

UNIVERSITA' DEGLI STUDI DI SALERNO



FACOLTA' DI INGEGNERIA

CORSO DI LAUREA IN INGEGNERIA CHIMICA

TESI DI LAUREA

“CORRELAZIONE TRA ORGANIZZAZIONE

STRUTTURALE E PROPRIETA'

ELETTRICHE DEI POLIMERI

POLIOLEFINICI”

CORRELATRICE:

Ch.mo Prof.ssa Vittoria Vittoria

CANDIDATA:

Nunziata De Vivo

Mat. N°464/000076

RELATORI:

Dott.ssa Liberata Guadagno

Dott. Antonio Di Bartolomeo

ANNO ACCADEMICO 2004-2005

Indice

Introduzione.....pag.3

Obietti vo del lavoro di tesi.....pag.4

Capitolo I: Proprietà elettriche dei polimeri

I.1 Proprietà elettriche in corrente alternata.....pag.5

I.2 Processi elementari di polimerizzazione nei polimeripag.7

I.3Polarizzazione sotto campi statici..... pag.11

I.4 Polarizzazione sotto campo alternato:teoria di Deby....pag.13

I.5 Proprietà elettriche in cc.pag.19

I.6 Conduzione in regime stazionariopag.21

I.7 Effetto delle variabili fisichepag.30

I.8 Comportamento in cc.di alcuni polimeripag.31

I.9 Rigidità dielettricapag.34

Capitolo II : Preparazione dei campioni

II.1 Campioni di polipropilene sindiotatticopag.38

II.2 Campioni di polipropilene isotatticopag.39

Capitolo III: Parte sperimentale

III.1 Caratteristica strutturale e morfologica dei campioni di polipropilene sindiotatticopag.40

III.2 Caratteristica strutturale e morfologica dei campioni di polipropilene sindiotattico mediante microscopia a forza atomicapag.45

III.3 Caratteristica strutturale e morfologica dei campioni di polipropilene isotatticopag.53

Capitolo IV: Misure di resistenza

IV.1	Lo strumento di misura	pag.58
IV.2	Tecniche di misura della resistenza	pag.62
IV.3	Problemi di errori di misura	pag.67
IV.4	I campioni	pag.69
IV.5	Misure e risultati.....	pag.70
IV.6	Meccanismi di conduzione	pag.75
IV.7	Conclusioni	pag.76

Introduzione

I materiali polimerici organici oggi conosciuti coprono un campo di conducibilità elettriche esteso quanto quello dei materiali inorganici. Vi sono materiali polimerici organici dotati di conducibilità elevate come i metalli, altri di conducibilità intermedia, come un semiconduttore, altri ancora, sono i più conosciuti, con caratteristiche isolanti come molti materiali ceramici.

Mentre l'uso degli inorganici è ormai consolidato per le diverse funzioni, al contrario l'impiego dei polimeri come materiali elettrici è diffuso soprattutto sotto il profilo di isolanti o dielettrici. In questo settore i polimeri, per le migliori caratteristiche specifiche, hanno soppiantato i materiali ceramici: i materiali plastici sono certamente più leggeri e versatili e possono essere lavorati per estrusione e stampaggio con relativa facilità. Tuttavia le materie plastiche offrono grandi possibilità anche come semiconduttori, conduttori o addirittura superconduttori ed elementi fotoelettrici.

Obiettivo del lavoro di tesi

L'obiettivo di questo lavoro di tesi è stato lo studio della conducibilità elettrica di film di materiali isolanti. I materiali isolanti usati per questo lavoro di tesi sono campioni di polipropilene sindiotattico e isotattico. I film sono stati preparati utilizzando diverse procedure sperimentali al fine di ottenere campioni con diversa composizione di fase e diversa modificazione cristallografica della componente cristallina. Tale lavoro è stato effettuato per comprendere le correlazioni esistenti tra l'organizzazione strutturale e morfologica dei film e la conducibilità elettrica.

Capitolo I

Proprietà elettriche dei polimeri

Per proprietà elettriche si intendono non soltanto le proprietà che riguardano il comportamento di un polimero in corrente continua (c.c.) e in corrente alternata (c.a.), ma anche tutte quelle proprietà particolari, come la fotoconduzione, l'elettrostaticità, la rigidità dielettrica, la piezoelettricità etc... che stanno assumendo crescente importanza, sia per le applicazioni pratiche, sia per le correlazioni con la struttura del polimero. Grandi vantaggi si ricaverebbero naturalmente dal poter controllare tutte queste proprietà in materiali facilmente lavorabili, formabili, etc., come i polimeri termoplastici.

I-1. Proprietà elettriche in corrente alternata

Se si applica una tensione costante V [V] ai terminali di un condensatore tra le cui armature (di area A e distanti d tra loro) sia inserito un polimero come dielettrico, compaiono sulle facce di quest'ultimo delle cariche elettriche di polarizzazione di segno opposto a quello delle armature stesse (Fig. I-1.1). Se la tensione applicata è sinusoidale di pulsazione

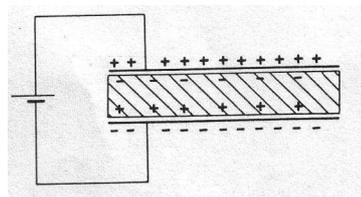


Fig. I-1.1

ω [s^{-1}], ossia esprimibile, in notazione complessa, come

$$V = V_0 e^{j\omega t} \quad \text{eq. I-1.1}$$

il processo di polarizzazione si ripete periodicamente con la stessa pulsazione, dando luogo a processi di dissipazione di energia. La corrente che attraversa il polimero è allora

$$I = \frac{dQ}{dt} = C \frac{dV}{dt} = Cj\omega V \quad \text{eq.I-1.2}$$

essendo Q [C] la carica, C [F] la capacità del condensatore e t [s] il tempo. Pur avendo la stessa pulsazione, tuttavia, la corrente è generalmente sfasata in anticipo di un angolo (di fase) $\phi < \pi/2$ rispetto alla tensione applicata V , anziché di $\pi/2$, come risulterebbe teoricamente dalla eq.I-1.2, valida nel vuoto. Ciò si rappresenta di solito introducendo la costante dielettrica complessa relativa

$$\varepsilon = \varepsilon' - j\varepsilon'' \quad \text{eq.I-1.3}$$

in cui, come noto, la parte reale ε' rappresenta la costante dielettrica relativa e la parte immaginaria ε'' il fattore di perdita del materiale. In tal modo, la capacità del condensatore si può esprimere come $C = \varepsilon C_o = \frac{\varepsilon \varepsilon_o A}{d}$, essendo

C_o la capacità nel vuoto ed ε_o la costante dielettrica del vuoto (o, con grande approssimazione, dell'aria) e la eq.I-1.2 diventa:

$$I = j\omega \varepsilon C_o V = (\varepsilon'' + j\varepsilon') \omega C_o V \quad \text{eq.I-1.4}$$

dalla quale si deduce immediatamente che ε'' rappresenta la componente della corrente in fase con la tensione, ossia il comportamento resistivo del dielettrico e quindi le perdite del materiale, mentre ε' rappresenta la componente della corrente in anticipo di $\pi/2$ rispetto alla tensione applicata, ossia il comportamento capacitivo del dielettrico e quindi le possibilità di immagazzinamento di energia nel materiale. Il rapporto tra la componente resistiva e quella capacitiva fornisce evidentemente la tangente dell'angolo di perdita δ , complementare dell'angolo di fase ϕ , denominato fattore di dissipazione $D = \text{tg} \delta = \frac{\varepsilon''}{\varepsilon'}$, in quanto anch'esso rappresenta i processi

dissipativi nel materiale. Introducendo la densità di corrente $J = \frac{I}{A}$, [A/m²],

il campo elettrico $E = \frac{V}{d}$ [V/m], e la conducibilità volumica γ [S/m] dalla legge di Ohm e dalla eq. I-1.4 si

ricava:

$$\gamma = \frac{J}{E} = (\epsilon'' + j\epsilon')\omega\epsilon_0 = \gamma' + j\gamma'' \quad \text{eq. I-1.5}$$

avendo posto

$$\gamma' = \epsilon''\omega\epsilon_0 \quad \text{eq. I-1.6}$$

conducibilità in c.a., rappresentante la componente della corrente in fase col campo applicato e perciò i processi dissipativi nel materiale, e

$$\gamma'' = \epsilon'\omega\epsilon_0 \quad \text{eq. I-1.7}$$

rappresentante la componente della corrente in anticipo di $\pi/2$ rispetto al campo applicato, e quindi i processi capacitivi nel materiale. Spesso le due grandezze γ' e γ'' si definiscono a meno della costante dielettrica del vuoto ϵ_0 , in analogia con la costante dielettrica relativa. Si può dimostrare, infine, che la potenza dissipata in un materiale è proporzionale al fattore di perdita ϵ'' del materiale, mentre l'energia immagazzinata nel materiale è proporzionale alla costante dielettrica ϵ' . Le due grandezze intensive ϵ' ed ϵ'' rappresentano perciò completamente il comportamento del materiale in c.a., la prima avendo la massima importanza nei sistemi tipo condensatore (materiali dielettrici) e la seconda negli isolamenti elettrici in generale (materiali isolanti).

I-2. Processi elementari di polarizzazione nei polimeri

I processi dissipativi nei materiali sottoposti all'azione di un campo elettrico esterno si verificano per effetto dei movimenti microscopici indotti sulle cariche elettriche delle particelle costituenti il materiale stesso (atomi, ioni, molecole) e costituiscono i cosiddetti processi di polarizzazione del materiale. Tali processi sono fondamentalmente quattro (Fig. I-2.1) e nei

polimeri sono direttamente correlabili con la loro struttura macromolecolare e la loro microstruttura:

a) *polarizzazione elettronica*, risultante dallo spostamento degli elettroni rispetto al nucleo negli atomi stessi (Fig. I-2.1a), e perciò presenti in ogni materiale. Tale spostamento avviene in tempi dell'ordine di 10^{-15} s, corrispondenti approssimativamente a frequenze della luce ultravioletta ed è praticamente indipendente dalla temperatura;

b) *polarizzazione atomica*, risultante dallo spostamento relativo di atomi a carica diversa (Fig. I-2.1b). Tale spostamento avviene in tempi dell'ordine di $10^{-12} \div 10^{-14}$ s, corrispondenti perciò a frequenze della luce infrarossa, ed è praticamente indipendente dalla temperatura. Per questi campi di frequenza la costante dielettrica è legata solo a questi movimenti dipolari indotti e la costante dielettrica ϵ' è legata all'indice di rifrazione mediante la nota equazione di Maxwell:

$$\epsilon' = \epsilon_{\infty}' = n^2 \quad \text{eq.I-2.1}$$

ove ϵ_{∞}' è la costante dielettrica a frequenza altissima. Tali processi hanno importanza nei polimeri solo in relazione alle proprietà ottiche;

c) *polarizzazione dipolare*, o di orientazione o di Debye, risultante dal progressivo allineamento dei dipoli esistenti nel materiale con il campo elettrico applicato (Fig. I-2.1c). Se il campo elettrico è sinusoidale secondo la eq. I-1.1, i dipoli tendono a seguire le variazioni del campo elettrico, dando così un forte contributo ai processi dissipativi. Tali spostamenti

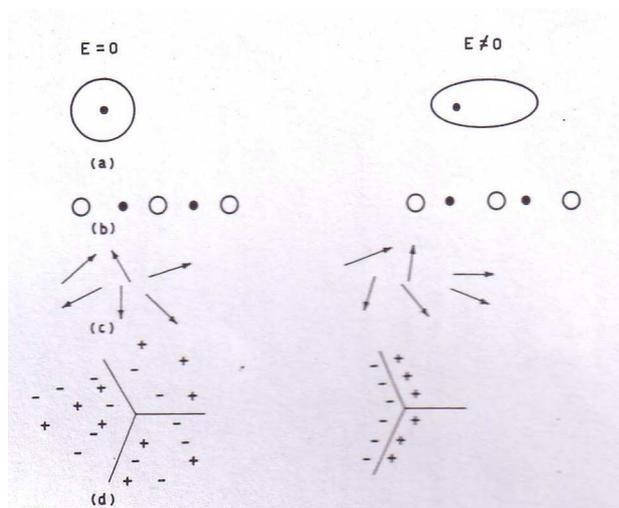


Fig.I-2.1.-Processi di polarizzazione dei materiali: (a) elettronica, (b) atomica, (c) dipolare, (d) interfacciale (schematico).

richiedono tempi variabilissimi in funzione della natura e dei gradi di libertà dei dipoli (condizionati dalla struttura e dallo stato chimico-fisico del materiale), che vanno da 10^{-10} s a tempi dell'ordine dei secondi, minuti, ore e anche giorni. A causa della dipendenza della mobilità dei dipoli dalla temperatura, questi processi sono termicamente attivati. I processi di orientazione dipolare nei polimeri rivestono la massima importanza sia per le perdite cui possono dar luogo, sia per le informazioni che se ne possono trarre sulla struttura del polimero stesso. Infatti i processi di orientazione dipolare sono direttamente legati non solo alla natura dei gruppi presenti, all'intensità del loro momento dipolare ed al loro numero, ma anche ai loro legami con le catene macromolecolari ed alle configurazioni e conformazioni di queste nel caso dei polimeri lineari. Sotto l'azione del campo elettrico applicato tali gruppi coinvolgono moti di parti più o meno grandi della macromolecola, dando luogo ai processi dissipativi rilevati sperimentalmente. Perciò tali fenomeni sono spesso correlabili coi processi di rilassamento meccanico-dinamici. Nel caso dei polimeri reticolati i moti indotti sono solo locali. I polimeri che contengono momenti dipolari strutturali vengono detti polari, mentre gli altri vengono denominati apolari; in realtà, nella pratica anche polimeri teoricamente apolari possono presentare definiti processi di polarizzazione, a causa della presenza di impurezze, dei terminali di catena o di gruppi dipolari derivanti da reazioni chimiche (p. es., ossidazione, degradazione, etc.). I principali processi

elementari di polarizzazione nei polimeri si possono brevemente delineare tenendo conto che movimenti molecolari specifici di polimeri completamente amorfi caratterizzano normalmente anche le parti amorphe di polimeri semicristallini fino al 30% ca. di cristallinità, e che movimenti molecolari specifici di cristalli possono comparire in polimeri a cristallinità superiore al 60% ca. Nei polimeri amorfi al di sopra della temperatura di transizione vetrosa i processi di orientazione dipolare coinvolgono movimenti di interi segmenti di catena intermedi o terminali, mentre al disotto di tale temperatura possono avvenire solo limitati movimenti dipolari, sempre causati dai gruppi o dalle impurezze (p. es., i plastificanti) presenti (Fig. I-2.2). Nei polimeri cristallini possono verificarsi questi stessi processi elementari, con tutti i maggiori vincoli, però, imposti dal maggiore ordine strutturale. Particolari movimenti possono però instaurarsi nelle zone cristalline, p. es. ai ripiegamenti delle catene o anche lungo i segmenti (rotazioni, torsioni, etc.);

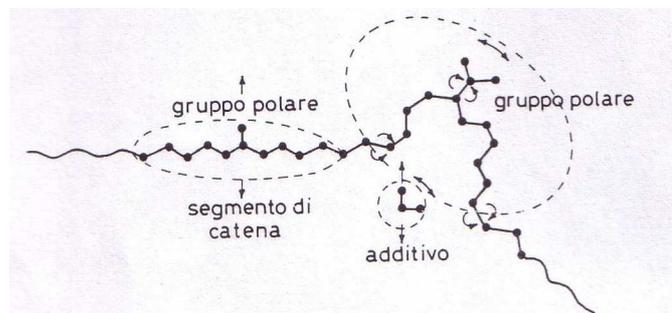


fig. I-2.2 - Movimenti molecolari nei polimeri (schematico).

d) *polarizzazione interfacciale*, risultante dall'accumulo di cariche elettriche libere (ioni e/o elettroni) alle interfacce esistenti nel sistema considerato, che possono essere generalmente di natura microstrutturale e morfologica (se si pensa che un polimero semicristallino non è che una fine dispersione di piccole lamelle all'incirca di $1 \mu\text{m} \times 1 \text{nm}$ in una matrice amorfa della stessa composizione), o talvolta di natura estrinseca, come le interfacce elettrodiche, le interfacce polimero-riempitivo, etc. Implicando lo spostamento e la separazione di cariche elettriche all'interno del materiale, a

causa anche della formazione delle cariche spaziali e della conseguente distorsione del campo elettrico e dei notevoli aumenti di capacità (ovvero della costante dielettrica ϵ') misurata, tali processi avvengono di solito per tempi abbastanza lunghi, corrispondenti in genere a frequenze inferiori a 10^3 Hz. Questi processi, che nel caso microstrutturale vanno sotto il nome di polarizzazione di Maxwell-Wagner-Sillars, possono fornire utili indicazioni sulla microstruttura e sulla morfologia dei polimeri.

I-3. Polarizzazione sotto campi statici

Ciascun processo elementare di polarizzazione contribuisce additivamente alla polarizzazione α [F/m²] del mezzo, purché agisca indipendentemente dagli altri. Nel caso si possa trascurare l'effetto delle cariche delle particelle del materiale sul campo elettrico locale, ciò che accade solo nel caso di sistemi gassosi, vale l'equazione di Clausius-Mosotti-Lorentz-Lorenz, che esprime il legame tra la polarizzazione molare π [m³/kmol] e la costante dielettrica complessa

$$\pi = \frac{N\alpha}{3\epsilon_0} = \frac{\epsilon - 1}{\epsilon + 2} \frac{M}{\rho} \quad \text{eq. I-3.1}$$

in cui N è il numero di Avogadro, M il peso molecolare e ρ la densità [Kg/m³]. La eq. I-3.1 si riconduce alla costante dielettrica statica ϵ_s' , corrispondente alla frequenza zero, ma nella pratica deducibile a frequenze relativamente basse ($10^2 \div 10^6$ Hz), tramite la nota equazione di Clausius-Mosotti

$$\pi = \frac{\epsilon_s' - 1}{\epsilon_s' + 2} \frac{M}{\rho} \quad \text{eq. I-3.2}$$

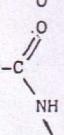
o all'indice di rifrazione n per frequenza infinita, nella pratica alle frequenze ottiche, tramite la nota equazione di Lorentz-Lorenz

$$R = \frac{n^2 - 1}{n^2 + 2} \frac{M}{\rho} \quad \text{eq. I-3.3}$$

ove R è la rifrazione molare, ossia la polarizzazione molare indotta già vista. Se si conoscono R e π o l'unità di ripetizione del polimero e i contributi di gruppo a π e ad R , possono ricavarsi ϵ_s' e n nei limiti di validità della eq I-3.1, ma con approssimazione generalmente buona ϵ_s' anche per i polimeri. Sottraendo la eq. I-3.3 dalla eq. I-3.2 si ottiene la nota equazione di Debye

$$\left(\frac{\epsilon_s' - 1}{\epsilon_s' + 2} - \frac{n^2 - 1}{n^2 + 2} \right) \frac{M}{\rho} = \frac{4}{9} \pi \frac{N\mu^2}{kT} \quad \text{eq.I-3.4}$$

nella quale, espressa in unità CGS e.s. per consentire l'utilizzazione diretta dei valori dei momenti dipolari μ , espressi solitamente in unità Debye (1D=3.34*10⁻³⁰ Cm) (Tab. I-3.1), k è la costante di Boltzmann e T la temperatura assoluta. Anche l'eq. I-3.4 ha una validità alquanto ristretta al pari della eq. I-3.4; essa può essere tuttavia usata in prima approssimazione per i polimeri la cui unità ripetitiva presenti momento dipolare medio fino a 1D. L'eq. I-3.4 indica che dipoli sono certamente presenti in un polimero se $\epsilon_s > n^2$ e ne permette il calcolo del valore medio nei limiti suddetti.

Gruppo	μ , Debye
-Cl	0.45
-CCl ₂ -	0.40
-CF ₂ -	0.25
-C≡N	0.50
	0.45
	0.70
	1.00

Tab. I-3.1

Teorie più complesse, che tengono conto degli effetti delle cariche localizzate nel materiale sul campo elettrico locale, forniscono equazioni più approssimate, ma non sempre facilmente utilizzabili nella pratica.

