

UNIVERSITAT POLITÈCNICA DE CATALUNYA

*Departament de Física i Enginyeria Nuclear
Grup de Propietats Elèctriques dels Materials Aïllants*

**ESTUDIO DEL EFECTO DE LA
CRISTALIZACIÓN FRÍA Y DEL
ENVEJECIMIENTO FÍSICO EN LAS
RELAJACIONES DE LOS POLÍMEROS
MEDIANTE LA TÉCNICA DE
CORRIENTES ESTIMULADAS
TÉRMICAMENTE**

Autor: Juan Carlos Cañadas Lorenzo

La espectroscopía dieléctrica es una técnica que usualmente es conocida, en su vertiente experimental, a partir de la representación de las variaciones de la permitividad con la frecuencia o la temperatura. Esta metodología tuvo una contribución importante en los trabajos de Debye que permitió interpretar los resultados en términos de los procesos moleculares. En 1965 comenzó una nueva etapa con los trabajos de Bucci y Fieschi, que tomando como base la despolarización térmica de un electrete, interpretaron las curvas corriente-temperatura en términos de la polarización dipolar. Posteriormente en 1972, Van Turnhout extiende los trabajos de Bucci aplicándolos en materiales poliméricos e identifica y valora la carga libre (efectos del atrapamiento y recombinación). Actualmente se ha demostrado que la nueva técnica, conocida con el nombre de Corrientes Estimuladas Térmicamente (TSC), es comparable a la de análisis dieléctrico (DEA) pero cuando en ésta se utilizan frecuencias muy bajas (10^{-5} Hz). De esta manera, vemos que ambas técnicas se complementan si bien es destacable que la alta sensibilidad y poder de resolución de la técnica TSC la perfila como una herramienta muy adecuada para estudiar tanto la dinámica molecular como los fenómenos asociados al transporte de carga.

Los resultados que se analizan en este trabajo proceden fundamentalmente de dos polímeros (PET, PEN) y hemos utilizado esencialmente la técnica TSC centrándonos en el comportamiento de los mecanismos de conducción ligados a las correspondientes relajaciones en función de la cristalización fría y del envejecimiento físico de los materiales.

Los capítulos 1, 2 y 3 describen las características básicas de los polímeros y de los electretes y presentan los fundamentos teóricos de las técnicas que se han utilizado. El capítulo 4 se dedica a exponer el montaje experimental que hemos realizado de los dispositivos utilizados en las medidas. Nuestro trabajo experimental queda condensado en los capítulos 5, 6, 7 y 8 cuyos resultados están basados en diversos trabajos de investigación que se han presentado en diferentes congresos nacionales e internacionales, y que han dado lugar a diversas publicaciones. En el capítulo 5 [1, 2] se comparan los resultados obtenidos a partir de electretes polarizados convencionalmente con los obtenidos por ventanas térmicas. El capítulo 6 [2,3] muestra los efectos que causan la cristalización fría realizada por etapas sobre las relajaciones dieléctricas y de carga libre. El capítulo 7 [4, 5] estudia los efectos del envejecimiento sobre PET amorfo analizado con y sin carga en corona. El capítulo 8 [6] estudia el comportamiento del PET con diferentes grados de cristalinidad y sometido a diferentes tiempos de envejecimiento.

El presente trabajo ha sido realizado en el Laboratorio de Física de Dieléctricos del Departamento de Física e Ingeniería Nuclear de la Universidad Politécnica de Cataluña, bajo la dirección del Dr *J. Belana*, Profesor Titular del citado departamento a quien de modo especial quiero expresar mi agradecimiento. Este trabajo pertenece a la línea de investigación de *Propiedades Eléctricas de los Materiales Aislantes*, habiendo formado parte durante su elaboración del proyecto ARPEGE (Applications and researches on polymers in electrical engineering: correlations between structures and electronic properties), en colaboración con el Departamento de Termodinámica de la Universidad Politécnica de Valencia.

Quiero también agradecer el interés y la colaboración que me han prestado el Dr. R. Díaz y Dr. P. Colomer en la discusión y análisis de los resultados y conclusiones realizados. Asimismo, deseo manifestar mi gratitud a J. A. Diego, J. Ll. Font, J. Sellarès, M. Mudarra y E. Menéndez que con sus conocimientos, paciencia y colaboración han contribuido a la realización de este trabajo.

