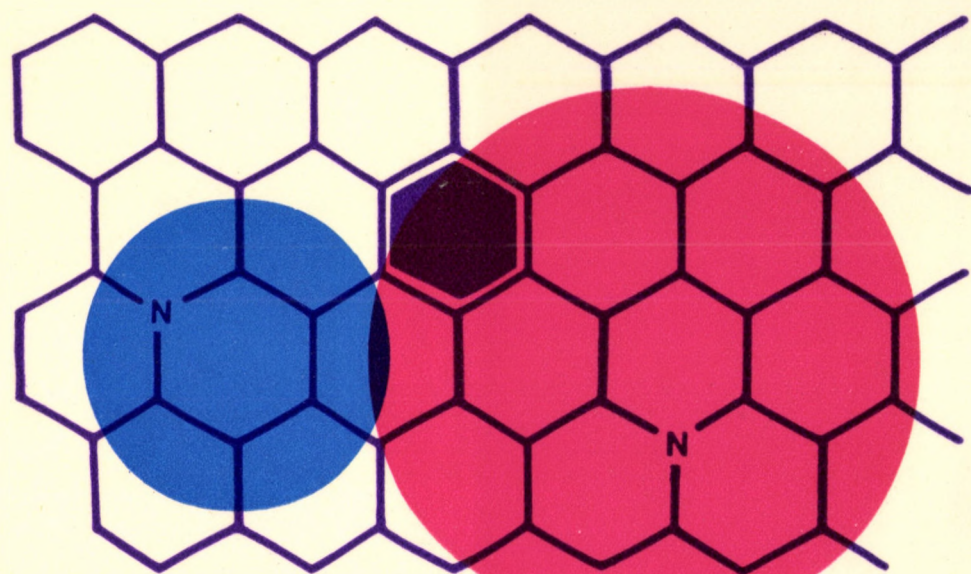


HEDVIG PÉTER

ELEKTROMOS
VEZETÉS ÉS
POLARIZÁCIÓ
MŰANYAGOKBAN

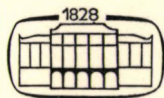


AKADÉMIAI KIADÓ, BUDAPEST

Hedvig Péter

ELEKTROMOS VEZETÉS ÉS
POLARIZÁCIÓ MŰANYAGOK-
BAN

A szerző összefoglalja a műanyagok elektromos vezetésének és dielektromos tulajdonságainak elméletét, kísérleti módszereit és a főbb műanyagtípusokra vonatkozó eredményeket. A széles körben ismert elektromosan szigetelő műanyagokon kívül a vezetőket és félvezetőket is tárgyalja. Megmutatja, hogy az elektromos vezetési és dielektromos tulajdonságok szoros kapcsolatban vannak a szilárd műanyag szerkezetével és mechanikai tulajdonságaival. Foglalkozik az anyag öregedésekor bekövetkező változásokkal is. Az elektromos tulajdonságokkal szorosan összefüggő paramágneses tulajdonságokat is tárgyalja.



AKADÉMIAI KIADÓ
BUDAPEST

ELEKTROMOS VEZETÉS ÉS POLARIZÁCIÓ
MŰANYAGOKBAN



DR. HEDVIG PÉTER

ELEKTROMOS VEZETÉS
ÉS POLARIZÁCIÓ
MŰANYAGOKBAN



AKADÉMIAI KIADÓ, BUDAPEST 1969

Lektorálták:

DR. HARDY GYULA

egyetemi tanár

és

DR. NAGY JÓZSEF

egyetemi tanár

© Akadémiai Kiadó, Budapest 1969

Ak 811 k 6972

67320 Akadémiai Nyomda, Budapest

Printed in Hungary

TARTALOMJEGYZÉK

Jelölések	9
1. Bevezetés	13
Nagyságrendek	13
Polarizáció	14
Hőmérsékletfüggés	15
Feszültségfüggés	17
Váltakozó áramú vezetőképesség	18
Diszperziós tartományok	19
Áramingadozások, zaj	20
Átütés	21
Mágneses tulajdonságok	22
<i>Hall</i> -effektus	23
Hőelektromos (<i>Seebeck</i> -)effektus	24
Nyomásfüggés	25
Ionos vezetés	26
Fotovezetés és sugárzással indukált vezetés	26
Fotoeffektus műanyag félvezetőkben	28
<i>Dember</i> -effektus	29
A fotovezetés érzékenyítése	30
Szupravezetés műanyagokban	30
Irodalom	32
2. Műanyagok elektromos vezetésének elmélete	33
Rendezettség	33
2.1. Konjugáció műanyagokban	34
2.2. A szabadelektron-modell	38
<i>Fermi</i> -energia	39
Energiasávok	41
Elektronok és lyukak	43
Effektív tömeg	43
Relaxációs idő	45
Vezetőképesség	46
2.3. Vezetés alagút-effektussal	49
2.4. Vezetés töltésugrásokkal (hopping)	53
Excitonok	55
2.5. Tértöltéssel korlátozott vezetés	57
Ohmikus elektródok	58
A <i>Child</i> -törvény	59
<i>Fermi</i> -energiaszint jó szigetelőanyagban	60
Exponenciális csapdaenergia-eloszlás	61

Elektron—lyuk rekombináció	62
Tértöltéssel korlátozott áram egyensúlyának beállása	64
2.6. Műanyagok elektromos átütési szilárdságának elmélete	65
Elektron—fonon kölcsönhatás	66
Termikus átütés	68
2.7. Töltésátadó komplex vegyületek vezetése	70
Paramágnesség	73
A töltésátadó komplexek optikai spektruma	74
2.8. Fotovezetés és sugárzással indukált vezetés	76
Hőmérsékletfüggés	81
Sugárzással ohmikussá tett elektródok	82
Irodalom	83
3. Dielektromos polarizáció műanyagokban	85
3.1. A dielektromos relaxáció fenomenologikus elmélete	85
A komplex dielektromos tényező	86
<i>Debye</i> -egyenletek, dipólus-relaxációs idő	87
A <i>Cole—Cole</i> -reprezentáció	89
Relaxációs időeloszlás	89
Módosított <i>Debye</i> -egyenletek	90
A relaxációs idők hőmérsékletfüggése	93
A relaxációs idők eloszlásfüggvényének meghatározása	94
3.2. Lassú dielektromos polarizáció	96
3.3. A polarizáció mikroszkopikus értelmezése	99
Dipólusnyomaték	100
Polarizálhatóság	103
Makroszkópos polarizáció	104
3.4. A dielektromos és mechanikai relaxáció kapcsolata	107
A szabadtérfogat-elmélet	113
3.5. A dielektromos polarizáció kapcsolata a polimer molekuláris szerkezetével	115
A T_g relaxációs modellek (α - vagy β -relaxáció)	115
A T_{gg} relaxációs modellek (β -, γ -, δ -relaxációk)	123
3.6. Szabad töltéshordozók polarizációja	124
Pozitív és negatív töltések szilárd szerves anyagban	126
Hiperelektromos polarizáció	128
Irodalom	129
4. Mérési módszerek	131
4.1. Az egyenáramú vezetőképesség és a lassú polarizáció mérése	131
A hőmérsékletprogramozás megoldása	135
Elektródok	139
4.2. Mérés váltakozó árammal	140
Por alakú minták mérése	145
Rezonanciamódszer	146
4.3. Mikrohullámú módszerek	150

	Az állóhullámok módszere	153
	Mikrohullámú rezonanciamódszerek	154
4.4.	Elektronspin-rezonancia	159
	Paramágneses centrumkoncentráció mérése	164
4.5.	A hőelektromos jelenség mérése	166
	Csapdába befogott töltéshordozók termikus aktiválásának mérése	168
4.6.	A fotovezetés és a sugárzással indukált vezetés mérése	171
	Elektródok	173
	A sugárzással indukált vezetés mérése	174
	Irodalom	177
5.	Szigetelő műanyagok	179
5.1.	Polietilén	179
	Diszperziós tartományok polietilénben	180
	A polietilén dielektromos tulajdonságai	182
	A polietilén átütési szilárdsága	184
	Sugárzással indukált vezetés polietilénben	184
5.2.	Poli(vinil-klorid)	185
	Dielektromos diszperzió kemény PVC-ben	186
	Diszperziós tartományok lágyított PVC-ben	188
	A lágyított PVC elektromos vezetőképessége	190
	Irreverzibilis változások a lágyított PVC vezetőképeségének hőmérsékletfüggésében	191
5.3.	Poli(tetrafluor-etilén) és poli(trifluor-klór-etilén)	192
	Diszperziós tartományok poli(trifluor-klór-etilén)-ben	194
	Egyenáramú vezetőképesség	196
	Sugárzással indukált állandó polarizáció poli(tetrafluor-etilén)-ben	197
5.4.	Polisztirol	198
	Diszperziós tartományok polisztirolban	199
	A polisztirol egyenáramú vezetőképessége	200
5.5.	Poli(etilén-tereftalát)	201
	Diszperziós tartományok poli(etilén-tereftalát)-ban	201
	A poli(etilén-tereftalát) egyenáramú vezetőképessége	203
5.6.	Egyéb szigetelő műanyagok	204
	Poliakrilátok és metakrilátok	205
	Poli(alkil-klór-akrilát)-ok	208
	Poliviniléterek és -észterek	209
	Poli(vinil-acetál)-ok	211
	Gumi	212
	Poliamidok	213
	Poliészterek	215
	Polikarbonátok	216
	Epoxigyanták és poliésztergyanták	216
5.7.	Összefoglaló megjegyzések	218
	Irodalom	220

6. Félvezető műanyagok	225
6.1. Pirolízissal készített polimer szenek	225
Poliakrilonitril pirolízistermékei	225
Adszorbeált levegő hatása poliakrilonitril alapú polimer szenek vezetőképességére és <i>Seebeck</i> -tényezőjére	230
Aromás poliimidek pirolízistermékei	231
6.2. Nagy vezetőképességű műanyagok	234
Poli(acén-kinon)-gyökpolimerek	234
Poli(réz-ftalocianin)	237
Polipirrol	238
6.3. Közepes vezetőképességű műanyagok	239
A főláncban konjugált hármas kötéseket tartalmazó félvezető műanyagok	242
A főláncban konjugált kettős kötéseket tartalmazó félvezető műanyagok	242
Poli(aceto-nitril)	242
A főláncban fématomot tartalmazó félvezető mű- anyagok	244
Poli(ftalo-cianin)ok	245
Töltésátadó komplex polimerek	246
6.4. Kis vezetőképességű félvezető polimerek	247
6.5. Fém- vagy szénporral vezetővé tett műanyagok ...	250
Korom- és grafitöltéssel vezetővé tett poli(vinil- klorid)	250
Koromtöltéssel vezetővé tett epoxi- és poliészter- gyanták	252
Fémtöltéssel vezetővé tett polisztirol	253
Irodalom	254
7. Műanyagok elektromos és paramágneses tulajdonságainak változása öregedéskor	257
7.1. Az öregedési folyamatok rövid áttekintése	257
7.2. A paramágneses tulajdonságok változása műanyagok degradációjakor	259
Szabadgyökök eltűnési kinetikájának lépcsőzetes jellege műanyagokban	259
Az oxigén szerepe műanyagok sugárzásos degradá- ciójában	262
Paramágneses centrumok képződése műanyagok hőkezelésekor	268
7.3. Az elektromos vezetési tulajdonságok változása mű- anyagok degradációjakor	270
7.4. A dielektromos tulajdonságok változása műanyagok öregítésekor	274
Polietilén oxidációjának vizsgálata dielektromos spektroszkópiával	275
7.5. Távlati lehetőségekre vonatkozó megjegyzések ...	278
Irodalom	279
Tárgymutató	281

JELÖLÉSEK

a_1	elektronspin-rezonancia hiperfinom felbomlási tényező, energia-egységekben
A_1	elektronspin-rezonancia hiperfinom felbomlási tényező, gauss egységekben
c	fénysebesség
C	kapacitás, F
C_t	csapdakoncentráció
D	vastagság, szélesség, cm
D	elektromos eltolás-vektor
\mathcal{D}	elektromos eltolás-vektor abszolút értéke
d_0	rácsállandó, cm, Å
E	energia; erg, eV
E_F	<i>Fermi</i> -energia
E	elektromos térerősség-vektor
\mathcal{E}	elektromos térerősség-vektor abszolút értéke
e	töltés
e_0	az elektron töltése, $(1,602\ 06 \pm 0,000\ 03)10^{-19}$ C
F	erővektor
f	súrlódási tényező
$F(\tau)$	relaxációs időeloszlási függvény
f_k	<i>Fermi</i> -féle eloszlási függvény
G	nyírási modulusz
g	mágneses felbomlási tényező
H	mágneses térerősség-vektor
\mathcal{H}	mágneses térerősség-vektor abszolút értéke
h	<i>Planck</i> -állandó $(6,625\ 17 \pm 0,000\ 23)10^{-34}$ Js
H	entalpia
H_{ii}	<i>Coulomb</i> -integrál
H_{ik}	kicszerelődési integrál
I	áramerősség, A
I	magspin
i	imaginárius egység
J	nyírási deformálhatósági modulusz, $J = 1/G$
\mathbf{j}	áramsűrűség-vektor
j	áramsűrűség, A/cm ²
K	rugalmassági tényező
k	<i>Boltzmann</i> -állandó $(1,380\ 44 \pm 0,000\ 07)10^{-23}$ J/°
k	reakció sebességi állandója
k	hullámvektor
L	hosszúság, szélesség

L	induktivitás
L_0	<i>Loschmidt</i> -szám $(2,687\ 19 \pm 0,0001)10^{25} \text{ m}^{-3}$
\mathbf{M}	dipólusnyomaték-vektor
m^*	effektív tömeg
m_e	az elektron tömege $(9,108\ 3 \pm 0,000\ 03)10^{-31} \text{ kg}$
m_I	I magspinhez tartozó mágneses kvantumszám
m_h	a lyuk tömege
m_0	mólsúly
N	részecskeszám, koncentráció
n	polimerizációs fok
n	törésmutató
N_e	elektronkoncentráció
N_h	lyukkonzentráció
N_A	<i>Avogadro</i> -szám $6,022\ 9 \cdot 10^{23} \text{ molekula/mól}$
P_m	moláris polarizáció
\mathbf{P}	dielektromos polarizáció-vektor
p	valószínűség
p	kötésrend
Q	rezgőkör jósági tényezője
Q_P	<i>Peltier</i> -tényező
Q_S	<i>Seebeck</i> -tényező
Q_0	elektromos kvadrupólusnyomaték
q	nyomás, kp/cm^2
R	ellenállás, ohm
r	állóhullámarány
S	entrópia
S_{ik}	átfedési integrál
t	idő, s
T_g	üvegesedési hőmérséklet, °C
T_{gg}	az üvegesedési hőmérséklet alatti diszperziós tartományok hőmérséklete, °C
T_{ll}	az üvegesedési hőmérséklet feletti diszperziós hőmérséklet, °C
V	potenciál, feszültség, V
\mathcal{V}	térfogat, cm^3
V_f	<i>Fermi</i> -potenciál
v	sebesség, cm s^{-1}
W	teljesítmény, erg/s
Y	komplex admittancia, ohm^{-1}
α	polarizálhatóság
β_0	<i>Bohr</i> -magneton
$\mathbf{\Gamma}$	mechanikai deformáció-vektor
γ	mikrohullámú terjedési tényező ($\gamma = \gamma' + i\gamma''$)
δ	dielektromos veszteségi szög
ε	komplex dielektromos tényező
ε_0	sztatikus dielektromos tényező
ε_∞	végtelen frekvenciára extrapolált dielektromos tényező
η	viszkozitási tényező

κ	hővezetési tényező
L	szabad úthossz, cm
λ_h	határhullámhossz, cm
λ_0	szabadtéri hullámhossz, cm
λ_g	csőtápvonalbeli hullámhossz, cm
μ	mozgékonyosság, cm ² /Vs
ν	frekvencia, c/s
ρ	sűrűség, cm ³ /g
Σ	mechanikai feszültségvektor
σ	elektromos vezetőképesség, ohm ⁻¹ cm ⁻¹
σ_0	egyensúlyi egyenáramú elektromos vezetőképesség
τ	relaxációs idő, s
φ	hullámfüggvény
$\Phi(V)$	potenciálgát-eloszlási függvény
ψ	állapotfüggvény
ω	körfrekvencia

1. BEVEZETÉS

Az utóbbi években világszerte előállított és alkalmazott sokféle műanyag mechanikai, termikus és elektromos tulajdonságai nagyon különbözök. Az elektromos és elektronikus iparban használt műanyagok és gyanták nagyrészt jó szigetelők, fajlagos vezetőképességük $10^{-15} \dots 10^{-20} \text{ ohm}^{-1} \text{cm}^{-1}$ nagyságrendű. Néhány általánosan ismert anyag, mint pl. a polisztirol, poli(vinil-klorid), a fenol-formaldehid alapú műanyagok, a poli(metil-metakrilát)- és egyes epoxi-, ill. poliészter-gyanták elektromos tulajdonságai többé-kevésbé ismertek. Kevés tapasztalat van azonban ezeknek a tulajdonságoknak változásairól a használat során. Keveset tudunk arról, hogy milyen változásokat okoznak a műanyagokban végbemenő reakciók, a légnedvesség, az oxigén és a fény hatása stb. Még a legelterjedtebb anyagok esetében is főként a sztatikus elektromos terhelés hatását ismerik, kevés adat van arról, hogyan változnak ezek a tulajdonságok ismételt impulzusos igénybevételkor.

Az elektromos és elektronikus ipar ezért indokolt óvatossággal vezet be újfajta műanyagokat, mert az a tapasztalat, hogy azok előállítása, feldolgozása és az alkalmazása során az elektromos jellemzők szinte egyedileg változnak. Ezért nehéz „méretre szabott” terméket előállítani. Erre pedig a műanyagok rendkívül alkalmasak volnának. Az ismert műanyagok fajlagos elektromos vezetőképessége, dielektromos tényezői, mechanikai és termikus tulajdonságai igen széles határok között változnak. Elvben tehát mód van előre pontosan megadott tulajdonságú új anyag előállítására, ami esetleg mikroáramkörök egyszerű készítését is lehetővé tenné. Érthető tehát, hogy az utóbbi években nagy érdeklődés nyilvánul meg a műanyagok és általában a szerves anyagok elektromos vezetési mechanizmusának tanulmányozása iránt. A vezetési mechanizmus megértése nélkül széles körű elektromos és elektronikus ipari felhasználás nem is lehetséges. A klasszikus félvezető-alapanyagú tranzisztor is csak úgy fejlődhetett oly hatalmas mértékben, hogy a szilárdtest-fizikának sikerült tisztázni a vezetés alapmechanizmusát.

NAGYSÁGRENDEK

Az általánosan ismert és használt műanyagok elektromos vezetőképessége $10^{-12} \dots 10^{-18} \text{ ohm}^{-1} \text{cm}^{-1}$ között van. Előállítottak kitűnően szigetelő $< 10^{-20} \text{ ohm}^{-1} \text{cm}^{-1}$, és igen jó vezető $> 1 \text{ ohm}^{-1} \text{cm}^{-1}$ fajlagos vezetőképességű műanyagokat is. A nagyságrendek érzékeltetésére az 1.1. táblázatban néhány főbb műanyagcsoport fajlagos vezetőképességét foglaljuk össze. Az értékek $+20^\circ \text{C}$ hőmérsékletre vonatkoznak.

Néhány műanyagtípus fajlagos vezetőképességének és aktiválási energiájának nagyságrendje

1.1. táblázat

Műanyagtípus	A csoport jellegzetes képviselője	Fajlagos vezetőképesség 20 °C-on, ohm ⁻¹ cm ⁻¹	Aktiválási energia, eV
Telített szénláncú	polietilén	10 ⁻¹⁷ ... 10 ⁻²⁰	1,5 ... 3,5
Lineáris, telítetlen szénláncú	polivinilén	10 ⁻⁹ ... 10 ⁻¹³	0,5 ... 1,5
Ciklusos telítetlen szénláncú	poliacén	10 ⁻³ ... 10 ⁻¹⁵	0,7 ... 1,1
Koordinációs	poli(ftalo-cianin)	10 ⁻⁴ ... 10 ⁻⁷	0,01 ... 0,8
Töltésátadó komplex polimerek	[poli(fenilén-jód)]-komplex	10 ⁻⁴ ... 10 ⁻⁷	0,01 ... 0,1
Polimer szenek (piropolimerek)	poliakrilonitril	10 ³ ... 10 ⁻⁴	-0,01 ... +0,5
Grafit		10 ⁴	-0,01 ... +0,01

A tapasztalat szerint a fajlagos vezetőképesség nagymértékben függ a műanyag előállítás módjától (pl. katalizátor stb.), az alapanyagok tisztaságától és a képződött polimer fizikai szerkezetétől. Ennek alapján nem ritka eset, hogy azonos összetételűnek mondott műanyagok fajlagos vezetőképessége között több nagyságrendnyi eltérés van. A fajlagos vezetőképesség természetesen függ a műanyagban levő idegen anyagok, lágyítók, színezőanyagok vagy töltőanyagok minőségétől és mennyiségétől is. Mivel a kereskedelmi műanyagok mindig tartalmaznak bizonyos mennyiségű idegen anyagot, az elektromos vezetési tulajdonságok vizsgálatakor erre különösen ügyelni kell. Az anyagot kémiai és fizikai (pl. zóna-ömlésztés) tisztításnak alávetve rendszerint elérhető egy olyan legkisebb vezetőképességi határérték, amely már valóban a műanyag alapvázát képező szerkezettől ered. A tisztítási folyamat során a fajlagos vezetőképesség gyakran több nagyságrenddel csökken.

POLARIZÁCIÓ

A tapasztalat szerint a műanyagokra adott elektromos feszültség hatására az egyensúlyi áram csak bizonyos idő, sok esetben több perc, esetleg órák múlva áll be. Ez azt jelenti, hogy a legtöbb műanyag elektromos vezetőképessége az időben nem állandó, és ez természetesen erősen befolyásolja az anyag felhasználási lehetőségeit. A feszültség bekapcsolásának pillanatában fémekben és klasszikus félvezetőkben az áram gyakorlatilag azonnal egyensúlyi értéket vesz fel, míg műanyagokban és számos egyéb szerves és szervetlen szigetelő anyagban az egyensúlyi áram kialakulásához hosszú idő szükséges. Ez az idő nagymértékben függ az anyag összetételétől, tisztasági fokától, lágyító- és töltőanyagtartalmától. Műanyagok esetén tehát mindig meg kell különböztetni az egyensúlyi fajlagos vezetőképességet a feszültség bekapcsolása után meghatározott idő múlva mért pillanatnyi fajlagos vezetőképességtől. A jelenség oka a legtöbb esetben a műanyagban levő elektromos dipólusok erősen gátolt átorientálódása, az ún. lassú dielektromos polarizáció.

A tapasztalat szerint a műanyagok többségének egyenáramú vezetőképessége a feszültség bekapcsolása után a következő összefüggés szerint változik [1.1]:

$$\sigma(t) = at^{-n} + \sigma_0. \quad 1.1$$

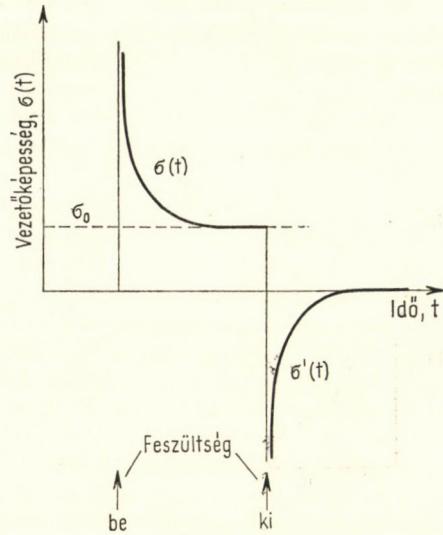
Itt t az idő, $\sigma(t)$ a műanyag időtől függő, pillanatnyi vezetőképessége, a és n anyagi minőségtől függő állandók, σ_0 az anyag egyensúlyi vezetőképessége. Tapasztalat szerint jól szigetelő műanyagokra az n hatványkitevő értéke [1.2]:

$$0,3 \leq n \leq 1,2. \quad 1.2$$

Az egyensúlyi vezetőképesség σ_0 beállása után a feszültséget kikapcsolva ellentétes irányú áramot észlelünk, amely vezetőképesség-egységekben kifejezve a következő összefüggés szerint változik:

$$\sigma'(t) = -a't^{-n'}. \quad 1.3$$

Itt a' és n' az 1.1 egyenletben szereplő állandók megfelelői, $\sigma'(t)$ a kikapcsoláskor (kisüléskor) mérhető áram pillanatnyi értéke vezetőképesség-egységekben kifejezve. A feszültség be- és kikapcsolása utáni vezetőképességváltozásokat az 1.1. ábrán szemléltetjük. Az egyensúlyi vezetőképesség (σ_0) beállításának menete és időtartama ($\sigma(t)$), valamint a maradó polarizáció megszűnésének menete és időtartama ($\sigma'(t)$) mind elvi, mind gyakorlati szempontból fontos anyagjellemzők. A 3. fejezetben megmutatjuk, hogy a vezetőképesség időbeli változásának mérése alapján a műanyag igen kis frekvenciás ($10^{-4} \dots 1$ Hz) dielektromos jellemzői meghatározhatók. Nagyobb frekvenciákon a polarizáció a komplex dielektromos tényező változásában tükröződik. A dielektromos tényező frekvencia- és hőmérsékletfüggéséből, valamint az anyag dielektromos spektrumából a fizikai szerkezetre vonatkozó fontos következtetések vonhatók le.



1.1. ábra. A vezetőképesség változása a feszültség be- és kikapcsolásakor műanyagban

HŐMÉRSÉKLETFÜGGÉS

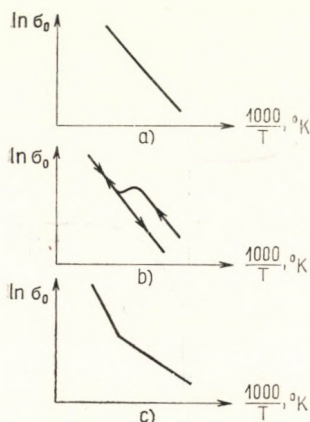
A hőmérséklet növelésével legtöbb ismert műanyag egyensúlyi elektromos vezetőképessége növekszik. A növekedés általában az Arrhenius-összefüggést követi, az egyensúlyi fajlagos vezetőképesség a következő ki-

fejezéssel adható meg:

$$\sigma_0(T) = \sigma_0^{(0)} \exp \left\{ -\frac{E_0}{2kT} \right\}, \quad 1.4$$

ahol $\sigma_0(T)$ az egyensúlyi fajlagos vezetőképesség, $\text{ohm}^{-1}\text{cm}^{-1}$; E_0 a vezetési aktiválási energiája, eV; k a Boltzmann-állandó; T az abszolút hőmérséklet, $^\circ\text{K}$; $\sigma_0^{(0)}$ $\text{ohm}^{-1}\text{cm}^{-1}$ dimenziójú állandó, a vezetőképesség végtelen hőmérsékletre extrapolált értéke.

Az Arrhenius-féle $\ln \sigma_0 - 1000/T$ ábrázolásban tehát a legtöbb esetben bizonyos hőmérséklet határok között egyenes adódik. A kísérleti Arrhenius-görbéből az E_0 aktiválási energia közvetlenül meghatározható. Ez az állandó az adott műanyag fontos elektromos jellemzője. Értéke jól szigetelő műanyagokban általában 1 és 4 eV között van. Jól vezető műanyagok aktiválási energiája rendszerint kicsiny, $\leq 0,1$ eV. Néhány jellemző adat az 1.1. táblázat utolsó oszlopában látható.



1.2. ábra. Műanyagok egyensúlyi elektromos vezetőképességének hőmérsékletfüggése. a) reverzibilis eset; b) irreverzibilis eset; c) mechanizmusváltás

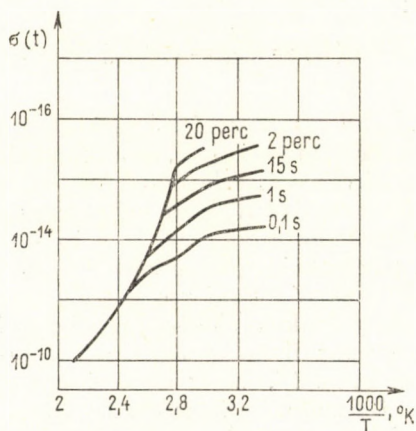
Az 1.2. ábrán néhány jellegzetes $\ln \sigma_0 - 1000/T$ összefüggés látható. Az a) ábra olyan anyagra vonatkozik, amelynek elektromos vezetési tulajdonságai az adott hőmérséklet határok között nem változnak, az 1.4 feltétel pontosan teljesül. Ebben az esetben a hőmérséklet növelésével kapott mérési pontok egybeesnek a hőmérséklet csökkenésével kapottakkal, az adott hőmérséklettartományban tehát nincs irreverzibilis változás. A b) ábrán olyan esetet idézünk, amikor a növekvő hőmérsékleten végzett mérés közben a műanyagban olyan irreverzibilis változások jönnek létre, amelyek a fajlagos vezetőképesség növekedését okozzák.

E miatt a visszafelé haladó, csökkenő hőmérsékleten mért görbe nem egyezik meg az előrehaladó, növekvő hőmérsékleten felvett görbével. A kérdés részletesebb elemzésére a 7. fejezetben térünk ki.

Az 1.2. c) ábrán olyan anyag elektromos vezetőképességének hőmérsékletfüggését ábrázoltuk, amelynek Arrhenius-görbéjén jellegzetes törés van. A vezetésnek van egy kis aktiválási energiájú szakasza (alacsonyabb hőmérsékleten). Az ilyen jellegű görbék reverzibilisek és irreverzibilisek is lehetnek. Ilyen törések jelentkezhetnek az Arrhenius-görbén, ha a műanyag fizikai szerkezete az adott hőmérséklet határok között jelentősen átrendeződik. Az elektromos vezetési tulajdonságok ugyanis nemcsak a kémiai összetételtől, hanem a fizikai szerkezettől is nagymértékben függenek.

A polarizáció által okozott $\sigma(t)$ pillanatnyi vezetőképesség hőmérsékletfüggése általában nem követi az 1.4 Arrhenius-összefüggést. A feszültség bekapcsolása után a különböző időpontokban mért $\sigma(t)$ vezetőképesség hőmérsékletfüggésére $\ln \sigma$, $1000/T$ koordináta-rendszerben az 1.3. ábrán példát mutatunk be. A görbék a közismerten kitűnő mechanikai szilárdságú és

elektromos tulajdonságú poli(etilén-tereftalát)-ra (mylar) vonatkoznak. Látható, hogy az adott hőmérséklettartományban az 1.4 Arrhenius-összefüggés csak egészen kis szakaszon teljesül, abban a magasabb hőmérsékletű szakaszban, ahol polarizáció már gyakorlatilag nem észlelhető, és az egyen-



1.3. ábra. A pillanatnyi vezetőképesség hőmérsékletfüggése poli(etilén-tereftalát)-ban; SZAZSIN [1.2] után

súlyi vezetőképesség már 0,1 s idő múlva kialakul. A hőmérséklet csökkenésével a polarizáció egyre nagyobbá válik. A $\sigma(t)$ görbék hőmérsékletfüggésének menete nem adható meg általános, analitikai alakban, a görbék jellege azonban a szigetelő műanyagok nagy többségénél az 1.3. ábrán közölthöz hasonló. A 3. és 5. fejezetben ismertetjük, hogy a pillanatnyi vezetőképesség hőmérsékletfüggésének elemzésével a műanyag szerkezetére vonatkozó fontos információk nyerhetők [1.2].

FESZÜLTSEGFÜGGÉS

Az egyensúlyi fajlagos elektromos vezetőképességet a gyakorlatban általában a feszültségtől függetlennek szokás tekinteni. A klasszikus vezető, félvezető és szigetelő anyagok többségére ez megengedhető, mert az *Ohm*-törvénytől csak egészen nagy feszültségek, ill. térerősségek esetén van eltérés.

Műanyagok esetén a fajlagos vezetőképesség még viszonylag kis térerősségek, $10^3 \dots 10^4$ V/cm esetén sem tekinthető függetlennek a feszültségtől. Az *Ohm*-törvénytől rendszerint pozitív irányban van eltérés; a feszültség növelésével az áram a lineárisnál gyorsabban nő.

Általános esetben a tapasztalat és az elméleti megfontolások szerint (l. a 2. fejezetben) műanyagban áthaladó áramerősség feszültségfüggése a következő közelítő összefüggéssel adható meg [1.3]:

$$I(V) = A \varepsilon V^{l+1}, \quad 1.5$$

ahol I a mintán áthaladó áramerősség, V a mintára adott feszültség, ε az anyag dielektromos tényezője, A egy anyagminőségtől és a minta vastagságától függő állandó, l az ohmikus vezetéstől való eltérést jellemző kitevő, értéke 0 és 2 között van.

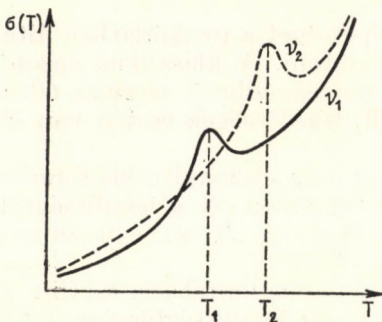
A vezetőképességet az áram feszültség szerinti deriváltjával definiálva a következőt kapjuk:

$$\sigma(V) = \frac{dI}{dV} = \varepsilon A(l + 1) V^l. \quad 1.6$$

Az eltérés fő oka az ohmikus vezetéstől elsősorban az, hogy a minta belsejében az elektromos tér nem homogén, és az elektródokból töltések kerülnek az anyagba. Ez a kérdés a kísérleti eredmények értékelése szempontjából igen lényeges, hiszen nyilvánvalóan nem mindegy az, hogy a kapott egyensúlyi vezetőképesség az anyagban levő töltéshordozók mozgásából, vagy pedig kívülről, az elektródokból injektált töltéshordozók mozgásából származik-e. Megfelelő elektródokkal szerves félvezetőkben sikerült olyan vezetést előállítani, amely csak az elektródokból emittált töltéshordozóktól ered. Az elektródok anyaga ilyen esetben a legtöbbször oldat. Megfelelő elektród választásával elérhető, hogy csak elektronok vagy csak lyukak jussanak az anyagba. A feszültség hatására kialakuló áramot ilyen esetben a szigetelőanyag belsejében képződő tértöltés korlátozza, ezért ezt tértöltéssel korlátozott vezetésnek nevezik; elméletével a 2.5 pontban foglalkozunk. Az eddigi vizsgálatok alapján az az elképzelés alakult ki, hogy szerves szigetelőanyagban a vezetés nagy része nem az anyagban keletkező töltéshordozókból, hanem az elektródokból emittált töltéshordozókból származik. Ezért az elektród-effektusok tanulmányozása szerves szigetelőanyagok vizsgálatakor elsőrendű fontosságú.

VÁLTAKOZÓ ÁRAMÚ VEZETŐKÉPESSÉG

Ha műanyagra váltakozó feszültséget adunk, az áthaladó áram — és így a vezetőképesség is — általában lényegesen nagyobb lesz, mint egyenáram esetén. Ennek oka az, hogy váltakozó feszültség hatására nemcsak az anyag-



1.4. ábra. A váltakozó áramú vezetőképesség hőmérsékletfüggésének szemléltetése

ban levő „szabad”, mozgékony állapotú töltéshordozók mozdulnak el, hanem a többé-kevésbé rögzített elektromos dipólusok is. Ilyen esetekben tehát a minta vezetőképességét, ill. dielektromos veszteségét a vezetés és a polarizáció együttesen szabja meg. A dipólusmozgásból és a tényleges vezetésből származó áramokat, sajnos, a legtöbb esetben nem lehet különválasztani.

Az 1.4. ábrán a váltakozó áramú vezetőképesség hőmérsékletfüggésének menetét szemléltetjük. A vezetőképesség szabad töltéshordozóktól eredő része a hőmérséklettel exponenciálisan növekszik, erre teljesül az

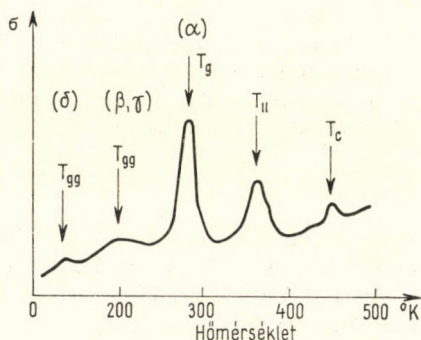
1.4 Arrhenius-összefüggés. A dipóluspolarizációtól eredő rész széles dipólusabszorpciós sávot okoz adott T_1 hőmérsékleten, ha a rögzített mérési frekvencia ν_1 . Ez az abszorpciós sáv $\nu_2 > \nu_1$ mérési frekvencián magasabb, T_2 hőmérsékletre tolódik el. Ez a kép természetesen csak akkor helyes, ha az anyagban viszonylag azonos típusú dipólussűrűség van, azaz a dipólusok orientációjának relaxációs időeloszlása nem túlságosan széles. Mindenesetre, a váltakozó áramú vezetőképesség hőmérséklet- és frekvenciafüggésének mérésével elvi lehetőség van a polarizáció és vezetés szétválasztására. Ezért a legújabb időkben a kutatók érdeklődése az igen nagy frekvenciás (mikrohullámú) mérések felé irányult, ahol – feltehetően – a dipólusok mozgásának tehetetlensége miatt elsősorban a szabad töltéshordozók vezetése mérhető. A kérdéssel a 3. és 4. fejezetekben részletesen foglalkozunk.

A polarizáció és tényleges vezetés szétválasztása nemcsak elvi, hanem közvetlen gyakorlati jelentőségű kérdés is. Az elektromos és elektronikus iparban használt műanyagok nagy része váltakozó áramú vagy impulzusos igénybevételnek van kitéve. Az 1.3. ábrán közölt példa alapján is világos, hogy még egyenáramú igénybevétel esetén is a bekapcsolástól számított hosszú idő elteltéig a mért vezetőképesség egy része polarizációs eredetű. Az 1.3. ábrán példaként bemutatott poli(etilén-tereftalát)-ból készült kondenzátor kapacitása és átvezetése pl. a feszültség rákapcsolása után még 20 perc múlva is lényegesen változik.

DISZPERZIÓS TARTOMÁNYOK

A váltakozó áramú vezetőképesség, azaz a dielektromos veszteségtényező hőmérsékletfüggéséből a polimer fizikai szerkezetére vonatkozó fontos következtetéseket vonhatunk le. Megállapították, hogy a dielektromos veszteség maximumaihoz tartozó hőmérséklettartományok a mechanikai relaxációs veszteségtartományokkal esnek egybe, és a műanyagban lefolyó fizikai szerkezetváltozásokkal vannak kapcsolatban. Ez érthető, mert a dipóluspolarizáció nyilvánvalóan a polimermolekulák és szegmensek mozgékonyaságától függ. A tapasztalat szerint műanyagokban általában több jól meghatározott dielektromos veszteségmaximum észlelhető a hőmérséklet függvényében, ezeket az 1.5. ábrán szemléltetjük. Mechanikai relaxációs, paramágneses és egyéb mérésekkel megállapították, hogy ezek a maximumok – diszperziós tartományok – amorf polimerekben a következő főbb mozgásformákhoz rendelhetők.

a) Az egész polimermolekula mozgása. Ez a diszperziós tartomány az amorf polimer üvegesedési hőmérséklete felett van – az ábrán T_{II} -vel jeleztük – ez kétfajta folyadékállapot közötti átme-



1.5. ábra. Diszperziós tartományok műanyagban

netet jelent. A feltételezés szerint T_{11} feletti hőmérsékleten az anyagban a polimermolekulák teljes egészükben mozoghatnak.

b) *Több szénatomból álló szegmensek mozgása (α -relaxáció).* Az ehhez tartozó diszperziós tartomány a műanyag üvegesedési hőmérséklete, T_g körül van. A mozgó egységet alkotó szegmens nagy, legalább 50 szénatomot tartalmaz. T_g az üveges állapot és a folyadékállapot közötti átmenetet jelenti.

c) *Kis szénatomszámú szegmensek forgása a lánc tengelye mentén (β -, γ -relaxáció).* Ezt a diszperziós tartományt az ábrán T_{gg} -vel jeleztük. Itt egyik fajta üveges állapotból a másikba van átmenet, a szegmensek forgása T_{gg} -nél kisebb hőmérsékleten befagy.

d) *Oldalcsoport mozgása.* A főlánccon levő oldalcsoportok mozgékonyasága nagy, az ennek megfelelő diszperziós tartomány alacsony hőmérsékleten van. Ezt a tartományt is T_{gg} -vel jelzik (δ -relaxáció).

Kristályos anyagok esetén a következő diszperziós tartományok észlelhetők.

a) A kristályos olvadáspont (T_c).

b) Átalakulás egyik kristálytípusból a másikba.

c) Oldalcsoportok mozgása a kristályos szerkezeten belül.

d) A kristályos részek és az amorf részek közötti kölcsönhatás, valamint a kristályok közötti felületek hatása.

A valóságban ezek a diszperziós tartományok nem válnak annyira külön egymástól, mint azt az 1.5. idealizált ábrán szemléltettük, de a főbb átalakulások jól észlelhetők. A mechanikai relaxációs és mágneses magrezonanciás mérésekkel együtt a dielektromos spektroszkópiát sikerrel alkalmazzák műanyagok fizikai szerkezetének, átalakulási tartományainak vizsgálatára. A kérdéssel a 3. fejezetben foglalkozunk részletesebben.

ÁRAMINGADOZÁSOK, ZAJ

Műanyagban állandó feszültség alatt áthaladó áram nem állandó, hanem jellegzetes zajszerű statisztikus ingadozásokat mutat. Ezt a zajt elsősorban a töltéshordozók keletkezésének, eltűnésének és mozgásának statisztikus jellege okozza. A szigetelő és félvezető műanyagoknak ezt a termikus zaját még csak igen kevésbé tanulmányozták.

A töltéshordozók statisztikus képződéséből és eltűnéséből eredő zajokat az átlagos áramingadozások $\langle \delta I^2 \rangle$ mérésével lehet vizsgálni. Nem túlságosan nagy áthaladó áram esetén az átlagos zajamplitúdók az áram négyzetével arányosak. A zaj frekvenciaspektrumának jellemzésére a zajsűrűséget $S_I(\nu)$ használják, definíciója:

$$\langle \delta I^2 \rangle = \int_0^{\infty} S_I(\nu) d\nu. \quad 1.7$$

$S_I(\nu)$ itt az I áramerősséghez és ν frekvenciához tartozó zajsűrűség, dimenziója A^2s . A $\langle \delta I^2 \rangle$ az áramingadozások négyzetes középértéke.

Az $S_I(\nu)$ zajsűrűségre kis áramerősségek esetén a következő általános összefüggés érvényes [1.3]:

$$S_I(\nu) = 4kT\sigma(\nu) + \frac{4I^2}{\langle N \rangle} \sum_{i=1}^n \frac{A_i \tau_i}{1 + 4\pi^2\nu^2\tau_i^2}. \quad 1.8$$

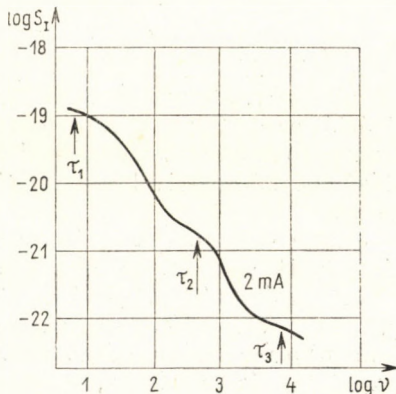
Itt T a hőmérséklet, $\sigma(\nu)$ a minta vezetőképessége, I a mintán átfolyó áramerősség, $\langle N \rangle$ a töltéshordozók átlagos száma, ν a frekvencia, τ_i a töltéshordozók képződésére és eltűnésére jellemző relaxációs idő, A_i az egyes relaxációs idők súlyfaktora, n a relaxációs idők száma, k a Boltzmann-állandó.

A relaxációs idők a kísérletileg mérhető zajspektrumban elmosódott maximumokként jelentkeznek. Ezt szemléltetjük az 1.6. ábrán, ahol egy félvezető műanyag, 700 °C-on pirolizált poliakril-nitril zajspektruma látható, 2 mA áthaladó áram esetén. Az ábrán a zajsűrűség logaritmusát ábrázoltuk a frekvencia logaritmusának függvényében. A görbén három relaxációs időnek megfelelő maximum figyelhető meg [1.4].

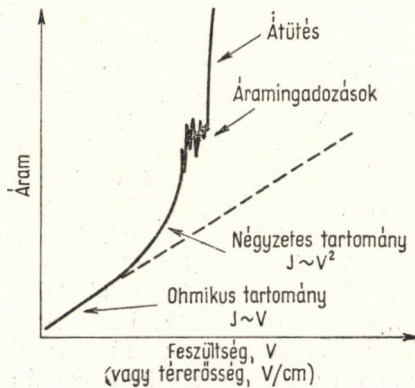
A töltéshordozók statisztikus keletkezéséből és eltűnéséből eredő zajokon kívül az átütés tartománya közelében szigetelő műanyagokban igen erős áramingadozásokat, sőt rezgéseket észleltek [1.5]. A rezgések frekvenciája 1 Hz és 0,05 Hz között változik, a frekvencia a feszültség növelésével növekszik. Áramingadozásokat észleltek akkor is, ha műanyagot üvegesedési hőmérséklet alatt elektromos térbe helyeztek, majd az anyagot az elektromos térben felmelegítették [1.6]. Ezek a zajok valószínűleg az anyag fizikai szerkezetének változásaival vannak kapcsolatban. Jelenleg még túlságosan kevés kísérleti adat van ahhoz, hogy általánosítható megállapításokat tegyünk.

ÁTÜTÉS

A szigetelő műanyagok vezetőképessége a térerősség növekedésével egyre erősebben nő, majd az átütés közelében fellépő kisülésszerű nagy áramingadozások után átüt. A jelenség menetét az 1.7. ábrán szemléltetjük. Az átütési áram által fejlesztett hő megváltoztatja a műanyag fizikai és kémiai szerkezetét: az anyag elszesenedik, tönkremegy. Az átütés oka egyrészt az, hogy a térerősség növelésével egyre több töltéshordozó injektálódik az



1.6. ábra. Pirolizált poliakril-nitril elektromos zajspektruma; BROPHY [1.4] után



1.7. ábra. Műanyagok feszültség-áram jelleggörbéje

elektródokból az anyagba. A nagyobb térerősség erősen megváltoztatja a töltéshordozók energiaeloszlását is. A nagy energiájú töltéshordozók ütközés útján újabb töltéshordozókat keltenek, a töltéshordozók száma tehát igen gyorsan, lavinaszerűen nő. A megnövekedett áram hőhatása még gyorsítja ezt a folyamatot.

Átütés úgy is bekövetkezhet, hogy állandó feszültségnek kitett mintát melegítünk. Magas hőmérsékleteken a minta vezetőképessége még az 1.4 egyenlettel megszabott exponenciális függvénynél is gyorsabban nő, majd igen nagy értéket ér el. Ezt a jelenséget termikus átütésnek nevezik.

Külön érdekességet jelent a műanyagok elektromos átütési szilárdságának vizsgálata rövid impulzusokban adott terhelés mellett [1.7]. Az elektronlavina kialakulásának ideje ilyenkor igen rövid lehet, és mivel a szigetelő műanyagok egyben rossz hővezetők, a minta belsejében felszabaduló *Joule*-hő és dipólusorientációból származó hő az impulzusidőkhöz képest csak lassan oszlik szét az anyagban. Az átütés elméleti alapjait a 2. fejezetben tárgyaljuk.

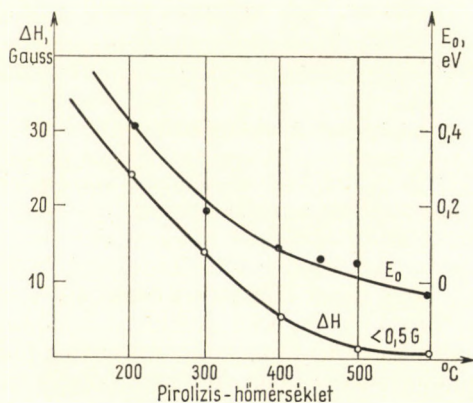
MÁGNESES TULAJDONSÁGOK

A szigetelő műanyagokat általában diamágneseknek tartják. Az anyagban lefolyó lassú bomlási reakciók, fotokémiai vagy mechanikai hatások következtében azonban rendszerint egy bizonyos koncentrációjú paramágneses centrum, szabad gyök is jelen van bennük. Üveges állapotban igen sok szabadgyök stabilizálódhat műanyagokban. Ultraibolya fénnel sok műanyagban, nagyenergiájú sugárzással szinte minden műanyagban elektronspin-rezonancia-módszerrel kényelmesen mérhető $10^{16} \dots 10^{18}$ gyök/cm³ koncentrációkat lehet létrehozni. Kimutatható, hogy műanyagok mechanikai kezelésekor, feldolgozásakor is mindig keletkeznek szabadgyökök, és ezek az anyag szerkezetétől függően stabilizálódnak [1.8]. A gyökök eltűnési kinetikájának vizsgálata alapján feltételezhető, hogy szinte minden műanyag tartalmaz bizonyos mennyiségű stabilizálódott szabadgyököt, tehát kissé elektron-paramágneses.

Műanyagok elektron-paramágnességének egy másik forrása a szilárd műanyag hibahelyeiben befogott elektronkoncentráció. Szigetelő műanyagokban, különösen az üvegesedési pontnál alacsonyabb hőmérsékleteken mindig jelentős befogott elektronkoncentráció van. Ezek a centrumok paramágnesesek, kedvező esetekben elektronspin-rezonancia-módszerrel is kimutathatók. Befogott elektronok kimutatásának módszereivel és reakcióival a 7. fejezetben foglalkozunk részletesebben.

A félvezető műanyagok túlnyomó része erősen elektron-paramágneses, a mért spinkoncentrációk $10^{16} \dots 10^{20}$ spin/g között vannak. Az elektron-paramágnesség forrása valószínűleg igen erősen delokalizált állapotú elektron, azaz szabadgyök. Feltételezhető [1.9], hogy a félvezető polimerek egy részében, a piropolimerekben (polimer szenekben) a paramágnességet okozó elektron a félvezetőkhöz hasonló állapotú, a különbség csupán az, hogy az ilyen elektronok delokalizációs tartománya lényegesen kisebb, mint a klasszikus félvezetők és fémek esetén.

Az 1.8. ábrán példaképpen pirolizált poliakrilo-nitril félvezető polimer elektronspin-rezonancia-vonalszélességének változását ábrázoljuk a pirolízis hőmérsékletének függvényében a vezetés aktiválási energiájával összehasonlítva [1.9]. Az elektronspin-rezonancia-spektrumvonal szélességének erős csökkenése a paramágneses elektron delokalizációs mértékének növekedésére utal, ezt mutatja a vezetés aktiválási energiájának erős csökkenése



1.8. ábra. Kapcsolat félvezető műanyag elektromos vezetési aktiválási energiája és a paramágneses centrumok rezonancia-spektrumvonalának szélessége között.
Anyag: poliakrilonitril; [1.9]

is. A magas hőmérsékleten pirolizált termék ESR-spektrumvonalának szélessége a fémekét közelíti meg.

A félvezető műanyagok másik nagy csoportját alkotó töltésátadó komplexek is elektron-paramágnesesek. Az elektron-paramágnesség ezekben az esetekben valószínűleg a töltésátadó komplex tulajdonsága; a mért spin-koncentrációk általában nagyobbak, mint a töltéshordozók koncentrációja [1.10].

Általánosan megállapítható, hogy a félvezető műanyagok elektron-paramágnességének vizsgálata (elektronspin-rezonanciával) igen lényeges a vezetés mechanizmusának megértéséhez. A paramágneses centrumok pontos szerkezete és szerepe a vezetésben jelenleg még nem tisztázott. Az ESR-módszer rövid ismertetése a 4. fejezetben, mérési eredmények a 6. és 7. fejezetben találhatóak.

HALL-EFFEKTUS

A klasszikus félvezetők vizsgálatának egyik alapmódszere, a *Hall*-effektus, abban áll, hogy erős mágneses térbe helyezett félvezető anyag felületein feszültség jelenik meg, ha az anyagon áram halad át. A *Hall*-feszültség

mérésével egyszerű esetekben meghatározható a töltéshordozók mozgékonyága. A *Hall*-mérésekből számítható mozgékonyág, ha csak egyfajta töltéshordozó van jelen, a következő:

$$\mu_H = \frac{V_H}{V_0 \mathcal{H}_0}, \quad 1.9$$

ahol V_H a mért *Hall*-feszültség, V_0 a mintára adott feszültség, \mathcal{H}_0 a mágneses térerősség. A mozgékonyág dimenziója cm^2/Vs .

Abban a legegyszerűbb esetben, ha egyfajta töltéshordozó van jelen, a vezetőképesség:

$$\sigma = e_0 N \mu_H, \quad 1.10$$

ahol e_0 az elektron töltése, N a töltéshordozók koncentrációja, μ_H a *Hall*-mérésekből 1.9 alapján kapott mozgékonyág. μ_H és σ ismeretében 1.10 alapján a töltéshordozó-koncentráció kiszámítható.

Sajnos, félvezető műanyagokban a töltéshordozók mozgékonyága olyan kicsiny ($< 1 \text{ cm}^2/\text{Vs}$), hogy *Hall*-effektus mérése V_H kicsiny volta miatt csak igen kevés esetben, különlegesen érzékeny technika alkalmazásával lehetséges. További nehézséget okoz, hogy műanyag félvezetőkben rendszerint közel azonos koncentrációban kétfajta töltéshordozó, elektron és lyuk van jelen. Ebben az esetben a *Hall*-effektussal mért mozgékonyág [1.10]:

$$\mu_H = \frac{N_h \mu_h^2 - N_e \mu_e^2}{N_h \mu_h + N_e \mu_e}, \quad 1.11$$

ahol N_h és N_e az elektronok, ill. a lyukak koncentrációja; μ_e , μ_h a megfelelő mozgékonyágok.

A 1.11. egyenletből látható, hogy a mért *Hall*-mozgékonyágból az egyszerű 1.10 összefüggés alapján a töltéshordozó koncentrációjára csak minőségi, nagyságrendi becslés adható meg. Ezért ebben a munkában a *Hall*-effektussal nem foglalkozunk.

HŐELEKTROMOS (*SEEBECK*)-EFFEKTUS

A klasszikus félvezetőkhez hasonlóan műanyag félvezetőkben hőmérsékletgradiens hatására hőelektromos feszültség keletkezik. Az 1°C hőmérsékletgradiens hatására keletkező feszültséget *Seebeck*-tényezőnek nevezik, és $\mu\text{V}/^\circ\text{C}$ egységekben mérik. A *Seebeck*-tényező értéke műanyag félvezetők esetén néhány $\mu\text{V}/^\circ\text{C}$ -tól egészen $800 \dots 900 \mu\text{V}/^\circ\text{C}$ -ig terjed. A *Seebeck*-tényező a töltéshordozók mozgékonyágával közvetlen összefüggésben van, kifejezése jó közelítéssel [1.3]:

$$Q_s = - \frac{k}{e_0} \frac{\mu_e/\mu_h - 1}{\mu_e/\mu_h + 1} \left(A + \frac{E_0}{2kT} \right), \quad 1.12$$

ahol k a Boltzmann-állandó, e_0 az elektron töltése, E_0 a vezetés aktiválási energiája, A anyagi állandó, értéke 2 és 4 között van, μ_e és μ_h az elektronok, ill. lyukak mozgékonyasága.

A Seebeck-tényező mérése műanyag félvezetők esetén az egyetlen széles körben használható, technikailag viszonylag egyszerű módszer töltéshordozók mozgékonyaságának becslésére. A Seebeck-tényező előjeléből és hőmérsékletfüggésének menetéből igen lényeges, a vezetés mechanizmusára vonatkozó következtetések vonhatók le, bár, mint az 1.12 egyenletből látható, a mozgékonyaságok közvetlen meghatározására itt sincs lehetőség. A Seebeck-effektus mérésével a 4. fejezetben foglalkozunk.

NYOMÁSFÜGGÉS

Sztatikus nyomás hatására műanyagok elektromos vezetőképessége általában jelentősen növekszik, a vezetés aktiválási energiája csökken. Ez a piezo-rezisztív hatás egyes fémes félvezetőkön is megfigyelhető. A tapasztalat szerint félvezető polimerek fajlagos vezetőképességére a következő összefüggés érvényes:

$$\ln \left\{ \frac{\sigma(q)}{\sigma(0)} \right\} = Aq^{1/2}, \quad 1.13$$

ahol q az alkalmazott sztatikus nyomás, kp/cm^2 ; $\sigma(0)$ a nyomás nélkül mért vezetőképesség; A anyagi állandó.

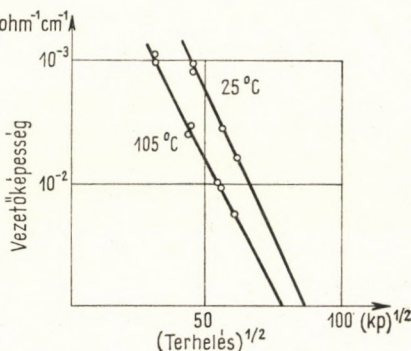
A vezetőképességet a nyomás függvényében megmérve tehát $\ln \sigma$, $q^{1/2}$ koordináta-rendszerben növekvő egyenest kapunk. Az aktiválási energiára, hasonlóan, a következő kísérleti összefüggés érvényes:

$$E(q) = E_0 - b_0 q^{1/2}, \quad 1.14$$

ahol E_0 az atmoszférikus nyomáson mért aktiválási energia; b_0 állandó. Az aktiválási energia nyomásfüggésére jellemző b_0 tényező a kísérletek alapján meghatározható.

A vezetőképesség nyomásfüggésének menete a mérések szerint [1.11] csak kevésbé függ a hőmérséklettől, az $\ln \sigma$, $q^{1/2}$ koordináta-rendszerben kapott egyenesek meredeksége különböző hőmérsékleteken nagyjából azonos.

Az 1.9. ábrán A. W. HENRY és C. CAPPAS adatai alapján [1.11] példaképpen egy poliacén-típusú félvezető műanyag elektromos vezetőképességének és vezetési aktiválási energiájának nyomásfüggését ábrázoljuk. A polimer készítését és egyéb tulajdonságait a 6. fejezetben ismertetjük. Látható, hogy az 1.13 és 1.14 feltételek jól teljesülnek, a megadott koordináta-rendszerben a mérési pontok jól linearizálhatók, és a hőmérsékletfüggés nem számottevő.

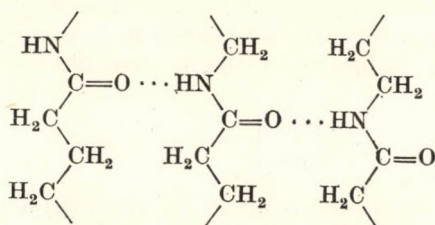


1.9. ábra. Egy poliacén típusú félvezető műanyag vezetőképességének nyomásfüggése; HENRY és CAPPAS [1.11] után

IONOS VEZETÉS

Műanyagokban az elektromos vezetést régebben túlnyomórészt ionok vándorlásának tulajdonították. A kémiai szerkezet alapján sok műanyagban viszonylag nagy ionkoncentráció lehet, a kísérleti adatok szerint azonban ezek az ionok igen kevésbé mozgékonyak. A vezetés ionos jellege az elektródokon leváló anyag elemzésével volna bizonyítható. Egyes polimerekben valóban tapasztaltak hidrogénleválást a negatív elektródon, és igazolták, hogy a vezetés protonok vándorlásából származik [1.12]. Protonvezetők pl. a poliamidok.

A vizsgálatok szerint a protonvándorlás ilyen esetekben a molekulák közötti hidrogén-hídkötések mentén alakul ki. A protonvezetés vázlatos képe poliamid esetén a következő:



Látható, hogy a C=O...HN csoportok közötti protonátadódásokhoz a polimer szegmensek egy bizonyos forgási szabadsága szükséges. Ilyen forgás létezését a protonvezetés hőmérséklettartományában dielektromos spektroszkópiai, mechanikai relaxációs és paramágneses magrezonanciás mérésekkel igazolták.

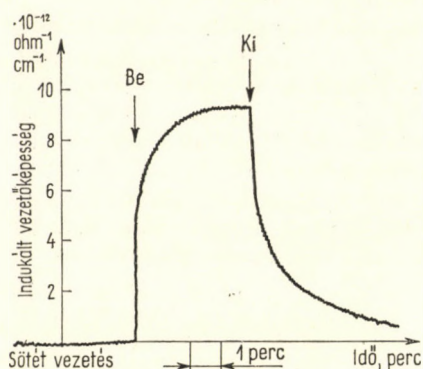
Nagyobb ionok vándorlására szilárd műanyagokban a szerző tudomása szerint nincs közvetlen kísérleti bizonyíték. Az igen nagyszámú kísérleti adat tanúsága szerint az elektródokon nem tapasztalható anyagkiválás. Az ionos vezetési mechanizmus ellen szól az a kísérleti tény is, hogy műanyagok elektromos vezetőképessége a nyomás növelésével növekszik. Az ionok mozgékonyságának ugyanis a nyomás növekedésével nyilvánvalóan csökkenie kellene.

Az eddigi vizsgálatok alapján tehát az a következtetés vonható le, hogy az ionok vándorlásából származó vezetés szilárd műanyagokban nem jelentős. Az anyagban levő, többé-kevésbé rögzített ionok elsősorban az anyag polarizációjához, dielektromos tulajdonságainak kialakításához járulnak hozzá. Ezzel a kérdéssel a 3. fejezetben foglalkozunk részletesebben.

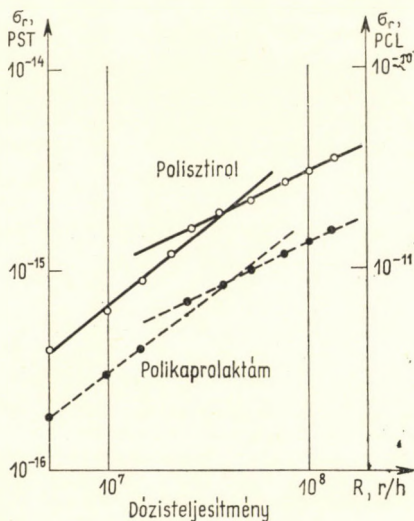
FOTOVEZETÉS ÉS SUGÁRZÁSSAL INDUKÁLT VEZETÉS

Fény vagy nagy energiájú besugárzás hatására a műanyagok vezetőképessége növekszik. Fénybesugárzásnak általában csak kis hatása van a műanyag vezetőképességére, röntgen-, gamma- vagy gyorsított elektron-

besugárzás hatására az anyag vezetőképessége erősen növekszik. Az 1.10. ábrán példaképpen a vezetőképesség röntgensugárzással indukált változását ábrázoljuk polikaprolaktámban. A sugárzás bekapcsolása után, láthatóan, nem azonnal áll be az egyensúlyi áram (vezetőképesség), hanem meghatározott idő múlva. Hasonlóan, a röntgensugárzás kikapcsolása után az egyensúlyi sötétáram csak egy bizonyos idő múlva áll vissza.



1.10. ábra. Sugárzással indukált vezetőképesség polikaprolaktámban; [1.14]



1.11. ábra. A sugárzással indukált vezetőképesség függése a dózisteljesítménytől polisztirolban és polikaprolaktámban; [1.13]

A sugárzással indukált vezetőképességre kis dózisteljesítményeknél a tapasztalat szerint a következő összefüggés érvényes:

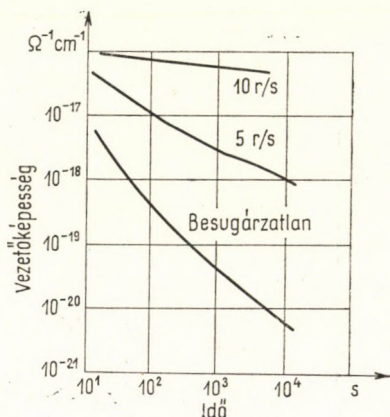
$$\sigma_r = \Sigma_0 R^n, \quad 1.15$$

ahol Σ_0 és n anyagminőségtől függő állandók; R a sugárzás dózisteljesítménye. Az n hatványkitevő értéke 0,5 és 1 között van.

Az 1.15 összefüggés csak kis dózisteljesítmények esetén érvényes, nagyobb dózisteljesítmény-határok között mérve, a $\lg \sigma_r$, $\lg R$ koordináta-rendszerben felvett kísérleti görbéken jellegzetes törés látható. Ezt szemlélteti az 1.11. ábra [1.13]. Látható, hogy a $\lg \sigma_r$, $\lg R$ görbék nagy dózisteljesítménynél erősen elhajlanak. A jelenség oka az, hogy a sugárzás nemcsak mozgékony töltéshordozókat, hanem a töltéshordozókat befogó csapdákat is létrehoz. A szerző elektronspin-rezonancia- és sugárzásos vezetési mérések kombinálásával bizonyította [1.14], hogy a sugárzással keltett szabad gyökök műanyagokban a sugárzással mozgékony állapotba hozott elektronokkal reagálhatnak. Így a sugárzással indukált vezetőképesség

méréseivel lehetőség nyílik az elektron kémiai szerepének vizsgálatára műanyagokban. Erre a kérdésre a 7. fejezetben térünk ki részletesebben.

Érdekes, és még kiaknázatlan lehetőséget jelent a sugárzásos vezetőképesség beállításának kinetikai vizsgálata. Az 1.10. ábrán látható regisztrogramok minden műanyagra felvehetők. A vezetési egyensúly beállításának



1.12. ábra. Sugárzás hatása a lassú dielektrikus polarizációra poli-(tetrafluor-etilén)ben; ADAMEC [1.15] után

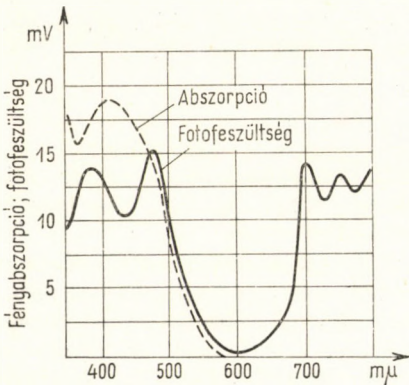
folyamata lényegében a töltéshordozók képződése és befogódása (csapdába esése, reakciója) közötti egyensúly beállási folyamata, mérése elvi lehetőséget ad annak vizsgálatára, hogy a különböző műanyagokban sugárzással mozgékony állapotba hozott töltéshordozók milyen típusú adalékanyagokkal reagálnak.

Sugárzás nemcsak az egyensúlyi vezetőképességre, hanem a polarizációból származó $\sigma(t)$ pillanatnyi vezetőképességre is hat [1.15]. Az 1.12. ábrán példaképpen poli(tetrafluor-etilén) pillanatnyi vezetőképességének változását ábrázoljuk különböző sugárdózisteljesítmények mellett. Az 1.12. ábrán látható diagramokat úgy készítettük, hogy a feszültség ráadása után folyamatosan regisztráltuk a műanyagban áthaladó áramot, majd az eredményt logaritmusos koordináta-rendszerbe transzformáltuk át. Az 1.1 egyenletnek megfelelő linearitás láthatólag jól teljesül. A kísérleteket különböző dózisteljesítményű röntgensugárzással megismételtük. Látható, hogy a sugárzás nemcsak az egyensúlyi vezetőképességre, hanem a pillanatnyi vezetőképességre (polarizációra) is erősen hat. Ez a jelenség csak jó szigetelőanyagokban figyelhető meg, polikaprolaktámban pl. már nem kaptunk szignifikáns különbséget a különböző dózisteljesítménnyel besugárzott anyag pillanatnyi vezetőképessége között, bár az egyensúlyi vezetőképesség erősen változott [1.12].

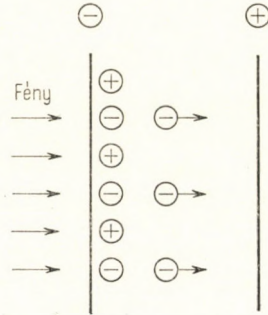
FOTOEFFEKTUS MŰANYAG FÉLVEZETŐKBEN

A klasszikus félvezetőkben fény hatására rendszerint feszültség keletkezik (fotoeffektus, fotovoltaiikus effektus). Nagy fotofeszültség akkor észlelhető, ha p -típusú és n -típusú vezetők határfelületét éri fény. Műanyagok esetén ilyen határrejteget eddig még csak ritkán sikerült előállítani. Kis molekulás töltésátadó komplexekre és szerves színezékanyagokra már jóval több adat van [1.16]. Az 1.13. ábrán példaképpen egy töltésátadó komplex műanyag – poli(N-vinil-karbazol) jóddal képzett komplexe – fotoeffektusának függése látható a hullámhossztól. A polimer jódtartalma 30%, a félvezető polimer rétegek vastagsága 0,01 cm, a mért fotofeszültségek 5 és 15 mV között vannak, 20 mW/cm² fényintenzitás nagyságrend esetén a fotocella belső ellenállása 2 MΩ [1.17]. Az ábrán összehasonlítás-

képpen a félvezető polimer optikai abszorpciós spektrumát is feltüntettük. A fotofeszültség a mérések szerint kis fényintenzitások esetén ($<140 \text{ mW/cm}^2$) az intenzitás lineáris függvénye, nagyobb intenzitásoknál a fotofeszültség lassabban növekszik.



1.13. ábra. Fotoeffektus [poli(vinilkarbazol)]-jód töltésátadó komplex műanyagban; HERMANN és REMBAUM [1.17] után



1.14. ábra. A Dember-effektus szemléltetése

DEMBER-EFFEKTUS

Homogén félvezető egyik felületét megvilágítva a vezetés típusától függően pozitív vagy negatív feszültség jelenik meg. Ez a jelenség nem a határréteg, hanem a félvezető tulajdonsága. A Dember-feszültségre a következő összefüggés érvényes [1.3]:

$$V_1 - V_2 = \frac{kT}{e_0} \frac{\mu_e/\mu_h - 1}{\mu_e/\mu_h + 1} \ln \frac{\sigma_2}{\sigma_1}, \quad 1.16$$

ahol V_1 és V_2 az anyag egy-egy felületének megvilágításakor észlelt Dember-feszültség; k a Boltzmann-állandó, T a hőmérséklet, e_0 az elektron töltése, μ_e és μ_h az elektronok, ill. lyukak mozgékonyága; σ_1 , σ_2 a minta vezetőképessége az (1) ill. (2) felületek megvilágításakor.

A fotovezetés aszimmetriája egyébként elvileg jól használható elektronok és lyukak mozgékonyágának közvetlen mérésére. Ha ugyanis a fény a minta vastagságához képest vékony rétegben abszorbeálódik valamelyik elektród közelében, akkor a keltett töltéshordozók egyik csoportja azonnal rekombinálódik az elektródon, a másik, az ellentétes előjelű töltéshordozó csoportnak viszont át kell hatolnia a mintán, hogy elérje az ellentétes előjelű elektródot. Ezt szemlélteti az 1.14. ábra. Rövid fényimpulzussal megvilágítva a mintát, a mért áramimpulzus hossza ilyen esetben közvetlenül a töltéshordozók mozgékonyágával arányos. Ilyen módszerrel KEPLER [1.18] pontosan megmérte antracénban az elektronok és lyukak mozgé-

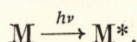
konyságát. TERENIN [1.19] színezékanyagokat vizsgált hasonló technikával. A szerző kis energiájú (20 kV) röntgensugárzással polikaprolaktám-tömbben észlelt sugárzásos *Dember*-effektust [1.13]. A kis energiájú röntgensugárzás a besugárzott elektród közelében a minta vastagságához képest vékony rétegben abszorbeálódott. Az elektródok előjelének megcserélésével kapott sugárzásos vezetőképességváltozásból megállapítható volt, hogy a vezetést túlnyomóan pozitív töltésű részek, lyukak okozzák.

A FOTOVEZETÉS ÉRZÉKENYÍTÉSE

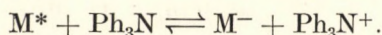
Régóta ismeretes, hogy szerves félvezetők, színezékanyagok fotovezetése adalékanyagokkal igen erősen befolyásolható [1.20]. Ez műanyag félvezetőkre is igaz. Érzékenyített műanyag fotovezető filmet már a gyakorlatban is használnak elektro-fotografiás célra [1.21]. Az érzékenyítés alapelve olyan anyag bevitele az adott polimerbe, amely azzal töltésátadó komplexet képez. Elektron-donor típusú műanyagba pl. elektron-akceptor típusú adalékanyagot használnak érzékenyítőként, és fordítva. Poli(vinil-karbazol) (donor) pl. tetra(nitrofluorenon)nal érzékenyíthető, a kapott fotovezető *p*-típusú. A töltésátadó komplex képződését az érzékenyítő és a polimer között optikai spektroszkópiával és elektronspin-rezonanciával mutatták ki.

Egy másik típusú kísérletben [1.22] nem töltésátadó komplex képződésével, hanem töltéshordozókat szolgáltató redox-reakcióval érhető el a fotoeffektus érzékenyítése. Trifenil-amint tartalmazó polisztirol pl. malachitzöld színezékanyaggal nagymértékben érzékenyíthető. A trifenil-amin maga *p*-típusú fotovezető, kölcsönhatása a színezékanyaggal a polisztirol mátrixban a következő módon értelmezhető:

1. A színezékanyag (M) a fény hatására gerjesztett állapotba kerül:



2. A gerjesztett állapotú színezékanyag reagál a trifenil-aminnal:



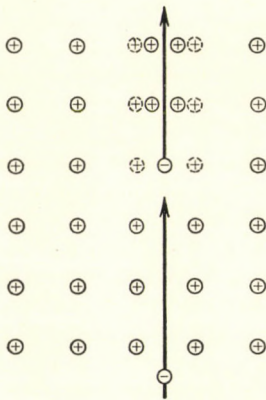
Ezt a kölcsönhatást felhasználva színezékanyagréteg és trifenil-amin-réteg egymásra préselésével olyan fotocellát sikerült előállítani, amelynek fotofeszültsége eléri a 3 V-ot. Az aminréteg pozitív, a színezékréteg negatív volt.

Érzékenyített műanyag fotovezetők és fotocellák készítésére és vizsgálatára még igen kevés tapasztalat van, bár ez a kérdés mind elméleti, mind gyakorlati szempontból rendkívül fontos.

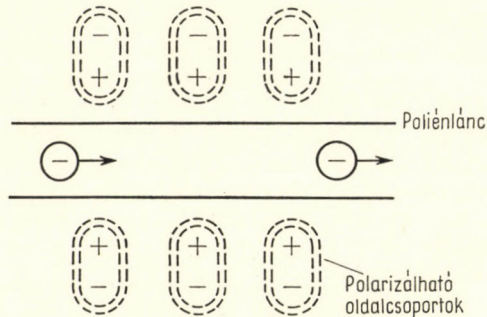
SZUPRAVEZETÉS MŰANYAGOKBAN

A szupravezetés egyes fémekben és ötvözetekben 20 °K alatti hőmérsékleteken észlelhető: az anyag szupravezető állapotban elveszti elektromos ellenállását, vezetőképessége igen nagy lesz. Kimutatták [1.23], hogy a szupravezetéshez az szükséges, hogy a fémekben vezetési állapotban levő

elektronok közötti *Coulomb*-taszítást egy másik, vonzó, kölcsönhatás felülmúlja, és így egymáshoz kötött elektronpárok képződjenek. Ezt az elektronok közötti kölcsönhatást a fémrács közvetíti. Szemléletesen: a nagy sebességgel mozgó, negatív töltésű elektron a fémrács pozitív ionjainak elrendeződését megváltoztatja. Az elektron „nyomában” az ionok kissé közelebb kerülnek egymáshoz, és így egy másik, az előző nyomában haladó elektronra nagyobb vonzó potenciál hat (1.15. ábra). A második elektron



1.15. ábra. A szupravezetés szemléltetése



1.16. ábra. Szupravezető műanyag Little-féle modellje: [1.24]

tehát igyekszik az elsőt utolérni. Ha a rács deformációja elég nagy, akkor az egymást követő elektronok között erős kölcsönhatás alakul ki. W. A. LITTLE szerint [1.24] ilyen kölcsönhatás elvileg műanyagokban is létrehozható, sőt ehhez nem is kellene az anyagot 20°K alá hűteni. Számításai szerint megfelelő elrendezéssel szobahőmérsékleten szupravezető műanyagot lehetne készíteni. A szupravezető műanyag modellje az 1.16. ábrán látható. A polimer alapvázát egy poliénlánc alkotná, a vázhoz szintén konjugált, könnyen polarizálható oldalláncok csatlakoznak. A szupravezetést a poliénláncban haladó elektron és az oldalláncban levő π -elektronfelhő kölcsönhatása biztosítaná. LITTLE számításai szerint [1.24] az ilyen anyagnak 2000°C hőmérséklet alatt, tehát minden gyakorlatilag számításba jövő hőmérsékleten szupravezetőnek kellene lennie. A nagy különbség oka a fémekhez képest az, hogy itt π -elektronfelhőt, míg a fémek esetén viszonylag merev kristályrácsot kell az elektronnak polarizálnia.

Bár eddig még nem sikerült a fenti elvek alapján szupravezető műanyagot készíteni, a kérdés érdekessége és gyakorlati jelentősége igen nagy.

A következő fejezetekben áttekintjük a műanyagok elektromos vezetéseinek és polarizációjának elméletét és kísérleti módszereit, majd jellemző példákkal ismertetjük az egyes műanyagtípusokra vonatkozó kísérleti eredményeket. A 7. fejezetben azt a kérdést vizsgáljuk meg, hogyan változnak a műanyagok elektromos vezetési, dielektromos és paramágneses tulajdonságai termikus és sugárzásos öregedéskor.

- [1.1] SZKANAVI, G. I., Dielektrikumok fizikája. Akadémiai Kiadó, Budapest, 1953.
- [1.2] САЖИН, Б. И., Электропроводность полимеров. Изд. Химия, Москва, 1964.
- [1.3] BURGESS, R. E.: J. Polymer Sci. **Part C**, **17**. 51. (1967).
- [1.4] BROPHY, J. J., Organic Semiconductors. McMillan, New York, 1962., 169.
- [1.5] WEINREB, A.—OHANA, N.—BRANER, A. A.: J. Chem. Phys. **43**. 701. (1965).
- [1.6] KRISZEWSKY, M.—LAGIEWKA, B.—PATORA, J.—SZYMAŃSKI, A.: Proc. Intn. Conference on Luminescence, Akadémiai Kiadó, Budapest, 1966., 589.
- [1.7] BURGESS, R. E., Proc. Intl. Conference on Semiconductor Physics, Prague, 1960., 818.
- [1.8] HEDVIG, P.—ZENTAI, G., Microwave Study of Chemical Structures and Reactions. Pliffe, London; Akadémiai Kiadó, Budapest, 1968.
- [1.9] HEDVIG, P.—KULCSÁR, S.—KISS, L.: European Polymer J. **4**. 601. (1968).
- [1.10] HERMANN, A. M.—REMBBAUM, A.: J. Polymer Sci. **Part C**, **17**. 107. (1967).
- [1.11] POHL, H. A.—REMBBAUM, A.—HENRY, A.: J. Amer. Chem. Soc. **84**. 2699 (1962); HENRY, A. W.—CAPPAS, C.: Plastics Laboratory Technical Report. **67 A**. Princeton University, 1963.
- [1.12] SEANOR, D. A.: J. Polymer Sci. **A-2** **6**. 463. (1968).
- [1.13] HEDVIG P.: Előadás a XX. IUPAC Radiokémiai Konferencián. Moszkva, 1966.
- [1.14] HEDVIG, P.: J. Polymer Sci. **A** **2**. 4097. (1964).
- [1.15] ADAMEC, V.: Proc. IEE. **112**. 405. (1965).
- [1.16] GUTMAN, F.—LYONS, L. E., Organic Semiconductors. J. Wiley, New York, 1967.
- [1.17] HERMANN, A. M.—REMBBAUM, A.: J. Polymer Sci. **B** **5**. 445. (1967).
- [1.18] KEPLER, R. G., Charge carrier mobility and production in Anthracene.: Organic Semiconductors. (Szerk.: Brophy, J. J.—BUTTREY, J. W.) McMillan, New York, 1962., 1.
- [1.19] TERENCE, A., Photoelectric properties of semiconducting organic dyes.: Proc. Symposium on Electrical Conductivity in Organic Solids, Duke University, 1960. (Szerk.: KALLMANN, H.—SILVER, M.) Interscience, 1961.
- [1.20] BOURDON, J.—SCHNURIGER, B., Photosensitization of organic solids. Physics and Chemistry of the Organic Solid State. **III.**; Interscience, 1967. 59. (Szerk.: FOX, D.—LABES, M.—WEISSBERGER, A.).
- [1.21] HOEGL, H.: J. Phys. Chem. **69**. 755. (1965).
- [1.22] NEEDLER, W. C.: J. Chem. Phys. **42**. 2972. (1965).
- [1.23] BARDEEN, J.—COOPER, L. N.—SCHIEFFER, J. R.: Phys. Rev. **103**. 1175. (1957).
- [1.24] LITTLE, W. A.: J. Polymer Sci. **Part C**, **17**. 3. (1967); ЛИТЛ. У.: Успехи Физ. Наук **86**. 315. (1965); **86**. КЕЛДЫШ, Л. В.: Успехи Физ. **86** Наук. 327. (1965).

2. MŰANYAGOK ELEKTROMOS VEZETÉSÉNEK ELMÉLETE

A klasszikus szervesetlen alapú félvezetők elméletét az utóbbi évtizedekben igen alaposan kidolgozták. A szilárdtest-fizika kvantummechanikai módszereinek alkalmazásával elég jól értelmezték a vezetés mechanizmusát. Az elméleti megállapítások helyességét számtalan kísérlet és sikeres ipari termék igazolja.

Műanyag félvezetőkkel alaposabban csak mintegy 15 éve foglalkoznak, és az egész műanyagipar se sokkal régebbi. Sajnos, a fémekre és klasszikus félvezetőkre kidolgozott és bevált elméleteket műanyagokra közvetlenül alkalmazni nem lehet. Nagy erőfeszítések ellenére sem sikerült még olyan elméletet találni, amely ellentmondás-mentesen értelmezné az összegyűlt, meglehetősen nagy kísérleti anyagot. A helyzet azonban semmiképpen sem reménytelen, és az utóbbi években néhány igen lényeges kérdést sikerült is tisztázni.

RENDEZETTSÉG

A legfontosabb különbség a szervesetlen alapú és a műanyag félvezetők között a rendezettség mértékében van. Míg a klasszikus félvezetők olyan kristályos anyagok, amelyekben a rendezettség makroszkópos méretű, a műanyagok rendszerint amorfak vagy mikroszkópos méretben rendezettek csupán. Ismeretes, hogy a nagy nehézséggel előállított polimer egykristályok is igen tökéletlenek, rendezettségük meg sem közelíti a fémek anyagok szerkezetének rendezettségét. Az anyag rendezettségének fokát termodinamikai tényezők szabályozzák. A kristályosodás szabadenergiájának változására a következő összefüggés érvényes:

$$\delta F = \delta H - T\delta S, \quad 2.1$$

ahol δF a szabadenergia-változás, δH az entalpiaváltozás, T a hőmérséklet, δS az entrópiaváltozás.

Molekulakristályos rendszerekben — ilyenek a polimerek is — a kristályosodás entalpiája lényegesen kisebb, mint az entrópiája: az ilyen anyag rendezetlen, aperiodikus szerkezetet igyekszik felvenni. Ionos, fémek vagy kovalens kötésű anyagokban az entalpia-tag nagyobb, ezek kristályosodásakor a nagyobb rendezettség felé törekednek. Az entrópia-tag túlsúlya molekulárcsok esetén azzal van összefüggésben, hogy a molekulák közötti kölcsönhatás gyenge, csak *van der Waals*-erők hatnak.

A műanyagok tehát a fizikai szerkezet rendezettsége szempontjából a folyadékok és a kristályos szilárd anyagok között foglalnak helyet. Makrosz-

kópos rendezettségük nagyobb, mint a folyadékoké, de kisebb, mint a kis-molekulás kristályos anyagoké.

Ennek alapján, az eddigi tapasztalattal egybehangzóan, nem várható, hogy szokásos termodinamikai körülmények között olyan műanyagot lehetne előállítani, amelyben a fémekhez vagy szervesetlen félvezetőkhez hasonló makroszkópos rendezettség lenne.

Első pillantásra ez a különbség nem látszik túlságosan súlyosnak, mégis ez akadályozza meg a fémekre és szervesetlen félvezetőkire kidolgozott elméletek alkalmazását műanyagokra. Ezek az elméletek ugyanis mind arra a feltételre alapulnak, hogy az elektronok mint a térben periodikusan ismétlődő pozitív centrumok elektrosztatikus terében, periodikus potenciáltérben mozognak. A hosszú távú periodicitást minden esetben feltételezik. Mivel ez a feltétel műanyagokban még közelítőleg sem teljesíthető, más megközelítési módokat kell keresni. Mivel a műanyagok fizikai szerkezetéről csak nagyon keveset tudunk, ezek a közelítések szükségképpen durvák, és így az eredményektől sem várhatunk sokat.

Mielőtt a vezetési modelleket ismertetnők, néhány, a bevezetésben már vázolt általános kísérleti tapasztalatra hívjuk fel a figyelmet.

1. Azok a műanyagok, amelyekben nincsenek kettős kötések, mind igen jó szigetelőanyagok, fajlagos vezetőképességük általában kisebb, mint 10^{-15} ohm $^{-1}$ cm $^{-1}$.

2. Kettős vagy többszörös kötések tartalmazó műanyagok vezetőképessége nem szükségképpen nagy, vannak közöttük jó szigetelők és jó vezetők is.

3. Minden jól vezető polimer, amelynek elektromos vezetőképessége 10^{-10} ... 10^{-12} ohm $^{-1}$ cm $^{-1}$ -nél nagyobb, tartalmaz kettős vagy többszörös kötések.

4. A jól vezető polimerek két nagy csoportba oszthatók:

a) töltésátadó (donor-akceptor) komplex polimerek,
b) olyan polimerek, amelyekben a konjugáció a molekulaméreteken túli tartományokra kiterjed.

5. A műanyagok túlnyomó részének vezetőképessége a hőmérséklet növelésével növekszik. A hőmérsékletfüggésre az 1.4 Arrhenius-összefüggés általában jól teljesül.

6. Külső hidrosztatikus nyomás hatására minden eddig megvizsgált műanyag vezetőképessége növekszik, a vezetés aktiválási energiája csökken.

7. A jól vezető műanyagok paramágnesesek, bennük elektronspin-rezonanciával 10^{18} ... 10^{21} spin/g paramágneses centrumkoncentráció mérhető.

8. Az eddig ismert műanyagokban a töltéshordozók mozgékonyasága általában kisebb, mint 1 cm 2 /Vs, tehát lényegesen kisebb, mint a klasszikus félvezetőkben (≈ 1000 cm 2 /Vs).

2.1 KONJUGÁCIÓ MŰANYAGOKBAN

A kísérleti adatokból egyértelműen kiderül, hogy műanyagokban a vezetés a kettős vagy többszörös kötésekkel, azaz a π -elektronokkal van kapcsolatban. Konjugált polimerláncban, pl. egyszerű poliéniláncban a π -elekt-

ronok a lánc teljes hosszára delokalizált állapotban vannak. Ilyen rendszerek kvantumkémiai tárgyalása nem jelent különösebb nehézséget. Általában azt a jól bevált közelítést alkalmazzák, hogy a π -elektronok és a σ -elektronok között nincs számottevő kölcsönhatás, a π -elektronok a σ -kötésekkel meghatározott mátrixban szabadon mozoghatnak.

A konjugált rendszerekre kidolgozott *Hückel*-féle közelítéssel a π -elektronok energiája és sűrűségeloszlása jól meghatározható [2.1]. Lineáris poliénláncra az energiaértékek a következők:

$$E_k = H_{ii} + 2H_{ik} \cos \left(\frac{k\pi}{n+1} \right), \quad 2.2$$

ahol H_{ii} a *Coulomb*-integrál:

$$H_{ii} = \int \varphi_i H \varphi_i d\mathcal{V}, \quad 2.3$$

és H_{ik} a kicserélődési integrál:

$$H_{ik} = \int \varphi_i H \varphi_k d\mathcal{V}, \quad 2.4$$

ahol φ_i és φ_k a sajátfüggvények, \mathcal{V} a térfogat. A molekulapályákra:

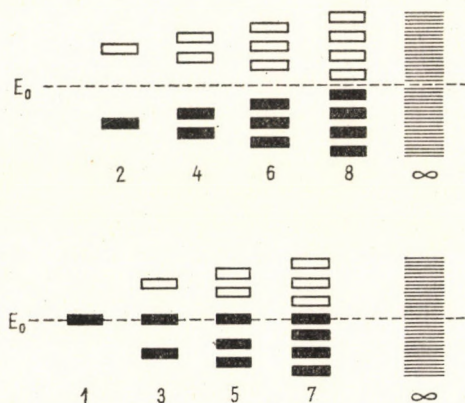
$$\Phi_i = \sum_k C_{ik} \varphi_k, \quad 2.5$$

ahol φ_k az atomi sajátfüggvények; a C_{ik} tényezőkre a következő összefüggés érvényes:

$$C_{ik} = \sqrt{\frac{2}{n+1}} \sin \left(\frac{ki\pi}{n+1} \right), \quad 2.6$$

ahol n a láncban levő szénatomok száma.

Az energiaszint-rendszert a 2.1. ábrán szemléltetjük. Látható, hogy jelentős különbség van aszerint, hogy az n szénatomszám páros, vagy páratlan.



2.1. ábra. Páros és páratlan szénatomszámú lineáris poliének energiaszint-rendszere

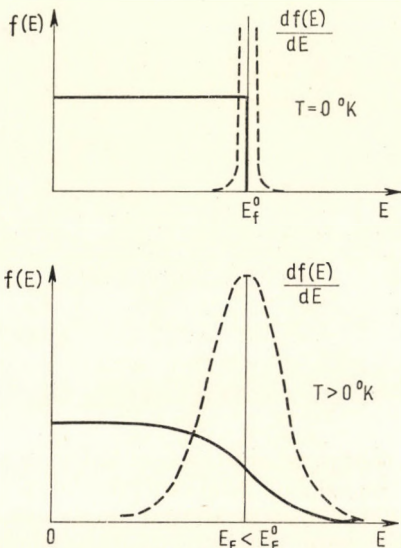
Páros szénatomszámú poliénlánc esetén a π -elektronok teljes sűrűségeloszlása:

$$\rho = 2 \sum_n \varphi_n^2,$$

ahol φ_n az n -ik π -elektron sajátfüggvénye.

Alapállapotban a teljes π -elektron sűrűségének minden második szénatom között vannak maximumai, míg páratlan szénatomszám esetén a szénatomok helyén. A szénatomok között kialakuló elektronsűrűség-maximum miatt a szén—szén kötéstávolságok deformálódnak, azok a szénatomok, amelyek között nagy elektronsűrűség van, kissé közelebb kerülnek egymáshoz [2.2]. A C—C kötéstávolságoknak ezt az alternálását röntgen és infravörös spektroszkópiával valóban ki is mutatták. Páratlan szénatomszám esetén nincs ilyen kötéstávolság-változás, mert az elektronsűrűségnek a szénatomok helyén van maximuma.

A kötéstávolságok átrendeződésének fontos szerepe van a gerjesztett állapotok energiájának kialakításában. Gerjesztett állapotban ugyanis a π -elektronok sűrűségeloszlása megváltozik, és ez a kötéstávolságok megváltozását okozza. Ehhez nyilvánvalóan energiátöbblet szükséges. Páros szénatomszámú poliénlánc esetén tehát a lánc hosszának növekedésével az



2.2. ábra. A Fermi-eloszlás $T = 0^\circ\text{K}$ és $T > 0^\circ\text{K}$ hőmérsékleten

alapállapot és az első gerjesztett állapot közötti energiakülönbség nem csökken folyamatosan, mert a növekvő szénatomszám áthelyezéséhez egyre több energia szükséges. Ez a hatás egy kvantumelméleti határt szab a páros szénatomszámú poliének lánchosszúságára. Ilyen rendszerekben tehát nem várható a konjugáció minden határon túli makroszkópos méretű növekedése. Az ilyen polimereket rubikonjugált polimereknek nevezik, vezetőképességük $10^{-10} \dots 10^{-15} \text{ ohm}^{-1}\text{cm}^{-1}$ között van.

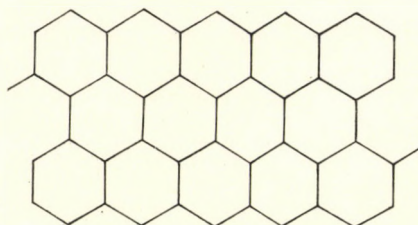
Rubikonjugált polimerek pl. a polifenilek, polinaftalinok, poli(vinilhaloid)-ok dehidrogénezésével keletkezett polimerek; vezetőképességük nem haladja meg a $10^{-10} \text{ ohm}^{-1}\text{cm}^{-1}$ értéket. Ezekre az anyagokra az jellemző, hogy a konjugáció nem makroszkópos méretű, hanem statisztikusan oszlik el az anyagban. A konjugáció megszakadásait egyrészt a fent említett kvantumkémiai hatás, másrészt pedig a polimerek képződésekor fellépő kémiai korlátozó hatások okozzák.

Páratlan szénatomszám esetén, mint láttuk, a konjugáció kiterjedésének nincs kvantumkémiai akadály. A szénatomszám növelésekor a rendszer π -elektron energiaszintjeinek különbsége egyre csökken, a π -elektronok

egyre jobban megközelítik a szabad elektron állapotát (2.1. ábra). A π -elektronok delokalizálása ilyen esetekben túlmehet a molekulaméreteken, makroszkópos tartományokra, doménekre terjedhet ki. Az ilyen polimereket ekakonjugált polimereknek nevezik [2.3]. Jellemző képviselőik a poliacének:



Vezetőképességük a 10^{-2} ohm $^{-1}$ cm $^{-1}$ értéket is elérheti. A konjugáció továbbfejlesztésével a következő szerkezetű konjugált domének alakulhatnak ki:



Ennek a félvezető-típusnak az extrém képviselője a grafit, vezetőképessége a 10^4 ohm $^{-1}$ cm $^{-1}$ értéket is elérheti. A 6. fejezetben ismertetjük, hogy a fentiekhez hasonló ekakonjugált rendszereket többféle kémiai módszerrel lehet létrehozni. Az ekakonjugált félvezető polimerek mind oldhatatlan, feltehetően erősen térhálós anyagok, és meglehetősen nagy, 10^{19} ... 10^{21} spin/g paramágneses centrumkoncentrációt tartalmaznak.

Műanyagok konjugációs fokának jellemzésére az előbbieik alapján nem a kettőskötések, ill. a π -elektronok számát, hanem a π -elektron-rendszer energiaszintjei közötti különbségeket célszerű tekinteni. A legmagasabb betöltött energiaszint és a legalacsonyabb üres energiaszint közötti energia-különbség, ΔE az előbbi megfontolás szerint ui. a π -elektronok számának növekedésével – a kémiai szerkezettől függően – vagy egy véges határértékhez (rubikonjugáció), vagy nullához tart (ekakonjugáció). Adott hőmérsékleten a gerjesztett π -elektronok átlagos száma nyilvánvalóan annál nagyobb, minél kisebb ΔE . $\Delta E \rightarrow 0$ esetén a π -elektronok a fémekben levő vezetési elektronokhoz hasonló, kvázi szabad állapotban vannak, a különbség csupán az, hogy ezek a delokalizációs tartományok műanyagokban csak mikro méretűek.

Ekonjugáció esetén nehéz megállapítani, hogy meddig terjed egy konjugált molekula mérete. Ezek az anyagok igen nehezen oldhatók, molekulásúlyuk a szokásos módszerekkel nem mérhető meg. Elektronspin-rezonancia-mérések alapján feltételezhető, hogy az ekakonjugáció effektív szegmenshossza 3000 Å körül van [2.4]. Erre a kérdésre a 6. fejezetben még visszatérünk.

2.2. A SZABADELEKTRON-MODELL

A fémek és félvezetők elméletében jól bevált szabadelektron-modell azon az alapfeltevésen alapul, hogy elektronok az anyag belsejében szabadon mozoghatnak; mozgásukat csupán a kristályrács által megszabott periodikus potenciáltér befolyásolja. A kvantummechanika szerint szabadon mozgó részecskékhez olyan síkhullám rendelhető, amelynek frekvenciája és hullámszáma:

$$\nu = \frac{E}{h}$$

és

$$k_0 = \frac{m\nu}{2\pi h},$$

2.7

ahol E a részecske kinetikus energiája, m a tömege, ν a sebessége, h a Planck-állandó.

A hullámfüggvény:

$$\psi(\mathbf{r}, t) = \psi(\mathbf{r}) \exp\left[-\frac{2\pi i}{h} Et\right]. \quad 2.8$$

A hullámfüggvény helykoordináttól függő része:

$$\psi(\mathbf{r}) = A_+ \exp(i\mathbf{k}_0\mathbf{r}) + A_- \exp(-i\mathbf{k}_0\mathbf{r}). \quad 2.9$$

Ez a kifejezés két egymással ellentétes irányban haladó hullámot ír le. Ez a kifejezés valós függvényekkel is megadható:

$$\psi(\mathbf{r}) = A \cos(\mathbf{k}_0\mathbf{r}) + B \sin(\mathbf{k}_0\mathbf{r}). \quad 2.10$$

A \mathbf{k}_0 hullámvektor a hullám térbeli periodicitását írja le, abszolút értéke:

$$k_0 = \frac{2\pi\nu}{c} = \frac{2\pi}{\lambda}, \quad 2.11$$

ahol ν a frekvencia, c a hullám terjedési sebessége (fázissebessége), λ a hullámhossz.

A 2.8 és 2.9 egyenlettel leírt síkhullám, a *de Broglie*-hullám, teljesen szabad részecskére vonatkozik, ha arra semmiféle külső tér nem hat. Ilyen részecske a valóságban természetesen nincs, különösen szilárd anyagban, ahol a kristályrácsot alkotó molekulák, atomok vagy ionok belső tere hat. A szabadelektron-modell ezeket a hatásokat úgy veszi figyelembe, hogy az elektronhullámok a rácspontokon mint szóró centrumokon diffrakciót szenvednek, a röntgensugarak diffrakciójához hasonlóan. Az anyagban levő elektronokat tehát ez az elmélet nem tekinti szabadnak olyan értelemben, hogy azokra erőtér nem hat, a szabad kifejezés itt azt jelenti, hogy ezek az elektronok nem egyes atomokhoz, molekulákhoz vagy ionokhoz

kapcsolódnak, hanem az anyagban levő összes molekulához, atomhoz vagy ionhoz.

Periodikus rendszer esetén a rácspontok hatását egyszerűen úgy lehet figyelembe venni, hogy a rácspontokkal való kölcsönhatás az elektronhullám amplitúdóját periodikusan változtatja, modulálja. A rácspontok által meghatározott periodikus potenciáltérben terjedő hullám ezért a következő alakú:

$$\psi_{\pm}(\mathbf{r}) = u_{\mathbf{k}}(r) \exp(\pm i\mathbf{k}\mathbf{r}), \quad 2.12$$

ahol $u_{\mathbf{k}}(\mathbf{r})$ a rácspontok, azaz a kristály szimmetriájától függő moduláló függvény. $\psi_{\pm}(\mathbf{r})$ -t *Bloch*-féle hullámfüggvénynek nevezik.

Az elmélet további finomítása még azt is figyelembe veszi, hogy a rácspontok nem rögzítettek, hanem rezgéseket végeznek. A rácerezgések a kristályban hullámként terjednek tova, ezeknek a hullámoknak az energia-quantumjait fononoknak nevezik. A vezetés egzakt leírásához a töltéshordozók és a fononok közötti kölcsönhatásokat is figyelembe kell venni.

FERMI-ENERGIA

Az N számú szabadelektronból álló rendszer hullámfüggvénye — ha az elektronok közötti kölcsönhatástól eltekintünk — az egyes hullámfüggvények szorzataként írható fel:

$$\psi(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2 \dots \mathbf{r}_N) = \prod_{i=1}^N \psi(\mathbf{r}_i). \quad 2.13$$

Az ilyen rendszer ψ hullámfüggvényei erősen degeneráltak, azaz ugyanahhoz az energiaértékhez több hullámfüggvény tartozik, mert a 2.13 egyenletben szereplő szorzat nem érzékeny az egyes elektronok koordinátáinak felcserélésére. Fizikailag ez azt jelenti, hogy az egyes elektronok nem különböztethetők meg egymástól. N elektronból álló rendszer degenerált voltának feltétele az, hogy az egy elektronra jutó átlagos gömb sugara kisebb legyen a *de Broglie*-hullámhossznál:

$$r_0 = \left(\frac{3}{4\pi N} \right)^{1/3} \ll \lambda = \frac{h}{m_e v}, \quad 2.14$$

ahol m_e az elektron tömege, v a sebessége.

Fémekben $N \approx 10^{22} \text{ cm}^{-3}$, $r_0 = 10^{-8} \text{ cm}$, a *de Broglie*-hullámhossz, λ nagyságrendje a vezetési elektronokra 10^{-7} cm , a 2.14 feltétel tehát teljesül. Félvezetőkben a töltéshordozók koncentrációja kisebb, $N \approx 10^{17} \text{ cm}^{-3}$, a 2.14 feltétel nem teljesül, a félvezetők vezetési elektronjai tehát nem alkotnak degenerált rendszert. Műanyag félvezetőkben általában hasonló a helyzet, csak a grafitszerű anyagokban haladhatja meg a töltéshordozó-koncentráció a 10^{18} l/cm^3 értéket.

A *Pauli*-elv miatt az N elektronból álló rendszerben adott E energiával csak két elektron létezhet a két lehetséges spinállapotnak megfelelően. Az

atomokhoz hasonlóan tehát az elektronok párosával egy adott E_F energiaszintig töltik be a lehetséges állapotokat, erre:

$$E_F = \frac{\hbar^2 k_F^2}{8\pi^2 m_e}, \quad 2.15$$

ahol \hbar a Planck-állandó, m_e az elektron tömege, k_F az E_F Fermi-energiaszinthez tartozó hullámszám, amelyre:

$$k_F = (3\pi^2 N)^{1/3}. \quad 2.16$$

A betöltött energiaszintek a \mathbf{k} hullámvektor k_x, k_y, k_z összetevői által meghatározott koordináta-rendszerben az ún. \mathbf{k} -térben, k_F sugarú gömb belsejében vannak. A k_F sugarú gömb felületét Fermi-felületnek nevezik.

Az E és $E + dE$ energiasávban levő szabadelektronok koncentrációja, a Fermi-Dirac-féle eloszlásfüggvény:

$$f(E) = \frac{g(E)}{\exp\left(\frac{E - E_F}{kT}\right) + 1}, \quad 2.17$$

ahol

$$g(E) = \frac{1}{2\pi^2} \left(\frac{8\pi^2 m_e}{\hbar^2}\right)^{3/2} E^{1/2}. \quad 2.18$$

Fémek esetén a 2.14 feltétel érvényes, azaz

$$\frac{E_F}{kT} \gg 1, \\ E_F > 0.$$

Ilyen esetben $T \rightarrow 0$ határátmenetkor a következőt kapjuk:

$$\begin{aligned} f(E) &\rightarrow g(E), & \text{ha } E < E_F; \\ f(E) &\rightarrow 0, & \text{ha } E > E_F; \\ f(E) &\rightarrow \frac{1}{2} g(E), & \text{ha } E = E_F. \end{aligned} \quad 2.19$$

Ez azt jelenti, hogy abszolút nulla fokon E_F -nél nagyobb energiájú elektron nem lehet a rendszerben. Magasabb hőmérsékleteken az éles határ helyett a 2.2. ábrán látható eloszlás alakul ki, az elektronok egy részének energiája nagyobb lehet az E_F Fermi-energianál. Az ábrán az $f(E)$ eloszlási függvény mellett a $df(E)/dE$ sűrűségfüggvényt is feltüntettük.

Az elektronok koncentrációja T hőmérsékleten:

$$N(T) = \frac{1}{2\pi^2} \left(\frac{8\pi^2 m_e}{\hbar^2}\right)^{3/2} \int_0^\infty \frac{E^{1/2}}{\exp\left(\frac{E - E_F}{kT}\right) + 1} dE. \quad 2.20$$

Abszolút nulla fokon:

$$N(0) = \frac{1}{3\pi^2} \left(\frac{8\pi^2 m_e}{h^2} \right)^{3/2} (E_F^0)^{3/2}, \quad 2.21$$

ahol E_F^0 az abszolút nulla fokhoz tartozó *Fermi*-energia:

$$E_F^0 = \frac{h^2 |\mathbf{k}_F|^2}{4\pi^2 m_e} = \frac{1}{2} m_e v_F^2 = kT_F. \quad 2.22$$

Itt v_F a *Fermi*-sebesség, T_F a *Fermi*-hőmérséklet, \mathbf{k}_F a 2.16 egyenlettel meghatározott *Fermi*-hullámvektor.

Félfvezetők esetén, ha a rendszer nem degenerált, akkor a *Fermi*-eloszlás-függvény a *Boltzmann*-függvényt közelíti meg. A töltéshordozók koncentrációja ebben az esetben:

$$N \approx 2 \left(\frac{2\pi m_e kT}{h^2} \right)^{3/2} \exp\left(\frac{E_F}{kT}\right). \quad 2.23$$

Ha a hőmérséklet elég nagy, és a töltéshordozó-koncentráció kicsi, akkor a *Fermi*-energia negatív, értéke a 2.23 egyenlet alapján:

$$E_F = kT \ln \left[\frac{2(2\pi m_e kT)^{3/2}}{Nh^3} \right], \quad 2.24$$

ahol kT a hőenergia, m_e az elektron tömege, N a teljes töltéshordozó-koncentráció, h a *Planck*-állandó.

ENERGIASÁVOK

A kristályrács hatását figyelmen kívül hagyva a szabadelektronok energiája,

$$E(\mathbf{k}_0) = \frac{h^2 |\mathbf{k}_0|^2}{8\pi^2 m_e}, \quad 2.25$$

$E(\mathbf{k}_0) < E_F(\mathbf{k}_F)$ tartományban tetszőleges értéket vehet fel, feltéve, hogy ezt az energiaszintet már nem foglalta el egy elektronpár. A periodikus potenciál figyelembe vételének legfontosabb következménye, hogy egyes energiasávok tiltottá válnak. Egydimenziós esetben a 2.25 egyenletnek megfelelő kapcsolat bonyolultabbá válik:

$$\begin{aligned} \cos(\mathbf{k}z) = & \cos \left[\left(\frac{8\pi^2 m_e E}{h^2} \right)^{1/2} z \right] + \\ & + \left(\frac{2\pi^2 m_e z^2 \langle V \rangle^2}{h^2 E} \right)^{1/2} \sin \left[\left(\frac{8\pi^2 m_e E}{h^2} \right)^{1/2} z \right], \end{aligned} \quad 2.26$$

ahol m_e az elektron tömege, E az energiája, \mathbf{k} a hullámvektora, z a hullámterjedés iránya, $\langle V \rangle$ a periodikus tér átlagos potenciálja, h a *Planck*-állandó.

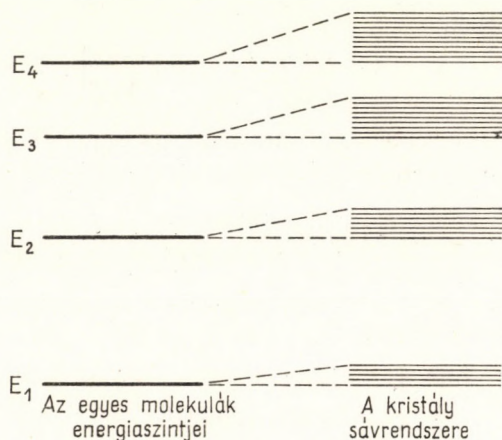
A 2.26 egyenlet alapján megállapítható, hogy mindazok az energiaértékek, amelyeknél

$$|\cos \mathbf{kz}| \geq 1,$$

tiltottak. A $|\cos \mathbf{kz}| = 1$ -nek megfelelő diszkontinuitásokra:

$$|\mathbf{k}| = \pm \frac{n\pi}{z}; \quad (n = 0, 1, 2, 3). \quad 2.27$$

Ez a feltétel a röntgensugarak diffrakciójánál ismeretes *Bragg*-feltételekkel analóg. Az elektron hullámelméletéből következik ez az analógia, hiszen az elektronhullám a röntgenhullámmal analóg módon szóródik a rácsponto-



2.3. ábra. Sávszerkezet szemléltetése

kon, és a kapott sötét-világos szóródási képnek a megengedett és tiltott energiasávok rendszere felel meg. Az energiasávokat az anyag fizikai szerkezete, a kristályrács szimmetriája szabja meg. A sávszerkezet kialakulását a legegyszerűbb egydimenziós esetben a 2.3. ábrán szemléltetjük. A kinetikus energia növekedésével a megengedett sávok szélessége nő, a tiltott sávoké csökken, azaz az elektron egyre szabadabbá válik.

Megjegyezzük, hogy energiasávokhoz nemcsak a szabadelektron-modell alapján jutunk, hanem úgy is, hogy az elektronokat az atomokhoz kötött állapotúnak gondoljuk. Ezt a megközelítést használva, a kristályban levő többi atom vagy ion hatását mint perturbációt vesszük figyelembe, amely feloldja az atomi energiaszintek degenerációját, és azokat sávokká szélesíti ki. Az eredmény ebben az esetben is ugyanaz: az anyagban megengedett és tiltott sávok váltakozó rendszere alakul ki. Az anyag hosszú távú periodicitása elvileg csak a szabadelektron-modellhez volna szükséges. A gyakorlatban azonban a kötött elektronok alapján végzett számítás reménytelenül bonyolult, ha nem definiálható az anyagban elemi cella vagy legalább pseudocella.

