

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

Capítulo 3

3 FENOMENOS DE RELAJACIÓN. MODELOS DE ESTIMULACIÓN TÉRMICA

3.1 Introducción

En los procesos de polarización de tipo iónico y electrónico el desplazamiento de las cargas bajo la acción del campo eléctrico es prácticamente instantáneo. Este hecho provoca situaciones de polarización inducida incluso bajo la acción de campos eléctricos que varíen rápidamente con el tiempo. Estos procesos de polarización electrónica e iónica son conocidos como *procesos de resonancia* en los cuales los electrones o iones absorben energía cuando la excitación del campo eléctrico de una determinada frecuencia entra en resonancia con la vibración de las cargas eléctricas.

Por otro lado, los procesos de polarización y despolarización en los dipolos no son instantáneos. La orientación de los dipolos bajo la acción de un campo eléctrico externo aplicado es una de las mayores contribuciones a la polarizabilidad de un gran número de materiales como por ejemplo, los polímeros. Al someter a los polímeros a la acción de un campo eléctrico se necesita un tiempo de adaptación para que los dipolos, partiendo de su posición inicial lleguen a su posición de equilibrio final. Este último comportamiento dinámico se conoce con el nombre de *proceso de relajación*.

Los polímeros inicialmente tienen una densidad baja de empaquetamiento dipolar siendo por esto posible la rotación de algunos grupos o radicales polares de las cadenas moleculares. La acción de un campo eléctrico altera la situación de equilibrio de la cadena molecular y se originan movimientos generales de la cadena principal debido a la orientación de tramos grandes de la cadena, o bien movimientos de tipo local debidos a tramos pequeños o grupos laterales. Estos procesos de polarización se complican considerablemente en polímeros de carácter semicristalino, ya que existe una

distribución de empaquetamiento dipolar distinta según se encuentren los dipolos en la fase amorfa interlamelar o entre esferulitas.

A diferencia de los mecanismos de polarización electrónica y atómica, la orientación de los grupos polares así como el atrapamiento de cargas libres en el volumen del material depende fuertemente de la temperatura. Por esta razón, si realizamos barridos de temperatura será posible obtener espectros dieléctricos propios del material y parámetros propios de la situación particular en la que se encuentre, como por ejemplo: el grado de cristalinidad; el envejecimiento; etc.

Los dos métodos que se han utilizado para el desarrollo de este trabajo y que se describen en los siguientes apartados son las Corrientes Estimuladas Térmicamente (TSC) [1-7] y el Análisis Dieléctrico (DEA) [8-11] también conocido como Pérdidas Dieléctricas (DL).

3.2 Corrientes Estimuladas Térmicamente: TSDC, WP, TSPC

3.2.1 Corrientes de Descarga Estimuladas Térmicamente (TSDC)

La formación de un electrete a partir de un material dieléctrico ocasiona, debido a la polarización, una modificación en la posición de los distintos tipos de cargas, originando un desequilibrio eléctrico en el material. Retirado el campo polarizador las cargas tienden a recuperar el equilibrio perdido, proceso que se realiza isotérmicamente en un tiempo largo. Es posible conseguir que la descarga se desarrolle en un tiempo breve teniendo en cuenta que los mecanismos son activados térmicamente y un calentamiento progresivo de la muestra acelera el reequilibrio de los mecanismos congelados. Durante el calentamiento, que se realiza con velocidad controlada, se coloca el electrete entre dos placas conductoras y en cortocircuito con un amperímetro se obtiene así una corriente que puede estar formada por diversos picos que constituyen el espectro térmico del material, e informan de los diferentes parámetros propios de cada relajación: energía de activación, tiempo de relajación, etc.

El sentido de la corriente de descarga depende del mecanismo desactivado, si es heteropolar, es inversa a la correspondiente corriente de carga pero si el mecanismo es homopolar tiene el mismo sentido. Experimentalmente, como se muestra en la Fig. 3.2.1, cuando el electrete se forma con los electrodos no bloqueados (circuito cerrado),

la corriente que se genera es debida a la heterocarga, mientras que si el electrete se forma con inyección de carga superficial (circuito abierto), la corriente que resulta presenta los efectos de la heterocarga y de la homocarga.

Los termogramas que surgen de estos procesos muestran diferentes picos que se caracterizan por tener amplitudes y tamaños variables. Estos espectros no son válidos para comparar curvas de un material con las de otro, ya que cada termograma es específico del material. Cada pico está relacionado con movimientos a escala molecular y su comportamiento permite estudiar la propia estructura molecular del compuesto.

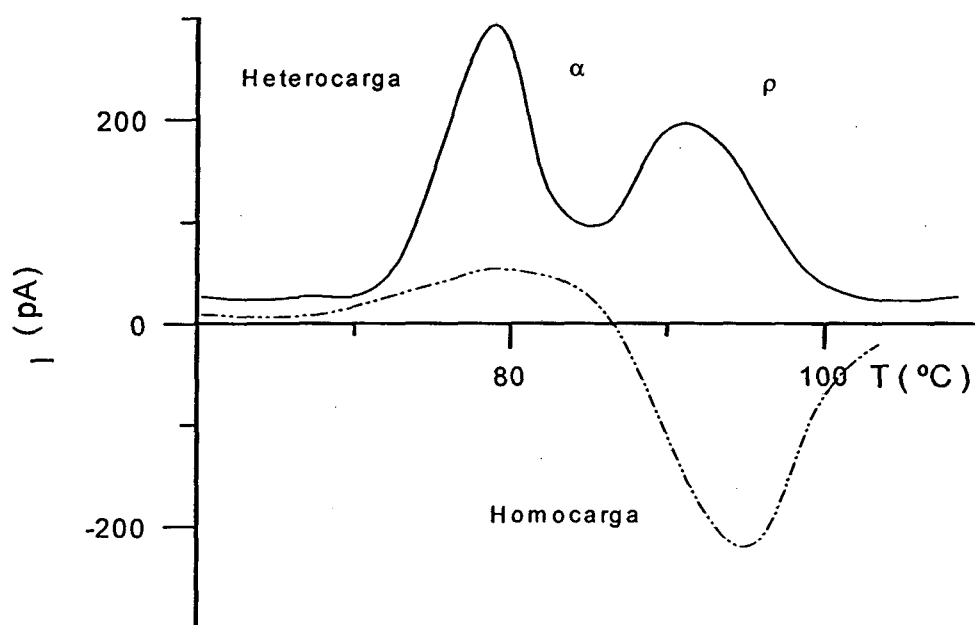


Fig. 3.2.1— Descarga de un film de PET-a metalizado por ambas caras (sin boquete de aire)
 Descarga de un film de PET-a metalizado por una cara (con boquete de aire)

En los polímeros la temperatura de transición vítrea va asociada al pico denominado α que es debido a movimientos de la cadena principal del polímero. Por debajo de esta temperatura se encuentra otras relajaciones, como β y γ que están relacionadas con los movimientos de los grupos laterales y son muy influenciadas por las condiciones físicas en las que se encuentre el polímero, como por ejemplo la humedad. Todos estos picos que son característicos de mecanismos polares, también se obtienen por otras técnicas [12,13], como la de pérdidas dieléctricas [9]. A temperaturas más altas ($T > T_g$),

3. Fenómenos de relajación

mediante la estimulación térmica, se observa la relajación ρ . Este pico no captado por otras técnicas fue analizado por Van Turnhout [3] demostrando que no es de carácter dipolar sino que esta relacionado con la carga libre del polímero.

Relajaciones dipolares y de carga libre

Al polarizar un dieléctrico, el campo se aplica a una determinada temperatura de polarización (T_p) y al enfriar con campo, éste activa todos los mecanismos que corresponden a temperaturas que están alejadas de la T_p . Durante la estimulación térmica se comunica energía al material lo que progresivamente permite recuperar el equilibrio de los portadores activados durante el proceso de carga. En los polímeros los picos salen anchos, debido a que existe una superposición de efectos ocasionados por las distintas masas de las cadenas moleculares ligadas a los dipolos o a la longitud de las mismas, por lo que se relajan con distintos tiempos y se interpreta que la relajación tratada presenta una distribución de tiempos de relajación.

Los dipolos, durante la estimulación térmica, son los primeros en desorientarse ya que necesitan una energía baja (0.1-2 eV). Si existen diferentes grupos polares con energías de activación distintas se desorientan primero los de E_a menor y a temperaturas más elevadas lo hacen los que necesitan más energía para conseguir el equilibrio, en tal caso el termograma puede presentar diferentes picos asociados cada uno a un grupo determinado.

Los dipolos son muy efectivos durante la descarga, pues contribuyen a la corriente en una proporción total: cada dipolo origina una carga imagen que contribuye a la intensidad de corriente registrada.

Las cargas libres desplazadas de su situación de equilibrio quedan localizadas en centros de atrapamiento con tendencia a recuperar su estado inicial. Su movimiento es producido por la existencia de fuerzas generadas por sus propios campos locales o por las fuerzas de difusión que tienden a eliminar los gradientes de concentración.

Las cargas libres pueden, durante el calentamiento, adquirir la suficiente energía para ser liberadas de las trampas locales. Una vez liberadas estas cargas pueden volver a ser atrapadas o neutralizadas por la recombinación con otras, que principalmente son generadas térmicamente y proceden de la disociación de moléculas neutras responsables

de la conducción óhmica del material, o también, en el caso de electrodos no bloqueados, recombinarse con sus imágenes en los electrodos.

La recombinación de las cargas libres con sus imágenes ocasiona que la contribución a la corriente de descarga termoestimulada no sea completa ya que en los electrodos disminuye la proporción de carga que pueda escapar y provocar la corriente que se registra.

La eficacia de la contribución de las cargas libres a la corriente registrada durante la descarga depende considerablemente de las características bloqueantes de los electrodos. En el caso de cortocircuitar el dieléctrico con los dos electrodos en contacto perfecto con cada cara del polímero, el campo interno medio es nulo y las cargas depositadas en exceso no darán lugar a una corriente de conducción óhmica apreciable por el amperímetro. Sin embargo, mediante un bloqueo que se realiza con la separación de uno de los electrodos, el sistema queda bloqueado por el aire y el campo interno medio es ahora distinto de cero, originándose así una corriente debida a la caída de carga ocasionada por conducción óhmica, difusión y deriva.

La existencia de un boquete de aire entre los electrodos y la muestra da lugar durante la polarización a la formación de una distribución superficial de carga sobre la muestra. Esta homocarga atrapada se libera por conducción óhmica contribuyendo así a la corriente de descarga del material pero con igual signo que la corriente de carga.

Como resumen sobre las diferentes aportaciones a las corrientes TSDC, se puede mencionar el diferente rendimiento a la contribución de la corriente de descarga que generan los distintos mecanismos. En particular, la reorientación dipolar propia de polímeros polares tiene un rendimiento del 100%. Por otro lado, las corrientes de difusión ocasionadas por el exceso de carga que se manifiesta en todos los polímeros disponen de una eficiencia del 25 al 50% en homoelectretes y del 50 al 100% en heteroelectretes, observándose así la influencia del uso de electrodos bloqueados. Por último, la heterogeneidad que existe en polímeros parcialmente cristalinos da lugar al efecto Maxwell-Wagner [14] cuyo rendimiento puede ser desde nulo hasta total (0-100%).

3.2.2 Caso particular de TSDC: Estimulación Térmica por Etapas TSS

El estudio de las relajaciones α y ρ obtenidas mediante las corrientes de estimulación permite analizar los posibles cambios estructurales en la morfología del material, entre estos cambios estructurales se encuentra el grado de cristalinidad. El paso del material de un estado amorfo a un estado cristalino supone una restricción de movimiento en las cadenas originando una progresiva disminución de la intensidad máxima del pico en función del aumento de X_c .

El análisis de la cristalización fría del material se puede efectuar mediante la aplicación de un método derivado de la técnica TSDC y que se denomina *Estimulación Térmica por Etapas* (TSS) [15-18]. Esta técnica consiste en proceder a cargar y descargar de forma cíclica al compuesto, siendo la única deferencia entre una etapa y la siguiente la temperatura final alcanzada. Este sucesivo incremento de la temperatura final por encima de la transición vítrea ocasiona un incremento dinámico de la cristalinidad presente en el material. De esta forma se puede analizar la evolución de las relajaciones según la cristalización hasta obtener picos propios del material cristalino y poder comparar los resultados con otras técnicas como la de pérdidas dieléctricas.

3.2.3 Ventanas de polarización WP

Como ya hemos comentado anteriormente la técnica de corrientes de descarga permite analizar las diferencias de los distintos mecanismos de conducción asociados a los polímeros. Para este análisis, de forma clásica, se solían utilizar electretes convencionales, es decir, formados con el campo aplicado tanto durante la fase isotérmica como durante el enfriamiento, sin embargo, la formación de electretes mediante *ventanas de polarización WP* [6, 10, 19-31] permite caracterizar de forma más simple las corrientes de descarga. Esta técnica requiere calentar la muestra a una temperatura de polarización, (T_p), a la cual se aplica un campo eléctrico durante un intervalo de tiempo; entonces la muestra se enfría, pero la aplicación del campo polarizador continúa sólo durante un corto intervalo de temperaturas ΔT por debajo de la temperatura de polarización ($0\text{ }^\circ\text{C} \leq \Delta T < 2\text{ }^\circ\text{C}$). En ese momento se deja de aplicar el campo, pero la muestra sigue pudiéndose enfriar a una temperatura más baja.

Al polarizar la muestra en un intervalo de temperatura muy restringido, se activan cargas con distribuciones de tiempos de relajación τ muy limitados. De esta manera, los espectros térmicos obtenidos por WP se ajustan muy bien a las ecuaciones que corresponden a un modelo simple y es así la forma más adecuada de realizar estudios sobre mecanismos seleccionados, dipolares o de carga, asociados a la más simple o menor distribución de τ posible. Por otra parte, la anulación de la acción del campo, durante la fase no isotérmica, evita las posibles superposiciones de los mecanismos activados a la temperatura de polarización con alguno que eventualmente pudiera actuar durante el enfriamiento.

3.2.4 Corrientes de Carga Estimuladas Térmicamente: TSPC

Si a temperaturas inferiores a la temperatura de transición vítrea propia del material se dispone de una muestra no polarizada y se procede a calentar en condiciones de cortocircuito, aplicando un campo eléctrico durante el intervalo de calentamiento, se obtiene la *Corriente de Carga Estimulada Térmicamente* [32-35]. En este proceso experimental la polarización del dieléctrico se efectúa de forma dinámica y la corriente de carga es de carácter no isotérmico, como sucede también con la corriente de descarga obtenida mediante TSDC. Si durante el calentamiento, el intervalo de temperaturas del barrido corresponde a zonas características de ciertas relajaciones dipolares o iónicas, las corrientes TSPC dan lugar a picos muy similares a los obtenidos por TSDC, pero evidentemente aparecen con un signo de corriente invertido. Este método, como veremos en el estudio experimental del efecto del envejecimiento en los dieléctricos, da información complementaria sobre las relajaciones analizadas.

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 .

3.3.1 Relajación simple. Modelo de Debye

Las relajaciones dieléctricas o retrasos entre estímulos y respuestas, son procesos en los que las cadenas moleculares habiendo abandonado su estado de equilibrio inicial sufren un retardo, conocido como tiempo de relajación τ , hasta llegar a su posición de equilibrio final.

En el caso de la formación del electrete, el campo eléctrico activa los mecanismos de carga durante la polarización. El tiempo necesario para completar el proceso de carga del material depende de la competencia que surge entre el campo que genera la orientación y los movimientos aleatorios ocasionados por la excitación térmica propia de la temperatura de polarización utilizada. El posterior proceso de relajación consiste en una respuesta de despolarización que es generalmente muy larga.

En los polímeros los procesos de relajación son activados térmicamente: un progresivo calentamiento acelera la descongelación de las cargas activadas tanto las asociadas a la cadena principal de la macromolécula, como las de tipo local, obteniéndose diferentes respuestas según el tipo de carga, que se manifiestan en picos característicos del espectro térmico.

