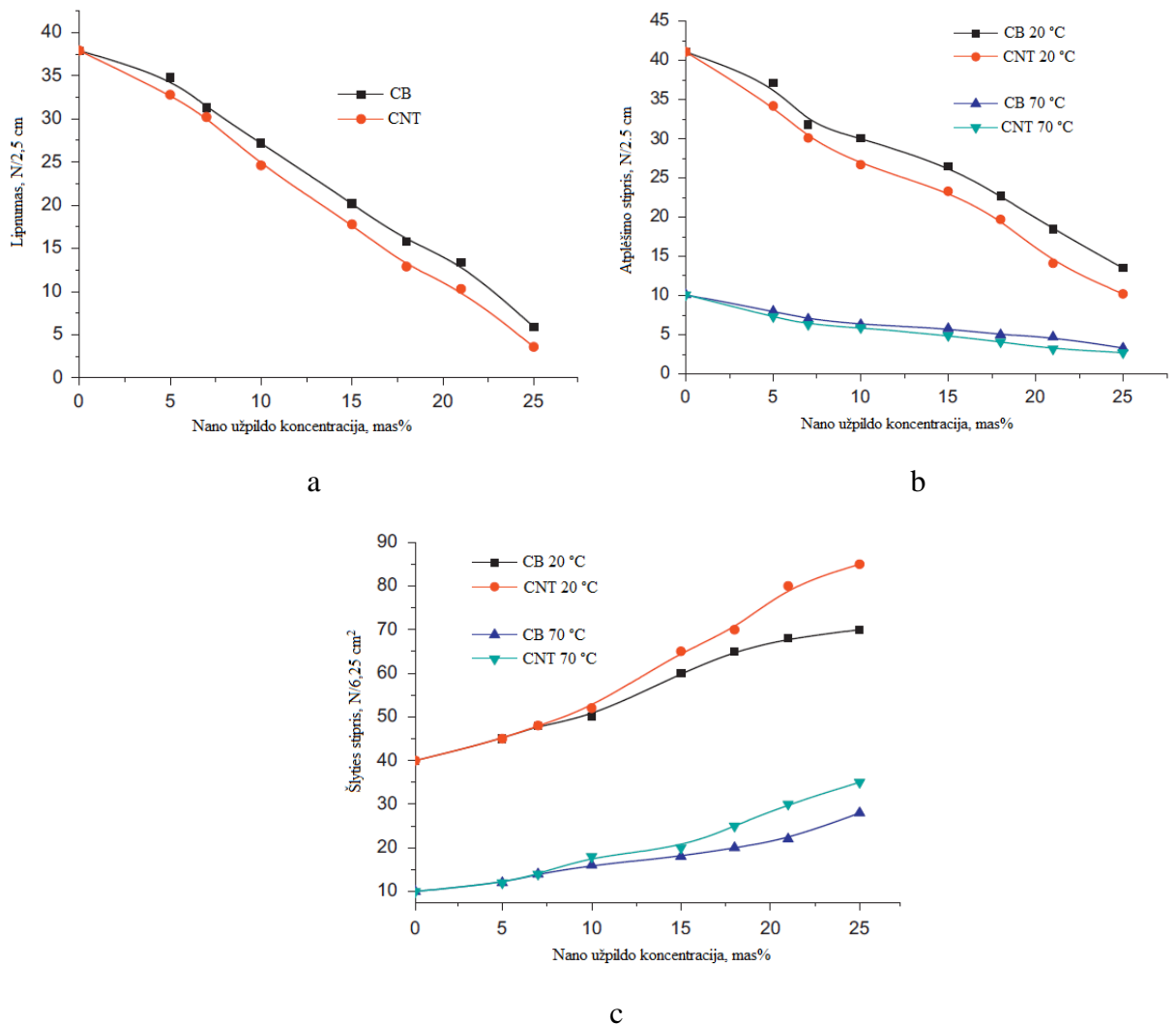
110 S/cm. Šių klijų įvairių koncentracijų struktūrinėse optinio mikroskopo nuotraukose pastebima, kad dalelės nėra idealiai sferinės, o jų pasiskirstymas matricoje nėra tolygus (3 pav.). Toks atsitiktinis išsibarstymas rodo, kad terpė nėra homogeniška ir tarp dalelių yra taškinis kontaktas. Tai rodo, kad geresnis dalelių dispergavimas matricoje galėtų dar pagerinti klijų savybes [14].



3 pav. Akrilinių JSK, užpildytų skirtingu sidabro nanodalelių kiekiu, struktūros [14]

Vietoje sidabro nanodalelių naudojant sidabru dengtas grafito nanodaleles (grafito paviršiuje ~86% sidabro), maksimalus laidumas buvo pasiektas ties 40 % užpildo koncentracija ir siekė $2,6 \times 10^{-2}$ S/cm, kai akrilinių JSK be užpildo atveju tesiekė apie 10^{-16} S/cm. Priklijavimo stipris sumažėja 3 kartus, o atsparumas šlyčiai nežymiai išaugo. Tačiau užpildo koncentracijai viršijus 30% jis sumažėja dėl blogėjančios užpildo dispergavimo kokybės. Atsparumas šlyčiai yra susijęs su JSK kohezija, nes dėl užpildo didėja polimerų grandinių standumas, taigi, didėja ir kohezijos stipris [15].

Vieni dažniau naudojamų užpildų dėl savo pigumo, mažo tankio ir struktūros, leidžiančios matricoje sudaryti laidžius tinklus, esant mažai užpildo koncentracijai, yra juodieji suodžiai (angl. *carbon black* CB). Anglies nanovamzdeliai (CNT), pasižymintys itin dideliu ilgio ir pločio santykiu, yra patrauklesni, tačiau gerokai brangesni. Buvo atlikti tyrimai į akrilinius JSK įmaišant nuo 5 iki 25% 30 nm dydžio juodųjų suodžių nanodalelių bei 50 nm išorinio skersmens anglies nanovamzdelių. Tarp šių dviejų užpildų skirtumas yra nežymus. Nanovamzdeliai turi didesnę elektrinę laidumą, kuris esant 25% užpildo yra 5 S/cm didesnis nei su atitinkamu kiekiu suodžių nanodalelių ir siekia ~50 S/cm. Tačiau juodieji suodžiai turi didesnes lipnumo, priklijavimo stiprio ir atsparumo šlyčiai vertes tiek žemoje (20 °C), tiek aukštesnėje (70 °C) temperatūroje (4 pav.) [12].



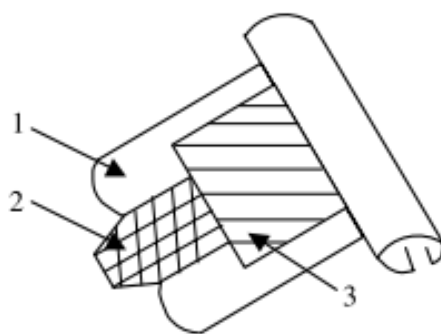
4 pav. Akrilinių JSK užpildytų juodųjų suodžių nanodalelėmis ir anglies nanovamzdeliais savybių priklausomybė nuo užpildo kiekio: a – lipnumas, b – priklijavimo stipris, c – atsparumas šlyčiai [12]

Elektrai laidūs JSK turi siauresnes taikymo sritis nei įprasti laidūs polimerai, nors yra ir bendrų taikymo sričių, pvz. elektromagnetinių trikdžių ekranavimas. Poreikis ekranavimui atsiranda dėl išaugusio plastiko vartojimo produktų dizaine. Daugelis plačiai vartojamų plastikų nėra laidininkai, dėl to jie praleidžia elektromagnetines bangas, todėl elektrai laidžių dangų panaudojimas reikalingas vidinės elektronikos įrangos ekranavimui nuo elektromagnetinių trikdžių. Be įprastų metalizavimo ar laidžių dangų naudojimo, taip pat galima naudoti lipnias juostas, sudarytas iš metalo (aliuminio, vario) folijos ir laidaus adhezyvo arba paviršių tiesiog padengti elektrai laidžiais klijais, tuo pačiu hermetizuojant korpusą [16].

Mažą elektrinį laidumą turintys JSK taip pat gali būti naudojami kaip antistatikai. Skystų kristalų ekranų (LCD) gamyboje kartais kyla problemų dėl elektrostatinių iškrovų. Jos gali atsirasti pašalinant apsaugines plėveles (angl. *release liner*) nuo poliarizuojančių ar apsauginių plėvelių. Statinis krūvis gali atsirasti šių procesų metu ir trukdo galutiniam ekranų patikrinimui, todėl būtina

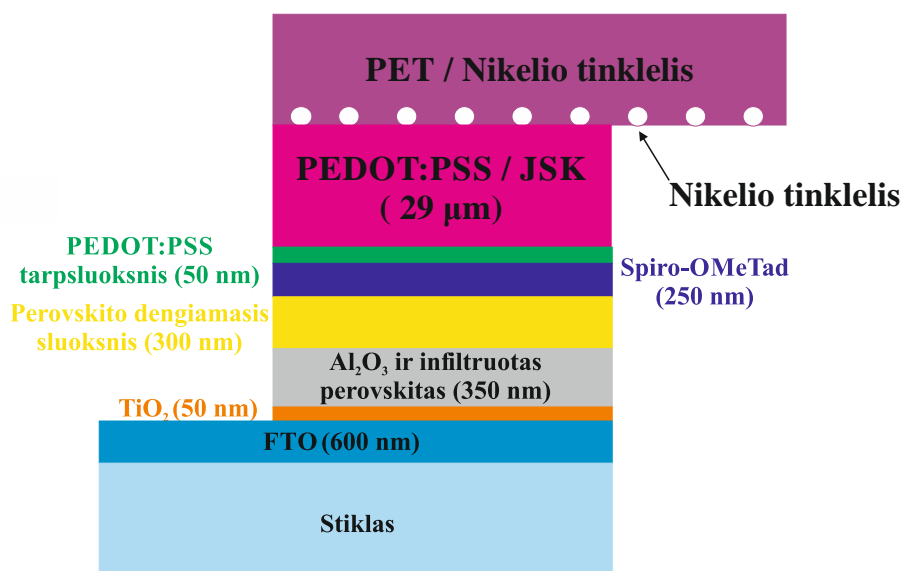
suteikti antistatinę funkciją kiekvienam poliarizuojančios plėvelės sluoksniui, tai galima atlikti į plėvelių JSK sluoksnį dedant paviršiaus aktyvias medžiagas (PAM) arba metalų nanodaleles. Pirmu atveju, būtina atsižvelgti į naudojamas PAM dėl galimos jų migracijos aukštoje temperatūroje ar didelio drėgnumo sąlygomis, o metalų nanodalelės gali sumažinti poliarizacijos laipsnį [17].

Biomedicininiai elektrodai yra naudojami elektriniam kontaktui tarp odos ir medicininių aparatų sukurti. Dauguma elektrodų naudoja elektrai laidžias medžiagas, pvz. laidžius kremus, pastas ar gelius odos ir elektrodo paviršiaus kontakto pagerinimui ir varžos sumažinimui tarpfaziniame paviršiuje. Dabartinis elektrodų vystymasis veda link vandeninių JSK elektrodų. Išskirtinės šių elektrodų savybės yra atsparumas odos drėgmei, išdžiūvimui ir biosuderinamumas su oda. Nauji elektrodai susideda iš laidžios folijos (1), kontakto (2) ir elektrai laidžių JSK sluoksnio (3) (5 pav.). Jie gali būti naudojami biologinių procesų stimuliavimui, skausmo mažinimui atitinkamais elektriniais signalais, paciento būklės stebėjimui, aukštadažnių chirurginių pjovimo instrumentų srovės iškrovimui. Elektrai laidžių JSK skaidrus hipoalergeniškas sluoksnis yra akriliniu, silikono ar polivinilpirolidono pagrindu [18].



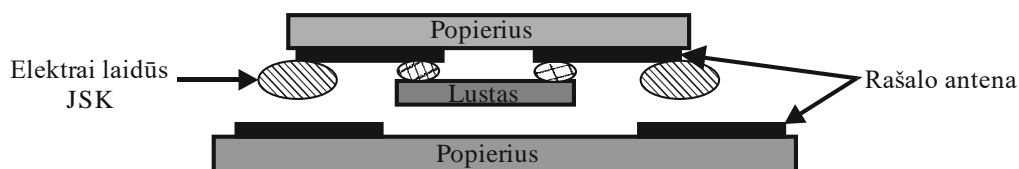
5 pav. Naujų biomedicininų elektrodų konstrukcija

Dabartinis perovskitinių saulės elementų (PSC) aukštas naudingumo koeficientas (12-15%) pasiekiamas naudojant tauriųjų metalų, dažniausiai aukso, kontaktus. Norint sukurti skaidrius elektrodus, kuriuose nenaudojamas indis ir taurieji metalai, atsparus korozijai nikelio tinklelinis elektrodas, įterptas į polietilentereftalato (PET) plėvelę, kombinuojamas su besidabriais skaidriais elektrai laidžiais JSK. Visas elektrodas gali būti gaminamas atskirai ir vėliau sulaminuojamas su organiniu-neorganiniu švino halogenidų perovskito fotoelektrodu. Dėl minimalaus vandens kiekio, laidaus elektrai JSK gamybai buvo pasirinktas poli(3,4-etilendioksitiofeno) legiruoto polistireno sulfonine rūgštimi (PEDOT:PSS) emulsija su akrilinėmis dervomis kaip adhezine faze. Ši mikroemulsija turi didelį skaidrumą, kuris yra būtinas fotovoltiniuose elementuose. Dvifaziškumas lemia fazių segregaciją tarp PEDOT:PSS ir akrilinių dervų, tai leidžia pasiekti laidumą žemiau įprastinio perkoliacijos slenksčio [19]. Elemento struktūrinė schema pateikiama 6 pav.



6 pav. Saulės elemento schema [19]

Radijo dažnio identifikacijos (RFID) (angl. *Radio-frequency identification*) sistemos susideda iš radijo dažnio žymenos, skaitytuvo, kuris iš žymenos nuskaityti informaciją ir duomenų bazės, kurioje saugoma informacija. RFID sistemos veikia plačiame – nuo 125 KHz iki 2,45 GHz dažnių diapazone. Priešingai nei brūkšniai kodai, RFID žymenos yra aktyvios etiketės, kurios gali dinamiškai siųsti ir gauti informaciją pažymėtų objektų identifikavimui, sekimui ir kitoms logistinėms operacijoms. Plona laidaus anizotropinio adhezyvo plėvele integrinio grandyno lustas (angl. *integrated circuit chip*) sujungiamas su laidaus rašalo antena ant popierinio substrato, tuomet šis mazgas elektrai laidžiais JSK pritvirtinamas prie didesnės antenos kaip pavaizduota 7 pav. [20, 21].