ELEKTRONOK ÉS LYUKAK

Tökéletesen betöltött sávban levő elektronokra külső elektromos tér egyáltalában nem hat, ilyen elektronoktól tehát vezetés nem származik. Ha azonban egy betöltött sávból hőhatás vagy egyéb gerjesztés hatására egy elektron egy nagyobb energiájú, nem betöltött sávba jut, akkor a tér hatására, annak irányában (x) v_x sebességgel mozogva j_x áramsűrűséget idéz elő. A betöltött sávból kiemelt elektron helye pozitív töltésű, ezt lyuknak nevezik. Ez a lyuk az eredetileg betöltött (A) sávban levő elektronokkal töltődik be, amelyek most már felvehetnek energiát a tértől. Az (A) sávban a lyukkalszomszédos elektronok $+x$ irányú mozgása miatt a lyuk $-x$ irányba tolódik el, mintegy önálló töltéshordozóként mozog. A teljes áramsűrűség:

$$j_x = -eN_e \sum_A v_x^A + eN_h \sum_B v_x^B, \quad 2.28$$

ahol N_e , N_h az elektronok, ill. lyukak koncentrációja, e a töltése.

Egyszerű esetben elektronok és lyukak mindig párosan keletkeznek. Ez tiszta félvezetőkristályokban valóban így van. A vegyértéksáv és a vezetési sáv között azonban szennyezett anyagban donor- vagy akceptor-szintek helyezkedhetnek el. A donorszintről kis energiaközléssel elektronokat lehet juttatni a vezetési sávba a nélkül, hogy lyukak képződnének. Az akceptor-szintről elektronokat lehet elvonni a közel fekvő vegyértéksávból, és így lyukakat létrehozni a nélkül, hogy a vezetési sávba elektronokat juttatnánk. Az első esetben n -típusú, a második esetben p -típusú vezetésről van szó, mindkét eset megvalósítható a gyakorlatban.

EFFEKTÍV TÖMEG

Említettük, hogy a szabadelektron-modell a kristályrács hatását úgy veszi figyelembe, hogy az a szabadelektront jellemző síkhullámot modulálja, és így a 2.9 egyenlettel leírt síkhullám helyett a 2.12 egyenlet szerinti Bloch-féle hullám felel meg az elektronnak. A modulált hullám már nem monokromatikus, mert a moduláló rezgések összetevőit is tartalmazza. Általános esetben a hullám különböző hullámvektorú síkhullámok eredőjeként áll elő. Ha a hullámszám egy bizonyos Δk hullámszám-tartományon belül folyamatosan változhat (egy energiasávnak megfelelően), akkor az eredő hullám (egydimenzióban):

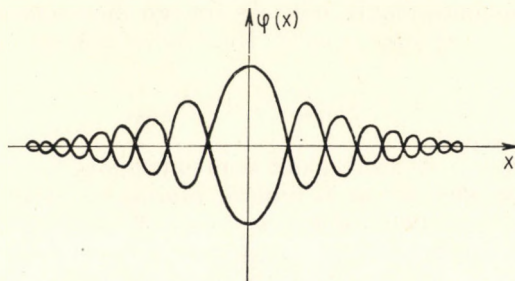
$$\begin{aligned} \varphi(x) &= \pm \int_{\mathbf{k}-\Delta \mathbf{k}}^{\mathbf{k}+\Delta \mathbf{k}} \exp \left\{ i \left(\mathbf{k}x - \frac{2\pi E}{h} t \right) \right\} d\mathbf{k} = \\ &= \pm 2A \frac{\sin \Delta \mathbf{k}x}{x} \exp \left\{ i \left(\mathbf{k}x - \frac{2\pi E}{h} t \right) \right\}. \end{aligned} \quad 2.29$$

Az így kialakuló hullámcsomagot a 2.4. ábrán szemléltetjük. A 2.29 egyenletből látható, hogy ez a csomag annál lokalizáltabb, minél kisebb a $\Delta \mathbf{k}$

sáv. Bizonyítható, hogy a hullámcsomag csoportsebessége, azaz az energia terjedési sebessége a klasszikus elektronsebességgel azonos [2.5]:

$$\mathbf{v} = \frac{2\pi}{h} \frac{dE}{d\mathbf{k}}. \quad 2.30$$

Ahhoz, hogy a hullámcsomag tömegét meghatározzuk, a sebesség idő szerinti deriváltját kell előállítanunk (a gyorsulást), és a *Newton*-féle mozgás-



2.4. ábra. Elektron hullámcsomag-reprezentációja

egyenlettel analóg módon definiálni a tömeget. Ha a hullámcsomagra \mathbf{F} erő hat (pl. elektromos erőtér $e\mathbf{E}$), akkor a mozgásegyenlet:

$$\mathbf{F} = \frac{h}{2\pi} \frac{d\mathbf{k}}{dt}. \quad 2.31$$

A gyorsulás:

$$\frac{d\mathbf{v}}{dt} = \frac{2\pi}{h} \frac{d}{dt} \left(\frac{dE}{d\mathbf{k}} \right) = \frac{4\pi^2}{h^2} \frac{d^2E}{d\mathbf{k}^2} \mathbf{F}. \quad 2.32$$

Az erő és gyorsulás közötti arányossági tényező az elektron effektív tömege, m^* , amelyre a 2.32 egyenlet szerint:

$$\frac{1}{m^*} = \frac{4\pi^2}{h^2} \frac{d^2E}{d\mathbf{k}^2}. \quad 2.33$$

A töltéshordozó tehetetlenségét jellemző effektív tömeg tehát a kristályrács szerkezetétől függ. Általános esetben nem is esik egybe a gyorsulás iránya az azt létrehozó erő irányával, az effektív tömeg tehát tulajdonképpen tenzor [2.5].

Analógia alapján belátható, hogy lyukak mozgásának leírására is hasonlóan definiálható effektív tömeg, amely nem szükségképpen egyezik meg az elektron effektív tömegével. Az elektronok és lyukak elektromos erőtérben való mozgásának leírásakor az effektív tömegeket rendszerint skaláris mennyiségnek tekintik.

RELAXÁCIÓS IDŐ

Külső elektromos tér hatására a fémekben vagy félvezetőkben levő szabad elektronok energiát nyernek, és így a tér irányában elmozdulnak. A kristályrácsponthoz vagy szennyezőcentrumokhoz szenvedett szóródás miatt azonban energiájukat csakhamar elvesztik. A tér hatására létrejövő gyorsulás és a szóródás miatti lassítás eredményeképpen létrejövő átlagsebesség és a gyorsított elektronok közepes élettartama szabja meg az anyag vezetőképességét. Külső elektromos tér nélkül a töltéshordozók egyensúlyi eloszlásban vannak. Ha a \mathbf{k} állapotú töltéshordozók lokális koncentrációját az \mathbf{r} helyvektorú pontban $f_k(\mathbf{r})$ -el jelöljük, akkor a töltéshordozó-diffúzió miatti változás:

$$\left(\frac{\partial f_k}{\partial t}\right)_{\text{diffúzió}} = -\mathbf{v}_k \frac{\partial f_k}{\partial \mathbf{r}}, \quad 2.34$$

ahol \mathbf{v}_k a \mathbf{k} állapotú töltéshordozó sebessége.

Külső elektromos tér hatására a töltéshordozók \mathbf{k} hullámvektora változik meg. A 2.31 mozgásegyenlet alapján:

$$\frac{\partial \mathbf{k}}{\partial t} = \frac{2\pi}{h} e_0 \mathbf{E}, \quad 2.35$$

ahol e_0 az elektron töltése, h a Planck-állandó, \mathbf{E} az elektromos térerősségvektor.

A tér hatására bekövetkező eloszlásváltozás:

$$\left[\frac{\partial f_k}{\partial t}\right]_{\text{tér}} = -\frac{\partial \mathbf{k}}{\partial t} \frac{\partial f_k}{\partial \mathbf{k}} = -\frac{2\pi e_0}{h} \mathbf{E} \frac{\partial f_k}{\partial \mathbf{k}}. \quad 2.36$$

A töltéshordozók szóródása miatti eloszlásváltozásra rugalmas szóródás esetén a következő egyenlet érvényes:

$$\left(\frac{\partial f_k}{\partial t}\right)_{\text{szóródás}} = \frac{1}{\tau} \delta f_k, \quad 2.37$$

ahol $\delta f_k = f_k - f_k^0$ és f_k^0 a külső hatások nélküli Fermi-eloszlásfüggvény, a τ állandót relaxációs időnek nevezik. A zavartalan Fermi-eloszláshoz képest bekövetkező változás:

$$\delta f_k(t) = f_k(0) \exp\left(-\frac{t}{\tau}\right); \quad 2.38$$

τ tehát az elektromos térrel (vagy más módon) megzavart töltéshordozó rendszer egyensúlyának visszaállítását jellemzi a tér kikapcsolása után. Ha az elektronok átlagos sebessége a tér irányában v , akkor

$$L = \tau v \quad 2.39$$

a töltéshordozók átlagos szabad úthosszát adja meg.

VEZETŐKÉPESSÉG

Az elektromos vezetőképesség a definíció szerint az áramsűrűség és az elektromos térerősség hányadosa:

$$\sigma = \frac{j}{\mathcal{E}}.$$

Az áramsűrűség a töltéshordozók koncentrációjával és átlagos sebességével van kapcsolatban, ezért:

$$\sigma = e_0 \left(N_e \frac{v_e}{\mathcal{E}} + N_h \frac{v_h}{\mathcal{E}} \right), \quad 2.40$$

ahol e_0 az elektron töltése; N_e , N_h az elektronok, ill. lyukak koncentrációja; v_e , v_h a sebessége; \mathcal{E} az elektromos térerősség. A sebességek és a térerősség hányadosát *mozgékonyiságnak* nevezik.

Elektronokra:

$$\mu_e = \frac{v_e}{\mathcal{E}}.$$

Lyukakra:

$$\mu_h = \frac{v_h}{\mathcal{E}}.$$

A mozgékonyiságot eszerint cm^2/Vs egységekben mérik. Az elektronok, ill. lyukak mozgási átlagsebességének a tér irányába eső összetevőinek értékét a megfelelő effektív tömegek és a relaxációs idők szabják meg:

$$v_e \sim \frac{e_0 \mathcal{E}}{m_e^*} \tau_e$$

és

$$v_h \sim \frac{e_0 \mathcal{E}}{m_h^*} \tau_h.$$

A mozgékonyiságok tehát az effektív tömegektől és a relaxációs időtől, ill. a szabad úthossztól függenek:

$$\mu = \frac{e_0 \tau}{m^*}. \quad 2.43$$

A vezetőképesség általánosan a töltéshordozók koncentrációjával és mozgékonyiságával fejezhető ki:

$$\sigma = e_0 (N_e \mu_e + N_h \mu_h). \quad 2.44$$

A töltéshordozók koncentrációjára a nem degenerált esetben, azaz ha N_e és N_h a kT -hez viszonyítva nagy, a *Boltzmann*-statisztika szerint:

$$N_e = 2 \left[\frac{2 m_e^* kT}{h^2} \right]^{3/2} \exp \left[\frac{E_F - E_g}{kT} \right]$$

és

$$N_h = 2 \left[\frac{2 m_h^* kT}{h^2} \right]^{3/2} \exp \left[-\frac{E_F}{kT} \right]. \quad 2.45$$

Itt m_e^* és m_h^* az elektron, ill. a lyuk effektív tömege; E_F a Fermi-energia; E_g a vegyértéksávot és vezetési sávot elválasztó energiahézag; k a Boltzmann-állandó; T a hőmérséklet; h a Planck-állandó.

Ha szennyeződési vezetés nincs, az elektronok és lyukak koncentrációja egyenlő: $N_e = N_h$. A vezetőképesség tehát abban az esetben, ha $kT \ll E_g$, a következő alakban adható meg:

$$\sigma = 2 e_0 \left[\frac{2 \pi kT}{h^2} \right]^{3/2} (m_e^* m_h^*)^{3/4} (\mu_e + \mu_h) \exp \left[- \frac{E_g}{2 kT} \right]. \quad 2.46$$

A vezetőképességnek ez a kifejezése közelítőleg megegyezik a tapasztalati 1.4 egyenlettel, a kísérleti görbék alapján kapott E_0 aktiválási energia pedig a vezetési sáv és a vegyértéksáv közötti energiahézaggal.

Látható, hogy a 2.46 egyenlet nem egyezik meg pontosan a kísérleti 1.4 Arrhenius-összefüggéssel, mert a pre-exponenciális tényező is függ a hőmérséklettől. Ha azonban az E_g aktiválási energia nem túlságosan kicsiny, akkor a pre-exponenciális tényező hőmérsékletfüggése az exponenciálishoz képest jelentéktelen, és így $\ln \sigma \sim 1/T$ összefüggése egyenest ad.

A klasszikus félvezetőanyagokra és fémekre kidolgozott elmélet alapjait és definícióit szerves anyagokra is átviszik, a relaxációs időt, szabad úthosszat, mozgékonytságot és effektív tömeget a fent vázolt elvek szerint használják még akkor is, ha a szerves anyagok és különösen a műanyagok rendezettségének hiánya megakadályozza a szabadelektron-modell alkalmazását. Egyes általános következtetések mindenesetre műanyagokra is igazak.

A 2.46 összefüggés alapján a vezetés hőmérsékletfüggésére várt Arrhenius-összefüggés (vö. 1.4 egyenlettel) valóban műanyag félvezetőkre is teljesül. A vegyértéksáv és a vezetési sáv – sajnos – műanyagokban nem definiálható egyértelműen. Egy klasszikus szerves félvezető kristály, pl. a germánium, egyetlen kovalens kötésű molekulának tekinthető, az egyes atomokhoz tartozó vegyértékelektronok között igen erős kölcsönhatás van. Láttuk, hogy műanyag félvezetőkben is létezhet hasonló kölcsönhatás (pl. az ekakonjugált polimerekben), de semmiképpen sem egész kristályra kiterjedő makroszkópos mértékben. Ha a mikroszkópos méretű rendezettséget tekintjük, akkor az energiaszint-rendszer alapján a rubikonjugált polimereket a szerves félvezetőkhez, az ekakonjugált polimereket pedig a fémekhez kell hasonlítanunk. A rubikonjugált polimerekben még végtelen szénatomszám esetén is van energiahézag a legfelső betöltött és a legalsó üres energiaszint között, míg ekakonjugált esetben ilyen energiahézag nincs.

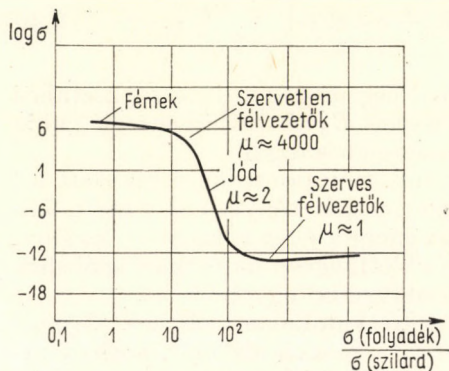
A konjugáció határoaltsága miatt a klasszikus félvezetőknél jól bevált, fent vázolt elektron–lyuk vezetési koncepció sem alkalmazható pontosan. Lyuknak ugyanis az egész anyagra (kristályra) kiterjedő vegyértéksávból kiemelt elektron helyét tekintik; ilyen vegyértéksáv azonban műanyag félvezetőkben nincs. Ha egy konjugált molekulából egy π -elektront kiemeltünk, pozitív ion marad vissza. A pozitív töltés (lyuk) csak a molekulán belül van „szabad” mozgékony állapotban, a molekulák vagy konjugált domének közötti átadódáshoz külön energiabefektetés szükséges.

Polimerek vezetési tulajdonságainak leírására a klasszikus félvezetőknél jól bevált szabadelektron-moddal még csak néhány, kezdeti próbálkozás van. Kis molekulájú vegyületekben, molekulakristályokban már jobb lehetőségek vannak, mert a kristályok szerkezete jobban ismert, mint a polimereké. A számítások azt mutatják, hogy molekulakristályokban az energiasávok szélessége a kovalens kötésű félvezetőkristályokhoz képest

igen kicsiny. A sávszerkezet alapján számított vezetőképesség-nagyságrendek lényegesen kisebbek, mint a mért értékek.

Polimerek esetén csak olyan esetekben van remény a számítások elvégzésére, ha a szerkezet legalábbis közelítőleg periodikus, azaz definiálható egy elemi cella vagy pszeudo-cella. Ilyen számításokat végzett pl. LADIK JÁNOS dezoxiribonukleinsavra, és a kísérleti eredményekkel elég jó egyezést kapott [2.6].

A sávmodell alkalmazásának a szerkezet aperiodikussága mellett egy másik nagy akadálya is van. Műanyag félvezetőkben ugyanis a mérések szerint a töltéshordozók mozgékony-sága igen kicsiny, $< 1 \text{ cm}^2/\text{Vs}$, míg



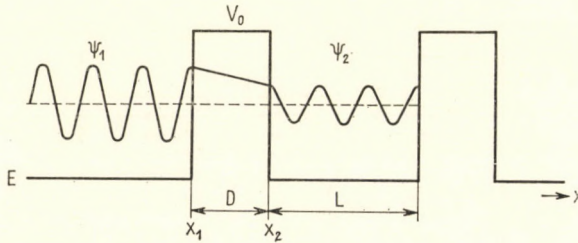
2.5. ábra. Különböző félvezető anyagok cseppfolyós és szilárd állapotban mért vezetőképességének összehasonlítása; POHL [2.4] után

klasszikus félvezetőkben a több ezer cm^2/Vs -ot is eléri. Az elektronok szabad úthossza azonban már $100 \text{ cm}^2/\text{Vs}$ mozgékony-ság értékénél eléri az elektron *de Broglie*-hullámhosszát, és kb. $5 \text{ cm}^2/\text{Vs}$ értéknél a rácsállandók 10^{-8} cm -es nagyságrendjét (l. a 2.7 kifejezést). Ilyen esetekben a fent vázolt statisztikus megközelítési mód használhatatlan.

Érdekes eredményt ad a fémek és félvezetők cseppfolyós és szilárd állapotban mért vezetőképességének összehasonlítása. A meglehetősen kevés kísérleti adatból is megállapítható, hogy a fémek vezetőképessége cseppfolyós állapotban kisebb, mint szilárd állapotban: ez a szabadelektronmodell alapján várható is. A félvezető anyagok viszont cseppfolyós állapotban vezetnek jobban, mint szilárd állapotban. A klasszikus germánium ($\mu \approx 4000$) vezetőképessége az olvadásponton szilárd állapotban $8 \cdot 10^{+2}$, folyékony állapotban $1,6 \cdot 10^{+4} \text{ ohm}^{-1}\text{cm}^{-1}$. A 2.5. ábrán a vezetőképesség nagyságrendjét ábrázoltuk a cseppfolyós és szilárd állapotban mért vezetőképességek viszonyának függvényében. Látható, hogy a mozgékony-ság és a vezetőképesség csökkenésével ez az arány egyre növekszik. Feltételezhető tehát, hogy a kis mozgékony-ságú anyagokban a vezetés mechanizmusa lényegesen, minőségileg különbözik a fémek és a nagy mozgékony-ságú félvezető anyagok vezetési mechanizmusától. Megjegyzendő, hogy a félvezető polimerek zömét kitevő ekakonjugált rendszerek a 2.5. ábrán nem szerepelnek, mert azokat nem lehet megömlasztani.

2.3. VEZETÉS ALAGÚT-EFFEKTUSSAL

Az előbbiekből kitűnik, hogy műanyag félvezetőkben vezetési sávok feltételezése csak mikro méretekben, doménekből lehetséges, hosszú távú rendezettség nem valósítható meg. Vezetési sávok helyett ELEY és PARFITT [2.7] egyszerű mechanizmust tételzett fel a vezetési tulajdonságok szemikvantitatív leírására. A modell szerint az egyes molekulák, vagy a π -elektronok delokalizációs tartományának megfelelő domének egymástól a



2.6. ábra. Áthatolás négyzetes potenciálgáton

π -elektronok energiájához képest igen magas potenciálgáttal vannak elválasztva. A potenciálgát alakja nem ismeretes, a becslésekhez első közelítésként négyzög alakú gátakat tételtek fel.

Könnyen bizonyítható [2.5], hogy a szabad elektronhullám saját energiájánál lényegesen nagyobb energiájú potenciálgáton is áthaladhat. Az áthatolás valószínűsége, azaz az elektronsűrűség a tetszőleges alakú $V(x)$ potenciálgát után a következő:

$$P = \exp \left\{ -2 \int_{x_1}^{x_2} (V - E)^{1/2} dx \right\}. \quad 2.47$$

$V(x) = V_0$ állandó esetén:

$$P = \exp \left\{ -2 (V_0 - E)^{1/2} D \right\}. \quad 2.48$$

Az áthaladást a 2.6. ábrán szemléltetjük, $\psi_1 E_1$, $\psi_2 E_2$ az elektron hullámfüggvénye és energiája a potenciálgát előtti, ill. utáni tartományban, V_0 a gát magassága, D a gát szélessége.

A modell szerint a vezetés a következő lépésekre bontható.

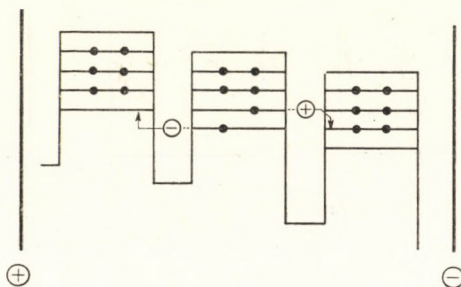
1. A műanyagra rákapcsolt elektromos tér deformálja a delokalizációs tartományokat elválasztó potenciálgátakat. Lineáris elektromos térerősségváltozást feltételezve, a tér irányában az egyes potenciálfalak magassága lineárisan változik. A jelenséget a 2.7. ábrán szemléltetjük.

2. A hőenergia hatására a π -elektronok egy része gerjesztődik, a gerjesztett elektronok áthatolási valószínűsége a 2.47 egyenlet alapján jelentősen megnő. Az elektron áthatolása után visszamaradó elektronhiány pozitív töltésként hat.

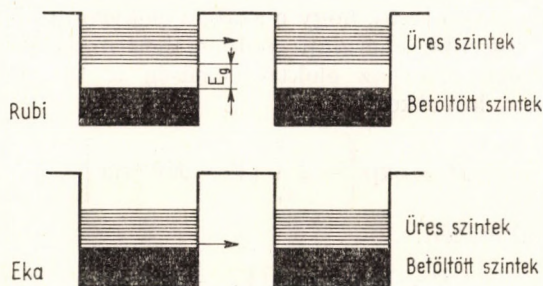
3. Az elektronok folyamatos átadása az egyes delokalizációs tartományok között együtt jár a pozitív töltésű centrumok, lyukak, ellentétes irányú vándorlásával.

Látható, hogy ez a modell igen hasonló a sávmodellhez, de olyan esetekben is alkalmazható, ha a rendszerben nincs kristályos rend, és az egyes molekulák vagy delokalizációs tartományok közötti kölcsönhatás kicsiny.

A modellt az ekakonjugált és rubikonjugált polimerekben feltételezett doménekre kiterjesztve a 2.8. ábrán közölt képet alakíthatjuk ki. Ha ugyan-



2.7. ábra. Külső elektromos tér hatása potenciálgát-rendszerre; ELEY [2.7] után



2.8. ábra. Alagút-effektus rubi- és ekakonjugált műanyag félvezetőkben

is a konjugációs domének elég nagy méretűek, akkor azokon belül alkalmazható a szabadelektron-modell, egy ilyen doménen belül definiálható vegyértéksáv és vezetési sáv. Az egyes domének között ható potenciálgáton azonban az elektronoknak át kell jutniok. Ezért a vezetéshez még akkor is szükség van aktiválási energiára, ha a vezetési sáv és a vegyértéksáv között a doménekben nincs energiahézag.

Az alagút-effektus-modell finomítására a következő lehetőségek vannak.

a) A potenciálgátak alakjára a valósághoz közelebb eső feltételezés. D. D. ELEY [2.7] háromszög alakú potenciálgátakat feltételezve a kísérlettel már elég jól egyező eredményeket ért el.

b) A potenciálgátak a valóságban nem tekinthetők mozdulatlanoknak. A gátak szélessége a rácsrezgések (fononok) miatt periodikusan váltakozik. Ez a hatás az átadódó elektronok koncentrációját közvetlenül befolyásolja. Ilyen számításokat KELLER és RAST végeztek [2.8].

c) Az első közelítések az egyes konjugációs tartományok közötti kölcsönhatásokat egyáltalában nem vették figyelembe, bár ilyen kölcsönhatások nyilvánvalóan léteznek.

A modell mennyiségi tárgyalására példaképpen KELLER és RAST számításait közöljük vázlatosan. Az egyszerűség kedvéért egydimenziós, négy-szögletes potenciálgátakat tételeznek fel. Külső feszültség jelenlétében a gátak potenciális energiája:

$$V(x) = V_0 \pm e_0 \mathcal{E}, \quad 2.49$$

ahol V_0 a gát potenciálja (magassága) külső elektromos tér nélkül, \mathcal{E} a külső elektromos tér, e_0 az elektron töltése, x a távolság. A \pm jelzés arra vonatkozik, hogy az elektron a tér irányába, ill. azzal ellentétesen mozog. A 2.49 kifejezés a 2.7. ábrán szemléltetett eset matematikai formája.

A potenciálfalon áthaladó hullám φ_0 amplitúdójára a következő kifejezés érvényes:

$$\varphi_0^2 = \exp \left\{ \frac{2\pi}{h} \int_0^D (2 m_e [V(x) - E])^{1/2} dx \right\}, \quad 2.50$$

ahol h a Planck-állandó, m_e az elektron tömege, E az energiája, $V(x)$ a potenciálgátak magassága.

A 2.47 egyenletet figyelembe véve, egyszerűsítések után, a tér irányában az elektronátadás valószínűségére a következő kifejezést kapjuk:

$$p = 2\pi \frac{e_0 \mathcal{E} D^2}{h} \left(\frac{2 m_e}{V_0 - E} \right)^{1/2} \exp \left\{ - \frac{4\pi D}{h} [2 m_e (V_0 - E)]^{1/2} \right\}; \quad 2.51$$

itt D a potenciálgát szélessége, m_e az elektron tömege, h a Planck-állandó, V_0 a potenciálgát magassága elektromos tér nélkül, E az elektronok energiája. Ez a valószínűség a tér irányába eső és az ellenkező irányú áthatolások különbségeként adódott.

Ha a potenciálvölgy szélessége L , akkor az egyik potenciálgátat elérő elektronok ütközésének gyakorisága (frekvenciája):

$$\nu = \frac{1}{2L} \left(\frac{2E}{m_e} \right)^{1/2}. \quad 2.52$$

Az áthaladó elektronok időegységre eső száma $p\nu$, a mozgékonyaság tehát:

$$\mu = \frac{p\nu(D+L)^2}{\mathcal{E}D}. \quad 2.53$$

Ezt figyelembe véve a 2.30 és 2.31 egyenletek felhasználásával a mozgékonyásra a következő kifejezést kapjuk [2.8]:

$$\mu = \frac{2\pi e_0}{h} \left[\frac{E}{V_0 - E} \right]^{1/2} \frac{D}{L} (D + L)^2 \exp \left\{ - \frac{4\pi D}{h} [2m_e(V_0 - E)]^{1/2} \right\}. \quad 2.54$$

Itt e_0 az elektron töltése, m_e a tömege, h a Planck-állandó, E az elektron energiája, V_0 a potenciálgát magassága, D a szélessége, L a potenciálvölgy szélessége.

Ezenkívül azonban még egyéb hőmérsékleti hatásokat is figyelembe kell venni; a potenciálgát a hőmérséklet növekedésével egyszerűen kitágul, és a szélesség a rácsrezgések miatt harmonikus rezgő mozgást végez:

$$D = D_0 + \left(\frac{2kT}{K} \right)^{1/2} \sin \omega t, \quad 2.55$$

ahol ω a rezgés körfrekvenciája, K a rezgést létrehozó harmonikus erő állandója, t az idő, D_0 a potenciálgát szélességének középértéke.

A 2.51 és 2.55 egyenletek alapján a mozgékonyosság időbeli átlagértéke kiszámítható. Jó közelítéssel a következő eredmény adódik:

$$\langle \mu \rangle = \mu_0 \left(1 + F \frac{kT}{K} \right), \quad 2.56$$

ahol az F függvényben a $V - E$ energiakülönbség és a potenciálgát alakját megszabó tényezők szerepelnek:

$$F = \frac{k}{D_0(D_0 + L)} \alpha \left[\frac{D_0 + L}{D_0} \right] \left[\frac{\alpha}{2} - 1 - \frac{2D_0}{D_0 + L} \right] + \left[2 + \frac{D_0}{D_0 + L} \right],$$

ahol

$$\alpha = \frac{4\pi D_0}{h} [2m_e(V - E)]^{1/2}.$$

Nem túlságosan széles hőmérséklettartományban tehát, ahol $V - E$ nem függ erősen a hőmérséklettől, a mozgékonyosság a hőmérsékletnek lineáris függvénye. Azt, hogy a mozgékonyosság növekszik vagy csökken-e a hőmérséklettel, az F függvény előjele, azaz a potenciálgát adatai szabják meg. A modellt antracénkristályra számították ki részletesen, s a kapott mozgékonyosság-nagyságrendek és a hőmérsékletfüggés jellege valóban megfelelt a kísérleteknek. Antracénben ugyanis R. G. KEPLERnek impulzusos fotovezetési módszerrel sikerült az elektronok és lyukak mozgékonyosságát közvetlenül, igen pontosan meghatározni, és a hőmérsékletfüggést is megmérni [2.9].

A modell további finomítása az egyes tartományok közötti kölcsönhatások figyelembevételével lehetséges. Ha két egymás utáni potenciálvölgyben egy-egy elektront tekintünk φ_1 , ill. φ_2 sajátállapotban, akkor az együt-

test a következő szimmetrikus és antiszimmetrikus sajátfüggvénnyel lehet leírni [2.10]:

$$\psi_S = \frac{1}{\sqrt{2}}(\varphi_1 + \varphi_2)$$

és

$$\psi_A = \frac{1}{\sqrt{2}}(\varphi_1 - \varphi_2).$$

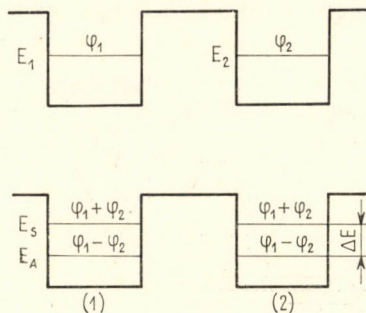
2.57

A kölcsönhatás az egyes elektronok (degenerált) E_1 és E_2 energiaszintjeit $\Delta E = E_A - E_S$ értékkel felhasítja (2.9. ábra). Az energiafelhasadás [2.10]:

$$\Delta E = \frac{\hbar}{2\pi L} \left[\frac{2E}{m_e} \right]^{1/2} \varphi_0^2, \quad 2.58$$

ahol φ_0 a potenciálfalon áthaladó hullámnak a 2.50 egyenlettel kifejezett amplitúdója, L a potenciálvölgy szélessége, E az elektron energiája, m_e a tömege.

Ez a tárgyalási mód lehetőséget ad arra, hogy amorf vagy csak mikroszkópos rendezettségű anyagokban is definiáljunk vezetési sávokat. A közvetlen szomszédok kölcsönhatásait figyelembe véve általában természetesen keskeny sáv szélességek adódnak, ami kis vezetőképességgel jár együtt. Ez a helyzet a kis molekulás szerves molekulakristályokban, ha nincs töltésátadó komplex kölcsönhatás. Rubi- és ekakonjugált polimerekben a helyzetnek jobbnak kellene lennie, de ezekre eddig még számításokat nem végeztek.



2.9. ábra. Az energiaszintek felhasadása potenciálvölgyek közötti kölcsönhatáskor

2.4. VEZETÉS TÖLTÉSUGRÁSOKKAL (HOPPING)

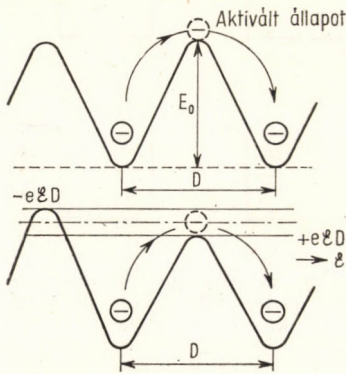
A klasszikus félvezetőknél jól bevált sávmodell alkalmazása — mint a 2.2. pontban említettük — műanyagok esetén nagy nehézségekbe ütközik, mert a műanyagok nem periodikus rendszerek, és mert a töltéshordozók mozgékonyasága bennük olyan kicsiny, hogy az elektronok szabad úthossza a kristályrácsállandó nagyságrendjébe esik. Az alagút-effektus-modellnél (2.3. pont) nincs ilyen nehézség, de a töltéshordozók koncentrációjára a modell szerint kapott értékek rendszerint túlságosan kicsik. A kísérletek alapján úgy látszik, hogy műanyagokban a vezetést a klasszikus félvezetőknél nagyobb koncentrációjú, de kisebb mozgékonyaságú töltéshordozók okozzák. A jelenlegi elméletekkel nem lehet pontosan értelmezni, hogyan képződhettek ezek a töltéshordozók ilyen nagy számmal.

A hopping-modell tulajdonképpen ionos jellegű vezetést tételez fel az anyagban. Az ionok azonban nem diffundálnak át az anyagon, hanem töltésüket statisztikusan átadják a szomszédos molekuláknak, de nem alagút-

effektussal, hanem aktivált közbenső állapotokon való ugrásokkal. A műanyagban – feltételezés szerint – viszonylag nagy szabad-töltés-koncentráció van. Ezek a töltések (ionok) a környezetük által megszabott potenciáltérben vannak fogva, s külső elektromos tér nélkül statisztikus helyzetváltozásuk minden irányban egyenlően valószínű. Az elektromos tér ezt a statisztikát változtatja meg. Ha az átugrások átlagos frekvenciája ν_H és a külső elektromos tér irányába eső, ill. azzal ellentétes átugrások valószínűsége, p_+ , ill. p_- , a vezetőképesség:

$$\sigma = \alpha e_0 n d (\nu_+ p_+ - \nu_- p_-), \quad 2.59$$

ahol n a töltéshordozó-koncentráció, d a molekulák távolsága, α egy irányfüggést leíró tényező, e_0 az elektron töltése, ν_+ és ν_- az ugrások átlagos frekvenciája a tér irányában és azzal ellentétesen.



2.10. ábra. Töltésugrások szemléltetése

elektron töltése, és

$$\nu_+ = \nu_0 \exp\left(\frac{e_0 \mathcal{E} D}{2 k T}\right), \quad 2.60$$

az ellentétes irányban:

$$\nu_- = \nu_0 \exp\left(-\frac{e_0 \mathcal{E} D}{2 k T}\right). \quad 2.61$$

Itt \mathcal{E} a külső térerősség, k a Boltzmann-állandó, D a potenciálgát szélessége, e_0 az

ahol h a Planck-állandó, ν_v a potenciálgát vibrációs frekvenciája az elektromos térre merőleges irányban, V_0 a potenciálgát magassága, γ az ion körüli üres helyek száma.

A nettó átugrásokból számolható mozgékonyság a 2.60, 2.61 és 2.62 egyenletek alapján, egyszerűsítések után a következő:

$$\mu_{\text{hopping}} = e D^2 \frac{\gamma (k T)^2}{h^3 \nu_v^2} \exp\left(-\frac{V_0}{k T}\right), \quad 2.63$$

ahol e az elektron töltése, γ az ion körüli üres rácshelyek száma, $k T$ a hőenergia, h a Planck-állandó, ν_v a potenciálgát vibrációs frekvenciája, V_0 a potenciálgát magassága, D a szélessége.

EXCITONOK

Az eddigiekből csak azok az egyébként is természetes következtetések vonhatók le, hogy ha a műanyagban nagy koncentrációban stabilis töltések (ionok) vannak, akkor az elektromos tér által anizotróppá tett statisztikus mozgásukból elektromos vezetőképesség származik. Kérdés, hogyan kerülnek ilyen ionok semleges molekulákból álló műanyagokba?

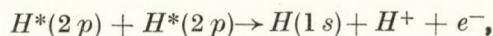
A válasz a szilárd testek elméletében jól ismert excitonok hatásában rejlik. Szilárd testben ugyanis az egyes molekulák gerjesztése a molekulák közötti erős kölcsönhatás miatt nem lokalizálódik az egyes molekulákra. Az egyes molekulák gerjesztett állapotai helyett azok kombinációjával képzett kollektív gerjesztési állapotok (excitonállapotok) alakulnak ki. Szemléletesen: egy molekulával közölt gerjesztési energia hullám alakjában (excitonhullám) terjed tova az anyagban. Ha a molekulák közötti kölcsönhatás energiája E_k , akkor a gerjesztett állapot átadódásának időegységre eső valószínűsége:

$$p_k \sim \frac{h}{E_k}, \quad 2.64$$

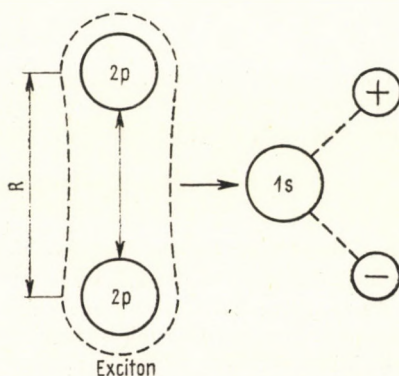
ahol h a Planck-állandó.

Könnyen belátható, hogy szilárd anyagban mindig van elegendő nagy kölcsönhatás ahhoz, hogy a gerjesztési energia szétszóródjék az anyagban, azaz excitonállapotok legyenek jelen. Az excitonok jelenléte egymagában csak az anyag dielektromos tulajdonságait, polarizálhatóságát szabja meg; ezzel a következő fejezetben foglalkozunk. Az excitonoknak egymással és a kristályrács akusztikus rezgéseivel, a fononokkal való kölcsönhatása során azonban szabad töltések keletkezhetnek, s ezek a vezetési tulajdonságokat határozzák meg. A hopping-modell egyik alapfeltevése, hogy a hőenergiából származó gerjesztési energia egy része a félvezető műanyagban excitonok alakjában van jelen, és ezekből az excitonokból folyamatosan töltéshordozók (ionok, elektronok) képződnek. Erre az excitonok elmélete [2.11] többféle lehetőséget ad, itt csupán egyet, az exciton—exciton kölcsönhatást említjük meg a lehetőségek szemléltetésére.

Szinglett exciton—exciton kölcsönhatás szemléltetésére tekintsünk két $2p$ szintre gerjesztett hidrogénatomot egymástól R távolságra. Ha a két atom között dipólus—dipólus kölcsönhatás van, de számottevő cserélődési kölcsönhatás nincs, azaz R elég nagy, az atomok nem alkotnak molekulát, a következő reakcióra van lehetőség [2.11]:



itt $H^*(2p)$ a $2p$ szintre gerjesztett állapotot, $H(1s)$ az $1s$ alapállapotot jelzi (2.11. ábra).



2.11. ábra. Hidrogénatomok excitonállapotjának disszociációja

Egy hipotetikus kristályrácsba képzelve a hidrogénatomokat ez a reakció két szinglett ($2p$) exciton találkozásának fogható fel: az excitonhullámok találkozásakor egy töltéshordozó pár, pozitív hidrogénion és elektron képződik. A reakció sebességi állandója, tetragonális rácsot feltételezve:

$$P_H(\text{exc}-\text{exc}) = \frac{8 \cdot 10^{16}}{R},$$

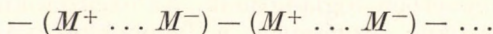
ahol R az atomok közötti távolság atomi egységekben mérve. $R = 10$ esetén $P_H \approx 10^{11} \text{ cm}^3\text{s}^{-1}$ adódik. Egy valóságos molekulakristályra (antracén) CHOI és RICE [2.12] számítása szerint az exciton—exciton kölcsönhatás sebességi állandója:

$$v_{\text{antracén}}(\text{exc}-\text{exc}) = 2,6 \cdot 10^{-12} \text{ cm}^3\text{s}^{-1}.$$

Ez az érték a kísérleti adatokkal (fotovezetés; [2.9]) jól egyezik ($5 \cdot 10^{-12} \text{ cm}^3\text{s}^{-1}$).

Mind elméleti megfontolások, mind pedig kísérleti adatok alapján feltehető tehát, hogy műanyagokban is képződhet egy bizonyos koncentrációjú töltéshordozó exciton—exciton kölcsönhatás (reakció) útján.

A fent vázolt exciton—exciton reakció megfordítható. Pozitív és negatív töltéshordozók találkozásakor gerjesztett állapot, azaz exciton keletkezik. Polimerekre alkalmazva ezt a képet egy gerjesztett láncot pozitív és negatív töltésű egységekből felépítettnek gondolhatunk:



A gerjesztési energia hatására tehát folyamatosan képződnek és tűnnek el töltéshordozók, s a polimermolekulák vagy szegmensek szimmetriája, felépítése szerint nettó töltések jelenhetnek meg. A legegyszerűbb szimmetrikus eset:



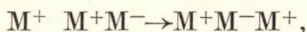
ennek természetesen nincs eredő töltése.

Az aszimmetrikus esetben:



a töltéshordozók különválnak, és bizonyos ideig stabilizálódnak [2.3].

Az excitonok nemcsak egymással, hanem a többé-kevésbé stabilizálódott ionokkal is reagálhatnak, ion—exciton komplexeket képezve:



Ez a lehetőség erősen csökkenti az ionok létrehozásához szükséges aktíválási energiát ($0,4 \dots 1,5 \text{ eV}$).

Az exciton—ion mechanizmus elvi lehetőséget ad annak értelmezésére, hogy az igen kis mozgékonyágú ($< 1 \text{ V/cm}^2\text{s}$) töltéshordozók hogyan lehetnek jelen félvezetőkben a vezetőképességnek megfelelő igen nagy koncentrációban. Az előbbieket alapján világos, hogy a töltéshordozók keletkezéséhez a modell szerint az ionizációs energiáknál lényegesen kisebb gerjesztési

energiák is elegendők, ha a kölcsönhatás a molekulák között elég nagy. A modell szerint a műanyagban a hőenergia hatására az exciton—exciton, exciton—ion és egyéb kölcsönhatások útján igen sok, többé-kevésbé elkülönített ionpár képződik. Ez egyrészt a hopping-mechanizmus útján az anyag vezetőképességét növeli meg, másrészt pedig az ionpárok dipólus-polarizációja útján az anyag komplex dielektromos tényezőjére hat. Ennek alapján polimerekben a nagyfrekvenciás vezetőképességnek mindig nagyobb-nak kell lennie az egyenáramon mért vezetőképességénél. A hopping-modell alapján számított frekvenciafüggés a következő alakú [2.4]:

$$\sigma_{\text{hop}}^{(\omega)} \approx \frac{N e_0}{\mathcal{E}} \sum_{i=1}^N \langle x_i \rangle (\Delta p_i)_{t=\infty} \frac{\omega^2 \tau_i^2}{\tau_i (1 + \omega^2 \tau_i^2)}, \quad 2.65$$

ahol N a töltéshordozók koncentrációja, e_0 az elektron töltése, \mathcal{E} az elektromos térerősség, $\langle x_i \rangle$ az i -edik töltéshordozó elektromos tér irányába eső koordinátája, Δp_i az i -edik állapot elfoglalási valószínűségétől való eltérés, ω a mérési körfrekvencia, τ_i az i -edik töltéshordozó élettartamát meghatározó relaxációs idő, amelyre:

$$\frac{dp_i}{dt} = \frac{d}{dt} (\Delta p_i) = \frac{\Delta p_i}{\tau}. \quad 2.66$$

A 2.65 egyenletből látható, hogy a hopping-modell alapján a vezetőképességnek a frekvencia növelésével nőnie kell; ezt az eddigi, kevés számú kísérleti adat alátámasztja.

A sávmodell alapján számított frekvenciafüggés a következő [2.4]:

$$\sigma_{\text{sáv}}(\omega) = \frac{N e_0}{\mathcal{E}} \sum_i \langle v_i \rangle (\Delta p_i)_{t=\infty} \left[\frac{1}{1 + \omega^2 \tau} \right], \quad 2.67$$

ahol $\langle v_i \rangle$ az i -edik töltéshordozó sebességének a tér irányába eső összetevője.

Látható, hogy a sávmodell alapján a vezetőképességnek a frekvencia növelésekor csökkenie kellene. Az eddigi kísérleti adatok alapján úgy látszik, hogy ez nem teljesül. A 4. fejezetben azonban kitérünk arra, hogy különböző egyéb dipólus-polarizációs jelenségek miatt a vezetőképesség frekvenciafüggésének megmérése nem könnyű feladat, és eddig még csak igen kevés kísérleti adat áll rendelkezésre.

2.5. TÉRTÖLTÉSSEL KORLÁTOZOTT VEZETÉS

Az eddig tárgyalt vezetési modellek azon a feltételen alapulnak, hogy az elektromos vezetést okozó töltéshordozók az anyagban magában keletkeznek, és nem az elektródokból kerülnek be. Ez a feltétel nyilvánvalóan csak akkor teljesül, ha a töltéshordozók mozgékony állapotba hozásához, aktiválásához szükséges energia nem túlságosan nagy a hőenergiához képest. A legtöbb szigetelő műanyagban ez a feltétel nem teljesül, a mért vezetőképesség

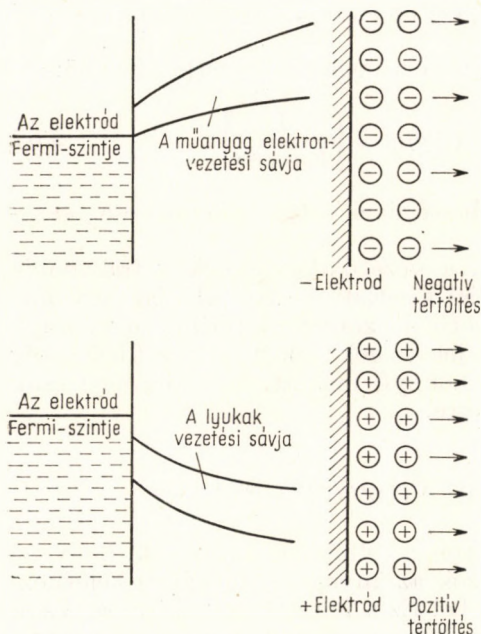
képességet tehát nagyrészt nem az anyagban keletkező, hanem az elektródokból nyert töltéshordozók okozzák. Az ilyen műanyagok vezetési tulajdonságait természetesen egészen más elméleti módszerrel kell értelmezni, mint a többieket. Az elektród anyaga természetesen igen lényeges. Kísérleti adatok szerint az elektród megfelelő megválasztásával elektronokat vagy lyukakat lehet a szigetelőanyagba juttatni. Ha az elektród kilépési munkája, ill. *Fermi*-energiaszintje, kisebb, mint a szigetelőanyagé, elektronok, ha nagyobb, akkor lyukak kerülnek a szigetelőanyagba. Az elektród rendszerint fém vagy elektrolit, a töltéshordozók száma tehát elég nagy ahhoz, hogy telítési jelenség ne lépjen fel. A helyzet az elektronsövek katódemissziójához hasonló, azzal a különbséggel, hogy itt a pozitív elektródból lyukak emissziója is lehetséges.

OHMikus ELEKTRÓDOK

Első közelítésben tegyük fel, hogy a műanyagban az adott hőmérséklet-tartományban egyáltalában nem aktiválódnak töltéshordozók, a vezetőképességet kizárólag az elektródokból emittált töltéshordozók okozzák. Ez a közelítés alacsony hőmérsékleten és kis térerősség-értékeknél a legtöbb szigetelő műanyagra megengedhető. Az izzó katódhoz hasonlóan az elektród felülete mentén a szigetelőanyagban töltésfelhő, ún. tértöltés alakul ki. Az elektródot ohmikusnak nevezik, ha ez a tértöltéssűrűség $n(0)$

sokkal nagyobb, mint a szigetelőanyagban levő átlagos sűrűség, $\langle n \rangle$;

$$n(0) \gg \langle n \rangle .$$



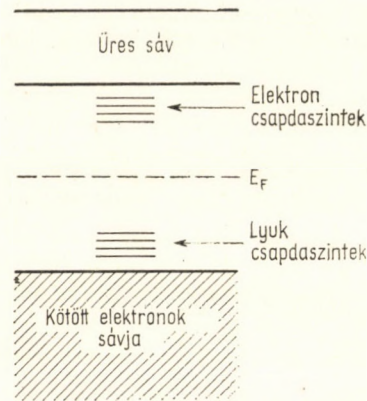
2.12. ábra. Elektronok és lyukak emissziója elektródokból

Az ideális ohmikus elektród végtelen nagy tértöltéssűrűséget adna. Ez a gyakorlatban azt jelenti, hogy a töltéshordozókat tartalmazó tartály kimeríthetetlen. A mintára feszültséget adva, az áramot ebből a töltésfelhőből származó elektronok (vagy lyukak) szolgáltatják. Ezt szemlélteti a 2.12. ábra. A tértöltés a minta belső elektromos terét az emittáló elektród felületén igen kicsire csökkenti, ez szab határt a kialakuló áramerősségnek. Ezért nevezik az ilyen típusú vezetést tértöltéssel korlátozott vezetésnek.

A szigetelőanyagba emittált töltéshordozók nem mind érik el a szemközti elektródot, egy részük az anyagban levő fizikai vagy

kémiai hibahelyekbe – csapdába – befogódik. Minden szigetelőanyagban, különösen pedig a műanyagokban fel kell tételeznünk egy bizonyos koncentrációjú és energiaeloszlású diszkontinuitást, csapdát, amely a töltéshordozót befogja. A csapdák energiaszintjei a vezetési sáv és a vegyértéksáv, ill. kötött elektronok sávja között egy bizonyos eloszlás szerint helyezkednek el. Ezt a 2.13. ábrán szemléltetjük.

Ha az egyik elektród elektronokat, a másik lyukakat emittál, akkor a csapdába esés mellett még az elektron–lyuk rekombináció is csökkenti a töltéshordozók számát.



2.13. ábra. Fermi-szint (E_F) és csapdaszintek szigetelő műanyagokban

A CHILD-TÖRVÉNY

Tekintsük először példaképpen azt az esetet, amikor az egyik elektród ohmikus, elektron-emitter, a másik pedig egyáltalában nem emittál töltéshordozókat, és az anyagban nincsenek csapdák.

Az ohmikus elektródnak megfelelő feltételek (ideális esetben) a következők:

$$n(0) = \infty \quad \mathcal{E}(0) = 0, \quad 2.68$$

ahol $\mathcal{E}(0)$ az elektromos térerősség az elektród felületén.

Az áramsűrűség:

$$j(x) = e_0 n(x) \mu \mathcal{E}(x), \quad 2.69$$

ahol μ a töltéshordozók mozgékonyasága, e_0 az elektron töltése.

A Poisson-egyenlet:

$$e_0 n(x) = \frac{\epsilon}{4\pi} \frac{d\mathcal{E}(x)}{dx}, \quad 2.70$$

ahol ϵ a dielektromos tényező.

Az elektródra adott feszültség:

$$V = \int_0^D \mathcal{E}(x) dx, \quad 2.71$$

itt D a minta vastagsága.

A 2.69 és 2.70 egyenletek alapján:

$$j(x) = \frac{1}{4\pi} \epsilon \mu \mathcal{E}(x) \frac{\partial \mathcal{E}(x)}{\partial x} = \frac{\epsilon \mu}{8\pi} \frac{\partial \mathcal{E}^2(x)}{\partial x}. \quad 2.72$$

Az egyenletet $\mathcal{E}(x)$ -re megoldva, a 2.71 egyenlet figyelembevételével az áramsűrűsége a következő kifejezést kapjuk:

$$j = \frac{9}{32\pi} \varepsilon \mu \frac{V^2}{D^3}. \quad 2.73$$

Ezt az egyenletet *Child-törvénynek* nevezik.

A töltéshordozók sűrűségeloszlása a műanyagban:

$$n(x) = \frac{3}{16\pi} \frac{\varepsilon}{e_0} \frac{V}{D^2} \sqrt{\frac{D}{x}}; \quad 2.74$$

az átlagos töltéssűrűség:

$$\langle n \rangle = \frac{3}{8\pi} \frac{\varepsilon}{e_0} \frac{V}{D^2}. \quad 2.75$$

A belső elektromos tér:

$$\mathcal{E}(x) = \frac{3}{2} \frac{V}{D} \sqrt{\frac{x}{D}}. \quad 2.76$$

Látható, hogy a töltéshordozók sűrűsége az emittáló elektródtól távolodva erősen csökken, a belső térerősség pedig nem lineárisan, hanem négyzetesen növekszik.

A fenti közelítés a gyakorlatban akkor valósul meg, ha az elektródokból emittált töltéshordozó-koncentráció lényegesen nagyobb, mint a csapdakoncentráció, azaz a csapdák egyensúlyi vezetés esetén telítve vannak.

Egyenletes csapda-energiaeloszlást feltételezve, ha a csapdakoncentráció C_t , akkor az áramsűrűség [2.13]:

$$j = \frac{N_{\text{eff}}}{C_t} \exp\left[-\frac{E_t}{kT}\right] \frac{9}{32\pi} \varepsilon \mu \frac{V^2}{D^3}. \quad 2.77$$

Itt μ a mozgékonyág, ε a dielektromos tényező, V a feszültség, kT a hőenergia, E_t a csapdák energiája; a feltételezés szerint $E_t \gg kT$, N_{eff} a csapdában levő töltéshordozók energiaállapotainak effektív sűrűsége.

A 2.77 egyenlet az egyenletes csapdakoncentráció esetére vonatkozó *Child-törvény*.

FERMI-ENERGIASZINT JÓ SZIGETELŐANYAGBAN

A csapdák betöltési állapotát a *Fermi*-féle eloszlásfüggvénnyel jellemezhetjük. Az E_t energiájú csapdaszint betöltési valószínűsége:

$$f_t(E_t) = \frac{1}{\exp\left[\frac{E_F - E_t}{kT}\right] + 1}, \quad 2.78$$

ahol E_F -et a szigetelőanyag *Fermi*-energiaszintjének nevezik. A szabad töltéshordozók koncentrációja:

$$n = N_{\text{eff}} \exp\left(-\frac{E_F}{kT}\right). \quad 2.79$$

Szigetelőanyagok esetén tehát az E_F Fermi-energia mintegy választóvonal a betöltött és üres csapdák között. Az E_F -nél kisebb energiájú csapdaszinteket sekély csapdáknak, a nagyobbakat mély csapdáknak nevezik (2.13. ábra).

A csapdák feltöltődési folyamata az anyag áram—feszültség jelleggörbéjén tükröződik elsősorban. Ilyen, idealizált jelleggörbe látható a 2.14. ábrán. A jelleggörbe első szakasza a szigetelőanyagban hőaktiválással keletkező töltéshordozóktól származó áram, erre érvényes az *Ohm-törvény*, azaz az áramerősség:

$$I \sim V.$$

A második szakasz az elektródokból emittált töltéshordozóktól származik, a 2.77 egyenlet alapján:

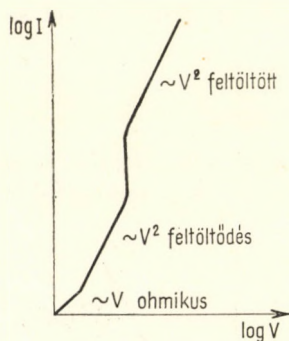
$$I \sim V^2.$$

Egy meghatározott V_L feszültségnél, melynél a csapdák teljesen feltöltődnek, az áram—feszültség összefüggést a 2.73 *Child*-egyenlet szabja meg, amely szerint szintén:

$$I \sim V^2,$$

a vezetési szint azonban nagyobb, az áram—feszültség jelleggörbe tehát a csapdák betöltésekor hirtelen megváltozik.

A csapdák jellege és a csapdába való befogás folyamata tehát a feszültség—áram jelleggörbék alapján vizsgálható, ha megfelelő emittáló elektródról gondoskodunk.



2.14. ábra. Feszültség—áram jelleggörbe egyenletes energiaeloszlású csapdaszintek esetén

EXPONENCIÁLIS CSAPDAENERGIA-ELOSZLÁS

A tapasztalat szerint műanyagban a csapdák eloszlása nem egyenletes, hanem elég jó közelítéssel exponenciális. A csapdák energia szerinti eloszlása ilyen esetben a következő függvénnyel írható le:

$$C_t(E_t) = \frac{C_t^0}{kT_c} \exp\left(-\frac{E_t}{k\Theta}\right), \quad 2.80$$

ahol $C_t(E_t)$ az E energiájú csapdaszintek száma, C_t^0 a teljes csapdakoncentráció, k a Boltzmann-állandó, Θ hőmérséklet jellegű mennyiség, amely $C_t(E_t)$ csökkenését írja le E_t növekedése (a csapdák mélyülése) függvényében.

Az exponenciális csapdaszint-eloszlás jelenlétében kialakuló tértöltéssel határolt áramsűrűség kiszámítható. A számításhoz a következő feltételeket kötjük ki.

1. Az E_F Fermi-szint a betöltött és a betöltetlen csapdaszintek között éles határvonalat ad meg, az eloszlás szétszóródását tehát nem vesszük figyelembe.

2. A szigetelőanyagban a csapdák elég sűrűn helyezkednek el ahhoz, hogy a bejutott töltéshordozó biztosan találkozhassék velük.

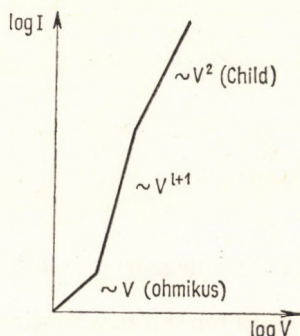
3. $T < \Theta$.

A fenti feltételekkel az áramsűrűség [2.13]:

$$j = N_{\text{eff}} \mu e_0 \left[\frac{\varepsilon}{4 \pi e_0 C_i^0} \right]^{\Theta/T} \frac{V^{\Theta/T+1}}{D^{2\Theta/T+1}}, \quad 2.81$$

mivel a 3. feltétel szerint $\Theta/T > 0$, ez a kifejezés azt jelenti, hogy exponenciális csapdaeloszláskor az áramerősség a feszültség hatványfüggvénye, azaz:

$$\lg I = (l + 1) \lg V, \quad 2.82$$



2.15. ábra. Feszültség—áram jelleggörbe exponenciális eloszlású csapdaszintek esetén

$l = \Theta/T$ rögzített hőmérsékleten a csapdaeloszlástól függő állandó.

Exponenciális csapdaszint-eloszlású szigetelőanyag idealizált feszültség—áram jelleggörbéje a 2.15. ábrán látható. A kis kezdeti ohmikus szakasz után az áram a négyzetesnél gyorsabban emelkedik, mert általában $l = \Theta/T > 1$. A csapdák betöltése után a jelleggörbe négyzetes lesz, $l = 1$, visszakapjuk a 2.73 egyenlet szerinti Child-törvényt.

Az áram—feszültség jelleggörbék alapján a csapdakoncentráció meghatározható, ha a mérésből egyértelműen megállapítható a négyzetes Child-törvény beállításához, azaz a csapdák telítéséhez tartozó V_L feszültség. Ezzel a teljes csapdakoncentráció:

$$C_i^0 \approx \frac{3}{8\pi} \frac{\varepsilon}{e_0} \frac{V_L}{D^2}. \quad 2.83$$

Itt ε az anyag dielektromos tényezője, V_L a csapdák telítéséhez tartozó feszültség, D a minta vastagsága, e_0 az elektron töltése.

ELEKTRON—LYUK REKOMBINÁCIÓ

Az eddig tárgyalt esetek arra vonatkoztak, amikor csak az egyik elektród emittált töltéshordozókat. Ha mindkét elektród emittál, akkor a töltéshordozók rekombinációja miatt más áramerősség jelleggörbéket kapunk. Műanyagok esetén feltehető, hogy a két elektród felülete közelében ki-

alakuló, ellentétes előjelű töltéssűrűségek között nincs átfedés. A töltéshordozók áramlása közben sem alakul ki széles, az egész anyagra kiterjedő rekombinációs zóna.

PARMENTER és RUPPEL számításai szerint [2.14] csapdákat nem tartalmazó (vagy már betöltött) anyagban együttes elektron- és lyukemisszió esetén az áramsűrűsége a 2.73 Child-törvényhez hasonló alakú összefüggés érvényes:

$$j = \frac{9}{32\pi} \varepsilon \mu_{\text{eff}} \frac{V^2}{D^3}, \quad 2.84$$

ahol j az áramsűrűség, ε a dielektromos tényező, V a feszültség, D a minta vastagsága, μ_{eff} a rekombináció hatását tartalmazó mozgékonyosság.

Ha a tértöltések átfedése elhanyagolhatóan kicsiny, akkor:

$$\mu_{\text{eff}} = \mu_e + \mu_h, \quad 2.85$$

ahol μ_e , μ_h az elektronok, ill. lyukak mozgékonyága. Ha az átfedés igen nagy,

$$\mu_{\text{eff}} = \frac{2}{3} \left[2\pi \frac{\mu_e \mu_h}{\mu_0} (\mu_e + \mu_h) \right]^{1/2}, \quad 2.86$$

ahol μ_0 az ún. rekombinációs mozgékonyság:

$$\mu_0 = \frac{\varepsilon}{8\pi e_0} k_{eh}, \quad 2.87$$

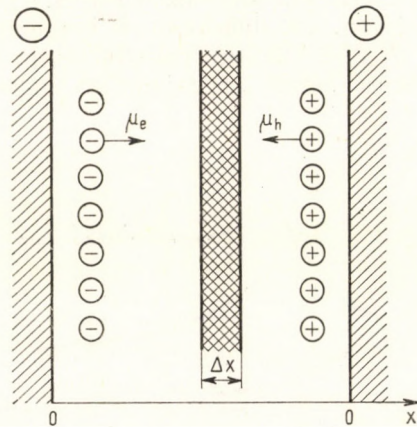
ahol k_{eh} az elektron—lyuk rekombináció sebességi állandója.

Műanyagok esetén a rekombináció sebességi állandója nagy, μ_e és μ_h kicsi, a töltéssűrűségek közötti átfedés is kicsi. Jó közelítéssel úgy tekinthetjük az esetet, hogy a pozitív elektród felülete közelében kialakuló elektron-, ill. lyuksűrűségből mint virtuális katódból a töltések a tér hatásával ellentétes irányban vándorolnak, és az anyagban valahol találkozáskor rekombinálnak (2.16. ábra). A rekombinációs zóna szélességére egyszerű számítás szerint [2.13] a következő adódik:

$$\Delta x = \frac{16\pi e_0 \mu_e \mu_h D}{k_{eh}(\mu_e + \mu_h)}, \quad 2.88$$

ahol k_{eh} az elektron—lyuk rekombináció sebességi állandója, μ_e , μ_h az elektronok, ill. lyukak mozgékonyága, D a minta vastagsága, ε a dielektromos tényező, e_0 az elektron töltése.

Éz a kifejezés csak akkor érvényes, ha a sűrűségek közötti átfedés nem



2.16. ábra. Elektron—lyuk rekombinációs zóna

nagy — tehát műanyagra mindenesetre — és ha a mozgékonyságok nem túlságosan különböznek. Ha valamelyik töltéshordozó mozgékonyága sokkal nagyobb, mint a másiké, akkor az anyagon lényegében csak egyféle áram halad át, s a mozgékonyabb töltéshordozók a másik elektródon levő tértöltéssel rekombinálnak.

Ohmikus elektródok esetén minden töltéshordozó rekombinálódik a szigetelőanyag belsejében, hiszen az ohmikus feltétele szerint az elektród közelében a töltéshordozó-sűrűség igen nagy.

A szigetelőanyagban levő csapdák hatásának figyelembevétele mindkét oldali emittáláskor igen nehéz, erre még nincs kidolgozott elmélet. Ilyen esetben a töltéshordozók többsége csapdában kötött állapotban van, tehát nem két mozgó, hanem általában egy kötött és egy mozgó töltéshordozó rekombinálódik. A rekombináció során excitonok keletkeznek, amelyek újabb töltéshordozókat hozhatnak létre vagy energiájukat kisugározhatják. Az elektron—lyuk rekombinációból származó fénysugárzás egyes esetekben valóban megfigyelhető [2.15].

TÉRTÖLTÉSSEL KORLÁTOZOTT ÁRAM EGYENSÚLYÁNAK BEÁLLÁSA

A tértöltéssel korlátozott áram a feszültség rákapcsolása után természetesen nem azonnal alakul ki, mert a tértöltés képződéséhez időre van szükség. A feszültség bekapcsolása után t idővel kialakuló áramsűrűség egy emittáló elektród esetén:

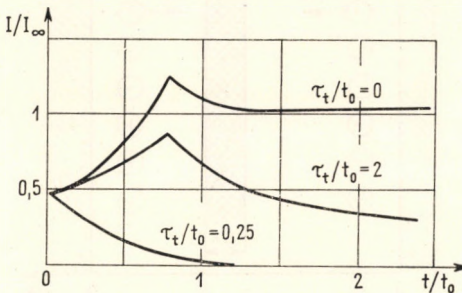
$$j(t) = \frac{1}{D} \int_0^D \mu e_0 n(x, t) \mathcal{E}(x, t) dx + \frac{1}{4\pi} \int_0^D \frac{\partial(\varepsilon \mathcal{E})}{\partial t}, \quad 2.89$$

ahol μ a mozgékonyság, D a minta vastagsága, e_0 az elektron töltése, $n(x, t)$ a szabad töltéshordozó-sűrűség, $\mathcal{E}(x, t)$ az elektromos térerősség a minta belsejében, ε a dielektromos tényező.

A 2.89 kifejezés második tagja a dipólus-polarizációtól származó áramsűrűség, ezzel a 3. fejezetben foglalkozunk. A tértöltéstől származó áram egyszerű számítás után [2.13] a következő alakú kifejezést kapjuk:

$$j(t) = \frac{\varepsilon D}{2\pi\mu} (2t_0 - t)^{-2}. \quad 2.90$$

Itt $t_0 = D^2/\mu V$ a töltéshordozók átvitási ideje tértöltés nélkül. Ez a kifejezés addig érvényes, amíg a töltéshordozók el nem érik a szemközti elektródot. Ezután az áram a 2.73 Child-törvénynek megfelelő értékre csökken. Az egyensúly beállításának folyamatát a 2.17. ábra szemlélteti. Az anyagan



2.17. ábra. Transziens tértöltéssel korlátozott áramok elméleti időfüggési görbéi; [2.13]

jelenlevő csapdák hatását MANY és RANKAVY [2.13] számításai alapján ugyancsak szemléltetjük az ábrán. Látható, hogy a csapdák feltöltődési idejének (τ_i) növekedésével a görbék jellege erősen változik. A görbék maximuma, láthatóan, a $t/t_0 = 1$ közelében van, ebből tehát a szabad töltéshordozók átfutási ideje (t_0) meghatározható. Sajnos, ez a módszer műanyagokra igen nehezen valósítható meg kísérletileg, mert műanyagok esetén a lassú dipólus-polarizáció igen nagy, és az abból származó áram elfedi a tértöltési áramokat.

2.6. MŰANYAGOK ELEKTROMOS ÁTÜTÉSI SZILÁRDSÁGÁNAK ELMÉLETE

Az előző 2.5. pontban láttuk, hogy jól szigetelő műanyagokban az áramot elsősorban az elektródokból a szigetelőanyagba juttatott töltéshordozók szolgáltatják. Ez természetesen csak nem túlságosan magas hőmérsékleteken és nem túlságosan nagy elektromos térerősségek esetén érvényes. Ha adott hőmérsékleten növeljük a térerősséget, azaz a mintára adott feszültséget, akkor az áram a 2.81 egyenlettel meghatározott hatványfüggvénynél lényegesen meredekebben emelkedik, majd az áram igen nagy értékre növekszik, a szigetelőanyag átüt. Ugyanez tapasztalható, akkor is, ha rögzített elektromos térerősség (feszültség) mellett a hőmérsékletet emeljük.

Nyilvánvaló, hogy az átütés több tényező együttes hatásaként alakul ki. Az átütés előtti szakaszban az áram növekedése miatt a mintában felszabaduló *Joule*-hő is egyre nő, átütést tehát sohasem lehet izotermikus körülmények között vizsgálni. Nagy térerősségek esetén a mozgékony töltéshordozók kinetikus energiája olyan nagy lesz, hogy az anyagban levő atomokat ionizálják, és ezzel újabb töltéshordozókat hoznak létre. A nagy térerősség szintén csökkenti a kötött töltéshordozókat megfogó potenciálteret, és megnöveli az áthatolás valószínűségét a potenciálfalon. A klasszikus félvezetők elméletében jól ismert *Zener*-törvény szerint V_0 magasságú, D szélességű potenciálvölgyből a töltéshordozók kiszabadulási valószínűsége \mathcal{E} térerősség esetén a következő [2.16]:

$$P_{Zener} = \frac{e_0 \mathcal{E} D}{h} \exp \left\{ \pm \frac{\pi^2 m_e D V_0^2}{h^2 e_0 \mathcal{E}} \right\}, \quad 2.91$$

ahol h a *Planck*-állandó, e_0 az elektron töltése, m_e a tömege, D a potenciálvölgy szélessége, \mathcal{E} az elektromos térerősség, V_0 a potenciálvölgy magassága.

Látható, hogy ez a valószínűség a térerősség növelésekor erősen növekszik. Nagy térerősség esetén P_{Zener} olyan nagyvá válhat, hogy a szigetelők esetén a kötött és vezetési sáv közötti 3...4 eV-os energiahézagon való áthatolás valószínűsége is jelentőssé válhat. Az előző pontban ismertettük, hogy a szigetelőanyagban mindig van egy meglehetősen nagy csapdakoncentráció, amelynek kötési energiája lényegesen kisebb, mint az energiahézag. Az elektromos tér tehát elsősorban a csapdákból való kilépés valószínűségét növeli, majd az esetleges szennyezőcentrumokban levő töltéshordozókat, végül pedig a molekulákban kötött elektronokat emeli ki.

Az előbbi pontok alapján elgondolható, hogy az átütés exakt leírása milyen bonyolult, hiszen igen sok tényezőt kell figyelembe venni, és a rendelkezésre álló kísérleti adatok száma nem túl nagy. Az átütést befolyásoló főbb tényezők a következők.

1. Az elektromos tér megváltoztatja az elektródok emisszióját, hidegemisszió útján egyre több töltéshordozó kerül az anyagba, egyidejűleg elektronok és lyukak emittálódnak még akkor is, ha az elektródok egyébként nem ohmikusak.

2. Az anyagban nagy sebességgel mozgó elektronok és lyukak egymással rekombinálnak, ami nagy excitonsűrűség képződésére vezet.

3. Az anyagban nagy sebességgel mozgó töltéshordozók energiájukat átadják a kristályrácsnak és ezzel annak energiáját erősen növelik; ez a hőmérséklet növekedéséhez vezet. A töltéshordozók a szabad úthossztól függően olyan nagy energiára tesznek szert, hogy ionizációra képesek. Ezzel a töltéshordozók számát igen erősen növelik. Ilyen esetben a helyzet ahhoz hasonló, amikor műanyagot ionizáló sugárzás ér: a sugárzási energia igen gyorsan eloszlik az anyagban: egyrészt elektronok kinetikus energiájává, másrészt a rács rezgési energiájává (hővé), részben pedig gerjesztési energiává (excitonok) alakul. Az eredmény mindenesetre a természetes termikus energiánál nagyobb energiájú, ún. forró töltéshordozók keletkezése, és a töltéshordozók koncentrációjának óriási méretű növekedése.

4. A nagy térerősség növeli alagút-effektus útján a kötött elektronok kiszabadítását (*Zener*-effektus) azáltal, hogy csökkenti a potenciálgátak magasságát a tér irányában, és növeli azzal ellentétesen (l. a 2.7. ábrát). Ez arra vezet, hogy a szigetelőanyagban képződött töltéshordozók koncentrációja erősen növekszik. Ugyanebben az irányban hat a hőmérséklet emelése is.

ELEKTRON—FONON KÖLCSÖNHATÁS

Az átütés elméleti tárgyalásakor elsősorban a vezetési elektronok energiaegyensúlyával foglalkoznak [2.17]. A vezetési (mozgékony) elektronok a rezgő kristályráccsal vannak kölcsönhatásban. Az elektromos térerősség növelésekor az elektronok átlagos energiája nő, a veszteség viszont csökken. Ez egyértelmű azzal a jól ismert megállapítással, hogy az anyag a nagyobb energiájú elektronsugárra nézve átlátszóbb, mint a kisebb energiájú sugárra nézve.

A rácsrezgések (fononok) és az elektronok közötti kölcsönhatás vizsgálatával kiszámítható, hogy mekkora egy rácsrezgés-energiakvantum emissziójának és abszorpciójának valószínűsége ideális kristályban adott E energiájú és k hullámszámú (impulzusú) elektronokkal való kölcsönhatás esetén. Ezeknek a valószínűségeknek a különbségéből meghatározható az egy elektron által egy másodperc alatt a kristályrácsnak átadott energia, azaz a leadott teljesítmény. A számítás eredménye [2.17]:

$$W_+ = \frac{\pi e_0^4}{m d_0^3} \left(\frac{2 m_e}{E} \right)^{1/2} \lg \left[\frac{4}{h\nu} (EE_0)^{1/2} \right]. \quad 2.92$$

Itt e_0 az elektron töltése, d_0 a rácsállandó, \bar{m} a rácsot alkotó ionok redukált tömege, m_e az elektron tömege, E az energiája, h a Planck-állandó, ν a rácsrezgések frekvenciája, azaz $h\nu$ a fonon-energia, E_0 a rendszer zéruspont-energiája.

Az elektronok által az \mathcal{E} erősségű tértől felvett teljesítmény (energia/s) a következő:

$$W_- = \frac{e^2 \mathcal{E}^2}{m_e} \tau, \quad 2.93$$

ahol τ az elektronok relaxációs ideje, amelyre:

$$\frac{1}{\tau} = \frac{1}{\tau_0} \left[1 + \frac{2}{\exp\left(\frac{h\nu}{kT}\right) - 1} \right], \quad 2.94$$

ahol

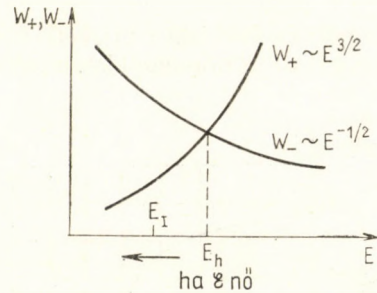
$$\frac{1}{\tau_0} \sim \frac{e^2 h E^{-3/2}}{m_0^{1/2} \bar{m} d_0^3 \nu}.$$

A 2.93 és 2.94, valamint a 2.92 egyenletekből látható, hogy az elektronok által felvett és leadott teljesítmény:

$$W_{\text{felvett}} \sim E^{+3/2} \mathcal{E}^2$$

és

$$W_{\text{leadott}} \sim E^{-1/2}.$$



2.18. ábra. Elektron–fonon kölcsönhatás átütéskor

Az eredményt a 2.18. ábrán szemléltetjük. Látható, hogy az elektronok energiájának növekedésekor a tértől felvett teljesítmény egyszer csak nagyobb lesz, mint a kristályrácson leadott teljesítmény. Ez az E_h energiáhatár az átütés szempontjából igen lényeges, hiszen innen az elektronok energiája rohamosan növekszik. Az E_h energiánál:

$$W_+ = W_-.$$

A 2.92, 2.93 és 2.94 egyenletek felhasználásával tehát az E_h határenergiához tartozó elektromos térerősség kiszámítható. Az átütés bekövetkezésének feltételül azt az elektromos térerősséget tekintjük, ahol az E_h határenergia eléri az anyagban levő molekulák V_1 ionizációs energiáját:

$$E_h = V_1.$$

A térerősség növelésekor ugyanis az elektronok által felvett W_+ teljesítmény jobban növekszik, mint a leadott, az E_h határenergia tehát a kisebb energiák felé tolódik el. Kis térerősségek esetén tehát az E_h határenergia túlságosan magasan van az ionizációs energiához képest, ami azt jelenti, hogy az ionizációs energiánál jóval nagyobb energiájú elektronok is gyorsan lelassulnak, hiszen $W_- > W_+$. A térerősség növelésekor az E_h határenergia egyre jobban megközelíti az ionizációs energiát, sőt annál kisebbé is válhat. Ilyenkor már nagyszámú $E > E_1$ energiájú elektron lehet az anyag-

ban, hiszen az ionizációs energia közelében $W_+ > W_-$. Kézenfekvő azt az esetet tekinteni az átütés bekövetkezésének, amikor $E_h = V_I$. Ezzel a feltétellel a 2.92, 2.93 és 2.94 egyenletek alapján az átütési szilárdságra a következő kifejezés adódik:

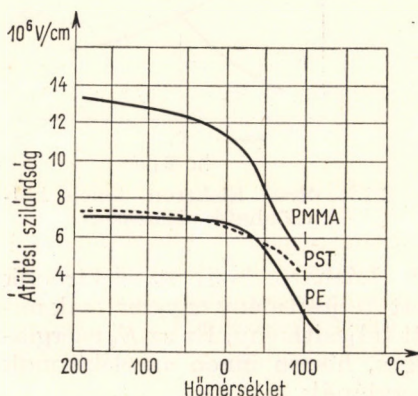
$$\mathcal{E}_0 = A \left[1 + \frac{2}{\exp\left(\frac{h\nu}{kT}\right) - 1} \right]^{1/2}, \quad 2.95$$

ahol

$$A = \frac{2^{-3/2} \pi e_0^2 \nu^{1/2} (m_e h)^{1/2}}{2 \bar{m} d^4 V_I} \left\{ \lg \left[\frac{4}{h\nu} (V_I E_0)^{1/2} \right] \right\}^{1/2}.$$

Itt \mathcal{E}_0 az átütéskor mérhető térerősség, h a Planck-állandó, k a Boltzmann-állandó, T a hőmérséklet, m_e az elektron tömege, e_0 a töltés, ν a rácsrezgések frekvenciája, \bar{m} a redukált iontömeg, d a rácsállandó, V_I az ionizációs potenciál, E_0 a rácsrezgések zéruspontenergiája.

A fenti, erősen egyszerűsített megfontolás mindenestre azt az eredményt adja, hogy a szigetelőanyagok elektromos átütési szilárdságának a hőmérséklet növekedésével csökkennie kell. Az eredményeket, bizonyos közelítésekkel, amorf rendszerekre, sőt polimerekre is alkalmazni lehet. Mennyiségi egyezés ezektől a becslésektől nem várható, mert sok lényeges tényezőt egyáltalában nem vettünk figyelembe. Mindenesetre az átütési szilárdság csökkenése a hőmérséklet függvényében az elektron—fonon kölcsönhatás alapján minőségileg jól értelmezhető. A 2.19. ábrán példaképpen



2.19. ábra. Polietilén (PE), polisztirol (PST) és poli(metil-metakrilát) (PMMA) átütési szilárdságának hőmérsékletfüggése

három jól szigetelő műanyag, poli(metil-metakrilát) (PMMA), polisztirol (PST) és polietilén (PE) átütési szilárdságának hőmérsékletfüggését szemléltetjük [2.18]. Látható, hogy a 2.95 egyenlettel megadott csökkenés valóban észlelhető, de a görbék alakja nem felel meg az elméleti összefüggéseknek.

Az átütés mennyiségi elmélete műanyagokra még nincs kidolgozva. Igen nagy nehézséget jelent itt is, hogy igen keveset tudunk a műanyagok szerkezetéről és a szerkezet változásairól a hőkezelés folyamán.

TERMIKUS ÁTÜTÉS

Az átütési szilárdság hőmérsékletfüggésének vizsgálatakor, magasabb hőmérsékleteken, egyre jelentősebbé válik a töltéshordozók mozgásából és a dielektromos veszteségekből származó hő. A hőmérséklet növekedése

olyan méretű lehet, hogy a szigetelőanyag kémiai összetétele megváltozik, megömlik, elbomlik, elszenesedik, és részben vagy teljesen tönkremegy. A szigetelőanyagban keletkező hő eloszlása nem egyenletes, az anyag belső rétegei lényegesen melegebbek lesznek, mint a felületek. A termodinamikai és az elektrodinamikai kontinuitási egyenletekkel az áram átjárta szigetelőanyag termikus tulajdonságait fenomenológiailag le lehet írni. Ha az anyag hővezetési tényezője κ , elektromos vezetőképessége σ , akkor a kontinuitási egyenletek a következők [2.19]:

$$\begin{aligned} \operatorname{div}(\kappa \operatorname{grad} T) + \sigma |\operatorname{grad} V|^2 &= 0, \\ \operatorname{div} \sigma \operatorname{grad} V &= 0. \end{aligned} \quad 2.96$$

Itt T a hőmérséklet, V az elektromos tér potenciálja. Az egyenleteket a szemléletesség kedvéért egy dimenzióban is megadhatjuk:

$$\begin{aligned} \frac{d}{dx} \left(\kappa \frac{dT}{dx} \right) + \sigma \left(\frac{dV}{dx} \right)^2 &= 0, \\ \frac{d}{dx} \left(\sigma \frac{dV}{dx} \right) &= 0. \end{aligned} \quad 2.97$$

A határfeltételek rendszerint olyanok, hogy a minta felületén a hőmérséklet állandónak vehető (T_0); az ehhez tartozó vezetőképesség legyen σ_0 .

A 2.96 kontinuitási egyenletekkel kiszámítható, hogy adott geometriájú és vezetőképességű műanyagban mekkora hőmérséklet alakul ki. Minden anyagra meghatározható egy olyan felső hőmérséklethatár, amely már a minta kémiai elbomlásához, tehát bizonyos átütéshez vezet. Ha ez a hőmérséklet T_m , akkor mindkét felületén hűtött szigetelő rétegre az átütéshez tartozó feszültség [2.17]:

$$V_m^2 = 8 \int_{T_0}^{T_m} \frac{\kappa}{\sigma} dT, \quad 2.98$$

ahol T_0 a környezet hőmérséklete, κ a hővezetési tényező, σ az elektromos vezetőképesség, T a hőmérséklet. A V_m a maximális termikus feszültség, tehát a minta vastagságával elosztva a termikus átütési szilárdság az adott T_0 hőmérsékleten. A vezetőképesség reciprokéra az 1.4 Arrhenius-egyenlet szerint:

$$\frac{1}{\sigma_0} = \frac{1}{\sigma_0^0} \exp \left(\frac{E_0}{kT} \right). \quad 2.99$$

Látható, hogy az átütési szilárdság tetszőleges T_m hőmérséklet esetén is exponenciális marad. Az egyszerűség kedvéért $T_m \rightarrow \infty$ véve, és az integrálást, valamint logaritmálást elvégezve a következőt kapjuk:

$$\ln \left(1 - \frac{\sigma_0^0 V_m^2}{E_0} \right) = \frac{E_0}{kT}. \quad 2.100$$

Az átütési szilárdságra tehát a vezetőképesség reciproka, a fajlagos ellenállás hőmérsékletfüggését leíró *Arrhenius*-egyenlet érvényes, abban a határesetben, ha a vezetőképesség nem függ a térerősségtől. Ez a határeset a gyakorlatban magas hőmérsékleten valósul meg, ahol az anyag már kis térerősségnél átüt, és elsősorban a termikus hatások okozzák az anyag átütését, nem pedig az elektromos tér hatása. Ezt a határesetet termikus átütésnek nevezik.

A fenti vázlatos megfontolásokból is világosan kitűnik, hogy a termikus átütési szilárdság értéke nagymértékben függ a minta geometriájától, felületeinek hőleadási viszonyaitól, de a hőmérsékletfüggés jellege nem változik. Váltakozó áram esetén teljesen hasonló eredményeket kapunk, csak az átütési szilárdság kisebb lesz, mert a *Joule*-hő mellett a dielektromos veszteség okozta hő is szerepel. Mindkét végén hűtött szigetelőrétegre az átütési feszültség jó közelítéssel [2.17]:

$$V_m^2 \approx 8 \int_{T_0}^{T_m} \frac{\kappa}{2 \pi \nu C_0 \varepsilon''} dT, \quad 2.101$$

ahol κ a hővezetési tényező, ν a váltakozó áram frekvenciája, ε'' a dielektromos tényező képzetes része, C_0 egy állandó, értéke $10^{-11}/36 \pi$.

A dielektromos tényező képzetes részének hőmérsékletfüggésével a 3. fejezetben foglalkozunk. A termikus átütés szempontjából szóbajövő hőmérsékleten mindenesetre ez is elég jól követi az *Arrhenius*-összefüggést, a frekvenciától függő dipólusveszteség-maximumtól eltekintve (l. az I.4. ábrát).

A termikus átütés elméletével a 2.19. ábrán közölt görbék minőségileg jól értelmezhetők. Az alacsony hőmérsékletű szakaszban, -200°C és 0°C között nyilvánvalóan az elektromos tér hatása van túlsúlyban, a hőmérsékletfüggést az elektron–fonon kölcsönhatás szabja meg. 0°C felett az átütési szilárdság rohamosan csökken, ez a termikus átütés egyre nagyobb szerepére utal. Mennyiségi összehasonlítást azért nehéz tenni, mert a műanyagok fizikai szerkezete, és így hővezetési tényezője is, erősen változik a hőmérséklet függvényében, és az elektromos tér hatása is jelentős marad, hiszen az adott $(2 \dots 6)10^6$ V/cm térerősségnél a vezetés közelítőleg sem ohmikus, még a *Child*-törvénytől (2.73 egyenlet) is jelentős az eltérés. Egyes szerves szigetelőanyagok (pl. üvegek) esetén a termikus átütési feszültség hőmérsékletfüggése valóban igen jól linearizálható *Arrhenius*-féle koordináta-rendszerben.

2.7. TÖLTÉSÁTADÓ KOMPLEX VEGYÜLETEK VEZETÉSE

A szerves félvezetők nagy csoportját alkotó töltésátadó (elektron-donor, -akceptor) komplexek elektromos vezetése két molekulatípus kölcsönhatásából származik. Kristályos, szilárd anyagban a donor- és akceptormoleku-

lák közötti kölcsönhatás túllépi a molekulaméreteket és megfelelő kristályszerkezetben nagy vezetőképességet okoz.

Elektrondonor- (D) és -akceptor (A) molekulákból álló rendszer alapállapotát a következő hullámfüggvénnyel lehet leírni:

$$\psi_{\text{DA}} = \psi_0(\text{D}, \text{A}) + b \psi_1(\text{D}^+\text{A}^-). \quad 2.102$$

Itt ψ_0 a nem kötő hullámfüggvény, ψ_1 a töltésátadásra jellemző (datív kötő) hullámfüggvény, b a kölcsönhatást jellemző tényező. ψ_{DA} tehát tulajdonképpen molekuláris és ionos állapotok keveréke (rezonanciája). Ha $b \ll 1$, akkor az alapállapot nem kötő, ha $b \gg 1$, akkor ionos, a kettő közötti állapot a komplex.

A töltésátadást jellemző b tényezőre MULLIKEN szerint [2.20]:

$$b = \frac{c S_{\text{DA}}}{E_1 - E_0}, \quad 2.103$$

ahol c állandó, E_0 a ψ_0 állapot energiája, E_1 a ψ_1 töltésátadó (datív) állapoté, S_{DA} a fedési integrál:

$$S_{\text{DA}} = \int \varphi_{\text{D}} \varphi_{\text{A}} d\mathcal{V}, \quad 2.104$$

ahol φ_{D} és φ_{A} a donor-, ill. akceptormolekulák lokalizált sajátfüggvényei.

A töltésátadás valószínűsége:

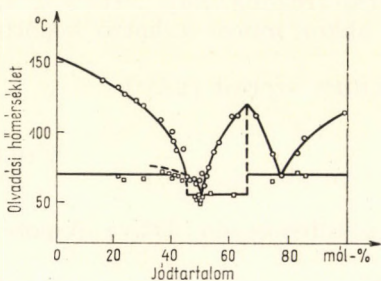
$$P(\text{D}^+\text{A}^-) \sim |b|^2 = \left(\frac{c}{E_1 - E_0} \right)^2 |S_{\text{DA}}|^2. \quad 2.105$$

Látható, hogy a töltésátadás a komplexet képző molekulák molekulapályáinak (elektronsűrűségeinek) átfedésétől függ. Ebből az a következtetés vonható le, hogy a molekulapár legalább egyik összetevőjének erősen delokalizált molekuláris elektronsűrűség-eloszlásúnak kell lennie. Valóban erős töltésátadás mindig olyan rendszerben észlelhető, amelyben konjugált kettőskötés-rendszer (π -elektronrendszer) van. A másik lényeges következtetés az, hogy a töltésátadásnak erősen kell függnie az anyag fizikai szerkezetétől. Olyan kristályszerkezet kedvező a töltésátadó komplexképzés szempontjából, amely minél nagyobb elektronsűrűség-átfedéseket tesz lehetővé a komplexet alkotó molekulák elektrópályái között. A kísérletek szerint a szilárd töltésátadó molekulavegyületek elektromos vezetőképessége igen erősen függ a kristályszerkezettől és a kristályorientációtól.

A kérdés másik oldala az, hogy olyan partnerek, amelyekben a komplexképződésre való hajlam erős, olyan kristályszerkezetet (vagy folyadékszerkezetet) igyekeznek létrehozni, amelyben az S_{DA} fedési integrál maximális értékű. Ezért a töltésátadó komplex molekulakristályok szorosabb illeszkedésűek, mint az egyes összetevők kristályai. A komplex állapotnak megfelelő energiatöbblet a rendszer olvadáspontjának növekedésében jut kifejezésre. Szerves keverékeket az ötvözetekhez hasonlóan fázisdiagrammal jellemeznek. A fázisdiagram a keverék olvadáspontjának ábrázolása az összetétel függvényében. A fémötvözetekhez hasonlóan a szerves anyagok olvadáspontja is általában csökken, ha belőlük több komponensű rendszereket

képzünk a koncentráció függvényében; rendszerint minimumot mutat. A minimális olvadásponthoz tartozó összetétel az eutektikus keverék, az ilyen anyag fizikai szerkezete olyan, hogy mindkét összetevő a kristályrács-állandó méreteinek megfelelő térrészben is megtalálható, azaz a keveredés a lehető legjobb.

A 2.20. ábrán példaképpen pirén – jód rendszer fázisdiagramját mutatjuk be KOMMANDEUR és HALL [2.21] mérései alapján. A két minimum közötti maximum 67 mól-% jódtartalomnál a komplexképződésre utal, ez az a



2.20. ábra. Pirén—jód keverék fázisdiagramja [2.21]

fizikai szerkezet, amely a legnagyobb fedési integrált teszi lehetővé az elektrondonor (jód) és az -akceptor (pirén) molekulák között. Az összetétel változtatásával a rendszer fajlagos vezetőképessége 67 mól-%-nál maximumon megy át (2.20. ábra).

A 2.20. ábrán szemléltetett fázisdiagramon egyébként egy metastabilis komplexre utaló mellékmaximum is van 33 mól-% jódtartalomnál.

A töltésátadó komplex állapot 2.102 kvantumkéimiai megfogalmazásából még az a következtetés is levonható, hogy a komplex vezetőképességének a nyomás

növelésével növekednie kell, hiszen ilyenkor S_{DA} nő. A kísérletek szerint ez valóban így van.

A vezetés aktiválási energiájára általában a következő kifejezés érvényes:

$$E_0 = V_I - V_A - V_C - E_K - E_P, \quad 2.106$$

ahol V_I a molekula ionizációs potenciálja, V_A az elektron affinitása, V_C a Coulomb-kölcsönhatás potenciálja, E_K a cserélődési kölcsönhatás energiája, E_P a potenciális energia.

A töltésátadó komplexekben a donor—akceptor kölcsönhatás az E_K cserélődési és az E_P polarizációs energiát növeli, és ezzel csökkenti a teljes aktiválási energiát. A kísérletek szerint a vezetőképesség növekedésével a komplexek vezetési aktiválási energiája valóban csökken.

A töltéshordozók mozgása a szilárd donor—akceptor komplexek molekulakristályban vagy a töltésugrások, vagy az alagút-effektusos mechanizmussal képzelhető el. UCHIDA és AKAMATU [2.22] szerint a bizonyos mértékig ionos (D^+A^-) alapállapot — amely egy töltéshordozó-párt (elektron-lyuk-párt) jelent — a kristályban delokalizált excitonállapotban van. A töltéshordozó-pár szétválasztásához, az exciton disszociációjához aktiválási energia szükséges. Mivel az ilyen erősen ionos jellegű állapotok polarizációs energiája nagy, a disszociáció aktiválási energiája kicsiny. Így a töltésátadás a töltésugrások (hopping-) modell szerint képzelhető el. A töltésátadó komplexek elmélete ezen a ponton az ionos exciton-elmélettel találkozik.

A vezetés mechanizmusa magyarázható alagút-effektussal is, eszerint a töltések a donor- és akceptormolekulát elválasztó potenciálgáton alagút-effektussal hatolnának át. A tárgyalás a 2.3. pontban ismert alagút-effek-

tus-modellnek megfelelő [2.23], azzal a különbséggel, hogy egyenletes magasságú potenciálgát-rendszer helyett a donor- és akceptormolekuláknak megfelelő kétféle potenciálvölgy-rendszerrel számolnak.

Ha a komplex kristályban az egyik összetevő csak kis mennyiségben van jelen, akkor a vezetés a szervesetlen félvezetőknél jól ismert szennyeződési vezetési sémával írható le. Eszerint az alapvegyület által megszabott energiasáv-rendszer hézagaiban elektrondonor vagy -akceptor-szintek helyezkednek el. A szennyeződési szintek hatása a vezetőképesség hőmérséklet-függését leíró *Arrhenius*-féle egyenesen mutatkozik meg: a hőmérséklet növelésével a szennyeződési vezetés (extrinsic) az alapvegyületi (intrinsic) vezetésbe megy át, ami az *Arrhenius*-egyenesen törést, azaz két aktiválási energiát jelent. Abban a legegyszerűbb esetben, amikor a szennyeződési szintek energiája egyenletes eloszlású, a vezetőképesség:

$$\sigma_0(T) = \sigma_0^0 \exp\left(-\frac{E_0}{kT}\right) + \bar{\sigma}_0^0 \exp\left(-\frac{E_s}{kT}\right), \quad 2.107$$

ahol E_0 az alapvegyület vezetési aktiválási energiája, E_s az adalékanyagé, $E_s < E_0$.

A töltésátadó komplex képződése időben lejátszódó folyamat, ezért a vezetés hőmérsékletfüggése sok esetben irreverzibilis. A 2.107 képletben $\sigma_0(T)$ a már kialakult komplex időben állandó, egyensúlyi vezetőképességére vonatkozik.

PARAMÁGNESESSÉG

A vezetés növekedésével párhuzamosan a töltésátadó komplexek nagy részében paramágneses centrumokat észleltek. A paramágneses centrumkoncentráció a hőmérséklet növelésekor általában növekszik, *Arrhenius*-koordinátarendszerben ábrázolva az $\ln[R]$ függése $1/T$ -től hasonlít az $\ln \sigma_0 \sim 1/T$ függésre, és az aktiválási energiák között is van bizonyos kapcsolat.

A komplex paramágneses tulajdonsága nyilvánvalóan a kölcsönhatás erősségétől függ. A következő határeseteket különböztetik meg [2.24]:

a) *Gyenge kölcsönhatás*. Ilyenkor a 2.102 egyenletben $b \ll 1$, azaz:

$$\psi_{DA} \approx \psi_0(DA). \quad 2.108$$

Ilyen esetben a $\psi_1(D^+A^-)$ ionos állapot csak nagyobb gerjesztési energiák esetén jut szerephez, az alapállapot szinglett, diamágneses.

b) *Igen erős kölcsönhatás*. Ha az adott hőmérsékleten a szinglett alapállapot és az első triplett gerjesztett állapot közötti energiakülönbség lényegesen kisebb a hőenergiánál, akkor a komplex kettős gyökké válik. A paramágneses centrumok koncentrációja független a hőmérséklettől, a spin-koncentráció-változás aktiválási energiája nulla. Az állapot ilyen esetben:

$$\psi_{DA} \approx \psi_1(D^+A^-). \quad 2.109$$

c) Közepes kölcsönhatás esetén a szinglett—triplett energiakülönbség a hőenergia nagyságrendjében van. Ilyenkor a hőmérséklet növelésével a paramágneses centrumok koncentrációja nő. Ha az alapállapot szinglett, akkor a centrumkoncentráció:

$$[\dot{R}] \sim T^{-1} \exp\left(-\frac{E_R}{kT}\right). \quad 2.110$$

Itt T a hőmérséklet, E_R a paramágneses centrumok képződésének aktiválási energiája.

Ha az alapállapot tripllett, akkor a hőmérséklet növelésekor a spinkoncentráció csökken:

$$[\dot{R}] \sim T^{-1} \exp\left(\frac{E_R}{kT}\right). \quad 2.111$$

A 2.110 egyenlet formailag megegyezik a vezetőképesség hőmérsékletfüggését megszabó Arrhenius-egyenlettel. Ha tehát a spinkoncentráció és a vezetés aktiválási energiája közelítőleg megegyezik, akkor közepes a kölcsönhatás; ha a spinkoncentráció nem függ a hőmérséklettől, akkor a kölcsönhatás erős, és ha a spinkoncentráció kicsi, akkor a kölcsönhatás gyenge; ilyenkor a vezetőképesség is kicsi. Ezek a megállapítások a tapasztalattal elég jól megegyeznek. A mért spinkoncentrációk nagyságrendje $10^{18} \dots 10^{20}$ spin/g, a spinkoncentráció-változás aktiválási energiája 0 és 0,1 eV között változik. A 20 °C-on mért fajlagos vezetőképesség nagyságrendje $10^{-1} \dots 10^{-5}$ ohm $^{-1}$ cm $^{-1}$, a vezetés aktiválási energiája általában 0,1 és 0,5 eV között változik, de vannak kiugró értékek is.

A TÖLTÉSÁTADÓ KOMPLEXEK OPTIKAI SPEKTRUMA

Gerjesztett állapotban a komplex állapotfüggvénye közelítőleg:

$$\psi^* = \psi_0 - b^* \psi_1, \quad 2.112$$

$$b^* = \frac{c^*}{E_I - E_0} S_{DA}. \quad 2.113$$

A $\psi \rightarrow \psi^*$ átmenethez tartozó frekvenciára:

$$h\nu = (E_I - E_0) (1 + b^2 + b^{*2}). \quad 2.114$$

A 2.112 és 2.113 egyenletekből $\beta^2 = \frac{1}{2} (c^2 + c^{*2}) S^2$ jelzéssel:

$$h\nu = E_I - E_0 + \frac{2\beta^2}{E_I - E_0}. \quad 2.115$$

Az $E_J - E_0$ energiakülönbség a donor ionizációs potenciáljával és az akceptor elektronaffinitásával fejezhető ki:

$$E_I - E_0 = V_I^{(D)} + V_A + V_C, \quad 2.116$$

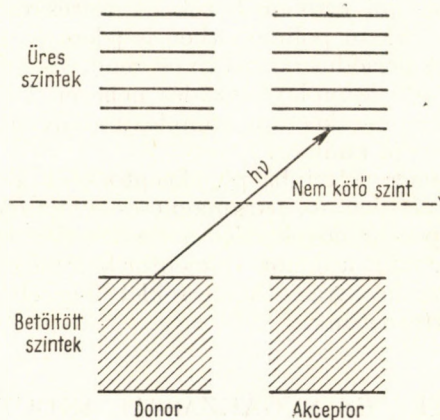
ahol V_C Coulomb-energia.

A spektrumok értelmezéséhez gyakran a következő empirikus egyenletet használják:

$$h\nu = V_I^{(D)} - B, \quad 2.117$$

ahol B az akceptorra jellemző állandó.

A komplexképződéssel rendszerint a látható tartományba eső jellegzetes abszorpciós sáv megjelenése jár együtt: a komplexek jellegzetes színűek.



2.21. ábra. Gerjesztés donor—akceptor-komplexben; DEWAR [2.25] szerint

A töltésátadó komplex spektrumsávot DEWAR [2.25] úgy értelmezte, hogy a donormolekula legmagasabb betöltött energiaszintjéről az akceptormolekula legalacsonyabb betöltetlen szintjére jönnek létre átmenetek. Ezt a 2.21. ábrán szemléltetjük. Azonos akceptorhoz különböző donormolekulákat adva valóban megvizsgálták a kapott komplexek optikai abszorpciós sávjának hullámhosszát, és jó korrelációt kaptak a donormolekulák legfelső betöltött energiaszintje és a kapott optikai abszorpciós sávhoz tartozó energia között.

A Hückel-féle közelítéssel a π -elektron energiaszintek a H_{ii} Coulomb-integrálokkal és a H_{ij} cserélődési integrálokkal fejezhető ki [2.1]. Az i -edik szintre általában:

$$E_i = H_{ii} - n_i H_{ij}, \quad 2.118$$

ahol n_i a molekula szerkezetétől függő szám. A donormolekula legfelső betöltött és az akceptormolekula legalsó üres szintje közötti energiakülönbség tehát:

$$\Delta E = h\nu - (n_i + n_j) H_{ij}. \quad 2.119$$

Ha az egyik összetevőt változtatjuk csupán, akkor a frekvenciára:

$$\nu \sim C - n_i H_{ij}. \quad 2.120$$

Itt C állandó.

Mivel a kísérletek valóban igazolják a 2.120 egyenlet érvényességét, az a következtetés vonható le, hogy a komplex állapot nem zavarja meg lényegesen az egyes molekulák elektronszerkezetét. A 2.120 egyenletből kísérletileg kapott H_{ij} cserélődési integrál pl. megegyezik az egyes komponensekre kapott értékekkel. A komplexkötés tehát nem kovalens, nem is ionos, hanem polarizációs jellegű [2.25].

A töltésátadó komplexek elméletét elsősorban kismolekulás anyagokra dolgozták ki, ezekre van a legtöbb kísérleti adat is. A kristályszerkezet ismerete alapján a fedési integrálok általában meghatározhatók, és a vezetési tulajdonságok is elég jól értelmezhetők. A töltésátadó donor–akceptor kölcsönhatás nyilvánvalóan polimerekben is jelentős, de ezekben az anyagokban nincs hosszú periódusú kristályos rend, és emiatt makroszkópos méretekben töltésátadó komplexképződés nehezen képzelhető el. Nem is sikerült még olyan donor–akceptor komplex műanyagot előállítani, amelyek mindkét összetevője polimer.

Donor jellegű polimer mátrixba pl. akzeptorként jódot vive, a rendszer elektromos vezetőképessége nő, paramágneses centrumok képződése is észlelhető. A vezetőképesség növekedése a rendezetlen szerkezet miatt nem olyan nagymértékű, mint a donor–akceptor komplex molekulakristályokban, a mérhető spinkoncentráció hőmérsékletfüggéséből azonban komplexképződésre következtethetünk.

2.8. FOTOVEZETÉS ÉS SUGÁRZÁSSAL INDUKÁLT VEZETÉS

A tapasztalat szerint a műanyagok elektromos vezetőképessége fény vagy nagy energiájú sugárzás hatására nő. A vezetőképesség-változás egy része reverzibilis, a besugárzás megszüntetésekor eltűnik. Ez a reverzibilis változás nyilvánvalóan a sugárzással aktivált töltéshordozóktól ered. A változás másikk, irreverzibilis része a műanyagban lezajló fotokémiai vagy sugárkémiai reakciók következménye. Ilyen irreverzibilis változás tapasztalható pl. poliésztergyanták ultraibolya- vagy röntgensugárzással való keményítésekor, és általában polimerek fotokémiai vagy sugárkémiai degradációjakor. Ezzel a kérdéssel a 7. fejezetben foglalkozunk, itt a reverzibilis hatásokat tárgyaljuk.

Fény- vagy nagy energiájú sugárzás az anyagból közvetlen ionizáció útján hozhat létre töltéshordozókat. Szerves molekulák ionizációs energiájának nagyságrendje 7...8 eV. Ha tehát a fotovezetés közvetlen ionizáció eredménye volna, akkor a vezetésnek viszonylag nagy hullámszámoknál (frekvenciákon) kellene csak megindulnia. A valóságban már kis kvantumenergiájú látható fénnel is jól mérhető vezetőképesség-változás van.

A szerves anyagok optikai abszorpciós spektrumának és a fotovezetés hatásfokának összehasonlításával megállapították, hogy a fotovezetés a gerjesztési energiákkal van kapcsolatban. Még nagy energiájú sugárzás esetén

is kimutatható, hogy a sugárzás által az anyagnak átadott energiának csak egy része fordítódik közvetlen ionizációra, lényeges része gerjeszt, azaz excitonokat képez [2.26]. A fotovezetés és a sugárzással indukált vezetés tehát csak az exciton-elmélettel értelmezhető. Szemléletesen: a sugárzás az anyagban az egész kristályra delokalizált excitonsűrűséget hoz létre. Az excitonokból különböző folyamatokkal töltéshordozók képződnek. Igen sok ilyen folyamat lehetséges, a főbb folyamatok a következők [2.27]:

- a) Az excitonok spontán ionizációja.
- b) Az excitonok hőaktivált ionizációja.
- c) Exciton-ionizáció az anyagra adott külső elektromos tér hatására.
- d) Exciton-ionizáció az anyagra vagy a felületen levő szennyezőcentrumokkal való ütközés útján.
- e) Ionizáció az excitonnak a csapdában levő elektronnal való ütközése útján.
- f) Töltéshordozó pár képződése exciton—exciton ütközéssel.

Ezekkel a tényezőkkel számolva egyszerűsített esetekre formális kinetikai egyenletek írhatók fel, amelyekből az egyensúlyi vagy pillanatnyi töltéshordozó-koncentrációk kiszámíthatók. A különböző folyamatokat a kémiai kinetikai egyenletekhez hasonlóan sebességi állandókkal vesszük figyelembe. Excitonokból töltéshordozó pár képződését pl. k_d disszociációs sebességi állandóval jellemzik, a fluoreszcenciás excitonképződést k_f -el. Ha az excitonkoncentráció N_{exc} , akkor a disszociáció útján képződött töltéshordozók másodpercenkénti koncentrációja:

$$\frac{dN_c}{dt} = k_d N_{exc}, \quad 2.121$$

ahol N_c a töltéshordozó-koncentráció.

Az excitonkoncentráció, ha figyelembe vesszük a fluoreszcenciát is:

$$\frac{dN_{exc}}{dt} = (k_f - k_d) N_{exc}. \quad 2.122$$

További tényezőket figyelembe véve több sebességi állandót tartalmazó egyenletekhez jutunk. A töltéshordozó pár találkozása, rekombinációja pl. másodrendű sebességi állandóval vehető figyelembe. Ha tehát az exciton-disszociáció mellett ezt is figyelembe vesszük:

$$\frac{dN_c}{dt} = k_d N_{exc} - k_r N_c^2, \quad 2.123$$

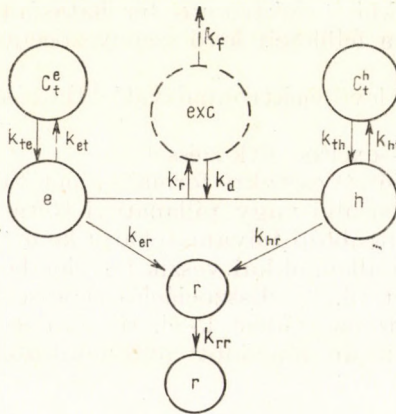
ahol k_r a töltéshordozók rekombinációjának másodrendű sebességi állandója.

Két exciton ütközése is másodrendű sebességi állandóval írható le, így ha ezt is figyelembe vesszük:

$$\frac{dN_c}{dt} = k_d N_{exc} + k_g N_{exc}^2 - k_r N_c^2. \quad 2.124$$

Hasonlóan, attól függően, hogy a sok meghatározó tényezéből hányat veszünk figyelembe, formális kinetikai egyenletek írhatók fel, amelyek megoldása a töltéshordozó-koncentráció időfüggésére, a sugárzás intenzitásától való függésére vonatkozó kifejezéseket ad. Ezeket a kísérleti adatokkal összehasonlítva elvi lehetőség van a fotovezetés sebességi állandóinak meghatározására.

A fotovezetést természetesen nemcsak a töltéshordozók képződése, hanem azok eltűnése, rekombinációja és csapdába esése is meghatározza.



2.22. ábra. Modell sugárzással indukált vezetés kinetikai tárgyalásához (jelmagyarázatot l. a szövegben); [2.28]

A töltéshordozók koncentrációját adott időpillanatban a képződés és az eltűnés kinetikai egyensúlya szabja meg. A formális kinetikai tárgyalást a szerző által kidolgozott [2.28] modell példájával ismertetjük. A modell a 2.22. ábrán látható. Eszerint a sugárzás a semleges molekulából excitonállapotokon keresztül elektron–lyuk töltéshordozó párt képez, az időegység alatt képződött elektron–lyuk-pár koncentrációja G_{eh} . Ez a jellemző természetesen bonyolult mikroflowamatokat foglal magában: egyrészt a közvetlen töltéshordozó pár képzését, másrészt az excitonok fent vázolt ionizációja disszociációjának bruttó folyamatát. A töltéshordozók eltűnésére a modell a következő folyamatokat veszi figyelembe:

1. *A töltéshordozók csapdába esése.* Feltételezzük, hogy az elektronokra és a lyukakra hatékony csapdakoncentráció különböző. A csapdába esés sebességi állandója az elektronokra k_{et} , a lyukakra k_{ht} . A csapdákból a reaktiválás sebességi állandója k_{te} , ill. k_{th} . Ezt a reaktiválást egyrészt közvetlenül a sugárzás energiája, másrészt közvetve exciton–elektron ütközés és a hőenergia hatása okozza.