La teoría clásica explica las relajaciones polares basándose en el modelo ideal de Debye [36]. Este modelo establece procesos de relajación simples sin distribuciones en los tiempos de relajación, de tal forma que todos los dipolos pueden orientarse de forma simple, ya que son libres de rotar según la dirección del campo eléctrico con la única oposición de la fricción rotacional debida a la interacción entre las moléculas. El modelo de Debye permite estudiar las variaciones de la constante dieléctrica en función de la frecuencia y de la temperatura, así como la distribución temporal de la polarización del material. En estos estudios el modelo considera siempre una aproximación exponencial de la reorientación dipolar durante su relajación.

A bajas frecuencias la ecuación diferencial que expresa la variación de la polarización de un dieléctrico con el tiempo, es proporcional a la diferencia entre la polarización del equilibrio final y la de ese instante $P(t)$:

$$\frac{dP(t)}{dt} = \frac{P(\infty) - P(t)}{\tau} \quad (3.3.1)$$

en donde τ es el tiempo de relajación dieléctrica y $P(\infty)$ es la polarización de equilibrio. Por integración de la ecuación (3.3.1) se llega a $P(t)$:

$$P(t) = P(\infty)(1 - e^{-t/\tau}) \quad (3.3.2)$$

A partir de esta igualdad se puede afirmar que el valor de la polarización de equilibrio $P(\infty)$ es la polarización que alcanzaría el dieléctrico, bajo la acción del campo eléctrico a la temperatura T durante un periodo de tiempo muy largo. Mediante la ecuación de Langevin [37] se puede valorar el módulo $P(\infty)$ con la siguiente expresión:

$$P(\infty) = \frac{sNp^2 \epsilon_r E_p}{kT_p} \quad (3.3.3)$$

donde N es el número de dipolos por unidad de volumen, p es el módulo del momento dipolar, k es la constante de Boltzmann, $\epsilon_r E_p$ es el campo local interno, E_p es el campo aplicado y s es un factor geométrico que depende de la movilidad dipolar. Si los dipolos disponen de rotación libre su valor es $1/3$.

Una vez que el dieléctrico alcance la polarización de equilibrio, si el campo polarizador se elimina, los dipolos tenderán a volver lentamente a la posición inicial. Se trata de un proceso (despolarización) semejante y en sentido contrario al de polarización. En el modelo de Debye durante la polarización y la despolarización el tiempo de relajación puede ser considerado idéntico, en consecuencia la caída del vector de polarización después de quitar el campo viene dada por:

$$P(t) = P(\infty)e^{-t/\tau} \quad (3.3.4)$$

3.3.2 Expresión general de la corriente. Teoría de Bucci-Fieschi

Si una vez formado el electrete, el film se coloca entre dos placas metálicas cortocircuitadas a través de un electrómetro, es posible registrar la evolución de la corriente, debida a la desorientación dipolar y neutralización de las cargas libres distribuidas en el volumen y sobre la superficie. Una ecuación que exprese todos los mecanismos que intervienen no es fácil de resolver, por esta razón la densidad de corriente del material debe ser tratada para cada caso particular que se estudie.

A continuación, describiremos la densidad de corriente de despolarización de un material. Una vez conocida, se estudiarán los diferentes casos que, siendo los más usuales, son accesibles al cálculo. Este estudio se realizará para electrodos bloqueados por aire y para electrodos no bloqueados (Fig. 3.3.1).

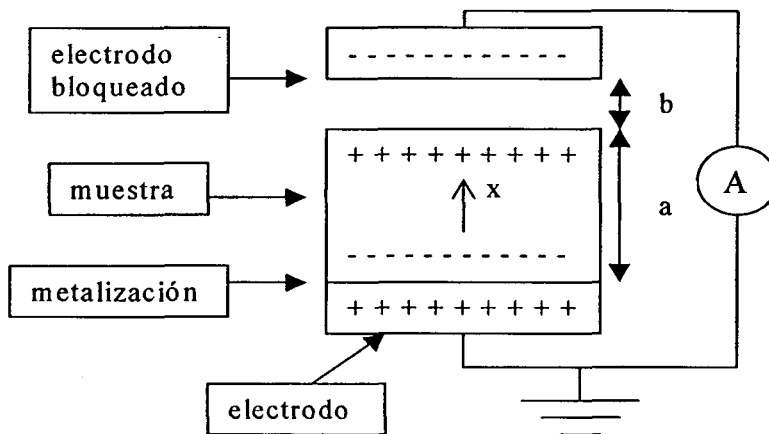


Fig. 3.3.1 Despolarización de un electrete con electrodo bloqueado ($b \neq 0$) o no bloqueado ($b=0$)

Durante la TSDC el electrete está en cortocircuito y la densidad de corriente registrada se puede descomponer en dos partes:

$$J(t) = J_C(x,t) + J_D(x,t) \quad (3.3.4)$$

siendo J_C la densidad de corriente de conducción y J_D la de desplazamiento. La de conducción, está compuesta por la de arrastre $J_a(x,t)$ y la de difusión $J_d(x,t)$:

$$J_a(t) = (\rho(x,t) + \rho_e(T))\mu(T)E = \rho(x,t)^+ \mu(T)^+ E + \rho(x,t)^- \mu(T)^- E + \sigma(T)E; \quad (3.3.5)$$

$$J_d(x,t) = -\delta \frac{\partial \rho}{\partial x} = \delta \frac{\partial \rho^-}{\partial x} - \delta \frac{\partial \rho^+}{\partial x} \quad (3.3.6)$$

donde δ es el coeficiente de difusión, $\rho(x,t)$ es la densidad de carga en exceso depositada en la muestra que da lugar a la corriente de deriva, mientras que $\rho_e(T)$ representa la densidad de carga del material en el equilibrio térmico, siendo esta densidad la responsable de la conductividad óhmica del material: $\sigma(T) = \rho_e(T)\mu(T)$, que depende de la movilidad de las cargas, $\mu(T)$, que es función de la temperatura.

La corriente de desplazamiento se puede expresar a partir de la derivada temporal del vector de desplazamiento eléctrico:

$$J_D(x,t) = \frac{\partial(\epsilon_0 E + P)}{\partial t} \quad (3.3.7)$$

La polarización $P(x,t)$ puede descomponerse en dos componentes, una lenta $P_s(x,t)$ y otra prácticamente instantánea $P_i = \epsilon_0(\epsilon_\infty - 1)E$.

Al sustituir estas polarizaciones en la ecuación (3.3.7) resulta:

$$J_D(x,t) = \frac{\partial(\epsilon_0 \epsilon_\infty E + P_s)}{\partial t} \quad (3.3.8)$$

Sumando las anteriores expresiones de J_D y J_C se obtiene la densidad de corriente que es detectada por el amperímetro externo con el valor:

$$J(t) = \rho(x,t)\mu(T)E + \sigma(T)E - \delta \frac{\partial \rho}{\partial x} + \frac{\partial(\epsilon_0 \epsilon_\infty E + P_s)}{\partial t} \quad (3.3.9)$$

Esta última ecuación de la densidad de corriente, describe de forma general la descarga del electrete. Integrando la anterior ecuación a lo largo del espesor de la muestra y recordando que la corriente total registrada durante la descarga es independiente del espacio x , resulta:

$$J(t) = \frac{1}{a} \int_0^a \left(\rho(x,t)\mu(T)E + \sigma(T)E - \delta \frac{\partial \rho}{\partial x} + \frac{\partial(\epsilon_0 \epsilon_\infty E + P_s)}{\partial t} \right) dx \quad (3.3.10)$$

Para poder describir de forma útil los resultados experimentales analizaremos, mediante la anterior ecuación, dos de los procesos de despolarización típicos, considerando que el tiempo de polarización es lo suficientemente largo para poder suponer que la polarización máxima alcanzada coincide con la polarización de equilibrio $P(\infty)$ de la muestra correspondiente a la temperatura de polarización utilizada.

3.3.2.1 Descarga con electrodos no bloqueados

Para la polarización de dieléctricos sin inyección de carga superficial es necesario que los electrodos se encuentren en contacto directo con el material. Con el fin de conseguir un contacto perfecto se procede a metalizar ambas caras del material mediante un depósito de Al efectuado en el vacío, de esta forma se evita la presencia de aire entre el electrodo y la muestra. Una vez formado el electrete para estudiar los fenómenos de despolarización se procede a cortocircuitar la muestra y como se observa en la Fig. 3.3.1 si el electrodo no está bloqueado entonces la distancia b es nula. En estas condiciones de

cortocircuito la circulación del campo eléctrico se anula $\int_0^a E dx = 0$, así como también la

difusión $\int_0^a \delta \frac{\partial \rho}{\partial x} dx = 0$ que en esta situación no contribuye mucho a la densidad de

corriente por la tendencia a neutralizarse de las cargas en exceso con las imágenes de los electrodos y ser $\rho(a,t) \approx \rho(0,t)$.

De esta forma la expresión de la corriente registrada se reduce a:

$$J(t) = \frac{1}{a} \int_0^a \left(\rho(x,t)\mu(T)E + \frac{\partial P_s}{\partial t} \right) dx \quad (3.3.11)$$

Vamos a analizar en primer lugar la descarga de un material puramente polar; después se considerará exclusivamente el caso de exceso de carga en un material no polar.

Caso polar (distribución uniforme)

Una vez acabada la formación del electrete, utilizando tiempos de polarización altos, el material ha alcanzado la polarización de equilibrio y se puede proceder de manera isotérmica a valorar la corriente de despolarización. En este caso, consideramos que el exceso de carga es nulo. El movimiento dipolar origina que sus imágenes se escapen de los electrodos generándose así una corriente de despolarización. De esta forma la ecuación (3.3.11) se simplifica y se puede expresar de la siguiente manera:

$$J(t) = \frac{\partial P_s}{\partial t} \quad (3.3.12)$$

En la teoría de Bucci-Fieschi [38] se asume el modelo de Debye, tanto para la polarización como para la despolarización de un dieléctrico, por esta razón se puede utilizar el valor de la función $P_s(t)$, resultado del modelo de Debye para relajaciones simples, que viene dado por la ecuación (3.3.4). De esta manera derivando temporalmente $P_s(t)$ y sustituyendo en $J(t)$ se obtiene:

$$J(t) = \frac{P(\infty)}{\tau} \exp\left(\frac{-t}{\tau}\right) \Rightarrow -\frac{dP_s(t)}{dt} = \frac{P(t)}{\tau} \quad (3.3.13)$$

Mediante esta última ecuación se puede valorar la densidad de corriente isotérmica, sin embargo, en las medidas experimentales de las corrientes de despolarización TSDC la muestra es estimulada por el incremento de la temperatura, en consecuencia existe una variación simultánea de la temperatura y el tiempo. En esta situación el tiempo de relajación deja de ser una constante temporal debido a su dependencia con la temperatura. En un modelo con un tiempo de relajación simple se acepta que τ sigue una ley tipo Arrhenius:

$$\tau(T) = \tau_0 \exp\left(\frac{E_a}{kT}\right) \quad (3.3.14)$$

donde E_a es la energía de activación, k la constante de Boltzman y τ_0 es el tiempo de relajación para temperatura infinita, así como $1/\tau_0$ nos representa el factor característico de frecuencia de vibración del material.

3. Fenómenos de relajación

Si se estudia la densidad de corriente TSDC de forma simple con la ecuación de Arrhenius podemos considerar la dependencia temporal de $\tau(T(t))$ y la ecuación (3.3.4) queda de la forma:

$$\dot{P}_s(t) = P(\infty) \exp\left(-\int_0^t \frac{dt}{\tau}\right) \quad (3.3.15)$$

sustituyendo en la ecuación (3.3.13)

$$J(t) = \frac{P(\infty)}{\tau} \exp\left(-\int_0^t \frac{dt}{\tau}\right) \quad (3.3.16)$$

si se expresa τ en función de la temperatura la anterior ecuación se transforma en:

$$J(t) = \frac{P(\infty)}{\tau_0} \exp\left(-\frac{E_a}{kT}\right) \exp\left(-\int_0^t \frac{dt}{\tau_0} \exp\left(-\frac{E_a}{kT}\right)\right) \quad (3.3.17)$$

En nuestras medidas de despolarización, la temperatura varía con el tiempo de forma lineal:

$$T = T_0 + vt \quad (3.3.18)$$

donde T_0 es la temperatura inicial del proceso, v es la velocidad de calentamiento que permanece constante tanto durante el proceso de polarización como en la despolarización.

Mediante esta última expresión, se obtiene la relación:

$$J(t) = \frac{P(\infty)}{\tau_0} \exp\left(-\frac{E_a}{kT}\right) \exp\left(-\frac{1}{v\tau_0} \int_{T_0}^T \exp\left(-\frac{E_a}{kT}\right) dT\right) \quad (3.3.19)$$

En el análisis de las propiedades de la densidad de corriente se observa como la variación de $J(t)$ con la temperatura está determinada por el producto de dos funciones exponenciales cuyo exponente depende de $1/T$. La primera función exponencial domina en el inicio del pico de descarga, mientras que el segundo factor exponencial influye de forma más directa alrededor de la temperatura T_m , correspondiente a la intensidad máxima de despolarización.

Esta influencia de las diferentes funciones exponenciales de $J(t)$ en distintos intervalos de temperatura origina que la curva que representa la expresión de $J(t)$ tenga un aspecto asimétrico. Por esta propiedad Chen [2] introduce un factor de asimetría:

$$a = \frac{T_2 - T_m}{T_2 - T_1} \quad (3.3.20)$$

donde T_2 y T_1 son las temperaturas que delimitan al pico de descarga. En el caso de que el factor a sea inferior a 0.5 entonces el pico característico, de la relajación dipolar analizada, es asimétrico.

Una relación entre la temperatura del máximo, la energía de activación y el factor preexponencial se puede obtener mediante la ecuación $\left. \frac{dJ}{dT} \right|_{T=T_m} = 0$, resolviendo esta ecuación la temperatura a la que aparece el máximo de $J(T)$ cumple:

$$T_m^2 = \frac{E_a}{k} v \tau_0 \exp\left(\frac{E_a}{kT_m}\right) = \frac{vE_a}{k} \tau \Big|_{T=T_m} \quad (3.3.21)$$

en esta ecuación, se aprecia como la posición del máximo es independiente del campo polarizador E_p así como de la temperatura y tiempo de polarización. Por otro lado, la v que aparece junto a los parámetros típicos del fenómeno, es una característica experimental importante para localizar T_m en el espectro. Un aumento de la velocidad de calentamiento provoca el consecuente desplazamiento de T_m hacia temperaturas superiores y, además, varía la resolución de las medidas experimentales.

Caso con carga libre

La distribución de carga espacial debida al exceso de carga, origina en el material una situación de volumen no neutro. Este estado de polarización de carga espacial es mucho más complejo que el fenómeno de polarización dipolar. Una de las dificultades más importantes que se presentan en los análisis de la carga espacial mediante TSDC es que solo un porcentaje de la caída de carga puede ser observada en muestras en cortocircuito.

3. Fenómenos de relajación

Al cargar el material el campo polarizador puede generar cargas y provocar un desplazamiento de las que existen en la muestra, originando la distribución espacial de carga. Este movimiento de cargas, por ejemplo electrones, puede ser interrumpido por el atrapamiento debido a imperfecciones y defectos de la red molecular. Durante el proceso de descarga la excitación térmica provoca que los electrones, inicialmente atrapados, salten a la banda de conducción, desde donde son transportados hacia los electrodos. Parte de estas cargas se recombinan en el camino dando corriente. El bajo rendimiento de la despolarización de la carga libre se debe a que parte del exceso de carga se neutraliza con las imágenes en los electrodos y éstas no pueden escapar, es decir, no dan lugar a corriente.

