LEZIONE 24

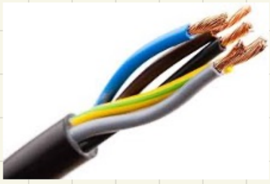
25.11.2022

# PROPRIETA’ ELETTRICHE DEI POLIMERI

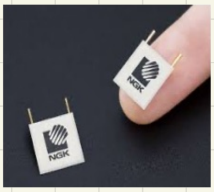
- Resistività-conducibilità
- Costante dielettrica
- Fattore di dissipazione
- Rigidità dielettrica

# Applicazione dei polimeri in ambito elettrico

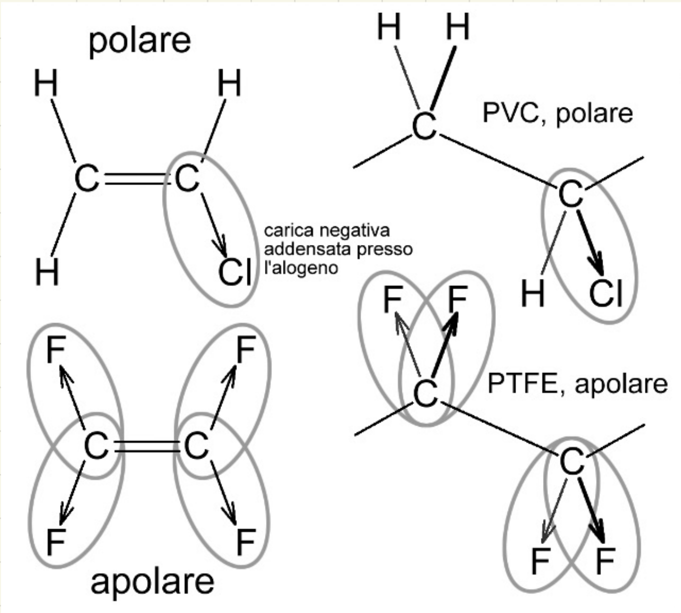
## Polimeri come isolanti



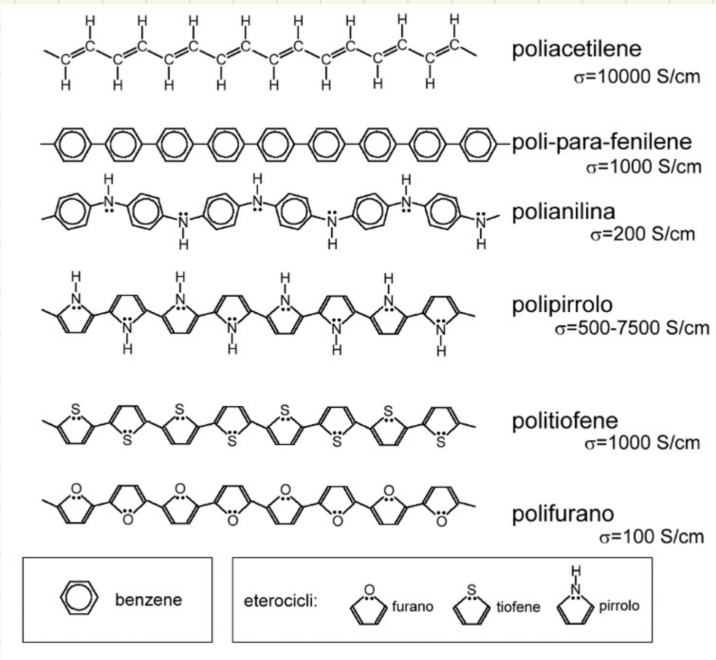
## Polimeri come conduttori

Polarità nei polimeri



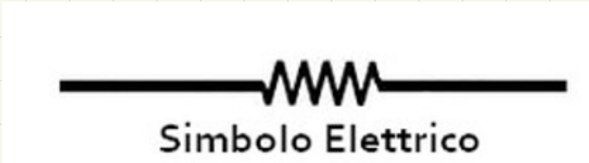

Polimeri coniugati



| | Resistività (Ω m) | Costante dielettrica (relativa) | | Fattore di dissipazione (6 × $10^{-3}$) | | Rigidità dielettrica (kV/cm) |
|---|---|---|---|---|---|---|
| | | a 60 Hz | a $10^6$ Hz | a 60 Hz | a $10^6$ Hz | |
| *Polimeri apolari* | | | | | | |
| PTFE | $10^{17}$ | 2.1 | 2.1 | 0.3 | 0.3 | 180 |
| LDPE | $10^{13}$ | 2.3 | 2.4 | 0.3 | 0.3 | 180 |
| PS | $10^{16}$ | 2.5 | 2.5 | 0.3 | 0.3 | 240 |
| PP | $10^{16}$ | 2.1 | 2.1 | 0.8 | 0.4 | 320 |
| *Polimeri polari* | | | | | | |
| PMMA | $10^{12}$ | 3.7 | 3.0 | 60 | 20 | 140 |
| PVC | $10^{12}$ | 3.2 | 2.9 | 13 | 16 | 240 |
| Nylon 6,6 | $10^{11}$ | 4.0 | 3.4 | 14 | 40 | 155 |
| Policarbonato | $10^{13}$ | 3.2 | 2.9 | 0.5 | 0.9 | 800 |

