



TAMPEREEN TEKNILLINEN YLIOPISTO

VIRPI NIINIKOSKI
ELASTOMEERIEN SÄHKÖNJOHTAVUUS
Diplomityö

Työn tarkastajat:
Professori Pekka Ruuskanen
ja lehtori Tanja Palmroth
Tarkastajat ja aihe hyväksytyt
Tieto- ja sähkötekniikan tiedekunnan
tiedekuntaneuvoston kokouksessa
06. lokakuuta 2010

TIIVISTELMÄ

TAMPEREEN TEKNILLINEN YLIOPISTO

Sähkötekniikan koulutusohjelma

NIINIKOSKI, VIRPI: Elastomeerien sähkönjohtavuus

Diplomityö, 64 sivua

Lokakuu 2010

Pääaine: Elektroniikan materiaalit

Tarkastajat: Professori Pekka Ruuskanen ja lehtori Tanja Palmroth

Avainsanat: Elastomeeri, sähkönjohtavuus, perkolaatio, tunnelloituminen, hopping-johtavuus, ionijohtavuus

Tämän diplomityön tavoitteena oli selvittää elastomeerien sähkönjohtavuutta sekä siihen liittyviä sähköisiä, mekaanisia ja fysikaalisia ilmiöitä ja ominaisuuksia. Lisäksi työssä tutkittiin erilaisia elastomeerejä, niissä käytettäviä täyteaineita sekä sähkönjohtavia elastomeerejä ja niiden käytännön sovelluksia. Tämä diplomityö on tehty kirjallisuustutkimuksena.

Tämän työn lähtökohtana voidaan pitää yleensä eristeenä käytettävien elastomeerien saamista sähkönjohtaviksi, joten tutkimuksen alla olivat niin elastomeerien yleiset ominaisuudet, rakenne sekä sähkönjohtavuuteen vaikuttavat fysikaaliset ominaisuudet. Työssä tutkittiin myös tyypillisiä elastomeerejä ja elastomeereissä käytettäviä täyteaineita.

Sähkönjohtavuuteen vaikuttavia fysikaalisia ominaisuuksia ovat muun muassa perkolaatio, tunnelloituminen sekä hopping-johtavuus. Perkolaatiolla tarkoitetaan sitä täyteainepitoisuutta, jolla elastomeeri saadaan johtamaan sähköä. Tunnelloituminen ja hopping-johtavuus ovat puolestaan eräänlaisia mekanismeja, joilla elektronit liikkuvat aineen sisällä.

Työssä on esitelty yleisimmin käytettyjä täyteaineita, joilla elastomeerit saadaan sähkönjohtaviksi. Tällaisia täyteaineita ovat muun muassa hopea, alumiini sekä hiilen eri muodot. Tutkimukset kohdistuivat myös sähkönjohtavien elastomeerien valmistukseen, ominaisuuksiin sekä käytännön sovelluksiin.

ABSTRACT

TAMPERE UNIVERSITY OF TECHNOLOGY

Master's Degree Programme in Electrical Engineering

NIINIKOSKI, VIRPI: Electrical conductivity of Elastomers

Master of Science Thesis, 64 pages

October 2010

Major: Electronic Materials Science

Examiners: Professor Pekka Ruuskanen, lecturer Tanja Palmroth

Keywords: Elastomer, electrical conductivity, percolation, tunneling, hopping conductivity, ionic conductivity

The purpose of this diploma thesis was to examine the conductivity of elastomers as well as electric, mechanical and physical phenomena and properties which are related to them. In addition, different elastomers, fillers which are used in them and conducting elastomers and their practical applications were studied in this work. This diploma thesis has been done as a literary research.

The elastomers are used to known as insulators and one of the priorities in this thesis was to make these elastomers as conductors in theory. The general properties, structure of elastomers and affect of physical properties in conductivity were examined too.

These physical properties, which affect conductivity, are among others a percolation, tunneling and hopping conductivity. Percolation refers to that filler content, with which the elastomer made to conduct electricity. Tunneling and hopping conductivity are kind of mechanism whit which the electrons move inside the material.

The study describes the most commonly used filler for electrical conducting elastomers. Some of such fillers are the silver, the aluminum and the carbon in different forms. Investigations also focused on making of the conducting elastomers and practical applications of them.

ALKUSANAT

Haluan kiittää professori Pekka Ruuskasta ja lehtori Tanja Palmrothia neuvoista ja ohjeista sekä tämän diplomityön ohjaamisesta ja tarkastamisesta. Itse työn tekeminen on ollut mielenkiintoista ja haastavaa, mutta samalla olen saanut oppia paljon uutta.

Suurin kiitos kuuluu kuitenkin rakkaimmilleni, perheelleni ja ystäväilleni, jotka ovat turvanneet opiskeluaikani ja kärsivällisesti tukeneet minua opiskelujen aikana. He ovat kannustaneet minua eteenpäin uskoen ja luottaen kykyihini. Ilman heitä opiskeluni tuskin olisivat onnistuneet.

12.01.2011

VIRPI NIINIKOSKI

SISÄLLYS

Termit ja lyhenteet

1. Johdanto	1
2. Elastomeerit	2
2.1 Elastomeerien yleisiä ominaisuuksia	3
2.2 Elastomeerien rakenne	4
2.2.1 Vulkanointi	5
2.3 Tyypillisiä elastomeereja	6
2.3.1 Luonnonkumi	6
2.3.2 Polyisopreeni	8
2.3.3 Polybutadieenikumi	8
2.3.4 Styreeni-butadieenikumi	9
2.3.5 Eteeni-propeenikumi	11
2.3.6 Silikonikumit	12
3. Sähkönjohtavuuteen vaikuttavat fysikaaliset ilmiöt	14
3.1 Perkolaatio	15
3.2 Tunneloituminen	16
3.3 Hopping-johtavuus	18
3.4 Venytyksen vaikutus	19
4. Täyteaineet	21
4.1 Partikkelit	22
4.1.1 Polyaniliini	22
4.1.2 Nikkeli	23
4.1.3 Hopea	25
4.1.4 Kupari	26
4.1.5 Alumiini	27
4.2 Hiilen eri muodot	29
4.2.1 Grafeeni	29
4.2.2 Grafiitti	30
4.2.3 Hiilinanoputki	32
4.2.4 Fullereeni	33
4.2.5 Hiilimusta	34

5. Sähkönjohtavat elastomeerit	36
5.1 Partikkelitäytteisen elastomeerin johtavuus	36
5.2 Ionijohtavuus	39
5.3 Valmistus	41
5.3.1 In-situ polymerointi	41
5.3.2 Liuoskehruu	41
5.3.3 Douping	43
5.4 Ominaisuudet	44
6. Sähkönjohtavien elastomeerien käytännön sovellukset	45
6.1 Tiivisteet	45
6.2 Anturit	46
6.3 Muita sovelluksia	48
7. Yhteenveto	49
Lähteet	51

TERMIT JA LYHENTEET

Allotropia	Alkuaineiden kyky esiintyä samoissa olosuhteissa monissa erilaisissa kemiallisissa muodoissa.
BR	Polybutedieenikumi
Dispersio	Seos, jossa toisiinsa liukenemattomat aineet ovat sekoittuneet tasaisesti toisiinsa.
DP	The degree of polymerization
EB	Emeraldine base
EPDM	Eteeni-propeenidieenikumi
EPR	Eteenipropeenikumi
FTIR	Fourier-infrapunaspektroskooppi
HCl	Suolahappo
Hystereesi	Ominaisuus, joka hidastaa muutokseen reagoimista tai estää systeemiä palaamasta alkuperäiseen tilaansa.
IARC	International Agency for Research Cancer
IR	Polyisopreenikumi
Kimmomoduli	Yleisimmin käytetty elastinen kerroin, joka kuvaa kappaleen venymistä venyttävän voiman vaikutuksesta.
Kovalenttinen sidos	Kemiallinen sidos, jossa atomit jakavat tasaisesti keskenään elektroneja.
MEMS	Mikrosysteemi, jossa yhdistyy monia toiminnallisuuksia, kuten esimerkiksi mekaanisen taipuman muuttaminen sähköiseksi signaaliksi. MEMS tulee sanoista Micro Electro Mechanical Systems.

Molekyylipaino	Molekyylipaino kertoo molekyylin painon atomimassayksiköissä.
MQ	Dimetyylisiloksaanikumi
N	Negatiivinen
NR	Luonnonkumi
P	Positiivinen
PANI	Polyaniliini
PDMS	Polydimetyylisiloksaani
PHR	Parts per hundred rubber eli sataa kumiosaa kohden
PMQ	Fenylimetyylisiloksaanikumi
SBR	Styreeni-butadieenikumi
SEM	Scanning electron microscopy
Spatiaalinen	Geometrinen tai avaruudellinen.
TEM	Transmission electron microscopy
TPE	Termoplastinen elastomeeri
VMQ	Vinyylimetyylisiloksaanikumi
VRH	The variable range hopping
VTT	Valtion teknillinen tutkimuskeskus
% w/w	Pitoisuus prosentteina kokonaispainosta

1. JOHDANTO

Tämän diplomityön tarkoituksena on ollut tutkia kirjallisuuslähteistä sähköjohtavia elastomeerejä ja tähän ilmiöön liittyviä asioita. Sähköjohtavia elastomeerejä ei ole tutkittu ja kehitetty kovinkaan kauaa ja tämä onkin suhteellisen uusi ja kasvava tieteen ala. Näillä erikoisilla materiaaleilla on monia ominaisuuksia, jotka tekevät niistä mielenkiintoisia monella eri alalla ja siksi niitä tutkitaan niin kemian kuin fysiikan tiedepiireissä. Sähköjohtavien elastomeerien käyttö tulee lisääntymään todennäköisesti huomattavasti tulevaisuudessa uusien tutkimuksien ja käyttökohteiden myötä.

Elastomeerejä on totuttu aiemmin käyttämään eristeenä, joten niiden käyttäminen johtavina materiaaleina on erittäin mielenkiintoista. Tässä tutkimuksessa on ensimmäiseksi esitelty yleisiä elastomeerejä, niiden ominaisuuksia, rakennetta ja tyypillisiä elastomeerejä. Elastomeerien rakenne ja erikoiset ominaisuudet ovat seurausta vulkanointiprosessista, joten myös tämä prosessi on esitelty.

Toisessa luvussa on kerrottu sähköjohtavuuteen vaikuttavista fysikaalisista ilmiöistä, kuten perkolaatiosta, tunnelloitumisesta ja hopping-johtavuudesta. Perkolaatio kuvaa sitä täyteainepitoisuutta, jolla elastomeeri alkaa johtaa sähköä. Käytännössä perkolaatio voidaan selittää siten, että perkolaatiokynnyksen yläpuolella johtavaa täyteainetta on niin paljon elastomeerissä, että nämä täyteainepartikkelit koskettavat koko ajan ja koko aineessa toisiaan. Tunnelloituminen ja hopping-johtavuus ovat erilaisia mekanismeja, joilla elektronit liikkuvat materiaalissa.

Diplomityön kolmannessa osassa on esitelty sähköjohtavissa elastomeereissä käytettyjä täyteaineita. Näitä täyteaineita ovat muun muassa nikkeli, kupari ja hiilen eri muodot, kuten grafiitti ja fullereeni. Neljännessä luvussa on kerrottu sähköjohtavista elastomeereistä, niiden valmistuksesta, ominaisuuksista sekä ionijohtavuudesta. Viidennessä luvussa on esitelty joitakin näiden elastomeerien käytännön sovelluksia.

2. ELASTOMEERIT

Elastomeerit kuuluvat materiaaleista polymeerien ryhmään. Polymeerit ovat orgaanisia suurimolekyylisiä aineita, joita esiintyy luonnossa sellaisenaan ja niitä valmistetaan myös synteettisesti. Polymeerit ovat muodostuneet pienten, yksinkertaisten rakenneyksiköiden, monomeerien liittyessä yhteen pitkäksi ketjuksi. Polymeerejä kutsutaan yleiskielessä muoveiksi ja elastomeerejä kumeiksi. Määritelmänsä mukaan elastomeerit ovat materiaaleja, jotka venyvät vähintään kaksinkertaiseksi alkuperäiseen pituuteensa nähden ja palautuvat nopeasti alkuperäiseen muotoonsa, kun venymän aiheuttama voima poistetaan.[1]

Elastomeerit muodostavat teknisten kumien perusosan ja lisäämällä elastomeereihin sopivia täyte- ja lisäaineita, niistä voidaan valmistaa monia erilaisia kumimateriaaleja. Samasta elastomeeristä valmistetulla kumiseoksella voi olla hyvinkin erilaisia ominaisuuksia erilaisista lisäaineista johtuen. Kumien ja muovien välille on vaikea vetää selvää rajaa, koska monet kumit muistuttavat muoveja ja päinvastoin monet muovit muistuttavat kumeja. Esimerkiksi niin kutsutuilla termoplastisilla kumeilla on niin muovien kuin kumienkin ominaisuuksia sekä rikki-vulkanoinnilla valmistettu kovakumi eli eboniitti on kovaa ja muovimaista materiaalia. Elastomeerit voidaan jakaa tarkoituksenmukaisesti yleiskumeihin, erikoiskumeihin ja termoplastisiin kumeihin. Yleiskumeilla on luonnonkumin kaltainen kumikimmoisuus ja tähän ryhmään kuuluvat luonnonkumin lisäksi muun muassa isopropreenikumit ja butadieenikumit. Erikoiskumeilla on jokin luonnonkumeista poikkeava ominaisuus ja ne ovat kalliimpia ja vaikeampia työstää. Erikoiskumeja ovat esimerkiksi butyylikumit, silikonikumit ja fluorikumit. Termoplastisia kumeja ei puolestaan tarvitse vulkanoida ja ne ovat lämpömuovautuvia ja kimmoisia materiaaleja. Termoplastiset kumit voidaan jakaa neljään pääryhmään ja ne ovat: styreeni-butadieeni-styreeni-blokki-polymeerit, polyolefiinit, termoplastiset polyuretaanit sekä termoplastiset polyesterit.[1]

Merkittäviä vuosilukuja kumin historiassa

- 2500 eKr. Ensimmäiset historialliset tiedot kumin käytöstä
- 1400-luvun lopulla Kolumbuksen havainnot kumipalloista, joskin kiistelty tieto
- 1736 Charles Marie de la Condamine raportoi vedenpitävistä astioista ja jalkineista
- 1839 Charles Goodyear keksi vulkanointiprosessin
- 1888 John Boyd Dunlop kehitti ilmarenkaan
- 1898 Kumiteollisuus aloitti Suomessa
- 1909 synteettisen kumin valmistusmenetelmän patentoi Fritz Hofman
- 1900-luku synteettisten kumien kehittyminen ja yleistyminen [2]

Ensimmäinen tunnettu elastomeeri oli luonnonkumi, jota etelä- ja väliamerikkalaiset käyttivät jo 1500-luvulla pallojen, astioiden, kenkien sekä vedenpitävien kankaiden valmistamiseen. Ennen 1800-lukua luonnonkumia käytettiin Euroopassa lähinnä vain joustavissa nauhoissa ja pyyhekumeissa. Noin vuonna 1770 Joseph Priestley sai kunnian keksinnöstä käyttää luonnonkumia pyyhekumina tai raaputtimena ja siitä on tullut myös nimitys kumi. 1823 Charles Macintosh keksi käytännöllisen tavan käyttää elastomeerejä vedenpitävissä kankaissa. Vuonna 1839 Charles Goodyear havaitsi vulkanoinnin, mikä mullisti kumiteollisuuden. Myöhemmin 1800-luvulla kumin kysyntä kasvoi sen käytössä elektroniikkateollisuudessa eristeenä ja pneumaattisten renkaiden keksimisen jälkeen kysyntä vain lisääntyi entisestään. Luonnonkumin käyttöönoton jälkeen, joskin vasta melko hiljattain 1930-luvulta lähtien, on kehitetty monia synteettisesti vulkanoitavia kumeja, joilla on useita klustereita erityisiä ominaisuuksia erilaisiin käyttötarkoituksiin.[3]

2.1 Elastomeerien yleisiä ominaisuuksia

Elastomeereillä ja polymeereillä on monia erikoisia ominaisuuksia, joten niitä voidaan käyttää erilaisissa käytännön sovelluksissa. Suurin osa polymeereistä on palavia, koska perusraaka-aineena ovat hiilivedyt, mutta halogeenejä sisältävät polymeerit eivät pala ilman ulkoista liekkiä. Muovit kestävät useimmiten huonosti lämpöä ja monet niistä pehmenevät jo 100 °C:n lämpötilassa, mutta jotkin muovilajit kestävät hetkellisesti muutaman sadan asteen lämpötiloja. Muovien lämpötilakertoimet ovat suuria ja tämä rajoittaa niiden käyttöä ulkotiloissa. Muoveilla on myös taipumusta kylmävirumiseen, joka tarkoittaa sitä, että aikaa myöten päistään tuettu muovitanko pitenee oman painonsa vaikutuksesta. Muovit ovat kevyitä ja kemiallisesti kestäviä, joten ne kestävät hyvin sekä happoja että emäksiä. Muovit ovat pääsääntöisesti hyviä sähköneristeitä ja ne johtavat huonosti lämpöä.[4]

Polymeerien erikoiset ominaisuudet johtuvat ensisijaisesti molekyylien suuresta koosta eli korkeasti polymeroitumisasteesta ja suuresta moolimassasta. Polymeroitumisaste kuvaa monomeerien lukumäärää polymeerissä. Tärkeimmät mekaaniset ominaisuudet, kuten vetolujuus, venymä, kimmokerroin ja iskulujuus, kasvavat polymeroitumisasteen kasvaessa. Kimmokerroin kuvaa kappaleen venymistä, kun sitä venytetään, taivutetaan tai väännetään. Myös polymeerin moolimassa ja moolimassajakauma vaikuttaa moniin sen ominaisuuksiin.[1]

Elastomeerien muodonmuutos tapahtuu yleensä helposti, mikä ilmenee siten, että niiden kimmokertoimet ovat huomattavasti pienempiä kuin esimerkiksi metallien. Elastomeerien kertoimet kasvavat lämpötilan kasvaessa, kun puolestaan muiden materiaalien kertoimet yleensä laskevat. Atomitason rakenne-erot aiheuttavat nämä erot materiaalien käyttäytymisessä. Entropia määrää amorfisten polymeerien käyttäytymistä, kun taas kiteisten materiaalien elastisuus määräytyy sisäisen energian perusteella. Entropia on

suure, joka kuvaa epäjärjestyä aineissa. Esimerkiksi kaasun entropia on suurempi kuin vastaavan nesteen ja lämpötilaa nostettaessa myös entropia kasvaa. Kemiallisiin reaktioihin ja faasinmuodostuksiin ajaa aineiden pyrkimys minimienergiaan ja maksimientropiaan.[4,5]

Elastomeerit ovat amorfisia polymeerejä. Amorfiseksi polymeeriksi voidaan kutsua polymeeriä, jolla ei ole mitään kiteisyyden tapaista järjestystä, vaan molekyylit ovat epäjärjestyksessä polymeeriketjussa. Yksi elastomeerien tärkeimmistä ominaisuuksista on lasittumislämpötila. Kuumaa amorfista polymeeriä jäädytettäessä se muuttuu nestemäisestä aineesta kumimaiseksi ja jähmettyy lopulta kovaksi ja lasimaiseksi. Tämä, jokaiselle polymeerille ominainen muutoksen lämpötila, on polymeerin lasittumislämpötila tai ”lasipiste”, T_g . Amorfisesta polymeeristä valmistettua muovituotetta voidaan käyttää lasittumispisteen alapuolella ja kiteisestä polymeeristä valmistettua tuotetta vasta kiteiden sulamispisteen alapuolella, mutta kautsussa ja elastomeereistä valmistetuissa kumeissa taas vaaditaan mahdollisimman alhaista lasittumislämpötilaa, jotta aine pysyisi joustavana kylmässäkin. Elastomeerien käyttölämpötila onkin lasipisteen yläpuolella.[1]

Vastus, eli resistanssi, on tuttu sähköinen ominaisuus. Ominaisvastus ρ_r on jokaiselle materiaalille ominainen vastus ja sen yksikkö on Ωm , mutta usein käytetään myös yksikköä Ωcm . Minkä tahansa rakenteen resistanssi, R , voidaan laskea kaavalla (2.1), jossa t on materiaalin paksuus ja A on sen pinta-ala.

$$R = \frac{\rho_r t}{A} \quad (2.1)$$

Ominaisvastuksen korkeat arvot ovat yleisiä orgaanisille polymeereille ja tyypillisesti ne ovatkin 10^{12} - 10^{18} Ωcm välillä. Todellinen ominaisvastus riippuu taajuudesta sekä jännitteestä ja se laskee lämpötilan noustessa. Jokaisessa polymeerisysteemissä johtavia reittejä voidaan tehdä täyteaineilla tai absorboimalla vettä. Sähköistä vastusta voidaan alentaa merkittävästi lisäämällä johtavia täyteaineita.[6]

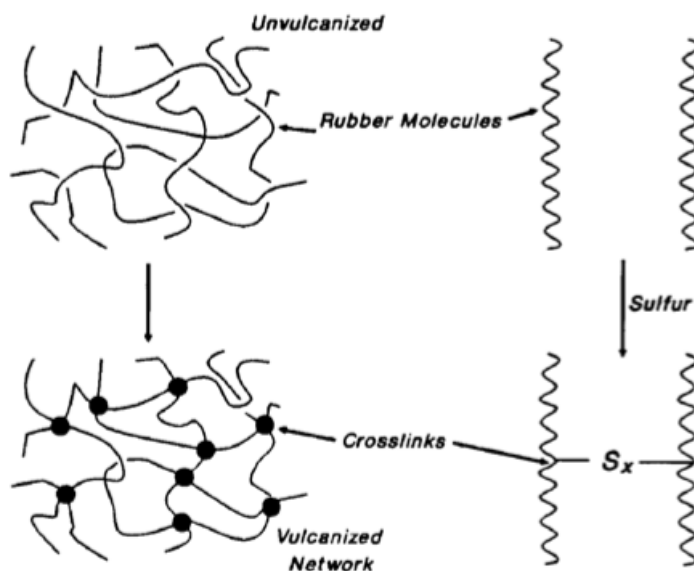
2.2 Elastomeerien rakenne

Suurin osa muovien raaka-aineista on peräisin raakaöljystä ja maakaasusta, mutta myös puuta, puuvillaa, kivihiiltä, kautsua sekä luonnonproteiineja käytetään muovien raaka-aineina. Polymeerit ovat orgaanisia yhdisteitä, joissa siis perusraaka-aineena ovat hiiliyhdisteet. Synteettisten polymeerien valmistuksessa monomeerit, eli pienimolekyyliset lähtöaineet, liittyvät yhteen pitkiksi polymeeriketjuiksi. Tätä yhteenliittymistä kutsutaan polymeroinniksi, joka voidaan toteuttaa useilla eri tavoilla. Polymeerit voidaan luokitella muun muassa polymerointimenetelmän mukaan ryhmiin, joita on esimerkiksi askel- ja ketjupolymeerit. Kertamuoveilla ja tavallisilla elastomeereillä, pois lukien termoplas-

tiset elastomeerit, on verkkorakenne, joka syntyy valmistuksen aikana. Verkkorakenne muodostuu useimmiten kovalenttisistä sidoksista polymeeriketjun molekyylien välillä ja joskus rakenne voi muodostua myös fysikaalisin sidoksin. Kovalenttisessä sidoksessa atomit ovat liittyneet yhteen molekyyliin.[1]

2.2.1 Vulkanointi

Vulkanoimattomat kumimateriaalit eivät yleensä ole vahvoja, eivätkä pidä muotoaan ison venytyksen jälkeen ja ne voivat olla tahmaisia sekä purukumimaisia. Ensimmäisen kaupallisen vulkanointitavan keksi Charles Goodyear ja hänen prosessiaan, jossa luonnonkumia lämmitettiin rikillä, käytettiin ensimmäisen kerran vuonna 1841. Vulkanointi on prosessi, jota sovelletaan yleisesti kumimaisiin tai elastomeerisiin materiaaleihin, jotka väkisin muotoutuvat takaisin alkuperäiseen muotoonsa mekaanisen rasituksen jälkeen. Vulkanointi voidaan määritellä prosessina, joka lisää palautumista ja vähentää pysyvien muodonmuutosten määrää esimerkiksi venytyksen jälkeen. Vulkanointi lisää elastisuutta sekä vähentää plastisuutta ja se saadaan aikaan muodostamalla molekylaarinen ristisilloitettu verkkorakenne. Verkkorakenteen muodostumista voi kuvata kuvan 2.1 avulla. Kuvassa 2.1 on yläosassa vulkanoimattomia kumimolekyylejä ja alaosassa vulkanoitua verkkorakennetta, jossa on rikillä (S_x) ristisilloitettuja kumimolekyylejä.