I-4. Polarizzazione sotto campo alternato: teoria di Debye

Un materiale sottoposto ad una tensione alternata (eq. I-1.1) può venire assimilato ad un opportuno circuito equivalente costituito da diversi elementi (capacità, induttanza, resistenza) disposti in modo da rappresentare le varie caratteristiche del materiale stesso. Il circuito che viene comunemente assunto a rappresentare il comportamento dielettrico di un polimero per una buona parte del campo di temperatura sperimentale è quello di Fig. I-4.1 in cui la resistenza R rappresenta gli effetti dissipativi

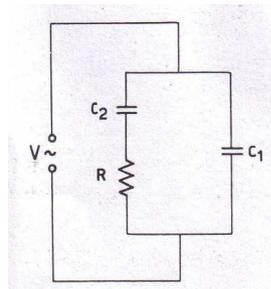


Fig. I-4.1

<<per attrito>> dei dipoli secondo la teoria di Debye, le capacità $C_1 + C_2$ gli effetti delle orientazioni dipolari e quindi la costante dielettrica statica ϵ_s' , e la capacità C_1 gli effetti delle polarizzazioni indotte e quindi la costante dielettrica ottica ϵ_∞' . Infatti, come noto dall'elettrotecnica, l'ammettenza Y [S] di un tale circuito, ossia l'inverso dell'impedenza complessiva è

$$Y = \left(j\omega C_1 + \frac{j\omega C_2}{1 + j\omega RC_2} \right) \quad \text{eq.I-4.1}$$

che, confrontata con l'analoga espressione ricavabile dalla eq.I-1.4 fornisce:

$$\epsilon = \frac{C_1}{C_o} + \frac{C_2}{C_o} \frac{1}{1 + j\omega RC_2} = \frac{C_1}{C_o} + \frac{C_2}{C_o} \frac{1}{1 + j\omega \tau}$$

avendo posto $RC_2 = \tau$, costante di tempo del circuito, che controlla i fenomeni transitori nel circuito (sotto tensione costante). Ricordando le

definizioni di ε_s' e ε_∞' , si ricava immediatamente il significato di C_1 e C_1+C_2 più sopra delineato, e l'eq. I-4.1 diventa

$$\varepsilon = \varepsilon_\infty' + \frac{\varepsilon_s' - \varepsilon_\infty'}{1 + j\omega\tau} \quad \text{eq.I-4.2}$$

da cui, separando la parte reale da quella immaginaria, si ottiene:

$$\varepsilon' = \varepsilon_\infty' \frac{\varepsilon_s' - \varepsilon_\infty'}{1 + \omega^2\tau^2} \quad \text{eq. I-4.3}$$

$$\varepsilon'' = \frac{\varepsilon_s' - \varepsilon_\infty'}{1 + \omega^2\tau^2} \omega\tau \quad \text{eq. I-4.3'}$$

$$\text{tg } \delta = \frac{\varepsilon_s' - \varepsilon_\infty'}{\varepsilon_s' + \varepsilon_\infty'} \omega\tau \quad \text{eq. I-4.3''}$$

che esprimono la dipendenza della costante dielettrica, del fattore di perdita e del fattore di dissipazione dalla frequenza, e sono note come equazioni di Debye. Il tempo τ viene ad assumere anche il significato di tempo di rilassamento dielettrico del materiale, in quanto all'applicazione o alla rimozione di un campo elettrico costante la polarizzazione del materiale varia nel tempo secondo un'esponenziale del tipo $e^{-t/\tau}$. Il processo è del tutto analogo ai processi di rilassamento viscoelastici lineari e viene perciò denominato rilassamento dielettrico, e, come i primi, presuppone la validità del principio di sovrapposizione degli effetti, secondo cui la polarizzazione totale ad un tempo t_0 dovuto all'azione di campi elettrici applicati successivamente è uguale alla somma delle polarizzazioni che gli stessi campi produrrebbero se agissero separatamente. Gli andamenti di ε' ed ε'' in funzione della frequenza sono riportati in Fig. I-4.2 secondo l'eq. I-4.3, ossia in presenza di un solo processo

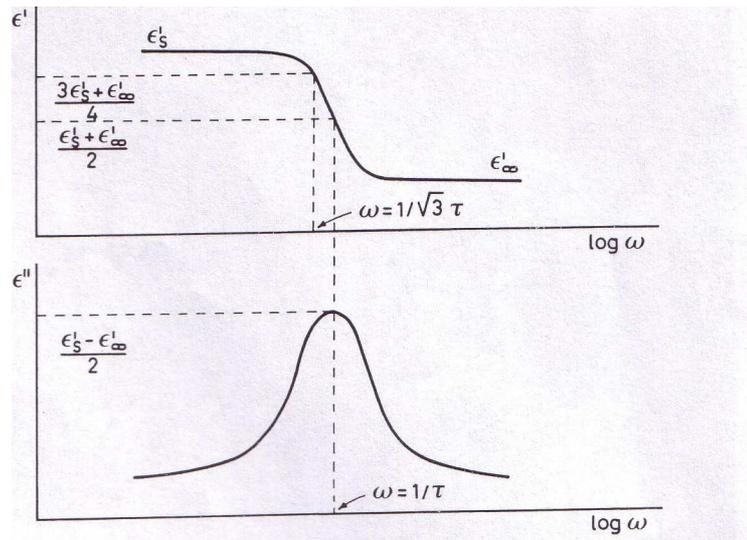


Fig. I-4.2 – Dipendenza di ϵ' e ϵ'' dalla frequenza secondo le equazioni di Debye.

di rilassamento, caratterizzato da un unico tempo di rilassamento. Come si vede, si verifica un massimo di ϵ'' , pari a $(\epsilon_s' - \epsilon_\infty')/2$ per $\omega\tau=1$ e in corrispondenza un flesso in ϵ' di ordinata pari a $(3\epsilon_s' + \epsilon_\infty')/4$ per $\omega\tau=1/\sqrt{3}$. Tali andamenti si possono facilmente interpretare in funzione dei processi elementari di polarizzazione. Alle frequenze alte ($\omega \rightarrow \infty$) i dipoli non vengono sollecitati e il valore di ϵ' corrisponderà alla sola polarizzazione indotta (ϵ_∞'). Al diminuire della frequenza i dipoli acquistano una graduale capacità di orientazione in accordo col campo elettrico applicato, con una dissipazione di energia che raggiunge il suo massimo alla frequenza critica

$$f_M = \frac{\omega_M}{2\pi} = \frac{1}{2\pi\tau}, \text{ corrispondente, cioè al tempo di rilassamento del processo.}$$

A frequenze minori di f_M le variazioni del campo possono diventare così lente da poter essere seguite dai dipoli con resistenze sempre minori. La dissipazione di energia diminuisce, e così ϵ'' , mentre la costante dielettrica assume il suo massimo valore ϵ_s' a causa del forte contributo dipolare al processo. La curva di ϵ' viene comunemente denominata di dispersione, mentre quella di ϵ'' viene detta di assorbimento. I polimeri allo stato solido presentano generalmente più di un processo di rilassamento, che si

manifesta con la comparsa di più massimi (<<picchi >>) di assorbimento nella curva di ϵ'' , e dei corrispondenti flessi nella curva di ϵ' (Fig. I-4.3) e con l'allargamento dei massimi stessi. Si assume

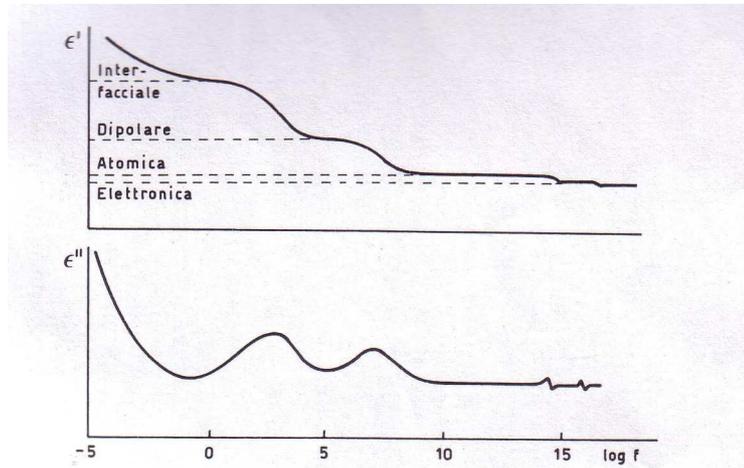


Fig. I-4.3 Processi multipli di rilassamento (schematico).

allora una distribuzione di tempi di rilassamento (rappresentata da circuiti equivalenti naturalmente più complessi), anche se ciò richiede una distribuzione di entropie di attivazione a livello microscopico difficile da immaginare nella pratica, che trasforma l'eq. I-4.3 nella

$$\epsilon = \epsilon'_{\infty} + (\epsilon'_s - \epsilon'_{\infty}) \int_0^{\infty} \frac{g(\tau) d\tau}{1 + j\omega\tau} \quad \text{eq. I-4.4}$$

purché la funzione di distribuzione dei tempi di rilassamento $g(\tau)$ soddisfi alla condizione di normalizzazione

$$\int_0^{\infty} g(\tau) d\tau = 1$$

e le eq. I-4.3' e I-4.3'' nelle equivalenti, purché si separino le parti reale ed immaginaria nell'eq. I-4.4. Raramente, tuttavia, si sfrutta nella pratica l'eq. I-4.4, ma si ricorre piuttosto a rappresentazioni empiriche della distribuzione dei tempi di rilassamento, una delle più usate tra le quali è

costituita dalla distribuzione di Cole-Cole, che vale per distribuzioni simmetriche di tempi di rilassamento e si esprime con la

$$\epsilon = \epsilon'_{\infty} + \frac{\epsilon'_s - \epsilon'_{\infty}}{1 + (j\omega\tau)^{\beta}} \quad \text{eq. I-4.5}$$

in cui β è un coefficiente positivo minore 1. La eq. I-4.5 rappresenta nel piano complesso ϵ' , ϵ'' (Fig. I-4.4) un arco di circonferenza che, per $\beta = 1$, diventa una semicirconferenza di raggio $(\epsilon'_s - \epsilon'_{\infty})/2$ e centro nel punto di coordinate $[(\epsilon'_s + \epsilon'_{\infty})/2, 0]$, come si può facilmente dedurre dall' eq. I-4.2, alla quale la eq. I-4.5 si riduce per $\beta = 1$. Insieme a β viene spesso usato anche il parametro di distribuzione $\alpha = 1 - \beta$ che può essere messo in relazione con l'esponente n di par. I-9, il cui significato geometrico è rappresentato in Fig. I-4.4. Se la distribuzione dei tempi

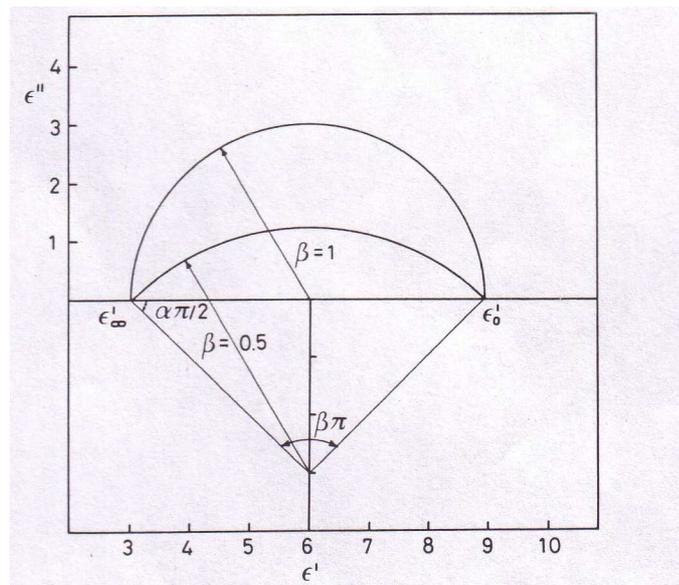


Fig. I-4.4

di rilassamento non è simmetrica, ma presenta dispersioni crescenti al crescere della frequenza, come spesso accade nei sistemi polimerici, la eq. I-4.5 viene sostituita dalla equazione di Davidson-Cole

$$\epsilon = \epsilon'_{\infty} + \frac{\epsilon'_s - \epsilon'_{\infty}}{(1 + j\omega\tau)^{\gamma}} \quad \text{eq. I-4.6}$$

in cui γ è ancora un coefficiente positivo minore di 1, e la cui rappresentazione nel piano complesso o di Cole-Cole, assume la forma di Fig. I-4.5.

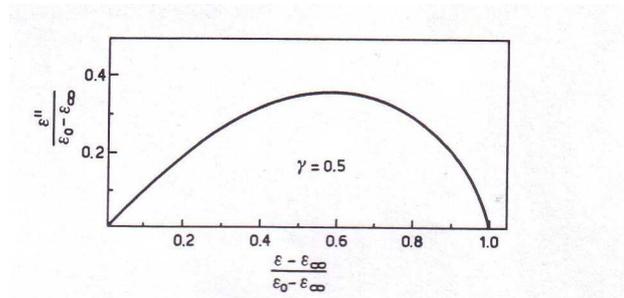


Fig. I-4.5

L'effetto, infine, di più processi di rilassamento porta a rappresentazioni grafiche secondo Cole-Cole del tipo di quella riportata schematicamente in Fig. I-4.6, della quale si riscontrano ovviamente numerose varianti a seconda della distribuzione dei tempi di rilassamento. La rappresentazione di Cole-Cole fornisce un utilissimo metodo per il controllo della attendibilità e delle interpretazioni dei dati sperimentali in termini dipolari, nonché un metodo attendibile per eventuali estrapolazioni dei valori di ϵ' e ϵ'' in campi di frequenze non accessibili direttamente con le misure. Altre descrizioni empiriche dei processi di rilassamento dielettrico sono state proposte anche recentemente in relazione alla struttura ed alla morfologia di specifici polimeri, ma in genere sono meno usate delle precedenti.

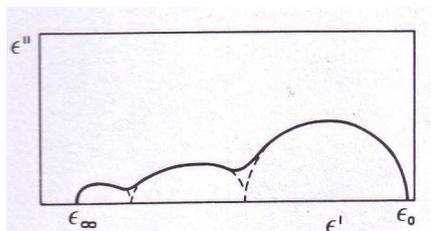


Fig. I-4.6.

Si deve notare, infine, che, specie nei polimeri amorfi, la presenza di portatori di carica (par. I-8.1) può provocare forti assorbimenti, cioè forti incrementi di ε'' , alle basse frequenze, come rappresentato in Fig. I-4.3. Dalla eq. I-1.6 risulta subito, infatti, che il contributo ε_c'' , dovuto alla conduzione in c.c. del polimero, al fattore di perdita totale è dato da

$$\varepsilon_c'' = \frac{\gamma'}{\omega \varepsilon_0} = 1.8 \times 10^{10} \frac{\gamma'}{f} \quad \text{eq. I-4.7}$$

avendo indicato con γ la conducibilità volumica in c.c. (par. I-7.) e con f la frequenza in Hz. Tale effetto si rileva generalmente anche per le bassissime conducibilità volumiche dei polimeri a frequenze sufficientemente basse, e può aumentare con la temperatura, a causa dell'aumento di γ che provoca perciò anche aumenti della frequenza di assorbimento a parità di ε'' , il che può arrivare ad interessare anche le frequenze industriali, con forti perdite di energia. Analoghi effetti possono verificarsi per la polarizzazione interfacciale in sistemi polimerici a microstruttura complessa. Il fattore di perdita totale ε'' può essere pertanto considerato come somma dei contributi dipolare ε_D'' , conduttivo ε_c'' e interfacciale ε_I'' nei campi di frequenza al di sotto di quelle ottiche, che più interessano in pratica

$$\varepsilon'' = \varepsilon_D'' + \varepsilon_c'' + \varepsilon_I''.$$

Se mediante tecniche particolari si possono valutare ε_c'' ed ε_I'' , per es. da misure in c.c. (par. I-10), si può ricavare il contributo dipolare alla polarizzazione.

I-5. Proprietà elettriche in c.c.

Se si applica una tensione costante V al sistema di Fig. I-1.1 la conducibilità volumica γ si riduce alla sola componente reale γ' e diventa perciò:

$$\gamma = \frac{J}{E} = \frac{Id}{VA} \quad \text{eq. I-5.1}$$

Per configurazioni diverse del campione l'eq. I-5.1 ovviamente cambia.

Ricordando che la densità J di corrente si può esprimere come $J = \sum_1^K n_i q_i v_i$

in cui n_i [m^{-3}] è la densità dei portatori di carica di tipo i -esimo, q_i [C] la loro carica e v_i [m/s] la loro velocità media e che la mobilità μ_i [m^2/Vs] degli stessi portatori si definisce come $\mu_i = \frac{v_i}{E}$, la eq.I-5.1 si può scrivere anche

$$\gamma = \frac{J}{E} = \sum_1^K n_i q_i \mu_i \quad \text{eq. I-5.2}$$

Poiché in generale il numero n_i di portatori dipende nei polimeri dalla temperatura T , dal campo applicato E (elettroni eccitati nella banda di conduzione, ioni provenienti da dissociazioni opportune, etc.) e dal tempo t e la mobilità anche dalla direzione (p. es., in funzione della struttura cristallina), l'eq. I-5.2 si scrive con più generalità

$$\gamma(T, E, t, x, y, z) = \sum_1^K q_i n_i(T, E) \mu_i(T, E, t, x, y, z)$$

essendo x, y, z le coordinate del punto in un sistema di assi cartesiani tridimensionali. La dipendenza dal campo elettrico deve essere considerata in questi materiali come deviazione dalla legge di Ohm, ciò che induce spesso a parlare di conducibilità volumica apparente anziché assoluta, o del suo inverso, resistività apparente $\rho = \frac{1}{\gamma}$ [Ωm]. Sebbene risulti frequentemente, ad un certo tempo,

$$\gamma = \gamma_o \exp\left(-\frac{E_a}{kT}\right) \quad \text{eq.I-5.3}$$

non è facile separare gli effetti di n_i e μ_i sulla dipendenza di γ dalla temperatura, onde anche E_a [J] viene generalmente detta energia apparente di attivazione. I polimeri sono nella quasi totalità scarsi conduttori del calore e della elettricità, cosicché campioni sottoposti a tensione continua come in Fig. I-1.1 possono lasciar passare una certa corrente anche sulla superficie laterale, a causa della resistenza opposta dalla massa polimerica. Si definisce pertanto anche una conducibilità superficiale γ_s [S] (o il suo inverso, resistività superficiale ρ_s [Ω]), numericamente eguale al rapporto

tra la corrente che attraversa una superficie di larghezza unitaria e il campo elettrico applicato. È una grandezza chiaramente empirica, che tuttavia deve essere considerata sia perché può essere causa di grossolani errori nelle misure, sia perché può fornire utili informazioni sullo stato della superficie del materiale.

I-6. Conduzione in regime stazionario

I-6.1. Portatori di carica

Come accennato sopra, i materiali polimerici sono così poveri conduttori dell'elettricità da rientrare generalmente nel settore degli isolanti, il che significa che il numero dei portatori, costituiti da elettroni, lacune, ioni, o loro combinazioni, deve essere estremamente basso. Ciò comporta che la conducibilità dei polimeri dipenda così fortemente dalla loro storia termica, meccanica ed elettrica, dalla loro purezza e dal metodo di preparazione, da consentire una limitata riproducibilità delle stesse misure di conducibilità in c.c. , e da precludere, finora, la formulazione di una teoria unitaria della conduzione in c.c. nei materiali polimerici, a differenza di quanto è avvenuto per le proprietà dielettriche, per le quali la teoria della polarizzazione e le sue descrizioni, sia pure empiriche, forniscono una base generale sufficientemente adeguata per molti scopi. Verranno perciò esposti i concetti di base più attendibili, avvertendo nel contempo che molti di essi sono tuttora oggetto di ricerca e di discussione nei polimeri. Innanzitutto si deve osservare che la generazione intrinseca di portatori (elettroni o lacune), supposto applicabile il classico modello a bande, è assai improbabile nei polimeri. Infatti, essi contengono molecole a legami intramolecolari forti, a grande sovrapposizione di orbitali, dei quali gli stati di legame costituiscono la banda di valenza completamente piena, e gli stati di antilegame la banda di conduzione completamente vuota. La separazione E_G tra le bande è pertanto molto ampia, ben superiore a 1 eV , il che comporta, secondo la teoria, un numero piccolissimo di portatori elettronici inferiori a 10^{10} cm^{-3} a 25°C , e comunque sempre molto piccolo fino a temperature prossime a quella di decomposizione, anche tenuto conto del fattore di Boltzmann $\exp(-E_G/kT)$. Sistemi costituiti da una singola catena polimetilenica sono stati

considerati a questo riguardo, giungendo alla conclusione che, anche se generati con difficoltà, portatori elettronici (o lacune) potrebbero tuttavia migrare lungo la catena con elevata mobilità ($50 \text{ cm}^2/\text{Vs}$), prossima a quelle dei metalli. Nei polimeri reali, invece, occorre tener conto della presenza delle altre molecole, e quindi dei relativi legami intermolecolari deboli, a scarsa sovrapposizione degli orbitali, risultanti in bande di energia molto ristrette. I portatori possono passare da una molecola all'altra solo mediante processi di salto da un sito molecolare all'altro (<<hopping>>) termicamente attivati, o mediante effetto tunnel, indipendente dalla temperatura. La mobilità media dei portatori risulta pertanto molto bassa, ben al di sotto di $1 \text{ cm}^2/\text{Vs}$, e in genere compresa nell'intervallo $10^{-3} \div 10^{-9} \text{ cm}^2/\text{Vs}$ e altrettanto bassa risulta la conducibilità. Da questi valori di mobilità e da quello più sopra riportato di E_G si ricaverebbero anzi dall'eq. I-5.2 delle conducibilità addirittura non misurabili in pratica. In realtà, le ristrette bande di energia risultanti dagli orbitali intermolecolari, i vari difetti strutturali sempre presenti ai ripiegamenti, ai terminali di catena, alle ramificazioni, alle interfacce tra zone amorfe-zone cristalline, le impurezze inevitabilmente presenti (additivi, gruppi provenienti da ossidazione, etc.) possono costituire livelli o stati localizzati intermedi, capaci di permettere la migrazione dei portatori elettronici, così da rendere misurabile la loro pur bassa conducibilità. Lo schema dei livelli energetici in un polimero diviene così assai più complicato rispetto a quello dei materiali inorganici, anche se trattabile proficuamente per gli scopi pratici. In ogni caso debbono essere presenti portatori di provenienza estrinseca, se la loro conducibilità, pur piccola, risulta sperimentalmente determinabile. A questo proposito, si rimanda al par. I-6.5 per la conduzione ionica, dovuta generalmente ad impurezze, gruppi terminali, laterali o in catena ionizzabili, etc., mai comunque in concentrazioni tali da costituire fonte di elevata conducibilità, tranne qualche eccezione (complessi, polielettroliti, etc.): si esamineranno, perciò, più da vicino l'origine e il trasporto dei portatori elettronici.