2. *A töltéshordozók rekombinációja excitonokkal.* Elektron–lyuk-pár ütközésekor excitonok keletkeznek, a rekombináció valószínűségét k_r másodrendű sebességi állandóval vesszük figyelembe. A keletkezett excitonok exciton–exciton ütközése újra töltéshordozókat kelthet, ezt a jelenlegi modell elhanyagolja. Az excitonállapotok még úgy is megszűnhetnek, hogy a rendszer a fölös energiát kisugározza (fluoreszcencia) és alapállapotba megy át; erre a valószínűség k_f .

3. *A töltéshordozók reakciója szabad gyökökkel.* A sugárzás (ill. ultraibolya fény) a műanyagban szabad gyököket is létrehozhat. A modell szerint a sugárzással aktivált töltéshordozók reagálhatnak a sugárzással aktivált gyökökkel, a valószínűség erre k_{er} , ill. k_{hr} .

Ez a modell, mint minden formális kinetikai fotovezetés-modell, természetesen igen durva elhanyagolásokkal dolgozik, hiszen a kinetikai egyenletek még erős egyszerűsítések után is bonyolultak maradnak. Mindenesetre

nagy energiájú sugárzással (röntgen, gamma) és ultraibolya fényvel való megvilágítás esetére a műanyagok indukált vezetőképességének értelmezésére elég jól használható.

A fenti feltételezések alapján a következő kinetikai egyenletek írhatók fel:

$$\frac{dN_e}{dt} = G_{eh} + k_{te}N_{et} + k_dN_{exc} - k_rN_eN_h - k_{er}N_eN_r - k_{et}N_e(C_e^t - N_{et}). \quad 2.125$$

Itt G_{eh} az elektron—lyuk-pár bruttó képződése másodpercenként, k_d az excitonok disszociációs sebességi állandója, k_r a töltéshordozók rekombinációjának másodrendű sebességi állandója, k_{et} a csapdába esés, k_{te} a csapdából történő visszaaktiválás és k_{er} az elektron—gyök reakció sebességi állandója. N_e az elektronkoncentráció, N_h a lyukkoncentráció, N_{exc} az excitonkoncentráció, N_r a szabadgyök-koncentráció, N_{eh} a csapdába esett elektronok koncentrációja, C_e^t az elektroncsapdák koncentrációja.

A lyukak koncentrációjára a 2.125 egyenlethez hasonló egyenlet írható fel.

Az exciton koncentrációra:

$$\frac{dN_{exc}}{dt} = k_rN_eN_h - (k_d + k_f)N_{exc}, \quad 2.126$$

ahol k_r az elektron—lyuk rekombináció sebességi állandója, k_d az excitonok disszociációs állandója, k_f a fluoreszcencia sebességi állandója, N_{exc} az excitonkoncentráció, N_e , N_h az elektron- ill. lyukkoncentráció.

A csapdában levő elektronokra:

$$\frac{dN_{et}}{dt} = k_{et}N_e(C_e^t - N_{et}) - k_{te}N_{et}. \quad 2.127$$

A lyukakra hasonló egyenlet írható fel. Itt k_{et} a csapdába esés, k_{te} a csapdából történő visszaktiválás sebességi állandója, N_{et} a csapdában levő elektronok koncentrációja, C_e^t az elektroncsapda-koncentráció.

A gyökkoncentráció változására:

$$\frac{dN_r}{dt} = G_r - k_{hr}N_hN_r - k_{er}N_eN_r - k_{rr}N_r^2, \quad 2.128$$

ahol G_r a gyökök bruttó képződési aránya, k_{er} és k_{hr} az elektron—gyök, ill. lyuk—gyök reakciók sebességi állandója, N_r a gyökkoncentráció; N_e , N_h az elektron-, ill. lyukkoncentráció.

A kinetikai egyenleteket abban a kvázistacioner esetben oldottuk meg, amikor a töltéshordozó-koncentrációk egyensúlyban vannak, azaz:

$$\frac{dN_e}{dt} = \frac{dN_h}{dt} = \frac{dN_{exc}}{dt}. \quad 2.129$$

Ez a gyakorlatban a sugárzás bekapcsolása után kialakuló állandó vezetési szintnek felel meg. A bevezetésben ismertetett kísérleti adatok alapján (l. az 1.10. ábrát) ilyen stacionárius szint valóban kialakul. A 2.128 egyenlet stacionaritását már nem lehet feltételezni, mert a gyökkoncentráció képződése lényegesen lassúbb folyamat, mint a töltéshordozók képződése. Feltételünk tehát az, hogy a sugárzással indukált vezetőképesség egyensúlyának beállási ideje alatt a gyökkoncentráció állandónak tekinthető. Ezekkel a feltételekkel a kinetikai egyenletek egyensúlyi esetre vonatkozó megoldásából egyszerűsítések után a következő eredmény adódik:

$$\sigma_r = \mu_e \frac{G_{eh}}{\Theta_h(\Delta N_t + \Theta_{er}N_r)} + \mu_h \frac{G_{eh}}{\Theta_h(\Delta N_t - \Theta_{hr}N_r)} + \mu_h(\Delta N_t - \Theta_{hr}N_r). \quad 2.130$$

Itt μ_e , μ_h az elektronok, ill. lyukak mozgékonyasága, G_{eh} a töltéshordozók képződési aránya, N_r a gyökkoncentráció:

$$\Delta N_t \approx |C_e^t - C_h^t|, \quad 2.131$$

ahol C_e^t az elektroncsapdák, C_h^t a lyukcsapdák koncentrációja. Θ_{er} és Θ_{hr} a sebességi állandóktól függő tényező:

$$\Theta_h = \frac{k_d k_f}{k_r + k_f}, \quad 2.132$$

$$\Theta_{er} = \frac{k_{er}(k_e + k_f)}{k_d k_f} = \frac{k_{er}}{\Theta_h}, \quad 2.133$$

$$\Theta_{hr} = \frac{k_{hr}(k_r + k_f)}{k_d k_f} = \frac{k_{hr}}{\Theta_h}. \quad 2.134$$

A töltéshordozó pár képződésére feltesszük, hogy:

$$G_{eh} = G_0 R^A, \quad 2.135$$

ahol R a sugárzás dózisteljesítménye, a A kitevő állandó, értéke 0,5...1. Ezzel a sugárzással indukált vezetőképesség 2.130 kifejezése a következő alakban írható fel:

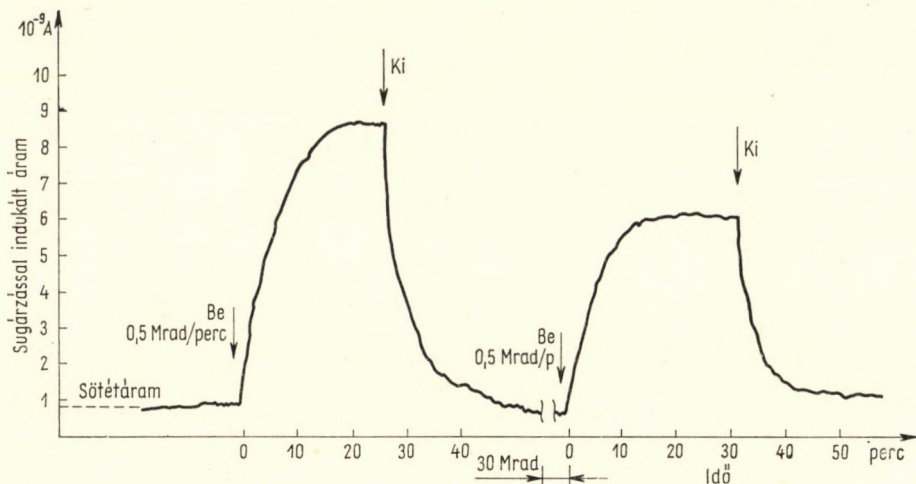
$$\sigma_r \approx \Sigma_0 R^A + \sigma_r^0, \quad 2.136$$

ahol Σ_0 és σ_r^0 a különböző sebességi állandókat tartalmazó tényezők. A számításhoz használt közelítések miatt a 2.136 egyenlet igen kis dózisteljesítményekre nem érvényes. Lényeges, hogy a sugárzással indukált vezetési dózisteljesítmény-függési görbéjének $R = 0$ -ra extrapolálásával kísérletileg meghatározható σ_r^0 abszolút tag a mintában levő szabadgyök-koncentrációtól függ (2.130 egyenlet). A szabadgyök-koncentráció növekedésével σ_r értéke csökken. A gyökkoncentráció a $\sigma_r(R)$ függés meredekségét jellemző Σ_0 tényezőben is szerepel, növekvő gyökkoncentráció esetén Σ_0 is csökken.

Elektronspin-rezonancia-mérések szerint adott, 100...200 Mrad nagyságrendű határdózisig a gyökkoncentráció a sugárzás összdózisával arányos:

$$N_r = Rt. \quad 2.137$$

Elektronspin-rezonancia-mérések szerint N_r a sugárzásos vezetési szint beállási idejéhez képest lassan nő. A 2.136 kifejezés második tagja tehát a sugárzásos vezetési mérés szempontjából állandónak tekinthető. Ha azonban



2.23. ábra. Előzetes besugárzás hatása polikaprolaktám sugárzással indukált vezetése [2.29]

az anyagot hosszabb ideig besugározzuk, a sugárzásos vezetőképesség jelentős csökkenését észleljük. Ezt szemléltetjük a 2.23. ábrán. A vizsgált anyag polikaprolaktám. Az első görbe a kezeletlen anyagon áthaladó áramot ábrázolja az idő függvényében. A második görbe 30 Mrad összdózisú besugárzás után készült; látható, hogy az indukált vezetés jelentősen csökkent. A sugárzással indukált vezetőképesség-mérések és elektronspin-rezonancia-mérések kombinálásával a szerző bizonyította, hogy a mintában stabilizálódott szabadgyök-koncentráció és az indukált vezetőképesség között a 2.136 egyenlet szerinti korreláció van [2.29], tehát a sugárzással keltett töltéshordozók reagálnak az ugyancsak sugárzással keltett szabadgyökökkel. Ezzel magyarázható az is, hogy nagy dózisteljesítményeknél a sugárzással indukált vezetőképesség dózisteljesítménytől való függését jellemző görbéken jellegzetes törés van (l. az 1.11. ábrát).

HŐMÉRSÉKLETFÜGGÉS

A fotovezetés és a sugárzással indukált vezetés általában csak kevésbé hőmérsékletfüggő. A hőmérsékletfüggés az egyensúlyi töltéshordozó-koncentráció és a mozgékonyság hőmérsékletfüggéséből származik. Mivel a töl-

téshordozók mozgékony állapotba hozását, aktivizálását ebben az esetben a sugárzás energiája végzi el, a töltéshordozó-koncentráció hőmérséklet-függését főként csak a csapdába esés és a csapdákból történő visszaaktiválás szabja meg. Ebből kis aktiválási energiájú exponenciális növekedés várható:

$$N_c \sim \exp\left(-\frac{E_c}{kT}\right), \quad 2.138$$

ahol E_c a töltéshordozó-koncentráció változását jellemző aktiválási energia.

A mozgékonyág a mérések szerint a hőmérséklet növelésekor csökken, erre a töltésugrások modell szerint közelítőleg:

$$\mu(T) \sim \exp\left(\frac{E_\mu}{kT}\right), \quad 2.139$$

ahol E_μ a mozgékonyágváltozást jellemző aktiválási energia. A vezető-képességre tehát:

$$\sigma_r(T) \sim \exp\left(\frac{E_\mu - E_c}{kT}\right). \quad 2.140$$

E_μ és E_c relatív értékének függvényében tehát a fotovezetés (sugárzással indukált vezetés) csökkenhet vagy növekedhet a hőmérséklet növelésekor. A kísérletek szerint a fotovezetés általában inkább nő a hőmérséklettel, azaz $E_c > E_\mu$, az aktiválási energia azonban kicsiny [2.27].

SUGÁRZÁSSAL OHMIKUSSÁ TETT ELEKTRÓDOK

A tértöltéssel korlátozott vezetés tárgyalásakor említettük, hogy szigetelő műanyagokban a töltéshordozók nagy része nem az anyagban keletkezik, hanem az elektródokból jut az anyagba. Ohmikusnak azt az elektródot neveztük, amelyben a töltéshordozó-koncentráció a mintában levő koncentrációhoz képest végtelen nagy. Elektródokban vagy azok közvetlen közelében az anyagban fény- vagy nagy energiájú sugárzással igen nagy töltéshordozó-sűrűség hozható létre, a besugárzás hatására tehát eredetileg nem ohmikus elektródok ohmikusá válhatnak. Az így ohmikusá tett elektródokból az anyagba juttatott töltéshordozók hatása a tértöltéssel korlátozott vezetéshez hasonlóan tárgyalható [2.30]. Impulzusos megvilágításakor a pozitív elektród közelében elektronokból álló töltéshordozó-csomag állítható elő, a negatív elektród megvilágításakor pozitív töltéshordozókból álló csomag keletkezhet. Az elektromos tér hatására a töltéshordozó-csomag áthatol az anyagon; ez áramimpulzusnak felel meg. Rövid impulzusos fénybesugárzással tehát a töltéshordozók mozgékonyágának mérésére közvetlen lehetőség van, hiszen az áramimpulzus hossza a töltéshordozó-csomag áthaladási idejével arányos. Ehhez csak arról kell gondoskodni, hogy a fény vagy nagy energiájú sugárzás a minta vastagságához képest vékony rétegben abszorbeálódjék az elektród közelében. Ez megfelelő hullámhosszú fény vagy kis energiájú röntgensugárzás esetén elérhető. Különösen jónak

látszik ebből a szempontból a kis energiájú elektronsugárzás, mert ez az anyagban nem exponenciálisan nyelődik el, mint az elektronmágneses sugárzás, hanem adott rétegvastagság után hirtelen. Ezt a lehetőséget, sajnos, még kísérletileg nem aknázták ki, bár, a szerző véleménye szerint, technikailag is egyszerűbb volna, mint az impulzusos fotovezetés-mérés.

IRODALOM

- [2.1] HIGASI, K.—BABA, H.—REMBBAUM, A.: Quantum Organic Chemistry. Interscience, 1965.
- [2.2] KUHN, H.: *Chimia*. (Aarau) **4**. 203. (1950); PLATT, J. R., *J. Chem. Phys.* **17**. 484. (1949).
- [2.3] POHL, H. A.: Semiconduction in Polymers Modern Aspects of the Vitreous State. **II**. (Szerk.: MACKENZIE, J. D.) Butterworths, London, 1962., 72.
- [2.4] POHL, H. A.: *J. Polym. Sci. Part C* **17**. 13. (1967).
- [2.5] SACHS, M.: Solid State Theory. McGraw Hill, New York, 1963; ZIMAN, J. M., Principles of the Theory of Solids. University Press, Cambridge, 1965.
- [2.6] LADIK J.: *Magyar kémiai folyóirat*. **71**. 71. (1965).
- [2.7] ELEY, D. D.—PARFITT, G. D.: *Trans. Faraday Soc.* **51**. 1529. (1955); ELEY, D. D., *J. Polym. Sci. Part C* **17**. 73. (1967).
- [2.8] KELLER, R. A.—RAST, H. E.: *J. Chem. Phys.* **36**. 2640. (1962).
- [2.9] KEPLER, R. G.: Organic Semiconductors. MacMillan, New York, 1962. (Szerk.: BROPHY, J. J.—BUTTREY, J. W.).
- [2.10] DENNISON, D. M.—UHLENBECK, G. E.: *Phys. Rev.* **41**. 313. (1932).
- [2.11] RICE, S. A.—JORTNER, J.: Comments on the Theory of the Exciton States of Molecular Crystals. Physics and Chemistry of the Organic Solid State. **III**. (Szerk.: FOX, D.—LABES, M.—WEISSBERGER, A.). Interscience, 1967., 199.
- [2.12] CHOI, S. I.—RICE, S. A., *J. Chem. Phys.* **38**. 366. (1963).
- [2.13] HELFRICH, W.: Space charge limited and volume controlled currents in organic solids. Physics and Chemistry of the Organic Solid State. **III**. (Szerk.: FOX, D.—LABES, M.—WEISSBERGER, A.) Interscience, 1967., 1.
- [2.14] PARMENTER, R. H.—RUPPEL, W.: *J. Appl. Phys.* **30**. 1548. (1959).
- [2.15] HELFRICH, W.—SCHNEIDER, W. G.: *Phys. Rev. Lettr.* **14**. 229. (1965).
- [2.16] ZENER, P.: *Proc. Roy. Soc. A* **145**. 523. (1934).
- [2.17] WHITEHEAD, S.: Dielectric Breakdown of Solids. Clarendon Press, Oxford, 1951.
- [2.18] OAKES: *Proc. I. E. E.* **96**. 37. (1949).
- [2.19] JOOS, G.: *Lehrbuch der Theoretischen Physik*. Akad. Verlag, Leipzig, 1950.
- [2.20] MULLIKEN, R. S.; *Recueil*. **75**. 845. (1956).
- [2.21] KOMMANDEUR, J.—HALL, F. R.: *J. Chem. Phys.* **34**. 129. (1961).
- [2.22] UCHIDA, T.—AKAMATU, H.: *Bull. Chem. Soc. Japan* **35**. 981. (1962).
- [2.23] ELEY, D. D.—IKONUCHI, H.—WILLIS, M. R.: *Discussions Faraday Soc.* **28**. 54. (1959).
- [2.24] HADEK, V.—ULBERT, K.: *Proc. Institute of Macromolecular Chemistry, Prague. Preprint* **1/68**.; HADEK, V.—ZACH, P.—ULBERT, K.—HONZE, J., **61**.
- [2.25] DEWAR, M. J. S.: *Proc. Phys. Soc. (London)* **A 67**. 795. (1954).; DEWAR, M. J. S.—ROGERS, H.: *J. Am. Chem. Soc.* **84**. 395. (1962).
- [2.26] ALGER, R. S.: Radiation Effects in Polymers. Physics and Chemistry of the Organic Solid State. (Szerk.: FOX, D.—LABES, M. M.—WEISSBERGER, A.) Interscience, 1965., 769.
- [2.27] GUTMANN, F.—LYONS, L. E.: Organic Semiconductors. J. Wiley, New York, 1967.
- [2.28] HEDVIG, P.: *J. Polym. Sci.* **A2** 4097. (1964).
- [2.29] HEDVIG P.: Előadás a XX. IUPAC Kongresszuson Moszkva, 1966; HEDVIG, P.: *Proc. 2. Symposium on Radiation Chemistry, Tihany. Akadémiai Kiadó, Budapest*, 1967., 599.
- [2.30] KEPLER, R. G.: Charge carrier mobility in anthracene. Organic Semiconductors. (Szerk.: BROPHY, J. J.—BUTTREY, J. W.) MacMillan, New York, 1962.

3. DIELEKTROMOS POLARIZÁCIÓ MŰANYAGOKBAN

A bevezetésben említettük, hogy a műanyagban elektromos feszültség hatására áthaladó áramot nemcsak az ohmikus vezetőképesség, hanem az elektromos tér polarizáló hatása is megszabja. Láttuk, hogy a polarizációs egyensúly beállási ideje sok esetben olyan hosszú, hogy a σ_0 egyensúlyi vezetőképességet szigorú pontossággal nem is lehet meghatározni. Váltakozó feszültség esetén a mintán áthaladó áram és a minta által felvett teljesítmény mindig a polarizációs és a vezetési áramok eredőjeként alakul ki.

A dielektromos polarizáció általános makroszkópos elmélete [3.1] műanyagokra különösebb nehézség nélkül alkalmazható. Nehezebb probléma annak kiderítése, hogy az anyagban levő elektromos dipólusmomentumsűrűség honnan származik. A dipóluspolarizáció klasszikus elméletét első sorban molekulák híg oldatára dolgozták ki; itt nem kérdéses a dipólus-sűrűség eredete.

Szilárd anyagban már több lehetőség van. Egyrészt az anyagot alkotó poláros molekulák vagy csoportok dipólusorientációja okoz polarizációt a megfelelő molekularész mozgási szabadságától függően, másrészt pedig a kristály hibahelyeiben befogott töltések polarizációs hatása jelentkezik mint dipólusvesztesség [3.2]. Ezenkívül a krisztallitok határfelületein, az anyagban levő zárványok, inhomogenitások határfelületein képződő dipólus-sűrűség (*Maxwell-Wagner*-effektus) is jelentősen hozzájárulhat az anyag dielektromos viselkedésének kialakításához.

A dipólusok mozgási lehetőségeinek, a dipólusrelaxációs időknél vizsgálat is bonyolultabb műanyagban, mint poláros molekulák híg oldataiban, mert a műanyagmolekulák, szegmensek mozgását az anyag bonyolult és kevésbé ismert fizikai szerkezete szabja meg.

Mindezen nehézségek ellenére műanyagok dielektromos spektrumai a klasszikus elmélet alapján elég jól értelmezhetők, és belőlük az anyag fizikai szerkezetére és a molekulamozgásokra vonatkozó fontos információk nyerhetők.

3.1. A DIELEKTROMOS RELAXÁCIÓ FENOMENOLÓGIKUS ELMÉLETE

A dielektromos polarizáció fenomenológikus *Debye*-féle elmélete azt tárgyalja, hogyan reagál a szigetelőanyag állandó vagy váltakozó külső elektromos tér hatására. Az elmélet alapfeltevése szerint az anyag belsejében a polarizáció miatt a külső E tértől különböző elektromos tér (D) alakul ki. A polarizációt a két térerősség közötti összefüggést meghatározó anyagállandókkal jellemzik.

A KOMPLEX DIELEKTROMOS TÉNYEZŐ

A dielektrikum belsejében kialakuló \mathbf{D} elektromos tér és a külső \mathbf{E} tér közötti kapcsolat:

$$\mathbf{D} = \varepsilon \mathbf{E},$$

ahol ε a komplex dielektromos tényező, általában tenzor. Itt csupán homogén dielektrikumokkal foglalkozunk, a dielektromos tényezőt tehát skalárnak tekintjük.

Ha a külső elektromos tér időben periodikus:

$$\mathbf{E}(t) = \mathbf{E}_0 \exp(i\omega t),$$

ahol \mathbf{E}_0 a rezgés amplitúdója; i az imaginárius egység; ω a rezgés körfrekvenciája; t az idő, akkor a dielektrikum belsejében kialakuló tér:

$$\mathbf{D}(t) = \mathbf{D}_0 \exp(i\omega t - \delta) = \mathbf{D}_0 [\cos(\omega t - \delta) - i \sin(\omega t - \delta)].$$

A komplex dielektromos tényező tehát:

$$\varepsilon = \frac{\mathcal{D}}{\mathcal{E}} = \frac{\mathcal{D}_0}{\mathcal{E}_0} \cos \delta - i \frac{\mathcal{D}_0}{\mathcal{E}_0} \sin \delta = \varepsilon' - i \varepsilon'', \quad 3.1$$

ahol δ a belső és külső elektromos tér közötti fáziskülönbség; ε' a komplex dielektromos tényező valós, ε'' a képzetes része. A fáziskülönbség tangense:

$$\operatorname{tg} \delta = \frac{\varepsilon''}{\varepsilon'}, \quad 3.2$$

a δ -t dielektromos veszteségszögnek nevezik.

Könnyen bizonyítható, hogy a komplex dielektromos tényező képzetes része a dipóluspolarizáció tehetetlensége miatt az anyagban elnyelődött teljesítménnyel arányos. Az egy periódus alatt elnyelt teljesítmény:

$$W = \frac{\omega}{8\pi} \mathcal{E}_0^2 \varepsilon''. \quad 3.3$$

Ez a teljesítmény a dielektrikumban hővé alakul.

A dielektromos tényező valós része a külső térrel fázisban levő összetevőt szabja meg. Ha a fáziskülönbség $\delta = 0$, akkor:

$$\varepsilon'(0) = \frac{\mathcal{D}_0}{\mathcal{E}_0} = \varepsilon_0 \quad 3.4$$

és

$$\varepsilon'' = 0;$$

ε_0 egyébként az egyenárammal, egyensúlyi körülmények között mérhető dielektromos tényező.

A dipóluspolarizáció mellett az ohmikus vezetési áramot is figyelembe véve az áramsűrűség:

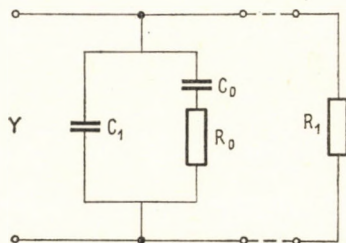
$$\mathbf{j} = \sigma_0 \mathbf{E} + \frac{1}{4\pi} \frac{\partial \mathbf{D}}{\partial t} = \left[\sigma_0 + \frac{i\omega}{4\pi} \varepsilon \right] \mathbf{E}. \quad 3.5$$

Ebből a 3.1 egyenlet figyelembevételével a teljes vezetőképesség:

$$\sigma = \sigma_0 + \frac{\omega}{4\pi} \varepsilon''. \quad 3.6$$

DEBYE-EGYENLETEK, DIPÓLUSRELAXÁCIÓS IDŐ

A dielektromos tényező frekvenciafüggése a 3.1. ábrán látható egyszerű modellel számítható. A dipólusrendszert ellenállások és kapacitások hálózatával közelítjük meg. A modellhálózat komplex admittanciája egyszerű számítás szerint:



3.1. ábra. Debye-relaxáció elektromos modellje

$$Y = i\omega \left[C_1 + \frac{C_0}{1 + i\omega R_0 C_0} \right]. \quad 3.7$$

Egy komplex dielektromos tényezőjű, C kapacitású kondenzátor admittanciája:

$$Y = i\omega/\varepsilon' - i\varepsilon''/C. \quad 3.8$$

A 3.7 és 3.8 egyenletek összehasonlításával némi számítás után a következő összefüggést kapjuk [3.3]:

$$\frac{\varepsilon(\omega) - \varepsilon_\infty}{\varepsilon_0 - \varepsilon_\infty} = \frac{1}{1 + i\omega \tau_0}. \quad 3.9$$

Ez az egyszerű Debye-egyenlet.

A valós és képzetes részt szétválasztva:

$$\varepsilon'(\omega) = \varepsilon_\infty + \frac{\varepsilon_0 - \varepsilon_\infty}{1 + \omega^2 \tau_0^2} \quad 3.10$$

és

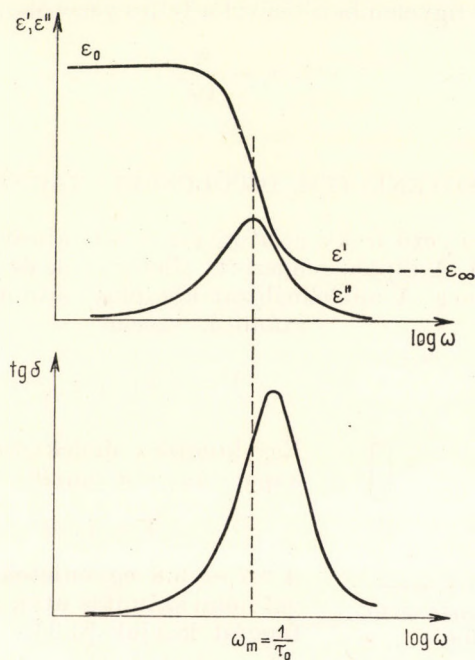
$$\varepsilon''(\omega) = \frac{(\varepsilon_0 - \varepsilon_\infty) \omega \tau_0}{1 + \omega^2 \tau_0^2}, \quad 3.11$$

ahol $\varepsilon_\infty = \varepsilon'(\infty)$ a végtelen nagy frekvenciához tartozó dielektromos tényező [$\varepsilon''(\infty) = 0$], $\tau_0 = R_0 C_0$ a rendszer relaxációs ideje, az $R_0 C_0$ kondenzátor-ellenállás párral modellezett rendszer egyensúlyának beállítását jellemző idő. Az $R_0 C_0$ körre ugyanis V_0 egyenfeszültséget kapcsolva az átfolyó áramra a következő egyenlet érvényes:

$$I(t) = I_0 e^{-t/\tau_0}. \quad 3.12$$

Az egyenletben $\tau_0 = R_0 C_0$ az áram exponenciális csökkenésére jellemző időállandó, a rendszer relaxációs ideje.

Az $\varepsilon'(\omega)$ és $\varepsilon''(\omega)$ függvényeket a 3.2. ábrán ábrázoljuk. Az egyetlen τ_0 relaxációs idővel jellemzett dipólusrendszer dielektromos spektruma,



3.2. ábra. A dielektromos tényező frekvenciafüggése; diszperziós és abszorpciós dielektromos spektrumok

$\varepsilon'(\omega)$ a diszperziós, $\varepsilon''(\omega)$ az abszorpciós spektrum. Az ábrán a $\text{tg } \delta$ frekvenciafüggését is szemléltetjük.

Bizonyítható [3.3], hogy a dielektromos veszteség, ε'' maximumához tartozó ω_m frekvencia és a relaxációs idő között a következő egyszerű összefüggés van:

$$\omega_m = \frac{1}{\tau_0}. \quad 3.13$$

Az $\varepsilon'(\omega)$ és $\varepsilon''(\omega)$ függvények értékei az ω_m helyen a következők:

$$\varepsilon'(\omega_m) = \frac{\varepsilon_0 + \varepsilon_\infty}{2} \quad 3.14$$

és

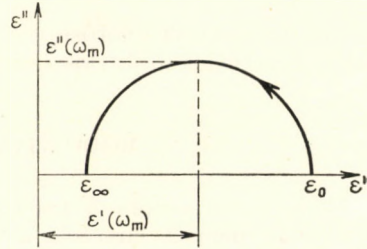
$$\varepsilon''(\omega_m) = \frac{\varepsilon_0 - \varepsilon_\infty}{2}. \quad 3.15$$

A COLE-COLE-REPREZENTÁCIÓ

A 3.2. ábrán látható görbék az egyetlen relaxációs idővel jellemzett dielektrikum *Debye*-görbéi, a megfelelő 3.9, ill. 3.10 és 3.11 egyenleteket *Debye*-egyenleteknek nevezik. A két egyenletből $\omega\tau_0$ kiküszöbölésével a következő, ún. *Cole-Cole*-egyenlet nyerhető:

$$[\varepsilon'(\omega) - \varepsilon'(\omega_m)]^2 + [\varepsilon''(\omega)]^2 = [\varepsilon''(\omega_m)]^2. \quad (3.16)$$

(ε' , ε'') koordináta-rendszerben tehát a különböző frekvencián mért értékeknek egy a 3.3. ábrán látható köríven kell feküdniök. Ez a reprezentáció egyszerű lehetőséget ad a *Debye*-egyenletek érvényességének kísérleti ellenőrzésére.



3.3. ábra. *Cole-Cole*-féle diagram

RELAXÁCIÓS IDŐELOSZLÁS

Valóságos dipólusrendszert sohasem lehet egyetlen relaxációs idővel jellemezni, különösen nem műanyagokban, ahol többféle dipólus többféle módon kötött állapotban van jelen. Feltételezve, hogy az egyes dipólusokra a fenti, *Debye*-féle mechanizmus igaz, az egyes dipólusok hatását összegezhethetjük. A relaxációs idők eloszlását $F(\tau)$ függvénnyel jellemezve az általános *Debye*-egyenletek a következő alakúak [3.3]:

$$\varepsilon'(\omega) = \varepsilon_\infty + (\varepsilon_0 - \varepsilon_\infty) \int_0^\infty \frac{F(\tau)}{1 + \omega^2\tau^2} d\tau$$

és

3.17

$$\varepsilon''(\omega) = (\varepsilon_0 - \varepsilon_\infty) \int_0^\infty \frac{\omega\tau F(\tau)}{1 + \omega^2\tau^2} d\tau.$$

A relaxációs idők eloszlását jellemző függvényre a következő normális feltevés teljesül:

$$\int_0^\infty F(\tau) d\tau = 1.$$

A 3.17 egyenleteknek egy áttanszformált alakja használatosabb, ebben a körfrekvencia helyett $\omega\tau$, a relaxációs idő helyett pedig τ/τ_0 szerepel, ahol τ_0 a maximális abszorpcióhoz tartozó relaxációs idő, amelyre $\omega_m\tau_0 = 1$. A *Debye*-egyenlet ilyen koordináta-rendszerben komplex alakban a következő [3.4]:

$$\frac{\varepsilon(i\omega\tau_0) - \varepsilon_\infty}{\varepsilon_0 - \varepsilon_\infty} = \int_{-\infty}^{+\infty} \frac{F(\tau/\tau_0)}{1 + i\omega\tau} d \ln \left(\frac{\tau}{\tau_0} \right). \quad (3.18)$$

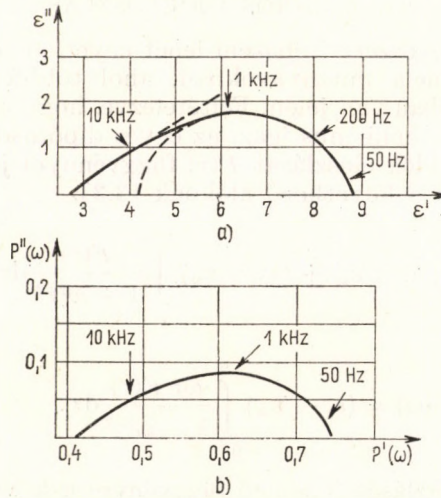
Ebből az egyenletből a relaxációs idő eloszlását megadó $F(\tau/\tau_0)$ függvény kifejezhető:

$$F(\tau/\tau_0) = \frac{1}{2\pi i(\varepsilon_0 - \varepsilon_\infty)} \left[\frac{\varepsilon(i\omega\tau_0)}{\frac{\tau}{\tau_0} \exp(i\pi)} - \frac{\varepsilon(i\omega\tau_0)}{\frac{\tau}{\tau_0} \exp(-i\pi)} \right]. \quad 3.19$$

Ez a kifejezés elvi lehetőséget ad arra, hogy a mért $\varepsilon'(\omega)$ és $\varepsilon''(\omega)$ függvényekből a relaxációs idők eloszlását jellemző $F(\tau/\tau_0)$ függvényt meghatározzuk.

MÓDOSÍTOTT DEBYE-EGYENLETEK

Műanyagok esetén a tapasztalat szerint az egyszerű Debye-egyenletek általában nem érvényesek, a Cole-Cole-diagramok erősen eltérnek a körív-től. Példaképpen a 3.4. a ábrán poli(vinil-acetát) 60 °C-on mért Cole-Cole-



3.4. ábra. Poli(vinil-acetát) Cole-Cole-diagramja. a) ε' , ε'' reprezentációban; b) p' , p'' reprezentációban; HAVRILAK és NEGAMI [3.5] után

diagramját ábrázoljuk. A görbén néhány frekvenciaértéket feltüntettünk. Látható, hogy az eltérés a körívtől nagyobb frekvenciákon igen nagy. Műanyagok leírására ezért a 3.9 Debye-egyenlet helyett a következő kifejezést javasolják [3.6]:

$$\frac{\varepsilon(\omega) - \varepsilon_\infty}{\varepsilon_0 - \varepsilon_\infty} = [1 + (i\omega\tau_0)^{1-a}]^{-b}. \quad 3.20$$

Az itt szereplő a és b állandók a *Debye*-törvénytől való eltérést jellemzik. Ha pl. $b = 1$ és $0 \leq a \leq 1$, akkor a *Cole-Cole*-féle körívet kapjuk vissza. Ha $a = 0$ és $0 \leq b \leq 1$, akkor a valósághoz közelebb eső elnyújtott görbét kapjuk (3.5. ábra). Sok műanyag vizsgálata alapján megállapították, hogy a görbék jellege a 3.4. a) ábrán poli(vinil-acetát)-ra közölt görbéhez hasonló; azaz a $b = 0$ elnyújtott görbéhez áll közelebb: a nagyfrekvenciás tartományban a függés közelítőleg lineáris, míg a kisfrekvenciás tartományban körív. Az adott esetben, poli(vinil-acetát)ra $b = 0,45$, $a = 0,09$.

A komplex dielektromos tényező helyett a polarizáció frekvenciafüggésének leírására a *komplex moláris polarizációt* is használják. Erre (l. a 3.3 pontot):

$$P(\omega) = \frac{m_0}{\rho} \frac{\varepsilon(\omega) - 1}{\varepsilon(\omega) + 2}, \quad (3.21)$$

ahol m_0 a molekulaszám, ρ a sűrűség.

A valós és képzetes részek szétválasztása után a következőt kapjuk:

$$P(\omega) = \frac{[\varepsilon'(\omega) - 1][\varepsilon'(\omega) + 2] + [\varepsilon''(\omega)]^2}{[\varepsilon'(\omega) + 2]^2 + [\varepsilon''(\omega)]^2} \quad (3.22)$$

és

$$P(\omega) = \frac{3 \varepsilon''(\omega)}{[\varepsilon'(\omega) + 2]^2 + [\varepsilon''(\omega)]^2}. \quad (3.23)$$

Ezzel a módosított *Debye*-egyenlet (3.20) a következő:

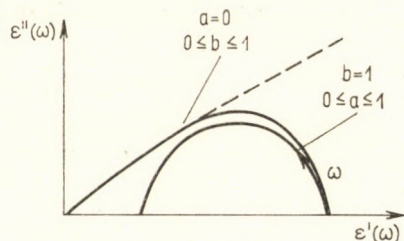
$$\frac{P(\omega) - P_\infty}{P_0 - P_\infty} = [1 + (i \omega \tau_0)^{1-a}]^{-b}. \quad (3.24)$$

A 3.4. b) ábrán poli(vinil-acetát) *Cole-Cole*-diagramját ábrázoljuk $P(\omega)$ reprezentációban, 60°C hőmérsékleten [3.7].

A kísérletileg megállapított paraméterek ebben a koordináta-rendszerben $b = 0,40$ és $1 - a = 0,83$; a görbe alakja hasonló az $\varepsilon(\omega)$ reprezentációban kapott görbe alakjához.

A *Debye*-egyenlet módosítása miatt, azaz mivel a valóságos *Cole-Cole*-diagramok eltérnek a körívtől, a relaxációs idő nem számítható egyszerűen a maximális abszorpcióhoz tartozó frekvenciából. A 3.20 egyenletből a valós és képzetes részre a következő kifejezések számíthatók ki [3.5]:

$$\frac{\varepsilon'(\omega) - \varepsilon_\infty}{\varepsilon_0 - \varepsilon_\infty} = r^{-b/2} \cos b \Theta \quad (3.25)$$



3.5. ábra. A módosított *Debye*-egyenlet két határesetét *Cole-Cole*-ábrázolásban

és

$$\frac{\varepsilon''(\omega)}{\varepsilon_0 - \varepsilon_\infty} = r^{-b/2} \sin b \Theta, \quad 3.26$$

ahol

$$r = \left(1 + (\omega\tau_0)^{1-a} \sin \left(a \frac{\pi}{2} \right) \right)^2 + \left((\omega\tau_0)^{1-a} \cos \left(a \frac{\pi}{2} \right) \right)^2$$

és

$$\operatorname{tg} \Theta = \frac{(\omega\tau_0)^{1-a} \cos \left(\frac{a\pi}{2} \right)}{1 + (\omega\tau_0)^{1-a} \sin \left(\frac{a\pi}{2} \right)}.$$

Bizonyítható, hogy a Cole-Cole-diagram nagyfrekvenciás részéhez húzott legjobban illeszkedő egyenes hajlásszöge:

$$\varphi = (1 - a) \frac{b\pi}{2}. \quad 3.27$$

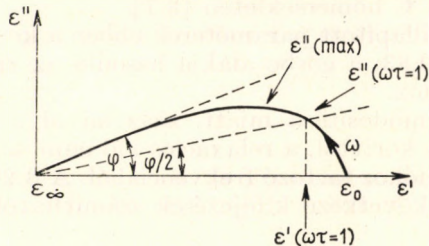
A relaxációs időre az $\omega\tau = 1$ feltételt megtartva a 3.25 és 3.26 egyenletek alapján a következő összefüggés adódik:

$$\frac{\varepsilon''(\omega\tau = 1)}{\varepsilon'(\omega\tau = 1) - \varepsilon_\infty} = \operatorname{tg} \frac{\varphi}{2}. \quad 3.28$$

A relaxációs idő tehát egyszerű grafikus módszerrel (3.6. ábra) megkapható: a Cole-Cole-diagram nagyfrekvenciás részéhez húzott egyenes és az ε' -tengely által bezárt szög felezője a diagramot ott metszi, ahol

$$\tau_0 = \frac{1}{\omega}. \quad 3.29$$

Látható, hogy ez a pont nem esik egybe a maximális absorpció $\varepsilon'' = \varepsilon''(\max)$ maximum pontjával, bár ahhoz közel esik. A $b = 1$ esetben, amikor a diagram körívbe megy át, akkor érvényes a 3.13 összefüggés, akkor számítható ki a dielektromos veszteség maximumához tartozó frekvenciából a relaxációs idő.



3.6. ábra. A relaxációs idő számítása a Cole-Cole-diagramból

A RELAXÁCIÓS IDŐK HŐMÉRSÉKLETFÜGGÉSE

A dielektromos tényező frekvenciafüggése alapján meghatározható relaxációs idő az anyagban levő dipólusok átorientálódási idejére jellemző. A dipólusok orientációs állapotát a polimermolekulák hőmozgása szabja meg, a külső tér csak kissé megnöveli a tér irányába eső orientációk valószínűségét. Az ilyen hőaktivált folyamatokat az ismert *Arrhenius*-egyenlet írja le. Eszerint a relaxációs idő hőmérsékletfüggésére:

$$\tau(T) \sim \exp\left(-\frac{\delta S}{k}\right) \exp\left(\frac{\delta H}{kT}\right), \quad 3.30$$

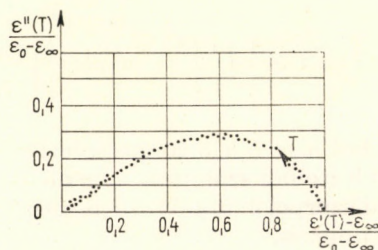
ahol δS az entrópiaváltozás, δH az entalpiaváltozás. Az entrópiát tartalmazó tagot állandónak véve, a dipólusrelaxációs időre a következő *Arrhenius*-egyenlet érvényes:

$$\tau_0 = \tau_0^0 \exp\left(\frac{E_d}{kT}\right), \quad 3.31$$

ahol E_d a dipólusorientáció aktiválási energiája, τ_0^0 állandó.

A műanyagokra mért tényleges relaxációs idők általában nem követik pontosan a 3.31 összefüggést. Később bizonyítjuk, hogy a műanyagokban különböző hőmérsékleteken észlelhető szerkezeti átrendeződések (diszperziós tartományok) miatt a 3.31 egyenletnek egy módosított alakja érvényes.

A 3.31 egyenlet alapján a frekvencia függvényében felvett dielektromos veszteség $\varepsilon''(\omega)$ maximumához tartozó frekvencia, amely 3.13 szerint közelítőleg a relaxációs idő reciproka, magasabb hőmérsékleten nagyobb frekvenciák felé tolódik el. A 3.31 egyenlet és a 3.11 *Debye*-egyenlet alapján azt is megállapíthatjuk, hogy a dielektromos veszteséget a hőmérséklet függvényében megmérve is maximumgörbét kapunk, a maximális abszorpcióhoz tartozó T_m hőmérsékleten az adott ω_m frekvencián a relaxációs idő közelítőleg ugyancsak az $\omega_m \tau = 1$ feltétel alapján határozható meg. A frekvenciát növelve a maximális abszorpcióhoz tartozó hőmérséklet a magasabb hőmérsékletek felé tolódik el. A relaxációs idő meghatározása szempontjából tehát gyakorlatilag mindegy, hogy a dielektromos spektrumot a hőmérséklet vagy a frekvencia függvényében vesszük-e fel. Bár – mint a 3.6. ábrán szemléltettük – a módosított *Debye*-egyenletek alapján számított relaxációs idő nem esik egybe a veszteség maximumához tartozó $\tau_0 = 1/\omega_m$ idővel, a gyakorlatban mégis τ_0 -t tekintik a dipólusrelaxáció jellemzőjének, mert ennek kísérleti meghatározása egyszerűbb. τ_0 -ra a 3.31 egyenlet általában jobban teljesül, mint a valóságos τ_0 relaxációs időre. A hőmérséklet és frekvencia reciprocitása egy később kifejtendő általános elvnek, az idő–hőmérséklet szuperpozíciós elvnek a következménye.



3.7. ábra. A relaxációs idő hőmérsékletfüggése poli(vinil-acetát)-ban; HAVRILAK és NEGAMI [3.5] után

A hőmérséklet és frekvencia reciprocitásának az a bizonyítéka, hogy a különböző hőmérsékleten felvett ε' és ε'' értékek is egy a 3.4. a) ábrán ábrázolt hasonló Cole-Cole-ívre esnek. Ezt a 3.7. ábrán szemléltetjük poli(vinil-acetát)ra. ε'' és ε' helyett szokásosabb az $\frac{\varepsilon''}{\varepsilon_0 - \varepsilon_\infty}$, ill. $\frac{\varepsilon' - \varepsilon_\infty}{\varepsilon_0 - \varepsilon_\infty}$ [értékeket felvinni a koordinátatengelyekre [3.5]. Látható, hogy a különböző hőmérsékleteken mért pontok is a Cole-Cole-ívre esnek. Itt ε_0 és ε_∞ hőmérsékletfüggését külön mérésekkel kell figyelembe venni; ezek a mennyiségek a hőmérséklettel lineárisan változnak.

A RELAXÁCIÓS IDŐK ELOSZLÁSFÜGGVÉNYÉNEK MEGHATÁROZÁSA

A relaxációs idők eloszlására a maximális abszorpciós $\varepsilon''(\omega_m)$ hőmérsékletfüggéséből következtethetünk. Bizonyították [3.8], hogy a relaxációs idő eloszlását jellemző függvény $\varepsilon''(\omega)$ -val a következő kapcsolatban van:

$$F(\tau) \sim \frac{\varepsilon''(\omega)}{\varepsilon_0 - \varepsilon_\infty} \left\{ 1 - \frac{d[\lg \varepsilon''(\omega)]}{d[\lg \omega]} \right\}, \quad 3.32$$

a veszteségmaximumra $\frac{d \lg \varepsilon''(\omega_m)}{d \lg \omega_m} = 0$,

$$F(\tau_m) \sim \frac{\varepsilon''(\omega_m)}{\varepsilon_0 - \varepsilon_\infty}. \quad 3.33$$

Ez azt jelenti, hogy az ω_m -hez tartozó τ_m pontban a $F(\tau_m)$ függvény értéke $\varepsilon''(\omega_m)$ -mel arányos. Ha tehát a relaxációs idő eloszlását leíró függvény nem függ a hőmérséklettől, akkor $\varepsilon''(\omega_m)$ is állandó. A tapasztalat szerint $\varepsilon(\omega_m)$ a hőmérséklet növelésekor közelítőleg lineárisan növekszik a legtöbb műanyagban, ami az eloszlási függvény hőmérsékletfüggését jelenti.

A 3.20 módosított Debye-egyenletben szereplő a és b diszperziós paraméterek a relaxációs idők eloszlásával értelmezhetők. A relaxációs idők eloszlását jellemző $F(\tau/\tau_0)$ függvény a 3.19 egyenlethez hasonlóan a módosított Debye-egyenletre is megadható. A megoldás [3.5]:

$$F(\tau/\tau_0) = \frac{1}{\pi} \left(\frac{\tau}{\tau_0} \right)^{(1-a)b} \sin b\Theta \left[\left(\frac{\tau}{\tau_0} \right)^{2(1-a)} + 2 \left(\frac{\tau}{\tau_0} \right)^{1-a} \cos \pi(1-a) + 1 \right]^{-b/2}, \quad 3.34$$

ahol a és b a 3.20 egyenletben szereplő diszperziós paraméterek; τ_0 a 3.28 feltételből számított relaxációs idő, amely itt nem esik egybe a maximális abszorpcióhoz tartozó relaxációs idővel; Θ a 3.26 egyenleteknél megadott kifejezés.

Említettük, hogy $b = 1$ esetén a klasszikus Cole-Cole-körívet kapjuk vissza a 3.20 módosított Debye-egyenletek alapján, míg $a = 0$ esetén egy jellegzetesen elnyújtott, a polimerek esetét jobban megközelítő ívet, amelynek

a nagyfrekvenciás részen lineáris szakasza van (l. a 3.5. ábrát). Erre a két határesetre a relaxációs idők eloszlási függvénye a következő.

Az elnyújtott $a = 0$ esetre:

$$F(\tau/\tau_0) = \frac{1}{\pi} \sin b \pi \left(\frac{\tau}{\tau - \tau_0} \right)^b, \quad \text{ha } \tau < \tau_0$$

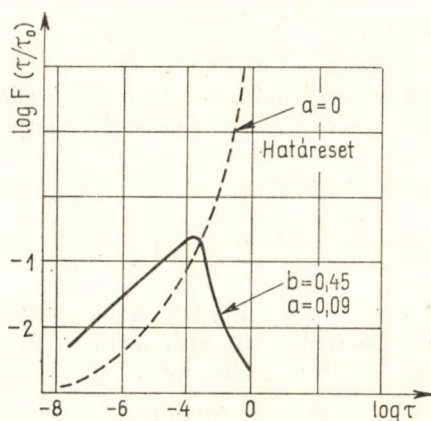
és

$$F(\tau/\tau_0) = 0, \quad \text{ha } \tau > \tau_0. \quad 3.35$$

A klasszikus $b = 1$ esetre:

$$F(\tau/\tau_0) = \frac{1}{2\pi} \sin a \pi \{ \text{ch} [(1 - a) \ln (\tau/\tau_0)] - \cos a \pi \}^{-1} \quad 3.36$$

A műanyagok szempontjából érdekesebb az $a = 0$ határesetet, és egy valóságos $a \neq 0$ eloszlást a 3.8. ábrán szemléltetünk. Az $\varepsilon'(\omega)$ és $\varepsilon''(\omega)$



3.8. ábra. A relaxációs idők eloszlásfüggvénye az ideális ($\alpha = 0$) és a valóságos ($\alpha \neq 0$) esetben; HAVRILAK és NEGAMI [3.5] után. Modellanyag: poli(vinil-acetát), $\alpha = 0,09$

függvények mérése alapján a τ_0 , a és b diszperziós tényezők meghatározhatók, és így a 3.34 általános egyenlet felhasználásával az $F(\tau/\tau_0)$ eloszlási függvény is megszerkeszthető.

A relaxációs időeloszlási függvény hőmérsékletfüggésének pontos meghatározásához több hőmérsékleten fel kell venni a Cole-Cole-diagramot, és a fent vázolt módszerrel megszerkeszteni az $F(\tau/\tau_0)$ függvényt. Ezzel a kísérletileg meglehetősen hosszadalmas módszerrel olyan megbízható relaxációs időeloszlási függvényekhez lehet jutni, amelyekből a műanyag fizikai szerkezetének, belső mozgásainak változásaira lehet következtetni.

3.2. LASSÚ DIELEKTROMOS POLARIZÁCIÓ

A dielektromos polarizáció műanyagokban nemcsak váltakozó árammal, hanem egyenárammal is vizsgálható. Ha a 3.1. ábrán közölt ellenállásokból és kondenzátorokból álló hálózatra nem váltakozó feszültséget, hanem egyenfeszültséget adunk, akkor a rendszeren tranziens áram halad át, és a vezetéstől származó egyensúlyi áramszint csak bizonyos idő múlva alakul ki. A beállási időt a rendszer időállandója (relaxációs ideje) határozza meg. A *Debye*-modellhez hasonlóan feltesszük, hogy a műanyagban levő dipólusok rendszere N számú, a 3.1. ábrán látható egységgel modellezhető. Ez az előző pontban elmondottak alapján N relaxációs időt határoz meg. Az i -edik elemre a vezetési áramot nem számítva:

$$R_i \frac{dI_i}{dt} + \frac{I_i}{C_i} = \frac{dV}{dt}. \quad 3.37$$

Ha a feszültség állandó ($V = V_0$), akkor $dV/dt = 0$, az egyenlet megoldása:

$$I_i(t) = \frac{V_0 C_i}{\tau_i} \exp\left(-\frac{t}{\tau_i}\right), \quad 3.38$$

ahol $\tau_i = R_i C_i$ az i -edik elem (dipólusrendszer) relaxációs ideje; t az idő; I_i az i -edik elemen áthaladó áram; C_i az i -edik elem kapacitása; R_i az i -edik elem ellenállása.

A teljes rendszer admittanciája:

$$Y(t) = \frac{I(t)}{V_0} = \sum_{i=1}^N \frac{C_i}{\tau_i} \exp\left(-\frac{t}{\tau_i}\right). \quad 3.39$$

Tételezzük fel, hogy a relaxációs idők hőmérsékletfüggése független attól, hogy melyik dipólusrendszerről van szó, azaz a függést egyetlen $\gamma(T)$ függvény írja le minden τ_i relaxációs időre:

$$\tau_i(T) = \tau_i(0) \gamma(T). \quad 3.40$$

Ezzel az admittancia:

$$Y(t) = \sum_{i=1}^N \frac{C_i}{\gamma(T) \tau_i(0)} \exp\left[-\frac{t}{\gamma(T) \tau_i(0)}\right]. \quad 3.41$$

Itt még a C_i kapacitásokról is feltételeztük, hogy függetlenek a hőmérséklettől. Az összegezésről integrálra áttérve, és az $F(\tau)$ relaxációs időeloszlási függvényt bevezetve a következőt kapjuk [3.9]:

$$Y(t) = \frac{V_0 C_0}{\gamma(T)} \int_0^{\infty} \frac{F(\tau)}{\tau} \exp\left(-\frac{t}{\gamma(T) \tau}\right) d\tau. \quad 3.42$$

A 3.42 egyenletből látható, hogy a feszültség rákapcsolása után észlelhető töltési görbe és a kikapcsolás után regisztrálható kisülési görbe (l. az 1.1. ábrát) alakja a relaxációs időeloszlással van kapcsolatban.

A feszültség bekapcsolása és kikapcsolása tulajdonképpen lépcsőfüggvény, amelynek *Fourier*-spektrumában széles rezgéssáv van. Ez lehetővé teszi a mért áram—idő görbék áttranszformálását dielektromos tényező—frekvencia görbékké. HAMON [3.10] számításai szerint a transzformációs egyenletek a következők:

$$\varepsilon''(\omega) = \frac{I(t)}{\omega} \frac{\Gamma(1-n) \cos\left(\frac{n\pi}{2}\right)}{(\omega t)^{-n}} \quad 3.43$$

és

$$\omega = \frac{1}{t} \left[\Gamma(1-n) \cos\frac{n\pi}{2} \right]^{-1/n}, \quad 3.44$$

ahol ε'' a dielektromos tényező képzetes része; ω a körfrekvencia; t az idő; $I(t)$ az áramerősség mért időfüggése; Γ a gamma-függvény. Az n kitevőre a következő empirikus egyenlet érvényes:

$$I(t) = AC_0 V t^{-n}, \quad 3.45$$

ahol A állandó, t az idő.

A tapasztalat szerint a 3.45 feltétel az $I(t)$ görbének legalábbis egy szakaszára teljesül, erre elvégezhető a 3.43 és 3.44 egyenlettel meghatározott transzformáció.

A 3.43 és 3.44 transzformációs egyenletek lényegesen egyszerűsödnek, ha a 3.45 egyenlettel meghatározott n hatványkitevő:

$$0,3 \leq n \leq 1,2, \quad 3.46$$

Ilyen esetekben a transzformációs egyenletek vezetőképesség-egységekben számolva a következők [3.11]:

$$\omega(t) = \frac{0,63}{t}$$

és

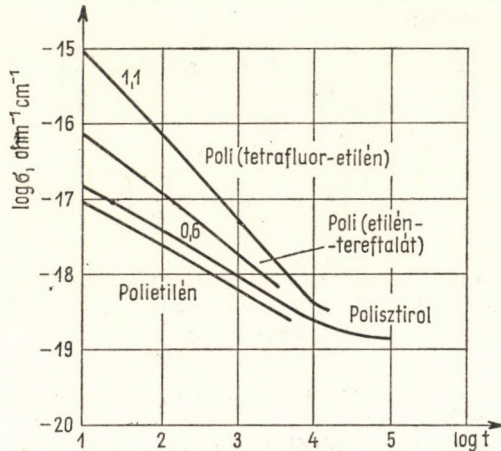
$$\varepsilon''(\omega) = t \sigma(t) \cdot 1,8 \cdot 10^{13}. \quad 3.47$$

A 3.47 egyenletek akkor érvényesek, ha ω -t Hz-ben, t -t másodpercben, $\sigma(t)$ -t $\text{ohm}^{-1} \text{cm}^{-1}$ egységekben mérjük.

A 3.46 feltétel a gyakorlatban sokszor teljesül. A mért (regisztrált) $I(t)$ görbét először 3.45 értelmében $\lg I - \lg t$ koordináta-rendszerben ábrázoljuk, így a kapott görbe egyenes szakaszának meredekségeként adódik n . Ha ez 0,3 és 1,2 között van, akkor az egyenes szakasznak megfelelő értékeket a 3.47 egyenletekkel transzformáljuk át $\varepsilon'' \sim \omega$ koordináta-rendszerbe. A 3.9. ábrán példaképpen néhány szigetelő műanyag polarizációs görbéit ábrázoltuk a 3.45 egyenletnek megfelelő $\lg I \sim \lg t$ rendszerben. Látható, hogy a 3.45 egyenlet széles tartományban érvényes, és a 3.46 feltétel is teljesül, a transzformáció tehát egyszerűen végrehajtható.

Az eddigi számításokban a közvetlen vezetési áramokat figyelmen kívül hagytuk. Jó szigetelő anyagokban a polarizációs áramok rendszerint olyan

nagyok, hogy abban az érzékenységi tartományban, ahol $I(t)$ -t felvesszük, az egyensúlyi áram elhanyagolható. A lassú dielektromos polarizáció hőmérsékletfüggésére az előző pontban az általános dipóluspolarizációra vonat-



3.9. ábra. Néhány szigetelő műanyag lassú polarizációja logaritmusos koordináta-rendszerben

kozó összefüggések érvényesek. Az áttranszformálással kapott $\varepsilon''(\omega)$ görbék maximumára az Arrhenius-egyenlet szerint:

$$\ln \omega_m = A - \frac{E_0}{kT} \quad 3.48$$

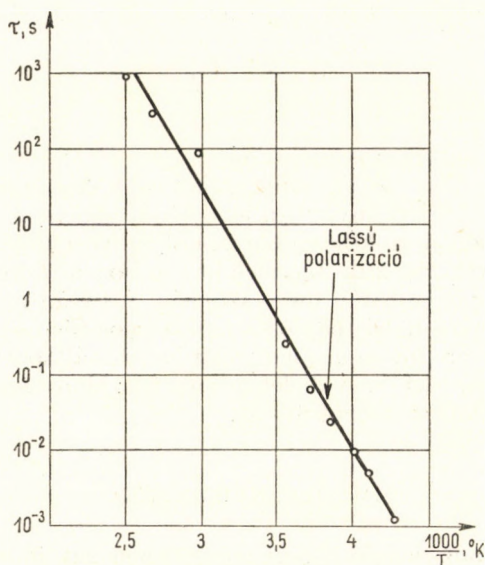
Ez lehetővé teszi az átlagos relaxációs idő, (τ) hőmérsékletfüggésének mérését az egészen kisfrekvenciás tartományban. Mivel 3.29 alapján elég jó közelítéssel:

$$\langle \tau \rangle = \frac{1}{\omega_m},$$

és $\omega_m \approx 1 \dots 10^{-4}$ Hz, lehetőség van igen hosszú, $1 \dots 10\,000$ s relaxációs idők mérésére. A közvetlenül mért, nagyobb frekvenciás dielektromos spektrumból kapott, és a lassú polarizációból kapott relaxációs idők Arrhenius-féle koordináta-rendszerben valóban jó közelítéssel egy egyenesre esnek, jelezvén a 3.48 egyenlet általános érvényességét. Ezt a 3.10. ábrán szemléltetjük poli(metil-metakrilát)ra. Az alacsony hőmérsékleten mért relaxációs időértékeket lassú polarizációval, a magasabb hőmérsékleten mért értékeket közvetlen dielektromos tényező mérésével kaptuk. A lassú polarizáció módszerével tehát a dielektromos spektroszkópia frekvenciatartománya az egészen kis, 1 Hz alatti frekvenciákra terjeszthető ki. Ez műanyagok esetén különösen lényeges, mert ezekben igen sok nagy relaxációs idő-össze-

tevékből álló diszperziós tartomány van; ezeket csak a fenti módszerrel lehet vizsgálni.

A relaxációs idő hőmérsékletfüggése csak olyan tartományban követi a 3.48 Arrhenius-összefüggést, ahol a műanyag fizikai szerkezete nem változik meg lényegesen. Az átalakulási pontokon ugrásszerű változások, disz-



3.10. ábra. Poli(metil-metakrilát) dielektromos relaxációs idejének függése a hőmérséklettől a kisfrekvenciás szakaszban egyenárammal (lassú polarizációval), a nagyobb frekvenciás szakaszban váltakozó árammal mérve

perziós tartományok észlelhetők (l. az 1. fejezetet). Az egyes fázisokhoz más és más relaxációs folyamat tartozik, s ez az Arrhenius-egyeneseken erős törések formájában jelentkezik. A diszperziós tartományokkal a 3.4. pontban foglalkozunk részletesebben.

3.3. A POLARIZÁCIÓ MIKROSZKÓPIKUS ÉRTELMEZÉSE

A dielektromos polarizáció klasszikus, Lorentz-féle értelmezése szerint az anyagban levő pozitív és negatív töltések aszimmetrikus eloszlása miatt az anyag belsejében kialakuló elektromos térerősség különbözik a külső tétől. Az anyagban egy atomra ható elektromos teret úgy számítják, hogy az atom körül az atomi méretekhez képest nagy gömb (Lorentz-gömb) belsejében határozzák meg a térerősséget. Az anyagban levő többi atomok

hatását tehát durván ezzel a belső térrel közelítjük meg. A gömb felületén kialakuló töltéssűrűség miatt a belső tér:

$$\mathbf{D} = \mathbf{E} + 4\pi \mathbf{P}, \quad 3.49$$

ahol \mathbf{D} a belső térerősség (eltolási vektor), \mathbf{E} a külső térerősség, \mathbf{P} az anyag makroszkópos polarizálhatóságát jellemző polarizációs vektor.

A polarizációs vektorra 3.49 és 3.1 egyenletek alapján:

$$\mathbf{P} = \frac{\varepsilon - 1}{4\pi} \mathbf{E}, \quad 3.50$$

ahol ε az anyag dielektromos tényezője.

A polarizációs vektor tehát mindazokat a kölcsönhatásokat magában foglalja, amelyek a szilárd anyagban levő atom, ill. molekula környezetétől származnak. Ha ezeket a kölcsönhatásokat a kvantumkémia valamilyen közelítő módszerével vesszük figyelembe, akkor a Lorentz-féle belső tér bevezetése esetleg egyáltalán nincs szükség. A kvantumkémiai tárgyalásakor az egyes atomokra ható tényleges elektromos tér ugyanazoknak a kölcsönhatásoknak az eredménye, amelyeket excitonállapotokkal, ill. excitonhullámokkal írunk le [2.11]. A dielektromos tulajdonságoknak ilyen általános tárgyalására itt nem térhetünk ki.

DIPÓLUSNYOMATÉK

A dielektromos polarizáció atomi méretekben azt jelenti, hogy a külső vagy belső elektromos tér megváltoztatja az atomok, ill. molekulák elektronsűrűség-eloszlását. A pozitív és negatív töltések nem tökéletesen szimmetrikus eloszlását elektromos nyomatékokkal jellemzik. A dielektromos polarizáció szempontjából a nyomatékok közül a dipólusnyomatékot veszik elsősorban figyelembe, mert ennek van a legerősebb hatása az anyag makroszkópos tulajdonságaira. A molekulákat ebből a szempontból két nagy csoportra oszthatjuk, az apoláros, töltésszimmetrikus molekulákra és a poláros molekulákra, amelyekben a pozitív és negatív töltésközéppontok között valamilyen r_{eff} távolság van. A molekula dipólusnyomatéka:

$$\mathbf{M} = e_{eff} r_{eff}, \quad 3.51$$

ahol e_{eff} az effektív (nettó) töltés. Ez annyit jelent, hogy az aszimmetrikus töltéseloszlású molekulát egy dipólussal helyettesítettük.

Molekuláris dipólusnyomaték különböző módon képződhet. Eszerint a következő főbb csoportokat különböztetik meg [3.12].

a) σ -nyomatékok. A kovalens σ -elektronpár-kötés polarizálásával képződött dipólusnyomatékok.

b) π -nyomatékok. π - vagy mezomer nyomatékok (szokás rezonancianyomatéknak is nevezni) a π -elektronok sűrűségeloszlásának aszimmetriájából adódó dipólusnyomatékok.

c) *Magános elektronpár-nyomatékok.* Ezek nem kötő, ún. magános elektronpár aszimmetrikus töltéseloszlásából képződött nyomatékok. Ez a töltéseloszlás akkor aszimmetrikus, ha az elektronpár állapota hibridizált.

A σ -nyomatékok a σ -kötést alkotó elektronpár állapotfüggvényének ionos összetevőjéből számíthatók. A és B atomból álló kétatomos molekula állapotfüggvénye az atomi hullámfüggvények φ_A és φ_B kombinációjaként írható fel:

$$\psi = \lambda_A \varphi_A + \lambda_B \varphi_B, \quad 3.52$$

ahol a λ_A és λ_B paraméterekre:

$$\lambda_A^2 + \lambda_B^2 + 2 \lambda_A \lambda_B S = 1. \quad 3.53$$

A képletben S a két atomi hullámfüggvény \mathcal{V} térfogat szerinti fedési integrálja:

$$S = \int \varphi_A \varphi_B d\mathcal{V}. \quad 3.54$$

A kötés ionosságát az ún. kötés-töltéssel jellemzik.

$$f_0 = \lambda_A^2 - \lambda_B^2. \quad 3.55$$

Ezzel a σ -kötés dipólusnyomatéka:

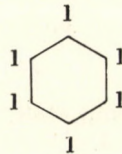
$$M_\sigma = f_0 e_0 R + 4 e_0 \lambda_A \lambda_B r_{AB}, \quad 3.56$$

ahol e_0 az elektron töltése, R az atomok közötti távolság, r_{AB} a két atom elektronfelhőjének ún. átfedési távolsága, amelyre:

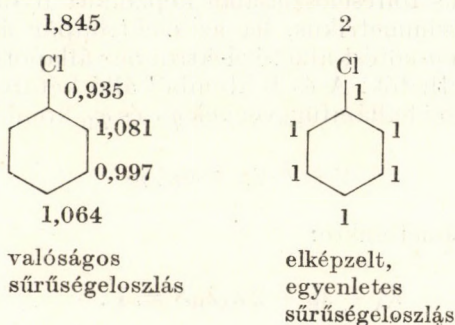
$$r_{AB} = \int r \varphi_A \varphi_B d\mathcal{V}. \quad 3.57$$

A 3.56 egyenletben az első tag a kötés ionosságából származó nyomaték, a második az elektronsűrűségek átfedésével kapcsolatos. A molekula teljes σ -nyomatékát az egyes σ -kötések nyomatékainak vektoriális összege adja meg.

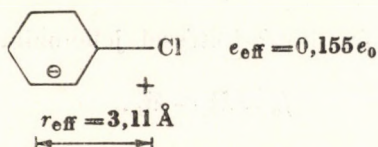
A π -nyomatékok számítására a π -elektronsűrűség-eloszlást kell ismerni. Ez kvantumkémiai számításokkal rendszerint meghatározható, a kapott értékeket molekuladiagramokban közlik [3.12]. Vegyük példaképpen a monoklór-benzol esetét. A benzol π -elektronsűrűsége szimmetrikus, a gyűrű minden egyes szénatomjánál azonos, egységnyi töltéssűrűség van:



A monoklór-benzolban a π -elektronsűrűség a számítások szerint [3.13]:



Látható, hogy a π -elektronfelhőt a klóratom úgy deformálja, hogy a negatív töltésközéppont a gyűrű felé, a klóratom felé esik. A molekulát a következő dipólussal helyettesíthetjük:



A dipólusnyomaték:

$$M_{\pi} = 4,803 e_{\text{eff}} r_{\text{eff}}, \quad 3.58$$

ahol e_{eff} az effektív töltés, r_{eff} a töltésközéppontok közötti effektív távolság. A klór-benzol esetében $e_{\text{eff}} = 0,155 e_0$ (a 2,00 és 1,845 közötti különbség), $r_{\text{eff}} = 3,11 \text{ \AA}$, tehát $M_{\pi} = 2,3$ debye. Ez a durva számítás csak a *Coulomb*-féle kölcsönhatásokat veszi figyelembe. A kicserélődési kölcsönhatásokat is számítva a kapott érték 0,67 debye, ami elég jól egyezik a kísérletileg mért 0,49 debye értékkel.

Magános párnymatékot a nem kötő elektronpárok hibrid állapotaiból számíthatók. Hibrid állapotok úgy képződnek, hogy s -típusú állapotok p -típusúakkal keverednek. Az állapotfüggvény ilyen esetben a következő alakú:

$$\varphi = \frac{1}{\sqrt{1 + \lambda^2}} (\varphi_s + \lambda \varphi_p), \quad 3.59$$

ahol s , p az S , ill. P típusú állapotfüggvények, λ a p -jelleg jellemző paraméter. $\lambda = 1$ esetén sp -hibrid, $\lambda = \sqrt{2}$ esetén sp^2 -hibrid, $\lambda = \sqrt{3}$ esetén sp^3 hibrid állapotról van szó.

A magános párnymatékot a hibridizáció λ paramétere szabja meg.

$$M_{ep} = \frac{4 e_0}{1 + \lambda^2} r_{sp}, \quad 3.60$$

ahol M_{ep} a magános elektronpár-nyomaték, e_0 az elektron töltése, λ a hibridizáció paramétere, r_{sp} az atompályák átfedéséből adódó 3.57 egyenlet

szerinti effektív távolság, szénatomokra $r_{sp} = 0,47 \text{ \AA}$, tehát a különböző hibrid állapotokra C–C kötések esetén [3.12]:

$$M_{ep}(sp) = 4,5 \text{ debye}$$

$$M_{ep}(sp^2) = 4,2 \text{ debye}$$

$$M_{ep}(sp^3) = 3,9 \text{ debye}$$

$$M_{ep}(s) = 0.$$

Az itt közölt vázlatos megfontolásokból látható, hogy az anyagot alkotó molekuláknak elektronsűrűség-eloszlásuk aszimmetriája miatt állandó dipólusnyomatéka lehet. Az így keletkező dipólusnyomaték-sűrűség szabja meg az anyag dielektromos tulajdonságait.

POLARIZÁLHATÓSÁG

Molekulák töltéseloszlását külső hatások, pl. elektromos tér, aszimmetrikussá tehetik. Külső hatásnak számít az anyagban levő többi molekula hatása is. Azt, hogy adott molekula töltéseloszlása milyen mértékben változik meg külső hatásokra, a polarizálhatósággal jellemzik. Ha a molekulában levő i -edik atom *Coulomb*-integrálja, α_i a zavar miatt $\delta\alpha_i$ -vel megváltozik, akkor ez a változás egy másik, k atom *Coulomb*-integrálját is megváltoztatja ($\delta\alpha_k$). A k -adik atom π -elektronsűrűségének megváltozása:

$$\delta\alpha_k = \frac{\partial\alpha_k}{\partial H_{ii}} = \alpha_{ik} H_{ii}, \quad 3.61$$

α_{ik} -t az i -edik és k -adik atomok közötti polarizálhatóságnak nevezik. Bizonyítható, hogy $\alpha_{ik} = \alpha_{ki}$, $i = k$ esetén az i -edik atom saját polarizálhatóságáról van szó:

$$\alpha_{ii} = \frac{\partial\alpha_i}{\partial H_{ii}}. \quad 3.62$$

Ha egy atom *Coulomb*-integrálja valamilyen külső zavar miatt megváltozik, akkor ez két másik (r, s) atom közötti kötésrend megváltozását okozhatja:

$$\delta p_{rs} = \frac{\partial p_{rs}}{\partial H_{ii}} \delta H_{ii} = \alpha_{rs,i} \delta H_{ii}, \quad 3.63$$

ahol $\alpha_{rs,i}$ az i -edik atom és az (r, s) kötés közötti kötés-atom polarizálhatóság.

Nemcsak a *Coulomb*-integrál megváltozása, hanem a cserélődési integrálé is okoz polarizálhatóságot. Két (r, s) atom közötti H_{rs} cserélődési integrál megváltozása egy (i) atom töltéssűrűségének megváltozását okozhatja:

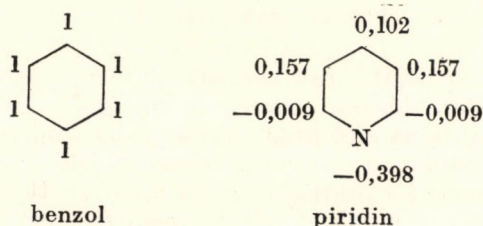
$$\delta\alpha_i = \frac{\partial\alpha_i}{\partial H_{rs}} \delta H_{rs} = \alpha_{i,rs} \delta H_{rs}, \quad 3.64$$

$\alpha_{i,rs}$ a képletben az atomkötés-polarizálhatóság. Hasonlóan r és s atomok közötti H_{rs} cserélődési integrál megzavarása egy i, k kötésrendjének megváltozását okozhatja:

$$\delta p_{ik} = \frac{\partial p_{ik}}{\partial H_{rs}} \delta H_{rs} = \alpha_{ik,rs} \delta H_{rs}, \quad 3.65$$

ahol $\alpha_{ik,rs}$ a kötés-kötés-polarizálhatóság.

A polarizálhatóság kvantumkémiai fogalma tehát az, hogy egy molekulában egy atom állapotának megzavarása, a *Coulomb*-, ill. cserélődési integrálok megváltoztatása, a molekula kötésrendjének és π -elektronsűrűség-eloszlásának megváltozását okozhatja. A legdurvább mód egy atom állapotának megzavarására az atom kicserélése. A benzolgyűrűben pl. egy szénatomot nitrogénre cserélve a polarizálhatóságok alapján az új π -elektronsűrűsége meghatározhatók [3.12]:



Szilárd anyagban a kölcsönhatások túllépik a molekulaméreteket. Egy atom állapotának perturbálása tehát nemcsak a molekulát alkotó többi atomokra hat, hanem az excitonállapotokon keresztül a többi molekulára is. Szilárd anyagban tehát a polarizálhatóságot az egész kristály állapotát jellemző excitonállapotok szabják meg.

MAKROSZKÓPOS POLARIZÁCIÓ

A dielektromos polarizáció fenomenologikus elméletében használt polarizáció-vektor a 3.50 egyenlet alapján a belső és külső elektromos tér közötti különbséget jellemzi; dielektromos tényezővel egyszerű kapcsolatban van:

$$\varepsilon = 1 + 4\pi \frac{P}{\mathcal{E}}. \quad 3.66$$

A makroszkópos polarizációt az eredő dipólusnyomatéknak az \mathcal{E} tér irányába eső összetevője szabja meg. A molekuláris kép alapján a polarizáció két összetevőből áll, az egyiket az anyagban már meglévő állandó dipólusok orientációja, a másikat a tér által indukált dipólusok sűrűsége szabja meg. Az indukált polarizációra:

$$P_i = \alpha_0 \mathcal{E}, \quad 3.67$$

ahol α_0 az anyag makroszkópos polarizálhatósága, \mathcal{E} a térerősség.

Orientációs polarizáció tárgyalására a legegyszerűbb eset a dipólusok gátolt forgása oldatokban. Ebben az esetben a dipólusok térbeli orientálása külső tér nélkül minden irányban egyenlő valószínűségű, a külső tér ezt a valószínűségeloszlást változtatja meg. A dipólusnyomaték-sűrűség irányeloszlása \mathcal{E} külső elektromos térben a *Boltzmann*-statisztikával adható meg:

$$\Phi = \Phi_0 \exp\left(-\frac{E_M}{kT}\right), \quad 3.68$$

ahol E_M a dipólusok energiája az elektromos térben:

$$E_M = \mathcal{E} M_0 \cos \vartheta, \quad 3.69$$

ahol ϑ a dipólus és a tér közötti szög.

A dipólusnyomaték-sűrűség tér irányába eső része:

$$\langle M \rangle = \frac{\int M \cos \vartheta \Phi \, d\Omega}{\int \Phi \, d\Omega}, \quad 3.70$$

ahol Ω a térszög.

Ezzel a számítással \mathcal{E}_0 sztatikus tér esetén a polarizáció:

$$P_0 = \frac{4\pi}{3} N \left(\alpha_0 + \frac{M_0^2}{3kT} \right), \quad 3.71$$

ahol α_0 a makroszkópos polarizálhatóság, N az összes dipólusok száma, M_0 az egyes dipólusok nyomatéka, k a *Boltzmann*-állandó, T a hőmérséklet. A 3.71 egyenlet (*Debye*-közelítés) csak gázokra vagy igen híg oldatokra érvényes.

Ezzel a közelítéssel a belső teret és a polarizálhatóságot is figyelembe véve a polarizációs vektorra különböző kifejezéseket vezettek le [3.1, 3.3]. A főbb egyenletek a következők:

1. A *Debye*-egyenlet. Kis dipólusnyomaték-koncentrációk esetén a polarizáció:

$$P = \frac{\rho}{m_0} L_0 \left(\alpha_0 + \frac{M_0^2}{3kT} \right) \frac{\varepsilon_0 + 2}{3}, \quad 3.72$$

ahol ρ az anyag sűrűsége, L_0 a *Loschmidt*-szám, α_0 a polarizálhatóság, m_0 az anyag molekulásúlya, ε_0 a sztatikus dielektromos tényező, M_0 a dipólusnyomaték. A 3.71 egyenlet alapján:

$$\frac{m_0 \varepsilon_0 - 1}{\rho \varepsilon_0 + 2} = \frac{L_0}{12\pi} \left(\alpha_0 + \frac{M_0^2}{3kT} \right). \quad 3.73$$

Az egyenlet bal oldalán álló kifejezést moláris polarizációnak nevezik:

$$\bar{P}_0 = \frac{m_0 \varepsilon_0 - 1}{\rho \varepsilon_0 + 2}. \quad 3.74$$

A moláris polarizáció egészen magas hőmérsékleten már csak az indukált dipólusnyomatéktól származó részt tartalmazza:

$$\bar{P}_{(\tau \rightarrow \infty)} = \frac{L_0}{12\pi} \alpha_0 = P_\infty$$

és

$$\bar{P}_0 - \bar{P}_\infty = \frac{L_0}{12\pi} \frac{M_0^2}{3kT}$$

3.75

Hasonlóan nulla és végtelen frekvenciára extrapolálva:

$$\bar{P}_\infty = \bar{P}_{(\omega \rightarrow \infty)} = \frac{\varepsilon_\infty - 1}{\varepsilon_\infty + 2} \frac{m_0}{\rho} = \frac{L_0}{12\pi} \alpha_0$$

és

$$\bar{P}_0 = \bar{P}_{(\omega \rightarrow 0)} = \frac{\varepsilon_0 - 1}{\varepsilon_0 + 2} \frac{m_0}{\rho} = \frac{L_0}{12\pi} \left(\alpha_0 + \frac{M_0^2}{3kT} \right)$$

3.76

Ezekből:

$$\frac{m_0}{\rho} \frac{3(\varepsilon_0 - \varepsilon_\infty)}{(\varepsilon_0 + 2)(\varepsilon_\infty + 2)} = \frac{L_0}{12\pi} \frac{M_0^2}{3kT}$$

3.77

A *Debye*-egyenletnek ez az alakja már nem függ az α_0 tényezőtől; az indukált nyomatékok hatását a végtelen frekvenciára extrapolált dielektromos tényezővel veszi figyelembe. ε_∞ -nek a távoli infravörös tartományban mért dielektromos tényezőt szokás venni, ezen a frekvencián a dipólusok tehetetlensége miatt orientációs hatások feltehetően nincsenek.

A *Debye*-egyenletek csak híg oldatokra érvényesek. Műanyagok esetén sem a dipólusorientáció kicsiny volta, sem pedig a térbeli orientációk egyenlő valószínűségének feltétele nem teljesül.

Váltakozó elektromos terek esetén a *Debye*-egyenlet a következő:

$$\frac{\varepsilon(\omega) - \varepsilon_\infty}{\varepsilon_0 + \varepsilon_\infty} = \frac{1}{1 + i\omega \frac{\varepsilon_0 + 2}{\varepsilon_\infty + 2} \bar{\tau}},$$

3.78

ahol ω a körfrekvencia, ε a komplex dielektromos tényező, $\bar{\tau}$ a relaxációs idő, i az imaginárius egység. Látható, hogy ez az egyenlet megegyezik az egyszerű, modell alapján számított 3.9 egyenlettel, ha

$$\bar{\tau} = \frac{\varepsilon_\infty + 2}{\varepsilon_0 + 2} \tau_0.$$

3.79

$\bar{\tau}$ -t intrinsic relaxációs időnek nevezik. A molekuláris szemlélet alapján azt az időt jellemzi, amely az elektromos térrel megzavart dipólusrendszer orientációs egyensúlyának visszaállításához szükséges.

2. Az *Onsager-egyenlet*. Nagyobb dipólus-koncentrációkra az orientációk térbeli izotrópiájának feltételezésével a következő egyenlet érvényes [3.13]:

$$\frac{3(\varepsilon_0 - \varepsilon_\infty)}{(\varepsilon_0 + 2)(\varepsilon_\infty + 2)} = R_0 \frac{L_0}{12\pi} \frac{\rho}{m_0} \frac{M_0^2}{3kT}, \quad 3.80$$

ahol:

$$R_0 = \frac{3\varepsilon_0(\varepsilon_\infty + 2)}{(2\varepsilon_0 + \varepsilon_\infty)(\varepsilon_0 + 2)}. \quad 3.81$$

Látható, hogy az *Onsager-egyenlet* a *Debye-egyenlet* (3.77) alakjától az R_0 korrekciós tényezőben különbözik.

Az *Onsager-egyenlet* váltakozó elektromos tér esetén a következő:

$$\bar{P}(\omega) = \frac{\varepsilon - 1}{\varepsilon + 2} = \frac{L_0}{12\pi} \left(\alpha_0 + R_0 \frac{M_0^2}{3kT} \frac{1}{1 + i\omega\tau} \right). \quad 3.82$$

Ezek az egyenletek műanyagokra közvetlenül nem alkalmazhatók, mert nem veszik figyelembe azt a tényt, hogy szilárd műanyagokban a dipólusok térbeli orientációs lehetőségeit a polimer fizikai szerkezete korlátozza. A viszkózus közegben sűrűdással forgó dipólus elképzelése helyett különböző lehetséges térbeli orientációk hőaktivált ugrásszerű változásairól van szó. A műanyagokra vonatkozó főbb elméleteket a 3.4. pontban tárgyaljuk.

3.4. A DIELEKTROMOS ÉS A MECHANIKAI RELAXÁCIÓ KAPCSOLATA

Az eddigi megfontolások alapján belátható, hogy nem túlságosan nagy frekvenciákon a dielektromos polarizáció a szilárd anyag molekuláinak mozgásával van kapcsolatban. Műanyagok molekulamozgásainak vizsgálatára a mechanikai relaxáció módszere a legközvetlenebb. Ennek a módszernek az a lényege, hogy az anyagra periodikusan változó mechanikai feszültséget adnak, és vizsgálják a kapott deformáció függését a terhelés frekvenciájától és a hőmérséklettől. A mechanikai relaxáció mérés technikájával és eredményeivel itt nem foglalkozunk, de a relaxáció elméletének alapvonásait felvázoljuk, mert ez szoros kapcsolatban van a dielektromos spektroszkópiával. Valóban, a bevezetésben említett főbb dielektromos tartományok, amelyek a polimer fizikai szerkezetének valamilyen átrendeződésével kapcsolatosak, egyben mechanikai diszperziós tartományok is: a kísérletek szerint a dielektromos és mechanikai diszperzió között a nem túlságosan nagy frekvenciák tartományában szoros kapcsolat van.

Az anyag mechanikai tulajdonságainak fenomenologikus leírására a dielektromos polarizáció leírásához hasonló modelleket használnak. A dielektromos tulajdonságok leírására az anyagot makroszkópos elektromos áramkörrel, rezgőkörrel közelítettük meg (3.1. ábra). A mechanikai tulajdonságok leírására ugyancsak mechanikai rezgőkör-modelleket használnak.

Ezekben a modellekben az ideális rugó a kondenzátornak, a súrlódással mozgó dugattyú pedig az elektromos ellenállásnak felel meg.

Egy ideális rugó egyenlete ugyanis:

$$F = Kx$$

ahol F a rugóra ható erő, K a rugóállandó, x az alakváltozás az erő irányában. A megfelelő egyenlet szilárd, ideálisan rugalmas anyagra a *Hooke-törvény*:

$$\Sigma = G_0 \Gamma, \quad 3.83$$

ahol Σ a mechanikai feszültség, Γ a deformáció, G_0 a rugalmassági (*Hooke-*) modulus.

A kondenzátorra V elektromos feszültséget adva, a tárolt e töltésmennyiségre a következő egyenlet érvényes:

$$V = \frac{1}{C} e, \quad 3.84$$

ahol C a kondenzátor kapacitása, e az összes töltésmennyiség:

$$e = \int I dt,$$

ahol I az áramerősség.

Látható, hogy az elektromos feszültség (V) a mechanikai feszültséggel (Σ), az elektromos töltés a deformációval (Γ), a kapacitás reciproka pedig a rugalmassági modulussal analóg. Hasonlóan egy R elektromos ellenállásra az *Ohm-törvény* szerint:

$$V = IR = \frac{de}{dt} R, \quad 3.85$$

ahol I az áramerősség, V a feszültség. Ez az egyenlet a mechanikai súrlódási törvénynek felel meg; súrlódó dugattyús hengerre ható erő:

$$\Sigma = \eta \frac{d\Gamma}{dt}, \quad 3.86$$

ahol η a viszkozitási tényező. Ez a newtoni folyadék reológiai egyenlete. Látható, hogy az elektromos ellenállásnak a viszkozitási tényező felel meg.

A fenti egyszerű megfontolásból következik, hogy sorba kapcsolt súrlódó dugattyú – rugó-rendszer párhuzamosan kapcsolt ellenállás – kondenzátor-körnek felel meg, és viszont. A sorba kapcsolt mechanikai kört *Maxwell*-modellnek nevezik, azt a műanyagot, amelyet ezzel a modellel lehet megközelíteni, *plasztó-elasztikusnak* nevezik. A párhuzamos mechanikai kör a *Voigt-féle* modell, a megfelelő műanyagot *viszko-elasztikusnak* nevezik. A két elem kombinációja adja meg a műanyag általános mechanikai tulajdonságait megközelítő modellt. A modelleket és az elektromos megfelelőket a 3.11. ábrán szemléltetjük.

Periodikus igénybevétel esetén a mechanikai rezgőkör az elektromos körhöz hasonlóan kényszerrezgéseket végez. A rezgések amplitúdója és

fázisa erősen függ a frekvenciától; a rezonanciafrekvencia közelében igen nagy lesz. A kényszerrezgések leírására a mechanikai és elektromos rezgőkörök esetére jól kidolgozott számítási módszereket használják.

A számításokkal itt nem foglalkozunk, azok a polimerek reológiáját tárgyaló irodalomban [3.14] található meg. Az analógia alapján mindenestre könnyen belátható, hogy periodikus mechanikai feszültség hatására az anyag ekvivalens mechanikai jellemzői a komplex dielektromos tényezőhöz hasonlóan változnak. A Σ mechanikai feszültség és a Γ deformáció közötti összefüggés nyíró igénybevétel esetén:

$$\Sigma = G \Gamma, \quad 3.87$$

ahol G a nyírási modulus.
Ebből

$$\Gamma = \frac{1}{G} \Sigma = J \Sigma, \quad 3.88$$

ahol J az anyag deformálhatósági modulusa. Mivel a feszültség általában nincs fázisban a deformációval, G és J komplex mennyiségek:

$$G = G' - iG'' \quad 3.89$$

$$J = J' - iJ''.$$

A kondenzátor 3.84 egyenletével összehasonlítva látható, hogy a dielektromos tényezőnek a J deformálhatósági modulus felel meg.

Az anyagban periodikus feszültség hatására hővé alakuló teljesítmény:

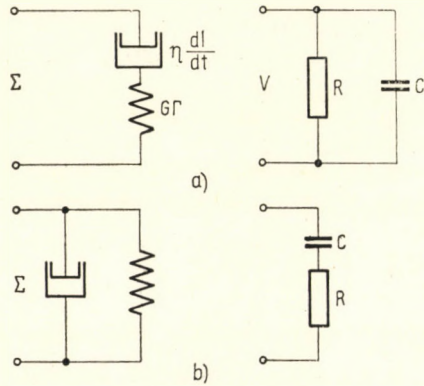
$$W = \pi \Sigma_0^2 J'',$$

ahol Σ_0 a mechanikai feszültségamplitúdó. Ideálisan rugalmas anyagban (Hooke-féle anyag) J'' nulla, ez a veszteség nélküli dielektrikumnak felel meg. A feszültség és deformáció közötti fázis szög tangense:

$$\operatorname{tg} \delta = \frac{G''}{G'}. \quad 3.90$$

Az elektromos esethez teljesen hasonló módon kiszámítható, hogyan változik a G , ill. J modulus periodikus terheléskor a frekvencia függvényében. A mechanikai relaxációs idő definíciója:

$$\tau = \frac{\eta_0}{G_0}, \quad 3.91$$



3.11. ábra. Mechanikai relaxációs modellek elektromos megfelelői. a) Maxwell-modell; b) Voigt-modell

ahol η_0 az anyag sztatikus viszkozitási tényezője (a modellben szereplő dugattyús henger súrlódási tényezője), G_0 a modellben szereplő rugó állandója, a sztatikus rugalmassági modulus.

A relaxációs idő 3.91 definíciója megfelel az elektromos definíciónak, mert η az elektromos ellenállásnak (R), G_0 pedig a kapacitás reciprokának $\left(\frac{1}{C}\right)$ felel meg, azaz $\tau = RC$.

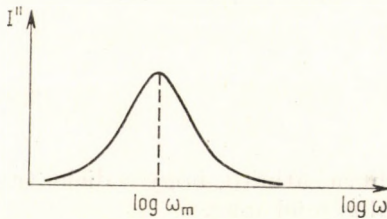
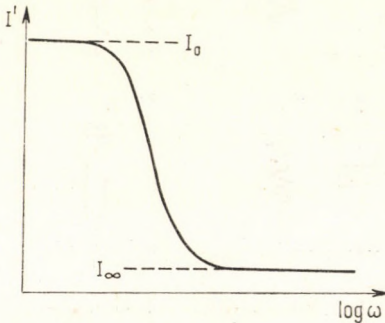
G , ill. J frekvenciafüggését az elektromos esethez hasonlóan A sztatikus, nulla frekvenciához tartozó G_0 , ill. J_0 és a végtelen nagy frekvenciához tartozó G_∞ , ill. J_∞ paraméterekkel fejezik ki. Az eredmény egyetlen relaxációs időre [3.15]:

$$\frac{J'(\omega) - J_\infty}{J_0 - J_\infty} = \frac{1}{1 + \omega^2\tau^2}$$

és

$$\frac{J''(\omega)}{J_0 - J_\infty} = \frac{\omega\tau}{1 + \omega^2\tau^2}$$

3.92



3.12. ábra. A nyírási deformálhatósági modulus valós és képzetes részének frekvenciafüggése egyetlen relaxációs idő esetén

Látható, hogy ezek az egyenletek a 3.10 és 3.11 Debye-egyenleteknek pontos mechanikai megfelelői. A $J'(\omega)$ és $J''(\omega)$ függvények alakját a 3.12. ábrán szemléltetjük.

A 3.92 egyenletek a dielektromos polarizációnál leírt módon általános relaxációs időeloszlásra is általánosíthatók. A Cole-Cole-reprezentáció is analóg módon használható. A lassú dielektromos polarizációnak kétféle mechanikai kísérlet felel meg aszerint, hogy állandó Σ_0 feszültség esetén mérjük a deformáció $\Gamma(t)$ időfüggését (kúszás), vagy pedig állandó Γ_0 de-

formáció esetén a kialakuló mechanikai feszültség $\Sigma(t)$ időfüggését (feszültségrelaxáció).

A mechanikai veszteségszög tangense (3.92) alapján:

$$\operatorname{tg} \delta = \frac{(J_0 - J_\infty)\omega\tau}{J_0 + J_\infty\omega^2\tau^2} \approx \frac{J_0 - J_\infty}{J_\infty} \frac{\omega\tau}{1 + \omega^2\tau^2}$$

A relaxációs idő hőmérsékletfüggésére itt is:

$$\tau = \tau_0 \exp\left(\frac{E}{kT}\right),$$

3.94

ahol E a folyamat aktiválási energiája (entalpiája), kT a hőenergia, τ_0 állandó.

A mechanikai relaxációs kísérleteket technikai okokból rendszerint nem a frekvencia, hanem a hőmérséklet függvényében végzik. A mechanikai veszteségszög tangense a hőmérséklet függvényében a következőképpen fejezhető ki [3.15]:

$$\operatorname{tg} \delta = (\operatorname{tg} \delta)_m \operatorname{sech} \left[\frac{E}{kT} + \ln \omega_0 \tau_0 \right], \quad 3.95$$

ahol $(\operatorname{tg} \delta)_m$ a maximális veszteségszög, E a 3.94 egyenlet szerinti aktiválási energia, T a hőmérséklet (változó), ω_0 a rögzített körfrekvencia, τ_0 a 3.94 egyenletben megjelenő állandó.

A hőmérséklet függvényében felvett mechanikai relaxációs spektrum maximuma a frekvencia növelésével a magasabb hőmérséklet felé tolódik el.

Az itt közölt vázlatos áttekintés alapján belátható, hogy a mechanikus relaxációt jellemző G modulus a dielektromos polarizációt jellemző mennyiségekhez hasonlóan a makromolekulák mozgásformáihoz kapcsolódik. A dielektromos polarizáció *Debye*-elméletéhez hasonlóan az anyag mechanikai (viszkoelasztikus) tulajdonságainak leírásához is először a híg oldatokat vizsgálták meg, a mozgó szegmensre ható összes kölcsönhatásokat a környezet, az oldószer viszkozitásával vették figyelembe. Az oldatokra kapott eredmények némi módosítással amorf polimerekre is általánosíthatók. Kristályos polimerek esetén, ha ismernők a kristálytípust, a molekulák, ill. szegmensek normál rezgései alapján a relaxációs tulajdonságokat meghatározhatnánk. Sajnos, erre nincs lehetőség, mert a kristályszerkezet nem ismert, és még egykristályokban is olyan sok a rácshiba, hogy ezek hatása szabja meg elsősorban a makroszkópos sajátságokat.

A bevezetésben említettük, hogy műanyagokban az üvegesedési hőmérsékleten kívül több diszperziós tartomány van; ezeket a mechanikai és dielektromos relaxáció-mérésekkel, széles vonalú magrezonanciás módszerrel (a fajtérfogat, hővezetőképesség és hőtágulás méréseivel), valamint optikai és ultrahangos módszerekkel vizsgálták [3.16]. A diszperziós tartományok helye (hőmérséklete) természetesen függ a polimer átlagos molekulasúlyától és a molekulasúly-eloszlástól, valamint a polimermolekulák térbeli szerkezetétől, takticitásától is. Ezért átalakulási pontok helyett rendszerint átalakulási tartományokat lehet csak megadni.

A bevezetésben nagyjából vázoltuk a főbb átalakulások jelzéseit, és a hozzájuk kapcsolódó mozgásformákat. Amorf polimerekben az üvegesedési hőmérséklet (T_g) a legnagyobb diszperziós tartomány (α -relaxáció), ezért az anyag mechanikai, termikus és elektromos viselkedését elsősorban az szabja meg, hogy milyen messze van a hőmérséklete az üvegesedési hőmérséklettől. Általánosan elfogadott az a félempirikus egyenlet, amely szerint a mechanikai relaxációs idők hőmérsékletfüggése a következő alakú [3.17]:

$$\tau(T) = \tau(T_g) \exp \left[- \frac{A(T - T_g)}{B + (T - T_g)} \right], \quad 3.96$$

ahol A és B állandók. A 3.96 egyenletet *Williams-Landel-Ferry*-egyenletnek (*WLF*-egyenlet) nevezik. A *WLF*-egyenlet az idő—hőmérséklet szuperpozíciójának elvéből következik [3.18]. Ez az elv azt mondja ki, hogy a G , ill. J mechanikai jellemzők t/τ^* függvényében, az üvegesedési hőmérséklettől nem túlságosan távol felvéve hőmérsékletfüggetlenek. τ^* az anyag karakterisztikus relaxációs ideje. Ez azt jelenti, hogy a hőmérséklet által okozott hatások a mechanikai jellemzők időfüggésében lineáris változást, eltolódást okoznak, a különböző hőmérsékleteken felvett relaxációs görbék tehát egyszerű eltolással fedésbe hozhatók.

Üvegesedési hőmérsékletnek azt a diszperziós tartományt tekintik, ahol a polimerláncok nagyobb, 50...100 C—C-kötést tartalmazó szegmenseinek a mozgása fagy be. Eszerint az üvegesedési hőmérséklet felett is várható diszperziós tartomány, amikor az egész polimermolekula mozgása felszabadul. Ezt a tartományt T_{II} -vel jelöltük; itt folyadék—folyadék-átmenetről van szó. Az üvegesedési hőmérséklet alatt nyilvánvalóan több átmenet lehetséges aszerint, hogy kisebb szegmensek vagy csoportok milyen fajta mozgási lehetőségei szabadulnak fel. Ezeket a diszperziós tartományokat T_{gg} -vel jelöltük; itt üveges állapotból egy másik üveges állapotba van átmenet. A kísérletileg kapott értékeket néhány műanyagra a 3.1. táblázatban gyűjtöttük össze. Látható, hogy általában egy T_{II} típusú diszperziós tartomány figyelhető meg, de több T_{gg} típusú, az előbb elmondott molekuláris értelmezéssel összhangban. Úgy látszik, hogy minden műanyagban több T_{gg} típusú átmenet van, csak még nem minden esetben vizsgálták meg az alacsony hőmérséklettartományt [3.19].

3.1. táblázat

Diszperziós tartományok néhány polimerben

Anyag	T_{gg} , °C	T_g , °C	T_{II} , °C	Olvadáspont, °C
Polietilén	—100	0...10	60...80	110...130
Polipropilén	— 70 —250	—5	60	155
Polisztirol	—120	90	—	170
Poli(metil-metakrilát)	40 —100 —270	90...110	—	200
Poli(vinil-klorid)	— 25	78...100	—	165...300
Poli(tetrafluor-etilén)	—	—100	30 100	320
Poli(trifluor-klór-etilén)	—	— 20	100	220

A különböző módszerekkel kapott diszperziós tartományok általában elég jól megegyeznek egymással. Nagyobb eltéréseket a műanyag molekulásúly-eloszlásának különbözőségei okoznak. A 3.2. táblázatban példaképpen ataktikus polisztirol T_g és T_{II} átmeneti hőmérsékleteit foglaltuk

Ataktikus polisztirol-frakciók T_g és T_H típusú átmeneti hőmérsékletei a molekulásúly függvényében; R. F. BOYER [3.17] adatai alapján

Molekulásúly	T_g , °C	T_H , °C
360 000	100	192
80 000	98	~181
32 000	94	169
21 500	90	166
4 900	62	162
4 810	62	160
3 700	52	148
2 900	45	137

össze, különböző molekulásúlyú frakciókra. Látható, hogy a molekulásúly csökkenésével az átmeneti hőmérsékletek erősen csökkennek. Ezeket az eredményeket viszkozitásmérésekből kapták.

Az itt közölt jelzéseken kívül a diszperziós tartományokra az α , β , γ és δ jelzések is használatosak.

α -átmenetnek a legnagyobb hőmérsékleten mért átmenetet nevezik; ez vagy T_g -vel vagy T_H -vel egyezik meg, az itt használt jelölések szerint. A β , γ és δ relaxációs tartományok rendszerint az üvegesedési hőmérsékletnél kisebb, csökkenő hőmérsékleteken mért átmeneteket jelzik.

A SZABADTÉRFOGAT-ELMÉLET

A szabadterfogat-elméletek a relaxáció problémáját a statisztikus termodinamika oldaláról közelítik meg. Nem a polimermolekulák mozgási lehetőségeit vizsgálják közvetlenül, hanem a mozgási lehetőségekhez szükséges szabad teret. A szabadterfogat szokásos definíciója a következő:

$$\mathcal{Z}_s(S) = \mathcal{Z}(T) - \mathcal{Z}(0), \quad 3.97$$

ahol $\mathcal{Z}(T)$ a T hőmérsékleten mért fajterfogat, $\mathcal{Z}(0)$ az abszolút nulla fok hőmérsékletre extrapolált fajterfogat. Folyadékok esetén az állandó hőmozgás miatt a helyi szabadterfogat időben változik, fluktuál. Az időátlag-szabadterfogat tehát közvetlenül a molekulák mozgékonyságával van kapcsolatban. Folyadékok viszkozitási tényezője DOOLITTLE [3.20] szerint a szabadterfogattal a következőképpen fejezhető ki:

$$\eta = a \exp \left[\frac{b}{\mathcal{Z}_s(T)} \right], \quad 3.98$$

ahol $\mathcal{Z}_s(T)$ a fajlagos szabadterfogat, a és b anyagállandók.

A relaxációs időre:

$$\ln \tau = \ln \frac{\eta(T)}{\eta(T_g)} = \frac{b}{2,303} \left[\frac{1}{\mathcal{V}_s(T)} - \frac{1}{\mathcal{V}_s(T_g)} \right]. \quad 3.99$$

A fajlagos szabadtérfogat változására közelítőleg feltételezik, hogy:

$$\mathcal{V}_s(T) = \mathcal{V}_s(T_g) + a(T - T_g), \quad 3.100$$

ahol a állandó. Ez az egyenlet a lineáris hőtágulási egyenlet megfelelője.

A 3.99 és 3.100 egyenletekből a 3.96 *WLF*-egyenletet kapjuk:

$$\ln \tau = \frac{-\frac{b}{2,303} \mathcal{V}_s(T_g) (T - T_g)}{\frac{\mathcal{V}_s(T_g)}{a} + (T - T_g)}. \quad 3.101$$

A félempirikus *WLF*-egyenlet tehát a szabadtérfogat elméletéből következik. A 3.96 egyenletben szereplő A és B állandók a T_g hőmérséklethez tartozó szabadtérfogattal vannak kapcsolatban.

A szabadtérfogat elvének finomítása a relaxációs idők hőmérsékletfüggésének jellegére vonatkozó fontos következtetésre vezet. COHEN és TURNBULL meghatározása szerint [3.21] a szabadtérfogat a $\mathcal{V} - \mathcal{V}_0$ térfogatnak csupán az a része, amelynek átrendezéséhez energiabefektetés nem szükséges. A teljes fajlagos térfogat ezek szerint a következő tagokból áll:

$$\mathcal{V} = \mathcal{V}_0 + \Delta \mathcal{V}_c + \mathcal{V}_s, \quad 3.102$$

ahol \mathcal{V} a teljes fajtérfogat, \mathcal{V}_0 az abszolút nulla fok hőmérséklethez tartozó térfogat, \mathcal{V}_c a $\mathcal{V} - \mathcal{V}_0$ térfogatnak az a része, amelynek átrendezéséhez energiabefektetés szükséges.

A szabadtérfogat *Cohen—Turnbull*-definíciója ahhoz a fizikai képhez kapcsolódik, hogy a mozgó molekula vagy molekularész a többi molekulával való kölcsönhatás miatt mintegy kalitkába van zárva. Minél kisebb ennek a kalitkának az átmérője, annál nagyobb energia szükséges a szabadtérfogat átrendezéséhez. Alacsony hőmérsékleten, egy bizonyos T_0 kritikus hőmérséklet alatt a kalitkák átmérője olyan kicsiny, hogy az átrendezéshez mindenképpen szükség van energiabefektetésre, azaz:

$$\begin{aligned} \mathcal{V} - \mathcal{V}_0 &= \Delta \mathcal{V}_c, \\ \mathcal{V}_s &= 0. \end{aligned}$$

A kritikus hőmérsékletnél magasabb, $T > T_0$ hőmérsékleten:

$$\mathcal{V}_s = \overline{\mathcal{V}_0} a(T - T_0), \quad 3.103$$

ahol a az átlagos hőkiterjedési tényező, $\overline{\mathcal{V}_0}$ a molekulák által elfoglalt (minimális) térfogat a T_0 és T közötti hőmérséklettartományban.

A diffúziós egyenlet felhasználásával a relaxációs idő hőmérsékletfüggésére a következő összefüggés adódik:

$$\tau = \tau_0 \exp \left[\frac{E_0}{k(T - T_0)} \right]. \quad 3.104$$

A T_0 kritikus hőmérséklet itt a szabadtérfogat eltűnésével kapcsolatos; szemléletesen: az a hőmérséklet, ahol a molekulák adott mozgásformája befagy, a mozgás megindításához külön energiabefektetés szükséges. A T_0 kritikus hőmérséklet az üvegesedéskor befagyó mozgásformákra T_g -vel azonos. A többi, β -, γ - és δ -relaxációkra nyilván a megfelelő kritikus hőmérsékletekkel kell számolni. A szabadtérfogat-elmélet szerint a T_0 kritikus hőmérséklet megközelítésekor a 3.104 egyenlet alapján a relaxációs idő a végtelenhez tart. Eszerint T_0 -t csak a végtelen lassú hőmérsékletváltozással lehet megközelíteni. A valóságos, mért T_g a megközelítés irányától és sebességétől függően különbözik T_0 -tól. Ez a következtetés valóban egyezik a tapasztalattal: a mért T_g -értékek függnek a hűtés vagy fűtés sebességétől [3.22].

3.5. A DIELEKTROMOS POLARIZÁCIÓ KAPCSOLATA A POLIMER MOLEKULÁRIS SZERKEZETÉVEL

Az előző pontban közölt szemlélet alapján kitűnik, hogy a dielektromos és mechanikai relaxációs tartományok, azaz a diszperziós tartományok az anyag molekuláris szerkezetével vannak kapcsolatban. A diszperziós spektrumából valóban a műanyagot alkotó molekulák térbeli elrendeződésére, takticitására és egyéb fontos polimerszerkezeti tulajdonságokra lehet következtetni.

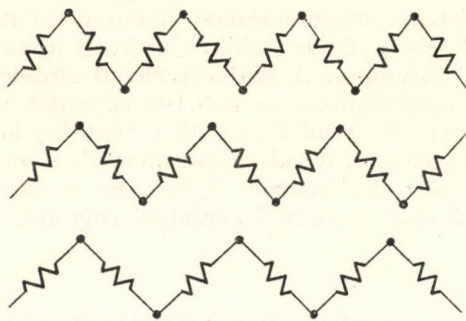
A polimer molekulászerkezete és a dielektromos, valamint mechanikai relaxáció közötti kapcsolat értelmezésére több modellt dolgoztak ki. A következőkben igen röviden áttekintjük a jelenleg használatos modelleket részletes elemzés nélkül.

T_g RELAXÁCIÓS MODELLEK (α - VAGY β -RELAXÁCIÓ)

A legnagyobb dielektromos és mechanikai relaxációs effektus rendszerint az üvegesedési hőmérsékleten figyelhető meg. Az üvegesedési hőmérséklet makroszkópos értelemben átmenet az üveges állapotból a lágy, gumyszerű viszkoelasztikus állapotba. A T_g átmenetet leíró modellek közös vonása, hogy az átmenethez a polimermolekula egészének vagy sok (> 50) C—C-kötésből álló részének mozgását rendelik. A molekula vagy szubmolekula mozgásának leírásakor a többi molekula hatását összegezve viszkozitásként veszik figyelembe. A viszkózus folyadékban mozgó molekula a folyadékban olyan frikciós erőket ébreszt, amelyek megváltoztatják a folyadék sebességterét, és így visszahatnak a molekulára. Ezt az ún. hidrodinamikai visszahatást a modellek egy része figyelembe veszi. A kérdés egyik megközelítési módja tehát az, hogy a valamilyen módon modellezett polimermolekulának viszkózus közegben való rezgési lehetőségeit tárgyalják. Ezt a

megközelítési módot először KARGIN és SZLONYIMSZKIJ [3.23] használták. A másik megközelítés abból indul ki, hogy a molekula vagy molekularész orientációját a környező molekulák szerkezetétől függő potenciálgátak akadályozzák, és az elektromos tér ezeken a gátakon való áthaladás valószínűségét befolyásolja. Ezt a modellt először FRÖHLICH [3.29] vezette be.

A Rouse-elmélet [3.24]. A Rouse-modell azon a feltevésen alapul, amely szerint polimermolekulák konformációja oldatban Gauss-eloszlást mutat,



3.13. ábra. Polimerlánc Rouse-féle tömegpont-rugó-modellje; [3.24]

ha a láncokban levő lánc-szenatomok száma elég nagy (>50). Ezt a híg oldatokra vonatkozó modellt használta ROUSE a láncrészek normál rezgési módjainak kiszámításához. A láncot olyan részekre (allánccokra) bontotta, amelyekben a szenatomszám elég nagy ahhoz, hogy az allánchosszak eloszlására a Gauss-eloszlásfüggvény érvényes legyen. A polimerláncokat ennek alapján a 3.13. ábrán látható ideális rugókból és tömegpontokból álló rendszerrel modellezte.

A Rouse-modell mozgásegyenlete lineáris molekulára a következő:

$$m \frac{d^2 x_j}{dt^2} + f \frac{dx_j}{dt} + K(2x_j - x_{j+1} - x_{j-1}) = F, \quad 3.105$$

ahol $j = 1, 2 \dots z$ a normál rezgásmódok; m az egyes tömegpontok (golyók) tömege; x a koordináta; t az idő; K a rugók rugalmassági tényezője; f a golyók súrlódási tényezője; F a rendszerre ható külső erő.

