

# TLAKOVO-CITLIVÉ ELEKTRICKY VODIVÉ ADHEZÍVA

NOVÁK I., FLORIÁN Š., POLLÁK V., ŽIGO O.

Ústav polymérov SAV, Bratislava, Slovensko, upolnovi@savba.sk

*Elektricky vodivé tlakovo-citlivé adhezíva (PSA) majú využitie v mnohých odvetviach priemyslu. Tieto adhezíva obsahujú v polymérnej matici rozptýlené jemné elektricky vodivé častice, ktoré sú buď kovové, pokovené alebo uhlíkaté [1–6]. Elektricky vodivé PSA sú materiálmi potrebnými pre výrobu moderných elektrických a elektronických komponentov pre elektromagnetické tienenie pri výrobe počítačových komponentov a sú aj súčasťou kozmických technológií. Požívajú sa pritom hlavne izotropné elektricky vodivé PSA, ktoré vedú elektrický prúd vo všetkých smeroch rovnako. Príprava kvalitných elektricky vodivých PSA je vzhľadom na protichodnosť požiadaviek, ktoré sa na ne kladú, značne náročná. Koncentrácie elektricky vodivého plnidla v PSA musí byť primerane nízka, aby sa dosiahla primerane vysoká elektrická vodivosť pričom PSA súčasne musí dosahovať vyhovujúce kohézne vlastnosti. Je tiež potrebné zachovanie dostatočne vysokej lepivosti samolepivej vrstvy elektrovodivého PSA ku substrátu. PSA na báze akrylátov sú používané pre staticky namáhané adhézne spoje a sú použiteľné aj pre cyklicky pôsobiace zaťaženie pôsobiace kolmo na vrstvu PSA nanesenú na podložku.*

Príspevok sa zaoberá skúmaním vlastností elektricky vodivých kompozitných PSA plnených pokovenými anorganickými časticami plnidla.

## Experimentálna časť

### Materiály

Štatistický styrén-2-etylhexylakrylátový kopolymér s obsahom 14 hmot. % styrénu (Polysciences, USA), wolastonit (vláknitý minerál na báze kremečitanu vápenatého) Nyglos 12 (Nycos, Belgicko) s dĺžkou 156  $\mu\text{m}$ , priemerom 12  $\mu\text{m}$ , a s pomerom dĺžky ku priemeru vlákna 13; čadičové častice s veľkosťou 40  $\mu\text{m}$  s nepravidelným sférickým tvarom (Želba, SR).

Postriebané anorganické častice [čadiča, wolastonita] boli pripravené metódou bezprúdového pokovenia [3,4,8].

Pevnosť adhézneho spoja PSA kompozitov bola stanovená po deštrukcii čelných adhézných spojov pripravených lepením dvoch hliníkových diskov so 40 mm priemerom po nanosení rovnomernej vrstvy PSA elektricky vodivého kompozitu s použitím tlaku 0,3 MPa počas 20 sekúnd. Oba zlepené hliníkové disky boli umiestnené do špeciálneho držiaka opatreného výkyvným mechanizmom umožňujúcim deštrukciu adhézneho spoja v smere pôsobenia ťahovej sily na lepený spoj. Adhézný spoj bol umiestnený do čelustí 5 kN univerzálneho testovacieho zariadenia Instron 4301, ktoré obsahuje počítačový softvér umožňujúci štatistické vyhodnotenie výsledkov meraní. Rýchlosť pohybu čelustí dynamometra pri meraní pevnosti adhézných spojov bola 10 mm.min<sup>-1</sup>.

Prechodový elektrický odpor elektrovodivého PSA bol zisťovaný podľa ASTM D-257. Bol pritom použitý trojelektrodový prípravok [3,4,8] a meranou vzorkou pretekal jednosmerný prúd. Hodnota elektrického napätia sa pohybovala od 0,1 do 500 V. Na merania bol použitý elektricky vodivý roztok, ktorý zabezpečoval dobrý elektrický kontakt medzi meranou vzorkou a elektródou. Vzorky na meranie elektrickej vodivosti boli po uchytení v držiaku merané pri laboratórnej teplote. Vlhkosť prostredia pri meraní elektrických parametrov PSA kompozitov dosahovala hodnotu 50 %.

