

**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 5*

## 5 ANÁLISIS DE RELAJACIONES DIELECTRICAS POR ESPECTROSCOPIA TSDC

### 5.1 Introducción

La formación de un electrete consta de dos fases a lo largo de las cuales se mantiene el campo aplicado, la primera fase es isotérmica y en la segunda la muestra se enfría a una velocidad controlada. Durante las dos fases el campo activa los mecanismos de conducción que dependen de la temperatura, y durante la ejecución de la segunda esos mecanismos quedan congelados [1-3].

La técnica *Windowing Polarization* (WP) [4-18] descrita en el Capítulo 3 ha dado lugar a la posibilidad de polarizar sólo durante la fase isotérmica. En general en esta técnica la aplicación del campo polarizador continúa durante el enfriamiento sólo durante un corto intervalo de temperaturas ( $\Delta T$ ) por debajo de  $T_p$ . En nuestros estudios se ha escogido un valor de  $\Delta T=0$  para evitar la superposición de los mecanismos de conducción que actúan en la primera fase con aquellos que pudieran activarse durante el enfriamiento.

Una vez formado el electrete, hemos usado la técnica de las corrientes TSDC [19-21] para estudiar el PET [13, 22, 23] y PEN [14] amorfos y otros polímeros que han permitido complementar y comparar los resultados: cloruro de polivinilo (PVC) [19] y metacrilato de polimetilo (PMMA) [24].

Las respuestas de las relajaciones dipolares y de carga libre en el proceso de despolarización térmica son similares, de modo que no es fácil identificar, a partir de los picos TSDC, qué relajación se debe a la carga libre o a otro tipo de carga. Este tema ya se ha debatido en bastantes artículos y hoy en día hay muchas opiniones sobre el modo de caracterizar un pico [19-21]. La mayoría de los criterios sugeridos para decidir si un pico se debe a carga libre o atrapada dependen del marcado comportamiento uniforme

de los dipolos. Tal vez, el criterio más práctico sea la variación de la polarización con el campo, que en el caso de la relajación dipolar es lineal, aunque algunos estudios muestran que un pico de carga también puede variar linealmente con el campo [25]. En un trabajo teórico, Müller ha propuesto un modelo que predice que cuando el campo aplicado no es demasiado elevado el pico de carga tiene un comportamiento próximo al lineal [26]. A partir de estos resultados, se puede concluir que no hay criterios experimentales rigurosos que determinen el origen de un pico.

El propósito de este capítulo es utilizar la técnica de ventanas de polarización como método para obtener información complementaria a la obtenida por la estimulación térmica de electretes cargados convencionalmente. Para ayudarnos a determinar el origen de la relajación hemos utilizado las diferencias en el comportamiento de las relajaciones durante la descarga, analizando las variaciones en función de  $T_p$  de dos de los parámetros claves que caracterizan la técnica, como son la intensidad y temperatura en la que se presentan los máximos de las curvas

### **5.2 Caracterización de las relajaciones $\alpha$ y $\rho$ del PET-a**

Previo al estudio de las muestras de PET amorfo por corrientes TSDC éstas se han caracterizado mediante DSC en el intervalo de temperaturas comprendido entre 30 y 300 °C, a fin de caracterizar la transición vítrea, el punto de fusión y el grado de cristalización del material amorfo. La transición vítrea correspondiente a la muestra amorfa, se da aproximadamente a  $T_g=78$  °C (medida a una velocidad de calentamiento de 10°C/min). Esta muestra amorfa cristaliza entre 110 y 160°C, precediendo al pico endotérmico que corresponde a la fusión de la fase cristalina del material a 250°C. En función del calor de fusión extrapolado para un cristal de PET puro ( $\Delta H=126.7$  J/g) y el calor total obtenido del pico endotérmico, se estima un grado de cristalinidad de aproximadamente el 3 %.