A különböző rezgési módokhoz tartozó frekvenciák:

$$\nu_j = \frac{1}{\pi} \left(\frac{K}{m} \right)^{1/2} \sin \frac{j\pi}{z} \approx \left(\frac{K}{m} \right)^{1/2} \frac{j}{z}; \quad j = 1, 2 \dots z. \quad 3.106$$

Az egyes rezgési módokhoz tartozó relaxációs idők, azaz a megfelelő rezgés csillapodására jellemző idők:

$$\tau_j = \frac{f}{2K \sin^2 \left(\frac{j\pi}{z} \right)} \approx \frac{fz^2}{2\pi^2 K j^2}; \quad j = 1, 2 \dots z, \quad 3.107$$

a 3.106 egyenlet alapján:

$$\tau_j = q_0 \frac{1}{v_j^2}; \quad j = 1, 2 \dots z, \quad 3.108$$

ahol $q_0 = f/2\pi^2m$, állandó.

A 3.107 egyenlet azt fejezi ki, hogy az egyes rezgési módokhoz tartozó relaxációs idők a rezgési frekvenciával közvetlenül, egyszerű összefüggésben vannak, a relaxációs idők eloszlása tehát a rezgési módok sajátfrekvenciáinak eloszlásával van kapcsolatban. A frekvenciák eloszlására:

$$g(v) dv = \frac{2z}{\pi} \frac{dv}{(v_m^2 - v^2)^{1/2}} \approx \frac{z}{v_D} dv, \quad 3.109$$

ahol:

$$v_D = \frac{1}{2} \left(\frac{K}{m} \right)^{1/2}. \quad 3.110$$

A 3.109 egyenlet lineáris polimerlánc sajátrezgéseinak eloszlását leíró *Debye*-féle közelítés. v_D a *Debye*-frekvencia.

A modell alapján viszonylag egyszerűen kiszámítható, hogyan reagál egy ilyen rendszer külső mechanikai hatásokra. Az amorf polimerekben a polimermolekulák természetesen nem a 3.13. ábra szerinti lineáris elrendezésűek, hanem statisztikusan rendezetlenek. Ezt modellszerűen úgy képzelhetjük el, hogy különböző hosszúságú spirálrugók vannak teljesen rendezetlenül egymásba gubancolódva. Ha egy ilyen rugóból álló rendszert megnyomunk, akkor a nyomás megszűntetése után csillapított rezgéseket végezz; elcsavaráskor pedig torziós rezgéseket. Periodikus igénybevételkor kényszerrezgések jönnek létre, leírásuk formailag teljesen hasonló az elektromos eset *Debye*-féle tárgyalásához.

Az összegubancolt spirálrugó-modell egy másik szempontból is közelebb van a valósághoz, mint a tömegpont-rugóerő-modell. Egy valóságos spirálrugó ugyanis nemcsak összenyomás-széthúzással szemben, hanem torziós igénybevétellel szemben is rugalmas. A torziós mozgások a polimerszegmensek gátolt forgásának felelnek meg. Ezek a mozgások mind a mechanikai, mind pedig a dielektromos relaxáció szempontjából nyilván lényegesek. A torziós mozgások mennyiségi tárgyalására is használható a 3.105 mozgásegyenlet, de x helyébe az elfordulási szöveget, K helyébe pedig a torziós modulust kell helyettesíteni. A szegmenseknek megfelelő tömegpontok ilyen esetben a forgásra alkalmas csoportoknak (2...3 szénatom) felelnek meg, és nem 10...20 szénatomból álló egységeknek, mint a rezgések esetében. Általános esetben [3.25]:

$$G(t) = G_0 \int_{v_{\min}}^{v_{\max}} \frac{1}{z} g(v) \exp\left(-\frac{v^2 t}{q_0}\right) dv, \quad 3.111$$

ahol $G_0 = Ka^2Nz$ a nulla időpillanathoz tartozó modulus, q_0 a 3.108 egyenletben szereplő állandó. A kifejezés érvényességének feltétele, hogy a rez-

gésmódok száma, z elég nagy legyen, így az összegezés helyett integrálhatunk.

A rezgésmódok frekvenciaeloszlására vonatkozó 3.109 *Debye*-közelítéssel a következő eredmény adódik:

$$G(t) = \frac{G_0 \pi^{1/2}}{2} \frac{\text{erf}(t/\tau_{\min})^{1/2}}{(t/\tau_{\min})^{1/2}}. \quad 3.112$$

Az egyenletben τ_{\min} a 3.111 egyenlet szerint maximális rezgési frekvenciához tartozó (minimális) relaxációs idő; az erf hibafüggvény, a *Gauss*-féle normál eloszlásfüggvény integrálja, értékei táblázatban találhatóak meg.

Háromdimenziós oszcillátorrendszere a 3.109 *Debye*-közelítéssel a következő adódik [3.25]:

$$G(t) = G_0 \int_{\nu_{\min}}^{\nu_D} \frac{1}{3N} g(\nu) \exp\left[-\frac{t\nu^2}{g_0}\right] d\nu \approx \frac{G_0 \tau_{\min}^{3/2}}{\tau_{\min}^{3/2} + t^{3/2}}. \quad 3.113$$

A 3.112 és 3.113 egyenletekből látható, hogy a háromdimenziós oszcillátorrendszer nyírési modulusa az időben gyorsabban, $\sim t^{-3/2}$ szerint csökken, mint a lineáris rács esetén ($\sim t^{-1/2}$). A kompressziós mechanikai modulusokra teljesen hasonló képletek érvényesek.

Az eredeti *Rouse*-modell a hidrodinamikai kölcsönhatásokat nem veszi figyelembe, a 3.105 egyenletben szereplő K rugóállandóra a következő közelítést használja:

$$K = \frac{3kT}{\langle s^2 \rangle}. \quad 3.114$$

Az eredmény

$$G(t) = NkT \sum_{j=1}^z \exp\left(-\frac{t}{\tau_j}\right), \quad 3.115$$

ahol N a molekulák koncentrációja, T a hőmérséklet, t az idő, z a normál rezgések száma, $\langle s^2 \rangle$ a *Gauss*-eloszlású alláncok hosszának négyzetes középértéke.

A j rezgési módokhoz tartozó relaxációs idő:

$$\tau_j \approx \frac{f \langle s^2 \rangle z^2}{6 \pi^2 j^2 kT}; \quad 3.116$$

ahol f a 3.105 egyenletben szereplő sűrűdési tényező.

A hidrodinamikai visszahatást ZIMM [3.26] egy az oldószer viszkozitásától függő tényezővel vette figyelembe. Számításai szerint a j -ik rezgési módhoz tartozó relaxációs idő:

$$\tau_j = \frac{\langle s^2 \rangle z^2 f}{24 h \lambda_j kT}, \quad 3.117$$

ahol λ_j a rezgési módokkal összefüggő paraméter, értékei 4,04; 12,79; 24,2; 37,9; a $j = 1, 2, 3, 4$ rezgési módokra. A h paraméterre:

$$h \sim \frac{z^{1/2} f}{\langle s \rangle \eta}. \quad 3.118$$

Itt η az oldószer viszkozitási tényezője.

Azzal a feltevéssel, hogy a molekula elektromos dipólusnyomatéka az átlagos hosszával arányos, ZIMM a dielektromos polarizációra a következő kifejezést kapta:

$$P(\omega) = P_0 \sum_j \frac{8z}{\pi^2 j^2} \frac{1}{1 + i\omega\tau}. \quad 3.119$$

Itt P_0 a nulla frekvenciához tartozó polarizáció:

$$P_0 = z \frac{\langle M^2 \rangle \langle s^2 \rangle}{3kT}, \quad 3.120$$

$\langle M^2 \rangle$ a szubmolekula közepes dipólusnyomatéka, z a rezgési módok száma.

A 3.119 kifejezés csak hosszirányban polarizált makromolekulákra érvényes, az egyes szubmolekulák dipólusnyomatéka csak ilyen esetben arányos az átlagos hosszal. Ha a dipólust valamelyik oldalcsoport hordozza, akkor ez a modell nem használható. A modell némi módosítással (STOCKMAYER, BAUER [3.27]) arra az esetre is kiterjeszhető, ha a töltések a polimermolekula mentén valamilyen eloszlás szerint helyezkednek el. Ilyen típusú polarizáció esetén kis frekvenciákon a relaxációs időre a 3.117 közéletítés érvényes. Látható, hogy ilyen esetekben a relaxációs idő erősen függ a szubmolekulák átlagos méretétől $\langle s^2 \rangle$, azaz a polimer molekulásúlyától.

A *Kirkwood-Fuoss-elmélet* [3.28]. A *Kirkwood-elmélet* olyan rendszerekre vonatkozik, amelyekben a polimermolekulákhoz poláros oldalcsoportok csatlakoznak. Ilyen rendszer pl. a poli(vinil-klorid), amelyben az apoláros szénhidrogénláncához poláros C-Cl-oldalcsoportok csatlakoznak. KIRKWOOD nem a szubmolekulák normál rezgéseiből, hanem a molekulák diffúziós egyenleteiből indult ki. A számítás eredménye a *Kirkwood-egyenlet*:

$$\frac{\varepsilon - \varepsilon_\infty}{\varepsilon_0 - \varepsilon_\infty} = \int_0^\infty \frac{\Phi(\tau) d\tau}{1 + i\omega\tau}, \quad 3.121$$

ahol:

$$\Phi(\tau) = \frac{\tau_m}{(\tau + \tau_m)^2} \quad 3.122$$

a relaxációs idők eloszlásfüggvénye, amelyre a következő megkötés érvényes:

$$\frac{4\tau_m}{n\pi^2} \leq \tau \leq \frac{n\tau_m}{6},$$

ha pedig:

$$\frac{4 \tau_m}{n \pi^2} > \tau > \frac{n \tau_m}{6},$$

akkor $\Phi(\tau) = 0$. Itt n a polimerizáció foka, és

$$\tau_m = \frac{3}{2 n D_0}, \quad 3.123$$

ahol D_0 a diffúziós tényező. Az elmélet szerint a diffúziós tényező:

$$D_0 = \frac{kT}{2 \pi n^2 \eta a^2 b}. \quad 3.124$$

Itt a a C—C kötéstávolság, b a monomeregység térfogatával arányos állandó, η az oldószer viszkozitási tényezője.

A 3.121 egyenletben szereplő integrál kiszámításához feltételezték, hogy a molekulasúly-eloszlás a következő:

$$\Phi(n) = \frac{\exp\left(-\frac{n}{\langle n \rangle}\right)}{\langle n \rangle}, \quad 3.125$$

ahol $\langle n \rangle$ a polimerizációs fok átlagértéke. Ez a feltétel gyökös polimerizáció esetén teljesül. Ilyen esetben az $(\varepsilon' - \varepsilon_\infty)/(\varepsilon_0 - \varepsilon_\infty)$ és $\varepsilon''/(\varepsilon_0 - \varepsilon_\infty)$ mennyiségeket $\lg(\omega/\omega_m)$ függvényében kifejezve, a hőmérséklettől független kifejezést kapunk. Ez lényegében a hőmérséklet és a frekvencia ekvivalenciájának kifejezése, és azt jelenti, hogy a különböző hőmérsékleteken felvett dielektromos vagy mechanikai relaxációs görbék egyszerű eltolással (lineáris transzformációval) fedésbe hozhatók. Ezt a következtetést — mint a 3.4. pontban említettük — a kísérleti eredmények igazolják.

A *Fröhlich-elmélet* [3.29]. Az eddig tárgyalt elméletek alapfeltevése az volt, hogy a molekulák vagy molekularészek mozgását akadályozó erőket összegezve súrlódásként lehet felfogni. Ez a feltevés tulajdonképpen egy makroszkópos jellemzővel (a viszkozitással) helyettesíti a molekulára ható bonyolult mikroszkópos kölcsönhatásokat.

FRÖHLICH egy másfajta megközelítési módot választott: a molekula vagy molekularész orientációját gátló kölcsönhatásokat egy potenciállal vette figyelembe. A modell szerint a relaxációt jellemző csoportok orientációját potenciálgátak korlátozzák. Ezek a potenciálgátak természetesen nem egyenlően magasak minden aktív csoportra, energiájuk valamilyen eloszlást mutat: ez a relaxációs idő eloszlásának felel meg. A különböző orientációs állapotok között a hőenergia indít átmeneteket, külső tér nélkül az orientációk statisztikus eloszlásúak, makroszkópos polarizáció nincs. A külső elektromos tér deformálja a potenciálgátakat és megnöveli a tér irányába eső orientációk valószínűségét, ami makroszkópos polarizációra vezet.

Az egyes relaxációs időkre a Boltzmann-statisztika alapján:

$$\tau_i = \tau_0 \exp \left(\frac{V_i}{kT} \right), \quad 3.126$$

ahol V_i a potenciálgátak magassága, kT a hőenergia. Ha a potenciálgátak magasságának eloszlásfüggvénye $\Phi(V)$, akkor a komplex dielektromos tényező:

$$\frac{\varepsilon(\omega)}{\varepsilon_0 - \varepsilon_\infty} = \int_{V_1}^{V_2} \frac{\Phi(V) dV}{1 + i \omega \tau_0 \exp \left(\frac{V}{kT} \right)}. \quad 3.127$$

Itt V_1 és V_2 a potenciálgátak magasságának alsó és felső határa.

A 3.127 egyenletből:

$$\frac{\varepsilon(\omega)}{\varepsilon_0 - \varepsilon_\infty} = 1 - \frac{kT}{2(V_2 - V_1)} \ln \left[\frac{1 + \left(\frac{\omega}{\omega_m} \right)^2 \exp \left(\frac{V_2 - V_1}{kT} \right)}{1 + \left(\frac{\omega}{\omega_m} \right)^2 \exp \left(-\frac{V_2 - V_1}{kT} \right)} \right] \quad 3.128$$

A Fröhlich-elmélet akkor volna jól használható, ha a műanyagok szerkezetének ismeretében a $\Phi(V)$ potenciálgát-magasság eloszlási függvénye függetlenül meghatározható volna. Sajnos, erre nincs lehetőség, és így a gyakorlatban mindegy, hogy a relaxációt megszabó függvényt időeloszlás-ként vagy potenciálgát-eloszlásként értelmezzük.

A Yamafuji–Ishida-elmélet [3.30]. A T_g diszperziót YAMAFUJI és ISHIDA elmélete szerint elsősorban a polimerláncok egy részének rotációs mozgása okozza, és a dipólusrelaxáció elsősorban ennek a rotációnak következménye. A molekula translációs mozgásait elhanyagolják. A szubmolekula torziós rezgései az elmélet szerint elsősorban a T_{gg} típusú diszperziós tartományokat befolyásolják.

Az elmélet szerint a dipólust hordozó szubmolekulának különböző rotációs sztereo-izomer konfigurációi vannak. A külső tér ezeknek az izomereknek az egyensúlyi eloszlását zavarja meg. Az elmélet lényeges feltevése, hogy a szubmolekula diszkrét, véges számú konfigurációja között alakul ki egyensúly. A számítás eredményeképpen a relaxációs egyenlet egyetlen relaxációs időre vonatkozó egyszerűsített alakja a 3.78 Debye-egyenlettel egyező. A relaxációs idő kifejezése:

$$\tau_0 = f_0 [(4A + B + C + 4D)(B + C + 4D)]^{1/2}, \quad 3.129$$

ahol f_0 a dipólusok sűrűlátsási tényezője, A a rotációs izomerek energiakülönbségével összefüggő állandó, B a forgó csoport szomszédos csoportjaival való kölcsönhatást jellemző állandó, C a távolabbi dipólus–dipólus kölcsönhatásokat jellemző állandó, D a szubmolekula entrópiájának megfelelő állandó.

A sztatikus dielektromos tényezők közötti különbségre az elmélet a következő kifejezést adja:

$$\varepsilon_0 - \varepsilon_\infty = \frac{4\pi N}{3} \frac{3\varepsilon_0}{2\varepsilon_0 + \varepsilon_\infty} \left(\frac{\varepsilon_\infty + 2}{3} \right) \frac{\langle M_{\text{eff}}^2 \rangle}{f(A, B, C, D)}. \quad 3.130$$

Itt N a molekulák koncentrációja, $\langle M_{\text{eff}}^2 \rangle$ az effektív átlagos dipólusnyomaték. Az $f(A, B, C, D)$ függvényre $T > T_g$ tartományban:

$$f(A, B, C, D) \sim \frac{1}{kT} \text{ amorf polimerekre,}$$

$$\sim \frac{1}{(kT)^{1/2}} \text{ kristályos polimerekre.}$$

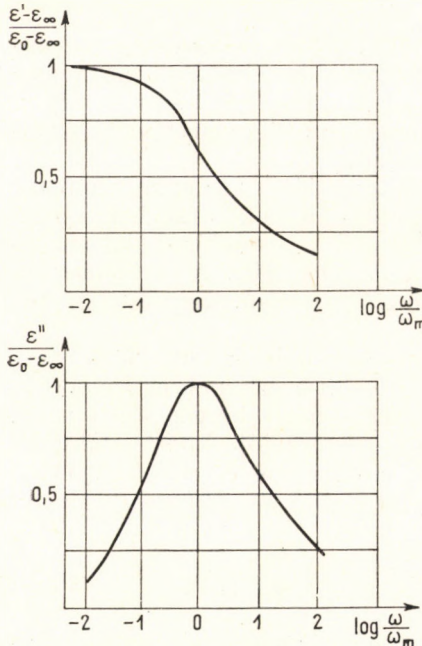
$T < T_g$ esetén az elmélet szerint $\varepsilon_0 - \varepsilon_\infty$ a hőmérséklettel arányos, amorf és kristályos polimerekre egyaránt.

A relaxációs időeloszlást az elmélet egy az A, B, C, D struktúra-paraméterektől függő tényezővel veszi figyelembe. Az általános egyenlet:

$$\frac{\varepsilon - \varepsilon_\infty}{\varepsilon_0 - \varepsilon_\infty} = [(1 + i\omega\tau_0 y)(1 + i\omega\tau_0 y^{-1})]^{-1/2}, \quad 3.131$$

ahol

$$y = \left(\frac{4A + B + C + 4D}{B + C + 4D} \right)^{1/2}.$$



3.14. ábra. A dielektromos tényező frekvenciafüggése YAMAFUJI és ISHIDA elmélete alapján; [3.30]

Látható, hogy $y = 0$ esetén a 3.131 egyenlet a Debye-egyenletbe megy át.

Az elmélet igen fontos eredménye, hogy leírja a műanyagok esetén tapasztalt aszimmetrikus relaxációs görbéket.

A 3.1. pontban említettük, hogy a kísérleti eredmények értelmezésére a Debye-egyenletet a, b paraméterekkel kellett módosítani (3.20 egyenlet). Ilyen esetben a Cole-Cole-diagram eltér a körívtől, és az $(\varepsilon'' - \varepsilon_\infty) / (\varepsilon_0 - \varepsilon_\infty)$ frekvenciafüggési görbéje is aszimmetrikussá válik. $y \neq 0$ esetén a Yamafuji-Ishida-elméletből következik ez az aszimmetria, és a Cole-Cole-diagram nagyfrekvenciás részének elapadosása is. A 3.14. ábrán az elméleti $(\varepsilon' - \varepsilon_\infty) / (\varepsilon_0 - \varepsilon_\infty)$ és $\varepsilon'' / (\varepsilon_0 - \varepsilon_\infty)$ frekvenciafüggését ábrázoljuk $y = \infty$ határesetben, amikor az egyenlet a

következő alakú:

$$\frac{\varepsilon - \varepsilon_{\infty}}{\varepsilon_0 - \varepsilon_{\infty}} = \frac{1}{[1 - \omega^2\tau_0^2 + i\omega\tau_0 y]^{1/2}} \quad 3.132$$

Ez a görbe elég jól simul az amorf polimerek kísérleti T_g relaxációs görbéihez. Az egyenlet alapján számított Cole-Cole-diagram pedig a módosított Cole-Cole-egyenletnek azzal a határesetével azonos, amikor $a = 0$ és $b = 1/2$ (Davidson-Cole-féle határeset, l. a 3.5 ábrát).

T_{gg} RELAXÁCIÓS MODELLEK (β -, γ -, δ -RELAXÁCIÓK)

Üveges állapotban a polimerláncok mozgási lehetőségei erősen korlátozottak. Az egész lánc és a nagyobb alláncok mozgása teljesen befagy, csak a lánchoz csatlakozó oldalsoportok forgása és a lánc egyes különleges mozgásformái maradnak lehetségesek. Az a kísérleti tény, hogy az üvegesedési



3.15. ábra. Polimer-szegmens forgattyú-típusú forgása; SCHATZKI [3.31] modellje szerint

hőmérséklet alatt rendszerint több T_{gg} típusú diszperziós tartomány van, mindenestre arra mutat, hogy egyes mozgások még lehetségesek.

A T_{gg} típusú relaxációs tartományok értelmezése tehát a megfelelő mozgásformák megkeresésével oldható meg. A T_{gg} diszperziót okozó főbb mozgásformák a következők:

1. *Forgattyús modell*, SCHATZKI [3.31]. Lineáris polimerláncok esetén a lánc egy észé a 3.15. ábrán szemléltetett módon foroghat egy forgattyús tengelyhez hasonlóan. Ez a mozgás csak alacsony hőmérsékleten fagy be. Lineáris polietilén esetén pl. a γ -relaxációt értelmezik a forgattyús mechanizmussal. A 3.15. ábrán látható, hogy a forgattyúszerű forgás feltétele az, hogy a polimerláncban a 3.15. ábra szerinti konfigurációjú szegmenseket kolineáris kötések határolják, így jöhet létre a kötések iránya körüli forgás. Ez a feltétel sok lineáris amorf polimerre teljesül.

2. *Vibráció*. A polimerláncok egyensúlyi konfigurációik körül vibrációs mozgást végeznek. A vibráció normál rezgési módjaira:

$$\omega_r = \frac{K_r}{m}, \quad 3.133$$

ahol K_r a rezgőegység (szegmens) rugalmassági tényezője, m a tömege, ω_r az r -edik rezgési mód körfrekvenciája.

Torziós helyi rezgéseknél – YAMAFUJI és ISHIDA [3.30] számításai szerint – e komplex dielektromos tényezőre a következő egyenlet érvényes:

$$\frac{\varepsilon - \varepsilon_{\infty}}{\varepsilon_0 - \varepsilon_{\infty}} = \int_{-\infty}^{+\infty} \frac{\Phi'(\ln \tau_0) d \ln \tau_0}{[(1 + i \omega \tau_0 y)(1 + i \omega \tau_0 y^{-1})]^{1/2}}, \quad 3.134$$

ahol:

$$\tau_0 = f'_0[(B' + C')(4A' + B' + C')]^{1/2};$$

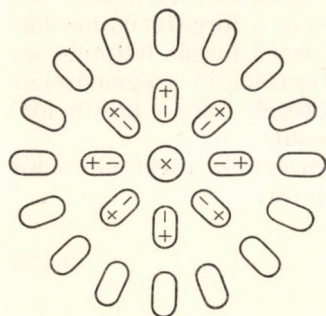
$$y = \left[\frac{4A' + B' + C'}{B' + C'} \right]^{1/2}.$$

Itt $\Phi'(\ln \tau_0)$ a relaxációs időeloszlási függvény, f'_0 a torziós rezgés súrlódási tényezője, A' a torziós rezgásállapotok közötti energiakülönbségre jellemző állandó, B' a szomszédos csoportok közötti kölcsönhatásra, C' a távolabbi dipólus–dipólus kölcsönhatásokra, D' a csoport entrópiájára jellemző állandó.

3. *Oldalcsoportok forgása.* Olyan alacsony hőmérsékleten, ahol a polimerlánc összes mozgásformái befagytak, még mindig lehetőség van az oldalcsoportok forgására. Ha az oldalcsoportok polárosak, akkor ennek a mozgásnak befagyása alacsony hőmérsékletű dielektromos diszperziós tartományként jelenik meg.

3.6. SZABAD TÖLTÉSHORDOZÓK POLARIZÁCIÓJA

Az eddigiekben azokat az eseteket tárgyaltuk, amikor a dielektromos polarizációt egymáshoz szorosan kötött töltések, dipólusok okozzák. A műanyagban levő szabad töltéshordozók, befogott ionok és elektronok hatását nem vettük figyelembe. A 2. fejezetben elmondottak alapján viszont fel kell tételeznünk, hogy minden műanyagban van egy bizonyos mennyiségű rögzített töltéshordozó, amelynek nagy szerepe lehet a vezetési és a polarizáció kialakításában. Különösen fontos a szilárd polimerekben mindig jelenlevő kismolekulás anyagok (pl. víz, lágylító, monomer) hatásának vizsgálata.



3.16. ábra. Ponttöltés által keltett centrum szilárd anyagban

Szilárd molekuláris anyagban az egyes rögzített töltések polarizáló hatását a 3.16. ábrán szemléltetjük. A töltések elektrosztatikus tere polarizálja a szomszédos molekulákat, és az így kialakuló centrum elektromos dipólusként (általános esetben multipólusként) szerepel. A keletkező centrum elektromos töltésszimmetriája nyilvánvalóan a rögzített töltés (monopólus) környezetének szimmetriájától és polarizálhatóságától függ. Általános esetben egy töltéshalmaz szimmetriáját a halmaz által keltett elektrosztatikus tér szimmetriáját jellemző momentumokkal írják le. Hengerszimmetria esetén

a potenciál a következő sorral közelíthető meg:

$$V(r, \vartheta) = \frac{e}{r} + \frac{M_0 \cos \vartheta}{r^2} + \frac{Q_0}{2 r^3} (3 \cos^2 \vartheta - 1) + \dots \quad 3.135$$

Itt e a rendszer összes nettó töltése, r és ϑ a polárkoordináták, M_0 a rendszer dipólusnyomatéka, Q_0 a rendszer kvadrupólusnyomatéka.

Ha a sorfejtés első tagját vesszük csak figyelembe, akkor a centrumot egyetlen ponttöltéssel helyettesítettük. A második tag a centrum dipólus-sal való közelítését jelenti, míg a harmadik két egymással szembefordított dipólus (a kvadrupólus) terének potenciálja.

A rögzített töltés és közvetlen környezetéből álló töltéscentrum egy távolabbi molekula elektronszerkezetét deformálja, a molekulát polarizálja. A kérdés általános elméleti tárgyalása igen bonyolult, mert egyrészt a zavaró centrum elektromos terének szimmetriáját, másrészt pedig a molekula polarizálhatóságát ismerni kellene. Erre – még közelítőleg is – csak akkor van remény, ha az anyag kristályszerkezete ismert. Polimerek esetén ez szinte sohasem teljesíthető. Szerves molekulakristályokra már végeztek ilyen számításokat [3.32]. Az eredmények, minőségileg, polimerekre is átvihetők.

Abban az egyszerű esetben, ha a molekula polarizálhatósága izotrop, azaz α skaláris, nem tenzor, akkor a k -ik molekula polarizációja:

$$P_k = - \frac{e^2 \alpha_k}{2 r_k^4}. \quad 3.136$$

A teljes polarizáció:

$$P = \sum_{k=1}^{N-1} - \frac{e^2}{2 r_k^4} \alpha_k. \quad 3.137$$

Itt N az összes molekulák száma, r_k a centrumtól a k -ik molekulához mutató helyvektor, α_k a k -ik molekula (skaláris) polarizálhatósága. Mivel általános esetben α_k tenzor, a P polarizáció is az.

A 3.137 kifejezést az indukált dipólusok kölcsönhatása miatt még egy taggal kiegészítik. A polarizálhatóságot közelítőleg a végtelen higitásra extrapolált moláris refrakcióból számíthatjuk ki:

$$\alpha = \frac{3}{4 \pi N_A} R, \quad 3.138$$

ahol N_A az *Avogadro*-szám, R a molekuláris refrakció. α ismeretében P csak úgy számítható ki, ha a molekulák elrendeződése (az r_k helyvektorok) ismert, azaz a kristályszerkezet ismert.

Az itt vázolt elméleti megközelítés helyett egy másiknak a kidolgozását is megkezdték (BLUMENFELD, BENDERSZKY [3.33]). Eszerint a dielektromos tulajdonságokat nem a *Lorentz*-féle belső térrel, hanem közvetlenül a molekulák közötti kölcsönhatások figyelembevételével, excitonállapotfüggvényekkel írják le. A kérdés felvetése ebben az esetben: hogyan változtatja meg a kristályba bevitt ponttöltés az excitonállapotokat? Világos,

hogy a ponttöltés elektrosztatikus terének perturbáló hatása igen nagy. Az exciton-elmélet szerint ez a perturbáció nem marad helyi, hanem az excitonállapotokon keresztül az egész kristályra kiterjed. Az előző fejezetben a hopping-moddal kapcsolatban említettük, hogy excitonállapotok ionos állapotok kombinációjaként írhatók fel (*Mott*-excitonok). Ez szemléletesen azt jelenti, hogy az anyagban a hőenergia vagy egyéb gerjesztések hatására statisztikusan a kristály különböző részein ionizáció és az ionok rekombinációja képzelhető el, ami egyrészt a vezetési, másrészt pedig a dielektromos tulajdonságokban tükröződik.

POZITÍV ÉS NEGATÍV TÖLTÉSEK SZILÁRD SZERVES ANYAGBAN

Általános esetben szigetelőanyagokban pozitív és negatív töltések maradhatnak befogott, rögzített állapotban a kristályszerkezet hibahelyeiben, vagy egyes molekulákhoz, vagy szennyező centrumokhoz kötve. A tértöltéssel korlátozott áramok és a fotovezetés vizsgálatakor kísérleti tapasztalatok alapján arra a következtetésre jutottunk, hogy szilárd szerves anyagokban mindig számolnunk kell egy bizonyos mennyiségű, csapdáknak befogott pozitív és negatív töltés jelenlétével. Nyilvánvaló, hogy ilyen töltések a dielektromos polarizációra erősen hatnak.

A kristály különböző helyein rögzített pozitív és negatív töltések egy bizonyos valószínűséggel egymással szomszédos rácspontokba is kerülhetnek, és így ionpárok képződnek. Az ionpárok főként kis dielektromos tényezőjű közegekben stabilizálódnak, mert ilyen közegben disszociációjuk valószínűsége kicsiny. Egy ionpár-képződés entalpiája [3.32],

$$E_p = - \frac{e^2}{\epsilon' d}, \quad 3.139$$

ahol e az ion töltése, ϵ' a közeg dielektromos tényezője, d az ionok távolsága. Az ionos oldatok elmélete szerint [3.34] a valószínűség arra, hogy két ellentétes töltésű ion távolsága d legyen:

$$P(d) = 4 \pi N d^2 \exp \left(- \frac{e^2}{\epsilon' d k T} \right). \quad 3.140$$

Itt N az ionkoncentráció, kT a hőenergia. Rögzített hőmérsékleten $P(d)$ egy, a dielektromos tényezőtől függő értéknél minimális értéket vesz fel. Vizes oldatok esetén, elektrolitokra ez az érték $1 : 1, 290/\epsilon'$ szobahőmérsékleten; ebből $d \approx 3,6$ Å. Molekulakristályok esetén $d \approx 5$ Å. Ezt tekintik az ionpárt alkotó pozitív és negatív töltések közötti maximális távolságnak. Ezen túl már különállónak tekintik a töltéseket.

Az ionpár szétválasztásához szükséges energia:

$$E_p = e^2 \left[\frac{1}{\langle d \rangle} + \frac{\epsilon' - 1}{2 \epsilon' + 1} \frac{\langle d \rangle^2}{r_0^3} - \frac{\epsilon' - 1}{\epsilon' \langle d \rangle} \right]. \quad 3.141$$

Itt e az ionok töltése, ε' a közeg dielektromos tényezője, r_0 a kristályrác állandója, $\langle d \rangle$ az ionpárokat alkotó töltések közötti átlagos távolság.

A disszociált ionkoncentráció:

$$N_+ = N_- = (2NN_p)^{1/2} \exp\left(-\frac{E_p}{2kT}\right), \quad 3.142$$

ahol N az összes ionkoncentráció, N_p az ionpár-koncentráció, N_+ és N_- a disszociált pozitív és negatív ionkoncentráció.

Az E_p disszociációs energia első tagja az ionpár *Coulomb*-potenciálja, a második tag az ionpár által képezett dipólus polarizációs energiája, a harmadik tag pedig az ionpár egyes töltéseinek polarizációs energiája. Ha $\varepsilon' \gg 1$, akkor közelítőleg:

$$E_p \approx \frac{e^2}{\langle d \rangle} + \frac{1}{\varepsilon'} \frac{\langle d \rangle^2}{r_0^3} - \frac{1}{\langle d \rangle}, \quad 3.143$$

azaz a disszociációs energia egy része $1/\varepsilon'$ -től függ:

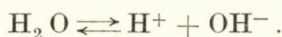
$$E_p = E_1 + \frac{E_2}{\varepsilon'}. \quad 3.144$$

Ezzel az ionoktól származó vezetőképesség, amely az ionkoncentrációval arányos:

$$\sigma(\text{ion}) \sim \exp\left[-\frac{E_1 + \frac{E_2}{\varepsilon'}}{kT}\right]. \quad 3.145$$

Rögzített hőmérsékleten tehát az ionoktól származó vezetőképesség a dielektromos tényezőtől logaritmikusan függ, azaz $\ln\sigma(\text{ion})$ az $1/\varepsilon'$ függvényében egyenest ad. Ez a kísérletek szerint valóban sok esetben teljesül. A gyakorlatban különösen akkor jelentős ez a függés, ha a műanyagban víz vagy egyéb disszociációra képes elektrolit van. Ilyen esetben az ionok egy része ionpárokat alkot, ezek a műanyag dielektromos viselkedését változtatják meg. A disszociált ionok a vezetőképességet növelik meg; a 3.144 egyenlet szerint annál nagyobb mértékben, minél nagyobb a közeg dielektromos tényezője.

Ha a műanyagban pl. víz van:



Ha a vízmolekulák koncentrációja $[\text{H}_2\text{O}] = N_v$, a hidrogénion-koncentráció $[\text{H}^+] = N_i$ és a disszociációs állandó $k_v = N_i^2/N_v$, akkor a vezetőképességre [3.34]:

$$\ln \sigma = \frac{1}{2} \ln N_v + \frac{1}{2} \ln k_v + \ln[(\mu_+ + \mu_-)e] - \left(\frac{E_1}{\varepsilon'} + E_2\right) \frac{1}{2kT}. \quad 3.146$$

Itt μ_+ és μ_- az ionmozgékonyságok.

Különböző szerves anyagokra (szénhidrogénekre) $\varepsilon' < 10$ esetén a kísérletek jó közelítéssel a következő egyenletre vezetnek:

$$\lg \sigma (\text{ion}) = \frac{1}{2} \lg N_v \pm \left(\frac{20,8}{\varepsilon'} + 4,34 \right). \quad 3.147$$

Az ionos vezetés, mint a 2. fejezetben említettük, csak egyes polimerekben, főleg a biológiai érdekességű anyagokban jelentős. Száraz műanyagokban az ionok hatása elsősorban a polarizációs áramokban jelentkezik. A mintára kapcsolt elektromos tér egyrészt az ionpárokat, másrészt az egyes töltések körül kialakuló centrumokat orientálja, másrészt pedig megváltoztathatja az ionok disszociációs egyensúlyát. Ez arra vezet, hogy a polarizációból származó vezetőképesség (a pillanatnyi $\sigma(t)$ vezetőképesség) lényegesen nagyobb lesz, mint a töltéshordozók diffúziójából származó vezetés. A műanyagok jelentős lassú polarizációja tehát feltehetően elsősorban ionoktól és nem a makromolekulákhoz kötött dipólusoktól ered. Erre mutatnak a bevezetésben említett kísérletek is, amelyek szerint egyes szigetelő műanyagok $\sigma(t)$ görbéi radioaktív sugárzással jelentősen megváltoztathatók.

Ez az értelmezés azt a kísérleti tapasztalatot is megmagyarázza, miért észlelhető lassú polarizáció teljesen apoláros műanyagokban (mint pl. a polietilénben).

Az ionos polarizáció különösen olyan műanyagokban válik az elektromos viselkedés meghatározó tényezőjévé, amelyek kis molekulású összetevőt, pl. lágyítót tartalmaznak. Ilyen esetben egyrészt a lágyítóban disszociált ionkoncentráció, másrészt pedig a lágyító és az alappolimer közötti kölcsönhatástól származó dipólussűrűség hatását kell figyelembe venni. Ez a kérdés elméletileg még nem tisztázott. Azt megállapították, hogy a kis-molekulás anyag (lágyító) disszociációs foka erősen csökken, ha a polimer-mátrix is jelen van. Erős elektrolitek pl. a polimer-mátrixban gyengékek lesznek.

HIPERELEKTROMOS POLARIZÁCIÓ

Nagy vezetőképességű ekakonjugált szerkezetű műanyagokban ROSEN és POHL [3.35] mérései szerint a dielektromos tényező valós része is igen nagy. A dielektromos tényező egyes esetekben az $\varepsilon' = 800$ értéket is elérheti. Kis frekvencián — 1 Hz és 1 kHz között — a dielektromos tényező igen jelentősen függ a térerősségtől. A frekvencia növelésekor a dielektromos tényező erősen csökken, 100 kHz felett már eléri a műanyagok esetén szokásos $\varepsilon' \approx 2 \dots 10$ nagyságrendet (l. a 6.6. ábrát). Hasonlóan igen nagy dielektromos tényező-értékeket mértek olyan műanyagokban is, amelyeket korom vagy fémpor töltéssel tettek félvezetővé. Erre vonatkozó kísérleti adatokat a 6.5. pontban közlünk.

Az ekakonjugált félvezető műanyagokban észlelt igen nagy dielektromos tényezőt ROSEN és POHL a makroszkópos méretű tartományokra delokalizált π -elektronok polarizációjának következményeként értelmezték. Ezek a delokalizációs tartományok becslések szerint 3000 Å nagyságrendűek;

ezen belül a termikusan aktivált töltéshordozók polarizálhatósága igen nagy. Az elektromos tér hatására tehát a konjugációs tartományok határfelületein nagy felületi töltéssűrűség keletkezik, ez okozza a mért nagy dielektromos tényezőt. A delokalizált π -elektronoktól származó ilyen polarizációt hiperelektromos polarizációnak nevezik. E szerint a szemlélet szerint az ekakonjugált szerkezetű műanyagoknak hasonlóan kellene viselkednie, mint a 3000 Å nagyságrendű átlagos átmérőjű fémszemcsékkel töltött műanyagoknak. A szemcsék (vagy delokalizációs tartományok) határfelületein kialakuló töltéssűrűség tulajdonképpen *Maxwell-Wagner*-féle polarizációnak fogható fel. Ilyen polarizáció minden különböző dielektromos tényezőjű anyag határfelületein fellép [3.36]. Az ekakonjugált műanyagok hiperelektromos polarizációja tehát olyan *Maxwell-Wagner*-polarizációként is fel fogható, amelynél az egyik közeg fémes jellegű, a másik dielektrikum.

IRODALOM

- [3.1] SZKANAVI, G. I.: Dielektrikumok fizikája. Akadémiai Kiadó, Budapest, 1953.
 [3.2] FREYMAN, R.—SOUTIF: La Spectroscopie Hertzienne Appliquée à la Chimie. Dunod, Paris, 1960.
 [3.3] HOLZMÜLLER, W.—ALTENBURG, K.: Physik der Kunststoffe. Akad. Verlag, Berlin, 1961.
 [3.4] DAVIDSON, D. W.—COLE, R. H.: J. Chem. Phys. **19**. 1484. (1951).
 [3.5] HAVRILAK, S.—NEGAMI, S.: Polymer. **8**. 161. (1967).
 [3.6] SCAFFE, B. K. P.: Proc. Phys. Soc. London. **81**. 124. (1963).
 [3.7] MEAD, D. J.—FUOSS, R. M.: J. Am. Chem. Soc. **63**. 2832. (1941).
 [3.8] WILLIAMS, M. L.—FERRY, J. D.: J. Polym. Sci. **11**. 169. (1953).
 [3.9] HATA, T.—MURATA, K.—YAMAGUCHY, N.: Előadás a IUPAC Makromolekuláris konferencián, Prága, 1965. Preprint P-220.
 [3.10] HAMON, B. V.: Proc. Inst. Elec. Engrs. **99**. Part IV. Monograph 27.
 [3.11] САЖИН, Б. И.: Электропроводность полимеров. Изд. А. Н. СССР. Москва, 1964.
 [3.12] HIGASHI, K.—BABA, H.—REMBBAUM, A.: Quantum Organic Chemistry. Interscience, New York, 1965.
 [3.13] BÖTTCHER, C. J. F.: Theory of Electric Polarization. Elsevier, Amsterdam, 1952.
 [3.14] MCKELVEY, J. M.: Polimerek feldolgozása. Műszaki Kiadó, Budapest, 1966.
 [3.15] MCCRUM, N. G.—READ, B. E.—WILLIAMS, G., Anelastic and Dielectric Effects in Polymeric Solids. J. Wiley, London, 1967.
 [3.16] BOYER, R. F.: Rubber Reviews. **36**. 1303—1421. (1963); Polymer Preprints. **6**. 503. (1965).
 [3.17] WILLIAMS, M. L.—LANDEL, R. F.—FERRY, J. D.: J. Am. Chem. Soc. **77**. 3701. (1955).
 [3.18] TOBOLSKY, A. V.: Structure and Properties of Polymers. J. Wiley, New York, 1960.
 [3.19] TURLEY, S. G.—KESKKULA, H.: Polymer Preprints. **6**. 524. (1965).
 [3.20] DOOLITTLE, A. K.: J. Appl. Phys. **23**. 236. (1952); **22**. 1471. (1951).
 [3.21] COHEN, M. H.—TURNBULL, D.: J. Chem. Phys. **31**. 1164. (1959).
 [3.22] KOVÁCS A. J.: J. Polym. Sci. **39**. 131. (1958).
 [3.23] КАРГИН, В. А.—СЛОНИМСКИЙ, Г. Л.: ДАН СССР. **62**. 239. (1948); Ж. Физ. Хим. **23**. 526. (1949).
 [3.24] ROUSE, P. E.: J. Chem. Phys. **21**. 1272. (1953).
 [3.25] TOBOLSKY, A. V.: Polymer Preprints. **6**. 512. (1965).
 [3.26] ZIMM, B. H.: J. Chem. Phys. **24**. 269. (1956).
 [3.27] STOCKMAYER, W. H.—BAUR, M. E.: J. Am. Chem. Soc. **86**. 3485. (1964).
 [3.28] KIRKWOOD, J. G.—FUOSS, R. M.: J. Chem. Phys. **9**. 329. (1941).

- [3.29] FRÖHLICH, H.: Theory of Dielectrics. Oxford University Press, Oxford, 1949.
- [3.30] YAMAFUJI, K.—ISHIDA, Y.: Kolloid Z. **183**. 15. (1962).
- [3.31] SCHATZKI, T. F.: Polymer Preprints. **6**. 646. (1965).
- [3.32] GUTMAN, F.—LYONS, L. E.: Organic Semiconductors. J. Wiley, New York, 1967.
- [3.33] BLUMENFELD, L. A.—BENDERSKY, V. A.: J. Struct. Chem. **4**. 370. és 378. (1963).
- [3.34] BARKER, R. E.—SHARBAUGH, A. H.: Polymer Preprints. **6**. 462. (1965).
- [3.35] ROSEN, R.—POHL, H. A.: J. Polym. Sci. **A—1**: 1135. (1966).
- [3.36] LEISMANN, J.: Archives des Sciences. **11**. 65. (1958).

4. MÉRÉSI MÓDSZEREK

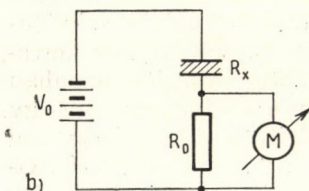
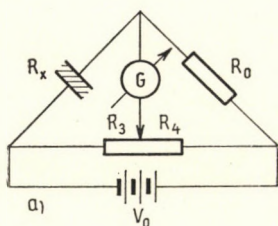
Az elektromos vezetés és polarizáció mérésére sok jól kidolgozott módszer van. Egyenáramú vezetőképesség és a dielektromos tényező mérésére különböző frekvenciasávokban a 0,1 Hz és 10^8 Hz közötti tartományban kereskedelmi mérőberendezések vannak. Az előző fejezetek alapján azonban belátható, hogy a vezetőképesség és a dielektromos tényező mérése egy-egy hőmérsékleten vagy frekvencián nem elegendő. Feltétlenül szükség van ezeknek az anyagjellemzőknek különböző változók (hőmérséklet, frekvencia, feszültség stb.) függvényében való megmérésére. Ilyen mérésekre automatikusan regisztráló berendezéseket érdemes használni, hiszen a jellemzők egyedi mérése pontról pontra időrabló, lassú munka. Egy dielektromos spektrum felvételéhez pl. a hőmérséklet függvényében legalább 20...30 méréspontra van szükség, ehhez kb. ugyanannyi óra mérésidő szükséges. Ha a spektrumot valamilyen kémiai vagy fizikai paraméter függvényében kívánjuk vizsgálni, akkor egyetlen méréssorozat heteket vesz igénybe. Ezért a következőkben elsősorban olyan mérési eljárásokat ismertetünk, amelyek könnyen automatizálhatók. Az elektromos vezetőképesség és dielektromos tényező mérésén kívül a műanyag paramágneses tulajdonságainak, szabadgyök-tartalmának meghatározásával is foglalkozunk, mert mint a 2. fejezetben megmutattuk, ez a vezetési tulajdonságokkal szorosan összefügg. Foglalkozunk a hőelektromos (*Seebeck-*) tényező mérésével, de nem tárgyaljuk a *Hall*-effektust, mert az műanyagban egyes kivételes esetektől eltekintve nem mérhető [4.1].

A mérési eljárások ismertetésekor és csoportosításakor a műanyagkémia és műanyagfizika szempontjait tartottuk szem előtt, különös tekintettel a szilárd műanyagban lefolyó fizikai és kémiai változások követésének lehetőségére. Nem foglalkozunk olyan módszerekkel, amelyek elsősorban oldatok vagy klasszikus félvezetőanyagok és fémek vizsgálatára alkalmasak.

4.1. AZ EGYENÁRAMÚ VEZETŐKÉPESSÉG ÉS A LASSÚ POLARIZÁCIÓ MÉRÉSE

Egyenáramú vezetőképesség mérésére két alaplódszer van [4.1]: a híd-módszer és az *Ohm*-törvényen alapuló módszer. A híd-módszer alapformája a klasszikus *Wheatstone*-híd, vázolata a 4.1. a) ábrán látható. A híd kiegyenlítésekor, ha a *G* galvanométer nulla áramot mutat:

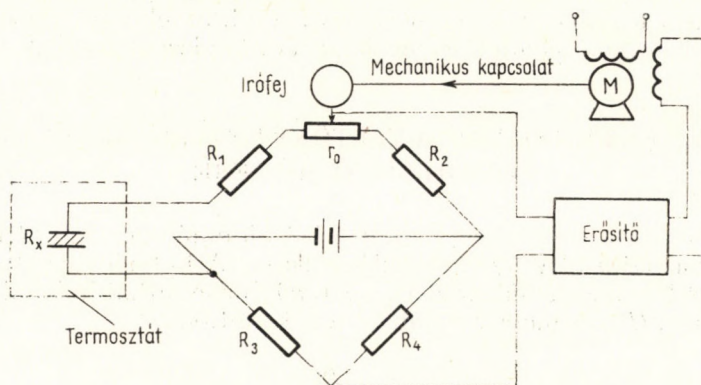
$$R_x = R_0 \frac{R_3}{R_4} \quad 4.1$$



4.1. ábra. Egyenáramú vezetőképesség mérése; a) Wheatstone-híddal, b) Ohm-törvény alapján

feszültség hatására egyik irányban, negatív hibafeszültség hatására másik irányban forog. A motor tengelye közvetlen mechanikai kapcsolatban van a híd kiegyenlítésére szolgáló potenciométerrel és az írófejjel. Megfelelő fázisbeállítás esetén a rendszer mindig nulla hibafeszültségre áll be, azaz a hidat mindig egyensúlyban tartja. A potenciométer csúszkájának, azaz az írófejnek helyzete a minta R_x ellenállásától függ. Ha a potenciométer teljes ellenállása r_0 , a csúszka pillanatnyi állásának megfelelő ellenállás r , akkor:

$$R_x \sim \frac{r}{r_0 - r},$$



4.2. ábra. Automatikus kiegyenlítésű mérőhíd elvi kapcsolása; [4.3]

A vezetőképesség:

$$\sigma = \frac{d}{F} R^{-1}, \quad 4.2$$

ahol d a minta vastagsága, cm; F a felülete, cm^2 ; R az ellenállása, ohm; σ -t $\text{ohm}^{-1}\text{cm}^{-1}$ egységekben kapjuk.

A hídmódszert elsősorban a kisebb ellenállások tartományában használják, általában 0,01 és 10 000 ohm között. A mérőhidak viszonylag egyszerűen automatizálhatók. A kereskedelemben kapható vonalíró és pontíró kompenzográfok pl. automatikus hidak: a hidat szervómotor tartja állandóan kiegyenlített állapotban. A kapcsolás elve a 4.2. ábrán látható. A híd kiegyenlítetlenségéből származó pozitív vagy negatív hibajelét az erősítő váltakozó árammá alakítja. Ez fázisérzékeny szervómotort hajt meg, amely pozitív hiba-

a vezetőképesség:

$$\sigma \sim \frac{1}{R_x} \sim \frac{r_0}{r} - 1.$$

Látható, hogy a csúszka állása vezetőképesség-egységekben kalibrálható, de a skála nem lineáris.

Műanyagok fajlagos vezetőképességének mérésére általánosabban használják az egyszerűbb, *Ohm*-törvényen alapuló módszert, amelyet a 4.1. b) ábrán vázoltunk. Ez a módszer széles vezetőképesség-tartományban használható, könnyen automatizálható. Az R_x minta-ellenálláson átfolyó áram az ismert R_0 ellenálláson feszültségesést okoz:

$$V_x = \frac{V_0}{R_x} R_0 = \frac{V_0 R_0 F}{d} \sigma, \quad 4.3$$

ahol V_0 a mintára adott egyenfeszültség, volt; R_0 a referencia-ellenállás, ohm; F a minta felülete, cm^2 ; d a vastagsága, cm; σ a fajlagos vezetőképesség, $\text{ohm}^{-1}\text{cm}^{-1}$.

Látható, hogy az R_0 referencia-ellenálláson eső feszültség a vezetőképességgel arányos, ezt regisztrálva tehát vezetőképesség-egységekben lineáris skálát kapunk. A 4.3 egyenlet érvényességének az a feltétele, hogy:

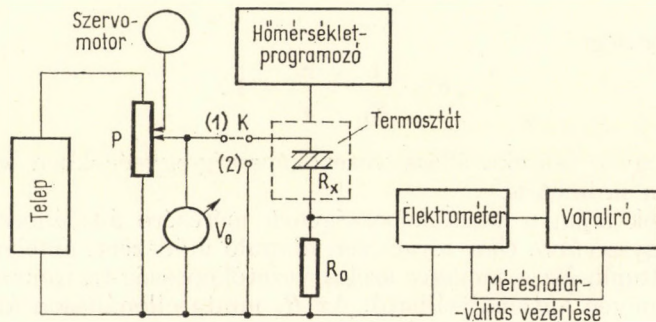
$$R_0 \ll R_x. \quad 4.4$$

Ha ez nem teljesül, akkor a mintára jutó feszültség lényegesen eltér a V_0 feszültségtől. Ezt az eltérést természetesen számolni lehet, de a vezetőképesség-skála 4.4 feltétel nem teljesítésekor már nem lineáris, és ez az automatizálás szempontjából hátrányos.

A gyakorlatban nagy ellenállások mérésekor a 4.1. b) ábra M műszere regisztráló elektronikus voltmérő, kis ellenállások mérésekor regisztráló potenciométer vagy galvanométer. A 4.4 feltétel műanyagok esetén mindig elég jól teljesíthető. Ezzel a módszerrel mintegy $\pm 5\%$ pontossággal lehet ellenállást mérni a $10 \dots 10^{13}$ ohm közötti tartományban.

A 4.3. ábrán *Ohm*-törvényen alapuló vezetőképességmérő felépítését szemléltetjük. A berendezés az egyensúlyi vezetőképesség feszültségfüggésének és hőmérsékletfüggésének automatikus mérésére és a lassú polarizáció automatikus regisztrálására is alkalmas [4.2]. A következő mérések végezhetők.

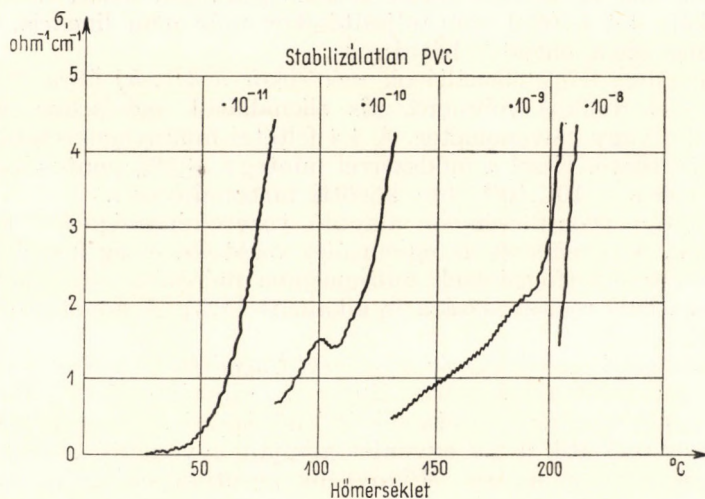
a) *Az egyensúlyi vezetőképesség hőmérsékletfüggésének mérése.* Ilyen üzemben a (K) kapcsolót I helyzetbe állítva a mintára állandó feszültséget adunk. A minta lineáris felfűtésével és lehűtésével a vezetőképesség közvetlenül regisztrálható, a 4.3 egyenlet alapján a vonalíró skálája vezetőképesség-egységekben lineáris. Műanyagok vezetőképessége az 1.4 *Arrhenius*-egyenlet szerint a hőmérséklet növelésekor igen gyorsan, exponenciálisan nő, a vonalíró skáláját tehát egy mérési ciklus alatt többször túlhaladná a kitérés. A méréshatár-váltás automatizálását a berendezés úgy



4.3. ábra. Berendezés egyenáramú vezetőképesség és lassú polarizáció hőmérsékletfüggésének mérésére; [4.2]

oldja meg, hogy a vonalíró végállásai közelében elhelyezett elektromos érintkezők egy lépegető relét indítanak, amely az elektrométer bemenő (R_0) ellenállását átkapcsolja. A 4.4. ábrán példaképpen lágyított poli(vinil-klorid) egyenáramú vezetőképességének hőmérsékletfüggését mutatjuk be a $20\text{ }^\circ\text{C}$ és $200\text{ }^\circ\text{C}$ közötti tartományban. Látható, hogy többszöri mérés-határ-váltással a teljes tartományban jó érzékenységgel lehet mérni. A regisztrum teljes felvételéhez mindössze 1 óra szükséges.

b) *A vezetőképesség feszültségfüggésének mérése.* A feszültségfüggés mérése, az *Ohm-törvénytől* való eltérések, tértöltéssel korlátozott vezetés vizsgálatára a *P* feszültségosztó lineáris helipot potenciométert egy szervomotor adott (változtatható) sebességgel forgatja. A megfelelő áramváltozás közvetlenül regisztrálható.



4.4. ábra. Stabilizálatlan lágyított poli(vinil-klorid) egyenáramú vezetőképességének hőmérsékletfüggése $20\text{ }^\circ\text{C}$ és $200\text{ }^\circ\text{C}$ között; [4.32]

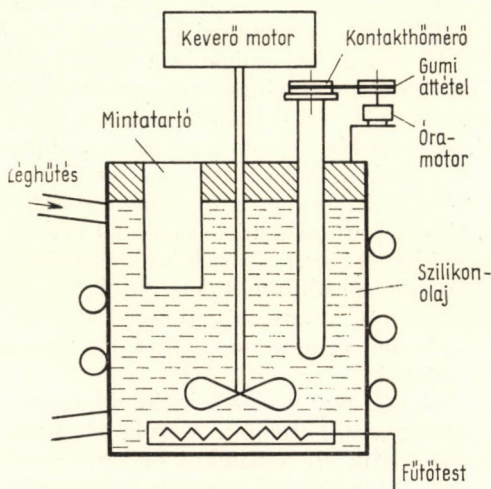
c) *Lassú dielektromos polarizáció mérése.* A (K) kapcsoló 2 állásában az elektrométer a minta két elektródjához van kötve, ilyenkor a minta kisütési áramát méri. A kapcsolót 1 állásba fordítva megkezdődik a feltöltődés, a folyamat az idő függvényében a berendezéssel közvetlenül regisztrálható. Az egyensúlyi vezetés beállása után a kapcsolót 2 állásba fordítva az elektrométer ellenkező előjelű, kisütési áramot regisztrál.

A kapott $I(t)$ görbék a 3. fejezetben leírt módon $\varepsilon''(\nu)$ görbéké transzformálhatók.

A HŐMÉRSÉKLETPROGRAMOZÁS MEGOLDÁSA

Műanyagok elektromos vezetőképességének és dielektromos tulajdonságainak mérésekor a hőmérséklet a legfontosabb paraméter. Olyan programot érdemes használni, amellyel nemcsak a jellemzők hőmérsékletfüggése, hanem a hőmérsékletfüggés irreverzibilis változásai is mérhetők. A felfűtési és lehűtési ciklusokat célszerű többször megismételni. Lineáris felfűtés és lehűtés mellett az anyag állandó hőmérsékleten való tartása (öregítése) után bekövetkező változások is igen lényegesek.

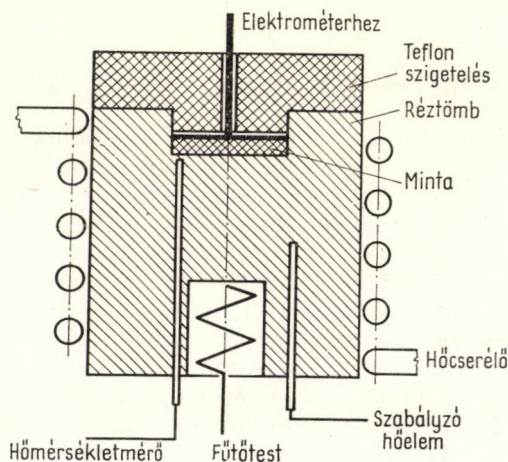
A 4.5. ábrán egyszerű lineárisan programozható termosztát vázlatát ábrázoljuk. Ez a módszer főként a magasabb, 20...300 °C közötti hőmérséklettartományban használható jól. A minta szilikonolaj-fürdőben van, a fürdő temperálásáról a szokásos módon fűtőtest és higanyos kontakthőmérő gondoskodik. A kontakthőmérő mágnesét óramotor lassan forgatja, és így a termosztát hőmérséklete lineárisan emelhető, csökkenthető vagy adott állandó értéken tartható. A 20 °C és 300 °C közötti hőmérséklettartományban ezzel a módszerrel $\pm 0,5$ °C pontossággal tartható a hőmérséklet,



4.5. ábra. Lineárisan programozható termosztát elektromos vezetőképesség-méréshez

a program linearitása a kontakthőmérő jó kiválasztásától függ. A fűtési és hűtési ciklusok megfelelő arányának beállítására termosztátédényt célszerű állandó levegőárammal hűteni.

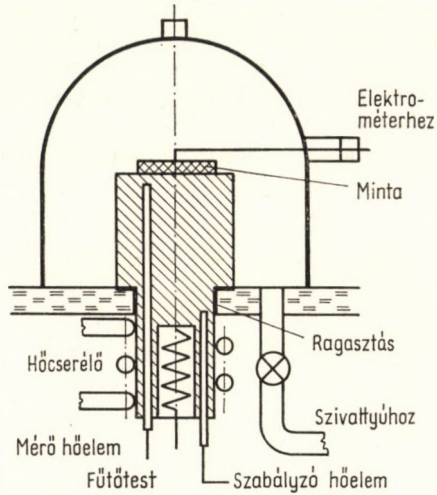
Pontosabb és változatosabban használható programozó készíthető réz—konstantán vagy platina—platinaródium hőelemmel. A hőelem feszültségét olyan vonalíróval mérjük, amelynek írótolla helyébe elektromos érintkezőt



4.6. ábra. Fűthető és hűthető mérőcella egyen- és váltakozó áramú vezetőképesség-méréshez; [4.4]

tettünk. A tetszés szerinti hőmérsékletprogramot tapadó ezüstfestékkel a vonalíró papírjára festjük fel. A vonalíró működik tehát kontakthőmérőként, megfelelő relén keresztül kapcsolgatja a termosztát fűtését. Ennek a szerző által kidolgozott hőelemes módszernek az az előnye, hogy igen széles hőmérséklet határok, $-190\text{ }^{\circ}\text{C}$ és $+1000\text{ }^{\circ}\text{C}$ között használható, a hőelem tehetetlensége kicsi, és ezért lényegesen pontosabb, mint a kontakthőmérős módszer, és nemcsak lineáris, hanem tetszés szerinti (pl. az *Arrhenius*-egyenlet szerint $1/T$ -vel arányos) program megvalósítható vele. A szerző ilyen berendezéssel, réz—konstantán hőelemmel 10 mV -os vonalíró kompenzatórával $\pm 1\%$ linearitást és $\pm 0,1\text{ }^{\circ}\text{C}$ -os hőmérséklettartást ért el $20\text{ }^{\circ}\text{C}$ és $200\text{ }^{\circ}\text{C}$ között. Platina—platinaródium hőelemmel fémtömb termosztátban $600\text{ }^{\circ}\text{C}$ hőmérsékletet $\pm 10\text{ }^{\circ}\text{C}$ pontossággal lehet tartani. Jól használhatónak bizonyult ez a módszer az alacsony hőmérsékletek tartományában is, egészen $-196\text{ }^{\circ}\text{C}$ -ig [4.32].

A 4.6. ábrán példaképpen egy széles hőmérséklettartományban használható mérőcella felépítését szemléltetjük. A cella sárgaréztömbből áll, körülötte réz hűtőcső helyezkedik el. A tömböt elektromos fűtőtest hevíti, ezt kapcsolgatja a szabályzó hőelemmel vezérelt kompenzatórával. A hűtőcsőbe cseppfolyósnitrogén-palackból hideg nitrogéngázt vezetve a minta kb. $-150\text{ }^{\circ}\text{C}$ -ig lehűthető, a nitrogéngázáramot elzárva $+250\text{ }^{\circ}\text{C}$ -ig melegít-

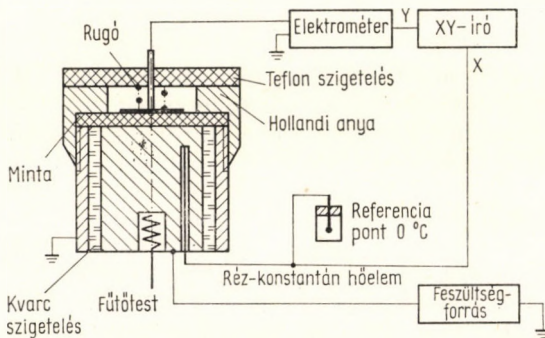


4.7. ábra. Berendezés elektromos vezetőképesség-mérésre vákuumban; [4.33]

hető fel. A minta felett levő teflon szigetelősapka a légnedvesség lecsapódását akadályozza meg, és az elektrométerhez vezető „meleg” elektródot szigeteli el a tömbtől.

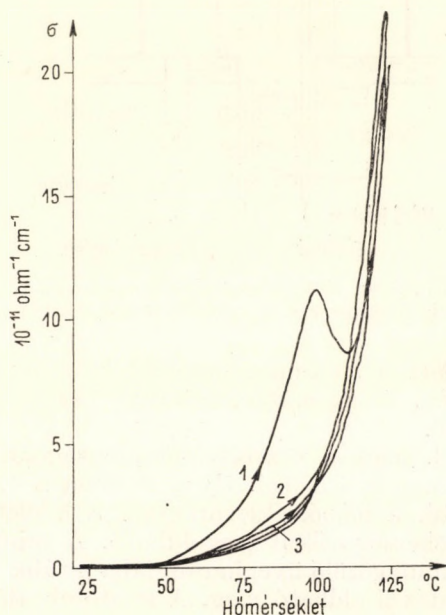
Gyakran előfordul, hogy a vezetési tulajdonságokat vákuumban vagy adott gázatmoszférában kell mérni. Ilyen esetben a 4.7. ábrán látható elrendezés használható, a hőmérsékletprogram a hőelem-kontakt kompenzográf módszerrel nehézség nélkül megoldható. A minta itt is fémtömbön van, a fémtömb vákuumgőzölő üvegharangjába nyúlik be. A vákuumbiztos ragasztás epoxigyantával oldható meg. A fémtömb alsó része a 4.6. ábrához hasonló módon hűthető és fűthető.

Gyors hőmérsékletfüggés-mérésekhez és irreverzibilis változások vizsgálatához a 4.8. ábra szerinti elrendezés használható jól. A minta fűtött alu-



4.8. ábra. Az egyenáramú vezetőképesség hőmérsékletfüggésének mérése koordinátaíróval; [4.2]

míniumtömbön van, a felfűtés és lehűtés nem programozott. A minta hőmérsékletével arányos feszültséget (réz—konstantán hőelemről) egy koordinátaíró x -tengelyére visszük, ez a hőmérséklet-tengely. A koordinátaíró y -tengelyére az elektrométer után kapott, vezetőképességgel arányos jel kerül. A réz—konstantán hőelem referenciazfeszültségének megfelelő beállításával elég jó közelítéssel lineáris hőmérsékletszála érhető el. A felfűtési és



4.9. ábra. Stabilizálatlan lágyított poli(vinil-klorid) egyenáramú vezetőképességének irreverzibilis hőmérsékletfüggése; [4.32]

lehűtési ciklusok igen rövid idő alatt regisztrálhatók. A 4.9. ábrán példaképpen lágyított poli(vinil-klorid) vezetőképességének hőmérsékletfüggése látható koordinátaíró módszerrel felvéve. Három egymás utáni fűtés—hűtés ciklust regisztráltunk. Egy-egy felfűtési—lehűtési ciklus ideje kb. $1\frac{1}{2}$ óra [4.32].

Ennél az elrendezésnél az elektrométerhez csatlakozó tömb fűtőtestjét kvarccsővel jól el kell szigetelni, és célszerű földelt, zárt fémcsőben elhelyezni, nehogy az elektrométer zavaró jelet kapjon. A hőmérsékletprogramozással működő berendezésekben is célszerű a fűtőtest árnyékolása és váltakozó áram helyett egyenáramú fűtés alkalmazása.

ELEKTRÓDOK

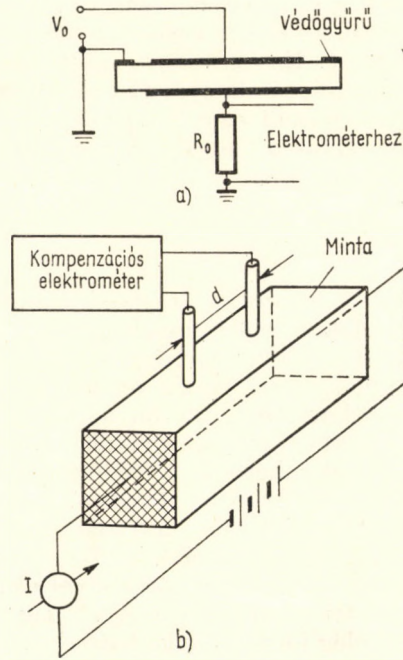
A 2. fejezetben a tértöltéssel korlátozott vezetés tárgyalásakor említettük, hogy szigetelő műanyagban a töltéshordozók nagy része nem az anyagban keletkezik, hanem az elektródokból jut az anyagba. Az elektródok anyagának és elrendezésének tehát fontos szerepe van a minta vezetőképességének kialakításában. Egyes esetekben éppen az a cél, hogy csak elektronokat vagy csak lyukakat juttassunk a műanyagba, azaz ohmikus elektródokat használjunk. Más esetekben az anyag saját vezetőképességére vagyunk kíváncsiak, ilyenkor inersz, nem injektáló elektródokat igyekszünk találni. Ez a legnehezebb, mert valamennyi töltéshordozót minden elektród bevisz az anyagba. A vezetőképesség mérésekor általánosan használt ezüstfesték pl. enyhén lyuk-injektor [4.1]. Szerencsére a legtöbb információt nem a fajlagos vezetőképesség abszolút értékéből, hanem különböző paraméterek függvényében mért változásainak jellegéből kapjuk.

Ilyen esetben az elektród minőségéből eredő különbségek rendszerint elhanyagolhatók. Ezüstfestéken kívül vákuumporlasztással a minta felületére vitt alumíniumot és aranyat is használnak. Cseppfolyós minták mérésekor platinaelektródokat érdemes használni. Ohmikus elektródként gyakran elektrolitoldatot használnak.

Az elektródok szokásos elrendezését a 4.10. ábrán szemléltetjük. A leggyakrabban használt elrendezés a 4.10. a) ábrán látható háromelektrodos

módszer: a két szemben fekvő elektródon kívül földelt, gyűrű alakú elektród is van, ez a felületi áramokat az elektrométer megkerülésével a földbe vezeti. A felületi áramok 10^{12} ohm cm fajlagos ellenállás felett általában már összemérhetők a mintán áthaladó árammal, ezért szigetelőanyagok vizsgálatakor védógyűrűre mindenképpen szükség van. Félvezető műanyagok esetén 10^8 ohm cm fajlagos ellenállásérték alatt rendszerint már nincs szükség védógyűrűre.

Az elektród és az anyag felülete között kialakuló kontaktpotenciál hatásának kiküszöbölésére a néyelektrodos elrendezést használják (4.10. b) ábra). A kontaktpotenciál az elektród és a minta Fermi-energiaszintjeinek különbözőségéből adódik. Ha a fém elektród kilépési munkája E_f , a minta



4.10. ábra. Elektródok elrendezése egyenáramú vezetőképesség-méréshez. a) a háromelektrodos, védógyűrűs módszer, b) a néyelektrodos módszer; [4.1]

ionizációs potenciálja V_I és elektronaffinitása V_A , akkor a kontaktpotenciál:

$$V_k = E_f - \frac{1}{2}(V_I - V_A). \quad 4.5$$

A kontaktpotenciál egyes esetekben olyan nagy lehet, hogy a híd módszerrel vagy *Ohm*-törvény alapján mért vezetőképesség erősen eltér a minta valóságos vezetőképességétől. A 4.10. b) ábrán vázolt elrendezés szerint a mintán a két egymással szembenfekvő elektródon keresztül I áramot hajtunk át. Ez az áram a mintában feszültségesést okoz, ezt két egymástól d távolságra elhelyezett tűszerű szondával mérjük meg. A szondákon megjelenő feszültséget kompenzációs módszerrel kell mérni, hogy onnan áramfogyasztás ne legyen. A vezetőképesség [4.1]:

$$\sigma = \frac{I}{2 \pi V d}. \quad 4.6$$

ahol I a mintán áthaladó áramerősség, V a kompenzációs módszerrel a szondákon mért feszültség.

Ez a négyelektródos módszer a kontaktpotenciál hatását kiküszöböli.

Műanyagok esetén legkényelmesebb homogén lemez vagy fólia alakú mintákat mérni. Az anyagot oldószerből öntéssel, esetleg vákuumgőzöléssel hordozó fémlapra viszik fel, erre ugyancsak vákuumgőzöléssel vagy ráfestéssel vihető fel a védőgyűrű és a felső elektród. Por alakú mintákat nehéz egyenárammal mérni, mert a szemcsék közötti kontaktellenállások és kapacitások igen nagyok. A por tablettázásával elég jó eredmény érhető el. Az egyenáramú vezetőképesség ugyanis a por alakú minta összesajtolásakor a nyomás növelésével eleinte csökken, majd közel állandó értéket vesz fel. A 100 kp/cm²-nél nagyobb nyomással összesajtolt tablettákkal már elég jól reprodukálható eredmények érhetők el. Por alakú minták mérésére a váltakozó áramú módszerek jobbak, ezekkel a következő pontban foglalkozunk.

4.2. MÉRÉS VÁLTAKOZÓ ÁRAMMAL

A váltakozó áramú mérések lényegében a minta által megszabott veszteséges kapacitás mérését jelentik. Ha a minta üres kapacitása, azaz a kapacitás, ha az elektródok között vákuum van C_0 , akkor a minta kapacitása:

$$C = \varepsilon C_0. \quad 4.7$$

A 3. fejezetben láttuk, hogy ε komplex mennyiség, tehát C is az. Ha a C kapacitásra periodikus váltakozó feszültséget adunk:

$$V = V_0 \exp(i \omega t), \quad 4.8$$

akkor az átfolyó áram:

$$I(t) = \frac{d}{dt} (CV) = \frac{V}{R}, \quad 4.9$$

ahol R a minta ellenállása.

A 4.9 egyenletből az ellenállás helyett a fajlagos vezetőképességet bevezetve a következőt kapjuk:

$$I(t) = (i\omega\varepsilon' + \omega\varepsilon'' + 4\pi\sigma_0)C_0V(t). \quad 4.10$$

Az áram tehát valós (rezisztív) és képzetes (kapacitív) összetevőre bontható, amelyek között 90° -os fáziseltolás van:

$$I_r = \omega C_0 V(t) \left[\varepsilon'' + \frac{4\pi}{\omega} \sigma_0 \right]$$

és

$$I_c = \omega C_0 V(t) \varepsilon'. \quad 4.11$$

A váltakozó árammal szemben viselkedés tekintetében tehát a minta ideális kondenzátorból (C) és két párhuzamosan kapcsolt ellenállásból álló körnek tekinthető. Az egyik ellenállás a dielektromos veszteséget (R_d), a másik az ohmikus vezetést jellemzi (R_0).

Az ekvivalens RC kör admittanciája komplex mennyiség:

$$Y = Y' + iY'', \quad 4.12$$

az összetevők:

$$Y' = \frac{1}{R_0} + \frac{1}{R_d} \quad 4.13$$

és

$$Y'' = \omega C, \quad 4.14$$

ahol R_0 az ohmikus ellenállás, R_d a dielektromos veszteségnek megfelelő ellenállás, C a kapacitás, ω a körfrekvencia.

Az Y' admittancia tehát az ohmikus vezetésből és a dielektromos veszteségekből tevődik össze:

$$Y' = \frac{F}{d} \left[\sigma_0 + \frac{\omega}{4\pi} \varepsilon'' \right], \quad 4.15$$

ahol σ_0 a minta ohmikus vezetőképessége, ε'' a dielektromos tényező képzetes összetevője, ω a körfrekvencia, F a minta felülete, d a vastagsága.

A komplex admittancia képzetes összetevője:

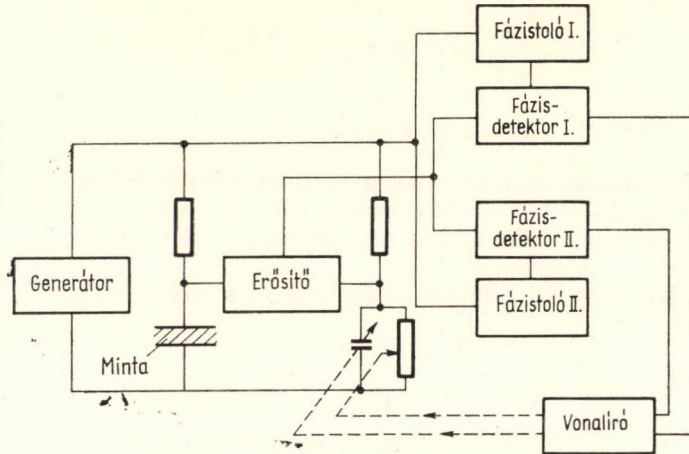
$$Y'' = \frac{\omega}{4\pi} \frac{F}{d} \varepsilon', \quad 4.16$$

ahol ε' a dielektromos tényező valós része.

A komplex admittancia mérésére váltakozó áramú hidakat vagy admittancia-összehasonlítókat (komparátorokat) használnak [4.3]. A hídműszerek alapelve ugyanaz, mint az egyenáramú *Wheatstone*-hidaké, csak a

kiegyenlítést ellenállás- és kondenzátor-rendszerekkel végzik. A kereskedelemben kapható mérőhidak nagy hátránya, hogy nehezen automatizálhatók, és így gyors mérésekhez kevésbé alkalmasak. Az automatizálás azért okoz nehézséget, mert a híd kiegyenlítésekor a rezisztív és kapacitív összetevőt egyidejűleg változtatni kell. Ez csak úgy lehetséges, ha a híd egyensúlyát jelző műszer helyébe olyan erősítőt teszünk, amely nemcsak az áram amplitúdójára, hanem fázisára is érzékeny.

A 4.11. ábrán automatikus admittancia-összehasonlító híd elvi vázlatát szemléltetjük. A generátorból kijövő váltakozó feszültség egyrészt az ellen-

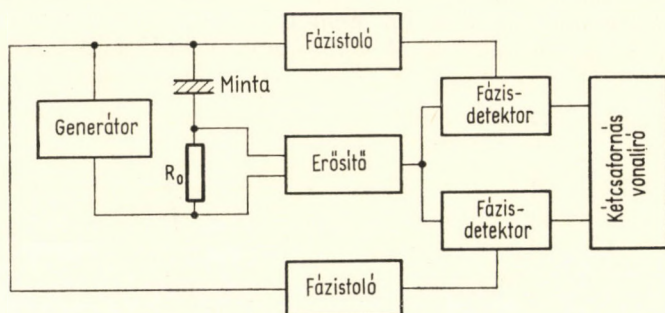


4.11. ábra. Automatikus admittancia összehasonlító híd elvi kapcsolása; [4.3]

állás—kapacitás kombinációból álló hídra, másrészt pedig fázistolókon keresztül egy-egy fázisérzékeny detektorra jut. A komparátor hibajelét erősítőn keresztül ugyanezekbe a fázisdetektorokba vezetjük. A fázistolók megfelelő beállításával elérhető, hogy az egyik fázisdetektor a hibajel rezisztív, a másik a kapacitív összetevőjére legyen érzékeny (egymáshoz képest 90° -os fáziseltolás). A fázisdetektorok kimenetéhez olyan kétsatornás vonalíró csatlakozik, amelynek tengelyei mechanikus kapcsolatban vannak a híd kondenzátorával és változtatható ellenállásával. Ha tehát a minta kapacitása megváltozik, akkor az I. fázisdetektoron hibajel jelenik meg, amely a mechanikai kapcsolaton keresztül a változtatható kondenzátort addig szabályozza, amíg a hibajel el nem tűnik. A változást a vonalíró regisztrálja, ez tehát a kapacitív összetevővel, azaz a 4.11 egyenlet szerint ε' -vel arányos. Hasonlóan működik a másik fázisdetektor, ez a minta ellenállásának megváltozására érzékeny, azaz ε'' -ben kalibrálható.

A szerző lényegesen egyszerűbb felépítésű automatikus kapcsolást dolgozott ki közepes veszteségű műanyagok kisfrekvenciás mérésére [4.4]. A mérés elve az *Ohm*-törvényen alapuló egyenáramú ellenállásméréshez

hasonló, vázlata a 4.12. ábrán látható. A mintán áthaladó váltakozó áramot R_0 referencia-ellenálláson vezetjük keresztül, és az ellenálláson eső feszültséget erősítjük. Ez a feszültség két összetevőre bontható: a mintára adott



4.12. ábra. Berendezés a váltakozó áramú vezetőképesség és a dielektromos tényező hőmérsékletfüggésének automatikus mérésére; [4.4]

feszültséggel fázisban levő rezisztív, és attól 90° -ra eltolt kapacitív összetevőre. A két összetevő:

$$V_r = R_0 V \frac{F}{d} \left(\sigma_0 + \frac{\omega}{4\pi} \varepsilon'' \right) \quad 4.17$$

és

$$V_c = R_0 V \frac{\omega}{4\pi} \frac{F}{d} \varepsilon', \quad 4.18$$

ahol R_0 a referencia-ellenállás, V a mintára adott váltakozó feszültség, F a minta felülete, d a vastagsága, ω a körfrekvencia, σ_0 az ohmikus fajlagos vezetőképesség, ε' a dielektromos tényező valós, ε'' a képzetes része.

A V_r és V_c feszültségösszetevők fázisdetektorral szétválaszthatók, és így a váltakozó áramú vezetőképességgel és a dielektromos tényező valós részével arányos feszültség közvetlenül regisztrálható. A vonalírót a legcélszerűbb kapacitás, ill. vezetőképesség egységekben kalibrálni, ilyen esetben:

$$\varepsilon' = \frac{C}{C_0} \quad 4.19$$

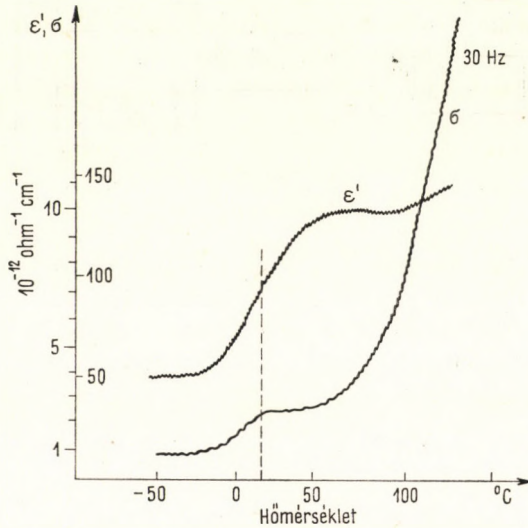
és

$$\sigma = \frac{d}{F} R^{-1} = \sigma_0 + \frac{\omega}{4\pi} \varepsilon'', \quad 4.20$$

ahol C a mért kapacitás, $C_0 = F/4\pi d$ az üres mintatartó kapacitása, d a minta vastagsága, F a felülete, R^{-1} a vezetőképesség, ω a körfrekvencia, σ_0 az ohmikus fajlagos vezetőképesség, ε' , ε'' a dielektromos tényező valós,

ill. képzetes része, σ a teljes (ohmikus és dielektromos) váltakozó áramú fajlagos vezetőképesség.

A módszer előnye, hogy a kisfrekvenciás tartományban is jól használható, ahol a nagy vezetőképesség miatt kereskedelmi mérőhíddal (*Schering*-híd) már nem lehet mérni. Így pl. a lágyított poli(vinil-klorid) dielektromos tényezője 50 Hz alatt rendszerint nem mérhető, mert a nagy veszteség miatt a híd nem egyenlíthető ki. A 4.13. ábrán a fenti módszerrel a hőmér-



4.13. ábra. Lágyított poli(vinil-klorid) váltakozó áramú vezetőképességének és dielektromos tényezőjének hőmérsékletfüggése az üvegesedési tartományban; [4.4]

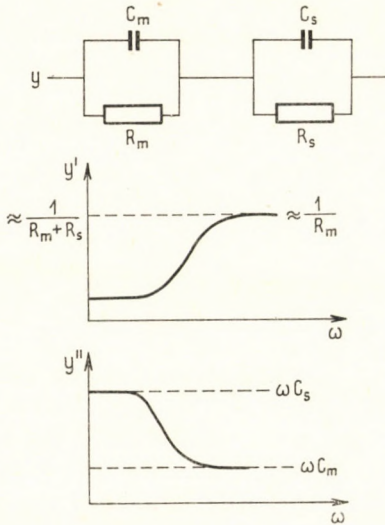
séklet függvényében mért regisztragramot ábrázoljuk dioktil-ftaláttal lágyított PVC-re [4.4]. A méréshez az előző pontban leírt koordinátatíró hőmérsékletmérési módszert használtuk, a mérési frekvencia 30 Hz volt. Látható, hogy a rezisztív összetevő a hőmérséklet függvényében exponenciálisan növekszik. A lágyított PVC üvegesedési átmeneti tartományában dielektromos veszteségi csúcs van (+10 °C hőmérsékleten). A kapacitív, ϵ' -vel arányos összetevő az üvegesedési tartományban jellegzetes diszperziós görbét ír le. Ezzel az egyszerű módszerrel -100 °C és +200 °C hőmérsékletarárok között egy menetben, mintegy 2 óra alatt a diszperziós $\epsilon'(T)$ és abszorpciós $\sigma(T)$ dielektromos spektrum egyidejűleg regisztrálható. A mérési frekvencia növelésekor a diszperziós tartomány magasabb hőmérsékletre tolódik el.

A frekvencia változtatása esetén az automatizálás nehezebb. A dielektromos spektrumoknak a frekvencia függvényében való felvételéhez olyan széles frekvenciasávot kellene átfogni, amely egyetlen berendezéssel, sőt egyetlen mérési elv alapján sem lehetséges. Admittancia-összehasonlító

híddal és a fenti közvetlen módszerrel egy menetben kb. 20 Hz és 1 MHz közötti tartományt lehet átfogni. Nagyobb frekvenciákon már célszerű más mérési elvre, a rezonanciás módszerre áttérni.

POR ALAKÚ MINTÁK MÉRÉSE

Inhomogén rendszerek, porminták mérésekor, mint említettük, az egyen-
áramú módszer csak akkor használható, ha a mintát nagy nyomással összej-
préseljük. HUGGINS és SHARBOUGH [4.5] bizonyították, hogy váltakozó



4.14. ábra. Elektromos modell porminták váltakozó áramú vezetőképességének értelmezéséhez; HUGGINS és SHARBOUGH [4.5] után

áram esetén ez elkerülhető, ha a frekvenciát elég nagyra választjuk. A probléma elméleti tárgyalását a 4.14. ábrán látható ekvivalens hálózat alapján végezték el. Eszerint a szemcsék közötti kapacitásokat (C_s), az ellenállásokat (R_s) tartalmazó kör a minta tényleges ellenállását (R_m) és kapacitását (C_m) jellemző körrel sorba van kapcsolva. Elemi számítással bizonyítható, hogy az ilyen hálózat komplex admittanciájának összetevői:

$$Y' = \frac{(R_m + R_s) + \omega^2 R_m R_s (R_m C_m^2 + R_s C_s^2)}{(R_m + R_s)^2 + \omega^2 R_m^2 R_s^2 (C_m + C_s)^2} \quad 4.21$$

és

$$Y'' = \frac{R_m^2 C_m + R_s^2 C_s + \omega^2 R_m^2 R_s^2 C_m C_s (C_m + C_s)}{(R_m + R_s)^2 + \omega^2 R_m^2 R_s^2 (C_m + C_s)^2} \quad 4.22$$

A két összetevő frekvenciafüggésének jellegét a 4.14. ábrán szemléltetjük. A frekvencia növelésével, amint látható, mindkét összetevő meghatározott határértékig csökken. A határértékek, azzal a gyakorlatban általában megvalósuló feltétellel, hogy $C_s \geq C_m$ és $R_s \geq R_m$:

$$Y'(\omega \rightarrow 0) = \frac{1}{R_m + R_s}, \quad 4.23$$

$$Y'(\omega \rightarrow \infty) = \frac{R_m C_m^2 + R_s C_s^2}{R_m R_s (C_m + C_s)^2}, \quad 4.24$$

és

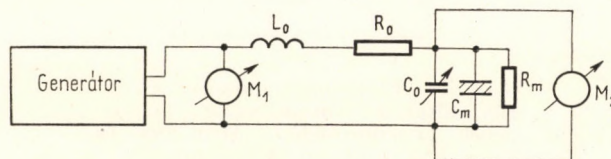
$$Y''(\omega \rightarrow 0) = \omega \frac{R_m^2 C_m + R_s^2 C_s}{R_m + R_s} \approx \omega C_s, \quad 4.25$$

$$Y''(\omega \rightarrow \infty) = \omega \frac{C_m C_s}{C_m + C_s} \approx \omega C_m. \quad 4.26$$

Látható, hogy elég nagy frekvencián mérve az Y' és Y'' értékek a mintára jellemzőek, az inhomogenitásból származó ellenállások és kapacitások hatása elhanyagolható.

REZONANCIAMÓDSZER

Az eddig tárgyalt mérési módszerekkel, a lassú polarizációval, a híd-módszerrel (admittancia-összehasonlítással) és a közvetlenül *Ohm*-törvényen alapuló módszerrel a 10^{-4} Hz és 10^6 Hz közötti frekvenciasávot lehet át-



4.15. ábra. Nagyfrekvenciás, rezonancia-elven működő dielektromos tényezómérő vázlatos felépítése

fogni. 10^6 Hz felett mérőhidat nehéz szerkeszteni, ezért ebben a sávban inkább a rezonanciamódszereket használják.

A rezonanciamódszeren alapuló berendezésekben tekercsből és kondenzátorból álló rezonáns kör (rezgőkör) kapacitásának egy részét a mérendő minta alkotja. A minta kapacitása miatt a rezgőkör elhangolódik, a minta veszteségei miatt a rezonanciagörbe kiszélesedik. A mérés elvi vázlata a 4.15. ábrán látható. A nagyfrekvenciás generátor L_0 , C_0 és R_0 induktivitással, kapacitással és saját (üres) veszteségi ellenállással jellemzett rezgőkört gerjeszt. A rezgőkör változtatható C_0 kapacitásához csatlakozik a minta. A rezgőkörön megjelenő feszültséget és a ráadott feszültséget félvezetődiódás voltmérővel mérik. A minta rákapcsolásakor a rezgőkör elhan-

golódik, ezért a C_0 kalibrált változtatható kondenzátorral újból rezonanciára kell hangolni. Rezonancián a soros rezgőkör kondenzátorának sarkain a detektorral (M_2 műszerrel) mért feszültség maximális. A visszahangoláshoz szükséges kapacitásváltozás a minta és a hozzávezető kábelek kapacitásának összegével egyezik meg. A mintát tartalmazó, élesre hangolt rezgőkörön a feszültség a minta veszteségével arányosan csökken. A rezgőkörben tárolt elektromágneses energia és a veszteségek viszonyát az ún. jósági tényezővel jellemzik. Ez definíció szerint:

$$Q = \omega \frac{E_t}{W_h}, \quad 4.27$$

ahol E_t a rezgőkörben tárolt energia, W_h a rezgőkörben hővé alakult teljesítmény.

Ha a rezgőkörben levő összes veszteségi ellenállás R , akkor:

$$Q = \frac{\omega L}{R}. \quad 4.28$$

Látható, hogy a Q dimenzió nélküli szám, értéke annál nagyobb, minél kisebb a rezgőkörben a veszteségi ellenállás. $10^6 \dots 10^8$ Hz között rezgőkörökkel maximálisan 100...200 közötti Q -érték érhető el. Mivel a minta veszteséget visz a rendszerbe, a mintával mért Q_m kisebb, mint Q_0 . Mivel az L induktivitás nem változott,

és
$$Q_0 = \frac{\omega L}{R_0}$$

$$Q_m = \frac{\omega L}{R_0 + R_m},$$

azaz:

$$\frac{1}{Q_m} - \frac{1}{Q_0} = \frac{R_m}{\omega L}. \quad 4.29$$

A minta dielektromos tényezőjét az üres és terhelt rezgőkör jósági tényezőjének alapján a következő egyenletekkel lehet meghatározni [4.6]:

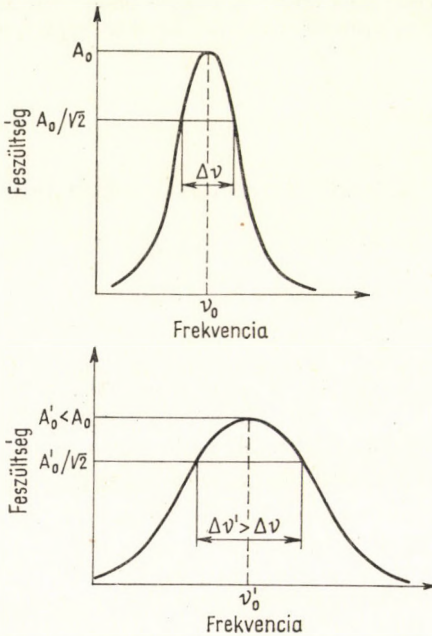
$$\varepsilon' = \frac{C_m}{C_m^0}. \quad 4.30$$

A váltakozó áramú vezetőképesség:

$$\sigma = \sigma_0 + \frac{\omega}{4\pi} \varepsilon'' = \frac{\omega(C_m + C_0) Q_0 - Q_m}{4\pi C_m^0 Q_0 Q_m}. \quad 4.31$$

Itt C_m a minta kapacitása, C_0 a rezgőkör kapacitása a minta nélkül, C_m^0 az üres mintatartó kapacitása, Q_0 a minta nélkül, Q_m a mintával mért jósági tényező.

A kereskedelemben kapható Q -mérők rendszerint közvetlenül Q -értékben vannak kalibrálva. Erre az ad lehetőséget, hogy rezonancián a rezgőkör impedanciáját csak az ohmikus tagok szabják meg, az induktív és kapacitív reaktanciák kiegyenlítik egymást. Ezért, ha a rezgőkörre állandó V_0 nagyfrekvenciás feszültséget adunk, rezonancián a 4.15. ábrán látható soros rezgőkör kondenzátorának sarkain megjelenő feszültség az R_m ohmikus (veszteségi) ellenállástól függ.



4.16. ábra. Veszteséges dielektrikum hatása elektromos rezgőkör rezonanciagörbéjére

a rezonanciagörbe kiszélesedik $\Delta\nu' > \Delta\nu$.

Hőmérsékletfüggés mérések a rezonanciamódszer automatizálására is van lehetőség. Ehhez arról kell gondoskodnunk, hogy a minta kapacitásának változásakor a rezgőkör mindig rezonanciára hangolva maradjon. Ha a minta által okozott Q -változás az üres Q -értékhez képest kicsiny, akkor a 4.31 egyenlet alapján közelítőleg:

$$\frac{1}{Q_m} - \frac{1}{Q_0} \approx \frac{\Delta Q}{Q_0^2} = \frac{4\pi}{\omega} \frac{C_m^0}{C_m + C_0} \sigma, \quad 4.33$$

ahol $\Delta Q = Q_0 - Q_m$, Q_0 a rezgőkör jósági tényezője a minta nélkül, Q_m a mintával, σ a nagyfrekvenciás fajlagos vezetőképesség (ohmikus és dielektromos), C_0 a rezgőkör kapacitása, C_m^0 az üres mintatartó kapacitása, C_m a minta kapacitása. Ha tehát a minta hőmérsékletét változtatva regisztráljuk a Q -érték változását, elég jó közelítéssel a nagyfrekvenciás vezetőképességgel arányos jelet kapunk, feltéve, hogy egy automatika a rendszert közben

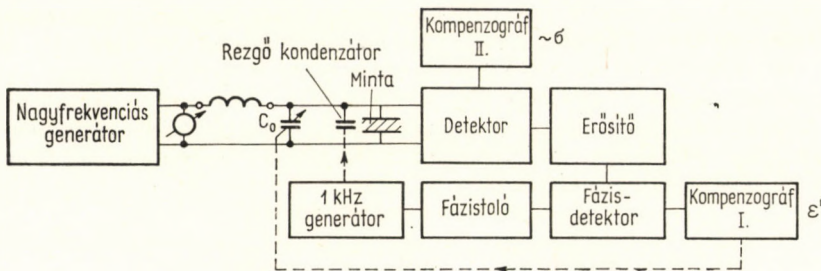
Pontosabb Q -mérést tesz lehetővé a rezonanciagörbe félérték-szélességének mérése. A C_0 kapacitás (vagy a frekvencia) változtatásával az M_2 műszeren mért feszültség ugyanis a 4.16. ábra szerint változik.

A rezonancia félérték-szélessége az a $\Delta\nu$ frekvenciakülönbség, amely a rezonanciafeszültség $\sqrt{2}$ -ed részéhez tartozik (l. az ábrát). Bizonyítható, hogy a Q -értékre a következő összefüggés érvényes [4.6]:

$$Q = \frac{\nu_0}{\Delta\nu}, \quad 4.32$$

ahol ν_0 a rezonanciafrekvencia. A minta rákapcsolásakor a rezgőkört a C_0 kondenzátorral újból rezonanciára hangoljuk, ezért ν_0 nem változik. A veszteség növekedése, azaz Q csökkenése miatt azonban

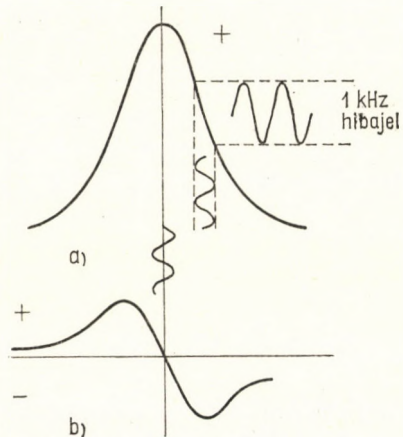
mindig rezonancián tartja. Ilyen, a szerző által tervezett berendezés elvi vázlatát szemléltetjük a 4.17. ábrán. A rezgőkör saját kapacitásával párhuzamosan kapcsolt mechanikusan rezgő kondenzátor a rezgőkört kis-mértékben periodikusan elhangolhatja (frekvenciamoduláció). Az elhangó-



4.17. ábra. Automatikus berendezés a nagyfrekvenciás dielektromos veszteség hőmérsékletfüggésének mérésére; [4.33]

lás frekvenciája az adott berendezésben 1 kHz, ezt egy kisfrekvenciás generátor állítja elő. Az 1 kHz-es jelet félvezető diódás demoduláció után fázis-detektorra vezetjük, amelynek kimenetére kompenzográf kapcsolódik. A kompenzográf mozgó tengelye mechanikus kapcsolatban van a rezgőkör C_0 hangoló kondenzátorával. Ha a rezgőkör rezonancián van, akkor a diódán megjelenő 1 kHz-es jel igen kicsi, gyakorlatilag nulla. Ha a rezgőkört valamilyen irányban elhangoljuk, akkor ez az 1 kHz-es jel növekszik. A jel fázisa attól függ, hogy a rezonanciafrekvenciától milyen irányban hangoltunk el (4.18. ábra). A fázisdetektor referencifázisának helyes beállításaakor a detektor után kapott egyen-áramú jel pozitív, ha a rezonancia-görbétől egyik irányban hangoltunk el, és negatív, ha a másik irányban. A kompenzográf mechanizmusa és a C_0 hangoló kondenzátor közötti kapcsolattal tehát biztosítható, hogy a rendszer mindig élesre hangolt állapotban legyen, ha a minta kapacitása változik. Az a kompenzográf, amelyik a korrekciót végzi, az elhangolás mértékével arányosan tér ki, ez tehát a minta dielektromos tényezője (ϵ') szerint kalibrálható (pl. kapacitásegységekben). A detektoron megjelenő egyenfeszültség viszont a 4.33 egyenlet szerint a Q változásával, azaz végső soron a minta nagyfrekvenciás vezetőképességével arányos.

Ez a rendszer akkor működik jól, ha a minta nem rontja le túlságosan a



4.18. ábra. Automatikus frekvenciaszabályozás elve. a) a rezgőkör rezonancia-görbéje, b) a frekvenciaszabályozás hibajele

rendszer jósági tényezőjét, mert ilyenkor az automatikus élesre hangolás hibajele elég nagy. Ha rezonanciagörbe túlságosan széles, akkor az élesre hangolás hibajele kicsi, nem „fogja” eléggé a rezgőkört. A megfelelő értékeket a minta méreteinek célszerű kiválasztásával lehet beállítani.

Nagyfrekvencián a mérés legnagyobb nehézsége, hogy a mintához vezető kábelek kapacitását a lehető legkisebbre kell leszorítani. Minél nagyobb a frekvencia, annál kisebb kábelkapacitások engedhetők meg. 10 MHz felett már célszerű a mintát közvetlenül a rezgőkör mellé helyezni. Még ebben az esetben is legfeljebb 100 MHz-ig lehet mérni ilyen rendszerrel, mert a termosztálás miatt valamennyi hozzávezető kábelre mindenesetre szükség van. Q -méréshez termosztálásra a 4.6. ábrán vázolt fémtömbös módszert érdemes használni.

4.3. MIKROHULLÁMÚ MÓDSZEREK

Mikrohullámokon, 10^9 Hz felett, a koncentrált paraméterű, ellenállásokból, kondenzátorokból és tekercsekkel álló áramkörök helyébe csőtápvonalak és üregrezonátorok lépnek. A csőtápvonal henger vagy négyszög keresztmetszetű üres cső, amelynek belső felületét nagy vezetőképességű fémmel, rendszerint ezüsttel vonják be. A csőtápvonalban a frekvenciától és a tápvonal méreteitől függő rezgési módok alakulnak ki. A csőtápvonalakon kívül nagyobb hullámhosszakon koaxiális tápvonalakat is használnak. Az elektromágneses tér elektromos és mágneses összetevői szabad térben és koaxiális tápvonalban:

$$\mathcal{E} = \mathcal{E}_0 \exp(i\omega t - \gamma z) \quad 4.34$$

és

$$\mathcal{H} = \mathcal{H}_0 \exp(i\omega t - \gamma z).$$

Ezek az egyenletek z irányban terjedő transzverzális hullámot írnak le. Ebben a hullámban az elektromos tér \mathcal{E} és a mágneses tér \mathcal{H} egymásra és a hullám terjedési irányára is merőleges, az ilyen hullámot transzverzális elektromágneses hullámnak nevezik, és TEM-el jelzik. A 4.34 egyenletekben ω a rezgés körfrekvenciája, t az idő. A γ terjedési tényezőre a következő összefüggés érvényes [4.7]:

$$\gamma = i\omega\varepsilon^{1/2} = \gamma' + i\gamma'', \quad 4.35$$

ahol ε a tápvonalban levő anyag komplex dielektromos tényezője, γ' a hullám csillapítási tényezője, γ'' a hullám fázisát megszabó tényező, amely:

$$\gamma'' = \frac{2\pi}{\lambda}, \quad 4.36$$

ahol λ a hullámhossz.

A hullám komplex terjedési tényezője a komplex dielektromos tényezővel közvetlen kapcsolatban van [4.7]:

$$\varepsilon' = \frac{\gamma''}{\gamma_0''} \left(1 - \frac{\gamma'}{\gamma''} \right) \quad 4.37$$

és

$$\varepsilon'' = 2 \left(\frac{\gamma''}{\gamma_0''} \right)^2 \frac{\gamma'}{\gamma''}. \quad 4.38$$

Itt $\gamma_0'' = 2\pi/\lambda_0$ a hullám fázistényezője, ha a tápvonalban vákuum van. A 4.37 és 4.38 egyenletekben szereplő γ''/γ_0'' tényező az anyag törésmutatója:

$$n = \frac{\gamma''}{\gamma_0''} = \frac{\lambda_0}{\lambda}. \quad 4.39$$

Mikrohullámokon γ' és γ'' közvetlenül mérhető mennyiségek, γ' az anyagon áthaladó hullám amplitúdóját, γ'' a fázisát szabja meg. Látható, hogy ezek a jellemzők a dielektromos tényező kifejezésében vegyesen szerepelnek. Ez már eleve nehézé teszi a mikrohullámú mérések automatizálását. Ha az anyag vesztesége kicsi, azaz $\gamma' \ll \gamma''$, akkor közelítőleg:

$$\varepsilon' \approx \left(\frac{\gamma''}{\gamma_0''} \right)^2 \quad 4.40$$

és

$$\varepsilon'' \approx \frac{2\gamma''}{\gamma_0''} \gamma'. \quad 4.41$$

Ilyen esetben a törésmutató és a csillapítási tényező változásait regisztrálva pl. a hőmérséklet függvényében ε' és ε'' változásaihoz hasonló diszperziós, ill. abszorpciós görbéket kapunk.

A 4.37 és 4.38 összefüggések csak akkor érvényesek, ha a koaxiális tápvonalat teljesen kitölti a mérendő anyag. Ez a gyakorlatban csak gázok vagy folyadékok mérésekor valósítható meg. Szilárd anyag mérésekor a minta méretei a hullámhosszal visszemeríthetők. Ilyen esetben a minta határfelületeiről való többszörös visszaverődés és a hullám diffrakciója miatt a mért γ terjedési tényező nemcsak a minta dielektromos tényezőjétől, hanem méreteitől is függ. Ez okozza a legnagyobb nehézséget a mikrohullámú mérések értékelésekor [4.8].

Koaxiális tápvonalat a 300 MHz (1 méter) és a 9000 MHz (3 cm) közötti hullámsávban használnak. Rövidebb hullámhosszakon rendszerint négyszög keresztmetszetű csőtápvonalakat használnak. A csőtápvonalakban kialakuló hullámterjedési módokat a 4.19. ábrán szemléltetjük. A módokat két nagy csoportba sorolják, aszerint, hogy a hullámterjedési irányra az elektromos (TE-módok), vagy pedig a mágneses (TM-módok) térerősségvektor merőleges-e. Aszerint, hogy a terjedési irányra merőlegesen hány félhullám alakulhat ki, TE_{mn} , ill. TM_{mn} -módokról beszélnek, ahol m és n az x és y irányban kialakuló félhullámok száma, ha a terjedési irány z . Leggyakrabban a TE_{10} terjedési módú, négyszög keresztmetszetű csőtápvonalat használják, itt az x irányban egy, az y irányban egy fél hullám sem alakulhat ki.

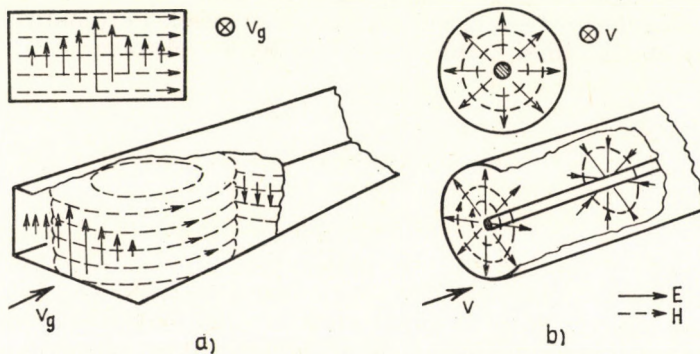
Az üres csőtápvonal belsejében kialakuló hullámhossz λ_g nagyobb, mint a szabadtéri hullámhossz λ_0 :

$$\frac{1}{\lambda_g^2} = \frac{1}{\lambda_0^2} - \frac{1}{\lambda_h^2}, \quad 4.42$$

ahol λ_h a csőtápvonal határhullámhossza, amely a méretektől függ. A TE_{mn} terjedésű, négyzetű keresztmetszetű csőtápvonal határhullámhossza:

$$\lambda_h = 2 \left[\left(\frac{m}{a} \right)^2 + \left(\frac{n}{b} \right)^2 \right]^{-1/2}, \quad 4.43$$

ahol a és b a tápvonal keresztmetszetének méretei, m és n az a , ill. b irányokban kialakuló félhullámhosszak száma.



4.19. ábra. Mikrohullámú tápvonalak. a) négyzetű keresztmetszetű és b) koaxiális

A 4.42 egyenletből látható, hogy a frekvenciát csökkentve (a szabadtéri hullámhosszat növelve) adott méretű csőtápvonalban a λ_g belső hullámhossz egyre növekszik, majd $1/\lambda_0^2 = 1/\lambda_h^2$ esetén végtelenné válik. Adott méretű csőtápvonalban tehát csak egy bizonyos hullámhossz-határig (λ_h -ig) lehet hullámot továbbítani. Mivel a hullámhossz a hullám terjedési fázissebességével arányos, a 4.42 egyenletből az is megállapítható, hogy a csőtápvonal belsejében a hullám fázissebessége mindig nagyobb, mint szabad térben, azaz mindig nagyobb, mint a fény terjedési sebessége. A határhullámhosszon a csőtápvonalban terjedő hullám fázissebessége végtelen nagy lesz.

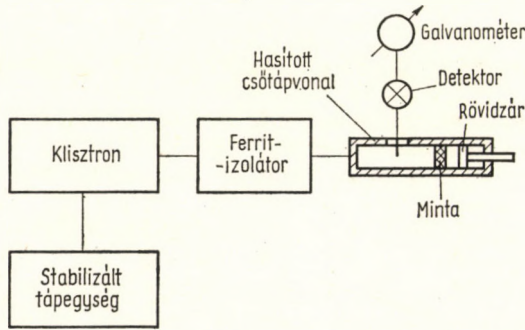
A komplex dielektromos tényező, ha az anyag a csőtápvonalat teljesen kitölti:

$$\varepsilon = \frac{1}{\lambda_h^2 - \left(\frac{\gamma}{2\pi} \right)^2} \cdot \frac{1}{\frac{1}{\lambda_h^2} + \frac{1}{\lambda_g^2}}, \quad 4.44$$

ahol γ a csőtápvonalban terjedő hullám komplex terjedési tényezője, λ_g a tápvonal belsejében kialakuló hullámhossz, λ_h a határhullámhossz.

AZ ÁLLÓHULLÁMOK MÓDSZERE

A komplex terjedési tényező mérése a legegyszerűbben úgy képzelhető el, hogy az anyagon hullámot vezetünk keresztül, és mérjük a hullám amplitúdócsökkenését és fázisának változását. Ehhez az anyagon áthaladó hullámot egy üres tápvonalban haladó hullámmal kellene összehasonlí-



4.20. ábra. Mikrohullámú dielektromos tényező-mérés állóhullámarány-módszerrel; [4.9]

tani. Ez a mérési elv az optikai interferométerek elvének felel meg; gázok mérésére használják. A 4.20. ábrán vázolt berendezés szilárd anyagok mérésére alkalmas, lényegében ez is interferométer: egy határfelületről visszaverődő hullám a beeső hullámmal állóhullámot alkot, amelyet vékony, tűszerű szondával letapogathatunk. Az állóhullám minimum- és maximum-feszültségeinek aránya (r) a lezáró lap reflexiósi tényezőjétől függ. Ha jól vezető lezáró lap elé dielektrikumot teszünk, akkor az állóhullám minimumainak és maximumainak helye megváltozik, és megváltozik az állóhullámarány is. A minimum z_0 helye, az r állóhullámarány, és a λ_g hullámhossz ismeretében a minta komplex terjedési tényezője, γ a következő transzcendens egyenlet alapján számítható ki [4.9]:

$$\frac{\text{th}(\gamma d)}{\gamma d} = - \frac{i \lambda_g}{2\pi d} \frac{r - i \operatorname{tg}\left(\frac{2z_0}{\lambda_g}\right)}{1 - ir \operatorname{tg}\left(\frac{2\pi z_0}{\lambda_g}\right)}. \quad 4.45$$

Ez az egyenlet azért ilyen bonyolult, mert az állóhullámokat jellemző r arányt és z_0 minimum-távolságot nemcsak a minta dielektromos tulajdonságai szabják meg, hanem a határfelületeiről a többszörös visszaverődés is.