Si se supone un exceso de carga ($\rho \neq 0$) en un material no polar, la ecuación (3.3.11) resulta:

$$J(t) = \frac{1}{a} \int_0^a (\mu^+(x,t)\rho^+(x,t) + \mu^-(x,t)\rho^-(x,t))E(x,t)dx \quad (3.3.22)$$

con la ecuación de Poisson:

$$\epsilon_\infty \epsilon_0 \frac{\partial E}{\partial x} = \rho^+(x,t) - \rho^-(x,t) \quad (3.3.23)$$

y bajo la hipótesis de una movilidad aproximadamente igual para las cargas positivas y las negativas se obtiene:

$$J(t) = \frac{1}{a} \mu \epsilon_\infty \epsilon_0 [E^2(a,t) - E^2(0,t)] \quad (3.3.24)$$

expresión en la que se observa como la corriente de descarga depende cuadráticamente de los valores límite del campo.

Las soluciones numéricas de la integral (3.3.22) pueden ser encontradas si se conocen las distribuciones espaciales de la densidad de carga. Como ejemplo representativo podemos utilizar una distribución inicial propuesta por Van Turnhout [3]:

$$\begin{aligned} \rho^+(x,t) &= \rho_0^+ \cos\left(\frac{\pi x}{2a}\right); & 0 \leq x \leq a \\ \rho^-(x,t) &= \rho_0^- \sin\left(\frac{\pi x}{2a}\right) \end{aligned} \quad (3.3.25)$$

de esta forma, con la ecuación de Poisson, se puede calcular el campo en el instante t:

$$E(x,t) = E(0,t) + \frac{2d}{\pi \epsilon_{\infty} \epsilon_0} \left[\rho_0^+ \operatorname{sen}\left(\frac{\pi x}{2a}\right) + \rho_0^- \left(\cos\left(\frac{\pi x}{2a}\right) - 1 \right) \right] \quad (3.3.26)$$

de esta igualdad para $x = a$ se obtiene el campo $E(a, t)$ que podemos sustituir en la ecuación (3.3.24), obteniéndose:

$$J(T) = \mu \left[\frac{4d}{\pi^2 \epsilon_{\infty} \epsilon_0} (\rho_0^+ - \rho_0^-)^2 + \frac{4d}{\pi \epsilon_{\infty} \epsilon_0} (\rho_0^+ - \rho_0^-) E(0,t) \right] \quad (3.3.27)$$

Como resultado vemos que la corriente de descarga depende de la carga espacial de la muestra situada en los límites del dieléctrico. De esta forma, como la diferencia entre las cargas límites no es nula también se debe considerar el aporte que ocasiona la corriente de difusión. En el caso particular de una distribución de carga simétrica se obtiene $J=0$.

3.3.2.2 Descarga con electrodos bloqueados: modelo de Müller y Carga en Corona

Electrodos bloqueados con aislantes. Modelo de Müller

El modelo de Müller se planteó con intenciones de obtener soluciones analíticas que permitieran describir el caso particular de distribución uniforme de carga espacial con tiempos de relajación simple. Experimentalmente, Müller sitúa una muestra no polar entre dos láminas no conductoras provocando una polarización de tipo barrera. El sistema así formado es equivalente a dos condensadores, el primero corresponde al conjunto de los dos aislantes y el segundo condensador es la muestra en estudio. De esta manera en el proceso de descarga actúan como si estuvieran en paralelo.

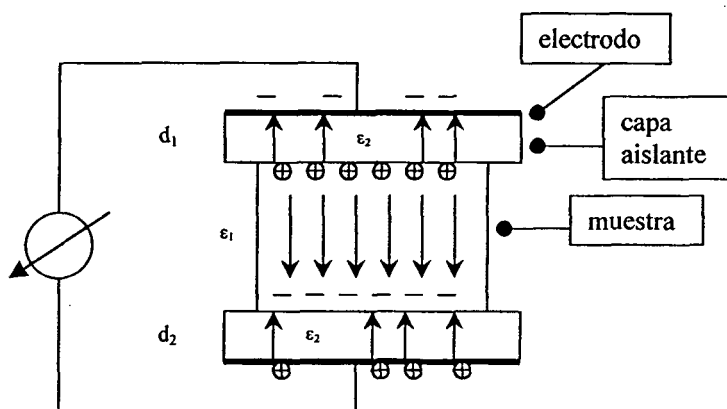


Fig. 3.3.2 Distribución de carga en el modelo de Müller durante la despolarización

Como se observa en la Fig. 3.3.2 durante la descarga existe en la muestra un campo interno homogéneo que inicialmente cumple:

$$E_1 = \frac{P(T_p)}{\epsilon_0 \epsilon_1} \frac{2\epsilon_1 d_2}{\epsilon_2 d_1 + 2\epsilon_1 d_2} \quad (3.3.28)$$

siendo $P(T_p)$ la polarización alcanzada a la temperatura T_p , ϵ_1 y d_1 la permitividad relativa y el espesor de la muestra, ϵ_2 y d_2 son los parámetros característicos de las capas aislantes.

Al cortocircuitar el sistema y comenzar a estimularse térmicamente se originan unos pequeños desplazamientos de carga con tendencia al equilibrio. La corriente de despolarización es causada por la conducción intrínseca debida a la redistribución del exceso de carga. La variación de la polarización con el tiempo puede ser analizada mediante la expresión:

$$J(t) = -\frac{dP(t)}{dt} = \sigma(t)E_1 = \sigma(t) \frac{P(t)}{\varepsilon_0 \varepsilon_1} \frac{2\varepsilon_1 d_2}{\varepsilon_2 d_1 + 2\varepsilon_1 d_2} \quad (3.3.29)$$

donde $\sigma(t)$ es la conductividad del material. Si suponemos que la dependencia de la conductividad con la temperatura es del tipo Arrhenius:

$$\sigma(T) = \sigma_0 \exp\left(-\frac{E_a}{kT}\right) \quad (3.3.30)$$

y la descarga se efectúa con un calentamiento en el que la temperatura no crece linealmente con el tiempo sino que cumple

$$T = \frac{T_0}{1 - qT_0 t} \quad (3.3.31)$$

entonces la corriente de despolarización obtenida es:

$$J(t) = \sigma_0 \frac{P(T_0)}{\varepsilon_0 \varepsilon_1} \frac{2\varepsilon_1 d_2}{\varepsilon_2 d_1 + 2\varepsilon_1 d_2} \exp\left[-\frac{E_a}{kT} - \frac{2\varepsilon_1 d_2}{\varepsilon_2 d_1 + 2\varepsilon_1 d_2} \frac{\sigma_0 k}{qE_a \varepsilon_0 \varepsilon_1} \exp\left(-\frac{E_a}{kT}\right)\right] \quad (3.3.32)$$

Esta ecuación que nos representa un pico asimétrico es similar a la obtenida en la teoría dipolar de electrodos no bloqueados, pero el pico de carga espacial obtenido por TSDC depende considerablemente de las características ε_2 y d_2 de las capas aislantes.

Electrodos bloqueados con aire. Carga en Corona

En este caso, se considera que el electrete está metalizado por una cara y entre la cara no metalizada y el electrodo queda un espacio de aire que permite, mediante la inyección de carga desde el electrodo, la formación de una distribución superficial de carga sobre la muestra [39,40]. El sistema muestra-aire forma un condensador de tipo Maxwell-Wagner, y la condición de cortocircuitos es:

$$\int_0^a E(x,t) dx + E_{ext} b = 0 \quad (3.3.33)$$

En estas condiciones, el campo interno medio de la muestra no es nulo. Su contribución a la densidad de corriente es apreciablemente superior a las de difusión y carga en exceso. Estos términos, por comparación con la corriente de conducción óhmica, son despreciables, así la densidad de corriente $J(t)$ resulta:

$$J(t) = \varepsilon_0 \varepsilon_\infty \frac{\partial E(x,t)}{\partial t} + \frac{\partial P_s(x,t)}{\partial t} + \sigma(T) E(x,t) \quad (3.3.34)$$

Integrando a lo largo del espesor de la muestra y por la continuidad de la corriente en la interfase $J(t) = \varepsilon_0 \frac{\partial E_{ext}(t)}{\partial t}$ queda:

$$J(t) = \frac{1}{a + \varepsilon_\infty b} \left[\int_0^a \sigma(T) E dx + \frac{\partial}{\partial t} \int_0^a P_s dx \right] \quad (3.3.35)$$

En esta expresión, se observa que la corriente es suma de dos contribuciones: la primera, informa de la caída de carga superficial procedente de la inyección directa de los electrodos, la segunda contribución, indica la caída de polarización dipolar.

Un caso simple de inyección es aquel que supone que existe una distribución uniforme de trampas sobre la superficie del material. Si tenemos en cuenta la ecuación de Poisson junto la de continuidad se puede demostrar que la distribución de carga atrapada es:

$$\rho_a = \rho_{a0} \exp\left(-\int_0^t \frac{dt}{\tau_a}\right) \quad (3.3.36)$$

donde τ_a es el tiempo de vida de los electrones libres atrapados con un valor

$$\tau_a = \tau_o \exp\left(\frac{E_a}{kT}\right).$$

A partir de esta distribución de $\rho_a(x, t)$ se puede considerar que la carga atrapada es efectiva hasta una distancia $\delta \ll a$, de esta forma se obtiene la corriente que para un atrapamiento lento es:

$$J(T) = \frac{\mu\delta^2 \rho_{ao}^2 n_o^2}{2\varepsilon_0 \varepsilon_r a} \frac{\tau}{\tau_o} \exp\left[-\frac{E_a}{kT} - \frac{2}{q\tau_o} \int_{\tau_a}^T \exp\left(-\frac{E_a}{kT}\right) dT\right] \quad (3.3.37)$$

El área que abarca la curva es una medida del número total de electrones liberados de las trampas. Esta situación es válida al admitir que los electrones libres no son inmediatamente atrapados al salir de una trampa sino que incluso pueden recombinarse y no ser atrapados nuevamente.

Por otro lado, en el caso de un atrapamiento rápido se considera que los electrones en la banda de conducción están en equilibrio térmico con los atrapados. En este caso el tiempo para establecer el equilibrio térmico es mucho menor que el de relajación, obteniéndose:

$$J(T) = \frac{\mu\delta^2 \rho_{ao}^2 n_o^2}{2\varepsilon_0 \varepsilon_r a} \frac{N_c}{N_t} \exp\left[-\frac{E_a}{kT} - \frac{2}{q\tau N_t} \int_{\tau_a}^T \exp\left(-\frac{E_a}{kT}\right) dT\right] \quad (3.3.38)$$

En estas ecuaciones τ es el tiempo de vida de la carga libre no atrapada, n_o la densidad inicial de carga atrapada, N_c la concentración efectiva de cargas en estados de conducción, N_t la densidad de trampas. Estas ecuaciones nos describen la forma del pico de homocarga que se observa a continuación del pico dipolar y con signo contrario (Fig. 3.2.1).

3.4 Otras teorías dipolares para relajaciones simples sin distribución de τ

3.4.1 Modelo de Eyring-Nedetzka

A través del estudio de las relajaciones dieléctricas en sustancias orgánicas, Eyring-Nedetzka [41] establecen una corriente de despolarización semejante a la de Bucci-Fieschi aunque basada en un tiempo de relajación Kauzmann [42], del tipo:

$$\tau = \frac{\tau_0}{T} \exp\left(\frac{E_a}{kT}\right) \quad (3.4.1)$$

mediante este tiempo de relajación la $J(T)$ se puede proceder a calcular de forma semejante al modelo de Bucci obteniéndose:

$$J(T) = \frac{P(\infty)}{\tau_0 T} \exp\left(-\frac{E_a}{kT}\right) \left[\exp\left(-\frac{1}{v\tau_0} \int_{\tau_a}^{\tau} T \exp\left(-\frac{E_a}{kT}\right) dT\right) \right] \quad (3.4.2)$$

$$P(\infty) = \frac{sNp_{eff}^2 E_i}{kT_p}$$

donde $P(\infty)$ nos representa, como en el modelo de Bucci, la polarización alcanzada cuando la orientación dipolar ya se ha saturado. La expresión de $P(\infty)$ es idéntica a la deducida de la teoría clásica de Debye sus diferencias se dan en el momento dipolar ya que ahora utilizamos el efectivo p_{eff} que se diferencia del normal al considerar las interacciones entre grupos locales. El campo E_i representa el campo interno efectivo para la orientación dipolar. Los factores de temperatura T aparecen tanto en los términos exponenciales (igual que en el modelo de Bucci) como actuando de factor multiplicativo en el interior de la integral y divisorio en el exterior de ella. Esta nueva dependencia con la temperatura es prácticamente despreciable en condiciones normales ($E_a \gg kT$) de tal forma que el factor exponencial no varía sustancialmente la posición del pico obtenido con la τ del tipo Arrhenius.

3.4.2 Modelo de Williams-Landel-Ferry

Van Turnhout al reconsiderar la teoría aplicada a los polímeros propone otra expresión del tiempo de relajación, que se ajusta mejor que la de Arrhenius a relajaciones de como la transición vítrea del polímero. Si las relajaciones debidas a movimientos de grupos laterales del polímero en temperaturas inferiores a T_g siguen un comportamiento de Arrhenius, las que corresponden a movimientos de los grupos laterales en cooperación con la cadena principal se ajustan mejor a la de Williams, Landel, Ferry [43]:

$$\tau = \tau_0 \exp\left(-\frac{C_1(T - T_g)}{C_2 + T + T_g}\right) \quad (3.4.3)$$

donde C_1 y C_2 son constantes universales para polímeros amorfos. Con esta expresión del tiempo de relajación se puede proceder a calcular de nuevo la $J(T)$

$$J(T) = \frac{P(\infty)}{\tau_0} \exp\left(\frac{C_1(T - T_g)}{C_2 + T + T_g}\right) \left[\exp\left(-\frac{1}{v\tau_0} \int_{T_0}^T \exp\left(\frac{C_1(T - T_g)}{C_2 + T + T_g}\right) dT\right) \right] \quad (3.4.4)$$

Comparando las ecuaciones (3.3.19), (3.4.2) correspondientes al modelo de Bucci y de Eyring-Nedetzka con la ecuación (3.4.4) de Van Turnhout se puede observar que la diferencia básica entre ellas es que en esta última ecuación no aparece directamente la energía de activación. De todas formas, esta ecuación puede convertirse en una semejante a la de Bucci si en el tiempo de relajación de WLF se efectúa un cambio de variables que transforman la expresión de τ en otra similar a la fórmula de Arrhenius

$$\tau = \tau'_0 \exp\left(\frac{E_w}{k(T - T_\infty)}\right) \quad (3.4.5)$$

donde $\tau'_0 = \frac{\tau_0}{C_1}$, $E_w = kC_1C_2$ y $T_\infty = T_g - C_2$. Mediante este cambio la corriente $J(T)$

obtenida da lugar a picos con forma y propiedades muy similares al de Bucci. Las diferencias básicas entre estos modelos se presentan en la pendiente inicial y la relajación en el modelo de WLF es infinitamente lenta cuando la temperatura coincide con T_∞ .

3.4.3 Modelo empírico alternativo

Este nuevo modelo que proponemos supone una generalización del tiempo de relajación del tipo Kauzmann y Arrhenius:

$$\tau = \frac{\tau_0}{T^\alpha} \exp\left(\frac{E_a}{kT}\right) \quad (3.4.6)$$

El término preexponencial ya no depende únicamente del tiempo de relajación natural τ_0 sino que también se encuentra en función de un factor de temperatura T^α , donde α representa el grado de interacción de forma local entre los dipolos. Como se ve en la expresión de τ , si $\alpha = 0$ el caso particular que resulta es del tipo Arrhenius, si $\alpha = 1$ el caso particular es del tipo Kauzmann.

