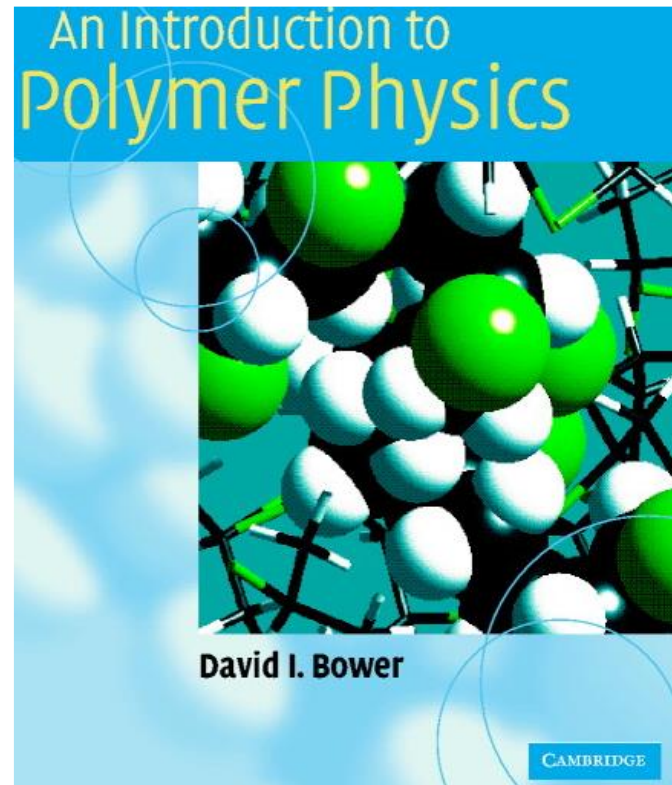


# Ηλεκτρικές & Οπτικές ιδιότητες Πολυμερών

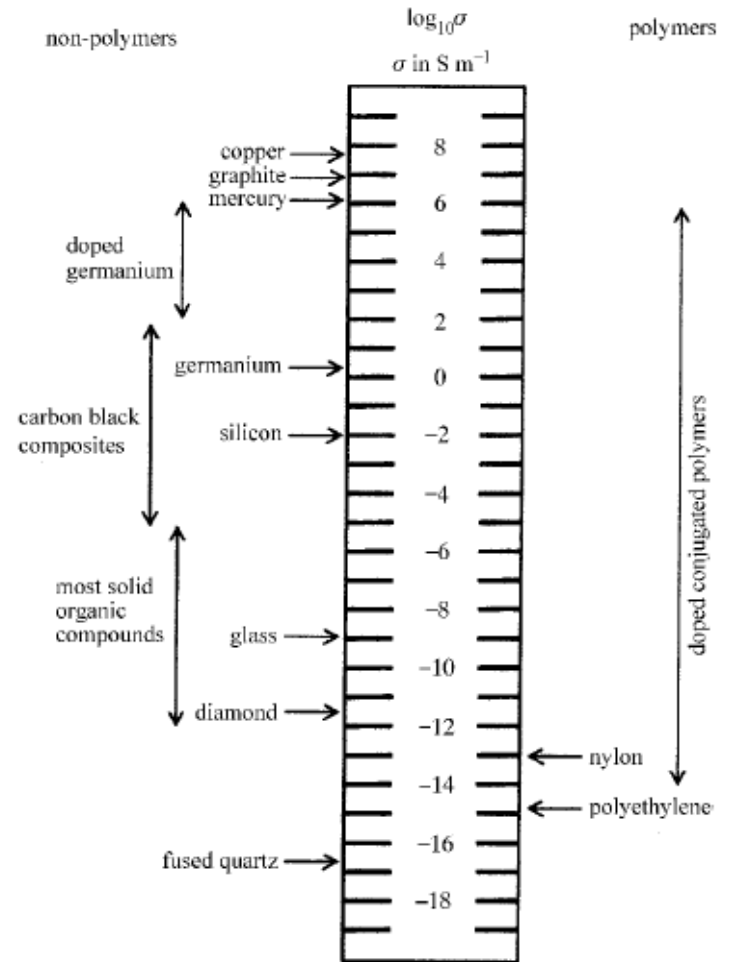


---

# Ηλεκτρικές ιδιότητες πολυμερών

# Θέση των πολυμερών στη σειρά ηλεκτραγωγιμότητας

- Τα πολυμερή ανήκουν στους μονωτές
- Η διηλεκτρική σταθερά τους είναι γενικά πολύ μεγαλύτερη των μη πολυμερών (ανόργανων & οργανικών) υλικών
- Σε μοριακό επίπεδο, απαιτείται μεγάλη ενέργεια (ηλεκτρικό δυναμικό) για να μετακινηθούν ηλεκτρικά φορτία από μόριο σε μόριο ώστε να έχουμε ηλεκτρικό ρεύμα
- Ελκυστικά υλικά για μόνωση ηλεκτροφόρων τμημάτων, λόγω και της ευκολίας διαμόρφωσης (πλακέτες τυπωμένων κυκλωμάτων, κατασκευή πυκνωτών, μπαταριών κλπ.)



# Διηλεκτρική σταθερά πολυμερών

□ Νόμος Coulomb:  $F = \frac{q_1 q_2}{4\pi k \epsilon_0 r^2}$

$q(\text{Coul}), F(\text{Nt}), r(\text{m}), \epsilon_0 = 8.9 \times 10^{-12} \text{ Coul}^2/\text{Nt.m}^2$

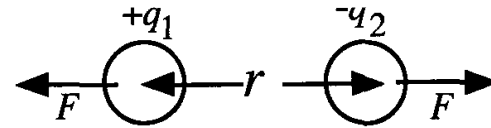


Figure 5.1. Diagram illustrating the force-distance relation between two electrical charges.