Richiami

1. Resistenza e Resistività in c.c.



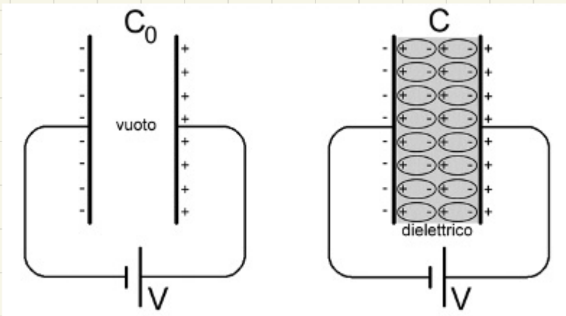

$$\vec{E} = \rho j \vec{u}$$

$$j\,\vec{u} = \frac{1}{\rho}\vec{E} = \sigma\vec{E}$$

$$E = \rho \cdot j \rightarrow \frac{V}{l} = \rho \cdot \frac{i}{S} \rightarrow V = \rho \cdot \frac{l}{S} \cdot i \rightarrow V = R \cdot i$$

$P=RI^2$

2. Condensatore, Capacità e Costante dielettrica in c.c.




$q=C_0 \cdot V$

$C_0=\varepsilon_0 \cdot S/d$

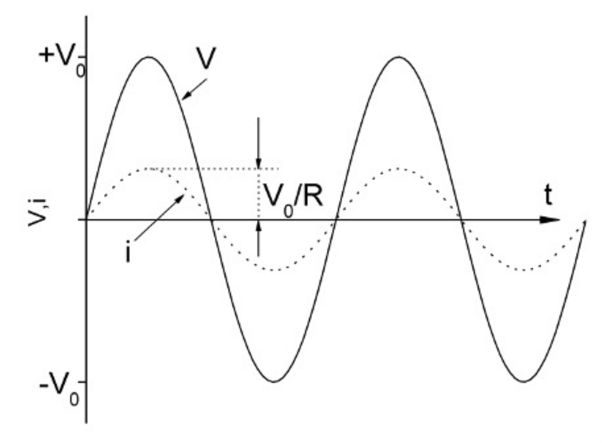
$\varepsilon_0=8.8542 \cdot 10^{-12} C^2/(N \cdot m^2)$

$q'=C \cdot V$

$C=\varepsilon_m S/d$

$C/C_0 = \varepsilon_m/\varepsilon_0 = \varepsilon$

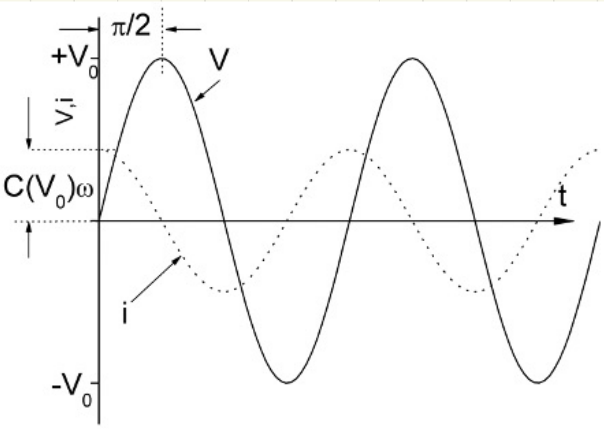
$P=1/2*CV^2$




Resistore in c.a.

$$V = V(t) = V_0 \cdot \sin(\omega t + \alpha)$$

$$i = \frac{V(t)}{R} = \frac{V_0}{R}\sin(\omega t + \alpha)$$




Capacitore in c.a.

$$q = CV \Rightarrow \frac{dq}{dt} = i = C\frac{dV}{dt}$$

$$V = V(t) = V_0 \cdot \sin(\omega t + \alpha)$$

$$\frac{dV}{dt} = V_0 \cdot \omega \cdot \cos(\omega t + \alpha) \Rightarrow i = C \cdot V_0 \cdot \omega \cdot \cos(\omega t + \alpha) = C \cdot V_0 \cdot \omega \cdot \sin(\omega t + \alpha + \frac{\pi}{2})$$

Induzione dielettrica e polarizzazione

$$\vec{D} = \varepsilon_m \vec{E} = \varepsilon \varepsilon_0 \vec{E} = \varepsilon_0 \vec{E} + \vec{P} = \overrightarrow{D_0} + \vec{P}$$