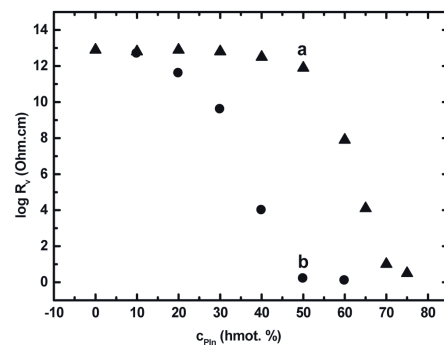
## Výsledky a diskusia

Výsledky získané meraním elektrických a adhézných vlastností elektricky vodivých kompozitných PSA s použitím postriebaných anorganických častíc sú uvedené na obr. 1–4.

Na obr. 1 je znázornená závislosť vnútorného elektrického odporu elektricky vodivého kompozitného PSA na báze polyakrylátu plneného dvoma druhmi elektricky vodivých pokovených anorganických častíc – čadiča a vlákien wolastonitu. Krivka a na obr. 1 predstavuje koncentračnú závislosť elektrického odporu PSA kompozitu pre postriebané čadičové častice. Ako vidno z obr. 1, krivka a, skúmaná závislosť si spočiatku udržiava určitú stabilitu cca do 50 hmot. % pokovených častíc čadiča v PSA kompozite. Po dosiahnutí uvedenej koncentrácie pokovených častíc nastáva v PSA kompozite perko-

lačný prechod zreteľný pri dosiahnutí koncentrácie 65 hmot. % pokovených častíc čadiča v kompozite. Kým pre neplnený polymér dosahuje hodnota logaritmu vnútorného elektrického odporu hodnotu 12,9, pri dosiahnutí 65 hmot. % častíc pokoveného čadiča sa v dôsledku dosiahnutia perkolačnej koncentrácie elektrovodivého plnidla logaritmus vnútorného odporu zníži na 4,1 a ďalej klesá až na hodnotu 1,0 pri 70 hmot. % tohto plnidla v PSA.

**Obr.1 – Závislosť vnútorného elektrického odporu od koncentrácie pokovených častíc v PSA na báze polyakrylátov: a – čadič, b – wolastonit**



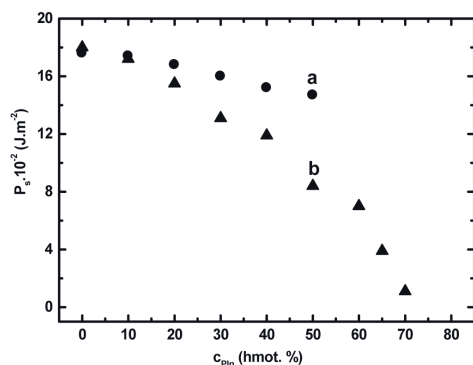
Ak sa použije namiesto pokovených častíc čadiča pokovený vláknitý wolastonit s podstatne menším rozmerom častíc (veľkosť nepravidelných sférických častíc čadiča bola 40 mikrometrov, priemer vlákien wolastonitu bol 12 mikrometrov) dosahuje sa v porovnaní s čadičom perkolačná koncentrácia pri podstatne nižšej koncentrácii elektricky vodivých pokovených častíc (obr. 1, krivka b). Perkolačná koncentrácia pri použití wolastonitu v PSA dosahuje po prekročení koncentrácie 35 hmot. % pokoveného wolastonitu v PSA. Pri tejto koncentrácii nastáva významné zníženie logaritmu vnútorného elektrického odporu z 12,9 na hodnotu 4,0. Pri ďalšom raste obsahu wolastonitu v PSA sa hodnota elektrického odporu ďalej klesala na 0,2 (pri 50 hmot. % plnidla v PSA).

Obr. 2 predstavuje pevnosť adhézneho spoja PSA kompozitu ku hliníku v závislosti od obsahu elektricky vodivého plnidla v systéme PSA/pokovený wolastonit (krivka a) a PSA/pokovený čadič (krivka b). Podľa obr 2 hodnota pevnosti adhézneho spoja podstatne klesá od hodnoty pre 1800 J/m<sup>2</sup> nemodifikovaný PSA až po hodnotu 110 J/m<sup>2</sup> (70%-né plnenie) pre pokovený čadič, pričom sa pri 50 %-nom plnení čadičom dosahuje iba cca 50 % pôvodnej pevnosti spoja a pri 65 hmot.% pokovených častíc čadiča klesá pevnosť spoja viac ako 4-násobne (390 J/m<sup>2</sup>).