$\kappa = \text{σχετική διηλεκτρική σταθερά} = 1$  στο κενό ( $\approx$ αέρα), 78 στο νερό,

$k = F_0/F$  έκφραση της δυσκολίας διέλευσης φορτίων μέσω διηλεκτρικού

□ Ένταση ηλεκτρικού πεδίου:  $E = \frac{q}{\epsilon r^2}$

□ Η ηλεκτρομαγνητική μετατόπιση:  $D = \epsilon E$ , στο κενό  $\epsilon=1, D = E$

□ Η χωρητικότητα πυκνωτών:  $C = \frac{Q}{V} = k \epsilon_0 \frac{A}{d}$

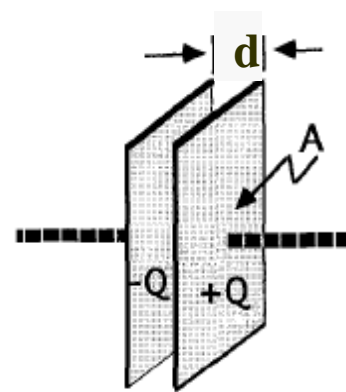


Figure 5.2. Schematic diagram of a parallel plate condenser with plate Area  $A$  and charge  $Q$ .

ΠΙΝΑΚΑΣ 30-1

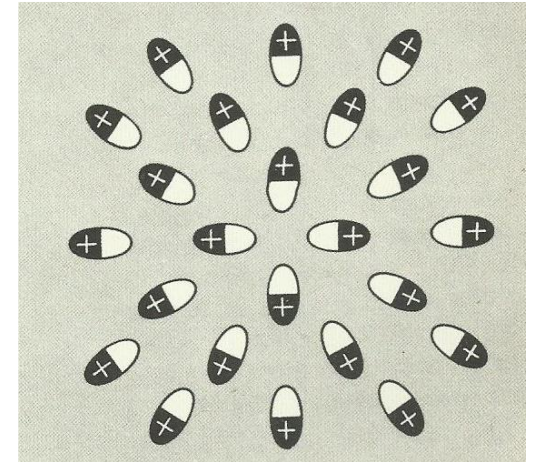
## ΣΤΑΘΕΡΕΣ ΜΕΡΙΚΩΝ ΔΙΗΛΕΚΤΡΙΚΩΝ

Υλικό	Διηλεκτρική σταθερά	Διηλεκτρική άντοχή* (Kv/mm)
Κενό	1.00000	$\infty$
Άερας	1.00054	0.8
Νερό	78	-
Χαρτί	3.5	14
Έλαστική μίκα	5.4	160
Κεχριμπάρι	2.7	90
Πορσελάνη	6.5	4
Χαλαζίας	3.8	8
Γυαλί pyrex	4.5	13
Βακελίτης	4.8	12
Πολυαιθυλένιο	2.3	50
Πολυστερίνη	2.6	25
Teflon	2.1	60
Νεοπρένιο	6.9	12
Πυρανέλαιο	4.5	12
Διοξείδιο του Τιτανίου	100	6