Como en los casos anteriores se ha calculado la corriente de despolarización del material $J(T)$ que viene dada por:

$$J(T) = \frac{P(\infty)}{\tau_0} T^\alpha \exp\left(-\frac{E_a}{kT}\right) \left[\exp\left(-\frac{1}{v\tau_0} \int_{T_a}^T T^\alpha \exp\left(-\frac{E_a}{kT}\right) dT\right) \right] \quad (3.4.7)$$

Como ejemplo ilustrativo de comparación entre los diferentes modelos teóricos, podemos observar en las figuras (Fig. 3.4.1), (Fig. 3.4.2) los resultados experimentales de una descarga que corresponde a la relajación dipolar α de una muestra de PEN comercial. La muestra utilizada fue un film de 125 μm de espesor metalizado por ambas caras y los parámetros que se utilizaron para la formación del electrete fueron de una $T_p=393$ K, y un tiempo de polarización de 30 min bajo la aplicación de una diferencia de potencial de 500 V en régimen de WP.

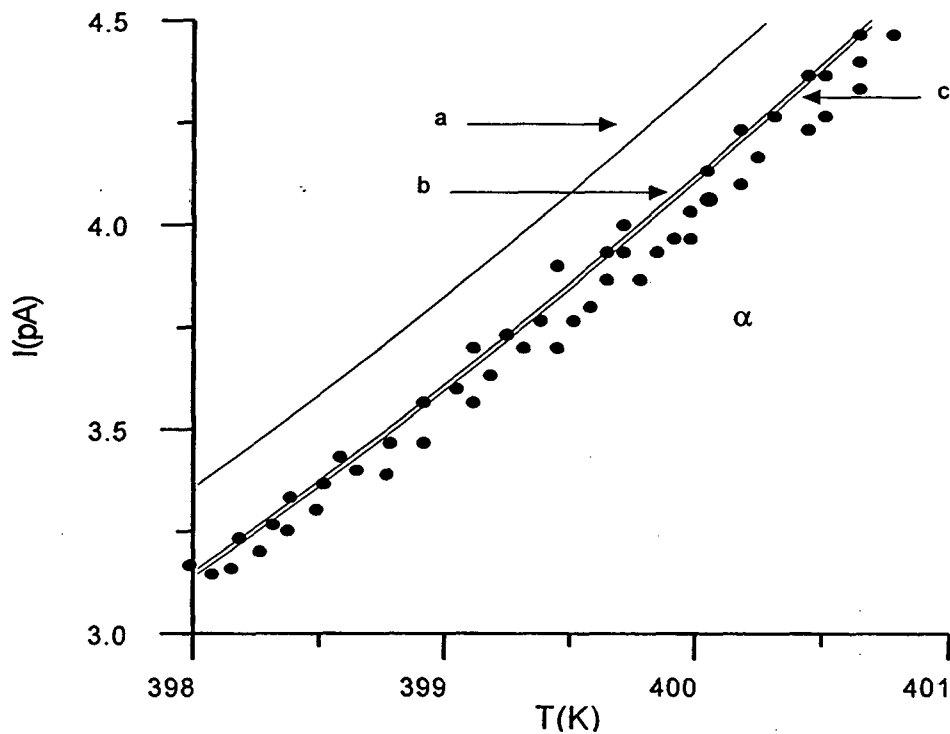


Fig. 3.4.1 Curvas de comparación entre los diferentes modelos de despolarización obtenidos en el PEN comercial en el intervalo de temperaturas correspondiente al comienzo del pico α : a) modelo de Bucci, b) modelo de Eyring-Nedetzka, c) modelo empírico, • resultados experimentales. $T_p=393$ K, $V_p=1000$ V

Las figuras (Fig. 3.4.1), (Fig. 3.4.2) muestran los resultados de una despolarización de PEN y el ajuste de los tres modelos teóricos: Bucci, Eyring-Nedetzka y el modelo empírico general que proponemos. En la Fig. 3.4.1 se muestra una considerable ampliación del comienzo del espectro térmico de la relajación α analizada. En esta figura el modelo de Bucci se aleja alrededor de un 18% de los valores experimentales obtenidos, mientras que el modelo de Nedetzka se aproxima hasta encontrarse alrededor de un error del 7% y el modelo general oscila en torno al 5% con un grado de interacción dipolar $\alpha = 3$.

En la Fig. 3.4.2 se representan las curvas de los diferentes modelos teóricos alrededor del máximo de la relajación α . En esta zona se ve que el modelo de Eyring-Nedetzka y el empírico se encuentran superpuestos sin diferenciarse. En general, la aproximación es aceptablemente buena para los tres métodos, sólo se aprecia una pequeña mejora del modelo de Nedetzka y el empírico al comienzo del pico.

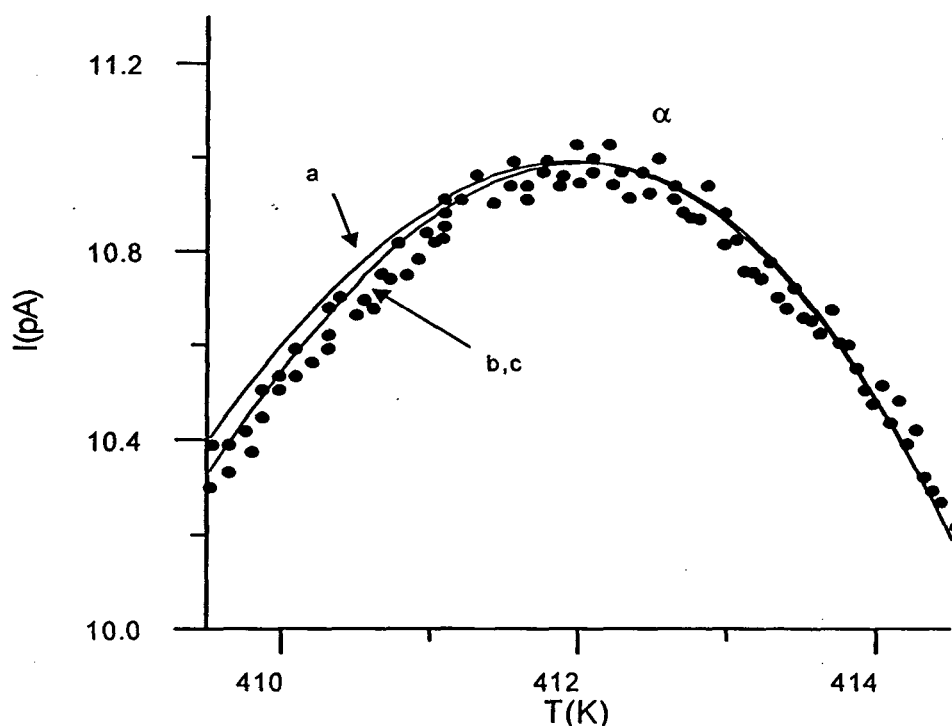


Fig. 3.4.2 Curvas de comparación entre los diferentes modelos de despolarización obtenidos en el PEN comercial en el intervalo de temperaturas alrededor del máximo del pico α : a) modelo de Bucci, b) modelo de Eyring-Nedetzka, c) modelo empírico, • resultados experimentales. $T_p=393$ K, $V_p=1000$ V

Por otro lado, en cuanto a los parámetros característicos de estas teorías se puede observar en la Tabla 3-1 como no hay variación apreciable en la E_a correspondiente a los diferentes modelos analizados, mientras que para τ_0 se ve un cambio considerable en el orden de magnitud en el que está situado. Esta variación de τ_0 está ocasionada por haber considerado la dependencia del factor preexponencial de un factor de temperatura T^α que lógicamente ocasiona una fuerte caída en los valores de las diferentes τ_0 obtenidas.

Tabla 3-1 Parámetros característicos de diferentes modelos teóricos correspondientes a la relajación α del PEN

	BUCCI-FIESCHI	EYRING-NEDETZKA	EMPÍRICO
E_a (eV)	2.06	2.08	2.03
τ_0	$9.8 \cdot 10^{-24}$ s	$1.8 \cdot 10^{-21}$ sK ⁻¹	$1.7 \cdot 10^{-16}$ sK ⁻³

En definitiva, mediante diferentes experiencias que se han realizado con este método empírico general, podemos afirmar que el grado de interacción α se encuentra comprendido entre 0 y 3, lográndose así buenas aproximaciones entre las expresiones teóricas y los resultados experimentales.

3.5 Teoría de la relajación no isotérmica para despolarizaciones con distribución del factor preexponencial y de la energía de activación

La expresión de la densidad de corriente según el modelo de Bucci-Fieschi, no es más que una aproximación obtenida a partir de un modelo de relajación simple, en donde se supone que todos los dipolos se comportan de igual forma. Sin embargo, en los polímeros, los dipolos presentan diferencias como son: la forma, las dimensiones, la interacción mutua que presentan y la anisotropía del campo interno que puede darse en el electrete. De esta forma, se origina en la polarización una superposición de subpolarizaciones que se pueden suponer simples. El factor preexponencial τ_0 y la energía de activación E_a son los factores del tiempo de relajación donde se pone de manifiesto su distribución.

En materiales con posibles grados de cristalinidad, como el PET y PEN, la distinta posición de las cadenas moleculares en la parte amorfa o en la cristalina, ocasiona diferencias en la movilidad dipolar asociándose así distintos τ_0 y E_a . En este caso, podemos pensar que la forma de distribución más sencilla será la superposición de dos relajaciones simples asociadas a la parte amorfa y a la cristalina. Esta situación impide que los picos se presenten aislados de forma clara y dependen de forma apreciable del grado de cristalinidad de los compuestos.

En los polímeros cristalinos el hecho de que presenten diferentes τ_0 y E_a ocasiona picos de forma amplia e incluso dobles picos prácticamente superpuestos. En estos casos, las condiciones de formación del electrete convencional son determinantes en la amplitud del espectro térmico. Para evitar este efecto de superposición de subpolarizaciones es conveniente, como veremos en los siguientes capítulos, formar electretes mediante WP reduciendo así de forma considerable la amplitud del espectro y pudiendo analizar las relajaciones como prácticamente simples.

3. Fenómenos de relajación

En el análisis de las distribuciones se ha de considerar el hecho de que se presente una distribución única en el parámetro τ_0 o en su caso en E_a , e incluso que se dé una distribución a la vez de ambos parámetros.

Si se supone una distribución tan sólo del factor τ_0 , éste se puede desglosar en dos funciones: $f(\tau_0)$ y $H(\tau_0)$.

La función, $f(\tau_0)$ es la función de distribución normalizada $\int_0^{\infty} f(\tau_0) d\tau_0 = 1$ que indica la proporción de dipolos que intervienen en la relajación.

La función $H(\tau_0)$, que se denomina *factor de saturación*, señala la proporción de dipolos que tienen factor preexponencial τ_0 y que han llegado a polarizarse hasta la posición de equilibrio. Si el dieléctrico ha sido completamente cargado por disponer de unas condiciones óptimas, como por ejemplo el tiempo de polarización suficientemente largo, la saturación será completa y $H(\tau_0)$ valdrá la unidad.

En estas condiciones partiendo de un tiempo de relajación del tipo de Arrhenius y con una distribución en el factor τ_0 la corriente de despolarización dipolar del modelo de Bucci-Fieschi se transforma en:

$$J(t) = P(\infty) \exp\left(-\frac{E_a}{kT}\right) \left[\int_0^{\infty} \frac{f(\tau_0) H(\tau_0)}{\tau_0} \exp\left(-\frac{1}{v\tau_0} \int_0^t \exp\left(-\frac{E_a}{kT}\right) dT\right) d\tau_0 \right] \quad (3.5.1)$$

Si la distribución fuese del factor de energía de activación, el planteamiento y los resultados serían análogos, se dispondrían de otras dos funciones $f(E_a)$ y $H(E_a)$ con idénticos significados que las anteriores funciones de distribución del factor preexponencial τ_0 . Con esta nueva distribución la densidad de corriente de despolarización es:

$$J(t) = \frac{P(\infty)}{\tau_0} \int_0^{\infty} \left[f(E_a) H(E_a) \exp\left(-\frac{E_a}{kT}\right) \exp\left(-\frac{1}{v\tau_0} \int_0^t \exp\left(-\frac{E_a}{kT}\right) dT\right) \right] dE \quad (3.5.2)$$

Las funciones de distribución generalmente son de carácter semiempírico, utilizándose aquellas que faciliten los cálculos y se ajusten más a la forma de los termogramas obtenidos, que dependen considerablemente de las condiciones de formación y depósito.

En general la I_m de cada pico depende de las funciones $f(E_a)$, $f(\tau)$, $H(\tau)$ y $H(E_a)$. Por otro lado, la temperatura del máximo T_m depende de la de polarización T_p y del tiempo de polarización t_p a menos que las funciones de saturación valgan la unidad ($H(\tau) = 1$, $H(E_a) = 1$)

Entre las distintas funciones de distribución, algunas de las aplicables sobre relajaciones dieléctricas dipolares en polímeros con distribución simétrica son: la de Gevers [44], Wagner [45], Cole-Cole [46] y Fuoss-Kirkwood [47].

$$\text{Gevers} \quad f(u) = \frac{1}{u_2 - u_1} \quad (3.5.3)$$

$$\text{Wagner} \quad f(u) = \frac{a}{\sqrt{\pi}} \exp(-au^2) \quad (3.5.4)$$

$$\text{Cole-Cole} \quad f(u) = \frac{\text{sen}(a\pi)}{2\pi(\cosh(au) + \cos(a\pi))} \quad (3.5.5)$$

$$\text{Fuoss-Kirkwood} \quad f(u) = \frac{a \cos\left(\frac{a\pi}{2}\right) \cosh(au)}{\pi \left[\cos^2\left(\frac{a\pi}{2}\right) + \sinh^2(au) \right]} \quad (3.5.6)$$

Por otro lado, entre las distribuciones asimétricas están la función de Davison-Cole [48] y la de Havriliak-Negami [49]:

$$\text{Davidson-Cole} \quad f(u) = \frac{\text{sen}(a\pi)}{\pi} \left[\frac{1}{\exp(-u) - 1} \right]^b \quad \tau < \tau_m \text{ y } f(u) = 0 \text{ si } \tau > \tau_m \quad (3.5.7)$$

$$\text{Havriliak-N.} \quad f(u) = \frac{1}{\pi} \exp[au(1-b)] \text{sen} \left\{ a \arctg \left[\frac{\text{sen } \pi(1-b)}{\exp[2u(1-b)] + \cos \pi(1-b)} \right] \right\} \cdot \left\{ \exp[2u(1-b)] + 2 \exp[u(1-b)] \cos[\pi(1-b)] + 1 \right\}^{-a/2} \quad (3.5.8)$$

En todas estas ecuaciones para una distribución en el factor preexponencial u es $\ln(\tau/\tau_p)$ y en el caso de la distribución de la energía $u = \ln(E_a/E_{aP})$, siendo τ_p y E_P los valores más probables. Los parámetros a y b de estas ecuaciones caracterizan la forma de las curvas y cumplen $0 < a < 1$, $0 < b < 1$, excepto para la función de Wagner donde $0 < a < \infty$. Los valores u_1 y u_2 de la función de Gevers representan los valores límite del tiempo de relajación.

En la práctica estas funciones de distribución asimétricas no mejoran de una forma aceptable la aproximación de la curva teórica con la experimental, e incluso no se alejan de forma significativa de los valores que se obtienen con los modelos de relajación simple sobre todo si el electrete se formó por WP. Por esta razón dada su complejidad, las ecuaciones obtenidas que dan la densidad de corriente de despolarización termoestimulada no son funcionalmente prácticas y se pueden simplificar con el fin de facilitar su aplicación en los datos experimentales.

3.6 Determinación de los parámetros característicos de relajaciones dieléctricas observadas mediante TSDC

La utilización de la técnica de corrientes TSDC permite realizar amplios estudios de las relajaciones en los polímeros, informándonos de su origen dipolar o de carga libre. Entre los parámetros característicos de la relajación que se obtienen mediante esta técnica destacan: la temperatura del máximo, T_m ; la intensidad máxima, I_m ; el área total de la curva $I=f(T)$ asociada con la carga total almacenada, Q ; el factor preexponencial, τ_0 y la energía de activación, E_a .