7 pav. RFID etiketės schema [20]

Sistemų su RFID efektyvumas didele dalimi priklauso nuo elektrai laidžių klijų savybių. Taigi, jautrių slėgiui klijų tinkamam elektriniam laidumui gauti svarbu parinkti tinkamą užpildą ir jo kiekį, kadangi svarbi yra užpildo prigimtis, jo geometriniai parametrai. Svarbu yra parinkti tokį elektrai laidaus užpildo ar jų sistemos tipą ir kiekį, kuris užtikrintų krūvininkų pernašą polimerinėje matricioje, bet ženkliai nesuprastintų kitų JSK savybių (pvz., adheziųjų savybių) ir būtų nebrangus.

2. TYRIMO METODOLOGIJA

2.1. Tyrimo objektai ir jų paruošimo metodikos

Tyrimams naudota linijinio triblokio stireno-izopreno-stireno kopolimero (SIS) ir dviblokio stireno – izopreno kopolimero (SI) mišinio jautrių slėgiui klijų kompozicija. Lipnumui padidinti naudojama alifatinių angliavandenilių derva, turinti siaurą molekulinės masės sklaidą.

SIS/SI klijai buvo ruošiami dervos ir plastifikatoriaus mišinį 20 min kaitinant 120 °C temperatūroje. Pakėlus temperatūrą iki 130-140 °C buvo įdedamos SIS granulės (derva : polimeras = 1:1 pagal masę) ir maišoma 50 min. Temperatūra vėl 15-20 min pakeliama iki 160 °C. Praėjus šiam laikui mišinys atvėsinaamas iki 60 °C ir supilamas skiediklis – etilacetato:benzino mišinys 1:3 santykiu.

Klijų kompozicijos užpildymui buvo naudojamos malto kvarcinio smėlio (SiO_2) dalelės ir grafito veltinis. Kvarcinis smėlis buvo 7 min malamas MTA Kutesz gamintojo vibraciniame rutuliniame malūne LE-102/2 (Vengrija) (8 pav.). Gautos SiO_2 dalelės buvo plaunamos 10% druskos rūgštimi (100 ml tirpalo 10 g dalelių). Po plovimo dalelės filtruojamos, kelis kartus praplaunamos distiliuotu vandeniu ir džiovinamos. Paruoštos SiO_2 dalelės padengiamos sidabro (Ag) sluoksniu cheminio nusodinimo iš AgNO_3 metodu. Visos naudotos medžiagos pateikiamos 3 lentelėje.



8 pav. Vibracinis rutulinis malūnas.

3 lentelė. Naudotos medžiagos

Medžiagos pavadinimas	Kompanija, šalis
<p>SIS/SI klėjai:</p> <ul style="list-style-type: none"> • Plėvėdaris: stireno-izopreno-stireno terkopolimero (SIS) ir stireno-izopreno kopolimero (SI) mišinys Vector-4113ND • Lipnumą reguliuojantis priedas: alifatinių angliavandenilių derva Escorez 1310LC • Antioksidantas: cinko dibutilditiokarbamatas (ZBDC) <p>Užpildai:</p> <ul style="list-style-type: none"> • Kvarcinis smėlis • Grafito veltinis <p>PET plėvelė, 45 μm</p>	<ul style="list-style-type: none"> • Dexco Polymers, JAV • ExxonMobil, JAV • AB „Anykščių kvarcas“, Lietuva • Beijing Thermal Engineering Co., Ltd., Kinija

2.2. Klijų koncentracijos nustatymo metodika

Klijų koncentracijos nustatymui stiklo plokštelės nuvalomos acetonu, išdžiovinamos ir pasveriamos 0,0001 g tikslumu. Klėjai išmaišomi stikline lazdele ir ant stiklinės plokštelės 1-2 g klijų užtepama taip, kad jie nenutekėtų per plokštelės kraštus. Klėjai taip pat sveriami 0,0001 g tikslumu. Svėrimui buvo naudotos Mettler Toledo gamintojo elektroninės laboratorinės svarstyklės AB104-S. Plokštelės su klėjais patalpinamos į krosnį, kurioje palaikoma 70±5 °C temperatūra ir džiovinamos 30 min. Po džiovinimo krosnyje, plokštelės sudedamos į eksikatorių ir atvėsusios iki kambario temperatūros vėl pasveriamos.

Džiovinimo – vėsinimo – svėrimo procedūros kartojamos tol, kol plokštelių masė tampa nebesikeičia. Papildomas džiovinimas atliekamas 10 min.

Klijų koncentracija K , [%] apskaičiuojama pagal formulę [22]:

$$K = \frac{M_2 - M_0}{M_1 - M_0} * 100 \quad (3)$$

čia M_0 – stiklo plokštelės masė, g; M_1 – stiklo plokštelės su klėjais pradinė masė, g; M_2 – stiklo plokštelės masė po galutinio džiovinimo, g.

Klijų koncentracija nustatoma lygiagrečiai 5 bandiniams. Šių klijų koncentracija yra laikoma visų 5 bandymų rezultatų aritmetinis vidurkis.

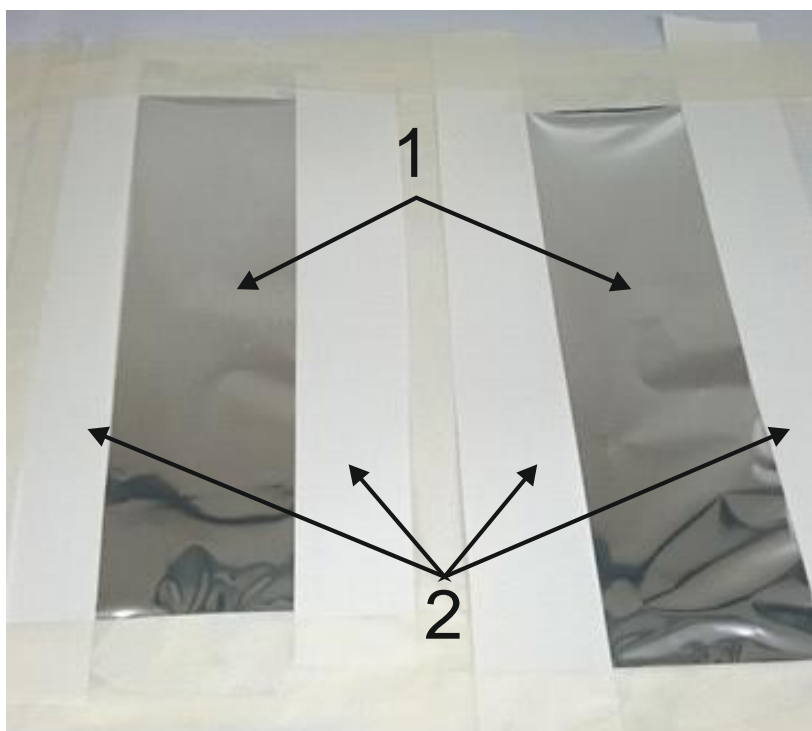
2.3. Klijų kompozicijų paruošimo ir dengimo metodika

Klijų kompozicijos paruošiama klijus supilant į indą ir pasveriant juos 0,0001 g tikslumu. Pagal klijų koncentraciją apskaičiuojamas reikalingas užpildo kiekis, norint įmaišyti reikiamus jo kiekius kompozicijoje.

Grafito veltinis mechaniškai susmulkinamas peiliuku, tuomet dedamas į indą su chloroformu ir 30 minučių veikiamas ultragarsu, norint geriau išskaidyti veltinį į atskirus plaušelius. Šiam tikslui buvo naudojamas Hielscher Ultrasonics ultragarso procesorius UP400S (Vokietija). Po apdorojimo ultragarsu, įpilami JSK ir mišinys išmaišomas mechaniškai stikline lazdele.

Sidabru dengtų kvarco dalelių atveju tiesiog pasveriamas reikiamas kiekis užpildo, supilamas į indą su JSK ir kompozicija mechaniškai išmaišoma stikline lazdele.

Prie pagrindo priklijuojama metalizuota PET plėvelė, kuri bus dengiama klijų kompozicija. Virš plėvelės kraštuose priklijuojamas 150 µm silikoninis popierius klijų sluoksnio formavimui. JSK kompozicijos išliejamos ant plėvelės ir stikline lazdele, atremiant ją į silikoninį popierių, išlyginamos, taip suformuojant beveik vienodo storio klijų sluoksnį (9 pav.).



9 pav. PET plėvelių paruošimas dengimui JSK kompozicija: 1 – PET plėvelė, 2 – silikoninis popierius

2.4. Užpildo frakcinės sudėties, dydžio ir morfologijos nustatymo metodika

Sidabru dengtų kvarcinio smėlio dalelių dydžio ir frakcinės sudėties nustatymas atliekamas OPTIKA gamintojo optiniu mikroskopu B-600 MET (Italija). Bandinys paruošiamas mikroskopijai išberiant medžiagą ant stiklo plokštelės ir esant reikalui, praskiedžiant distiliuotu vandeniu.

Mikroskopija atliekama įvairiu didinimu, o gautos nuotraukos apdorojamos programine įranga *ImageJ* 1.51h. Pagal mikroskopo kalibravimo stikliuką, sukalibruojama programa ir matuojamas dalelių skersmuo. Dalelės nėra analizuojamos, jei jų kontūras nėra pakankamai ryškus arba jei įtariama, kad analizuojama dalelė gali būti dalelių aglomeratas.

Žaliavinio kvarcinio smėlio padaryta 15 nuotraukų (150×), kuriose aptiktos ir išmatuotos 185 dalelės. Malto smėlio – 30 nuotraukų (150×, 750×), 654 dalelės. Plauto smėlio – 26 nuotraukos (150×, 300×, 750×), 378 dalelės, papildomas didinimas šiai grupei pasitelktas dėl tikslesnio stambesnių dalelių įvertinimo. Sidabru dengto kvarcinio smėlio – 23 nuotraukos, 575 dalelės.

Papildomam dalelių paviršiaus morfologijos įvertinimui taip pat buvo padarytos ir skenuojančio elektronų mikroskopo (SEM) nuotraukos. SEM atlikta naudojant Quanta 200 FEG (FEI, JAV) skenuojantį elektronų mikroskopą su Štoki tipo elektronų patranka.

Mechaniškai susmulkintas grafito veltinis taip pat apžiūrėtas anksčiau minėtu optiniu mikroskopu. Gijų ilgį sudėtinga įvertinti, todėl buvo vertinamas tik jų skersmuo.

2.5. Užpildo dalelių paviršiaus cheminės ir elementinės analizės metodika

Sidabru dengtų kvarcinio smėlio dalelių paviršiaus cheminė analizė buvo atlikta rentgeno spinduliuotės fluorescencinės analizės (RSFA) metodu, naudojant spektrometrą Bruker X-ray S8 Tiger WD (Vokietija). Tyrimams naudotas rodžio rentgeno spindulių vamzdelis, anodinė įtampa U_a iki 60 kV, srovės stipris $I > 130$ mA, o matavimai atlikti helio atmosferoje naudojant SPECTRA Plus QUANT EXPRESS metodą.

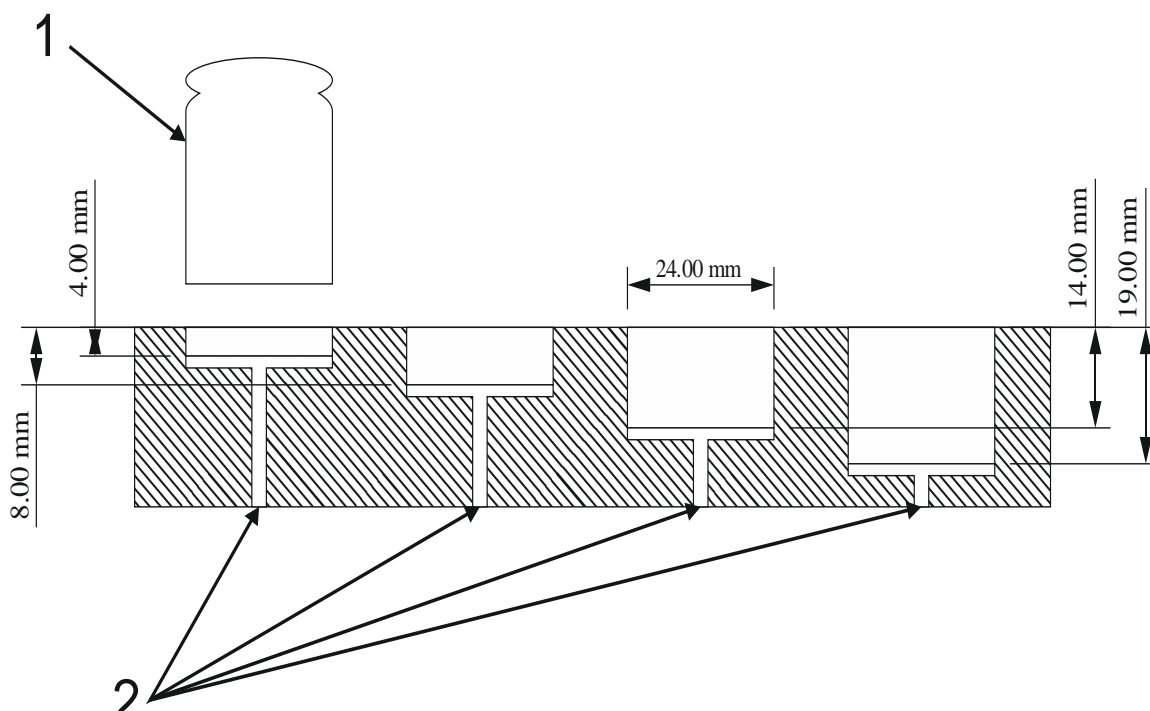
Elementinė analizė atlikta rentgeno spindulių energijos dispersinės analizės (EDX) spektrometru SEM/EDX su Bruker XFlash 4030 detektoriumi.

Rentgenodifrakcinė analizė (XRD) atlikta difraktometru BRUKER AXS D8 ADVANCE (Vokietija). Naudota: spinduliuotė – CuK, filtras – Ni, detektoriaus judėjimo žingsnis $0,02^\circ$, intensyvumo matavimo trukmė žingsnyje – 0,2 s (skenuojimo greitis $0,1$ s⁻¹), anodinė įtampa U_a - 40 kV, srovės stipris I - 40 mA.