Kuva 2.1. Verkkorakenteen syntyminen vulkanoinnissa [3].

Kumin kimmoisuuden teoria osoittaa, että palautusvoima, joka vastustaa muodonmuutoksia, on suhteessa polymeeriketjuja tukevien verkkorakenteiden määrään verrattuna elastomeerien tilavuusyksikköä kohden. Tukea antavat polymeeriketjut ovat lineaarisia molekyyli-segmenttejä verkostojen liitosten välillä. Näiden liitosten, eli ristisiltojen, li-

sääminen lisää myös tukea antavien ketjujen lukumäärää. Vulkanoinnottomassa lineaarisessa, pitkässä polymeerissä, vain molekyyliketjujen kietoutuminen toisiinsa toimii liitoksena. Vulkanointi kemiallisesti tuottaa verkkoliitoksia lisäämällä ristisilloja polymeeriketjujen välillä. Ristisilta voi olla rikkiatomien ryhmä lyhyissä ketjuissa, yksittäinen rikkiatomi, hiili hiilidoksessa, monivalenssinen orgaaninen radikaali, ioninen klusteri tai monivalenssinen metalli-ioni. Prosessi suoritetaan yleensä lämmittämällä kumia ja sekoittamalla siihen vulkanointiaine.[3]

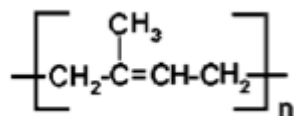
Vulkanointi muuttaa suuresti materiaalia molekyyliatasolla. Pitkät kumimolekyylit yhdistyvät keskenään, eli ristisilloittuvat, tasaisesti pitkin polymeeriketjuja. Verkkorakenteen vuoksi kumista tulee lähes kokonaan liukenematon kaikkiin liuottimiin, eikä sitä voida käsitellä millään sellaisella tavalla, joka vaatii sen virtausta. Tällaisia prosesseja ovat esimerkiksi sekoitus, pursotus, jauhatus ja kalanterointi. Näin ollen, vulkanointi pitää tehdä vasta sitten, kun kumikappale on lopullisessa muodossaan.[3]

2.3 Tyypillisiä elastomeerejä

Seuraavissa kappaleissa on esitelty tyypillisiä elastomeerejä, niiden kemialliset rakenteet, ominaisuuksia sekä käyttökohteita. Esitellyt elastomeerit ovat sellaisia, joita useimmiten käytetään sähkönjohtavien elastomeerien sovelluksissa.

2.3.1 Luonnonkumi

Luonnonkumi (engl. natural rubber, NR) oli ensimmäinen kaupallisiin sovelluksiin käytetty elastomeeri. Vaikka luonnonkumin polymeeriä, cis-1,4-polyisopreeniä, esiintyy yli 200 kasvissa, kumipuusta (lat. hevea brasiliensis) tuotetaan pääasiassa kaikki kumi. Kuvassa 2.2 on luonnonkumin polymeerin kemiallinen rakenne. Kuvassa n-kirjain kuvaa toistuvien yksiköiden lukumäärää, eli polymeerin polymeroitumisastetta.



Kuva 2.2. Luonnonkumin cis-1,4-polyisopreeni-polymeerin toistuva yksikkö [3].

Kumi kerätään puusta lateksina siten, että vetistä emulsiota valutetaan sisemmästä kuoresta kuppeihin, jotka ovat kiinni puun rungossa. Lateksia itsessään voidaan käyttää kumikappaleiden valmistukseen, mutta suurin osa luonnonkumista on raakaa, kuivaa koaguloitunutta lateksia. Luonnonkumi sisältää pieniä määriä, ei-kumimaisia, tärkeitä ainesosia, kuten esimerkiksi proteiineja, sokereita ja rasvahappoja. Jotkut näistä ai-

nesosista toimivat aktivaattoreina vulkanoinnissa, ovat hajoamisenestoaineita tai valitettavasti allergeenejä. Luonnonkumi voidaan vulkanoida käyttäen mitä tahansa monista vulkanointisysteemeistä, esimerkiksi kiihdytetty rikki, peroksidi tai kinonidioksiimi.[3]

Vulkanoidulla luonnonkumilla on monia mielenkiintoisia ominaisuuksia. Yksilölliset ominaisuudet ovat verrattavissa synteettisiin kumeihin, mutta yhdistelmä korkeaa vetolujuutta, korkeaa kimmoisuutta, hyvää alhaisen lämpötilan joustavuutta sekä alhaista hystereesiä ja sisäistä lämmönmuodostusta on ainutlaatuinen. Lisäksi kokoamistahmeus ja raakalujuus ovat verrattomia synteettisten kumien kanssa. Kokoamistahmeus tarkoittaa vulkanoinnattomien kumiosasten kykyä liimautua yhteen kumin kokoamisprosessin aikana. Esimerkiksi renkaiden valmistuksessa vahvikekerrosten ja muiden komponenttien tulee kiinnittyä toisiinsa ennen vulkanointia. Raakalujuus on vulkanoinnattoman kumin mekaaninen lujuus. Se on luonnonkumin tapauksessa korkea, koska jopa ennen vulkanointia tapahtuu luonnollista kiteytymistä suodatuksen aikana. Tämä ominaisuus liitetään todennäköisesti myös kokoamistahmeuteen, jossa tapahtuu kiteytymistä itsekiinnittyvässä rajapinnassa, jonka johdosta paikallinen jännitys yrittää vetää osia pois toisistaan.[3]

Vulkanoitua luonnonkumia voidaan tuottaa monella kovuuden asteella, pehmeästä kovakumiin eli eboniittiin. Jännityksen aikaisen kiteytymisen vuoksi luonnonkumilla on korkea vetolujuus jopa ilman lujittavia täyteaineita. Myös johtuen jännityksellä tuotetusta kiteytymisestä, luonnonkumin repimiskestävyys on korkea. Kriittinen venymä luonnonkumilla on yleensä välillä 500–1100 %. Luonnonkumin lämmönkestävyys ei ole tarpeeksi korkea moniin kohteisiin ja se korvataankin silloin synteettisillä kumeilla. Lämmönkestävyys riippuu vulkanointiprosessista, vulkanointiolosuhteista, lisäaineista sekä täyteaineista.[3]

Luonnonkumia käytetään yleisimmin täyskumina ja pienemmässä laajuudessa lateksina. Pieniä määriä luonnonkumia käytetään myös sideaineena, kautsuliimana sementissä, taidekumissa ja muissa tuotteissa. Ennen synteettisten kumien keksimistä, luonnonkumia käytettiin kaikkiin kumituotteisiin. Monet synteettiset kumit ovat syrjäyttäneet luonnonkumin monissa sovelluksissa, mutta luonnonkumia käytetään paljon ohutseinäisissä tuotteissa, kuten kumihanskat, ilmapallot ja kondomit. Luonnonkumin alhaisen vaimenemisen ja korkean kimmoisuuden vuoksi sitä voidaan käyttää ajoneuvojen jousitusosissa ja puskureissa. Eräs mielenkiintoinen jousitustekijä on rakennusten tukeminen, ”virittäminen”, jotta ne kestävät maanjäristyksiä ja vaimentavat esimerkiksi maanalaisen rautateiden värinää. Luonnonkumia on myös käytetty siltojen tukemiseen ja liikkeiden mukauttamiseen.[3]

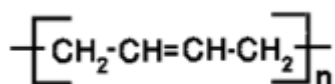
2.3.2. Polyisopreeni

Polyisopreeni (IR) on luonnonkumin synteettinen vastine ja sillä on kemiallisesti samanlainen rakenne ja ominaisuudet. Vaikka polyisopreenillä on alhaisempi raakalujuus ja imuhalkeama sekä huonommat vanhenemisominaisuudet kuin luonnonkumilla, sillä on luonnonkumia paremmat sekoitus-, pursotus-, muokkaus- ja kalanterointiominaisuudet. Polymeerikemistit hakivat lähes vuosisadan synteesiä, jolla voidaan tuottaa onnistuneesti stereosäännöllistä polyisopreeniä. Polymeeriketjut sisälsivät varhaisimmissa kokeiluissa kaikki mahdolliset molekyyli muodostelmat, joissa monomeerit liittyivät yhteen sekalaisissa järjestyksissä. Uudentyyppiset katalyyttisysteemit, joissa monomeerit saatiin yhdistettyä valikoidusti hyvään järjestykseen, keksittiin 1950-luvulla. Pian etyleenin polymeroinnissa käytettävän Ziegler-Natta-katalyytin löytämisen jälkeen, stereospesifinen katalyytti keksittiin polyisopreenin polymerointiin. Tämä mahdollisti lähes puhtaan cis-1,4-polymeerin, niin kutsutun synteettisen luonnonkumin, tuotannon. Vuonna 1962 Goodyear esitteli Natsyn-tuotemerkin, jännityksessä kiteytyvän isopreenipolymeerin, joka sisälsi cis-1,4-muotoa 98,5 prosenttia. Tyypillisesti raajan polymeerin sekä vulkanoidun, synteettisen polyisopreenin ominaisuudet ovat samanlaiset kuin luonnonkumin.[3]

Synteettistä polyisopreeniä käytetään monissa sovelluksissa, joissa vaaditaan alhaista laajentumista vedessä, korkeaa vetolujuutta, hyvää kimmoisuutta sekä tahmeutta. Polyisopreeniin pohjautuvia kumituotteita käytetään kuminauhoissa, leikkauslangoissa, vauvojen tuttipulloissa ja puristetuissa letkuissa. Polyisopreeniä käytetään myös erilaisten täyteaineiden kanssa esimerkiksi renkaissa, moottorien alustoissa, iskunvaimentimien holkeissa, jalkineissa sekä urheilutavaroissa. Verrattuna luonnonkumiin, synteettinen polyisopreeni ei aiheuta allergiaa niin paljon, joten sitä käytetään muun muassa ei-allergisoivissa käsineissä lääketieteessä.[3]

2.3.3. Polybutadieenikumi

Polybutadieenikumia (BR) tuotettiin alkujaan emulsiopolymeroinnilla 1,3-butadieenista, mutta tulokset olivat verrattain melko huonot. Nykyään sitä tuotetaan liuospolymeroinnilla ja sen kemiallinen rakenne on esitetty kuvassa 2.3, jossa n-kirjain kuvaa toistuvien yksiköiden lukumäärää.



Kuva 2.3. Polybutadieenin kemiallinen rakenne [3].

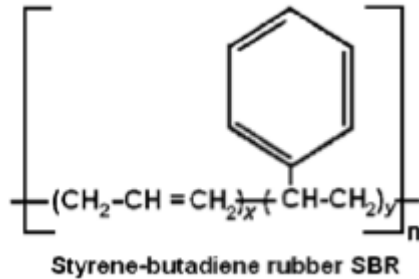
Polybutadieenikumi voi sisältää erilaisia määriä niin cis-1,4, trans-1,4 kuin 1,2-polymeeria ja monia näiden yhdistelmiä. Polybutadieenikumin huonojen ominaisuuksien, kuten jauhatusominaisuudet sekä huonot käyttöominaisuudet renkaissa, vuoksi sitä käytetään yhdessä seoksena joko luonnonkumin tai styreeni-butadieenikumin tai molempien kanssa. Vulkanoidun polybutadieenikumin rajaveto-ominaisuudet korkeilla cis-1,4-pitoisuuksilla ovat paljon alhaisemmat verrattuna vulkanoituun luonnonkumiin tai styreeni-butadieenikumiin. Seoksilla luonnonkumin tai styreeni-butadieenikumin kanssa ominaisuudet ovat kuitenkin paljon paremmat. Toisaalta myös luonnonkumin ja styreeni-butadieenikumin ominaisuudet paranevat, kun niihin sekoitetaan polybutadieenikumia. Tällaisilla seoksilla on korkea hankauksen kestävyys, korkea kimmoisuus ja hyvä matalan lämpötilan joustavuus.[3]

Polybutadieeniä käytettiin alkujaan laajalti elastomeeriseoksissa renkaiden kulutuspinnoilla parantamaan hankauksenkestävyyttä. Säteittäisten renkaiden kehittymisen vuoksi polybutadieeniä käytetään paljon renkaiden rungoissa, sivuissa ja reunojen yhdisteissä. Kumi on myös tärkeä talvirenkaiden valmistuksessa, sillä se antaa paremman pidon jäällä. Yli 90 prosenttia tuotannosta menee renkaiden valmistukseen. Polybutadieeniä käytetään kengän pohjissa ja kuljetushihnoissa, joissa tarvitaan korkeaa hankauksen kestävyttä. Kumia voidaan käyttää myös yhdisteissä, jotka tuotetaan ruiskupuristuksella, koska polybutadieenillä on hyvät virtausominaisuudet.[3]

2.3.4. Styreeni-butadieenikumi

Styreeni-butadieenikumi (SBR) tuotetaan sekä emulsio- että liuospolymeroinnilla 1,3-butadieenin ja styreenin seoksella. Emulsiopolymerointi voidaan tehdä joko kuumassa, noin 50 °C, tai kylmässä, noin 5 °C, riippuen polymerointi-initiaattorista. Emulsiopolymeroinnilla valmistettu styreeni-butadieenikumi sisältää yleensä noin 23 prosenttia styreeni-osia satunnaisesti sijoittuneena molekylaariseen polymeeriketjuun. Liuospolymeroinnilla valmistetulla styreeni-butadieenikumilla on suunnilleen samanlainen styreenikoostumus. Sekä lohko- että satunnaispolymeerit voidaan valmistaa liuospolymeroinnilla. Molemmilla polymerointitavoilla voidaan valmistaa myös öljyllä jatkettua styreeni-butadieeniä, jossa on jopa 50 osaa öljyä 100 polymeeri-osaa kohden. [3]

Styreeni-butadieenin yleinen kemiallinen rakenne on kuvattu alla kuvassa 2.4 ja n-kirjain kuvassa tarkoittaa toistuvien yksiköiden lukumäärää. Kuvassa 2.4 kirjaimet x ja y kuvaavat styreenin ja butadieenin määriä.



Kuva 2.4. Styreeni-butadieenikumin kemiallinen rakenne [3].

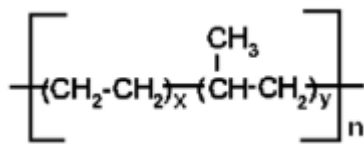
Emulsiopolymeroinnilla valmistetun styreeni-butadieenikumin mekaaniset ominaisuudet riippuvat täyteaineiden tyypistä ja määrästä. Täyteaineettomilla vulkanoiduilla kumeilla on hyvin alhainen vetolujuus ja äärimmäinen pidennys, koska kumilta puuttuu vulkanoidulla luonnonkumilla oleva itselujittuva ominaisuus, eli jännitysindusoitu kiteytyminen. Tämä puute kompensoidaan lisäämällä lujittavia täyteaineita, kuten hiili-mustaa tai kemiallisesti kytkettyä piidioksidia. Emulsiopolymeroinnilla valmistetuilla vulkanoiduilla styreeni-butadieenikumeilla on paremmat ikääntymis-, väsymys- ja lämmönkestävyysominaisuudet kuin vastaavalla luonnonkumilla. Toisin kuin vulkanoitu luonnonkumi, vulkanoitu emulsiostyreeni-butadieeni on palautuksen kestävä. Käyttämällä lujittavia täyteaineita, emulsiostyreeni-butadieenillä voidaan saavuttaa parempi hankauksen kestävyys kuin luonnonkumilla, minkä vuoksi se onkin osittain syrjäyttänyt luonnonkumin käyttöä. Emulsiostyreeni-butadieeni on myös liukenematon muun muassa polaarisiin liuottimiin, laimeisiin happoihin ja emäksiin. Ne liukenevat kuitenkin huomattavasti kontaktissa öljyihin, rasvoihin, bensiiniin, kerosiiniin ja muihin.[3]

Liuospolymeroinnilla valmistetut satunnaispolymeerit ovat vähemmän hystereettisiä verrattuna emulsiostyreeni-butadieeniin. Liuospolymeerit sisältävät vähemmän eikumimaista materiaalia, koska tämän polymerointi ei sisällä emulgoimisainetta, kuten saippuaa. Polymeroitujen emulsioiden, joista kumia tehdään, koaguloinnin aikana muodostuu rasvahappoja. Näiden rasvahappojen läsnäolo pienentää osittain vulkanointinopeutta liuosstyreeni-butadieenin seoksen osalta. Tällaisten eikumimaisten komponenttien poissaolo myös pienentää liuosstyreeni-butadieeniseoksen sähköistä johtuvuutta verrattuna emulsiopolymeerin seokseen. Vulkanoidulla liuosstyreeni-butadieenillä, jolla on lohkomonomeeri-jakauma, on hyvin alhainen haurastumislämpötila suhteellisen pitkien polybutadieeniketjujen johdosta. Niillä on hyvät elastiset ominaisuudet, alhainen veden adsorptio, alhainen sähkönjohtuvuus ja erinomainen hankauksen kestävyys.[3]

Emulsiopolymeroinnilla tuotettuja sytreeni-butadieenikumeja käytetään seoksessa polybutadieenin kanssa autojen ja kevyiden kuorma-autojen renkaissa. Muita sovelluksia näille seoksille ovat muun muassa vetohihnat, kengänpohjat, letkut, muottiin valetut kumituotteet, kaapeleiden eristykset ja valssihylsyt. Liuospolymeroinnilla valmistettuja sytreeni-butadieenikumeja käytetään seoksessa emulsiostytreeni-butadieenin kanssa parantamaan prosessoitavuutta sekä kovissa kengänpohjissa, valssihylsyyssä ja erikoisissa mekaanisissa tavaroissa.[3]

2.3.5 Eteeni-propeenikumi

Polyeteenillä on hyvin alhainen lasittumislämpötila, arvoltaan noin $-80\text{ }^{\circ}\text{C}$, vaikka se on puolikiteinen kiinteä aine. Polypropeeni on myös puolikiteinen kiinteä aine ja sen lasittumislämpötila on noin $-10\text{ }^{\circ}\text{C}$. Kopolymeerit, joissa on samanlaiset määrät eteeniä ja propeenä, ovat ei-kiteisiä ja niillä on lasittumislämpötila suurin piirtein massakeskimääräisesti polyeteenin ja polypropeenin välillä, eli $-40\text{ }^{\circ}\text{C}$:n ja $-60\text{ }^{\circ}\text{C}$:n välillä. Eteeni-propeenikumi (EPR, EPDM) on kumimaista materiaalia ja sen kemiallinen rakenne on esitetty kuvassa 2.5. Kuvassa 2.5 n-kirjain tarkoittaa toistuvien yksiköiden lukumäärää ja kirjaimet x ja y eteenin ja propeenin lukumäärää.



Kuva 2.5. Eteeni-propeenikumin kemiallinen rakenne [3].