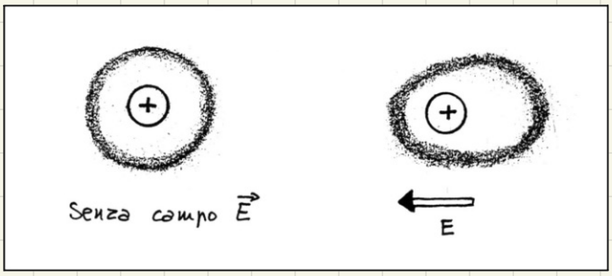
$$\vec{P} = \sum N_i \overrightarrow{p_i}$$

$$V = V(t) = V_0 \sin(\omega t + \alpha)$$

$$\vec{E} = \vec{E}(t) = E_0 \sin(\omega t + \alpha)$$

$$\varepsilon = \varepsilon(\omega), C = C(\omega)$$

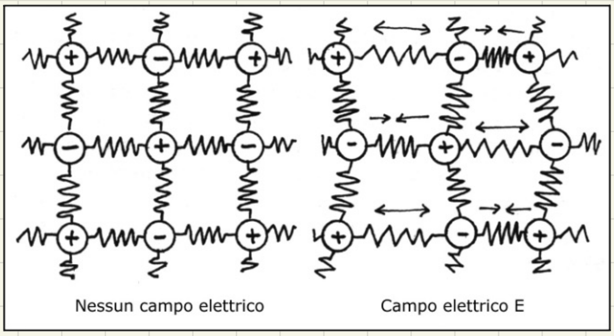
Meccanismi di polarizzazione




Distorsione della nuvola elettronica

**Polarizzazione Elettronica**

Fino a $10^{16}$ Hz

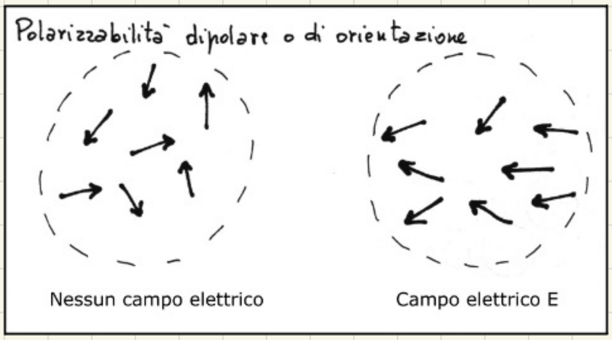



Spostamento di ioni adiacenti di segno opposto

**Polarizzazione atomica**

$10^{11}$-$10^{14}$ Hz

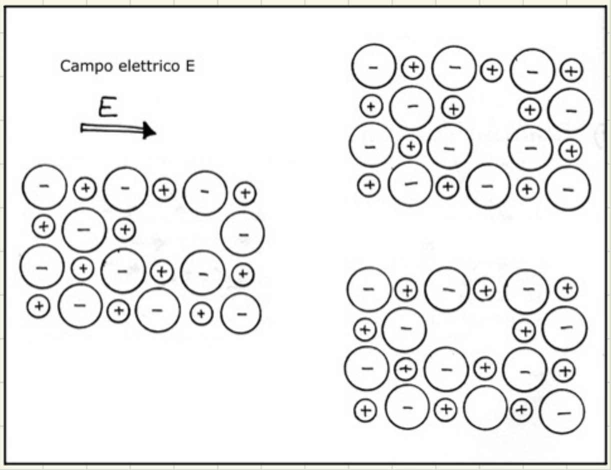
Polarizzazione dipolare




$10^6$-$10^9$ Hz

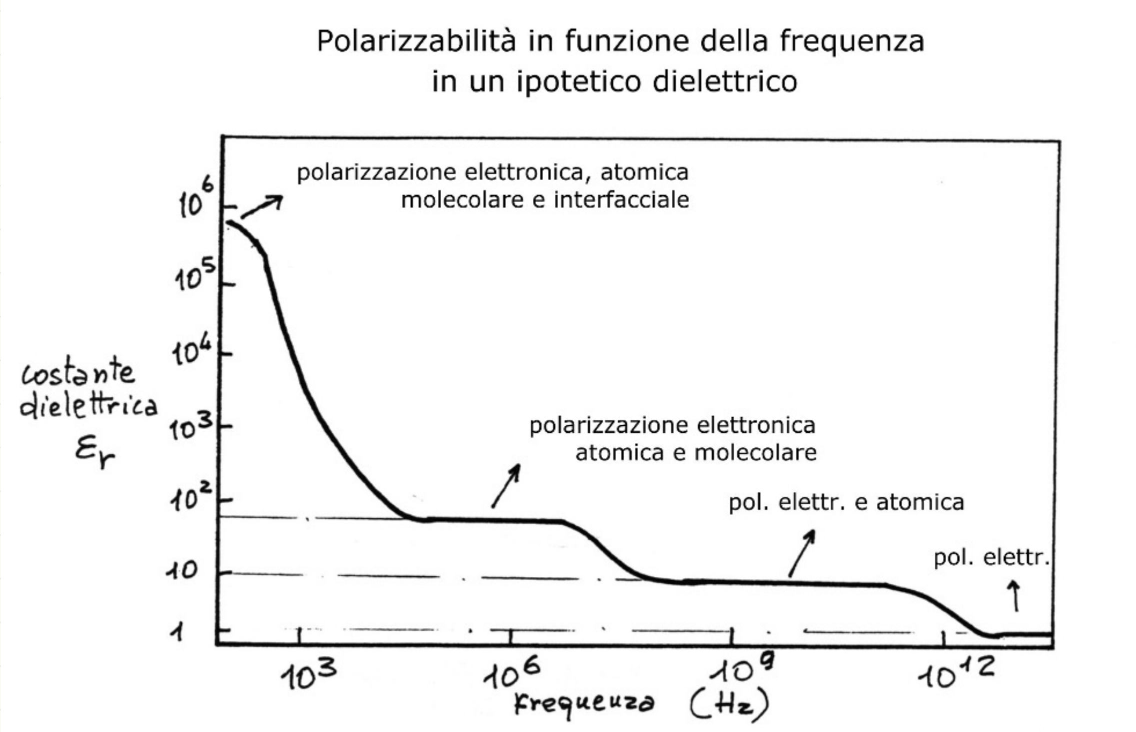
Allineamento al campo elettrico di dipoli permanenti, f(T)

Polarizzazione ionica




$10^3$ Hz

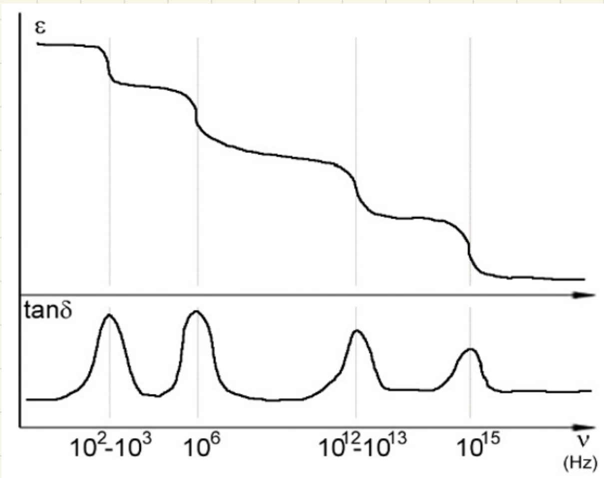