2.6. Užpildo sluoksnio savitosios varžos nustatymo metodika

Užpildo savitoji varža nustatoma užpildą supilant į 24 mm skersmens 4, 8, 14 ir 19 mm gylio kiaurymes. Potenciostatu Biologic SP-150 (Prancūzija) potencialas E keičiamas nuo $-0,1$ V iki $0,1$ V, kitimo greitis dE/dt - 50 mV/s. Grafito veltinio atveju, potencialas buvo keičiamas nuo $-0,5$ V iki $0,5$ V. Nustatinėjant sidabru dengto SiO₂ sluoksnio savitąją varžą bandymai kartoti po 6 kartus kiekvienai koncentracijai, o grafito veltinio sluoksnio savitosios varžos bandymai kartoti po 3 kartus.

Pradžioje palyginimui buvo išmatuojama tuščių elektrodų varža. Užpildas buvo supilamas į kiaurymes, ant sluoksnio viršaus uždedamas 100 g svarelis-elektrodas ir atliekami matavimai, gaunant voltamperines užpildo charakteristikas. Abiejų elektrodų paviršiai yra padengti sidabru. EC-Lab V 10.39 programoje pagal voltamperinių kreivių nuolydį iš Omo dėsnio apskaičiuojama varža, o turint varžą ir žinant matuojamo sluoksnio storį ir skerspjūvio plotą, buvo apskaičiuojama savitoji varža ρ [$\Omega \cdot \text{mm}$]. Bandymo schema pavaizduota 10 pav.



10 pav. Savitosios varžos nustatymo įtaiso schema: 1 – elektrodas su svareliu, 2 – apatinis elektrodas.

Voltamperinės kreivės nuolydis parodo srovės stiprio ir potencialo santykį, taigi varža apskaičiuojama:

$$I = \frac{E}{R} \rightarrow R = \frac{I}{E} \quad (4)$$

čia I – srovės stipris, A; E – potencialas, V; R – varža, Ω .

Savitoji varža ρ yra medžiagos savybė parodanti jos priešinimąsi elektros tekėjimui. Šis dydis priklauso tik nuo medžiagos vidinių savybių, t.y. nepriklauso nuo jos matmenų. Ji apskaičiuojama pagal formulę [23]:

$$R = \rho \frac{l}{A} \rightarrow \rho = R \frac{A}{l} \quad (5)$$

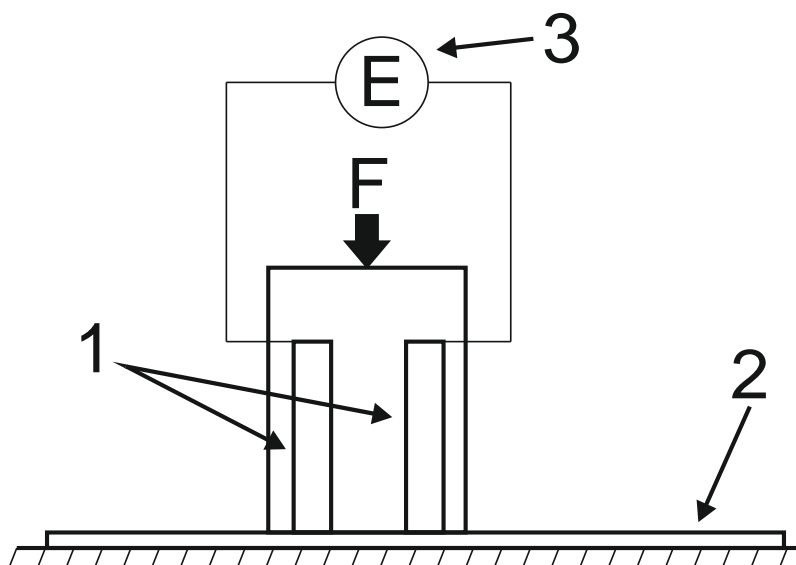
čia ρ – savitoji varža, $\Omega \cdot \text{mm}$; A – skerspjūvio plotas, mm^2 ; l – laidininko ilgis, mm.

2.7. Jautrių slėgiui klijų kompozicijos paviršiaus laidumo nustatymo metodika

Paviršiaus laidumas nustatomas prie juostos, padengtos JSK su užpildu, atsitiktinėse vietose priglaudžiant elektrodus, tarp kurių yra 1 cm^2 plotas ir ant jų viršaus uždedant 100 g svarelį. Anksčiau minėtu potenciostatu potencialas E buvo keičiamas nuo -1 V iki 1 V , kitimo greitis $dE/dt = 100 \text{ mV/s}$. Paviršiaus laidumo kiekvienam eksperimentiniam taškui gauti atlikti ne mažiau nei 3 matavimai. Šiuo atveju iš voltamperinių charakteristikų, analogiškai kaip ir sluoksnio savitosios varžos nustatymo metu gaunamas kreivių nuolydis nusako srovės stiprio ir potencialo santykį, taigi laidumą $G \text{ [S]}$ galima apskaičiuoti pagal formulę:

$$G = \frac{I}{E} = \frac{1}{R} \quad (6)$$

Atsižvelgiant į tai, kad tarp elektrodų yra 1 cm^2 plotas, taigi ir laidumas iš karto gaunamas S/cm^2 . Eksperimento schema pateikta 11 pav.

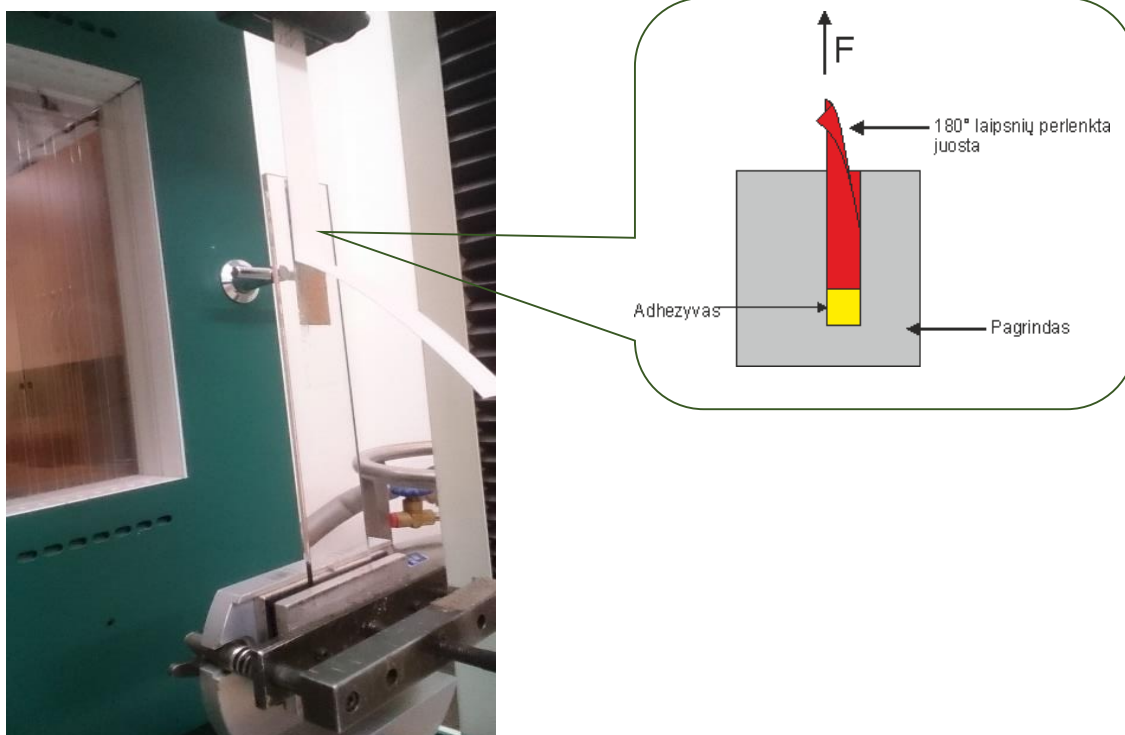


11 pav. Eksperimento schema. 1 – elektrodai; 2 – JSK sluoksnis; 3 – potenciostatas.

2.8. Priklijavimo stiprio nustatymo metodika

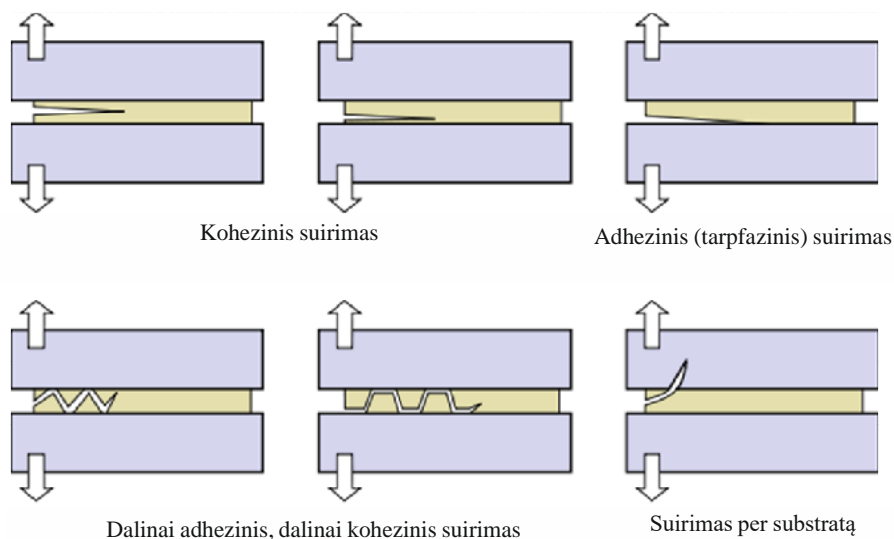
Priklijavimo stipris apibūdinamas jėga, reikalinga lipnios juostos atsluoksniavimui nuo pasirinkto paviršiaus. Šiame darbe stipris buvo nustatomas PET juostas atsluoksniuojant 180° kampu (12 pav.). Pradžioje iš juostų išpjaujami $20 \text{ mm} \times 220 \text{ mm}$ bandiniai, kurie priklijuojami prie 3 mm akrilinio stiklo Plexiglas XT. Priklijavus gaunama darbinė zona $100 \times 20 \text{ mm}$. Stiklo plokštelės galas įtvirtinamas į apatinį tempimo mašinos veržtuvą, tada juostelė sulenkama 180° kampu ir kitas galas įtvirtinamas į viršutinį veržtuvą. Tempimo bandymui naudojama tempimo mašina Tinius Olsen H10KT (Anglija). Sanklijos buvo atsluoksniuotos 20 mm/min greičiu, o rezultatai apdoroti pagal

ISO 6133 *Rubber and plastics – Analysis of multi-peak traces obtained in determinations of tear strength and adhesion strength* standarto reikalavimus, išrenkant kiekvieno bandymo tempimo jėgos kreivių viršūnių medianas ir padalinant iš bandinio pločio.



12 pav. Atsluoksniavimo bandymo schema.

Atlikus atsluoksniavimo bandymą, nustatomi klijuotinių sujungimų suirimo tipai, kurie gali būti: kohezinis suirimas per adhezyvą; adhezinis ar tarpfazinis suirimas; dalinai adhezinis, dalinai kohezinis per adhezyvą (13 pav.).



13 pav. Galimi suirimo tipai

Priklijavimo stiprio bandymai klijų kompozicijoms su sidabru dengtu kvarciniu smėliu kartoti po 5 kartus. Visi kiti bandymai kartoti po 3 kartus.

2.9. Statistinė duomenų analizė

Gautų rezultatų įvertinimui atliekamas matematinis statistinis rezultatų apdorojimas. Kiekvienas eksperimentas atliekamas ne mažiau kaip tris kartus. Eksperimentinių duomenų statistiniam apdorojimui apskaičiuojami rodikliai naudojant formules [24]:

1. Aritmetinis vidurkis (arba imties vidurkis) \bar{x} :

$$\bar{X} = \frac{\sum_{i=1}^n x_i}{n} \quad (7)$$

2. Dispersija s^2 :

$$S^2 = \frac{\sum_{i=1}^n (x_i - \bar{x})^2}{n-1} \quad (8)$$

čia: $x_i - \bar{x}$ – atskiro rezultato nuokrypis nuo vidurkio

n – rezultatų skaičius

3. Standartinis kvadratinis nuokrypis s :

$$S = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^n (x_i - \bar{X})^2}{n-1}} \quad (9)$$

4. Variacijos koeficientas v :

$$v = \frac{S}{\bar{x}} \cdot 100\% \quad (10)$$

Jei variacijos koeficientas $V \leq 5 - 10\%$, tai laikoma, kad rezultatų sklaida yra nedidelė; $15 - 20\%$ - didelė; $V \geq 20\%$ - labai didelė.

5. Atsitiktinė (matavimo rezultato) paklaida Δ :

$$\Delta = t_{\beta} \frac{S}{\sqrt{n}} \quad (11)$$

čia: t_{β} – Stjudento kriterijus, priklausantis nuo nustatytos pasiklovimo tikimybės β (dažniausiai priimamas $\beta = 0,95$) ir nuo laisvės laipsnių skaičiaus $\varphi = n-1$, kuris randamas literatūroje.

6. Pasikliautinis intervalas I_{β} :

$$I_{\beta} = (\bar{x} - \Delta; \bar{x} + \Delta) \quad (12)$$

3. TYRIMŲ REZULTATAI IR JŲ APTARIMAS

3.1. Klijų koncentracijos nustatymas

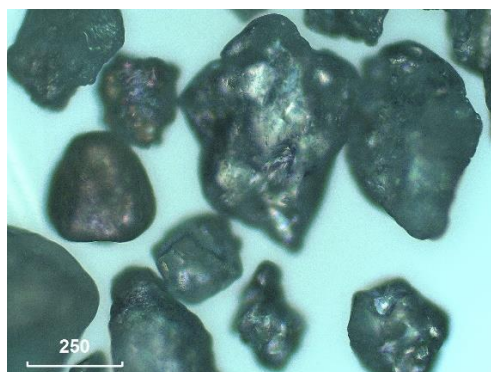
Tyrimo tikslas – nustatyti SIS/SI klijų sausos medžiagos likutį (koncentraciją).

Bandymo metu nustatyta, kad klijuose sausas medžiagos likutis sudaro apie 47,5 %. Remiantis šia jautrių slėgiui klijų koncentraciją tolimesniuose tyrimuose buvo apskaičiuojamas reikalingas užpildo kiekis.

3.2. Užpildo frakcinė sudėtis, dydis ir morfologija

Tyrimo tikslas – nustatyti naudoto užpildo dalelių morfologiją, jų pasiskirstymą bei malimo ir apdoravimo įtaką šių parametrų kitimui.

Pradžioje buvo išanalizuotas žaliavinio kvarcinio smėlio dalelės, kurių pagrindinis komponentas yra silicio dioksidas SiO_2 , dalelių dydis ir forma. Žaliavinio kvarcinio smėlio dalelių optiniu mikroskopu vaizdas pateiktas 14 pav.