3.6.1 Técnica de limpieza de picos

Para evaluar los parámetros característicos de los picos Q , I_m , T_m , E_a , τ_0 y $P(\infty)$, es necesario tener las relajaciones aisladas. Esta separación de relajaciones no es difícil de conseguir en el pico dipolar α pero resulta más complejo en el pico ρ ya que habitualmente aparece a partir del α , solapándose parcialmente. El efecto se acentúa al disminuir la temperatura de polarización.

Para evitar este inconveniente existen diferentes métodos, como el de Perlman, de limpieza de picos. En la Fig. 3.6.1 se observan dos relajaciones próximas, de tal forma que para analizar la segunda relajación independientemente de la primera hemos de borrar la contribución del primer pico.

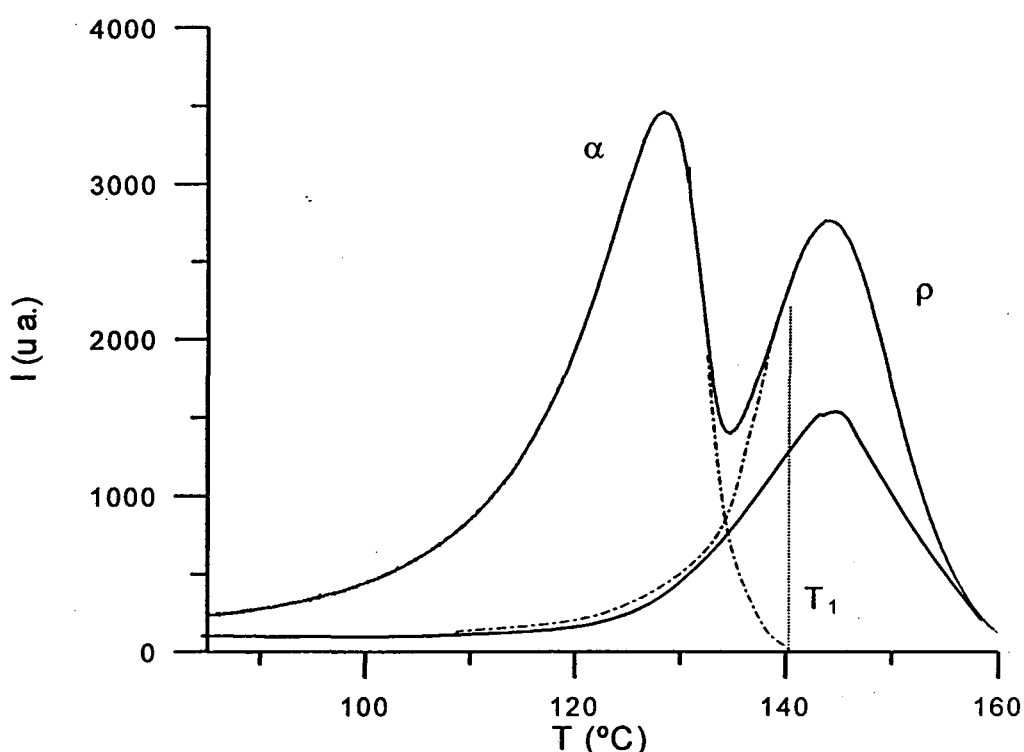


Fig. 3.6.1 Método de Perlman de limpieza de picos efectuada en una muestra de PEN.

El método de Perlman [50] consiste de una serie de procesos, en primer lugar con el fin de localizar ambas relajaciones se realiza un barrido de TSDC completo. A continuación se procede de nuevo a polarizar la muestra, una vez formado el electrete se comienza el calentamiento hasta una temperatura intermedia de las dos relajaciones (T_1 en la figura). De esta forma, se obtiene parte de la gráfica de la descarga debida a la primera relajación. Con este calentamiento se ha borrado la descarga correspondiente a temperaturas más bajas. Al enfriar la muestra y comenzar un nuevo barrido, aparecerá sólo la segunda relajación, puesto que los dipolos de la primera relajación ya se han despolarizado. Este barrido se detendrá al acabarse la segunda relajación, observándose como resultado un pico con igual T_m pero con diferente I_m , y con el área menor que la original (Fig. 3.6.1). Esta disminución de I_m y del área es debida a que la temperatura T_1 está localizada en la zona de la segunda relajación, borrándose así parte de ella durante el primer barrido.

Esta técnica de limpieza de picos es útil en corrientes de despolarización TSDC pero en ocasiones, como por ejemplo en corrientes de polarización TSPC, se ha de provocar esta limpieza de otra forma que se describe en un capítulo posterior.

3.6.2 Cálculo de la energía de activación y del factor preexponencial

3.6.2.1 Método de la pendiente inicial

En relajaciones no distribuidas el método de la pendiente inicial, propuesto por Garlik-Gibson [51], es de uso frecuente ya que permite obtener rápidamente un valor de la E_a . Al iniciarse la despolarización en temperaturas alejadas de la temperatura máxima T_m de la relajación, la ecuación (3.3.19) se puede simplificar porque el valor de la integral es despreciable al comienzo del pico. De esta forma el valor de la intensidad de corriente vendrá dado por:

$$I(T) \approx \frac{SP(\infty)}{\tau_0} \exp\left(-\frac{E_a}{kT}\right) \quad (3.6.1)$$

tomando logaritmos en ambos miembros de la ecuación se obtiene:

$$\ln I(T) \approx \ln \frac{SP(\infty)}{\tau_0} - \frac{E_a}{k} \left(\frac{1}{T}\right) \quad (3.6.2)$$

de donde representando $\ln I(T)$ en función de $(1/T)$ surge una recta. De esta manera los resultados experimentales se pueden ajustar por regresión lineal, obteniéndose así la pendiente de la recta y en consecuencia la E_a .

Si en vez de utilizar el tiempo de relajación del tipo Arrhenius se utilizara otro modelo como por ejemplo el de WLF o el modelo empírico propuesto, entonces se obtienen también expresiones muy simplificadas de la corriente de despolarización, aunque en estos casos las ecuaciones no son lineales.

En la Fig. 3.6.2, a modo de ejemplo, se presentan diferentes resultados obtenidos al calcular E_a por el método de la pendiente inicial en un film de PET amorfo que fue sometido a distintos envejecimientos físicos. Aunque el efecto del envejecimiento sobre estos materiales se estudia en posteriores capítulos, es significativo observar que los resultados experimentales se acoplan de forma óptima a las rectas esperadas por el método de la pendiente inicial.

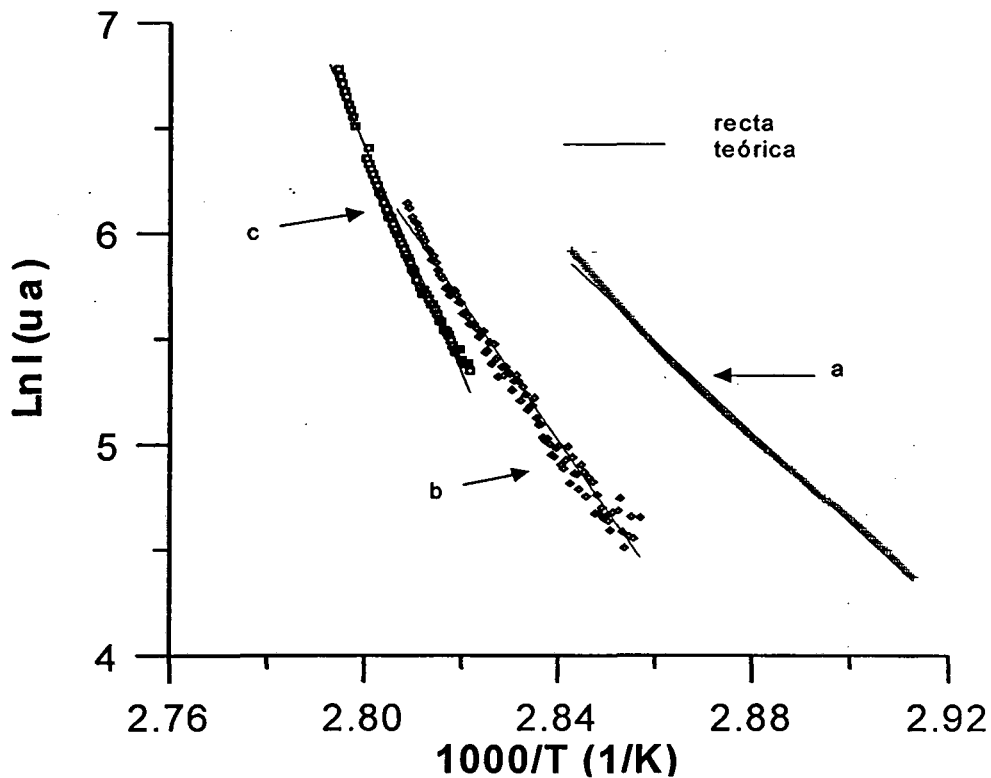


Fig. 3.6.2 Cálculo de la E_a obtenida por el método de la pendiente inicial en un film de PET-a envejecido y polarizado a una temperatura de 60°C ($V_p=300\text{V}$): a) envejecimiento de 6 horas, b) envejecimiento de 2 días, c) envejecimiento de 6 días.

Por otro lado, una vez determinados numéricamente los coeficientes de la recta se puede valorar el factor preexponencial a partir del término independiente $\ln \frac{SP(\infty)}{\tau_0}$. Para este

cálculo de τ_0 falta simplemente conocer el valor de $P(\infty)$ que en un proceso de relajación dipolar se puede encontrar resolviendo la ecuación (3.3.12) mediante integración directa:

$$P(\infty) = \int_0^\infty J(t) dt = \int_{T_0}^{T_\infty} \frac{1}{Sv} I(T) dT \quad (3.6.3)$$

siendo T_0 y T_∞ la temperatura inicial y final del proceso de despolarización, S la sección de los electrodos y v la velocidad de calentamiento. Con S y v constantes la polarización de equilibrio $P(\infty)$ se obtiene mediante el cálculo del área de la curva experimental.

3. Fenómenos de relajación

Un segundo método alternativo de encontrar τ_0 una vez conocida la E_a es utilizar la condición que cumple la temperatura T_m de una relajación simple. Despejando de la ecuación (3.3.21) el factor τ_0 resulta:

$$\tau_0 = \frac{T_m^2 k}{E_a v} \exp\left(-\frac{E_a}{kT_m}\right) \quad (3.6.4)$$

En definitiva, el método de la pendiente inicial dada su facilidad es muy aconsejable para analizar tanto picos de relajación dipolar como de carga, el único inconveniente que se presenta es que al calcular τ_0 una causa de error reside en el hecho de que no es una constante rigurosa.

Si a su vez se intenta determinar por este mismo método los parámetros característicos de relajaciones distribuidas en el factor τ_0 , por ejemplo en el caso de distribución de Cole-Cole o de Fooss-Kirkwood, obtendremos también una recta. La pendiente de esta recta es ahora $-aE_a/k$. Por esta razón si se tiene que valorar la E_a necesitamos conocer el valor de a . Este hecho supone la necesidad de utilizar métodos complementarios de cálculo o técnicas alternativas, como la de pérdidas dieléctricas, que faciliten el cálculo del parámetro a de distribución.

3.6.2.2 Método de las áreas parciales

El inconveniente que surge en este método es que en general las relajaciones de los materiales no son estrictamente simples y por esta razón, se utilizan de forma práctica electretes creados mediante WP de tal manera, que se puede considerar la despolarización como simple o prácticamente no distribuida.

La corriente de despolarización cumple $J = \frac{dP}{dt} = \frac{P(t)}{\tau}$ por lo que integrando desde un instante de tiempo t hasta el final de la descarga se obtiene:

$$\int_{P(t)}^0 dP = \int_t^{t_\infty} J(t) dt \quad \Rightarrow \quad P(t) = - \int_t^{t_\infty} J(t) dt$$

como se observa en la Fig. 3.6.3 esta integral representa un área parcial de la curva y calcula la denominada polarización residual de la muestra en un instante determinado. Esta polarización residual nos informa de la carga que todavía permanece orientada en el caso dipolar o atrapada en el caso de la carga libre, ya que a la temperatura alcanzada en el instante t no se estimula todavía su desorientación.

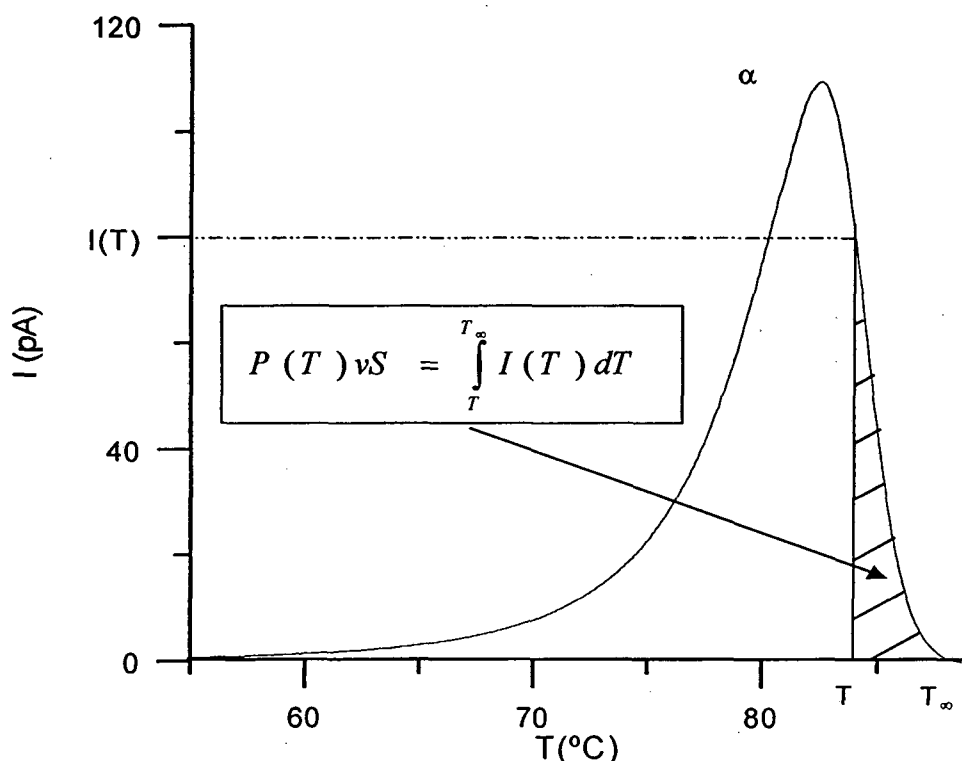


Fig. 3.6.3 Esquema de cálculo de la polarización residual en la relajación α de un film de PET-a que fue polarizado durante 15' por WP con $T_p = 65^\circ\text{C}$ y $E_p = 40 \text{ kV/cm}$.

Como habitualmente se trabaja con un crecimiento lineal de la temperatura con el tiempo se puede efectuar el correspondiente cambio de variables: $T=vt+T_0$ que permite obtener la expresión del tiempo de relajación en función de la temperatura: $J = \frac{P(t)}{\tau}$

$$\Rightarrow \tau(T) = \frac{\int_T^{T_\infty} \frac{J(T)dT}{v}}{J(T)} \Rightarrow \tau(T) = \frac{\int_T^{T_\infty} I(T)dT}{vI(T)} \quad (3.6.5)$$

con los resultados numéricos que se obtienen de esta igualdad se puede representar la denominada gráfica de Bucci ($\ln \tau, 1/T$) y ajustar los valores mediante una regresión

3. Fenómenos de relajación

lineal. De esta forma mediante la ecuación de Arrhenius que relaciona $\ln \tau$ con $1/T$ se determinan los parámetros E_a y τ_0 .