Agradezco la gentileza que me ha ofrecido Hohn al facilitarme las láminas de PET (Hosta PET ®) procedentes de la empresa Hoechst Ibérica S.A. y por otra parte, le expreso mi más sincero agradecimiento al Dr. A. Tourille por el suministro de PEN (Kaladex) desde el Laboratorio de Electrotécnica (LEM) de la Universidad de Montpellier II.

1. Belana, J., Mudarra, M., Calaf, J., Cañadas, J.C. and Menéndez, E., *IEEE Trans. Electr. Insul.*, 28, (1993), 287.
2. Cañadas, J.C., Diego, J.A., Mudarra, M., Belana, J., Díaz-Calleja, R., Sanchís M.J. and Jaïmes, C., *Polymer*, 40, (1999), 1181.
3. J.C.Cañadas, J.A.Diego, J. Sellarès, M.Mudarra, J.Belana, R.Díaz-Calleja, M.J.Sanchís, , CSC'3. *Study of amorphous and partially crystalline PEN by TSDC, DEA, DMA and DSC* International Conference. Electric Charge and Solids Insulators. Suplemento de: "Le vide; Science, Technique et applications". n° 287 Janvier-Fevrier-Mars (1988).
4. Cañadas, J.C., Diego, J.A., Mudarra, M. and Belana, J., *Polymer*, 39, (1998), 2795.
5. Belana, J., Mudarra, M., Cañadas, J.C., Colomer, P., *J. Mater. Sci.*, 28, (1993), 3805.
6. Diego, J.A., Cañadas, J.C., Mudarra, M., Belana, J., (1998). *Polymer*. Aceptado y en imprenta.

Índice

Indice

1	POLÍMEROS	1
1.1	Introducción	1
1.2	Morfología de los polímeros	2
1.3	Factores que determinan el inicio y la evolución de la cristalinidad	5
1.3.1	Nucleación	5
1.3.2	Crecimiento cristalino	6
1.4	Transición vítrea	9
1.5	Envejecimiento físico	13
1.6	Teoría del volumen libre	14
1.7	Bibliografía	17
2	ELECTRETES	19
2.1	Introducción	19
2.2	Formación y características del electrete	20
2.2.1	Polarización electrónica e iónica	22
2.2.2	Orientación dipolar.	22
2.2.3	Formación de cargas de espacio.	23
2.2.4	Formación de carga superficial.	23
2.3	Bibliografía	24
3	FENOMENOS DE RELAJACIÓN. MODELOS DE ESTIMULACIÓN TÉRMICA	25
3.1	Introducción	25
3.2	Corrientes Estimuladas Térmicamente: TSDC, WP, TSPC	26
3.2.1	Corrientes de Descarga Estimuladas Térmicamente (TSDC)	26
3.2.2	Caso particular de TSDC: Estimulación Térmica por Etapas TSS	30
3.2.3	Ventanas de polarización WP	30
3.2.4	Corrientes de Carga Estimuladas Térmicamente: TSPC	31
3.3	Teorías de la relajación simple no isotérmica. Expresión general de la corriente de descarga para despolarizaciones sin distribuciones de τ_0 y E_a .	32
3.3.1	Relajación simple. Modelo de Debye	32
3.3.2	Expresión general de la corriente. Teoría de Bucci-Fieschi	34
3.3.2.1	Descarga con electrodos no bloqueados	36