I-6.2. Iniezione dei portatori

Ruolo fondamentale nella generazione dei portatori rivestono i contatti elettrodo-polimero, anche se la loro importanza è stata forse sopravvalutata.

Essi sono raramente ohmici, cioè elettricamente invisibili e quindi a caratteristiche I-V lineari, e sono tuttora oggetto di discussione per la scarsa conoscenza degli stati superficiali e volumici nei polimeri. In generale, tuttavia, gli elettrodi sono tra i più efficaci iniettori di cariche, il cui tipo di portatore (elettrone o lacuna) può anzi essere variato modificando il tipo di contatto, in modo da variare la posizione relativa dei livelli di Fermi nel metallo o nel polimero. Un elettrone per passare, al catodo, dall'elettrodo al polimero deve superare la barriera d'energia $\chi^- = \Phi_M - E_A$, essendo Φ_M l'energia di estrazione del metallo ed E_A l'affinità elettronica del polimero, mentre per lo stesso processo, all'anodo, una lacuna deve superare la barriera di energia $\chi^+ = I_P - \Phi_M$, essendo I_P l'energia di ionizzazione del polimero. Va ricordato, comunque, che un contatto può essere energeticamente bloccante, ma contemporaneamente agire da iniettore per effetto tunnel. A campi elettrici abbastanza elevati l'energia necessaria per l'iniezione dei portatori può essere fornito dallo stesso campo elettrico E mediante l'effetto Richardson-Dushman-Schottky, secondo il quale la densità di corrente in presenza di effetto termoionico assume il valore:

$$J = AT^2 \exp\left(-\frac{\chi - \beta_s \sqrt{E}}{kT}\right) \quad \text{eq. I-6.1}$$

ove A è una costante (di Richardson-Dushman) caratteristica dell'elettrodo, χ la barriera d'energia più sopra specificata e β_s una costante (di Schottky) dipendente dalla carica elettronica e dalla costante dielettrica del polimero secondo la $\beta_s = q^{\frac{3}{2}} / \epsilon' \frac{1}{2}$. Sebbene siano state riportate alcune interpretazioni di risultati sperimentali sulla base dell'iniezione secondo Schottky, sembra che gli stessi fenomeni possano essere più attendibilmente interpretati in termini di carica spaziale (par. I-6.3) e quindi di processi all'interno del polimero e non al contatto col metallo. Oltre che per mezzo del campo elettrico applicato, i portatori possono essere iniettati anche per fotoemissione del metallo elettrodico sottoposto a irraggiamento luminoso, oppure per eccitazione diretta dei portatori mediante irraggiamento luminoso, bombardamento elettronico o con raggi γ , etc. L'assorbimento di quanti di energia luminosa, infatti, porta le molecole in stati eccitati, le

quali, sotto l'azione del campo elettrico, possono fornire portatori intrinseci e produrre così i processi di fotoconduzione nei polimeri. Il meccanismo secondo il quale coppie elettrone-lacuna possono essere così generate è abbastanza complesso nei polimeri, dei quali il più studiato a questo proposito è sicuramente il poli-N-vinilcarbazolo. Poiché i fotoportatori sono generati in prossimità della superficie colpita dalla luce, i processi di iniezione possono servire anche per lo studio degli stati superficiali nei polimeri.

I-6.3. Trasporto dei portatori

Una volta iniettati nel polimero, i portatori si comportano indipendentemente dalla loro origine, e risentono quindi notevolmente degli effetti della temperatura, del campo elettrico locale e della struttura polimerica. Durante il loro moto risentiranno perciò delle diverse particolarità strutturali, che potranno anche bloccarli come vere e proprie trappole a diversa energia poste sul loro cammino. Si può originare così una carica spaziale, che può limitare profondamente sia i processi di trasporto che i processi elettrodici, a causa degli effetti che provoca sul campo elettrico all'interno del materiale. La densità di corrente segue pertanto la legge di Ohm ai bassi campi (a meno che non intervengano effetti elettrodici), mentre a campi maggiori, ammesso che il campo elettrico non influisca sulle energie di intrappolamento e sulla mobilità dei portatori, presenta una dipendenza maggiore di quella lineare dalla tensione applicata secondo la

$$J = \frac{9}{8} e \theta \mu \frac{V^2}{d} \quad \text{eq.I-6.2}$$

ove e è la carica elettronica e θ un parametro legato alla frazione di cariche intrappolate e al tipo di trappole. In assenza di trappole la carica spaziale può egualmente formarsi e, poiché in tal caso $\theta=1$, l'eq. I-6.2 diventa la nota legge di Child, caso limite per i polimeri. Si verificano così vari regimi nell'andamento della corrente in funzione del campo elettrico, come rappresentato schematicamente in Fig. I-6.1, anche se

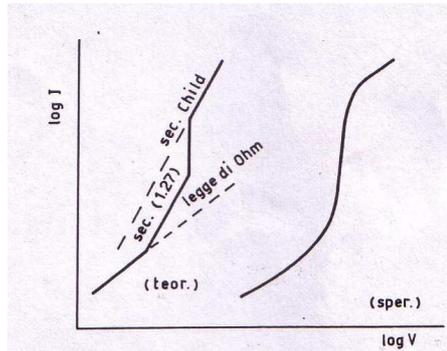


Fig. I-6.1

nella pratica raramente sono stati rilevati comportamenti del tutto simili nei polimeri ordinari. Ciò nonostante, lo studio delle correnti limitate della carica spaziale, ottenibili anche a campi moderati per effetto dell'iniezione e dell'intrappolamento dei portatori, costituisce uno dei più versatili e promettenti metodi di studio dei processi di conduzione nei polimeri in funzione di tutte le particolarità strutturali e morfologiche del polimero capaci di agire da trappole. Il metodo si applica a campioni spessi, rappresentanti le proprietà medie del polimero, ed è utile anche per le applicazioni pratiche, essendo stato rilevato recentemente un nesso tra la carica spaziale e processi di scarica nei polimeri. Nei processi di trasporto di carica nei polimeri è stata frequentemente rilevata una dipendenza delle energie di intrappolamento e delle mobilità dei portatori dal campo applicato, in contrasto con le ipotesi della teoria della corrente limitata dalla carica spaziale. Ciò ha portato ad interpretare la conduzione elettrica nei polimeri sulla base dell'effetto Poole-Frenkel, che prevede l'attivazione termica dei portatori intrappolati e l'intervento del campo elettrico nella riduzione di tale barriera. In tal modo la conducibilità può venire espressa come

$$\gamma = \gamma_0 \exp\left(\frac{\beta_p \sqrt{E}}{kT}\right) \quad \text{eq. I-6.3}$$

ove β_p è il coefficiente di Poole-Frenkel e γ_0 la conducibilità a bassi campi. Si noti la somiglianza tra l'eq. I-6.3 e l'eq. I-6.1 per quanto riguarda la dipendenza dal campo elettrico, ciò che ha portato talvolta a interpretazioni

contrastanti, specie a campi elevati. Per quanto riguarda, infine, la mobilità dei portatori, la sua dipendenza dal campo elettrico, dalle particolarità strutturali del polimero, etc., è estremamente complessa, ciò che ha portato a risultati alquanto incongruenti anche per uno stesso polimero. Sebbene il problema sia complicato anche dalle difficoltà sperimentali inerenti alla sua determinazione, si deve osservare che essa mostra una dipendenza dalla temperatura del tipo $\mu = \mu_0 T^{-n}$, essendo n una costante dell'ordine dell'unità, se la conduzione avviene secondo il modello a bande, ovvero del tipo $\mu = \mu_0 \exp\left(\frac{-E_\mu}{kT}\right)$, essendo E_μ l'energia di attivazione della mobilità, se la conduzione avviene per salti termicamente attivati. In tal caso la teoria si esprime in termini di modello <<polaro>>, ma su ciò non si ritiene di dover insistere. L'eq. I-5.3 non è perciò sempre verificata in pratica, specie se come accade frequentemente, altri processi, p. es. ionici, si sovrappongono alla conduzione elettronica. È ormai invalso nell'uso, tuttavia, rappresentare i dati sperimentali di conducibilità in diagrammi semilogaritmici $\ln \gamma$, $10^3/T$, in accordo all'eq. I-5.3.

I-6.4. Polimeri conduttori e semiconduttori

La conduzione di tipo elettronico può aversi anche in sistemi polimerici che contengano molecole capaci di subire processi locali di ossidoriduzione, coinvolgendo anioni e cationi radicalici, oppure che acquistino o cedano facilmente elettroni mediante processi di ionizzazione. Al primo tipo di sistemi appartengono i polimeri contenenti tetracianochinondimetano (TCNQ), che può formare anioni radicali mediante processi di ossidoriduzione ed è poi capace di legarsi a cationi polimerici, p. es. la poli(2-vinilpiridina). Al secondo tipo di sistemi appartengono i cosiddetti complessi a trasferimento di carica ottenuti per interazione dei polimeri con opportuni donatori o accettori di elettroni, che possono essere a loro volta monomerici o polimerici. La conducibilità dipende in ogni caso fortemente dal carattere ionico del complesso. Polimeri di questo tipo sono molto interessanti dal punto di vista applicativo, potendosi controllare facilmente la conducibilità. Conduzione di tipo elettronico può aversi anche

in polimeri contenenti numerosi doppi legami coniugati in catena o lateralmente, poiché gli orbitali p possono sovrapporsi per dare un sistema di orbitali molecolari delocalizzato su tutta la macromolecola. Ciò dipende dal numero pari o dispari di atomi di carbonio in catena, poiché, per ragioni quantomeccaniche (instabilità Jahn-Teller), la densità elettronica presenta massimi sugli atomi di carbonio nel primo caso (rubiconiugazione) e tra gli atomi nel secondo (ekaconiugazione). La mobilità sarà perciò molto più alta in questo ultimo caso, anche se la conducibilità globale è destinata comunque a rimanere alquanto bassa, a causa della citata difficoltà di passaggio dei portatori da una catena all'altra. Questi polimeri presentano però generalmente l'inconveniente di essere intrattabili, e rivestono perciò interesse più come semiconduttori che come polimeri, come, ad es., il transpoliacetilene sotto forma di film cristallino regolare. Anche polimeri contenenti atomi metallici legati strutturalmente (chelati) presentano un certo interesse, per ora ancora solo speculativo.

I-6.5. Conduzione ionica

A causa della difficile generazione intrinseca dei portatori ed in assenza di processi di iniezione importanti (cioè a campi elettrici medio-bassi), la conduzione nei polimeri può effettivamente assumere carattere ionico, a causa delle impurezze ioniche quasi sempre presenti e difficilmente eliminabili (residui catalitici, iniziatori, stabilizzanti, etc.), di gruppi ionizzabili terminali, laterali o in catena (ionomeri, polielettroliti, etc.) o di acqua assorbita. Il trasporto elettrolitico è stato però stabilito con certezza solo in pochi casi: la determinazione diretta della massa trasportata elettroliticamente secondo le usuali leggi di Faraday è infatti generalmente impossibile, a causa delle piccolissime quantità coinvolte. Il trasporto elettrolitico viene perciò dedotto per via indiretta (specie dalle deviazioni della legge di Ohm), e la situazione non è molto dissimile da quella del trasporto elettronico, in cui la determinazione di grandezze legate, p. es., all'effetto Hall, all'effetto termoelettrico, etc., è praticamente preclusa a causa della conducibilità troppo bassa dei polimeri. Assumendo che il trasporto avvenga per salti di ioni da una posizione all'altra all'interno del polimero sotto l'azione del campo elettrico, che la carica ionica sia q , che la distanza media tra due posizioni sia a e che lo ione debba superare una

barriera U di energia nel processo di salto, le probabilità p_d e p_c di salto di unità di tempo, rispettivamente nella direzione del campo e in quella contraria, saranno (Fig. I-6.2)

$$p_d = \nu \exp\left(-\frac{U - qaE/2}{kT}\right), \quad p_c = \nu \exp\left(-\frac{U + qaE/2}{kT}\right)$$

essendo ν la frequenza vibrazionale dello ione. Poiché la velocità dello ione è data dal prodotto tra la probabilità globale $p_d - p_c$ e la distanza media a , la sua mobilità sarà data da

$$\mu = \frac{2\nu a}{E} \exp\left(-\frac{U}{kT}\right) \sinh\left(\frac{qaE}{2kT}\right) \quad \text{eq. I-6.4}$$

da cui la relazione, chiaramente non ohmica,

$$I = S \sinh\left(\frac{aqE}{2kT}\right) \quad \text{eq I-6.5}$$

Dalle determinazioni sperimentali di I in funzione di V si può così ricavare a , direttamente legato alle particolarità strutturali del polimero, sebbene, in realtà, tale grandezza non sempre abbia mostrato un significato fisico preciso. Il trasporto ionico è legato evidentemente alla diffusività D [cm^2/s] dei portatori nel polimero; nel caso di un solo tipo di portatori, sussiste la nota relazione di Einstein

$$\frac{\mu kT}{q} = D \quad \text{eq. I-6.6}$$

ovvero quella di Nernst-Einstein-Townsend $\frac{\gamma}{D} = \frac{nq^2}{kT}$. Poiché a 290 K risulta $\mu \approx 40D$ e poiché D sarà certamente inferiore al valore relativo alla diffusione di un gas, generalmente $\approx 10^{-8} \text{cm}^2/\text{s}$, risulta $\mu < 10^{-8} \text{cm}^2/\text{Vs}$ valore limite superiore per conduzione ionica in polimeri amorfi. Se si assimilano gli ioni a sfere di raggio r , mobili in un mezzo di viscosità η , si può applicare la legge di Stokes per una forza agente pari a qE (nell'ipotesi di un solo portatore), per cui, introducendo l'eq. I-5.2, si ottiene la nota regola di Walden:

$$n\gamma = \frac{q^2 n}{6\pi r} = \text{cost} \quad \text{eq.I-6.7}$$

La regola si applica rigorosamente solo alle soluzioni diluite, ma ne è stata accertata la validità anche in alcuni sistemi polimerici, specialmente in presenza di plastificanti, introducendo una viscosità locale η_L definita più o meno empiricamente. Le frequenti deviazioni dalla regola di Walden denotano che in realtà gli ioni risentono fortemente della struttura locale del polimero: lo studio della conduzione ionica, anche provocata appositamente, potrebbe perciò costituire un metodo utile sia per arrivare a correlazioni strutturali, sia per valutare lo stato degli ioni nei polimeri (complessazione, solvatazione, etc.). La complessità dei processi ionici, sia all'interno del polimero che alle interfacce elettrodeiche rende però difficili queste valutazioni. La conduzione ionica dipende fortemente dalla costante dielettrica del mezzo, analogamente a quanto accade nelle soluzioni, ed è talvolta interpretabile con la teoria degli elettroliti deboli. Spesso la conduzione è di natura protonica e l'umidità assorbita svolge un ruolo essenziale a questo riguardo. All'aumentare dell'intensità del campo elettrico applicato possono

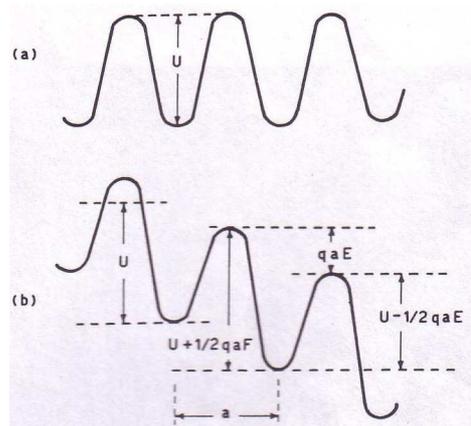


Fig. I-6.2 - *Barriera di energia per il salto ionico in assenza (a) e in presenza del campo elettrico E (b).*

sorgere anche altre cause di comportamento non ohmico, oltre alle eq. I-6 e I-6.5, come dissociazione dell'elettrolita per effetto del campo applicato secondo Onsager, formazione di carica spaziale, processi elettrolici, surriscaldamenti locali etc., le quali possono tuttavia fornire ulteriori informazioni sulla struttura del polimero, sullo stato degli ioni e sulle interazioni ioni-polimero.

I-7. Effetto delle variabili fisiche e chimiche

Da quanto precede risulta evidente che ogni parametro chimico o fisico capace di influenzare il numero, la natura, la mobilità e la carica dei portatori influenza la conduzione in regime stazionario, mentre sulla conduzione in regime transitorio intervengono, oltre ai precedenti, anche tutti quei parametri che influenzano il comportamento in c.a., come la mobilità delle catene e dei segmenti macromolecolari, dei gruppi laterali stessa, o terminali, etc. Dell'effetto della temperatura già si è detto a proposito dei singoli processi nei paragrafi precedenti, così come dell'effetto del campo elettrico, delle radiazioni ionizzanti, etc. Per quanto riguarda la pressione esterna, essa può agire notevolmente sulla conduzione in c.c., aumentandola nel caso di conduzione elettronica, a causa degli effetti della pressione sulla sovrapposizione degli orbitali e quindi sui livelli energetici, e diminuendola nel caso di conduzione ionica, a causa della riduzione della diffusività dei portatori ionici con la pressione. Tali effetti, però, si fanno sentire solo a valori elevatissimi della pressione, e pochi studi esistono al riguardo. Dell'effetto dell'umidità già si è accennato, come pure dell'assorbimento di altre sostanze (plastificanti, residui catalitici, etc.); tale effetto sulla conducibilità segue quantitativamente una relazione empirica di tipo esponenziale

$$\gamma = \gamma_T \exp\left(\alpha \frac{\Delta m}{m_o}\right) \quad \text{eq. I-7.1}$$

ove γ_T è la conducibilità del materiale puro, Δm la massa di sostanza assorbita per la massa m_o di polimero, e α un fattore di proporzionalità. Infine, grande influenza presentano la microstruttura e la morfologia del polimero, specie in relazione ai processi di polarizzazione, di

intrappolamento dei portatori, etc., le cui caratteristiche, tuttavia, variano grandemente da caso a caso.

I-8. Comportamento in c.c. di alcuni polimeri

Le misure di conducibilità volumica in c.c. sono molto complesse, sia causa dei bassi livelli di corrente riscontrabili nei polimeri, e richiedono tecniche abbastanza diverse da quelle impiegate per i materiali conduttori e semiconduttori. Su di esse non si ritiene opportuno soffermarsi, rimandando alla letteratura riportata in fondo al capitolo. Inoltre, a causa della forte dipendenza dei processi di conduzione in c.c. dall'origine e dalla natura dei campioni, dal loro stato chimico e fisico, dalla tensione applicata, dalle condizioni di misura e dal tempo, non è facile ricavare proprietà in c.c. di un polimero con validità generale, ma solo in relazione ai particolari campioni esaminati e alle condizioni sperimentali usate. La situazione è quindi ben diversa da quella delle proprietà in c.a. per cui il legame diretto con la struttura del polimero permette correlazioni dei più generali. Soprattutto a causa della forte dipendenza delle proprietà in c.c. dal tempo le misure e le interpretazioni proposte anche per uno stesso polimero possono differire a seconda della provenienza, e va sempre effettuato un accurato esame delle varie condizioni sperimentali per un confronto coerente. Così, le caratteristiche I/V , che possono fornire molte indicazioni sui processi di iniezione, di trasporto e di formazione di carica spaziale, andrebbero sempre dedotte dai valori di corrente in regime stazionario, che possono richiedere tempi lunghissimi, o almeno da valori estrapolati opportunamente, e da tensioni variabili in un esteso intervallo. Analogamente, il comportamento fisico-morfologico del polimero va verificato ogni volta in funzione del tempo e della temperatura, ad evitare variazioni nel corso stesso della misura, di cui spesso non si tiene conto adeguatamente. Da quanto precede appare quindi poco significativo riportare una serie di risultati oggettivi anche solo per i polimeri. Si ritiene però opportuno riportare alcuni andamenti esemplificativi della resistività senza ulteriori precisazioni (Fig. I-7.1), a solo titolo informativo relativamente agli ordini di grandezza

coinvolti, avvertendo che maggiori informazioni vanno ricercate nella letteratura disponibile.

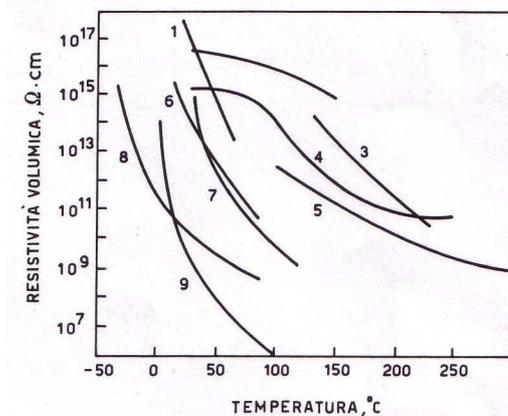


Fig. I-7.1 - Resistività volumica di alcuni polimeri in funzione della temperatura: 1. Polietilene b.d. 2. Policarbonato. 3. Polietilene tereftalato. 4. Gomma siliconica. 5. Resina siliconica da stampaggio. 6. Polivinilcloruro *plastificato*. 7. Resina epossidica da colata. 8. Elastomero poliuretano. 9. Poliammide.