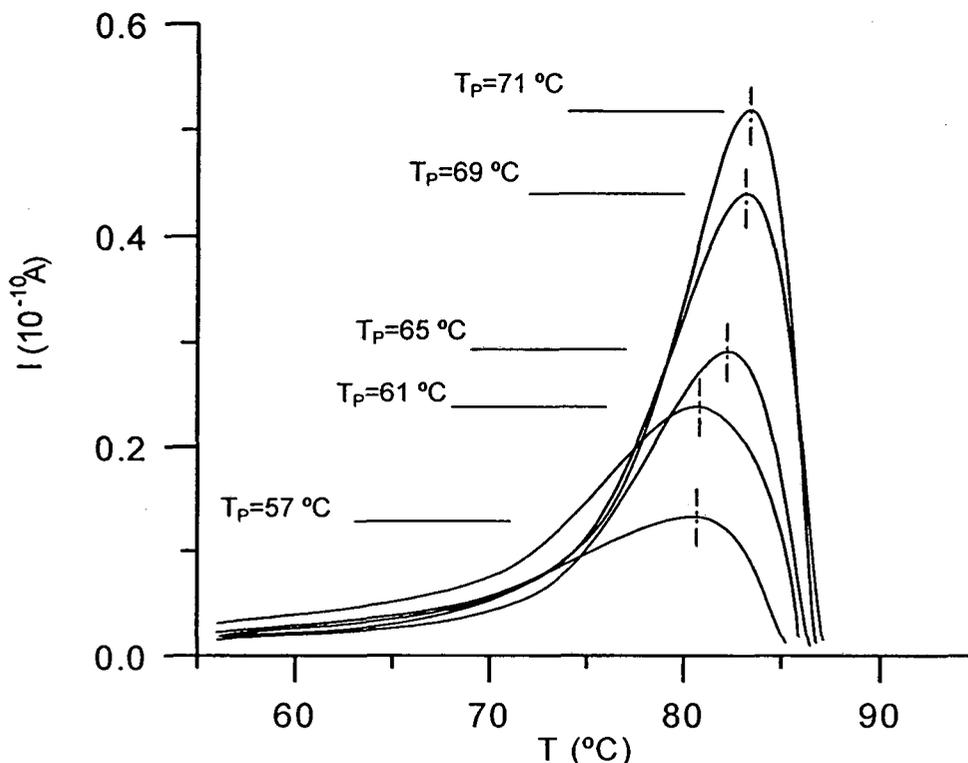
Una vez polarizadas muestras de PET-a de forma convencional en todas las curvas de las corrientes TSDC obtenemos las relajaciones  $\alpha$  y  $\rho$ . El pico  $\alpha$  de carácter polar está asociado con la transición vítrea del polímero en tanto que el pico  $\rho$  está relacionado con la carga libre del material. En ambos casos por tratarse de relajaciones distribuidas, los valores de las temperaturas de los máximos cambian con la temperatura de polarización [20].

