الصفات الكهربائية للبوليمرات

اعداد
المهندس / هەژار عثمان بايز

فهرست

المقدمه:- ٢
الصفات الكهربائية للبوليمرات ٣
العوامل المؤثرة في فقد العزل الكهربائي ٦
المصدر ١٤

المقدمه:-

البوليمرات النشطة كهربائيًا أو البوليمرات الفعالة كهربيًا هي بوليمرات تُظهر تغييرًا في الحجم أو الشكل عند تحفيزها بواسطة مجال كهربائي. التطبيقات الأكثر شيوعًا لهذا النوع من المواد هي المشغلات الميكانيكية والحساسات. من الخصائص المميزة للبوليمرات النشطة كهربائيًا أنها مهما خضعت لقوة سحق كبيرة فستحافظ على قوى كبيرة وتصمد لفترات طويلة.

تُصنع غالبية المشغلات الميكانيكية القديمة من مواد خزفية بيزوكهربائية (كهروانضغاطية). هذه المواد قادرة على الصمود أمام القوى الكبيرة، ولن تؤدي هذه القوى إلا إلى تشويه جزء مئوي بسيط منها. ثبت في أواخر التسعينيات أن بعض البوليمرات النشطة كهربائيًا يمكنها تحمل إجهاد يصل إلى (٣٨٠%)، وهو أكبر بكثير من قدرة تحمل أي مشغل ميكانيكي مصنوع من السيراميك. أحد أكثر تطبيقات البوليمرات النشطة كهربائيًا شيوعًا هو مجال الروبوتات في فرع تنمية العضلات الاصطناعية، ولذلك غالبًا ما يشار إلى البوليمر النشط كهربائيًا بالعضلة الصناعية.

الصفات الكهربائية للبوليمرات

يكتسب استخدام البوليمرات في حقل الهندسة كعوازل dielectrics اهمية متزايدة يوما بعد يوم.ويعتمد اختيار العازل البوليمري لكل حالة من الحالات على شدة عزله وصفاته الفيزيائية المختلفة على مدى واسع من الدرجات الحرارية وتردد المجالات الكهربائية .

وتصنف المواد استنادا الى موصليتها الكهربائية النوعية (σ) الى :

١. عوازل كهربائية σ = ١٠-٢٢ – ١٠-١٢ اوم-١ .سم-١
٢. اشباه الموصلات σ = ١٠-١٢ - ١٠-٣ اوم-١. سم-١
٣. موصلات σ > ١٠-٣ اوم-١ .سم-١
٤. موصلات فائقة σ ~ ١٠٢٠ اوم-١ .سم-١

وتمتلك الجزيئات الكبيرة ذات التراكيب الخاصة صفات اشباه الموصلات .اما معظم البوليمرات التجارية فتعد كعوازل . وبرغم التوصيلية الرديئة للبوليمرات فانها يمكن ان تتحول بسهولة الى اجسام مشحونة بشحنات مستقرة .

١- الصفات الكهربائية للعوازل :

من الصفات المهمة التي يعتمد عليها اختيار العوازل الكهربائيه ما ياتي :

١. التوصيلية conductivity : ومعكوسها المقاومة resistivity وتعتمد هذه الصفة على وجود الشحنات الحرة (الكترونات او ايونات) وحركتها ويحتوي العازل الكهربائي عادة على عدد قليل من هذخ الشحنات الحرة لذا يكون توصيله الكهربائي ضعيفا وتزداد التوصيلية مع زيادة الحرارة نتيجة لزيادة حركة الشحنات الحرة .
٢. القوة الكهربائية للعازل : تزداد موصلية العازل الكهربائي مع زيادة شدة المجال الكهربائي .وبعد تجاوز فرق جهد معين بين الاقطاب تؤدي اية زيادة في التوصيلية الى زيادة حادة في التيار المار مما يسبب انهيار العزل ,حيث يفقد العازل صفاته المميزة ويتحول الى موصل .وتعد شدة المجال الكهربائي الذي يؤدي الى انهيار العزل كمقياس للقوة الكهربائية له.

٣- السماحية permittivity: وكانت تسمى سابقا ثابت العزل الكهربائي dielectric constant, وتعرف بانها نسبة السعة لمتسعة كهربائية مملوءة بالمادة الى نفس المتسعة في الفراغ المطلق عند تردد مجال كهربائي معين.

٤- فقدان العزل الكهربائيdielectric loss :هو ذلك الجزء من طاقة المجال الكهربائي التي تتبدد كحرارة خلال العازل الكهربائي

٥- الاستقطاب polarizability : هو ظهور عزم كهربائي معين (μ) في وحدة حجم من العازل عندما يوضع في مجال كهربائي(E) ,وتساوي قيمته مجموع عزوم جميع ثنائيات الاقطاب الموجودة في وحدة الحجم المعنية:

$$\mu 1 = \alpha Et$$

حيث ان α تمثل الاستقطابية للذرة او الجزيء وتدل القيم العالية لها على احتياج المادة لطاقة عالية للاستقطاب .

٢- تصرف العوازل في الحقل الكهربائي المتناوب:

اذا وضعت مادة عازلة في حقل كهربائي فان جزيئاتها الثنائية الاقطاب تحاول ان تتجه باتجاه الحقل المسلط ولكن اتجاهاتها تكون بطريقة عشوائية أي من خلال التنافذ او القفزات وينشا عزم التوجيه بصورة بطيئة ,ويعتمد الزمن اللازم لنشوئه على درجة الحرارة , ومع زيادتها تزداد حركة الجزيئات وبالتالي فان عملية ترتيبها باتجاه المجال الكهربائي تكون اسرع . ومن ناحية اخرى تؤدي زيادة الحركة الحرارية لثنائيات الاقطاب الى اضطراب الترتيب مما يؤدي بالنتيجة الى تناقص في عزم التوجيه مع الحرارة.