I-8.1. Elettricità statica

I polimeri possono dar luogo facilmente ad accumulo di cariche per contatto o per sfregamento con altri solidi, conduttori od isolanti. Questi processi sono ormai sempre presenti oggi, a causa della diffusione dei materiali polimerici, e possono originare altissimi potenziali, capaci di produrre scariche indesiderate, come nella filatura delle fibre, nella estrusione o nel normale uso di tessuti o laminati, nel trasporto pneumatico, pericolosissimi in presenza di miscele infiammabili (sale operatorie, laboratori, etc.), o invece sfruttati industrialmente, come nei precipitatori elettrostatici, nella riproduzione xerografica, nei generatori di tensione tipo Van der Graaff. L'elettrificazione per contatto viene solitamente trattata in analogia con l'effetto Volta tra i metalli: le differenti energie di estrazione degli elettroni nei solidi a contatto provocano un flusso elettronico attraverso l'interfaccia fino a che i livelli di Fermi nei due solidi non si

eguagliano, come già visto a suo tempo (par. I-6.2). Si stabilisce così una differenza di potenziale, facilmente misurabile nei metalli, che compensa il flusso elettronico e stabilisce l'equilibrio elettrico. Se però uno dei solidi è un polimero, le cose sono grandemente complicate dal tempo necessario per il raggiungimento dell'equilibrio, proporzionale al prodotto $\epsilon' \rho$, dalla complicata e generalmente ignota struttura delle bande e degli stati superficiali del polimero. Lo studio delle cariche elettrostatiche generate nei polimeri per contatto con vari metalli può così fornire utili indicazioni sulla loro energia di estrazione e quindi sulle loro proprietà elettrostatiche. Su questa base vige anzi una vera e propria serie elettrostatica (tab. I-8.1) detta anche sovente triboelettrica, potendosi correlare anche con l'elettrostaticità generata per sfregamento. Questa non è altro, infatti, che la stessa ottenibile per contatto, alla quale si sovrappone il fenomeno di riscaldamento locale dovuto allo sfregamento. L'elettricità statica dipende fortemente, infatti, dalla temperatura, che può provocare anche variazioni del segno delle cariche accumulate sulle superfici, a parità del metallo di contatto. Sulle proprietà elettrostatiche e sulla loro misura influiscono molto, naturalmente, le condizioni ambientali, lo stato e la purezza delle superfici, le modalità di misura (ancor più che nelle misure in c.c. e in ca.), oltre ovviamente alla natura del polimero (conducibilità, costante dielettrica, etc.), e perciò le ricerche in questo settore sono ancora alquanto scarse.

Cariche elettrostatiche possono formarsi anche da portatori ionici in tutti quei casi che coinvolgano processi locali di scarica a corona, spruzzamento catodico, irraggiamenti di vario tipo.

Polimero	ϕ (eV)
Politetrafluoroetilene	5.75
Policlorotrifluoroetilene	5.30
Polipropileneclorurato	5.14
Polivinilcloruro	5.13
Poli-4-clorostirene	5.11
Polisulfone	4.95
Polistirene	4.90
Polietilene	4.90
Policarbonato	4.80
Copolimero etilene-vinilacetato	4.79
Polimetilmetacrilato	4.68
Polivinilacetato	4.38
Polivinilbutirrale	4.30
Copolimero 2-vinilpiridina-stirene	4.27
Nylon 6-6	4.30-4.54*
Polietilenoossido	3.95-4.50*

*Sensibile all'umidità.

Tab. I-8.1. Funzione lavoro ϕ dei polimeri.

Gli effetti pratici delle cariche elettrostatiche vengono ridotti o conta stati rendendo più conduttore il polimero, oppure addizionandolo con cariche conduttrici, come nerofumo o polveri metalliche. Infine, connesso a questi processi è quello di formazione degli elettretti, cioè di quei sistemi polimerici, generalmente sotto forma di film o pellicole, capaci di mantenere indefinitamente una carica elettrostatica più o meno forte. La loro formazione è dovuta fondamentalmente a due tipi di fenomeni: l'allineamento permanente di dipoli strutturali, di norma per riscaldamento e polarizzazione ad alta temperatura seguiti da tempra a bassa temperatura, o l'intrappolamento di cariche ioniche cariche spaziali di segno opposto nel polimero stesso mediante tecniche opportune. Tali sistemi, incapaci ovviamente di generare elettricità, trovano ormai largo impiego in microfoni, trasduttori sonori, etc.

I-9. Rigidità dielettrica

Se un sistema come quello di Fig. I-1.1 viene sottoposto a tensione continua o alternata crescente, si verifica ad un certo punto il passaggio di una scarica con conseguente perforazione del dielettrico. Il valore del campo

elettrico a cui si verificata scarica viene definito rigidità dielettrica K_e [Vm^{-1} o $kVmm^{-1}$] e rappresenta la massima tensione sopportabile del materiale per unità di spessore. Tale valore dipende non solo dalla natura e dallo stato del polimero, ma anche fortemente da fattori esterni, come le condizioni di misura, la velocità di incremento del campo elettrico, la geometria degli elettrodi, lo spessore stesso del campione, etc. I processi che avvengono durante la scarica sono fondamentalmente i seguenti:

a) *scarica intrinseca*: è il solo processo intrinseco del materiale, in assenza, cioè, di qualsiasi difetto; esso non può pertanto ottenersi sperimentalmente, ma può essere solo approssimato con prove di scarica a bassa temperatura sotto alte tensioni continue per tempi molto brevi. In tab. I-9.1 sono riportati alcuni valori così ottenuti. Il valore della rigidità dielettrica intrinseca varia a seconda del polimero, ma deve ritenersi in genere superiore a 10^9 V/m. Il meccanismo di scarica è essenzialmente elettronico, causato dalla iniezione di portatori e dalla loro accelerazione nella banda di conduzione per effetto dell'elevato campo elettrico agente, con conseguente collisione con gli atomi del polimero, loro ionizzazione e quindi ulteriore produzione di portatori con un meccanismo a valanga. Il ruolo delle impurezze e dei difetti è evidentemente quello di introdurre livelli energetici intermedi e quindi di facilitare l'innesco del processo di scarica, riducendo così i valori della rigidità intrinseca a quelli minori osservati sperimentalmente.

b) *Scarica termica*: poiché i polimeri sono scarsi conduttori del calore, il passaggio di corrente è accompagnato da considerevole aumento di temperatura, specie alle frequenze più elevate (cfr. par. I-1.). Si possono così produrre surriscaldamenti locali eventualmente accompagnati da degradazioni, con incrementi locali di corrente fino alla scarica.

c) *Scarica parziale*: è costituita da scariche locali a livello dei vuoti, tramite la lesioni, dei pori e delle eterogeneità generalmente presenti nei polimeri, poiché in tali punti bastano campi inferiori per la scarica. Ciò può provocare ossidazioni e carbonizzazione delle pareti e delle interfacce e, inseguito, il deterioramento progressivo globale del polimero all'aumentare del campo elettrico. È questa forse la causa più generale del cedimento per scarica dei polimeri ed il processo forse oggi più studiato per le applicazioni degli

isolanti polimerici, anche in relazione ai disturbi che ne possono derivare nella trasmissione di dati. Soprattutto a causa di questi processi la rigidità dielettrica impedisce la valutazione delle proprietà intrinseche di scarica del materiale.

d) *Scarica elettromeccanica*: il campo elettrico può provocare effetti meccanici (elettrostrizione, etc.) inversi all'effetto piezoelettrico. Questo comporta riduzione degli spessori e quindi aumenti locali del campo elettrico fino alla scarica. Il processo è particolarmente pericoloso nei materiali a resistenza meccanica minore e in condizioni di fragilità.

e) *Scarica superficiale* (<<tracking>>): si tratta di scariche localizzate alla superficie, che producono percorsi più conduttori per la corrente, pregiudicando così il servizio del materiale finché non se ne ripristini l'integrità superficiale.

Tab. I-9.1

	Temperatura		
	ambiente	bassa	
	kV/cm	kV/cm	°C
Polietilene	6.5×10^3	7×10^3	-200
Polietilene clorurato	6.5×10^3	11×10^3	-200
Polistirene	6×10^3	7.2×10^3	-200
Poliisobutilene	1×10^3	6×10^3	- 90
Polivinilalcol	3×10^3	15×10^3	-200
Polivinilcloruro plastificato	6.5×10^3	12×10^3	-200
Polimetilmetacrilato	10×10^3	14×10^3	-200

Questi processi possono essere accompagnati anche da fenomeni accessori, i cui effetti si sommano ai precedenti, come scariche di origine elettrochimica, cioè da accumuli di ioni in polimeri particolarmente impuri da questo punto di vista, degradazioni per effetto corona, tensioni meccaniche agenti come innesco, etc. I metodi di misura della rigidità dielettrica volumica e superficiale sono assai vari e debbono essere

accuratamente specificati, a causa degli effetti che esercitano sul risultato. Nella tecnica tali determinazioni sono molto comuni, insieme allo studio della propagazione della scarica <<treeing>> o <<arborescenza>>), poiché forniscono elementi fondamentali per la scelta più opportuna dei materiali da impiegare come isolanti o di elettrici. Non c'è dubbio che la loro correlazione con le altre proprietà elettriche e quindi con la struttura costituisca uno dei più stimolanti, anche se complessi, obiettivi di studio.

Capitolo II

Preparazione dei campioni

II-1. Campioni di polipropilene sindiotattico

Il polipropilene sindiotattico usato in questo lavoro di tesi è stato acquistato presso l'Aldrich Polimery Products [$\bar{M}_w=127.000$, Taticità=89% r r r r]. Dalle polveri di sPP sono stati preparati i campioni A, B, C, D.

I film di sPP sono stati preparati con la seguente procedura:

CAMPIONE A: polveri di sPP sono state pressafuse a $T=170^\circ\text{C}$ e $P=3\text{ atm}$. I film pressofusi sono stati raffreddati rapidamente in un bagno ad acqua, a temperatura ambiente. Lo spessore risultante dei film è di $100 \pm 5\mu\text{m}$.

CAMPIONE B: polveri di sPP sono state presso fuse a $T=170^\circ\text{C}$ e $P=3\text{ atm}$. I film pressofusi sono stati raffreddati rapidamente in un bagno a 0°C ed estratti dal bagno dopo 5 giorni. Questi film sono stati ottenuti, come i precedenti, con uno spessore di $100 \pm 5\mu\text{m}$.

CAMPIONE C: il film C è stato cristallizzato per *casting* a 70°C su di una lastra di vetro da una soluzione calda di sPP al 5% in peso in ortodichlorobenzene. Prima di effettuare la caratterizzazione morfologica, i film sono stati sottoposti per 24 ore a condizioni di vuoto spinto.

CAMPIONE D: polveri di sPP presso fuse a $T=170^\circ\text{C}$ e $P=3\text{ atm}$ sono state portate rapidamente in un bagno a 100°C . Per i film è stato scelto un tempo di permanenza a 100°C di un' ora. In seguito, i film sono stati raffreddati a temperatura ambiente. Questa procedura di preparazione dei film, già riportata in letteratura, consente l'ottenimento di un sistemi prevalentemente bifasici (forma I ed amorfa).

Queste diverse procedure di preparazione hanno consentito di ottenere film di sPP con differenti composizioni di fase e con differenti modificazioni cristallografiche della frazione di fase cristallina.

II-2. Campioni di polipropilene isotattico

Il polipropilene isotattico usato è un polimero commerciale fornito dalla Montell [T30G, $\bar{M}_w=481.000$, $\bar{M}_n=75.000$, Tattilità =87,6% m m m m].

I film di iPP sono stati preparati con la seguente procedura:

CAMPIONE iPP-S: *pellets* di iPP sono state presso fuse alle temperatura di 180 ° C. i film presso fusi sono stati solidificati alla temperatura di -80 ° C.

CAMPIONE iPP-M: *pellets* di iPP sono state presso fuse alle temperatura di 180 ° C e P =3 atm. I film presso fusi sono solidificati a 100 ° C. In seguito, i film sono stati raffreddati lentamente fino a temperatura ambiente. Questa procedura di preparazione dei film, già riportata in letteratura, consente l'ottenimento di un sistema prevalentemente bifasico (forma monoclina ed amorfa).

Capitolo III

Parte sperimentale

Polipropilene sindiotattico

III-1. Caratterizzazione strutturale e morfologica dei campioni di

Polipropilene sindiotattico

Il diffrattogramma del film A (fig 3.1) mostra quattro riflessioni a $2\theta = 12.3^\circ$, 15.9° , 20.8° e 24.8° tipiche della forma I dell'sPP con catene in conformazione elicoidale. Tale campione presenta, oltre alla cristallinità elicoidale, anche domini mesofasici con catene in conformazione trans-planare, come si evince dall'analisi del profilo della riflessione a $2\theta = 15.9^\circ$. Tale riflessione appare slargata ed asimmetrica per la presenza di una spalla centrata a 2θ circa 17° . La riflessione a $2\theta = 17^\circ$ è, infatti, attribuita alla mesofase dell'sPP avente catene in conformazione trans-planare.

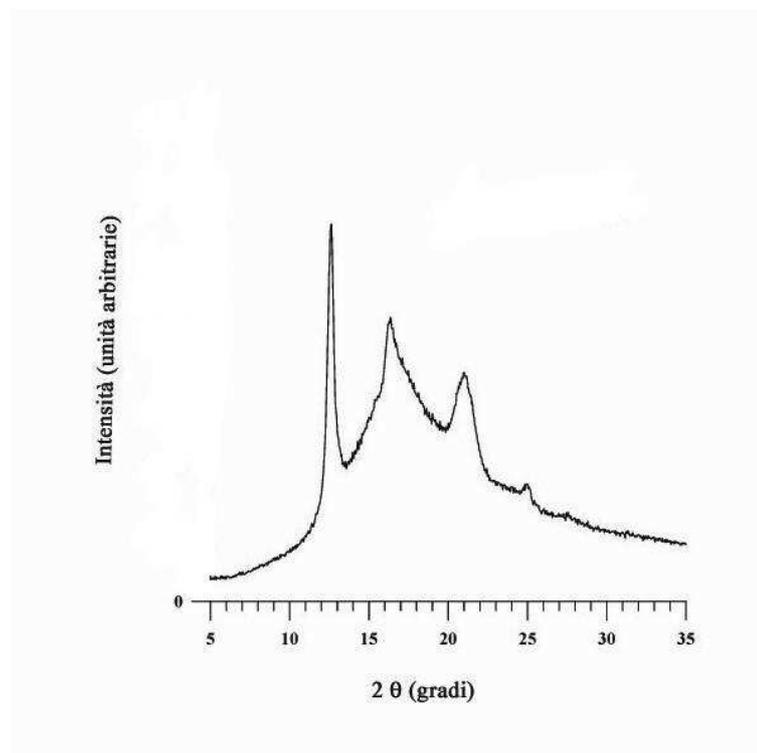


Fig 3.1 Spettro di diffrazione dei raggi X per il campione A

Il profilo diffrattometrico del film D (fig 6.2) mostra, come il film A, le quattro riflessioni a $2\theta = 12.3^\circ$, 15.9° , 20.8° e 24.8° . Confrontando questo diffrattogramma con quello relativo al film A, si può constatare che, nel

campione D la riflessione a $2\theta = 15.9^\circ$ è stretta e simmetrica. In questo caso, infatti, la spalla a $2\theta = 17^\circ$ è di intensità molto ridotta e appare solo alla base della riflessione provocandone uno slargamento sulla destra. Tutte le riflessioni nel campione D hanno una più ridotta ampiezza a metà altezza rispetto alle stesse riflessioni nel campione A. Il profilo dell'intensità diffratta del campione D indica inoltre un più elevato grado di cristallinità rispetto al campione A.

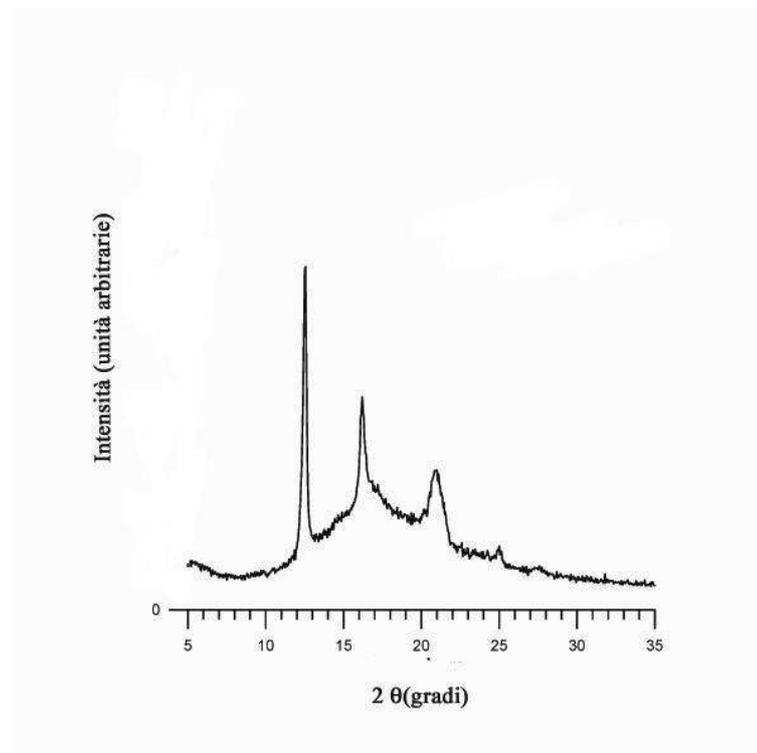


Fig 3.2 Spettro di diffrazione dei raggi X per il campione D

Il profilo diffrattometrico del film C (fig 6.3) indica che, anche in questo caso, come per i film A e B, la frazione cristallina è caratterizzata dalla modificazione cristallografica denominata forma I. In questo diffrattogramma notiamo la presenza della riflessione a $2\theta=18.8^\circ$. La presenza di questa riflessione (assente nei diffrattogrammi dei film A e D) indica che si tratta della modificazione cristallografica più organizzata della forma I, avente cella ortorombica con asse b doppio. Nel diffrattogramma del campione C, si può anche osservare che la spalla a $2\theta=17^\circ$ è quasi trascurabile. In conclusione, il film C si presenta come un sistema bifasico

costituito prevalentemente da fase amorfa e fase cristallina, con assenza di mesofase.

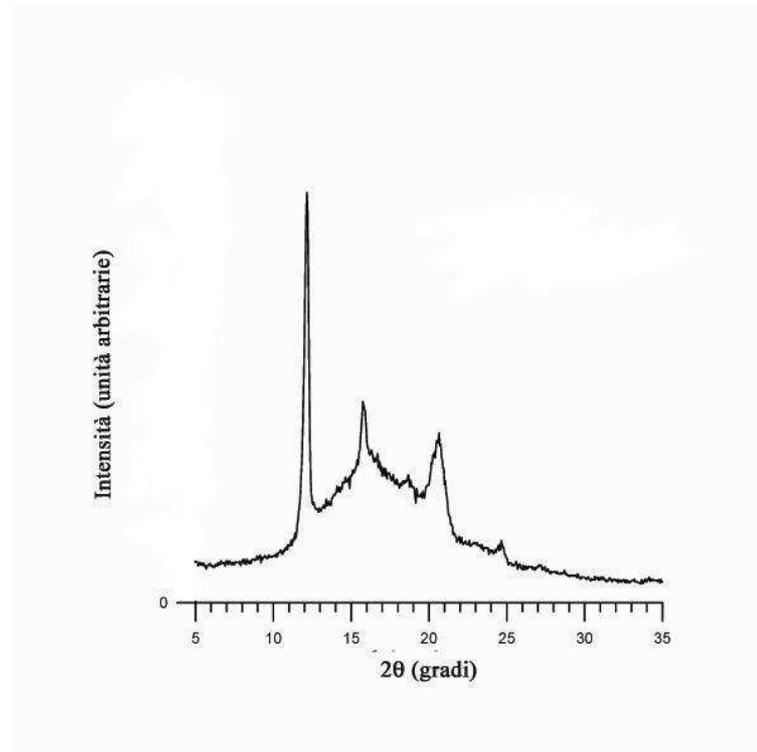


Fig 3.3 Spettro di diffrazione dei raggi X per il campione C

Studi precedentemente effettuati presso il laboratorio I4, riguardanti la caratterizzazione dei campioni analizzati, hanno mostrato la seguente composizione di fase per i campioni A,D,C:

- a) frazione di fase cristallina α_c ,
- b) frazione di fase amorfa α_a ,
- c) frazione di fase mesomorfa α_m ,

La frazione di fase cristallina α_c o indice di cristallinità diffrattometrica α_c è stato valutato come:

$$\alpha_c (\%) = (I_c / I_{tot}) \times 100$$

ove I_a , I_c ed I_m sono misure integrali dell'intensità dell'amorfo, della frazione ordinata e della frazione di mesofase nei campioni e $I_{tot} = I_a + I_c + I_m$.