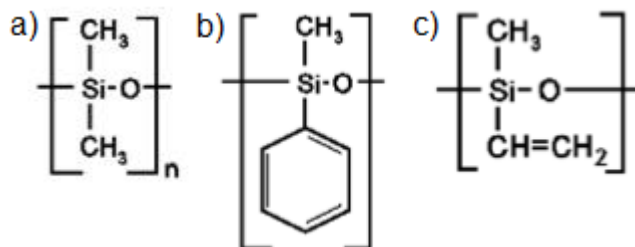
Suurin osa eteeni-propeenikumeista sisältää 40–80 painoprosenttia eteenistä johdettuja monomeeriyksiköitä. Kumilaaduissa, joissa on suurempi pitoisuus eteenijohdannaisia monomeeriyksiköitä, sisältää usein jonkin verran kiteisyyttä. Jos eteeni-propeenikumiin lisätään dieenimonomeeriä, kutsutaan kumia eteeni-propeeni-dieeniksi (EPDM). Dieenimonomeeri ei ole konjugoitu, joten kaksoissidokset ovat polymeeriketjun sisällä. Eteeni-propeeni-dieenikumit eroavat eteeni-propeenikumista muun muassa molekyyli-painossa, viskositeetissa sekä käsiteltävyydessä.[3]

Eteeni-propeenikumin ja eteeni-propeeni-dieenikumin elastiset ominaisuudet ovat paremmat kuin monien synteettisten kumiin, mutta hystereesi ei ole yhtä hyvä kuin luonnonkumin tai polybutadieenikumin. Puristuspainuman kestävyys on vulkanoiduilla EPR- ja EPDM-kumeilla erinomainen. Lämmön- sekä vanhenemisenkestävyys ovat paremmat eteeni-propeenikumeilla kuin luonnonkumilla, polybutadieenikumilla tai sytreeni-butadieenikumilla. Sähköiset ominaisuudet, kuten eristävyys, eristeen läpilyönti tai koronankestävyys, ovat eteeni-propeenikumeille loistavat.[3]

Vulkanoituja eteeni-propeeni- ja eteeni-propeeni-dieenikumeja käytetään profiilivedoksissa, kaapeleiden eristyksessä ja vaipoituksessa sekä katekalvoissa. Näitä kumeja käytetään paljon autoissa, kuten jäädyttimen letkuissa, ovien ja tavaratilan tiivisteissä sekä eristeissä. Näitä elastomeerejä käytetään myös sovelluksissa, kuten ikkuna- ja rakennustaiteellisissa profiileissa, satamissa lepuuttajina sekä pesukoneiden letkuissa. Eteeni-propeenikumit voivat olla monipuolisimpia yleiskäyttöisiä kumeja, niin laaja-alaisia ja monimuotoisia niiden sovellukset ovat. Toisaalta eteeni-propeenikumeja lisätään polyolefiinimuoveihin vahvoina säätöaineina ja varmoina komponentteina termoplastisten elastomeerien komposiitteihin.[3]

2.3.6 Silikonikumit

Silikonikumien polymeeriketjujen perustan muodostaa hiiliatomien sijaan pii- ja happiatomit. Silikonikumien rakenteen toistuva yksikkö voi olla dimetyylisiloksaani, fenyyylimetyylisiloksaani tai se voi sisältää vinyyliryhmän. Silikonikumit voidaan valmistaa joko dimetyylisiloksaanista pelkästään, jolloin se voidaan merkitä MQ, lisäämällä fenyyylimetyylisiloksaania, jolloin merkintä on PMQ tai lisäämällä vinyyliryhmä, jolloin kumi voidaan merkitä VMQ. Silikonikumiä voidaan valmistaa myös pelkästään fenyyylimetyylisiloksaanista. Nämä eri toistuvat yksiköt ovat kuvattu alla kuvassa 2.6 ja n- kirjaimella on kuvattu näiden yksiköiden lukumäärää polymeeriketjussa.



Kuva 2.6. Silikonikumin polymeeriketjun toistuvien yksiköiden kemialliset rakenteet, joista a) kuvaa dimetyylisiloksaania, b) fenyyylimetyylisiloksaania ja c)-kohdassa yksikköön on liittynyt vinyyliryhmä [3].

Vulkanoiduilla silikonikumeilla ei periaatteessa ole vetolujuutta ja siksi täyteaineet ovat välttämättömiä. Lujitetut silikonikumit ovat yleisesti käytettyjä. Siltikin, vaikka silikonikumeissa käytetään täyte- ja lujiteaineita, niiden veto-ominaisuudet sekä hankauskestävyys on huono verrattuna muihin elastomeerityyppeihin. Ominaisuudet muuttuvat kuitenkin todella vähän lämpötilan kasvaessa. Nämä polymeerit ovatkin todella hyviä korkeiden lämpötilojen sovelluksissa. Silikonikumit sietävät pitkän ajan altistuksen kuumassa ilmassa, lämpötilaltaan jopa 180–250 °C ja ne säilyttävät elastisuutensa 1000 tunnin jälkeenkin. Kuuma, 120–140 °C, vesihöyry sen sijaan vahingoittaa kumiä. Vulkanoitu silikonikumi kestää hyvin sään ja otsonin vaikutusta ja niitä voidaan käyttää

taloissa kuljettamaan otsonikaasut. Nämä materiaalit kestävät myös suurenergiasäteilyä ja ovat palonkestäviä. Silikonikumit ovat hyviä sähköneristeitä aina 180 °C:een saakka.[3]

Koska silikonikumit ovat kalliita, niitä käytetään useimmiten vain sovelluksissa, joissa muut elastomeerit epäonnistuvat ja ovat käyttökelvottomia. Silikonikumeja käytetään sähkö-, elektroniikka-, auto-, kone-, valaistus-, kaapeli- sekä tekstiiliteollisuudessa. Niitä käytetään myös farmaseuttisissa ja lääketeollisissa sovelluksissa komponenteissa sekä korkean lämpötilan ruuanlaittovälineissä. Silikonielastomeereja käytetään myös autoteollisuudessa sytytysjohdoissa, jäähdytys- ja lämmitysjohtoissa, o-renkaissa sekä tiivisteissä. Lentokonesovelluksissa näitä kumeja käytetään tiivisteissä, liittimissä, pehmikkeissä ja letkuissa. Silikonikumeja käytetään myös muun muassa kotisovelluksissa o-renkaissa ja tiivisteissä sekä laivastossa erilaisissa sovelluksissa.[3]

3. SÄHKÖNJOHTAVUUTEEN VAIKUTTAVAT FYSIKAALISET ILMIÖT

Luonnossa kaikki aineet muodostuvat atomeista, jotka sisältävät elektroneja ja protoneja. Protoneja on atomiytimissä ja elektroneja atomissa ytimen ympärillä. Normaalisti atomissa on yhtä monta elektronia kuin protonia, jolloin kappale kokonaisuutena on sähköisesti neutraali. Atomissa on myös varauksettomia neutroneita. Kuvassa 3.1 on esitetty atomin rakenne. Jos kappale sisältää normaalia enemmän elektroneja, jotka ovat negatiivisesti varautuneita, kappaleella on negatiivinen sähkövaraus. Positiivisesti varautuneella kappaleella on puolestaan vähemmän elektroneja ja enemmän positiivisesti varautuneita protoneita. Luonnollisesti erilaiset määrät elektroneja eri kappaleissa pyrkivät tasoittumaan siten, että elektronit lähtevät liikkeelle. Tämä elektronien liike on sähkövirtaa. [7;8;9]

Atomin rakenne



Kuva 3.1. Atomin rakenne [9].

Joskus elektroneja voi myös siirtyä atomista toiseen, jolloin syntyy sähköisesti varattuja ioneja. Monet kiinteät aineet koostuvatkin ioneista, jolloin ne ovat ioniyhdisteitä. Joissakin tapauksissa, kuten esimerkiksi hangattaessa kahta kappaletta toisiaan vastaan,

elektroneja tai ioneja voi kuitenkin siirtyä kappaleesta toiseen, jolloin molemmat saavat yhtä suuren, mutta vastakkaismerkkisen sähkövarauksen ja silloin syntyy staattista sähköä. [8;10]

Sähkövirta on luonnonilmiö, jossa sähkövarauksellisia hiukkasia liikkuu tiettyyn suuntaan. Metallijohtimissa sähkövirta on elektronien liikettä. Sähkövirta voi kulkea myös muiden varauksenkuljettajien avulla, kuten elektrolyytisissä seoksissa virtaa kuljettavat varautuneet ionit, plasmassa liikkuvat sekä elektronit että ionit, puolijohteessa virtaa kuljettaa ja elektroniputkissa elektronit. Sähköneristeissä elektronit eivät voi liikkua, joten siihen ei myöskään muodostu sähkövirtaa. Esimerkiksi sähköjohtojen muovipäällysteet ovat sähköneristeitä. Sähkövirran tunnuksena käytetään kirjainta I ja virran mittaussuure SI-järjestelmässä on ampeeri, A. [7,11]

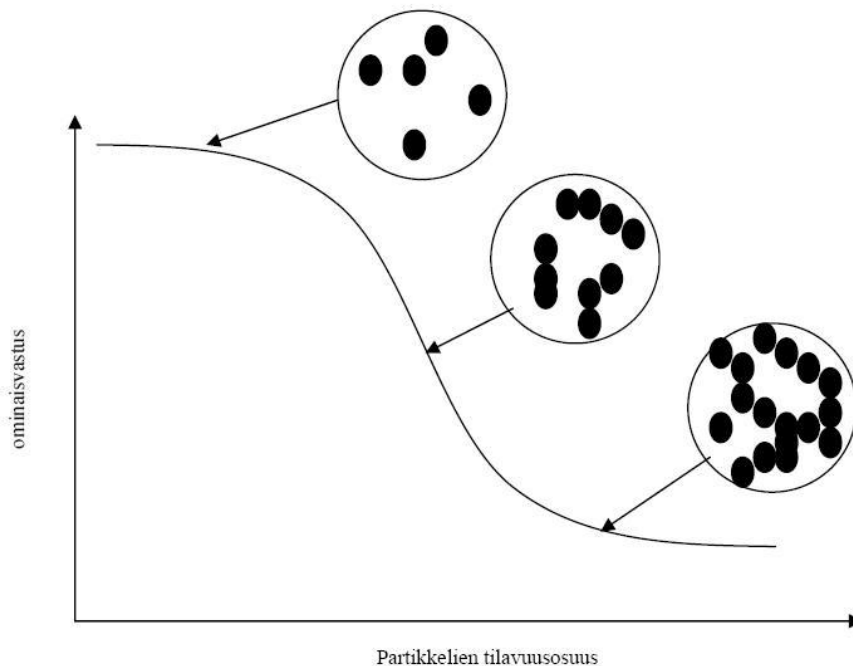
Sähkönjohtavuus kuvaa materiaalin kykyä johtaa sähkövirtaa lävitseen. Sähkönjohtuminen tapahtuu atomitasolla, joten sitä ei voi nähdä, mutta se on välttämätöntä nyky-yhteiskunnassa. Sähkönjohtavuuden suuruus riippuu materiaalin atomirakenteesta eli siitä, miten helposti sähkövirta kulkee materiaalin läpi. Kun elektronit ovat tiukasti atomissa kiinni, niin sitten sähkönjohtavuus on pienempi. Johtavuus on puolestaan sitä suurempi, mitä löyhemmässä elektronit voivat materiaalissa liikkua ja siten virta voi kulkea nopeasti ja helposti materiaalin pinnalla. [12]

3.1 Perkolaatio

Perkolaatiokynnyksellä tarkoitetaan komposiittimateriaalissa, tässä tapauksessa elastomeerin ja jonkin johtavan täyteaineen seoksessa, sellaista yksittäistä täyteaineen pitoisuutta tilavuusprosentteina, jolla komposiitti alkaa johtaa sähköä. Kun perkolaatiokynnyks on saavutettu, johtavaa täyteainetta on niin, että se muodostaa johtavan radan läpi materiaalin. Perkolaatiota on usein tutkittu materiaalien ominaisvastusta mittaamalla. Ausanio et al. ovat tehneet tutkimusta komposiiteista, joissa on elastomeerimatriisi ja johtavia partikkeleita. Joitain vuosikymmeniä sitten polymeerikomposiittien, joissa oli johtavia hiilikuituja tai metallipulveria, sähkönjohtavuutta tutkittiin sekä täyteaineiden pitoisuuden että ulkoisen venymän funktiona. Viime aikoina tutkimukset ovat keskittyneet lisääntyvissä määrin komposiittimateriaaleihin, jotka ovat muodostuneet johtavista partikkeleista ilman merkittävää muodon anisotrooppisuutta ja partikkelit ovat jakautuneet elastiseen eristävään matriisiin tasaisesti. [13]

Ausanio et al. suorittivat mittaukset tutkimuksessaan kuvaamaan ominaisvastuksen käyttäytymistä johtavien täyteaineiden tilavuusosien funktiona näytteissä. He tutkivat komposiitteja, joissa oli nikkeli-partikkeleita eristävässä elastomeerimatriisissa. Ottaen huomioon rakennemuutokset suhteessa erilaisiin metallitäyteaineiden prosenttiosuuksiin, edellytyksen metallipartikkelien yhtenäiselle hajaantumiselle sekä suhteessa aikaisempiin teoreettisiin ja kokeellisiin tutkimuksiin, ominaisvastuksen kvalitatiivinen käyt-

täytyminen nikkeli­partikkelien pitoisuuden funktiona voidaan ennustaa [13]. Kuvassa 3.2 on esitetty ominaisvastuksen käyttäytymistä sähkö­johtavien partikkelien tilavuusosuuden kasvaessa [14].



Kuva 3.2. Sähkö­johtavista partikkeleista koostuvan verkkorakenteen muodostuminen komposiitissa sähkö­johtavien partikkelien tilavuusosuuden kasvaessa [14].

Alhaiset täyteainepartikkelipitoisuudet vastaavat eristävää tilaa, koska nikkeli­partikkelit ovat etäällä toisistaan, jolloin ei synny johtavia ratoja ja ominaisvastuksen voidaan olettaa olevan suhteellisen vakio. Nostamalla täyteainepitoisuutta, partikkelien läheisyys mahdollistaa tunneloitumisen ja/tai hoppingin lähimpien partikkelien välillä, jolloin perkolaatiokynnys on saavutettu ja ominaisvastuksen tulisi vähentyä asteittain. Perkolaatiokynnyksen yläpuolella johtava rata partikkelien välillä on muodostettu, komposiitti on nyt johtava ja ominaisvastuksen oletetaan tulevan taas lähes vakioksi. [13]

3.2 Tunneloituminen

Tunneloituminen on mikroskooppinen kvanttimekaniikan ilmiö, jossa hiukkanen tunkeutuu potentiaaliesteiden läpi. Tämän potentiaaliesteen oletetaan olevan korkeampi kuin hiukkasen kokonaisenergian ja siksi tämänkaltainen liike ei ole mahdollinen klassisen dynamiikan laissa ja siten mahdotonta. Koska puhtaasti kvanttimekaniikan käsitteet ovat keskeistä ilmiölle, kvanttimekaaninen tunnelointi toimii yhtenä ratkaisevista ominaispiirteistä sekä kvanttimekaniikassa ja aineen hiukkanen-aalto kaksinaisuudessa. [15]

Kvanttimekaniikan luonteen vuoksi, kokeelliset havainnot tunneloitumisesta antavat vahvaa näyttöä kvanttimekaniikan teoriasta itsestään. Tämä on yksi monista syistä, että kvanttimekaaninen tunnelointi on yksi tutkituimpia ilmiöitä. Muita nimiä tälle ilmiölle ovat aalto-mekaaninen tunnelointi ja tunneli-ilmiö. Tunneloituminen on keskeistä useissa fysikaalisissa ilmiöissä, kuten radioaktiivinen hajoaminen, ja tärkeissä sovelluksissa, kuten diodi ja tunnelointimikroskoopi. [15]

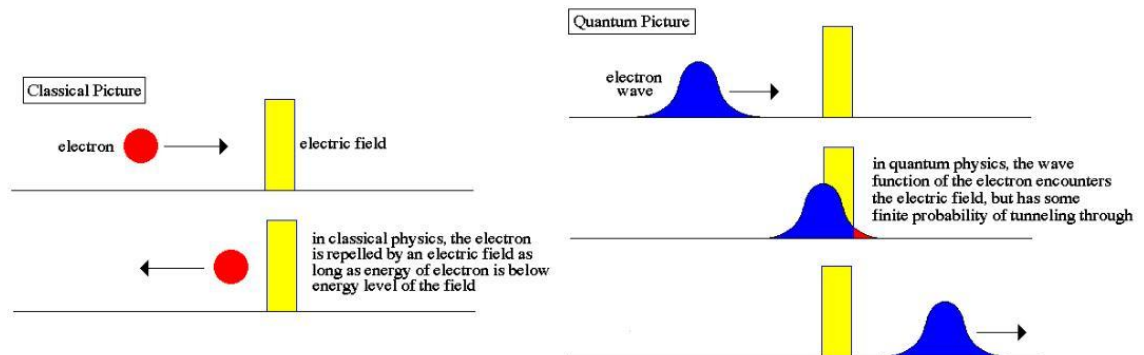
Kvanttimekaanisen tunneloitumisen idea voidaan kuvata yksinkertaisella kuvalla, jossa hiukkaset, kuten elektronit, fotonit, atomit ja niin edelleen voivat ylittää vuoren, vaikka niillä ei ole energiaa nousta sen yli. Hiukkasten sanotaan menevän, tunneloituvan, vuoren läpi. Kuitenkaan nämä vuoret eivät ole materiaalia, jota voisi kaivaa. Vuoret ovat potentiaalienergiaesteitä, joiden läpi perinteiset hiukkaset ei voi mennä. [15]

Potentiaalivuoren kuva tulee erityisesti klassisesta mekaniikasta, jossa hiukkasen sijainti ja nopeus tiedetään tarkalleen jokaisena ajanhetkenä. Koska partikkelilla voidaan olettaa olevan vähemmän energiaa kuin se tarvitsisi ylittääkseen ison esteen, se alkaa liikkua taaksepäin lisäten nopeutta koko ajan. Kvanttimekaniikka itse asiassa ennustaa, että mikä tahansa partikkeli voi tunneloitua minkä tahansa esteen läpi, mutta todennäköisyys tälle on yksinkertaisesti pienempi suuremmilla esteillä. Kvanttimekaniikka ennustaa, että hiukkasella on äärellinen todennäköisyys näkyä toisella puolella mitä tahansa fyysisistä estettä, riippumatta esteen korkeudesta tai leveydestä. [15]

Yleisesti ottaen partikkelin voi löytää mistä tahansa paikasta, vaikka sen energia olisi vähemmän kuin perinteisesti sen tarvitsisi luovuttaa ollakseen jossakin paikassa. Vaikka tämä onkin ristiriidassa klassisen mekaniikan kanssa, kvanttimekaniikka perustelee sen teorialla materiaalin aaltomekaanisesta käsittelystä. Toisin sanoen se ajattelee partikkeleilla olevan ominaisuuksia, jotka muistuttavat sekä pisteitä että aaltoja ja tätä kutsutaan myös materiaalin aalto-hiukkasen kaksinaisuudeksi. [15]

Tunneloituminen on siis seurausta materiaalin aalto-hiukkasen kaksinaisuudesta ja selitetään usein käyttämällä Heisenbergin epävarmuus-periaatetta. Vaikka kvanttimekaniikka ravisuttaa toisinaan järjellistä vaistoa, on kuitenkin löydetty tapoja tulkita näitä ilmiöitä ja tapahtumia. Heisenbergin epävarmuusteoria on keskeinen käsitteelliselle tavalle ymmärtää kvanttimekaniikkaa. Siinä määritellään teoreettinen raja siitä, miten tarkasti voimme tietää partikkelin sekä sijainnin että liikemäärän tai energian ja ajan. Tätä ideaa on usein käytetty selittämään tunneloitumisen ilmiötä. [15]

Epävarmuusteoria ennustaa, että pienen hetken hiukkanen voi lainata energiaa systeemiltä, jossa se voi hypätä vuoren yli. Toisin sanoen partikkelilla voi hetkellisesti olla enemmän energiaa kuin voidaan olettaa, koska on mahdollista vain rajallisesti teoriassa tietää hiukkasen energian. Kuvassa 3.3 on kuvattu tunneloitumisen ilmiötä. [15]



Kuva 3.3. Kuvassa vasemmalla on klassisen mekaniikan mukainen kuva elektronin palautumisesta takaisinpäin ja oikealla kvanttimekaniikan mukainen kuva, kuinka elektroniaalto ylittää esteen [16].