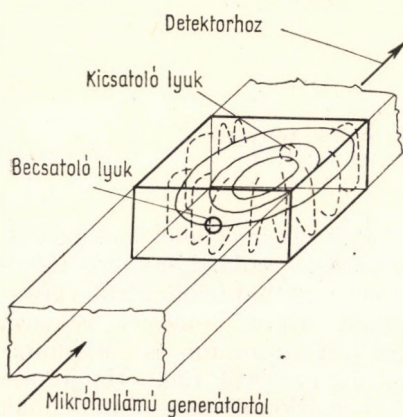
A 4.45 egyenlet megoldására ROBERTS és VON HIPPEL [4.9], valamint DAKIN és WORKS [4.10] nomogramokat szerkesztettek. Ezekből a mért z_0 , r és λ_g adatok ismeretében γ meghatározható, és ebből a 4.37 és 4.38 egyenletek, ill. csőtápvonal esetén a 4.44 egyenletek felhasználásával kiszámítható a komplex dielektromos tényező.

Az állóhullámarány-módszert koaxiális tápvonallal az 1 m és 10 cm közötti hullámhossz-tartományban használják, csőtápvonallal 10 cm és 1 cm között. Rövidebb hullámhosszakon a csőtápvonalak nagyobb veszteségei és a szonda készítésével kapcsolatos finommechanikai problémák miatt az állóhullámarány-módszert nem használják.

A számítás bonyolult volta miatt az állóhullámarány-módszer és a többi hasonló tápvonalas módszerek egyszerű automatizálására nincs remény.

MIKROHULLÁMÚ REZONANCIAMÓDSZEREK

A koncentrált paraméterű, tekercsből és kondenzátorból álló, elektromos rezgőkör mikrohullámú megfelelője az üregrezonátor. A mikrohullámú üregrezonátor zárt doboz, amelynek belsejét jól vezető fémmel, rendszerint



4.21. ábra. TE_{012} típusú üregrezonátor

ezüsttel vonják be. Az üregrezonátor méretei által megszabott frekvencián, kis nyíláson vagy hurkon keresztül gerjeszhető. A belsejében kialakuló rezgési módokat a csőtápvonalakhoz hasonlóan jelölik. A különbség az, hogy két index helyett hármat használnak a három térkoordinátának megfelelően. TE_{012} pl. olyan transzverzális elektromos rezgési módot jelent, amelyben a rezonátor szimmetriatengelyére merőleges egyik irányban 0, a másikban egy félhullám alakulhat ki, és a tengelyirányban kettő. Csőtápvonal vagy koaxiális tápvonal mindkét végének lezárásával rezonátorhoz jutunk. Egy TE_{01} típusú, négyszög keresztmetzetű csőtápvonalból pl. úgy készíthetünk TE_{012} típusú üregrezonátort, hogy abból egy 2 félhullámhosszú darabot mindkét végén fémesen lezárunk. A 4.21. ábrán az ilyen rezonátorban kialakuló elektromos és mágneses térerősséget szemléltetjük, és a be-, valamint a kicsatolás lehetőségét is szemléltetjük. Látható, hogy a rezonátor egyes részein az elektromos, más részeken pedig a mágneses térerősség maximális. Dielektromos mérések esetén a mintát az elektromos térerősség-maximum helyére kell tenni.

A rezonanciamérés elve mikrohullámon is ugyanaz, mint kisebb frekvencián: a rezonátor elhangolását és jósági tényezőjének megváltozását kell mérni. A legegyszerűbb az volna, ha a rezonátort teljesen meg lehetne tölteni a mérendő anyaggal, ez azonban szilárd testek mérése esetén nem lehetséges. Ha a minta csak részben tölti meg a rezonátort, az értékelés bonyolultabb.

A mikrohullámú üregrezonátorok jósági tényezője, Q -ja, típusuktól és méretezésüktől függően 1000 és 10 000 között van, tehát lényegesen nagyobb, mint a koncentrált paraméterű rezgőköröké. Ez igen nagy érzékeny-

ségű mérést tesz lehetővé. Sok esetben az érzékenység elég nagy ahhoz, hogy a hullámhosszhoz képest igen kis mennyiségű mintát juttassunk a rezonátorba. Ilyen esetben a mérés automatizálására is lehetőség nyílik.

Általában részlegesen mintával kitöltött, TE_{01n} rezgési módú rezonátorra [4.11]:

$$\frac{\operatorname{tg}(\gamma''d)}{\gamma''} + \frac{\operatorname{tg}[\gamma''_0(l-d)]}{\gamma''_0} = 0. \quad 4.46$$

A dielektromos tényező:

$$\varepsilon' = \frac{(\gamma'')^2 + \left(\frac{3,832}{r_0}\right)^2}{(\gamma''_0)^2 + \left(\frac{3,832}{r_0}\right)^2}, \quad 4.47$$

ahol γ'' a rezonátor fázistényezője a minta jelenlétében, γ''_0 a minta nélkül, r_0 a hengeres rezonátor sugara, l a hossza, d a minta hossza.

A mérést a következőképpen végzik: megméri a rezonátor hosszát minta nélkül (l_0) és mintával (l), a 4.46 egyenletből kiszámítják a megfelelő γ''_0 és γ'' értékeket. Ezekkel a 4.47 egyenletből ε' kiszámítható.

A dielektromos veszteség mérésére a rezonátor Q -értékét kell megmérni üresen: Q_0 és a minta jelenlétében: Q . A komplex dielektromos tényező képzetes része a következő kifejezéssel számítható ki [4.11]:

$$\varepsilon'' = \frac{C_0}{p(2d-s)} \left(\frac{2l}{Q} - s' \frac{l_0/Q_0}{2r_0(\gamma''_0)^2 + l_0 k^2} \right). \quad 4.48$$

Itt $C_0 = (\gamma''_0)^2 / [(\gamma''_0)^2 + (3,832/r_0)^2]$ az üres rezonátorra jellemző állandó, γ''_0 az üres rezonátor fázistényezője; r_0 a rezonátor sugara; l_0 az üres, l a mintával töltött rezonátor hossza; d a minta vastagsága; p , s , s' tényezők:

$$p = \frac{\sin^2[\gamma''_0(l-d)]}{\sin^2 \gamma'' d},$$

$$s = \frac{\sin[2\gamma'' d]}{\gamma''},$$

$$s' = \left(\frac{3,832}{a}\right)^2 [p(2d-s) + 2(l-d) - q] + 2r_0 p(\gamma'')^2 (\gamma''_0)^2$$

és

$$q = \frac{\sin[2\gamma''_0(l-d)]}{\gamma''_0}.$$

Látható, hogy általános esetben a számítás elég bonyolult, bár analitikailag elvégezhető, nem úgy, mint az állóhullámú módszer esetén, amikor transzcendens egyenletet kell közelítéssel megoldani. Mivel a TE_{01n} rezonátor üres jósági tényezője (Q) igen jó (10 000), ez a módszer elsősorban kis veszteségű anyagok mérésére alkalmas.

A TE_{01n} típusú üregrezonátor helyett dielektromos mérésekre TM_{01n} típusú rezonátort is használnak. LABUDA és LE CRAW [4.12] számításai szerint a rezonátor relatív elhangolása, ha a minta térfogata a rezonátoréhoz viszonyítva kicsi, közelítőleg:

$$\frac{\Delta\nu}{\nu_0} \approx 4\pi C \frac{\mathcal{V}_m^* \varepsilon'}{\mathcal{V}_i^*}, \quad 4.49$$

ahol $C = 0,272/\mu_0$ állandó, \mathcal{V}_m^* a minta térfogata, \mathcal{V}_i^* az üregrezonátor térfogata ($\mathcal{V}_m^*/\mathcal{V}_i^* \ll 1$), ε' a dielektromos tényező valós része.

A jósági tényező megváltozása közelítőleg:

$$\frac{1}{Q_m} - \frac{1}{Q_0} \approx 8\pi C \frac{\mathcal{V}_m^*}{\mathcal{V}_i^*} \left(\varepsilon'' + \frac{4\pi}{\omega} \sigma_0 \right). \quad 4.50$$

Mikrohullámokon a dielektromos veszteség dipólusorientációs része a mérések szerint nem függ a hőmérséklettől [4.13], a frekvencia függvényében felvett maximumok nem tolódnak el a hőmérséklet növelésekor. Ezért feltételezzük [4.14], hogy a mikrohullámon mért Q -változás a hőmérséklet függvényében elsősorban a töltéshordozóktól származik:

$$\sigma_{MH} \sim \frac{\mathcal{V}_i^*}{\mathcal{V}_m^*} \left(\frac{1}{Q_m} - \frac{1}{Q_0} \right). \quad 4.51$$

Ez a mikrohullámú vezetőképesség a hőmérséklet növelésekor jó közelítéssel exponenciálisan nő:

$$\sigma_{MH} = \sigma_{MH}^0 \exp \left(-\frac{E_0}{kT} \right). \quad 4.52$$

A mikrohullámú vezetőképesség és az aktiválási energia összehasonlítása az egyenárammal és a kisfrekvencián mért értékekkel fontos felvilágosítást ad a vezetés mechanizmusára. A mikrohullámú vezetőképesség mérése területén még csak kezdeti eredmények vannak [4.14].

Ha a rezonátorba igen kis mennyiségű anyagot viszünk be, akkor a rezonátorban tárolt energia a minta bevitel után változatlanul tekinthető, és így a 4.27 egyenlet alapján:

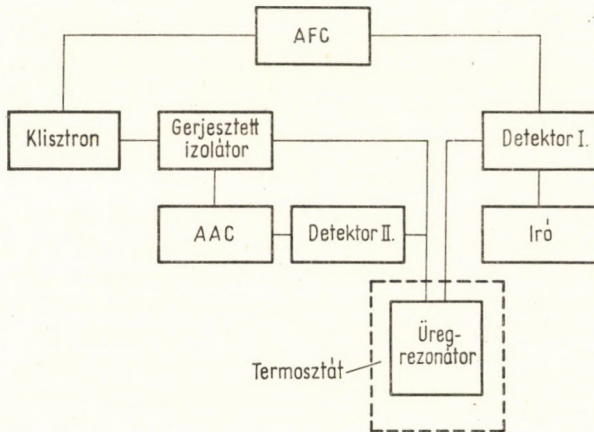
$$\frac{1}{Q} - \frac{1}{Q_0} = W, \quad 4.53$$

ahol W a rezgőkörben hővé alakult teljesítmény, amely a dielektromos veszteséggel arányos: $W = (\omega/8\pi)\varepsilon''$, ezzel a 4.50 egyenlet alapján

$$\sigma_{MH} \sim \frac{\Delta Q}{Q_0^2}. \quad 4.54$$

Itt $\Delta Q = Q_0 - Q$ -ra, a minta által okozott Q -változásra feltételezzük, hogy $\Delta Q \ll Q_0$. Ez elég kis mennyiségű minta bevitelével biztosítható.

A 4.54 egyenlet lehetőséget ad a dielektromos veszteség-mérés hőmérsékletfüggésének automatizálására olyan esetekben, amikor a minta vesztesége nem túlságosan kicsi. Ilyenkor ugyanis megvalósítható az a feltétel, hogy a minta mérete a rezonátor méreteihez képest kicsiny legyen. Ilyen, a szerző által szerkesztett automatikus mérőberendezés vázlata a 4.22. ábrán látható. A mikrohullámokat reflexklisztron-generátor kelti, a teljesítmény

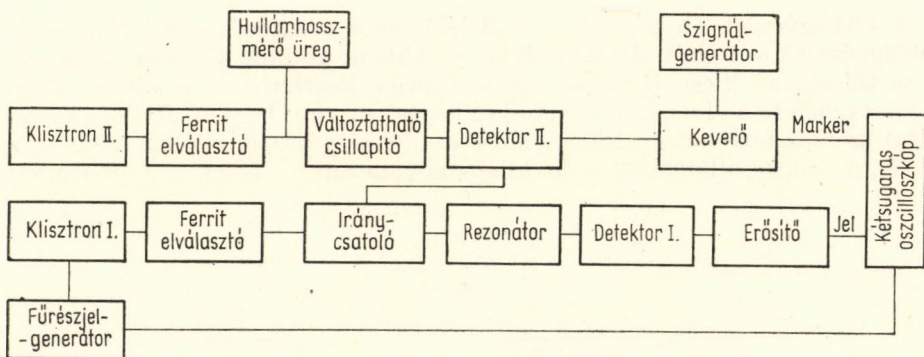


4.22. ábra. Automatikus berendezés a dielektromos veszteség hőmérsékletfüggésének mérésére 3 cm-es hullámhosszon; [4.33]

csőtápvonalon jut a hengeres TE_{011} típusú rezonátorba. A rezonátor üres Q -értéke kb. 10 000. A rezonátorba betáplált teljesítményt *Faraday*-forgatáson alapuló ferritizolátor szabályozza. A ferritizolátor mágneses tekercsben elhelyezett ferritrúdból áll. A ferritrúd a mágneses térerősség függvényében a hullám polarizációs síkját elforgatja (*Faraday*-effektus). A mágnesező áram változtatásával tehát az izolátoron átmenő teljesítmény szabályozható. A visszafelé haladó hullámot az izolátor erősen csillapítja, és így a generátort a rezonátortól elválasztja. A ferritizolátor mágnesező áramának szabályozásával elérhető, hogy a rezonátorra mindig azonos teljesítmény jusson. Ezt a teljesítményt kristálydetektorral mérjük.

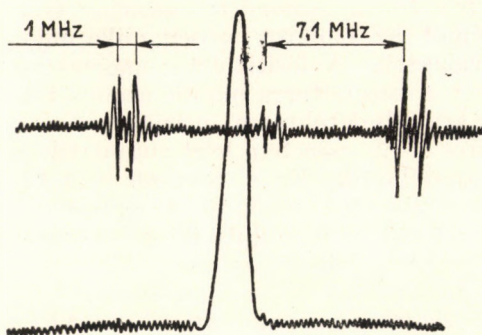
A rezonátor állandó élesre hangolásáról a 4.2. pontban leírt automatikus frekvenciaszabályzó (AFC) rendszer gondkodik. Ez a rendszer a 4.17. ábrán vázolthoz hasonlóan erősítőből és fázisdetektorból áll. Az automatikus élesre hangolás hibajelét itt a klisztron frekvenciamodulációjával (1 kHz) oldjuk meg. A szabályozás elve a 4.2. pontban leírttal azonos.

Az üregrezonátort termosztálva – a hőmérséklet lineáris növelésekor – a rezonátor Q -értéke a dielektromos veszteséggel arányosan változik, az AFC-rendszer a rezonátort mindig élesre hangolt állapotban tartja, a ferritizolátoros AAC-rendszer a rezonátorra jutó mikrohullámú teljesítményt tartja állandó szinten. Így az első detektoron megjelenő egyenáram közvetlenül ΔQ , ill. σ_{MH} értékekben kalibrálható.



4.23. ábra. Berendezés üregrezonátor jósági tényezőjének mérésére mikrohullámokon; [4.15]

Mikrohullámú üregrezonátorok jósági tényezőjének pontos mérésére célszerű a rezonátor rezonanciagörbéjét oszcilloszkópra felrajzoltatni, és mérni a rezonanciagörbe félérték-szélességét. A rezonanciafrekvencia és a félérték-szélesség ismeretében a Q -érték a 4.32 egyenlettel határozható meg. Mikrohullámokon a félérték-szélesség nagyságrendje 1 MHz, a rezonanciafrekvenciáé 9...30 GHz. Megfelelő pontosságú Q -méréshez tehát a frekvenciakülönbségeket 10^{-5} -nél jobb relatív pontossággal kell mérni. A 4.23. ábrán erre látható példa [4.15]. A mikrohullámú teljesítményt (10 mW) reflexklystron-generátor állítja elő. A klystront fűrészfűrészekkel széles tartományban (kb. 20...30 MHz) frekvenciamoduláljuk, a mérendő üregrezonátor rezonanciagörbéjét oszcilloszkópra rajzoltatjuk. Az oszcilloszkóp vízszintes eltérítését ugyanazzal a fűrészfűrészekkel vezéreljük, amely a klystron frekvenciamodulációját biztosítja. A vízszintes tengely kalibrációjára az első klystron frekvenciáját egy rögzített frekvenciájú második klystron jelével keverjük össze. A keverést félvezető dióda végzi. Ezen a diódán a frekvenciamoduláció löketeinek függvényében változó frekvenciájú jelet kapunk. Ha pl. a frekvenciamoduláció lökete 10 MHz, és a második klystron a sávközépen áll, akkor a második detektoron 0 és 5 MHz között a frekvenciamoduláció ütemében változó, csökkenő, majd növekvő középfrekvenciás jel jelenik meg. Ezt a jelet elektroncsöves keverővel középfrekvenciás generátor jelével keverjük össze, és az így kapott kevert frekvenciát erősítőn át az oszcilloszkóp második sugarára visszük fel. A második sugáron a szignálgenerátor frekvenciájától függő markerjel-sorozat



4.24. ábra. TE_{012} típusú üregrezonátor rezonanciagörbéje, a frekvencia mérésére szolgáló mérőjelekkel, 1,6 cm hullámhosszon

jelenik meg, a jelek közötti távolság pontosan $2\nu_s$, ha ν_s a szignálgenerátor frekvenciája. A markerjelek szélessége az erősítő sáv szélességétől függ.

A 4.24. ábrán példaképpen 1,5 cm-es hullámhosszon (18 GHz) TE_{011} típusú hengeres üregrezonátor rezonanciagörbéjét szemléltetjük, a fent leírt módszerrel felvitt mérőjelekkel. Az adott esetben a szignálgenerátor állása 3,55 MHz volt, a mérőjelek közötti távolság tehát 7,1 MHz. Minden mérőjel kettőzött, mert a keverő után 0,5 MHz-es szelektív erősítőt használtunk. A keverő megfelelő méretezésével elérhető, hogy a szignálgenerátor harmonikusainak megfelelően egész jelsorozatot kapjunk. Ebből három markerjel-pár látható az ábrán. A laboratóriumi szignálgenerátor pontossága $\pm 1\%$, ez az adott esetben $\pm 0,01$ MHz hibát jelent a markerek távolságában, ami 18 GHz-es frekvencián kb. $2 \cdot 10^{-6}$ relatív pontosságú mérésnek felel meg.

Ezt a mikrohullámú Q -mérési módszert a szerző sikerrel használta a fent leírt automatikus hőmérsékletfüggés méréskor a ΔQ -értékek kalibrálására.

4.4. ELEKTRONSPIN-REZONANCIA

Műanyagok paramágnesességének mérésére az elektronspin-rezonancia (ESR) a legjobb módszer, mert nemcsak a paramágneses centrumok koncentrációjára, hanem szerkezetére is felvilágosítást ad. A bevezetésben említettük, hogy minden műanyagban van bizonyos mennyiségű paramágneses centrum. Ilyen centrumokat képezhetnek a csapdába befogott elektronok, a műanyagban lefolyó lassú reakciókból képződő szabad gyökök, esetleg az anyag előzetes mechanikai igénybevételekor keletkezett és a szilárd szerkezetben stabilizálódott gyökök. Szigetelő műanyagokban a paramágneses centrumkoncentráció közönséges körülmények között kisebb, mint 10^{11} spin/g; ez ESR-módszerrel nem mutatható ki. Erőteljesebb mechanikai igénybevétellel, hőkezeléssel vagy besugárással a gyökkoncentráció az ESR érzékenységi szintje fölé emelhető, és így a gyökök szerkezete, valamint reakciói tanulmányozhatók. A félvezető műanyagokban rendszerint már eleve igen nagy, $10^{18} \dots 10^{20}$ spin/g paramágneses centrumkoncentráció van, ez ESR-módszerrel jól mérhető.

Az elektronspin-rezonancia-módszer erős mágnesstérrel polarizált párosítatlan elektronok és a mikrohullámú sugárzás mágneses kölcsönhatásán alapul. A mágneses tér a paramágneses centrum párosítatlan elektronjának energiaszintjét kétféle ($+1/2$, $-1/2$) spinállapotnak megfelelően, két mágneses alszintre bontja fel. Ezek az $s = 1/2$ és $s = -1/2$ spin-sajátértékek megfelelő Zeeman-féle alszintek a környező magokkal való mágneses kölcsönhatás miatt a magok számától és spinjétől függően tovább hasadnak. Ez az ún. hiperfinom kölcsönhatás a spektrumvonalak felhasadását, többszöröződését okozza. Ez teszi lehetővé a paramágneses centrumok szerkezetének felderítését.

A hiperfinom felhasadás figyelembevételével az ESR-spektrumvonalak frekvenciájára a következő összefüggés érvényes [4.16]:

$$h\nu = g\beta_0 \mathcal{H} + a_1 m_1 + \frac{1}{2} \left(\frac{a_1^2}{g\beta_0 \mathcal{H}} \right)^2 [I(I+1) - m_1^2], \quad 4.55$$

ahol h a *Planck*-állandó, ν a spektrumvonal frekvenciája, \mathcal{H} a polarizáló mágneses térerősség, β_0 a *Bohr*-magneton, g a felbomlást jellemző tényező, a_1 az I spinű maggal való hiperfinom kölcsönhatás állandója energiaegységekben, $m_1 = -I, -I + 1, \dots +I$ az I spinű maggal való kölcsönhatás mágneses kvantumszáma.

A mágneses felbomlást jellemző g tényező értéke szabad elektronra kb. 2, a két lehetséges spin beállásnak megfelelően. (A pontos érték 2,00229). A spin-pálya kölcsönhatás miatt azonban a mágneses felbomlást az anyagban levő belső elektromos tér is befolyásolja. A belső elektromos tér ugyanis megváltoztatja az elektron pályamozgását, és ez a spin-pálya kölcsönhatás közvetítésével a spinállapotokra is hat. Szilárd anyagban ezért a g tényező általában tenzor, anizotrópiájának mérése alapján a kristály belső elektromos terének szimmetriájára lehet következtetni. Csapdába befogott elektronok és szabad gyökök g tényezője kb. megegyezik a szabad elektront jellemző 2,00229 értékkel, mert a spin-pálya kölcsönhatás kicsi. Paramágneses ionok (mangán, réz, kobalt, ritka földfémek stb.) g tényezője erősen anizotrop és lényegesen eltér a szabad elektronra vonatkozó értéktől.

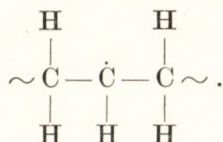
A hiperfinom kölcsönhatás két részből tevődik össze: az elektron és a mag spin-hullámfüggvényének átfedésétől függő kontakt (*Fermi*-) kölcsönhatásból és az irányfüggő dipólus-dipólus hiperfinom kölcsönhatásból. Oldatokban az irányfüggő dipólus-dipólus kölcsönhatás a molekulák statisztikus mozgása miatt nullává átlagolódik, de szilárd anyagban jelentős szerephez jut; egykristályban az a_1 kölcsönhatási állandó anizotrópiáját okozza, polikristályos vagy amorf anyagokban pedig (és így műanyagokban is) az egyes vonalak kiszélesedését: a felbomlás elmosódását. Műanyagok esetén a g tényező és az a_1 hiperfinom felbomlási állandó anizotrópiája rendszerint nem mérhető, a hosszú periodusú rend hiánya miatt. Az anizotrópia nyújtással orientált műanyagokban levő szabad gyökök ESR-vizsgálatakor jelentkezik: a nyújtás irányában és arra merőlegesen mért g tényezők és az a_1 állandók értéke különböző.

Polikristályos vagy amorf anyagokban – és így szilárd műanyagokban is – a paramágneses centrumok közötti mágneses dipólus-dipólus és kvantumkémiai kicserélődési kölcsönhatások miatt nagy felbontóképesség nem érhető el, ezért a 4.55 egyenletben szereplő négyzetes tagok hatása nem észlelhető a spektrumban. A vonalak frekvenciájára eszerint a következő egyszerűbb összefüggés érvényes:

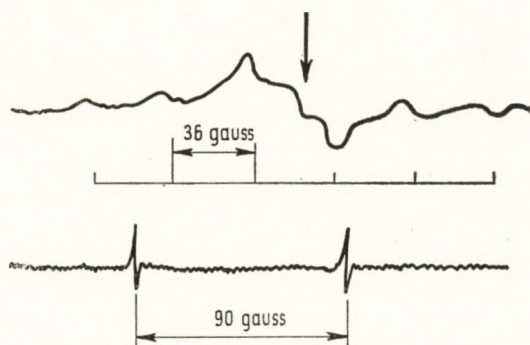
$$h\nu = \frac{g\beta_0\mathcal{H}}{h} + a_1m_1. \quad 4.56$$

Ha a paramágneses centrum n -ekvivalens helyzetű, azonos spinű maggal van kölcsönhatásban, akkor az ESR-vonalak száma $2n + 1$, a vonalak intenzitásaránya a binomiális együtthatókkal azonos. Egyetlen hidrogénatommal való kölcsönhatás tehát 1 : 1 intenzitású dublettet, kettővel 1 : 2 : 1 arányú triplettet, hárommal való kölcsönhatás pedig 1 : 3 : 3 : 1 arányú kvadruplettet alkot. Mivel a spektrumot nem a frekvencia, hanem a mágneses tér változtatásával veszik fel, a hiperfinom felbomlás állandóját gauss-ban mérik. Ezt az állandót A_1 -vel jelöljük.

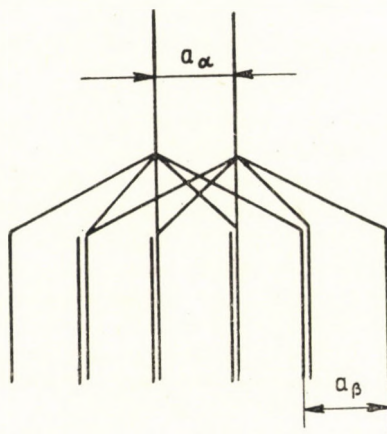
A vonalak multiplicitásából, azaz a spektrum szerkezetéből tehát a paramágneses centrum kémiai szerkezete meghatározható. Példaképpen a 4.25. ábrán $-196\text{ }^\circ\text{C}$ -on ultrabolya fényel megvilágított polietilén ESR-spektrumát ábrázoljuk. A képződött szabad gyök szerkezete a következő [4.17]:



A kapott spektrum úgy értelmezhető, hogy az α -hidrogénnel való kölcsönhatás az energiaszinteket dubletté hasítja, míg a négy ekvivalens β -hidrogén mindegyik dublettet 5-5 vonallá bontja szét [4.17].



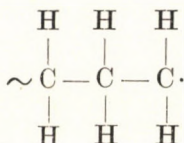
4.25. ábra. Ultrabolya fényel megvilágított polietilén elektronspin-rezonancia spektruma $-196\text{ }^\circ\text{C}$ hőmérsékleten; RÁNBY és YOSHIDA [4.17] után



4.26. ábra. Az alkilgyök mágneses energiaszint-felhasadása polietilénben

Az energiaszintek felbomlását a 4.26. ábrán szemléltetjük. Látható, hogy a kísérletileg kapott hat vonalból álló spektrum azzal a feltételezéssel értelmezhető, hogy az α - és β -hidrogének kapcsolási állandói közelítőleg megegyeznek. Így a 2×5 -ös energiaszint felbomlásából várható 10 vonal helyett a középső vonalak összeesése miatt csak 6 vonal jelenik meg. A felbomlási állandó $A_\alpha \approx A_\beta = 34$ gauss.

A 4.25. ábrán levő spektrum közepén nyíllal megjelölt vonal egy másik gyöktől, a polimerlánc végén levő gyököktől származik. Ennek a gyöknek a következő a szerkezete:



a gyök többi vonalai kis intenzitásuk miatt az adott spektrumban nem látszanak. RANBY és YOSHIDA [4.17] mérései szerint a láncvégi alkilgyökök a hőmérséklet emelésekor igen gyorsan eltűnnek.

Elektronspin-rezonancia létrehozásához a 4.56 egyenlet alapján tetszőleges olyan frekvencia—mágnestér értékpár megfelelő volna, amely a 4.56 egyenletet kielégíti. Valóban, egészen kis mágnestérrel is lehet elektronspin-rezonanciát észlelni, még a föld mágneses terével is. A spektrumvonalak intenzitása azonban függ a mágneses térerősségtől. Az E_1 és E_2 energiájú spinállapotok relatív betöltési száma a Boltzmann-statisztika szerint:

$$\frac{N_1}{N_2} = \exp\left(-\frac{E_2 - E_1}{kT}\right). \quad 4.57$$

A betöltési számok relatív különbsége, azaz az átmeneti valószínűség:

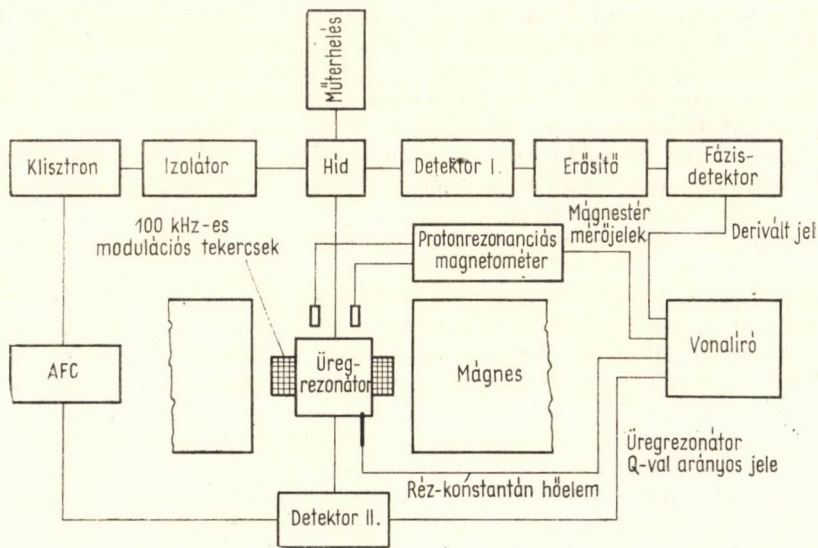
$$\frac{\Delta N}{N^2} \sim \exp\left(\frac{\Delta E}{kT}\right) \sim \exp\left(\frac{\hbar \nu}{kT}\right), \quad 4.58$$

ahol $\Delta N = N_2 - N_1$ és $\Delta E = E_2 - E_1$.

Adott hőmérsékleten tehát annál nagyobb a spinállapotok közötti átmeneti valószínűség, minél nagyobb az állapotok közötti energiakülönbség, azaz a frekvencia. A 4.56 rezonanciafeltétel szerint ez nagy mágneses térerősségnek felel meg. A 4.58 egyenlet alapján tehát az elektronspin-rezonancia spektrométernek a lehető legnagyobb frekvencián és mágneses térrel, valamint a lehető legalacsonyabb hőmérsékleten kell működnie. A frekvencia és mágneses tér növelésének technikai akadályja van; a szokásos értékek $\nu = 9$ GHz (3 cm) és $\mathcal{H} = 3200$ gauss.

Az ESR-spektrumot technikai okokból nem a frekvencia, hanem a mágneses tér változtatásával veszik fel, rögzített (stabilizált) frekvencián.

A 4.27. ábrán a szerző által szerkesztett, műanyagok vizsgálatára alkalmas mikrohullámú elektronspin-rezonancia spektrométer vázlatát látható. A 3 cm-es hullámhosszúságú (9 GHz) mikrohullámokat reflex klisztron-generátor állítja elő. A hullámok ferritizolátoron át mikrohullámú hídba (mágikus T) jutnak. A híd egyik ágában a mintát tartalmazó üregrezonátor, a másik ágában csillapítóból és fázistolóból álló műterhelés van. Az üregrezonátor nagy elektromágneses póluspofái között van, s a mágneses teret elektronikus szerkezet adott program szerint beállítható határok között lassan változtatja. A mágneses teret az üregrezonátoron elhelyezett tekercsek még gyors ütemben (100 KHz) modulálják. A rezonátor teljesítményszintjét (Q -értékét) külön a második detektor jelzi. A híd egyensúlyának megváltozását az első detektor mutatja. Ha a mágneses tér a 4.56 egyenlet szerinti rezonancia közelében van, akkor a mágneses veszteségek miatt az üregrezonátor Q -értéke csökken, a híd egyensúlya megbomlik. Megfelelő beállítás esetén elérhető, hogy az első detektor feszültsége jó közelítéssel a minta mágneses veszteségével legyen arányos. A 100 kHz frekvenciájú mágnestér-moduláció miatt az első detektoron 100 kHz frekvenciájú feszültség is megjelenik, ez erősítés és fázisdetektálás után a vonalíróra jut. Ha a mágneses tér lassan, lineárisan áthalad a rezonanciaponton, akkor az



4.27. ábra. Elektronspin-rezonancia spektrométer vázlatos felépítése; [4.3]

első detektoron megjelenő egyenfeszültség a spektrumvonalat követi, az íróra jutó feszültség annak deriváltjával lesz arányos [4.16]. A spektrumvonalak alakhű visszaadásának feltételei a következők.

a) A minta mágneses veszteségei által okozott ΔQ -változás a rezonátor eredeti Q -értékéhez képest kicsiny legyen. Ez a minta mennyiségének megfelelő megválasztásával mindig biztosítható.

b) A mágneses tér gyors modulációjának (100 kHz) amplitúdója lényegesen kisebb legyen, mint a spektrumvonal félérték-szélessége. Ilyen esetben a fázisdetektor után kapott jel jó közelítéssel a spektrumvonal derivált-görbéje.

c) A rezonátor a mérés folyamán mindig élesre hangolt állapotban maradjon.

A c) feltétel teljesítésére az előző 4.3. pontban leírthoz hasonló automatika (AFC) a rezonátort mindig élesre hangolt állapotban tartja. Az automatikus élesre hangolás hibafeszültségét a második detektorról vesszük. A második detektor egyenáramú szintjét is regisztráljuk, ez a rezonátor Q -értékével arányos. A mágneses tér pontos mérésére két, különböző frekvenciára beállított protonrezonanciás magnetométer [4.16] szolgál. A mágneses tér lassú változásakor ezek a magnetométerek a regisztráló papírra mágnestér-mérőjeleket visznek fel: a mérőjelek közötti távolság a protonrezonanciás oszcillátorok frekvenciájával arányos, és pontosan mérhető. A mágnestér-mérőjelekkel a spektrumvonalak g -tényezője, a hiperfinom felbomlás állandója, a spektrumvonalak szélessége egyszerűen és pontosan mérhető. A 4.25. ábrán látható spektrumot az itt leírt technikával vettük

fel. A spektrumot az első detektorról levett 100 kHz frekvenciájú feszültség erősítése és fázisdetektálása után kaptuk, ez tehát derivált spektrum. Erre a felvételi módra azért van szükség, mert a mérendő centrumkoncentrációk általában kicsik, az első detektoron megjelenő egyenfeszültség szintet egyenáramú erősítése lényegesen nehezebb elektronikai feladat, mint a 100 kHz-es váltakozó áramú jel feldolgozása. A spektrumon kívül a berendezés a protonrezonanciás mágnes-tér-mérőjeleket és az üregrezonátor Q -értékével arányos második detektorszintet, valamint a hőmérsékletet is regisztrálja. A négy jel egyidejű regisztrálására négycsatornás vonalíró kompenzográfot használtunk.

Nagy paramágneses centrumkoncentrációk (pl. műanyag félvezetők) mérésekor a berendezéssel az abszorpciós spektrumot és a deriváltat egyidejűleg regisztrálhatjuk. A második detektoron megjelenő jelszint ugyanis megfelelő kompenzálás és egyenáramú erősítés után közvetlenül az üreg jósági tényezőjének megváltozásával, azaz az abszorpcióval arányos.

A berendezés az ESR-spektrum hőmérsékletfüggésének mérésére is alkalmas. A hőmérséklet beállítását a rezonátoron átfűjt temperált nitrogén-gáz-árammal érjük el. A minta a rezonátor tengelyén áthaladó kvarccsőben van, a kvarccsőben hideg vagy melegített nitrogén-gáz áramlik át. A kvarccsövet fűtőtesttel melegítjük, a hőmérséklet szabályozását a fűtés vagy a gázáram szabályozásával végezzük. A tapasztalat szerint a fűtőteltjesítmény és a gázáram értékének rögzítésével a minta hőmérséklete automatikus szabályozás nélkül is ± 1 °C pontossággal állandó marad. Ezzel a rendszerrel 20 °C és 200 °C hőmérséklet határok között lehet ESR-spektrumokat mérni. Az üregrezonátor megfelelő kiképzésével 600 °C hőmérséklet is elérhető.

PARAMÁGNESES CENTRUMKONCENTRÁCIÓ MÉRÉSE

Az elektronspin-rezonancia-spektrumot adó paramágneses centrumkoncentráció a spektrum intenzitásával, azaz az abszorpciós spektrumvonal integráljával arányos. Mivel technikai okokból az ESR-spektrométerek rendszerint a spektrum deriváltját rögzítik, az intenzitás meghatározásához a spektrumot kétszer egymás után grafikusán, vagy elektronikusan integrálni kell. A centrumkoncentráció abszolút értéke a spektrumból közvetlenül nem határozható meg, csak valamely ismert koncentrációjú etalonhoz viszonyítva. A spektrumvonal intenzitása:

$$I = c \frac{\mathcal{H}_s^2 \nu_0^2}{T} \int f(\mathcal{H} - \mathcal{H}_0) d(\mathcal{H} - \mathcal{H}_0), \quad 4.59$$

ahol c a készülék paramétereitől függő tényező, \mathcal{H}_s a mikrohullámú mágneses térerősség a minta helyén, ν_0 a rögzített frekvencia, $f(\mathcal{H} - \mathcal{H}_0)$ a spektrumvonal alakját leíró függvény, T a hőmérséklet.

Azonosan tartott készülékparaméterek esetén, ha a rezonátor kitöltési tényezője is változatlan, az ismeretlen minta és az ismert etalonanyag in-

tenzitás-aránya:

$$\frac{I_x}{I_0} \approx \frac{\int f_x(\mathcal{H} - \mathcal{H}_0) d(\mathcal{H} - \mathcal{H}_0)}{\int f_0(\mathcal{H} - \mathcal{H}_0) d(\mathcal{H} - \mathcal{H}_0)}, \quad 4.60$$

ahol f_x a minta, f_0 az etalonanyag spektrumát leíró függvény.

Megfelelő etalonanyag megválasztásával, a készülékparaméterek (a rezonátor Q -ja) gondos állandó értéken tartásával a paramágneses centrumkoncentrációk $\pm 30\%$ pontossággal határozhatók meg. Az abszolút centrumkoncentráció helyett sok esetben a gyökkoncentráció-változás mérése is elegendő, pl. valamilyen gyökös reakció követésekor. Ilyen esetben a relatív mérés pontossága a $\pm 2\%$ -ot is elérheti [4.18]. Ha a relatív méréskor a spektrumvonalak alakja nem változik, akkor a kétszeres integrálás elvégzésére nincs szükség, mert a spektrumvonalak amplitúdóaránya megegyezik az intenzitásarányal.

Etalonanyagként olyan paramágneses anyag használható, amelyben az adott hőmérséklet határok között a paramágneses centrumkoncentráció állandó és ismert, valamint amelynek a spektrumvonala hasonló a mérendő anyag vonalához [4.16]. Ilyen anyag pl. az α, α -difenil- β -pikril-hidrazil, a mangán-szulfát, réz(II)-szulfát, mangán-karbonát, és egyes szénfajták. Magasabb hőmérsékleten a vörös rubin használható etalonként [4.18].

A gyökkoncentráció meghatározásakor arra is ügyelni kell, hogy az összehasonlítandó minták dielektromos tényezője ne térjen el túlságosan egymástól. A szerző vizsgálatai szerint ugyanis [4.19] a spektrumvonal intenzitása a közeg dielektromos tényezőjétől is függ. A minta által abszorbeált mikrohullámú teljesítmény:

$$W_s = \frac{1}{2} \omega \mathcal{H}_s^2 \chi'', \quad 4.61$$

ahol ω a körfrekvencia, \mathcal{H}_s a mintában kialakuló mágneses térerősség, χ'' a minta paramágneses szuszceptibilitásának képzetes összetevője. Az üregrezonátorban elnyelt teljesítmény:

$$W_0 = \frac{1}{Q_0} \frac{\omega}{8\pi} \int_{V_0} \mathcal{H}_1^2 dV, \quad 4.62$$

ahol \mathcal{H}_1 a mikrohullámú mágneses térerősség a rezonátorban, Q_0 a rezonátor jósági tényezője. A mintában kialakuló \mathcal{H}_s mikrohullámú térerősség különbözik \mathcal{H}_1 -től. Bizonyítható, hogy a térerősségek aránya [4.19]:

$$\frac{\mathcal{H}_s^2}{\mathcal{H}_1^2} \approx \varepsilon', \quad 4.63$$

ahol ε' a minta dielektromos tényezőjének valós összetevője. A 4.59 egyenletben az intenzitás kifejezésében a mikrohullámú mágneses térerősség is szerepel, ezért a minta és az etalonanyag intenzitásaránya a 4.63 egyenlet

figyelembevételével:

$$\frac{I_x}{I_0} = \frac{\varepsilon'_x}{\varepsilon'_0} \frac{\int f_x(\mathcal{H} - \mathcal{H}_0) d(\mathcal{H} - \mathcal{H}_0)}{\int f_0(\mathcal{H} - \mathcal{H}_0) d(\mathcal{H} - \mathcal{H}_0)}, \quad 4.64$$

ahol ε'_x és ε'_0 a minta, ill. az etalonanyag dielektromos tényezője.

A jelenleg kapható kereskedelmi elektronspin-rezonancia spektrométerek érzékenysége a 3 cm-es hullámsávban, szobahőmérsékleten $10^{10} \dots 10^{11}$ spin/gauss, ahol a gauss a spektrumvonal félérték-szélességét jelenti. Szabad gyökök spektrumvonalainak félérték-szélessége szilárd műanyagban $10 \dots 50$ gauss nagyságrendű, a rezonátorba bevihető minta mennyisége kb. 100 mg. Ebből a legkisebb detektálható gyökkoncentráció $10^{13} \dots 10^{14}$ spin/g. A spektrométer hullámhosszának csökkentésével az érzékenység valamivel nő, de a rezonátorba bevihető minta mennyisége csökken. Ezért műanyagok esetén a 3 cm-es hullámsáv használata sokszor előnyösebb, mint a kisebb, 1,2 cm és 0,8 cm-es sávoké.

A rezonátorba bevihető maximális minta mennyisége a rezonátor méreteitől, a minta dielektromos és sztatikus mágneses veszteségeitől függ. Általános gyakorlati tapasztalat, hogy csak annyi mintát érdemes a rezonátorba vinni, amely a Q -értékét nem csökkenti az eredeti $1/3$ -ánál jobban. Ennél nagyobb mintamennyiség a Q romlása miatt már nem növeli, hanem csökkenti a detektált jel amplitúdóját.

Az ESR-módszer nemcsak szabadgyökök, hanem a szilárd anyag hibahelyeiben befogott elektronok vizsgálatára is alkalmas. Egyes esetekben sikerült a fémek vezetési elektronjainak paramágneses rezonanciáját mérni. A vezetési elektronoktól származó vonalak szélessége $0,01 \dots 0,1$ gauss.

4.5. A HŐELEKTROMOS JELENSÉG MÉRÉSE

A hőelektromos jelenségnek két alapvető mérési módja van. Az egyik, a *Seebeck*-jelenség mérése abban áll, hogy a mintára ΔT hőmérsékletgradienst adnak, azaz egyik felületét a másikhoz képest melegítik vagy hűtik. A két elektród között ilyenkor ΔV feszültség mérhető. A *Seebeck*-tényező definíció szerint:

$$Q_s = \frac{\Delta V}{\Delta T}, \quad 4.65$$

Q_s -t $\mu V/^\circ C$ egységekben mérik. Műanyagok esetén Q_s nagyságrendje $1 \dots 1000 \mu V/^\circ C$ között változik. A *Seebeck*-tényező a töltéshordozóknak a melegebb helyről a hidegebb felé való vándorlását jellemzi; Q_s előjeléből tehát arra következtethetünk, hogy melyik töltéshordozó-fajta van túlsúlyban, azaz a félvezető n - vagy p -típusú-e. A *Seebeck*-tényező kifejezése félvezetők esetére a következő [4.20]:

$$Q_s = \frac{k}{e_0} \frac{(\mu_e/\mu_n) - 1}{(\mu_e/\mu_n) + 1} \left[\frac{\Delta E}{2kT} + 2 \right], \quad 4.66$$

ahol k a Boltzmann-állandó, e_0 az elektron töltése, μ_e , μ_h az elektron, ill. lyuk mozgékonyága, T a hőmérséklet, ΔE a vezetési sáv és a Fermi-energia közötti energiahézag.

A 4.66 egyenletből látható, hogy $\mu_e > \mu_h$ esetén Q_S pozitív, $\mu_e < \mu_h$ esetén pedig negatív. Ha $\mu_e = \mu_h$, akkor az elektronok és lyukak mozgékonyága azonos, így a Seebeck-tényező nulla. A Seebeck-tényező hőmérsékletfüggése n -típusú félvezetők esetén közelítőleg:

$$Q_S = A + \frac{\Delta E}{hT}, \quad 4.67$$

ahol A a töltéshordozók szóródására jellemző állandó, ΔE a vezetési sáv és a Fermi-energia közötti különbség. A ΔE p -típusú félvezetők esetén a Fermi-energia és a vegyértéksáv felső szélé közötti különbséget jelenti.

Egyszerűbb esetekben tehát a Seebeck-tényező hőmérsékletfüggésének méréséből ΔE energiahézag meghatározható. A töltéshordozók koncentrációja ebből:

$$N = N_0 \exp\left(-\frac{\Delta E}{kT}\right) \quad 4.68$$

egyenlettel számítható ki, ahol a sávmodell szerint:

$$N_0 \approx \left(\frac{2\pi mkT}{h^2}\right)^{3/2}. \quad 4.69$$

A hőelektromos jelenség másik megközelítési módja az, hogy a félvezető anyagon I áramot hajtunk át, és mérjük a két elektród közötti ΔT hőmérsékletgradienst. Ez a Peltier-jelenség. A Peltier-tényező:

$$Q_P = \frac{\Delta T}{I}. \quad 4.70$$

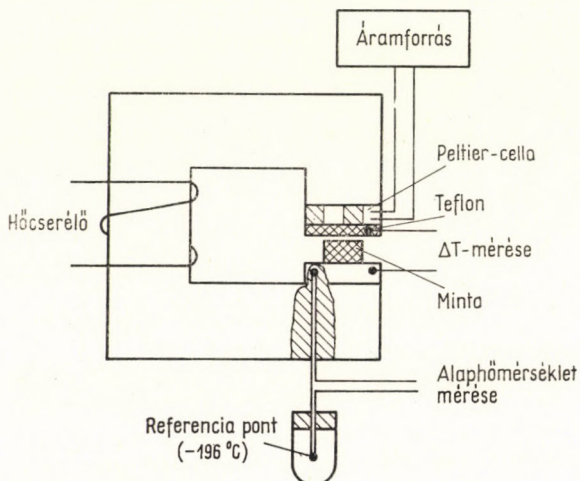
A Peltier-tényező és a Seebeck-tényező közötti összefüggés:

$$Q_P = TQ_S. \quad 4.71$$

A Seebeck-tényező mérésére az előbbieket alapján a minta két szemben fekvő felülete között hőmérsékletgradienst kell létrehozni. A 4.28. ábrán egyszerű elrendezés látható ennek biztosítására. A hőmérsékletgradienst klasszikus (fémötvezetből készült) Peltier-cellával oldjuk meg. A cella két felülete között 5...10 A áramerősség hatására mintegy 20 °C-os hőmérsékletkülönbség keletkezik. Megfelelően, járomszerűen kiképzett fém mintatartóval elérhető, hogy a Peltier-cella egyik felülete a minta egyik, pl. meleg elektródjával érintkezzék, míg a másik a hidegebb elektróddal. A meleg elektród termosztálható. A hőmérsékletgradiens a Peltier-cellán áthaladó áramerősséggel állítható be. A hideg elektród elektromos elszigetelésére vékony teflon-fóliát használunk. A mintán a hőmérsékletgradiens hatására keletkező Seebeck-feszültséget nagy belső ellenállású elektrométerrel köz-

vetlenül mérhetjük. Pontosabb mérésekhez célszerűbb kompenzációs módszert használni.

A 4.28. ábrán vázolt cellával a *Seebeck*-tényező hőmérsékletfüggése is széles tartományban mérhető. A szerző által használt *Peltier*-cellával (a félvezetőket kutató intézet terméke) $-50\text{ }^{\circ}\text{C}$ és $+150\text{ }^{\circ}\text{C}$ között volt lehetőség a mérésre. A beállítható hőmérsékletgradiens $10\text{ }^{\circ}\text{C}$ és $40\text{ }^{\circ}\text{C}$ között volt. Más kiképzésű *Peltier*-cellával lényegesen szélesebb hőmérséklettartomány



4.28. ábra. Berendezés hőelektromos feszültség mérésére

is átfogható. Az alaphőmérsékletet és a ΔT hőmérsékletkülönbséget réz—konstantán hőelemmel mérjük. A ΔT különbséget mérő hőelemet a mintától el kell szigetelni, mert különben rövidre zárná az elektrométert. Erre vékony poli(tetrafluor-etilén)- (teflon-) fóliát használunk. A *Peltier*-cella és a fémtömb, valamint a teflon-fólia közötti hőkontaktus javítására szilikonszírt használtunk.

A *Seebeck*-feszültség műanyag félvezetőkben jól mérhető. Szigetelő műanyagokban a kis töltéshordozó-koncentráció miatt az effektus nem mérhető.

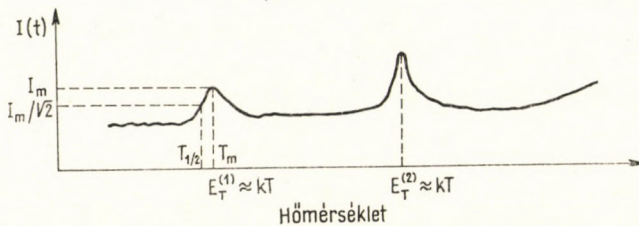
CSAPDÁBA BEFOGOTT TÖLTÉSHORDOZÓK TERMIKUS AKTIVÁLÁSÁNAK MÉRÉSE

Lényegében a hőelektromosság körébe tartozik az a bevezetésben említett jelenség, amelynek során a műanyag melegítésekor jellegzetes vezetőképeség-ingadozásokat észlelnek. Ez a jelenség a termolumineszcenciához hasonló. Termolumineszcencia esetén az anyagban befogott töltéshordozók termikus aktiválását fényjelenség kíséri. Az elektromos módszer is a befogott töltéshordozók kiszabadulásával kapcsolatos; amint a csapdák kezde-

nek kiürülni, a vezetőképesség változik. Ha az adott csapdaszint kimerült, akkor a vezetőképesség újból az egyensúlyi szintre áll be. A vezetőképesség-változások regisztrálásával tehát az anyagban levő csapdaszintek letapogathatók. Ha a csapdában levő töltéshordozók koncentrációja N_t , akkor az adott feszültség hatására áthaladó áramerősség [4.21]:

$$I(t) = -C_0 \frac{dN_t}{dt} + I_0, \quad 4.72$$

ahol C_0 a minta geometriájától és a feszültségtől függő állandó, I_0 az egyensúlyi vezetésnek megfelelő áramerősség.



4.29. ábra. Csapdában levő elektronok kiszabadulásának szemléltetése

Az $I(t)$ áramerősség hőmérsékletfüggését a csapdákból való kiszabadítás valószínűsége szabja meg:

$$I = \frac{C_0 N_t}{\tau}, \quad 4.73$$

ahol C_0 a 4.72 egyenletben szereplő állandó, N_t a csapdában levő töltéshordozó-koncentráció, τ a csapdában levő töltéshordozó átlagos élettartama [4.21]:

$$\langle \tau \rangle = \tau_0 \exp\left(\frac{E_t}{kT}\right), \quad 4.74$$

ahol τ_0 állandó, E_t a csapdaszint energiája, kT a hőenergia.

A mintán átfolyó áramot a hőmérséklet függvényében regisztrálva jellegzetes változásokat kapunk. Azon a hőmérsékleten, ahol az adott csapdaszint energiája megközelítően egyenlő a hőenergiával, a töltéshordozó-koncentráció változása miatt vezetőképesség-ugrás észlelhető. Ezt szemléltetjük a 4.29. ábrán. A kapott áramváltozások nagysága attól függ, mennyi töltéshordozó volt az adott $E_t^{(1)}$, ill. $E_t^{(2)}$ csapdaszinten. A kapott maximumok hőmérséklete a csapdaszintek energiájával van kapcsolatban.

Mivel az I áram nemcsak a hőmérsékletnek, hanem az időnek is függvénye, az $I(T)$ görbék maximumai nagyobb fűtési sebességek esetén magasabb hőmérsékletek felé tolódnak el, és egyre erősebbek lesznek. Eszerint tehát ilyen görbék felvételéhez célszerű nagy fűtési sebességeket használni. A fűtési

sebességet v_0 -val jelölve a csapdában levő töltéshordozó-koncentrációra a következő egyenlet érvényes [4.21]:

$$-\frac{1}{N_t(m)} \frac{dN_t(m)}{dt} = \frac{3}{2} \frac{v_0 T_{1/2}}{T_m(T_m - T_{1/2})}, \quad 4.75$$

ahol $N_t(m)$ az $I(t)$ görbe maximumának megfelelő csapdában levő töltéshordozó-koncentráció, v_0 a fűtési sebesség, T_m a maximális áramnak megfelelő hőmérséklet, $T_{1/2}$ a maximális áram felének megfelelő hőmérséklet a görbe kis hőmérsékletű oldalán (l. a 4.29. ábrát).

A 4.75 egyenlet alapján, a 4.73 és 4.74 egyenletek felhasználásával a csapdaszint energiájára a következő összefüggés vezethető le:

$$E_t = \frac{k\tau_0}{v_0} T_m^2 \exp\left(-\frac{E_t}{kT_m}\right). \quad 4.76$$

A maximális áram:

$$I_m = -C \left(\frac{dN_t}{dt} \right)_m. \quad 4.77$$

A csapdaszint energiájára abban az esetben, ha

$$\frac{E_t}{kT} \geq 20, \quad 4.78$$

jó közelítéssel [4.1]:

$$E_T = \frac{1,51 T_m T_{1/2}}{T_m - T_{1/2}}. \quad 4.79$$

A 4.79 egyenletből T_m és $T_{1/2}$ ismeretében az E_t csapdaszint-energia, a 4.76 egyenletből pedig a csapdában levő töltéshordozók τ élettartama meghatározható.

A tényleges mérést a következő lépésekben végzik.

1. A mintát lehűtik a cseppfolyós nitrogén hőmérsékletére, és ott feszültséget adnak rá. A csapdában levő töltéshordozó-koncentráció növelésére a mintát látható vagy ultraibolya fénnel, esetleg röntgensugarakkal besugározzák. Besugárzás közben a minta feszültség alatt van.

2. Állandó feszültségen a mintát adott, gyors (6...10 °C/perc) fűtési programmal melegítik, és regisztrálják a mintán áthaladó áramot a hőmérséklet függvényében. Minthogy ilyen gyors fűtést nehéz pontosan linearizálni, célszerűbb a 4.1. pontban leírt koordinátaíró módszerrel használni.

A fent ismertetett módszerrel a piroelektromos hatás is mérhető. A szilárd anyagok jelentős részében, így sok polimerben is, szilárd állapotban külső elektromos tér nélkül is makroszkópos polarizáció alakulhat ki. Ez általában közvetlenül nem mérhető, mert a polarizáció hatását az anyagban levő szabad töltések hatása elfedi. Ha azonban a minta hőmérsékletét változtatjuk, akkor a mintára kapcsolt elektrométerrel a polarizáció megváltozása miatt feszültség mérhető. A piroelektromos feszültség a hőmér-

séklet megváltozásának sebességével arányos:

$$V(\text{piro}) \sim \frac{dT}{dt}.$$

Ezért a piroelektromos feszültséget úgy mérik, hogy a mintát infravörös vagy látható fehér fénnel periodikusan megvilágítják, és a kapott változó feszültséget erősítés után oszcilloszkóppal vizsgálják [4.22].

4.6. A FOTOVEZETÉS ÉS A SUGÁRZÁSSAL INDUKÁLT VEZETÉS MÉRÉSE

A fotovezetés jelenségét már a múlt században felfedezték. A szervesetlen alapanyagú félvezetők fotovezetését igen alaposan megvizsgálták, és sok hasznos ipari alkalmazás született. A fényelemeket és a fotovezetőket ma a sokszorosító technikában (xerográfia), a televízió-technikában (vidikon TV felvevő kamerák) és újabban a számítógéptechnikában használják. A szerves anyagok fotovezetését is tanulmányozták, de ezek ipari felhasználására eddig még nem került sor.

A műanyagok fotovezetését eddig csak kevésbé vizsgálták, a kutatók érdeklődése elsősorban a szerves molekulakristályok, a biológiai érdekes-gű polimerek és a szerves színezékanyagok felé fordult [4.23].

A fotovezetés mérésére három alapmódszer van: az egyenáramú, a váltakozó áramú és az impulzusos módszer. Az egyenáramú módszer lényege az, hogy a műanyag fóliát átlátszó elektródon át megvilágítják, és mérik az anyagon állandó feszültség hatására átfolyó áramot. Elektródként üveglemezre vákuumporlasztással felvitt vékony, átlátszó fémréteg használható. A fény bekapcsolásakor a mintán áthaladó áram növekszik, majd egyensúlyi értéket vesz fel, kikapcsolásakor bizonyos idő múlva az egyensúlyi sötétáram áll vissza. A fény hullámhosszának és intenzitásának változtatásával, valamint a hőmérsékletfüggés mérésével a fotovezetés főbb paraméterei meghatározhatók.

A váltakozó áramú módszer lényege az, hogy a mintára eső fényt forgó-szektorral szagatják, és a kapott váltakozó fotoáramot erősítik. A váltakozó áramú módszer technikailag egyszerűbb, mint az egyenáramú, mert a váltakozó fotoáramot kisebb zajszinttel lehet erősíteni.

A váltakozó áramú technika különleges formája a *Bergman*-kondenzátor-módszer [4.24]. Ezt szerves színezékanyagok fotovezetésének mérésére széles körben használják [4.25]. A módszer lényege az, hogy a mintát szagatott monokromatikus fénnel, átlátszó fémelektrodon át világítják meg. A fényabszorpció exponenciális volta miatt a mintában keltett töltéshordozó-koncentráció a fénysugár irányában exponenciálisan csökken. Ez a koncentrációgradiens a minta által alkotott kondenzátor fegyverzetei között feszültséget okoz; ez a feszültség természetesen a megvilágítás periódusa szerint váltakozik. Színezékanyagok esetén a kapott feszültség nagyságrendje 0,01...0,1 mV, 1 mW beeső fényteljesítményre; ez a feszültség egyszerű váltakozó áramú erősítővel kényelmesen felerősíthető és mérhető.

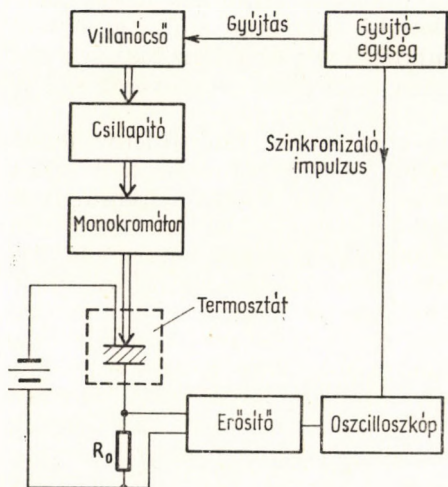
Az impulzusos módszert elsősorban töltéshordozók mozgékonyságának mérésére használják [4.26]. Lényege az, hogy a minta egyik felületét rövid ($1 \mu\text{s}$) fényimpulzusokkal megvilágítják és oszcilloszkópon regisztrálják a mintán áthaladó áramimpulzust. A fény hullámhosszát úgy választják meg, hogy a mintára adott fényimpulzus a megvilágított elektród közelében a minta vastagságához képest vékony rétegben elnyelődjék. Így a megvilágított elektród közelében elektronokból, ill. lyukakból álló töltéshordozó-csomag képződik aszerint, hogy a megvilágított elektród negatív vagy pozitív. A feszültség hatására ez a töltéshordozó-csomag áthalad a mintán és áramimpulzust okoz. Az áramimpulzus hossza a töltéshordozó-csomag mozgási idejével arányos. A mozgékonyság:

$$\mu = \frac{d^2}{V_0 t_0},$$

ahol V_0 a mintára adott feszültség, voltban; d a minta vastagsága, cm; t_0 a mért áramimpulzus időtartama, s.

A fényimpulzusos módszer tértöltéssel korlátozott vezetés vizsgálatára is alkalmas. Ilyenkor olyan elektródot használnak, amely megvilágítva ohmikussá tehető, azaz elektronokból vagy lyukakból álló töltéshordozó-csomagot injektál a mintába. A töltéshordozó-csomag mozgása ebben az esetben is áramimpulzust okoz, amely katódsugár-oszcilloszkóppal jól mérhető.

A 4.30. ábrán fotovezetés mérésére alkalmas berendezés vázlatát látjuk. A fényforrásból kalibrált csillapítón és monokromátoron (vagy interferenciaszűrőn) keresztül jut a fény a mintára. A fény szükség szerint forgósze-



4.30. ábra. Berendezés fotovezetés mérésére

torral szaggatható. A mintára állandó feszültséget adva, az átfolyó áram az R_0 ellenálláson feszültségesést okoz, amely erősítés után mérhető. Ha a forgószekektoros, váltakozó áramú mérési módot választjuk, akkor a sötétáramszint nem jelenik meg, a váltakozó áramú erősítő csak a fotoáramot méri. Egyenáramú méréskor a bekapcsolás után kialakuló áramgörbét egyenáramú erősítés után impulzus-oszcilloszkóppal regisztrálhatjuk. Ilyen esetben az oszcilloszkópot fényforrás (villanócső) gyűjtőimpulzusai-val szinkronizáljuk. A mintát a fotovezetés hőmérsékletfüggésének mérésére termosztátba kell helyezni.

Műanyagok fotovezetésének mérésekor a legnagyobb nehézséget a minta tisztítása okozza. A fotovezetés ugyanis igen érzékenyen függ a mintában levő szennyeződésektől. Molekulakristályok esetén a tisztítás

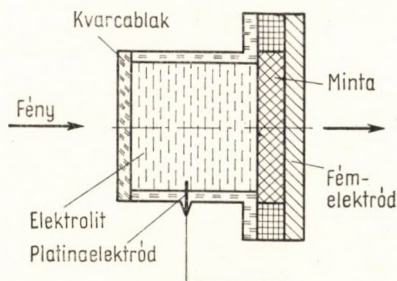
többszöri átkristályosítással, zónaömllesztéssel megoldható. Műanyagok azonban rendszerint igen nehezen tisztíthatók, ezért gyakorlatilag sohasem lehetünk biztosak abban, hogy a kapott fotovezetés az alappolimer tulajdonsága-e és nem-e a szennyeződéseké.

ELEKTRÓDOK

Fotovezetés méréséhez rendszerint vékony műanyagréteget használnak, amelyet vákuumporlasztással vagy oldatból, öntéssel visznek fel egy hordozó felületre. Az anyagot vákuumban vagy legfeljebb atmoszférában kell tartani, és a gázmaradéktól gondosan meg kell tisztítani, mert egyes gázok (pl. oxigén) erősen hatnak a fotovezetésre. Egy szokásos elektródelrendezés szerint mindkét elektródot vákuumporlasztással az üveglemez felületére viszik fel, és a mintát erre a rácsszerű elektródszerkezetre öntik vagy porlasztják. A mintát az üveg oldaláról megvilágítják, és az elektródok között folyó (felületi) fotoáramot mérik [4.27].

A másik lehetőség a szendvics-elrendezés. Ebben az esetben a mintát fém elektródra viszik fel vákuumporlasztással vagy öntéssel, majd a minta szabad felületét üveglemezre porlasztott vékony, átlátszó fém elektróddal hozzák kapcsolatba. A megvilágítást a vékony, átlátszó fém elektródon át végzik. Ez a módszer természetesen csak abban a hullámhossz-tartományban használható, ahol az elektród fényáteresztő [4.28].

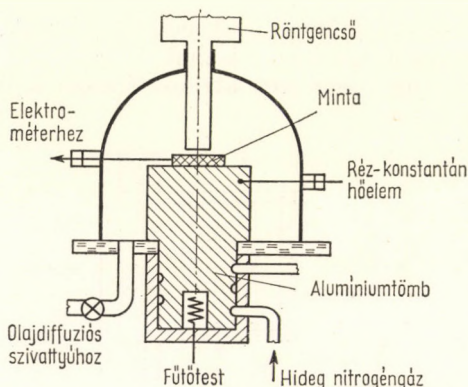
A fotovezetés méréséhez elektrolitoldatból készített elektródok is használhatók. Ilyen esetben a minta egyik vagy mindkét határfelülete folyadékkal érintkezik [4.28]. Ezzel a módszerrel fénybesugárással ohmikussá tehető elektródok is készíthetők. A 4.31. ábrán olyan mintatartó vázlatát látjuk, amelynek egyik elektródja folyadék, a másik pedig fém (nem ohmikus). Az elektrolitot tartalmazó cella kvarc üveg ablakán át világítják meg a mintát az elektrolitoldaton keresztül. A minta ellentétes oldalára vákuumporlasztással vagy festéssel fém elektródot visznek fel. Az elektrolitoldathoz platina elektróddal csatlakoznak. Ha a folyadékelektrod fénybesugárással ohmikussá tehető, akkor a cella hosszúságát úgy kell megválasztani, hogy a fény gyakorlatilag teljesen az oldatban nyelődjön el; így csak az oldatból a szilárd műanyagba injektált töltéshordozóktól származó áramot mérjük. Ha az oldatelektrod nem ohmikus, akkor csak vékony réteget használnak, hogy a fény az oldatban csak kevésbé nyelődjön el. A fém elektród helyett minden nehézség nélkül második elektrolitcella is elhelyezhető (POPE – KALLMANN [4.29]).



4.31. ábra. Folyadékelektrod fotovezetés méréséhez; [4.28]

A SUGÁRZÁSSAL INDUKÁLT VEZETÉS MÉRÉSE

Műanyagok besugárzásakor közvetlen ionizációval ionok és elektronok keletkeznek. A sugárzás energiájának nagy része azonban nem ionizációra, hanem gerjesztésekre fordítódik. Besugárzáskor tehát a szilárd anyagban nagy excitonkoncentráció is keletkezik, amely a 2. fejezetben ismertetett

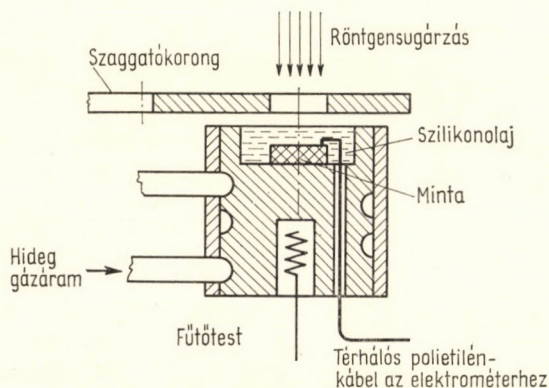


4.32. ábra. Sugárzással indukált vezetőképesség-mérés vákuumban; [4.31]

A 4.32. ábrán sugárzással indukált vezetőképesség mérésére alkalmas berendezés vázlatra látható. A minta vákuumban (10^{-5} Hgmm) üvegharang alatt van termosztálható alumíniumtömbön. A tömb epoxigyantás ragasztással illeszkedik a vákuumrendszerhez; a vákuumon kívül levő részét fűtőtesttel és hideg nitrogénárammal lehet termosztálni. A minta felső felületére vákuumporlasztással vékony ($1...5 \mu\text{m}$) alumíniumréteget vittünk fel. A besugárzást a szerző által épített mérőberendezésben orvosi terápiás röntgenszó szolgáltatja. A cső maximálisan 60 kV-os gyorsító feszültséggel és 10 mA árammal működik, a minta helyén elérhető maximális dózisteljesítmény 30 Mrad/óra. A sugárzás pillanatszerűen megindítható és kikapcsolható, így a sugárzással indukált áram egyensúlyának beállási folyamata automatikusan regisztrálható. A berendezés többi része a 4.3. ábrán közölttel egyezik meg. Ezzel a technikával vettük fel az 1.10. ábrán látható polikaprolaktámra vonatkozó görbéket. A berendezéssel -100°C és $+100^\circ\text{C}$ között lehet mérni koordinátaíros módszerrel. Lineáris hőmérsékletprogramozásra is van lehetőség.

A 4.33. ábrán szaggatott röntgensugárzással működő váltakozó áramú berendezés elrendezését látjuk. Ehhez a méréshez nagyobb teljesítményű (60 kV, 25 mA) röntgensóvet használtunk, a maximális dózisteljesítmény 100 Mrad/h volt. A cső berilliumablakos, a röntgensugárzás vékony ólomlemezsel borított szaggatókorongon keresztül jut a mintára. A minta ebben az esetben nincs vákuumban; az ionizált levegő zavaró hatását úgy küszöböltük ki, hogy a mintát szilikonolajba merítettük. A minta termoszt-

tálását az alumíniumtömb fűtésével és nitrogéngázzal való hűtésével biztosítottuk. A felső elektród ebben az esetben is vákuumporlasztással felvitt alumínium, a csatlakozást azonban a tömbön át alulról vezettük be, így az elektrométer zavarra érzékeny „meleg” pontja sehol sincs közvetlen sugárzásnak kitéve, és így az ionizált levegőből nem töltődhet fel. A „meleg” elektród elvezetéséhez a Műanyagipari Kutató Intézet *Van de Graaf*-gene-



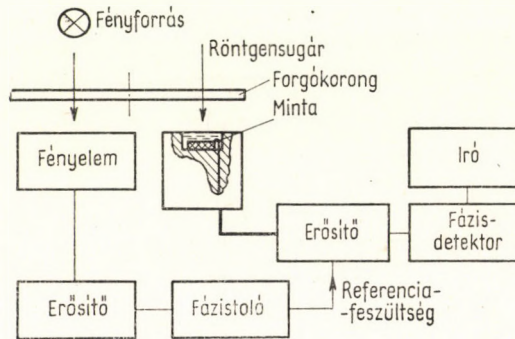
4.33. ábra. Sugárzással indukált vezetőképesség-mérés szaggatott röntgensugárzással; [4.31]

rátorával gyorsított elektronsugárzással térhálósított polietilén kábelt használtunk. A térhálósított polietilén $+150\text{ }^{\circ}\text{C}$ hőmérsékletig használható [4.30].

A röntgensugár szaggatását mechanikusan forgatott koronggal oldottuk meg, a szaggatott fotoáramot széles sávú erősítővel erősítettük, és oszcilloszkóppal, ill. csővoltmérővel mértük. A váltakozó áramú módszer nagy előnye, hogy nagyobb dózisteljesítményeknél a minta nem melegszik annyira fel, mint az egyenáramú módszer esetén, ezért nagy dózisteljesítményekig elmehetünk. A szerző ezzel a váltakozó áramú sugárzással indukált vezetőképesség-mérési technikával megvizsgálta N-vinil-szukcin-imid sugárzásos szilárd fázisú polimerizációja közben az indukált vezetőképesség-változást [4.31]. A váltakozó áramú technika ilyen esetben nagyon előnyös, mert a vezetőképesség mérését nagy csúcsdózis-teljesítménnyel lehet végezni anélkül, hogy közben a minta számottevő összdózist kapjon. A forgó szektort megállítva ezután a polimerizációt tartós besugárzással tovább lehet vinni, majd újra megmérni az indukált vezetőképességet a forgó szektor megindításával.

A váltakozó áramú sugárzással indukált vezetőképesség-mérés érzékenységi szintje fázisdetektorral erősen növelhető. Ehhez az szükséges, hogy a fázisdetektor a röntgensugárzás szaggatásával együttfutó referenciajelet kapjon. Ilyen megoldást láthatunk a 4.34. ábrán. A minta termosztálható réztömbön van, a röntgensugárzás irányába eső elektródját szilikonolaj- vagy szilikonszír-réteg borítja. A kapott váltakozó áramú jelet kisfrekven-

ciás erősítés után fázisdetektorra visszük. A fázisdetektor referenciajelét a forgókoronggal szaggatott fényjelekkel egyszerű fényelemmel kapott váltakozó áram adja, megfelelő erősítés után. A sugárzással indukált jel erősítésének effektív sávzélességét így a fázisdetektor időállandója szabja meg. A referenciajel helyes fázisának beállítására RC-tagokból álló fázistolót használunk. A fázisdetektorral elérhető jel/zaj arány 1 s időállandó esetén



4.34. ábra. Váltakozó áramú berendezés sugárzással indukált vezetőképesség mérésére; [4.33]

kb. két nagyságrenddel nagyobb, mint egyszerű erősítővel. Ez a technika természetesen nemcsak sugárzással indukált vezetés, hanem fotovezetés mérésére is használható.

A bevezetésben említettük, hogy a sugárzás nemcsak a műanyagok egyen-súlyi vezetésére, hanem lassú dielektromos polarizációjára is hat. Ennek vizsgálatára a fent ismertetett egyenáramú módszer minden további nélkül alkalmas. A lassú polarizáció mérését sugárzás alatt is a feszültség rákapcsolása után kialakuló áramgörbe regisztrálásával végezhetjük el. Az 1.12. ábrán látható görbék így készültek: a sugárzással és sugárzás nélkül felvett görbék láthatóan erősen különböznek.

Ha a 4.34. ábrán közölt kapcsolásban a mintára nem egyenáramot, hanem kismeghajtású váltakozó áramot adunk, és a fázisdetektort ezzel a váltakozó árammal szinkronizáljuk, a foto-dielektromos hatás mérésére nyílik lehetőség. A 4.2. pontban közölt diszkusszió szerint ugyanis a fázis megfelelő beállításával a dielektromos tényező valós összetevőjével arányos kapacitív áram a váltakozó áramú vezetőképességgel arányos rezisztív áramtól külön-választható. A sugárzás hatására általában mindkét összetevő változik, a rezisztív összetevő a sugárzással indukált vezetőképesség miatt, a kapacitív összetevő pedig a sugárzással keltett ionok polarizációs hatása miatt. Ezek a változások a 4.34. ábrán közölt kapcsolással általában nehézség nélkül vizsgálhatók.

IRODALOM

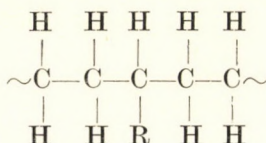
- [4.1] GUTMAN, F. — LYONS, L. E.: Organic Semiconductors. Wiley, New York, 1967.
- [4.2] KISBÉNYI M.—HEDVIG P.: Műanyag és gumi. **6.** (1) 7. (1969)
- [4.3] HEDVIG P.—ZENTAI GY.: Kémiai szerkezetkutatás rádióhullámokkal. Műszaki Kiadó, Budapest, 1966.
- [4.4] HEDVIG P.—KISBÉNYI M.: Előadás a Magyar Kémikusok Egyesülete Jósfafőn tartott PVC kollokviumán, 1968. Műanyag és gumi. s. a.
- [4.5] HUGGINS, C. M.—SHARBOUGH, A. H.: J. Chem. Phys. **38.** 393. (1963).
- [4.6] HARTSHORN, L.—WARD, W. H.: J. Inst. Elec. Engrs. **79.** 597. (1936). Tesla BM 409 típusú Q-mérő leírása.
- [4.7] ALMÁSSY GY.: Mikrohullámú tápvonalak és üregrezonátorok szerkesztése. Műszaki Kiadó, Bp., 1967.
- [4.8] McCRUM, N. G.—READ, B. E.—WILLIAMS, G.: Anelastic and Dielectric Effects in Polymeric Solids. J. Wiley, London, 1967.
- [4.9] VON HIPPEL, A. R.: Dielectric Materials and Applications. J. Wiley, New York, 1954.
- [4.10] DAKIN, T. W.—WORKS, C. N.: J. Appl. Phys. **18.** 789. (1947).
- [4.11] HORNER, F.—TAYLOR, T. A.—DUNSMUIR, R.—LAMB, J.—JACKSON, W.: J. Instn. Electr. Engrs. (London) **93.** 53. (1946).
- [4.12] LABUDA, E. F.—CRAW, R. C.: Rev. Sci. Instr. **32.** 391. (1961).
- [4.13] DASGUPTA, S.—MOHAN, G.: Proc. Royal Soc. A **267.** 424. (1962).
- [4.14] CONGER, N. L.—ZAVODNY, A. T.—SØRENSEN, W. R.: SPE Journal. **23.** (11) 82. (1967).
- [4.15] HEDVIG P.: KFKI közl. 1955.
- [4.16] HEDVIG, P.—ZENTAI, G.: Microwave Study of Chemical Structures and Reactions. Piiffe (London)—Akadémiai Kiadó (Budapest), 1968.
- [4.17] RANBY, B.—YOSHIDA, H.: J. Polymer Sci. C. **12.** 263. (1966).
- [4.18] HEDVIG, P.—DOBÓ, J.: Proc. 2nd Symposium on Radiation Chemistry, Tihany, Hungary. Akadémiai Kiadó, Budapest, 1967., 685.
- [4.19] HEDVIG, P.: Acta Phys. Hung. **10.** 115. (1959).
- [4.20] JOHNSON, V. A.: Progress in Semiconductors. **1.** Heywood and Co. 1956.
- [4.21] GROSSWEINER, L. J.: J. Appl. Phys. **24.** 1306. (1953).
- [4.22] CHYNOWETH, A. G.: J. Appl. Phys. **27.** 78. (1956).
- [4.23] TERENIN, A.: Photoelectric properties of semiconducting organic dyes. Proc. Symposium on Electrical Conductivity in Organic Solids. (Szerk.: KALLMANN, H.—SILVER, M.). Interscience, 1961, 39.
- [4.24] Э. К. Пучейко, ДАН СССР 59. 471 (1948).
- [4.25] Э. К. Пучейко, ДАН СССР 132. 1299. (1960).
- [4.26] KEPLER, R. G.: Organic Semiconductors. (Szerk.: BROPHY, J. J.—BUTTREY, J. W.). McMillan Co., New York, 1962., 1.
- [4.27] IKONUCHI, H.—MARUYAMA, Y.—AKAMATU, H.: Bull. Chem. Soc. Japan. **34.** 1093. (1961).
- [4.28] IKONUCHI, H.—MARUYAMA, Y.—AKAMATU, H.: Symposium on Electrical Conductivity of Organic Solids. (Szerk.: KALLMANN, H.—SILVER, M.). Interscience, 1961., 69.
- [4.29] POPE, M.—KALLMANN, H.: Symposium on Electrical Conductivity of Organic Solids. Interscience. 1961., 83.
- [4.30] DOBÓ J.: Gyakorlati sugárkémia, Műszaki Kiadó, Budapest, 1967.
- [4.31] HEDVIG, P.: Proc. 2nd Tihany Symposium on Radiation Chemistry. (Szerk.: DOBÓ, J.—HEDVIG, P.). Akadémiai Kiadó, Budapest, 1967., 599.
- [4.32] HEDVIG P.: Műanyagok vizsgálata elektromos vezetőképesség-méréssel és elektronspin-rezonanciával. Előadás az MTA Műanyag szakbizottság visegrádi ülésén, 1968. A Műanyagipari Kutató Intézet közleményei. **13.** 1968.
- [4.33] HEDVIG P.: nem publikált eredmények.

5. SZIGETELŐ MŰANYAGOK

Ebben a fejezetben az elektromosiparban használt főbb szigetelő műanyagok példáján megmutatjuk, hogy az előző fejezetekben tárgyalt elméleti és kísérleti módszerek hogyan használhatók a gyakorlatban. Olyan kiragadott példákat tárgyalunk, amelyek az elektromos és elektronikus felhasználás szempontjából elsőrendű érdekességűek. A példák után az 5.6. pontban az eddig nem tárgyalt műanyagokról rövid áttekintést adunk. Itt hivatkozunk azokra a forrásokra, ahol a példák között nem említett műanyagok elektromos adatai megtalálhatók.

5.1. POLIETILÉN

A polietilén a legjobb elektromos szigetelőanyagok közé tartozik. Ismert és széles körben használt kábelszigetelő anyag. Szerkezete a következő:

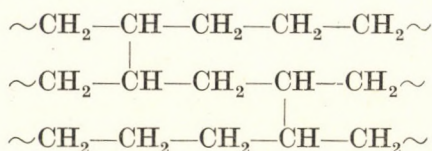


Itt R főként etil- vagy butilcsoportokból álló oldalláncot jelent. Az oldalláncok sűrűsége a polimer előállítási körülményeitől függ. A nagy nyomáson előállított polietilénben mintegy 1000 szénatomonként van egy-egy oldallánc. Az oldallánc képződésének oka a molekulák közötti láncátadási reakció, amelynek valószínűsége nagy nyomáson nagy.

Polietilént kis nyomáson is előállítanak heterogén *Ziegler-Natta*-féle katalizátorral. A *Ziegler*-polietilénben mintegy 5R oldalcsoport van 1000 szénatomonként, túlnyomórészt csak etilcsoportok. A kis nyomáson *Ziegler*-katalizátorral előállított polietilén kristályossága – és így sűrűsége is – nagyobb, mint a nagy nyomáson előállítotté. *Phillips*-típusú heterogén katalizátorral sikerült lineáris polietilént előállítani (Marlex-50) [5.1], ez gyakorlatilag nem tartalmaz oldalcsoportokat.

A polimerizációs eljárás szerint tehát három fő polietilén-típust különböztetnek meg, a nagynyomású (kis sűrűségű), a kisnyomású vagy *Ziegler*-féle (nagy sűrűségű) és a lineáris, *Phillips*-féle polietilént. Ezenkívül kémiai módszerrel vagy sugárzással térhálósított polietilént is forgalomba hoznak. Ez az anyag a polimerláncok között kialakuló keresztkötések (térháló) miatt lényegesen hőállóbb, mint a közönséges polietilén [5.2]. A térháló

polietilén szerkezete a következő:



A láncok között kialakuló térhálós kötések sűrűsége általában nem nagy, a kialakuló térháló mégis elegendő arra, hogy magas hőmérsékleten is összetartsa az anyagot. A térhálós polietilénnek ezért egyáltalában nincs olvadáspontja; a kristályos olvadáspont (105 °C) felett is megtartja alakját és mechanikai szilárdságának egy részét. A polietilén-fajták főbb jellemzői az 5.1. táblázatban találhatók meg.

5.1. táblázat

Főbb polietilén-fajták jellemzői

	Sűrűség, g/cm ³	Olvadáspont, °C	Metilcsoport 1000 szénatom	Etilcsoport 1000 szénatom	Kristályos- ság, %
Nagynyomású	0,91...0,92	105...120	21,5	14,4	64
Kisnyomású (Ziegler)	0,93...0,94	120...140	3	1	87
Lineáris (Phillips)	0,96	140	< 1,5	< 1	93

A polietilén kristályos anyag: a kereskedelmi polietilén amorf és kristályos részek keveréke. A polietilén-kristályok lemezes szerkezetűek, a lemezek szélessége kb. 1 μm, vastagságuk kb. 100 Å. A kristálylemezek méretei az anyag hőkezelésével változtathatók. Polietilénből egykristály is készíthető. A polietilén-kristályok cikcakk konfigurációjú molekulák hajtogatott csomagjaiként alakulnak ki. Van olyan elképzelés is, hogy a lineáris polietilénben nincs amorf fázis, a polimer polikristályos aggregátumokból (szferulitokból) áll [5.3].

DISZPERZIÓS TARTOMÁNYOK POLIETILÉNENBEN

A polietilénben nincsenek poláros csoportok, ezért diszperziós tartományait elsősorban mechanikai relaxációmérésekkel vizsgálják. Az 5.1. ábrán nagynyomású, kisnyomású és lineáris polietilén mechanikai relaxációs görbét szemléltetjük, FLOCKE [5.4] 1 Hz-es torziós modulus-mérései alapján. Látható, hogy mindhárom típusú polietilénben több diszperziós tartomány van.

1. A kristályos olvadáspont kisnyomású polietilénre 120...140 °C, nagynyomásúra 105...110 °C. Az anyag itt megolvad, mechanikai szilárdságát

teljesen elveszti. Térhálós polietilénben is van kristályos olvadáspont, az anyag azonban megtartja alakját és mechanikai szilárdságának egy részét.

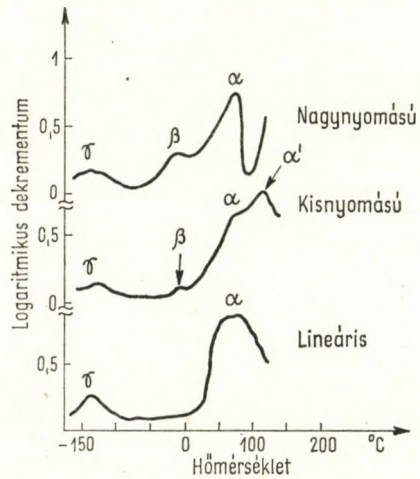
2. Az α' -relaxáció csak kisnyomású, nagy sűrűségű polietilénben észlelhető, kis frekvencián. TAKAYANAGI [5.5] szerint az α' -relaxáció a molekulák tengelymenti translációs mozgásával kapcsolatos. Az α' -diszperziós tartományban (80 °C felett) a polietilén átkristályosodik, a kristálylemezek megvastagodnak.

3. Az α -relaxáció a kis- és nagynyomású, valamint lineáris polietilénben egyaránt 70 °C körül van. MIHAJLOV és munkatársai vizsgálatai szerint [5.6] ez a diszperzió a kristályos fázis vibrációs és reorientációs mozgásaival kapcsolatos. Az α -relaxáció hőmérséklete függ a polimer oldalsó csoport-tartalmától és termikus előéletétől. Olvadáskból hirtelen lehűtött, nagy százaléokban amorf polietilénben α -relaxációs csúcs nem észlelhető [5.6].

4. A β -relaxáció főként a nagynyomású (kis sűrűségű) polimerben észlelhető kb. -10 °C-on. Megállapították (KLINE, SAUER, WOODWARD [5.7]), hogy ez a relaxáció az amorf fázisban levő oldalsó csoportok mozgásával van kapcsolatban: az oldalsó csoportok koncentrációjának csökkenésével a mechanikai relaxációs csúcs intenzitása is csökken. Lineáris polietilénben nem észlelhető β -relaxációs csúcs. Térhálós polietilénben WOLF [5.8] mérései szerint a β -relaxációs csúcs – a térhálós kötések növekedésével – magasabb hőmérsékletek felé tolódik el.

5. A γ -relaxáció a nagynyomású és kisnyomású polietilénben egyaránt -120 °C körül van. Ez a csúcs erősen függ az anyag sűrűségétől, a sűrűség növekedésével a csúcs intenzitása csökken. Ez a diszperziós tartomány – SCHATZKI [5.9] értelmezése szerint – az amorf fázisban a molekulaláncok forgattyús típusú forgásával van kapcsolatban (l. a 3.15. ábrát). A diszperzió sűrűségtől való függése azzal magyarázható, hogy a sűrűség növelésekor az amorf/kristályos részarány csökken, ami a γ -diszperzió intenzitásának csökkenését okozza.

A polietilén üvegesedési hőmérsékletének meghatározására nincs egyértelmű definíció, mert ez az anyag amorf és kristályos fázis keverékéből áll. Térfogatváltozás-mérések alapján egyes szerzők a β -relaxációs tartományt tekintik üvegesedési hőmérsékletnek (kb. -20 °C) mások a γ -relaxációs tartományt (kb. -120 °C) [5.3]. A nehézséget főként az okozza, hogy a polietilén nem állítható elő kizárólag amorf formában. Egy másik nehézség

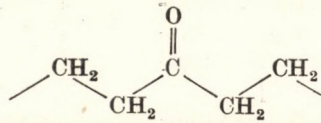


5.1. ábra. Polietilén-fajták mechanikai relaxációs spektrumai 1 Hz frekvencián; FLOCKE, valamint TURLEY és KESKULA [5.4] mérései nyomán

az, hogy a nem lineáris polietilén-fajták tulajdonképpen lineáris és elágazott láncú polimerekből képződött kopolimereknek foghatók fel, és ilyen rendszerekre üvegesedési hőmérséklet nehezen definiálható.

A POLIETILÉN DIELEKTROMOS TULAJDONSÁGAI

Mivel a polietilén teljesen apoláros, közepes frekvenciákon egyáltalában nem volna várható dielektromos diszperzió. Egészen kis frekvenciákon a polimerben befogott elektronoktól és kristallitok határfelületén kialakuló dipólussűrűségtől várható polarizáció, egészen nagy frekvenciákon pedig a deformációs rezgésektől. A gyakorlatban mégis elég jól kifejezett dielektromos veszteség-maximumok észlelhetők a mechanikai relaxáció diszperziós tartományaiiban. Ennek az az oka, hogy a valóságos polietilén mindig kissé oxidálódik, és az így keletkező poláros karbonilcsoportok dielektromos diszperziót okoznak. Az oxidált polietilén-molekulák tehát a következő szerkezetűek:



A karbonilcsoport elektromos dipólusnyomatéka 2,3 debye. Dielektromos mérések szerint, az *Onsager*-egyenlettel számolva ϵ_0 és ϵ_∞ mérése alapján REDDISH és BARRIE mérései szerint [5.10] az effektív dipólusnyomaték 2,8 debye. Ez elég jó egyezés annak feltételezéséhez, hogy közepes frekvenciákon a polietilén dielektromos diszperziója a karbonilcsoportoktól származik.

Az 5.2. ábrán különböző kristályosságú oxidált polietilén-minták dielektromos spektrumát ábrázoljuk 1 kHz frekvencián, MIHAJLOV [5.11] mérései nyomán. Az (a) görbe kisnyomású, nagy sűrűségű polietilénre vonatkozik, ennek kristályossági százaléka a legnagyobb. Látható, hogy a dielektromos spektrumban csak az α - és γ -relaxációs csúcs jelenik meg. A (b) görbe nagynyomású polietilénre vonatkozik: itt már mindhárom fő relaxációs csúcs megjelenik. A (c) görbe olyan nagynyomású mintáról készült, amelyet olvadékból a cseppfolyós nitrogén hőmérsékletére hirtelen lehűtöttek. Ennek a mintának legkisebb a kristályossági foka. Látható, hogy az α -relaxációs csúcs a kristályos fázissal, a β -csúcs pedig az amorf fázissal van kapcsolatban.

5.2. ábra. Kisnyomású (a), nagynyomású (b) és hőkezelt (c) polietilén dielektromos spektruma; MIHAJLOV [5.11] mérései alapján

A polietilén dielektromos spektruma a lassú polarizáció módszerével (l. a

4.1. pontot) 1 Hz alatti frekvenciákon is felvehető. Így elegendő adat van arra, hogy a főbb diszperziós tartományokhoz tartozó mozgások aktiválási energiáját meghatározzuk. Az 5.3. ábrán a dielektromos veszteség-maximumokhoz tartozó ν_m frekvenciák *Arrhenius*-diagramja látható, REDDISH [5.10] és MIHAJLOV [5.11] mérései alapján, az α -, β - és γ -relaxációs tartományokra. Az 1 Hz-nél nagyobb frekvenciás adatokat hídmódszerrel, az 1 Hz-nél kisebbeket pedig lassú polarizációs módszerrel mérték meg. Látható, hogy az α - és γ -relaxációs tartományban a maximális abszorpcióhoz tartozó frekvenciák (relaxációs sajátfrekvenciák) elég jó közelítéssel egyenest adnak. A 3. fejezetben közölt elméletek szerint a ν_m az átlagos relaxációs idővel van kapcsolatban:

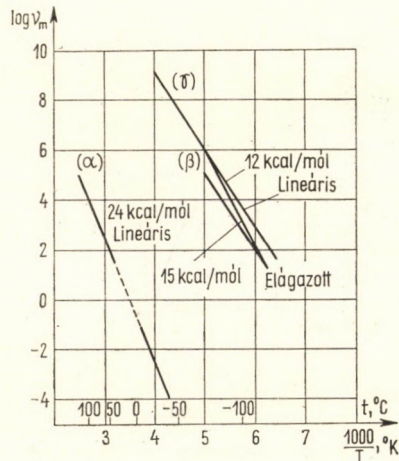
$$\nu_m = \frac{1}{\langle \tau \rangle} = \nu_0 \exp \frac{E_0}{kT},$$

ahol E_0 az adott mozgásformához tartozó aktiválási energia. Az α -relaxációs tartomány aktiválási energiája az 5.3. ábra alapján $E_0 = 24$ kcal/mól (1,1 eV). Mechanikai relaxációmérésekből is ezt az aktiválási energiát kapták, bár a mechanikai veszteség-csúcsok nem esnek egybe a dielektromos csúcsokkal, hanem a nagyobb hőmérsékletek felé tolódnak el [5.3].

A β -relaxációs tartományban az aktiválási energia valamivel kisebb, mint az α -tartományban, a mérési pontok erősebben szórnak.

A γ -relaxációs tartományban az aktiválási energia 12...15 kcal/mól. Ez a 3. fejezetben ismertetett forgattyú-típusú forgások aktiválási energiájával jól egyezik. A forgattyú-mozgás entalpiája ugyanis két részből tevődik össze: a buténcsoport szférikus rotációs gátjából (7,5 kcal/mól) és a környezettel való *van der Waals*-köölcsönhatásból. A *van der Waals*-köölcsönhatás aktiválási entalpiája – a parafinok viszkózus folyási tulajdonsága alapján – 5...6 kcal/mól-ra tehető. A forgattyús mechanizmus alapján számított aktiválási energia tehát 13...14 kcal/mól, ami jól egyezik a mért értékkel (SCHATZKI [5.12]).

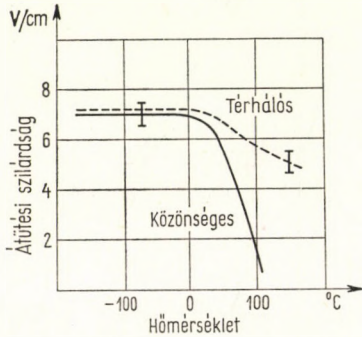
Az itt közölt eredményekből látható, hogy a dielektromos relaxációmérések még apoláros műanyagok esetén is igen jól használhatók a diszperziós tartományok vizsgálatára. A mechanikai relaxációmérésekkel szemben nagy előnyt jelent az, hogy igen széles frekvenciatartományt lehet átfogni, és így az egyes átmenetekhez tartozó mozgásformák aktiválási energiája kielégítő pontossággal meghatározható.



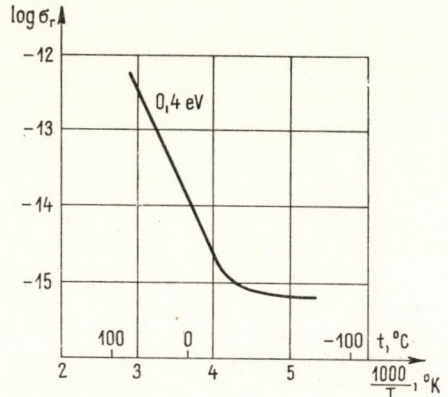
5.3. ábra. Polietilén relaxációs sajátfrekvenciáinak hőmérsékletfüggése az α -, β - és γ -diszperziós tartományokban; REDDISH és BARRIE [5.10], MIHAJLOV, KABIN és KRILOVA [5.6], valamint SCHATZKI [5.12] alapján

A POLIETILÉN ÁTÜTÉSI SZILÁRDSÁGA

A polietilén igen jó nagyfeszültségű szigetelőanyag; átütési tulajdonságait igen alaposan megvizsgálták [5.13]. Az 5.4. ábrán példaképpen az átütési szilárdság hőmérsékletfüggésének menetét ábrázoljuk közönséges és térhálós polietilénre [5.13]. Különböző eredetű és kristályosságú közönséges polietilén-minták átütési szilárdsága a görbén jelzett tartományon belül



5.4. ábra. Közönséges és térhálós polietilén elektromos átütési szilárdságának hőmérsékletfüggése; [5.13] és [5.14]



5.5. ábra. Nagynyomású polietilén sugárzással indukált vezetőképességének hőmérsékletfüggése; [5.15]

van [5.14]. Az átütési szilárdság csökkenését 50 °C felett a hibahelyek koncentrációjának növekedésével magyarázzák. Sűrűségmérésekből és fajhőmérésekkel megállapították, hogy a polietilén kristályossági foka 50 °C felett a hőmérséklet növelésekor erősen csökken.

Az átütési szilárdságnak ezzel párhuzamos, erőteljes csökkenését a kristályos/amorf százalékarány csökkenésével járó hibahely koncentráció növekedésnek tulajdonítják. A térhálós polietilén a nagyobb hőmérsékletek tartományában lényegesen jobbnak mutatkozik, mint a közönséges.

SUGÁRZÁSSAL INDUKÁLT VEZETÉS POLIETILÉNBEN

Nagyenergiájú sugárzás (röntgen, gamma, elektron, neutron) hatására a polietilén vezetőképessége erősen növekszik. A besugárzás megszüntetése után a vezetőképesség gyakorlatilag az eredeti szintre áll be. Tartós besugárzás esetén levegő jelenlétében a polietilén oxidálódik, és így dielektromos vesztesége nő. Oxigén kizárásával besugárzott polietilénben térhálósodás jön létre, ez az elektromos tulajdonságokat lényegében nem változtatja meg, a mechanikai tulajdonságokat javítja.

Az 5.5. ábrán röntgensugárzással indukált vezetőképesség hőmérsékletfüggését szemléltetjük ARRHENIUS ábrázolásában [5.15]. A besugárzást 1

Mrad/h dózisteljesítménnyel vákuumban végeztük a 4.32. ábrán látható berendezéssel. Az indukált vezetőképességre, láthatóan, csak $-20\text{ }^{\circ}\text{C}$ hőmérséklet felett érvényes az *Arrhenius*-összefüggés, a β -relaxációs tartomány alatt az indukált vezetőképesség már nem függ a hőmérséklettől.

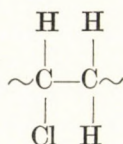
Tartós besugárzás után a sugárzással indukált vezetőképesség csökken (YAHAGI és DANNÓ [5.16]). Ez a jelenség a 2. fejezetben a polikaprolaktám példáján tárgyalhatóhoz hasonló. Valószínűleg ebben az esetben is a tartós besugárzással keltett szabadgyök-koncentráció hatásáról van szó; a szabadgyökök elektronakceptoroként hatnak.

A polietilénhez hasonlóan a polipropilén és a poli(izo-butilén), valamint egyes kopolimerek, pl. etilén-propilén dielektromos relaxációs tulajdonságait is megvizsgálták [5.3].

5.2. POLI(VINIL-KLORID)

A poli(vinil-klorid) a legáltalánosabban használt elektromos szigetelőanyag. Bár elektromos jellemzői nem olyan kedvezőek, mint a polietiléné vagy polipropiléné, olcsó ára, könnyű feldolgozhatósága miatt a kisméretű tartományban igen jól bevált.

A poli(vinil-klorid) szerkezete a következő:



Előállítás körülményeitől függően, különböző térbeli szerkezetű molekulák nagyrészt amorf keveréke. Az általánosan használt poli(vinil-klorid)ot szabadgyökös polimerizációval állítják elő $40 - 50\text{ }^{\circ}\text{C}$ hőmérsékleten. Az ilyen polimerben mintegy 65% szindiotaktikus rész van, üvegesedési hőmérséklete $68 \dots 75\text{ }^{\circ}\text{C}$, olvadáspontja kb. $155\text{ }^{\circ}\text{C}$. A polimerizáció hőmérsékletének csökkenésével a szindiotaktikus rész százalékaránya nő, az üvegesedési hőmérséklet magasabbra ($+100\text{ }^{\circ}\text{C}$) tolódik el.

A poli(vinil-klorid) tiszta állapotban nem dolgozható fel, adalékanyagként csúsztatót (pl. ólom-sztearát) és stabilizátort (tribázikus ólom-szulfát) adnak hozzá. Ezekkel kemény PVC-lemezek készíthetők. Az elektromosiparban elsősorban a lágyított PVC-t használják. A lágyító (pl. dioktil-ftalát) hozzáadásával a polimer üvegesedési hőmérséklete $+80\text{ }^{\circ}\text{C}$ -ról $-20\text{ }^{\circ}\text{C}$ -ra tolható el. A lágyított PVC ezért szobahőmérsékleten hajlékony plasztikus állapotú.

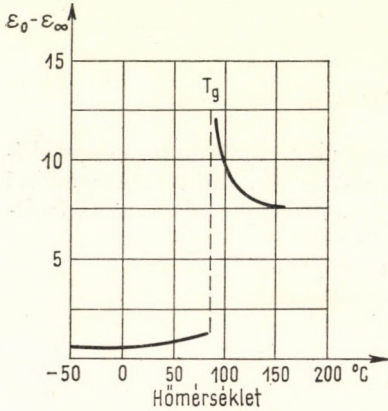
Mechanikai relaxációmérésekkel a kemény PVC-ben két fő diszperziós tartomány különböztethető meg [5.17]. Az α -relaxációs tartomány a polimer üvegesedési hőmérséklete ($78\text{ }^{\circ}\text{C}$), a β -relaxációs tartomány $-20\text{ }^{\circ}\text{C}$ közelében van. Ezek a diszperziós tartományok a dielektromos spektrumban is erősen jelentkeznek, mert a C-Cl-kötés dipólusnyomatéka nagy (1,8 debye).

DIELEKTROMOS DISZPERZIÓ KEMÉNY PVC-BEN

A kemény PVC üvegesedési hőmérsékletén a mérések szerint (REDDISH [5.18]) nemcsak a dinamikus dielektromos tényező változik, hanem a sztatikus is. A komplex dielektromos tényező valós részének teljes változása a dielektromos spektrumban:

$$\Delta\varepsilon' = \varepsilon_0 - \varepsilon_\infty,$$

ahol ε_0 a sztatikus, ε_∞ a végtelen frekvenciára extrapolált dielektromos tényező. $\varepsilon_0 - \varepsilon_\infty$ az üvegesedési hőmérséklet közelében az 5.6. ábra szerint



5.6. ábra. Poli(vinil-klorid) sztatikus dielektromos tényezőjének hőmérsékletfüggése a T_g -tartományban; ISHIDA [5.19] és REDDISH [5.18] adatai alapján

ugrásszerűen változik (ISHIDA [5.19]). Ez a változás REDDISH [5.18] szerint a PVC szerkezetének különleges rendezett → rendezetlen átmenetével kapcsolatos. A PVC ugyanis olyan szerkezetű, hogy a láncban levő erősen poláros C–Cl-kötések egymással ellentétesen helyezkednek el. A szomszédos láncban levő C–Cl dipólusok így közömbösítik egymást. A szindiotaktikus fázisban ez mindenesetre így van, a feltevések szerint az üvegesedési hőmérséklet alatt az amorf rész szerkezete is ilyen. Ez a szerkezet az antiferromágneses anyagokéhoz hasonló, ezért antiferroelektromos szerkezetnek nevezik. Az \mathcal{E} külső elektromos tér jelenlétében a rendszer entrópiája FRÖHLICH [5.20] szerint a következő:

$$S = S_0 + \frac{d\varepsilon_0}{dT} \frac{\mathcal{E}^2}{8\pi}, \quad 5.1$$

ahol S_0 az elektromos tér nélküli entrópia, ε_0 a sztatikus dielektromos tényező, \mathcal{E} az elektromos térerősség.

A T_g üvegesedési hőmérséklet alatt a külső tér a rendezett (antiferroelektromos) szerkezetet rendezetlenné igyekszik tenni, ebben a tartományban $S < S_0$, azaz:

$$\frac{d\varepsilon_0}{dT} < 0.$$

A T_g feletti tartományban a hőenergia már megzavarta az antiferroelektromos szerkezetet, itt $S < S_0$, azaz:

$$\frac{d\varepsilon_0}{dT} > 0.$$

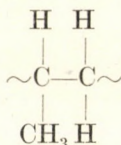
T_g tehát a PVC esetében rendezett → rendezetlen átmenetet jelent, T_g tulajdonképpen elektromos Curie-féle hőmérséklet.

Az 5.7. ábrán REDDISH mérései alapján [5.18] görbesereget szemléltetünk a dielektromos tényező valós részének hőmérsékletfüggésére, az üvegesedési hőmérséklet közelében, különböző frekvenciákon mérve. Látható, hogy az $\epsilon'(v)$ diszperziós görbék amplitúdója a frekvencia csökkenésével erősen nő. A diszperziós görbék amplitúdóját $\epsilon_0 - \epsilon_\infty$ szabja meg. A ferroelektromos Curie-törvény erre az esetre:

$$\epsilon_0 - \epsilon_\infty = 1 + \frac{3T_C}{T - T_C}, \quad 5.2$$

ahol a Curie-hőmérséklet a kísérletek alapján $T_C = 77^\circ\text{C}$, ez megegyezik a kemény PVC üvegesedési hőmérsékletével. A T_C Curie-hőmérsékleten a diszperziós görbék amplitúdója, $\Delta\epsilon'$ tehát elméletileg végtelenné válik.

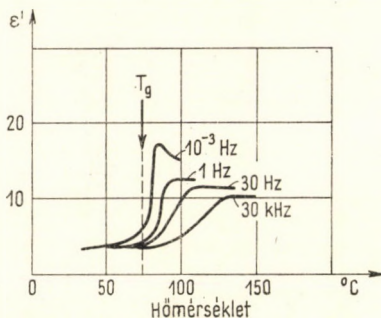
A PVC viszonylag magas üvegesedési hőmérséklete tehát a C—Cl-kötések dipólus—dipólus kölcsönhatásának következménye. A polipropilén:



üvegesedési hőmérséklete -35°C , bár a CH_3 -csoport *van der Waals*-sugara közel azonos a Cl-atoméval (1,8 Å). Ha csak a láncok mozgási lehetőségeit tekintjük, nem volna érthető, hogy miért nincs a PVC üvegesedési hőmérséklete -35°C közelében. A különbség a C—Cl-kötések közötti erős dipólus—dipólus kölcsönhatással magyarázható, amely antiferroelektromos szerkezet kialakulásához vezet.

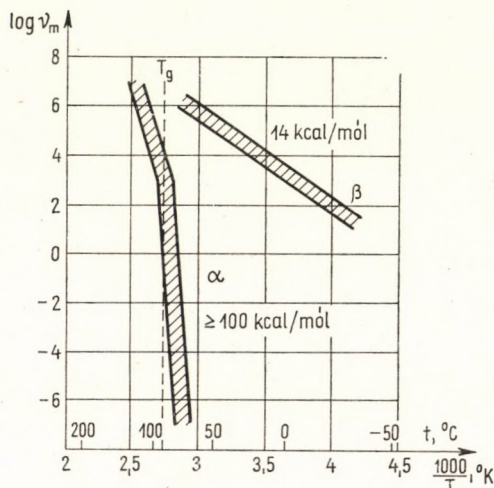
A sztatikus dielektromos tényező ugrásszerű változása miatt a PVC α -relaxációs tartományára nem érvényes a frekvencia—hőmérséklet szuperpozíció elve: a különböző hőmérsékleten felvett dielektromos spektrumok nem hozhatók egyszerű eltolással fedésbe. Az 5.8. ábrán a dielektromos veszteség-maximumokhoz tartozó relaxációs sajátfrekvenciák (az átlagos relaxációs idők reciproka) hőmérsékletfüggésének menetét ábrázoljuk különböző szerzők mérési adatainak egyesítése alapján [5.21]. A sávozott tartományok a különböző mérési módszerekkel elért eredmények szórását jelzik. A mechanikai relaxációs mérések eredményei is ezekbe a tartományokba esnek.

Látható, hogy a β -relaxációs tartományban (T_{gg} -típusú átmenet) az Arrhenius-egyenlet jól teljesül, az aktiválási energia 14 kcal/mól. Az α -relaxációs tartományban az Arrhenius-görbén az üvegesedési hőmérséklet közelében törés van. Mindkét egyenes szakaszhoz tartozó aktiválási energia igen nagy. Mivel azonban az α -relaxáció antiferroelektromos rendezett \rightarrow



5.7. ábra. Dielektromos relaxáció kemény poli(vinil-klorid) ban, a T_g -tartományban, kis frekvencián; REDDISH [5.18] után

rendezetlen átmenetbe tartozik, a $\nu_m(T)$ görbékéből kapott aktiválási energia csak látszólagos. Nem egy adott szubmolekula mozgásának felszabadulásáról van szó, hanem több molekulára kiterjedő egységek, ferroelektromos domének mozgásáról. Az üvegesedési hőmérséklet felülről, a rendezetlen állapotból közelítve meg, egyre erősebbé válik a dipólus – dipólus kölcsönhatás, egyre nagyobb ferroelektromos domének alakulnak ki. Ez az oka annak, hogy a látszólagos aktiválási energia az α -diszperziós tartományban a 100 kcal/mól értéket is meghaladja.



5.8. ábra. Poli(vinil-klorid) relaxációs saját-frekvenciáinak hőmérsékletfüggése az α - és β -diszperziós tartományban; több szerző [5.21] eredményeinek felhasználásával szerkesztett diagram

tevései szerint ilyen szegmensek (dipóluscsoportok) torziós mozgása okozza. Az ilyen típusú relaxációt dipóluscsoport-relaxációnak nevezik (MIHAJLOV [5.23]). A fentiek alapján ilyen típusú relaxáció minden olyan polimerben várható, amelyben aszimmetrikus poláros kötés van.