# Πόλωση πολυμερών

- Τα πολυμερή είναι αφόρτιστα απουσία ηλεκτρικού πεδίου. Με εφαρμογή ηλεκτρικής τάσης δεν υπάρχει ηλεκτρικό ρεύμα
- Αν εισέλθουν σε ηλεκτρικό πεδίο έντασης  $E$  επέρχεται ανακατανομή των εσωτερικών δεσμευμένων φορτίων (ηλεκτρόνια/πρωτόνια) ώστε τελικά να παρουσιάζει ηλεκτρική διπολική ροπή (ΗΔΡ) ανάλογη της  $E$  (π.χ. σφαίρα πολυμερούς)
- Σε ισότροπο υλικό όγκου  $du$ :  $d\mu = P \cdot du = p \cdot E_L \cdot du$

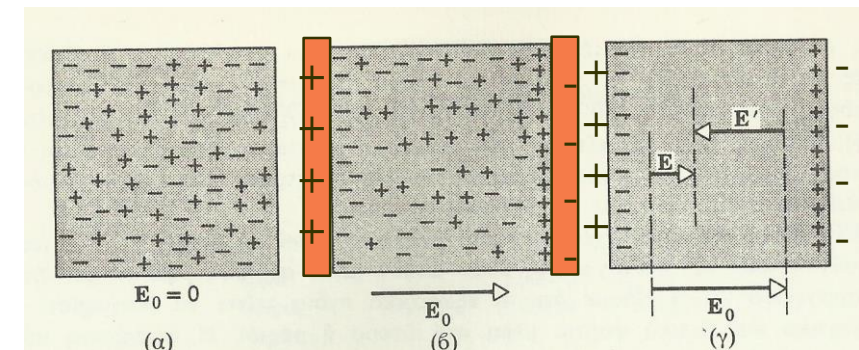
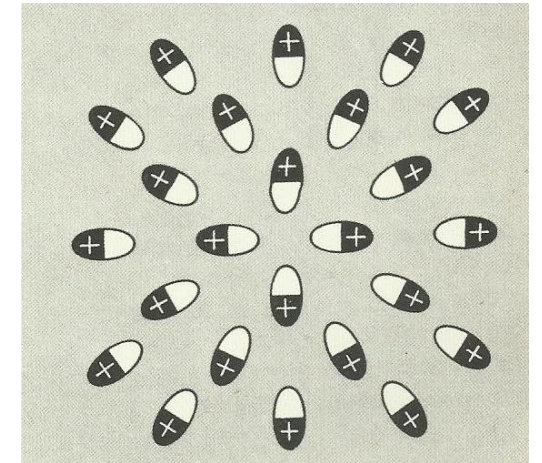
$d\mu$ =στοιχ. ΗΔΡ,  $P$ =Πόλωση,  $p$ =πολωσιμότητα,  $E_L$ =ένταση ΗΠ στην κατεύθυνση  $L$  επί του  $du$





# Διηλεκτρική σταθερά πολυμερών

- Τα πολυμερή είναι αφόρτιστα απουσία ηλεκτρικού πεδίου. Με εφαρμογή ηλεκτρικής τάσης δεν υπάρχει ηλεκτρικό ρεύμα
- Αν εισέλθουν σε ηλεκτρικό πεδίο έντασης  $E$  επέρχεται ανακατανομή των εσωτερικών δεσμευμένων φορτίων (ηλεκτρόνια/πρωτόνια) ώστε τελικά να παρουσιάζει ηλεκτρική διπολική ροπή (ΗΔΡ) ανάλογη της  $E$  (π.χ. σφαίρα πολυμερούς)
- Πόλωση: 1) από μόνιμα δίπολα που προσανατολίζονται, 2) από ανακατανομή φορτίων λόγω  $E$ , 3) από ύπαρξη τυχόν ιόντων.
  - Η συνολική ένταση οφείλεται στην ένταση  $E$  και την επιπλέον ένταση του νέου πεδίου του διηλεκτρικού (επαλληλία):  $E = E_0 - E'$
- Σε ισότροπο υλικό όγκου  $du$ :  $d\mu = P \cdot du = p \cdot E \cdot du$   
 $d\mu$ =στοιχ. ΗΔΡ,  $P$ =ΗΔΠ/μον. όγκου,  $p$ =ηλεκτρική επιδεκτικότητα (πολωσιμότητα),  $E$ =Συνολική ένταση ΗΠ επί του  $du$