Migrazione di impurezze sulla superficie di separazione amorfo-cristallino



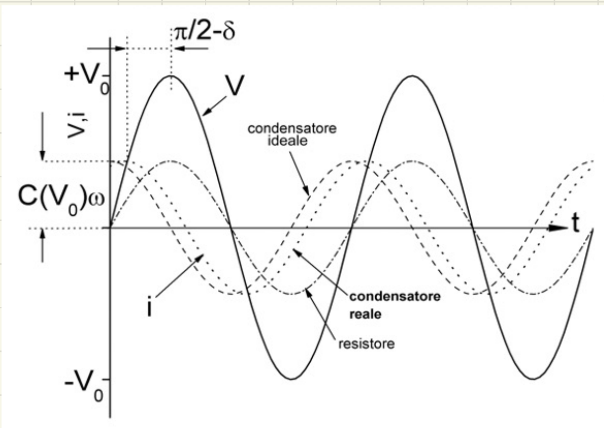
Polarizzabilità in funzione della frequenza
in un ipotetico dielettrico
polarizzazione elettronica, atomica
molecolare e interfacciale
polarizzazione elettronica
atomica e molecolare
pol. elettr. e atomica
pol. elettr.
costante dielettrica $\varepsilon_r$
$10^6$
$10^5$
$10^4$
$10^3$
$10^2$
10
1
$10^3$
$10^6$
$10^9$
$10^{12}$
frequenza (Hz)

Fattore di dissipazione

Dispersione di Energia, utile nel riscaldamento dielettrico per reticolazione termoindurenti o saldatura termoplastici




$$i = CV_0\omega \sin(\omega t + \alpha + \frac{\pi}{2} - \delta)$$

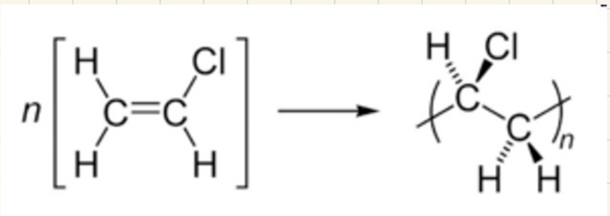



$$P = k \cdot E^2 \cdot \varepsilon \cdot \tan\delta$$

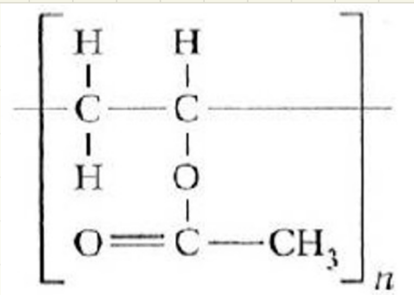
Parametri che Influiscono sulla Polarizzabilità