Analogamente sono state valutate la frazione di fase amorfa $\alpha_a = I_a/I_{tot}$ e quella di mesofase $\alpha_m = I_m/I_{tot}$

Tali valori sono stati ottenuti sottoponendo i diffrattogrammi ad una complessa operazione di deconvoluzione che ha permesso di separare i contributi dovuti alle diverse fasi, presenti all'interno del campione.

In particolare, prima è stato sottratto il profilo relativo all'amorfo (che è stato ottenuto effettuando uno spettro del materiale allo stato fuso), quindi è stata applicata la procedura di *fitting* per la risoluzione dei picchi. Un esempio è riportato in fig 3.1 bis per il campione A.

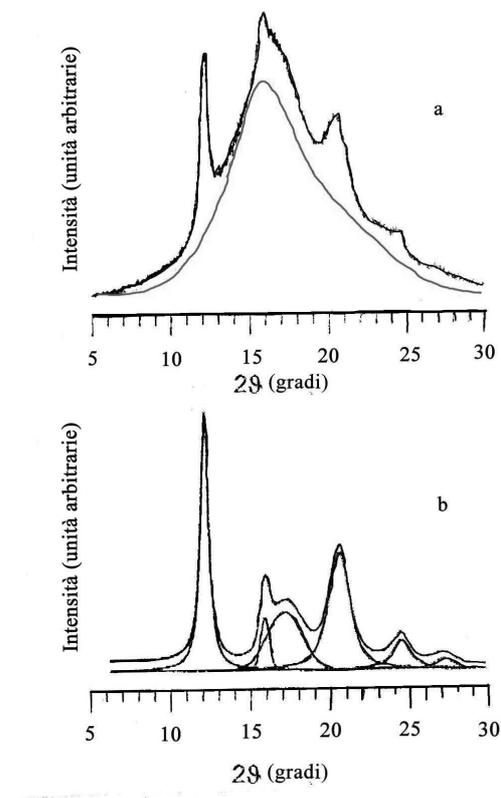


Fig 3.1 bis E' riportata per il campione A la procedura seguita per la risoluzione dei picchi. a) spettro di diffrazione del campione con il profilo dell'amorfo (curva in rosso), b) picchi cristallini risolti con la procedura di fitting dopo aver sottratto il profilo dell'amorfo.

I valori calcolati di α_c , α_a e α_m sono riportati nella tabella 3.1.

Tab 3.1. *Frazione di fase cristallina o indice di cristallinità diffrattometrica α_c , frazione di fase amorfa α_a , frazione di mesofase α_m*

Dalla tabella si evince che per tali campioni, il grado di cristallinità aumenta nel passare da A a D e, precisamente, $\alpha_c(A) < \alpha_c(C) < \alpha_c(D)$. La frazione di fase mesomorfa α_m diminuisce seguendo l'ordine $\alpha_m(A) > \alpha_m(D) > \alpha_m(C)$. La frazione di fase amorfa, abbastanza simile nei campioni A e D, risulta invece più elevata nel film C, ottenuto per *casting*.

Il profilo diffrattometrico del film B (fig 6.4) mostra un'intensa ed ampia riflessione a $2\theta=17^\circ$ con una spalla a $2\theta=24^\circ$. Questo diffrattogramma è quello tipico della mesofase dell'sPP caratterizzata da catene in conformazione trans-planare.

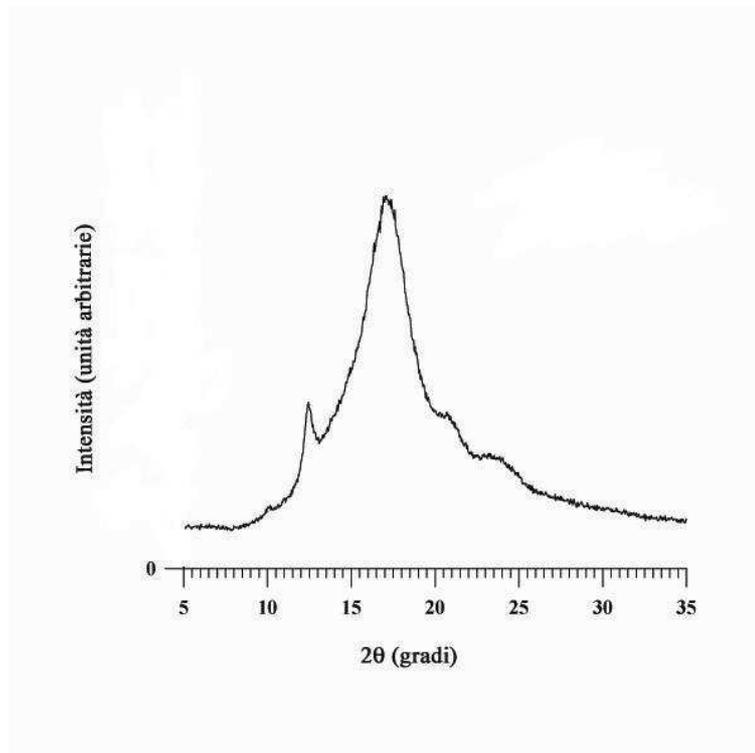
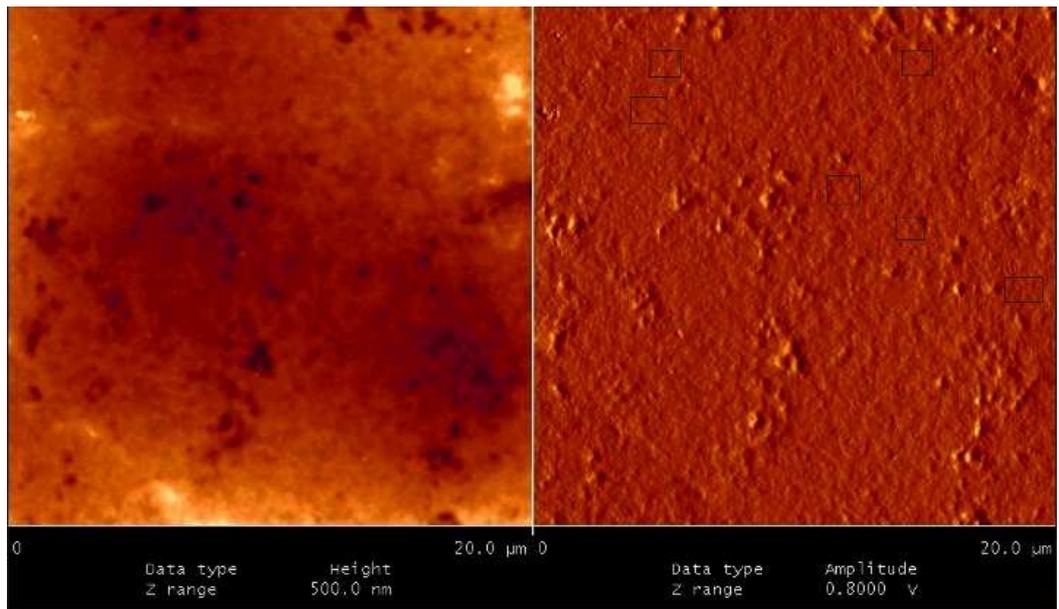


Fig 3.4 *Spettro di diffrazione dei raggi X per il campione B*

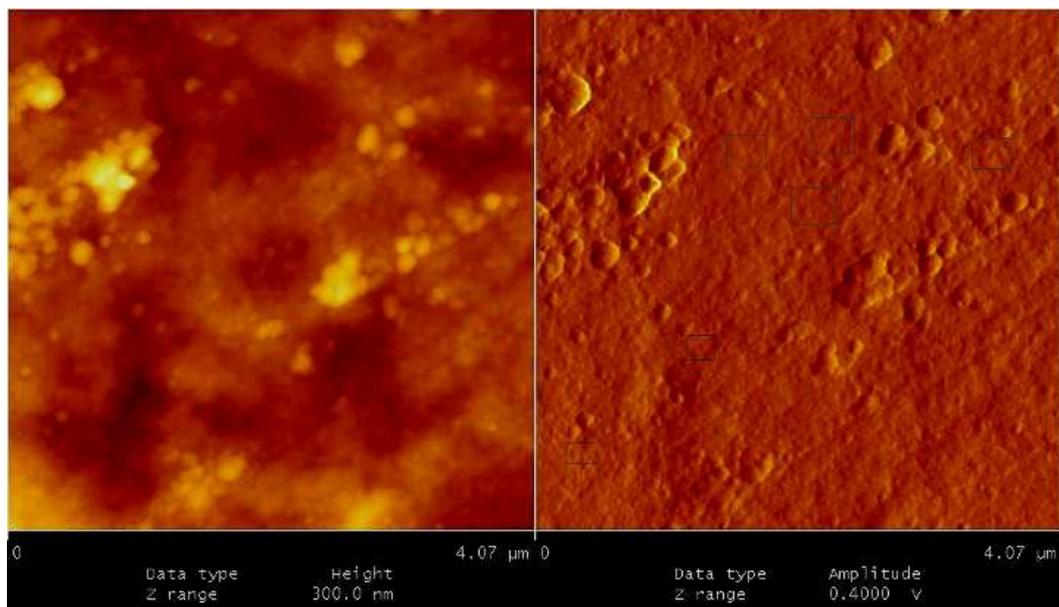
III-2. Caratterizzazione morfologica dei campioni di polipropilene sindiotattico mediante microscopia a forza atomica.

Nella figura 3.5 sono riportate le immagini del campione A a due diversi ingrandimenti (fig 3.5.a e fig 3.5.b).

CAMPIONE A



a)



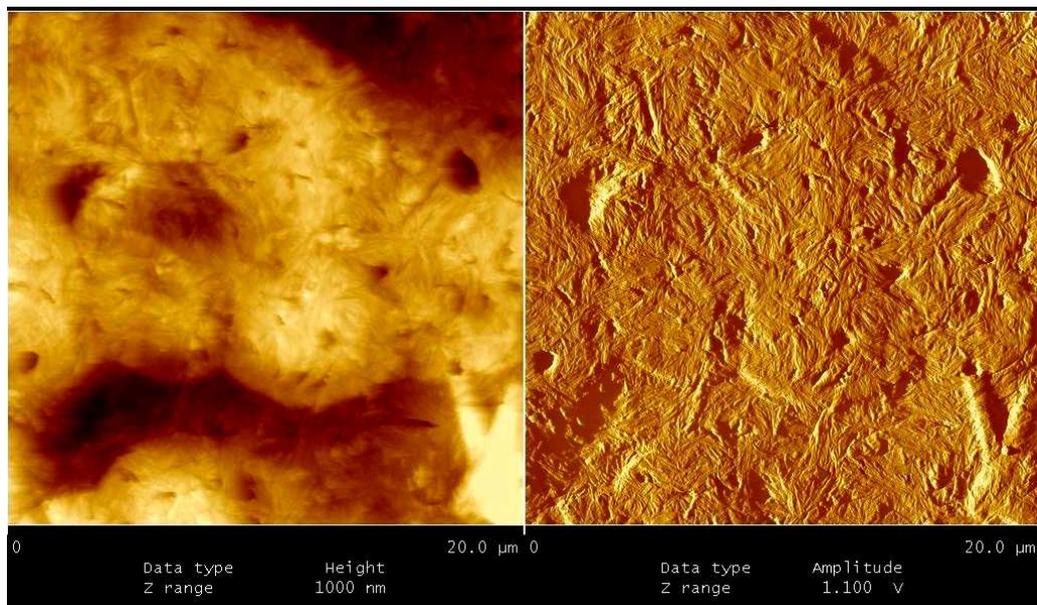
b)

Fig 3.5 *Micrografie AFM del campione A registrate in modalità Tapping. A sinistra sono riportate le immagini registrate in altezza, a destra quelle in ampiezza.*

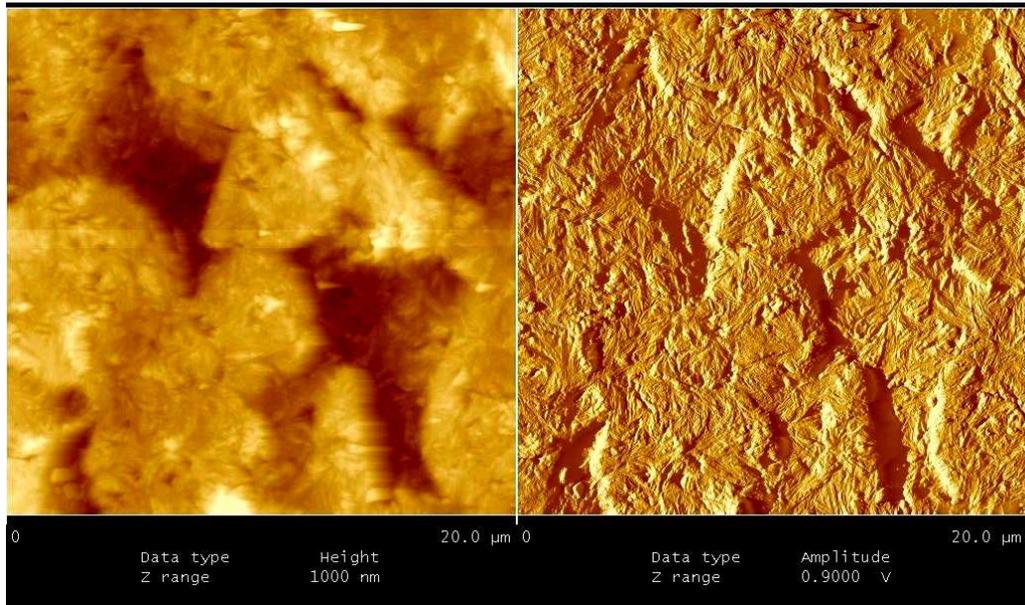
Da queste immagini si rileva una struttura finemente dispersa e non ben ordinata, in cui non si evidenzia la chiara presenza di sferuliti, sebbene ad un'osservazione molto attenta si potrebbero notare microsferuliti di diametro inferiore ad 1 μm , comunque non ben sviluppati. All'interno di tale matrice si osservano dei globuli, che, come si vedrà in seguito, sono attribuibili alla fase mesomorfa, presente in questo campione, come osservato attraverso diffrazione dei raggi X.

Nelle figure 3.6 sono riportate le immagini del campione D.

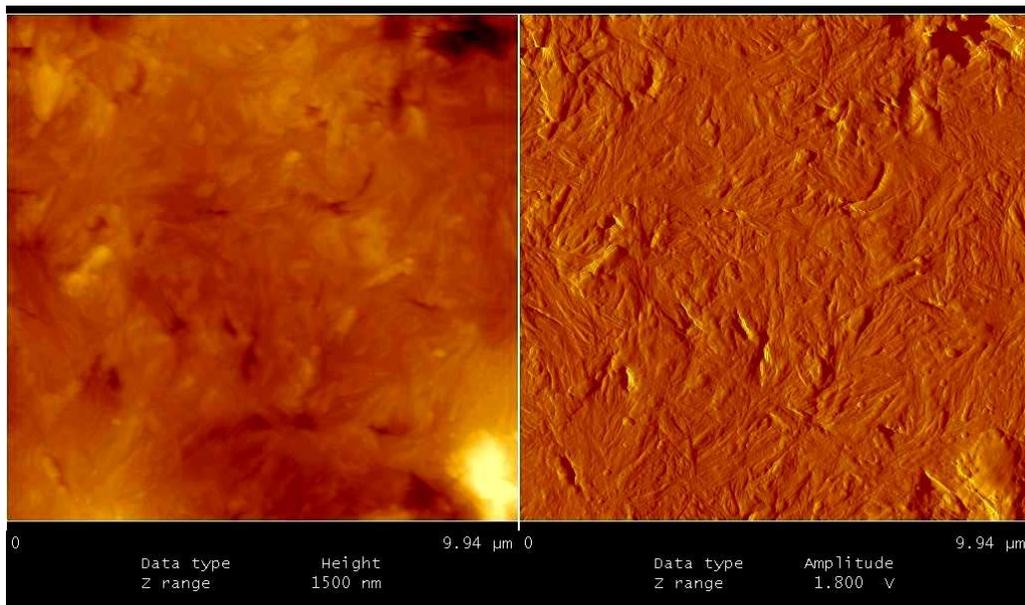
CAMPIONE D



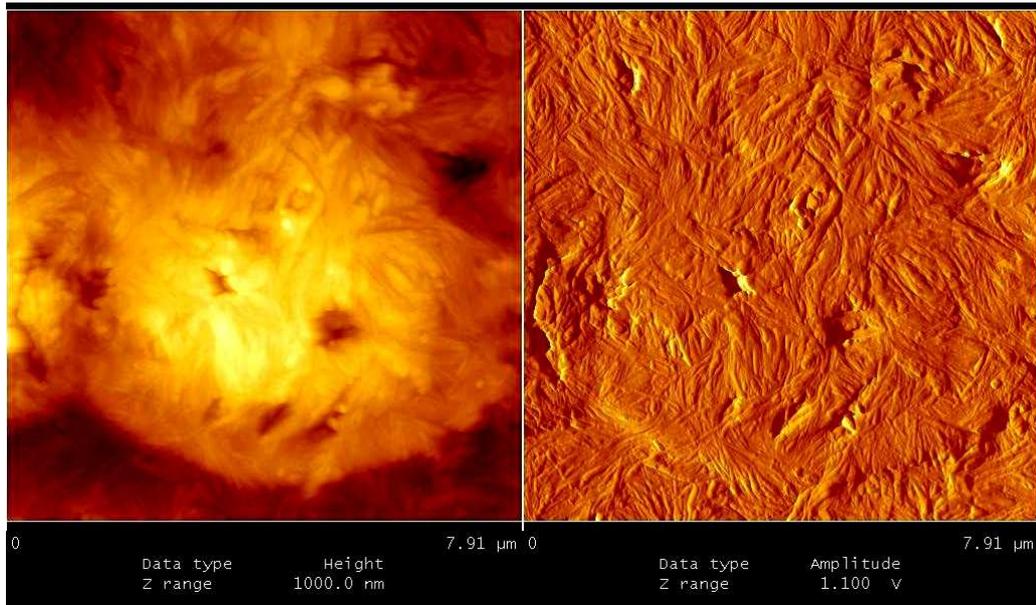
a)



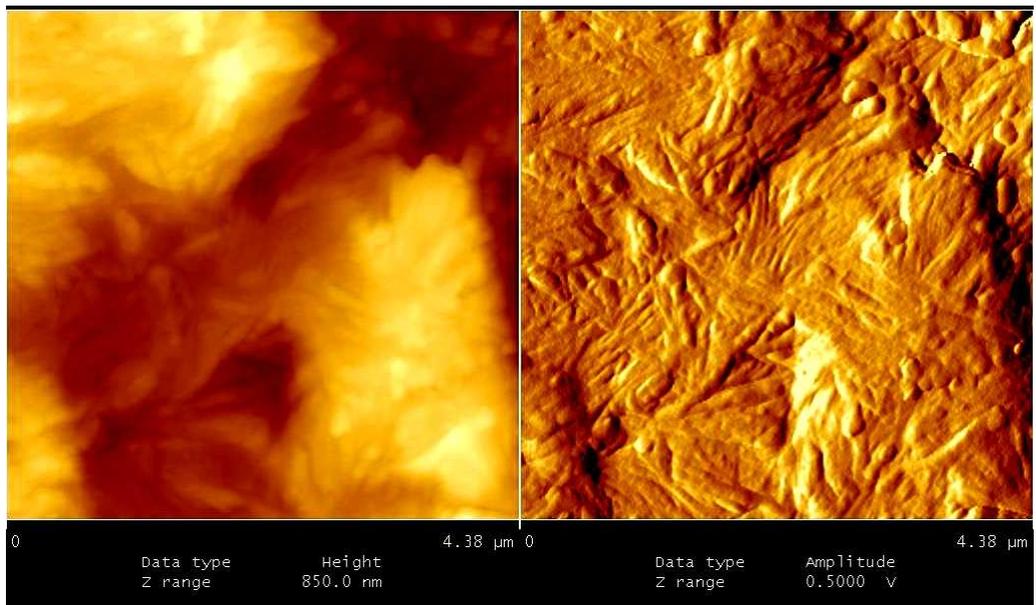
b)



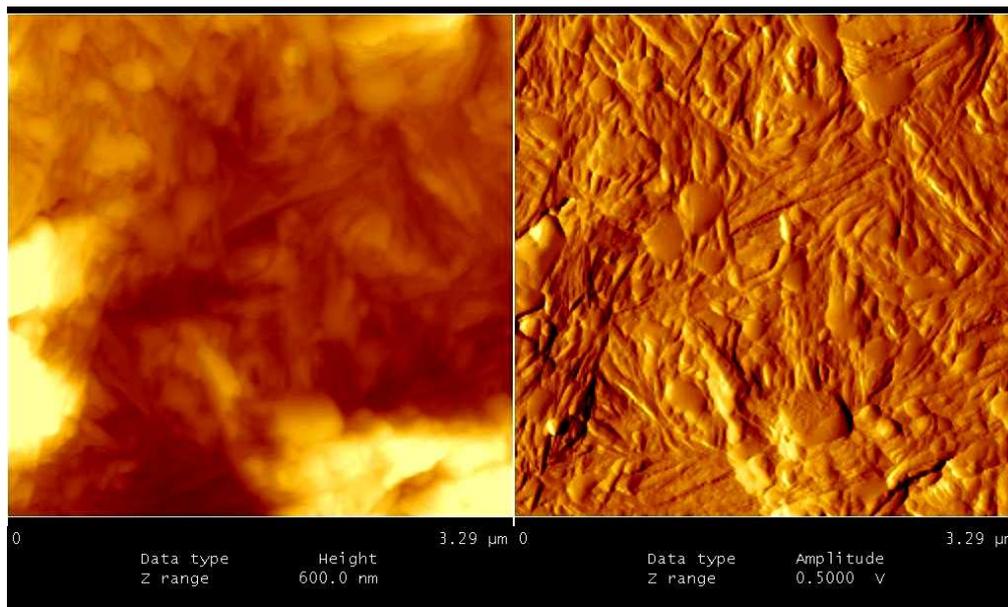
c)



d)



e)



f)

Fig 3.6 *Micrografie AFM del campione D registrate in modalità Tapping. A sinistra sono riportate le immagini registrate in altezza, a destra quelle in ampiezza.*

Si può notare che la fase cristallina, corrispondente alla forma I come risulta dai dati di diffrazione dei raggi X, si organizza sottoforma di sferuliti di dimensioni abbastanza elevate, con diametro di circa $7 \mu\text{m}$. Le dimensioni degli sferuliti sono abbastanza uniformi. Gli sferuliti mostrano una evidente forma sferica, sebbene a causa della loro interpenetrazione, le superfici risultino troncate nelle zone di contatto, dove, in seguito alla collisione, la crescita si è arrestata. In questo caso si realizza una cristallizzazione *space filling*, pertanto la maggior parte di fase amorfa risiede probabilmente nelle regioni interlamellari intrasferulitiche, piuttosto che in quelle intersferulitiche. Nelle figure 6.8 sono riportati ingrandimenti maggiori delle immagini dello stesso campione (c,d,e,f) in cui è possibile osservare la struttura lamellare degli sferuliti, infatti risultano evidenti fasci di lamelle, tra loro parallele. Dalle immagini è possibile stimare dimensioni laterali nell'intervallo $444\text{-}533 \text{ \AA}$ per tali fasci di lamelle. Questo risultato è in ottimo accordo con la lunghezza di coerenza dei cristalliti, perpendicolari ai piani di riflessione 010 e 200, valutata mediante diffrazione dei raggi X.