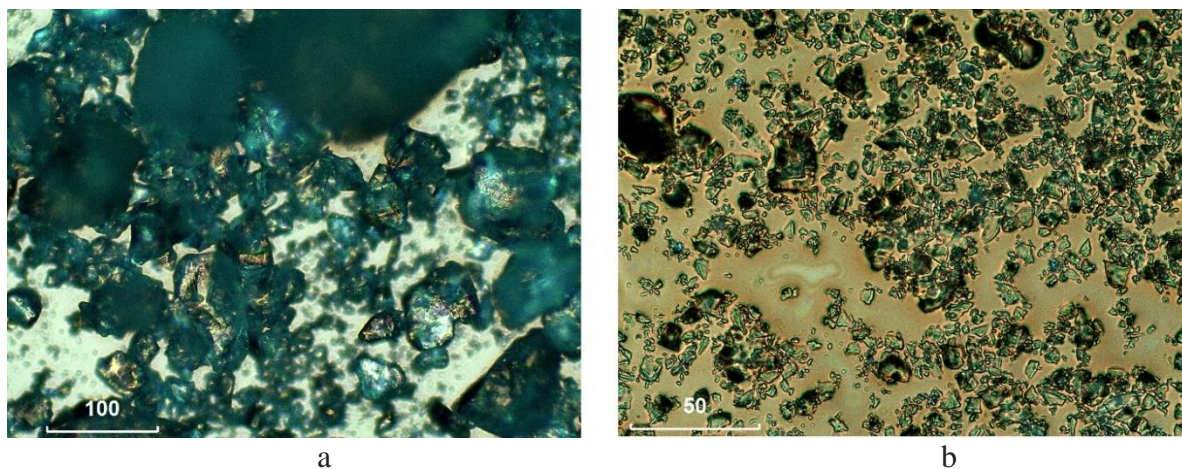


14 pav. Žaliavinio kvarcinio smėlio optinio mikroskopo nuotrauka, didinimas 150×

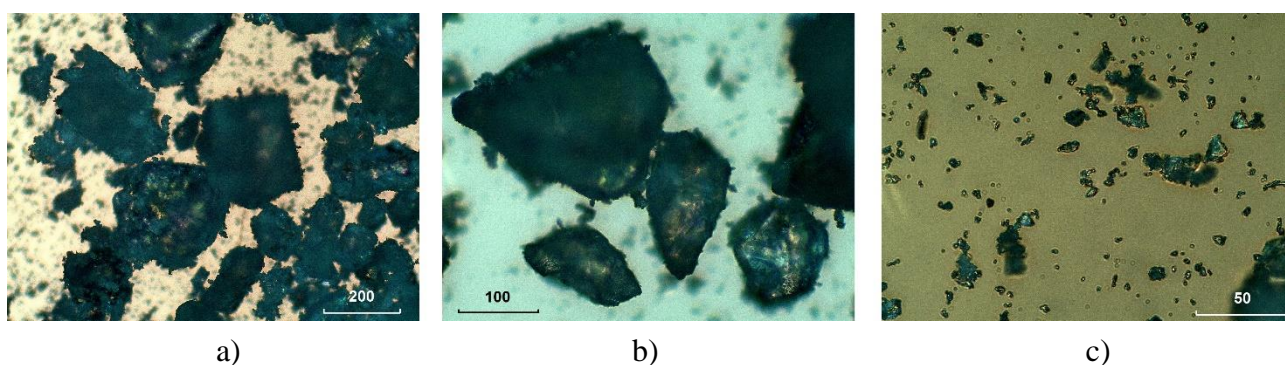
Nuotraukose matomos dalelės pasižymi netaisyklinga forma, glotniomis briaunomis, frakcijoje dominuoja didelės dalelės ($>100 \mu\text{m}$). Vidutinis užfiksuotų dalelių dydis – $217,52 \mu\text{m}$. Norint sumažinti kvarcinio smėlio dalelių dydį, jis 7 min buvo malamas rutuliniu malūnu. Kaip matyti iš 15 pav. optinio mikroskopo vaizdų, dalelių dydis žymiai sumažėjo, o jų smulkinimo metu briaunos tapo gerokai aštresnės. Tačiau šiuo atveju tarp smulkios frakcijos dalelių taip pat kai kuriais atvejais randamos ir didelių matmenų ($>100 \mu\text{m}$) smėlio dalelės. Tai leidžia teigti, kad ne visos dalelės yra sumalamos. Todėl tolimesniam naudojimui kvarcinio smėlio dalelės turi būti papildomai persijojamos. Vidutinis užfiksuotų dalelių dydis – $23,86 \mu\text{m}$.

Toliau smulkintos kvarcinio smėlio buvo plaunamos 10% druskos rūgštimi. Plautų dalelių vaizdai pateikti 16 pav. Įvairus didinimas pasitelktas, norint tinkamai įvertinti dalelių matmenų

išsibarstymą. Po plovimo didesnių dalelių paviršiuje pastebimos prikibusios smulkios dalelės. Reikšmingų formos pokyčių tarp malto ir plauto smėlio nėra. Vidutinis dalelių dydis – 77,02 μm .



15 pav. Malto kvarcinio smėlio optinio mikroskopo vaizdai: a - didinimas 300 \times ; b - didinimas 750 \times)

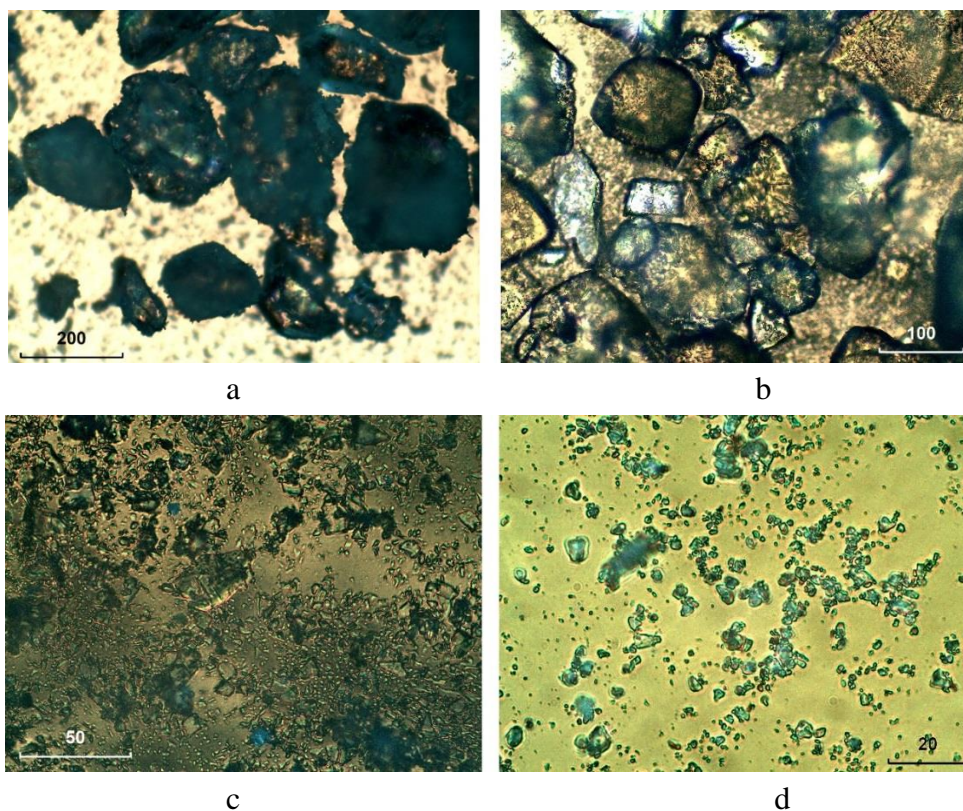


16 pav. Plauto kvarcinio smėlio optinio mikroskopo vaizdai, esant skirtingam didinimui: a - 150 \times ; b - 300 \times ; c - 750 \times

Sidabru dengtos kvarcinio smėlio nuotraukos pateikiamos 17 pav. Kaip ir praeitos grupės nuotraukose, dalelių paviršiuje pastebimos prikibusios smulkesnės dalelės. Dalelių blizgumas rodo, kad jų paviršiuje yra sidabras. Daugelyje nuotraukų matomas briaunų aštrumo sumažėjimas. Vidutinis dalelių dydis - 35,75 μm .

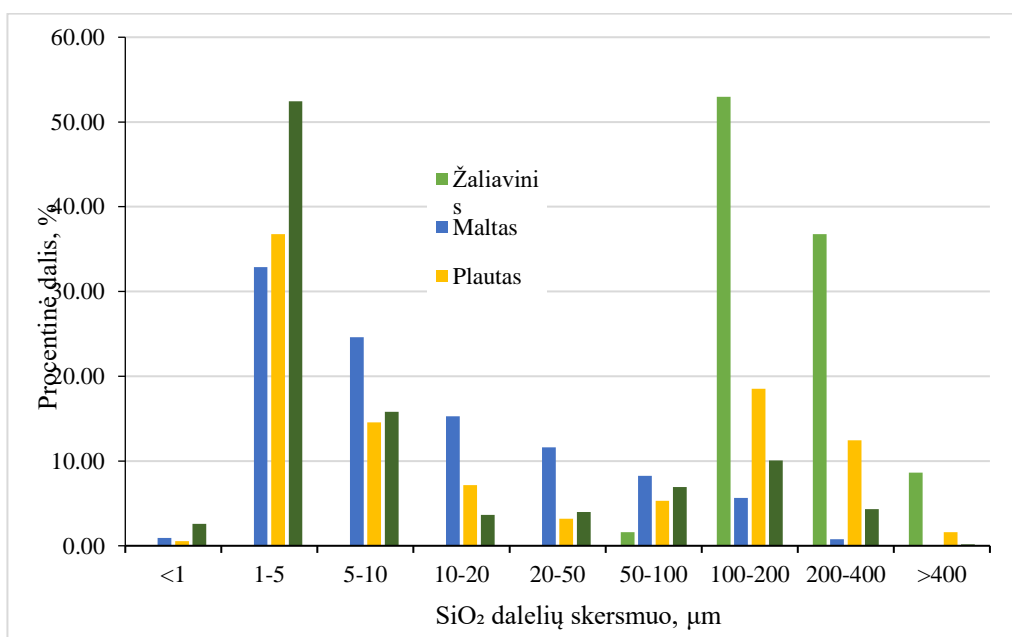
Vidutinis dalelių dydžio pokytis parodo, kad po malimo dalelių dydis sumažėja beveik 10 kartų, praplovimo metu filtruojant galimai prarandama dalis vidurinės frakcijos dalelių (10-100 μm).

Apdorojus visų analizuotų įvairaus apdirbimo stadijų kvarcinio smėlio dalelių vaizdus ir išmatavus dalelių dydžius (skersmenis), buvo sudaryta dalelių dydžių pasiskirstymo histograma, kaip parodyta 18 pav.



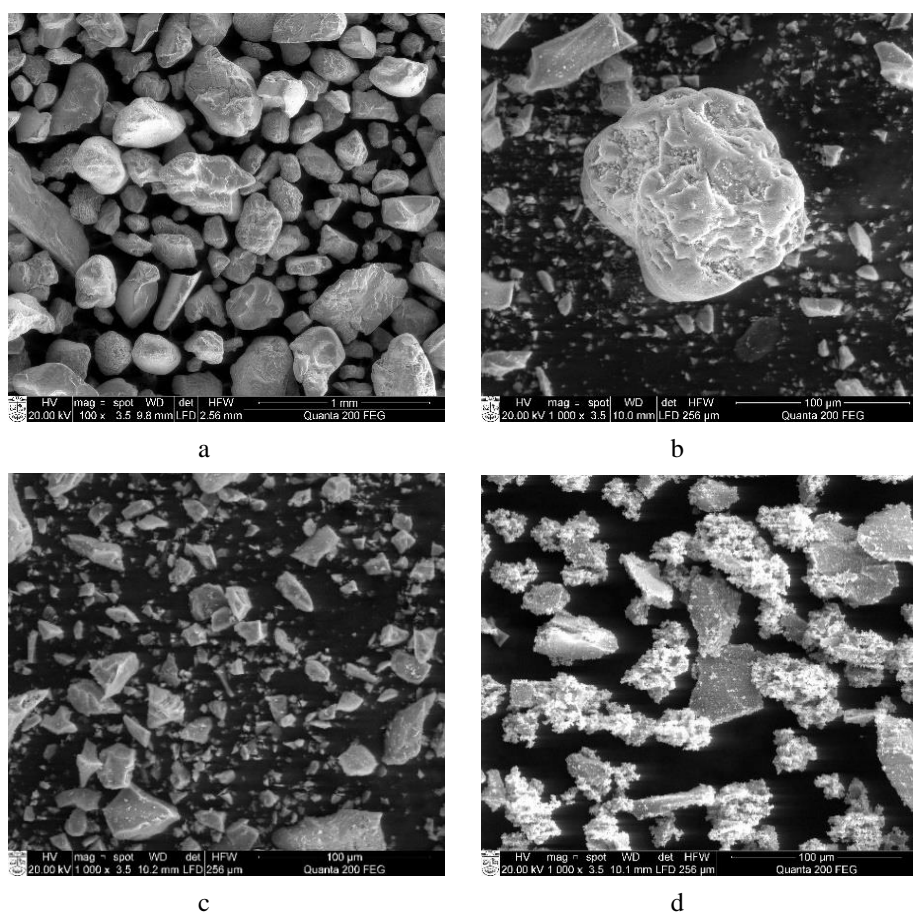
17 pav. Sidabru dengto kvarcinio smėlio optinio mikroskopo vaizdai, esant skirtingam didinimui: a - 150×; b - 300×; c - 750×; d - 1500×

Iš histogramų matyti, kad žaliaviniame kvarciniame smėlyje daugiausiai yra dalelių, kurių dydis 100 – 400 μm. Sumalus kvarcinio smėlio daleles, visose jau dominuoja mažos 1 – 5 μm dydžio dalelės. Po plovimo cheminėmis medžiagomis sumažėjo vidurinės frakcijos 10-100 μm dydžio dalelių. Tai gali būti susiję su didesnių ir sunkesnių dalelių sedimentacija ir pašalinimu. Todėl sidabru dengtų dalelių dydžių pasiskirstymas yra siauresnis.



18 pav. Skirtingų apdirbimo stadijų kvarcinio smėlio dalelių skersmens pasiskirstymo histogramos

Skenuojančiu elektronų mikroskopu (SEM) atlikti dalelių tyrimai, norint įvertinti jų geometriją (19 pav.).