Vasemmalla kuvassa 3.3 on elektroni lähestymässä sähkökenttää ja klassisen mekaniikan mukaan sähkökenttä hylkii elektronia niin kauan, kun elektronilla on pienempi energia kuin sähkökentällä. Kuvassa oikealla kuvataan elektroniaallon törmäystä sähkökenttään kvanttimekaniikan näkökulmasta, jonka mukaan elektroniaalto voi tunneloitua kentän läpi äärellisellä todennäköisyydellä, vaikka aallon energia onkin pienempi kuin sähkökentän. [16]

3.3 Hopping-johtavuus

Hopping-johtavuudesta voitaisiin vapaasti suomentaen käyttää myös sanaa hyppäys- tai hyppyjohtavuus. Hopping-johtavuutta esiintyy erityisesti komposiittimateriaaleissa, joissa on elastomeerimatriisissa johtavia täyteaineita, kuten erilaisia metallipartikkeleita. Psarras on tutkinut hopping-johtavuutta, varauksenkuljettajia sekä niiden ominaisuuksia ja varauksen kulkeutumisen mekanismeja tällaisissa komposiiteissa. Jos metallipartikkelit eivät ole kosketuksissa toisiinsa metalli-eriste-komposiitissa, tarvitaan välttämättä ylimääräistä energiaa tuottamaan positiivisesti ja negatiivisesti varautuneita pareja, jolloin sähkövaraus voi kulkeutua puolelta toiselle tehden komposiitista samalla sähköä johtavan. Toisaalta jos johtavat partikkelit ovat kosketuksissa toisiinsa eristävässä polymeerikerroksessa eli matriisissa, perkolaatoradan pitäisi kulkea läpi koko systeemin ja näin metallisen johtavuuden tulisi toteutua. [17]

Psarraksen tutkiessa polymeeri-metallipartikkelisysteemien sähkönjohtumisilmiötä perkolaatiokynnystä alemmilla konsentraatioilla johtavia partikkeleita, löydettiin kaksi eri-

laista hopping-mallia. Mallit ovat muuttuvan tason hopping-malli (VRH- The Variable Range Hopping) ja satunnainen vapaan energian valli (The Random Free-Energy Barrier), jota kutsutaan myös symmetriseksi hopping-malliksi. Termi hopping viittaa äkkinäiseen varauksenkuljettajan siirtymiseen yhdestä pisteestä toiseen, viereiseen pisteeseen, ja yleisesti ottaen hopping sisältää sekä hypyn yli potentiaalivallin että kvanttimekaanista tunneloitumista. [17]

Sähkönjohtumisen lämpötilariippuvuus sekä sisäisen varauksen kulkeutumismekanismi amorfisessa ja epäjärjestäytyneessä materiaalissa voidaan kuvata muuttuvan tason hopping-mallin, eli VRH-mallin avulla. VRH-mekanismi on fononin avustama varauksenkuljettajien liikeprosessi. Varauksenkuljettaja liikkuu, eli hyppää, paikalliselta tasolta läheiselle erilaisen energian paikalliselle tasolle tai paikalliselle tasolle, jolla on samanlainen energia, mutta avaruudellinen ero alkuperäisestä paikasta. VRH-mallin kuvausta voidaan pitää yhtä käyttökelpoisena varauksenkuljettajille kuin elektroneille, aukoille, polaroneille ja bipolaroneillekin. [17]

Satunnainen vapaan energian valli-malli, jota kutsutaan myös symmetrisen hyppelyn malliksi, kuvaa taajuusriippuvaista johtuvuutta, yli laajan taajuusalueen, epäjärjestäytyneissä kiinteissä aineissa vakio- lämpötilassa. Tässä mallissa oletetaan, että vuorovaikuttamattomat varauksenkuljettajat pysyvät minimienergian puolella. Joskus varauksenkuljettajat hankkivat ympäristöstään riittävän energian ylittää energiavalli ja hyppävät lähinaapurin paikalle. Termi symmetrisen tulee siitä, että hyppytaso on sama eteenpäin ja taaksepäin energiavallin yli. Satunnaisen vapaan energian valli-mallin on todettu olevan tutkimusten perusteella yhteensopiva monille epäjärjestäytyneille kiinteille aineille. [17]

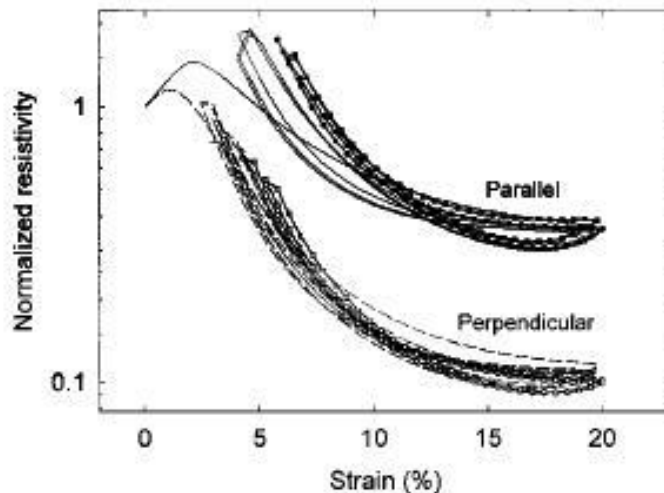
3.4 Venytyksen vaikutus

L. Flandin et al. ovat tutkineet venymän vaikutusta etyleeni-oktaanielastomeerin ja johtavien hiilikuitujen komposiittien ominaisuuksiin. Tutkimuksessa arvioitiin näiden komposiittien sähköisiä ja mekaanisia ominaisuuksia kolmella eri täyteaineella. Etyleeni-oktaania sisältävät elastomeeriset materiaalit ovat kaupallistuneet ja ovat olleet lukuisien tutkimuksien aihe pelkkinä, täyteettöminä polymeereinä, mutta kuitenkin hyvin vähän tiedetään niiden mekaanisista ja sähköisistä ominaisuuksista vahvistettaessa johtavilla täyteillä. [18]

Kaksiosaisten sekoitusten sähköominaisuudet ovat vahvasti riippuvaisia mikrorakenteesta. Erityisesti dispersioaste, täyteaineiden geometria sekä täyte- täyte ja täytematriisi vuorovaikutukset vahvasti vaikuttavat komposiittiraaka-aineiden sähköominaisuuksiin. Ulkoiset muuttujat kuten lämpötila ja mekaaninen venytys voivat merkittävästi vaikuttaa komposiitin mikrorakenteeseen ja siten makroskooppiseen johtokykyyn. Jos sähkönjohtokyvyn ja ulkoisen muuttujan välillä on yksinkertainen suhde, komposiitilla

on potentiaalisia sovelluksia anturina. Tutkimuksessa tutkittiin myös komposiitin mekaanista käyttäytymistä täyteaineiden funktiona, mutta suurin mielenkiinto kohdistui ominaisvastuksen muutoksiin yksiakiaalisen venytyksen vaikutuksesta. Sähköisiä ja mekaanisia ominaisuuksia analysoitiin tarkoituksena rinnastaa makroskooppinen käyttäytyminen mikrorakenteessa tapahtuvien ilmiöiden kanssa. [18]

Tutkimuksessa huomattiin, että täyteaineet dispergoituivat hyvin elastomeerimatriisiin. Tutkimuksessa kävi ilmi myös, että kaikilla tutkituilla komposiiteilla oli ohmista käyttäytymistä koko virta-asteikolla, jota käytettiin mittaamaan sähköisiä ominaisuuksia. Tämä lineaarinen sähköinen käyttäytyminen viittaa siihen, että sähkönjohtava linja oli olemassa kyseisissä materiaaleissa ja siihen, ettei se muuttunut jännitteen käytöstä. Tutkimuksessa havaittiin, ettei venytys vaaranna ohmista käyttäytymistä. Kuvassa 3.4 on esitetty Flandin et al. tutkimustuloksia. [18]



Kuva 3.4. Flandinin et al. tutkimustuloksia jaksoittaisesta venytyksestä kohtisuoraan (perpendicular) ja materiaalin suuntaisesti(parallel) [18].

Kuvasta 3.4 voidaan nähdä kuinka jaksoittainen venytys niin kohtisuoraan kuin samansuuntaisestikin alentaa materiaalin ominaisvastusta huomattavasti. Venytys vähentää materiaalin paksuutta ja lisää partikkelien osumista toisiinsa tuomalla niitä lähemmäs toisiaan. Tämä laskee ominaisvastusta molempiin suuntiin ja lisäsi sähkönjohtavuutta. Suureksi osaksi venyttämällä aikaansaadut yhteydet katosivat, kun paine poistettiin, mutta kuitenkin kun venytystä jatkettiin jaksoittain, pysyviä muutoksia ilmeni ja samalla ominaisvastus laskee asteittaisesti. Tutkimuksessa ominaisvastus saatiin pienemmään jopa puoleen alkuperäisestä arvostaan venyttämällä. [18]

4. TÄYTEAINEET

Kumit sisältävät elastomeerien lisäksi paljon seosaineita, joita ovat muun muassa lisäaineet, lujitteet, pehmittimet, vulkanointiaineet sekä suoja-aineet. Tärkein seosaineryhmä on lisäaineet ja lujitteet, joilla vaikutetaan ensisijaisesti kumiin ominaisuuksiin. Lisäaineet ovat kiinteitä, kumiin liukenemattomia jauheita ja niiden koko on 20–1000 nm:n välillä. 20–50 nanometrin hiukkaset ovat lujittavia, aktiivisia täyteaineita, jotka parantavat kumin mekaanisia ominaisuuksia, kuten vetolujuus ja kulumiskestävyys. Yli 50 nm:n hiukkasia pidetään passiivisina lisäaineina ja ne ovat melko inerttejä ja niitä käytetäänkin alentamaan valmistuskustannuksia.[4]

Kumeissa käytettävät pehmittimet helpottavat sekoitusprosessia, joka vaatii kohtalaisen paljon energiaa ilman näitä lisäaineita. Pehmittimet ovat viskooseja nesteitä tai kiinteitä, vahamaisia aineita. Pehmittimet lisäävät vulkanoimattoman kumin plastisuutta ja vulkanoidun kumin pehmeyttä parantaen samalla sen kylmänkestävyyttä. Vulkanointiaineista tärkeimmät ovat rikki ja rikkiä luovuttavat yhdisteet sekä kumeissa, joita ei voi vulkanoida rikillä, käytetään peroksiedeja, metallioksiedeja sekä amiineja. Lisäksi vulkanointiprosessissa käytetään lisäaineita, kuten kiihdyttimiä lyhentämään vulkanointiaikaa ja hidastimia estämään vulkanoitumista kumin sekoitusvaiheessa. Kumiin lisättävät suoja-aineet parantavat kumin kestävyyttä kemiallisia ja biologisia vaikutuksia vastaan. Suoja-aineita ovat muun muassa palonestoaineet, antioksidantit, jotka estävät kaksoissidosten hapettumista, sekä antiotsonantit, jotka estävät otsonin vaikutusta. Kumeihin voidaan lisätä valmistusvaiheessa myös muita seos- ja apuaineita käyttökohteista riippuen.[4]

Jotta elastomeerit saadaan johtamaan sähköä, niihin on lisättävä erilaisia täyteaineita. Seuraavissa kappaleissa on esitelty joitakin yleisiä täyteaineita, partikkeleita sekä hiilen eri muotoja.

4.1 Partikkelit

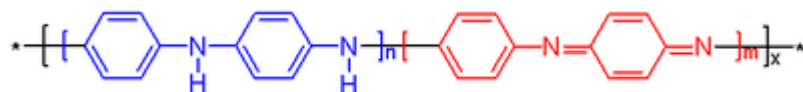
4.1.1 Polyaniliini

Polyaniliini (PANI) on johtava polymeeri, joka kuuluu puolijoustavien sauvapolymeeri-ryhmään. Vaikka se löydettiin jo 150 vuotta sitten, vasta äskettäin tiedeyhteisö on keskittynyt polyaniliiniin sen korkean sähkönjohtavuuden vuoksi. Orgaanisten puolijoh- teiden ja johtavien polymeerien keskuudessa polyaniliini on ainutlaatuinen, koska sen valmistus on helppoa, se on ympäristöystävällinen ja sillä on yksinkertainen saostamis- kemia. Vaikka polyaniliinin valmistaminen on melko helppoa, sen polymeroitumisme- kanismi ja hapettumisreaktio ovat melko monimutkaisia. Koska polyaniliinilla on rikas kemia, se on ollut viimeiset 20 vuotta yksi tutkituimmista polymeereistä. [19]

Aniliini-monomeeristä polymeroitu polyaniliini voi esiintyä joissakin seuraavasta kol- mesta ihanteellisesta hapettumistilasta:

- leucoemeraldine, joka on valkoinen/kirkas ja väritön
- emeraldine, joka on vihreä tai sininen
- pernigraniline, joka on sininen/violetti [19]

Kuvassa 4.1 x kuvaa polymeroitumisastetta (the degree of polymerization = DP) ja n ja m yhdessä kuvaavat polyaniliinin päärakennetta siten, että m ja n yhteenlaskettuna ovat 1. Leucoemeraldinessa n on 1 ja m on 0 ja se on täysin pelkistetty tila. Pernigraniline on täysin hapetettu tila ja siinä n=0 ja m=1 sekä kaikki sidokset ovat imiinisidoksia amii- nisidosten tilalla. Polyaniliinin emeraldine-muotoon, jossa n=m=0,5, viitataan usein Emeraldine base (EB)-termillä. EB-muoto on joko neutraali tai saostettu hapolla pro- tonoidun imiini-typen kanssa. EB-muoto on kaikkein hyödyllisin, koska se on hyvin vakaa huoneenlämpötilassa ja saostamisen myötä emeraldine-suola polyaniliinin muo- doista johtaa sähköä. [19]



Kuva 4.1. Polyaniliinin pää rakenne [20].

Leucoemeraldine ja pernigraniline muodot ovat huonoja sähkönjohteita, vaikka ne saos- tettaisiin hapolla. Polyaniliinin eri hapettumisasteisiin liittyviä värinmuutoksia voidaan käyttää antureissa ja elektrokromisissa, sähköväriilaitteissa. Vaikka värinvaihtelut ovat hyödyllisiä, paras tapa tehdä polyaniliinisensori on luultavasti hyödyntää suuria johta- vuuden vaihteluita eri hapetustilojen tai saostustasojen välillä. [19]

Polyaniliinia on olemassa bulkkifilmeinä ja dispersioissa. Polyaniliinin tärkein ominaisuus on sen sähkönjohtavuus, joka tekee siitä sopivan esimerkiksi sähköisesti johtavien lankojen, antistaattisten pinnoitteiden, elektromagneettisten suojusten ja joustavien elektrodien valmistuksessa. Polyaniliini muiden johtavien polymeerien, kuten esimerkiksi polytiofeeni ja polypyroli, tavoin on erittäin potentiaalinen erilaisissa sovelluksissa keveyden, sähkönjohtavuuden ja kemiallisten ominaisuuksien vuoksi. Polyaniliini on lisäksi verrattain halpaa ja sitä voidaan saostaa hapolla ja jälkimmäisen ominaisuuden vuoksi sitä voidaan käyttää myös kemiallisen höyryn sensoreissa. [19]

Polyaniliinin tavanomainen synteesi, jossa hitaasti liitetään hapetinta monomeeriliuokseen happamissa olosuhteissa, tuottaa mikrometri-mittakaavan pienhiukkasia, joita on hankala prosessoida. Strategiat, kuten polyaniliininanokuitujen bulkkisynteesi, tekevät polymeerin laskeuman ja sekoituksen helpommaksi samalla lisäten potentiaalisia käyttökohteita. Houkuttelevia nykyisiä ja tulevia käyttökohteita polyaniliinille ovat muun muassa sähkökromiset pinnoitukset (värinvaihtavat ikkunat tai peilit), sähkömagneettisten häiriöiden suojustukset, korroosionestopinnoitteet tai polttokennot. [19]

4.1.2 Nikkeli

Nikkeli (lat. *niccolum*) on rautaryhmään ja siirtymämetallien luokkaan kuuluva ferromagneettinen metallinen alkuaine, jonka kemiallinen merkki on Ni ja järjestysluku 28. Nikkelillä on viisi pysyvää isotooppia ja sitä löydetään luonnosta yleensä sulfidim mineraaleista. Nikkeliä esiintyy muun muassa Venäjällä, Uudessa-Kaledoniassa, Australiassa, Kuubassa ja Indonesiassa. Sudburyn alue Ontariossa tuottaa 30 prosenttia maailman nikkeli tuotannosta. Noin 40 prosenttia maailman tunnetuista varoista sijaitsee Siperiassa, Norilskin esiintymässä. Viimeksi merkittävä esiintymä on löydetty Kanadan Labradorista Voisey's Baysta. [21; 22]

Suomessa nikkelimalmia on louhittu Petsamossa Kološjoen kaivoksesta vuosina 1937–1944, Leppävirran Kotalahdessa 1957–1987, ja nykyisin vuonna 1970 perustetussa Hituran kaivoksessa Nivalassa. Sotkamossa Talvivaaran kaivoksen merkittävän nikkeli-esiintymän jalostamiseksi on rakennettu viimeksi laitoksia ja infrastruktuuria. Suomessa nikkeliä jalostaa venäläiseen konserniin MMC Norilsk Nickeliin kuuluva Norilsk Nickel Harjavalta Oy, jonka laitokset sijaitsevat Harjavallan Suurteollisuuspuistossa. Metallisen nikkelin lisäksi laitoksilla valmistetaan erilaisia nikkelin suoloja, kuten nikkelisulfaattia, nikkelihydroksidia ja nikkelihydroksikarbonaattia. [22]

Nikkeli kestää hyvin syövyttäviä aineita, minkä vuoksi monia metalliesineitä yleensä nikkeloitetaan. Nikkeli sopii muutenkin hyvin erilaisiin metalliseoksiin ja sitä käytetään myös akuissa sekä katalyyttinä. Ruostumattoman teräksen valmistuksessa käytetään nikkeliä ja sitä on käytetty myös aseellisuudessa. Jotkin nikkeliä sisältävät seokset ovat niin kutsuttuja muistimetalleja. Meteoriteissa on raudan ohella nikkeliä ja siksi meteorittien raudasta on aikoinaan valmistettu työkaluja ja aseita. [23] Taulukossa 4.1. on esitetty nikkelin fysikaalisia ominaisuuksia [24].

Taulukko 4.1 Nikkelin fysikaalisia ominaisuuksia [24]

Järjestysluku	28
Luokka	Siirtymämetalli
Tiheys, kg/m ³	8,908×10 ³
Kovuus, Mohsin asteikko	4,0
Väri	Metallinharmaa
Olomuoto	Kiinteä
Sulamispiste, °C	1455
Kiehumispiste, °C	2810
Höyrystymislämpö, kJ/mol	377,5
Sulamislämpö, kJ/mol	17,48
Lämmönjohtavuus, W/(mK)	90,9
Resistiivisyys, Ωm	6,84×10 ⁻⁸

Nikkeli on terveyden kannalta hyvin haitallinen. Nikkelipölyn hengittäminen saattaa aiheuttaa hengitysteiden syöpiä ja höyrynä eli nikkelikarboonylinä se on tappavaa pieninäkin annoksina. Nikkelille allergisoituminen on hyvin yleistä ja siksi EU:n nikkelidirektiivi rajoittaa nikkelin käyttöä esimerkiksi koruissa ja napeissa. Toisaalta ihmiselämä tarvitsee nikkeliä, mutta vain hyvin vähän. Sitä saadaankin ravinnon mukana esimerkiksi eräistä papulajeista ja teestä. [23]

Kuten edellä esitetystä taulukosta voidaan lukea, nikkelin kovuus Mohsin asteikolla on 4 ja tiheys 8,908×10³ kg/m³ ja se on väriltään metallinharmaa. Sen olomuoto on kiinteä ja kiderakenne pintakeskinen kuutiollinen, sulamispiste nikkelillä on 1455 °C ja kiehumispiste 2810 °C. Nikkelin lämmönjohtavuus on 82 W/mK ja resistiivisyys 6,84×10⁻⁸ Ωm [21; 25]

4.1.3 Hopea

Hopea (lat. argentum) on siirtymäalkuaineisiin kuuluva metallimainen alkuaine, jonka kemiallinen merkki on Ag ja se on myös jalometalli. Puhdas hopea on valkoista, kauniisti kiiltävää metallia, joka on kultaa kovempaa, mutta kuparia pehmeämpää. Merkittäviä hopean esiintymisalueita ovat muun muassa Aasiassa Filippiineillä, Afrikassa Sambiassa, Amerikassa Perussa ja Meksikossa sekä Euroopassa Puolassa ja Ruotsissa. [11; 26]

Hopea on niin sanottu muinaismetalli ja se on kullan tavoin ollut tunnettu jo inhimillisen kulttuurikehityksen varhaiskautena, joten sen tarkkaa löytöajankohtaa ei tunneta. Hopean voidaan arkeologisten löytöjen perusteella olettaa löytyneen noin 5 000 vuotta sitten, siis pari tuhatta vuotta kullan jälkeen. Tähän on todennäköisesti syynä se, että hopeaa on harvemmin vapaana luonnossa kuin kultaa. Ikivanhoja tunnettuja hopeakavoksia ovat Salcedo ja San José Perussa, Etelä-Amerikassa. Kreikkalaiset ja roomalaiset käyttivät tuhansia orjia hopeamalmin louhimiseen. [26]

Olympialaisissa ja useissa muissa urheilukilpailuissa hopeamitali on toinen palkinto ja hopea on myös yksi yleisimmistä korumetalleista. Hopeaa käytetäänkin muun muassa valokuvauksessa, koruissa, kolikoissa, aterimissa, peileissä ja elektronisten laitteiden komponenteissa. Hopeaa käytetään tavallisimmin seoksena, jossa on joko 83 % tai 92,5 % hopeaa ja loput kuparia ja hopeaesineisiin lyötävissä leimoissa materiaalin hopeapitoisuus ilmaistaan promilleina, esimerkiksi 830 tai 925. Seosta, jossa hopeaa on 92,5 %, kutsutaan sterling-hopeaksi. Seoksessa käytetään kuparia, koska se lujittaa metalliseosta ja halvempaan aineeseen laskee seoksen hintaa. [26] Taulukossa 4.2 on taulukoitu hopean fysikaalisia ominaisuuksia [27].