Iná situácia nastáva v prípade použitia pokovených vlákien wolastonitu, ktoré vytvárajú vzhľadom na svoj bifilný charakter elektrický kontakt pri nižších koncentráciach plniva ako pokovené čadičové častice. Ako vidno z obr. 2, krivka b s rastom koncentrácie týchto častíc nedochádza ku takej prenikavej zmene pevnosti adhézneho spoja ako v predchádzajúcom prípade. Pri 50 hmot. % wolastonitu dosahuje pevnosť adhézneho spoja hodnotu 1470 J/m<sup>2</sup>, pričom

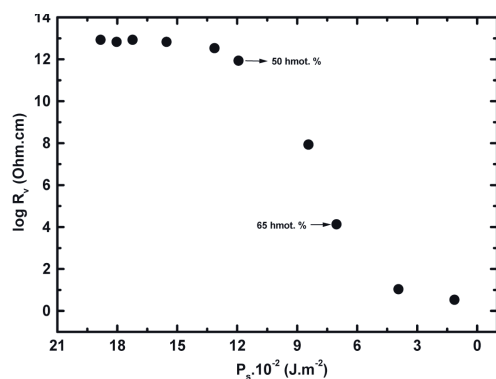
pôvodná hodnota pevnosti spoja pre neplnený PSA systém je 1760 J/m<sup>2</sup>. Pritom ale je elektrická vodivosť pri 50 hmot. % pokoveného wolastonitu podľa výsledkov uvedených na obr. 1, krivka b už dostatočne vysoká. Pokovené častice čadiča dosahovali pri adhezii ku hliníku 840 J/m<sup>2</sup> a elektrický odpor vyjadrený v logaritmickej tvare bol 11,9, pokovené častice wolastonitu poskytovali pri pevnosti spoja 1470 J/m<sup>2</sup> elektrický odpor v logaritmickej vyjadrení iba 0,2, resp. pri zachovaní vysokej pevnosti adhézneho spoja ku hliníku tieto PSA dosahovali pri danej koncentrácii pokovených vlákien wolastonitu v porovnaní s čadičom vyššiu elektrickú vodivosť.

**Obr. 2 – Pevnosť adhézneho spoja PSA ku hliníku plneného pokovenými časticami od koncentrácie plniva: a – wolastonit, b – čadič**



Na obr. 3 je znázornená závislosť logaritmu vnútorného elektrického odporu od pevnosti adhézneho spoja PSA plneného pokovenými čadičovými časticami ku hliníku. Podľa obr. 3 počiatočná vysoká pevnosť adhézneho spoja neplneného PSA ku hliníku pri nízkej koncentrácii plniva spočiatku mierne klesá. Po dosiahnutí do koncentrácie 50 hmot. % pokoveného čadiča v PSA kompozite sa elektrický odpor v dôsledku dosiahnutia perkoláčnej koncentrácie prudko znižuje, resp. hodnota elektrickej vodivosti rýchlo rastie a rovnako klesá aj pevnosť adhézných spojov. Po dosiahnutí 65 hmot. % pokoveného čadiča sa smernica závislosti opäť mení a závislosť elektrického odporu od pevnosti adhézneho spoja odporu sa stabilizuje. Zmeny v tejto oblasti skúmanej závislosti uskutočňujú pri vnútornom elektrickom odpore nižšom ako 104 Ohm.cm, pričom pevnosť adhézneho spoja dosahuje hodnotu nižšiu ako 700 J/m<sup>2</sup>, v porovnaní s pôvodnou hodnotou pevnosti adhézneho spoja 1800 J/m<sup>2</sup> dosiahnutou pre neplnený PSA kompozit.

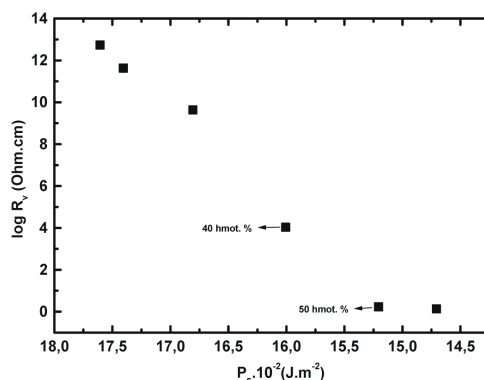
**Obr. 3 – Závislosť vnútorného elektrického odporu PSA plneného pokovenými čadičovými časticami ku hliníku od pevnosti adhézneho spoja**