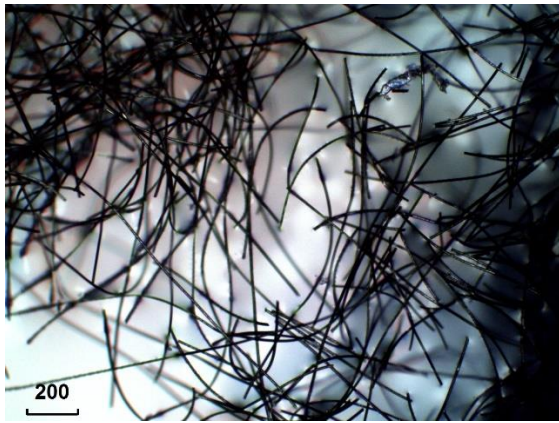


19 pav. Įvairių apdorojimo stadijų SiO₂ dalelių SEM nuotraukos: a – žaliavinis SiO₂, b – maltas SiO₂, c – plauto SiO₂, d – dengto sidabru.

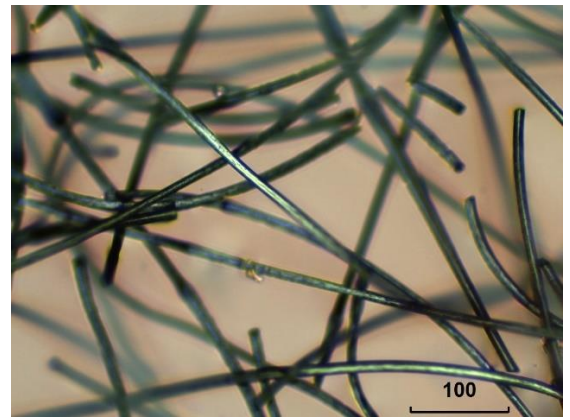
Žaliavinio smėlio nuotraukose matomos stambios, glotnaus paviršiaus dalelės. Po malimo, akivaizdžiai sumažėja dalelių dydis, jų briaunos tampa aštrios. Praplautų dalelių išvaizda iš esmės nesiskiria nuo maltų dalelių. Daleles padengus sidabru, jų paviršiuje susiformuoja ryškiai matomi sidabro dendritai (19 pav, d). Jie padidina dalelių paviršiaus plotą, todėl turėtų pagerėti dalelių adhezinė sąveika su klijų matrica bei padidėti sistemos elektrinis laidumas, nes lengviau suformuos takelius, galintys pernešti krūvininkus.

Toliau buvo analizuojamas grafitinis pluoštas. Šio užpildo optinio mikroskopo nuotraukos pateiktos 20 pav.

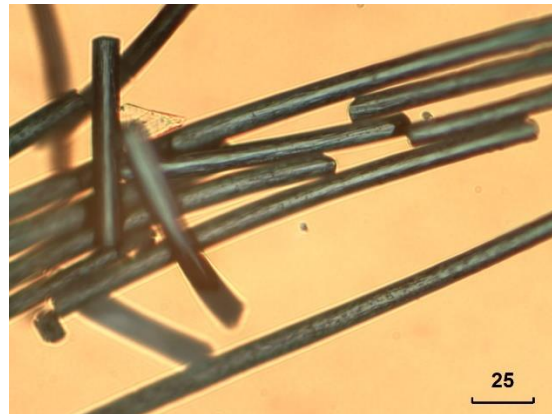
Matyti, kad grafitinio pluošto ilgis kita plačiose ribose, o jį išmatuoti yra sudėtinga, tačiau minimalus aptiktas pluoštelio ilgis siekė apie 40 μm. Išanalizavus gautus vaizdus, nustatyta, kad gijų skersmuo randasi 7 – 12 μm ribose (vid. skersmuo – 9,0 μm). Akivaizdu, kad toks skersmens ir ilgio santykis turėtų ženkliai padidinti užpildo tarpusavio kontaktą ir pagerinti elektrinį laidumą.



a



b



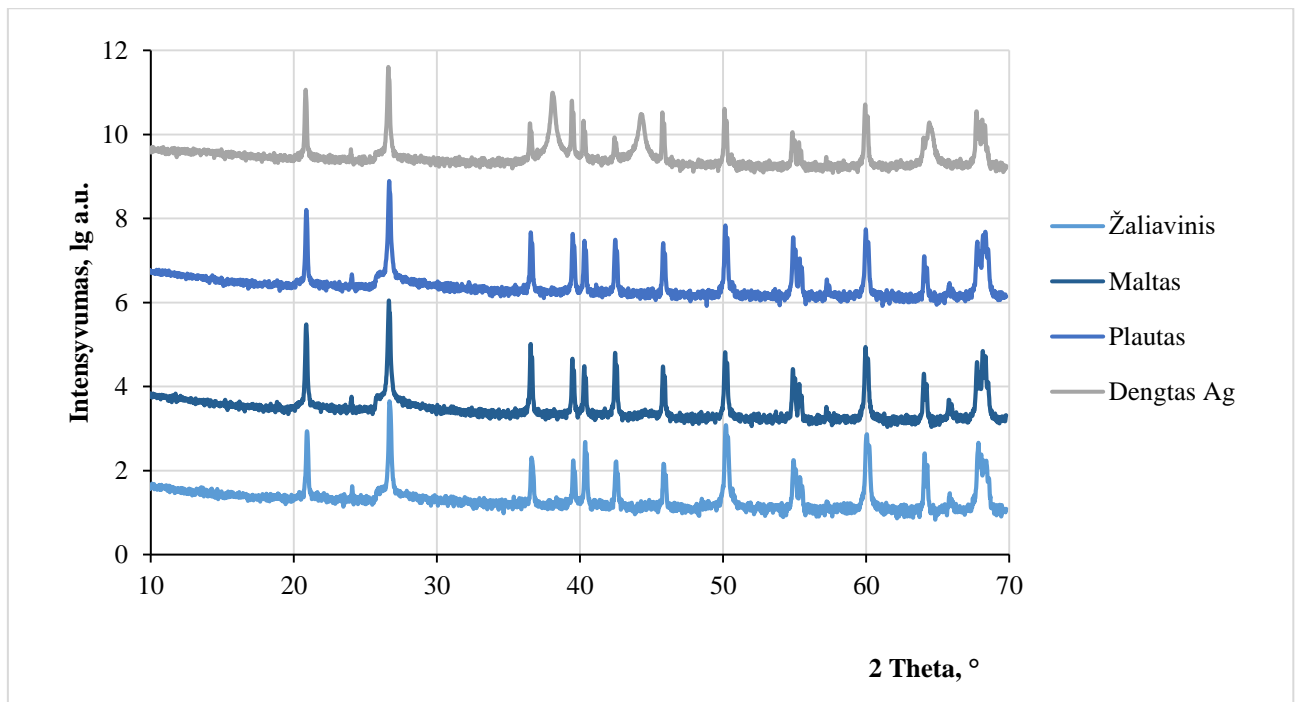
c

20 pav. Grafitinio pluošto optinio mikroskopo nuotraukos, esant skirtingam didinimui: a – 75×; b – 300×; c – 750×

3.3. Užpildo dalelių paviršiaus cheminė ir elementinė analizė

Toliau tikslinga buvo ištirti kvarcinio smėlio – SiO_2 dalelių paviršiaus cheminės prigimties kitimą nuo apdorojimo būdo.

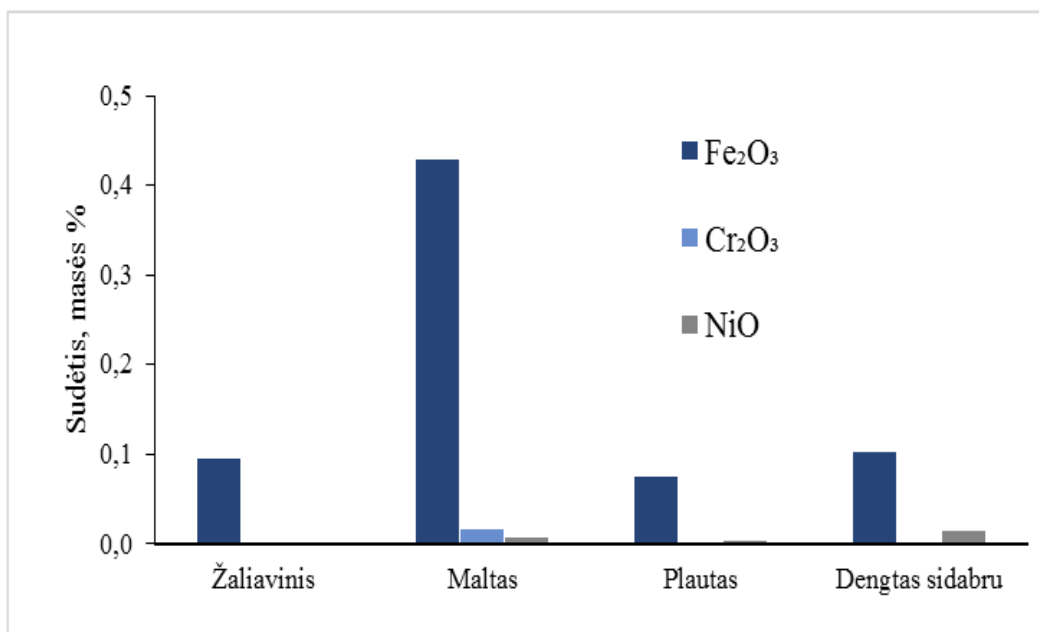
Rentgeno difrakcinės analizės (XRD) metu nustatyta, kad sudėtinga spręsti apie kvarciniame smėlyje galimas kitų metalų priemaišas, nes žaliavinio, malto ir plauto kvarcinio smėlio bandinių difraktogramos yra praktiškai identiškios (21 pav.). Tuo tarpu sidabru dengto SiO_2 bandinio rentgenogramoje atsiranda naujos aiškiai matomos sidabru būdingos difrakcijos smailės aptinkamos $38,1$, $44,3$ ir $64,5$ ° padėtyse, kurios atitinka gryną (99,99%) sidabrą



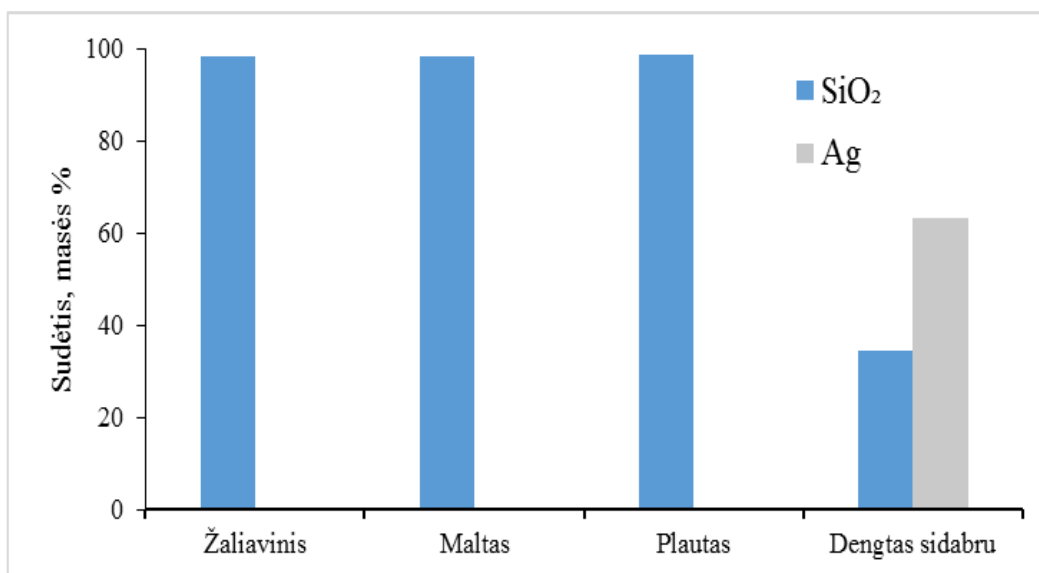
21 pav. Kvarcinio smėlio užpildo rentgeno difrakcinės analizės rentgenogramos

Iš 22 pav., a pateiktų Rentgeno fluorescencinės analizės (RSFA) duomenų akivaizdu, kad malimo metu kvarcinio smėlio SiO_2 dalelės užsiteršia geležies, chromo ir nikelio oksidais. Šių metalų oksidai greičiausiai padengia kvarcinio smėlio daleles, kai šios dalelės mechaniškai sąveikauja su vibraciniame malūne naudojamais legiruoto plieno malimo rutuliais. Malimo metu vyksta abipusė sąveika: mechaniškai ardomos ne tik stambesnės SiO_2 dalelės, bet ir plieninių rutulių, o taip pat ir pačio malūno korpuso paviršiai. Iš pateiktų diagramų taip pat matyti, kad po praplovimo druskos rūgštimi nikelio ir chromo oksidai išsiplauna, o geležies oksido sumažėja iki žaliaviniame kvarciniame smėlyje esančios šios medžiagos koncentracijos.

SiO_2 daleles padengus sidabro sluoksniu, kaip ir tikėtasi, didžiausią paviršiaus kompozicijos dalį sudaro SiO_2 – 34,5 % bei Ag – 63,3 % (22 pav., b). Po padengimo atsiranda NiO ir kitų tauriųjų metalų (paladžio, rodžio) pėdsakai. Greičiausiai šios medžiagos pateko iš sidabravimui naudoto sidabro nitrato (AgNO_3), kuris gali turėti nuo 0,2 iki 0,5 % priemaišų (minėtų ar kitų metalų nitratų).