واذا كان المجال الكهربائي الخارجي متغيرا فان عزم التوجيه يعتمد على النسبة بين تردد المجال (w) وزمن توجيه الجزيئات (زمن الاسترخاء t) ويتغير زمن الاسترخاء لوغارتميا مع الحرارة .فاذا كانت حرارة النموذج واطئة (زمن الاسترخاء واطيء) او فترة تسليط المجال قصيرة جدا (wعاليه) أي ان wt >> ١ فان عزم التوجيه في هذه الحالة لا يمتلك الوقت الكافي للظهور ويتصرف العازل الكهربائي كعازل غير قطبي . اما في الدرجات الحرارية العالية والترددات الواطئة ,أي عندما تكون قيمة wt << ١ فان عزم التوجيه يبرز بوضوح .

اما في الحالة التي تكون فيها قيمة wt ≈ ١ فهناك ازاحة للطور phase shift بين الفولطية المسلطة في لحضه معينه وعزم التوجيه , وبتعبير ادق متجه الازاحة الكهربائية الناتج عن تخلف العزم عن الفولتية المسلطة وتكون هذه الازاحة للطور نتيجة لتبدد قسم من الطاقة كحرارة . وقد اصطلح على تمييز ازاحة الطور ب(δ) وتدعى النسبة بين الطاقة المفقودة الى الطاقة الخارجية بمعامل الفقد (ظل δ dissipation factor) وتمثل رياضيا كنسبة ين السماحيه الافتراضية Є" الى السماحيه الحقيقية Є' للعازل الكهربائي أي:

$$\text{Tan} = Є"/Є'$$

ويعطي فقدان العزل الكهربائي بالقيمة القصوى لظل(tan δ max) .

٣- الصفات الكهربائية للبوليمرات

ا-التوصيل الكهربائي للبوليمرات

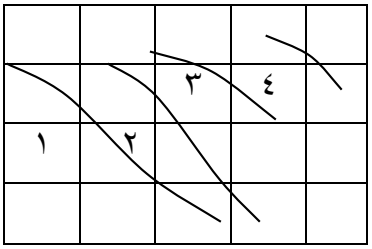
يعتمد التوصيل الكهربائي للبوليمرات على وجود الايونات الحرة غير المرتبطه كيميائيا مع الجزيءات الكبيرة . ولا تشارك هذه الجزيئات حقيقة في عملية نقل الشحنات الكهربائية لذا فان توصيلية البوليمرات تعتمد بدرجة كبيرة على وجود الشوائب ذات الاوزان الجزيئية الواطئه التي يمكنها ان تكون مصدرا للايونات واما الترميب الكيميائي للبوليمر فهو ذو تاثير محدود على حركة الايونات . وتزداد التوصيلية بزيادة الحرارة وحسب العلاقة الاتية :

$$X = A\, e^{-W/RT}$$

حيث ان x =التوصيلية ,A= ثابت يعتمد على معكوس الحرارة T

R= ثابت الغاز العام, Λu =طاقة التنشيط.

وفي الدرجات الحرارية الاعلى من درجة حرارة الانتقال الزجاجي تزداد حركة الايونات نتيجة للحركة النسبية العالية لسلاسل البوليمر مما يؤدي الى توصيلية عالية كما يلاحظ في الشكل



٢,٤ ٢,٦ ٢,٨ ٣,٠ ٣,٢ ٣,٤

$١/T.10^3$

الشكل علاقة الحرارة بمقاومة بعض البوليمرات ١ – بولي خلات الفاينيل
ب- بولي بيوتايرين الفاينيل ٣- بولي ميتاكريلات المثيل ٤- بولي ستايرين.

٢- انهيار العزل الكهربائي في البوليمرات

لقد وجد بالتجربة ان البوليمرات التي لاتحتوي على شوائب قطبية تمتلك قوة عزل كهربائية عالية . وفي درجة حرارة الغرفة فان الفولتية التي تسبب انهيار العزل الكهربائي تكون بحدود $١٠^{٦}$- $١٠^{٧}$ فولت/سم . وتقل قيمة فولتية انهيار العزل الى حد كبير اذا وجدت بعض الرطوبة او فقاعات الهواء التي تتاين عند وقوعها في حقل كهربائي قوي .

٣-السماحية وفقدان العزل الكهربائي في البوليمرات :

عند وضع بوليمر يحتوي على مجاميع قطبية في مجال كهربائي فان مقاطعه و وحداته الحركية الاصغر حجما كالمجاميع القطبية تتجه بشكل يعطي قيمة محددة لثابت العزل الكهربائي ونتيجة لهذا فهناك مصدران لفقدان العزل الكهربائي الاول: ينشا بسبب توجيه المقاطع الحاملة للمجاميع القطبية ويسمى فقدان العزل المقطعي segmental- dielectric loss وينشا في الضروف التي تكون فيها حركة المقاطع البوليمرية ممكنة ,أي في الحالة المرنة (فوق درجة حرارة الانتقال الزجاجي) اما النوع الثاني : فيسمى بفقدان العزل للمجاميع group- dielectric loss وينشا عن حركة المجاميع القطبية نفسها . ويمكن ان يلاحظ هذا النوع من فقدان العزل حتى في الدرجات الحرارية الاقل من درجة حرارة الانتقال الزجاجي .