Nella figura 3.7 sono riportate le immagini del campione C.

CAMPIONE C

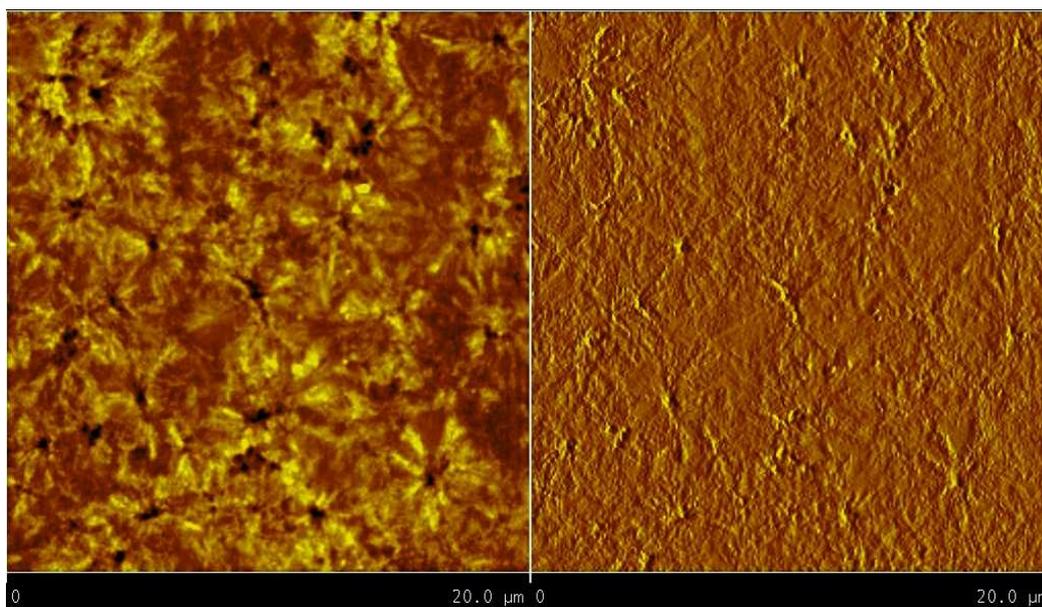
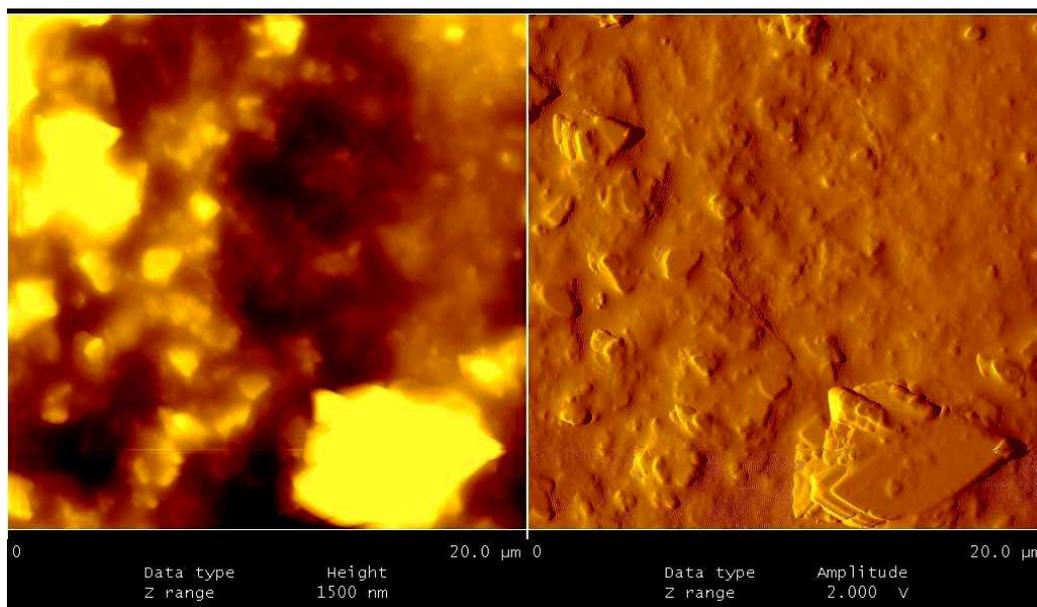


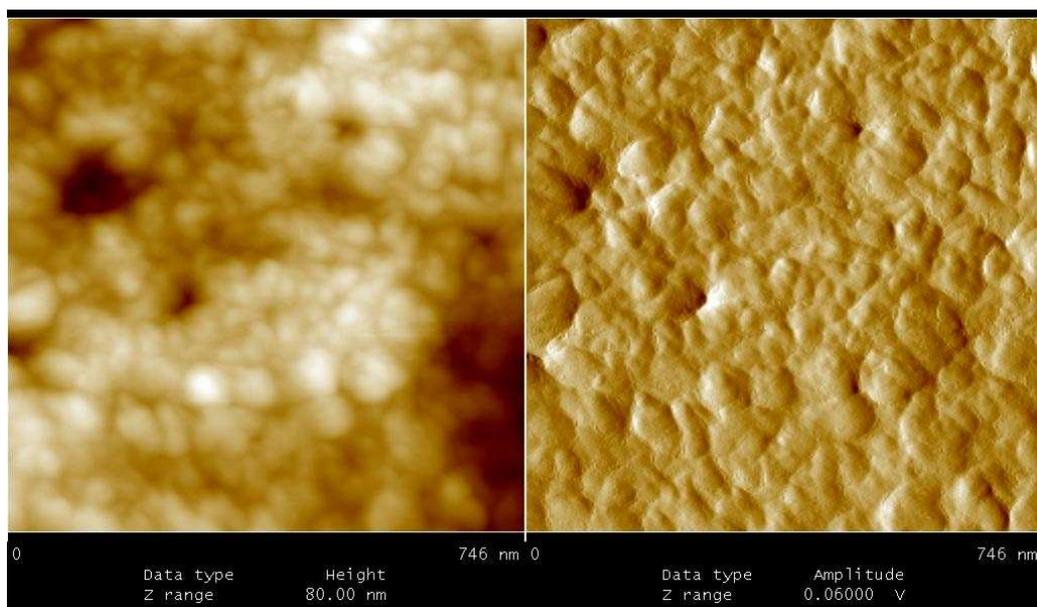
Fig 3.7 *Micrografie AFM del campione C registrate in modalità Tapping. A sinistra è riportata l'immagine registrata in altezza, a destra quella in ampiezza.*

La fase cristallina è organizzata in sferuliti di diametro di circa 4 μm , ben separati l'uno dall'altro. Pertanto, in questo caso, esiste una fase amorfa intersferulitica, anche se non è possibile escludere del disordine intrasferulitico. Anche in questo caso, all'interno dei bracci radiali degli sferuliti, si evidenziano dei fasci di lamelle, le cui dimensioni laterali tuttavia non sono state valutate, in quanto non sono disponibili per questo campione ingrandimenti simili a quelli del campione precedente

CAMPIONE B



a)



b)

Fig 3.8 *Micrografie AFM del campione B registrate in modalità Tapping. A sinistra sono riportate le immagini registrate in altezza, a destra quelle in ampiezza.*

In figura 3.8, sono riportate le immagini del campione B.

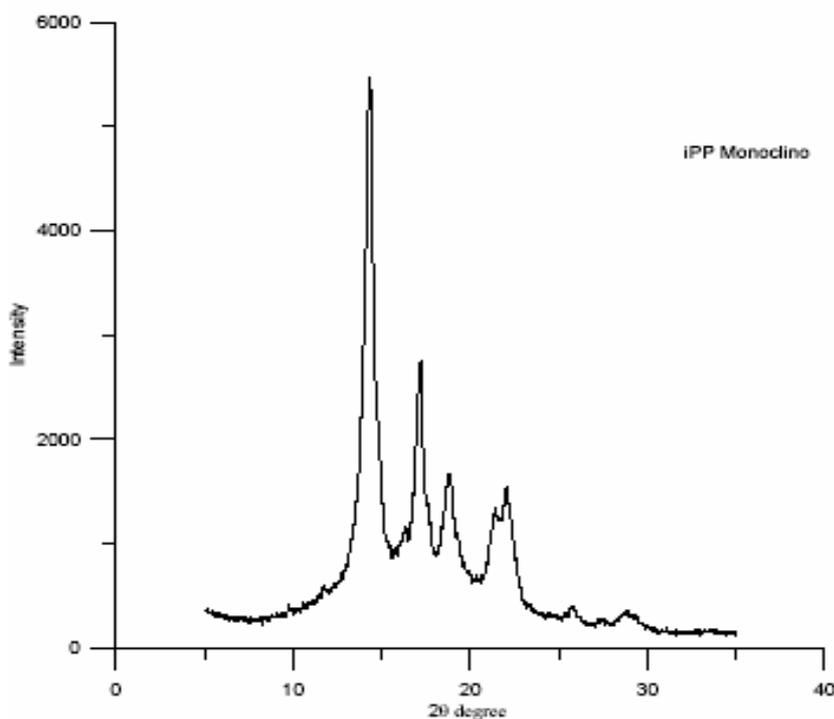
Bisogna ricordare che il profilo diffrattometrico del film B indica che la fase cristallina di questo campione è costituita, prevalentemente, da mesofase con catene in conformazione trans-planare. In questo caso, non si

individuano strutture sferulitiche neanche ad ingrandimenti elevati (b). Nella figura (a) si possono notare domini organizzati con un'architettura lamellare. In particolare, in basso a destra, si osserva un grosso fascio di cristalliti, a forma di losanga, depositati a strati paralleli, con dimensioni laterali di circa 6 e 3 μm . Si intravedono anche blocchi di cristalliti più piccoli distribuiti, con un'orientazione casuale, all'interno di una matrice che comprende strutture globulari molto piccole. Un ingrandimento nella regione tra le lamelle (b) indica che le strutture globulari (con diametro di circa 0.06 μm) sono prevalenti e molto fitte e risultano inoltre a stretto contatto tra loro. Un'osservazione più accurata dell'immagine (b) evidenzia che queste strutture globulari sono costituite da fasci di lamelle parallele all'interno di ogni globulo.

Polipropilene isotattico

III-3.Caratterizzazione strutturale e morfologica dei campioni di polipropilene isotattico

Nella fig III-3.1 sono riportati i profili diffrattometrici dei campioni di iPP-M ed iPP-S .



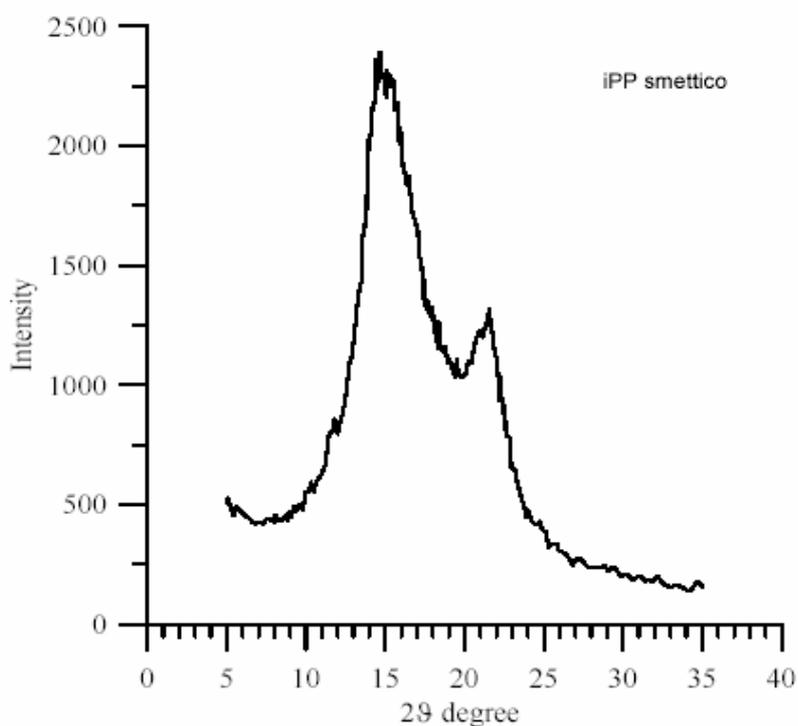


Fig.3-3.1:Profili diffrattometrici dei campioni di iPP-M e iPP-S.

Il primo diffrattogramma è quello tipico della forma monoclinica (α) dell' iPP che presenta le riflessioni a $2\theta=14.2^\circ$ ($d=6.25\text{\AA}$), 16.9° ($d=5.25\text{\AA}$), 18.7° ($d=4.75\text{\AA}$), 21.2° ($d=4.20\text{\AA}$) e 21.9° ($d=4.05\text{\AA}$).

Il profilo diffrattometrico mostrato nella seconda figura è quello tipico della fase mesomorfa dell'iPP, conosciuta come "fase smettica" che presenta due larghi riflessi centrati a circa 15° e 22° di 2θ . Il confronto fra i profili diffrattometrici riportati nelle due figure indica chiaramente che la fase ordinata nei film di iPP presenta organizzazione strutturale completamente diversa. I due campioni mostrano una diversità consistente anche nell'organizzazione morfologica come si evince dalle figure fig. 3-3.2, fig. 3-3.3

IPP-M

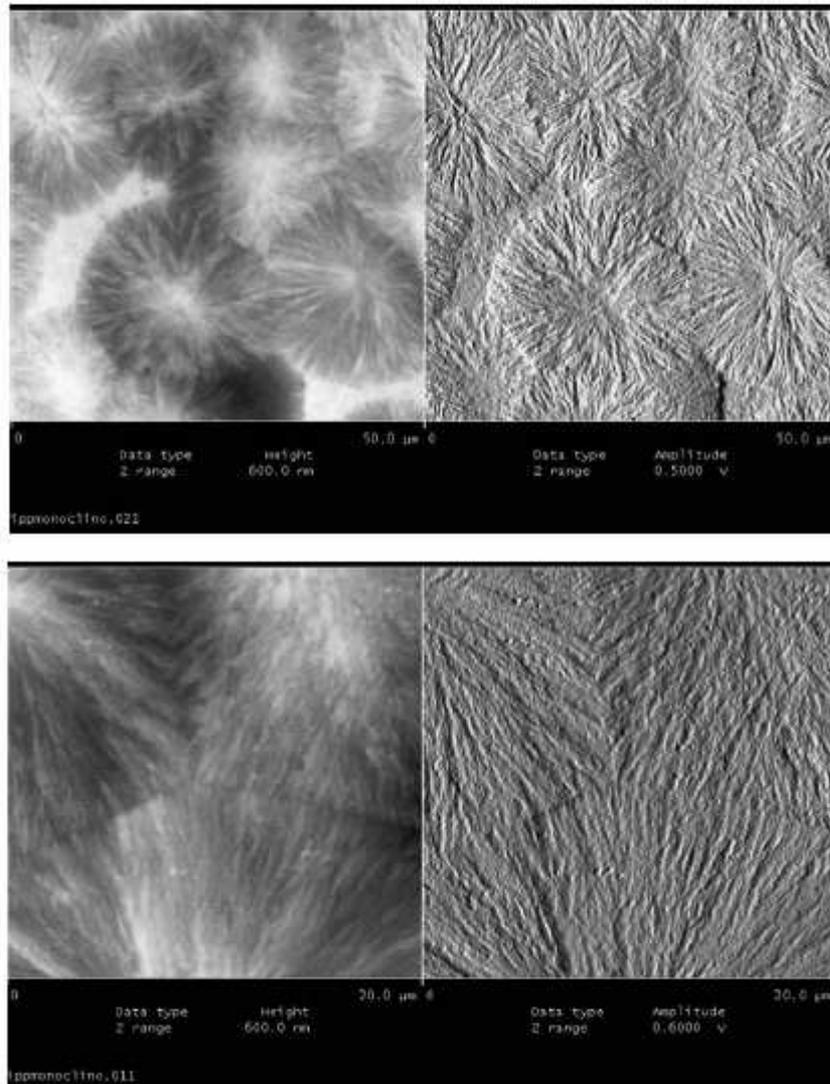


Fig.3-3.2:Micrografia dell'iPP-M

IPP-S

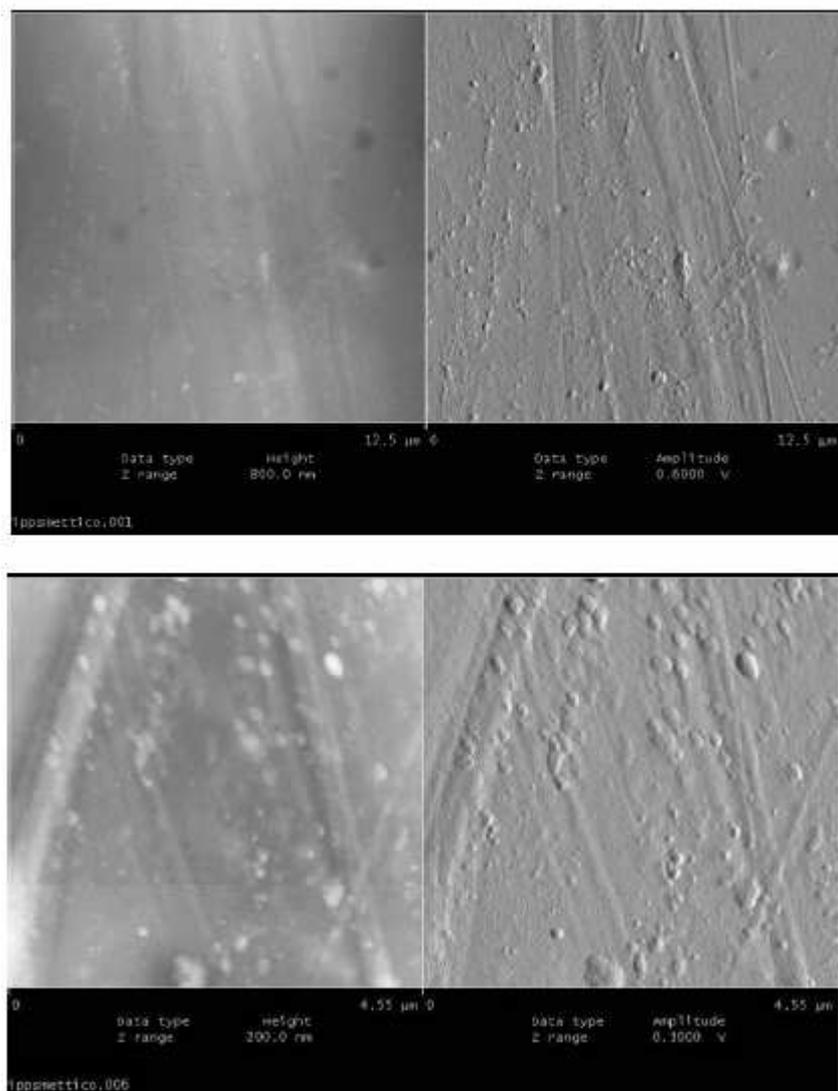


Fig. 3-3.3: *Micrografia dell'iPP-S*

Nella figura 3-3.3 sono riportati due diversi ingrandimenti (50.0μm e 20.0μm) del campione iPP-M. dalla prima micrografia si vede chiaramente che l'iPP monoclinico si presenta con una morfologia sferulitica, con sferuliti di grandi dimensioni rispetto a quelli mostrati nell'isomero sindio dell'sPP (campione A,C e D). nel caso dell'iPP gli sferuliti completamente sviluppati presentano un diametro di circa 23μm. Nella micrografia a 20μm si vedono

chiaramente le lamelle di sferuliti orientate nelle diverse dimensioni dello spazio. Nelle due micrografie dell'iPP-S fig. III-3.2 si vede chiaramente che la diversa procedura sperimentale di preparazione dei film produce campioni con morfologie completamente differenti. In questo caso non c'è sviluppo di morfologia sferulitica. La superficie del film è abbastanza piatta, e in alcune zone si addensa materiale che si presenta sotto forma di piccoli globuli. Una morfologia di tipo globulare molto simile è già stata riportata in letteratura per l'iPP smettico.