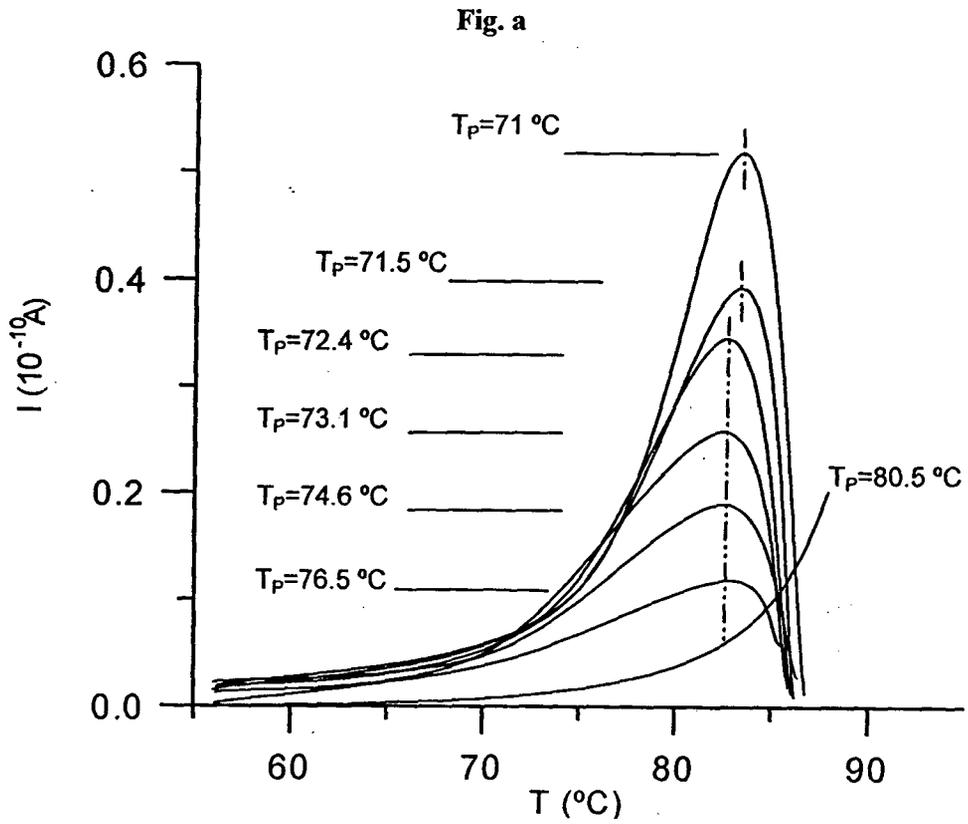
### Relajación $\alpha$

Cuando los electretes de los polímeros se forman por WP, los picos que se obtienen durante las descargas también cambian, en intensidad y temperatura máximas, con la temperatura de polarización utilizada. El PET amorfo es, en este caso, uno de los materiales que permite el estudio de las relajaciones  $\alpha$  y  $\rho$  por separado de un modo efectivo, puesto que ambas relajaciones aparecen claramente diferenciadas. En la Fig. 5.2.1 se muestra la evolución que sigue la relajación  $\alpha$  según la temperatura  $T_p$  utilizada, con un campo polarizador de 49 kV/cm aplicado durante 1 h y con  $v=2$  °C/min.

El intervalo de temperaturas en el cual una relajación tiene lugar no es ilimitado, y en el PET-a la relajación  $\alpha$  se produce desde la temperatura ambiente hasta aproximadamente 85°. Por encima de esta temperatura la influencia de la relajación  $\rho$  se hace evidente.

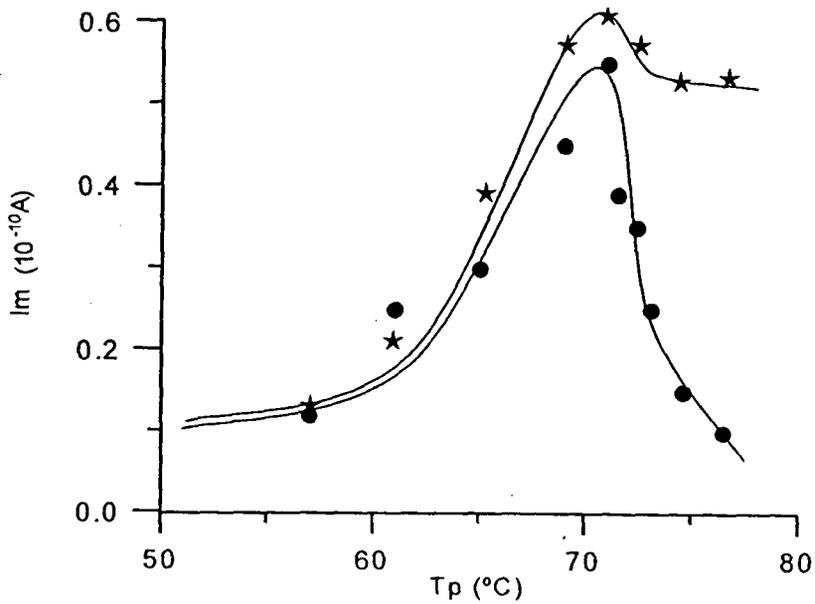
Las variaciones de la temperatura máxima,  $T_m(\alpha)$ , e intensidad máxima,  $I_m(\alpha)$ , con la temperatura de polarización para los electretes de PET-a polarizados convencionalmente (ECP) y polarizados por WP (EWP) pueden verse en la Fig. 5.2.2.