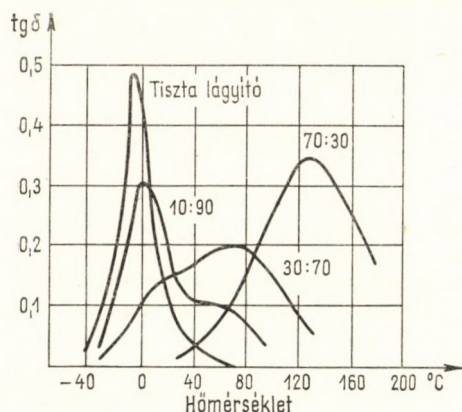
DISZPERZIÓS TARTOMÁNYOK LÁGYÍTOTT PVC-BEN

Lágyító hozzáadásával a PVC üvegesedési hőmérséklete (α -relaxációs tartomány) alacsonyabbra tolódik el. Az eltolódás mértéke a lágyító kémiai szerkezetétől és koncentrációjától függ. A T_g tartomány eltolódása dielektromos módszerrel igen jól követhető. A 4. fejezetben leírt automatikus módszerrel a hőmérséklet függvényében a T_g diszperziós tartomány kényelmesen vizsgálható. A 4.13. ábrán szemléltetett 30 Hz frekvencián felvett diszperziós görbék pl. a kábeliparban használatos összetételű lágyított PVC-re vonatkoznak [5.24]. Látható, hogy az eredetileg 78 °C körül levő diszperziós tartomány -10 °C környékére tolódott el. A T_g tartomány eltolódásának mértéke a lágyító hatásosságát jellemzi. Bár a lágyítás mecha-

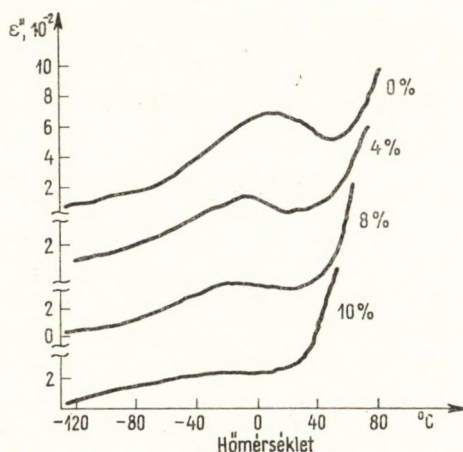
A β -relaxáció értelmezésére a 3.

fejezetben ismertett Yamafuji – Ishida-elmélet elég jól használható. Az alapfeltétel az, hogy ezt a relaxációt is nagyobb dipóluscsoportok együttes mozgása okozza; ezeket a dipóluscsoportokat a különböző konformációjú szegmensek alkotják. Infravörös spektroszkópiai elemzés szerint (SHIMANOUCI [5.22]) a PVC szindiotaktikus része főleg transzkonfigurációjú szegmensekből áll (TTTT). A (GGGG) gauche-konfigurációjú szegmensek aránya kisebb. Az izotaktikus részben TTGG-konformáció valószínűbb, mint a TGTG. A dipólusrelaxáció szempontjából az egyes konfigurációjú szegmensek mind különböző dipólusrendszereknek felelnek meg. A β -relaxációt YAMAFUJI fel-

nizmusa még nem teljesen tisztázott, lényege a fent ismertetett antiferroelektromos állapottal jól értelmezhető. A lágyító és a polimer C—Cl-dipólusai közötti elektrosztatikus kölcsönhatás ugyanis gyengíti a láncon levő dipólus—dipólus kölcsönhatást. A hőmérséklet csökkentésével tehát nem képződhetnek ferroelektromos domének, mert a láncdipólusok között a poláros vagy könnyen polarizálható lágyítómolekulák helyezkednek el. A gyakorlatban valóban a poláros lágyítók hatása bizonyult a legjobbnak, ezek viszonylag kis koncentrációban is nagy T_g -eltolódást okoznak (DARBY



5.9. ábra. Lágyító (trikrezil-foszfát) hatása a poli(vinil-klorid) dielektromos spektrumára. A görbére írt számok a polimer/lágyító arányt jelentik; WÜRSTLIN [5.26] után



5.10. ábra. Lágyító (trikrezil-foszfát) hatása a poli(vinil-klorid) β -diszperziós csúcsára. A görbére írt számok a lágyítótartalmat jelentik; MIHAJLOV és munkatársai [5.23] után

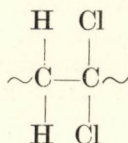
[5.25]). Poláros lágyító jelenléte esetén nemcsak az alappolimer, hanem a lágyítómolekulák dipólusai is okoznak dielektromos veszteséget. Ez látható az 5.9. ábrán, WÜRSTLIN [5.26] mérései alapján. A lágyító trikrezil-foszfát, a mérési frekvencia 10 MHz. Látható, hogy a lágyítótartalom növekedésével a dielektromos abszorpciós görbe alacsonyabb hőmérsékletek felé tolódik el. Igen nagy lágyítótartalomnál a görbének két maximuma van: megjelenik a szabad lágyítóra jellemző csúcs, majd a tiszta lágyító csúcsa.

A lágyító a PVC β -relaxációs tartományára is hat: a β -relaxációs maximum a lágyítókoncentráció növekedésével alacsonyabb hőmérsékletek felé tolódik el. Ezt szemléltetjük az 5.10. ábrán MIHAJLOV és munkatársainak mérési adatai alapján [5.23]. Látható, hogy a lágyító (trikrezil-foszfát) koncentráció-növelésekor a β -relaxációs csúcs alacsony hőmérsékletek felé tolódik el; a csúcs intenzitása a lágyítótartalom növelésekor csökken, majd 12% lágyítótartalom felett el is tűnik. Hasonló jelenséget figyeltek meg apoláros lágyító (difetil) esetén is (FUOSS [5.27]).

MIHAJLOV és munkatársai [5.23] értelmezése szerint a β -relaxációs csúcs eltűnésének az az oka, hogy a lágyító és a polimer közötti dipólus—dipólus

kölcsönhatás a különböző konformációk egyensúlyát a kevésbé mozgékony *TTT*-konformációk felé tolja el.

A PVC-n kívül a poli(vinilidén-klorid):

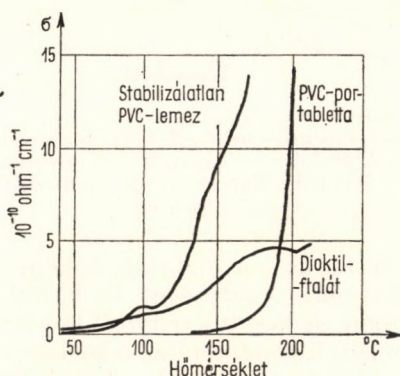


és a vinil-klorid – vinilidén-klorid kopolimerek dielektromos tulajdonságait is megvizsgálták [5.3]. Megvizsgálták ezenkívül a poli(vinil-fluorid), a poli(vinilidén-fluorid), a vinil-fluorid – vinilidén-fluorid kopolimer, valamint a poli(vinil-bromid) dielektromos relaxációs tulajdonságait is [5.3].

A LÁGYÍTOTT PVC ELEKTROMOS VEZETŐKÉPESSÉGE

A tiszta, por alakú PVC egyenáramú fajlagos vezetőképessége 10^{-15} ohm $^{-1}$ cm $^{-1}$ nagyságrendű. A ténylegesen használható lágyítót, stabilizátort és csúsztatót tartalmazó műanyag vezetőképessége szobahőmérsékleten általában 10^{-12} ... 10^{-13} ohm $^{-1}$ cm $^{-1}$. Egyes szerzők (KALLWEIT [5.28]) feltételezik, hogy a lágyított PVC-ben ionos vezetés van, bár anyagkiválás nem észlelhető az elektródokon.

Az egyenáramú vezetés vizsgálata PVC esetében különösen nehéz, mert a polarizációs idő igen hosszú. Ha valóban az egyensúlyi vezetést akarnók mérni, akkor minden egyes mérésnél több hetes polarizációs időperiódust kellene kivárni, ami nyilvánvalóan nem lehetséges. A PVC egyenáramú vezetőképességére vonatkozó mérések a valóságban nem az egyensúlyi vezetésre, hanem a lassú polarizációra jellemzők. A hosszú polarizációs idők elsősorban a PVC antiferroelektromos szerkezetével kapcsolatosak. Az esetleg jelenlevő szabad ionkoncentráció is elsősorban a polarizációra és nem a vezetésre hat.



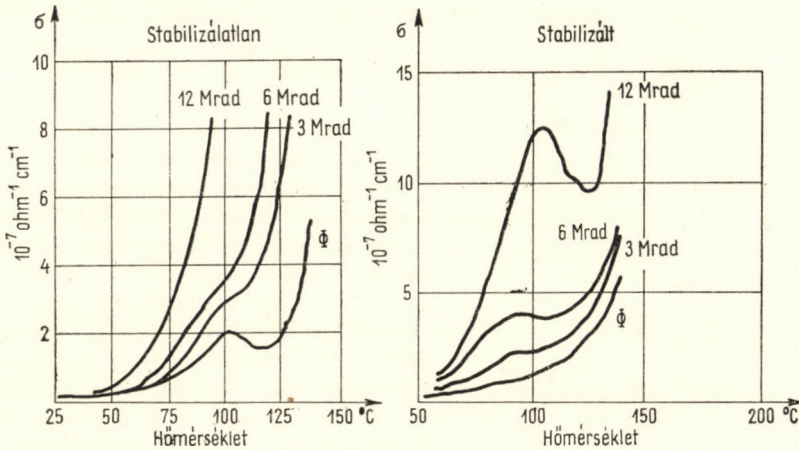
5.11. ábra. Tiszta poli(vinil-klorid), tiszta lágyító dioktil-ftalát és lágyított poli(vinil-klorid) egyenáramú elektromos vezetőképességének hőmérsékletfüggése; [5.29]

Az 5.11. ábrán összehasonlítottuk az adalékanyagot nem tartalmazó tiszta PVC-por, a tiszta lágyító (dioktil-ftalát) és a belőlük készített PVC-lemez egyenáramú vezetőképességének hőmérsékletfüggését [5.29]. A görbékét a 4.1 pontban leírt lineáris programozással vettük fel. Látható, hogy a lágyított PVC-lemez vezetőképessége az adott hőmérséklettartományban lényegesen meghaladja a tiszta PVC és a lágyító vezetési szintjét. Ha a vezetés ionos volna, akkor a cseppfolyós halmazállapotú lágyító vezetési szint-

jének kellene magasabbnak, de legalábbis ugyanakkorának lennie, mint a lágyított PVC-lemezé. A lágyított PVC egyenáramú vezetési szintjét tehát elsősorban a lágyító-PVC kölcsönhatásból származó dipólus-polarizáció szabja meg.

IRREVERZIBILIS VÁLTOZÁSOK A LÁGYÍTOTT PVC VEZETŐKÉPESSÉGÉNEK HŐMÉRSÉKLETFÜGGÉSÉBEN

Lágyított stabilizátalan PVC egyenáramú vezetőképességének hőmérsékletfüggése lényegesen eltér az 1.4 Arrhenius-egyenlettől. A 4.9. ábrán vázolt jellegzetes görbéből látható, hogy 80...100 °C körül a lágy PVC-lemezben az első felfűtéskor jellegzetes csúcs észlelhető (KISBÉNYI-HEDVIG [5.30]).



5.12. ábra. Sugárzás hatása a stabilizátalan (a) és stabilizált (b), lágyított poli(vinil-klorid) egyenáramú vezetőképességének hőmérsékletfüggésére; [5.30]

A következő egymás utáni fűtés—hűtés ciklusok már többé-kevésbé reverzibilisek. A minta 1–2 napos pihentetése után a csúcs ismét megjelenik. Tribázikus ólom-szulfát stabilizátort tartalmazó mintával nem észlelhető ilyen csúcs. Röntgenbesugárzás hatására a stabilizátalan mintával észlelt csúcs eltűnik, és a vezetési szint növekszik, a stabilizált mintában viszont a sugárzás hatására megjelenik a csúcs. Ezt szemlélteti az 5.12. ábra. Az anyag *n*-dioktil-ftaláttal (45 súlyrész) lágyított PVC (Danuvil 70-E típus), amely csúsztatóként 2 súlyrész kalcium-sztearátot tartalmazott. A stabilizált mintákban 6 súlyrész tribázikus ólom-szulfát volt. Az egyes görbék a szűzmintákon végzett első fűtési ciklusokat szemléltetik. A mintákat 60 kV-os röntgensugárakkal levegőben, szobahőmérsékleten sugároztuk be, a méréseket közvetlenül a besugárzás után végeztük. Hasonló irreverzibilis változások észlelhetők kisfrekvenciás váltakozó áramú vezetőképesség hőmérsékletfüggésének mérésekor is. Az első felfűtéskor észlelt csúcs akkor is eltűnik, ha a mintát a feszültség rákapcsolása nélkül fűtjük fel.

A csúcshoz tartozó hőmérséklet a felfűtés sebességétől és a lágyító kémiai szerkezetétől is függ.

A lágyított PVC-ben 100 °C körül tapasztalt irreverzibilis változások magyarázatára még nincs elég kísérleti adat. Valószínű azonban, hogy itt nem egyszerűen a PVC- és a lágyítómolekulák közötti elektromos dipólus—dipólus kapcsolat megszakadásáról van szó, hanem a lágyító és a PVC-molekulák közötti olyan reakcióról, amely a közeg p_H -jától függ.

Az 5.13. ábrán 4,5% dioktil-ftaláttal lágyított PVC lassú dielektromos polarizációs görbéit ábrázoljuk, különböző hőmérsékleteken. Látható, hogy a 80 °C-nál alacsonyabb hőmérséklettartományban hosszú a polarizációs idő, teljesül a

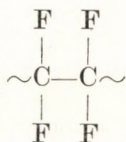
$$\sigma(t) \sim t^n$$

egyenlet. 80 °C körül a polarizáció erősen megváltozik, magasabb hőmérséklettartományban az egyensúlyi vezetőképesség eléréséhez szükséges idő megrövidül. Látható, hogy a hosszabb polarizációs időkhöz, azaz kisebb frekvenciákhoz tartozó pillanatnyi ellenállásérték 60...80 °C között ugrásszerűen változik (SZAZSIN [5.31]).

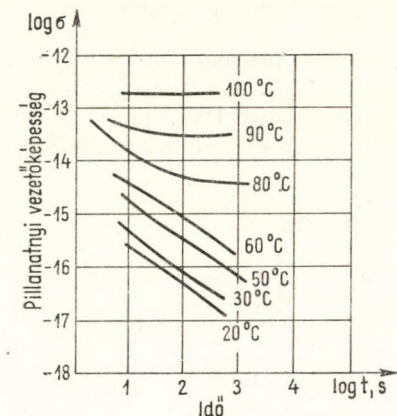
Hosszan tartó termikus igénybevétel esetén a PVC elektromos vezetési és polarizációs tulajdonságai jelentősen megváltoznak: a polimer öregszik. A PVC ultraibolya fénnel vagy nagy energiájú besugárzással szemben is kevésbé ellenáll; különösen elektromos vezetési tulajdonságai változnak meg erősen. Ezzel a kérdéssel a 7. fejezetben részletesen foglalkozunk.

5.3. POLI(TETRAFLUOR-ETILÉN) ÉS POLI(TRIFLUOR-KLÓR-ETILÉN)

A fluoro-karbon-polimerek közül elektromos szigetelőanyagként elsősorban a kitűnő hőállóságú (250 °C-ig) poli(tetrafluor-etilén)-t használják. Szerkezete:



A polimer rendszerint 60...90%-ban kristályos, kristályos olvadáspontja 327 °C. Kristályszerkezete 19 °C alatt triklin lineáris cikcakk konfigurációjú láncokkal, 19 °C felett a kristályszerkezet hexagonálissá rendeződik át.



5.13. ábra. Lassú dielektromos polarizáció 4,5% dioktil-ftaláttal lágyított poli(vinil-klorid)ban; SZAZSIN [5.31] után

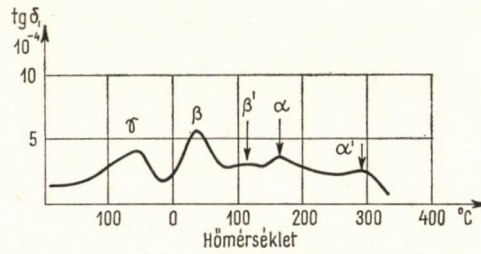
A polimer csak szinterezéssel dolgozható fel, ezért sűrűsége nagymértékben függ a feldolgozás módjától. A kristályosság megállapítása tehát az egyszerű sűrűségméréssel nem végezhető el, a kristályos részek arányát röntgendiffrakciós vagy infravörös spektroszkópiai módszerrel mérik.

A poli(tetrafluor-etilén) nem poláros, mert a C–F-kötések elektromos dipólusnyomatékai kompenzálják egymást. Dielektromos diszperziója tehát, a polietilénhez hasonlóan, oxidációval vagy egyéb úton képződött idegen dipóluscsoportokból ered. Diszperziós tartományait az 5.14. ábrán szemléltetjük, KRUM és MÜLLER [5.32] mérései alapján. A következő főbb átmeneti tartományokat észlelték.

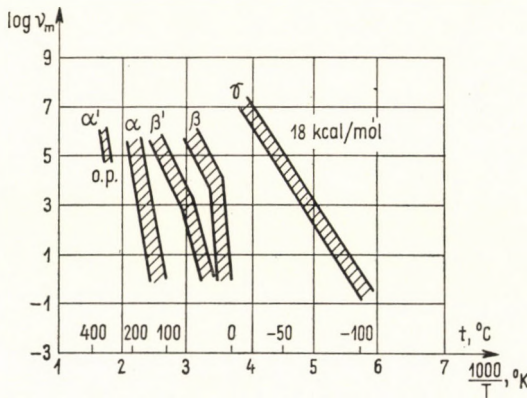
α' -relaxáció közvetlenül a kristályos olvadáspont közelében észlelhető; nyilvánvalóan a kristályos rendezett \rightarrow rendezetlen átmenetnek felel meg.

α -relaxáció 150 °C körül észlelhető mind mechanikai, mind dielektromos módszerrel. A dielektromos veszteségi csúcs a kristályosság fokának növekedésével nő. Ez arra mutatna, hogy ez a relaxáció a polimer kristályos fázisával van kapcsolatban. Vannak azonban ezzel ellentmondó adatok is [5.3]. A kérdés még nem tisztázott. A veszteség-maximum hőmérsékletfüggése az 5.15. ábrán látható, több szerző mérési adatainak összevetése alapján [5.33].

A β - és β' -relaxáció diszperziós tartományai 0 °C és 100 °C között vannak. Ugyanebben a tartományban van (19 °C-on) a kristályszerkezet átalakulása



5.14. ábra. Poli(tetrafluor-etilén) dielektromos spektruma 100 kHz frekvencián; KRUM és MÜLLER [5.32] után



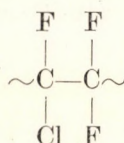
5.15. ábra. Poli(tetrafluor-etilén) relaxációs sajátfrekvenciáinak hőmérsékletfüggése az α -, β - és γ -diszperziós tartományban; több szerző adatai [5.33] alapján készített diagram

és még további kristályszerkezeti átrendeződésekkel kapcsolatos átalakulási pontok. A kristályszerkezet átalakulása miatt a dielektromos (és mechanikai) β -veszteség-maximumok hőmérsékleteltolódását leíró *Arrhenius*-görbén törés van (5.15. ábra). A β -relaxációs csúcsok egyértelműen a kristályos fázishoz rendelhetők, mert a kristályos százalék növekedésekor mind a mechanikai, mind pedig a dielektromos veszteségi csúcsok nőnek. A β -relaxációt TAKAYANAGI feltevése szerint [5.5] szegmensek torziós rezgése okozza a lánc tengelyek mentén, a kristályos fázisban. A kristályos átrendeződés (19 °C) hatására hirtelen megváltozik a relaxációs időeloszlás, és így a hőmérséklet—frekvencia szuperpozíciós elv itt nem érvényes (ILLERS és JENCKEL [5.34]).

A γ -relaxációs csúcs poli(tetrafluor-etilén)ben — 60 °C körül észlelhető, mind mechanikai, mind pedig dielektromos módszerrel. A csúcs hőmérsékletfüggéséből számítható aktiválási energia 18 kcal/mól (l. az 5.14. ábrát). Ezt a relaxációs tartományt az amorf fázishoz rendelik, ez tekinthető a polimer üvegesedési tartományának, bár, mint említettük, kristályos polimerekben az üvegesedési hőmérséklet definíciója körül nehézségek vannak. A viszonylag kis aktiválási energia itt inkább arra mutat, hogy a γ -relaxáció forgattyús típusú molekulamozgáshoz rendelhető inkább, vagy legalábbis rövidebb, lokalizáltabb szegmensekhez, mint az üvegesedés definíciójában szereplő 50...100 C—C kötéstávolság [5.3].

DISZPERZIÓS TARTOMÁNYOK POLI(TRIFLUOR-KLÓR-ETILÉN)-BEN

A poli(trifluor-klór-etilén) szerkezete:



Ez az anyag az aszimmetrikus C—Cl-kötés dipólusnyomatéka miatt erősen poláros, és dielektromos módszerrel jól vizsgálható. Olvadáspontja 220 °C körül van. Bár elektromos tulajdonságai lényegesen rosszabbak, mint a poli(tetrafluor-etilén)-é, a kábeliparban jó hőállósága és lényegesen könnyebb feldolgozhatósága miatt mégis előszeretettel használják.

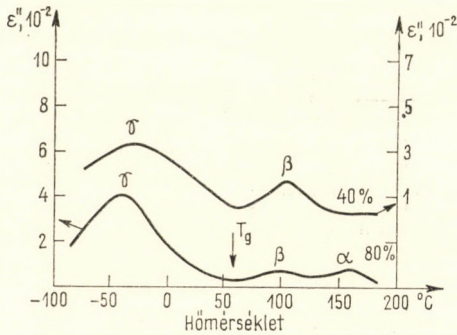
A poli(trifluor-klór-etilén) (PTCFE) dielektromos diszperziós tartományait az 5.16. ábrán szemléltetjük, SCOTT és HOFFMANN adatai alapján [5.35]. A dielektromos veszteség-értékek lényegesen, mintegy két nagyságrenddel nagyobbak, mint a poli(tetrafluor-etilén) esetén. Az 5.16. ábrán 40% és 80% kristályosságú anyag dielektromos spektruma látható 1 Hz frekvencián a hőmérséklet függvényében. A mechanikai relaxációmérések hasonló spektrumot adnak (McCRUM [5.36]).

A következő diszperziós tartományok különböztethetők meg.

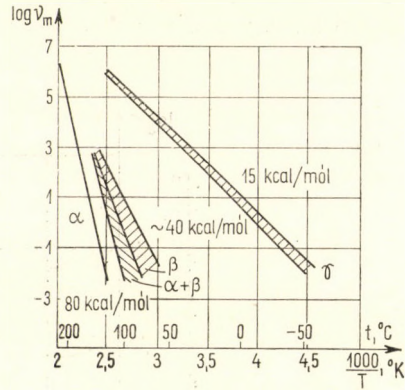
α -relaxáció 150 °C körül észlelhető a nagyobb kristályossági fokú polimerekben. Mind a mechanikai mind pedig a dielektromos csúcs meglehetősen

gyenge, és csökkenő kristályossági fok esetén eltűnik. A hőmérsékletfüggésből származó aktiválási energia 80 kcal/mól. A diszperziós tartományok maximális abszorpciójához tartozó frekvenciáinak hőmérsékletfüggése az 5.17. ábrán látható. Az ábrát több szerző [5.37] mérési eredményeinek összesítésével készítettük, a sávozott részek a méréspontok szórási tartományait jelzik.

β -relaxáció 100 °C körül észlelhető, mind mechanikai, mind elektromos esetben erős, a kristályossági fok növekedésekor a nagyobb hőmérsékletek



5.16. ábra. 40 és 80%-os kristályosságú poli(trifluor-klór-etilén) dielektromos spektruma 1 Hz frekvencián; SCOTT és HOFFMANN [5.35] után



5.17. ábra. Poli(trifluor-klór-etilén) relaxációs sajátfrekvenciáinak hőmérsékletfüggése az α -, β - és γ -diszperziós tartományban; több szerző [5.37] adatai alapján szerkesztett diagram

felé tolódik el, és intenzitása csökken. Ezért a β -relaxációt az amorf fázis-hoz rendelik. Bizonyították (SCOTT [5.35]), hogy a PTCFE β -relaxációs tartományaira alkalmazható a 3.96 WFL-egyenlet:

$$\lg \left[\frac{\nu_m(T_g)}{\nu_m(T)} \right] = \frac{A(T - T_g)}{B + (T - T_g)}, \quad 5.3$$

ahol $\nu_m(T_g)$ és $\nu_m(T)$ a maximális abszorpcióhoz tartozó frekvencia a T_g üvegesedési hőmérsékleten, ill. T hőmérsékleten; A és B állandók.

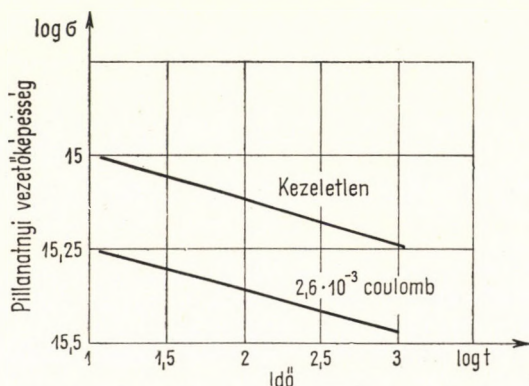
A β -relaxációs tartományban a 80%-os kristályosságú minta $\nu_m(T)$ görbéje egyszerű Arrhenius-ábrázolásban valóban nem ad egyenest, a mérési eredmények a WFL-egyenlettel linearizálhatók. Az 5.17. ábrán látható, hogy a β -relaxáció mellett 100 °C körüli hőmérsékleten kevert $\alpha + \beta$ -relaxációs tartományt is észleltek, itt a különböző mintákkal és módszerekkel végzett mérések erősebben szórnak. A veszteségmaximumok helye és intenzitása ebben a tartományban erősen függ a minta termikus előéletétől.

A γ -relaxációról az 5.16. ábrán látható, hogy a -50 °C körül levő dielektromos γ -relaxációs csúcs igen erős. A megfelelő mechanikai relaxációs csúcs is nagy. A maximális veszteséghez tartozó ν_m frekvencia az 5.17. ábrán

láthatóan jól követi az *Arrhenius*-összefüggést, az aktiválási energia 15 kcal/mól. A γ -relaxációt poli(trifluor-klór-etilén)-ben az amorf fázishoz rendelik. Mivel ebben a polimerben nincsenek forgásra képes oldalecsoportok, a megfelelő mozgás a polimerlánc lokális rezgéseiből származik (SCOTT [5.35]).

EGYENÁRAMÚ VEZETŐKÉPESSÉG

A PTCFE egyenáramú egyensúlyi vezetőképessége $10^{-14} \dots 10^{-15} \text{ ohm}^{-1} \text{ cm}^{-1}$ nagyságrendű. A poli(vinil-klorid)hoz hasonlóan meglehetősen hosszú az egyensúly eléréséhez szükséges idő. Az 5.18. ábrán a pillanatnyi



5.18. ábra. Elektromos előkezelés hatása poli(tetrafluor-etilén) lassú dielektromos polarizációjára; SZAZSIN és SZTAFEJEVA [5.38] után

elektromos vezetőképesség időtől való függését ábrázoljuk 126 °C-on, SZAZSIN és SZTAFEJEVA [5.38] mérései nyomán. A felső görbe az előzetesen nem kezelt minta töltési folyamatát szemlélteti logaritmikusk koordináta-rendszerben. Látható, hogy a 3. fejezetben tárgyalt

$$\sigma \sim t^n$$

összefüggés 10 s és 1000 s között jól teljesül. A mintát hosszabb időn át elektromos feszültség alatt tartva a töltési görbe a kisebb vezetőképességek felé tolódik el, a vezetési szint tehát függ a minta elektromos előéletétől. Az 5.18. ábra alsó görbéje $2,6 \cdot 10^{-3} \text{ C}$ töltés áthajtása után készült; látható, hogy a vezetési szint jelentősen csökkent. A kisütési tartományban ez a jelenség nem észlelhető; az elektromosan előkezelt mintán ugyanaz az összefüggés mérhető, mint a kezeletlen. Ebből SZAZSIN [5.38] azt a következtetést vonja le, hogy az elektromos előkezelés a minta egyenáramú egyensúlyi vezetőképességére hat: az eljárást elektromos tisztításnak nevezi.

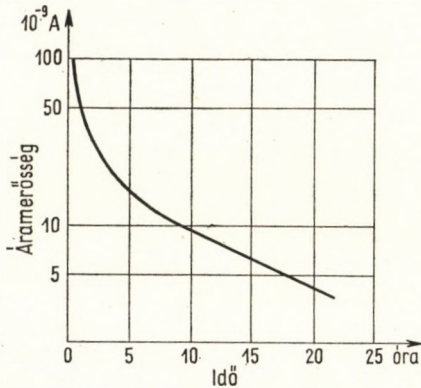
SUGÁRZÁSSAL INDUKÁLT ÁLLANDÓ POLARIZÁCIÓ
POLI(TETRAFLUOR-ETILÉN)-BEN

Poli(tetrafluor-etilén) lemezt feszültség alatt, nagyenergiájú sugárzással besugározva, az elektródokon tartósan megmaradó feszültség keletkezik: az anyag elektrétté válik. Az állandó polarizáció az anyag hőkezelésével megszüntethető. Az 5.19. ábrán szobahőmérsékleten, 1 kV/cm-es elektromos térben besugárzott PTFE elektréttől kivehető rövidzárási áram időbeli változása látható, MURPHY és munkatársai mérései alapján [5.39]. Látható, hogy kezdeti gyors csökkenés után az áram igen lassan, exponenciálisan csökken. Az exponenciális csökkenés időállandója a hőmérséklet növelésekor erősen csökken:

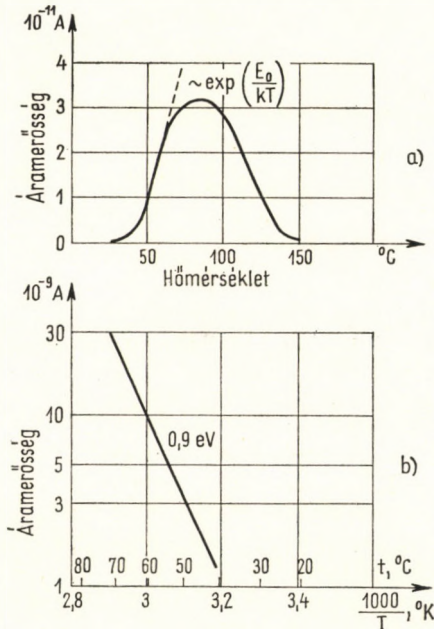
$$\tau = \tau_0 \exp\left(\frac{E_0}{kT}\right), \quad 5.4$$

ahol τ_0 állandó, értéke $\approx 3 \cdot 10^{10} \text{ s}^{-1}$, k a Boltzmann-állandó, T a hőmérséklet, E_0 a folyamat aktiválási energiája. Ez az aktiválási energia 0,8 eV körül van. Az elektréttől kivehető teljes töltés az $I(t)$ görbe alatti területtel arányos. A besugárzás dózisének növelésével ez a terület növekszik, majd telítési értéket vesz fel. A telítési érték elektronbesugárzás esetén 8 Mrad.

Az 5.20. a) ábrán 20 °C-on besugárzott PTFE depolarizációját szemléltetjük a hőmérséklet függvényében. A mintából kivehető áram a hőmérséklet növelésekor először exponenciálisan nő, majd a telítés elérése



5.19. ábra. Poli(tetrafluor-etilén) radioelektrét depolarizációja; MURPHY és munkatársai [5.39] után



5.20. ábra. Poli(tetrafluor-etilén) radioelektrét melegítések bekövetkező polarizáció; MURPHY és munkatársai [5.39] után. a) az elektréttől kivehető rövidzárási áram hőmérsékletfüggése; b) a hőmérsékletfüggés emelkedő szakaszának ábrázolása Arrhenius-koordináta-rendszerben

után az eredeti szintre csökken. Az exponenciális növekedési szakaszra érvényes az *Arrhenius*-összefüggés. Az exponenciális szakasz meredeksége:

$$\frac{I_2}{I_1} = \exp \left\{ \frac{E}{k} \left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} \right) \right\}, \quad 5.5$$

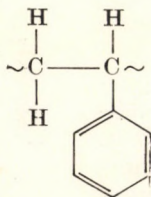
ahol I_1 és I_2 a T_1 , ill. T_2 hőmérsékleten mért áram, E a folyamat aktiválási energiája, k a *Boltzmann*-állandó.

Az 5.20. *b*) ábrán a depolarizációs görbe kezdeti szakasza látható, *Arrhenius*-ábrázolásban. Megfigyelhető, hogy az 5.5 egyenlet jól teljesül.

A poli(tetrafluor-etilén), mint említettük, kitűnő hőállóságú anyag, degradációja még magas hőmérsékleten sem jelentős. Nagyenergiájú sugárzással és koronakisülésekkel szemben azonban igen kevésbé ellenálló, mechanikai szilárdságát már 1 Mrad sugárdózis hatására jelentős részben elveszti. Ezzel a paradoxnak látszó kérdéssel a 7. fejezetben részletesen foglalkozunk.

5.4. POLISZTIROL

A polisztirol mind az elektromosiparban, mind pedig egyéb iparágakban előszeretettel használt, hőre lágyuló műanyag. Szerkezete:



A gyűrű korlátozó hatása miatt a polisztirol szobahőmérsékleten üveges állapotú, üvegesedési hőmérséklete 100°C körül van. Igen jó elektromos szigetelőanyag, fajlagos vezetőképessége $10^{15}\dots 10^{17} \text{ ohm}^{-1}\text{cm}^{-1}$ nagyságrendű. Elsősorban kondenzátorok szigetelésére használják, mert dielektromos vesztesége nagyfrekvencián is kicsi ($\text{tg } \delta \approx 2 \cdot 10^{-4}$), dielektromos tényezője 25°C -on 2,55.

A polimerizáció módjától függően a következő polisztirol-fajták ismertek.

a) Szabadgyökös iniciátorral oldatban vagy szuszpenzióban polimerizált polisztirol. Ez a polimer ataktikus, amorf, elektromos szigetelési célokra jól használható.

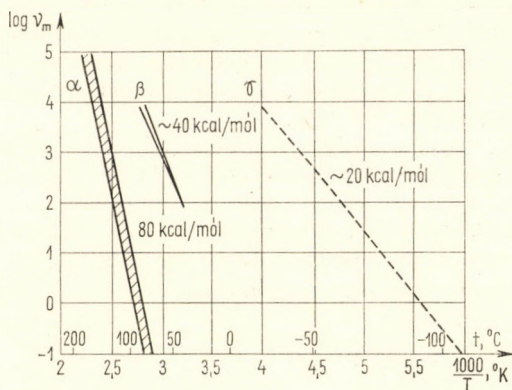
b) Sugárzásos iniciálással polimerizált polisztirol. Röntgen- vagy gamma-sugárzással közvetlenül a stirol-monomer polimerizálható, adalékanyag nélkül. Így igen tiszta, ataktikus polimer készíthető.

c) Anionosan polimerizált polisztirol. Nátrium-naftalin katalizátorral anionosan olyan ataktikus, amorf polisztirol állítható elő, amelynek molekulasúly-eloszlása igen keskeny. Az ilyen rendszerhez további monomert adagolva a polimerizáció tovább folytatódik, és nagyobb molekulasúlyú monodiszperz anyag képződik (élő polimer) SZWARC [5.40].

d) *Izotaktikus polisztirol*. Fém-organikus katalizátorral izotaktikus szerkezetű polisztirol állítható elő; ez kristályos, olvadáspontja 240...250 °C, azaz lényegesen magasabb, mint az ataktikus polisztirol-fajtáké.

DISZPERZIÓS TARTOMÁNYOK POLISZTIROLBAN

Mivel a polisztirol apoláros polimer, diszperziós tartományai elsősorban mechanikai relaxációmérésekkel vizsgálhatók. Dielektromos veszteségének változása széles frekvenciatartományban ($10^2 \dots 10^{10}$ Hz között) igen kicsiny.



5.21. ábra. Polisztirol relaxációs sajátfrekvenciáinak hőmérsékletfüggése az α -, β - és γ -diszperziós tartományban; több szerző [5.42] mérési adatai alapján szerkesztett diagram

Az egészen kis frekvenciás tartományban, lassú polarizációs módszerrel a dielektromos diszperziós tartományok is vizsgálhatók. A következő főbb tartományokat észlelték [5.3].

α -relaxáció (T_g -tartomány). Igen nagy intenzitású mechanikai relaxációs csúcs észlelhető az ataktikus polisztirolban, az üvegesedési hőmérséklet (100 °C) körül. A csúcs helye a molekulasúly növekedésekor magasabb hőmérsékletre tolódik el.

Izotaktikus polisztirolban ugyancsak 100 °C körül észlelhető az α -relaxációs csúcs (NATTA – BACCAREDDA – BUTTA [5.41]), az abszorpciós sáv azonban szélesebb, mint a megfelelő amorf polimerben. Hasonló szélesedés észlelhető akkor is, ha amorf polimert kristályossal mechanikusan összekevernek. Az α -relaxációs frekvenciák hőmérsékletfüggéséből számított aktiválási energia 80 kcal/mól (l. az 5.21. ábrát).

β -relaxáció. A β -relaxációs csúcs ataktikus polisztirolban észlelhető, +50 °C hőmérsékleten. A csúcstól a mellette levő igen nagy α -csúctól csak kis frekvencián lehet megkülönböztetni. Izotaktikus polisztirolban a β -csúcs nem észlelhető, mert a kiszélesedett nagy α -csúcs elnyomja.

A β -relaxáció aktiválási energiája kb. 40 kcal/mól. Ez a mozgás a polimerlánc egy részének helyi rezgésével hozható kapcsolatba (TAKAYANAGI [5.5]).

γ -relaxáció. Ez a diszperziós tartomány -120°C körül észlelhető. Ezt a relaxációt TAKAYANAGI [5.5] a gyűrű gátolt forgásának tulajdonítja.

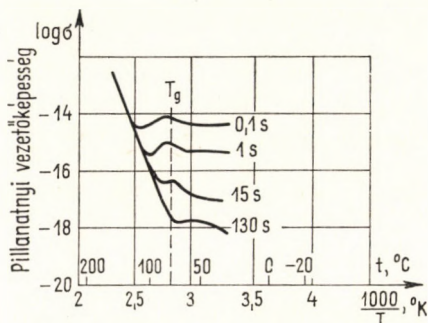
δ -relaxáció. SZOCSOVA és TRAPEZNYIKOVA [5.43] -203°C hőmérsékleten (a cseppfolyós hidrogén hőmérsékletén) anomális fajhőváltozást észleltek. Ebben a tartományban SINOTI [5.44] mechanikai diszperziós tartományt észlelt. A mozgást a fenilcsoport rotációs-vibrációs mozgásának tulajdonította.

A polisztirol α -, β - és γ -relaxációs sajátfrekvenciáinak (ν_m) hőmérsékletfüggését az 5.21. ábrán látjuk, Arrhenius-ábrázolásban. A görbék több szerző [5.42] különböző mintákon végzett mechanikai és dielektromos relaxációmérésének összesítésével készültek, a vonalkázott tartományok a mérés-pontok szórási tartományait jelzik.

Lágyító hatására a polisztirol α -relaxációs csúcsa a lágyító koncentrációjának növelésekor alacsonyabb hőmérsékletek felé tolódik el (ILLERS [5.45]), a β -csúcs eltűnik. A γ -relaxációs csúcs viszont, a lágyítókoncentráció növelésekor magasabb hőmérsékletek felé tolódik el. A lágyítóhatás tehát az 5.2 pontban tárgyalt poli(vinil-klorid) esetéhez hasonló, a lágyított PVC β -relaxációs tartományának viselkedése a lágyított polisztirol γ -tartományának viselkedésével analóg.

A POLISZTIROL EGYENÁRAMÚ VEZETŐKÉPESSÉGE

Az egyensúlyi vezetés beállításához szükséges idő polisztirolban, üveges állapotban (100°C alatt) nem túlságosan hosszú. A feszültség bekapcsolása után a vezetőképesség mintegy 2 perc alatt 4...5 nagyságrenddel csökken. A pillanatnyi vezetőképesség hőmérsékletfüggését az 5.22. ábrán szemlél-



5.22. ábra. A pillanatnyi elektromos vezetőképesség hőmérsékletfüggése polisztirolban; SZAZSIN és EIDELMANT [5.46] mérése nyomán. A görbékre írt számok a feszültség bekapcsolása és a mérés között eltelt időket jelzik

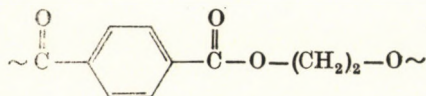
tetjük, Arrhenius-ábrázolásban, SZAZSIN és EIDELMANT [5.46] mérései nyomán. A görbékre írt számok a feszültség bekapcsolása és a leolvasás között eltelt időket jelentik másodpercben. Látható, hogy az α -relaxációs tartományban (T_g) a pillanatnyi ellenállás hirtelen változik, a $\sigma(T)$ görbékben erős törés van. Az egyensúly közelebb a vezetés aktiválási energiája az üveges állapotban lényegesen kisebb, mint a viszko-elasztikus állapotban.

A polisztirol különösen jól ellenáll nagyenergiájú sugárzás hatásának. Ezt a tulajdonságát annak tulajdonítják, hogy a benzolgyűrűk π -elektronrendszere sok energia felvételére képes, anélkül, hogy a keletkező gerjesztett

állapotok a kémiai kötések felhasadására vezetnének [5.47]. A polisztirol sugárzással indukált vezetőképességének a sugárzás dózisteljesítményétől való függésére az 1.11. ábrán láthatunk példát.

5.5. POLI(ETILÉN-TEREFTALÁT)

A poli(etilén-tereftalát)-ot tereftálsavból és etilén-glikolból polikondenzációval készítik. Szerkezete:

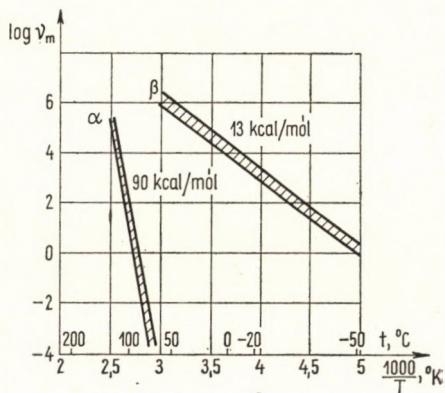


Igen nagy mechanikai szilárdságú fólia alakjában (Mylar) kondenzátorok szigetelésére használják. Fajlagos vezetőképessége 20 °C-on $10^{-15} \dots 10^{-17} \text{ ohm}^{-1} \text{ cm}^{-1}$ nagyságrendű, dielektromos tényezője $\epsilon' = 3 \dots 4$. Olvadáspontja 240 °C. Hőkezeléssel különböző kristályossági fokú PET állítható elő. Amorf mintát melegítve 90 °C-ig nem kristályosodik. 90 °C és 170 °C között, a hőkezelés függvényében maximálisan 50%-os kristályosság érhető el. Az amorf polimer dilatométerrel mért üvegesedési hőmérséklete 67 °C, a kristályossági fok növelésével az üvegesedési hőmérséklet magasabbra tolódik el (87 °C-ig).

DISZPERZIÓS TARTOMÁNYOK POLI(ETILÉN-TEREFTALÁT)-BAN

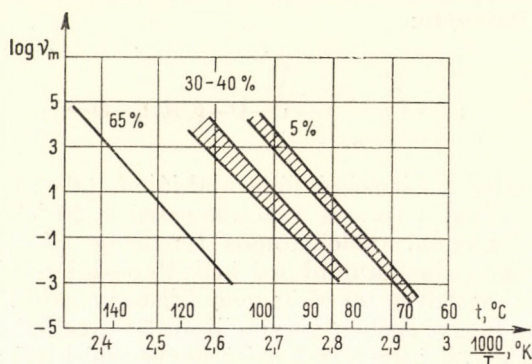
A diszperziós tartományok poli(etilén-tereftalát)-ban dielektromos módszerrel is jól vizsgálhatók, mert a dielektromos tényező változása elég nagy. A molekula effektív dipólusnyomatéka elsősorban a karboxilcsoportoktól ered.

α -relaxáció (T_g -tartomány). Az amorf polimerben 70 °C körül észlelhető nagy, viszonylag éles csúcs; mind dielektromos, mind mechanikai relaxációmérésekkel jól mérhető. A kristályosság fokának növelésével a csúcs kiszélesedik, és magasabb hőmérsékletek felé tolódik el. A maximális abszorpcióhoz tartozó ν_m sajátfrekvencia hőmérsékletfüggésének Arrhenius-görbéjét az 5.23. ábrán szemléltetjük. A mechanikai és dielektromos relaxációval mért értékek jól egyeznek, a sávozott tartományok különböző módon kezelt és mért minták adatainak szórás tartományait jelzik. A kristályosság növelésekor az α -abszorpciós csúcs a magasabb hőmérsékletek, ill. nagyobb



5.23. ábra. Poli(etilén-tereftalát) relaxációs sajátfrekvenciáinak hőmérsékletfüggése az α - és β -diszperziós tartományban; több szerző [5.48] adatai alapján szerkesztett diagram

frekvenciák felé tolódik el, de a folyamat aktiválási energiája nem változik lényegesen. Ez látható az 5.24. ábrán, 5%, 30...40% és 65% kristályosságú anyagra [5.48]. A kristályossági fok változásával a sztatikus dielektromos tényező, $\epsilon_0 - \epsilon_\infty$ is változik, a kristályosság növelésével jelentősen csökken. A sztatikus dielektromos tényező, a PVC-hez hasonlóan, a dilatométerrel mért üvegesedési hőmérséklet (68 °C) közelében hirtelen megváltozik. Ezt



5.24. ábra. Különböző kristályosságú poli(etilén-tereftalát) relaxációs sajátfrekvenciáinak hőmérsékletfüggése az α -diszperziós tartományban; több szerző [5.48] adatai alapján szerkesztett diagram

a változást „dielektromos átmenetnek” nevezik. A PVC-hez hasonlóan ebben az esetben is antiferroelektromos rendezett \rightarrow rendezetlen átmenetről van szó. T_g alatt a polimerláncan levő dipólusok – még amorf polimerben is – antiparallel rendeződnek. Az így kialakuló antiferroelektromos rendezettség az üvegesedési hőmérsékleten megbomlik, ami a nettó dipólusnyomaték-sűrűség, azaz $\epsilon_0 - \epsilon_\infty$ hirtelen növekedését okozza. Hasonló dielektromos átmenetet észleltek poli(butil-metakrilát)-ban, poli(akril-nitril)-ben és poli(vinilidén-klorid)-ban is [5.49].

A sztatikus dielektromos tényező ugrásszerű változása miatt, a PVC-hez hasonlóan, a poli(etilén-tereftalát) T_g -diszperziós tartományában, a frekvencia csökkentésével a diszperziós görbe amplitúdója egyre nagyobb lesz.

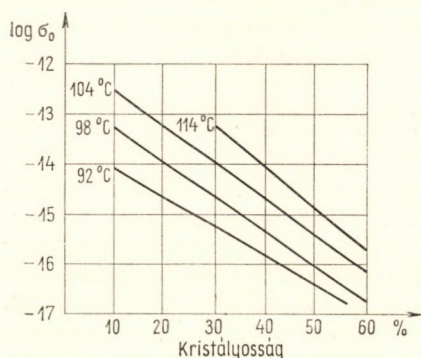
β -relaxáció. – 100 °C körül észlelhető igen széles diszperziós tartomány. A görbe alakja a kristályossági fok növelésekor változatlan marad, magassága azonban csökken. Víznymok hatására az abszorpciós csúcs erősebb lesz. 1 Hz frekvencián végzett mechanikai relaxációs vizsgálatokkal kiderítették (ILLERS – BREUNER [5.48/g]), hogy a széles β -relaxációs tartomány tulajdonképpen három rosszul felbontott csúcsból áll (–165 °C, –105 °C és –70 °C). A legalacsonyabb hőmérsékletű csúcsot (–165 °C) metilén-csoportok gátolt forgásához rendelik, a –105 °C-os csúcsot a gauche-konfigurációjú lánc COO-csoportjainak, a –70 °C-os csúcsot pedig a transz-konfigurációjú COO-csoportjainak tulajdonítják. A dielektromos relaxációs

csúcs nyilvánvalóan a COO-csoportoktól származik, mert a metilénecsoportnak nincs eredő dipólusnyomatéka.

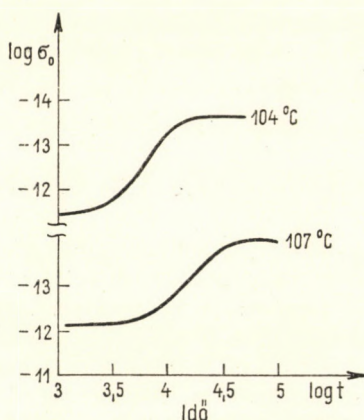
A β -relaxációs frekvenciák hőmérsékletfüggésének Arrhenius-diagramja az 5.23. ábrán látható, az α -frekvenciákkal együtt [5.48].

A POLI(ETILÉN-TEREFTALÁT) EGYENÁRAMÚ VEZETŐKÉPESSÉGE

A poli(etilén-tereftalát) igen jó szigetelőanyag, fajlagos vezetőképessége 10^{-17} ohm $^{-1}$ cm $^{-1}$ értéket is elérhet. Az egyensúlyi vezetőképesség erősen függ a minta kristályossági fokától. Az 5.25. ábrán SZAZSIN és PODOSENVA



5.25. ábra. Poli(etilén-tereftalát) egyensúlyi egyenáramú vezetőképességének függése a kristályosság fokától; SZAZSIN és PODOSENVA [5.50] után



5.26. ábra. Az egyensúlyi egyenáramú vezetőképesség változása poli(etilén-tereftalát) kristályosodása folyamán; SZAZSIN és PODOSENVA [5.50] után

NOVA [5.50] mérései alapján a kristályossági százalék függvényében ábrázoljuk a poli(etilén-tereftalát) egyensúlyi vezetőképességét különböző hőmérsékleteken. A hőmérsékletek mind magasabbak T_g -nél, mert ebben a tartományban az egyensúlyi vezetés kialakulásához rövid idő is elegendő (l. az 1.3. ábrát). Látható, hogy az egyenáramú egyensúlyi vezetőképesség a kristályosság fokának növelésével lineárisan csökken. Ha a kristályosság foka χ , akkor az egyensúlyi fajlagos vezetőképesség:

$$\lg \sigma_0(\chi) = \chi \lg \sigma_0(1) + (1 - \chi) \lg \sigma_0(0), \quad 5.6$$

ahol $\sigma_0(0)$ az amorf ($\chi = 0$) minta fajlagos egyensúlyi vezetőképessége, $\sigma_0(1)$ a 100%-os ($\chi = 1$) kristályosságra extrapolált vezetőképesség, χ a kristályosság foka.

Az egyensúlyi fajlagos vezetőképesség logaritmususa és a kristályosság közötti lineáris összefüggés lehetővé teszi a kristályosodás folyamatának egyszerű kinetikai követését is. Az anyagot hosszabb ideig azonos hőmérsékleten tartva a kristályosodás folyamata az egyensúlyi elektromos vezetőképesség folyamatos regisztrálásával nyomon követhető (SZAZSIN [5.50]). Ilyen kinetikai görbék láthatók az 5.26. ábrán. A kristályosítási hőmérsék-

let 104 °C és 107 °C; a fajlagos elektromos vezetőképesség logaritmusát ábráztuk a kristályosítási idő logaritmusának függvényében. Látható, hogy a kristályosodási folyamat közben a vezetőképesség mintegy két nagyságrenddel csökkent. A diagram ordinátáján növekvő negatív értékeket mértünk fel, így az a fajlagos ellenállás (reciprok vezetőképesség) logaritmusával arányos.

A polimerláncban levő benzolgyűrűk miatt a poli(etilén-tereftalát), a polisztirolhoz hasonlóan, jól ellenáll a nagy energiájú sugárzás hatásának. Különösen az elektromos vezetőképesség és a polarizáció maradó változásai kicsik: 150 Mrad összdózisig az elektromos tulajdonságok alig változnak. A mechanikai szakítószilárdság és a szakadási nyúlás már erősen változik: 50 Mrad dózis esetén, levegőn a szilárdság mintegy 50%-kal, a nyúlás 70%-kal csökken.

5.6. EGYÉB SZIGETELŐ MŰANYAGOK

Az előző pontokban néhány olyan műanyag elektromos vezetési és polarizációs jellemzőit ismertettük, amelyeket az elektromosipar nagy tömegben használ. A polietilént, poli(vinil-klorid)-ot, poli(tetrafluor-etilén)-t és poli(trifluor-klór-etilén)-t a kábeliparban, a polisztirolt és a poli(etilén-tereftalát)-ot az elektronikus iparban igen nagy mennyiségben dolgozzák fel. Ebben a pontban vázlatosan áttekintjük a többi műanyagfajtákat, néhány – véleményünk szerint – elsőrendű érdekességű kérdést kiemelve, és megadva a főbb irodalmi hivatkozásokat.

Az igen nagy számú ismert, elektromosan szigetelő műanyag vezetési és polarizációs tulajdonságainak vizsgálatát egyrészt abból a célból végzik, hogy az elektromos és az elektronikus ipar számára új, az eddigieknél jobb tulajdonságú anyagfajtákra bukkanjanak. Az elektromos iparban még nem használják ki azt a hatalmas változatosságot, amelyet a műanyagok nyújtanak. Sokszor az adott célra nem megfelelő műanyagot használnak, bár létezik, vagy könnyen előállítható volna a megfelelő. Ennek egyrészt az az oka, hogy az elektromos szakemberek még kevéssé ismerik a műanyagokat, másrészt pedig az, hogy az elektromos tulajdonságok vizsgálata nem tud lépést tartani az új műanyagok egyre növekvő áradatával.

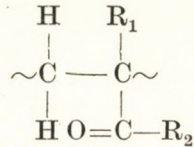
A műanyagok elektromos vizsgálatának másik célja az, hogy a dielektromos relaxáció módszerével az anyag fizikai szerkezetére vonatkozó következtetéseket vonjon le. A 3. fejezetben ismertettük, hogy a mechanikai és a dielektromos relaxációs tulajdonságok között szoros kapcsolat van. Dielektromos relaxációmérésekkel tehát egyszerűen és gyorsan dinamikus mechanikai tulajdonságokat lehet vizsgálni. Ezért nemcsak olyan műanyagokat vizsgálnak dielektromos relaxációs módszerrel, amelyek iránt az elektromosipar érdeklődik, hanem azokat is, amelyeket az építő, csomagoló és egyéb iparágak használnak. Különösen jól vizsgálhatónak látszanak a dielektromos relaxációmérés módszerével a kopolimerek és keverék polimerek. Ezért pl. az ütésálló polimerkeverékek vizsgálatához a mechanikai módszerek mellett feltétlenül célszerű dielektromos relaxációméréseket is

végezni, mert ezzel lényegesen szélesebb frekvenciaspektrum fogható át, mint a mechanikai relaxációval.

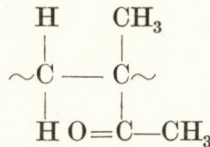
Az itt következő vázlatos áttekintésben tehát nemcsak az elektromosipar számára érdekes polimerek szerepelnek, hanem mások is.

POLIAKRILÁTOK ÉS METAKRILÁTOK

Ez a műanyagcsalád igen sok fajtát foglal magába. Általános szerkezeti képlete a következő:



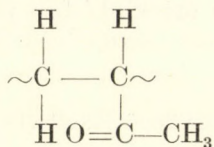
ahol R_1 metilcsoport, klór vagy hidrogén lehet, R_2 különböző alkilcsoportokat jelent. A poli(alkil-metakrilát)ok legelterjedtebb képviselője a poli(metil-metakrilát) ($\text{R}_1 = \text{CH}_3$, $\text{R}_2 = \text{CH}_3$):



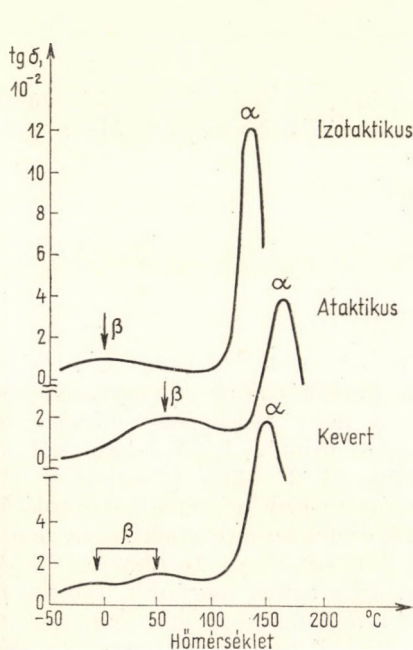
plexüveg, üvegesedési hőmérséklete előállítás módjától függően 70°C és 105°C között van. A polialkil-metakrilátok jó elektromos szigetelőanyagok, dielektromos veszteségtényezőjük azonban nem túlságosan kicsiny az $\text{O}=\text{C}-\text{OR}$ észtercsoport dipólusnyomatéka miatt. PMMA-ban két fő dielektromos relaxációs csúcsot észleltek $20\dots40^\circ\text{C}$ körül (β -csúcs) és 110°C körül (α -csúcs). Lágyító hatására az α -csúcs kisebb hőmérsékletre tolódik el, a β -csúcs változatlan marad. A PMMA dielektromos spektruma nagymértékben függ a polimer takticitásától. MIHAJLOV és BORISZOVA [5.51] mérései szerint az izotaktikus polimerben az α -csúcs nagyobb, mint a β -csúcs, a szindiotaktikus polimerben viszont a β -csúcs nagyobb, és az α -csúcs magasabb hőmérsékletre tolódik el. Más poli(alkil-metakrilát)ban is tapasztalható ilyen eltolódás. Az 5.27. ábrán példaképpen különböző takticitású poli(terc-butyl-metakrilát) dielektromos spektrumát ábrázoljuk a hőmérséklet függvényében MIHAJLOV [5.52] mérései alapján. Látható, hogy az α -relaxációs csúcs az ataktikus polimerben van a legmagasabb hőmérsékleten, ebben az esetben a β -csúcs is elég erős. Az izotaktikus polimer α -relaxációs csúcsa jelentős mértékben az alacsonyabb hőmérsékletek felé tolódik el, a β -csúcs jelentősen csökken, és szintén alacsonyabb hőmérsékletre tolódik el.

A β -relaxáció aktiválási energiája MIHAJLOV adatai szerint ataktikus polimerre 17 kcal/mól , izotaktikusra 11 kcal/mól . Néhány poli(alkil-metakrilát) diszperziós adatait az 5.2. táblázatban gyűjtöttük össze. Itt a főbb irodalmi hivatkozások is megtalálhatók.

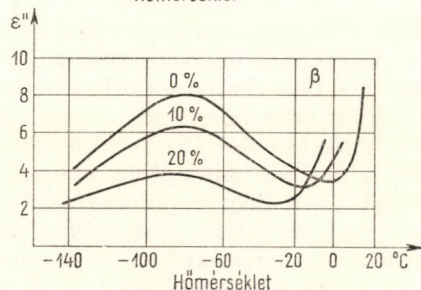
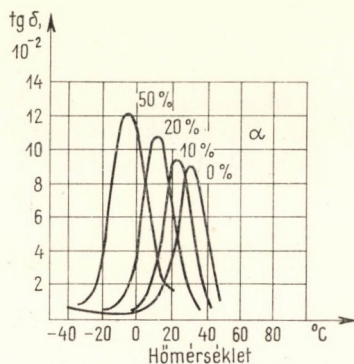
A poli(alkil-akrilát)ok közül a poli(metil-akrilát)-ot ($R_1 = H, R_2 = CH_3$):



említjük meg. A poli(metil-akrilát) üvegesedési hőmérséklete lényegesen alacsonyabb ($+10^\circ\text{C}$), mint a poli(metil-metakrilát)-é. Másik (β -) diszperziós tartomány -80°C körül észlelhető.



5.27. ábra. Poli(terc-butil-metakrilát) dielektromos spektrumának függése a polimer takticitásától; MIHAJLOV, BURSTEIN és KRASZNEV [5.52] után



5.28. ábra. Lágyító (trikrezil-foszfát) hatása a polimetakrilát dielektromos spektrumára α - és β -diszperziós tartományban; MIHAJLOV, LOBANOV és MAKRAMILOV [5.53] után

Az 5.28. ábrán a poli(metil-akrilát) dielektromos α - és β -diszperziós tartományait szemléltetjük különböző lágyítókoncentráció (trikrezil-foszfát) esetén, a hőmérséklet függvényében, MIHAJLOV és munkatársai [5.53] mérései nyomán. Látható, hogy a T_g -tartományban levő α -csúcs a lágyítókoncentráció növelésekor alacsonyabb hőmérsékletre tolik el, és intenzitása nő. A β -tartományban az eltolódás igen kicsiny, az abszorpciós sáv intenzitása a lágyítókoncentráció növelésekor csökken. Nagyobb lágyító-

tartalomnál a β -csúcs teljesen eltűnik. A lágyított poli(metil-akrilát) viselkedése a poli(vinil-klorid)-éhoz hasonló. МИХАЙЛОВ feltételezi, hogy a β -relaxációt ebben az esetben is dipóluscsoportok kollektív mozgása okozza (l. az 5.2. pontot és az 5.9. és 5.10. ábrákat).

5.2. táblázat

Poli(alkil-metakrilát)-ok diszperziós tartományai

Alkilcsoport	Üvegesedési hőmérséklet, T_g , °C	Diszperziós hőmérsékletek kis frekvencián (≈ 20 Hz), °C			Aktiválási energiák, kcal/mól		
		α	β	γ	α	β	γ
Metil	105	110	40		100	20	9
Etil	65	80	20	-230	50...90	20...30	9
<i>n</i> -propil	35	50	—	-150	50	20	9
<i>n</i> -butil	20	50	—	-120	30	25	9
<i>n</i> -hexil	-5				21...27	13	
<i>n</i> -oktil	-20				18...20		
izo-propil	81	110	40			16	
izo-butil	53				43		
terc-butil		90	20		45	17	
Ciklohexil	90	110	40		53		

Михайлов, Г. П.: Ж. Т. Ф. **26**. 1924. (1956); Mead, D. J. — Fuoss, R. M.: J. Am. Chem. Soc. **64**. 2389. (1942); Deutsch, K. — Hoff, E. A. W. — Reddish, W.: J. Polymer Sci. **13**. 565. (1954); Heijboer, J.: Kolloid Z. **134**. 149. (1956); **148**. 36. (1956); Broucker, L. — Offergeld, G.: J. Polymer Sci. **30**. 105. (1958); Михайлов, Г. П. — Борисова, Т. И.: Ж. Т. Ф. **3**. 120. (1958); Saito, S. — Nakajima, T.: J. Appl. Polym. Sci. **2**. 93. (1959); Ishida, Y. — Yamafuji, K.: Kolloid Z. **177**. 97. (1961); Heijboer, J. — Koppelman, J. — Mihajlov, G. P., Physics of Non Crystalline Solids. North Holland, Amsterdam, 1965; Scheiber, D. J. — Mead, D. J.: J. Chem. Phys. **27**. 326. (1957); Nagata, N. et al.: Rep. Progr. Polym. Phys. (Japan). **6**. 235. (1963); Heijboer, J.: Makromol Chem. **35A**. 86. (1960).

5.3. táblázat

Poli(alkil-akrilát)-ok diszperziós tartományai

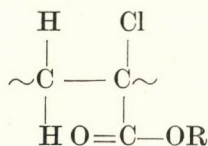
Alkilcsoport	Üvegesedési hőmérséklet, T_g , °C	Diszperziós hőmérsékletek, °C			Aktiválási energiák, kcal/mól		
		α	β	γ	α	β	γ
Metil	3...8	25	-53		57	15	
Etil	-24	10			57	7...9	
<i>n</i> -propil	-52	0	-50	-125	~50	5,7	
<i>n</i> -butil	-70	-20	—		~50	—	

Mead, D. J. — Fuoss, R. M.: J. Am. Chem. Soc. **64**. 2389. (1942); Михайлов, Г. П.: Ж. Т. Ф. **2**. 1395. (1951); Scheiber, D. J.: Thesis. Univ. Notre Dame, Indiana, USA; Wolf, K.: Kunststoffe. **41**. 89. (1951); Thurn, H. — Wolf, K.: Kolloid Z. **148**. 66. (1956); Mihajlov, G. P.: Makromol Chem. **35**. 26. (1960); Михайлов, Г. П. — Краснев, Л. В.; ВМС. **4**. 1071. (1962); Broucker, L. — Offergeld, G.: J. Polymer Sci. **30**. 105. (1958); Ishida, Y.: Kolloid Z. **174**. 124. (1961); Williams, G.: Trans. Faraday Soc. **60**. 1548. (1964); **60**. 1556. (1964).

Néhány poli(alkil-akrilát) diszperziós hőmérsékletét és aktiválási energiáját, valamint az irodalmi hivatkozásokat az 5.3. táblázatban gyűjtöttük össze.

POLI(ALKIL-KLÓR-AKRILÁT)-OK

Általános szerkezeti képletük:



Diszperziós tartományaik lényegesen különböznek a poli(alkil-merakrilát)-okétól, bár a klóratom *van der Waals*-sugara (1,8 Å) közelítőleg megegyezik a metilcsoportéval. A poli(vinil-klorid)-hoz hasonlóan itt is a C—Cl-kötés nagy kompenzálatlan dipólusnyomatéka (1,8 debye) okozza a különbségeket; a láncok közötti dipólus—dipólus kölcsönhatások az üvegesedési hőmérsékletet magasabbra tolják el. Az üvegesedési tartományban a poli(metil-klór-akrilát) aktiválási energiája 130 kcal/mól (DEUTSCH [5.54]), a β -relaxáció aktiválási energiája 26 kcal/mól. Az α -relaxációs csúcs a PVC-hez hasonlóan lényegesen nagyobb, mint a β -csúcs, mert a poláros C—Cl-kötések a főlánchoz mereven rögzítettek, és az α -relaxáció a főlánc részeinek mozgásával kapcsolatos.

R₂ helyére nagyobb csoportokat helyettesítve az α -relaxációs tartomány magasabb hőmérsékletre tolódik el, a β -relaxációs csúcs csak kevéssé változik (МИХАЙЛОВ [5.55]). A β -relaxáció aktiválási energiája a metil-, etil-, *n*-propil- és izo-propil-klór-akrilátban azonos, 23 kcal/mól. Eszerint az O=C—OR oldalcsoportok mozgását az R-csoport csak kevéssé befolyásolja, de az egész allánc mozgására (α -relaxáció) hat.

Néhány poli(alkil-klór-akrilát) diszperziós adatait az 5.4. táblázatban gyűjtöttük össze.

5.4. táblázat

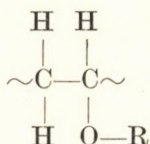
Poli(alkil-klór-akrilát)-ok diszperziós tartományai

Alkilsorozat	Diszperziós hőmérsékletek kis frekvencián (≈ 20 Hz), °C			Aktiválási energiák, kcal/mól		
	α	β	γ	α	β	γ
Metil α -	150	90	< -190	130	22...26	
Etil-	120	90	< -190	200	22...26	
<i>n</i> -propil-	90	—	-150	100	—	(10)
izo-propil-	110					

Михайлов, Г. П.—Борисова, Т. И.: ВМС. 2. 1772. (1960); Hoff, E. A. W.—Robinson, D. W.—Willburn, A. H.: J. Polymer Sci. 13. 161. (1955).

POLIVINILÉTEREK ÉS -ÉSZTEREK

Általános szerkezeti képletük:



ahol az R-csoport H (polivinilalkohol) és különböző alkilcsoport lehet (poliviniléterek). Ha R helyében O=CR'-csoportok állnak, akkor polivinilészterek sorozatát kapjuk. Ezeket a műanyagokat mind mechanikai, mind pedig dielektromos relaxációs módszerrel igen alaposan megvizsgálták. Főbb fajtaik dielektromos adatai, a megfelelő irodalmi hivatkozásokkal az 5.5. táblázatban találhatók meg.

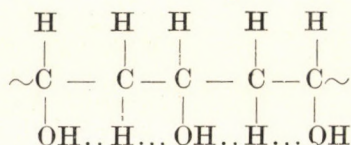
5.5. táblázat

Polivinilészterek diszperziós tartományai

Polimer	Diszperziós hőmérsékletek kis frekvencián (≈ 30 Hz), °C		Aktiválási energiák, kcal/mól	
	α	β	α	β
Poli(vinil-acetát)	30	— 10	60	10
Poli(vinil-benzoát)	100	— 10	60	10
Poli(vinil-klór-acetát)	50	(— 20)	60	—
Poli(vinil-klór-propionát)	50	— 60	60	—
Poli(vinil-butirát)		—120		10

Holzmueller, W.: Phys. Z. **42**, 281. (1941); Mead, D. J.—Fuoss, R. M.: J. Am. Chem. Soc. **63**, 2832. (1941); **64**, 2389. (1942); Würstlin, F.: Kolloid Z. **120**, 84. (1951); **134**, 135. (1953); l. az [5.58] irodalmat; Thurn, H.—Wolf, K.: Kolloid Z. **148**, 66. (1956); Ishida, Y.—Matsuo, M.—Yamafuji, K.: Kolloid Z. **180**, 108. (1962).

Itt példaként elsősorban a polivinilalkoholt említjük, mert ebben a polimerben intra- és intermolekuláris hidrogénkötések vannak. Az intramolekuláris hidrogén-hídkötések:



A hidrogén-hídkötések természetesen nagymértékben hatnak a dielektromos relaxációra, hiszen azt nyilvánvalóan a poláros OH-kötések okozzák. Az erős hidrogén-hídkötések miatt az ataktikus polivinilalkohol is kristályosítható.

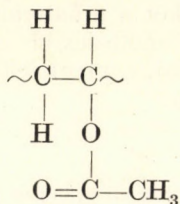
A dielektromos relaxáció értelmezésére SACK [5.56] feltételezte, hogy a hidrogén-hídkötések a lánc mentén nem szabályos szerkezetűek, hanem helyenként megszakadnak. Ilyen „orientációs hibahelyeken” két oxigén-

atom között két hidrogén van, vagy egyáltalában nincs hidrogén. SACK számításai szerint, ha az ilyen orientációs hibahelyek koncentrációja N , akkor az effektív dielektromos relaxációs idő:

$$\tau_{\text{eff}} = \frac{2(N+1)^n}{\pi^2} \tau_0, \quad 5.7$$

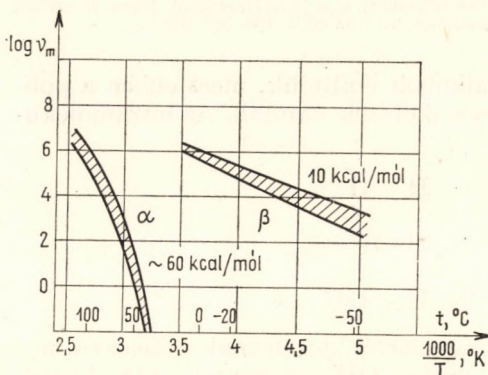
ahol τ_0 az elemi átmenethez tartozó relaxációs idő, az n kitevő 0 és 2 között van. SACK eredeti számításai lineáris láncra vonatkoztak, erre $n = 2$, a lánc csavarodását is figyelembe véve $0 < n < 2$ (KUROSAKI [5.57]).

A polivinilészterek legtöbbet vizsgált képviselője a poli(vinil-acetát):



Két diszperziós tartománya van, az α -relaxációs tartomány az üvegesedési hőmérséklet körül (28 °C), a β -tartomány -100 °C-on. A relaxációs frekvenciák Arrhenius-diagramja az 5.29. ábrán látható [5.58]. A T_g -diszperziós tartomány egy szakaszára jól alkalmazható a WFL-egyenlet. A $\lg \nu_m - 1/T$ összefüggés ennek megfelelően nem egyenes. Az egyenes szakaszra számított látszólagos aktiválási energia 60 kcal/mól. Lágýító hatására az α -relaxációs csúcs, a PVC-hez hasonlóan, alacsonyabb hőmérsékletre tolódik el.

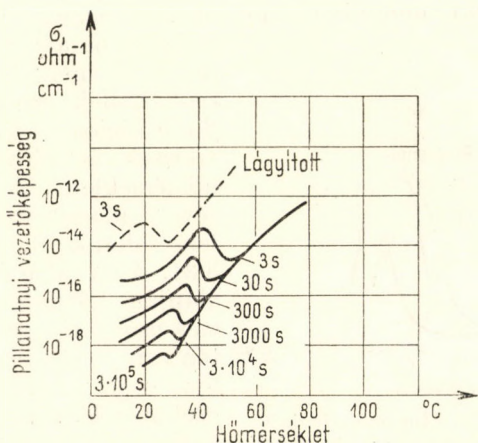
Poli(vinil-acetát)-ban az üvegesedési hőmérséklet alatt az egyenáramú egyensúlyi vezetőképesség beállásának ideje meglehetősen hosszú. Az 5.30. ábrán a pillanatnyi egyenáramú vezetőképesség hőmérsékletfüggését szemléltetjük; a különböző időkhöz tartozó vezetőképességek logaritmusát ábrázoltuk a hőmérséklet függvényében. Látható, hogy a T_g -tartományban jellegzetes polarizációs csúcs van. Az ábrán szaggatott vonallal a lágýított (9% benzol) poli(vinil-acetát) 3 másodperces vezetőképesség-görbéjét is ábrázoljuk SZAZSIN mérései nyomán [5.59]. Megfigyelhető, hogy a polarizációs csúcs alacsonyabb hőmérsékletre tolódott el.



5.29. ábra. Poli(vinil-acetát) relaxációs sajátfrekvenciáinak hőmérsékletfüggése az α - és β -diszperziós tartományban; több szerző [5.58] adatai alapján szerkesztett diagram

Poli(vinil-acetát)-ban a PVC-hez hasonlóan a sztatikus dielektromos tényező az üvegesedési tartományban ugrásszerűen változik a hőmérséklet függvényében. Ennek megfelelően a WFL-egyenlet sem teljesül

folyamatosan; a redukált változókkal $\lg \varepsilon''$, $\lg \varepsilon'$, $\omega\tau$ függvényében készített mestergörbéken az üvegesedési hőmérséklet közelében szakadás van (KOVÁCS, STRATTON, FERRY [5.60]). A szakadás helye $32,5^\circ\text{C}$, az üvegesedési hőmérséklet 28°C . A WFL-egyenlet $32,5^\circ\text{C}$ felett érvényes. Ez arra

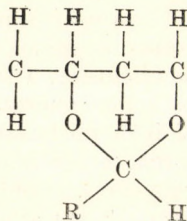


5.30. ábra. Poli(vinil-acetát) pillanatnyi egyenáramú vezetőképességének hőmérsékletfüggése; SZAZSIN [5.59] után. A szaggatott vonallal kihúzott görbe 9% benzolt tartalmazó polimerre vonatkozik. A görbére írt számok a feszültség bekapcsolása és a vezetőképesség mérése között eltelt időket jelentik

mutat, hogy a PVC-hez hasonlóan az üvegesedési hőmérséklet tartományában ferroelektromos rendezett \rightarrow rendezetlen átmenet van, s a szakadás helye a ferroelektromos Curie-hőmérséklet. Ezen a hőmérsékleten a sztatikus dielektromos tényező igen nagy lesz (ISHIDA, MATSUO, YAMAFUJI [5.61]).

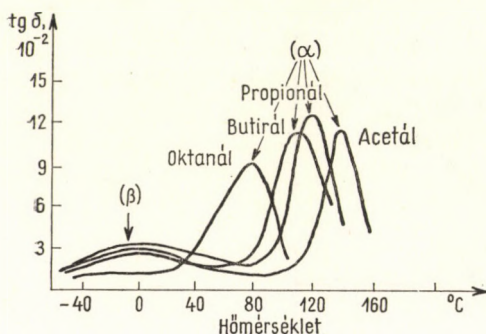
POLI(VINIL-ACETÁL)-OK

Általános szerkezeti képletük:



ahol R alkilcsoportokat jelent. A poli(vinil-acetál)-okat polivinilalkoholból a megfelelő aldehiddel kondenzációval készítik. Mivel ez a reakció sohasem megy végbe teljesen, a poli(vinil-acetál)-okban mindig van 1...10% polivinilalkohol is.

A poli(vinil-acetál)-okban a poláros C—O-csoportok mereven a lánchoz rögzítettek, a dielektromos diszperziót tehát a lánc mozgása szabja meg, nem pedig az oldalcsoportoké. A T_g -tartománynak megfelelő α -relaxációs csúcsok ennek megfelelően nagyok, a β -relaxációs csúcsok (0 °C körül) szélesek és kicsik. Az α -relaxáció hőmérséklete az R-csoport növelésével alacsonyabb hőmérsékletek felé tolódik el. Ezt szemlélteti az



5.31. ábra. Belső lágyító hatás poli(vinil-acetál)-okban. A dielektromos α -relaxációs csúcs eltolódása a helyettesítő csoport növekedésekor; MIHAJLOV [5.62] után

A β -csúcsok helye nem függ a helyettesítéstől, intenzitása azonban az oldalcsoportok növekedésekor csökken. Ez is lágyító hatásra mutat (vö. PVC esetével, 5.10. ábra).

GUMI

A különböző természetes és mesterséges gumifajtákat mechanikai és dielektromos relaxációmérésekkel igen alaposan megvizsgálták. A nem vulkanizált kaucsuk mechanikai és dielektromos relaxációja az üvegesedési tartományban igen jól követi a WFL -egyenletet, az egyenlet állandóinak számértékeit behelyettesítve (PAYNE [5.63]) a következőt kapjuk:

$$\lg \left(\frac{\tau}{\tau_0} \right) = \frac{8,87(T - T_0)}{101,6 T - T_0} \quad 5.8$$

Itt a T_0 hőmérséklet magasabb, mint a dilatométerrel mért üvegesedési hőmérséklet. Természetes kaucsukra $T_0 = 248$ °K, $T_g = 205$ °K.

A kaucsuk vulkanizálásának folyamata is jól követhető dielektromos relaxáció-mérésekkel. A vulkanizálás a molekulák közötti keresztkötésekre vezet, ez a folyamat a lágyítás ellentéte, a térhálósodási reakció előrehaladásával tehát az α -diszperziós csúcs magasabb hőmérsékletre tolódik el. A dielektromos relaxáció tehát igen jól használható a térhálósítás fokának mérésére. Az 5.32. ábrán az α -relaxációs csúcs hőmérsékletét ábrázoltuk a gumi kéntartalmának függvényében, különböző frekvenciákon mérve, SCOTT, SCHALLMACH és WARING [5.64] adatai alapján. Összehasonlításul

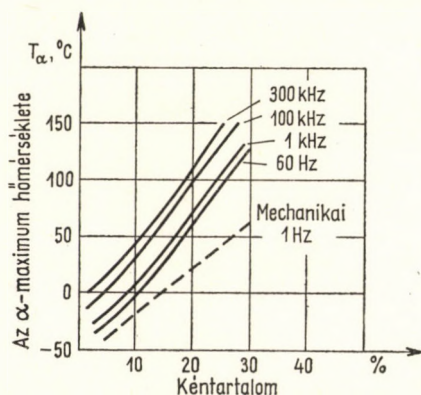
mechanikai módszerrel 1 Hz-en felvett görbét is közlünk (SCHMIEDER és WOLF [5.65]). Látható, hogy a vulkanizálás vizsgálatára a nagyobb frekvenciák alkalmasabbak és a dielektromos relaxáció módszere előnyösebben használható, mint a mechanikai.

A mechanikai és dielektromos relaxációs görbék alakja is nagymértékben függ a térhálósítás mértékétől. A redukált változók függvényében ábrázolt mestergörbék alakjának elemzése lehetővé teszi a relaxációs időeloszlás változásának követését a térhálósítás függvényében (STRATTON, FERRY [5.66]).

DOGADKIN és LUKOMSZKAJA [5.67] igen alaposan megvizsgálták a korommal töltött gumi dielektromos tulajdonságait. Azt találták, hogy a korom hatására a frekvenciától és a hőmérséklettől független, ún. szerkezeti dielektromos veszteség lép fel. Ez a szerkezeti hatás a dielektromos tényező nagyfrekvenciára extrapolált részét is megnöveli. DOGADKIN és LUKOMSZKAJA szerint:

$$\varepsilon'_{\infty} = \varepsilon'_{\infty}(0) [1 - 3 \Phi C], \quad 5.9$$

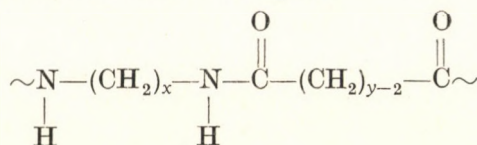
ahol $\varepsilon'_{\infty}(0)$ a gumi végtelen frekvenciára extrapolált dielektromos tényezője koromtöltés nélkül, Φ a koromtöltés alakjától függő tényező (gömbalakra $\Phi = 1$), C a koromtöltet koncentrációja.



5.32. ábra. Vulkanizált gumi dielektromos és mechanikai α -relaxációs hőmérsékletének (T_{α}) függése a kéntartalomtól; SCOTT, SCHALLAMACH, WARING [5.64], valamint SCHMIEDER és WOLF [5.65] adatai alapján

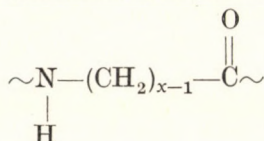
POLIAMIDOK

A poliamidok általános szerkezeti képlete:



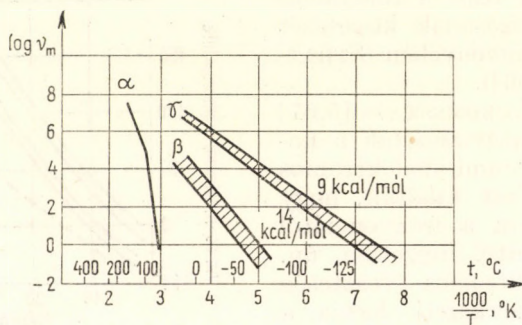
Ezeket a műanyagokat diaminok és dikarboxilsavak polikondenzációjával készítik. A poliamidokat aszerint nevezik el, hogy a fenti képletben x és y értéke mennyi. Az $x = 6$ és $y = 6$ értékű polimer neve nylon 66.

Másik poliamid-sorozat általános szerkezeti képlete:



Ezeket a műanyagokat ω -aminosavak polikondenzációjával készítik. Legismertebb képviselőjük a nylon 6, vagy más néven poli- ϵ -kaprolaktám, amelyre $x = 6$.

Elektromos szempontból a poliamidok legjellemzőbb tulajdonsága az erős intermolekuláris hidrogén-hídkötés. A bevezetésben már említettük, hogy ez a hídkötés-rendszer az anyagot protonvezetővé teszi. D. A. SEANOR [5.68] a protonvezetést az elektródon leváló hidrogén mérésével kétségtelenül bizonyította. Mérései szerint azonban a mért teljes egyenáramú egyen-



5.33. ábra. Nylon 66 relaxációs sajátfrekvenciáinak hőmérsékletfüggése az α -, β - és γ -diszperziós tartományban; több szerző [5.69] adatai alapján szerkesztett diagram

súlyi vezetőképesség nagyobb, mint a tisztán protonvezetésből számítható, tehát a poliamidokban elektron- és protonvezetés együttesen jelentkezik.

Egyenáramú vezetés közben a nylon 66-ban 90°C -nál magasabb hőmérsékleten SEANOR [5.68] hidrogénfejlődést észlelt. A katódon levált gázmenyiség az időben lineárisan növekedett, a feszültség kikapcsolásakor a növekedés megszűnt, újra bekapcsoláskor folytatódott. A gázfejlődés sebességéből számolt aktiválási energia (1,3 eV) jól megegyezik a vezetés aktiválási energiájával. 90°C alatt a gázfejlődés nem volt észlelhető, a vezetés tehát a 90°C alatti hőmérséklettartományban túlnyomóan elektronoktól származik. 90°C felett is lényegesen nagyobb az átszállított össz-töltés, mint amekkora a gázfejlődés alapján várható volna. Ez azt jelenti, hogy a magasabb hőmérsékletű szakasz vezetőképessége a protonvezetés és az elektronvezetés eredője.

A protonvezetés megindulása a vezetés hőmérsékletfüggésének Arrhenius-diagramján törésként jelentkezik. Az alacsony hőmérsékletű szakaszban a vezetés (elektron) aktiválási energiája 1,8...2 eV, $70\text{...}100^{\circ}\text{C}$ között az átmeneti szakaszban az Arrhenius-egyenlet nem teljesül, 100°C felett a protonvezetés tartományában az aktiválási energia 1,3 eV.

Poliamidokban általában három dielektromos diszperziós tartomány észlelhető: az α -relaxáció kis frekvencián, $+60^{\circ}\text{C}$ körül, a β -relaxáció -50°C és a γ -relaxáció -120°C körül van. A dielektromos diszperziós görbéket a nagy egyenáramú vezetési szint miatt nagyobb frekvenciákon (10 kHz... 1 MHz) lehet jól felbontani. A relaxációs sajátfrekvenciák hőmérséklet-

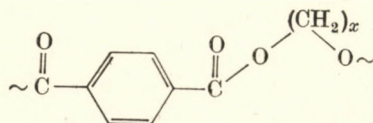
függésének *Arrhenius*-diagramját a nylon 66-ra az 5.33. ábrán szemléltetjük [5.69]. Az α -relaxációs tartomány a protonvezetés megindulásának tartományába esik. Igen érzékenyen függ a polimer nedvességtartamától, a víztartalom növelésével az α -csúcs alacsonyabb hőmérséklet felé tolódik el; 1% víztartalom a mechanikai és dielektromos relaxációs α -csúcsot egyaránt igen nagy mértékben, 30 °C-kal tolja el. Az α -relaxációt tehát a molekulák közötti hidrogén-hídkötések okozzák. Az α -relaxációs tartományt nem lehet T_g -tartománynak felfogni, mert a poliamidok az α -diszperziós hőmérséklet alatt is kristályosodnak, azaz a nagy molekularészek mozgása nem fagy be.

A β -relaxáció is erősen függ a polimer víztartalmától, növekvő víztartalom esetén a csúcs intenzitása nő. Ezt a relaxációt a polimerláncokhoz hídkötéssel kapcsolódó vízmolekuláknak tulajdonítják.

A γ -relaxáció aktiválási energiája 9 kcal/mól. Ezt az amidcsoportok között levő $(-\text{CH}_2-)_n$ -csoportok mozgásához rendelik. Mivel azonban ez a csúcs nemcsak mechanikai, hanem dielektromos módszerrel is észlelhető, fel kell tételezni, hogy a mozgásban a poláros amidcsoportok is részt vesznek.

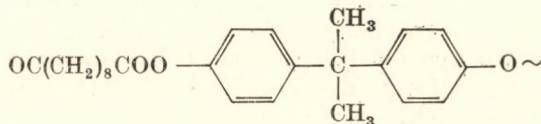
POLIÉSZTEREK

Az 5.5. pontban tárgyalt poli(etilén-tereftalát)on kívül igen sokfajta poliészter dielektromos spektrumát megvizsgálták. A poliészterek egy nagy csoportjának, a poli(metilén-tereftalát)oknak általános szerkezeti képlete a következő:

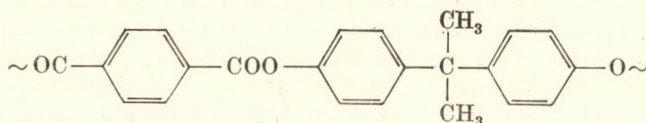


A már ismertetett poli(etilén-tereftalát) ennek a sorozatnak $x = 2$ -höz tartozó tagja. A poli(metilén-tereftalát)okban a PET-hez hasonlóan két fő diszperziós tartományt észleltek. Az adatok és az irodalmi hivatkozások az 5.5 táblázatban találhatóak.

Több gyűrűt tartalmazó poliészterek is vannak, pl. a poli(dián-szebacát):

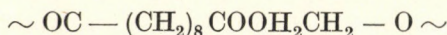


Ebben a műanyagban az α -relaxációs csúcs hőmérséklete 47 °C, a β -csúcsé -100 °C (MIHAJLOV, EIDELNANT [5.70]). A poli(dián-tereftalát)ban, melynek szerkezeti képlete:



a monomer-egységben eggyel több gyűrű van, ez a molekulát merevebbé teszi, ennek megfelelően az α -relaxációs csúcs hőmérséklete 260°C , a β -csúcsé -13°C (MIHAJLOV, EIDELNANT [5.70]). Hasonlóan magasabb hőmérsékleten észlelhetők a poli(dián-izo-ftalát) diszperziós tartományai is.

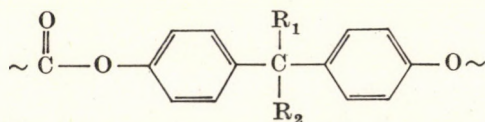
A lineáris poliészterek dielektromos diszperzióját is megvizsgálták. A poli(etilén-szebacát) képlete:



Ennek α -diszperziós hőmérséklete 26°C , a β -diszperziós hőmérséklete -90°C . Az β -relaxáció aktiválási energiája 12 kcal/mól (YAGER, BAKER [5.71]).

POLIKARBONÁTOK

A kereskedelmi polikarbonátok többsége a következő általános szerkezeti képlettel írható le:



ahol R_1 és R_2 alkil- vagy arilcsoportot jelent. Sokfajta polikarbonát dielektromos diszperziós spektrumát megvizsgálták [5.72]. A polikarbonátokban két diszperziós tartomány észlelhető, az α -csúcs 90°C körül, a β -csúcs -80°C körül. A polikarbonátok dielektromos viselkedése a poliészterekéhez hasonló. Az α -relaxációs csúcs poli(dián-karbonát)-ban magasabb hőmérsékleten van, mint a poli(etilén-tereftalát)-ban, mert a két egyes kötéssel összekapcsolt két benzolgyűrű a polimermolekulák mozgását erősen gátolja. Ez az alapja egész sor nagy hőállóságú polimer készítésének is.

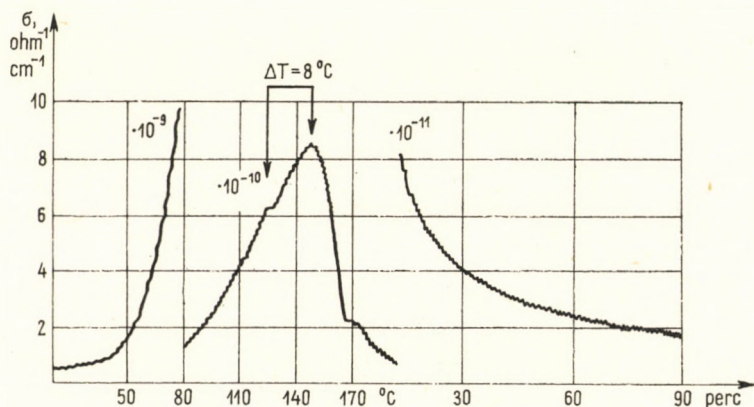
EPOXIGYANTÁK ÉS POLIÉSZTERGYANTÁK

Ezeket a hőre keményedő műgyantákat részben ragasztásra, lakkok készítésére, részben pedig elektromos szigetelőanyagként használják. A gyantákat rendszerint töltőanyaggal (pl. kvareliszt) dolgozzák fel. Külön fontos anyagfajta az üvegszállal vagy üvegszövettel erősített poliészter, ezt főként az építőiparban használják.

A dielektromos spektroszkópia igen jó lehetőséget biztosít a gyanták keményedési reakcióinak vizsgálatára. Az eredetileg viszkózusan folyó gyantát ui. hálósító anyaggal melegítik, így oldhatatlan, erősen térhálós anyagot kapnak, amelynek mechanikai és elektromos tulajdonságai jók. Az epoxigyanták elektromos vezetőképessége térhálósítás előtt $< 10^{-10} \text{ ohm}^{-1}\text{cm}^{-1}$, térhálósítás után pedig a $10^{-17} \text{ ohm}^{-1}\text{cm}^{-1}$ értéket is eléri. A poliésztergyanták valamivel rosszabb szigetelők, fajlagos vezetőképességük térhálósítás előtt $10^{-5} \dots 10^{-8} \text{ ohm}^{-1}\text{cm}^{-1}$, térhálósítás után pedig $10^{-12} \dots 10^{-15} \text{ ohm}^{-1}\text{cm}^{-1}$. A gyanta térhálósításakor a polimermolekulák

mozgékonyasága erősen csökken: ez az üvegesedési diszperziós tartomány magasabb hőmérsékletre tolódását okozza. A térhálósított gyanták a hőmérséklet növelésekor egyáltalán nem lágyulnak meg, hőstabilitásukat a termikus degradáció korlátozza.

Az elektromos vezetőképesség vagy a dielektromos veszteség méréseivel a térhálósítási reakció jól nyomon követhető. A dielektromos módszer nagy



5.34. ábra. Magnézium-oxiddal töltött poliésztergyanta egyenáramú vezetőképességének változása a hőmérséklet (20 . . . 170 $^{\circ}\text{C}$), majd 170 $^{\circ}\text{C}$ -on a térhálósítási idő függvényében; [5.44]

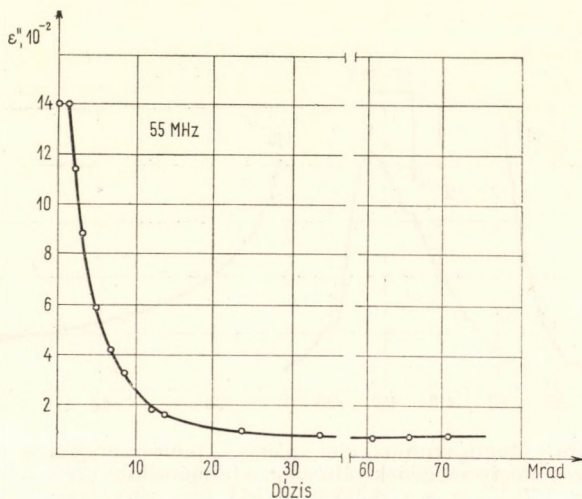
előnye a termomechanikai és viszkozimetriás módszerekkel szemben az, hogy a reakció akkor is nyomon követhető, amikor a gyanta már megkeményedett (utókeményedés).

Az 5.34. ábrán példaképpen a magnézium-oxiddal töltött poliésztergyanta [5.73] egyenáramú elektromos vezetőképességének változását szemlélítjük a hőmérséklet függvényében [5.74]. A görbét a 4. fejezetben leírt módszerrel regisztráltuk: a hőmérsékletet lineárisan emeltük 170 $^{\circ}\text{C}$ -ig, majd ott állandó értéken tartottuk. A vezetőképességgel egyidejűleg a minta hőmérsékletét is regisztráltuk, hogy a reakcióhő hatását nyomon követhessük. A gyanta ebben az esetben nem tartalmazott térhálósítót, a reakció ezért csak magas hőmérsékleten indult meg. Látható, hogy a kezdeti szakaszban a vezetőképesség a hőmérséklet növelésekor exponenciálisan növekedett, majd 150 $^{\circ}\text{C}$ körül csökkent. A diagramban nyilakkal jelzett szakaszban mintegy $+8^{\circ}\text{C}$ -os DTA-hőmérsékletcsúcsot észleltünk, itt indult meg a térhálósítási reakció. A térhálósodás előrehaladásával az egyenáramú vezetőképesség rohamosan csökkent, de még igen hosszú idő múlva ért el egyensúlyi értéket. A vezetőképesség időfüggése ebben a szakaszban, logaritmus koordináta-rendszerben, elég jól linearizálható, a kapott egyenesre a következő összefüggés érvényes:

$$\sigma(t) \sim t^{-0,8},$$

ahol t 170 °C-on a reakcióidőt jelenti [5.74]. Hasonló kinetikai görbék regisztrálhatók kisfrekvenciás váltakozó árammal is, a 4. fejezetben leírt fázisdetektálási technikával.

A poliésztergyanták ultrabolya fénnel, röntgen- vagy gammasugárzással is térhálósíthatók. Ez a reakció is jól követhető egyenáramú vezetőképesség-méréssel vagy dielektromos veszteségtényező mérésével. Az 5.35.



5.35. ábra. Magnézium-oxiddal töltött poliésztergyanta dielektromos veszteségének változása röntgensugárzásos térhálósítás során, 55 MHz-en; [5.74]

ábrán magnézium-oxiddal töltött poliésztergyanta dielektromos veszteségének változását szemléltetjük, a sugárzás dózisének függvényében [5.74]. A gyanta iniciátort nem tartalmazott, a térhálósítás sugárzással 20 °C-on mégis gyorsan bekövetkezett. A dielektromos veszteség csökkenése a dózis függvényében a gyanta térhálósodásával kapcsolatos.

5.7. ÖSSZEFOGLALÓ MEGJEGYZÉSEK

Az elektromos szigetelő műanyagokra vonatkozó eredmények áttekintése után ebben a pontban összefoglaljuk az általános érvényű megállapításokat, és felhívjuk a figyelmet néhány kevésbé vizsgált, megoldatlan kérdésre.

Az eredményekből nyilvánvaló, hogy az elektromos vezetési és dielektromos tulajdonságok 2. és 3. fejezetben vázolt elmélete nagy vonalakban helyes. Az elméletből következő néhány általános elv alkalmazásával adott új műanyagféleség vagy kopolimer tulajdonságai a kémiai szerkezet ismeretében nagyjából előre láthatók.

A 4. fejezetben leírt kísérleti módszerekkel az adott termék tulajdonságai alaposan megvizsgálhatók, az eredményekből nemcsak az elektromosipari felhasználásra, hanem az egyéb mechanikai igénybevétellel kapcsolatos felhasználásra vonatkozóan is lényeges következtetések vonhatók le. Az eredmények áttekintése után szembeűnő, hogy a dielektromos relaxációs tulajdonságokat lényegesen alaposabban megvizsgálták, mint az egyensúlyi vezetési tulajdonságokat. A szigetelőanyagokban olyan nagy szerepet játszó tértöltéssel korlátozott vezetést műanyagokban szinte egyáltalán nem vizsgálták.

A kísérleti adatok alapján a következő általános érvényű megállapításokat tehetjük.

1. Szigetelő műanyagokban az egyensúlyi egyenáramú vezetőképességet *nem ionok diffúziója* okozza, tehát a vezetés a klasszikus értelmezés szerint nem tekinthető ionosnak. Egyes esetekben a vezetőképesség egy része intermolekuláris hidrogén-hídkötéseken át vándorló protonoktól származik (poliamidok, poliakrilonitril). Az egyensúlyi vezetőképességet minden valószínűség szerint túlnyomórészt az elektródokból az anyagba jutott elektronok és lyukak okozzák.

2. Az egyenáramú egyensúlyi vezetőképesség a műanyag *konjugációjának fokától* függ. Ha a polimerben vannak konjugált részek (pl. benzolgyűrűk), de ezeket egyes kötések választják el, akkor az anyag jó szigetelő marad (poliészterek és polikarbonátok).

3. Az egyenáramú egyensúlyi vezetési szint a feszültség rákapcsolása után minden szigetelő műanyagban *csak bizonyos idő múlva áll be*. Ez a lassú polarizációs idő az anyag kémiai és fizikai szerkezetétől függően néhány perctől több napig terjedhet. A gyakorlati felhasználás szempontjából tehát a lassú polarizációs tulajdonságok fontosabbak, mint az egyensúlyi vezetőképesség. Ez az oka annak, hogy olyan műanyagok, amelyeknek egyensúlyi vezetőképessége kicsi ($< 10^{-15}$ ohm⁻¹cm⁻¹), a gyakorlatban sokszor gyenge szigetelőanyagoknak bizonyulnak (PVC, poli(vinil-acetát)). A lassú polarizációs tulajdonságok a polimermolekulák polárosságától és mozgékonyaságától, az anyagban levő szabad töltésektől (ionok, befogott elektronok) és az esetleg jelenlevő kismolekulájú szennyezőanyagoktól (víz) függenek.

4. Az elektromos szigetelőanyagokat a gyakorlatban nem egyenáramú, hanem váltakozó áramú igénybevétellel használják. A *váltakozó áramú szigetelési tulajdonságokat* a felhasználás hőmérsékletén elsősorban a *polarizációs tulajdonságok szabják meg*. Az egyensúlyi vezetés szintje minden esetben lényegesen alacsonyabb, mint a polarizációtól származó vezetése. Ezért az elektromos szigetelő műanyagok minősítésekor elsősorban a polarizációs tulajdonságokat kell vizsgálni. A 3. fejezetben és az előző pontok eredményei alapján egyértelműen megállapítható, hogy ezeket a tulajdonságokat két fő tényező szabja meg: a polimermolekulák polárossága és mozgékonyasága. A polárosságot a molekula kémiai szerkezete, a mozgékonyaságot a polimer fizikai szerkezete határozza meg. A mozgékonyaság a dielektromos spektrumok elemzésével jól vizsgálható.

5. A dielektromos spektrumok alapján megállapítható, hogy szigetelő műanyagokban az üvegesedésen kívül általában *több olyan hőmérséklet-*

tartomány van, ahol bizonyos mozgástípusok felszabadulása miatt veszteség-maximum észlelhető (dielektromos diszperziós tartományok). Ennek alapján a dielektromos diszperziós spektrumok vizsgálatának nemcsak az elektromos tulajdonságok minőségése szempontjából van jelentősége, hanem az anyag fizikai szerkezetének, mechanikai tulajdonságainak vizsgálatában is.

6. Az elméleti megfontolások és a kísérletek egyértelműen azt mutatják, hogy a dielektromos diszperziós spektrumok erősen függenek a műanyag fizikai szerkezetében bekövetkező változásoktól. Ez lehetővé teszi a *kristályosodás folyamatának* (pl. poli(etilén-tereftalát)) és a *térhálósítás folyamatának* (gumi, epoxi- és poliésztergyanták) kinetikai vizsgálatát. A polimer kémiai szerkezetének változásai is nyomon követhetők, ezzel a kérdéssel a műanyagok degradációjával kapcsolatban a 7. fejezetben részletesen foglalkozunk.

A műanyagok dielektromos polarizációjával foglalkozó, meglehetősen sok elméleti és kísérleti vizsgálat elsősorban a tiszta polimerek viselkedésének felderítésére irányul. A gyakorlatban azonban sohasem használnak tiszta polimereket, feldolgozhatóságuk, stabilitásuk vagy egyéb tulajdonságaik javítására különböző adalékanyagokkal keverik őket. Az előző pontokban több példát ismertettünk arra, hogy a lágyítók milyen nagy mértékben megváltoztatják a polimer elektromos tulajdonságait. Hasonló a helyzet a különböző töltőanyagokkal is. Ezt a kérdést még csak igen kevés vizsgálták meg. Nagyon kevés adat van a kopolimerek és a keverék-polimerek dielektromos viselkedésére vonatkozóan is, bár a dielektromos spektroszkópiai módszer ilyen rendszerek vizsgálatára különösen alkalmasnak látszik (pl. ütésálló polimerrendszerek).

Igen kevés adat van arról, hogyan viselkednek a műanyagok erős elektromos térben, ahol a tértöltéssel korlátozott áramoknak döntő szerepük van. Az elektromos átütési szilárdság vizsgálatára is csak kevés adat van. Nagyon szórványosan vizsgálták meg azt a fontos kérdést is, hogy milyen hatással van az elektromos tulajdonságokra a műanyag termomechanikus és elektromos előélete. Az ilyen vizsgálatoknak főként az a nehézsége, hogy a dielektromos spektrumok felvétele a szokásos technikával igen hosszú időt vesz igénybe. A szerző által kidolgozott, a 4. fejezetben ismertetett automatikusan regisztráló módszer megszünteti ezt a nehézséget: a dielektromos spektrum a hőmérséklet függvényében gyorsan (1 óra alatt) felvehető, és így az irreverzibilis változások nyomon követésének nincs akadálya.

IRODALOM

- [5.1] Crystalline Olefin Polymers. **I.—II.**; (Szerk.: RAFT, R. A. V.—DOAK, K. W.) Interscience, New York, 1964.
- [5.2] DOBÓ J.: Gyakorlati sugárkémia. Műszaki Kiadó, Budapest, 1967.
- [5.3] McCrum, N. G.—READ, B. E.—WILLIAMS, G.: Anelastic and Dielectric Effects in Polymeric Solids. J. Wiley and Sons, London, 1967.
- [5.4] FLOCKE, H. A.: Kolloid Z. **180**. 118. (1962); TURLEY, S. G.—KESKKULA, H.: Polymer Preprints. **6**. 524. (1965).
- [5.5] TAKAYANAGI, M.: Rep. Progr. Polym. Phys. (Japan). **6**. 121. (1963).