وعند وجود مجاميع قطبية في البوليمر قابلة للتوجيه بطريقة مستقلة احداها عن الاخرى في مجال كهربائي معين ,يلاحظ نوعان من فقدان العزل للمجاميع مثال ذلك .يعطي بولي(بيتا-كلورواثيل ميتاكريلات) ثلاثة انواع من فقدان العزل ,الاول هو المقطعي والثاني والثالث يعودان لفقدان عزل المجاميع وينتجان عن وجود مجموعتي c=o وc=cl المختلفتين:

-CH2-C.CH3-

O=C-O-CH2-CH٢CL

ويلاحظ من الجدول (١) بعض قيم فقدان العزل الكهربائي لبعض البوليمرات ويبدو واضحا ان القيم الواطئة لفقدان العزل تعود للبوليمرات غير القطبية مثل بولي اثيلين وبولي ستايرين والتي تعد كعوازل كهربائية جيدة ويمكن استعمالها في الترددات الكهربائية العالية .

جدول (١) قيم فقدان العزل الكهربائي (tanδ max) (المقطعي والمجاميع) لبعض الوليمرات القطبية و اللاقطبية عند تردد $١٠^{٣}$ دورة/ثانية .

البوليمر	فقدان العزل المقطعي	فقدان العزل للمجاميع
بولي ستايرين	٣×١٠^{-٤}	-
بولي اثيلين	٣×١٠^{-٤}	-
بولي كاربازول الفاينيل	١×١٠^{-٤}	-
بولي خلات الفاينيل	٣×١٠^{-١}	٢×١٠^{-٣}
بولي ميثاكريلات المثيل	٣×١٠^{-٢}	٧×١٠^{-٢}

بولي اكريلات المثيل	١×١٠^{-١}	٣×١٠^{-٢}
بولي-بارا-كلوروستايرين	٥×١٠^{-١}	-
بولي-بيتا-كلورواثيل اكريلات	٩×١٠^{-٢}	٤×١٠^{-٢}
بولي-بيتا-كلورواثيل ميثاكريلات	٧×١٠^{-٢}	٣×١٠^{-٢},١×١٠^{-٢}

العوامل المؤثرة في فقد العزل الكهربائي

١- **تاثير التركيب الكيميائي على قد العزل الكهربائي**

يعتمد فقد العزل(خاصة المقطعي منه) على التركيب الكيميائي والقوى الجزيئية وكذلك حركة الوحدات والمجاميع . وكلما كبرت قيمة القوى الجزيئية البينية قلت تباعا حركة الوحدات المتكررة وازدادت معها درجة الحرارة التي يظهر عندها فقد البعزل الكهربائي ويؤدي ابدال المجاميع غير القطبية باخرى قطبية الى زيادة القوى الجزيئية .كما يؤدي ادخال مجاميع هيدروكاربونية كفروع جانبية في البوليمر الى الاقلال من قيمة هذه القوى .

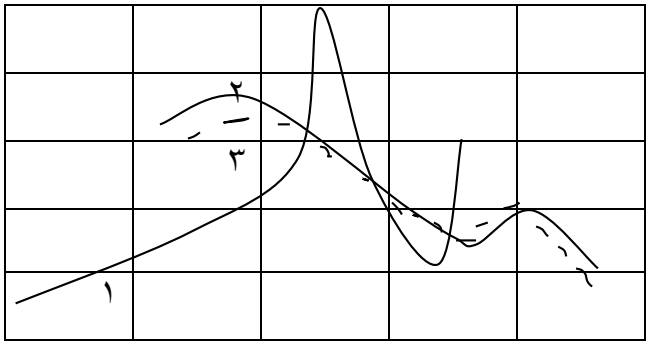
وقد تمت دراسة تاثير حجم الجزء الالكيلي (الهيدروكاربوني) في قيمة معامل الفقد (ظل δ)لبعض المجاميع مثل بولي ميثاكريلات الالكيل,بولي اكريلات الالكيل ,بولي-الفا-كلورواكريلات الالكيل. وقد تبين ان زيادة طول الجزء الالكيلي يؤدي الى ازاحة قيم ظل δ_{max} نحو قيم درجات حرارية اوطأ.

٢- **تاثير الانتظام الفراغي في فقد العزل الكهربائي**

ا وجود نسبة معينه من الانتظام الايزوتطتيكي او السنديوتكتيكي في البوليمر يمتلك تاثيرا جوهريا في حركة المقاطع والمجاميع على صفت العزل الكهربائي للبوليمر ويلاحظ في الشكل (٢) العلاقة بين درجة الحرارة وظل δ لنماذج ذات انتظام فراغي مختلف من بولي ميثاكريلات المثيل ويبدو واضحا ان منحنيات البوليمر السنديوتكتيكي تتطابق غالبا مع منحنيات البوليمر العشوائي على مدى واسع من الدرجات الحرارية . وكذلك يلاحظ بان منطقة فقد العزل المقطعي في النموذج السنديوتكتيكي قد زحفت نحو درجات حرارية عالية مما يدل على صعوبة حركة المقاطع وارتفاع قيمة درجة حرارة الانتقال الزجاجي .