Taulukko 4.2 Hopean fysikaalisia ominaisuuksia [27]

Järjestysluku	47
Luokka	Siirtymämetalli
Tiheys, kg/m ³	10,49×10 ³
Kovuus, Mohsin asteikko	2,5
Väri	Kiiltävän valkoinen
Olomuoto	Kiinteä
Sulamispiste, °C	961,8
Kiehumispiste, °C	2162
Höyrystyslämpö, kJ/mol	258
Sulamislämpö, kJ/mol	11,28
Lämmönjohtavuus, W/(mK)	429
Resistiivisyys, Ωm	1,59×10 ⁻⁸

Taulukosta voidaan katsoa, että hopealla on hyvin alhainen resistiivisyys, $1,59 \times 10^{-8} \Omega\text{m}$, ja hopean lämmönjohtavuus on 429 W/mK . Hopean kovuus on 2,5 Mohsin asteikolla ja tiheys $10,49 \times 10^3 \text{ kg/m}^3$. [25]

4.1.4 Kupari

Kupari (lat. cuprum), vanhalta suomalaiselta nimeltään vaski, on alkuaine, jonka kemiallinen merkki on Cu ja se kuuluu metallien ryhmään. Kemiallisen määritelmän mukaan se on jalometalli, mutta tavanomaisessa kielenkäytössä sitä ei sellaiseksi useinkaan mielletä. Kupari on punaruskeaa, venyvä, pehmeä ja sitkeä metallia. Maankuorella kuparia on keskimäärin noin 0,07 promillea eli 70 grammaa tonnissa. [11]

Kupari on myös ravitsemuksellinen hivenaine, jota elimistö tarvitsee entsyymituotantoon. Hyviä kuparin lähteitä ravinnossa ovat muun muassa maksa ja sisäelimet, täysjyväviljatuotteet, peruna, pähkinät, palkokasvit sekä äyriäiset. Kupari on kaikelle elämälle välttämätön aine, sillä toistakymmentä tärkeää entsyymiä on riippuvaisia siitä, vaikka suurina pitoisuuksina kupari onkin myrkyllistä. [28]

Kuparia esiintyy monissa malmeissa, kuten kuparikiisussa ja niistä tärkeimmät malmit ovat sulfideja, oksideja ja karbonaatteja. Joskus kuparia voi löytää luonnostakin metallisena, vapaana alkuaineena. Suuria kupariesiintymiä on Yhdysvalloissa, Kanadassa, Chilessä, Perussa, Sambiassa ja Kinshasan Kongossa. [29]

Jo 5000 vuotta sitten huomattiin, että kuparia voi vahvistaa lisäämällä siihen kolmas osatina. Tämä metalliseos, lejeerinki, on puhdasta kuparia vahvempaa ja sitä kutsutaan myös pronssiksi. Pronssista alettiin valmistaa erilaisia teräaseita, joiden terän sai teroitettua hyvin teräväksi. Kuparista on valmistettu aseita, koruja ja työkaluja jo ainakin 8000 vuotta. [29] Kuparin fysikaalisia ominaisuuksia on esitelty taulukossa 4.3 [30].

Taulukko 4.3 Kuparin fysikaalisia ominaisuuksia [30]

Järjestysluku	29
Luokka	Metalli
Tiheys, kg/m^3	$8,96 \times 10^3$
Kovuus, Mohsin asteikko	3,0
Väri	Metallisen ruskea
Olomuoto	Kiinteä
Sulamispiste, °C	1084,62
Kiehumispiste, °C	2562
Höyrystymislämpö, kJ/mol	300,4
Sulamislämpö, kJ/mol	13,26
Lämmönjohtavuus, W/(mK)	401
Resistiivisyys, Ωm	$1,678 \times 10^{-8}$

Kupari on ainoa tekninen metalli, jota käytetään merkittävässä määrin myös seostamattomana. Useimmiten motiivina kuparin käytölle pidetään sen erinomaista sähkön- tai lämmönjohtavuutta tai sen korroosionkestävyyttä. Tärkein kuparin käyttäjä on nykyisin elektroniikkateollisuus, ja kuparin hinta onkin ollut viime vuosina nousussa. Messinkiä saadaan lisäämällä sinkkiä kupariin ja siihen voidaan lisätä toisinaan myös nikkeliä. [29]

Kupari on kemiallisesti varsin passiivinen metalli, joten se ei reagoi veden eikä useimpien happojen kanssa. Ilman hapen kanssa kupari reagoi hitaasti niin, että sen pinnalle muodostuu hyvin ohut tumma kuparioksidikerros, joka hiilidioksidin vaikutuksesta muuttuu aikaa myöten vihreäksi kuparikarbonaatiksi eli niin kutsutuksi patinaksi (CuCO_3). Toisin kuin rauta, joka saattaa ruostua kokonaan, kupari hapettuu ainoastaan kappaleen pinnalta, ja sen pinnalle syntynyt oksidi- tai karbonaattikerros suojaa sitä hapettumasta syvemmältä. Kuparin tiheys on $8,96 \times 10^3 \text{ kg/m}^3$, kovuus Mohsin asteikolla 3, lämmönjohtavuus 401 W/mK ja resistiivisyys $1,678 \times 10^{-8} \text{ }\Omega\text{m}$, kuten taulukossa 4.3 on kerrottu. [11; 25]

4.1.5 Alumiini

Alumiini (lat. aluminium) on alkuaineiden jaksollisen järjestelmän kolmanteen pääryhmään kuuluva metalli ja sen kemiallinen merkki on Al. Sitä on noin 8 % maankuoressa, jossa se on kolmanneksi yleisin alkuaine hapen ja piin jälkeen ja samalla yleisin metalli. Runsaasta esiintyvyydestään huolimatta se on tullut tunnetuksi vasta 1800-luvulla, sillä se esiintyy luonnossa ainoastaan yhdisteinä ja vasta elektrolyysin keksiminen teki mahdolliseksi eristää sitä vapaana alkuaineena. Alumiinin merkittävimpiä esiintymisalueita on Kiinassa, mutta maailman suurin alumiinin tuottaja on venäläinen United Company RUSAL. [31] Alumiinin fysikaalisia ominaisuuksia on taulukossa 4.4 [32].

Taulukko 4.4 Alumiinin fysikaalisia ominaisuuksia [32]

Järjestysluku	13
Luokka	Metalli
Tiheys, kg/m^3	$2,7 \times 10^3$
Kovuus, Mohsin asteikko	2,75
Väri	Hopeinen
Olomuoto	Kiinteä
Sulamispiste, °C	660,32
Kiehumispiste, °C	2467
Höyrystymislämpö, kJ/mol	294
Sulamislämpö, kJ/mol	10,71
Lämmönjohtavuus, W/(mK)	237
Resistiivisyys, Ωm	$2,655 \times 10^{-8}$

Alumiini kestää melko hyvin ilman ja veden vaikutusta eikä siis ole altis korroosiolle, siksi sitä käytetäänkin usein teräksen sijasta. Alumiinin korroosiokestävyys perustuu sen pintaan muodostuvaan suojaavaan oksidikerrokseen. Alumiinin pinta siis hapettuu ja pintaan muodostunut tiivis oksidikerros suojaa alempia kerroksia korroosiolta. Alumiinilla on erittäin hyvä sähkönjohtokyky ja sen hyvää lämmönjohtavuutta hyödynnetään etenkin elektroniikkateollisuudessa. Alumiinin etuja ovat lisäksi hyvä lujuus suhteessa painoon. Kuten taulukossa 4.4 on kerrottu, alumiinin tiheys on $2,70 \times 10^3 \text{ kg/m}^3$, minkä johdosta alumiinia kutsutaan titaanin ja magnesiumin tavoin kevytmetalliksi. Taulukosta 4.4 voidaan lukea, että alumiinin kovuus on Mohsin asteikolla 2,75, resistiivisyys $2,655 \times 10^{-8} \Omega\text{m}$ ja lämmönjohtavuus 237 W/mK . [11;25;31]

Alumiinia käytetään usein seoksena muiden aineiden kanssa ominaisuuksien parantamiseksi. Alumiini sitoutuu epämetalleihin kovalenttisillä sidoksilla, minkä vuoksi esimerkiksi alumiinioksidi reagoi sekä vahvojen happojen että vahvojen emästen kanssa. Yksi tärkeistä alumiiniyhdisteistä on alumiinioksidi eli alumina, mineraalinimeltään korundi, jota käytetään hionta-aineena. Toinen tärkeä yhdiste on paperiteollisuudessa käytetty alumiinisulfaatti. Savi ja kaoliini koostuvat pääosin alumiiniyhdisteistä. Teollisiin tarkoituksiin sähköjohdoissa käytetään puhdasta alumiinia, joka on varsin pehmeää. Pehmeiden vuoksi koneiden ja laitteiden valmistusmateriaaleina käytetään seostettua alumiinia, kuten silumiini, parempien lujuusominaisuuksien vuoksi. Silumiini on alumiinin ja piin yhdiste. Lentokoneissa on duralumiinin keksimisestä 1920-luvulta alkaen, käytetty paljon ohuita alumiinilevyjä ja alumiinista koneistettuja rakenteita, joilla pyritään aikaansaamaan luja ja kevyt rakenne. Duralumiini koostuu pääosin alumiinista ja kuparista. [31]

Nykyisin alumiini on hyvin yleisesti käytetty metalli, jonka keveys ja lujuus tuovat merkittäviä säästöjä muun muassa kuljetusteollisuudessa. Alumiinin kanssa valmistusmateriaalina kevytrakenteissa ja veneissä kilpailevat myös kuitulujitetut komposiitit, kuten muovi- tai puukomposiitit. Erilaisten moottoreiden ja vaihteistojen kuoret tai rungot on monesti valmistettu alumiinista valamalla. Moottorin jäähtytyksen kannalta suurenä etuna on alumiinin hyvä lämmönsiirtokyky. Alumiinia käytetään myös erilaisissa elintarvikepakkauksissa, kuten esimerkiksi virvoitusjuomatölkit, jolloin on myös kyse painon minimoinnista käsin kuljetettavassa tuotteessa. Toimistosisustuksessa alumiinia käytetään esimerkiksi kotelolistoina, joiden alla johdetaan muun muassa sähkökaapeleita. Myös elintarvikkeissa käytetään alumiiniyhdisteitä lisä- ja apuaineina. [31]

4.2 Hiilen eri muodot

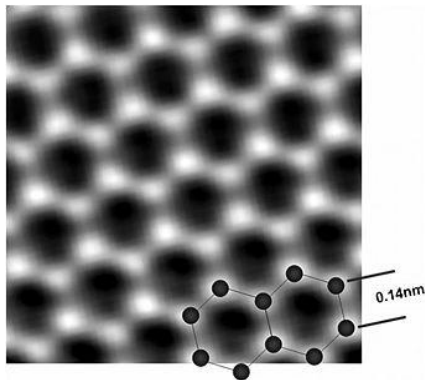
Hiilellä on monia erilaisia muotoja, allotropioita, jotka on taulukoitu alapuolelle taulukoon 4.5. Seuraavissa kappaleissa on esitelty joitakin tärkeimpiä hiilen muotoja.

Taulukko 4.5 Hiilen allotropiat [33]

Muoto	Allotropia
sp^3	Timantti (kuutiollinen), Lonsdaleite (heksagoninen timantti)
sp^2	Grafeeni, Grafiitti, Fullereeni, Nanoputki, Lasihiili
sp	Lineaarinen kolmoissidoshiili
sp^2/sp^3 sekoitettu	Amorfinen hiili, Hiilinanovahto/-massa
Muut muodot	C_1, C_2, C_3, C_8
Yhdistetyt	Valkoinen hiili, Aktiivihiihi, Hiilimusta, Puuhiili, Hiilikuitu

4.2.1 Grafeeni

Grafeeni on yksi hiilen allotrooppisista muodosta ja se koostuu yhdestä kerroksesta toisiinsa sitoutuneista sp^2 -hybridisoituneista hiiliatomeista. Grafeenia kutsutaan joskus myös grafiiniksi ja se löydettiin vuonna 2004 Manchesterin yliopistossa, Isossa-Britanniassa. Grafeenia voidaan kuvata atomimittakaavassa tasomaiseksi, hunajakennon tai kananverkon näköiseksi kristalliristikoksi. [34] Kuva 4.6 esittää grafeenia TEM:lla otetussa kuvassa, jossa voi nähdä hiili-hiili-sidoksen pituuden olevan 0,14 nm [35].



Kuva 4.6. TEM:lla otettu kuva grafeenista [35].

Grafeeni on joidenkin hiilen muiden allotropioiden perusosa, kuten esimerkiksi grafiitti, hiilinanoputket ja fullereenit. Grafeeni on puolimetalli tai nolla-gapin puolijohde ja tutkimukset ovat osoittaneet, että sillä on huomattavan korkea elektronien liikkuvuus huoneenlämpötilassakin. Grafeenin on tutkittu olevan yksi vahvimmista materiaaleista. Sen korkean sähkönjohtavuuden ja optisen läpinäkyvyyden ansiosta se on hyvä ehdokas

läpinäkyville johtaville elektrodeille, joita käytetään muun muassa kosketus- ja nesteki-denäytöissä, orgaanisissa aurinkokennoissa sekä orgaanisissa valodiodeissa. [34]

Vuoden 2010 fysiikan Nobel-palkinnon ovat saaneet grafeenin tutkijat ja kehittäjät professorit Andre Geim sekä Konstantin Novoselov, jotka työskentelevät Manchesterin yliopistossa. Professorit aloittivat tutkimuksensa erottamalla grafiitista tavallisella teipillä grafeenilevyjä, joista he edelleen irrottivat ohuempia levyjä. Vuodesta 2004 he ovat päässeet tutkimaan grafeenin fysikaalisia ominaisuuksia ja nykyään grafeenia tutkitaan useissa laboratorioissa. [36]

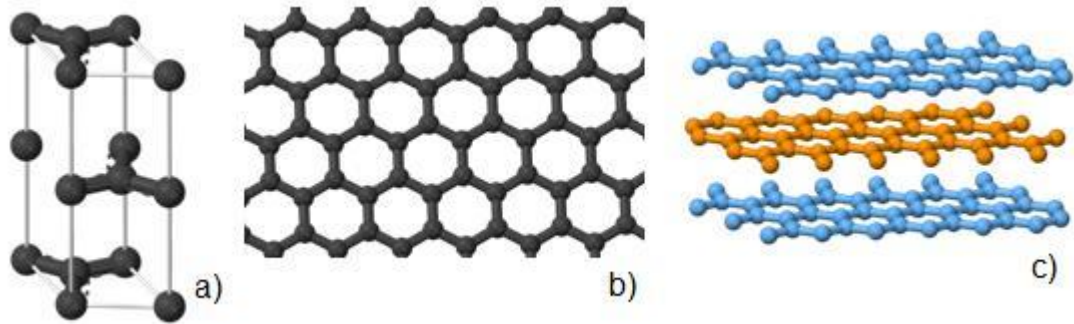
4.2.2 Grafiitti

Grafiitti on hiilen yleisin ilmenemismuoto ja sitä esiintyy muun muassa Sri Lankassa, Ukrainassa ja Madagaskarissa. Se on kidejärjestelmältään heksagoninen, sen kiteet ovat kuusikulmaisen levyn muotoisia ja se on väriltään tummanharmaa, pehmeä ja tahraava mineraali, joka on puhdasta hiiltä. Grafiitti johtaa hyvin sähköä ja sitä käytetään muun muassa elektrodimateriaalina, voiteluaineena, lyijykynän lyijynä ja ydinreaktoreiden hidastinaaineena. [37] Taulukossa 4.6 on taulukoituna hiilen fysikaalisia ominaisuuksia [38].

Taulukko 4.1 Hiilen fysikaalisia ominaisuuksia [38]

Järjestysluku	6
Luokka	Epämetalli
Tiheys, kg/m ³	2,267×10 ³ (grafiitti) 3,513×10 ³ (timantti)
Kovuus, Mohsin asteikko	0,5 (grafiitti) 10,0 (timantti)
Väri	Musta (grafiitti) Väritön (timantti)
Olomuoto	Kiinteä
Sulamispiste, °C	3500
Kiehumispiste, °C	4827
Höyrystyslämpö, kJ/mol	355,8
Lämmönjohtavuus, W/(mK)	1,59
Resistiivisyys, Ωm	1,64×10 ⁻⁶

Grafiitin kovuus Mohsin kovuusasteikolla on 1–2 ja tiheys $2,27 \times 10^3 \text{ kg/m}^3$. Grafiitti koostuu päällekkäin kerrostuneista hilatasoista, joista jokaisessa hilatasossa hiiliatomit ovat järjestyneet säännöllisistä kuusikulmioista koostuvaksi heksagoniseksi rakenteeksi. Vierekkäisten hiiliatomien ydinten välimatka on 0,142 nanometriä, kun taas hilatasojen välinen etäisyys on 0,335 nanometriä. [25; 39] Kuvassa 4.7 on esitetty grafiitin kiderakenteen yksikkökoppi ja hilataso sekä sivulta että ylhäältä kuvattuna [40]



Kuva 4.7. Kuvassa a) Grafiitin kiderakenteen yksikkökoppi, b) Grafiitin hilataso, c) Grafiitin hilatasoja sivulta katsottuna [40].

Grafiitti esiintyy kahdessa muodossa, heksagonisena alfa-grafiittina ja romboedrisenä beeta-grafiittina. Nämä muodot ovat ominaisuuksiltaan hyvin samankaltaisia, erotukseksi on kuitenkin se, että hilatasot on ikään kuin pinottu eri tavalla. Heksagoninen grafiitti voi olla sileää tai rosoista. Grafiitit sisältävät luonnossa usein noin 30 % beeta-grafiittia, kun taas monet keinotekoisesti valmistetut grafiitit sisältävät ainoastaan alfa-grafiittia. Alfa-grafiitti voidaan mekaanisella käsittelyllä muuttaa beeta-grafiitiksi, joka kuitenkin kuumennettuna yli 1000 asteiseksi muuttuu takaisin alfa-grafiitiksi. [39]

Akustisilta ja lämpöopillisilta ominaisuuksiltaan grafiitti on hyvin anisotrooppinen aine, koska kimmoaallot etenevät nopeasti hilatasojen suunnassa, mutta hitaammin niihin nähden kohtisuorassa suunnassa. Grafiitti johtaa sähköä hilatasojen suunnassa, koska kunkin hilatason sisällä hiiliatomien valenssielektronit ovat vahvasti delokalisoituneet ja voivat vapaasti liikkua tasojen sisällä. Sen sijaan niitä vastaan kohtisuorassa suunnassa grafiitti on huono sähkönjohde [39]. Delokalisaatio tarkoittaa sitä, että elektroni ei kuulu varsinaisesti mihinkään atomiin tai sidokseen vaan se on molekyyliorbitaalilla, joka on sidoksissa useampaan atomiin [4].

Grafiittia ja grafiittijauhetta käytetään kuivana voiteluaineena teollisuudessa. Grafiitin arveltiin pitkään soveltuvan tähän tarkoitukseen siksi, että sen hilatasot voivat helposti liukua toistensa suhteen, mutta on kuitenkin osoittautunut, että tyhjiössä grafiitti on varsin huono voiteluaine. Tämä osoitti, että grafiitin voiteluominaisuudet johtuvatkin hilatasojen väliin ilmasta ja vedestä, joka kertyy ympäristöstä. Tässä suhteessa grafiitti ero-

aa oleellisesti muista kuivista voiteluaineista, kuten esimerkiksi molybdeenidisulfidista. [39]

Joutuessaan kosketuksiin eräiden metallien kanssa grafiitti voi nopeuttaa niiden korroosiota, erityisesti kosteassa ympäristössä. Esimerkiksi ruostumattomassa teräksessä tai alumiinissa voi esiintyä korroosiota grafiitin vaikutuksesta. Kidevirheiden vuoksi grafiitti voi muuttua pyrolyyttiseksi hiileksi, koska silloin eri hilatasot ovat kosketuksissa toisiinsa ja samalla se menettää voiteluominaisuutensa. Pyrolyyttistä hiiltä käytetään esimerkiksi sellaisissa lääketieteellisissä implanteissa, jotka ovat kosketuksissa veren kanssa, kuten keuhkoimplanteissa sydänläpissä. [39]

4.2.3 Hiilinanoputki

Nanoteknologia on atomitasoisen ja atomin kokoisten rakenteiden teknologiaa. Yksi nanometri on vain miljoonasosa millimetristä eli 10^{-9} metriä. Nanoteknologialla ennustetaan tulevaisuudessa olevan suuri merkitys elektroniikka-alalla, jossa komponentit muuttuvat entistä pienemmiksi. Nanotiede on puolestaan kohtalaisen nuori tieteiden välinen tutkimusala, joka tarkastelee biotieteellisiä, fysikaalisia ja kemiallisia ilmiöitä, jotka tapahtuvat tai ilmenevät nanometrimittaluokassa. Nanokemiassa etsitään nykyisin ennen kaikkea erilaisia tapoja valmistaa kemiallisin menetelmin erikokoisia ja -muotoisia nanorakenteita. Nanorakenteessa vähintään yksi ulottuvuus on nanometrimittaluokassa. Nanorakenteita ovat muun muassa ohutkalvot, nanoputket, -tangot ja nanopartikkelit. Nanoputkeksi kutsutaan putkea, jonka ulko- tai sisähalkaisija tai seinämän paksuus on maksimissaan muutama sata nanometriä. Nanoputken pituus voi vaihdella muutamasta mikrometristä jopa useisiin metreihin valmistustavasta riippuen. Nanoputkia voidaan valmistaa kaasufaasissa, liuoksesta kasvattamalla, sähköisillä menetelmillä tai mekaanisella työstöllä. Nanoputkia voidaan valmistaa hiilestä, epäorgaanisista oksideista tai sulfideista sekä orgaanisista yhdisteistä. Kuvassa 4.8 on kuvattu hiilinanoputki. [41; 42; 43]



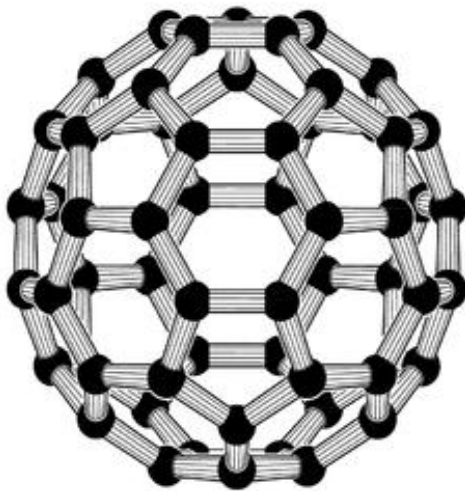
Kuva 4.8. Hiilinanoputki [43].