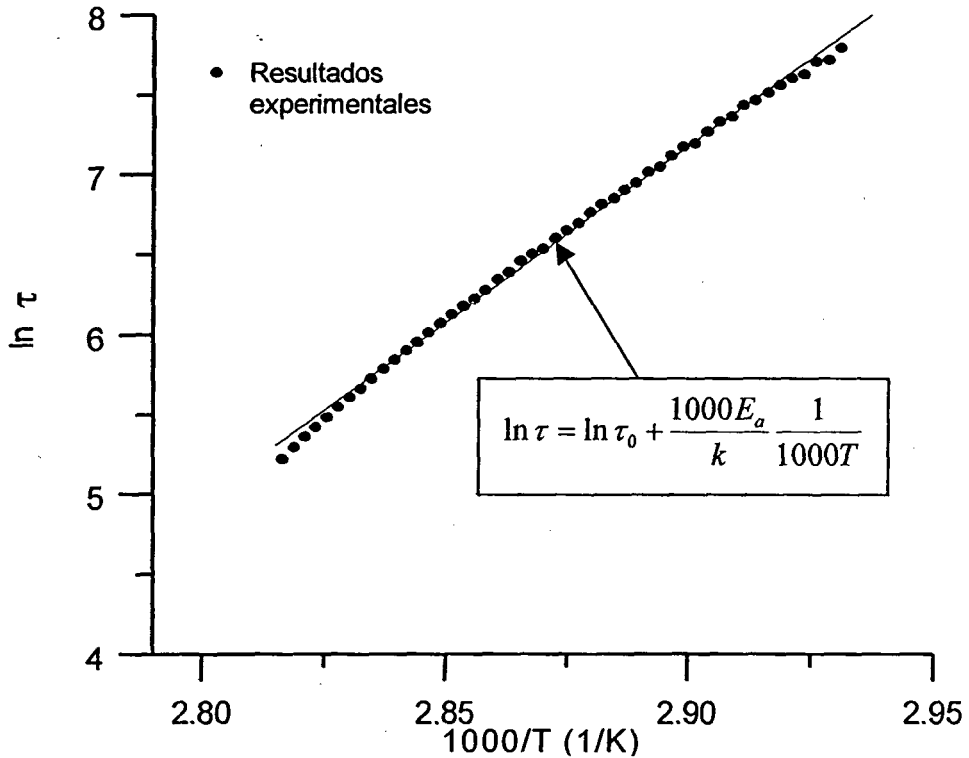


Fig. 3.6.4 Representación gráfica del cálculo mediante el método de las áreas parciales de los parámetros característicos E_a y τ_0 de la relajación α . Los resultados corresponden a un electrete de PET-a formado mediante las siguientes condiciones: $T_p = 65^\circ\text{C}$; $E_p = 2\text{kV}$; $t_p = 15\text{min}$, obteniéndose $E_a \cong 1.9\text{eV}$ y $\tau_0 \cong 10^{-19}\text{s}$.

La Fig. 3.6.4 muestra los resultados obtenidos en la relajación α de un film de PET amorfo, el electrete se formó mediante una ventana de polarización comprendida entre la temperatura de polarización de 65°C hasta la temperatura de 63°C . Como se aprecia en la figura la aproximación lineal es válida para un amplio intervalo de temperaturas presentándose inconvenientes en las colas de la relajación dipolar, ya que como se aprecia los valores experimentales se alejan en estas zonas de la recta.

3.6.2.3 Método de diferentes velocidades de calentamiento

Este es un método simple que se utiliza para calcular la energía de activación, el método se basa en repetir las medidas experimentales bajo las mismas condiciones variando tan sólo la velocidad de calentamiento. En el modelo de Bucci-Fieschi la ecuación (3.3.21) que relaciona la temperatura T_m con E_a , τ_0 y la velocidad de calentamiento v puede escribirse:

$$v = \frac{T_m^2 k}{E_a \tau_0} \exp\left(-\frac{E_a}{kT_m}\right) \quad (3.6.6)$$

al variar la velocidad se desplaza la posición de T_m mientras que se mantienen constantes E_a y τ_0 propios del material y de las condiciones en las que se formó el electrete. De esta forma dos velocidades diferentes v_1 y v_2 ocasionan dos temperaturas máximas distintas T_{m1} y T_{m2} permitiendo, mediante la anterior ecuación (3.6.6) , determinar E_a :

$$E_a = \frac{kT_{m1}T_{m2}}{T_{m1} - T_{m2}} \ln\left(\frac{v_1 T_{m2}^2}{v_2 T_{m1}^2}\right) \quad (3.6.7)$$

El problema principal que puede presentarse en este método es el poder conseguir la repetición estricta del experimento, pues pequeñas variaciones en las condiciones ambientales de la muestra en ambas experiencias, como por ejemplo la humedad, pueden generar un desplazamiento de la T_m más pronunciado que el esperado.

3.6.3 Ley de compensación

Como ya hemos comentado en otros apartados el estudio de las relajaciones dipolares realizado mediante las ventanas de polarización es la manera más apropiada de cuantificar los parámetros característicos de una relajación ($P(\infty)$, τ_0 , E_a). El inconveniente se presenta cuando la distribución del tiempo de relajación τ o de la E_a es acentuada pues entonces los resultados obtenidos mediante la suposición de relajaciones simples se alejan considerablemente de los valores reales.

Para observar si la relajación está distribuida en el factor preexponencial, en la energía de activación o en ambos a la vez, el proceso más simple consiste en representar $\ln\tau$ en

3. Fenómenos de relajación

función de $1/T$. De esta forma, si en el gráfico $(\ln \tau, 1/T)$ se observan líneas rectas paralelas que corresponden cada una de ellas a una ventana de polarización, podemos asegurar, debido a la ecuación procedente del modelo de Arrhenius:

$$\ln \tau = \ln \tau_0 + \frac{E_a}{k} \frac{1}{T}, \quad (3.6.8)$$

que existe tan sólo una distribución del factor preexponencial.

En el caso de que la distribución fuese sólo de la E_a resultarían, para distintas temperaturas de polarización, rectas con diferentes pendientes y con un punto de intersección común en el eje de ordenadas.

Si la distribución de ambos parámetros τ_0 y E_a es simultánea implica la existencia de diferentes puntos de corte. Esta situación de doble distribución origina la necesidad de modificar la ecuación básica de Arrhenius dando lugar a la llamada *ley de compensación* [53-58]:

$$\tau = \tau_c \exp \left[\frac{E_a}{k} \left(\frac{1}{T} - \frac{1}{T_c} \right) \right] \quad (3.6.9)$$

donde T_c es la denominada temperatura isocinética o de compensación y τ_c es el tiempo de relajación de compensación. Con esta ecuación se simplifica la distribución presentándose así una distribución sólo en la energía de activación. La relación entre τ_0 y τ_c se puede obtener por igualación de las ecuaciones (3.6.8) y (3.6.9), resultando

$$\ln \tau_0 = \ln \tau_c - \left(\frac{1}{kT_c} \right) E_a \quad (3.6.10)$$

de esta forma representando $\ln \tau_0$ en función de la E_a se obtiene una recta en el caso del cumplimiento de la ley de compensación.

Como ejemplo para analizar el comportamiento del factor preexponencial en función de la energía de activación procedimos a caracterizar diferentes polímeros. En la Fig. 3.6.5 se muestran los resultados que obtuvimos en el PEN comercial que fue polarizado mediante el método WP en las siguientes temperaturas: 55, 60, 65, 70, 110, 115, 120,

125 y 135 °C. Las curvas obtenidas fueron analizadas mediante el modelo teórico de Bucci-Fieschi obteniéndose una distribución del logaritmo del factor preexponencial en función de la energía de activación que como se observa en la figura cumple la ley de compensación y da lugar a los valores T_c y τ_c que se indican en la tabla.

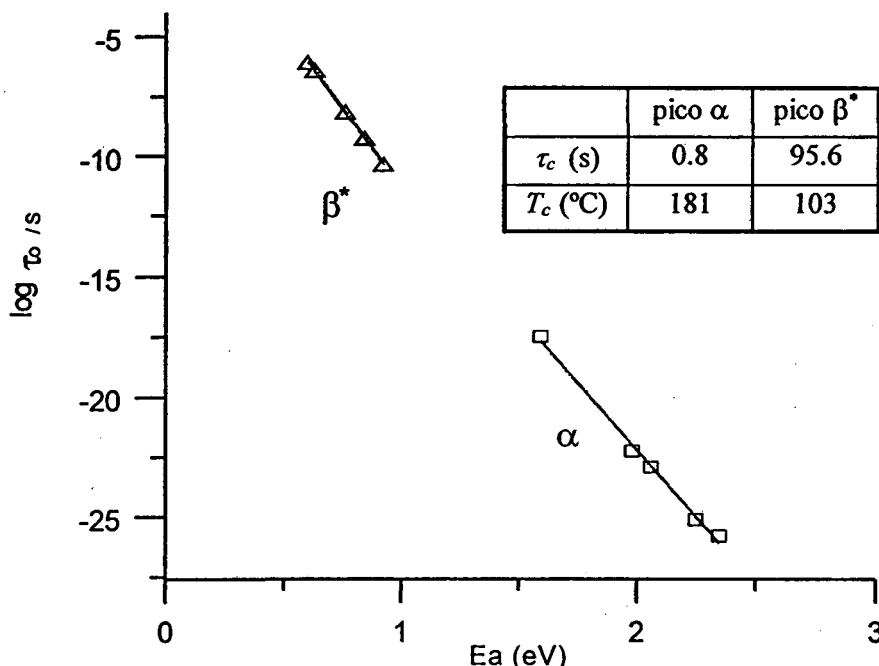


Fig. 3.6.5 Verificación de la ley de compensación mediante la representación de $\ln \tau_0$ en función de las energías de activación correspondientes a las relajaciones α y β^* del PEN comercial.

En esta figura se muestra como la distribución de τ_0 se extiende en bastantes décadas para las dos relajaciones β^* y α mientras que la E_a tiene una variación numérica, en cuanto a órdenes de magnitud, considerablemente menor.

El significado físico de esta ley ha sido y es muy discutido, su interpretación se basa fundamentalmente en la teoría cinética de Eyring [17]. Esta teoría establece de forma simple que las relajaciones ocasionan una reorientación dipolar de estados de equilibrio inicial a posiciones finales con diferentes energías, pudiéndose relacionar τ_c con el valor de la entropía y entalpía de activación de la ventana de polarización estudiada.

Para poder verificar la ley de compensación se han ideado diferentes métodos. El primero de ellos consiste en comprobar la óptima linealidad que presentan las rectas obtenidas en los gráficos de $\ln \tau_0$ en función de la E_a (Fig. 3.6.5). Otro segundo método simple es el denominado *test de Exner* que consiste en calcular para cada temperatura de

polarización dos tiempos de relajación correspondientes a dos temperaturas cualesquiera de la ventana de polarización, $\tau(T_1)$ y $\tau(T_2)$. Si se cumple la ley de compensación la representación de $\ln \tau(T_1)$ en función de $\ln \tau(T_2)$ da lugar a una recta.

3.7 Respuesta dieléctrica en el espacio de frecuencias. Análisis Dieléctricos (DEA).

El estudio del comportamiento de los materiales dieléctricos mediante campos eléctricos variables con el tiempo nos permite obtener amplia información sobre los mecanismos de polarización del material. Mediante el método de Análisis Dieléctrico, DEA, se consigue el valor de la constante dieléctrica y el ángulo de pérdidas en función de la frecuencia y de la temperatura, de esta forma se obtienen los parámetros responsables asociados a cada relajación.

Existen diversas funciones básicas del campo eléctrico variable con el tiempo utilizadas para estudiar y caracterizar la respuesta de un material dieléctrico. Una de estas es por ejemplo, la función escalón que consiste en una variación inmediata del campo eléctrico obteniéndose la denominada respuesta en el espacio de tiempos. Otra función importante de campo eléctrico, la que utilizaremos experimentalmente, consiste en aplicar un campo eléctrico sinusoidal con frecuencia conocida y a una temperatura dada. Se obtiene así la respuesta del dieléctrico en el espacio de frecuencias.

Con objeto de estudiar de forma general la respuesta del material, ante un campo eléctrico $\mathbf{E}=\mathbf{E}(t)$, variable con el tiempo, conviene establecer como hipótesis el comportamiento lineal del dieléctrico (proporcionalidad entre \mathbf{D} y \mathbf{E}), que permite definir el desplazamiento \mathbf{D} a través de la relación:

$$\mathbf{D} = \varepsilon(t)\mathbf{E}(t) \quad (3.7.1)$$

donde $\varepsilon(t)$ es la constante dieléctrica del material en cada instante de tiempo. Para comenzar a analizar de forma simple la respuesta del dieléctrico podemos considerar la aplicación en el instante $t=0$ de un campo eléctrico \mathbf{E}_0 . De esta forma, el desplazamiento eléctrico \mathbf{D} en cada instante de tiempo verifica la siguiente ecuación:

$$\mathbf{D}(t) = \varepsilon_0 [\varepsilon_\infty + (\varepsilon_s - \varepsilon_\infty)\psi(t)]\mathbf{E}_0 \quad (3.7.2)$$

El primer término $\epsilon_0 \epsilon_\infty \mathbf{E}_0$ representa la respuesta instantánea del material debido a una polarización inducida que puede ser electrónica o iónica, siendo ϵ_∞ la permitividad o constante dieléctrica instantánea. El segundo término $\epsilon_0 (\epsilon_s - \epsilon_\infty) \psi(t) \mathbf{E}_0$ representa una respuesta lenta debida al mecanismo de polarización de los dipolos. En este término ϵ_s es la permitividad dieléctrica estática y el factor $\psi(t)$ es la función temporal que describe la respuesta retardada de la polarización. Esta función se caracteriza mediante sus límites de variación:

$$\psi(t) = \begin{cases} 0 & \text{si } t = 0 \\ 1 & \text{si } t = \infty \end{cases}$$

Si en el instante de tiempo inicial se aplica un nuevo campo eléctrico \mathbf{E}_1 el nuevo desplazamiento vendrá determinado por:

$$\mathbf{D}(t) = \epsilon_0 [\epsilon_\infty + (\epsilon_s - \epsilon_\infty) \psi(t)] (\mathbf{E}_0 + \mathbf{E}_1) \quad (3.7.3)$$

o bien:

$$\mathbf{D}(t) = \epsilon_0 [\epsilon_\infty + (\epsilon_s - \epsilon_\infty) \psi(t)] \mathbf{E}_0 + \epsilon_0 [\epsilon_\infty + (\epsilon_s - \epsilon_\infty) \psi(t)] \mathbf{E}_1 \quad (3.7.4)$$

esta igualdad es válida bajo la hipótesis de que se cumple el *principio de superposición de Boltzmann*, según el cual la respuesta de un dieléctrico a excitaciones consecutivas será la suma de los efectos parciales de cada variación discreta.