وتختلف طبيعة العلاقة المذكورة في حالة النموذج الايزوتكتيكي .فبينما يلاحظ في حالة البوليمر العشوائي وجود منطقة عرضية لفقد ثنائي القطب للمجاميع حيث تكون قيمة ظلδ_{max} اكبر من ضعف قيمة فقد ثنائي القطب المقطعي , نجد في النموذج الايزوتكتيكي تشكيلا مختلفا وحادا لظل δ لكلا النوعين من الفقد . وكما هي الحال بالنسبة لكثير من بوليمرات الفاينيل فان القيمة القصوى لظل δ لبولي ميثاكريلات المثيل الايزوتكتيكي تكون اكبر بكثير بالنسبة لفقد ثنائي القطب المقطعي عما تكون عليه في حالة ثنائي القطب للمجاميع كما يمكن تحديد حجم قطع سلسلة البوليمر المذكور كميا من طبيعة العلاقة بين درجة الحرارة وظل δ.

شكل (٢)



درجة الحرارة م

شكل (٢) علاقة معامل الفقد بدرجة الحرارة لبولي ميثاكريلات المثيل عند تردد ٢٠ دورة/ثانية ١ ايزوتكتيكي ٢ سنديوتكتيكي ٣عشوائي

٣- تاثير الحرارة :

ان دراسة علاقة التردد بالحرارة لمعامل الفقد للعوازل الكهربائية يمكننا تعيين زمن الاسترخاء لعزم التوجيه للبوليمر في الحالتين المرنة والزجاجية .ويمكن ملاحضة ذلك بوضوح في البوليمرات القطبية الموضوعة في حقل كهربائي متناوب . فاذا كانت الترددات واطئه والنموذج في درجة حرارية اعلى من درجة الانتقال الزجاجي فان ثنائيات الاقطاب تتردد(تتجه)في ذلك الطور . اما في الترددات العالية وتحت درجة الانتقال الزجاجي فان هذه الحالة لا تستمر بالظهور . ويعتمد تصرف البوليمر القطبي في الحقل المتناوب على وضع ثنائيا الاقطاب فيما اذا كانت ضمن السلسلة البوليمريه او في المجاميع الجانبية ففي حالة بولي اوكسي مثيلين -(CH2-O)- فان ثنائي القطب يقع ضمن السلسلة ويتاح لمثل هذا الوضع ان ينظم نفسه عندما يمتلك الحركة الكافية , أي في الدرجات الاعلى من درجة النتقال الزجاجي في الحالة المرنة . من ناحية اخرى ففي جزيئات مثل بولي ايثرات الفاينيل –(CH2-CH.OR)-
تكون ثنائيات الاقطاب ضمن المجموعة الطرفية ويمكن ان تنظم ننفسها اما من خلال حركة المقاطع او حركة المجاميع الجانبية . وعلى هذا سوف نلاحظ منطقتان للتشتت (فقد العزل) في هذه الحالة ففي الترددات الواطئة تعود الى الفقدان المقطعي ,اما في الترددات العالية فتعود الى المجاميع الجانبية . واذا اجريت التجربة في درجة اقل من درجة الانتقال الزجاجي فاننا سوف نلاحظ التاثير الثاني العائد لفقدان عزل المجاميع فقط .

٥-الاقتفاء : Tracking

يعرف الاقتفاء بانه التيار المتسرب المار خلال سطح المادة العازلة في حالتها النظيفة الجافة ويظهر نتيجة لوجود الدقائق المشحونة المكونة من الشوائب الموصلة . وبما ان مقاومة السطح اقل من المقاومة النوعية للمادة ويصعب قياسها لذا فان مقاومة التفريغ تقاس تحت ضروف قياسية . وتستخدم لهذا الغرض شوائب قياسية مثل محاليل ملحية مضافة الى كواشف معينة . وييستخدم محلول الفحص هذا بتقطيرهه بصورة متجانسة بين الاقطاب عند فرق جهد قياسي ومفصولا بمسافة قياسية على سطح نموذج الفحص. ويعد عدد القطرات المضافة قبل ضهور التفريغ مقياسا لمقاومة التفريغ . وفي البدء يكون السطح ملوثا بالشوائب الموصلة وعندما يصبح التلوث كافيا تظهر شرارة يمكن ان تحدث تفكك او كربنة لسطح العازل وعندها يظهر اثر الاقتفاء .

ولا يظهر تاثير الاقتفاء في المادة التي لا تتكربن تحت هذه الظروف مثال ذلك تولد عملية القدح الى فض البلمرة وتوليد المونومر من البوليمر ثم يؤدي تبخر جزيئات المونومر الى منع الاملاح الملوثة من الترسيب . ويظهر القدح (الشرارة) بين الفجوات الموجودة في الرقائق الموصلة كما في حالة البرسبكس (بولي ميثاكريلات المثيل) ويظهر نفس التاثير عند تكون مركبات التفكك المتطايرة تحت تاثير القد او القوس الكهربائي كما في حالة البولي اثيلين او البولي اميدات . من ناحية اخرى فان البوليمرات التي لا تكون نواتج تكسيرية متطايرة مثل (بولي N – فاينيل كاربازول) تكون لها مقاومة تفريغ ضعيفة بالرغم من صفات العزل الجيدة لها .

٦-الشحن الالكتروستاتي Electrostatic Charging

تتكون الشحنات الالكتروستاتية (الكهربائية ثابتة) نتيجة لزيادة في الالكترونات على السطح المعزول (غير المؤرض) وتظهر مثل هذه الشحنات اثناء احتكاك وتماس هذه السطوح مع الهواء المتاين او مع محتويات محيطهما . وتعد المواد المشحونة الكتروستاتيا اذا كانت موصليتها النوعية اقل من ١٠$^{-٨}$ اوم $^{-١}$ سم$^{-١}$ في رطوبة هواء نسبية اقل من ٧٠ % .