# Διηλεκτρική σταθερά πολυμερών

- Για διηλεκτρικό μέσα σε πυκνωτή παράλληλων πλακών:

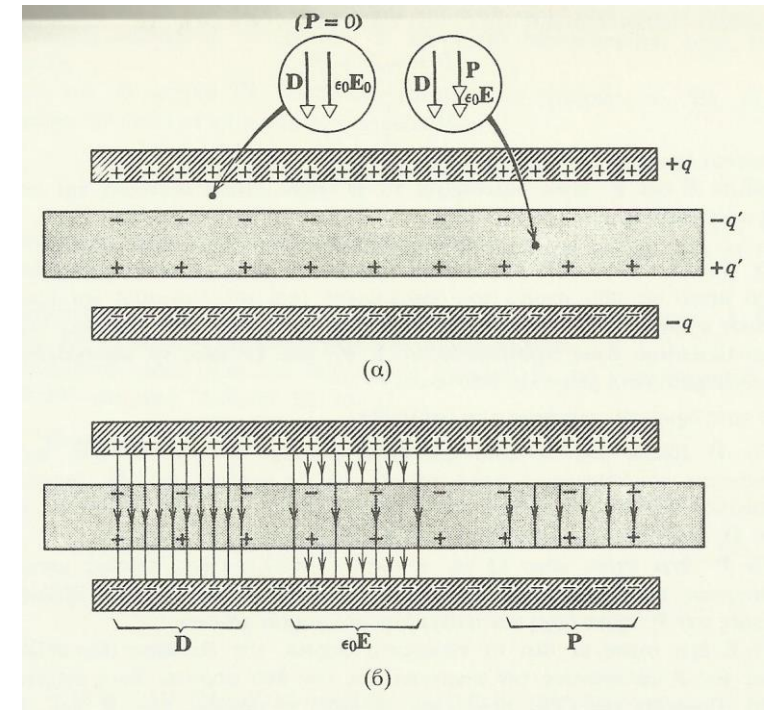
$$\frac{Q}{A} = \epsilon_0 E + \frac{Q'}{A}, D = \epsilon_0 E + P$$

$D$  = ηλεκτρική μετατόπιση, σχετίζεται με τα ελεύθερα φορτία των οπλισμών

$P$  = Ηλεκτρική πόλωση, σχετίζεται με τα φορτία πόλωσης

$E$  = συνολική ένταση, σχετίζεται με όλα τα φορτία

- Διηλεκτρική απώλεια



# Διηλεκτρική απώλεια πολυμερών

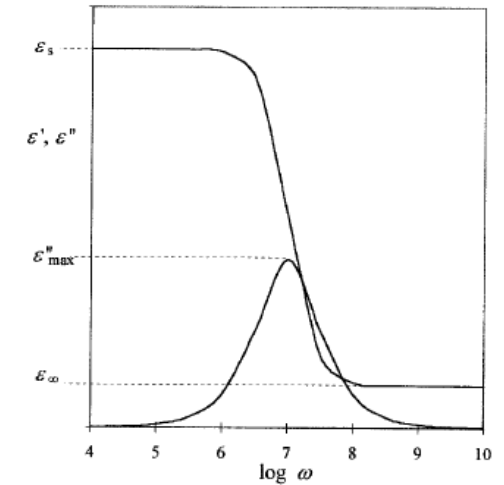
- Για διηλεκτρικό μέσα σε πυκνωτή παράλληλων πλακών σε χρονικά μεταβαλλόμενο ηλεκτρικό πεδίο:

$$\kappa(t) = \frac{D(t)}{E(t)}, E(t) = E_0 e^{i\omega t}, D(t) = D_0 e^{(i\omega t - \delta)}, \kappa = \kappa' + i\kappa'',$$

$$\tan\delta = \frac{\kappa''}{\kappa'} = \text{μέτρο υστέρησης} \frac{\text{φόρτισης}}{\text{εκφόρτισης}}$$

- Η διηλεκτρική υστέρηση προκαλεί ενεργειακές απώλειες ως αύξηση της θερμοκρασίας του διηλεκτρικού
- Εξαρτάται από τη συχνότητα (είναι παρόμοιο με το μηχανικό αντίστοιχο της χαλάρωσης τάσης στα πολυμερή). Υψηλό  $\kappa$  στις χαμηλές και χαμηλό  $\kappa$  στις υψηλές
- Η υστέρηση σχετίζεται με την ευκολία ή δυσκολία προσαρμογής των μακρομορίων καθώς εφαρμόζεται διπολική ροπή (και αντίστοιχη μηχανική τάση) στα πολωμένα μακρομόρια από το κυμαινόμενο ηλεκτρικό πεδίο
- Εφαρμογή στα ομοαξονικά καλώδια για μεγάλες αποστάσεις (τι γίνεται με την χωρητικότητα – αυξάνεται με το  $\kappa$ ...)