Capitolo IV

Misure di resistenza

IV-1. Lo strumento di misura.

Per le misure di resistenza è stato usato lo strumento Keithley 4200-SCS (vedi figura IV-1.1), che è uno strumento utilizzato nei laboratori di ricerca e nelle industrie per misure su dispositivi a semiconduttore.



Fig.4-1.1: foto del analizzatore di parametri di semiconduttori Keithley 4200-SCS

Tale strumento permette di ottenere caratteristiche corrente-tensione (I-V) con elevata accuratezza in un ampio range di misura.

E' dotato di 8 unità di alimentazione e misura (SMU, source-measurement units), che funzionano contemporaneamente da generatore di corrente (di tensione) e da voltmetro (amperometro). Lo schema elettrico di una SMU utilizzata come generatore di tensione e misuratore di corrente è riportato nella figure IV-1.2; la figura IV-1.3 mostra invece lo schema elettrico di una SMU utilizzata come generatore di corrente e misuratore di tensione.

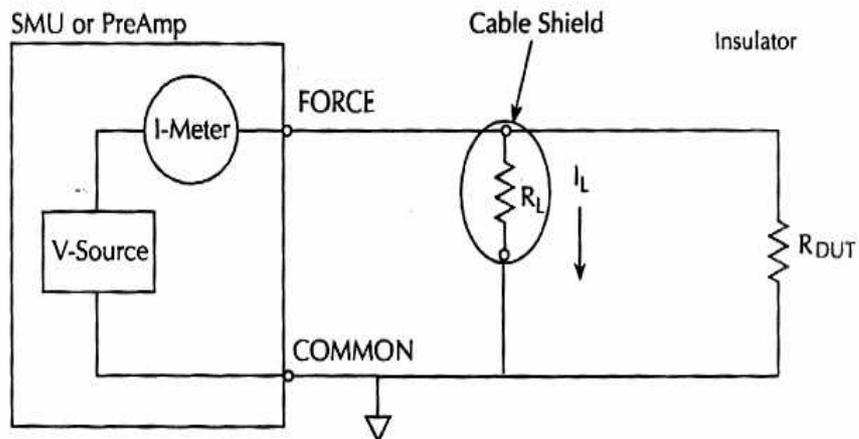


Fig.4-1.2: SMU usata come generatore di tensione e misuratore di corrente.
 R_{DUT} = resistenza del campione.

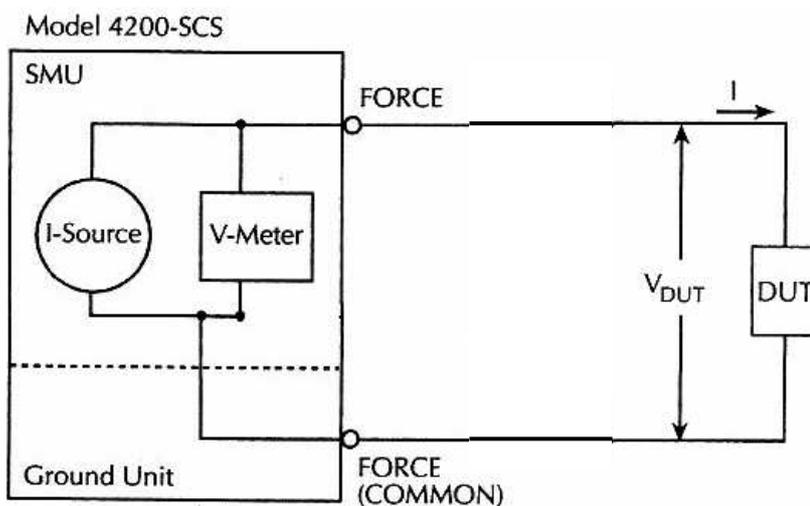


Fig. 4-1.3: SMU usata come generatore di corrente e misuratore di tensione
 I = Corrente nel campione (DUT=device under test).

La risoluzione delle SMU, nel nostro caso dotate di un preamplificatore per migliorarne l'accuratezza, sono riportate nelle tabelle IV-1 e IV-2. La risoluzione per la generazione della tensione o della corrente è diversa dalla risoluzione di misura; in entrambi i casi essa dipende dal range di tensione o corrente sotto esame.

Funzione	Fondo scala	Risoluzione
Generatore di tensione	210 mV	5 μ V
	2.1 V	50 μ V
	21 V	500 μ V
	210 V	5 mV
Voltmetro	210 mV	1 μ V
	2.1 V	10 μ V
	21 V	100 μ V
	210 V	1 mV

Tab.4-1.1: Caratteristiche di tensione del modello Keithley 4200 SCS

Funzione	Fondo scala	Risoluzione
Generatore di corrente	5pA	5 pA
	50 pA	50 pA
	500 pA	500 pA
	5nA	5 nA
	50 nA	50 nA
	500 nA	500 nA
	5 μ A	5 μ A
		50 μ A
Amperometro	1 pA	1 pA
	10 pA	10 pA
	100 pA	100 pA
	1 nA	1 nA
	10 nA	10 nA
	100 nA	100 nA
	1 μ A	1 μ A
		10 μ A

Tab.4-1.2: Caratteristiche di corrente del modello Keithley 4200 SCS

Lo strumento viene controllato da un software sotto il sistema operativo Windows, noto con il nome di KITE (Keithley Interactive Test Environment). Questo software permette di aggiustare interattivamente diversi parametri di funzionamento dello strumento ed il controllo remoto; consente la definizione di test automatici avanzati; fornisce in tempo reale analisi e grafici di particolari misure; permette l'esecuzione di misure sequenziali o parallele e l'invio dei dati su rete.

Un esempio dell'interfaccia KITE per la misura di una resistenza (in questo caso di un nanotubo di carbonio) è mostrato in figura IV-4; la figura IV-5 mostra invece un esempio di grafico della caratteristica I-V costruito in concomitanza con l'esecuzione della misura.

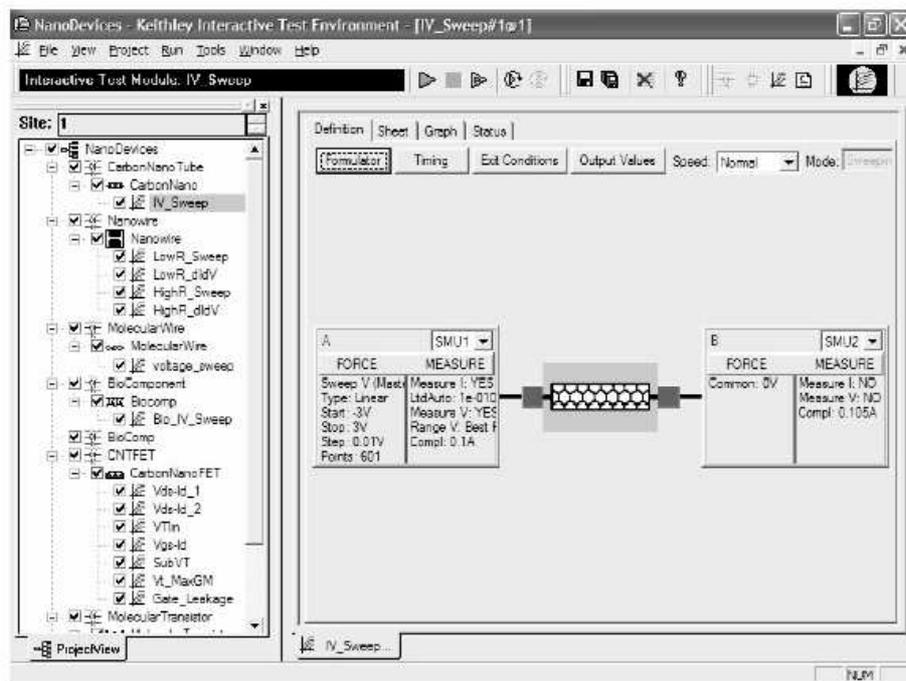


Fig.4-1.3: Interfaccia utente del programma KITE.

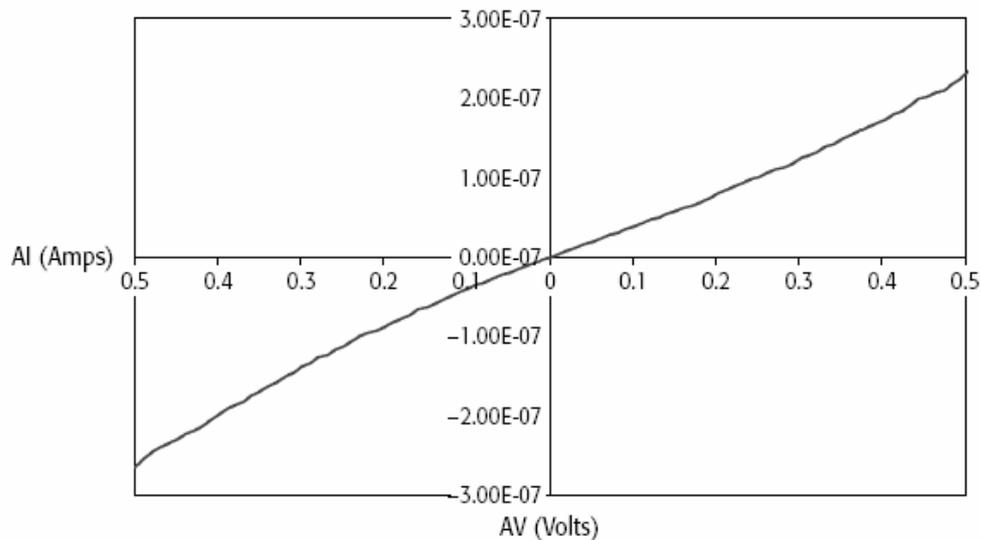


Fig. 4-4.4: Esempio di misura di una caratteristica I-V

IV-2. Tecniche di misura della resistenza

IV-2.1 Resistenze basse

Le tecniche con le quali si effettuano misure di resistenze di basso valore ($\leq 10 \ \Omega$) sono essenzialmente due:

- Tecnica delle due punte

La determinazione della resistenza si fa tramite la relazione $R = \frac{V}{I}$.

Una tensione (una corrente) nota viene generata attraverso una resistenza incognita e la corrente (la tensione) che si sviluppa attraverso di essa viene misurata.

Uno dei problemi che si presentano quando la resistenza da misurare è di pochi Ohm è dovuto al fatto che ad essa si sommano, con contributo non trascurabile, le resistenze dei fili e dei puntali di misura (R_{LEAD} nella figura IV-5). Tali resistenze non costituiscono un problema se la resistenza da misurare ha valore maggiore di qualche decina di Ohm.

Un altro problema può essere rappresentato dalle resistenze di contatto tra il campione ed i puntali di misura.

Con riferimento alla figura IV-5, indicando con R_{LEAD} la combinazione delle resistenze dei fili, dei puntali di misura e di contatto, la resistenza misurata $R_{Misurata}$ ottenuta dal rapporto tra V_M (il voltaggio misurato dalla MSU) e I (la corrente fornita dalla SMU)

$$R_{Misurata} = \frac{V_M}{I} = R_S + (2 \cdot R_{LEAD})$$

è diversa dalla resistenza reale R_{Reale}

$$R_{Reale} = \frac{V_R}{I} \neq R_{Misurata}$$

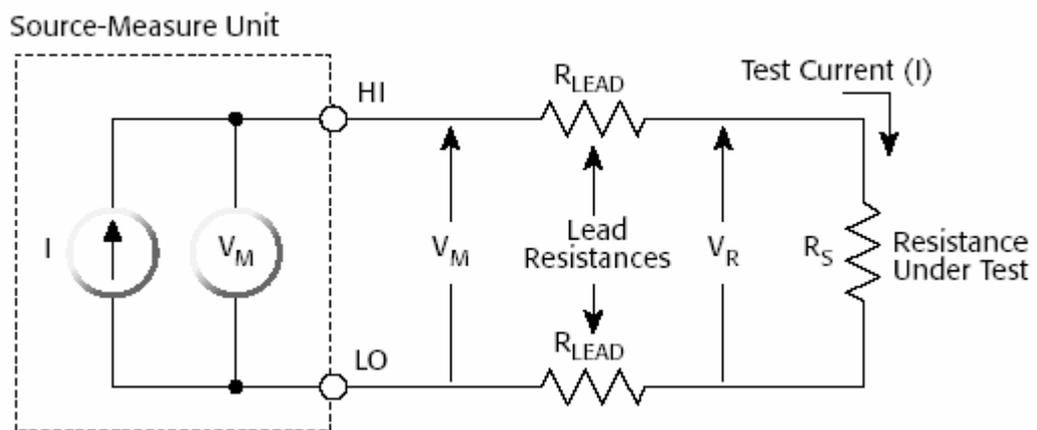


Fig. 4-2.1: Set-up per la misura di una resistenza col metodo delle due punte

- **Tecnica delle quattro punte**

Una soluzione al problema delle misure a due punte è la misura a quattro punte che usa un insieme di quattro terminali: due di essi sono usati per forzare la corrente attraverso la resistenza di test; gli altri due (circuitto di

Sense) per misurare la tensione ai capi della resistenza di test. La corrente nel circuito di Sense è trascurabile a causa dell'alta impedenza interna del voltmetro e quindi si può assumere $V_M = V_R$. Il valore della resistenza di testa R_S è in questo caso:

$$R_s = \frac{V_M}{I} = \frac{V_R}{I}$$

dove I è la corrente prodotta dal generatore di corrente della SMU.

Con questo metodo la misura delle curve I-V e quindi della resistenza è sicuramente più accurata.

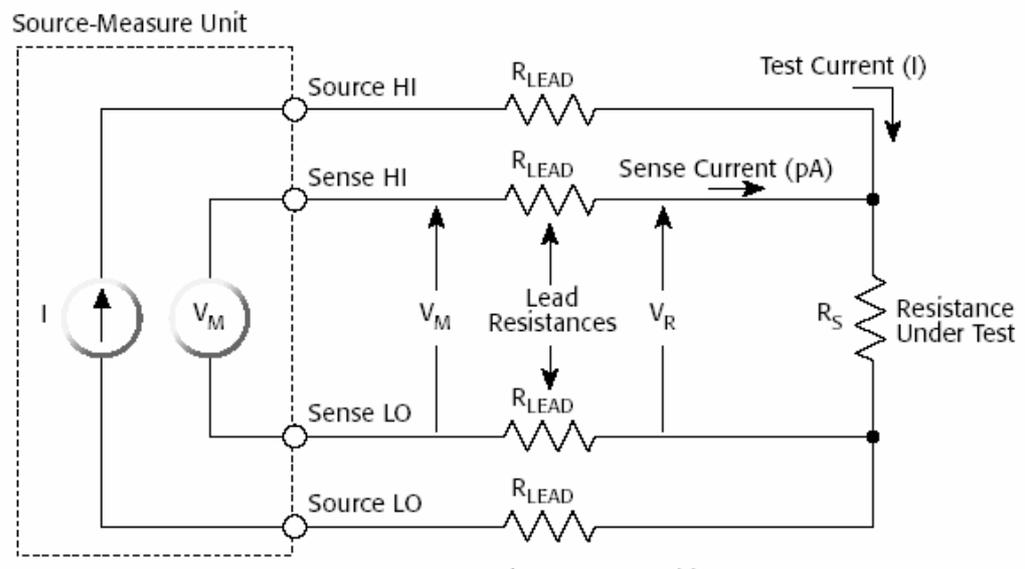


Fig.4-2.2: Set-up per la misura di una resistenza col metodo delle quattro punte

IV-2.2 Resistenze elevate

Per misurare una resistenza elevata ($>1G\Omega$) è sufficiente usare il metodo delle due punte, essendo le resistenze dei cavi e di contatto trascurabili. Si possono usare due diverse configurazioni: quello della tensione costante e quello della corrente costante. In questo paragrafo ci limitiamo ad esaminare

il primo metodo, essendo quello che abbiamo utilizzato per la misura della resistenza di polimeri.

Il metodo della tensione costante usa un generatore di tensione ed un amperometro in serie. Lo schema di base per questo metodo è riportato in figura IV-7 in cui si vede che il generatore di tensione costante V è posizionato in serie con l'amperometro A , che misura la corrente I_M , e la resistenza incognita R .

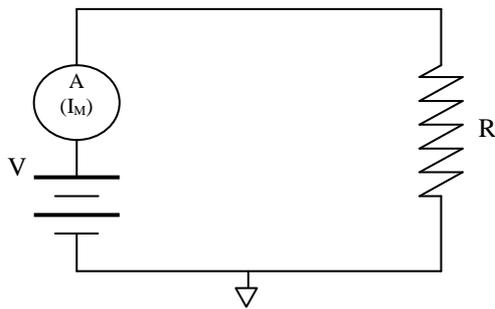


Fig. 4-2.1: Schema per la misura di una resistenza.

La caduta di tensione nell'amperometro è trascurabile, perciò la tensione del generatore si può considerare applicata direttamente alla resistenza R che

$$\text{risulta essere } R = \frac{V}{I_M}.$$

Poiché resistenze di valori $>1G\Omega$ dipendono in genere dalla tensione applicata, questo metodo è da preferire al metodo della corrente costante.

Per avere una informazione immediata della dipendenza della resistenza dalla tensione applicata, è conveniente misurare la resistenza per diversi valori della tensione e riportare i risultati su un grafico. Questo può essere fatto automaticamente con lo strumento Keithley 4200-SCS che abbiamo utilizzato per la misura della resistenza dei campioni di polipropilene.

Il metodo descritto è il più adatto alla misura di dispositivi a due terminali con alta resistenza e a misurare la resistenza di materiali isolanti per determinarne la resistività di volume o di superficie.

Uno dei comuni errori quando si effettuano misure di alta resistenza è dovuto alla *resistenza di perdita* (leakage) di cavi e installazioni, R_L nella figura IV-8. Attraverso questa resistenza equivalente c'è una corrente di perdita, presente anche in assenza della resistenza di test, che si somma alla corrente nella resistenza di test e ne riduce l'accuratezza della misura. Per ovviare a tale inconveniente si applica il metodo di *baseline suppression*.

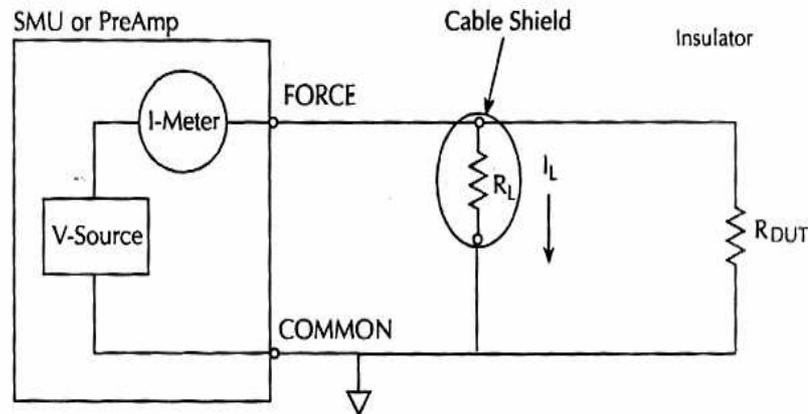


Fig.4-2.2: Corrente di perdita nella misura di una elevata resistenza. R_L è la resistenza di perdita equivalente, R_{DUT} (DUT= device under test) è la resistenza di test.

Consideriamo il circuito in figura IV-8, in cui la corrente di perdita I_L di cavi ed installazioni è presa in conto introducendo la resistenza equivalente R_L . La corrente di perdita I_L può essere misurata dall'ampmetro in assenza della resistenza di test R_{DUT} . I_L va poi sottratta dalla corrente misurata dall'ampmetro durante la misura della resistenza R_{DUT} :

$$R_{DUT} = \frac{V}{I_{DUT}} = \frac{V}{I_M - I_L}$$

Esempio: Assumendo che $V = 10V$, $I_M = 11pA$ e $I_L = 1pA$ senza considerare la corrente di perdita si ha:

$$R_s = \frac{10V}{11pA} = 909G\Omega$$

Considerando invece la corrente di perdita, la resistenza misurata risulta:

$$R_s = \frac{10V}{11pA - 1pA} = 1T\Omega$$

Da questo esempio, si può notare che, considerando la corrente di perdita, si elimina un errore del 9%.

IV-3 Problemi ed errori di misura

IV-3.1 Errori nelle misure di bassa corrente

Una delle cause maggiori di errore, quando si effettua una misura di bassa corrente (<1nA) è la corrente di offset che proviene dal set-up di test o dallo strumento di misura.