وعند مسح مادتين بلاستيكيتين ببعضهما او معدن بمادة بلاستيكية تنشأ مستويات مختلفة من الشحنات تعتمد على طبيعة المواد المستعملة وزمن المسح مثال ذلك عند مسح قطعة من بولي اوكس اثيلين وقطعة من نايلون ٦ مرة واحدة تنتج شحنة مقدارها ٣٦٠ فولت /سم وتولد ١٠ مسحات ١٤٠٠ فولت /سم ويمكن ان تصل الشحنة الى ٣٠٠٠ فولت / سم للمسحات الاكثر من ذلك . وعندما يمسح بوليمر ABS المغذى بمضاد للشحنات Anti static agent بقطعة من بولي اكريلونتريل فان اقصى قيمة تصلها الشحنة هي ١٢٠ فولت / سم واذا مسح مع قطعة من نايلون ٦ تكون قيمة الشحنة -١٧٠ فولت / سم .

ان سبب هذا التصرف هو انتقال الشحنات الكهربائية الى سطح المادة العازلة حيث تكتسب شحنات موجبة او سالبة . ومع هذا فان الشحنات لا تكون موزعة بصورة متجانسة " ويمكن عندها كجزر من الشحنات الموجبة الموجودة في بحر من الشحنات السالبة وبالعكس . وتعتمد اشارة الشحنة الكلية على موقع المادة الماسحة في سلسلة كهرباء الاحتكاك triboelectric series للمواد غير الفلزية كما يلاحظ في جدول ٢.

ونظرا لتوصيلية السطح الرديئة لمعظم المواد البوليميرية فان الشحنات المتكونة عليها تتسرب منها ببطء . ويختلف نصف عمر التسرب باختلاف الشحنات (موجبة او سالبة) واختلاف المواد كما يلاحظ في الجدول ٣ . وتعد انصاف الاعمار الطويلة نسبيا غير مستحبة في الصناعة وفي الاستخدام المنزلي كما في حالة تجمع الغبار على الحاجيات المنزلية المصنوعة من المواد البلاستيكية .

جدول ٢- سلسلة كهرباء الاحتكاك لبعض البوليمرات والمواد اللافلزية .

البوليمر	كثافة الشحنة ١٠$^{-٦}$ كولومب / غم
راتنج اليلامين	- ١٤,٧٠
راتنج الفينول	- ١٣,٩٠
الكرافيت	- ٩,١٣
راتنج الايبوكسي	- ٢,١٣
السلكون	- ٠,١٨
بولي ستايرين	+ ٠,٣٧
بولي رباعي فلورو اثيلين	+ ٣,٤١
بولي ثلاثي فلورو كلورو اثيلين	+ ٨,٢٢

جدول ٣- نصف العمر الزمني للشحنات المستقرة على بعض المواد العازلة

المادة	نصف العمر الزمني (ثانية)

	شحنات موجبة	شحنات سالبة
السلوفان	٠,٣٠	٠,٣٠
الصوف	٢,٥٠	١,٥٥
القطن	٣,٦٠	٤,٨٠
الالياف الاكريلية	٦٧٠,٠٠	٦٩٠,٠٠
نايلون ٦٦	٩٤٠,٠٠	٧٢٠,٠٠
بولي كحول الفاينيل	٨٥٠٠,٠٠	٣٨٠٠,٠٠

ويمكن منع تاثير الشحن الالكتروستاتي بطرق مختلفة منها :

١- تأريض الشحنات عن طريق معادلتها بالهواء المشحون كما يتبع في صناعة النسيج او بأكساء الانابيب المطاطية او البلاستيكية برقائق معدنية كما يستخدم في محطات الغاز .

٢- باضافة مضادات الشحنات داخليا او خارجيا للعازل مثال ذلك : اذا اضيف اسود الكاربون بنسبة ٣٠ % الى (اثيلين- كلوريد الفاينلدين) فان البوليمر يبقى محتفظا بصفاته الاستخدامية لكن توصيله النوعي يزداد لغاية ١٠-٢ اوم-١ سم-١ مما يجعله مضادا للشحنات المستقرة . ويمكن الاستفادة من المواد التي تتاثر بالرطوبة الجوية لاستخدامها على السطوح الخارجية للعوازل كمفرغات للشحنات . وبعكس الاضافة الداخلية فان النوع الخارجي من المعالجة لا يؤدي الى التاثير في التوصيلية النوعية لكنه قد يغير المقاومة السطحية . كما ان المعالجة الخارجية لا تكون دائمية ويتطلب اعادتها من وقت لاخر.

٣- يمكن تقليل الشحنات المستقرة بتقليل احتكاك المادة وذلك باضافة المزلقات او بتغطيتها بغشاء رقيق من التفلون .

وبالمقابل فان الشحنات المستقرة قد تكون ذات فائدة تجارية في بعض المجالات كما في حالة اصباغ الرش ورص الغزول ، اثناء عملية النسيج ، للحصول على سطوح متماسكة وناعمة .