Na obr. 4 je znázornená závislosť logaritmu vnútorného elektrického odporu PSA plneného pokovenými vláknami wolastonitu od pevnosti adhézneho spoja ku hliníku. Na rozdiel od závislosti uvedenej na obr. 3 nastáva pre PSA plneného pokoveným wolastonitom pokles pevnosti adhézných spojov na začiatku závislosti už pri nízkych koncentráciách pokoveného wolastonitu v PSA. Pritom sa pevnosť adhézneho spoja znížila z pôvodnej hodnoty 1760 J/m<sup>2</sup> pre neplnený systém na 1470 J/m<sup>2</sup> pre PSA s obsahom 50 hmot. % pokovených častíc wolastonitu. Keďže podľa obr. 1, krivka b a obr. 2, krivka a je pevnosť adhézneho spoja PSA s pokoveným

wolastonitom nižšia iba o 16 % pri dosiahnutí primerane vysokej elektrickej vodivosti (log R = 0,2) je pokovený wolastonit vhodnejší na prípravu elektricky vodivých PSA nánosov ako pokovené čadičové častice.

**Obr. 4 – Závislosť vnútorného elektrického odporu PSA plneného pokovenými vláknami wolastonitu od pevnosti adhézneho spoja ku hliníku**



## Záver

Elektrické vlastnosti PSA s obsahom pokovených anorganických častíc sú závislé od typu aj od tvaru častíc použitého plniva. Perkolačná koncentrácia bola pri použití postriebeňých čadičovými častic dosiahnutá po prekročení 65 hmot. % plniva, pri použití vláknitých častíc wolastonitu sa perkolačná koncentrácia prekročila už pri obsahu 40 hmot. % plniva. Vzhľadom na nízke parametre pevnosti adhézneho spoja pri použití PSA s pokoveným čadičom je na dosiahnutie pevných adhézných spojov vhodnejší pokovený vláknitý wolastonit, ktorý dosahuje vnútorný elektrický odpor 0,2 v logaritmickej vyjadrení pri pevnosti adhézných spojov 147 J/m<sup>2</sup>. Určitým riešením uvedeného problému je zvýšenie pevnosti adhézneho spoja ku hliníku pre PSA s pokoveným plnivom teplotou pri teplote 100 °C počas 48 hodín. Po tejto tepelnej úprave pevnosť adhézneho spoja výrazne vzrastie aj v prípade dosiahnutia perkoláčnej koncentrácie pokoveného plniva v PSA kompozite. Príprava PSA s použitím anorganických pokovených častíc si vyžaduje kompromisné riešenie zvolených adhézných a elektrických parametrov adhezíva.

*Podakovanie: Príspevok bol vytvorený realizáciou projektu Centrum pre materiály, vrstvy a systémy pre aplikácie a chemické procesy v extrémnych podmienkach na základe podpory operačného programu Výskum a vývoj financovaného z Európskeho fondu regionálneho rozvoja.*

## Literatúra

- [1] I. Novák, Š. Florián, J. Mater. Sci. Lett. 22 (2003) 1237
- [2] I. Novák, I. Krupa, I. Chodák, Synth. Met. 144 (2004) 13.
- [3] O. L. Figovsky, L. S. Sklyarsky, O. N. Sklyarsky, J. Adhes. Sci. Technol. 14 (2000) 915.
- [4] E. Sancaktar, N. Dilsiz, J. Adhesion Sci. 13 (1999) 679.
- [5] I. Novák, I. Krupa, I. Chodák, Eur. Polym. J. 39 (2003) 585.
- [6] H. K. Kim, F. G. Shi, Microelectr. J. 32 (2001) 315.

## Abstract

PRESSURE-SENSITIVE ELECTRICALLY CONDUCTIVE ADHESIVES

**Summary:** The electrical properties of pressure-sensitive adhesives [PSA] have been studied. The percolation concentration for silver-coated basalt particles was reached at 65 wt.% of the filler, for particles of silver-plated wollastonite at 40 wt.% of the filler. Due to low strength of adhesive joint for PSA containing metallized basalt particles, the metallized fibrous wollastonite was used to prepare the PSA composites with higher electrical conductivity as well as higher strength of the adhesive joints.

**Key words:** adhesive, electrical conductivity, composite, acrylate, mechanical properties, water-based polymeric dispersion, polyvinyl acetate