Potenziali cause:

- *materiale isolante*

Ci può essere una corrente di perdita attraverso il materiale isolante o la superficie di essa.

Rimedi:

A. Scegliere un buon isolante. A tal proposito diverse proprietà sono importanti quando si vuole valutare un isolante:

1. Resistività di volume: perdita della corrente direttamente attraverso il materiale.
2. Resistività della superficie: perdita attraverso la superficie, fortemente dipendente dalla contaminazione della superficie.

3. Assorbimento dell'acqua: perdita che dipende dalla quantità di acqua che è stata assorbita dall'isolante.

5. Effetti triboelettrici: creazione di carica dovuta all'attrito quando i materiali fanno attrito tra loro.

4. Piezoelettrici: creazione di carica e quindi di corrente dovuti a stress meccanici.

5. Assorbimento dielettrico: La tendenza di un isolante di modificarsi dopo lunghi periodi di tempo.

B. Tenere l'isolante pulito: oli e sali possono degradare la parte superficiale degli isolanti, così come l'aria che contiene agenti inquinanti, e ridurre così la resistenza di quest'ultimo. Una buona idea è pulire l'isolante con un fiocco di cotone imbevuto con metanolo e abbassare l'umidità nell'isolante tramite gas di azoto secco.

- ***correnti di bias***

Gli amperometri hanno una piccola corrente che fluisce quando gli ingressi sono aperti.

Rimedi:

Per ovviare si sceglie uno strumento con possibilità di soppressione della corrente di bias.

IV-3.2 Rumore nelle misure di bassa corrente (<1nA)

Cause Potenziali:

- *Accoppiamenti elettrostatici*

Questo avviene quando un oggetto carico è avvicinato ad un altro.

Rimedi:

A. Protezione del circuito: il circuito può essere protetto con uno schermo conduttore così da garantire nessuna interferenza elettrostatica durante la rilevazione.

B. Movimenti: Evitare movimenti e vibrazioni vicino al rilevatore dei dati.

C. Zona di testa: mantenere la zona di test isolata dall'influenza di oggetti carichi o persone

- *Vibrazioni*

Le vibrazioni possono causare rumori di corrente che fluisce con effetti triboelettrici .

Rimedi:

A. Cavi: usare cavi a basso rumore, che sono lubrificati in modo da ridurre la triboelettricità.

B. Posizionamento dei cavi: fissare i cavi in modo da ridurre al minimo le vibrazioni.

- *Fluttuazioni di temperatura*

Evitare variazioni di temperatura durante la misura.

Rimedi:

A: Temperatura: stabilizzare la temperatura dell'amperometro ,del mezzo e dell'ambiente in generale.

IV-4. I campioni

I campioni sono film sottili di polipropilene, di area superficiale dell'ordine di circa 0.5 cm^2 e con spessori al più di $100 \mu\text{m}$.

Per effettuare le misure i film sono stati tagliati in sottili strisce, a forma di parallelepipedo, le cui dimensioni sono riportate in tabella IV-3 :

Campioni	Lunghezza(mm)	Larghezza(mm)
IPP-S	21	2.5
IPP-M	22	2
SPP-A	24	3
SPP-B	21	2
SPP-D	22.5	3.5
SPP-Cast-C	23.5	3

Tab.4-4.1: Grandezze caratteristiche dei campioni.

Al fine di ridurre la resistenza di contatto tra le strisce di polimero e i puntali di misura le estremità dei campioni sono state cosparse con un sottile strato di vernice di argento.

Durante la misura, i campioni sono stati tenuti in una scatola termicamente ed elettricamente isolata (una Keithley 8006 Test Fixture). La temperatura all'interno della scatola è stata mantenuta con buona approssimazione a 22 ± 2 °C.

IV-5. Misure e risultati

Per tutti i campioni di cui si è parlato al paragrafo precedente sono state fatte delle misure di resistenza con il metodo descritto nel paragrafo 2.2 di questo capitolo.

Una tensione nell'intervallo da 0 a 200 V, con step di 0.25 V, è stata applicata e la corrente è stata misurata da una delle SMU del Keithley 4200-SCS. Tra l'applicazione della tensione e misura della corrente è stato mantenuto un intervallo di tempo di circa 5 minuti in modo da eliminare la fase transitoria.

La corrente di leakage I_L è stata valutata eseguendo la misura in assenza di campione. Il risultato è mostrato nella figura 4-4.1, dove è mostrata anche la curva I_M-V misurata per uno dei campioni, l' SPP-Cast-C. Le curve I_M-V ottenute per gli altri campioni sono molto simili, presentando tutte un

andamento non lineare: il polipropilene ha un comportamento ohmmico soltanto in ristretti intervalli di tensione.

La resistenza è stata ottenuta come l'inverso del coefficiente angolare della retta di fit di $I_M - I_L$ (corrente misurata in presenza del campione – corrente di perdita) in funzione della tensione applicata, nell'intervallo $120 < V < 180$ [V] (fig.4-4.2). I risultati ottenuti sono riportati nella tabella IV-4. Tale intervallo è stato scelto essendo quello in cui $I_M - I_L$ presenta maggiore linearità. In esso, il campo elettrico applicato al campione è dell'ordine 10^4 V/m. Lo studio completo del comportamento elettrico (instaurazione di differenti regimi di conduttività, breakdown, etc.) dei polimeri isolanti, come il nostro polipropilene, richiede l'applicazione di campi elettrici fino ad almeno 10^8 V/m, ma ciò non è stato possibile nel nostro studio a causa delle limitazioni strumentali.

La figura 4-5.2 mostra anche la resistenza (calcolata come $V / (I_M - I_L)$) in funzione della tensione; la resistenza decresce all'aumentare della tensione, raggiungendo un plateau a tensioni più alte.

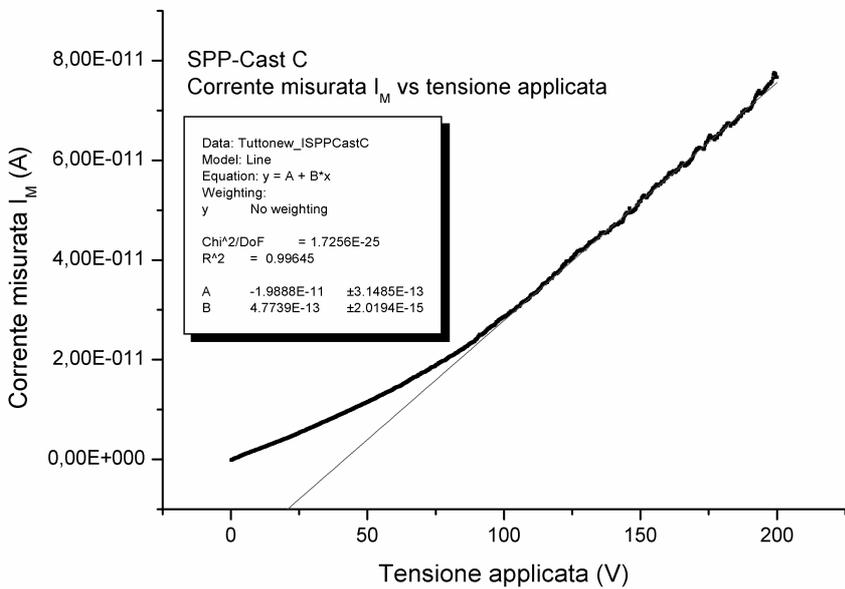
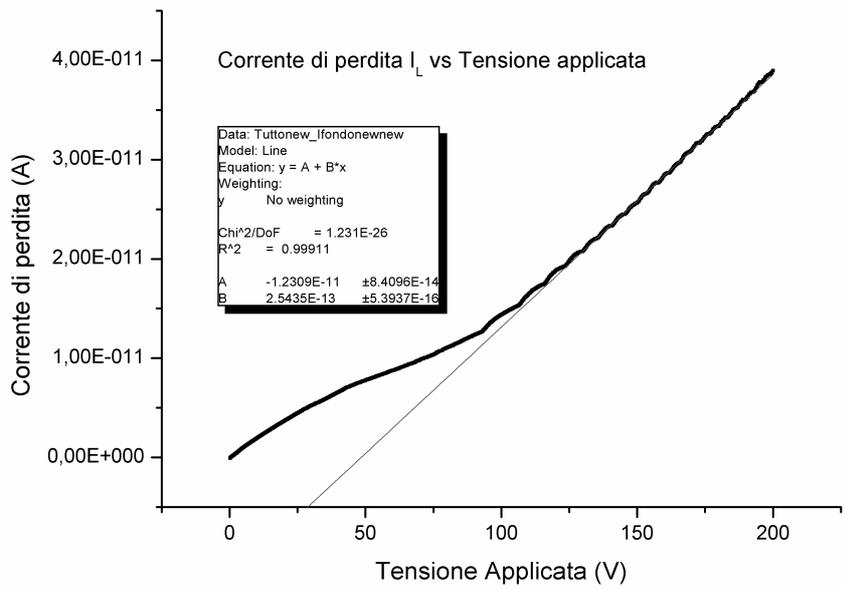


Fig.4-5.1: Caratteristiche I-V misurate in assenza di campione (corrente di leakage I_L) e col campione SPP-cast-C. E' anche mostrato il fit lineare nel range di tensioni comprese tra 130 e 180 V.

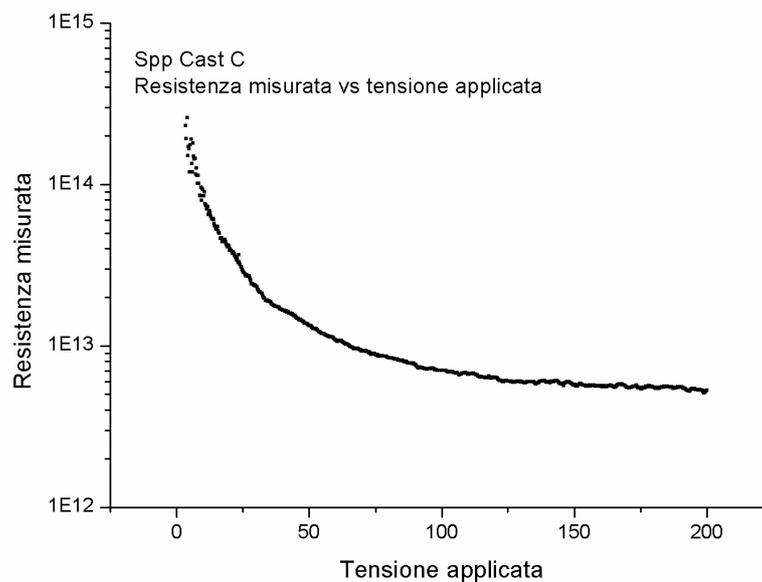
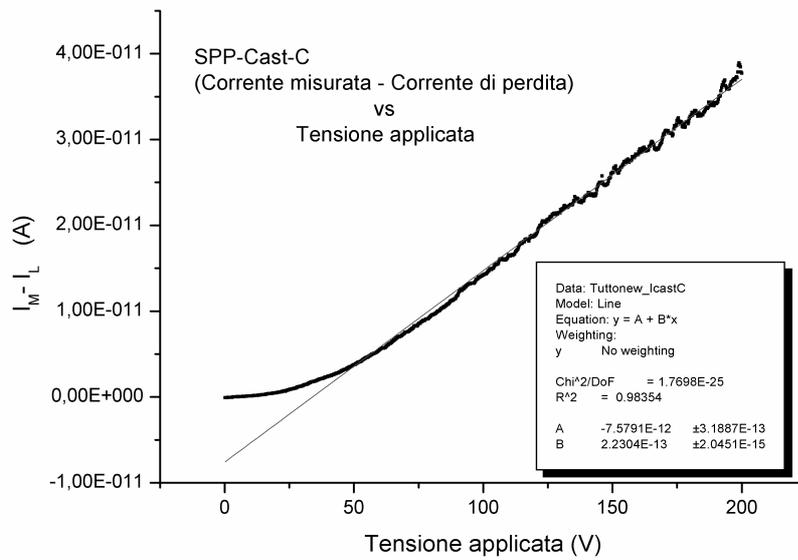


Fig.4-5.2: Corrente misurata – corrente di perdita in funzione della tensione applicata per il campione e Resistenza in funzione della tensione applicata per il campione SPP-cast-C.

Nella tabella 4-5.1, sono riportati anche il valori della resistenza di strato R_s .

La resistenza di strato viene comunemente usata nella caratterizzazione di film sottili e rappresenta la resistenza di un quadrato di campione di lato qualsiasi. Essa è particolarmente utile quando la resistività non è uniforme

lungo lo spessore del campione o quando possono esserci variazioni locali di spessore, come nel nostro caso. E' ragionevole pensare che, in prossimità della superficie, la resistività diminuisca a causa di correnti superficiali favorite dalla inevitabile presenza di impurezze sulla superficie dei campioni.

La resistenza di strato, misurata in ohm/quadrato, è ottenuta dalla relazione:

$$R_s = \frac{R \cdot d}{L} = \frac{\rho}{\tau}$$

dove $R = \frac{V}{I_M - I_L}$ è la resistenza misurata e d, L e τ sono rispettivamente la lunghezza, la larghezza e lo spessore del campione (d/L rappresenta l'inverso del numero di quadrati di lato d di cui è composto il campione); ρ , espressa in ohm·m, è la resistività volumica.

Campione	Resistenza (ohm)	Resistenza di strato (ohm/quadrato)
IPP-S	$8.12 \cdot 10^{12}$	$9.67 \cdot 10^{11}$
IPP-M	$3.46 \cdot 10^{11}$	$3.15 \cdot 10^{10}$
SPP-A	$6.28 \cdot 10^{12}$	$7.85 \cdot 10^{11}$
SPP-B	$1.55 \cdot 10^{13}$	$1.48 \cdot 10^{12}$
SPP-D	$1.01 \cdot 10^{12}$	$1.57 \cdot 10^{11}$
SPP-cast-C	$4.48 \cdot 10^{12}$	$5.72 \cdot 10^{11}$

Tab.4-5.1: Valori di resistenza e resistività dei campioni polimerici misurati.

Dalla precedente tabella osserviamo che i film di polipropilene esaminati, con spessori medi di circa 80 μm , preparati in maniera diversa e con microstruttura differente, hanno resistenza di strato nel range $10^{10} - 10^{12} \Omega/\text{quadrato}$.

I dati relativi ai campioni IPP indicano che il campione smettico (IPP-S) ha una resistenza di strato maggiore di quella del campione monoclinico (IPP-M), pur avendo uno spessore medio significativamente maggiore; il campione monoclinico presenta quindi una resistività inferiore di almeno di un ordine di grandezza.

Si può inoltre osservare che non esiste una differenza netta tra le resistenze dei campioni di polipropilene isotattico e quella dei campioni di polipropilene sindiotattico.

Il campione SPP-B, che ha uno spessore medio tra i più alti, presenta una resistenza di strato maggiore degli altri campioni.

6. Meccanismi di conduzione

Come discusso nel Capitolo-I, per spiegare i fenomeni di conduzione cc. nei polimeri si ipotizzano diversi meccanismi, che possono coinvolgere sia portatori di carica elettronici che ionici. Diversi meccanismi conducono a diverse relazioni corrente-tensione. Molto spesso è necessario invocare contemporaneamente modelli di conduzione diversi per rendere conto dei dati sperimentali.

Nel lavoro attuale abbiamo provato a spiegare i dati in termini di effetto di Richardson-Dushman-Schottky ($I \propto e^{-A\sqrt{V}}$), di conduttività elettronica limitata da carica spaziale ($I \propto V^2$) e di conduttività ionica ($I \propto \sinh(A \cdot V)$).

Differenti tipi di fit sono stati provati per le curve I-V misurate. Un esempio è mostrato nella fig.4-6.3.

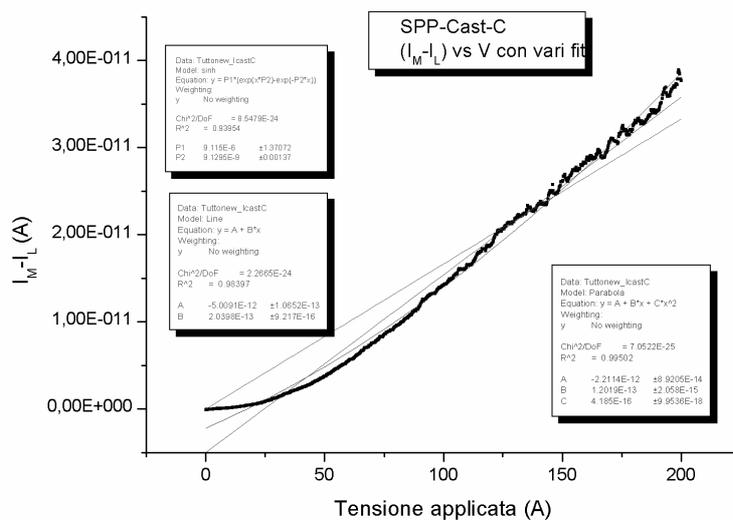


Fig.4-6.3: Curva I-V per il campione SPP-Cast-C con fit corrispondenti a diversi modelli di conduzione. Il fit migliore è quello del meccanismo di conduzione elettronica limitata da carica spaziale.

Come si può vedere dalla figura, il fit migliore è quello quadratico corrispondente ad un meccanismo di conduzione limitato da carica spaziale. Un meccanismo ionico sembra invece da escludersi, almeno nel range di valori del campo elettrico da noi investigato, poiché dà origine al fit peggiore.

La minore resistività del campione monoclinico, che ha grado di cristallinità più elevato, rispetto allo smettico, è un'ulteriore conferma di una conduttività prevalentemente di tipo elettronico, essendo questa nettamente favorita nelle regioni cristalline.

IV-7 Conclusioni

In questo capitolo è stato spiegato il metodo utilizzato per la misura della resistenza dei campioni di polipropilene isotattico e sindiotattico, ottenuti con differenti metodi di fabbricazione.

I risultati delle misure sono stati riportati ed analizzati.

L'analisi ci ha permesso di trarre le seguenti conclusioni:

- le curve corrente-tensione del polipropilene sono non lineari e la resistenza diminuisce all'aumentare della tensione applicata
- film di polipropilene con spessori di $\sim 80 \mu\text{m}$ e con microstruttura diversa presentano una resistenza di strato nel range $10^{10} - 10^{12} \Omega/\text{quadrato}$
- non esistono differenze apprezzabili nella resistività di campioni di polipropilene isotattico e sindiotattico
- campioni con maggiore grado di cristallinità hanno resistività minore e presentano una conduzione prevalentemente di tipo elettronico, almeno per campi elettrici fino a 10^4 V/m .

Un'indagine approfondita dei meccanismi di conduzione del polipropilene, così come di ogni altro polimero isolante, richiede l'uso campi elettrici applicati di valori più elevati di quelli che siamo stati in grado di raggiungere con la strumentazione a nostra disposizione. Una maggiore accuratezza nelle misure di corrente, dell'ordine o possibilmente inferiore ai fA, è necessaria a causa dei valori estremamente bassi delle correnti in gioco. Auspicabile è pure uno studio della resistività in funzione della temperatura del campione. Come già ricordato nel capitolo 1, la resistività in cc, oltre ad essere complicata da misurare, mostra una dipendenza da vari fattori non sempre di facile controllabilità (temperatura, umidità, produzione e trattamento del campione, età del campione, etc.). Con misure cc, non è immediato ricavare proprietà di validità generale: conclusioni tratte da studi su particolari campioni possono non essere del tutto valide per altri campioni, anche se di natura simile. La situazione è ben diversa per le proprietà in ca, in cui il legame diretto con la struttura del polimero permette correlazioni più generali. Una caratterizzazione in ca, in particolare una misura della costante dielettrica complessa e di altri parametri in funzione della frequenza, è essenziale per la continuazione della ricerca di correlazioni tra proprietà elettriche e microstruttura di campioni polimerici isolanti.

Bibliografia

1. J. M. G. Cowie Polymers, Chemistry and Physics of Modern Materials, CRC Press, 1991
2. E. Riande, R. Diaz-Calleja, Electrical Properties of Polymers, Marcel Dekker inc, 2004
3. G. Strobl, The Physics of Polymers, Springer, 1997
4. AA VV, Low Level Measurements Handbook, Keithley Instrument Inc
5. AA VV, 4200-SCS Semiconductor Characterization System – Reference Manual, Keithley Instrument Inc, 2000
6. R. D. Gould, Structure and electrical conduction properties of phthalocyanine thin films, Coordination Chemistry Reviews, 156 (1996) 237-274
8. P. Pipinys, A. Rimeika, V. Lapeika, DC conduction in polymers under high electric fields, J. Phys. D: Appl. Phys. 37 (2004) 828-831
9. D. W. Kim, K. Yoshino, Morphological characteristics and electrical conduction in syndiotactic polypropylene, J. Phys. D: Appl. Phys. 33 (2000) 464-471
10. Sergio Bruckner, Giuseppe Allegra, Mario Pegoraro, Francesco Paolo La Mantia *Scienza e tecnologia dei materiali polimerici*, 2001 Edises
11. AIM *il comportamento elettrico dei materiali polimerici*, Bologna 1984
12. J.Brandrup, E.H.Immergut *Poymer Handbook* Editors
13. R.H.Perry, D.W.Green *Perry's Chemical Engineers' Handbook* Mc Graw-Hill international Editions, Chemical Engineering Series, Seventh Edition