٦- **الالكتريتات Electrets** : الالكتريتات عبارة عن اجسام عازلة يمكن استبقاءها مشحونة لفترة من الزمن بعد تسليط مجال كهربائي عليها . وتتكون الالكتريتات من البوليمرات ذات التوصيلية الواطئة مثل بولي ستايرين ، بولي ميثاكريلات المثيل ، بولي بروبلين وغيرها . وهناك طريقتان لتصنيع الالكتريتات . في الطريقة الاولى يسخن البوليمر الى درجات حرارية اعلى من درجة انتقاله الزجاجي ثم يسلط عليه حقل كهربائي (بحدود ٢٥KV/سم) ثم يسمح للبوليمر بالتصلب والتحول الى الحالة الزجاجية تحت تاثير الحقل الكهربائي . وتعد الدرجات الحرارية المثلى لمثل هذه العملية بحدود ٣٧ درجة اعلى من درجة حرارة الانتقال الزجاجي . اما في الطريقة الثانية فيترك البوليمر ليتصلب زجاجيا بعد اسالته تحت ضغط معين . وتستخدم في هذه الطريقة درجات حرارية تصل الى ٥٧ درجة مئوية فوق درجة الانتقال الزجاجي . وعندما يزال الحقل الكهربائي فان الاجسام تصبحمشحونة بشحنة موجبة في احد الاتجاهات وسالبة في الاتجاه الاخر . ويتلاشى الفرق بين الشحنتين ببطء وخلال مدة قد تمتد الى عدة اشهر .

٨- اشباه الموصلات العضوية organic semiconductors

لتمييزها عن المواد العضويه الاعتيادية التي تعد بطبيعتها عوازل نموذجية فان اشباه الموصلات العضوية مثل الفحم وبعض المركبات ناقلات الشحنة تمتلك توصيلية تقارب موصلية الفلزات (~١٠٢ – ١٠٤ اوم-١.سم-١)وبجانب هذا فان عديدا من اشباه الموصلات العضوية مثل الفحومات ,البوليمرات,المعقدات,ناقلات الشحنة , تعطي اشارة ضعيفة لطيف الرنين الالكتروني البرمي ESR وذلك لان التركيب الكيميائي لجزيئاتها لايسمح بتصنيفها كجذور حرة اعتيادية وتعتمد شدة الاشارة على تركيز الالكترونات غير المزدوجة .

١-التوصيل الالكتروني:

تعتمد الوصيلية الالكترونية (σ)للمادة على عدد حاملات الشحنة (N) لكل وحدة حجم (V) وكذلك على شحنتها (e) وحركتها (μ) حسب المعادلة الاتية :

$$\sigma = (N / V)\, e\mu = (N / V)\, e\mu . \exp(-E^*/RT)$$

ويزداد تركيز الالكترونات بزيادة درجة الحرارة .ونظرا لان قيمة طاقة التنشيط E* موجبة فان التوصيلية الالكترونية لاشباه الموصلات تزداد مع زيادة الحرارة وبالمقابل فان توصيلية الفلزات تقل مع الحرارة .

وتشخص الصفات الالكترونية لاشاه الموصلات البوليمرية عادة من خلال توصيلتها او طاقة تنشيط التوصيلية او تركيز الجذور الحرة او القوة الدافعة الكهروحرارية thermal e.m.f وبما ان البوليمرات تكون غالبا بشكل مسحوق زجاجي فيمكن كبسها بشكل اقراص . وتستخدم اقطلب فلزية متصلة بسطوح القرص لاجل قياس توصيليته . ويجب ان تكون الاقراص خالية من اية شوائب او رطوبة او اية عوامل تؤثر في القياس .

ولاجل تعيين القوة الدافعة الكهروحرارية يوضع النوذج بين صفيحتين مختلفتي الحرارة . ويطلق على فرق الجهد الناتج عن فرق حراري مقداره درجة مؤوية واحدة معامل سيبك See beck Coefficient .

٢-تاثير التركيب الجزيئي:

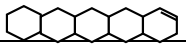
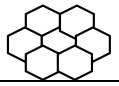
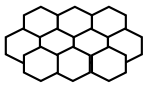
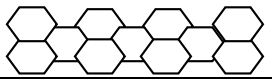
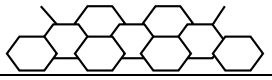
بصورة عامة تعد اشباه الموصلات العضوية ذات مميزات مشتركة من ناحية التركيب الكيميائي . وتحتوي جزيئات هذه المواد على عدد كبير من اواصر c=c المقترنة ببعضها conjugated systems وكما هو معروف فان الكترونات (π) لهذه الانظمة لا تكون مرتبطة بذرة كاربون معينة ولكنها تتحرك كمظلة فوق الجزيء ككل وكذلك لا يمكن عد الكترونات (π) في المركبات الاروماتية المكثفة مرتبطة بمركز ثابت بل تتحرك كمجموعة الكترونات في المستوى الدائري الذي يغطي جميع ذرات الكاربون في الحلقة ويمكن تشبيه حركة الالكترونات هذه بتيار كهربائي دائري يمر خلال الحلقات المكثفة مسببا تاثرية مغناطيسية لاباس بها في الاتجاه العمودي على مستوى الحلقة .

وقد وجد ان طاقة تنشيط التوصيل E* لاشباه الموصلات ذات الوزن الجزيئي الصغير تقل في الغالب مع زيادة اواصر (π) في الجزيء. ويؤدي اشباع الاواصر المزدوجة الى تقليل كبير في الصفات الكهربائية مثال ذلك : تكون موصلية الفايولانثرين اعلى بكثير من الفايولانثرين المهدرج .وتزداد التوصيلية مع ازدياد الاقتران في حلقات النظام مثال ذلك: في مجموعة مركبات الكورونين والاوفالين والكرافيت كما يلاحظ في جدول (٤) وفي الانظمة ذات الحجم الحلقي المتساوي تزداد الموصلية مع كثافة انتشار الكترونات (π) كما يلاحظ عند مقارنة الفايولانثرين مع الفايولانثرون .