Si este segundo campo eléctrico se aplicase en un instante de tiempo t_1 distinto del inicial, el desplazamiento total en un instante $t > t_1$ es:

$$\mathbf{D}(t) = \epsilon_0 [\epsilon_\infty + (\epsilon_s - \epsilon_\infty) \psi(t)] \mathbf{E}_0 + \epsilon_0 [\epsilon_\infty + (\epsilon_s - \epsilon_\infty) \psi(t - t_1)] \mathbf{E}_1 \quad (3.7.5)$$

Si en sucesivos instantes t_i se va incrementando el valor del campo \mathbf{E}_i , el desplazamiento \mathbf{D} que resulta es:

$$\mathbf{D}(t) = \sum_{t_i=-\infty}^{t_i=t} \epsilon_0 [\epsilon_\infty + (\epsilon_s - \epsilon_\infty) \psi(t - t_i)] \mathbf{E}_i \quad (3.7.6)$$

de donde para una variación continua del campo se obtiene:

3. Fenómenos de relajación

$$\mathbf{D}(t) = \varepsilon_0 \varepsilon_\infty \mathbf{E}(t) + \int_{-\infty}^t \varepsilon_0 (\varepsilon_s - \varepsilon_\infty) \psi(t-s) \frac{d\mathbf{E}}{ds} ds \quad (3.7.7)$$

Esta ecuación expresa el valor del desplazamiento presente en el dieléctrico en el instante de tiempo t . Integrando por partes:

$$\mathbf{D}(t) = \varepsilon_0 \varepsilon_\infty \mathbf{E}(t) + \varepsilon_0 (\varepsilon_s - \varepsilon_\infty) \int_{-\infty}^t \dot{\psi}(t-s) \mathbf{E}(s) ds \quad (3.7.8)$$

donde la función $\phi = \dot{\psi}$ es la llamada *función respuesta* del dieléctrico. El conocimiento de la función respuesta nos permite calcular la respuesta \mathbf{D} del dieléctrico para cualquier tipo de campo \mathbf{E} .

Si como caso particular se considera que el estímulo o campo eléctrico aplicado es sinusoidal alterno de frecuencia ω , es decir: $\mathbf{E}(t) = \mathbf{E}_0 e^{i\omega t}$ y esta expresión se sustituye en la ecuación (3.7.8), efectuando el cambio de variables $u = t-s$, el desplazamiento o respuesta \mathbf{D} queda de la siguiente forma:

$$\mathbf{D}(t) = \left[\varepsilon_0 \varepsilon_\infty + \varepsilon_0 (\varepsilon_s - \varepsilon_\infty) \int_0^\infty \phi(u) e^{-i\omega u} du \right] \mathbf{E}(t) \quad (3.7.9)$$

El primer sumando de esta expresión nos representa la respuesta instantánea del dieléctrico, y el segundo sumando informa de la respuesta retardada ocasionada por la polarización. Comparando la ecuación (3.7.9) con la (3.7.1) observamos que de forma general se mantiene la proporcionalidad directa entre \mathbf{D} y \mathbf{E} para dieléctricos lineales,

$$\mathbf{D}(\omega, t) = \varepsilon_0 \varepsilon^*(\omega) \mathbf{E}(\omega, t) \quad (3.7.10)$$

de esta forma, la constante dieléctrica será un número complejo dependiente de la frecuencia utilizada. Llamando ε' a la parte real y ε'' a la parte imaginaria, podemos expresar ε^* así:

$$\varepsilon^* = \varepsilon' - i\varepsilon'' \quad (3.7.11)$$

si se efectúa el cociente ϵ''/ϵ' se obtiene la tangente del ángulo de desfase entre los vectores \mathbf{D} y \mathbf{E} ($\text{tg } \delta$) que denominaremos *tangente del ángulo de pérdidas*. Sustituyendo la ecuación (3.7.11) en la ecuación (3.7.10) e igualando con la ecuación (3.7.9) se obtiene la constante dieléctrica compleja ϵ^* :

$$\epsilon^*(w) = \epsilon_\infty + (\epsilon_s - \epsilon_\infty) \int_0^\infty \phi(u) e^{-i w u} du \quad (3.7.12)$$

o bien sus componentes:

$$\epsilon''(w) = \epsilon_\infty + (\epsilon_s - \epsilon_\infty) \int_0^\infty \phi(u) \cos(wu) du \quad (3.7.13)$$

$$\epsilon''(w) = \epsilon_\infty + (\epsilon_s - \epsilon_\infty) \int_0^\infty \phi(u) \text{sen}(wu) du \quad (3.7.14)$$

las dos últimas ecuaciones indican que las cantidades $(\epsilon' - \epsilon_\infty)/\Delta\epsilon$ y $\epsilon''/\Delta\epsilon$ son las transformadas de Fourier de la función respuesta ϕ . De esta forma, efectuando la transformación inversa de las cantidades tratadas se obtendría la función respuesta, cuyo valor se determinaría conociendo la parte real, o bien, la imaginaria de ϵ^* . Por otro lado, el conocimiento del cociente ϵ''/ϵ' nos permite caracterizar las denominadas pérdidas dieléctricas ocasionadas por la energía absorbida por el sistema. Concretamente utilizando el campo eléctrico sinusoidal la energía disipada por unidad de volumen y tiempo es:

$$W = \frac{w \epsilon_0 \epsilon'' E_0^2}{2} \quad (3.7.15)$$

y como se observa en la Fig. 3.8.1 $\epsilon'' = (D_0/\epsilon_0 E_0) \sin \delta$ sustituyendo esta igualdad en la anterior ecuación resulta:

$$W = \frac{w \mathbf{D}_0 \mathbf{E}_0}{2} \sin \delta \quad (3.7.16)$$

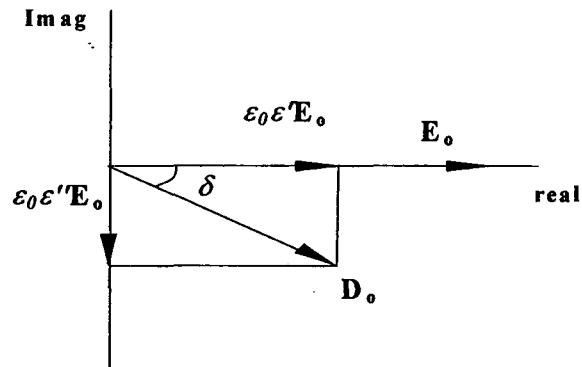


Fig. 3.7.1 Diagrama complejo de los vectores D_0 y E_0

En esta ecuación se observa como para ángulos de desfase pequeños ($\text{sen } \delta \approx \text{tg } \delta$) la energía disipada es directamente proporcional a la tangente del ángulo de pérdidas.

En el siguiente apartado vamos a tratar diversos modelos teóricos y experimentales en donde se particulariza la función respuesta de la orientación dipolar.

3.8 Modelo de Debye y sus correcciones empíricas: Cole-Cole, Fuoss-Kirkwood, Cole-Davison y Havriliak-Negami.

3.8.1 Modelo de Debye

Generalmente se considera que la polarización $P(\infty)$ es directamente proporcional al campo eléctrico que actúa en el interior del dieléctrico originado por la acción simultánea del campo eléctrico externo y del interno:

$$P(\infty) = \epsilon_0 (\epsilon_s - \epsilon_\infty) E \quad (3.8.1)$$

Si se expresa la respuesta del material o desplazamiento eléctrico D en función del campo eléctrico y de la polarización, resulta :

$$\mathbf{D} = \epsilon_0 \epsilon_\infty \mathbf{E} + \mathbf{P} \quad (3.8.2)$$

y como se observó en la sección 3.3, el modelo de Debye tiene en cuenta una distribución exponencial de la polarización que viene dada por la ecuación (3.3.2), sustituyendo esta ecuación junto la (3.8.1) en la ecuación (3.8.2), se obtiene:

$$\mathbf{D}(t) = \epsilon_0 \left[\epsilon_\infty + (\epsilon_s - \epsilon_\infty)(1 - e^{-t/\tau}) \right] \mathbf{E} \quad (3.8.3)$$

de esta forma, comparando la ecuación (3.8.3) con la ecuación (3.7.2) podemos afirmar que el factor de respuesta $\psi(t)$ es $(1 - e^{-t/\tau})$ y por lo tanto, la función de respuesta:

$$\phi = \frac{e^{-t/\tau}}{\tau} \quad (3.8.4)$$

sustituyendo esta ecuación (3.8.4) en la ecuación (3.7.12) e integrando, obtendremos las denominadas *ecuaciones de Debye* que nos expresan el valor de la parte real e imaginaria de la constante dieléctrica:

$$\epsilon'(w) = \epsilon_\infty + \frac{\epsilon_s - \epsilon_\infty}{1 + w^2 \tau^2} \quad (3.8.5)$$

$$\epsilon''(w) = \frac{\epsilon_s - \epsilon_\infty}{1 + w^2 \tau^2} w \tau \quad (3.8.6)$$

mediante estas últimas ecuaciones ya se puede apreciar una forma rápida de comprobar si los materiales se adaptan al modelo de Debye pues representando ϵ'' en función de ϵ' se obtiene un semicírculo de centro $\frac{1}{2}(\epsilon_s + \epsilon_\infty)$ que se denomina *diagrama de Cole-Cole* (Fig. 3.8.1).

Este modelo de Debye que se basa en el comportamiento exponencial de la reorientación dipolar simple es ampliamente aceptado tanto en esta técnica DEA como en la técnica TSDC. Por esta razón, aunque pocos materiales tienen un comportamiento dipolar simple, este modelo nos permite describir cualitativamente bastantes resultados experimentales.

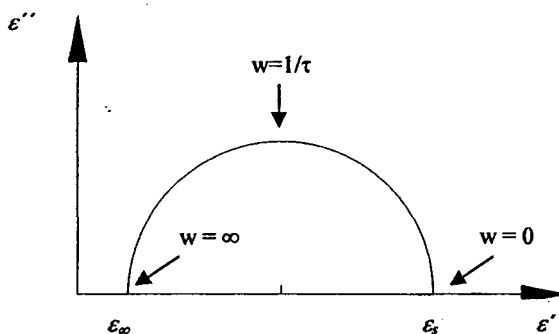


Fig. 3.8.1 Diagrama de Cole-Cole

Debido a que el modelo de Debye está basado en procesos de relajación simple no se contempla la distribución del tiempo de relajación, por esta causa para aproximar mejor los resultados experimentales con los teóricos se han propuesto diferentes correcciones empíricas que modifican la ecuación de Debye, siendo destacables las fórmulas de Cole-Cole, Cole-Davison, Havriliak-Negami y otras más recientes.

3.8.2 Fórmulas empíricas de Cole-Cole, Fuoss-Kirkwood, Cole-Davison y Havriliak-Negami.

- Cole-Cole (1941) [47]

La ecuación introducida por Cole-Cole es:

$$\varepsilon^*(w) = \varepsilon_\infty + \frac{\varepsilon_s - \varepsilon_\infty}{1 + (iw\tau)^{1-\alpha}}; \quad 0 < \alpha < 1 \quad (3.8.7)$$

y como se puede observar en el caso particular de $\alpha = 0$ el resultado es la ecuación de Debye. En este modelo la función que nos relaciona la parte real ε' con la imaginaria ε'' vuelve a ser, como en el modelo de Debye, una semicircunferencia que viene dada por la siguiente expresión:

$$\left(\varepsilon' - \frac{\varepsilon_s + \varepsilon_\infty}{2} \right)^2 + \left(\varepsilon'' + \frac{\varepsilon_s - \varepsilon_\infty}{2} \operatorname{tg} \left(\frac{\pi\alpha}{2} \right) \right)^2 = \left(\frac{\varepsilon_s - \varepsilon_\infty}{2} \right)^2 \sec^2 \left(\frac{\pi\alpha}{2} \right) \quad (3.8.8)$$

que se diferencia fundamentalmente del modelo de Debye en el radio y la posición del centro. La unión del centro con el punto $(\varepsilon_\infty, 0)$ es una recta que forma un ángulo $\pi\alpha/2$ con el eje de abscisas, si a partir de los datos experimentales se mide este ángulo, entonces, podemos determinar el valor del parámetro α y en consecuencia podemos valorar el tiempo de relajación τ . Para estimar el valor de τ hay que observar que el cociente entre las distancias de un punto cualquiera de la semicircunferencia a los puntos de intersección con el eje de abscisas $(\varepsilon_\infty, 0)$ y $(\varepsilon_s, 0)$ nos da el valor $(w\tau)^{1-\alpha}$, así como ya se conoce α , podemos despejar el tiempo τ .

- **Fuoss-Kirkwood (1942) [48]**

El modelo empírico de Fuoss-Kirkwood se basa en la expresión:

$$\varepsilon''(w) = \varepsilon''_m \operatorname{sech} \left(m \ln \left(\frac{f}{f_0} \right) \right) \quad (3.8.9)$$

donde el parámetro m el parámetro de forma, con valores comprendidos entre 0 y 1, depende de la simetría del pico y puede considerarse constante o variable según la temperatura.

- **Cole-Davison (1951) [49]**

La fórmula se expresa:

$$\varepsilon^*(w) = \varepsilon_\infty + \frac{\varepsilon_s - \varepsilon_\infty}{(1 + iw\tau)^\beta}; \quad 0 < \beta < 1 \quad (3.8.10)$$

Este modelo es útil cuando los diagramas de medidas son asimétricos. Esta asimetría en forma de pera es la diferencia básica que presenta este modelo respecto los anteriores. Aún así, podemos observar que el modelo de Debye (simétrico) es un caso particular del modelo de Cole-Davison (asimétrico).

• Havriliak-Negami (1967) [50]

La fórmula propuesta por Havriliak-Negami es una combinación de las fórmulas de Cole-Cole y Cole-Davison:

$$\varepsilon^*(w) = \varepsilon_\infty + \frac{\varepsilon_s - \varepsilon_\infty}{(1 + (iw\tau)^{1-\alpha})^\beta}; \quad 0 < \alpha < 1; \quad 0 < \beta < 1 \quad (3.8.11)$$

A partir de esta expresión empírica se puede separar la parte real e imaginaria. De esta forma si se representa el diagrama de medidas experimentales de ε'' en función de ε' las pendientes de la curva medidas en los puntos del eje de abscisas $(\varepsilon_\infty, 0)$ y $(\varepsilon_s, 0)$ nos permiten determinar los parámetros α y β .

Como comentario final de este resumen sobre pérdidas dieléctricas, se debe recordar que hasta ahora se ha descrito una teoría macroscópica que señala el comportamiento de las relajaciones dieléctricas gobernadas por relajaciones simples, pero, hemos de tener en cuenta la influencia de otros factores como la conductividad del material y las distribuciones en los tiempos de relajación del material. Aunque estas influencias se tratan principalmente con la técnica TSC vamos a mostrar algunas relaciones que consideran las influencias mencionadas.

En el caso de que el material tenga a una cierta temperatura una cantidad apreciable de conducción debida a la movilidad de las cargas libres, se ha de añadir a la constante dieléctrica un término directamente proporcional a la conductividad (σ). Además, como se observa en la Fig. 3.8.2 el efecto provocado por la conductividad es bastante más

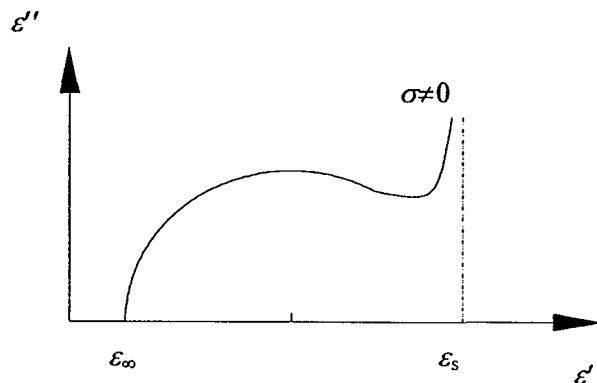


Fig. 3.8.2 Influencia de la conductividad sobre el círculo de Cole-Cole

importante en frecuencias bajas que en altas, por esta razón, el término será inversamente proporcional a la frecuencia ω . En definitiva, si se supone que el material se rige por un modelo de relajación simple de Debye la constante dieléctrica se transforma en:

$$\varepsilon^*(\omega) = \varepsilon_\infty + \frac{\varepsilon_s - \varepsilon_\infty}{(1 + i\omega\tau)} - i \frac{\sigma}{\omega} \quad (3.8.12)$$

A partir de esta última ecuación podemos ver que la ecuación de Debye se acomoda bien como primera aproximación para un gran número de sistemas. Sin embargo, se ha de considerar que experimentalmente el comportamiento dipolar muestra una mayor separación del círculo de Cole-Cole tanto para frecuencias bajas (efectos de la conductividad) como para altas. Este hecho supone que hay una distribución de tiempos de relajación a lo largo de una misma relajación dipolar. Esta distribución se puede estudiar con la hipótesis de un número discreto o continuo de tiempos de relajación.