**Fig. b**

**Fig. 5.2.1** Curvas TSDC de PET-a polarizado por WP con diferentes  $T_p$  ( $^{\circ}\text{C}$ ); a) Variación del pico  $\alpha$  con  $T_p < T_{p0}$ ; b) Variación del pico  $\alpha$  con  $T_p > T_{p0}$   $E_p = 49 \text{ kV/cm}$ ,  $t_p = 1 \text{ h}$ ,  $T_f = 50 \text{ }^{\circ}\text{C}$



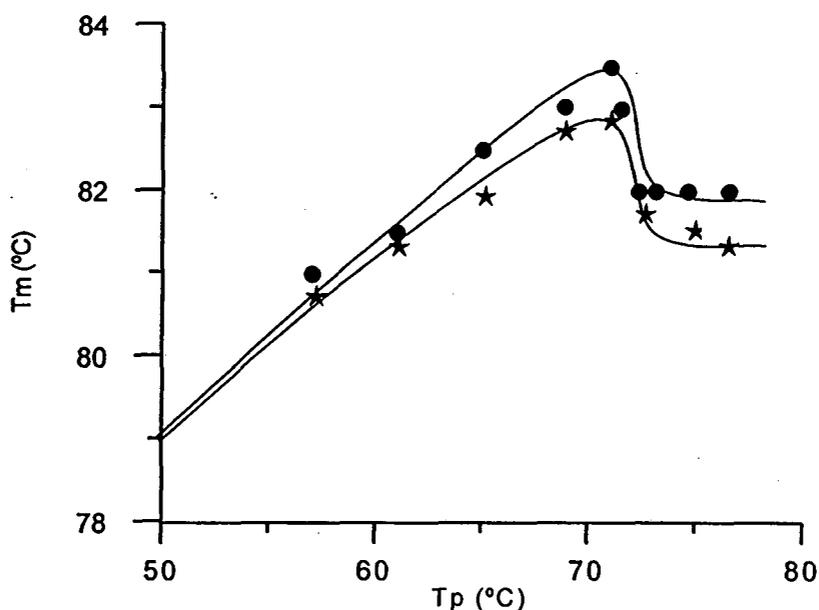


Fig. 5.2.2 Variación de  $I_m$  y  $T_m$  de la relajación  $\alpha$  con  $T_p$  en PET-a (★ ECP; ● EWP).  $E_p=49$  kV/cm,  $t_p=1$  h,  $T_f=50$  °C

En estas figuras se observa que inicialmente en ambos tipos de electretes (ECP y EWP) la intensidad aumenta con  $T_p$  debido a la creciente movilidad de las cadenas del polímero. Al alcanzar cierta  $T_p$  que llamamos *Temperatura de Polarización Óptima* ( $T_{po}=71.5$  °C) [13], la  $I_m(\alpha)$  alcanza su valor máximo, a partir de la cual, la agitación térmica comienza a ser dominante y la acción del campo disminuye rápidamente. Para esta temperatura de polarización se activan los dipolos más largos y puesto que enfriamos sin campo, sólo deben quedar activados los citados dipolos. Por encima de esta temperatura  $I_m$  desciende.