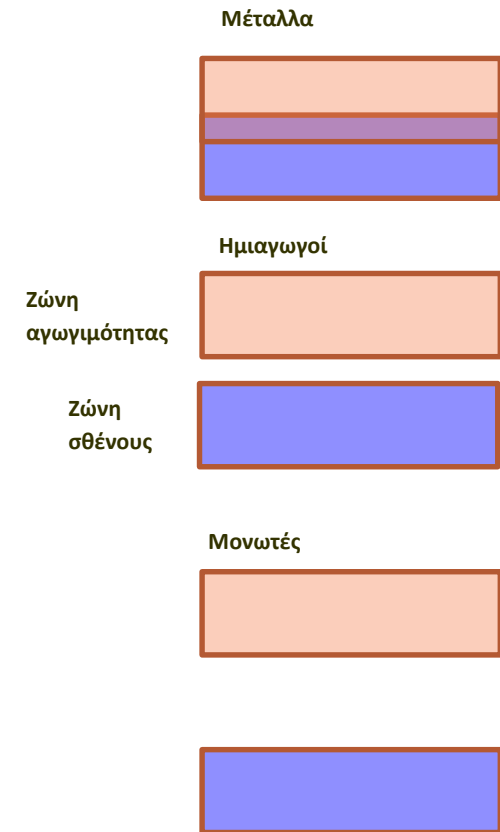
Fig. 9.2 The variations of  $\epsilon'$  and  $\epsilon''$  with  $\omega$  for the simple Debye model.





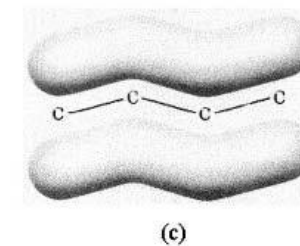
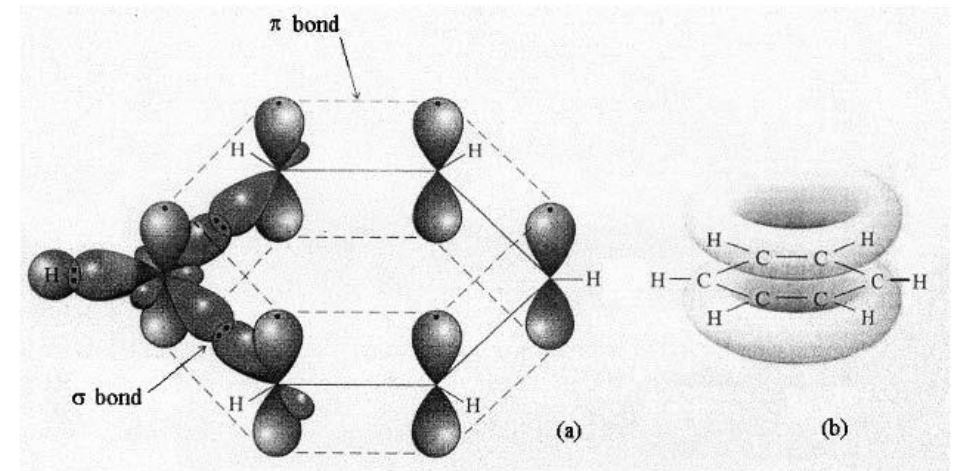
# Αγωγιμότητα πολυμερών