3.3.2.2 Descarga con electrodos bloqueados: modelo de Müller y Carga en Corona	42
3.4 Otras teorías dipolares para relajaciones simples sin distribución de τ	46
3.4.1 Modelo de Eyring-Nedetzka	46
3.4.2 Modelo de Williams-Landel-Ferry	47
3.4.3 Modelo empírico alternativo	48
3.5 Teoría de la relajación no isotérmica para despolarizaciones con distribución del factor preexponencial y de la energía de activación	51
3.6 Determinación de los parámetros característicos de relajaciones dieléctricas observadas mediante TSDC	54
3.6.1 Técnica de limpieza de picos	54
3.6.2 Cálculo de la energía de activación y del factor preexponencial	56
3.6.2.1 Método de la pendiente inicial	56
3.6.2.2 Método de las áreas parciales	58
3.6.2.3 Método de diferentes velocidades de calentamiento	61
3.6.3 Ley de compensación	61
3.7 Respuesta dieléctrica en el espacio de frecuencias.	
Análisis Dieléctricos (DEA).	64
3.8 Modelo de Debye y sus correcciones empíricas: Cole-Cole, Fuoss-Kirkwood, Cole-Davison, Havriliak-Negami y Schneider.	68
3.8.1 Modelo de Debye	68
3.8.2 Fórmulas empíricas de Cole-Cole, Fuoss-Kirkwood, Cole-Davison, Havriliak-Negami y Schneider.	70
3.8.3 Cálculo de la energía de activación	74
3.9 Bibliografía	77
4 MONTAJE EXPERIMENTAL	81
4.1 Materiales utilizados: PET, PEN	81
4.1.1 Características del PET	82
4.1.2 Características del PEN	85
4.2 Preparación de las muestras	87
4.3 Técnicas experimentales	87
4.3.1 Calorimetría Diferencial de Barrido (DSC)	88
4.3.2 Corrientes estimuladas térmicamente (TSC)	90
4.3.3 Análisis Dieléctrico (DEA)	93
4.4 Cálculo del grado de cristalinidad	95
4.4.1 Cálculo del grado de cristalinidad mediante medidas de densidad	95
4.4.2 Cálculo del grado de cristalinidad mediante DSC	96

4.5	Determinación teórica de T_g . Valoración de la T_g del PET	99
4.6	Determinación de la temperatura de transición vítrea por DSC	100
4.7	Cálculo de E_a y τ_0 mediante ajuste de curvas.	
	Método Downhill Simplex	102
4.8	Bibliografía	107
5	ANÁLISIS DE RELAJACIONES DIELECTRICAS POR ESPECTROSCOPIA TSDC	109
5.1	Introducción	109
5.2	Caracterización de las relajaciones α y ρ del PET-a	110
5.3	Caracterización de las relajaciones β^* , α y ρ del PEN-a	117
5.4	Características de las relajaciones α y ρ en diversos polímeros	126
5.5	Bibliografía	130
6	CRISTALIZACIÓN FRÍA MEDIANTE TSS	133
6.1	Introducción	133
6.2	Caracterización de PET y de PEN semicristalinos por DSC	134
6.3	Evolución de las relajaciones del PET obtenidas mediante TSS	138
6.3.1	Comportamiento de las relajaciones α y ρ correspondientes a las corrientes de descarga	138
6.3.2	Difracción de rayos X	141
6.1.3	Dependencia de X_c con la temperatura T_m correspondiente al pico ρ	143
6.4	Evolución de las relajaciones del PEN obtenidas mediante TSS	150
6.5	Estudio comparativo de los materiales PET y PEN parcialmente cristalinos mediante análisis dieléctrico (DEA)	154
6.6	Bibliografía	164
7	EFFECTOS DEL ENVEJECIMIENTO FISICO EN PET-A	167
7.1	Estudio del envejecimiento físico de PET-a mediante técnicas de estimulación térmica	167
7.2	Efecto del envejecimiento físico sobre la transición vítrea. Medidas de Calorimetría Diferencial de Barrido (DSC)	169
7.3	Envejecimiento en el PET-a y posterior carga en cortocircuito. Curvas TSDC.	173
7.4	Estudio del envejecimiento del PET-a mediante carga en corona.	174
7.5	Estudio del envejecimiento en PET-a mediante la técnica TSPC	179

7.6	Envejecimiento Físico-Eléctrico	183
7.7	Correlación del Envej. Físico del PET con otro polímero amorfo: PMMA	185
7.8	Bibliografía	188
8	EFFECTOS DE ENVEJECIMIENTO FISICO EN PET SEMICRISTALINO	191
8.1	Introducción al envejecimiento físico de material cristalino	191
8.2	Resultados y discusión por calorimetría	194
8.3	Resultados y discusión por TSDC	198
8.4	Resultados y discusión por TSPC	207
8.5	Bibliografía	214
9	CONCLUSIONES	217