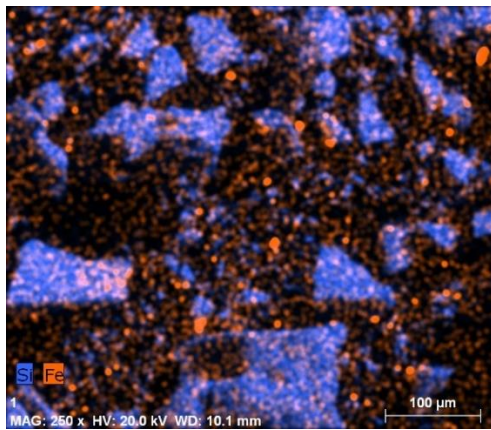
a



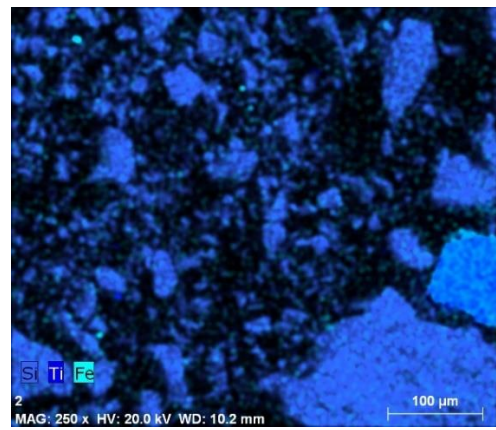
b

22 pav. Kvarcinio smėlio užpildo Rentgeno fluorescencinės analizės rezultatai: a – metalų oksidų kiekis, b – pagrindiniai elementai

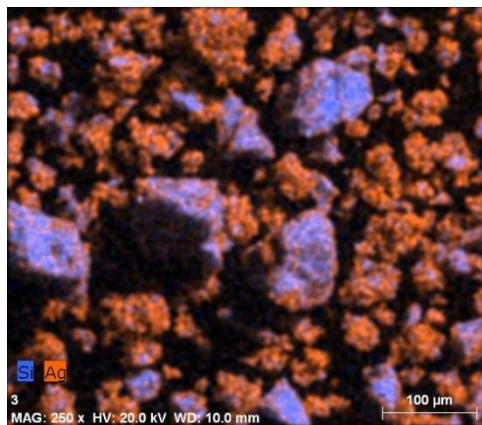
Atlikta energijos dispersinė rentgeno analizė (EDX) patvirtina RSFA rezultatus (23 pav.). Po malimo ant SiO₂ dalelių matyti geležies oksido likučių (23 pav., a), o po sidabro sluoksnio suformavimo didžioji kvarcinio smėlio paviršiaus dalis padengiama sidabru (23 pav., c). Remiantis EDX analizės duomenimis viename taške, gauta, kad dalelių paviršiuje yra ~81 mas.% sidabro, o silicis tesudaro ~8,5 mas.%, deguonis – ~6 mas.%.



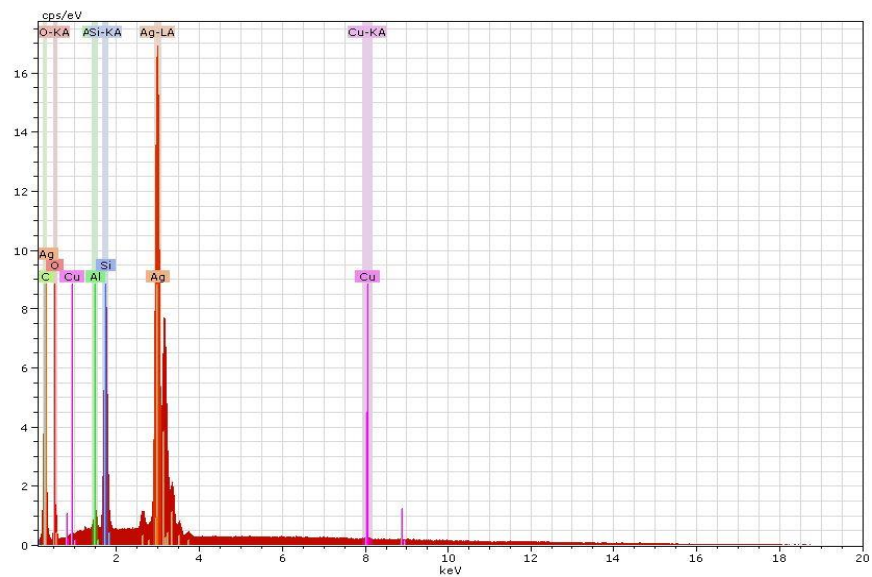
a



b



c

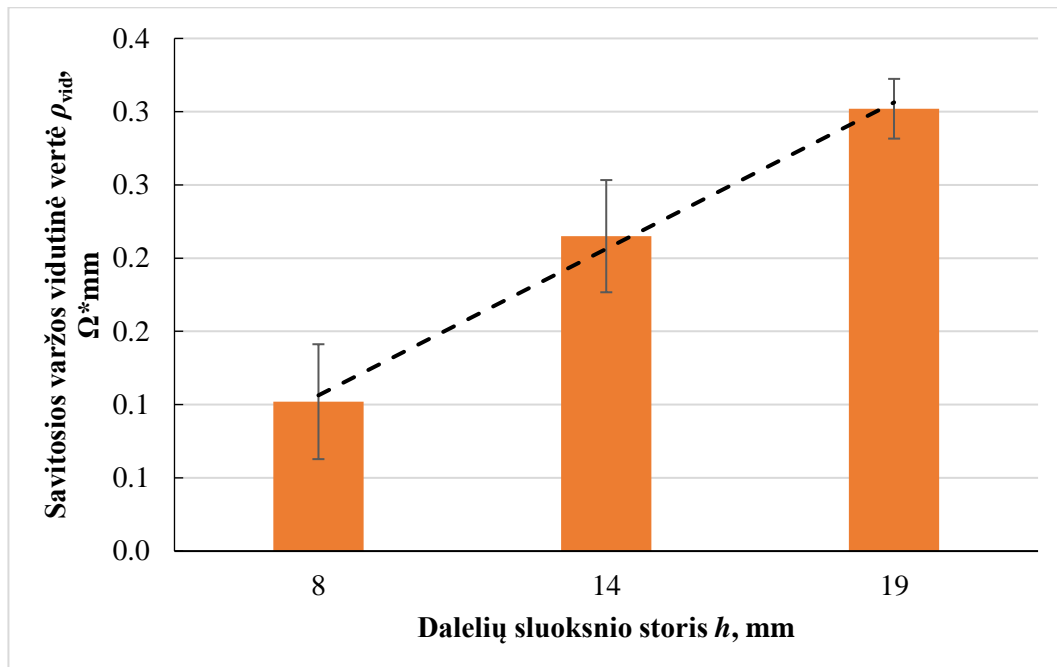


Elementas	Masės%	Atominiai %	Paklaida, %
Deguoonis	6,16	22,61	1,69
Silicis	8,61	18,00	0,44
Sidabras	81,26	44,22	2,79

23 pav. Kvarcinio smėlio paviršiaus EDX analizės metu gauti cheminės sudėties žemėlapiai: a – malto; b – plauto; c- sidabru dengto; d – sidabru dengto kvarcinio smėlio EDX spektras

3.4. Užpildo sluoksnio savitoji varža

Naudotos 4, 8, 14 ir 19 mm gylio kiaurymės, kurios buvo pripildomos užpildu. Dėl didelio rezultatų išsibarstymo, duomenys gauti matuojant 4 mm SiO₂ dalelių sluoksnį buvo nevertinami. Likusių SiO₂ dalelių sluoksnio storių matavimo rezultatai pateikti 24 pav.

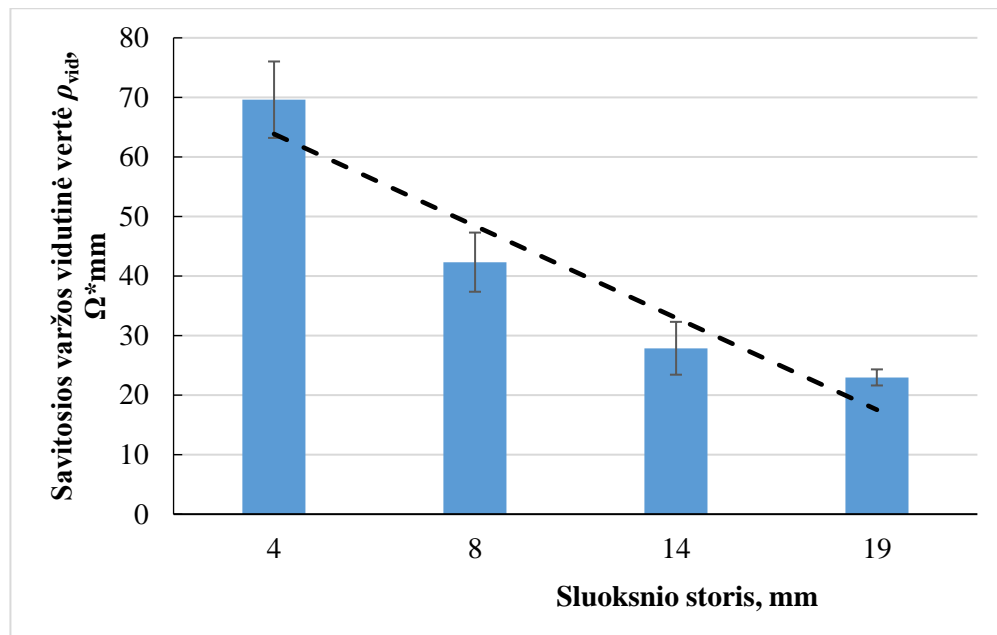


24 pav. Sidabru dengtų SiO₂ dispersinių dalelių savitosios varžos priklausomybė nuo jo sluoksnio storio

Vientisoms kietafazėms medžiagoms (pvz., metalams) savitosios varžos vertė turėtų beveik nepriklausyti nuo sluoksnio storio. Šiuo atveju didėjant SiO₂ dalelių sluoksnių storiui savitoji varža padidėja 3 kartus. Tai gali būti susiję su užpildo sluoksnio porėtumu, kuris nėra įvertintas skaičiavimuose, ir kontaktų tarp užpildo dalelių skaičius.

Analogiški tyrimai buvo atlikti su grafitiniu pluoštu, naudojant visas 4, 8, 14 ir 19 mm kiaurymes (25 pav.). Iš pateiktų duomenų seka, kad šio darinio savitoji varžą yra apie 100 kartų didesnė nei sidabru dengtų dispersinių dalelių.

Priešingai nei sidabru dengto užpildo atveju, grafitinio pluošto savitoji varža didėjant sluoksnio storiui mažėja. Šio pluošto dalelės turi didelį ilgio ir skersmens santykį, taigi didėjant sluoksnio storiui, galimai, auga ir kontakto plotas, dėl ko mažėja savitoji varža.



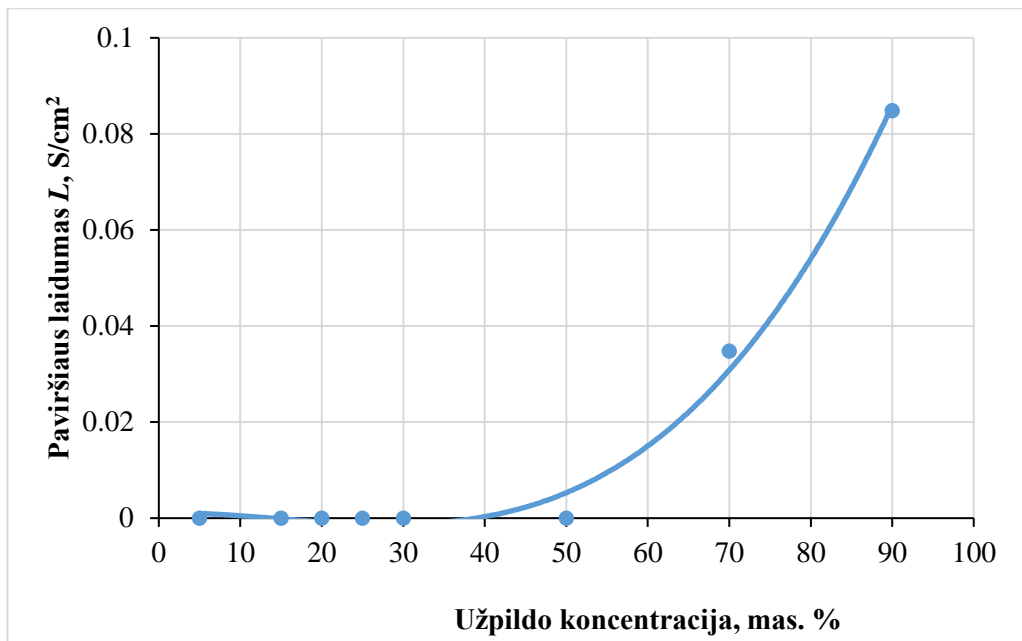
25 pav. Grafitinio pluošto savitosios varžos priklausomybė nuo jo sluoksnio storio

Lyginant tirtų užpildų skirtingų storių sluoksnių savitąsias varžas nustatyta, skirtumas tarp 8 mm sluoksnio storio savitųjų varžų yra 22,7 $\Omega \cdot mm$, o tarp 19 mm - 42,2 $\Omega \cdot mm$, t. y. sidabru dengtų kvarcinio smėlio 8 mm sluoksnio savitoji varža yra 415 kartų mažesnė, nei atitinkamo sluoksnio storio grafito užpildo, o 19 mm sluoksnio atveju, 76 kartus.

3.5. Jautrių slėgiui klijų kompozicijų paviršiaus laidumas

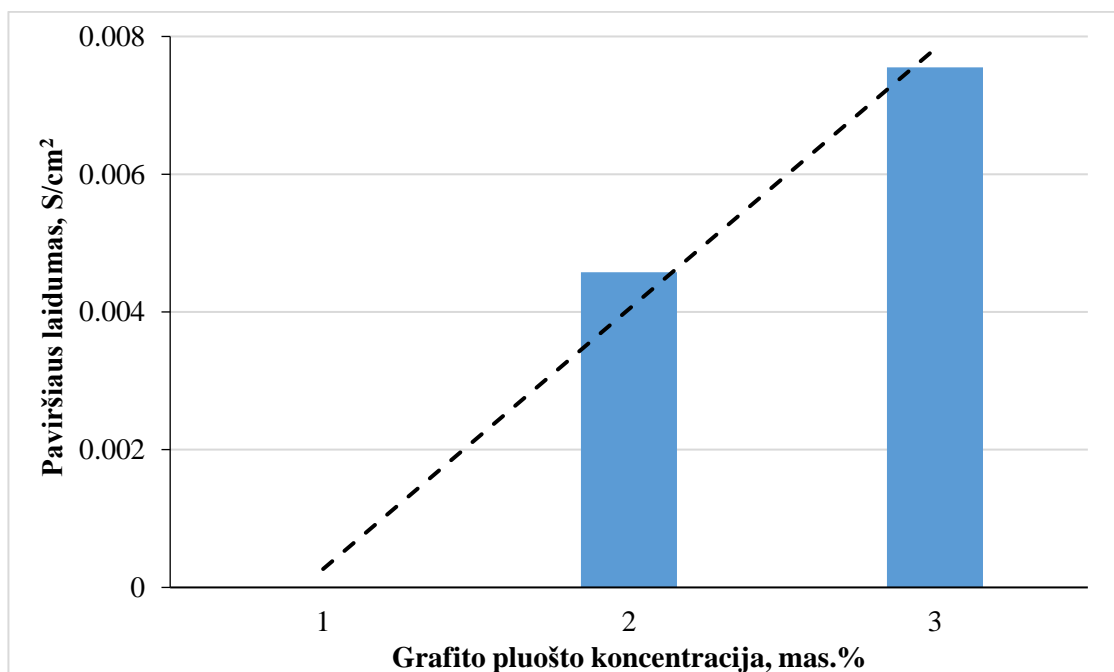
Tyrimų tikslas – nustatyti JSK kompozicijų paviršiaus elektrinio laidumo priklausomybę nuo naudojamo užpildo tipo ir kiekio.