- [5.6] Михайлов, Г. П.—Кабин, Ш. П.—Крылова, Т. А.: Ж. Т. Ф., **27**. 2050. (1957); Кабин, С. П.—Михайлов, Г. П.: Изв. А. Н. СССР Серия Физическая. **22**. 325. (1958).
- [5.7] KLINE, D. E.—SAUER, J. A.—WOODWARD, A. E.: J. Polymer Sci. **22**. 455. (1956).
- [5.8] WOLF, K. A.: Z. für Elektrochemie. **65**. 604. (1961).
- [5.9] SCHATZKI, T. F.: J. Polymer Sci. **57**. 496. (1962).
- [5.10] REDDISH, W.—BARRIE, J. T.: IUPAC Symp. über Makromol. *1A3*, Wiesbaden, 1959. Verlag Chemie GMBH, Weinheim.
- [5.11] Михайлов, Г. П. и др.: Ж. Т. Ф. **27**. 2050. (1957).
- [5.12] SCHATZKI, T. F.: Polymer Preprints. **6**. 646. (1965).
- [5.13] MAIR, H. J.: Kunststoffe. **57**. 930. (1967); WHITEHEAD, S., Dielectric Breakdown in Solids. Oxford, at the Clarendon Press, 1951.
- [5.14] CHARLESBY, A., Atomic Radiation and Polymers. Pergamon Press, Oxford, 1960.
- [5.15] HEDVIG P.: előadás a XX IUPAC Sugárkémiái Konferencián, Moszkva, 1967.
- [5.16] YAHAGI, K.—DANNO, A.: J. Appl. Phys. **34**. 804. (1963); ADAMEC, V.: J. Appl. Radiation and Isotopes. **15**. 477. (1964).
- [5.17] REDING, F. P.—WALTER, E. R.—WELCH, F. J.: J. Polymer Sci. **56**. 225. (1962).
- [5.18] REDDISH, W.: Polymer Preprints. **6**. 571. (1966).
- [5.19] ISHIDA, Y.: Kolloid Z. **168**. 29. (1960).
- [5.20] FRÖHLICH H.: Theory of Dielectrics. Oxford Press, 1949.
- [5.21] Az 5.8. ábra szerkesztéséhez használt irodalom:
- a) KOPPELMANN, J.: Kolloid Z. **189**. 1. (1963);
- b) KÄSTNER, S.: Kolloid Z. **187**. 27. (1963);
- c) KÄSTNER, S.—SCHLOSSER, E.—POHL, G.: Kolloid Z. **192**. 21. (1963);
- d) SOMMER, W.: Kolloid Z. **167**. 97. (1959);
- e) FUOSS, R. M.: J. Am. Chem. Soc. **63**. 369. (1941);
- f) DYSON, A.: J. Polymer Sci. **7**. 133. (1951);
- g) SCHMIEDER, K.—WOLF, K.: Kolloid Z. **134**. 149. (1953);
- h) TANAKA, K.: Rep. Progr. Polymer Phys. (Japan). **5**. 138. (1962);
- i) SAUER, J. A.—KLINE, D. E.: J. Polymer Sci. **18**. 491. (1955);
- j) THURN, H.—WÜRSTLIN, F.: KOLLOID Z. **156**. 21. (1958);
- k) PEZZIN, G.—AJROLDI, G.—GARBUGLIO, C.: J. Appl. Polym. Sci. **11**. 2553. (1967).
- [5.22] SHIMANOUCHI, T.: J. Polym. Sci. **C7**. 85. (1964).
- [5.23] Михайлов, Г. П.—Миркамов, Д. М.—Готлиб, Ю. Я.—Лобанов, А. М.—Волчек, Б. З.: ВМС. **A9**. 9. (1967).
- [5.24] HEDVIG P.—KISBÉNYI M.: Műanyag és gumi. s. a.
- [5.25] DARBY, J. R.—TOUCHETTE, N. W.—SEARS, K.: Polymer Engineering and Science. 1967. október 1.
- [5.26] a) Würstlin, F.: Kolloid Z. **113**. 18. (1949);
- b) Ротенберг, И. П.—Запольская, К. И.—Соколовская, Г. П.—Борбик, П. П.: Пласт. Массы. **1**. 8. (1968);
- c) Абрамова, Е. И.—Андреев, В. И.—Крукуненко, Р. И.—Богданов, А. П.—Воскресенский, В. А.: ВМС. **A10**. 1414. (1968).
- [5.27] a) FUOSS, R. F.: J. Am. Chem. Soc. **63**. 378. (1941);
- b) BOHN, L.: Kunststoffe. **11**. 826. (1963).
- [5.28] KALLWEIT, J. H.: Kolloid Z. **188**. 2. 97. (1963).
- [5.29] KISBÉNYI M.—HEDVIG P.: Előadás a Magyar Kémikusok Egyesületének jósavfői PVC kollokviumán, 1968. Műanyag és gumi. s. a.
- [5.30] KISBÉNYI, M.—HEDVIG, P.: European Polym. J. s. a.
- [5.31] Сажин, Б. И.: Электроводность Полимеров. Изд. Химия, Москва, 1964.
- [5.32] KRUM, F.—MÜLLER, F. H.: Kolloid Z. **164**. 81. (1959); KRUM, F.: Kolloid Z. **165**. 77. (1959).
- [5.33] Az 5.15. ábra szerkesztéséhez használt irodalom:
- a) McCrum, N. G.: J. Polymer Sci. **34**. 355. (1959);
- b) McCrum, N. G.: Makromol Chem. **34**. 50. (1959);
- c) SCHMIEDER, K.—WOLF, K.: Kolloid Z. **134**. 149. (1953);

- d*) ILLERS, K. H.—JENCKEL, E.: Kolloid Z. **160**. 97. (1958);
e) SAUER, J. A.—KLINE, D. E.: J. Polymer Sci. **18**. 491. (1955);
f) HELLWEGE, K. H.—KAISER, R.—KUPHAL, K.: Kolloid Z. **157**. 27. (1958);
g) КАВИН, Ш. П.: Ж. Т. Ф. **1**. 2542. 1956;
h) MAEDA, Y.: Chem. High Polymers. (Japan). **14**. 442. (1957);
i) TAKAYANAGI, M.: Rep. Progr. Polym. Phys. (Japan). **6**. 121. (1963);
j) SCHULTZ, A. K.: J. Chim. Phys. **53**. 933. (1956);
k) VACCAREDDA, M.—BUTTA, E.: Chem. Ind. (Milano). **40**. 6. (1958).
l) KRUM, F.—MÜLLER, F. H.: Kolloid Z. **164**. 81. (1959).
- [5.34] ILLERS, K. H.—JENCKEL, E.: Kolloid Z. **160**. 97. (1958).
[5.35] *a*) SCOTT, A. H.: J. Res. Natl. Bur. Stdts. **66A**. 269. (1962);
b) HOFFMANN, J. D.: Polymer Preprints. **6**. 583. (1965).
[5.36] McCrum, N. G.: J. Polymer Sci. **60**. 53. (1962).
[5.37] Az 5.17. ábra szerkesztéséhez felhasznált irodalom:
a) SCOTT, A. H.: J. Res. Natl. Bur. Stdts. **66A**. 269. (1962);
b) NAKAJIMA, T.—SAITO, S.: J. Polymer Sci. **31**. 423. (1958);
c) McCrum, N. G.: J. Polymer Sci. **60**. 53. (1962);
d) ILLERS, K. H.—JENCKEL, E.: Kolloid Z. **165**. 84. (1959);
e) SCHMIEDER, K.—WOLF, K.: Kolloid Z. **127**. 65. (1952);
f) HOFFMANN, J. D.: Polymer Preprints. **6**. 583. (1965);
g) САЖИН, Б. И.—Филипович, Д. С.: ВМС. **5**. 8. (1963);
i) MUNICK, R. J.: J. Appl. Phys. **27**. 1114. (1956);
h) МИХАЙЛОВ, Г. П.—САЖИН, Б. И.: Ж. Т. Ф. **26**. 1723. (1956).
[5.38] САЖИН, Б. И.—Стафеева, Н. П.: ВМС. **2**. 1541. (1960).
[5.39] MURPHY, P. V.—COSTA RIBEIRO, S.—MILANZ, F.—DE MORAES, R. J.: J. Chem. Phys. **38**. 2400. (1963).
[5.40] SZWARC, M.: Makromol Chem. **35**. 132. (1960).
[5.41] NATTA, G.—VACCAREDDA, M.—BUTTA, E.: Chim. Ind. **41**. 737. (1959).
[5.42] Az 5.21. ábra szerkesztéséhez felhasznált irodalom:
a) BECKER, G. W.: Kolloid Z. **140**. 1. (1955);
b) KÄSTNER, S. E.—SCHLOSSER, E.—POHL, G.: Kolloid Z. **192**. 21. (1963);
c) SAITO, S.—NAKAJIMA, T.: J. Appl. Polym. Sci. **2**. 93. (1959);
d) TAKAYANAGI, M.: Rep. Progr. Polym. Phys. (Japan). **6**. 121. (1963);
e) NEWMANN, S.—COX, W. P.: J. Polymer Sci., **46**. 29. (1960);
f) SCHMIEDER, K.—WOLF, K.: Kolloid Z. **134**. 149. (1953);
g) ILLERS, K. H.: Z. Electrochem. **65**. 679. (1961);
h) BROENS, O.—MÜLLER, F. H.: Kolloid Z. **140**. 121. (1955); **141**. 20. (1955);
i) BAKER, E. B.—AUTY, R. P.—RITENOUR, G. J.: J. Chem. Phys. **21**. 159. (1953);
j) ILLERS, K. H.—JENCKEL, E.: Kolloid Z. **160**. 97. (1958);
k) Колесов, С. Н.: ВМС. **A9**. 1860. (1967).
[5.43] Сочава, И. В.—Трапезникова, О. Д.: Вестник Ленингр. Унив. **13**. **16**. Сер. Физ. Хим. 65. 1958.
[5.44] SINNOTT, K. M.: Soc. Plastics Engrs. Transact. **2**. 65. (1962).
[5.45] *a*) BROENS, O.—MÜLLER, F. H.: Kolloid Z. **140**. 121. (1955); **141**. 20. (1955);
b) ILLERS, K. H.—JENCKEL, E.: Kolloid Z. **160**. 97. (1958).
[5.46] САЖИН, Б. И.—Эйдельмант: ВМС. **3**. 761. (1961).
[5.47] НИКИТИНА, Т. С.—Журавская, Е. В.—Кузьминский, А. С.: Действие Ионизирующих излучений на природные и синтетические полимеры. Госхимиздат, 1959.
[5.48] Az 5.23. ábra szerkesztéséhez felhasznált irodalom:
a) ISHIDA, Y. et al.: Kolloid Z. **183**. 74. (1962);
b) HUFF, K.—MÜLLER, F. H.: Kolloid Z. **153**. 5. (1957);
c) SAITO, S.—NAKAJIMA, T.: J. Appl. Polym. Sci. **2**. 93. (1959);
d) REDDISH, W.: Trans. Faraday Soc. **46**. 459. (1950);
e) THOMSON, A. B.—WOODS, D. W.: Trans. Faraday Soc. **52**. 1383. (1956);
f) TAKAYANAGI, M.: High Polymers. (Japan). **10**. 289. (1961);
g) ILLERS, K. H.—BREUER, H.: J. Colloid Sci. **18**. 1. (1963);
h) KAWAGUCHI, J.: J. Polymer Sci. **32**. 417. (1958).
[5.49] *a*) SAITO, S.: Kolloid Z. **189**. 116. (1963);

- b) SAITO, S.—NAKAJIMA, N.: J. Appl. Polym. Sci. **2**. 93. (1959);
 l. még W. REDDISH-BARRIE, J. T. [5.10] hivatkozást.
- [5.50] Сажин, Б. И.—Подосенова, Н. Г.: ВМС. **6**. 1. (1964).
- [5.51] Михайлов, Г. П.—Борисова, Т. И.: Полимер. **2**. 387. (1961).
- [5.52] Михайлов, Г. П.—Бурштейн, Л. Л.—Краснев, Л. В.: ВМС. **7**. 870. (1955).
- [5.53] Михайлов, Г. П.—Лобанов, А. М.—Макраμιлов, Д. М.: ВМС. **A10**. 826. (1968).
- [5.54] DEUTSCH, K. E.—HOFF, A. W.—REDDISH, W.: J. Polymer Sci. **13**. 565. (1954).
- [5.55] Михайлов, Г. П.—Борисова, Т. И.: ВМС. **2**. 1772. (1960).
- [5.56] SACK, R. A.: Australian J. Sci. Res. **5**. 135. (1952).
- [5.57] KUROSAKI, S.—FURUMAYA, T.: J. Polymer Sci. **43**. 137. (1960).
- [5.58] Az 5.29. ábra szerkesztéséhez felhasznált irodalom:
 a) ISHIDA, Y.—MATSUO, M.—YAMAFUJI, H.: Kolloid Z. **180**. 108. (1962);
 b) Веселовский, П. Ф.—Слускер, А. И.: Ж. Т. Ф. **25**. 939. (1955); **25**. 1204. (1955);
 c) МИНАЈЛОВ, Г. Р.: Makromol. Chem. **35**. 26. (1960);
 d) SAITO, S.: Kolloid Z. **189**. 116. (1963);
 e) BROENS, O.—MÜLLER, F. H.: Kolloid Z. **140**. 121. (1955); **141**. 20. (1955);
 f) THURN, H.—WOLF, K.: Kolloid Z. **148**. 66. (1956);
 g) НIKICHI, K.—FURUICHI, J.: Rep. Progr. Polym. Phys. (Japan). **4**. 69. (1961);
 h) MEAD, D. J.—FOSS, R. M.: J. Am. Chem. Soc. **63**. 2832. (1941);
 i) Колесов, С. Н.: ВМС. **A9**. 9. 1860. (1967).
- [5.59] a) Сажин, Б. И.: Электропроводность Полимеров. Изд. Химия, Москва, 1964., 34.;
 b) BROENS, O.—MÜLLER, F.: Kolloid Z. **140**. 121. (1955).
- [5.60] KOVÁCS, A. J.—STRATTON, R. A.—FERRY, J. D.: J. Phys. Chem. **67**. 152. (1963).
- [5.61] ISHIDA, Y.—MATSUO, M.—YAMAFUJI, K.: Kolloid Z. **180**. 108. (1962).
- [5.62] Михайлов, Г. П.: Успехи Химии. **24**. 875. (1955).
- [5.63] PAYNE, A. R.: Rheology of Elastomers. (Szerk., MASON, P.—WOOKEY, N.). Pergamon Press, London, 1958.
- [5.64] a) SCOTT, A. H.: J. Res. Natl. Bur. of Stds. Washington. **11**. 373. (1933);
 b) SCHALLAMACH, A.: Transact. Inst. Rubber Ind., **27**. 40. (1951);
 c) WARING, J. R. S.: Trans. Inst. Rubber Ind. **27**. 16. (1951).
- [5.65] SCHMIEDER, K.—WOLF, K.: Kolloid Z. **134**. 149. (1953).
- [5.66] STRATTON, R. A.—FERRY, J. D.: J. Phys. Chem. **67**. 2781. (1963).
- [5.67] a) Догадкин, Б. А.—Лукамская, А. И.: Коллоид Ж. **15**. 3183. (1953);
 b) Лукомская, А. И.—Догадкин, Б. А.: Коллоид Ж. **22**. 576. (1960).
- [5.68] SEANOR, D. A.: J. Polymer Sci. **A2**. 463. (1968).
- [5.69] Az 5.33. ábra szerkesztéséhez felhasznált irodalom:
 a) CURTIS, A. J.: J. Res. Natl. Bur. Std. **65A**. 185. (1961);
 b) BOYD, R. H.: J. Chem. Phys. **30**. 1276. (1959);
 c) MCCALL, D. W.—ANDERSON, E. W.: J. chem. Phys. **32**. 237. (1960);
 d) ILLERS, K. H.—JENCKEL, E.: IUPAC Symp. Wiesbaden, Sec. 1. Verlag Chemie, Weinheim, 1959;
 e) KAWAGUCHI, T.: J. Appl. Polym. Sci. **2**. 56. (1959);
 f) WILLBOURN, A. H.: Trans. Faraday Soc. **54**. 717. (1958).
- [5.70] Михайлов, Г. П.—Эйделмант, М. П.: ВМС. **2**. 287. (1960).
- [5.71] YAGER, W. A.—BAKER, W. O.: J. Am. Chem. Soc. **64**. 2164. (1942); WÜRSTLIN, F.: Kolloid Z. **110**. 71. (1948).
- [5.72] a) Михайлов, Г. П.—Эйделмант, М. П.: ВМС. **2**. 287. (1960);
 b) KRUM, F.—MÜLLER, F. H.: Kolloid Z. **164**. 81. (1959);
 c) SAITO, S.: Res. Electrotechn. Lab. (Japan). **648**. 1964;
 d) MÜLLER, F. H.—HUFF, K.: Kolloid Z. **164**. 34. (1959);
 e) SCHNELL, H.: Angew. Chem. **68**. 632. (1956);
 f) ISHIDA, Y.—MATSUOKA, S.: Polymer Preprints. **6**. 795. (1965).
- [5.73] VANCsó-SZMERCSÁNYI, I.—VÖÖ, E.: Zeitschrift für Kunststoffe. **58**. 12. (1968).
- [5.74] HEDVIG P.: nem publikált eredmények

6. FÉLVEZETŐ MŰANYAGOK

Laboratóriumi méretekben igen sokféle olyan műanyagot készítettek, amelyek fajlagos elektromos vezetőképessége az $1 \dots 10^{-12} \text{ ohm}^{-1} \text{cm}^{-1}$ tartományban van, azaz félvezető anyagnak tekinthető. Ezek a műanyagok azonban még nem állíthatók elő olyan tiszta állapotban, és szerkezetük nem ismert eléggé ahhoz, hogy a klasszikus, szerves félvezető anyagokkal az ipari felhasználás terén felvegyék a versenyt. Egyes félvezető műanyagok nagy hőállóságukkal tűnnek ki, ezeket különleges célokra (pl. a repülőgépiparban) már ipari méretekben használják. Vannak olyan műanyagok, amelyek 900°C üzemi hőmérsékletet kibírnak.

A nagy vezetőképességű műanyagokból természetesen, elektromos ellenállástestek vagy fűtőelemek készíthetők, ezekből azonban nagyipari termelés még nincs. Kísérleteznek a félvezető műanyagok katalitikus és ioncserélő tulajdonságainak hasznosításával is.

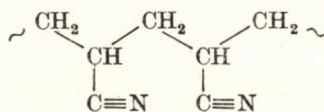
A félvezető műanyagokat a következőkben elektromos vezetési tulajdonságaik szerint tekintjük át. Külön foglalkozunk a szigetelő műanyagok pirolízisével nyerhető polimer szenekkel (6.1. pont) és szigetelőanyagoknak fémporral vagy grafitral (korommal) való töltése útján előállítható félvezető anyagokkal (6.5. pont).

6.1. PIROLÍZISSEL KÉSZÍTETT POLIMER SZENEK

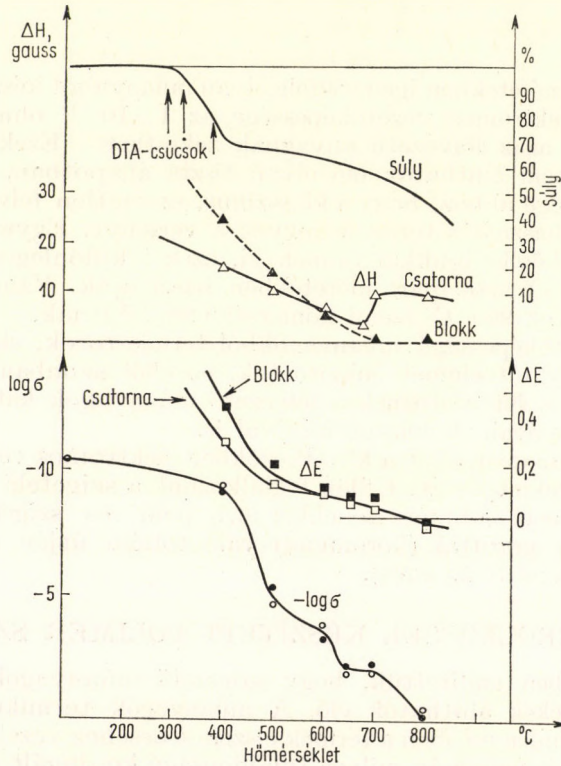
A bevezetésben említettük, hogy szigetelő műanyagokból pirolízissel félvezető termékek állíthatók elő. A műanyagok termikus degradációja előbb-utóbb minden esetben a termék elszénesedéséhez vezet. Attól függően, hogy a hőkezelés folyamán milyen tulajdonságú konjugált szerkezet alakul ki, a keletkezett szénszerű termék többé-kevésbé jó elektromos vezetővé válik. A 2. fejezetben tárgyalt általános elvek szerint olyan esetekben várható nagy vezetőképességű ekakonjugált szerkezet kialakulása, amelyben a konjugált alapegységek szénatomszáma páratlan. Ezért általában nagyobb vezetőképesség várható ciklizálódó szerkezetektől (pl. poliakrilnitril), mint lineáris poliénláncú szerkezetektől (poli[vinil-klorid]).

POLIAKRILNITRIL PIROLÍZISTERMÉKEI

A polimer szenek közül a poliakrilnitril pirolízisével kapott szénfészeségek tulajdonságait vizsgálták meg a legjobban. A poliakrilnitril szerkezete:



Hőkezeletlen állapotban világossárga színű anyag, fajlagos vezetőképessége $10^{-12} \text{ ohm}^{-1}\text{cm}^{-1}$ nagyságrendű. A láncok között kialakuló $\text{C}\equiv\text{N}\dots\text{H}$ hidkötések miatt protonvezetésre van lehetőség. Vákuumban vagy nitrogénben hőkezelve a polimer sötétsárga, barna, majd fekete színűvé válik,



6.1. ábra. Amorf (blokk) és karbamid csatorna-komplexben polimerizált orientált (csatorna) poliakrilnitril fajlagos elektromos vezetőképessége, σ ; vezetési aktiválási energiája, ΔE ; elektronspin-rezonanciagörbe szélessége, ΔH ; és súlyvesztése a pirolízis hőmérsékletének függvényében; [6.2]

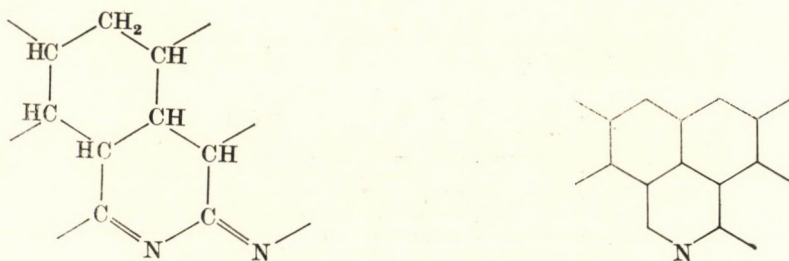
elektromos vezetőképessége előbb lassabban, majd rohamosan nő. 400 °C feletti hőkezeléssel fekete színű termékünk kapunk, amely paramágneses; közben a HCN és H_3N igen nagy mennyiségben távozik [6.1]. A 6.1. ábrán a poliakrilnitril fajlagos elektromos vezetőképessége, a vezetés aktiválási energiája és az elektronspin-rezonancia-spektrumvonal szélessége látható a pirolízis hőmérsékletének függvényében. A pirolízis termékek vezetési aktiválási energiáját a vezetés hőmérsékletfüggésének automatikus regisztrálásával mértük meg [6.2]. Az alacsonyabb pirolízis termékek $\sigma(T)$ -görbéin

törés észlelhető. Az elektronspin-rezonancia-spektrumokat a 4. fejezetben leírt berendezéssel mértük meg. Minden esetben egyetlen vonalat észleltünk. A 6.1. ábrán még a termogravimetriás úton mért teljes súlycsökkenési görbét is ábrázoljuk, és a differenciál-termogravimetriás csúcsokat nyilakkal jelöltük meg. Elemi nitrogén-meghatározással, infravörös spektroszkópiával és a pirolízis-termékek elemzésével megmutattuk [6.2], hogy a fajlagos vezetőképesség akkor növekszik rohamosan, amikor a súlyvesztéssel járó fő kémiai átalakulások már lezajlottak. Ebből az a következtetés vonható le, hogy a gyűrűs szerkezet képződése (l. a bevezetést) még nem vezet erős elektromos vezetőképesség-növekedésre, ez csak azután észlelhető, amikor a konjugáció már a molekulák között makroszkópos tartományokra terjed ki (ekakonjugáció). Az elektromos vezetőképességi mérésekkel, elektronspin-rezonanciával, termogravimetriás módszerrel és infravörös spektroszkópiával végzett komplex vizsgálat [6.2] alapján a reakció-séma a következő.

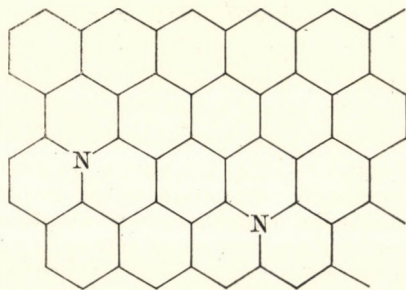
a) A $C\equiv N$ hármaskötés átalakulása intramolekuláris gyűrűképződéssel:



b) Intermolekuláris gyűrűképződés HCN-kilépéssel: c) Redukció:

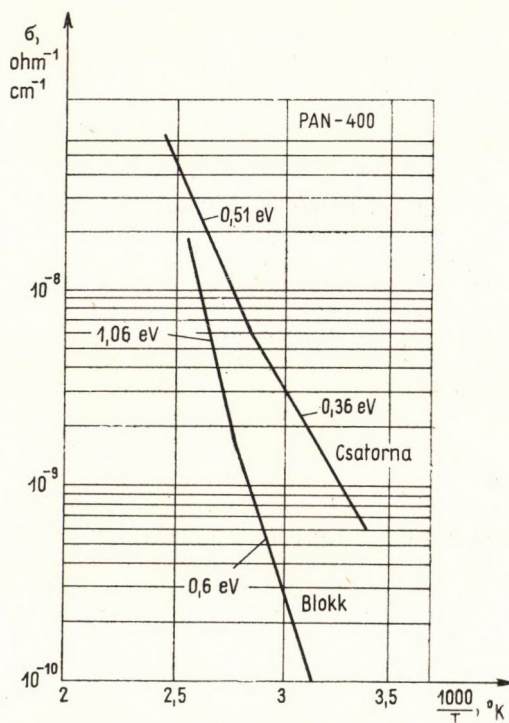


d) A konjugáció makroszkópos kiterjedése:



Méréseink alapján az *a*) fázis már egészen alacsony hőmérsékleten elkezdődik, többé-kevésbé párhuzamosan halad vele a *b*) intermolekuláris ciklizáció. A megfelelő csoportok az infravörös spektrumokban már alacsony hőmérsékleten (200...400 °C) megtalálhatók. A redukció még 400 °C alatt végbemegy, ez még nem jár jelentős fajlagos vezetőképesség-csökkenéssel, és az anyag még nem paramágneses. A félvezető szerkezet kialakulásához magasabb hőmérséklet szükséges.

Az intermolekuláris reakció jelentőségét mutatja az a különbség, amely különböző módon polimerizált anyagok viselkedésében tapasztalható. Alacsony hőmérsékleten az akrilnitril karbamiddal ún. csatorna-komplex vegyületet képez. Ilyen állapotban sugárzással polimerizálva orientált szerkezetű polimer képződik. Ez az orientált polimer lényegesen gyorsabban ciklizálódik, mint a magasabb hőmérsékleten ugyanabból a monomerből készített amorf szerkezetű polimer. Ezt a különbséget szemléltetjük a 6.2. ábrán, ahol a kétféle polimerből 400 °C-on 5 órás pirolízissel nyert anyag vezetőképességének hőmérsékletfüggése látható *Arrhenius*-ábrázoló



6.2. ábra. Amorf (blokk) és csatorna-komplexben polimerizált orientált (csatorna) poliakrilnitrilből 400 °C hőmérsékleten pirolízissel készített félvezető műanyag egyenáramú vezetőképességének hőmérsékletfüggése; [6.6]

lásban. Látható, hogy az orientált (csatorna) polimer vezetési szintje lényegesen magasabb, mint az amorfé, a vezetés aktiválási energiája kisebb. Ezenkívül a paramágneses centrumkoncentráció az orientált polimerben nagyobb, és a vonalszélesség kisebb, mint az amorf anyagban. A termogravimetriás és az infravörös spektroszkópiai adatok is azt mutatják, hogy a konjugáció az orientált polimerben már alacsonyabb hőmérsékleten jobban előre halad, mint az amorfban [6.2].

Pirolizált poliakrilonitrilben jól mérhető a *Seebeck*-effektus [6.3, 6.4]. A *Seebeck*-tényező és az egyenáramú vezetőképesség között a következő kísérleti összefüggés teljesül:

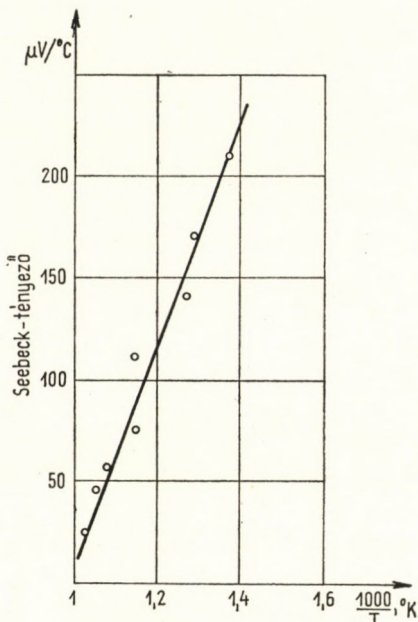
$$Q_S = C_1 - C_2 \lg \sigma_0, \quad 6.1$$

ahol Q_S a *Seebeck*-tényező, $\mu\text{V}/^\circ\text{C}$; C_1 és C_2 állandók; σ_0 az egyensúlyi egyenáramú vezetőképesség. A pirolizált poliakrilonitril-termékek tehát belső (intrinsic) félvezetők, elvileg alkalmazható rájuk a 2. fejezetben ismertett sávmodell. A *Seebeck*-tényezőre vonatkozó 1.12 egyenlet alapján az elektron/lyuk mozgékonyasági arány meghatározható, ha az energiahézag ismert. A vezetés aktiválási energiája alapján az energiahézag 0,2 eV-ra becsülhető, ezzel a mozgékonyasági arány, μ_e/μ_h , a pirolízis hőmérsékletének növelésével nő, 500 °C-on 0,63; 700 °C-on 0,93. A 6.3. ábrán a *Seebeck*-tényezőnek a pirolízis hőmérsékletétől való függését szemléltetjük *Arrhenius*-koordinátarendszerben. Az egyes pirolízis-termékek *Seebeck*-tényezői a hőmérséklettől gyakorlatilag függetlenek, a 600 °C felett pirolizált termékek *Seebeck*-tényezője 100 és 400 °C között kissé növekszik.

A sávmodellre vonatkozó 2.45 és 2.46 egyenletek felhasználásával megbecsülhető a töltéshordozók koncentrációja és az effektív tömeg. A töltéshordozók koncentrációja:

$$N_S = 2 h^{-3} (2 \pi m^* kT)^{3/2} = N_0 \exp \left\{ \frac{E_g^0}{2 kT} + \frac{A}{2 k} \right\}. \quad 6.2$$

Ennek alapján a kísérleti eredményekből $N_S > 10^{13} \text{ cm}^{-3}$, $N_0 > 3 \cdot 10^{18} \text{ cm}^{-3}$, $m^* > 10^{-4} m_e$. Itt h a *Planck*-állandó, m^* a töltéshordozók effektív tömege, k a *Boltzmann*-állandó, T a hőmérséklet, N_0 a teljes töltéshordozó-



6.3. ábra. Poliakrilonitrilből pirolízissal készített félvezető műanyagok *Seebeck*-tényezőjének függése a pirolízis hőmérsékletétől; BRENNAN, BROPHY és SCHONHORN [6.4] után

koncentráció, N_S a mozgékony (aktivált) töltéshordozó-koncentráció, m_e az elektron tömege, E_g^0 az energiahézag 0°K -re extrapolált értéke, A az energiahézag hőmérsékletfüggését jellemző tényező, amelyre:

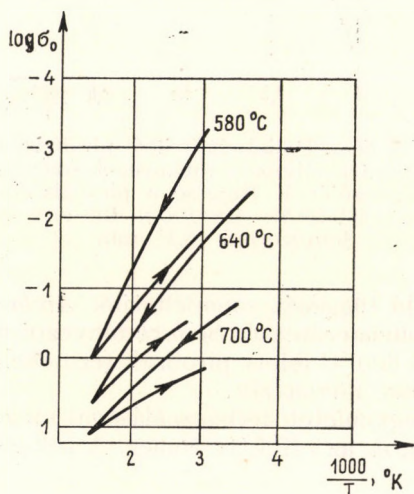
$$E_g(T) = E_g^0 + AT. \quad 6.3$$

A értéke a mérések alapján $-2,9 \cdot 10^{-3} \text{ eV}/^\circ\text{K}$.

Hall-effektust nem sikerült mérni ezeken az anyagokon, a mozgékonyág becslés szerint $< 10^{-2} \text{ cm}^2/\text{Vs}$.

ADSZORBEÁLT LEVEGŐ HATÁSA POLIAKRILNITRIL ALAPÚ POLIMER SZENEK VEZETŐKÉPESSÉGÉRE ÉS *SEEBECK*-TÉNYEZŐJÉRE

A polimer szenek elektromos és termikus tulajdonságai adszorbeált gáztól nagymértékben függenek. A pirolizált poliakrilnitril egyensúlyi fajlagos vezetőképességét a szorbeált levegő (oxigén) nagymértékben csökkenti. A 6.4. ábrán különböző hőmérsékleteken ($580, 640$ és 700°C) pirolizált poliakrilnitril egyenáramú egyensúlyi vezetőképességének hőmérsékletfüggését ábrázoljuk AJRAPETYAN és munkatársai [6.3] mérései alapján. A levegőn tárolt minták vezetőképességét vákuumban mérték. Így a hőmérséklet növelésekor az oxigén deszorbeálódott, ezért a fűtési és hűtési ciklusban mért $\sigma_0(T)$ -görbék között igen jelentős eltérés van. A deszorbeált minta $\sigma_0(T)$ -görbéje már reverzibilis.



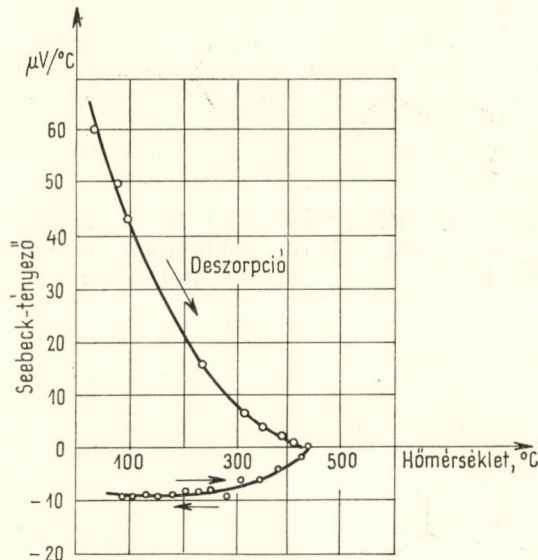
6.4. ábra. Levegő deszorpciójának hatása különböző hőmérsékleteken pirolizált poliakrilnitril egyenáramú vezetőképességének hőmérsékletfüggésére. Az előzőleg levegőn tárolt mintát vákuumban mérték, a nyilak a fűtés—hűtés sorrendjét mutatják; AJRAPETYAN, VOJTENKO és KRENCCEL [6.3] után

méréséket követően a hőmérséklet növelésekor az oxigén deszorbeálódott, ezért a fűtési és hűtési ciklusban mért $\sigma_0(T)$ -görbék között igen jelentős eltérés van. A deszorbeált minta $\sigma_0(T)$ -görbéje már reverzibilis.

Igen érzékenyen függ a poliakrilnitril-szenek hőelektromos *Seebeck*-tényezője az adszorbeált levegőtől. Vákuumban mérve a hőmérséklet növelésekor a *Seebeck*-feszültség rohamosan csökken. Ezt a 6.5. ábrán szemléltetjük 670°C -on pirolizált termékre, AJRAPETYAN [6.3] mérései alapján. A deszorpció után a *Seebeck*-tényező negatív lesz, és hőmérsékletfüggése reverzibilis. Látható, hogy a deszorbeált állapotban, vákuumban mért *Seebeck*-tényező gyakorlatilag nem függ a hőmérséklettől.

A pirolizált poliakrilnitril elektromos zajspektrumát is részletesen megvizsgálták (BROPHY [6.5]), l. a bevezetésben az 1.6. ábrát. Ezek a félvezető anyagok elvileg már jól használhatók volnának elektromos ellenállástestek

és termisztorok készítésére, mechanikai szilárdságuk azonban önmagukban erre nem elegendő. A szerző és munkatársai [6.6] olyan eljárást dolgoztak ki, amellyel a poliakrilnitril vagy más polimerek pirolízisével készített műanyag félvezetőkből megfelelő szilárdságú termék képezhető. Az eljárás lényege az, hogy a félvezető műanyagot üreges szerkezetű szeretlen anyag-



6.5. ábra. Levegőn tárolt 670 °C-on pirolizált poliakrilnitril Seebeck-tényezőjének hőmérsékletfüggése vákuumban mérve; AJRAPE-TYAN, VOJTENKO és KRENCCEL [6.3] után

gal (kerámiafélésekkel) társítjuk. Ezzel teljes anyagában vezető, homogén szerkezetű ellenállástestek készíthetők. A pirolízis hőmérsékletének megfelelő beállításával az ellenállások hőmérsékleti tényezője nulla közelébe állítható be (l. a 6.1. ábrát). A társítás lehetővé teszi nagy hőmérsékleti tényezőjű termisztorok előállítását is.

A pirolizált poliakrilnitril-szövetet (fekete orlon) hőálló textilanyagok és magas hőmérsékleten használható hőszigetelő szendvics-szerkezetek készítésére használják.

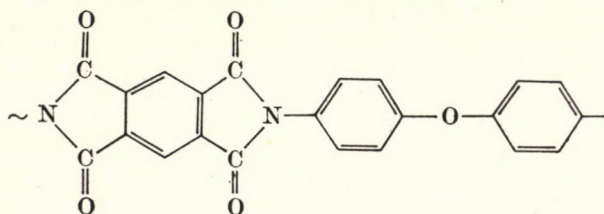
AROMÁS POLIIMIDEK PIROLÍZISTERMÉKEI

A poliimidek iránt az utóbbi időben nagy érdeklődés nyilvánult meg, mert ezen szigetelőanyagok hőállósága igen nagy. BRUCK [6.7] poli(NN'-p,p'-oxidifenilén) piromellitimid pirolízisével 500 és 800 °C-on nagy vezetőképeségű félvezető anyagokat állított elő. A termékek erősen paramágnesesek, a paramágneses centrumkoncentráció nagyságrendje 10^{19} spin/g,

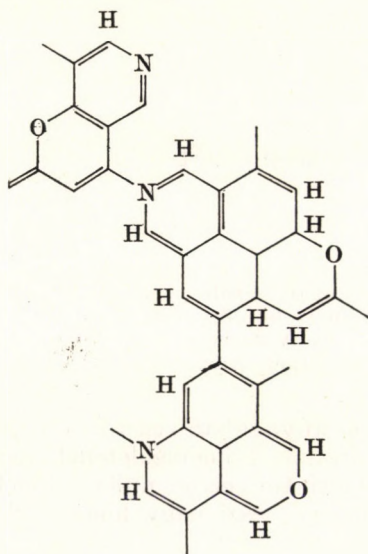
az ESR spektrumvonalak szélessége 4...7 gauss. Pirolízis közben szén-dioxid távozik a rendszerből.

A reakció menete BRUCK [6.7] szerint a következő:

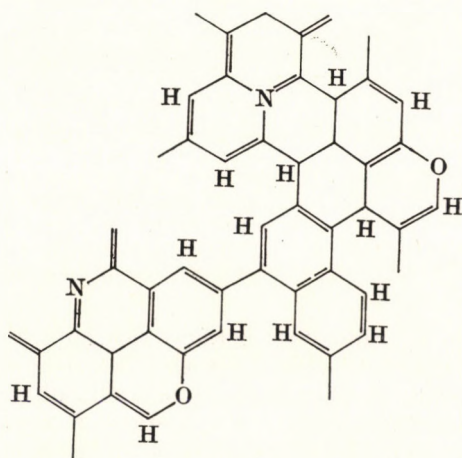
a) A kiinduló poliimid szerkezete:



b) 600 °C-os hőkezelés után, vákuumban a következő polikondenzált termék képződik:



c) 800 °C hőmérsékleten további polikondenzációval aromás szerkezet alakul ki:



Látható, hogy a poliakrilnitrilhez hasonlóan, itt is erősen konjugált szerkezet alakul ki. BRUCK mérései szerint a reakció során a polimer fizikai szerkezete is jelentősen változik: a polikristályos szerkezetre mutató röntgendiffrakciós vonalak a nem orientált grafit szerkezetéhez hasonló diffúz vonalakká alakulnak át. A 800 °C-on pirolizált termék fajlagos vezetőképessége szobahőmérsékleten $20 \text{ ohm}^{-1}\text{cm}^{-1}$:

Pirolízissal még több polimerfajtából készíthető ekakonjugált félvezető műanyag [6.8, 6.9, 6.10, 6.11]. Ezek a félvezetők mind paramágnesesek, elektromos vezetőképességük eléri az $1 \text{ ohm}^{-1}\text{cm}^{-1}$ nagyságrendet, a vezetőképesség, a vezetés aktiválási energiája és a paramágneses rezonancia-spektrumvonal szélessége a poliakrilnitriléhez hasonlóan változik. Ha nem

Szigetelőkből pirolízissal készített polimer szenek

Anyag	Pirolízis hőmérséklete, °C	Vezetőképesség 20 °C-on, ohm ⁻¹ cm ⁻¹	Aktiválási energia, E _g , eV	ESR	A Seebeck-tényező előjele	Irodalom
Poli(vinil-klorid) ZnCl ₂ -dal	200...800	1...10 ⁻¹²	0,1...1,2	5...7 G 10 ¹⁷ spin/g		[1, 2, 3, 13, 24]
Poli(vinil-bromid) alkáli fémekkel	400...600	10...100	0,1...1			[4]
Poli(vinilidén-klorid)	400...800	10 ⁻¹⁶ ...10 ⁻⁴	0,1...0,5			[5, 6, 7, 13]
Vinil-klorid—vinilidén-klorid kopolimer (Saran)		10 ⁻¹⁵ ...10 ⁻²		10 ¹⁷ spin/g	+	[8, 9]
Poliakrilnitril	400...900	10 ⁻¹⁰ ...10	-0,01...1	10 ¹⁷ ...10 ¹⁹ spin/g 30...0,1 G	-	[10, 11, 12, 13, 15, 1, 21, 22]
Fenol-formaldehid tiszta kationcserélő gyanták, Ni-tartalmú	800...1200	10 ⁻⁵ ...100 10 ⁻³	0,06 0		+	[16] [17]
Poli(akrilsav-divinil-benzol) kopolimer, Ni-tartalmú	400...800	10...10 ⁻³	0,06...0	10 ²⁰ spin/g	+	[17]
Sztirol-divinil-benzol és sztirol-trivinil-benzol	200...700		0,1...1	10 ¹⁸ spin/g		[14, 18, 13]
Poli(divinil-benzol)	200...1000	100...10 ⁻¹⁸	0,1...1		+	[14]
Poli(vinil-benzol)	400...1000	100...10 ⁻¹⁶				
Aromás poliimidek	600...800	200...10 ⁻¹⁰	0,1...0,5	6...8 G 10 ¹⁹ ...10 ²⁰ spin/g		[19, 20]

[1] Geiderik, M. A. et al.: J. Polymer Sci. **54**. 621. (1961); [2] Bengough, W. I.—Sharpe, H. M.: Makromol. Chem. **66**. 31. (1963); [3] Bengough, W. I.—Sharpe, H. M.: Makromol. Chem. **66**. 45. (1963); [4] Mark, H.: Proc. Sym. on the Role of Solid State Phenomena in Electric Circuits. **3**. 125. (1959); [5] Kipling, J. J.—Wilson, R. B.: Conference on Science in the use of coal, Univ. Sheffield, C-6, 1958; [6] Dacey, J. R.—Cadenhead, A.: Proc. fourth Carbon Conference, Buffalo, Pergamon Press, New York, 1960; [7] Bohrer, J. J.: Trans. New York Acad. Sci. II. **20**. 367. (1958); [8] Oster, G.—Kriszewski, M.: Nature. **191**. 164. (1961); [9] Oster, G. Oster, G. K.—Kriszewski, M.: J. Polymer Sci. **57**. 937. (1962); [10] Толчинев, А. В. и др.: ДАН., **128**. 312. (1959); [11] Brennan, W. D.—Brophy, J. J.—Schonhorn, H.: Organic Semiconductors. (Szerk.: Brophy, J. J.—Buttrey, J. T.) McMillan Co., New York, 1962., 159.; [12] Кустанович, И. К.—Паталах, И. И.—Полак, Ј. С.: ВМС. **6**. 197. (1964); [13] Winslow, F. H.—Baker, W. O.—Yager, W.: J. Am. Chem. Soc. **77**. 621. 4751. (1955); [14] Winslow, F. H.—Baker, W. O.—Pape, N. R.—Matreyek, W.: J. Polymer Sci. **16**. 101. (1955); [15] Hedvig, P.—Kulcsár, S.—Kiss, L.: European Polymer J. **4**. 601. (1968); [16] Manami, H.—Nishizaki, S.—Kusakawa, H.: Mitsubishi Denki Lab. Rep. **3**. 497. (1962); [17] Pohl, H. A.: Proc. Fourth Conference on Carbon, Buffalo, 1959. Pergamon Press, New York, 1960., 241.; [18] Winslow, F. H.—Matreyek, W.: J. Polymer Sci. **22**. 315. (1956). [19] Bruck, S. D.: Ind. Eng. Chem. **59**. 7. 18. (1967); [20] Bruck, S. D.: J. Polymer Sci. **Part C**. **17**. 169. (1967); [21] Войтенко, Р. М.—Раскина, Е. М.: ДАН СССР. **136**. 1137. (1961); [22] Айрапетян, А. В. и др.: ДАН. СССР. **148**. 605. (1963); [23] Бах, Н. А. и др.: ДАН. СССР, **144**. 133. (1962); **149**. 357. (1963); [24] Ouchi, I.: J. Polymer Sci. A. **3**. 2685. (1965).

alakul ki gyűrűs, ekakonjugált szerkezet, akkor a vezetőképesség csak 10^{-8} ... 10^{-10} $\text{ohm}^{-1}\text{cm}^{-1}$ nagyságrendig csökken, további pirolizálással sem készíthető nagyobb vezetőképességű termék. Poli(vinil-klorid) pl. egyszerű pirolizissal nem válik jó vezetővé, mert rubikonjugált rendszer alakul ki. ZnCl_2 jelenlétében azonban lineáris poliénláncok helyett már ekakonjugált, gyűrűs szerkezet keletkezik, vezetőképessége eléri a 10 $\text{ohm}^{-1}\text{cm}^{-1}$ értéket. A 6.1. táblázatban néhány olyan polimert gyűjtöttünk össze, amelyből pirolizissal nagy vezetőképességű terméket sikerült készíteni.

Külön figyelmet érdemel a polimer szenek katalitikus tulajdonsága. A szervesetlen alapú félvezetőkhoz hasonlóan ezek az anyagok töltésátadó tulajdonságuk miatt heterogén katalizátorként hatnak. Ezzel a kérdéssel itt nem foglalkozhatunk, az irodalom a [6.11] és [6.12] hivatkozásokban található meg.

6.2. NAGY VEZETŐKÉPESSÉGŰ MŰANYAGOK

A 2. fejezetben ismertetett általános elvek alapján nagy vezetőképességű polimerek készítéséhez nem elegendő, ha a polimerláncokat konjugálttá tesszük. A molekulák között is kell valamilyen elektromos kapcsolatnak lennie ahhoz, hogy a makroszkópos vezetőképesség nagy legyen. A konjugált láncú polimerek vezetőképességének nagyságrendje 10^{-6} ... 10^{-12} $\text{ohm}^{-1}\text{cm}^{-1}$. A vezetőképesség növelése vagy adalékanyagokkal (fémek, fémsók) vagy hőkezeléssel odható meg. Igen fontos a műanyag fizikai szerkezetének szerepe. Általában szoros illeszkedésű rendszerektől várható nagy makroszkópos vezetőképesség, mert ilyen esetben az egyes konjugált tartományok közötti elektronsűrűség-átfedés nagyobb.

A 6.2. táblázatban néhány különösen nagy vezetőképességű műanyag adatait gyűjtöttük össze. Ezeknek az anyagoknak a 20°C -on mért vezetőképessége általában 3...5 nagyságrenddel kisebb, mint a fémeké (10^2 ... 10^8 $\text{ohm}^{-1}\text{cm}^{-1}$), paramágnesesek és jól mérhető *Seebeck*-tényezőjük van. Egyes nagy vezetőképességű műanyagokban *Hall*-effektust is sikerült mérni [6.13].

A nagy vezetőképességű műanyagok fekete színű, szénszerű, oldhatatlan termékek; rendszerint magas hőmérsékleten és nagy nyomáson használhatók. Tulajdonságaik a magas hőmérsékleten pirolizissal készített polimer szenekéhez hasonlóak, ezért szintetikus szeneknek is nevezik őket.

POLI(ACÉN-KINON)-GYÖK POLIMEREK

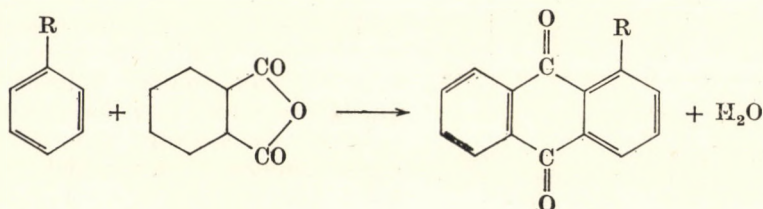
Ezeket a félvezető műanyagokat különböző aromás vegyületekből és savanhidridekből, ZnCl_2 jelenlétében, *Friedel*–*Crafts*-reakcióval állítják elő [6.14], 200 és 300°C közötti hőmérsékleten. A kapott termékek paramágneses, oldhatatlan, fekete színű anyagok, fajlagos elektromos vezetőképességük 10^{-4} és 10^{-8} $\text{ohm}^{-1}\text{cm}^{-1}$ között van. Magasabb hőmérsékletű (400 ... 800°C) pirolizissal a fajlagos vezetőképesség mintegy 5 nagyságrenddel növelhető.

Nagy vezetőképességű műanyagok

Anyag	Vezetőképesség 20 °C-on, σ_0 , ohm ⁻¹ cm ⁻¹	Aktiválási energia, E_0 , eV	Seebeck- tényező előjele	Irodalom
Pirolizált poli(acén-kinon)-gyök polimerek	30	-0,001	+	[1]
Polipiridinek	0,1...30	0,02		[2]
Poli(szulfur-nitrid)	2...20	0,04	-	[3]
Pirolizált piromellitonitril poli- merek	0,1...0,01	0,03	-	[4]
Hőkezelt poli(Cu-ftalo-cianin)	0,2	0,1	+	[5]
Fémekkel vagy fémsókkal szennyezett tetraciano-etilén polimerek	0,01...10	0,3...0,06	+	[6,7]
Kén-violantron polimer	$2 \cdot 10^{-2}$	0,1		[8]
Polipirrol	$0,1...5 \cdot 10^{-3}$	0,01...0,2		[9, 10, 11]
Poliftálsavanhidrid	0,1...0,03	0,1		[12]
Polibenzol	2...0,04			[12]
A főláncban hármast kötés- tartalmazó polimerek pirolízisével készített szintetikus szenek	0,5...2	0,08...0,09	+	[13]
$\begin{array}{c} \text{Br} \quad \text{Br} \\ \quad \\ \sim\text{CH}=\text{CH}-\text{C}=\text{C}\sim \end{array}$	0,1	0,1...0,2		[14]

[1] Pohl, H. A. - Engelhardt, E. H.: J. Phys. Chem. **66**. 2085. (1962); [2] McNeil, R. - Weiss, D. E. - Willis, D.: Australian J. Chem. **18**. 477. (1965); [3] Kronick, P. L. et al.: J. Chem. Phys. **36**. 2235. (1962); [4] Katon, J. E. - Wildi, B. S.: J. Chem. Phys. **40**. 2977. (1964); [5] Balabanov, Y. I. - Frankevich, Y. L. - Chersashina, L. G.: J. Polymer Sci. USSR. **5**. 797. (1964); [6] Берлин, А. А. и др.: Изв. Хим. Наук СССР Отд. Хим. **12**. 2261. (1959); [7] Левина, С. Д.: ДАН СССР. **145**. 602. (1962); [8] Akamatu, H. - Ikonuchi, H. - Kallmann, H. - Silver, M.: Symposium of Electrical Conductivity in Organic Solids. Interscience, New York, 1962., 277.; [9] McNeil, R. - Siudak, R. - Wardlaw, J. H. - Weiss, D. E.: Austral. J. Chem. **16**. 1056. (1963); [10] Bolto, B. A. - Weiss, D. E.: Austral. J. Chem. **16**. 1090. (1963); [11] Bolto, B. A. - McNeil, R. - Weiss, D. E.: Austral. J. Chem. **16**. 1076. (1963); [12] Weiss, D. E. - Bolto, B. A.: Physics and Chemistry of the Organic Solid State. (Szerk.: Fox, D. - Labes, M. M. - Weissberger, A.). Interscience, 1965., 103.; [13] Korshak, V. V.: J. Polymer Sci. **C4**. 1315. (1967); [14] Paushkin, Ya. M.: J. Polymer Sci. **A-1**. **5**. 1203. (1967).

A reakció mechanizmusa nem ismert. POHL [6.14] feltételezése szerint a félvezető szerkezet aromás lakton, keton vagy kinon lehet. A kinonszerkezet kialakulása pl. a benzolszármazékok ftálsavanhidriddel való polikondenzációjakor a következő lehet:



A termékek *Seebeck*-tényezője pozitív, nagyságrendje 100...700 $\mu\text{V}/^\circ\text{C}$. A vezetés aktiválási energiája 0,25...0,35 eV között változik. A sávmodell alkalmazásával (l. a 2. fejezetet) becsült mozgékony-szám-arányokra $\mu_e/\mu_h = 0,28...0,74$ adódott, azaz ezekben a műanyagokban a lyukak mozgékony-száma nagyobb, mint az elektronoké.

A poli(acén-kinon)-gyök polimerekben 10^{18} spin/g nagyságrendű paramágneses centrumkoncentráció van, azaz az elektronspin-rezonancia-spektrumvonalak szélessége 6...7 G.

A poli(acén-kinon)-gyök polimerek vezetőképessége hidrosztatikus nyomás hatására növekszik. Erre a bevezetésben mutattunk példát (1.9. ábra). A nyomásfüggés jól reprodukálható, reverzibilis. A vezetőképesség a térerősségtől is függ, a térerősség növelésével erősen nő. ROSEN és POHL [6.14 b] szerint:

$$\sigma = \sigma_0 \exp\left(\frac{-E_0}{2kT}\right) \exp\left\{\frac{q^{1/2}}{kT}(b_1 T + b_0)\right\} \frac{a}{V} \exp\left\{\frac{V}{a} - 1\right\}, \quad 6.4$$

ahol E_0 a vezetés aktiválási energiája, T a hőmérséklet, k a Boltzmann-állandó, q a nyomás, b_1 és b_0 állandók, V az elektromos tér potenciálja a minta belsejében, az a tényezőre:

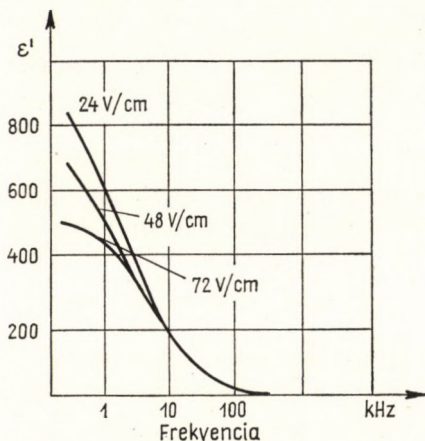
$$a = \frac{2kT}{|e|} \frac{d}{d_0}, \quad 6.5$$

ahol $|e|$ az elektron töltése, d a minta vastagsága, d_0 a molekulák (konjugált tartományok) átlagos hossza.

A 6.4 egyenlet a kísérletek alapján elég jól teljesül. Az egyenlet első tényezője a hőmérsékletfüggés *Arrhenius*-jellegét írja le, ez teljesen általánosan igaz. A második tényező a nyomástól való függés négyzetgyökös jellegét írja le, erre a bevezetésben az 1.9. ábrán mutattunk példát. A vezetőképesség térerősségtől való függését az utolsó tényező tartalmazza, a kísérletek szerint ez is jól teljesül.

A vezetőképességnek az alkalmazott térerősségtől való függése alapján az átlagos konjugált molekulahossz megbecsülhető. A különböző módon készített poli(acén-kinon)-gyök polimerek átlagos molekulahossza eszerint 3000 és 5000 Å között van.

A 3. fejezetben említettük, hogy ezekben a nagy vezetőképességű polimerekben a konjugált tartományokban szabadon mozgó töltéshordozók ún. hiperelektromos polarizációt okoznak. ROSEN és POHL [6.14 b] különleges kiképzésű mérőhíddal megmérték a poli(acén-kinon)-gyök polimerek

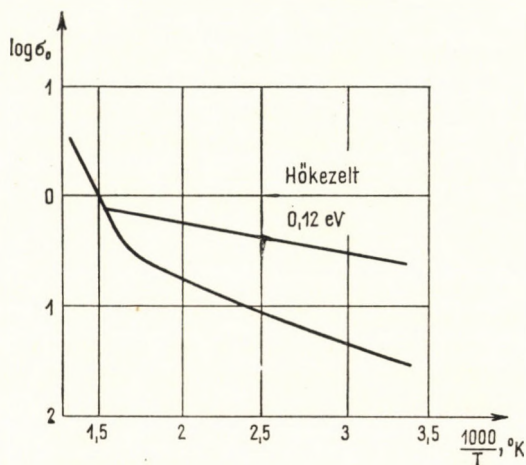


6.6. ábra. Hiperelektromos polarizáció poli(acén-kinon)-gyök polimerben; ROSEN és POHL [6.14] után

dielektromos tényezőjét. A 6.6. ábrán a pirén-piromellitsavanhidrid-ZnCl₂ alapú polimer dielektromos tényezőjének frekvenciafüggése látható különböző térerősségeken mérve. A hiperelektromos polarizáció miatt a kisfrekvenciás dielektromos tényező igen nagy és erősen függ a térerősségtől. A dielektromos tényező természetesen a hőmérséklettől is függ, a hőmérséklet növelésekor általában növekszik.

POLI(RÉZ-FTALOCIANIN)

A poli(ftalocianin)-ok általában közepes vezetőképességű műanyagok. Piromellitnitrilből réz(II)-kloriddal és karbamiddal 300...350 °C-on azonban sikerült igen nagy vezetőképességű, feltehetően térhálós poli(ftalo-



6.7. ábra. 450 °C-on hőkezelt és hőkezeletlen poli(réz-ftalocianin) egyenáramú vezetőképességének hőmérsékletfüggése; EPSTEIN és WILDI [6.15] után

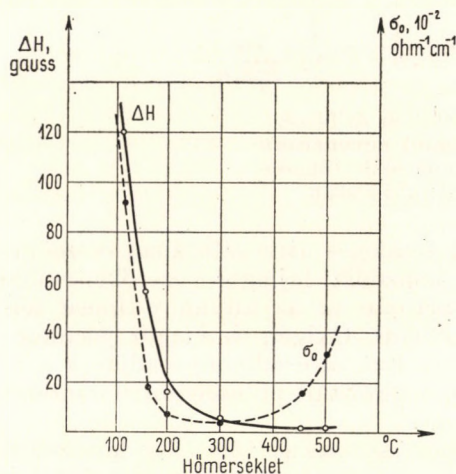
cianin)-t készíteni [6.15]. A reagenseket semleges atmoszférában összeömlesztve fekete színű, oldhatatlan termék képződik, fajlagos vezetőképessége 0,3 ohm⁻¹cm⁻¹. Hall-effektus mérése alapján ez az anyag *p*-típusú félvezető, a töltéshordozó-koncentráció 10¹⁸/cm³. Oxigén és vízgőz jelenlétében a *p*-típusú félvezető *n*-típusúvá válik. Ezt az eredményt adják a Seebeck-tényező-mérések is: oxigén hatására a pirolizált poliakrilonitril esetéhez hasonlóan a Seebeck-tényező előjelet vált.

A poli(réz-ftalocianin) egyenáramú vezetőképessége 450 °C-os hőkezeléssel egy nagyságrenddel növelhető. A 6.7. ábrán az egyenáramú vezetőképesség hőmérsékletfüggésének Arrhenius-diagramja látható, hőkezeletlen és 450 °C-on hőkezelt mintára. A $\sigma_0(T)$ -görbéken jellegzetes törés van, a hőkezelt minta vezetőképessége 0,5...1 ohm⁻¹cm⁻¹, a vezetés aktiválási energiája 0,12 eV.

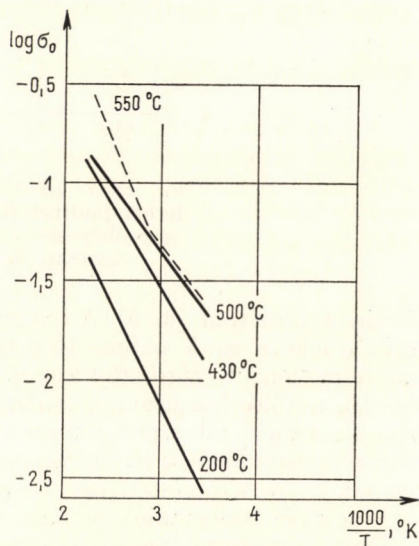
POLIPIRROL

Tetrajód-pirrolból hőkezeléssel (120 és 700 °C között) fekete, oldhatatlan, nagy vezetőképességű polimer képződik [6.16]. A félvezető termékek valószínűleg háromdimenziós pirrolgyűrű-rendszerből állnak; a jód egy része az anyagban kemisorbeált állapotban megmarad. A hőkezelés hőmérsékletétől függően a termékek fajlagos vezetőképessége $1 \dots 0,02 \text{ ohm}^{-1}\text{cm}^{-1}$ között van. Elektrokémiai redukcióval a jódtartalom kivonható a polimerből, ez a vezetőképességnek mintegy 2 nagyságrendnyi csökkenését okozza.

A félvezető polimerek paramágnesesek, az ESR-spektrumvonal alakja közelítőleg Lorentz-görbe. A 120 °C-on készített $0,1 \text{ ohm}^{-1}\text{cm}^{-1}$ vezetőképességű anyag ESR-vonalszélessége 120 G, a készítés hőmérsékletének növelésével ez rohamosan csökken, 500 °C-on a 2 G értéket éri el. A fajlagos vezetőképesség növekedése és az ESR-vonalszélesség csökkenése között más a kapcsolat, mint a poliakrilnitril pirolízistermékei esetén (6.1. ábra). A paramágneses centrumkoncentráció 10^{18} és 10^{20} spin/g között van, a pirolízis hőmérsékletének növelésekor csökken. A kis hőmérsékletű termékek ESR-jelét töltésátadó komplex állapotoknak tulajdonítják. Ez az oka annak is, hogy a pirolízis hőmérsékletének növelésekor a vezetőképesség minimumon megy keresztül, az ESR-vonalszélesség és a spinkoncentráció azonban monoton növekszik. Ezt szemléltetjük a 6.8. ábrán, BOLTO és WEISS adatai alapján. Látható, hogy 100 és 300 °C között mind a vezetőképesség, mind az ESR-vonalszélesség csökken, 400 °C felett a vezetőképesség nő, míg a vonalszélesség 2 G körül állandó értékű marad.



6.8. ábra. Polipirrol egyenáramú vezetőképességének (σ_0) és elektronspin-rezonanciaívonal szélességének (ΔH) függése a polimerizáció hőmérsékletétől; BOLTO és WEISS [6.16] után



6.9. ábra. Különböző hőmérsékleteken polimerizált polipirrol egyenáramú vezetőképességének hőmérsékletfüggése, BOLTO, McNEIL és WEISS [6.16] után

A 6.9. ábrán különböző hőmérsékleten készített polipirrol fajlagos vezetőképességének hőmérsékletfüggését szemléltetjük *Arrhenius*-ábrázolásban, BOLTO, McNEIL és WEISS mérései nyomán [6.16]. Látható, hogy az *Arrhenius*-összefüggés az 550 °C-on pirolizált termék kivételével jól teljesül. Az 550 °C-os termék *Arrhenius*-görbéjén jelentkező törés valószínűleg fizikai átrendeződéssel kapcsolatos.

Igen nagy vezetőképességű, kén-tartalmú polimerek is ismeretesek, pl. a poli(kén-nitrid) [6.17], melynek vezetőképessége eléri a $20 \text{ ohm}^{-1}\text{cm}^{-1}$ értéket.

6.3. KÖZEPES VEZETŐKÉPESSÉGŰ MŰANYAGOK

Igen sok olyan műanyag van, amelynek elektromos vezetőképessége $10^{-3}\dots 10^{-9} \text{ ohm}^{-1}\text{cm}^{-1}$ nagyságrendű. Ebbe a tartományba esik a tisztaszervetlen félvezetők vezetőképessége is. Az ilyen műanyagok mind konjugált szénláncúak, vannak közöttük lineárisak, ciklikusak, heterociklusos rendszerek és koordinációs polimerek. A nagyobb vezetőképességű anyagok térhálósak, nehezen vagy egyáltalában nem oldhatók.

Több száz konjugált szénláncú félvezető műanyagot szintetizáltak. Az adatok alapján a kémiai és fizikai szerkezet, valamint az elektromos vezetőképesség között néhány alapvető kapcsolat állapítható meg.

a) Azok a lineáris, konjugált láncú polimerek, amelyek amorfak vagy csak kevésbé kristályosak, általában elektromos szigetelőanyagok, vezetőképességük kisebb $10^{-9} \text{ ohm}^{-1}\text{cm}^{-1}$ -nél. Az ilyen rendszerekben a molekulák közötti elektronsűrűség-átfedések kicsik, az egyes molekulák elektromosan elszigeteltek. Ezeket a rendszereket a következő pontban tárgyaljuk.

b) Az erősen kristályos szerkezetű lineáris konjugált láncú polimerek a közepes vezetőképességű anyagok közé tartoznak, fajlagos vezetőképességük $10^{-4}\dots 10^{-9} \text{ ohm}^{-1}\text{cm}^{-1}$ között van. Ezekben a rendszerekben a molekulák közötti elektron-átfedéseket a sztereo-reguláris szerkezet és a kristályos rend segíti elő.

c) Azok a térhálós konjugált láncú polimerek, amelyekben a térhálós kötés σ -típusú, általában elektromos szigetelőanyagok.

d) Egyes konjugált láncú polimerekben a térhálós kötések heteroatomok (Cu, Ni) biztosítják. Az ilyen rendszerekben a fématom egyes elektronjai is részt vehetnek a konjugált rendszer kialakításában. Az eredmény a vezetőképesség erős növekedése, mert a konjugáció molekulák között is kiterjedhet.

e) Azok a térhálós konjugált láncú polimerek, amelyekben a térhálós kötések π -kötések, jó vezetők. Kedvező fizikai szerkezet esetén az igen jó vezetőanyagok közé tartoznak. A molekulák közötti π -típusú kötések kialakítása a legtöbb esetben utókezeléssel, utópolimerizációval végezhető.

Bár az általános elvek már eléggé tisztázottak, és igen sok kísérleti anyag áll rendelkezésre, az előre meghatározott elektromos tulajdonságú félvezető polimerek készítésének problémája még nem megoldott. Ennek

Közepes vezetőképességű műanyagok

Anyag	Vezetőképesség 20 °C-on, σ_e , ohm ⁻¹ cm ⁻¹	Aktiválási energia, E_0 , eV	ESR	Irodalom
Policiklopentadién	10 ⁻⁶	0,4	10 ¹⁸ spin/g	[1]
Ferrocén-benzál kopolimer	10 ⁻⁷ ...10 ⁻⁸	0,8		[2]
Ferrocén-karbonil kopolimer	10 ⁻³ ...10 ⁻¹²	0,1...0,8		[2]
Poliketonok	10 ⁻³ ...10 ⁻¹¹	0,9	10 ¹⁸ spin/g	[3]
Poli(acenaftilén-jód) komplex	10 ⁻⁹	0,65	6...8 G	
			10 ¹⁷ spin/g	[4]
Poliacénkinonok	10 ⁻⁴ ...10 ⁻¹⁰	0,2...1,8	10 ¹⁸ spin/g	[2]
Poliacetilének	10 ⁻⁵ ...10 ⁻⁸	0,4	10 G	
			10 ¹⁸ spin/g	[5]
Poli(vinil-antracén)	10 ⁻⁶	1		[6]
Poliantracén	10 ⁻⁶	0,3		[7]
Polipirén	10 ⁻⁴	0,2	10 ¹⁷ spin/g	[7]
Polibenzol	10 ⁻³ ...10 ⁻⁴			[8]
Polinaftalin	10 ⁻⁷	0,3		[9]
Polifenantrén	10 ⁻⁵	0,2		[7]
Poliketonok	10 ⁻³	0,9	10 ¹⁷ spin/g	[2, 3]
Polifenolok (poli-dehidrálassal)	10 ⁻⁸ ...10 ⁻⁹	0,1...0,7	10 ¹⁸ spin/g	[10]
Polikínonok fémsókkal	10 ⁻⁵ ...10 ⁻⁶	0,6...0,8		[11]
Poli(tetraklór-fenil-tioéter)	1 ...10 ⁻⁷	0,2...0,6	10 ¹⁷ spin/g	[2]
Poli(acén-kinon)-gyök polimerek	10 ⁻⁴ ...10 ⁻⁸	0,5...1	10 ¹⁸ ...10 ²⁰ spin/g	[7, 2]
Poli(vinil-2-vinil-piridin)—I ₂ ; 5 : 3 komplex	10 ⁻⁴		10 ¹⁷ ...10 ¹⁸ spin/g	[12]
Poli(4-vinil-piridin)—I ₂ komplex	10 ⁻⁴		10 ¹⁷ ...10 ¹⁸ spin/g	[12]
Poli(N-vinil-5-metil oxazolidi- non)—I ₂ komplex	10 ⁻⁶		10 ¹⁷ spin/g	[2]
Poli(tetraciano-etilén)	10 ⁻⁸ ...10 ⁻¹²	0,4...0,5	7 G	
			10 ¹⁸ spin/g	[13]
Poli(tetraciano-etilén) fémsókkal		0,2...0,6		[17]
Trifenil-ammónium-polijodid	10 ⁻⁷ ...10 ⁻¹⁰	1,4...2		[14]
Polixantén	10 ⁻⁴ ...10 ⁻⁶	0,5	10 ¹⁸ spin/g	[15]
Poli(para-cianogén)	10 ⁻³ ...10 ⁻¹⁰	0,3...0,8	10 ¹⁸ spin/g	[20]
~C=CH~	8,8 · 10 ⁻⁵	0,01	6 · 10 spin/g	[10]
C=N				
~C=CH~	5,6 · 10 ⁻⁵	0,3	10 ¹⁹ spin/g	[10]
CH ₂ Br				
~C=CH—CH=CH~	1,15 · 10 ⁻⁶	0,1	3 · 10 ¹⁸ spin/g	[10]
C ₅ H ₆				

Anyag	Vezetőképesség 20 °C-on, σ_0 , ohm ⁻¹ cm ⁻¹	Aktiválási energia, E_0 , eV	ESR	Irodalom
$\sim\text{C}=\text{CH}-\text{CH}=\text{CH}\sim$ C \equiv N	10 ⁻⁶	0,1	5 · 10 ²⁰ spin/g	[10]
Karboxilsavak ammóniumsóinak poli-dehidrálásával készített polimerek	10 ⁻⁵ ...10 ⁻⁶	0,03...0,2	≈10 ¹⁸ spin/g	[10]
Ammónium-karbonátok és karba- mid együttes poli-dehidrálásá- val készített polimerek	10 ⁻⁷ ...10 ⁻¹¹		10 ¹⁸ spin/g	[10]
Poli(ftalo-cianin)ok	10 ⁻⁷ ...10 ⁻⁸	0,3...0,4	10 ¹⁹ ...10 ²⁰ spin/g	[18]
Polifenilének	10 ⁻² ...10 ⁻⁸	1...1,6	10 ¹⁸ ...10 ¹⁹ spin/g	[16, 20, 32]
Poli(aceto-nitril)	10 ⁻⁵ ...10 ⁻¹¹	0,4...0,7		[19]
Réz-rubeanát koordinációs poli- merek	10 ⁻⁵ ...10 ⁻¹⁰	0,2...0,4	260...300 G	[21]

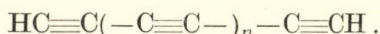
[1] Blatz, P. E.: J. Polymer Sci. **C4**. 1335. (1964); [2] Pohl, H. A. — Mackenzie, J. D. (szerk.): Modern Aspects of the Vitreous State. Butterworths, London, 1962.; Mason, J. W. — Pohl, H. A. — Hartman, R. D.: J. Polymer Sci. **C 17**. 187. (1967); [3] Dulov, A. A. — Slinkin, A. A. — Rubinstein, A. M.: Polymer Sci. USSR. **5**. 535. (1964); Berlin, A. A. — Liogonski, B. I. — Parini, V. P.: Polymer Sci. USSR. **4**. 980. (1963); [4] Slough, W.: Trans. Faraday Soc. **58**. 2360. (1962); [5] Natano, M. — Kambara, S. — Okamoto, S.: J. Polymer Sci. **51**. 526. (1961); Berlin, A. A. и др.: ВМС. **1**. 12. (1959); Берлин, А. А. и др.: Химия и Техн. Полимеров. **7—8**. 139. (1960); [6] Inoue, H. — Noda, K. — Takiuchi, S. — Imoto, E.: J. Chem. Soc. Japan. **65**. 1286. (1962); [7] Pohl, H. A. — Engelhart, E. H.: J. Phys. Chem. **66**. 2085. (1962); [8] Bolto, V. A. — Weiss, D. E. — Willis, D.: Australian J. Chem. **18**. 487. (1965); [9] Kuroda, H. — Flood, E. A.: Canadian J. Chem. **39**. 1981. (1961); [10] Pauskhin et al.: J. Polymer Sci. **A-1**. **5**. 1203. (1967); [11] Topcsiev, A. V. et al.: Brit. Patent. 918. 363. (1963. II. 13); [12] Mainthia, S. B. — Kronick, P. L. — Labes, M. M.: J. Chem. Phys. **41**. 2206. (1964); [13] Storbeck, I. — Starke, M.: Ber. Bunsenges. **69**. 343. (1965); Eicke, H. F.: Ber. Bunsenges. **69**. 206. (1965); [14] Kusabayashi, S. et al.: Bull. Chem. Soc. Japan. **37**. 811. (1964); [15] McNeil, R. — Weiss, D. E.: Austral. J. Chem. **12**. 643. (1959); [16] Берлин, А. А. и др.: ВМС. **4**. 662. (1962); Дулов, А. А. и др.: ДАН. СССР. **143**. 1355. (1962); Берлин, А. А.: Хим. Промышленность. **5**. 28. (1960); [17] Берлин, А. А.: Хим. Промышленность. **6**. 6. (1960); **12**. 23. (1962); Берлин, А. А. — Матвеева, Н. Г.: ДАН. СССР. **140**. 368. (1961); Берлин, А. А. и др.: ВМС. **4**. 860. (1962); [18] Берлин, А. А. и др.: ВМС. **4**. 376. (1962); [19] Каргин, В. А. — Кабанов, В. А. — Зубов, В. П.: ДАН. СССР. **139**. 605. (1961); Кабанов, В. А. — Зубов, В. П.: Ж. Всес. об им. Д. И. Менделеева. **7**. (1962); [20] Давыдов, Б. Э. — Раскина, Э. М.: ВМС. **4**. 10. (1962); Bircumshaw, L. — Taylor, F.: J. Chem. Soc. **3**. 931. (1954); [21] Kanda, S. — Ito, K. — Nogaito, T.: J. Polymer Sci. **C 17**. 151. (1967).

az az oka, hogy a félvezető műanyagok fizikai szerkezete igen kevésbé ismert. Ezek az anyagok nagyrészt térhálósak, molekulásúlyuk valószínűleg igen nagy. Mivel azonban nehezen oldhatók, vagy oldhatatlanok, molekulásúlyukat nem sikerült megmérni.

A 6.3. táblázatban néhány jellegzetes közepes vezetőképességű (10⁻³...10⁻⁹ ohm⁻¹cm⁻¹) műanyag-típus adatait gyűjtöttük össze, a megfelelő irodalmi hivatkozásokkal. A következőkben ezekből emeljük ki a főbb típusokat.

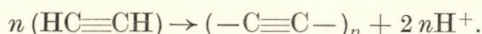
A FŐLÁNCBAN KONJUGÁLT HÁRMAS KÖTÉSEKET TARTALMAZÓ FÉLVEZETŐ MŰANYAGOK

Acetiléngázból rézsók jelenlétében KORSHAK [6.18] olyan polimert állított elő, amelynek szénláncában egyes kötésekkel váltakozó hármaskötések vannak. A polimer szerkezete:



Ez a poliacetilén 10^{-9} ohm $^{-1}$ cm $^{-1}$ fajlagos vezetőképességű, igen hőálló anyag, amelyben 10^{19} spin/g paramágneses centrumkoncentráció van. 2000°C felett hőkezelve grafit szerkezet keletkezik, a vezetőképesség mintegy 9 nagyságrenddel csökken. A poliacetilén elektromos vezetőképessége 2000°C -ig az Arrhenius-törvényt követi, eltérés csak 2000°C felett van, ez a grafitizálódási folyamat elkezdődését jelzi.

KORSHAK és munkatársai [6.18] különböző acetilénszármazékokból igen sok olyan műanyagot állítottak elő, amelyek szénláncában hármaskötések vannak. Az ilyen polimerek képződésének általános menete a következő:



Ezek a műanyagok hőkezeléssel könnyen grafitizálhatók, mert a hármaskötések felnyílásával könnyen kialakulhat a térhálós konjugált szerkezet. V. V. KORSHAK az ilyen polimereket karbinoknak nevezi [6.19].

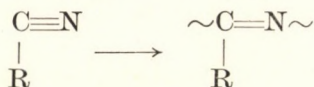
A FŐLÁNCBAN KONJUGÁLT KETTŐS KÖTÉSEKET TARTALMAZÓ FÉLVEZETŐ MŰANYAGOK

Az acetilénsoport hármaskötéseinek megnyitásával, Ziegler-Natta-típusú katalizátorokkal konjugált szénláncú polivinilének állíthatók elő. A. A. BERLIN és munkatársai [6.20] igen sok ilyen félvezető műanyagot készítettek. A termékek fajlagos vezetőképessége fizikai szerkezetüktől függően 10^{-4} és 10^{-9} ohm $^{-1}$ cm $^{-1}$ között van. A nagyobb kristályosságú termékek fajlagos vezetőképessége általában kisebb, mint az amorf vagy kevésbé kristályos termékeké. A polivinilének is paramágnesesek, a paramágneses centrumkoncentráció 10^{17} és 10^{18} spin/g között van.

Acetilén sugárzással iniciált polimerizációjával sztereo-reguláris polivinilén állítható elő. Cseppfolyós halmazállapotban polimerizálva cisz, szilárd fázisban transz konfigurációjú polivinilén képződik.

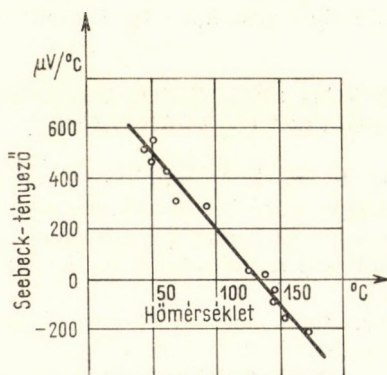
POLI(ACETO-NITRIL)

Nitrilekből halogénsók jelenlétében, a hármaskötés felnyitásával konjugált láncú polimer állítható elő (KABANOV [6.21]):



A termékek fajlagos vezetőképessége a polimerizáció hőmérsékletétől függően 10^{-5} és 10^{-11} $\text{ohm}^{-1}\text{cm}^{-1}$ között van. A polimerizáció hőmérsékletének növelésekor a polimer fajlagos vezetőképessége növekszik, a vezetés aktiválási energiája csökken.

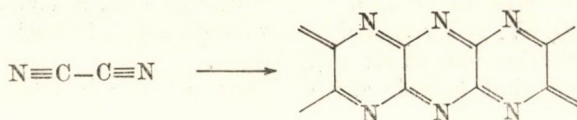
A 6.10 ábrán 10^{-5} $\text{ohm}^{-1}\text{cm}^{-1}$ fajlagos vezetőképességű poli(aceton-nitril) Seebeck-tényezőjének hőmérsékletfüggését szemléltetjük, DAVIDOV



6.10. ábra. Poli(aceton-nitril) Seebeck-tényezőjének hőmérsékletfüggése; DAVIDOV és RASZKINA [6.22] után

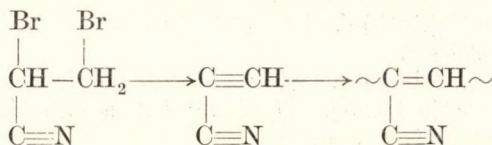
és RASZKINA [6.22] mérései alapján. Látható, hogy a Seebeck-feszültség a hőmérséklet növelésével erősen csökken, majd $130\text{ }^\circ\text{C}$ körül előjelet vált. Hasonló jelváltást más félvezető műanyagokban is észleltek [6.11].

Poli(para-cianogén). A $\text{C}\equiv\text{N}$ hármas kötés felnyitásával dicianból ciklikus félvezető polimer készíthető (KABANOV [6.21]):

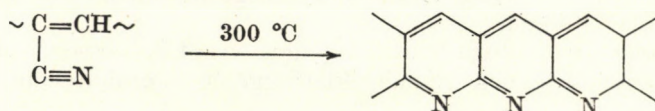


A keletkezett polimer fajlagos vezetőképessége a polimerizáció feltételeitől függően 10^{-3} és 10^{-10} $\text{ohm}^{-1}\text{cm}^{-1}$ között változik, a vezetés aktiválási energiája 0,4 és 0,8 eV között van.

Poli(nitril-acetilén). Dibromo-propion-nitrilből $200\text{ }^\circ\text{C}$ -on KORSHAK és munkatársai [6.23] lineáris konjugált láncú félvezető polimert szintetizáltak:



A termék fajlagos vezetőképessége szobahőmérsékleten $2,6 \cdot 10^{-7} \text{ ohm}^{-1} \text{ cm}^{-1}$.
 300°C felett ciklikus szerkezet alakul ki:



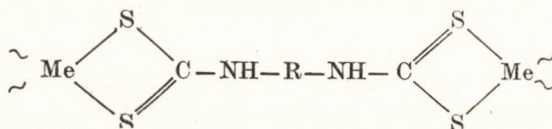
Az anyag fajlagos vezetőképessége $8,8 \cdot 10^{-5} \text{ ohm}^{-1} \text{ cm}^{-1}$.

A FŐLÁNCBAN FÉMATOMOT TARTALMAZÓ FÉLVEZETŐ MŰANYAGOK

A főláncban fémet tartalmazó koordinációs polimerek általában a közepes vezetőképességű anyagok közé tartoznak. Egyes esetekben, különleges készítési technikával ezek az anyagok jó vezetővé tehetők. Ilyen esetet említettünk az előző pontban: a poli(réz-ftalo-cianin)-ok egy csoportja n -típusú elektromos vezető.

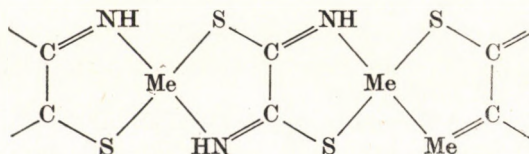
Koordinációs polimerek. Igen sokféle félvezető koordinációs polimert készítettek, ezek általában $10^{-6} \dots 10^{-12} \text{ ohm}^{-1} \text{ cm}^{-1}$ nagyságrendű vezetőképességűek, paramágnesesek, katalitikus aktiválásuk jelentős.

Egy jellegzetes kelát polimer-típus szerkezete a következő (TRENTYEV [6,24]):



Itt Me helyén Ni^{2+} -, Zn^{2+} - vagy Co^{2+} -ion állhat, R helyén $(\text{CH}_2)_2$ -, $(\text{CH}_2)_6$ - vagy $n(\text{C}_6\text{H}_4)$ -csoport lehet. A polimerek fajlagos vezetőképessége szobahőmérsékleten 10^{-6} és $10^{-12} \text{ ohm}^{-1} \text{ cm}^{-1}$ között van, a vezetés aktiválási energiája 0,2...1,6 eV. A legnagyobb vezetőképességű termék a sorozatban az, amelyben Co^{2+} -ion van és R: $-(\text{CH}_2)_2-$.

Hasonló csoportokat tartalmazó ciklusos polimer is készíthető, ennek szerkezete:

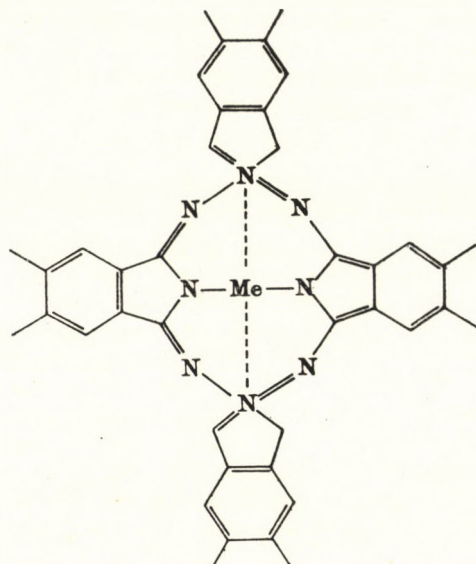


Itt Me helyén Cu^{2+} - vagy Ni^{2+} -ion áll. A polimer fajlagos vezetőképessége $6,5 \cdot 10^{-9} \text{ ohm}^{-1} \text{ cm}^{-1}$ (Cu^{2+}) és $4 \cdot 10^{-12} \text{ ohm}^{-1} \text{ cm}^{-1}$ (Ni^{2+}), az aktiválási energiák 0,69, ill. 0,77 eV.

Igen sok különböző fajlagos vezetőképességű polimer kelátot szintetizált még KORSHAK csoportja [6.25]. Egyéb adatok a 6.3. táblázatban közölt hivatkozásokban találhatóak meg.

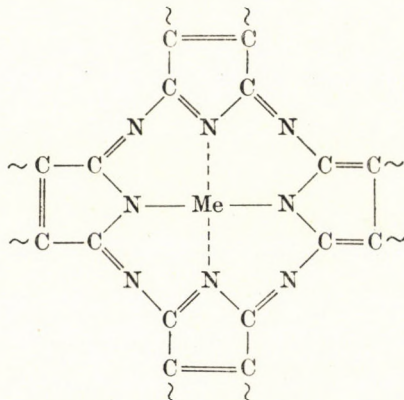
POLI(FTALO-CIANIN)-OK

A fémtartalmú poli(ftalo-cianin)-ok félvezetők. Szerkezetük a következő (FELMAYER és WOLF [6.26]):



Ilyen polimerek piromellitsav 3,3',4,4'-tetrakarboxil-difenil-éterből ftál-savanhidrid jelenlétében polikondenzációval készíthetők (BERLIN [6.27]), fajlagos vezetőképességük $10^{-7} \dots 10^{-8} \text{ ohm}^{-1} \text{cm}^{-1}$, a vezetés aktiválási energiája 0,3...0,4 eV. Ezek az anyagok is paramágnesesek, a spinkoncentráció $10^{19} \dots 10^{20} \text{ spin/g}$, az ESR-spektrumvonal szélessége 50...180 G.

Erősen térhálós, oldhatatlan félvezető polimer képződik fémsók és tetra-ciano-etilén polikondenzációjakor. Az anyag feltételezett szerkezete a poli(ftalo-cianin)hoz hasonló (BERLIN [6.28]):



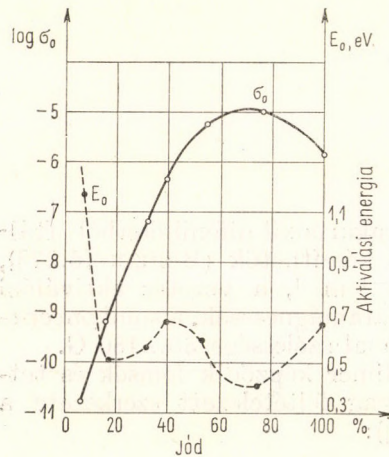
Itt Me réz, magnézium, vas vagy nikkell.

A polikondenzáció körülményeitől függően a termék fajlagos vezetőképessége 10^{-7} és 10^{-11} $\text{ohm}^{-1}\text{cm}^{-1}$ között van, a vezetés aktiválási energiája 0,2...0,3 eV [6.29].

Poliferrocének. Tetraszalicil-ferrocén Fe^{2+} - és Be^{2+} -nal képzett komplex polimerjei félvezető anyagok, fajlagos vezetőképességük 10^{-8} $\text{ohm}^{-1}\text{cm}^{-1}$ nagyságrendű, a vezetés aktiválási energiája 0,5 eV. (BALABANOV [6.30]). Egyéb poliferrocének [6.31] fajlagos vezetőképessége eléri a 10^{-3} $\text{ohm}^{-1}\text{cm}^{-1}$ nagyságrendet. A paramágneses centrumkoncentráció ezekben az anyagokban igen nagy, 10^{22} spin/g értéket is mértek [6.32].

TÖLTÉSÁTADÓ KOMPLEX POLIMEREK

Kismolekulás töltésátadó komplex molekulakristályokkal igen nagy, a fémekét megközelítő vezetőképesség érhető el (LABES [6.33]). Az ilyen anyagokban az elektrondonor- és -akceptor-csoportok szoros illeszkedésben rétegesen helyezkednek el, úgy, hogy az elektronsűrűség-átfedések nagyok. Polimeres esetén a 2. fejezetben ismertetett alapvető okokból nem alakulhat ki ilyen szoros illeszkedés. Nem is sikerült még olyan töltésátadó komplex rendszert készíteni, amelynek mindkét összetevője polimer. Az ismert töltésátadó komplex műanyagok rendszerint aromás szerkezetű elektrondonor polimeres, és kismolekulás elektronakceptorok keverékei. Fajlagos vezetőképességük 10^{-6} ... 10^{-12} $\text{ohm}^{-1}\text{cm}^{-1}$ nagyságrendű. Elektrondonorként a következő polimereseket használták: 2,4-dinitro-polisztirol [6.34], polifenilének [6.35], poli(-vinil-piridin)-ek [6.36], poli(N-vinil-karbazol) [6.37], poli(acenaftilén) [6.38]. Akceptorként jódot, naftalin-szénhidrogéneket, ezüstsókat és aminokat használtak.



6.11. ábra. Poli(vinil-karbazol)—jódotöltésátadó komplex egyenáramú vezetőképessége (σ_0) és vezetési aktiválási energiája (E_0) a jódtartalom függvényében; HERMANN és REMBAUM [6.37] adatai alapján

és REMBAUM [6.37] adatai alapján. Látható, hogy a vezetőképesség a jódtartalom növelésével rohamosan nő, majd maximumon megy át. Ez a maximum nem olyan erős, mint a töltésátadó komplex molekulakristályok esetén, mert a polimer rendezettségi foka kisebb. A vezetőképesség-maximum mindenestre azt mutatja, hogy 60...70% jódtartalomnál képződik töltésátadó komplex. A komplex polimer paramágneses, a centrumkoncentráció 10^{19} spin/g nagyságrendű, a jódtartalommal csak kevéssé változik. A vonalszélesség a jódtartalom növelésekor csökken, értéke 7...10 G. A polimernek 0,22...0,28 mV/°C közötti pozitív Seebeck-tényezője van.

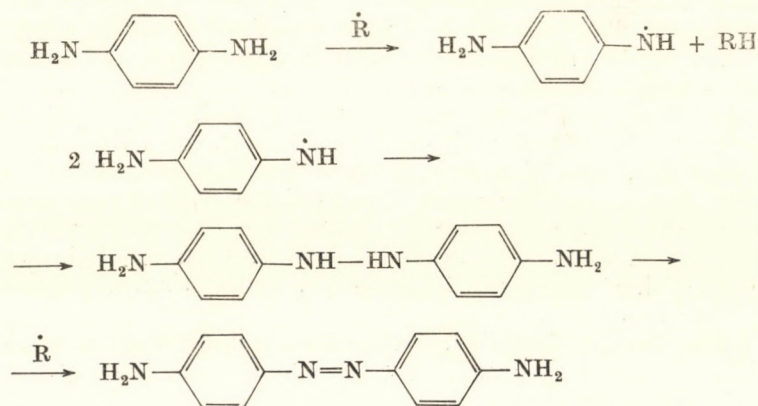
A poli(N-vinil-karbazol)-jód rendszer azon kevés számú polimerek közé tartozik, amelyben *Hall*-effektus mérhető. A *Hall*-feszültség negatív, a számított töltéshordozó mozgékonyasága $0,5 \dots 0,7 \text{ cm}^2/\text{Vs}$. A tiszta jódkristályban az (100) síkban mért pozitív előjelű *Hall*-effektusból számított mozgékonyaság $2,9 \text{ cm}^2/\text{Vs}$. Az egyszerű számítással kapott töltéshordozó-koncentráció 10^{15} cm^{-3} nagyságrendű. Mivel a polimerben a *Hall*-feszültség előjele negatív, ez az elektronkoncentráció felső határának tekinthető, hiszen a *Hall*-mozgékonyaság elektron-lyuk vezetés esetén, az 1.11 egyenlet szerint mindkét töltéshordozó koncentrációjától és mozgékonyaságától függ.

A poli(vinil-karbazol)-jód rendszerben fotoeffektus (*Dember*-effektus) mérhető. Ezt az 1. fejezetben példaként már említettük (l. az 1.13. ábrát). A *Dember*-feszültség előjele negatív, a *Hall*-effektus adataival egybehangzóan az *n*-típusú vezetésre utal. A *Seebeck*-feszültség előjele viszont pozitív ($220 \dots 280 \mu\text{V}/^\circ\text{C}$). Ezt az ellentmondást a szerzők úgy értelmezik, hogy *Hall*- és *Dember*-effektus-mérések a minta felületének állapotától függenek, míg a *Seebeck*-tényezőt elsősorban a minta belsejében felszabaduló töltéshordozók okozzák.

6.4. KIS VEZETŐKÉPESSÉGŰ FÉLVEZETŐ POLIMEREK

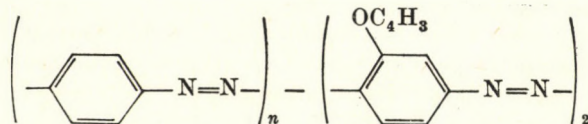
A konjugált láncú műanyagok nagy részének vezetőképessége kisebb, mint $10^{-9} \text{ ohm}^{-1}\text{cm}^{-1}$, ezek már inkább szigetelőanyagok, mint félvezetők. Különösen kicsi azoknak az anyagoknak vezetőképessége, amelyekben a főlánc konjugációja nem folytonos, a konjugált részeket egyes (σ) kötések szigetelik el. Ilyen módon újabban nagy hőállóságú elektromos szigetelőanyagokat készítenek [6.39].

Ilyen polimerek készíthetők pl. aromás aminokból a következő reakcióval (КОРШАК [6.23]):



Itt $\dot{\text{R}}$ $\text{CH}_3\text{C}\dot{\text{O}}$ - vagy $\dot{\text{C}}\text{H}_3$ -gyököt jelent. A polimerizáció során a butoxilcsoportok részben csatlakoznak a gyűrűhöz, a képződött poli(azo-benzol)

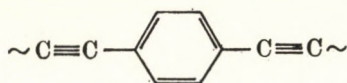
polimer szerkezete:



A butoxycsoportok jelenléte infravörös spektroszkópiával bizonyítható.

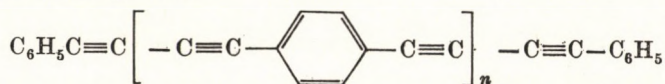
Hasonló polirekombinációs reakcióval KORSHAK és munkatársai [6.23] több 500...600 °C-ig hőálló, kis elektromos vezetőképességű műanyagot készítettek. Ezek az anyagok sötét színűek, paramágnesesek, az ESR-módszerrel mért paramágneses centrumkoncentráció 10^{18} ... 10^{20} spin/g.

Oxidatív polidehidrokondenzációval több olyan polimert is előállítottak [6.23], amelynek főláncában hármaskötések vannak, de a konjugált részeket egyes kötések választják el. A *p*-dietinil-benzolból polikondenzációval pl. a következő szerkezetű polimer készíthető:



A polimer fajlagos vezetőképessége szobahőmérsékleten $3 \cdot 10^{-14}$ ohm⁻¹cm⁻¹, a vezetés aktiválási energiája 0,92 eV.

Hasonlóan, *p*-dietil-benzol és fenil-acetilén polikondenzációjával a következő polimer képződik:



Ez a polimer igen hőálló (600 °C-ig), fajlagos vezetőképessége szobahőmérsékleten $2,1 \cdot 10^{-14}$ ohm⁻¹cm⁻¹, a vezetés aktiválási energiája 0,62 eV. 600 °C-on a fajlagos vezetőképesség 10^{-11} ohm⁻¹cm⁻¹, a vezetés aktiválási energiája 0,8 eV. 600 °C és 800 °C között a polimer vezetőképessége rohamosan nő, a vezetés aktiválási energiája csökken (0,08 eV), a kapott jó vezető anyag Seebeck-tényezője $+15,5 \mu\text{V}/^\circ\text{C}$.

Poli-Schiff-bázisok. A benzol aminokkal glioxállal, vagy tereftáldialdehiddel polikondenzációval poli-Schiff-bázisokat képez [6.40]. Ezek az anyagok inkább szigetelők, mint félvezetők, fajlagos vezetőképességük 10^{-8} és 10^{-16} ohm⁻¹cm⁻¹ között van. Magasabb hőmérsékleten végezve a polikondenzációt (100 °C felett) egyes esetekben 10^{-8} ohm⁻¹cm⁻¹ vezetőképességű anyag készíthető. 2,4-diamino-fenol-hidroxidból és dimetil-szulfoxidból, pl. glioxállal $2,5 \cdot 10^{-8}$ ohm⁻¹cm⁻¹ vezetőképességű, oldhatatlan, feltehetően térhálós polimer készíthető.

A *p*-fenilén-diamint diacetillel, tereftálsavvaldehiddel vagy glioxállal polikondenzálva kis vezetőképességű ($< 10^{-12}$ ohm⁻¹cm⁻¹) konjugált láncú polimerek készíthetők.

A poli-Schiff-bázisok paramágnesesek, a paramágneses centrumkoncentráció a nagyobb vezetőképességű anyagokban nagyobb. A nagyobb spin-koncentrációt tartalmazó, jobb vezető anyagok sötétsárga-sötétbarna

színűek. Kis molekulásúlyú poli-Schiff-bázisok vizes oldatban is előállíthatók, ezek oldatában is mérhető ESR-spektrum, a spektrumvonal szélessége 20 G. Néhány poli-Schiff-bázis adatait a 6.4. táblázatban közöljük.

Az itt említettekén kívül még igen sokféle új konjugált láncú, kis vezetőképességű műanyagot készítettek. Főbb képviselőik a 6.5. táblázatban találhatóak meg.

6.4. táblázat

Kis vezetőképességű konjugált láncú műanyagok

Anyag	Vezetőképesség 20 °C-on σ_0 , ohm ⁻¹ cm ⁻¹	Aktiválási energia, E_0 , eV	Irodalom
Difenil-amin polimerek	10 ⁻⁸ ...10 ⁻¹⁰	0,8...1,1	[1]
Nylon	10 ⁻⁸ ...10 ⁻¹⁰	2...4	
Amorf poliacetilén	10 ⁻¹³	0,5	[2, 3]
Polifenilének	10 ⁻¹¹ ...10 ⁻¹⁵	0,8...1	[4]
Poli-Schiff-bázisok	10 ⁻¹¹ ...10 ⁻¹³	2...3	[5]
Poli(vinil-naftalin)	10 ⁻¹³		[6]
Poli(diciano-acetilén)	10 ⁻⁹ ...10 ⁻¹²	0,8...1,2	[7]
Ditio-oxamid-Cu—Ni—Co polimerek	10 ⁻⁸ ...10 ⁻¹⁶	0,6...0,7	[8]
Ditio-karbonát-Cu—Ni—Co polimerek	10 ⁻¹² ...10 ⁻¹³	0,6...0,8	[8]
Kelát polimerek	10 ⁻⁸ ...10 ⁻¹⁶	0,3...0,8	[10]

[1] Kuwata, K.—Kageyama, Y.—Hirota, K.: Bull. Chem. Soc. Japan, **38**, 510. (1965); [2] Hatano, M.—Kambara, S.: J. Polymer Sci. **51**, S-26. (1961); [3] Hatano, M.—Kambara, S.—Okamoto, S.: J. Polymer Sci. **51**, S-26. (1961); [4] Maintha, S. B.—Kronick, P. L.—Labes, M. M.: J. Chem. Phys. **37**, 2509. (1962); [5] Topchiev, A. T. et al.: J. Polymer Sci. **C4**, 1305. (1963); Давыдов, Б. Е. и др.: ВМС. **5**, 321. (1963); Akitt, J. W.—Kaye, F. W.—Lee, B. E.—North, A. N.: Makromol Chem. **56**, 195. (1962); [6] Slough, W.: Trans. Faraday Soc. **58**, 2360. (1962); [7] Beneš, M.—Peška, J.—Wichterle, O.: IUPAC Conference, Paris, 1963; [8] Возженников, В. М. и др.: ДАН, СССР, **143**, 1131. (1962); [9] Topesiev, A. V.—Korshak, V. V.—Popov, U. A.—Rosenstein, L. D.: J. Polymer Sci. **C4**, 1305. (1963); [10] Терентьев, А. П. и др.: ДАН, СССР, **140**, 1093. (1961); ВМС, **4**, 13. (1962); **4**, 91. (1962); **4**, 566. (1962); **4**, 821. (1962); [11] Коршак, В. В. и др.: ВМС, **2**, 49, 493. (1960); **3**, 1624, 1803. (1961); **4**, 20. (1962); [12] Marvel, C.—Tarkov, W.: J. Am. Chem. Soc. **79**, 6000. (1957); [13] Берлин, А. А.—Матвеева, И. Г.: Успехи Химии. **29**, 277. (1960); [14] Возженников, В. М. и др.: ДАН, СССР, **143**, 1131. (1962).

6.5. táblázat

Néhány poli-Schiff-bázis adatai

Monomerek	Vezetőképesség 30 °C-on, σ_0 , ohm ⁻¹ cm ⁻¹	Aktiválási energia, E_0 , eV	Szín
2,7-diamin-fluorén + glioxál	(2...2,5)10 ⁻¹⁴	0,75	barna
2,7-diamin-fluorén + tereftálsalvaldehid	10 ⁻¹⁶	0,78	barna
2,4,7-triamin-fluorenon + glioxál	4,0 · 10 ⁻¹²	0,87	fekete
Benzidin + glioxál	7 · 10 ⁻¹⁶	0,6	világosbarna
p-fenilén-diamin + glioxál	3,5 · 10 ⁻¹⁴	0,88	sötétbarna
1,5-diamin-antrakinon + glioxál	9,1 · 10 ⁻¹⁵	0,71	fekete
1,5-diamin-antrakinon + tereftálsalvaldehid	4,0 · 10 ⁻¹⁶	—	sárgásvörös

6.5. FÉM- VAGY SZÉNPORRAL VEZETŐVÉ TETT MŰANYAGOK

A kábelgyártáshoz az utóbbi években ipari méretekben használnak olyan fém- vagy szén- (korom, grafit) töltésű műanyagokat, amelyek vezetőképessége 10^{-5} ohm⁻¹cm⁻¹ nagyságrendű vagy annál nagyobb. Poli(vinil-klorid) szigetelésű nagyfeszültségű kábelek sodrott belső erére pl. ilyen félvezető műanyag réteget visznek fel, hogy az elektromos tér inhomogenitásait és az ebből származó koronakisüléseket csökkentsék. Bányákban ilyen félvezető műanyagot rétegeznek a kábel szigetelésébe, ezzel olyan védőáramkört kapcsolnak össze, amely a kábel sérülése esetén kikapcsolja a terhelést. Nagyobb vezetőképességű műanyagokból árnyékoló kábelköpenyeket is készítenek, ez az anyag robbanómotorok gyújtóvezetékének is alkalmas.

A fém- vagy széntöltésnek másik alkalmazási lehetősége is van. Kisebb koromtartalom pl. a szigetelő műanyagok fajlagos vezetőképességét nem csökkenti lényegesen, megnöveli azonban az ultraibolya fénnel és nagy energiájú sugárzással szembeni stabilitásukat. Korommal stabilizált poli(vinil-klorid), polietilén és poli(tetrafluor-etilén) kábeleket ezért elsősorban szabadtéri használatra gyártanak, ipari méretekben.

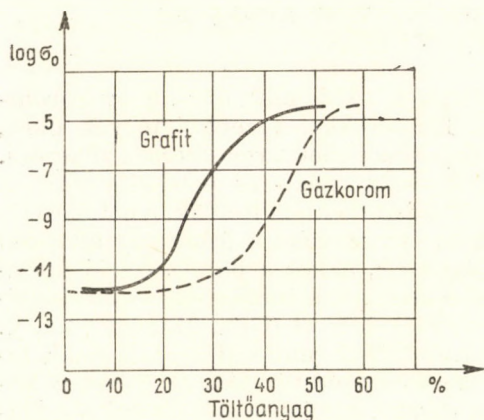
A kábelipari felhasználáson kívül egyéb területeken is használják a fém- vagy szén-vel vezetőképességű műanyagokat. Epoxigyantákat ezüst- vagy réztöltéssel vezetőképessé lehet tenni, és így elektromosan vezető ragasztóanyag készíthető. Kolloid ezüstoldattal vezetőképessé tett poli(vinil-acetát)-tal is igen nagy vezetőképességű, mechanikailag ellenálló bevonatok készíthetők. Ilyen rétegek műanyagok elektromos vezetési és dielektromos tulajdonságainak mérésekor elektródként használhatók. A vezetőképességű műanyag ragasztóknak és festékeknek egyre növekvő szerepük van az elektromos iparban, kisméretű nyomtatott áramkörök készítésénél. Egyes félvezető műanyagokat robbanásveszélyes helyeken antisztatikus anyagként használnak (pl. csővezetékek, szállítószalagok).

Az ipari érdekesség ellenére a töltőanyag szerepe a termék mechanikai és elektromos tulajdonságainak kialakításában még nem tisztázott. A fém- vagy szén-vel töltött műanyagok félvezető jellegűek, vezetőképességük az 1.4 Arrhenius-törvényt követi. Ez arra mutat, hogy a polimer molekulák és a töltőanyag szemcséi között valamilyen elektromos kölcsönhatásnak, töltésátadásnak kell lennie, mert különben az anyag vagy fémes vezető volna (amikor a szemcsék között elektromos érintkezés van), vagy pedig szigetelő (amikor a szemcsék között polimer réteg van).

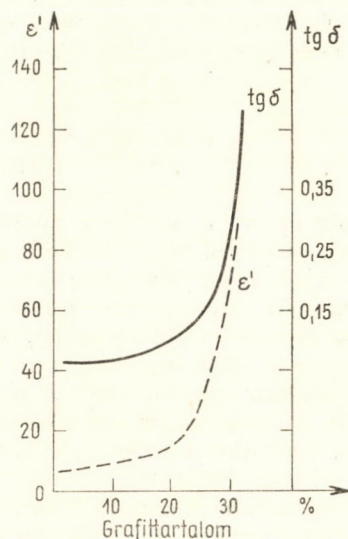
KOROM- ÉS GRAFITTÖLTÉSSEL VEZETŐVÉ TETT POLI(VINIL-KLORID)

Gázkorommal vagy finom szemcséjű grafitral a kábelszigetelésre alkalmas lágyított poli(vinil-klorid) massa egyenáramú vezetőképessége 10^{-5} ohm⁻¹cm⁻¹ érték fölé növelhető. A 6.12. ábrán gázkorommal és grafitral töltött, 20...30% lágyítót tartalmazó PVC fajlagos vezetőképességének a töltőanyag koncentrációjától való függését szemléltetjük, VAN-GAUT,

OLSANSZKAJA és SZOKOLOVA [6.41] adatai alapján. A görbék jellege teljesen általános, a töltőanyag százalékarányának növelésekor a vezetőképesség egy ideig nem változik (0...20%); ezt a tartományt stabilizált szigetelőmasszák készítésére lehet használni. A töltőanyagtartalom növelésével a vezetőképesség 10^{-5} ... 10^{-4} ohm $^{-1}$ cm $^{-1}$ telítési értékig növekszik. A korom vagy grafit töltőanyag minőségének és szemcseméretének függvényében a



6.12. ábra. Gázkorom- és grafitöltésű lágyított poli(vinil-klorid) egyenáramú vezetőképességének függése a töltőanyag koncentrációjától; VAN-GAUT, OLSANSZKAJA és SZOKOLOVA [6.41] után



6.13. ábra. Grafitöltésű, lágyított poli(vinil-klorid) dielektromos jellemzőinek függése a töltőanyagtartalomtól; VAN-GAUT, OLSANSZKAJA és SZOKOLOVA [6.41] után

telítési érték eléréséhez szükséges töltőanyag-mennyiség és az elérhető vezetőképesség változik, 10^{-4} ohm $^{-1}$ cm $^{-1}$ nagyságrendnél lényegesen jobb értéket azonban ilyen rendszerekkel nem sikerült elérni úgy, hogy a kapott anyag mechanikai és feldolgozhatósági tulajdonságai még megfelelők maradnak.

A széntöltés hatására a poli(vinil-klorid) fajlagos vezetőképességével párhuzamosan a kis frekvencián (50 Hz) mért dielektromos tényező is nagymértékben növekszik. Ezt szemléltetjük grafitöltésű lágyított poli(vinil-klorid)-ra a 6.13. ábrán. Látható, hogy 20...25% koromtartalomig a dielektromos tényező (ϵ' és $\text{tg } \delta$) nem változik, majd a grafittartalom növekedésével hirtelen nő, és igen nagy értéket ér el. A jelenség oka elsősorban a grafit szemcsék és a polimer határfelületein kialakuló Maxwell – Wagner-féle dipólussűrűség. Ezt a kérdést a koromtöltésű gumi tárgyalásakor az 5. fejezetben már érintettük. A töltőanyag hatását a dielektromos polarizációra LUKOMSKAJA és DOGADKIN részletesen megvizsgálták. Az ő megállá-

pításaik természetesen nemcsak gumira, hanem egyéb korom- és grafitöltésű polimer rendszerekre is alkalmazhatók. A korommal töltött gumi esetéhez hasonlóan itt is van a frekvenciától és a hőmérséklettől független, ún. szerkezeti veszteség. A dielektromos tényező értéke igen nagy. A töltőanyag hatására a lágyított polimer üvegesedési hőmérséklete a magasabb hőmérsékletek felé tolódik el. [6,42] Mechanikai (torziós modulus) hidegállósági mérések szerint a poli(vinil-klorid) mechanikai tulajdonságai is jelentősen megváltoznak a grafitöltés hatására. A gumihoz hasonlóan itt is feltehető, hogy nem egyszerű keverékről van szó, a grafit szemcsék és a polimer molekulák között kémiai kölcsönhatás van.

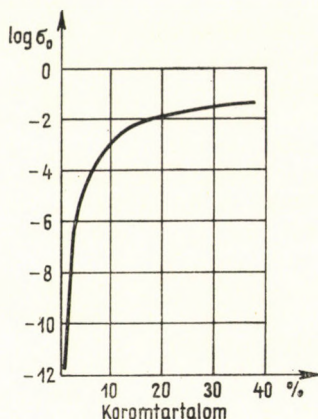
KOROMTÖLTÉSSEL VEZETŐVÉ TETT EPOXI- ÉS POLIÉSZTERGYANTÁK

Az epoxi- és poliésztergyanták különösen alkalmasak arra, hogy korommal, grafittal vagy kolloid állapotú fémporokkal vezetővé tegyék őket, mert a töltőanyagot még monomer állapotban lehet a rendszerhez adagolni. Így jobb homogenitás biztosítható. A tiszta epoxi- és poliésztergyanták elektromos vezetőképessége, mint az 5. fejezetben említettük, a polimerizáció során több nagyságrenddel csökken. Ha azonban a folyékony állapotú gyantához kormot vagy grafitot adagolunk, akkor a polimerizáció folyamán az elektromos vezetőképesség növekszik, és a töltőanyag mennyiségétől, valamint minőségétől függő határértéket ér el (GUL, MAJZEL [6.43]). A jelenség itt is nagyon hasonló a koromtöltésű gumi vulkanizálásának folyamatához. A gyanta keményedésekor kialakuló térhálós szerkezet a koromszemcséket olyan diszperzitásban rögzíti, amely lehetővé teszi a szemcsék közötti kontaktusok kialakulását, a vezetőképesség ezért növekszik. A töltőanyag a gyanták keményedési kinetikájára is hat. 15% koromtöltet tartalmazó epoxigyanta adott hőmérsékleten lényegesen előbb térhálósodik, mint a töltetlen gyanta.

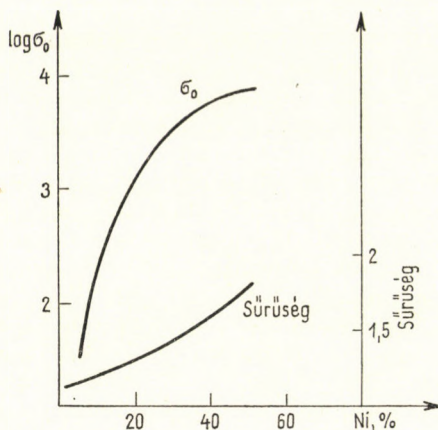
A 6.14. ábrán az epoxigyanta fajlagos vezetőképességének változását szemléltetjük a gázkorom-tartalom függvényében, GUL és MAJZEL [6.43] mérései nyomán. A gázkormot a keményítetlen gyantához adagolták, majd a rendszert 30 °C-on azonos ideig keményítették, és a kapott kemény gyanta egyenáramú fajlagos vezetőképességét mérték meg. Hasonló eredményeket kaptak egyéb gyantákra is.

Epoxi- és poliésztergyantákat fémtöltéssel (Ag, Cu, Au) is vezetővé lehet tenni. Ilyen elektromosan vezető műanyagragasztók kereskedelmi fogalomban vannak (pl. eccobond, USA).