ولا يمكن فصل الانتقال الالكتروني الضمني (ضمن الجزيء الواحد) عن بين الجزيئي بدقة مثال ذلك اذا كانت السلاسل الجزيئية بحالة عالية من الترتيب فان التوصيلية تكون عالية كما في حالة البولي استيلين المتبلور حيث تكون توصيليته اربعة اضعاف غير المتبلور منه. ويتعزز التوصيل الكهربائي للبوليمرات غير المتبلورة بالتشابك الجزيئي مثال ذلك : يكون بولي بارافنلين المحضر من تفاعل ثنائي كلوروبنزين مع الصوديوم بشكل بوليمر خطي ذا توصيلية نوعية واطئة (١٠-١١اوم$^{-١}$.سم$^{-١}$) وذلك لان السلاسل موجودة بمستوى واحد وبالمقابل تؤدي بلمرة البنزين باستخدام عوامل فريدل-كرافت لنشوء بولي فنيلات متفرعة او متشابكة ذات توصيلية نوعية عالية (~٠,١ اوم$^{-١}$.سم$^{-١}$) وتنشأ توصيليات نوعية تقارب ٥ اوم$^{-١}$.سم$^{-١}$ لنواتج تحويل سداسي كلوروبنزين مع الصوديوم حيث تنشأ انظمة متشابكة محتوية على اواصر مزدوجة مقترنة . كما تنشأ تراكيب مشابهة للكرافيت عند التحلل الحراري او اكسدة بولي ثنائي فنيل بنزين حيث تصل التوصيلية النوعية لحوالي ١٠٠ اوم$^{-١}$. سم$^{-١}$

جدول (٤) التوصيلية النوعية لبعض البوليمرات والمواد ذات الاوزان الجزيئية الصغيرة

المادة	درجة الحراة (م٠)		

الاسم	التركيب الكيميائي		التوصيلية النوعية (اوم$^{-1}$.سم$^{-1}$)	طاقة التنشيط (الكترون فولت)
سللوز (جاف)	-	٢٥	$١٠^{-١٨}$	
جيلاتين	-	١٣٠	٢×١٠^{-١٤}	٣,١
نفثالين		٢٥	$١٠^{-١٩}$	٣,٧
بنتاسين		٢٥	٣×١٠^{-١٤}	١,٥
كورنين		١٥	٦×١٦^{-١٨}	٠,٨٥
نوفالين		١٥	٤×١٠^{-١٦}	٠,٥٥
كرافيت		٢٥	$١٠^{٥}$	٠,٠٢٥
فايولانثرين		١٥	٥×١٠^{-١٥}	٠,٤٣
فايولانثرون		١٥	٤×١٠^{-١١}	٠,٣٩
بولي مثلين	-(CH_2)-	٢٥	$١٠^{-١٧}>$	
بولي فاينلين	-(CH_2)-	٢٥	$١٠^{-٨}>$	
بولي فنلين	-(- -)-	٢٥	$١٠^{-١١}$	٠,٩٤
بولي كاربازين	-(N=CR)-	٢٥	$١٠^{-٥}$	٠,٢
بولي ازوسلفين	-(N=S)-	٢٥	٨~	٠,٢

ان البوليمرات المتشابكة المنتجة بهذه الطريقة ليست سهلة التحضير كما يبدو للوهلة الاولى . وفي هذا المجال فان المعقدات ناقلات الشحنة في البوليمرات المانحة او المتقبلة تبدواكثر جدوى . مثال ذلك :يمتلك معقد البولي ٢-فاينيل بيردين مع اليود توصيلية نوعية بحدود $١٠^{-٣}$ اوم$^{-1}$سم$^{-1}$.ويستعمل ككاثود في بطاريات الليثيوم . وتمتلك هذه البطارية الجافة كثافة خزن عالية مقارنة باحسن البطاريات الرصاصية ويكون عمره الزمني بحدود عشر سنوات .
وتظهر بعض ايونات الجذور الحرة توصيليات مشابهة كما يلاحظ في انظمة البوليمرات المشتركة لفاينيل بيردين مع رباعي سيانو- بارا-كوينو ثنائي ميثان . وعلى العكس من اشباه الموصلات البوليمرية المتشابكة ,فان الانظمة الاخيرة يمكن اذابتها في المذيبات الملائمة ثم تحول الى رقائق ,لكنها تتفكك ببطء في الهواء وبذا تفقد توصيليتها تدريجيا.

٣-الية التوصيل في اشباه الموصلات :
اقترح العديد من الافكار لتفسير الية نقل التيار في اشباه الموصلات منها :

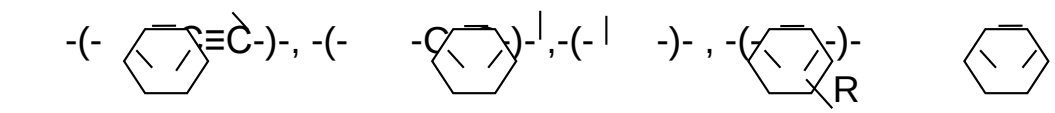
١- **نظرية الحزم** Band theory: يشير تحليل ميكانيك الكم لحركة الالكترونات التابعة لمجموعة من الايونات المنتظمة في نسق بلوري معين بانها تمتلك مستوى معين ومحدد من مستويات (حزم) الطاقة المسموحة تفصل بينها مسافات معينة يطلق عليها حزم الطاقة الممنوعة .ويوجد داخل كل حزمة طاقة مسموحة مستويات مختلفة تندرج بانتظام وتصلح هذه النظرية في حالة المواد المتبلورة .
٢- **تاثير النفق** Tunnel effect: وهي من اليات انتقال التيار التي تحدث في المواد ذات النسق البلوري الجزيئي وهي تستند الى تاثير النفق في ميكانيك الكم الذي يتضمن اختراق الالكترونات لحواجز الطاقة . وتكون هذه الالية محتملة في حالة وجود طبقات حجز بين جزيئية كثيرة وشديدة الرقة .