Pradžioje SIS/SI kompozicijos JSK paviršiaus elektrinis laidumas buvo vertinamas kompozicijų, turinčių savo sudėtyje 5 – 30 % sidabru dengto SiO_2 . Tyrimai parodė, kad esant šiam elektrai laidžių dalelių kiekiui klijai neįgauna jokio elektrinio laidumo (26 pav.). Todėl buvo nuspręsta papildomai paruošti kompozicijas, turinčias labai didelį SiO_2 dalelių kiekį: 50, 70 ir 90 %.. Kaip matyti iš kreivės kitimo pobūdžio, JSK klijų sluoksnio laidumas pastebėtas tik esant 70 % dalelių koncentracijai. Šiuo atveju paviršiaus laidumas tesiekė 0,035 S/cm². Padidinus SiO_2 dalelių kiekį iki 90 % L vertė išaugo šiek tiek daugiau nei 2 kartus, t. y. iki 0,085 S/cm² (26 pav.).



26 pav. SIS/SI klijų paviršiaus laidumo priklausomybė nuo sidabru dengtų SiO₂ dalelių koncentracijos

Situacija kinta, kai į elektrai neklaidžius SIS/SI klijus, turinčius 25 % SiO₂ dalelių, įmaišoma grafito pluošto dalelių (27 pav.). Dėl grafito pluošto dalelių mažos masės ir didelio tūrio, buvo nuspręsta įmaišyti 1 – 3 % grafitinio užpildo. Kaip matyti iš 27 pav. pateiktos diagramos, SIS/SI+25 % SiO₂/Ag klijų elektrinis laidumas buvo užfiksuotas, kai šio užpildo koncentracija siekė 2%



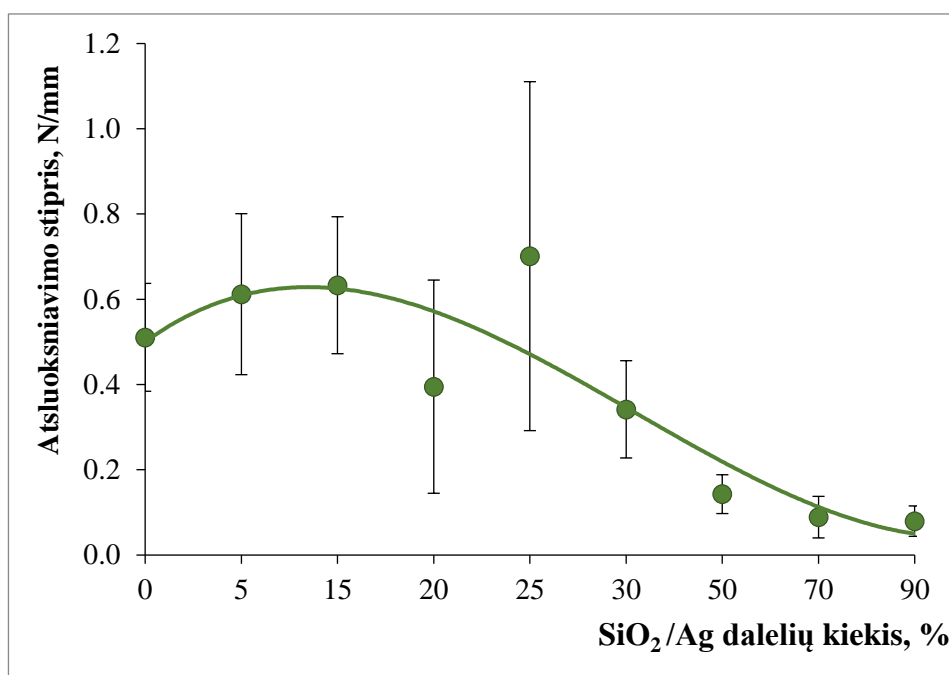
27 pav. SIS/SI+25 % SiO₂/Ag klijų paviršiaus laidumo priklausomybė nuo grafito pluošto koncentracijos

Pažymėtina, kad kompozicijoje, kurioje buvo tik 2 % grafito pluošto, t.y. be sidabru dengto užpildo, taip pat buvo pastebėtas laidumas, tačiau jis tesiekė $0,554 \cdot 10^{-3} \text{ S/cm}^2$.

3.6. SIS/SI klijų adhezinių savybių kitimas nuo užpildo kiekio

Tyrimų tikslas – ištirti klijų adhezinių savybių kitimo nuo vienaarūšio ir hibridinio užpildo kiekio pobūdį bei parinkti efektyvią jo koncentraciją.

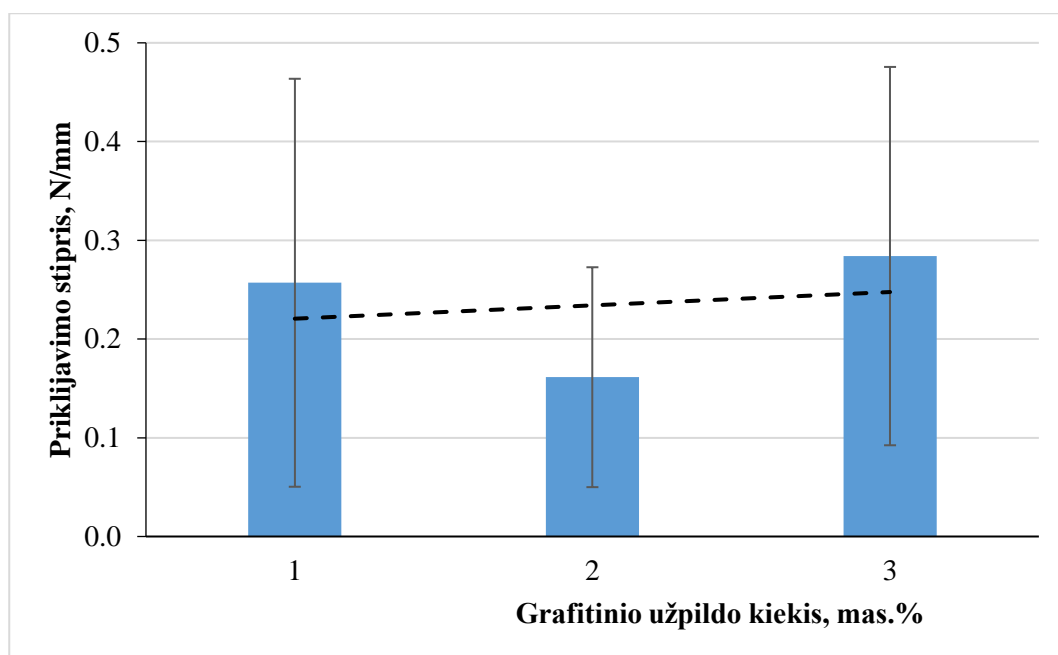
Atsluoksniavimo nuo stiklo paviršiaus metodu nustatyta SIS/SI slėgiui jautrių klijų sanklijos stiprio priklausomybė nuo SiO_2 dalelių pateikta 28 pav.



28 pav. SIS/SI sanklijos atsluoksniavimo stiprio priklausomybė nuo sidabru dengto SiO_2 kiekio

Iš rezultatų seka, kad į klijus įmaišius 5 – 25 % sidabru dengtų dalelių, sanklijų stipris padidėja 20-37 %. Tai tikriausiai susiję su didele sąveika užpildo ir polimero tarpfazinėje riboje. Buvo atlikti sanklijos stiprio vertinimo tyrimai, kai klijų sudėtyje buvo 50 – 90 % sidabru dengtų SiO_2 dalelių. Didinant užpildo kiekį virš 25 %, sanklijų stipris pradeda mažėti.

Tolimesniems adhezinių savybių tyrimams buvo pasirinkta SIS/SI klijų su efektyviausiu sidabru dengtų SiO_2 dalelių kiekiu, t. y. SIS/SI+25 % SiO_2/Ag . Į šią kompoziciją papildomai buvo įmaišytas grafito pluošto užpildas. Gauti rezultatai pateikti 29 pav.



29 pav. SIS/SI priklijavimo stiprio priklausomybė nuo grafito gijų kiekio, kompozicijose esant ir sidabru dengto SiO₂ užpildo.

Gauti tyrimo rezultatai rodo, kad klijų kompozicijoje esant 1 – 3 % smulkinto grafito pluošto, priklijavimo stipris kinta pasikliautino intervalo ribose, esant didelei rezultatų sklaidai.

Atlikti papildomi tyrimai priklijavimo stiprio palyginimui, kompozicijose kaip užpildą naudojant nedengtą kvarcinį smėlį ir gryną grafito pluoštą. SiO₂ užpildo rezultatai lyginami su atitinkamų koncentracijų SiO₂/Ag užpildu, grafito pluošto – atitinkamos koncentracijos grafito pluošto ir SiO₂/Ag užpildų mišiniu. Bandymų rezultatai pateikiami 4 lentelėje.

4 lentelė. Papildomų priklijavimo stiprio tyrimų rezultatai

Užpildas	SiO ₂		Grafito pluoštas
	5%	25%	
Koncentracija	5%	25%	2%
Priklįjavimo stiprio vidurkis, N/mm	1,150	0,661	0,390
Atsitiktinė paklaida	0,229	0,321	0,295
Priklįjavimo stiprio pokytis, %	-87,9	+5,8	-144,2

Nors sidabru dengto užpildo priklijavimo stipris atitinkamose koncentracijose yra mažesnis arba beveik toks pats, įvertinus matavimo atsitiktines paklaidas ir atsižvelgiant į kompozicijų paruošimo bei dengimo metodus, negalima teigti, kad užpildo padengimas plonu sidabro sluoksniu turi įtakos priklijavimo stipriui.

Kompozicijos, kuriose naudotas tik grafito pluoštas pasižymi didesniu priklijavimo stipriu nei kompozicijos užpildytos grafito pluošto ir sidabru dengtų dalelių mišiniu.

Atlikus atsluoksniavimo bandymus, visų tipų kompozicijų didžiosios dalies bandinių suirimo tipas buvo dalinai kohezinis, dalinai adhezinis.

Apibendrinimas. Nustatyta, kad klijų koncentracija yra ~47,5 %. Pagal ją toliau skaičiuojamos užpildų koncentracijos.

Žaliavinio kvarcinio smėlio didelės dalelės (>100 μm) malimo metu sumažėja 10 kartų. Praplovimo metu, išplaunami malimo metu atsiradę metalų oksidai, taip pat prarandama dalis vidurinės frakcijos (10-100 μm) dalelių. Po dengimo sidabru, kvarcinio smėlio dalelių paviršiuje jo aptinkama ~81 mas. %.

Pagal turimus duomenis matoma, kad naudojant užpildų mišinį efektyvią koncentraciją, kurioje atsiranda laidumas galima drastiškai sumažinti nuo 70 iki 25 %, t.y. beveik 3 kartus. Žinoma, paviršiaus laidumo vertė tokiu atveju nėra vienoda, kompozicijoje esant 25 % sidabru dengto ir 2 % grafitinio užpildo, ši vertė skiriasi maždaug 7,6 karto nuo kompozicijos, kurioje yra 70 % sidabru dengto kvarcinio smėlio užpildo, o lyginant maksimalias tirtas koncentracijas, skirtumas tarp užpildų paviršiaus laidumo siekia 11,24 karto, todėl reikalingi papildomi tyrimai norint nustatyti optimalų užpildų santykį.

Taip pat dėl kompozicijų dengimo ir užpildo dispergavimo kompozicijoje metodo laidaus užpildo pasiskirstymas nėra tolygus, ypač komplikotas grafito gijų atskyrimas ir dispergavimas matricoje, pati kompozicija nėra homogeniška, dėl to, laidumas juostose gali būti lokalus, t.y. laidumas galimai egzistuoja ne visose vietose, o jo vertė skirtinguose taškuose gali ženkliai skirtis.

Kompozicijų su sidabru dengtu kvarcinio smėlio užpildu priklijavimo stipris iki 25% koncentracijos didėja, vėliau pastebimas stiprio sumažėjimas, aukščiausios koncentracijos priklijavimo stipris, lyginant su SIS/SI klijais be užpildo, sumažėja 6,5 karto. Grafito ir sidabru dengtų dalelių mišinio atveju, priklijavimo stipris, lyginant su 25 % Ag/SiO₂ kompozicija, yra mažesnis maždaug 2,5 – 4,5 karto.

IŠVADOS

1. Atlikus užpildų struktūros, cheminės sudėties ir elektrinių savybių tyrimus, nustatyta:
 - rutuliniais malūnais susmulkinus kvarcinį smėlį, dominuojančių dalelių matmenys sumažėja 10 kartų ir po malimo dominuoja mažos (1-5 μm) dalelės.
 - Praplovus cheminėmis medžiagomis dalelių vidurinės frakcijos dalelių (10-100 μm) kiekis sumažėja.
 - Smulkinto grafito pluošto minimalus ilgis siekia 40,4 μm , o gijų skersmuo – 9,0 μm .
2. Malimas rutuliniais malūnais silicio dioksido daleles užteršia metalo oksidais. Praplovus užpildo daleles, teršalų (metalų oksidų) kiekis sumažėja iki žaliavoje randamų pašalinių medžiagų kiekio.
3. Padengus silicio dioksido daleles sidabru, jų paviršiuje susiformuoja sidabro dendritai, kurie dėl didesnio paviršiaus ploto, gali pagerinti elektrinį laidumą. Šiuo atveju dalelių paviršiuje yra ~81% sidabro ir tik ~8,5% silicio, ~6% deguonies.
4. Sidabru dengto SiO_2 savitoji varža didėja, didėjant sluoksnio storiui. Grafito pluošto atveju gaunama priešinga tendencija – savitoji varža mažėja, mažėjant sluoksnio storiui. Sidabru dengtų SiO_2 dalelių savitoji varža yra 76-415 kartų mažesnė nei tokio pačio storio grafito pluošto užpildo.
5. Nustatyta, kad jautrių slėgiui klijų laidumas priklauso nuo kompozicijos:
 - klijai elektrinį laidumą įgauna tik įmaišius 70% sidabru dengtų SiO_2 dalelių;
 - hibridinio užpildo atveju, kai grafito pluoštas įmaišomas į klijus su 25 % sidabru dengtomis SiO_2 dalelėmis, klijų elektrinis laidumas atsiranda, esant 2% grafito pluošto koncentracijai.
6. Nustatyta, kad sidabru dengtos dalelės turi įtakos klijų adhezinėms savybėms:
 - 25% SiO_2 dalelių 20-37% padidina atsluoksniavimo stiprį.
 - papildomai įmaišius nedidelį kiekį grafito pluošto, priklijavimo stipris sumažėja dėl prasto pluošto dispergavimo klijų kompozicijoje.
7. Nustatyta efektyvi jautrių slėgiui klijų sudėtis: 25 % sidabru dengto SiO_2 ir 2 % grafito pluošto. Esant šiai sudėčiai gaunamas neblogas elektrines ir adheazines savybes turintis klijų sluoksnis.