Si se considera un conjunto de dipolos con diferentes tiempos de relajación la orientación dipolar total será una superposición de orientaciones simples que se puede presuponer que siguen un comportamiento tipo Debye. En consecuencia, el valor total de la constante dieléctrica se obtiene como suma de contribuciones simples:

$$\varepsilon^*(\omega) = \varepsilon_\infty + (\varepsilon_s - \varepsilon_\infty) \int \frac{g(\tau)d\tau}{(1 + i\omega\tau)} \quad (3.8.13)$$

donde $g(\tau)$ representa la función de distribución que en general en los polímeros ha sido obtenida mediante resultados experimentales [10, 59].

En la actualidad, aparte de los modelos de pérdidas dieléctricas descritos, existe una gran diversidad de modelos empíricos y de funciones de distribución particulares que son los óptimos para un estudio concreto de ciertas relajaciones en los polímeros. En general los nuevos modelos no son más que una mejora entre la aproximación teórica básica y unos resultados experimentales concretos.

3.8.3 Cálculo de la energía de activación

La energía de activación (E_a) es uno de los parámetros más representativos de las relajaciones estudiadas y básicamente informa del tamaño de la barrera de potencial a superar por los diferentes grupos dipolares que participan en las distintas relajaciones.

A continuación, aunque existen diferentes formas de cálculo de la E_a , se describe una manera de cálculo que permita valorar la E_a de una forma práctica. Si suponemos que el modelo se basa en la distribución exponencial del tiempo de relajación dada por la ecuación de Arrhenius:

$$\tau = \tau_0 \exp\left(\frac{E_a}{kT}\right) \quad (3.8.15)$$

si en la ecuación (3.8.6) se sustituye τ , resulta:

$$\varepsilon''(w, T) = \frac{\frac{1}{2}(\varepsilon_s - \varepsilon_\infty)}{\cosh(E_a / kT + \ln w \tau_0)} \quad (3.8.16)$$

La dependencia de ε'' con la temperatura muestra que a una frecuencia fija la función presenta un valor máximo a una temperatura $T_m(w)$. Este valor máximo se determina cuando el argumento del coseno hiperbólico de la ecuación (3.8.16) es cero:

$$T_m(w) = -\left(\frac{E_a}{k \ln w \tau_0}\right) \quad (3.8.17)$$

y le corresponde un tiempo de relajación que cumple:

$$w \tau(T = T_m) = 1 \quad (3.8.18)$$

sustituyendo estas dos últimas expresiones en la ecuación (3.8.16):

$$\varepsilon''(w, T) = \frac{\frac{1}{2}(\varepsilon_s - \varepsilon_\infty)}{\cosh[E_a (1/T - 1/T_m(w)) / k]} \quad (3.8.19)$$

Con esta dependencia de la parte imaginaria con respecto a la temperatura ya se pueden valorar los parámetros $\Delta\varepsilon$ y T_m mediante lectura directa de las curvas experimentales. Una vez conocidos estos parámetros falta únicamente calcular la E_a , medida indirecta que se puede realizar mediante distintos procesos. El primer método consta de realizar el ajuste de la curva teórica y la experimental a través de un programa informático basado en el método Simplex de minimización multidimensional, como ejemplo representativo se muestra en la Fig. 3.8.3 el resultado de uno de estos ajustes realizados en el polímero PEN para la relajación β y para la relajación α .

Como se observa en la gráfica la aproximación teórica con la experimental es mucho más razonable en el pico β^* que en el α . En la relajación α el ajuste es mejor en las proximidades del máximo del pico α que en el comienzo de este pico. Este alejamiento inicial del ajuste de curvas se puede justificar debido a la influencia que genera el pico β^* dada su proximidad al pico α provocando un solapamiento parcial de ambos. Además, una de las diferencias entre el modelo teórico y el experimental de la relajación α es que su análisis se efectúa bajo la suposición de un comportamiento de relajación simple ya que se ha utilizado el modelo de Debye. La asimetría que se observa en la curva ajustada es la que dificulta el cálculo de la E_a mediante este modelo, los resultados obtenidos son más fiables para realizar un estudio del comportamiento cualitativo de la E_a que para cuantificar de forma precisa sus valores. Por esta razón es necesario recurrir a otros modelos como el de Fuoss-Kirkwood que ya tienen en cuenta la asimetría de la relajación α .

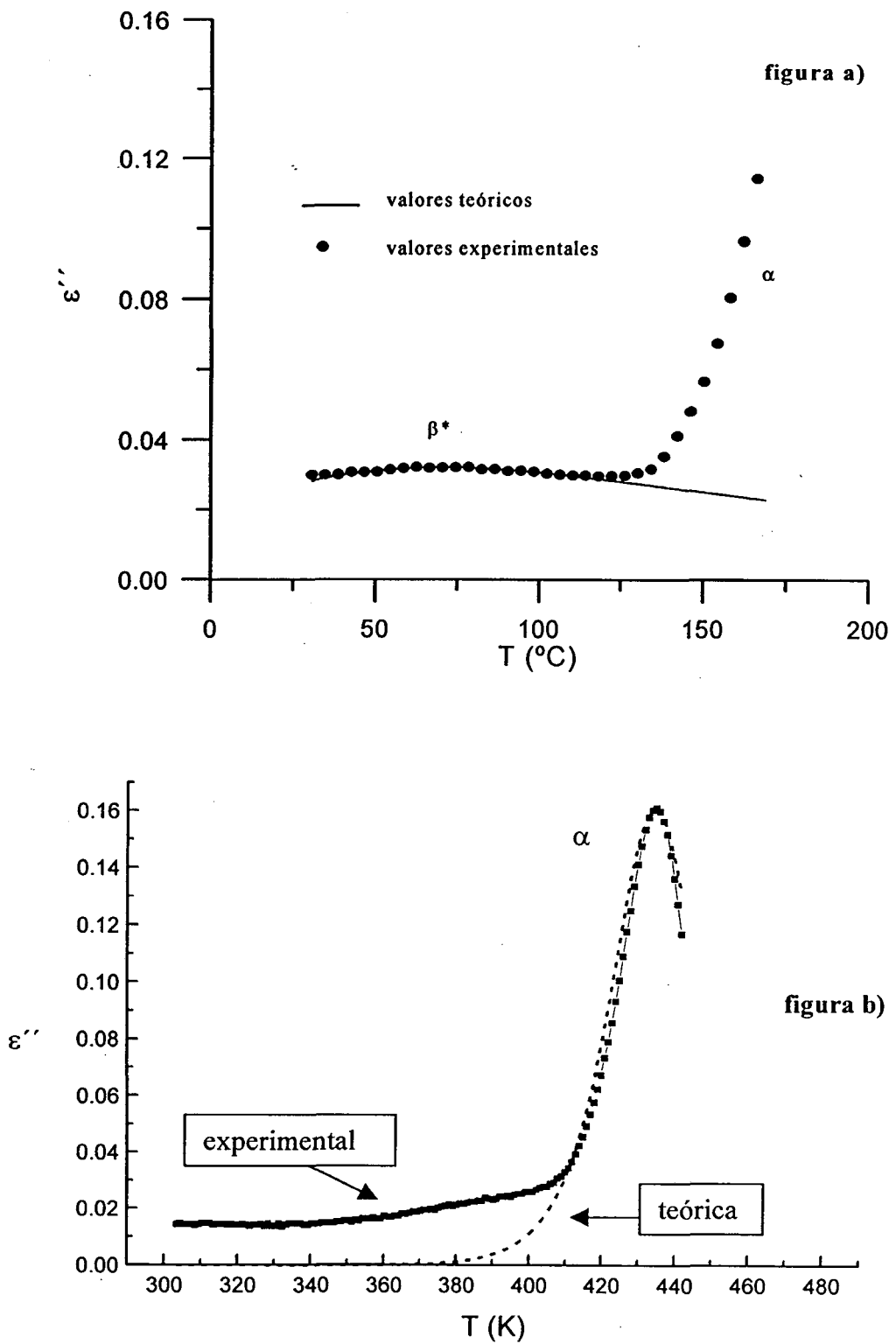


Fig. 3.8.3 Comparación entre curvas teóricas y experimentales del pico β^* y α del PEN. Fig a) frecuencia de 100kHz. Fig. b) frecuencia de 1000Hz

3.9 Bibliografía

1. Vanderschueren, J., Gassiot, J., *Thermally Stimulated Relaxation in Solids*, Topics in Appl. Phys., **37**, (1979), Braunlich, P., Springer, Berlin.
2. Chen, R., Kirsh, Y., *Analysis of Thermally Stimulated Processes*, (1981), Pergamon Press, Oxford.
3. Van Turnhout, J., *Thermally Stimulated Discharge of Polymer Electrets*, (1975), Elsevier Sci. Publ. Co.
4. Belana, J., Colomer, P., Montserrat, S., Pujal, M., *Anales de Física B*, **78**, (1982), 8.
5. Belana, J., Colomer, P., Montserrat, S., Pujal, M., *Anales de Física B*, **78**, (1982), 142.
6. Belana, J., Mudarra, M., Calaf, J., Cañadas, J.C., Menéndez, E., *IEEE Trans. on Electrical Insulation*, **28** (2), (1993), 287.
7. Meseguer, J.M. *Estudio de las relajaciones dieléctricas en polietilenos de alta y baja densidad por corrientes de despolarización termoestimuladas*, Tesis, (1998), UPV.
8. Ezquerro, T.A., Baltá-Calleja, F. J., Zachmann, H.G., *Polymer*, **35**, (1994), 2600.
9. Ezquerro, T., Baltá-Calleja, F.J., Zachmann, H.G. *Acta Polymerica*, **44**, (1993), 18.
10. Cañadas, J.C., Diego, J.A., Mudarra, M., Belana, J., Díaz-Calleja, R., Sanchis M.J. and Jaimes, C., *Polymer*, **40**, (1999), 1181.
11. Reddish, W., *Trans. fard. Soc.*, **46**, (1950), 459.
12. Vanderchueren, J., *L'effet thermoélectret et les phénomènes de relaxation dans les polymères à l'état solide*. Tesis, (1974), Université de Liège. Fac. de Sci.
13. Heijboer, J. *Physics of non-crystalline solids*, (1965), J.A. Prins Ed. North Holland. Amsterdam, 231.
14. Perlman, M.M. *Electrets. Charge storage and transport in dielectrics*. (1973). The electroch. Soc. Inc.
15. Belana, J., Pujal, M., Colomer, P., Montserrat, S., *Polymer*, **29**, (1988), 1738.
16. Colomer, P., Montserrat S., Belana, J., *J. Mat. Sci.*, **33**, (1998), 1921.
17. Cañadas, J.C., Diego, J.A., Belana, J., Mudarra, M., *Electrical relaxations in PEN: Cold crystallization by TSDC, TSS*. (1997), VI Meeting ARPEGE. Canterbury.
18. Cañadas, J.C., Diego, J.A., Sellarès, J., Mudarra, M., Belana, J., Díaz-Calleja, R., Sanchis, M.J. (1998). Submitted to *Polymer*.
19. Hino, T. *J. Appl. Phys.*, **46**, (1973), 1956.
20. Zielinski, M., Kryszewski, M., *Phys. Status Solid*, **46**, (1977), 305.
21. Duaconu, I., Dumitrescu, S.V., *Europ. Polym*, **14**, (1978), 971.

22. Lacabanne, C., Goyaud, P., Boyer, R.F., *J. Polym. Sci.*, **18**, (1980), 277
23. Shrivastava, S.K., Ranade, J.D., Shrivastava, A.P., *Thin Solid Films*, **67**, (1980), 201.
24. Gourari, A., Bendaoud, M., Lacabanne, C., Boyer, R.F., *J. Polym. Sci.*, **23**, (1985), 889.
25. Montserrat, P., Colomer, P., Belana, J., *J. Mater. Chem.*, **2** (2), (1992), 217.
26. Moura Ramos, J.J., *Molecular Phys.*, **90**(2), (1997), 235-242. n§ 78
27. Belana, J., Colomer, P., Pujal, M., Montserrat, S., *Anales de Física B*, **81**, (1985), 136.
28. Belana, J., Cañadas, J.C., Diego, J.A., Mudarra, M., Díaz-Calleja, R., Friedericks, S., Jaïmes, C., Sanchis, M.J., *Polymer International*, **46**,(1998),11.
29. Mudarra, M., Belana, J., *Polymer*, **38** (23), (1997), 5815.
30. Mudarra, M., Belana, J., Cañadas, J.C., Diego, J.A., (1998). Submitted to *Polymer*.
31. Mudarra, M., Belana, J., Cañadas, J.C., Diego, J.A., (1998). Submitted to *Journal of Polymer Science: Polym. Phys. Ed.*
32. Gasiot, J., Vanderschueren, J., Parot, P., Linkens, A., Manificier, J.C., Jiménez-López, J., *Studis in electrical and electronic engineering*, **2**, (1978), 251.
33. Shindo, K., *Studis in electrical and electronic engineering*, **2**, (1978), 302.
34. Cañadas, J.C., Diego, J.A., Mudarra, M. and Belana, J., *Polymer*, **39**, (1998), 2795.
35. Diego, J.A., Cañadas, J.C., Mudarra, M., Belana, J., (1998), Submitted to *Polymer*.
36. Debye, P., *Polar Molecules*. Chemical Catalog Company, (1929), Dover Publications Inc., New York.
37. Blythe, A.R., *Electrical properties of polymers*, (1979), Cambridge University Press, pp 27.
38. Bucci, C., Fieschi, R., Guidi, G., *Phys. Rev.*, **148**, (1966), 816.
39. Stark, W., *J. of Electrostatics*, **22**, (1989), 329.
40. Stark W., Harnisch F., Manthey W., *J. of Electrostatics*, **25**, (1990), 277.
41. Eyring, H., *J. Chem. Phys.*, **4**, (1936), 283.
42. Kauzmann, W., *Rev. or Mod. phys.*, **14**, (1942), 12.
43. Williams, Landel, Ferry, *J. Am. Chem. Soc.*, **77**, (1955), 3701.
44. Gevers, M., *Phillips Res.Rep.* **1**, (1946), 447.
45. Wagner, K.W., *Am-Phya*. **40**, (1913), 817.
46. Cole, K.S., Cole, R.H., *J. Chem. Phys.* **9**, (1941), 341.
47. Fuoss, R., Kirkwood, J.G., *J. Am. Chem. Soc.*, **63**, (1941), 385.
48. Davidson, D.W., Cole, R.H., *J. Chem. Phys.* **19**, (1951), 1484.
49. Havriliak, S., Negami, S., *J. Polym. Sci. C.14*, (1966), 99.

50. Perlman, M.M., Unger, S., *J. Appl. Phys.* **45**, (1974), 2389.
51. Garlick G.F.J., Gibson A.F.: *Proc. Phys. Soc.*, **A60**, (1948), 574.
52. Lacabanne, C., Chatain, D.G., Monpagens, J.C., Hiltner, A., Baer, E., *Solid State Commun.*, **27**, (1978), 1055.
53. Sauer, B.B., Avakian, P., *Polymer*, **33** (24), (1992), 5128.
54. Moura Ramos, J.J., Mano, J.F., Sauer, B.B., *Polymer*, **38** (5), (1997), 1081.
55. Mourgues, M., Bernes, A., Lacabanne, C., *In: Proc. ISE 8*, (1994), 351.
56. Dandurand, J., Lacabanne, C., Boulet, J.P., *In: Proc. ISE 8*, (1994), 467.
57. Doulache, N., Gourari, A., Bendaoud, M., *In: Proc. ISE 8*, (1994), 523.
58. Böttcher C.J.F., Bordewijk P., *Theory of Electric Polarization*, **2**, (1980), 45.