Hiilinanoputki on hiiliatomeista muodostunut molekyyli, joka voi olla pituudeltaan jopa millimetrin suuruusluokkaa. Japanilaisprofessori Sumio Iijima keksi hiilinanoputken vuonna 1991. Hiilinanoputket ovat kuin venytettyjä fullereeneja ja ne johtavat sähköä, joten niistä voidaan rakentaa myös mekaanisia nanokoneita. Nanoputket tai -renkaat voidaan laittaa pyörimään niihin suunnatun laserin avulla ja ne soveltuvat siksi niin kutsuttuihin nanorobotteihin. Sisäkkäiset nanoputket pyörivät ilman mainittavaa kitkaa. Hiilinanoputkia voidaan mahdollisesti myös käyttää vedyn varastointiin ympäristöystävällisissä vetyakuissa. Myös tietotekniikassa on löydetty käyttötarkoitus hiilinanoputkille, jotka soveltuvat myös hyvin valon johtamiseen optisissa prosessoreissa. [42; 44]

Hiilinanoputkien on todettu vaikuttavan eläinkokeissa asbestikuitujen tapaan keuhkoihin, jonne ne voivat hengityksen mukana joutua. Kuluttajille ongelmia ei juuri ole odotettavissa, mutta runsaasti hiilinanoputkia käsittelevien tulisi suojautua hengityssuojaimilla. Hiilinanoputkia voidaan valmistaa usealla eri menetelmällä, kuten kaari-purkaus-menetelmällä. Hiilinanoputkien ominaisuuksiin voidaan vaikuttaa prosessiparametreilla, kuten valitsemalla eri materiaaleja prosessin katalyyteiksi. [44; 45]

4.2.4 Fullereeni

Fullereeni, jota myös pallohiileksi kutsutaan, on yleensä 60 hiiliatomista koostuva pallomainen molekyyli, joka muistuttaa jalkapalloa koostuen 20 kuusikulmaisesta ja 12 viisikulmaisesta tahkosta. Fullereenin löysi vuonna 1985 Robert Curl, Richard Smalley ja Harold Kroto, jotka myös voittivat vuonna 1996 Nobelin kemian palkinnon. On löydetty myös sellaisia fullereenirakenteita, jotka koostuvat 32, 44, 70 tai jopa 540 ja 960 hiiliatomista. Fullereenia esiintyy muun muassa noessa, josta niitä voi liuottaa toluenilla tai bentseenillä. Kuvassa 4.9 on kuvattu pallomainen fullereeni. [46; 47]



Kuva 4.9. Pallomainen fullereeni [47].

Fullereeneilla on mielenkiintoisia ja moninaisia ominaisuuksia, jotka avaavat valtavia mahdollisuuksia esimerkiksi nanoteknologian alalla. Fullereeniin voi liittää muita kemiallisia ryhmiä tai molekyylejä ja sen sisään voi jopa sijoittaa vieraan atomin. Fullereenista voi muotoilla sähkönjohtavia nanoputkia, joista voi rakentaa nanokoneen tai sitä voi hyödyntää kvanttietokoneessa. Molekyyli on magneettinen ja mahdollisesti myös suprajohtava. Fullereeni on nimetty arkkitehti Buckminster Fullerin mukaan, jonka suunnittelema geodeettisia kupoleja pallomainen fullereenimolekyyli muistuttaa. National Geographicin mukaan puhdas pallofullereeni on hyvin myrkyllinen aine ja se voi tappaa erityisesti nuoria soluja. [46]

4.2.5 Hiilimusta

Hiilimusta on materiaalia, jota syntyy, kun raskaat raakaöljyt kuten terva tai kivihiiliterava palaa epätäydellisesti. Hiilimusta on amorfisen hiilen yksi muoto ja sillä on korkea pinta-alan ja tilavuuden suhde. Tämä suhde on kuitenkin pienempi verrattuna aktiivihiileen. Hiilimusta on erilainen kuin noki, koska sillä on korkeampi pinta-alan ja tilavuuden suhde ja siinä on merkittävästi vähemmän polysyklisiä aromaattisia hiilivetyjä. Hiilimustaa käytetään pigmenttinä ja vahvikeaineena sekä kumi- että muovituotteissa. [48]

International Agency for Research Cancer (IARC) on arvioinut, että hiilimusta on ihmisille mahdollisesti syöpää aiheuttava ja lyhytaikainen altistuminen suurilla määrillä hiilimustaa sisältävää pölyä saattaa aiheuttaa epämukavuutta ylemissä hengitystiehyissä mekaanisen ärsytyksen vuoksi. Noin 70 % hiilimustaa käytetään pigmenttinä ja vahvistavana kerroksena autojen renkaissa. Hiilimusta myös johtaa lämpöä pois renkaiden kulutuspinnoilta ja sidealueelta samalla vähentäen termisiä vaurioita ja siten pidentäen renkaan ikää. [48]

Hiilimustapartikkeleita käytetään joskus myös tutkien absorboimisaineena ja valokopiokoneiden sekä lasertulostimien väriaineena. Noin 20 % maailman hiilimustatuotannosta menee vöihin, letkuihin ja muihin kumituotteisiin kuin rengaskumeihin. Loput tuotannosta käytetään lähinnä väriaineena musteissa, päällysteissä ja muoveissa. Hiilimustaa lisätään esimerkiksi polypropyleeniin, koska se imee ultraviolettiä, joka muuten aiheuttaisi materiaalin hajoamista. Hiilimustaa, joka on kasviperäistä, käytetään elintarvikeväriinä ja sen lisäaine- eli E-koodi on E-153. [48]

Suurin osa hiilimustasta siis menee kumituotteiden vahvikeaineeksi, erityisesti renkaisiin. Kun puhtaaseen styreeni-butadieenin vulkanoituun kumiin, jonka vetolujuus puhtaana on 2,5 MPa ja hankauslujuus on lähes olematon, lisätään 50 % painosta hiilimustaa sekä vetolujuus että kulutuskestävyys paranevat moninkertaiseksi. Käytännössä kaikissa kumituotteissa, joissa veto- ja hankauskestävyys ovat tärkeitä, käytetään hiilimustaa ja samalla ne muuttuvat mustiksi väriltään. Tuotteissa, kuten valkoiset tenniskengät, joissa fysikaaliset ominaisuudet ovat tärkeitä, mutta myös värillä on väliä, käytetään hiilimustan sijaan saostettua tai höyrytettyä piidioksidia vahvikeaineena. Piidioksidi-pohjaiset täyteaineet ovat saamassa markkinaosuutta autoteollisuudessa renkaissa, koska ne tarjoavat parempia kompromisseja polttoainetehokkuuden ja märkäkäsittelyn välille, jonka ansiosta päästään pienempiin valssaushäviöihin kuin hiilimustalla täytetyissä renkaissa. Perinteisesti piidioksiditäyteaineilla on ollut huonompi kulutuksenkestävyys, mutta tekniikan vähitellen parantuessa ne voivat päästä samalle tasolle kulutusominaisuuksiltaan hiilimustan kanssa. [48]

5. SÄHKÖNJOHTAVAT ELASTOMEERIT

Elastomeerit saadaan johtamaan sähköä lisäämällä niihin erilaisia täyteaineita, partikkeleita. Seuraavissa kappaleissa on kerrottu tällaisten elastomeerikomposiittien valmistuksesta ja ominaisuuksista sekä erikseen ionijohtavuudesta.

5.1 Partikkelitäytteen elastomeerin johtavuus

Itsestään sähkönjohtavia elastomeerejä ei juuri ole, mutta lähimmäksi todennäköisesti pääsee polyaniliinilla seostettu elastomeerikomposiitti, jota tässä käytetään esimerkkinä partikkelitäytteenä johtavana elastomeerinä. Sukitpaneelit et al. ovat tutkineet polyaniliinin ja luonnonkumin komposiittikuitujen sähkönjohtavuutta sekä mekaanisia ominaisuuksia. Siitä lähtien, kun löydettiin sähkönjohtava polymeeri muutama vuosikymmen sitten, näistä materiaaleista on tullut monien tutkijoiden pääpainopiste ympäri maailmaa. Nämä uudet polymeeriset materiaalit kiehtovat tutkijoita, koska niissä yhdistyvät polymeerien ylivoimaiset ominaisuudet ja prosessoitavuus sekä poikkeukselliset ja helposti räätälöitävät sähköiset ja funktionaalisten, orgaanisten molekyylien optiset ominaisuudet. Näiden materiaalien käytön mahdollisuudet teknologisesti mielenkiintoisissa sovelluksissa on edistänyt synteisien ja prosessimetodien kehittämistä. [49]

Polyaniliini on tullut esiin yhtenä lupaavimmista sähköisesti johtavista polymeereistä, koska sillä on muun muassa korkea sähkönjohtavuus ja kohtalaisen alhaiset kustannukset. Valitettavasti puhtaan polyaniliinin mekaaniset ominaisuudet ovat keskinkertaiset verrattuna tavanomaisiin muoveihin. Yksi ratkaisu tähän ongelmaan on löydetty tuottamalla sidoksia tai komposiitteja polyaniliinin ja matriisipolymeerien kanssa, jolloin matriisissa on haluttuja mekaanisia ominaisuuksia. [49]

Vaikka lähestymistapaa on sovellettu laajasti suhteellisen jäykkien, puolikiteisten ja lasimaisen amorfisten, materiaalien isäntäpolymeerien kehittämiseen, jotkut tutkimukset ovat keskittäneet kehitystyön sähköisesti johtaviin komposiitteihin ja seoksiin, joissa yhdistyvät isäntäpolymeerin elastiset ja polyaniliinin sähköä johtavat ominaisuudet. Useita tämänkaltaisia komposiitteja on tuotettu lisäämällä pieniä määriä polyaniliinia moniin elastomeereihin, kuten esimerkiksi eteeni-propeenidieenikumiin, silikonikumiin, polyuretaaniin ja luonnonkumiin. [49]

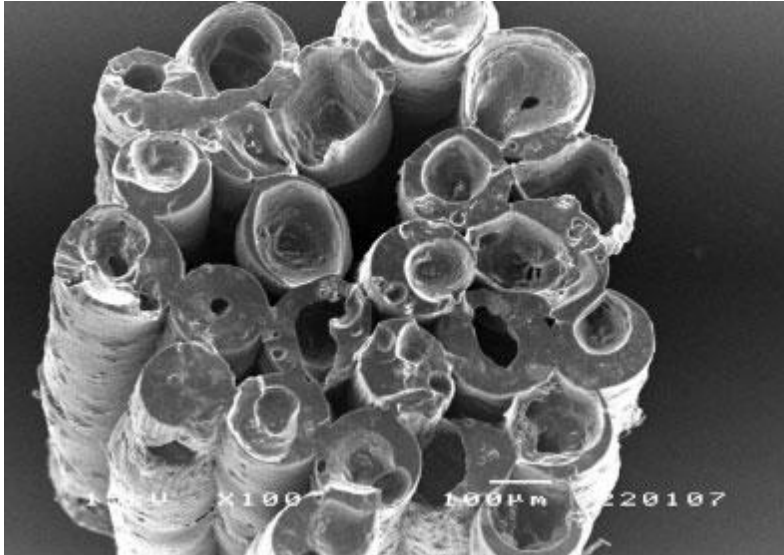
Ottaen huomioon, että

- polyaniliinia sisältävät kuidut kiinnostavat moninaisissa sovelluksissa
- materiaalit, joissa yhdistyvät korkea sähkönjohtavuus ja korkea elastinen muodonmuutoskyky, ovat haluttuja erilaisissa laitteissa muodonmuutossensoreista toimilaitteisiin
- luonnonkumi on yksi teknisesti tärkeimmistä elastomeereistä, koska sillä on ainutlaatuinen yhdistelmä erinomaista joustavuutta, alhaista liukenemistä veteen, suurta laajennusta, hyvää sitkeyttä, korkeaa hankauksenkestävyyttä ja alhaisia kustannuksia ja
- polyaniliini-luonnokumikuituja ei ole vielä tutkittu

tällaisten materiaalien tuottamiseen liittyviin ongelmiin Sukitpaneenit et al. keskittyivät tutkimuksessaan. [49]

Tutkimuksessa on keskitytty sähkönjohtavien elastomeerikuitujen, joissa on luonnonkumiperusta ja polyaniliinia maksimissaan 10 % painosta, valmistukseen ja tutkimiseen. Uusi komposiittikuitu yhdistää luonnonkumin elastiset ominaisuudet polyaniliinitäytteen sähkönjohtaviin ominaisuuksiin, jolloin syntyy erittäin toivottava kokonaisuus erilaisia ominaisuuksia, jotka ovat hyvin hyödyllisiä useissa erilaisissa sovelluksissa. [49]

Tutkimuksissa Sukitpaneenit et al. tutkivat sähköisesti johtavat kuituja, joissa oli luonnonkumi perustamatriisina ja enintään 10 painoprosenttia polyaniliinia EB-muodossaan. Komposiittikuidut valmistettiin liuoskehruu-prosessilla ja niiden morfologiaa tutkittiin pyyhkäisyelektronimikroskoopilla (Scanning electron microscopy, SEM). Kuitujen sähkönjohtavuus nousi lisättäessä polyaniliinia ja tasaantui arvoon 1×10^{-3} S/cm polyaniliinin konsentraation ollessa 5 % w/w. W/w tarkoittaa pitoisuutta painosta. Kuidut säilytivät suureksi osaksi elastisuutensa seostuksesta huolimatta, mutta vetolujuus väheni hieman. Tutkijat huomasivat myös uusien elastomeerikuitujen sähkönjohtavuuden säilyvän venytyksestä huolimatta, vaikka venymä kuiduissa oli jopa 600 %. Kuvassa 5.1 on pyyhkäisyelektronimikroskoopilla otettu poikkileikkauskuva komposiittikuitukim-pusta, jossa on luonnonkumimatriisissa polyaniliinia 5 % w/w. [49]



Kuva 5.1. SEM-kuva komposiittikuidusta [49].

Polyaniiliini/luonnonkumi komposiittikuitujen tasavirta-sähkönjohtavuutta tutkittiin perinteisellä kahden pisteen anturi-järjestelyillä polyaniiliin ja seostustason funktiona. Tämä järjestely koostuu kahdesta oteanturista, jotka kiinnitettiin yksittäisten kuitunippujen päihin, ja piiristä, jossa oli teholähde, joka välittää vakiovirtaa, ja virtamittarilla mitattiin näytteen läpi kulkeva virta. Sähkönjohtavuus, σ (S/cm), laskettiin kaavalla 5.1, jossa L_0 (cm) tarkoittaa kahden anturin välissä olevan kuidun pituutta (tyypillisesti 2,5cm), I (A) on näytteen läpi virrannut virta, A_0 (cm²) tarkoittaa kuidun poikkipinta-alaa (tyypillisesti 0,0057 cm² keskiarvoisella säteellä 0.085cm) ja V (V) tarkoittaa sovellettua jännitystä. [49]

$$\sigma = \frac{L_0 I}{A_0 V} \quad (5.1)$$

Seostamattomien kuitujen sähkönjohtavuus nousi asteittain polyaniiliinin lisäyksen mukaan arvosta 10⁻¹⁰ S/cm (puhdas luonnonkumikuitunippu) arvoon 10⁻⁷ S/cm (10% w/w polyaniiliinia). Suolahapolla (HCl) seostettujen komposiittikuitujen sähköinen johtavuus nousi jyrkästi polyaniiliinia sisältävissä kuiduissa ja tasaantui noin arvoon 1×10⁻³ S/cm polyaniiliinin pitoisuuden ollessa 5% w/w. Lisättäessä polyaniiliinia konsentraatioon 10% w/w sähkönjohtavuus nousi vain vähän arvoon 1,7×10⁻³ S/cm, josta voidaan päätellä perkolaatiokynnyksen olevan polyaniiliinin konsentraatiolla 5% w/w. [49]

Sukitpaneelit et al. tutkivat myös mekaanisen muodonmuutoksen, aksiaalisen jännityksen, vaikutusta sähkönjohtavuuteen näissä uusissa komposiittikuiduissa. Sähkönjohtavuus pysyi käytännössä muuttumattomana muodonmuutoksesta huolimatta. Klassisen perkolaatioteorian valossa nämä tulokset tukevat johtopäätöstä, että, nyt tutkituissa po-

lyaniliinin ja luonnonkumin komposiittikuiduissa, polyaniliinipartikkelit siirtyvät kuidun pintoihin, jossa niiden korkeampi kuin tilastollinen tiheys johtaa perkolaatioon. [49]

Yhteenvedona voidaan todeta, että tutkijat osoittivat, että sähköisesti johtavia elastomeerikuituja, joissa on luonnonkumiperusta ja korkeintaan 10% w/w polyaniliinia emeraldinemuodossa, voidaan tuottaa perinteisellä liuoskehruu-prosessilla. Tuotetut komposiittikuidut voidaan seostaa upottamalla vesipohjaiseen HCl-liuokseen, joka muuttaa polyaniliinin johtavaan emeraldinemuotoon. Näiden uusien komposiittikuitujen koostumus tutkittiin FTIR-spektralla, eli Fourier-infrapunaspektroskoopilla. Tuli ilmi, että polyaniliinipartikkelit olivat sijoittuneet epähomogeenisesti luonnonkumimatriisiin ja siirtyivät ensisijaisesti kuidun pinnalle. Kuitujen sähkönjohtavuus kasvoi polyaniliinipitoisuutta kasvattamalla yli seitsenkertaiseksi tasoittuen arvoon 1×10^{-3} S/cm. Kuidut säilyttivät elastisuutensa seostamisesta huolimatta, mutta sitkeys vähän pieneni. Sähkönjohtavuus pysyi samana, vaikka kuituja venytettiin jopa 600%. Näissä uusissa komposiittikuiduissa on erittäin toivottuja ominaisuuksia, jotka tekevät niistä käyttökelpoisia sovelluksissa kuten pehmeissä toimilaitteissa. [49]

5.2 Ionijohtavuus

Ionijohtavuus tarkoittaa ionien liikettä sähkökentässä ja ionijohtavuuteen voidaan vaikuttaa ionien määrällä ja niiden liikkuvuutta muuttamalla. Polymeerimateriaalissa kiteisyys ja lasittumislämpötila vaikuttavat ionien liikkuvuuteen. Kiteisyys alentaa ionijohtavuutta, koska se haittaa ionien liikettä. Amorfisella polymeerimateriaalilla lasittumislämpötilan yläpuolella sähkönjohtavuus voi olla kolme dekadia suurempi kuin osakiteisellä materiaalilla. [14]

Polyuretaani on tyypillinen lohkopolymeeri ja hyvin tärkeä termoplastinen elastomeeri. Termoplastisen polyuretaanin tapauksessa puhutaan ionijohtavuudesta. Wei et al. ovat tutkineet muun muassa polyuretaani-ionomeerien ominaisuuksia. Ionomeerit sisältävät tietyn määrän, yleensä 10 mol-% tai vähemmän, epäorgaanisia suoloja kiinnittyneenä polymeeriketjuun. Ionisaatio johtaa parempaan sitkeyteen, repimislujuuteen ja hankauskestävyyteen. Jo pienet määrät ioniryhmiä voivat muokata riittävästi materiaalin ominaisuuksia, kuten lasittumislämpötilaa, kumikerrointa lasittumislämpötilan yläpuolella, mekaanisia ominaisuuksia, sulan reologiaa, dielektrisiä ominaisuuksia ja liuoskäyttäytymistä. Ionien väliset sähköstaattiset voimat sekä poolittoman polymeerimatriisin ja ioniryhmien välisen yhteensopimattomuuden takia ioniryhmät voivat paakkuuntua joko pieneksi polaariseksi ryhmäksi eli multipletiksi tai suuremmaksi klusteriksi. [50]

Polyuretaanin lohko-kopolymeereilla on epätavalliset elastiset ominaisuudet ja niiden voidaan olettaa johtuvan mikrofaasi-erotettujen alueiden muodostumisesta. Näistä alueista muodostunut rakenne sisältää kovia ja pehmeitä lohkoalueita, kerroksia. Wei et al. tekemässä tutkimuksessa he kuvasivat uuden ryhmän polyuretaani-ionomeerejä, joilla

oli erilaisia ionisaatiotasoja siellä, missä ioniryhmät liittyivät polyeetteriin pehmeässä lohossa. He osoittivat, että natriumsulfonaatin sisällyttäminen pehmeään kerrokseen parantaa pehmeän ja kovan kerroksen yhteensopivuutta. Nämä uudet materiaalit osoit-tautuivat erityisen lupaaviksi ionijohtimiksi, koska niiden hyvä sähkönjohtokyky ja yh-den ionin kulkeutumismekanismi liittyivät yhteen luontaisesti näissä systeemeissä. Tutkimuksessa he mittasivat jopa 10^{-5} S/cm johtokyvyn 70 °C:n lämpötilassa. He myös päätyivät lopputulokseen, että polyuretaani-ionimeerit osoittavat hyvää filmin muodostuskykyä, tyypillistä elastomeeristä käyttäytymistä ja korkeaa lohkojen välistä johta-vuutta. [50]

Y. Zhang et al. ovat puolestaan tutkineet superpehmeitä elastomeerejä ionijohtimina. He käyttivät tutkimuksessaan litiumsuolalla seostettua, eli doupattua, polyeteenioksidia, jonka mekaanisia ominaisuuksia ja ionijohtavuutta he mittasivat ja analysoivat. Litium-akkujen teknologian menestys riippuu edelleen paljon elektrolyytin ominaisuuksista kontrolloida litiumionien liikettä. Kiinteää tai geelimäistä polymeerielektrolyyttiä on pidetty lupaavimpana ratkaisuna, joka täyttää teknologiavaatimukset sekä sähköisillä että mekaanisilla ominaisuuksillaan. Tutkimuksessa tutkittiin muun muassa amorfista tai pienikiteistä, suuri molekyyli-massaista matriisia, joka rakentuu vaihtelevista mole-kyylirakenteista. [51]

Litiumsuolalla seostettuihin polyeteenioksidisiin tai polysiloksaaniin perustuvia materiaa-leja voidaan käyttää esimerkkinä aineista, joilla on tarvittavan korkea ionijohtokyky. Kaikilla näillä materiaaleilla on heikkoutensa tai rajoituksensa, jotka vaativat lisätutki-muksia ja parannuksia. Esimerkiksi litiumilla seostettu polyeteenioksidi saavuttaa tarvit-tavan johtavuuden vasta 80 °C:ssa, koska suuri polymeerin kiteisyys rajoittaa ionien liikkuvuutta alemmilla lämpötiloilla. Huoneen lämpötilassa massapolymeerien johtoky-ky, riippumatta polymeerin kemiallisesta luonteesta, jää välille 10^{-7} - 10^{-5} S/cm, kun kau-palliset sovellukset vaativat vähintään 10^{-3} S/cm johtokykyä. Tähän mennessä vain al-haisen moolimassan liuottimia sisältäneet materiaalit ovat saavuttaneet 10^{-3} S/cm johto-kyvyn huoneen lämpötilassa. [51]