- Presenza di polarità e loro eventuale bilanciamento
- Morfologia: le zone amorfe sono più facilmente polarizzabili rispetto alle zone cristalline
- Temperatura: la polarizzabilità delle zone amorfe dipende dalla temperatura di transizione vetrosa

*PVC rigido, Tg=80°C*
*Difficilmente polarizzabile a RT*



*PVA, Tg=28°C*
*Polarizzabile a RT*



# Effetto della temperatura

**Figure 31. Dielectric Constant (ASTM D150) versus Temperature for Delrin 100, 500, 900 NC010 at 50% RH and $10^3$–$10^6$ Hz**

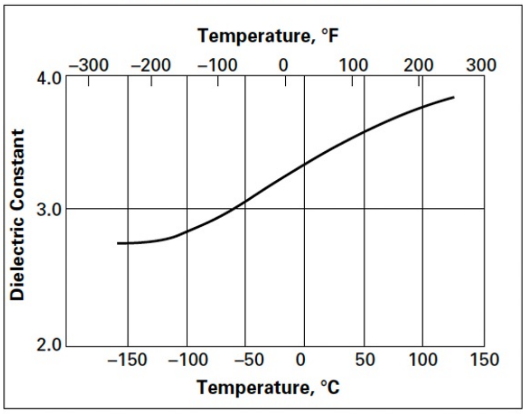
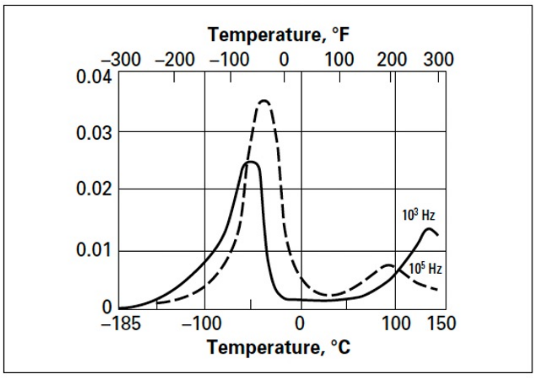



**Figure 34. Dissipation Factor (ASTM D150), Delrin 500 NC010 versus Temperature at $10^3$ and $10^5$ Hz**



| | Resistività ($\Omega$ m) | Costante dielettrica (relativa) | | Fattore di dissipazione ($6 \times 10^{-3}$) | | Rigidità dielettrica (kV/cm) |
|---|---|---|---|---|---|---|
| | | a 60 Hz | a $10^6$ Hz | a 60 Hz | a $10^6$ Hz | |
| ***Polimeri apolari*** | | | | | | |
| **PTFE** | $10^{17}$ | 2.1 | 2.1 | 0.3 | 0.3 | 180 |
| **LDPE** | $10^{13}$ | 2.3 | 2.4 | 0.3 | 0.3 | 180 |
| **PS** | $10^{16}$ | 2.5 | 2.5 | 0.3 | 0.3 | 240 |
| **PP** | $10^{16}$ | 2.1 | 2.1 | 0.8 | 0.4 | 320 |
| ***Polimeri polari*** | | | | | | |
| **PMMA** | $10^{12}$ | 3.7 | 3.0 | 60 | 20 | 140 |
| **PVC** | $10^{12}$ | 3.2 | 2.9 | 13 | 16 | 240 |
| **Nylon 6,6** | $10^{11}$ | 4.0 | 3.4 | 14 | 40 | 155 |
| **Policarbonato** | $10^{13}$ | 3.2 | 2.9 | 0.5 | 0.9 | 800 |

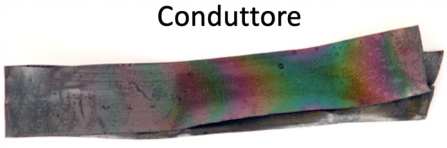
La scoperta dei polimeri conduttori risale al 1970, ed è nata da un errore di sintesi!