- Η αγωγιμότητα στα μέταλλα οφείλεται στην ύπαρξη ελευθέρων ηλεκτρονίων που βρίσκονται στον κοινό χώρο της ζώνης αγωγιμότητας με τη ζώνη σθένους των ατόμων στο κρυσταλλικό πλέγμα τους
- Στους ημιαγωγούς ηλεκτρόνια ελευθερώνονται με προσφορά μικρής ποσότητας ενέργειας ώστε να μεταπηδήσουν από τη ζώνη σθένους στη ζώνη αγωγιμότητας. Η ασθενής τέτοια αγωγιμότητα των φυσικών ημιαγωγών ενισχύεται με την αντικατάσταση ατόμων είτε με μεγαλύτερο αριθμό ηλεκτρονίων σθένους (δημιουργία N ημιαγωγών) είτε με μικρότερο (δημιουργία P ημιαγωγών)
- Τα πολυμερή χαρακτηρίζονται από το σύνολο των ηλεκτρονίων τους να είναι σε σταθερούς σχετικά δεσμούς (κορεσμένοι δεσμοί) (π.χ. πολυαιθυλένιο). Υπάρχουν πάντως πολυμερή που διατηρούν ακόρεστους (διπλούς) δεσμούς στις κύριες αλυσίδες των μακρομορίων (π.χ. πολυακετυλένιο  $[-CH=CH-]_n$  ).



# Αγωγιμότητα πολυμερών

- Οι διπλοί δεσμοί είναι συνδυασμός ενός  $\sigma$  και ενός  $\pi$  δεσμού, με τα ηλεκτρόνια του δεύτερου να έλκονται χαλαρά από τους πυρήνες των γειτονικών ατόμων
- Σε επανάληψη τέτοιων δεσμών στα μακρομόρια δημιουργείται συνεπώς νέφος  $\pi$ -ηλεκτρονίων με χαλαρή σύνδεση με αυτά
- Η απαιτούμενη ενέργεια για απελευθέρωση τέτοιων ηλεκτρονίων από τα μακρομόρια αυτού του τύπου είναι της τάξης των θερμικών διακυμάνσεων του μορίου. Υπάρχει συνεπώς αυξημένη πιθανότητα αγωγιμότητας.
- Η συστροφή των δεσμών C σε γωνία 109 μοιρών δημιουργεί συσπειρώσεις στα μακρομόρια που δυσχεραίνουν την ύπαρξη αγωγιμότητας. Αυτή η πιθανότητα περιορίζεται στα ημικρυσταλλικά τμήματα που τα μακρομόρια είναι ευθυγραμμισμένα.
- Συνεπώς υπάρχουν περιοχές μικρής και μεγάλης αγωγιμότητας (συγκρίσιμης ακόμα και με αυτές των μετάλλων



# Αγωγιμότητα πολυμερών

- Όπως με τους τεχνητούς ημιαγωγούς η αγωγιμότητα των πολυμερών μπορεί να αυξηθεί μέχρι και 10 φορές και να γίνει συγκρίσιμη με αυτή του χαλκού, με προσθήκη (και όχι αντικατάσταση) κατάλληλων ατόμων ή μορίων («ακαθαρσιών») σε συγκεκριμένες διαμοριακές θέσεις, που να παρέχουν «ελεύθερα» ηλεκτρόνια ή οπές (N ή P).
- Η μοριακή σύσταση των μακρομορίων και οι απομακρυσμένες θέσεις των p ηλεκτρονίων δεν επιτρέπουν πυκνή προσθήκη τέτοιων ατόμων. Έτσι για την επίτευξη της αγωγιμότητας στα πολυμερή απαιτούνται πυκνότητες «ακαθαρσιών λίγων μερών τοις 100 ενώ στους ημιαγωγούς επιτυγχάνεται με μέρη ανά εκατομμύριο ή λιγότερο. Οι μηχανισμοί δράσης επίσης είναι διαφορετικοί από τους ημιαγωγούς
- Η εξάρτηση της αγωγιμότητας από τη θερμοκρασία δίνεται από τη σχέση

$$\sigma = CT^{1/2} \exp\left[-\left(\frac{T_0}{T}\right)^{1/4}\right]$$

## Συμπερασματικά

- Η εμφάνιση αγωγιμότητας στα πολυμερή είναι χαμηλής τάξης σε ορισμένους τύπους ενώ σε άλλους είναι αμελητέα
- Μπορεί να αυξηθεί με μερική κρυσταλλοποίηση του πολυμερούς ή με προσθήκη «ακαθαρσιών» και να γίνει συγκρίσιμη με αυτή των μετάλλων