LITERATŪROS SĄRAŠAS

1. **BAKHSI, A. K., BHALLA G.** Electrically conducting polymers: Materials of the twentyfirst century. *Journal of scientific and industrial research*, 2004, vol. 63, pp. 715–728. ISSN 0975-1084.
2. **INZELT, G., PINERI, M., SCHULTZE J. W., VOROTYNTSEV, M.A.** Electron and proton conducting polymers: recent developments and prospects. *Electrochimica Acta*, 2000, Vol. 45, 15–16, pp. 2403-2421. ISSN: 0013-4686.
3. **KUMAR, D.; SHARMA, R. C.** Advances in conductive polymers. *European polymer journal*, 1998, 34.8, pp. 1053-1060. ISSN 0014-3057.
4. **MACDIARMID A. G.** Nobel Lecture: “Synthetic metals”: A novel role for organic polymers, *Angewandte Chemie International Edition*, 2001, 40, pp. 2581-2590. ISSN: 1433-7851.
5. **ZHANG W., DEGHANI-SANIJ A. A., BLACKBURN R. S.** Carbon based conductive polymer composites. *Journal of materials science*, 2007, 42, pp. 3408-3418. ISSN: 0022-2461.
6. **YEETSORN R., FOWLER M. W., TZOGANAKIS C.** A Review of Thermoplastic Composites for Bipolar Plate Materials in PEM Fuel Cells. *Nanocomposites with Unique Properties and Applications in Medicine and Industry*, 2011: pp. 317-345. ISBN: 978-953-307-351-4.
7. **SANCAKTAR, E., BAI, L.** Electrically Conductive Epoxy Adhesives. *Polymers*, 2011, 3, pp. 427-466.
8. **KARASEK L., MEISSNER B., ASAI S., SUMITA M.** Percolation concept: polymer-filler gel formation, electrical conductivity and dynamic electrical properties of carbon-black-filled rubbers. *Polymer journal*, 1996, Vol. 28, No. 2, pp. 121-126.
9. **KAUR G., ADHIKARI R., CASS P., BOWN M., GUNATILLAKE P.** Electrically conductive polymers and composites for biomedical applications. *RSC Adv.*, 2015, 5, pp. 37553-37567.
10. **GOULDING, T. M.** Pressure-sensitive adhesives. *Handbook of adhesive technology*, 1994, 1: pp 825-840.
11. **JOVANOVIĆ R., DUBÉ M. A.** Emulsion-Based Pressure-Sensitive Adhesives: A Review. *Journal of Macromolecular Science, Part C*, 2004, vol. 44, pp 1-51. ISSN: 1532-1797.
12. **CZECH Z., et al.** Using of carbon nanotubes and nano carbon black for electrical conductivity adjustment of pressure-sensitive adhesives. *International Journal of Adhesion and Adhesives*, 2012, 36, pp. 20-24. ISSN: 0143-7496.

13. **NOVÁK, I.; FLORIÁN, Š.; POLLÁK, V.** Behavior of Pressure-Sensitive Adhesives Filled with Metallized Inorganic Particles. *International Journal of Polymeric Materials*, 2007, 56.8, pp. 841-849. ISSN: 0091-4037.
14. **CZECH Z., KOWALCZYK A., SHAO L, CHENG X., QUAN S, BAI Y.** Novel acrylic pressure-sensitive adhesive (PSA) containing silver particles. *Journal of Adhesion Science and Technology*, 2013, 27:13, pp. 1446-1454. ISSN: 0169-4243.
15. **ZHANG Y., QI S., WU X., DUAN G.** Electrically conductive adhesive based on acrylate resin filled with silver plating graphite nanosheet. *Synthetic Metals*, 2011, Vol. 161, 5–6, pp. 516-522. ISSN: 0379-6779.
16. **DEVENDER, RAMASAMY S. R.** A review of EMI shielding and suppression materials. *Electromagnetic Interference and Compatibility '97. Proceedings of the International Conference on, Hyderabad*, 1997: pp. 459-466. ISBN: 81-900652-0-3.
17. **YANG M. S., KO S. W., CHOI H. J.** Anti-static additive for pressure-sensitive adhesives and its effect on light leakage in liquid crystal display. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, 2010, Vol. 16, pp. 162-165. ISSN: 1226-086X.
18. **CZECH Z., BUTWIN A.** New Developments in the Area of Solvent-Borne Acrylic Pressure-Sensitive Adhesives. *Journal of Adhesion Science and Technology*, 2009, 23:12, pp. 1689-1707. ISSN: 0169-4243.
19. **BRYANT, D., GREENWOOD, P., TROUGHTON, J., WIJDEKOP, M., CARNIE, M., DAVIES, M., WOJCIECHOWSKI, K., SNAITH, H. J., WATSON, T., WORSLEY, D.** A Transparent Conductive Adhesive Laminate Electrode for High-Efficiency Organic-Inorganic Lead Halide Perovskite Solar Cell. *Advanced Materials*, 2014, 26, pp. 7499–7504. ISSN: 0935-9648.
20. **RASUL J. S.** Chip on paper technology utilizing anisotropically conductive adhesive for smart label applications. *Microelectronics Reliability*, 2004, Vol. 44, 1, pp. 135-140. ISSN: 0026-2714.
21. **GHIOTTO A., VUONG T., TEDJINI S., WU K.** Design of Passive Ultra-High Frequency Radio-Frequency Identification Tag. *URSI General Assembly*. 2008.
22. **JANKAUSKAITĖ V., LIUKAITIS J., BARKAUSKAS R., KLEVECKAS T., RATAUTAS S. A.** Odos, gumos ir plastiko gaminių technologija: mokomoji knyga. 1-oji laida. Kaunas: Technologija, 2006. ISBN 9955-09-040-5.
23. **MONTES J., CUEVAS F., CINTAS J.** Electrical Resistivity of Metal Powder Aggregates. *Metallurgical and Materials Transactions B*, 38, 2007: pp. 957–964. ISSN: 1073-5615.
24. **LIUKAITIS J., KLEVECKAS T.** Medžiagų tyrimo pagrindai: mokomoji knyga. 1-oji laida. Kaunas: Technologija, 2007. ISBN 9955-25-005-4.

PRIEDAI

Klijų koncentracijos nustatymas

Eil. Nr.	Stiklo plokštelės masė M_0 , g	Plokštelės ir klijų pradinė masė M_1 , g	Plokštelės ir klijų masė po galutinio džiovavimo M_2 , g	Klijų koncentracija K , %
1.	22,1838	23,3297	22,7493	49,35
2.	23,4297	24,6677	24,0131	47,12
3.	36,3870	37,5523	36,9020	44,19
4.	22,7213	24,2140	23,4373	47,97
5.	23,0441	24,5117	23,7592	48,73
			Vid.	47,47

Sidabru dengto užpildo savitosios varžos nustatymo rezultatai

Sluoksnio storis, mm	Elektrodų srovės stiprio ir potencialo santykis I/E, A/V	SiO ₂ +Ag srovės stiprio ir potencialo santykis I/E, A/V	Elektrodų varža R, Ω	SiO ₂ +Ag varža R, Ω	ΔR, Ω	ρ, Ω*mm	ρ _{vid} , Ω*mm
8	8,793	8,716	0,113727	0,114732	0,001005	0,056814	0,101755
	8,837	8,691	0,113161	0,115062	0,001901	0,107498	
	8,843	8,623	0,113084	0,115969	0,002885	0,163150	
	8,846	8,683	0,113045	0,115168	0,002122	0,120003	
	8,848	8,734	0,113020	0,114495	0,001475	0,083420	
	8,852	8,743	0,112969	0,114377	0,001408	0,079643	
14	8,844	8,209	0,113071	0,121818	0,008747	0,282631	0,214637
	8,677	8,182	0,115247	0,122220	0,006972	0,225300	
	8,604	8,181	0,116225	0,122234	0,006009	0,194186	
	8,609	8,214	0,116158	0,121743	0,005586	0,180499	
	8,698	8,238	0,114969	0,121389	0,006420	0,207444	
	8,712	8,271	0,114784	0,120904	0,006120	0,197764	
19	8,803	7,929	0,113598	0,126119	0,012522	0,298141	0,302215
	8,846	7,915	0,113045	0,126342	0,013297	0,316600	
	8,855	7,899	0,112931	0,126598	0,013668	0,325429	
	8,861	7,936	0,112854	0,126008	0,013154	0,313196	
	8,866	8,022	0,112790	0,124657	0,011867	0,282547	
	8,866	8,036	0,112790	0,124440	0,011650	0,277376	

Grafito veltinio užpildo savitosios varžos nustatymo rezultatai

Sluoksniu storis, mm	Elektrodų srovės stiprio ir potencialo santykis I/E, A/V	Grafito veltinio srovės stiprio ir potencialo santykis I/E, A/V	Elektrodų varža R, Ω	SiO ₂ +Ag varža R, Ω	ΔR , Ω	ρ , $\Omega \cdot \text{mm}$	ρ_{vid} , $\Omega \cdot \text{mm}$
4	8,793	1,329	0,114	0,752	0,639	72,237	69,611
	8,837	1,416	0,113	0,706	0,593	67,073	
	8,843	1,374	0,113	0,728	0,615	69,523	
8	8,793	1,215	0,114	0,823	0,709	40,111	42,325
	8,837	1,122	0,113	0,891	0,778	44,001	
	8,843	1,148	0,113	0,871	0,758	42,864	
14	8,844	1,077	0,113	0,929	0,815	26,350	27,863
	8,677	1,038	0,115	0,963	0,848	27,407	
	8,604	0,962	0,116	1,040	0,923	29,834	
19	8,803	0,925	0,114	1,081	0,967	23,036	22,966
	8,846	0,982	0,113	1,018	0,905	21,555	
	8,855	0,882	0,113	1,134	1,021	24,307	

Plėvėdario produkto specifikacijų lapas



台橡（南通）实业有限公司
TSRC (Nantong) Industries Ltd.

Vector-4113ND**POLYMER DATA****JAN 2015****Vector-4113ND**

Polymerization System	-- Solution Polymerization, styrene -isoprene block copolymer.
Stabilizer	-- Non-staining
Characteristics	-- Medium molecular weight -- High strength -- Easy processing -- Medium melt viscosity -- Good solubility in common non-polar adhesive solvent
Application	-- Mainly for adhesives (HMA, PSA); plastic modification; asphalt modification

Specification Range

Polymer Properties		min	max	Test Method
Melt Flow Rate,@200°C/5kg (dg/min)		8.7	12.3	ASTM D1238
Ash (including AB*)	(% wt)	—	1.0	ASTM D5630
Styrene	(% wt)	14.5	16.0	TPPC-20
Total Volatiles	(% wt)	—	0.5	TPFP-21
Diblock	(% wt)	17.0	20.0	TPFP-04

* AB : Antiblocking Agent

Limited warranty

There are no warranties which extend beyond the product description herein, and seller makes no warranty, express or implied, of fitness for particular use, merchantability or otherwise with respect to product, whether used singly or in combination with other substances or in any process, except that product sold hereunder shall conform to seller's standard sales specifications as of the date of the shipment. Without limiting the foregoing, seller does not recommend or endorse the use of product(s) in any medical application and specifically disclaims any representation or warranty, express or implied, of suitability or fitness for use or otherwise, with respect to product(s)' use in any medical application. Buyer represents and warrants that no product(s) purchased hereunder will be used in or resold into any commercial or developmental manner in connection with medical applications without seller's prior express written acknowledgement, further, buyer agrees that it will make no representations, express or implied, to any person to the effect that seller recommends or endorses the use of product(s) purchased hereunder in any medical application.

Lipnumą reguliuojančio priedo produkto specifikacijų lapas

Product Datasheet



Escorez™ 1310LC (AM & EU)

Tackifying Resin

Product Description

Escorez™ 1310LC is a light colored, premium, aliphatic hydrocarbon resin with a narrow molecular weight distribution. It is designed to tackify a variety of adhesive polymers including EVA, metallocene polyolefins, APP, APAO, SIS block copolymers, natural rubber, synthetic polyisoprene, polyisobutylene and Butyl rubber.

General

Availability ¹	<ul style="list-style-type: none"> ▪ Africa & Middle East ▪ Europe 	<ul style="list-style-type: none"> ▪ Latin America ▪ North America
Appearance	<ul style="list-style-type: none"> ▪ Yellow 	
Form(s)	<ul style="list-style-type: none"> ▪ Pellets 	
Revision Date	<ul style="list-style-type: none"> ▪ 02/16/2017 	

Properties	Typical Value (English)	Typical Value (SI)	Test Based On
Softening Point ²	200,7 °F	93,7 °C	ETM 22-24
Color - Initial ³	25 Yl	25 Yl	ETM 22-13
Wax Cloud Point ⁴ (20/40/40)	172 °F	78 °C	ETM 22-10
Thermal Color Stability ³ 5 hr, 347°F (175°C)	103 Yl	103 Yl	ETM 22-14
Melt Viscosity (320°F (160°C))	750 cP	750 mPa·s	ETM 22-31
Molecular Weight - Number Average (Mn)	1200 g/mol	1200 g/mol	ETM 300-83
Molecular Weight - Weight Average (Mw)	1900 g/mol	1900 g/mol	ETM 300-83
Glass Transition Temperature, Tg	117 °F	47 °C	ETM 300-90

Legal Statement

For handling and safety information, consult the appropriate Material Safety Data Sheet.

It is the responsibility of the user to ensure that the composition containing our product meets the limitations of relevant regulations. Please contact your ExxonMobil Chemical representative for detailed regulatory food-contact status information and/or actual compliance certification. This product is included in TSCA inventory and its CAS number is available on demand.

ExxonMobil Test Methods (ETM), some of which were developed from ASTM test methods, are available upon request.

These ExxonMobil Test Methods are used in the Americas region. The equivalent test procedures and test method numbers may vary in the Europe and Asia Pacific regions. Such test method numbers are available upon request.

This product, including the product name, shall not be used or tested in any medical application without the prior written acknowledgement of ExxonMobil Chemical as to the intended use. For detailed Product Stewardship information, please contact Customer Service.