Poliacetilene

Isolante

↓

Conduttore



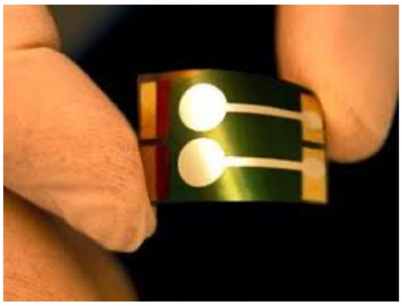
The Nobel Prize in Chemistry 2000

Alan J. Heeger
Prize share: 1/3

Alan G. MacDiarmid
Prize share: 1/3

Hideki Shirakawa
Prize share: 1/3

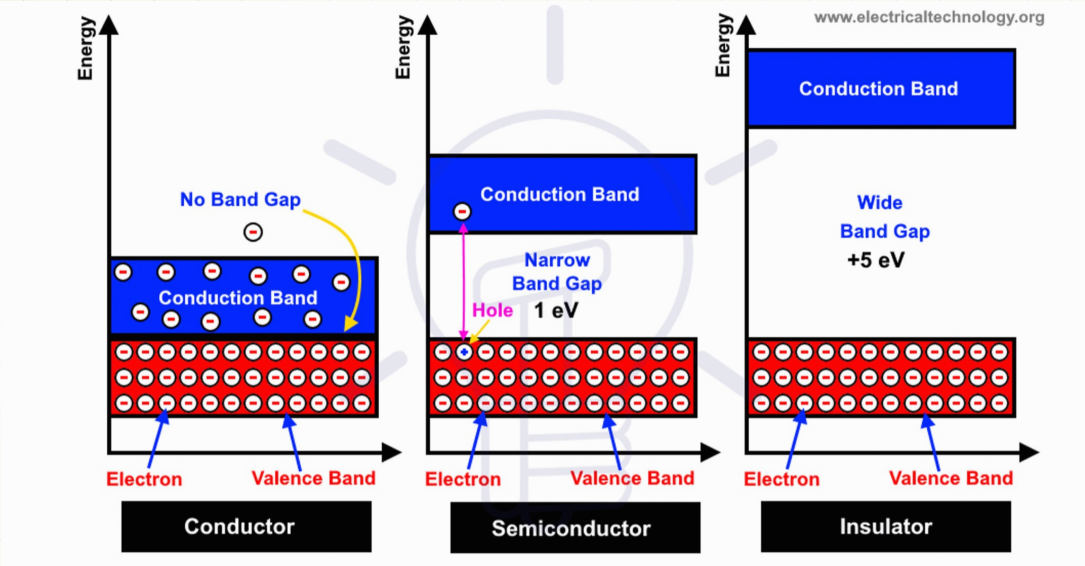
Drogaggio con Alogeni



Semiconduttore o conduttore

| Materiale | Conduttività (S/cm) |
|---|---|
| Oro, argento, rame | $\sim 10^{6}$ |
| Poliacetilene drogato | $\sim 10^{5}$ |
| Polianilina drogata | $\sim 10$ |
| Germanio | $\sim 10^{-2}$ |
| Silicio | $\sim 10^{-6}$ |
| Poliacetilene non drogato | $\sim 10^{-6}$ |
| Quarzo | $\sim 10^{-10}$ |

La fisica della conduzione allo stato solido



## Polimeri coniugati

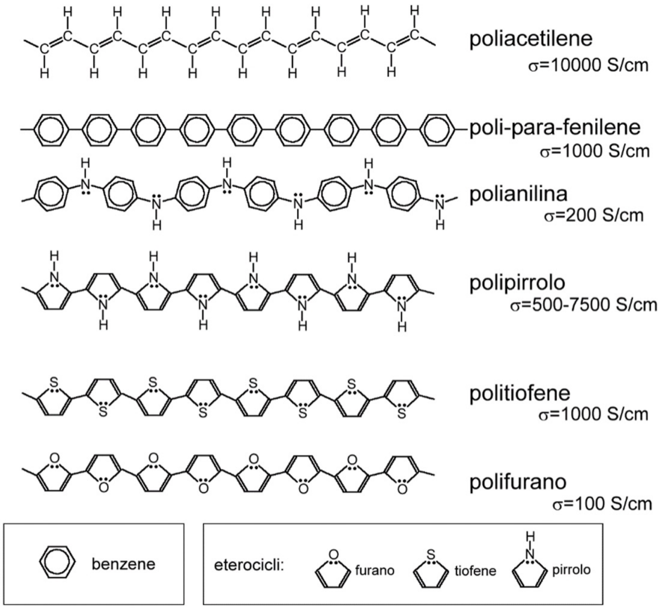
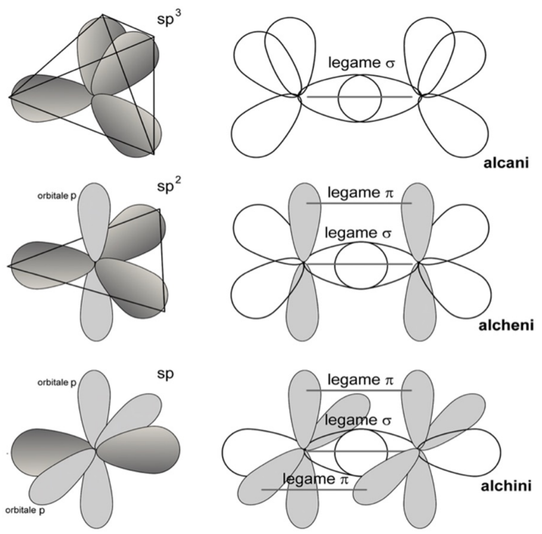