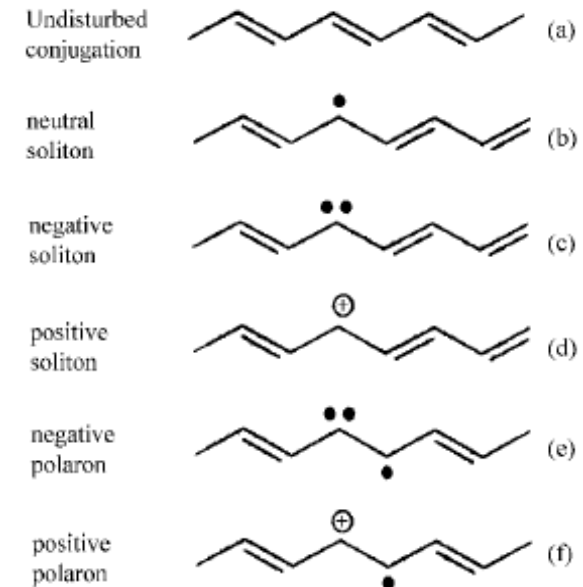


Fig. 9.8 A schematic diagram of some excitations in trans-polyacetylene indicates electrons not involved in bonding and + indicates a missing electron

---

# Οπτικές ιδιότητες πολυμερών

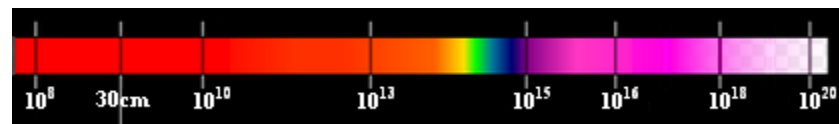
# Οπτική διαφάνεια πολυμερών

---

- Τα περισσότερα πολυμερή περιέχουν προσμίξεις κατά την παρασκευή τους που τα καθιστούν αδιαφανή
- Σε πολλές περιπτώσεις είναι δυνατόν να παραχθούν διαφανή πολυμερή ενώ σε άλλες ημιδιαφανή
- Η μεγάλη χρησιμότητα των διαφανών πολυμερών είναι η αντικατάσταση του γυαλιού σε κατασκευές που ενδιαφέρει το βάρος και η σχετική ολκιμότητα των πολυμερών σε σχέση με την ψαθυρότητα του πρώτου
- Καλύμματα φωτιστικών, φακοί οράσεως (εξωτερικοί, επαφής και ένθετοι), επικαλύψεις υλικών είναι λίγες από τις πολλές εφαρμογές που ενδιαφέρει η οπτική συμπεριφορά των πολυμερών



# Οπτική διαφάνεια πολυμερών



- Η διαφάνεια και το άχρωμο των υλικών οφείλονται στην ιδιότητά τους να επιτρέπουν τη διέλευση διαμέσου της μάζας τους της ΗΜ ακτινοβολίας στην περιοχή του ορατού φάσματος χωρίς ή με ελάχιστες απώλειες λόγω ανάκλασης, απορρόφησης ή σκέδασης
- Τα περισσότερα μακρομόρια πολυμερών αποτελούνται από απλούς η και διπλούς δεσμούς που απορροφούν ενέργειες (λόγω κβάντωσης) στην περιοχή του υπερύθρου (IR) (300 GHz – 400 THz,  $10^{-3}$  - 1,6eV)
- Εξ' άλλου, η περιοχή του υπεριώδους (UV) (800 THz -  $3 \cdot 10^{17}$ Hz, 3,2 - 2000eV) απορροφάται ενεργειακά από μεταπτώσεις ηλεκτρονίων (λόγω πρόσπτωσης φωτονίων)
- Η περιοχή του ορατού φάσματος (400 – 800 THz, 1,6 - 3,2 eV) διέρχεται χωρίς απώλειες (διαφάνεια), εκτός ορισμένων περιπτώσεων που λόγω σκέδασης προστίθεται γαλακτώδης απόχρωση κάνοντας τα πολυμερή ημιδιαφανή
- Η δομή των πολυμερών (άμορφη – κρυσταλλική) συνδέεται με την διαφάνεια. Δομές μεγέθους παρόμοιου με τα μήκη κύματος του ορατού (σε κρυσταλλικές περιοχές) σκεδάζουν το φως προκαλώντας ημιδιαφάνεια, ενώ άμορφα πολυμερή είναι διαφανή (π.χ. PMMA, τα σχετικά μεγάλα πλευρικά μόρια του  $-C=OCOCH_3$  παρεμποδίζουν τον σχηματισμό κρυσταλλικών περιοχών).