٣- **الية القفز** Hopping mechanism: وهي النظرية الاكثر احتمالا في حالة اشباه الموصلات .وتفترض هذه الالية ان التيار ينتقل بقفزات تنشيط لحوامل التيار من منطقة ما في النظام المقترن الى منطقة اخرى قافزا فوق حواجز العوازل الكهربائية المتكونة نتيجة وجود المناطق غير المنتظمة (غير المقترنة) في التركيب وعمليا فان حركة الحوامل داخل النظام المقترن لا يتطلب أي طاقة تنشيط اضافية . ولا يؤدي ازدياي الحرارة الى تغير تركيز الحامل ولكنه يغير من احتمالية القفز . وقد دلت الدراسات النظرية على ان هذه الالية ملائمة جدا للانظمة ذات الحركة الواطئة لحاملات التيار كما هي الحال في اشباه الموصلات .

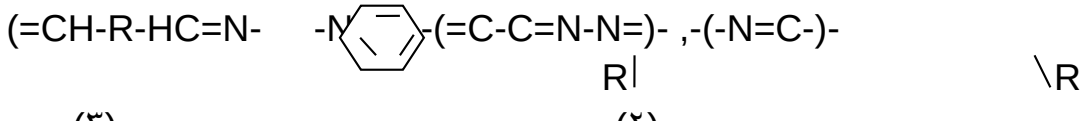
امثلة على البوليمرات ذات الاواصر المقترنة : بدأت البوليمرات ذات الاواصر المقترنة بجذب انتباه العلماء بعد سنة ١٩٥٩ وذلك لصفاتها المهمة . فضلا عن موصليتها الجيدة فقد وجد انها تمتلك ثباتا حراريا جيدا وفعالية كهروضوئية وصفات تحفيزية وتاثيرا مانعا للتحلل الحراري وغيرها . وقد امكن تحضير العديد من هذه البوليمرات منها:

١- البوليمرات ذات الاواصر المقترنة غير الحلقية : مثل بولي فاينيلنيات polyvinylenes ذات التركيب $[CH=CHR]_n$ حيث ان R تمثل اية مجموعة هيدروكاربونية معوضة .ويدخل ضمن هذه المجموعة ايضا البولي استيلين ذو التركيب $[C = C]_n$.

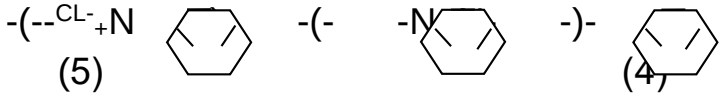
٢- البوليمرات ذات الحلقات الاروماتية في سلسلتها المقترنة : وتشمل البولي فنيلات polyphenylenes ومشتقاتها والمقترنة منها مع اواصر مزدوجة او ثلاثية



٣- البوليمرات ذات الذرات غير المتجانسة في سلسلتها المقترنة : وتشمل البولي نتريلات polynitriles(١) البولي ازينات polyazines(٢) قواعد شيف المبلمرة(٣) بولي ازو بولي فنلينات polyazopolyphenylenes(٤) بوليمرات الاونيوم مثل بواي كلورو بايردنيوم(٥) بوليمرات الاونيوم مثل بولي كلورو بايردنيوم(٥) polychloropyridinium وغيرها العديد من المركبات :



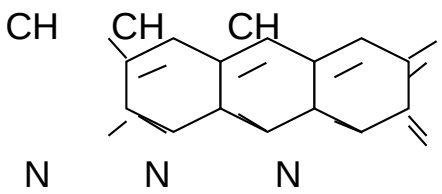
(٣) (٢) (١)



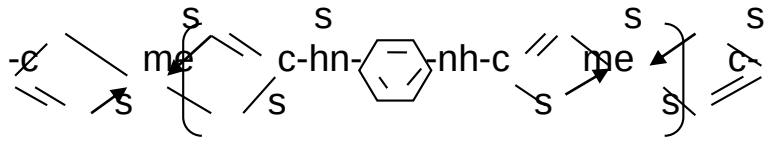
(5) (4)

وتشمل هذه المجموعة بوليمرات ذات تراكيب اكثر تعقيدا وبالاخص البوليمرات ذات الوحدات المتكررة من نوع فثالوسيانينphthalocyanine .بولي رباعي سيانو اثلين polytetraacyano ethylene. وكذلك نواتج التكثيف لمركبات مثل انهدريدات الفثاليكاو البايروملتك pyromellitic مع الفينولات او الكوينونات.

ومن الانظمة المهمة ذات الاواصر المقترنة هي الانظمة المبنية على بوليمرات عضوية ذات صفات شبه موصلة مثل بولي اكريلونتريل المسخن لدرجة عالية ذي التركيب الاتي :



والبوليمرات التي تحتوي على ذرات فلزية في سلالتها المقترنة وكذلك بوليمرات تحتوي على مركبات مخلبية chelatedكالمركب الاتي:



المصدر

ويكبديا، جامعة بابل، الصفات الكهربائية للبوليمرات، ٢٠١٠.