*Fig. 13.7 – Forme di ibridizzazione del carbonio*



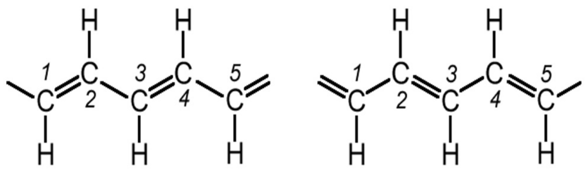
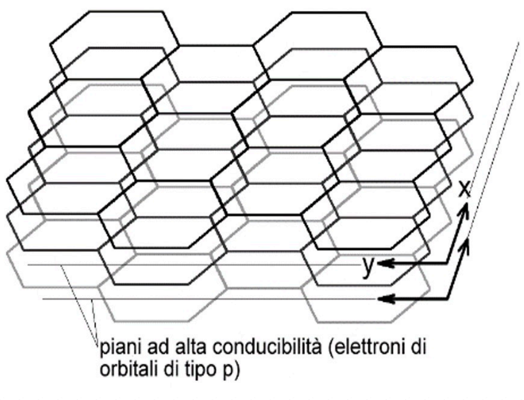
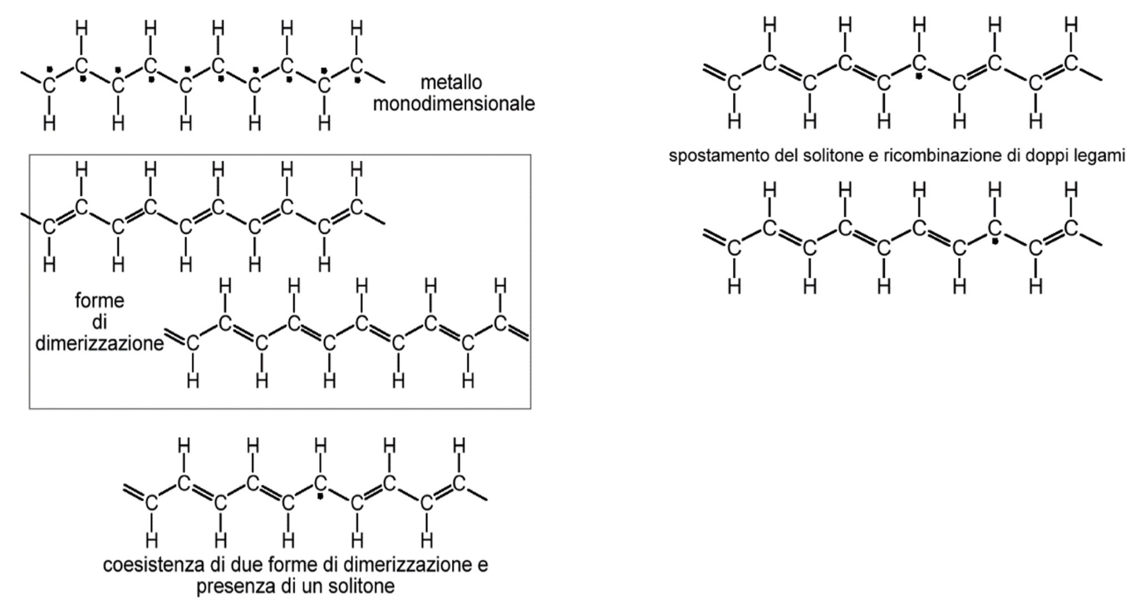
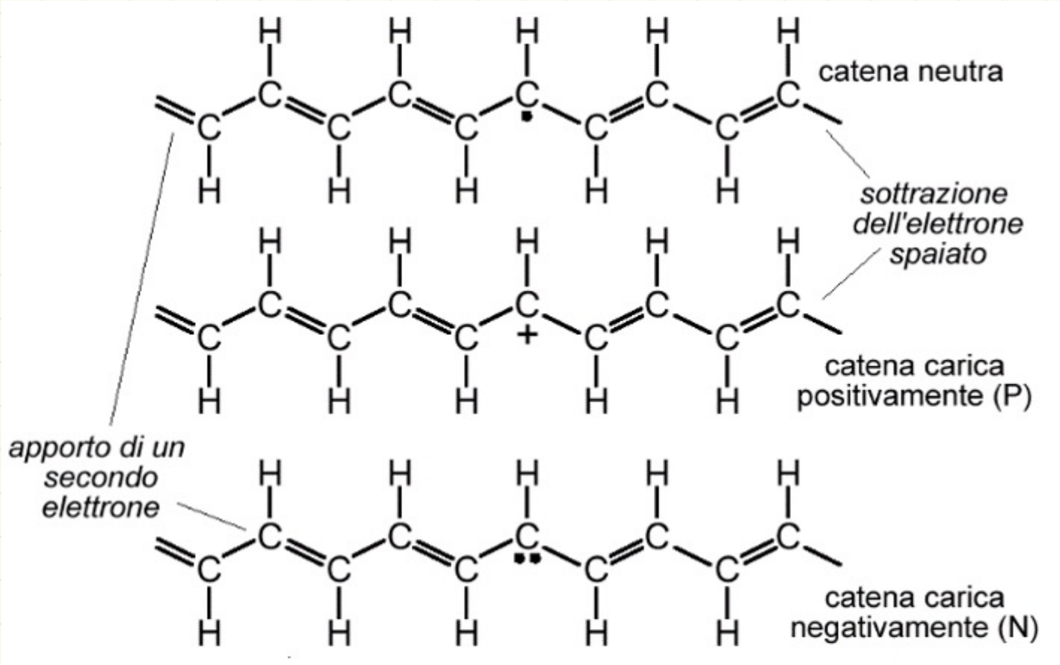
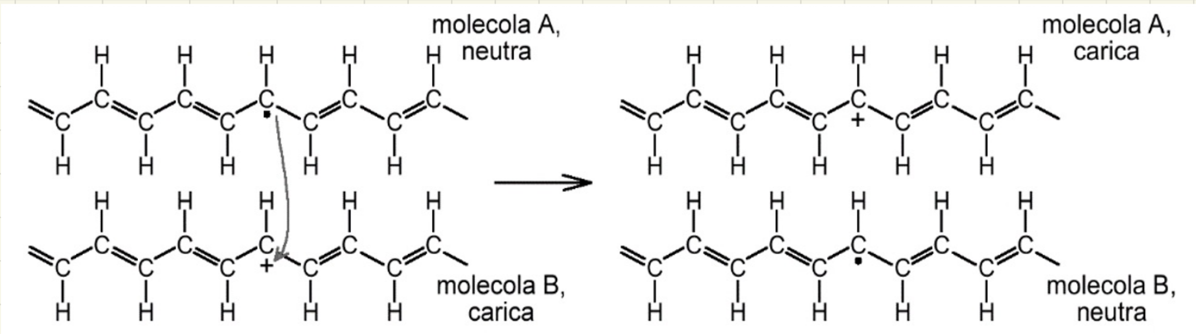