# Φωτοχημική διάσπαση και αποχρωματισμός

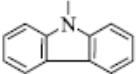
---

- Πολυμερή που περιέχουν αρκετές αλυσίδες με διπλούς δεσμούς μπορεί να απορροφούν σε περιοχές κοντά ή και εντός της ορατής ακτινοβολίας
- Στο PVC πχ ( $[\text{CH}_2\text{-CHCl}]_n$ ), χωρίς σταθεροποιητές, λόγω διάσπασης σχηματίζονται μόρια HCl που αποσπώνται αφήνοντας περιοχές ή σημεία ενεργοποίησης με δημιουργία διπλών δεσμών στο μακρομόριο ( $[-\text{CH}=\text{CH}-]_n$ ). Αν δημιουργηθούν 7 ή περισσότεροι διπλοί δεσμοί απορροφούν κοντά ή μέσα στο ορατό, προκαλώντας αποχρωματισμό προς κίτρινο-καφέ ή ακόμα και μαύρο, ανάλογα με το βαθμό της διάσπασης
- Η μεγάλη απορρόφηση συνοδεύεται από επίσης υψηλή ανάκλαση του φωτός, δίνοντας στις επιφάνειες των πολυμερών μεταλλική λάμψη

# Δείκτης διάθλασης

- Η διηλεκτρική σταθερά εξαρτάται από τη συχνότητα της προσπίπτουσας ακτινοβολίας
- Η σύνδεση της διηλεκτρικής σταθεράς  $k$  με τον δείκτη διάθλασης της ΗΜ ακτινοβολίας  $n$  σε ορισμένη συχνότητα δίδεται από τη σχέση:  $k = n^2$
- Καθώς η  $k$  εξαρτάται από τη συχνότητα ο δείκτης διάθλασης επίσης θα εξαρτάται από αυτή σε δεύτερο βαθμό
- Ο πίνακας δίπλα δείχνει τους δείκτες διάθλασης διαφόρων πολυμερών (σε τυχαίο προσανατολισμό των μακρομορίων (εξήγηση στις ενότητες 9.2.2-9.2.3))
- Για προσανατολισμένα μακρομόρια (κρυσταλλικότητα) οι δείκτες αυτοί μεταβάλλονται
- Είναι δυνατόν να εκτιμηθεί ο βαθμός της κρυσταλλικότητας ενός πολυμερούς από την μελέτη και σύγκριση του δείκτη διάθλασης με αυτόν του άμορφου

Table 9.3. Approximate refractive indices for selected polymers at room temperature

Polymer	Repeating unit	Refractive index
Polytetrafluoroethylene	$\text{-(CF}_2\text{-CF}_2\text{)-}$	1.35–1.38
Poly(vinylidene fluoride)	$\text{-(CH}_2\text{-CF}_2\text{)-}$	1.42
Poly(butyl acrylate)	$\text{-(CH}_2\text{-CH(COO(CH}_2\text{)}_3\text{CH}_3\text{))-}$	1.46
Polypropylene (atactic)	$\text{-(CH}_2\text{-CH(CH}_3\text{))-}$	1.47
Polyoxymethylene	$\text{-(CH}_2\text{-O)-}$	1.48
Cellulose acetate	See section 1.1	1.48–1.50
Poly(methyl methacrylate)	$\text{-(CH}_2\text{-C(CH}_3\text{)(COOCH}_3\text{))-}$	1.49
Poly(1,2-butadiene)	$\text{-(CH}_2\text{-CH(CH=CH}_2\text{))-}$	1.50
Polyethylene	$\text{-(CH}_2\text{-CH}_2\text{)-}$	1.51–1.55 (depends on density)
Polyacrylonitrile	$\text{-(CH}_2\text{-CH(CN))-}$	1.52
Poly(vinyl chloride)	$\text{-(CH}_2\text{-CHCl)-}$	1.54–1.55
Epoxy resins	Complex cross-linked ether	1.55–1.60
Polychloroprene	$\text{-(CH}_2\text{-CCl(CH=CH}_2\text{))-}$	1.55–1.56
Polystyrene	$\text{-(CH}_2\text{-CH(C}_6\text{H}_5\text{))-}$	1.59
Poly(ethylene terephthalate)	$\text{-(CH}_2\text{)}_2\text{-(C=O)-(C}_6\text{H}_4\text{)-(C=O)-}$	1.58–1.60
Poly(vinylidene chloride)	$\text{-(CH}_2\text{-CCl}_2\text{)-}$	1.60–1.63
Poly(vinyl carbazole)	$\text{-(CH}_2\text{-CH-)}$ 	1.68