Tutkimuksessaan Y. Zhang et al. tutkivat superpehmeitä elastomeerejä, jotka rakentuvat polyeteenioksidin oksaspolymeeriin ja joissa ei ole liottimia, vaan sähkönjohtuminen perustuu litiumioneihin. Rakenne- ja mekaanisten ominaisuuksien analyysit osoittivat erityistä kopolymeerien rakennetta, joka poistaa kokonaan polyeteenioksidin kiteisyy-den. Näin he saivat aikaan amorfisia, homogeenisiä materiaaleja, joissa on korkea pai-kallinen liikkuvuus ja riittävä makroskooppinen, mekaaninen pysyvyys samanaikaisesti. Näin ollen epäkiteisyys ja erittäin liikkuvat polyeteenioksidin sivuketjut, jotka muodostavat huomattavan osan polymeeristä, voivat tarjota suuren määrän liittymiskohtia liti-umioneille ja tehdä materiaalista mielenkiintoisen ionijohtavana materiaalina. Tutki-muksen tulokset osoittivat, että nämä materiaalit tarjoavat erittäin tehokkaan aineen

litiumionien johtumiselle ja niiden käyttöä voidaan laajentaa elastomeeristen ominaisuuksien suhteen kevyesti ristosilloitettuna. [51]

5.3 Valmistus

5.3.1 In-situ polymerointi

In-situ polymerointi on hyvin tehokas prosessi valmistaa johtavia elastomeerejä ja nanokomposiittimateriaaleja. Tässä menetelmässä nanohiukkaset on kiinnitetty tietynlaiseen rakenteeseen. Rakenne on kyllästetty monomeerilla ja monomeeri on polymeroitu. Yleensä monomeeri on erittäin pieni ja liukasliikkeinen, mikä mahdollistaa nanohiukkasten kyllästämisen ilman, että se aiheettomasti häiritsee hiukkasten järjestystä. Polymeroitumisen jälkeen materiaali ei juuri tarvitse viimeistelyä. [52]

L. Y. Chiang et al. ovat tutkineet In-situ polymerointia polymeroimalla aniliinia fullereenilla ristosilloitetun polyuretaanieetterin kanssa. Synteettinen kemia johti ohutkalvoon, jossa on johtavaa polyaniliinia elastomeerimatriisissa ja jossa oli huomattavan korkea johtavuus ilman, että se olisi heikentänyt elastomeerimatriisin joustavuutta tai vetolujuutta. L. Y. Chiang et al. ovat saaneet tutkimuksessaan aikaiseksi johtavan polymeerikerroksen mekaanisia ominaisuuksia heikentämättä liittämällä ensin polymeroitavissa olevat monomeerit yhteen kestäväan matriisiin, minkä jälkeen tulee hapettavien katalyyttien ohjattu diffuusio matriisissa, mikä puolestaan vaikuttaa polymerisaatioon. [53]

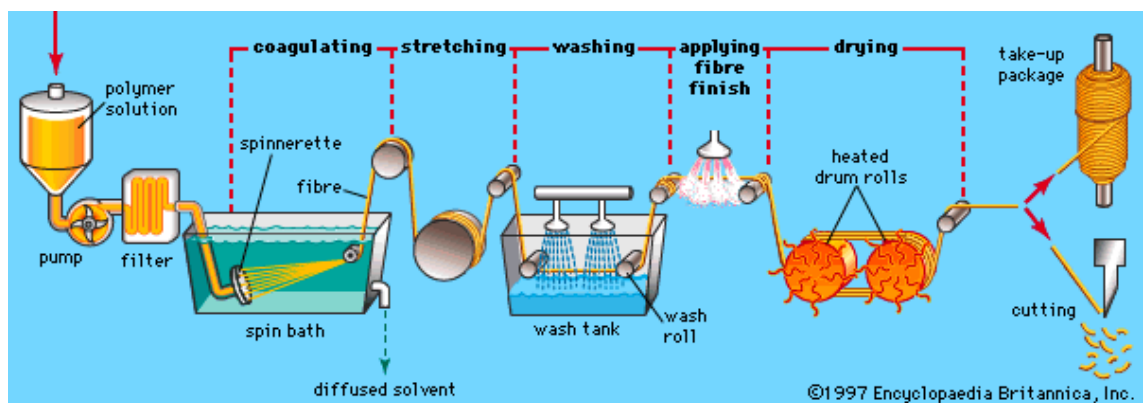
Tutkimuksessaan tutkijat käyttivät kestäväanä, tukea antavana matriisina fullereenilla ristosilloitettua polyuretaanieetteri-elastomeeriä. Aniliinimonomeerin polymerisaatio lähellä elastomeerifilmin pintaa, kun systeemissä oli mukana myös epäpuhtauksia, synnytti johtavaa aniliinifullereenipolyuretaanielastomeeriä. Tätä synteettistä lähestymistapaa voidaan soveltaa myös muissa polymeerisysteemeissä, mikä edesauttaa pitkälle kehitettyjen materiaalien tulevaa suunnittelua. [53]

5.3.2 Liuoskehruu

Liuoskehruu, eli wet spinning, on vanhin kehruuprosessi. Sitä käytetään kuitujen muodostamiseen aineista, jotka on liuotettu liuottimeen. Kehruunystyrät ovat upotettu kemialliseen liuoskylpyyn ja kuidut tulevat esiin saostumalla ja kiinteytyvät. Koska liuos puristetaan suoraan saostusnesteeseen, tätä kuidunvalmistusprosessia kutsutaan liuoskehruuksi. Akryyli, viskoosi, aramidi, modakryylikuidut ja spandex voidaan tuottaa tällä prosessilla. [54]

Liuoskehuu on myös monimutkaisin kehuumenetelmistä. Tämä prosessi perustuu ai-noastaan saostumiseen ilman kemiallista regenerointia. Tämä perinteinen liuoskehuu-prosessi on hitain tärkeimmistä valmistusprosesseista, rullausnopeuden ollessa noin 150 m/min. Jotkin liuoskehuumenetelmät vaativat polymeeriliuoksen olevan lämpötilaltaan joko korkeampi tai matalampi kuin ympäristön lämpötila ja siksi prosessi vaatii läm-mönvaihtimia. Kehruunystyrät ovat upotettu säiliöön, jossa on saostusainetta ja joihin kuitu pursotetaan. Pursotussuunta vaihtelee pystysuorasta ylöspäin vaakatasoon. Kau-pallisten sovellusten liuoskehuussa käytettävissä kehuunystyröissä voi olla jopa 2000 reikää. Liuotin leviää suulakepuristimesta liuoskylpyyn ja liuottamaton sekoittuu kyl-vyistä suulakepuristimeen. Polymeeri saostuu geelinä aluksi puristimen ja saostusaineen rajapintaan, mutta asteittain enemmän läpikotaisin suuttimeen. [55]

Saostusasteella on merkittävä vaikutus geelin rakenteeseen ja kuidun lopullisiin ominai-suuksiin. Prosessimuuttujat ovat kehuuliuoksen pitoisuus ja lämpötila, liuoskylvyn koostumus, pitoisuus ja lämpötila sekä venytyksen määrä kehuun aikana. Nämä olo-suhteet alentavat kehuukylvyn lämpötilaa ja venytyksen määrää kehuun aikana sekä johtavat parempaan homogeenisyyteen, korkeampaan orientoitumiskykyyn myöhem-mässä venytys- tai vetoprosessissa ja näin parantavat veto-ominaisuuksia. Kehruukylpy ja -liuos saattavat sisältää pieniä määriä muokkaavia ainesosia, jotka parantavat kehuu-langan homogeenisyyttä. Saostuneet kuidut kulkevat ohjainten ohi telalle. Vaiheet on-nistuneeseen saostumiseen vaihtelevat tuotteesta, mutta tyypillisesti se sisältää ainakin venytyksen, pesun, viimeistelyn, kuivauksen, puristamisen sekä paloittelun katkokuitu-tuotteeksi. Nämä liuoskehuun eri vaiheet on esitetty kuvassa 5.2. hyvin havainnollisesti [55]



Kuva 5.2. Liuoskehuun vaiheet [56].

5.3.3 Doping

Sähköä johtamattomassa polymeerissä elektronit eivät yleensä voi liikkua vapaasti polymeeriketjua pitkin. Jotta nämä polymeerit saadaan sähköisesti johtaviksi, niihin täytyy liittää liikkuvia varauksenkuljettajia. Tämä liittäminen on perinteisesti tehty hapetus- tai pelkistysreaktiolla, joita yleisesti kutsutaan dopingiksi, tai suomeksi seostamiseksi. Näin ollen sähkönjohtava polymeeri valmistetaan seostamalla puolijohtava orgaaninen polymeeri metalliseen materiaaliin. Käsite seostamisesta erottaa johtavat polymeerit muista polymeereistä. Pienten kemiallisten aineiden epätasällisen määrän hallittu lisääminen tuottaa dramaattisia muutoksia polymeerin sähköisiin, magneettisiin, optisiin, rakenteellisiin sekä elektroniominaisuuksiin. [57]

Doping-prosessi voidaan nimetä joko p- tai n-seostamiseksi sen mukaan, onko lisätty varaus positiivinen (P) tai negatiivinen (N). Näitä polymeeriin lisättäviä varauksenkuljettajia kutsutaan dopanteiksi. Doping johtaa sähkönjohtavuuteen ja samalla elektrokemialliseen ja elektrokromisiin ominaisuuksiin materiaaleissa. Dopantit hajaantuvat tai kerääntyvät pieniksi kasaumiksi sotkuisten polymeeriketjujen ja -kuitujen järjestäytymättömässä rakenteessa. Näin yhdistyneessä rakenteessa elektronien liike on saavutettu dopanttien hajaantumisella polymeeriin. Seostusprosessi voi olla myös palautuva, eli polymeeri voidaan saada takaisin johtamattomaan tilaan. Dopantit voivat olla neutraaleja molekyylejä ja yhdisteitä tai orgaanisia suoloja, joita muodostuu helposti ioneista. Eniten käytettyjä dopantteja ovat muun muassa jodi, bromi, litium ja natrium. [57]

Doping-prosessi tehdään siten, että polymeeri altistetaan suoraan varauksenkuljettaja-aineelle kaasui- tai nestefaasisissa tai elektrokemiallisella pelkistyksellä tai hapetuksella. Joissain tapauksissa dopantti voi muodostaa 50 % lopullisesta johtavan polymeerin painosta. Säättämällä seostusastetta, sähkönjohtokyky voi olla mitä vain täysin puhtaan ja täysin seostetun polymeerin sähkönjohtavuuden välillä. Yleisesti ottaen johtavien polymeerien seostusprosessi tuottaa alkuperäisen polymeerin joko vähän tai ei ollenkaan huonommalla polymeeriketjulla ja sen palautuvuus on yksi tärkeimmistä ominaisuuksista näissä materiaaleissa. Tämä mahdollisuus vaihdella johtavan ja neutraalin olotilan välillä on johtavien polymeerien sovelluksien perusta esimerkiksi ladattavissa paristossa ja elektrokromisissa näytöissä. [57]

5.4 Ominaisuudet

Johtavien elastomeerien ainutkertaiset ominaisuudet ovat hyvin tärkeitä teollisissa sovelluksissa. Erityisesti niiden korkea ja palautuva muodonmuutoskyky on tärkeää. Näissä elastomeereissä käytetään myös alhaisen kimmomodulin vuoksi vahvistavia täyteaineita. Yleisesti ottaen vahvistavien täyteaineiden käyttö lisää elastomeerien kovuutta, vetolujuutta, hankaus- ja repimislujutta kuten myös väsymis- ja katkeamislujutta. Täyteainepartikkelien tilavuusosuuden lisäksi täyteaineparametrit, kuten tietty alkeishiukkasen ja kertymän koko, spatiaalinen morfologia tai rakenne ja pinnan ominaispiirteet ovat hyvin tunnettuja vaikuttajia syntyvän materiaalin mekaaniisiin ominaisuuksiin. Jotta täyteaineista saadaan kaikki hyöty irti, niiden täytyy levittyä hyvin kumimatriisiin. [58]

Funktionaaliset ryhmät täyteaineen pinnalla määrittelevät polymeerin ja täyteaineen vuorovaikutukset. Matriisin vahvistamisen taso riippuu merkittävästi vuorovaikutuksen laajuudesta epäorgaanisen ja orgaanisen faasin välillä. Vaikka laaja polymeerin ja täyteaineen välinen sitoutuminen olisi haitallinen, jonkinasteinen vuorovaikutus on silti toivottavaa, jotta täyteaineet leviäisivät kunnolla ja samalla optimoisivat fyysisiä ominaispiirteitä. [58]

Kuten jo mainittiin, vahvistavat täyteaineet elastomeerimatriisissa parantavat materiaalin kimmomodulia ja murtumisominaisuuksia, kuten murtojännitys ja ϵ -venymä. Johtavat täyteainepartikkelit tekevät normaalisti eristeinä toimivat elastomeerit sähkönjohtaviksi. Sähköisiin ominaisuuksiin vaikuttaa voimakkaasti täyteainepitoisuus, täyteaineiden morfologia, kuten niiden koko ja rakenne, sekä täyteaine-täyteaine ja täyteainematriisi vuorovaikutukset, jotka määrittävät leviämisen ja sekoittumisen asteen. Täyteaineen järjestäytyminen myös vaikuttaa sähkönjohtamiseen. Kun täyteainepitoisuus saavuttaa tietyn raja-arvon, perkolaatiorata on syntynyt ja materiaali muuttuu eristeestä johtimeksi. Perkolaatioradan synnyttyä johtavat täyteaineet muodostavat verkoston elastomeerimatriisiin ja sähkö pääsee kulkemaan sen läpi. [58]

6. SÄHKÖNJOHTAVIEN ELASTOMEERIEN KÄYTÄNNÖN SOVELLUKSET

Sähkönjohtavilla elastomeereillä on paljon erilaisia sovelluksia, joista tärkeimmät ovat tiivisteet ja erilaiset anturit. Elastomeerien monet ainutlaatuiset ominaisuudet tekevät niistä hyvin tärkeitä monissa sovelluksissa, joissa tarvitaan niiden erityisiä ominaisuuksia. Perinteisesti elastomeerejä on käytetty suojaamaan sähköltä ja eristämään sähköä, mutta nyt ja tulevaisuudessa elastomeerejä, jotka on tehty johtamaan sähköä, voidaan käyttää johteina. Yhdistettynä elastomeerin joustavuuteen, edullisuuteen ja helposti työstettävyyteen sekä täyteaineen sähkönjohtokykyyn, nämä materiaalit ovat monissa sovelluksissa parhaita mahdollisia.

6.1 Tiivisteet

Sähkönjohtavien elastomeerien helppo saatavuus, suunnittelun joustavuus, kustannustehokkuus ja taattu suorituskyky ovat ominaisuuksia, jotka tekevät niistä hyviä tiiviste- ja suojausmateriaaleja. Niitä käytetään suojaamaan kriittisiä sähköisiä järjestelmiä, kuten televiestintä-, tietotekniikka ja teollisuuslaitteita sekä puolustus- ja ilmailuteollisuudessa. Johtavat elastomeerit ovat luotettavia koko laitteiston käyttöiän ja sama tiiviste suojaaa niin ympäristöltä kuin sähkömagneettisilta häiriöiltä. Elastomeeritiiviste kestää puristuspainumaa, mukautuu alhaiseen sulkuvoimaan ja auttaa ilmavirran hallitsemisessa. [59]

Näitä materiaaleja voidaan käyttää korroosionkestävissä ja paloturvallisissa laaduissa ja niiden esteettiset edut ovat ilmeiset. Melkein kaikki elastomeeriprofiilit voidaan valmistaa pursottamalla ja puristeet voidaan helposti leikata sorvilla, saumata, liimata, hipaisu-leikata tai jopa stanssata samalla vähentäen asennustyötä ja säästämällä materiaalin kulu-tusta. Johtavat elastomeerit tarjoavat tehokkaan vaihtoehdon muille Emissuojamateriaaleille. Kuvassa 6.1 on erilaisia elastomeeritiivisteitä. [59]



Kuva 6.1. Elastomeeritiivisteitä [59].

Elastomeeritiivisteiden etuja kaupallisissa tarkoituksissa ovat muun muassa laaja käyttölämpötila-alue, sään- ja kemikaalien kestävyys, hyvä tarttuvuus ja syttymättömyys. Hyvän säänkestävyyden ansiosta tiivisteet eivät murene eikä halkeile ympäristöolojen vaikutuksesta. Hyvät sähköiset ominaisuudet puolestaan tekevät niistä erittäin käyttökelpoisia erilaisissa sähkö- ja elektroniikkasovelluksissa, mukaan lukien laitteet, joilla on laaja käyttölämpötila-alue. Erinomainen tarttuvuus erilaisiin teollisiin pintoihin on tärkeää myös työstettävyyden takia. [60]

6.2 Anturit

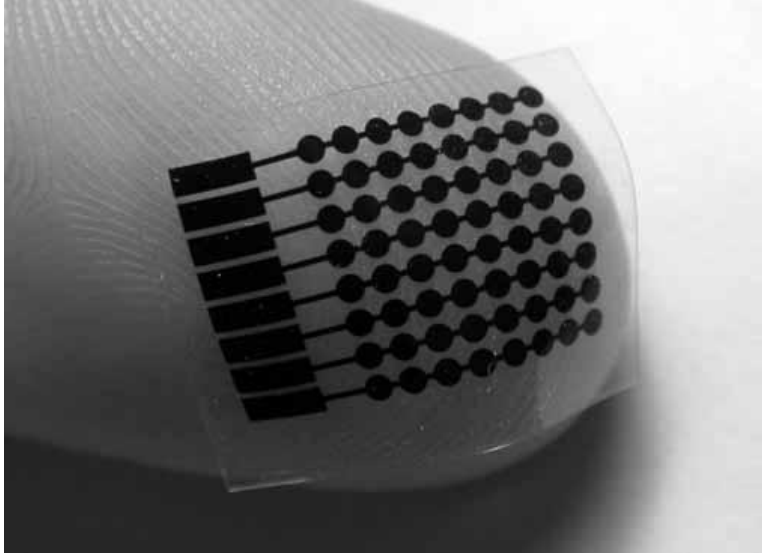
Sähkönjohtavien, joustavien elastomeerien sähkönjohtokyky muuttuu materiaaliin kohdistuvan paineen funktiona, mihin perustuu niiden käyttö antureina. Kosketusantureita voidaan käyttää havaitsemaan monenlaisia ärsykeitä. Periaatteessa nämä anturit perustuvat kosketusherkkiin kohtiin, komponentteihin, jotka voivat aistia ja mitata monia erilaisia ominaisuuksia. Kosketukseen perustuvat anturit tulkitaan usein kosketuksen aistivaksi teknologiaksi, mutta niitä ei voida pitää yksinkertaisena tuntoanturina, joka perustuu muutamaankin irralliseen voimanmittaukseen. [61]

Kosketukseen perustuvassa aistimisessa voiman jakautuminen ja esiintyminen mitataan käyttämällä tarkkaan ja tasaisesti järjestettyjä voima-aistimia. Kosketukseen perustuva aistiminen on tärkeää sekä kohteeseen tarttumisessa että sen tunnistamisessa. Tarttuminen tulee tehdä niin tasaisesti, ettei kohde luiskahda edestä pois tai vahingoitu. Kohteen tunnistamiseen kuuluu sen muodon, sijainnin ja suunnan määrittäminen kuten myös sen pinnan ominaisuuksien ja vikojen tunnistaminen. Nämä tehtävät vaativat kahdenlaista aistimista; jatkuvaa kosketinvoiman ja pinnan epäkohtien aistimista. Nämä kaksi aistitietoa yhdistetään yleensä jännityksen ja muodonmuutoksen suhteeseen kosketukseen perustuvissa antureissa. [61]

Anturisolvellukset pitävät sisällään pintaprofiilien tarkastusta, materiaalin käsittelyä tai osien liikuttelua, kokoonpanoa ja tunnistamista sekä mittauksia valmistuksessa ja hienosäätötehtäviä. Luonnollisesti tärkein suunnittelun tavoite näille antureille on ollut matkia ja mukailia ihmisen sormien kykyjä. Tyypillisiä vaatimuksia teolliselle kosketukseen perustuvalla anturilla ovat muun muassa spatiaalinen erotuskyky 2mm, voiman erotuskyky (herkkyys) 2g, pieni vasteaika 5ms ja alhainen hystereesi. [61]

Kosketusanturi koostuu verkosta tai matriisista, jossa on säännöllinen kuvio aistivia elementtejä, jotka mittaavat paineen jakautumista anturin mittapäässä. 8x8 elementtimatriisi 2mm:n välistyksellä jokaisessa suunnassa tarkoittaa 64 voiman aistivaa elementtiä. Anturi on koottu kahdesta oikosuljetusta kupariliuskasta, jotka on erotettu ohuilla silikonikumiliuskoilla. Anturi muodostaa ohuen, joustavan kerroksen, joka voidaan helposti liittää monenmuotoisen ja –kokoisen anturin päähän. Koko matriisia ohjataan tietokoneella. Tyypillinen kosketusanturin matriisi voi sisältää useita aistivia ele-

menttejä. Jokaista elementtiä käytetään aistimaan läsnä olevaa voimaa tai painetta ja niiden muutoksia. [61] Kuvassa 6.2 on kosketukseen perustuva anturi, joka on valmistettu polydimetyylisiloksaanista. Kuvassa mustat kohdat ovat johtavaa elastomeeriä ja läpinäkyvä osa eristävää elastomeeriä. [62]



Kuva 6.2. Kosketukseen perustuva anturi [62].