*Fig. 13.8 – Possibilità di "scambio" del doppio legame tra 5 atomi di carbonio ibridizzati $sp^2$*



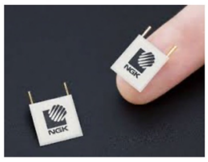

metallo
monodimensionale
forme
di
dimerizzazione
coesistenza di due forme di dimerizzazione e
presenza di un solitone
spostamento del solitone e ricombinazione di doppi legami


catena neutra
sottrazione dell'elettrone spaiato
catena carica positivamente (P)
apporto di un secondo elettrone
catena carica negativamente (N)

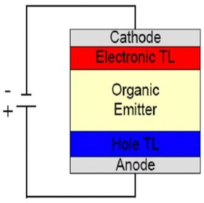

molecola A, neutra
molecola B, carica
molecola A, carica
molecola B, neutra

Applicazione dei polimeri in ambito elettrico

## Polimeri come conduttori

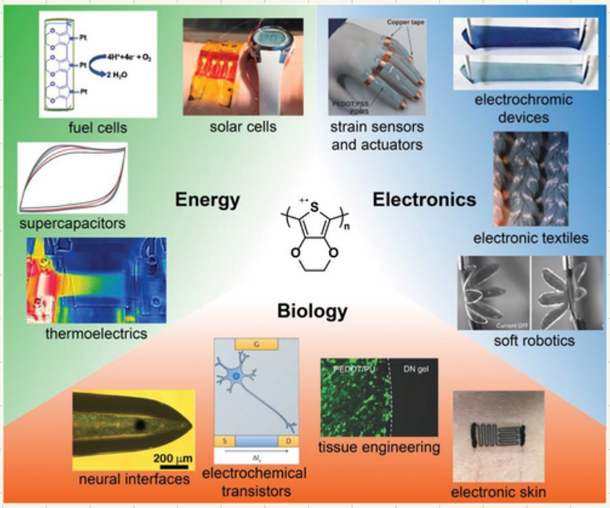



Tecnologia OLED
Organic Light Emitting Diode




Pannelli fotovoltaici flessibili

Microbatterie




Esempi di applicazioni come *stretchable electronics*

IN GENERALE I POLIMERI CONDUTTORI:

- SONO UTILIZZATI COME FILM
- PROBLEMI DI PROCESSABILITA'
- SOLUBILITA' IN $H_20$ E DEGRADABILITA'