GUL, SENFIL és MELNYIKOVA [6.44] nikkelporral töltött epoxi- és más gyanták vezetési tulajdonságát vizsgálták meg. Igen érdekes eredményük, hogy a nikkelszemcséket állandó vagy pulzáló mágneses térrel orientálva, a fajlagos vezetőképesség jelentős növelését sikerült elérniük. Az 50%-nál kevesebb nikkelt tartalmazó gyanták vezetőképessége orientáció nélkül igen kicsi ($< 10^{-12}$ ohm $^{-1}$ cm $^{-1}$) volt. Ha a gyantát 200...800 G erősségű mágneses térben keményítették, a fajlagos vezetőképesség igen nagy mértékben megnőtt. A nikkeltartalom, a mágneses térerősség és a keményítési



6.14. ábra. Koromtöltésű epoxigyanta egyenáramú vezetőképességének függése a töltőanyagtartalomtól; GUL és MAJZEL [6.43] után



6.15. ábra. Nikkelporral töltött polisztirol egyenáramú vezetőképességének és sűrűségének függése a töltőanyagtartalomtól; SOROHOVA és KUZMIN [6.45] után

hőmérséklet megfelelő megválasztásával $10^2 \text{ ohm}^{-1}\text{cm}^{-1}$ vezetési szintet sikerült elérni. Az orientáció a mágneses tér impulzusszerű változtatásával (2...3 s időtartamú impulzusokkal) jobb hatásfokúvá tehető.

FÉMTÖLTÉSSEL VEZETŐVÉ TETT POLISZTIROL

A lehetőségek szemléltetésére példaként nikkelszemcsékkel töltött polisztirol elektromos vezetési tulajdonságait ismertetjük, SOROHOVA és KUZMIN [6.45] vizsgálatai alapján. Ezek a szerzők $1 \mu\text{m}$ nagyságrendű lemezes szerkezetű nikkelporral töltött polisztirolból igen nagy vezetőképességű műanyagot készítettek. A termék vezetőképessége eléri a $10^4 \text{ ohm}^{-1}\text{cm}^{-1}$ szintet.

A 6.15. ábrán ilyen lemezes nikkelporral töltött polisztirol fajlagos vezetőképességének és sűrűségének a nikkeltartalomtól való függését szemléltetjük SOROHOVA és KUZMIN [6.45] mérései alapján. Látható, hogy a fajlagos vezetőképesség már kis nikkeltartalomnál nagy, és 40% körül eléri a $10^4 \text{ ohm}^{-1}\text{cm}^{-1}$ értéket. A fajlagos vezetőképességet a 4. fejezetben leírt négy-elektrodos módszerrel mérték meg (l. a 4.10. ábrát).

Fém- és széntöltéssel vezetővé tett műanyagok tulajdonságait átfogóan tárgyaló munka eddig még nem jelent meg az irodalomban. A közlemények inkább a főbb elektromos és mechanikai jellemzők leírására szorítkoznak, azok részletesebb elemzése nélkül. A 6.6. táblázatban néhány polimer—szén (fém) összetételt gyűjtöttünk össze, a megfelelő irodalmi hivatkozásokkal. Egyes anyagokra csak szabadalmi leírások állnak rendelkezésre.

Fém- vagy széntöltéssel vezetővé tett műanyagok

Polimer	Töltőanyag	Irodalom
Epoxygyanták	korom, grafit, ezüst, arany, réz, nikkkel	[1, 2]
Poliésztergyanták	arany, ezüst, korom	[15]
Fenol-formaldehid-gyanták	korom, réz, ezüst	[3, 4, 19]
Furfural-aceton-gyanták	korom	[6, 7]
Polietilén	korom	[10, 11, 20]
Poli(vinil-klorid)	korom, grafit	[10, 24, 25]
Polisztirol	nikkel, kadmium	[5, 8]
Poli(metil-metakrilát)	korom	[9]
Poli(vinil-acetát)	ezüst	[26]
Polipropilén	korom	[11]
Poliimid	korom	[12]
Etilén-etilakrilát kopolimer	korom	[13, 17, 18, 21, 26]
Poli(tetrafluor-etilén)	korom	[14, 16]
Gumi-polietilén keverék polimer	korom	[22, 23]

[1] Гуль, В. Е.—Шенфиль, Л. З.—Мельникова, Г. К.: Пласт. массы. **4**. 46. (1965); [2] Гуль, В. Е.—Шенфиль, Л. З.—Мельникова, Г. К.: Пласт. массы **3**. 63. (1966); [3] Chadwick, G. F.: Am. Chem. Soc. Div. of Organic Coatings and Plastics Chemistry. **27**. 7. 36. (1967); [4] Гуль, В. Е. и др.: ВМС. **4**. 642. (1962); **4**. 649. (1962); Gul, V. E. et al.: Polymer Sci. USSR. **4**. 207. 215. (1963); [5] Натансон, Э. М.—Ульберт, З. Р.—Даниленко, Е. Е.: Пласт. массы. **2**. 10. (1968); [6] Гуль, В. Е.—Майзель, Н. С.—Пасынская, А. А.: Пласт. массы. **10**. 38. (1963); [7] Gul, V. E. et al.: Colloid J. **26**. 54. (1958); [8] Шорохова, В. И.—Кузьмин, Л. Л.: Пласт. массы. **3**. 23. (1965); [9] Топшихавили, М. И.: Пласт. массы. **11**. 54. (1965); [10] Watanabe, W.—Yasui, E.—Hayami, T.: Sumitomo Denki. **82**. 27. (1963); Chem. Austr. 2881 b. 1965. [11] Williams, F. R.—Perdigao, M. F.—Boonstra, S. T.: US. 3, 104, 985 (1963. sept. 24.); [12] Berr, C. E.—Gerow, C. W.—Meloan, D. T.: Belg. Pat. 630, 749. (1963); [13] E. I. Du Pont de Nemours Co. Brit. 972,007. 1964. okt. 7.; Brit. Plast. Fed. Abstr. **19**. 2405. (1964); US. 3,155,631. 1964. nov. 3.; [14] Slade, W. L.: Belg. Pat. 632,328. 1963. szept. 2.; Chem. Abstr. **61**. 2028C. (1964); [15] Griffiths, L. H.: Brit. 771,559. 1957. apr. 3.; Brit. Plast. Fed. Abstr. **12**. 391. (1957); [16] Standard Telephones and Cables LTD. Brit. 763,761. 1956. dec. 19.; Rubber Abstr. **35**. 178. (1957); [17] Tarbox, A. E.: Brit. 931,99.; Rubber Abstr. **41**. 522. (1963); [18] Union Carbide Corp. Fr. 1,310,907. 1962. okt. 22.; [19] Ueda, Y.: US. 3,008,169. (1963); [20] Telcon Plastics Ltd. Brit. Plastics. **40**. 3. 6. (1967); [21] Wartgolz, B.—Alvino, W. M.: Polymer Eng. Sci. **7**. 1. 63. (1967); [22] Frost, L. E.—Maclean, J. B.: Brit. 1,010,197. 1965. nov. 17.; [23] General Cable Corp. Brit. 1,012,863. 1965. dec. 8.; [24] Wilson, A. J.—Bailey, G. A.—Tudor, R.: Brit. 858,530. 1961. jun. 11.; Brit. Plast. Fed. Abstr. **16**. 276. (1961); [25] Murphy, A. C.—Murphy, T. J.: US. 3,11,495. 1963. nov. 19.; [26] Hedvig P.—Kiss L.: nem közölt eredmények; [27] Wargotz, B.—Alvino, W. L.: Polymer Eng. Sci. **7**. 1. 1. (1967).

IRODALOM

- [6.1] MADORSKY, S. L.: Thermal degradation of organic polymers. Interscience, New York, 1964.
- [6.2] HEDVIG, P.—KULCSÁR, S.—KISS, L.: European Polym. J. **4**. 601. (1968).
- [6.3] Айрапетян, А. В.—Войтенко, Р. М.—Кренцель, Б. А.: ДАН СССР. **148**. 605. (1963).
- [6.4] BRENNAN, W. D.—BROPHY, J. J.—SCHONHORN, H.: Organic Semiconductors. (Szerk.: BROPHY, J. J.—BUTTREY, J. W.). McMillan, New York, 1962., 159.
- [6.5] BROPHY, J. J.: Organic Semiconductors. McMillan, New York, 1962., 169.
- [6.6] HEDVIG P.—KISS L.: IUPAC Budapest Preprint Vol. V. No 11/29
- [6.7] BRUCK, S. D.: Industr. Eng. Chem. **59**. 7. 18. (1967); BRUCK, S. D.: J. Polym. Sci. **17**. 169. (1967).
- [6.8] WEISS, D. E.—BOLTO, B. A.: Physics and Chemistry of the Organic Solid State. **II**. (Szerk.: FOX, D. LABES, M. M.—WEISSBERGER, A.)

- [6.9] WINSLOW, F. H.—BAKER, W. O.—PAPE, N. R.—MATREYEK, W.: *J. Polym. Sci.* **16**. 101. (1955).
- [6.10] GUTTMANN, F.—LYONS, L. E.: *Organic Semiconductors*. J. Wiley and Sons, New York, 1967.
- [6.11] Топчиев, А. В. (ред.): *Органические Полупроводники*, Изд. А. Н. СССР, Москва, 1963.
- [6.12] HEDVIG, P.—ZENTAI, G.: *Microwave Study of Chemical Structures and Reactions*. Pliffe—Akadémiai Kiadó, Budapest, 1968.
- [6.13] ERSTEIN, A.—WILDI, B. S.: *J. Chem. Phys.* **32**. 324. (1960); HERMANN, A. M.—REMBAUM, A.: *J. Polym. Sci.* **C. 17**. 107. (1967).
- [6.14] a) ROHL, H. A.—GOGOS, C. G.—CAPPAS, C.: *J. Polym. Sci.* **A1**. 2207. (1963);
b) ROSEN, R.—ROHL, H. A.: *J. Polym. Sci.* **A1**. 1135. (1966);
c) MASON, J. W.—ROHL, H. A.—HARTMAN, R. D.: *J. Polym. Part C.* **17**. 187. (1967);
d) ROHL, H. A.—BORNMANN, J. A.—ITCH, W.: *Organic Semiconductors*. (Szerk.: BROPHY, J. J.—BUTTREY, J. W.). McMillan, New York, 1962., 142.
- [6.15] ERSTEIN, A.—WILDI, B. S.: *J. Chem. Phys.* **32**. 324. (1960); Берлин, А. А.—Черкашина, Л. Г.—Балабанов, Е. И.: *ВМС.* **4**. 376. (1962).
- [6.16] VOLTO, V. A.—MCNEIL, R.—WEISS, D. E.: *Austral. J. Chem.* **16**. 1056, 1076, 1090. (1963).
- [6.17] KRONICK, P. L.—KAYE, H.—SHARPMAN, E. F.—MAINTHIA, S. B.—LABES, M. M.: *J. Chem. Phys.* **36**. 2235. (1962).
- [6.18] Коршак, В. В. и др.: *ДАН. СССР.* **136**. 1342. (1961).
- [6.19] KORSHAK, V. V.: *Előadás a IUPAC Makromolekuláris Konferencián, Prága, 1967*. Preprint P. 315.
- [6.20] Берлин, А. А.: *ВМС.* **2**. 4. (1960); **1**. 9. (1960).
- [6.21] a) Кабанов, В. А.—Зубов, В. П.: *Ж. Всес. Общ. им. Менделеева.* **7**. 1962;
b) Каргин, Б. А.—Зубов, В. П.—Зезин, А. Б., *ДАН СССР.* **139**. 605. (1961).
- [6.22] Давидов, Б. Э.—Раскина, Э. М.: *ВМС.* **4**. 10. (1962).
- [6.23] KORSHAK, V. V.—SOSIN, S. L.—SLADKOV, A. M.: *J. Polym. Sci. Part C.* **4**. 1315. (1967).
- [6.24] Терентьев, А. П. и др.: *ДАН. СССР.* **140**. 1093. (1961).
- [6.25] Коршак, В. В. и др.: *ВМС.* **2**. 49, 498. (1960); **5**. 1771. (1963).
- [6.26] FELMAYER, W.—WOLF, I.: *J. Electrochem. Soc.* **105**. 141. (1958).
- [6.27] Берлин, А. А. и др.: *ВМС.* **4**. 376. (1962).
- [6.28] Берлин, А. А. и др.: *ДАН. СССР.* **136**. 1127. (1961).
- [6.29] Берлин, А. А.—Матвеева, Н. Г.: *ДАН. СССР.* **140**. 368. (1961).
- [6.30] Балабанов, Е. И. и др.: *ДАН. СССР.* **134**. 1123. (1960).
- [6.31] Берлин, А. А. и др.: *ВМС.* **5**. 330. (1963); Паушкин, И. М. и др.: *ДАН.* **149**. 856. (1963).
- [6.32] Несмеянов и др.: *ДАН. СССР.* **137**. 1370. (1961).
- [6.33] LABES, M. M.: *J. Polym. Sci. Part C.* **17**. 95. (1967).
- [6.34] CASTILLE, Y.—SMETS, G.—BALOGH, V.: *J. Polym. Sci.* **C4**. 1467. (1963).
- [6.35] MAINTHIA, S. B.—KRONICK, P. L.—SHARPMAN, UR, E. F.—LABES, M. M.: *Polymer Preprints.* **4**. 1. 1963.
- [6.36] HATANO, M.—NOMORO, H.—KAMBARA, S.: *Polymer Preprints.* **5**. 849. (1964).
- [6.37] YAMAMOTO, Y. et al.: *Bull. Chem. Soc. Japan.* **38**. 2015. (1965); HERMANN, A. M.—REMBAUM, A.: *J. Polym. Sci. Part C.* **17**. 107. (1967).
- [6.38] HARDY Gy.—KOSZTERSZITZ Gy.—KOVÁCS G.—CSER F.—HEDVIG P.: *Előadás a Magyar Kémikusok Egyesülete vegyészkonferenciáján, Pécs, 1967*.
- [6.39] PAUSHKIN, YA. M. et al.: *J. Polym. Sci. A-1.* **5**. 1203. (1967).
- [6.40] a) DANHÄUSER, J.—MANESKE, G.: *Makromol. Chem.* **84**. 238. (1965);
b) ТОРЦСИЈЕВ, А. В.—КОРШАК, В. В.—РОРОВ, У. А.—РОСЕНШТЕЙН, Л. Д.: *IUPAC konferencia, Paris, 1966*.
- [6.41] Ван-Гаут, Ю. Н.—Ольшанская, Л. А.—Соколова, Р. С.: *Пласт. Массы.* **11**. 42. (1964).
- [6.42] HEDVIG P.—KISS L.—POLGÁR S.: *nem közölt eredmények*
- [6.43] Гуль, В. Е.—Майзель, Н. С.: *Пласт. массы.* **5**. 49. (1965).
- [6.44] Гуль, В. Е.—Шенфиль, Л. З.—Мельникова, Г. К.: *Пласт. массы.* **4**. 46. (1965).
- [6.45] Шорохова, В. И.—Кузьмин, Л. Л.: *Пласт. массы.* **3**. 23. (1965).



7. MŰANYAGOK ELEKTROMOS ÉS PARAMÁGNESES TULAJDONSÁGAINAK VÁLTOZÁSA ÖREGEDÉSKOR

A műanyagok kémiai és fizikai szerkezete termikus, mechanikus igénybevétel, kémiai és biológiai hatások, valamint fény és nagyenergiájú besugárzás hatására megváltozik. Ezt a sok tényezőtől összetett folyamatot a műanyag öregedésének nevezik. Az öregedés során a műanyagok többségének átlagos molekulásúlya csökken, ennek megfelelően csökken a mechanikai szilárdság is. Egyes polimerek az öregedés folyamán megváltoztatják színüket (pl. poli(vinil-klorid)). Az optikai és mechanikai tulajdonságok mellett az öregedés során a műanyagok elektromos és paramágneses tulajdonságai is megváltoznak. Az elektromos tulajdonságok megváltozása, öregedése különösen az elektromosiparban felhasznált műanyagok szempontjából lényeges.

A következőkben néhány példával szemléltetjük, hogyan változnak a műanyagok elektromos és paramágneses tulajdonságai termikus és sugárzásos igénybevétel hatására. Ezekből a vizsgálatokból egyrészt az anyagok elektromosipari felhasználhatóságára vonatkozó következtetések vonhatók le, másrészt pedig az öregedés bonyolult folyamatainak jobb megismerésére van remény. Ilyen típusú vizsgálatokat csak a legújabb időkben végeztek, a kezdeti eredmények igen biztatóak.

7.1. AZ ÖREGEDÉSI FOLYAMATOK RÖVID ÁTTEKINTÉSE

A műanyagok adott célra való alkalmazhatóságának fontos próbája az volna, hogy az anyagot az adott igénybevételi körülményeknek hosszú ideig kitéve, figyeljük a megfelelő jellemzők változását. Ez a természetes öregítés igen hosszadalmas művelet, hiszen pl. a 30 év időtartamra tervezett elektromos kábelszigetelő anyagot legalább 5 évig kellene figyelni ahhoz, hogy élettartamára reális becslést adhassunk. Ez az igen gyors ütemben fejlődő elektromosiparban nem járható út. A másik lehetőség az, hogy a természetes igénybevétel körülményeit mesterségesen előállítva az öregítést gyorsított ütemben végezzük, és az eredményeket a lassúbb folyamatra extrapoláljuk. Erre csak úgy van remény, ha az öregedés mechanizmusát legalábbis nagy vonalakban ismerjük. A következő pontokban példákkal szemléltetjük, hogy az elektromos és paramágneses tulajdonságok mérése a szokásosabb kémiai, spektroszkópiai és mechanikai módszerekkel együtt igen hathatós segítséget nyújt ennek a polimerkémiaiban nagyon fontos kérdésnek a tanulmányozásában. A műanyagok öregedési folyamatai jelenleg a nagy erőfeszítések ellenére sem tisztázottak. Ma még mesterséges öregítési adatokból nem lehet biztonsággal megjósolni, hogy adott műanyag adott körülmények között meddig lesz használható.

Műanyagok öregedését meghatározó főbb tényezők a következők.

a) *Termikus hatás.* A szilárd műanyagban lefolyó degradációs reakciók termikusan aktivált folyamatok, sebességük a hőmérséklet növelésekor exponenciálisan nő. A reakció sebességét nyilvánvalóan a reagens partnerek mozgékonyasága szabályozza, ezért tehát a műanyag fizikai szerkezetének, diszperziós tartományainak fontos szerepe van a reakciósebesség kialakításában. Általánosan ismert tény, hogy a folyadékokra és gázokra kidolgozott reakciókinetikai sémák szilárd anyagra nem alkalmazhatók módosítás nélkül. A polimermolekulák és szegmensek mozgékonyaságára vonatkozó elméletek (l. a 3. fejezetet) ismeretében ez teljesen érthető, hiszen adott hőmérséklettartományokban csak szigorúan meghatározott mozgásformák lehetségesek.

b) *Oxidáció.* A gyakorlatban a legtöbb műanyag a használat során ki van téve a levegő oxidációs hatásának. A levegőben levő oxigénmolekulák sok műanyagon elég könnyen átdiffundálnak, másokon csak a felületen hatnak. A degradációs reakciókban – mint később megmutatjuk – az oxidációnak igen fontos szerepe van. Az oxidált polimerláncok meggyengülnek, már kisebb energiák hatására is elhasadnak. Ezért a műanyagok oxigénfelvételét az öregedés fontos jellemzőjének tartják.

c) *Sugárzás hatása.* Fény vagy nagyenergiájú sugárzás hatására műanyagokban egyrészt excitonok (l. a 2. fejezetet), másrészt ionok és szabadgyökök képződnek. Az ionok és szabadgyökök kémiai igen aktívak, megtámadva a polimerláncokat degradációs reakciókat indítanak el. Az excitonok, mint a 2. fejezetben említettük, egymással vagy szennyezőcentrumokkal reagálva ionokat hozhatnak létre, amelyek kémiai aktívak lehetnek. Az excitonoknak közvetlen kémiai hatásuk is lehet, az oxidációval meggyengített láncoknak energiát adva át láncszakadást idézhetnek elő. Ezeket a folyamatokat még alig tanulmányozták.

A fénysugárzásnak még egy másik szerepe is lehet: a műanyagokban levő csapdákból befogott elektronokat vagy ionokat mozgékony állapotba hozhatják (fotoeffektus) és így degradációs reakciót iniciáló centrumokat képezhetnek.

d) *Mechanikai igénybevétel.* Mechanikai behatásokra egyrészt a műanyagok fizikai szerkezete változhat meg, másrészt pedig szabadgyökök képződhetnek, amelyek a degradációs reakciót iniciálhatják. A mechanikai hatásokra keletkezett szabadgyökök kedvező esetekben ESR-módszerrel is kimutathatók [7.1]. A mechanikai igénybevételnek egy másik, még nem kellőképpen vizsgált hatása, hogy szabad töltéshordozók képződésére vezet (piezo-elektromosság), amelyek szintén kémiai aktívak lehetnek.

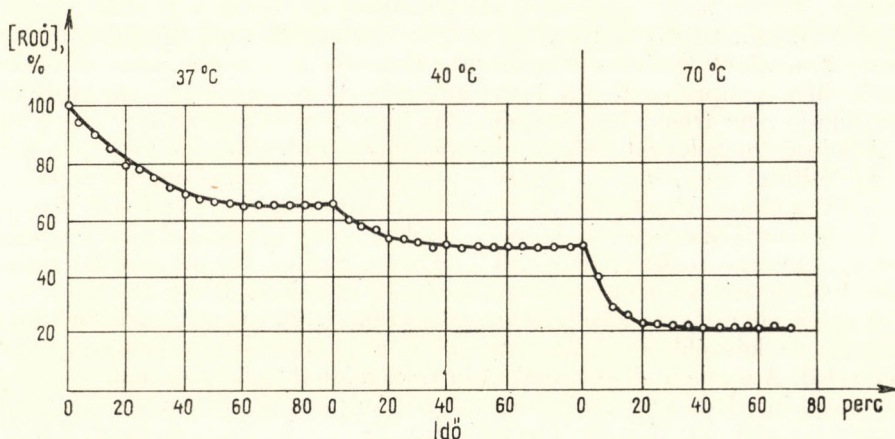
Látható, hogy az elektromos és paramágneses tulajdonságok nagyon is szoros kapcsolatban vannak a degradációval. Feltétlenül szükséges tehát, hogy a műanyagok öregedésének vizsgálati módszerei közé az elektronspin-rezonanciát, az elektromos vezetőképesség-mérést és a dielektromos spektroszkópiát is bevezessék. A következőkben néhány példán szemléltetjük, hogy ez igen értékes új információkat eredményez.

7.2. A PARAMÁGNESES TULAJDONSÁGOK VÁLTOZÁSA MŰANYAGOK DEGRADÁCIÓJAKOR

A degradációs reakciók kémiai és spektroszkópiai vizsgálatával kiderítették [7.2], hogy ezekben a reakciókban a szabadgyököknek fontos szerepük van. Szabadgyökök vizsgálatára az elektronspin-rezonancia-módszer a legalkalmasabb [7.1]. Várható tehát, hogy elektronspin-rezonancia-módszerrel a degradációs reakciók folyamán képződött szabadgyökök szerkezete és koncentrációja megmérhető. Sajnos, természetes öregítéskor a gyökkoncentráció kisebb, mint amit ESR-módszerrel mérni lehet ($\approx 10^{12}$ spin/g). Erősebb hőkezeléssel, mechanikai behatásokkal (pl. őrlés) ultraibolya vagy nagyenergiájú besugárással azonban rendszerint már jól mérhető gyökkoncentrációk hozhatók létre. Az ilyen gyökök reakcióinak vizsgálata a degradáció tanulmányozásakor alapvető fontosságú.

SZABADGYÖKÖK ELTŰNÉSI KINETIKÁJÁNAK LÉPCSŐZETES JELLEGE MŰANYAGOKBAN

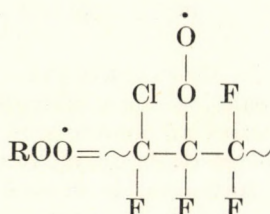
Műanyagokban az üvegesedési hőmérséklet alatt sugárással, kémia útton vagy mechanikus igénybevétellel képződött gyökök koncentrációja az anyag melegítésekor jellegzetes lépcsőzetes kinetika szerint csökken [7.3]



7.1. ábra. Peroxi-gyökök eltűnési kinetikája poli(trifluor-klór-etilén)-ben; [7.3]

Ilyen kinetikát szemléltetünk a 7.1. ábrán. A vizsgált polimer poli(trifluor-klór-etilén); a polimert levegő jelenlétében 20°C -on röntgensugarakkal sugároztuk be, a teljes sugárdózis 30 Mrad volt. A képződött szabadgyök

szerkezete a következő:



Ez a szabadgyök egyetlen jellegzetesen aszimmetrikus ESR-spektrumvonalat ad. Az anyagot az ESR-spektrométer üregrezonátorában melegítve, és mérve a szabadgyök-koncentrációt, a 7.1. ábrán látható kinetikát kapjuk. A 20 °C és 150 °C-os hőmérséklettartományban adott hőmérséklethez adott [ROO] gyökkoncentráció-szint tartozik, ennél tovább még igen hosszú idő alatt sem megy a reakció, a maradék gyökkoncentráció stabilizálódik. Hasonló lépcsőzetes kinetikát észleltek más polimerek és kismolekulás szilárd anyagok esetén is [7.4]. Úgy látszik, hogy ez a gyökeltűnési kinetika szilárd anyagban teljesen általános érvényű, és nem a gyökök kémiai szerkezetével, hanem a szilárd anyag szerkezetével van kapcsolatban.

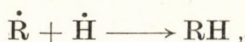
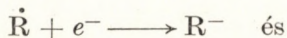
A gyökeltűnés kézenfekvő magyarázata volna, hogy az ROO-gyökök kismolekulásan kombinálódnak. Ez azonban több okból nem lehetséges. Az 5. fejezetben ismertetett adatok alapján poli(tetrafluor-etilén)-ben az adott hőmérséklettartományban dielektromos és mechanikai relaxációmérések szerint csak szegmensek lokális mozgása lehetséges. Az ROO-gyökkoncentráció nagyságrendje 10^{15} spin/g, a gyökök egymástól való közepes távolsága 1000 Å. Ahhoz, hogy az adott hőmérséklettartományban a gyökök egymást megközelítsék, túlságosan inhomogén gyökeloszlást vagy túlságosan nagy mozgékonytságot kellene feltételezni. Hasonló a helyzet más polimerek [polietilén, polipropilén, poli(tetrafluor-etilén)] esetén is. A gyökeltűnési kinetikája nem írható le a bimolekulás formalizmus szerint.

A kérdés megoldását két kiindulópontból közelítették meg.

a) Feltételezték, hogy a gyök a polimerláncon szabadon migrálhat, és így, bár a láncok rögzítettek, a gyökök megközelíthetik egymást [7.5].

b) A szerző feltételezte, hogy a gyökök nem egymással, hanem nagy mozgékonytságu reakciópartnerral (befogott, majd a hőenergiával kiszabadított hidrogénatommal vagy elektronnal) reagálnak [7.6].

A gyök migrálására kísérletileg nincs bizonyíték, kvantumkémiai alapon is nehezen képzelhető el ilyen migrálás a polimerlánc σ -típusú kötésein keresztül. A gyökök elektronnal való reakciójának lehetőségét a szerző sugárzással indukált vezetőképesség-mérésekkel párhuzamosan végzett ESR-vizsgálatokkal kísérletileg bizonyította [7.7]. A hőenergiával aktivált elektron és gyök reakciójára polimerek esetén nincs közvetlen bizonyíték, kismolekulás anyagok esetén azonban van (AYSCOUGH [7.8].) Ennek alapján a gyökeltűnésre a következő reakciók tételezhetők fel:



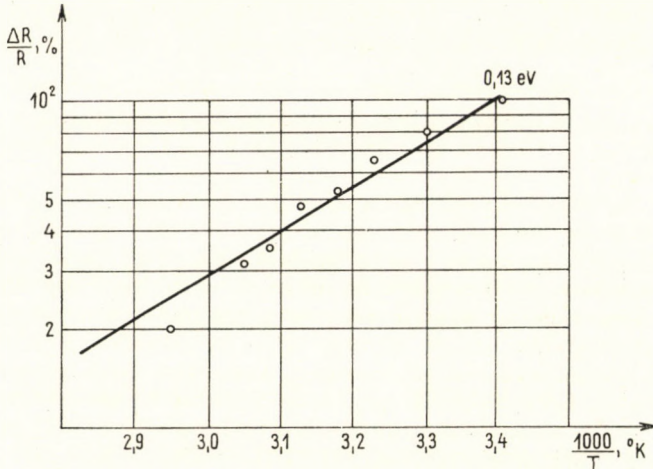
ahol e^- a hőenergiával (vagy sugárzással) aktivált elektront, \dot{H} a hidrogén-atomot jelenti.

A gyökeltűnés kinetikai egyenlete [7.9]:

$$\frac{d\dot{R}}{dt} = -k\dot{R}e, \quad 7.1$$

ahol \dot{R} a gyökkoncentráció, e az elektronkoncentráció, t az idő, k a reakció sebességi állandója. Ha a gyökök csak elektronokkal reagálnak, akkor:

$$e = e_0 - (R_0 - R), \quad 7.2$$



7.2. ábra. A gyökeltűnési kinetika lépcsőinek hőmérsékletfüggése poli(trifluor-klór-etilén)ben; [7.9]

ahol R_0 és e_0 a kezdeti gyök-, ill. elektronkoncentráció. Az egyenlet megoldása:

$$\frac{1 - \Delta}{1 + \Delta} = \exp\left(\frac{\Delta k}{t}\right). \quad 7.3$$

Itt $\Delta = R_0 - R_\infty$ egy „lépcső” magassága, ahol R_0 a kezdeti, R_∞ a $t = \infty$ -hez tartozó gyökkoncentráció, k a reakció sebességi állandója, t az idő. A kísérleti eredmények valóban linearizálhatók a 7.3 egyenlet szerint [7.9].

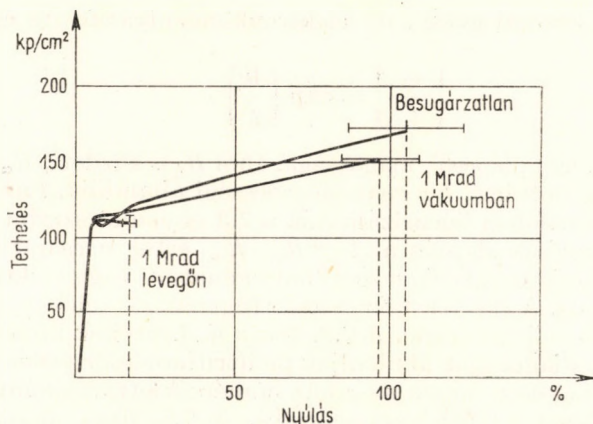
A fenti elképzelések alapján a $\Delta = R_0 - R_\infty$ érték a csapdákban mozgékony állapotba hozott reakciópartner (hidrogénatom vagy elektron) koncentrációjával arányos. A Δ -érték hőmérsékletfüggésének tehát a csapdaszintek energiaeloszlását kell tükröznie. A 7.2. ábrán a Δ -értékek hőmérsékletfüggésének Arrhenius-diagramját ábrázoljuk poli(trifluor-klór-etilén)-re. Látható, hogy az Arrhenius-összefüggés az adott hőmérséklettartományban teljesül, a csapdaszint-eloszlás tehát exponenciális. A 7.2. ábra alapján számított csapdaszint-energia 0,13 eV. Ez az érték nagyságrendben megegyezik a tértöltéssel korlátozott áramok és a fotovezetés mérése alapján becült átlá-

gos csapdaszint-energiával [7.10]. Azt, hogy poli(tetrafluor-etilén)ben a csapdába befogott elektronkoncentráció termikus hatással mozgékony állapotba hozható, a 2. fejezetben ismertetett melegítési görbe (5.20. ábra) bizonyítja.

Műanyagokban az 5. fejezetben ismertetett adatok alapján általában mindig meglehetősen nagy koncentrációjú csapdába befogott elektron van. Ezeket az elektronokat, a szerző véleménye szerint indokolatlanul, eddig nem tekintették kémiaiag aktívoknak. Az ilyen könnyen mozgékonyá tehető elektronok, mint a legegyszerűbb és legmozgékonyabb gyökionok, nyilvánvalóan erősen reakcióképesek, és a szilárd fázisban lefolyó reakciókban nyilvánvalóan fontos szerepük van. A kismolekulás rendszerek sugárkémiai és fotokémiai reakciókban figyelembe is veszik hatásukat, a polimerek degradációs folyamataiban azonban nem.

AZ OXIGÉN SZEREPE MŰANYAGOK SUGÁRZÁSOS DEGRADÁCIÓJÁBAN

Általános tapasztalat szerint a műanyagok sugárzásos degradációja oxigén jelenlétében lényegesen gyorsabb, mint vákuumban vagy semleges atmoszférában. Különösen erős ez a hatás a poli(tetrafluor-etilén) sugárzásos degradációjakor. Az 5. fejezetben utaltunk arra, hogy a poli(tetrafluor-etilén) különösen hőálló, igen jó elektromos szigetelőanyag. Nagyenergiájú sugárzás vagy nagyfeszültségű koronakisülések hatására azonban már néhány Mrad sugárdózisnál elveszti mechanikai szilárdságát, nagyobb dózisok esetén szétporlik. Oxigén kizárásával még nagy sugárdózis sem okoz nagy degradációt. A 7.3. ábrán vákuumban és levegőn 1 Mrad Co^{60} gammasugárdózissal besugárzott poli(-tetrafluor-etilén) szakítódigramját szemléltetjük [7.11]. A vákuumban besugárzott polimert a besugárzás után levegőre vittük, tehát az a besugárzás után oxidálódott, míg a levegőn besugárzott



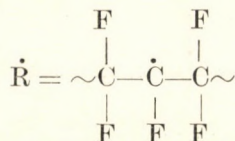
7.3. ábra. Gammasugárzás hatása poli(tetrafluor-etilén) fólia mechanikai szilárdságára; [7.11]

minta besugárzás közben oxidálódott. Látható, hogy a szakadási nyúlás a levegőben besugárzott polimer esetén igen erősen csökken.

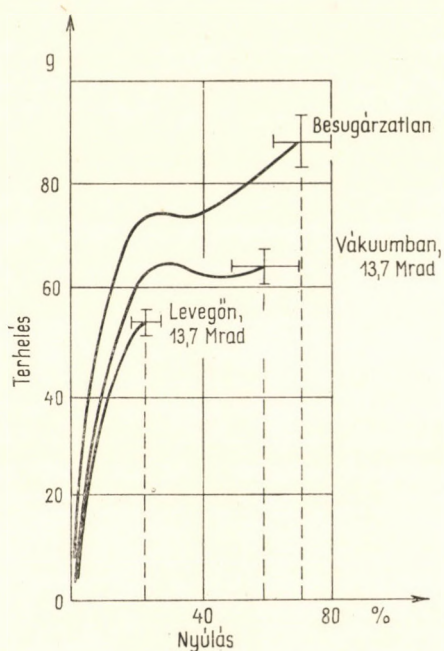
Hasonló hatás észlelhető más műanyagok esetén is. A 7.4. ábrán polipropilén-szál hasonló módon felvett szakítódiagramja látható, itt a besugárzás dózisa 13,7 Mrad [7.12]. A levegőben besugárzott minta szakítószilárdsága és főleg szakadási nyúlása lényegesen kisebb, mint a vákuumban besugárzotté. A 7.1. táblázatban a mechanikai jellemzők besugárzás miatti változásának hőmérsékletfüggését szemléltetjük polipropilén-szála. Látható, hogy a vákuumban és levegőben besugárzott minták szakadási nyúlása közötti különbség a hőmérséklet növelésekor jelentősen nő. Ezzel párhuzamosan nő a megfelelő szabadgyök-koncentráció is [7.12].

A következőkben a poli(tetrafluor-etilén) példáján szemléltetjük, hogy ESR-mérésekkel az oxigén szerepe a sugárzásos degradációs folyamatban egyértelműen tisztázható. A kapott információkból a termikus degradációra is igen fontos következtetések vonhatók le.

Poli(tetrafluor-etilén) vákuumban röntgen- vagy Co^{60} gamma-sugárzással besugározva a következő láncközi fluoro-karbon-gyök képződik [7.13]:



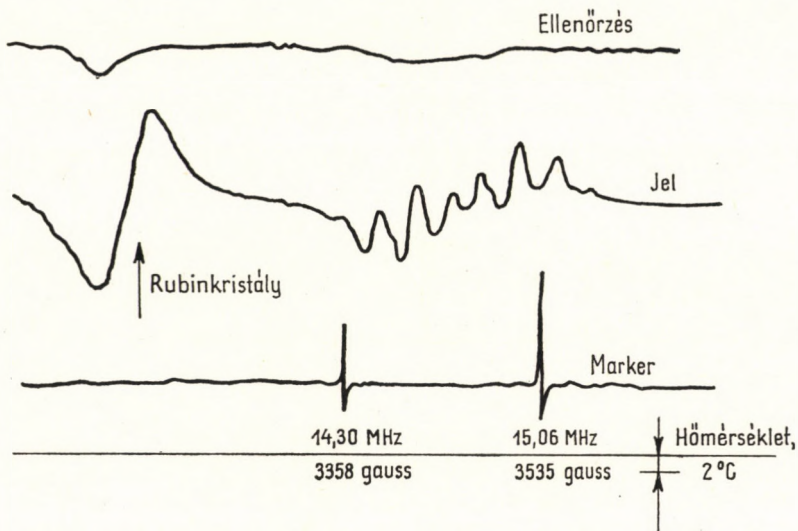
Ez a gyök 200 °C-ig stabilis, spektruma a 7.5. ábrán látható. Az ESR-spektrum felbomlását az egy α -helyzetű fluoratom (kapcsolási állandója 33 gauss) és a négy ekvivalens β -helyzetű ($A\beta = 92$ gauss) szabja meg. Az elméleti vonalak száma $2 \cdot 5 = 10$ volna, de a középső vonalak részleges egybeesése miatt csak 8 észlelhető. A 7.5. ábrán a spin-koncentráció meghatározására szolgáló rubinkristály vonala és a mágnes-tér mérő protonrezonancia-vonalak is láthatók. A spektrumot a 4. fejezetben leírt berendezéssel vettük fel, az „ellenőrzés” feliratú szint az ESR-spektróméter üregezonátorának Q -tényezőjével arányos. A spektrum bal oldalán levő vonal az etalonként használt rubinkristálytól származik.



7.4. ábra. Gamma-sugárzás hatása 53 μm átmérőjű polipropilén-szál mechanikai szilárdságára; [7.12]

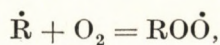
Besugárzott polipropilén-szál mechanikai jellemzőinek függése a besugárzás hőmérsékletétől

A besugárzás hőmérséklete, °C	Szakítószilárdság, g/denier	Szakadási nyúlás, %	A vákuumban és levegőn besugárzott minták szakadási nyúlása közötti különbség, %
50	vákuumban	5,1	38,1 ± 6
	levegőn	3,0	11,8 ± 3
26	vákuumban	5,2	41,0 ± 7
	levegőn	3,6	19,0 ±
0	vákuumban	5,1	37,0 ± 5
	levegőn	4,1	23,0 ± 1
-78	vákuumban	5,3	40,0 ± 6
	levegőn	4,6	29,0 ± 2

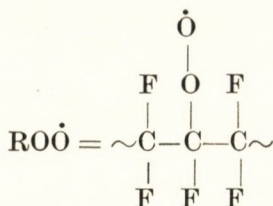


7.5. ábra. Láncközi fluoro-karbon-gyök elektronspin-rezonancia-spektruma poli(tetrafluor-etilén)-ben; CVETKOV és LEBEGYEV [7.13] után

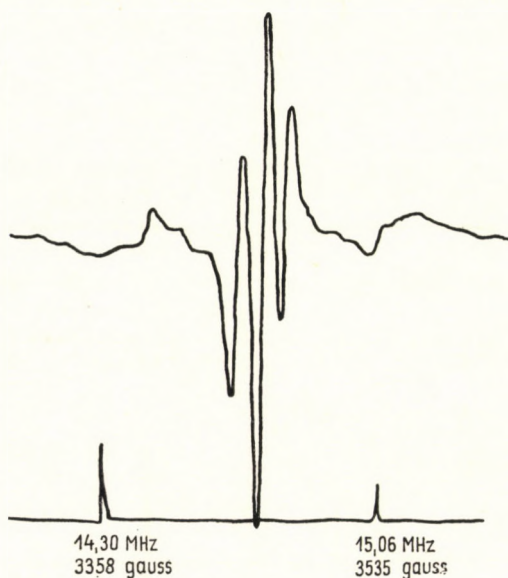
Oxigén hatására a láncközi fluoro-karbon-gyök gyorsan peroxi-gyökké oxidálódik [7.14]:



a peroxi-gyök szerkezete:



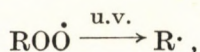
A párosítatlan elektron ebben a gyökben lokalizált, egyetlen aszimmetrikus ESR-spektrumvonalat ad. Az oxidáció menete az ESR-spektrum átalaku-



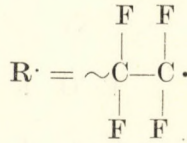
7.6. ábra. Láncvégi fluoro-karbon-gyökök elektronspin-rezonancia-spektruma poli(tetrafluor-etilén)ben; KLINSPONT és MILINCSEK [7.15] után

lásával nyomon követhető. CVETKOV és munkatársai [7.14] megállapították, hogy az oxidáció folyamatát kizárólag az oxigén diffúziója szabja meg.

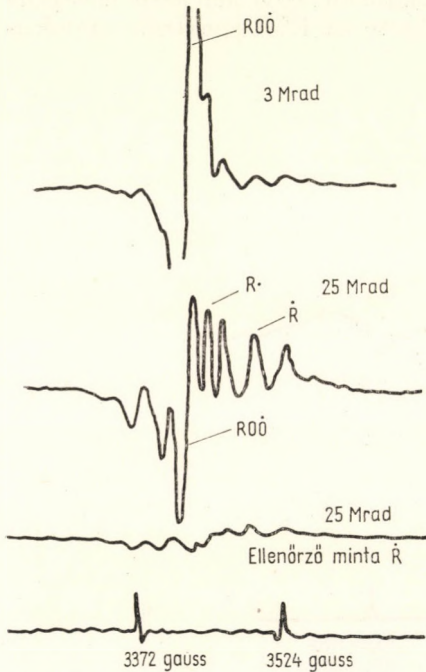
A kapott peroxi-gyököket tartalmazó mintát újra evakuálva és ultrabolya fényel megvilágítva, a következő gyökátalakulás észlelhető [7.15]:



ahol $R\cdot$ a lánc végén levő fluoro-karbon-gyök, szerkezete:

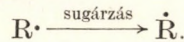


A láncvégi fluoro-karbon-gyök ESR-spektrumát a 7.6. ábrán szemléltetjük. Ez a gyök szobahőmérsékleten hónapokig stabil, magasabb hőmérsékleten lépcsőzetes kinetika szerint bomlik el [7.16]. A spektrum 9 (3·3) vonalból áll a két α -, ill. β -helyzetű fluoratómmal való kölcsönhatás miatt. Az $RO\dot{O} \rightarrow R\cdot$ gyökátalakulást nemcsak ultraibolya fényvel, hanem röntgen-, gamma- és gyorsított elektron-sugárzással is létre lehet hozni [7.16].



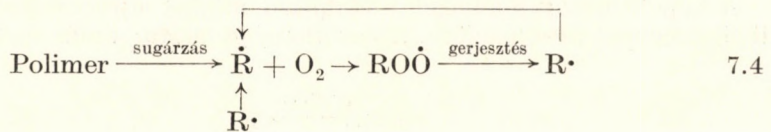
7.7. ábra. Peroxi-gyökök sugárzással indukált átalakulása poli(tetrafluor-etilén)-ben; [7.16]

Ezt szemléltetjük a 7.7. ábrán. A peroxi-gyököket tartalmazó polimert vákuumban különböző dózissal besugározva megjelenik az $R\cdot$ spektruma, de egyidejűleg megjelenik a láncközi fluorokarbon-gyökök \dot{R} spektruma is. Az utolsó spektrum azonos, de peroxi-gyököket nem tartalmazó ellenőrző mintától származik. A besugárzást ebben az esetben 1,6 MeV energiajú elektronsugárral végeztük, de azonos eredményt ad röntgen- és gammasugárzás is. Az átalakulás $ROO \rightarrow R\cdot + \dot{R}$. A láncvégi $R\cdot$ -gyököket besugározva a következő gyökátalakulás észlelhető [7.16]:



Az $RO\dot{O} \rightarrow \dot{R} + R\cdot$ és az $R\cdot \rightarrow \dot{R}$ átalakulások közben a spektrumok in-

tegráljából számítható teljes gyökkoncentráció nem változik, tehát a folyamat közben gyökeltűnés nincs. A kísérleti adatok alapján a sugárzásos degradáció teljes menete a következő [7.16]:



A degradációs lépést tehát ebben a körfolyamatban az $RO\dot{O} \rightarrow R\cdot$ átalakulás jelzi. Ez igen jó hatásfokkal végbemegy, mert olyan gerjesztési energia is elegendő hozzá, amely közvetlenül gyököt nem képez (ultraibolya sugárzás). A gerjesztési energiát a lánc az $RO\dot{O}$ -gyök helyén veszi fel.

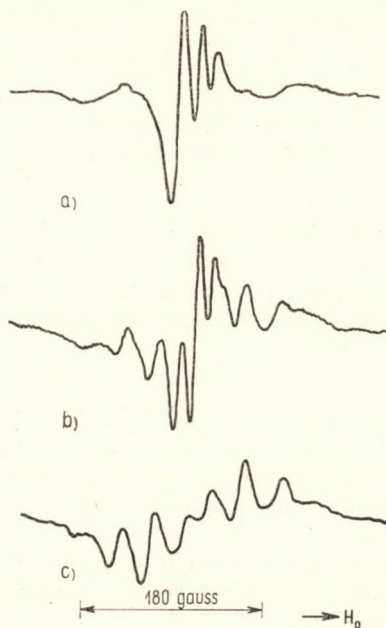
Ezzel a poli(tetrafluor-etilén) rendkívül kis sugárállósága teljesen megérthető, hiszen a gyökök nagy termikus stabilizálása miatt a 7.4 körfolyamatban gyökvesztéség nincs, a 7.7. ábrán szemléltetett átalakulás közben a teljes gyökkoncentráció nem változik. Fontos következtetés, hogy a tényleges láncszakadások a peroxi-csoporttal gyengített részekben jönnek létre.

Ehhez a kísérletek szerint sokkal kisebb sugárzási energia is elegendő, mint amennyi a közvetlen gyökképzéshez szükséges. Magasabb hőmérsékleten, méréseink szerint, az $RO\dot{O}$ -gyökök átalakulása termikusan is előidézhető.

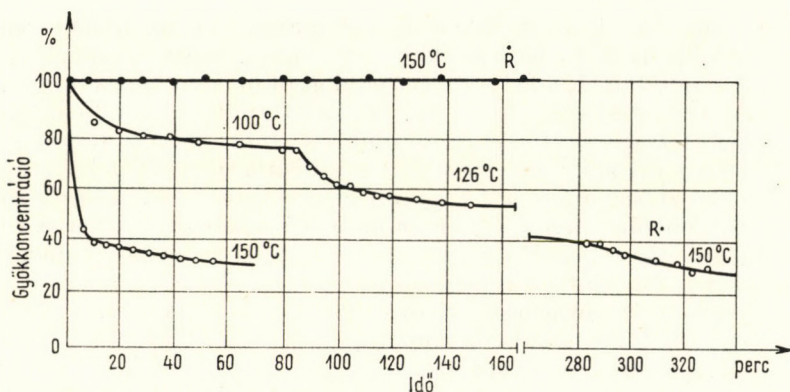
Az $R\cdot$ -gyök kisebb termikus stabilitása miatt azonban itt már igen jelentős összes gyökkoncentráció-csökkenés van. A termikus gyökátalakulást a 7.8. ábrán szemléltetjük [7.16]. Az első spektrum a peroxi-gyököt tartalmazó minta ultraibolya besugárzása után kapott láncvégi $R\cdot$ -gyököktől származik. A második spektrum ugyaneztől a mintától 10 perces 180°C -os hőkezelés után: a gyökátalakulás jól megfigyelhető. A második spektrum felvételekor 20 dB-vel nagyobb erősítést használtunk. A harmadik spektrumot 2 órás 180°C -os hőkezelés után kaptuk, ez már teljesen az R -gyököktől származik.

A gyökkoncentráció-csökkenés oka az, hogy az $R\cdot$ láncvégi gyökök lényegesen kevésbé stabilak, mint az \dot{R} láncközi gyökök. A 7.9. ábrán az $R\cdot$ -gyökök lépcsőzetes eltűnési kinetikája látható, 100°C és 150°C hőmérséklet-határok között, ahol az \dot{R} -gyökök még teljesen stabilak [7.6]. Összehasonlításként az \dot{R} -gyököknek megfelelő értéket is feltüntettük.

Valószínű, hogy magas hőmérsékleten a termikus hatás is a 7.4 körfolyamat szerint degradálja a polimert, a folyamat közben keletkezett $R\cdot$ -gyökök kisebb stabilitása miatt azonban a degradáció szempontjából tekintett energiahasznosítás lényegesen kisebb, mint sugárzás esetén. A gyökkoncentráció lépcsőzetes eltűnési kinetikája arra is figyelmeztet, hogy minden műanyagban számolni kell bizonyos mennyiségű „latens” stabilizálódott peroxi-gyök-koncentráció jelenlétével, amely még a polimer feldolgozása során a termomechanikai igénybevétellel keletkezett. A felhasználási hőmérsékleten ultraibolya fény hatására a peroxi-gyököket tartalmazó



7.8. ábra. Láncvégi gyökök termikus átalakulása poli(tetrafluor-etilén)-ben; [7.16]



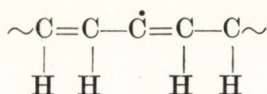
7.9. ábra. Láncvégi fluoro-karbon-gyökök ($R\cdot$) eltűnési kinetikája poli(tetrafluor-etilén)-ben a megfelelő láncközi (\dot{R}) gyökökkel összehasonlítva; [7.16]

láncok elhasadnak, a 7.4 körfolyamat megindul, és egyes esetekben lényeges gyökkoncentráció-vesztés nélkül állandó lánchasadásokat okoz. Az itt ismertetett mechanizmusnak tehát a természetes (fény + termikus) öregítéskor fontos szerepet kell tulajdonítani.

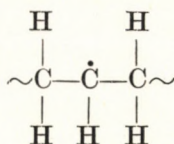
PARAMÁGNESES CENTRUMOK KÉPZŐDÉSE MŰANYAGOK HŐKEZELÉSEKOR

Az előző fejezetben már említettük, hogy műanyagok pirolízisekor olyan félvezető termékek, polimer szenek képződnek, amelyek paramágnesesek. A poliakrilnitril példáján szemléltettük, hogy a paramágnesesség és a vezetőképesség növekedése között kapcsolat van. Egyes polimereknél egyhébb hőkezelés hatására is észlelhetők paramágneses centrumok.

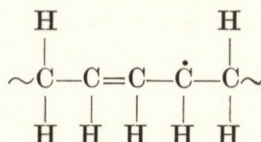
Ezek az ESR-vonalak valószínűleg polienil-gyököktől származnak, szerkezetük:



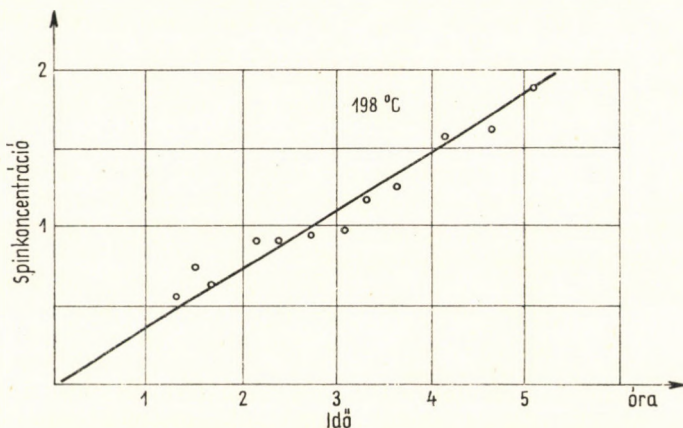
A polién-csoportok kialakulása poli(vinil-klorid) és más polimerek esetén ultraibolya-spektroszkópiával kimutatható. DOLE és munkatársai [7.17] ultraibolya- és ESR-spektroszkópiával kimutatták, hogy polietilénben ultraibolya fényvel való degradációkor polienil-gyökök keletkeznek. A polietilént 77°K-on, a cseppfolyós nitrogén hőmérsékletén ultraibolya fényvel besugározva alkilgyökök keletkeznek, szerkezetük:



100 °K körül ezek a gyökök a következő allilgyökké alakulnak át [7.18]:



Ez az átalakulás ESR-spektroszkópiával jól követhető magasabb hőmérsékleten fokozatosan dienil-, trienil-...polienilgyökök képződnek, ezeket ultraibolya-spektroszkópiával lehet kimutatni.



7.10. ábra. Poli(vinil-klorid)-oldat hőkezelésekor képződött paramágneses centrumkoncentráció a hőkezelési idő függvényében; KELEN, BÁLINT, GALAMBOS és TÜDŐS után [7.19]

A lánc konjugálódásának legfontosabb lépése az alkil – allil gyökátalakulás. Sajnos, ennek mechanizmusára eddig nem sikerült kielégítő magyarázatot találni.

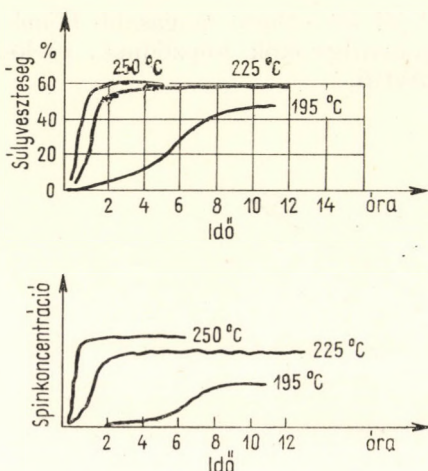
Az erőteljesebb hőkezelés hatására képződött paramágneses centrumok ESR-spektrumvonalai mind szinglettek, magasabb hőmérsékleten egyre keskenyebbé válnak (l. az 1.8. ábrát). Feltehető, hogy a lánc fokozatos konjugálódásakor statisztikusan különböző fokú és fizikai szerkezetű polienilgyökök képződnek, ezeknek ESR-spektruma olyan széles felbontatlan vonal, amely eltűnik a zajszintben. A polienilgyökök hosszának és sűrűségének növekedésekor, nagyobb hőmérsékleten az egyes gyökök közötti elektron-sűrűség-átfedés nő, ez a spektrumvonal alakjának megváltozását okozza. Az eredetileg Gauss-görbével megközelíthető spektrumvonalak szélessége csökken, a görbe alakja Lorentz-típusúvá válik [7.1].

A 7.10. ábrán PVC dioktil-adipátos oldatában hőkezelés hatására képződött paramágneses centrumkoncentráció látható a hőkezelés idejének függvényében 198 °C-on, KELEN, BÁLINT, GALAMBOS és TÜDŐS [7.19] mérései

alapján. A centrumok ESR-spektruma egyetlen 5 gauss szélességű vonalból áll. A gyökkoncentráció nagyságrendje 10^{14} spin/g. A gyökkoncentráció-képződés sebessége nagymértékben függ az oldatban levő oxigén mennyiségétől; az oxigénmentesítést argongáz átbuborékolatásával érték el. Oxigén hatására a degradációs reakció meggyorsul, ennek megfelelően a paramágneses centrumkoncentráció képződési sebessége is nagyobb lesz.

Amikor az oxigén elfogy az oldatból, a képződési sebesség az oxidmentes esetnek megfelelő értékre csökken.

Szilárd poli(vinil-klorid)-ban is észlelhető paramágneses centrumképződés termikus kezeléskor. OUCHI [7.20] mérései alapján vákuumban a centrumkoncentráció a hőkezelési idő függvényében gyorsan nő, majd telítési értéket vesz fel. A telítési érték a hőkezelés hőmérsékletének növelésekor nő, 250 °C-ig követi a súlyvesztéségi görbe menetét, azon felül a telítési spinkoncentráció a hőmérséklet növelésekor csökken. A 7.11. ábrán a súlyvesztéségi és a paramágneses centrumkoncentráció kinetikai görbéit szemléltetjük, OUCHI [7.20] mérései nyomán, 195 °C, 225 °C és 250 °C hőmérsékleteken.



7.11. ábra. Súlyvesztés és paramágneses centrumkoncentráció változása poli(vinil-klorid) termikus degradációjakor, vákuumban; OUCHI [7.20] után

Ha a polienilgyök konjugációs tartománya igen nagy, és az egyes konju-

gált tartományok között nagy az elektronsűrűség-átfedés, akkor a polienilgyökök párosítatlan elektronjai, a vezetési elektronokhoz hasonlóan, makroszkópos méretű tartományokra delokalizálódhatnak. Ilyen esetben a spektrumvonal szélességét a delokalizációs tartomány méretein kívül a szennyező-centrumok száma is megszabja. A 700 °C felett pirolizált poliakrilonitrilben mért 0,5 gauss alatti vonalszélesség már megközelíti a fémekben (porított Na, K, Li) mért 0,01...0,1 gauss nagyságrendet [7.21].

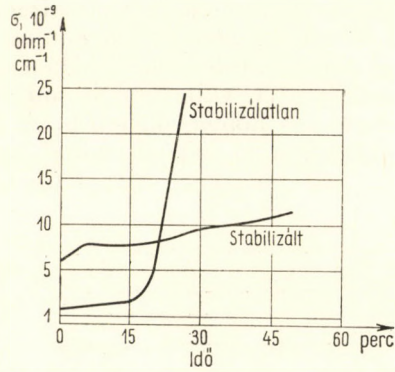
7.3. AZ ELEKTROMOS VEZETÉSI TULAJDONSÁGOK VÁLTOZÁSA MŰANYAGOK DEGRADÁCIÓJAKOR

Az előző pontban említettük, hogy sugárzásos vagy termikus degradáció esetén egyes műanyagok szénlánc konjugálódik. Ez a meglehetősen általános tendencia különösen erős a halogéntartalmú polimerekben. A poli(vinil-klorid) elszíneződését pl. a sósavlehasadással járó polién-szerkezet kialakulása okozza; ez a folyamat a reakció kezdeti szakaszában ultraibolya-spektroszkópiával követhető. Később, amikor a poliénlánc-hosszak már igen nagyok lesznek, az anyag sötét színű lesz, a spektroszkópia nem alkal-

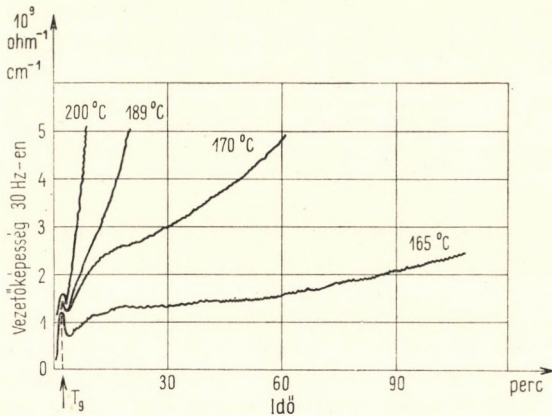
mazható többé. KELEN, BÁLINT, GALAMBOS és TUDÓS [7.19] vizsgálatai szerint a 4...5 szénatomot tartalmazó polién-csoportok még jól mérhetőek, és 8...10 szénatomszámmal az extinkció mérésével még minőségileg követhető a reakció. Ez azonban a termikus degradációnak csak kezdeti szakasza.

A szénlánc konjugálódásának kinetikai nyomkövetése az elektromos vezetőképesség mérésével is megoldható. Poli(vinil-klorid) esetén az egyenáramú vezetőképesség csak magasabb hőmérsékleten jellemző a lánc konjugálódására, ott, ahol az elektronvezetés szintje lényegesen meghaladja a polarizációs áramok szintjét (l. az 5.11. ábrát). 170 °C-on pl., a PVC feldolgozásának hőmérsékletén, a konjugálódás folyamata a vezetőképesség-változás regisztrálásával már jól követhető. A 7.12. ábrán stabilizált és stabilizálatlan lágyított PVC vezetőképességének időtől való függését szemléltetjük 170 °C-on [7.22]. A görbét a 4. fejezetben leírt módszerrel automatikusan regisztráltuk. Látható, hogy a stabilizált és stabilizálatlan minta vezetőképességének változási sebessége a két mintára igen különböző. Ez lehetőséget nyit különböző stabilizátorok hatásosságának gyors, egyszerű vizsgálatára.

Alacsonyabb hőmérsékleten a PVC igen hosszú polarizációja miatt a 4. fejezetben ismertetett váltakozó áramú módszer jobban használható. A váltakozó áramú vezetőképesség hőmérsékletfüggésének regisztrálásáva

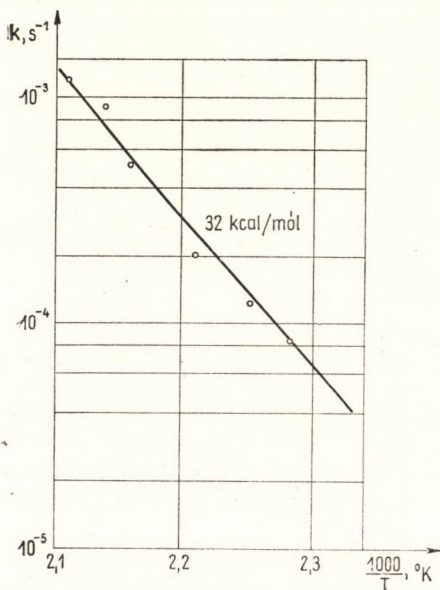


7.12. ábra. Stabilizált és stabilizálatlan poli(vinil-klorid) egyenáramú elektromos vezetőképességének változása 170 °C-os hőkezeléskor; [7.22]

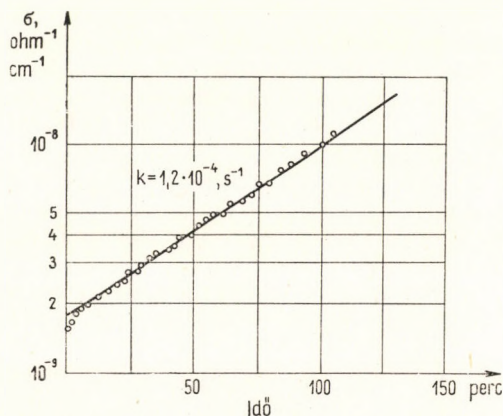


7.13. ábra. Kemény poli(vinil-klorid) lemez 30 Hz-es váltakozó áramú vezetőképességének függése a termikus öregítés idejétől [7.24]

a vezetési áramok és a polarizációs áramok jól szétválaszthatók (l. a 4.13. ábrát). Így a polimerlánc konjugálódásának folyamata elég nagy biztonsággal alacsonyabb hőmérsékleten is nyomon követhető [7.23]. A 7.13. ábrán kemény PVC váltakozó áramú vezetőképességének időfüggését ábrázoljuk, különböző hőmérsékleteken. A görbéket a 4.2 pontban leírt technikával készítettük [7.24]. A reakció kezdeti szakaszához tartozó sebességeket a



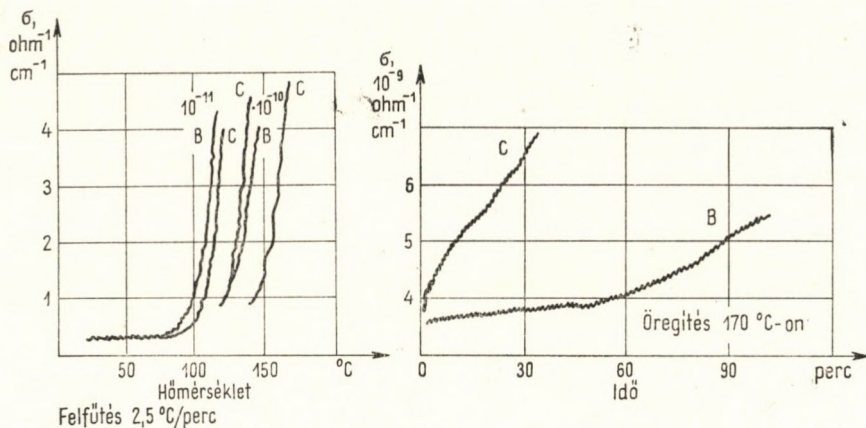
7.14. ábra. Kemény poli(vinil-klorid) lemez 30 Hz-es váltakozó áramú vezetőképességének változásából számított sebességi állandók függése a degradáció hőmérsékletétől; [7.24]



7.15. ábra. Kemény poli(vinil-klorid) lemez 30 Hz-es váltakozó áramú vezetőképességének időbeli változása 170 °C-on, a monomolekulás formalizmusnak megfelelő $\lg \sigma$, t koordináta-rendszerben; [7.24]

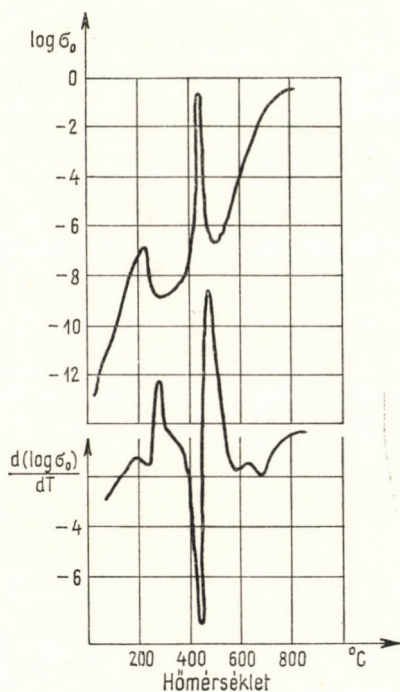
7.14. ábrán *Arrhenius*-diagramban ábrázoltuk. A diagramból számított aktiválási energia 32 kcal/mól. A vezetőképesség-változás kinetikája elég jól linearizálható elsőrendű kinetikai formalizmus szerint. Ennek szemléltetésére a 7.15. ábrán a 170 °C-on automatikus regisztrálással mért görbe monomolekulás kinetikai értékelésre áttranszformált alakját szemléltetjük. Látható, hogy $\lg \sigma$ elég jól linearizálható az idő függvényében, míg $\lg \sigma$, $\lg t$ koordináta-rendszerben az egyenestől jelentős eltérés van.

Az elektromos vezetőképesség-mérés módszere nemcsak PVC, hanem más olyan polimerek degradációjának vizsgálatára is alkalmazható, amelyben a degradáció során a főláncok konjugált szerkezetűvé lesznek. Ilyen a 6. fejezetben már említett poliakrilnitril esete: hőkezelés hatására a $C \equiv N$ hármas kötések felhasadásával ciklusos szerkezet alakul ki. A 6. fejezetben elsősorban az erős hőkezelés (> 400 °C) hatásával foglalkoztunk. Alacsonyabb hőmérsékleten is megindul ez a folyamat, s ez a vezetőképesség re-



7.16. ábra. Amorf (B) és orientált szerkezetű (C) poliakrilonitril egyenáramú elektromos vezetőképességének hőmérsékletfüggési és termikus öregítési görbéi; [7.25]

gisztrálásával nyomon követhető. A 7.16. ábrán példaképpen kétféle poliakrilonitril vezetőképességének termikus öregedési görbéit szemléltetjük [7.25]. A blokk-polimert 20 °C-on Co^{60} gammaugárással polimerizáltuk, ez amorf anyag. A „csatorna”-polimert –70 °C-on karbamid csatorna-komplex alakban polimerizáltuk, majd a karbamidvázat a képződött polimerről leoldottuk. Az így készített polimert röntgendiffrakciós mérésekkel vizsgáltuk, amely szerint kristályos szerkezetű. A mintákat 20 °C-ról 170 °C-ra lineárisan felmelegítve regisztráltuk az egyenáramú vezetőképességet. Látható, hogy a kétfajta polimer vezetési aktiválási energiája között lényeges különbség van, az amorf polimerben a változás meredekebb, tehát a vezetés aktiválási energiája nagyobb [7.25]. 170 °C-on a hőmérséklet-programot leállítva regisztráltuk a vezetőképesség időbeli változását. Látható, hogy a kristályos (csatorna-) polimerben a lánc konjugálódása lényegesen gyorsabban halad, mint az amorfban.



7.17. ábra. Kemény PVC egyenáramú vezetőképességének és a vezetőképesség deriváltjának hőmérsékletfüggése; M. I. POPE [7.26] után

Van olyan kezdeményezés is, amely szerint az elektromos vezetőképesség-mérést a differenciál termoanalízishez hasonlóan használják fel a termikus degradáció vizsgálatára. M. I. POPE [7.26] a vezetőképesség deriváltját ábrázolta a hőmérséklet függvényében. A 7.17. ábrán ilyen derivált görbét és a közvetlenül mért vezetőképesség-görbét ábrázoljuk poli(vinil-klorid)-ra. Látható, hogy a vezetőképesség deriváltja, $d(\lg\sigma)/dT$ a hőmérséklet függvényében jellegzetes csúcsokat mutat. Ezek egyrészt a tényleges hőmérsékletváltozásoktól származnak, hiszen a minta vezetőképessége a hőmérséklettől igen érzékenyen függ. Másrészt a csúcsok a vezetés mechanizmusában beállott változásokat, az Arrhenius-törvénytől való eltéréseket igen érzékenyen jelzik. Az 500 °C körüli erőteljes csúcs pl. a redukcióval van kapcsolatban, a hidrogén/szén koncentrációarány ebben a tartományban hirtelen csökken.

Az egyenáramú elektro-termoanalízis-módszer elsősorban a magasabb hőmérsékletek tartományában látszik használhatónak, ahol a polarizációs effektusok szerepe kicsi. Az alacsonyabb hőmérsékletek tartományában a szerző által kidolgozott váltakozó áramú termo-dielektromos analízis (l. a 4. fejezetet és ebben a fejezetben előbb ismertetett példákat) használhatóbb, mert a polarizációs áramokat a vezetési áramoktól szétválasztja.

7.4. A DIELEKTROMOS TULAJDONSÁGOK VÁLTOZÁSA MŰANYAGOK ÖREGÍTÉSEKOR

Az előző pontokban megmutattuk, hogy az elektromos vezetőképesség és a paramágnesesség mérésével műanyagok degradációja során fellépő kémiai változások jól vizsgálhatók. A paramágneses centrumok koncentrációjának és szerkezetének elektronspin-rezonancia-spektroszkópiás mérésével az oxidációs reakciók mechanizmusa vizsgálható, és a polimerláncok konjugálódására vonatkozó következtetések vonhatók le. A vezetőképesség-mérések elsősorban a konjugálódás mértékének növekedésével vannak kapcsolatban.

A 3. és 5. fejezetben részletesen ismertettük, hogy a dielektromos spektroszkópia a polimermolekulák, -szegmensék és egyes oldalesoportok mozgási lehetőségeinek vizsgálatára igen alkalmas. Ezt a lehetőséget elvileg jól ki lehetne használni arra, hogy a műanyagok fizikai szerkezetének változásait vizsgáljuk az öregedés során. Ilyen kérdések a gyakorlati felhasználás szempontjából igen lényegesek. A lágyított poli(vinil-klorid)-ból pl. az öregedés folyamán a lágyító egy része eltávozik, az ridegebb, törékenyebb lesz, üvegesedési hőmérséklete a magasabb hőmérsékletek felé tolódik el. A dielektromos spektrumokból tehát nemcsak az öregedés során bekövetkező elektromos jellemzők, hanem fontos mechanikai jellemzők változásaira is következtetni lehet. Ezt az igen reményteljes lehetőséget eddig még egyáltalában nem használták ki.

A mozgékonyági viszonyok változásainak követésén kívül kémiai változások követésére is lehetőség van a dielektromos jellemzők mérésével. Az 5. fejezetben említettük, hogy apoláros polimerekben is észlelhetők dielektromos relaxációs spektrumok, mert a polimermolekulák oxidációja

miatt az anyagban mindig van bizonyos mennyiségű poláros karbonilcsoport. A dielektromos diszperziós görbék amplitúdójának változása mérésével tehát a karbonilcsoport koncentrációjának változása nyomon követhető.

A dielektromos spektroszkópia más kémiai folyamatok követésére is használható. A polietilén klórozása folyamán pl. egyrészt poláros csoportok képződnek a polimerláncon, ami a dielektromos spektrumvonalak intenzitását növeli, másrészt pedig eltolódik a diszperziós hőmérséklet, ami szintén jól követhető a dielektromos diszperziós tartományok mérésével.

POLIETILÉN OXIDÁCIÓJÁNAK VIZSGÁLATA DIELEKTROMOS SPEKTROSKÓPIÁVAL

Elfogadva azt a kísérletekkel elég jól alátámasztott feltevést, hogy polietilénben a dielektromos polarizációt a kisfrekvenciás tartományban kizárólag az oxidáció útján keletkezett karbonilcsoportok okozzák, az oxidáció menetének követése a dielektromos diszperziós spektrum amplitúdójának meghatározásával lehetséges [7.27]. A diszperziós görbe amplitúdója:

$$\Delta\varepsilon = \varepsilon_0 - \varepsilon_\infty, \quad 7.5$$

ahol ε_0 és ε_∞ a nulla, ill. végtelen frekvenciára extrapolált dielektromos tényező (valós rész).

A *Kirkwood*-egyenlet alapján ugyanis:

$$\Delta\varepsilon' = \frac{3\varepsilon_0}{2\varepsilon_0 - \varepsilon_\infty} \frac{4\pi N}{3kT} \left(\frac{\varepsilon_0 + 2}{3} \right)^2 \mu^2, \quad 7.6$$

ahol N a poláros csoportok koncentrációja, μ a dipólusnyomatéka, k a Boltzmann-állandó, T a hőmérséklet. A gyakorlatban $\Delta\varepsilon' \ll 1$, azaz:

$$\frac{3\varepsilon_0}{2\varepsilon_0 - \varepsilon_\infty} \approx 1; \quad 7.7$$

ezzel a 7.6 egyszerűsödik. A poláros csoportok koncentrációja:

$$N = \frac{27kT}{4\pi} \frac{1}{\Delta\varepsilon'(\varepsilon_0 + 2)\mu^2}. \quad 7.8$$

A karbonilcsoportok dipólusnyomatéka polietilénben 293 °K hőmérsékleten a dielektromos és infravörös-spektroszkópiai mérések összevetése alapján 2,8 debye (REDDISH, BARRIE [7.27]). $\Delta\varepsilon'$ mérése alapján tehát a karbonilkoncentráció meghatározható.

Kisfrekvencián a lassú polarizáció (1. a 4. fejezetben) módszerének használatakor a kísérletileg mért töltési és kisütési áramgörbékből csak a dielektromos tényező képzetes összetevője számítható ki (3.46 és 3.47 egyenletek). A $\Delta\varepsilon'$ amplitúdó ezekből az ε'' (lg ω)-spektrumokból a következő-

képpen kapható meg (SILLARS [7.28]):

$$\Delta\varepsilon' = \frac{2}{\pi} \int_{-\infty}^{+\infty} \varepsilon'' \alpha \ln \omega = \frac{4,606}{\pi} AF, \quad 7.9$$

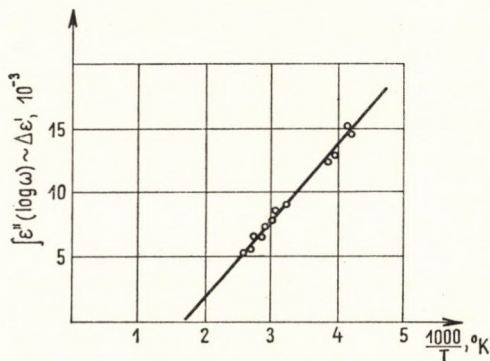
ahol ε'' a dielektromos tényező képzetes része, ω a körfrekvencia, α állandó, F az ε'' ($\lg \omega$) görbe (spektrumvonal) alatti terület. Ez a terület a 7.6 és 7.8 egyenletek szerint a hőmérséklettel fordítva arányos:

$$F = 2,07 \cdot 10^{-20} \frac{N}{T} \left(\frac{\varepsilon_0 + 2}{3} \right)^2 \mu^2. \quad 7.10$$

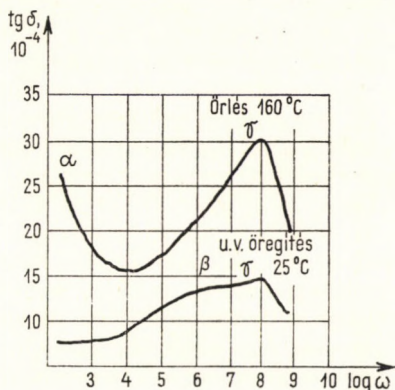
Az F területet vagy a közvetlenül mért $\Delta\varepsilon'$ diszperziós amplitúdót a hőmérséklet reciprokának függvényében ábrázolva tehát egyenest kell kapnunk, amelynek iránytangense a dipólusnyomaték és a dipóluskoncentráció szorzatával arányos. Ilyen $F(1000/T)$ összefüggést szemléltetünk a 7.18. ábrán, lineáris polietilénre (Marlex-50) REDDISH és BARRIE [7.27] mérései alapján. A polietilént levegőn 160 °C-on 1,5 óráig őrlték, majd a képződött porból lemezt készítettek. A dielektromos tényező képzetes összetevőjét az egyenáramú töltési és kisütési görbékből a 3.47 transzformációs egyenletek felhasználásával számították ki. A nagyobb frekvenciák (10...10000 Hz) tartományában hídmódszerrel mérték.

A 7.18. ábrából látható, hogy az $F(1/T)$ függvény linearitásának feltétele jól teljesül, az egyenes iránytangenséből a dipólusnyomaték ismeretében a karbonilcsoportok koncentrációja kiszámítható. Az adott esetben ez $1,34 \cdot 10^{19} \text{ cm}^{-3}$ volt.

A dielektromos spektroszkópia annak a kérdésnek a vizsgálatára is alkalmas, hogy az oxidáció az amorf vagy a kristályos részben játszódik-e le. Erre a 7.19. ábrán mutatunk példát TUIJNAN [7.29] mérései alapján. A

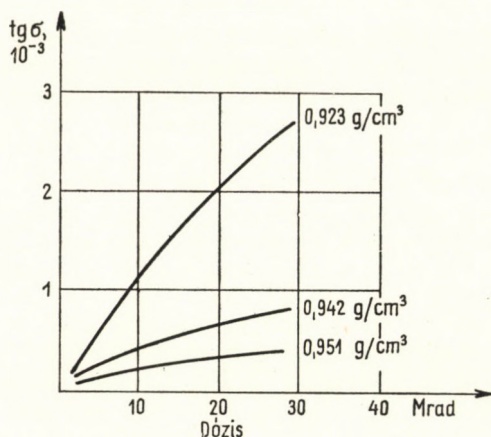


7.18. ábra. Oxidált polietilén dielektromos diszperziós amplitúdójának hőmérsékletfüggése; REDDISH és BARRIE után [7.27]



7.19. ábra. Őrléssel 160 °C-on és ultrabolya fényrel 25 °C-on oxidált polietilén dielektromos spektruma; TUIJNAN [7.29] után

dielektromos spektrumot ebben az esetben a frekvencia függvényében vették fel, rögzített hőmérsékleten (30 °C). A felső görbe olyan nagynyomású polietilén-mintára vonatkozik, amelyet előzőleg levegő jelenlétében, 160 °C-on, 3 órát őröltek, így oxidálták. Az alsó görbe szobahőmérsékleten, ultraibolya fényel, levegő jelenlétében besugárzott mintára vonatkozik. Az ultraibolya-besugárzásakor az oxidációt kizárólag az oxigén diffúziója szabja



7.20. ábra. Gammasugárzással oxidált különböző sűrűségű polietilén dielektromos veszteségtényezőjének függése a besugárzás dózistól; SASAKURA [7.31] után

meg, ez az amorf fázisban lényegesen nagyobb, mint a kristályosban. Látható, hogy ebben a mintában az α -relaxációs csúcs egyáltalában nem jelenik meg, a β - és γ -csúcs nagy. Az 5. fejezetben említettük, hogy polietilénben az α -relaxációs csúcs a kristályos fázis vibrációs és reorientációs mozgásaival kapcsolatos, az ultraibolya sugárzással való oxidáció tehát főként az amorf fázisban levő molekulákat érintette.

A magas hőmérsékletű őrlés esetén az oxigén a mechanikusan szétszaggatott kristályos fázishoz is hozzáfér, az α -relaxációs csúcs az ilyen mintában nagy.

Gammasugárzással öregített polietilén dielektromos veszteségtényezője is a karbonil-csoport koncentrációval arányosan változik. Ezt infravörös-spektroszkópiai mérésekkel kétségtelenül igazolták [7.30]. A 7.20. ábrán lineáris (sűrűség: 0,951), nagynyomású (sűrűség: 0,942) és kisnyomású (sűrűség: 0,923) polietilén dielektromos veszteségtényezőjének a sugárzás dózistól való függését szemléltetjük H. SASAKURA [7.31] mérései nyomán. Látható, hogy az oxidáció ebben az esetben is az amorf fázisban történik, mert a kisebb sűrűségű, azaz kevésbé kristályos minta azonos dózis esetén lényegesen több karbonilcsoportot tartalmaz, mint a kristályosabb, nagyobb sűrűségű minták. A dielektromos módszer tehát alkalmasnak látszik polietilén és más apoláros polimerek sugárzásos és termikus oxidatív degra-

dációjának vizsgálatára. Az a lehetőség, hogy a teljes dielektromos spektrum felvételével az amorf és a kristályos fázisban levő reakciók szétválaszthatók, általában nagy távlatokat nyit a dielektromos spektroszkópia előtt, szilárdfázisú reakciók vizsgálatában.

7.5. TÁVLATI LEHETŐSÉGEKRE VONATKOZÓ MEGJEGYZÉSEK

Az elektromos vezetőképesség-mérés, dielektromos spektroszkópia és az elektronspin-rezonancia módszere, valamint az ehhez kapcsolódó elméletek új lehetőséget nyitnak a műanyagok degradációs mechanizmusának vizsgálatára. Ez a megközelítési mód azon alapul, hogy a degradációs folyamatok vizsgálatához a szilárd anyag szerkezetének megismerése alapvető fontosságú. Ezért elsősorban azokat az elméleti és kísérleti eredményeket kell felhasználni, amelyek a szilárd műanyag mikroszkópos mozgását írják le. Erre a dielektromos spektroszkópia jó lehetőséget biztosít, természetesen az egyéb, ismertebb és gyakrabban használt mechanikai mérésekkel, valamint röntgenszerkezet-vizsgálatokkal kiegészítve. A másik lényeges megközelítést a szilárdtest-fizika veti fel. A 2. fejezetben vázoltuk azokat a főbb vezetési mechanizmusokat, amelyek műanyagok esetén számításba jöhetnek. A vezetés elmélete számos olyan kérdést tárgyal, amely a szilárd anyagban lefolyó reakciók szempontjából is alapvető fontosságú. Nyilvánvaló, hogy a vezetés szempontjából fontos energiaátadási és töltésátadási folyamatok a reakció szempontjából is rendkívül lényegesek. Ezeket a kérdéseket még szinte egyáltalában nem vizsgálták meg. Az exciton-elméletet pl. a szilárdtestek fizikájában jól ismerik és használják, a szilárd anyag kémiaiában alig. Egyáltalában nem ismerik pl., hogy milyen módon hatnak a szilárd műanyagba kevert stabilizátorok, inhibitorok. A degradációs reakciókat általában a folyadékokra és gázokra kidolgozott formalizmus szerint írják le, figyelmen kívül hagyva a szilárd anyagban levő erős kölcsönhatásokat.

Az eddigi eredmények áttekintése alapján a következő kérdések látszanak jól vizsgálhatóknak:

1. A dielektromos spektroszkópia jól használhatónak látszik annak vizsgálatára, hogy a műanyagok öregedése során hogyan változik a molekulák és a molekularészek mozgékonyasága. A dielektromos diszperziós tartományoknak ezeket a változásokat feltétlenül tükrözniük kell. A röntgenszerkezet vizsgálatától eltérően nemcsak a kristályos, hanem az amorf fázis fizikai szerkezetében bekövetkező változások vizsgálatára is lehetőség van.

2. Az előző pontban a polietilén oxidációjának példája alapján a dielektromos spektroszkópia lehetőséget nyújt apoláros műanyagokban olyan kémiai reakciók követésére, amelyek poláros csoportok keletkezésével járnak.

3. Az egyen- és váltakozó áramú vezetőképesség-mérés módszere lehetővé teszi a polimerláncok konjugálódására vezető eliminációs típusú reakciók kinetikai vizsgálatát.

4. Az elektromos vezetőképesség-mérés, a tértöltéssel korlátozott vezetés és az elektronspin-rezonancia új kísérleti lehetőséget jelent a szilárd poli-

merben levő elektronok kémiai szerepének vizsgálatában. Az elektronnak mint erősen reakcióképes gyökionnak a degradációs folyamatban eddig még ismeretlen, fontos szerepe lehet.

5. Az elektronspin-rezonancia-módszer egyedülálló lehetőséget nyújt a degradációs folyamatokban fontos szerepet játszó szabadgyökök mennyiségi és minőségi vizsgálatában. A 7.2. pontban tárgyalt sugárzásos oxidatív degradáció mechanizmusa pl. az ESR-módszerrel egyértelműen tisztázható volt. Bár szilárd műanyagokban stabilizálódott szabadgyökök szerkezetére igen sok adat van [7.1], a degradáció szempontjából igen lényeges gyökeltűnési kinetikákat alig vizsgálták. Nem ismeretes pl., hogy hogyan módosítják a gyökeltűnési kinetikai görbéket a különböző stabilizátorok; ez pedig a stabilizátorok hatásmechanizmusának tisztázására rendkívül lényeges lenne.

IRODALOM

- [7.1] HEDVIG, P.—ZENTAI, G.: *Microwave Study of Chemical Structures and Reactions*. Pliffe, London — Akadémiai Kiadó, Budapest, 1968.
- [7.2] VOIGT, J.: *Die Stabilisierung der Kunststoffe gegen Licht und Wärme*. Springer Verlag, Berlin, 1966.
- [7.3] HEDVIG, P.—DOBÓ, J.: Proc. II. Tihany Symposium on Radiation Chemistry. (Szerk.: DOBÓ, J., HEDVIG, P.) Akadémiai Kiadó, Budapest, 1967., 685.
- [7.4] Ермолаев, В. К.—Малин, Ю. Н.—Бубен, Н. Я.: *Кинетика и катализ*. **3**. 58. (1962).
- [7.5] VOEVODSKI, V. V.: Mechanism of the radiation effects in organic solids. Proc. I. Tihany Symposium on Radiation Chemistry. (Szerk.: DOBÓ, J.), Akadémiai Kiadó, Budapest, 1964. 111.
- [7.6] HEDVIG P.: előadás a pozsonyi nemzetközi műanyag konferencián, 1967. *European Polym. J.* s. a.
- [7.7] HEDVIG, P.: *J. Polym. Sci.* **A2**. 4097. (1964).
- [7.8] AYSOUGH, P. B.—COLLINS, R. G.—KEMP, T. J.: *J. Phys. Chem.* **70**. 2220. 3128, (1966).
- [7.9] HEDVIG P.: *Magyar Kémiai Folyóirat*. **75**. 189 (1969); HEDVIG P.: *A Műanyagipari Kutató Intézet közleményei*. **13**. 1968.
- [7.10] HELFRICH, W.: *Physics and Chemistry of the Organic Solid State*. **III**. (Szerk.: FOX, D.—LABES, M.—WEISSBERGER, A.). Interscience, 1967.
- [7.11] HEDVIG P.: nem közölt eredmények.
- [7.12] HEDVIG P.—TELEGDY A.: nem közölt eredmények.
- [7.13] a) Цветков, Ю. Д.—Лебедев, Я. С.: *Физические Проблемы Спектроскопии*. А. Н. СССР, Москва. **2**. 124. (1963);
b) SIEGEL, S.—HEDGETH, H.: *J. Chem. Phys.* **46**. 3904. (1967);
c) Цветков, Ю. Д.—Лебедев, Я. С.—Воеводский, В. В.: *Труды Всес. Сов. по Радиационной Химии*. Изд. А. Н. СССР. 521, 1962.
- [7.14] Цветков, Ю. Д.—Лебедев, Я. С.—Воеводский, В. В.: *ВМС*. **3**. 882. (1961); **1**. 1635. (1959).
- [7.15] Клишпонт, Э. Р.—Милинчук, В. К.: *Химия Высоких Энергии*. **1**. 3. 242. (1967).
- [7.16] HEDVIG, P.: *J. Polym. Sci.* **A-1**. **7**. 1145. (1969)
- [7.17] DOLE, M.—BÖHM, G. G. A.: *Radiation Research*, North Holland Publ. Co., Amsterdam, 1967; BODILY, D. M.—DOLE, M.: *J. Chem. Phys.* **45**. 1433. (1966).
- [7.18] a) OHNISHI, S.: *Bull. Chem. Soc. Japan*, **35**. 254. (1962).
b) Коритский, А. Т. и др.: *ВМС*. **1**. 1182. (1959).
- [7.19] KELEN, T.—BÁLINT, G.—GALAMBOS, G.—TÜDÓS, F.: *Polymer degradation by elimination*. I. Proc. Central Research Institute for Chemistry, Budapest. Preprint No *Pl-68*.
- [7.20] OUCHI, I.: *J. Polym. Sci.* **A** **3**. 2685. (1965).

- [7.21] HEDVIG, P.—KULCSÁR, S.—KISS, L.: European Polym. J. **4**. 601. (1968).
- [7.22] KISBÉNYI, M.—HEDVIG, P.: előadás a bratislavai nemzetközi polimer konferencián, 1967. European Polym. J. s. a.
- [7.23] HEDVIG P.—KISBÉNYI M.: Műanyag és Gumi. s. a.
- [7.24] HEDVIG P.—KISBÉNYI M.: Angew. Makromol Chem. **7**. 198 (1969)
- [7.25] HEDVIG P.—KISS L.: nem közölt eredmények.
- [7.26] a) POPE, M. J.: Polymer. **8**. 49. (1967);
 b) WARFIELD, R. W.: Nature. (London) **189**. 1002. (1961).
- [7.27] REDDISH, W.—BARRIE, J. T.: Symposium über Makromolekule in Wiesbaden, Sekt. 1. Verlag Chemie, Weinheim, 1959.
- [7.28] SILLARS, S.: Proc. Roy. Soc. A. **169**. 66. (1939).
- [7.29] TULJNAN, C. A. F.: Polymer. **4**. 259, 315. (1963).
- [7.30] a) MEYERS, C. S.: Ind. Eng. Chem. **44**. 1095. (1952);
 b) LAWTON, E. J.—BALWIT, J. S.—POWELL, R. S.: J. Polym. Sci. **32**. 257. (1958).
- [7.31] SASAKURA, H.: Japan J. Appl. Phys. **2**. 66. (1963).

TÁRGYMUTATÓ

- admittancia 141
 — összehasonlító híd 142
 alagút effektus 49
 alkil-gyök mágneses energiaszint-felhasználása 161
 antiferroelektromos szerkezet 186
 antracén 52, 56
 aromás poliimidek pirolízistermékei 231
 automatikus frekvenciaszabályozás 149
- állóhullámok módszere komplex dielektromos tényező mérésére 153
 áramingadozások 20
 átütés 21
 átütési szilárdság elmélete 65
- benzol π -elektronsűrűsége 101
 Bergman-kondenzátor 171
 Bloch-hullámfüggvény 39
- Child-törvény 59
 Cohen—Turnbull-féle szabad térfogat 114
 Cole-Cole-reprezentáció 89
 Coulomb-integrál 103
 Curie-hőmérséklet 186
 — -törvény 187
- csapdaenergia eloszlás 61
 csapdászintek 59
 — telítése 60
 csapdában levő elektronok termikus aktiválása 169
 csapdák telítése 62
 csatornákompexben polimerizált poliakrilonitril termikus degradációja 273
- Debye-egyenletek 87, 106
 — — módosított 90
 — — sztatikus 105
 Debye-frekvencia 117
 Dember-effektus 29
 dezoxiribo-nukleinsav 48
 dielektromos és mechanikai relaxáció kapcsolata 109
 dielektromos jellemzők változása öregedéskor 274
 — relaxáció fenomenologikus elmélete 85
 — spektrométer 143
 difenil-amin polimerek 249
- dipóluscsoport-relaxáció 188
 dipólusnyomaték 100
 — π 100
 — σ 100
 dipólusorientáció aktiválási energiája 93
 diszperziós tartományok 19, 112
 disszociált ionok műanyagban 127
 donor-akceptor komplex polimerek 246
- effektív tömeg 43, 44
 egyenáramú vezetőképesség mérése 131
 ekakonjugáció 37, 48
 elektrét depolarizáció 197
 elektródok elrendezése vezetőképességméréskor 139
- elektron—fonon kölcsönhatás 66
 elektron hullámcsoomag-reprezentációja 44
 elektron—lyuk párok 43
 — — rekombinációja 62
 elektron—lyuk rekombinációs fénysugárzás 64
 elektronspin-rezonancia 159
 — — spektrométer 163
 elektro-termoanalízis 274
 energiasávok 41
 epoxigyanta-korom rendszerek 252
 epoxigyanták vezetőképessége keményedéskor 216
 etilén-etilakrilát kopolimer-korom rendszer 254
 exciton disszociáció 55
 — -exciton reakció 56
 — -ion vezetési mechanizmus 56
 excitonok 55, 77
 exponenciális csapdászint eloszlás 61
- fedési integrál 71, 101
 fekete orlon 231
 fenol-formaldehid gyanták pirolízistermékei 233
 Fermi-eloszlás 36, 40
 — energia 39, 60
 — hőmérséklet 41
 — sebesség 41
 ferrocén-benzál kopolimer 240
 ferrocén-karbonil kopolimer 240
 feszültség—áram jelleggörbék 21, 61, 62
 fluorkarbon-gyök ESR spektruma 265

- folyadék-elektrod 173
 forgattyús modell 123
 fotoeffektus műanyag félvezetőkben 28, 29
 fotovezetés 26, 76
 — érzékenyítése 30
 — mérése 171
 Fröhlich-elmélet 120
 gázkorommal töltött lágy poli(vinil-klorid) vezetőképessége 251
 grafit-polimer rendszerek 250
 grafit-töltésű lágy poli(vinil-klorid) dielektromos tulajdonságai 251
g-tényező 160
 gumi dielektromos spektruma 212
 — korom-töltésének hatása 213
 — vulkanizációs folyamatának követezése dielektromos módszerrel 213
 gumi-polietilén-korom rendszer 254
 gyökök reakciója elektronokkal 260
 Hall-effektus 23, 24
 — -feszültség 24
 — -mozgékonyág 24
 Hamon módszere 97
 háromelektrodos módszer 139
 hibrid állapotok dipólusnyomatéka 102
 hidrodinamikai visszahatás 118
 hiperelektromos polarizáció 128
 hiperfinom kölesönhatás szabad gyökökben 160
 hopping modell 53
 hőelektromos effektus 24, 25
 — — mérése 166
 hőmérséklet—frekvencia reciprocitás 94
 hőmérsékletprogramozás 135
 idő—hőmérséklet szuperpozíciós elv 93
 impulzusos módszer fotovezetés mérésére 172
 intrinszc relaxációs idő 106
 ion-exciton komplexek 56
 ionos vezetés 26
 karbinok 242
 karbonil-csoportok meghatározása dielektromos módszerrel 275
 Kargin—Szlonyimskij elmélet 116
 kelát polimerek vezetőképessége 244, 249
 Kirkwood-egyenlet 119
 Kirkwood—Fuoss-elmélet 119
 komplex dielektromos tényező 86
 — moláris polarizáció 91
 konjugáció műanyagokban 34
 koordinációs polimerek vezetőképessége 244
 korom-polimer rendszerek 250
 kristályosság hatása dielektromos tulajdonságokra 203
 — — elektromos vezetőképességre 203
 lassú dielektromos polarizáció 96
 — polarizáció 15
 latens gyökök 267
 lágyító hatása poli(vinil-klorid) dielektromos relaxációjára 189
 lágyító hatása poli(vinil-klorid) vezetőképeségére 190
 lágyítóhatás poli(metakrilát)-ban 206
 — poli(vinil-acetát)-ban 210, 211
 — vizsgálata 189
 lánévégi fluorokarbon gyök eltűnési kinetikája 268
 Lorentz-féle belső tér 100
 magános elektronpár-nyomaték 101
 Maxwell-modell 108
 Maxwell—Wagner-polarizáció 129, 251
 mágneses tulajdonságok 22
 mechanikai relaxáció 108
 — veszteségszög 110
 mezomer dipólusnyomaték 100
 mérőcella vezetőképesség mérésekhez 136
 mikrohullámú módszerek dielektromos tényező mérésére 150
 — *Q*-mérő 158
 — rezonátorok 154
 — tápvonalak 152
 monoklór-benzol dipólusnyomatéka 102
 mozgékonyág, elektron—lyuk 46
 nagyfrekvenciás dielektromos veszteség mérése 149
 — vezetőképesség 57
 négyelektrodos módszer 139
 nylon 249
 nylon 66 relaxációs sajátfrekvenciáinak hőmérsékletfüggése 214
 ohmikus elektródok 58
 Onsager-egyenletek 107
 orientációs dipólus polarizáció 105
 oxidáció vizsgálata dielektromos módszerrel 276
 oxigén szerepe műanyagok sugárzásos degradációjában 262
 öregedési folyamatok 257
 paramágneses centrumkoncentráció mérése 164
 Peltier-cella 167
 — -tényező 167
 peroxi-gyökök 260, 265
 pirén-jód keverék fázisdiagramja 72
 piroelektromos feszültség 170
 piromellitonitril piro-polimerek 235
 polarizáció, makroszkópos 104
 — moláris 105

- polarizálhatóság kvantumkémiai kifejezése 103
- poli(acenaftilén-jód) komplex 240
- poliacetilén 240, 242
- poli(aceto-nitril) 241
- Seebeck-tényezője 243
 - szerkezete 242
- poliacén 25
- poli(acén-kinon)-gyök polimerek hiper-elektromos polarizációja 236
- + vezetési tulajdonságai 234
 - — vezetőképességének nyomásfüggése 236
- poliacénkinonok 240
- poliakrilátok 205
- poli(alkil-akrilátok) diszperziós tartományai 207
- poli(alkil-metakrilátok) dielektromos spektruma 206
- diszperziós tartományai 207
 - lágyítása 206
- poliakrilnitril termikus degradációja 273
- poliakrilnitril, pirolizált, paramágnesessége 23
- — zajspektruma 21
- poliakrilnitril pirolízistermékek 225, 233
- — levegő deszorpciójának hatása 230
 - — paramágnesessége 226
 - — Seebeck-tényezője 229
 - — vezetőképessége 226
- poli(akrilsav-divinil-benzol) pirolízistermékei 233
- poliamidok diszperziós tartományai 214
- hidrogén-hídkötései 215
 - ionos vezetése 214
 - szerkezete 213
- poliantracén 240
- polibenzol 235, 240
- poli(para-cianogén) 240, 243
- poli ciklopentadién 240
- poli(dián-szebacát) dielektromos diszperziója 216
- szerkezete 215
- poli(diciano-acetilén) 249
- poli(divinil-benzol) pirolízistermékei 233
- polienil-gyökök 269
- polietilén átütési szilárdsága 68, 184
- besugárzott, elektronspin rezonancia 161
 - diszperziós tartományai 112, 180
 - -korom rendszer 254
 - lassú polarizációja 98
 - oxidatív degradációja 275
 - sugárzásos degradációja 277
 - sugárzással indukált vezetése 184
 - uv öregítése 276
- polietilén típusok 179
- — dielektromos spektruma 182
 - — mechanikai relaxációs spektruma 181
- — relaxációs sajátfrekvenciáinak hőmérsékletfüggése 183
- poli(etilén-szebacát) diszperziós tartományai 216
- szerkezete 216
- poli(etilén-tereftalát) diszperziós tartományai 201
- kristályossága 202, 203
 - lassú polarizációja 98
 - relaxációs sajátfrekvenciáinak hőmérsékletfüggése 201
 - szerkezete 201
 - vezetőképességének hőmérsékletfüggése 17
- poliénlánc 35
- poliészterek dielektromos tulajdonsága 215
- poliésztergyanta-fémpor rendszerek 254
- -korom rendszerek 252
- poliésztergyanták dielektromos vesztesége 218
- vezetőképessége keményedéskor 216, 217
- polifenolok 240
- poliferrocének 246
- poli(ftalo-cianin)-ok 245
- polifólsavanhibrid 235
- polimid-korom rendszer 254
- poliakprolaktám sugárzással indukált vezetőképessége 27, 81
- polikarbonátok dielektromos diszperziója 216
- poliketon félvezetők 240
- poli(kén-nitrid) 235, 239
- polikinonok 240
- polimer szenek 225, 233
- polimetakrilátok 205
- poli(metilén-tereftalát)-ok 215
- poli(metil-metakrilát) átütésszilárdsága 68
- dielektromos relaxációs idejének hőmérsékletfüggése 99
 - dielektromos spektruma 205
 - diszperziós tartományai 112
 - -korom rendszerek 254
- polinaftalin 240
- poli(nitril-acetilén) hőkezelése 244
- szerkezete 243
- poli(NN'-p,p'-oxidifenilén) piromellitimid pirolízise 231
- polipirén 240
- polipiridinek 235
- polipirrol 235
- egyenáramú vezetőképessége 238
 - elektronspin rezonanciája 238
- polipropilén diszperziós tartományai 112
- -korom rendszer 254
 - sugárzásos degradációja 263
- poli(réz-ftalo-cianin) 235
- Hall effektusa 237
 - hőkezelése 237

- poli-Schiff-bázisok 248, 249
 polisztirol átütési szilárdsága 68
 — diszperziós tartományai 112, 113, 199
 — egyenáramú vezetőképessége 200
 — fajtái 198
 — frakciók diszperziós hőmérsékletei 113
 — fotovezetése 30
 — -kadmiumpor rendszer 254
 — lassú polarizációja 98, 200
 — relaxációs sajátfrekvenciáinak hőmérsékletfüggése 199
 — sugárzással indukált vezetőképessége 27
 — szerkezete 198
 — trifenil-aminnal érzékenyített 30
 — -nikkelpor rendszer 254
 — — vezetőképessége 253
 poli(tetraciano-etilén) 240
 poli(tetrafluor-etilén) dielektromos spektruma 193
 — diszperziós tartományai 112
 — elektrét depolarizációja 197
 — -korom rendszer 254
 — kristályossága 192
 — lassú polarizációja 98
 — lassú polarizációja sugárzás hatására 28
 — oxidációja 265
 — relaxációs sajátfrekvenciáinak hőmérsékletfüggése 193
 — sugárzásos degradációja 262, 266
 — sugárzással indukált állandó polarizációja 197
 — szerkezete 192
 poli(tetraklór-fenil-tioéter) 240
 poli(trifluor-klór-etilén) besugárzáskor képződött szabad gyökei 259
 — dielektromos spektruma 195
 — diszperziós tartományai 112, 194
 — egyenáramú vezetőképessége 196
 — elektromos előkezelése 196
 — relaxációs sajátfrekvenciáinak hőmérsékletfüggése 195
 poli(vinil-acetál)-ok belső lágyító hatása 212
 — dielektromos spektruma 212
 — szerkezete 211
 poli(vinil-acetát) Cole-Cole-diagramja 90, 93
 — dipólus relaxációs időeloszlása 95
 — diszperziós tartományai 209
 — egyenáramú vezetőképessége 211
 — -ezüstpor rendszer 254
 — ferroelektromos szerkezete 211
 — relaxációs sajátfrekvenciáinak hőmérsékletfüggése 210
 — szerkezete 210
 polivinilalkohol hidrogénkötései 210
 — szerkezete 209
 poli(vinil-antracén) 240
 poli(vinil-benzoát) diszperziós tartományai 209
 poli(vinil-benzol) pirolízis-termékei 233
 poli(vinil-bromid) pirolízis-termékei 233
 poli(vinil-butirát) diszperziós tartományai 209
 polivinilének 242
 polivinilészterek diszperziós tartományai 209
 poliviniléterek 209
 poli(vinilidén-klorid) dielektromos tulajdonságai 190
 — pirolízis-termékei 233
 poli(vinil-karbazol) Dember-effektusa 247
 — — Hall-effektusa 247
 — — komplex vezetőképessége 246
 — — Seebeck-effektusa 246
 — — töltésátadó komplex fotoeffektusa 29
 poli(vinil-klór-acetát) diszperziós tartományai 209
 poli(vinil-klorid) antiferroelektromos szerkezete 186
 — dielektromos spektruma 144, 187
 — diszperziós tartományai 112
 — egyenáramú vezetőképessége 134, 138
 — hőkezeléskor képződött paramágneses centrumok 269
 — lassú dielektromos polarizációja 192
 — lágyítása 189, 190
 — pirolízis-termékei 233
 — relaxációs sajátfrekvenciáinak hőmérsékletfüggése 188
 — -stabilizátor rendszer vezetőképessége 191
 — szerkezete 185
 — sztatikus dielektromos tényezőjének hőmérsékletfüggése 186
 — termikus degradációja 270, 271
 — termikus degradációjának vizsgálata váltóáramú vezetőképesség méréssel 271
 — termikus igénybevétele 192
 — vezetőképessége 191
 — vezetőképességének stabilitása 271
 poli(vinil-klór-propionát) diszperziós tartományai 209
 poli(vinil-naftalin) 249
 poli(4-vinil-piridin)-jód komplex 240
 poli(vinil-2-vinil-piridin)-jód komplex 240
 polixantén 240
 ponttöltés által keltett polarizáció 125
 porminta ekvivalens hálózata 145
 porminták mérése 145
 Q-mérés 148

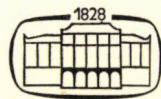
- relaxációs idő, dipólusoké 88
 — — eloszlás 89
 — — eloszlás meghatározása 94
 — — hőmérsékletfüggése 93
 — — számítása Cole-Cole-diagramból 92
 — — töltéshordozóké 45
 rendezettség műanyagokban 33
 rezonanciamódszer dielektromos tényező mérésére 146
 Rouse-elmélet 116
 rubikonjugáció 36, 48
- Saran pirolízis-termékei 233
 Seebeck-effektus 24
 — -tényező 24
 sugárzásos degradáció 262
 sugárzással indukált vezetés 26, 76
 — — vezetés hőmérsékletfüggése 82
 — — vezetőképesség mérése 174
 sugárzással ohmikussá tett elektródok 82
 szabadelektron-modell 38
 szabad gyökök átalakulása 265
 — — eltűnési kinetikája műanyagokban 259
 — — koncentrációjának mérése 164
 — — reakciója elektronokkal 27, 78
 szabadterefogat-elmélet 113
 szabad töltéshordozók polarizációja 124
 szabad úthossz, töltéshordozóké 45
 sztírol-divinil-benzol és sztírol-trivinil-benzol kopolimerek pirolízis-termékei 233
 szupravezetés műanyagokban 30, 31
- takticitás hatása a dielektromos spektrumra 206
 térhálós polietilén 184
 termikus átütés 68
 tértöltéssel korlátozott vezetés 58, 64
 tetraciano-etilén alapú félvezető polimerrek 235
 — — -fém rendszerek vezetése 245
- tetraszalicil-ferrocén alapú komplex polimerek 246
 töltésátadó komplex polimerek 246
 — — vegyületek optikai spektruma 74
 — — vegyületek paramágnessége 73
 — — vegyületek vezetése 70
 töltéshordozók emissziója elektródokból 58
 — koncentrációja 46
 — koncentrációjának meghatározása 167
 — mozgékonyága 46
 — reakciója szabad gyökökkel 78
 töltésugrások vezetése 53
 töltőanyag hatása a dielektromos tulajdonságokra 252
 tranziens tértöltéssel korlátozott áramok 64
 trifenil-ammonium-polijodid 240
- üvegesedési hőmérséklet 112
- váltakozó áramú vezetőképesség 18, 19
 vezetőképesség, általános kifejezése 46
 — feszültségfüggése 17
 — frekvenciafüggése 57
 — hőmérsékletfüggése 15, 47
 — irreverzibilis hőmérsékletfüggése 138
 — nagyságrendek 13
 — nyomásfüggése 25
- N-vinil-szukcinimid sugárzással indukált vezetőképessége 175
- Voigt-modell 108
- Wheatstone-híd 132
 Williams—Landel—Ferry-egyenlet 111
- zajfeszültség 20
 zajspektrum 20
 zajsűrűség 20
 Zener-törvény 65
 Zimm-elmélet 118
- Yamafuji—Ishida-elmélet 121, 124

Erdey-Grúz Tibor

ELEKTRODFOLYAMATOK
KINETIKÁJA

A könyv a fizikai kémia, ill. az elektrokémia gyorsan fejlődő, s elméleti, valamint gyakorlati vonatkozásban egyik legfontosabb ágazatának: az elektródfolyamatok mechanizmusának és sebességének problematikájával foglalkozik. Szerzője, aki az elektródfolyamatok modern elméletének egyik megalapozója, részletesen tárgyalja az elektródokon végbe menő folyamatok általános elméletének kialakulását, fejlődését és jelenlegi helyzetét. Behatóan foglalkozik a hidrogén, valamint az oxigén elektrolitikus fejlődésével és oldódásával, az elektrolitikus fémleválás és -oldódás kérdéseivel, a félvezető elektródokkal, továbbá a felületi rétegek képződésének mechanizmusával, ami a korrózió elleni védelem vonatkozásában is jelentős.

Kb. 450 oldal — Kötve kb.
80,— Ft



AKADÉMIAI KIADÓ
BUDAPEST