Siitä lähtien, kun kosketukseen perustuvia antureita on otettu käyttöön sovelluksissa, jossa edellytetään ihmisen kosketuksen kaltaista herkkyyttä, elastomeerejä on hyödynnetty matkimaan ihmisihoa. Elastomeeri on sähköjohtava materiaali, jonka sähköjohtavuus muuttuu paikallisesti, kun painetta lisätään. Anturi itsessään koostuu kolmesta kerroksesta; suojaavasta kuoresta, kerroksesta johtavaa elastomeeriä ja piirilevystä. [61]

5.3 Muita sovelluksia

Perinteisesti elastomeerit, kuten PDMS on näytellyt suurta, mutta pääasiallisesti rakenteellista roolia MEMS:eissa, mikrosysteemeissä, toimien suojaavina kerroksina, eristeinä, venttiilien kalvoina, nestemäisinä kanavarakenteina ja niin edelleen. Kuitenkin useat aktiiviset laitteet on tehty käyttämällä muunneltua elastomeeriä. Tämänlaisia laitteita ovat muun muassa orgaaniset höyryanturit, nestemäiset anturit, voimantunnistusvastukset ja ultraäänilähttimet. Tutkijat ovat tehneet myös venymänilmaisimia ja kenttäemissiolaitteita sekoittamalla polydimetyylisiloksaania ja monikerrosnanoputkia. [62]

Venymänilmaisim on laite, jossa on joustava kerros ja sen päällä kerros, joka mittaa ominaisvastuksen muutosta. Ilmaisim on anturi, joka siis mittaa vastuksen muutosta venymän muutoksen funktiona. Venymän ilmaisimella voidaan mitata esimerkiksi seinien tai talojen perustuksien vääntymää, koska laitteella voi mitata sekä horisontaalista että vertikaalista muutosta. [63]

VTT on kehitellyt älymateriaalin, joka perustuu elektroaktiiviseen elastomeeriin. Tämä materiaali on joustavaa ja tuottaa liikettä reagoimalla ärsykkeisiin muuttamalla muotoaan sähkökentässä. Nämä elastomeerit venyvät jopa 100 %, ovat kevyitä, edullisia ja rakenteeltaan yksinkertaisia ja niitä voidaan soveltaa muun muassa lääketieteessä instrumenteissa ja implanteissa. Näitä voidaan soveltaa myös elektroniikan vasteellisissa käyttöliittymissä, jotta hyödynnetään ihmisen tuntoaistia koneen ja ihmisen vuorovaikutuksessa. [64]

Oulun yliopisto ja VTT muodostavat painettavan elektroniikan klusterin, jossa tutkimukset keskittyvät uudenlaiseen elektroniikkaan. Tutkimukset ovat keskittyneet hiilinanoputkia sisältäviin materiaaleihin, joista voidaan rakentaa muun muassa taipuisia näyttöjä mustesuihkutuksella. Tulevaisuudessa on mahdollista valmistaa painetun elektroniikan avulla halpoja ja kertakäyttöisiä elektroniikkatuotteita ja nämä hybridisysteemit mahdollistavat elektroniikan uudenlaisen käytön autoteollisuudesta terveydenhuoltoon ja viihde-elektroniikkaan. Painettu elektroniikka voi tuoda niin kutsutun älykkään ämpäriin, älylusikan ja puhuvan kukkaruukun jokaisen ulottuville. [65]

7. YHTEENVETO

Tämä työ on kirjallisuustutkimus sähkönjohtavista elastomeereistä. Tutkimuksen lähtökohtana olivat elastomeerien ominaisuudet, sähkönjohtavuuteen vaikuttavat fysikaaliset ominaisuudet sekä elastomeereissä käytettävät sähkönjohtavat täyteaineet. Tutkimuksessa keskityttiin myös sähkönjohtavien elastomeerien ominaisuuksiin ja käytännön sovelluksiin. Tutkimuksen tarkoituksena oli selvittää, miten yleensä eristeenä käytettävät elastomeerit saadaan johtamaan sähköä.

Elastomeerit ovat polymeerejä, jotka ovat orgaanisia, suurimolekyylisiä yhdisteitä. Elastomeerit eroavat muista polymeereistä siten, että niillä on korkea elastisuus ja ne määritelmänsä mukaan palautuvat nopeasti alkuperäisiin mittoihinsa sen jälkeen, kun niitä on venytetty vähintään kaksinkertaisiin mittoihin. Elastomeerit muodostavat kumien perustan ja kumeja on perinteisesti käytetty eristeenä muun muassa sähköjohdoissa. Kumi sisältää elastomeerien lisäksi monia erilaisia täyte- ja lisäaineita, jotka muun muassa pehmittävät, värjäävät tai muuttavat muuten kumien ominaisuuksia.

Sähkövirta on luonnonilmiö, jossa varauksellisia hiukkasia liikkuu. Tällaisia varauksenkuljettajia voivat esimerkiksi olla elektronit tai ionit. Sähkönjohtavuus puolestaan kuvaa materiaalin kykyä johtaa sähkövirtaa ja se tapahtuu atomitasolla. Elastomeerien sähkönjohtavuuteen vaikuttavia fysikaalisia ominaisuuksia ovat muun muassa perkolaatio ja tunneloituminen. Perkolaatio kuvaa sitä täyteainepitoisuutta, jossa elastomeeri alkaa johtaa sähköä ja tunneloituminen tarkoittaa eräänlaista mekanismia, jolla elektronit liikkuvat materiaalissa.

Sähkönjohtavissa elastomeereissä on aina jotain täyteainetta, koska elastomeeri itsessään ei johda sähköä. Tällaisia täyteaineita ovat esimerkiksi eräät metallit sekä hiilen eri muodot. Sähkönjohtavia elastomeerejä voidaan valmistaa esimerkiksi saostamalla kehruprosessissa tai seostamalla doping-prosessilla. Johtavien elastomeerien tärkeimmät ominaisuudet teollisissa sovelluksissa ovat korkea muodonmuutoskyky sekä vetolujuus.

Tulevaisuudessa ja nykyäänkin elektroniset laitteet ovat todella pieniä ja niiltä vaaditaan koko ajan enemmän toimintoja ja erilaisia ominaisuuksia. Monet tulevaisuuden sovellukset ovat varmasti joustavia tai jopa venyviä, jolloin laitteeseen vaaditaan elastomeerinen rakenne. Tällaisissa sovelluksissa voidaan käyttää elastomeerejä, joihin on lisätty esimerkiksi grafeenia tehden elastomeerin sähkönjohtavaksi. Grafeeni on tulevaisuuden materiaali, koska se on todella pieni, sillä on erittäin korkea sähkönjohtavuus ja sen optinen läpinäkyvyys mahdollistaa käytön myös läpinäkyvissä sovelluksissa. Tällaisia sovelluksia ovat muun muassa kosketusnäytöt ja orgaaniset aurinkokennot.

Sähkönjohtavia elastomeerejä voidaan tulevaisuudessa käyttää mitä erilaisimpiin sovelluksiin. Johtavia elastomeerejä, joissa on metallipartikkeleita alle prosentin, on jo tehty nanotekniikalla, jolloin voidaan vaikuttaa koko materiaalin ominaisuuksiin, eikä vain pintaan. Tällaisia nanotekniikalla valmistettuja materiaaleja voidaan käyttää esimerkiksi avaruusteollisuudessa avaruuspeileihin, ilmailualalla joustaviin lentokoneen siipiin tai keinotekoisiin lihaksiin. Sähkönjohtavista elastomeereistä voidaan saada apua myös terveydenhoitoalalla taipuisina proteeseina.

Kosketukseen perustuvia sovelluksia tullaan varmasti kehittämään ja käyttämään etenevässä määrin. Nämä sovellukset perustuvat useimmiten elastomeerin joustavuuteen ja muodonmuutoskykyyn. Kosketukseen perustuvissa sovelluksissa elastomeeri on saatu esimerkiksi mittaamaan jotain sen perusteella, että paljonko se venyy tai vastaavasti palautuu venytyksestä. Tutkimuksen perusteella voidaan päätellä, että sähkönjohtavia elastomeerejä tullaan tulevaisuudessa käyttämään koko ajan enemmän ja erilaisempiin sovelluksiin.

LÄHTEET

1. Polymeeriteknologian perusteet. J. Seppälä. Otatieto Oy. Helsinki, 1997. ISBN: 951-672-250-4. s.267
2. Kumiteollisuus. Kumin historiaa. [WWW]. Lainattu 7.7.2010. Saatavissa: http://www.kumiteollisuus.fi/fin/kumitietoutta/kumin_historiaa/
3. Harper, Charles A. Handbook of Plastics Technologies. Blacklick, OH, USA: McGraw-Hill Professional Publishing, 2006. p 5.
<http://site.ebrary.com/lib/ttyk/Doc?id=10155017&ppg=5>
4. Tekniikan kemia. A-M. Antila, M. Karppinen, M. Leskelä, H.Mölsä, M. Pohjakallio. Edita Oyj. Helsinki, 2001. ISBN: 951-37-2790-4. s.289
5. Polymeeritiede ja muovitekniikka. Osa 2. P. Törmälä, P. Järvelä, J.J. Lindberg. Otatieto Oy. Helsinki, 1992, ISBN:951-671-334-3, s.328
6. Principles of polymer systems. F. Rodriguez. Taylor & Francis. Washington D.C. USA. 1996. ISBN:1-56032-325-6. s. 732
7. Tampereen yliopisto. Sähkö ja magnetismi, oppimateriaalia. [WWW]. Lainattu 30.7.2010. Saatavissa: <http://www.uta.fi/~jv46809/magne/index.htm>
8. Merikartano. Kemian selkokielioppimateriaali. Kemian verkko-opetusmateriaalia. [WWW]. Lainattu 27.11.2010. Saatavissa: <http://www.merikartano.fi/selko/kemia/k2/k2.htm>
9. Nanokoulu. Atomimallin historiaa, verkkokurssi. [WWW]. Lainattu 30.7.2010. Saatavissa: <http://nanokoulu.jyu.fi/verkkokurssi/aineen-rakenne-ja-sahkonjohtavuus/atomimallin-historiaa>
10. Aalto-yliopisto, Teknillinen korkeakoulu. Oppimateriaalia. ESD. [WWW]. Lainattu 27.11.2010. Saatavissa: <http://www.tkk.fi/Yksikot/Elektroniikka/Kurssit/171/Materiaali-2001/ESD.pdf>
11. Yleinen ja epäorgaaninen kemia. 15. painos. R. Laitinen, J. Toivonen. Otatieto Oy. Helsinki. 2003. ISBN: 951-672-242-242-3. 340 s.
12. EHow, Electrical Conductivity Definition, [WWW], Lainattu 30.7.2010, Saatavissa: http://www.ehow.com/facts_5786645_electrical-conductivity-definition.html

13. G. Ausanio, A.C. Barone, C. Campana, V. Iannotti, C. Luponio, G.P. Pepe, L. Lannotte. Giant resistivity change induced by strain in a composite of conducting particles in an elastomer matrix. *Sensors and Actuators A*. Vol. 127 (2006) pp. 56–62.
14. POLYKO-projekti. Polymeerimateriaalit elätroniikassa. POLYKO-seminaarin materiaali. 18.05.2010. [WWW] Lainattu 24.8.2010. Saatavissa: http://www.tut.fi/plastics/polyko/materiaalit/TTY/Elektroniikka/EPDF/Polymeerimateriaali_sovellukset_eletroniikassa.pdf
15. Quantum Theory of Tunneling. M. Razavy. World Scientific Publishing Co. Pte. Ltd. Singapore. 2003. ISBN:981-238-018-3. s. 150
16. Quantum tunneling. [WWW] Lainattu 6.9.2010. Saatavissa: http://abyss.uoregon.edu/~js/glossary/quantum_tunneling.html
17. G.C. Psarras. Hopping conductivity in polymer matrix–metal particles composites. *Composites: Part A*. Vol. 37 (2006) pp. 1545–1553.
18. L. Flandin, A. Chang, S. Nazarenko, A. Hiltner, E. Baer. Effect of Strain on the Properties of an Ethylene–Octene Elastomer with Conductive Carbon Fillers. *Journal of Applied Polymer Science*, Vol. 76 (2000). pp. 894–905
19. Organic Electronic Materials, Conjugated Polymers and Low Molecular Weight Organic Solids. R. Farchioni, G. Grosso. Springer-Verlag Berlin Heiderberg. Germany. 2001. ISBN: 0933-033X. s. 448
20. Wikipedia, Polyaniline, [WWW], Lainattu 9.7.2010, Saatavissa: <http://en.wikipedia.org/wiki/Polyaniline>
21. Norilsk Nickel Harjavalta. Nikkeli – alkuaine. [WWW] Lainattu 27.11.2010. Saatavissa: <http://www.nornik.fi/www/page.php?cat=25>
22. Helsingin sanomat, teemasivut, alkuaineet. Nikkelin ansiosta teräs ei ruostu. [WWW] Lainattu 27.11.2010. Saatavissa: <http://www2.hs.fi/extrat/teemasivut/tiedeluonto/alkuaineet/28.html>
23. Metsäntutkimuslaitos, raskasmetallikartoitus. Nikkeli. [WWW] Lainattu 30.11.2010. Saatavissa: <http://www.metla.fi/metinfo/metsienterveys/raskasmetalli/kartta-nikkeli.htm>
24. Wikipedia, Nikkeli [WWW] Lainattu 12.1.2011 Saatavissa: <http://fi.wikipedia.org/wiki/Nikkeli>

25. MAOL-taulukot. R. Seppänen, S. Tiihonen, H. Wuolijoki, M. Kervinen, J. Smolander, A. Haavisto, L. Karkela, K. Varho. Kustannusosakeyhtiö Otava. Helsinki. 1999. ISBN: 951-1-16053-2 s.159
26. Ikihopea. [WWW]. Lainattu 27.11.2010. Saatavissa:
<http://www.ikihopea.fi/?sivu=ikihopea>
27. Wikipedia, Hopea [WWW] Lainattu 1.7.2010 Saatavissa:
<http://fi.wikipedia.org/wiki/Hopea>
28. Tohtori.fi. Ravintolisät, kupari. [WWW] Lainattu 27.11.2010. Saatavissa:
<http://www.tohtori.fi/?page=5530281&id=5640727>
29. Kupari. [WWW] Lainattu 27.11.2010. Saatavissa: <http://www.kupari.com/>
30. Wikipedia, Kupari [WWW] Lainattu 1.7.2010 Saatavissa:
<http://fi.wikipedia.org/wiki/Kupari>
31. Teknologiateollisuus ry. Alumiini materiaalina. [WWW] Lainattu 27.11.2010. Saatavissa: <http://www.teknologiateollisuus.fi/fi/ryhmat-ja-yhdistykset/alumiini-materiaalina.html>
32. Wikipedia, Alumiini [WWW] Lainattu 12.1.2011 Saatavissa:
<http://fi.wikipedia.org/wiki/Alumiini>
33. Wikipedia, Allotropes of carbon [WWW] Lainattu 29.7.2010 Saatavissa:
http://en.wikipedia.org/wiki/Allotropes_of_carbon
34. M. I. Katsnelson. Graphene: carbon in two dimensions. Materials Today, Vol. 10 (2007). pp.20-27
35. Wikipedia, Graphene [WWW] Lainattu 20.7.2010 Saatavissa:
<http://en.wikipedia.org/wiki/Graphene>
36. Yleisradio Oy. Tiedeuutiset: Fysiikan Nobel-palkinto kaksiuolitteisen grafeenin keksijöille. [WWW] Lainattu 8.10.2010 Saatavissa:
<http://ohjelmaopas.yle.fi/artikkelit/tiede/tiedeuutiset/fysiikan-nobel-palkinto-kaksiuolitteisen-grafeenin-keksijoille>
37. Mineral Information Institute. Graphite. [WWW] Lainattu 1.12.2010. Saatavissa:
<http://www.mii.org/Minerals/graphite.html>

38. Wikipedia. Hiili [WWW] Lainattu 12.1.2011. Saatavissa:
<http://fi.wikipedia.org/wiki/Hiili>
39. Handbook of carbon, graphite, diamond and fullerenes. H. O. Pierson. Noyes Publications. New Jersey, USA. 1993. ISBN: 0-8155-1339-9 p. 405
40. Wikipedia, Grafiitti, [WWW] Lainattu 10.7.2010, Saatavissa:
<http://fi.wikipedia.org/wiki/Grafiitti>
41. Percenta Ag. Nanoteknologia. [WWW] Lainattu 1.12.2010. Saatavissa:
<http://fi.percenta.com/nanoteknologia.php>
42. Helsingin yliopisto. Luentomateriaali. K. Nordlund. Johdatus nanotieteeseen. [WWW] Lainattu 1.12.2010. Saatavissa:
<http://beam.acclab.helsinki.fi/~knordlun/nanotiede/>
43. Jyväskylän yliopisto, nanokoulu, hiilinanoputki [WWW] Lainattu 28.7.2010, Saatavissa: http://nanokoulu.jyu.fi/verkkokurssi/kuvat/copy_of_Nanosupra7.JPG/view
44. M. Ojapalo. Hiilinanoputket. Kandidaatintutkielma. Helsinki 2008. Helsingin yliopisto. Matemaattis-luonnontieteellinen tiedekunta, Kemian laitos, Kemian opettajan-koulutusyksikkö. 20 s.
45. Yle. Tiedeuutiset. Pitkät hiilinanoputket aiheuttavat asbestikuitujen kaltaisia vaikutuksia elimistössä. [WWW] Lainattu 11.12.2010. Saatavissa:
<http://ohjelmaopas.yle.fi/artikkelit/tiede/tiedeuutiset/pitkat-hiilinanoputket-aiheuttavat-asbestikuitujen-kaltaisia-vaikutuks>
46. K. Prassides, H. Alloul. Fullerene-based materials: structures and properties. Springer-Verlag. Germany. 2004. ISBN: 3-540-20106-8. pp. 287
47. Wikipedia, Fullereeni [WWW] Lainattu 23.7.2010, Saatavissa:
<http://fi.wikipedia.org/wiki/Fullereeni>
48. International Carbon Black Association. [WWW] Lainattu 11.12.2010. Saatavissa:
<http://www.carbon-black.org/index.html>
49. P. Sukitpaneent, T. Thanpitcha, A. Sirivat, C. Weder, R. Rujiravanit. Electrical Conductivity and Mechanical Properties of Polyaniline/Natural Rubber Composite Fibers. Journal of Applied Polymer Science, Vol. 106. (2007). pp. 4038–4046

50. X. Wei, X. Yu. Synthesis and Properties of Sulfonated Polyurethane Ionomers with Anions in the Polyether Soft Segments. *Journal of Polymer Science: Part B: Polymer Physics*, Vol. 35 (1997). pp. 225–232
51. Y. Zhanga, N. Costantinia, M. Mierzwa, T. Pakulaa, D. Neugebauerb, K. Matyjaszewski. Super soft elastomers as ionic conductors. *Polymer*. Vol. 45. (2004). pp. 6333–6339
52. Society of Plastics Engineers. In-Situ Polymerization. [WWW] Lainattu 27.9.2010. Saatavissa: <http://www.4spe.org/plastics-encyclopedia/situ-polymerization-0>
53. L. Y. Chiang, L. Y. Wang, C. S. KUO, J. G. Lin, C. Y. Huang. Synthesis of novel conducting elastomers as polyaniline-interpenetrated networks of fullerenol-polyurethanes. *Synthetic Metals*, Vol. 84. (1997). pp. 721-724
54. FiberSource. Manufacturing: Synthetic and Cellulosic Fiber Formation Technology. [WWW] Lainattu 15.10.2010. Saatavissa: <http://www.fibersource.com/f-tutor/techpag.htm>
55. Polymer Science Learning Center. Processing by Wet-Spinning. [WWW] Lainattu 14.10.2010. Saatavissa: <http://www.pslc.ws/macrog/mpm/composit/fiber/process/wetspin.htm>
56. ThinkQuest:Library. Synthetics. [WWW] Lainattu 15.10.2010. Saatavissa: <http://library.thinkquest.org/C005271F/chemistry.html>
57. W. A. Gazotti, A. E Nogueira, E. M. Giroto, L. Micaroni, M. Martini, S. das Neves, M.-A. De Paoli. Optical devices based on conductive polymers. In: H. S. Nalwa. *Handbook of Advanced Electronic and Photonic Materials and Devices*. Vol. 10. California, USA. 2001. Academic Press. pp. 53-98.
58. L. Bokobza. Mechanical, electrical and spectroscopic investigations of carbon nanotube-reinforced elastomers. *Vibrational Spectroscopy*. Vol. 51. (2009). pp. 52–59.
59. Chomerics. Conductive Elastomer Extrusions... [WWW] Lainattu 18.10.2010. Saatavissa: http://www.chomerics.com/products/documents/emicat/conductive_elastomer_intro.pdf
60. YTM-Industrial. Silikonitiivisteet teollisuuden asennuksiin ja kunnossapitoon. [WWW] Lainattu 19.10.2010. Saatavissa: http://www.ytm.fi/files/ytm/pdf/YTM_teollisuussilikonien_valintaopas.pdf

61. The measurement, instrumentation, and sensors handbook. J. G. Webster. CRC Press LLC. USA. 1999. pp. 1500. ISBN: 3-540-64830-5

62. Northwestern University. USA. Publications and Conference Presentations. J. M. Engel, N. Chen, K. Ryu, S. Pandya, C. Tucker, Y. Yang, C. Liu. Multi-layer embedment of conductive and non-conductive PDMS for all-elastomer MEMS. [WWW] Lainattu 21.10.2010. Saatavissa: <http://www.mech.northwestern.edu/medx/web/publications/papers/166.pdf>

63. Wikipedia. Strain Gauge. [WWW] Lainattu 21.10.2010. Saatavissa: http://en.wikipedia.org/wiki/Strain_gauge

64. VTT. Uutta. VTT:ltä toisen sukupolven toiminnallisia älymateriaaleja. [WWW] Lainattu 20.10.2010. Saatavissa: <http://www.vtt.fi/uutta/2007/20070925.jsp>

65. H. Raunio. Elektroniikasta älyä vaikka ämpäriin. Tekniikka & Talous. Vol. 34 (2010) pp. 16-17.