Si el material se polariza por ventanas a una temperatura inferior a  $T_{po}$ , cuando dejamos de aplicar el campo, algunos de los dipolos que son susceptibles de ser activados a temperaturas por debajo de la  $T_p$  se desorientan. En el caso de los ECP, la contribución de los dipolos “congelados” durante el enfriamiento (mientras se sigue aplicando el campo) se suma a la anterior respuesta, resultando una mayor polarización acumulada y en este caso un mayor valor de  $I_m$  (Fig. 5.2.2).

En las muestras polarizadas por ventanas a  $T_p > T_{po}$ , la agitación térmica prevalece en el proceso de polarización y la intensidad  $I_m(\alpha)$  inicia un decrecimiento que se prolonga en el PET un intervalo térmico,  $\Delta T_p$ , de aproximadamente 8 °C hasta que la polarización se

anula. Por otra parte, en estas condiciones ( $T_p > T_{po}$ ), en los ECP el campo polarizador genera muy poca orientación dipolar durante el enfriamiento desde  $T_p$  a  $T_{po}$ , siendo en el intervalo de temperaturas desde  $T_{po}$  hasta la temperatura final ( $T_f = 50$  °C) del proceso de polarización cuando tiene lugar una contribución de carga importante. Por este motivo, la intensidad  $I_m(\alpha)$  de cualquier electrete formado convencionalmente a  $T_p > T_{po}$  y para el mismo valor de  $T_f$  es constante con diferentes  $T_p$ , ya que la verdadera polarización tiene lugar en el mismo intervalo de temperaturas.

Por otro parte, el comportamiento de la temperatura  $T_m(\alpha)$  con  $T_p$  es similar para los dos tipos de electretes (Fig. 5.2.2). La temperatura  $T_m(\alpha)$  aumenta con  $T_p$  para valores de  $T_p$  por debajo de  $T_{po}$ . A cualquier temperatura de polarización, el valor de  $T_m(\alpha)$  refleja la energía que se requiere para destruir el alineamiento dipolar conseguido durante la polarización. En el caso de los ECP el valor de la  $T_m(\alpha)$  obtenido a una determinada  $T_p$  es más bajo que para los EWP. Esto ocurre debido a que para una relajación distribuida la temperatura  $T_m$  muestra la respuesta media ponderada de todos los dipolos congelados durante el enfriamiento, y lógicamente, al contribuir más dipolos la  $T_m$  disminuye. La analogía en la forma de las curvas  $I_m(\alpha)$  y  $T_m(\alpha)$  en función de  $T_p$  indica que la orientación (mecanismo básico del efecto dipolar) actúa de forma uniforme a lo largo de los distintos niveles energéticos que activamos a cada  $T_p$ . Por esta razón, la respuesta de corrientes TSDC obtenidas en muestras polarizadas convencionalmente es superposición de las respuestas de electretes formados por ventanas de polarización.

En un proceso EWP sólo los dipolos con mayor tiempo de relajación permanecen activados para  $T_p = T_{po}$  y su comportamiento será como si el tiempo de relajación del proceso fuera simple. Así, cuando se polariza una muestra a  $T_p > T_{po}$  y quitamos el campo, los ya mencionados dipolos permanecen parcialmente activados y las curvas TSDC en el PET-a (Fig. 5.2.1) muestran prácticamente el mismo valor de  $T_m$ . En este caso, la representación de la polarización ( $P$ ) adquirida por la muestra como función de  $1/T_p$  para  $T_p > T_{po}$  es lineal (Fig. 5.2.3), siendo  $P/P_0$  el cociente de las áreas del pico  $\alpha$  y  $P_0$  el valor correspondiente a  $T_{po}(\alpha)$ . El intervalo de temperaturas de las curvas TSDC seleccionadas para calcular  $P/P_0$  ha sido de 60 °C a 85 °C.

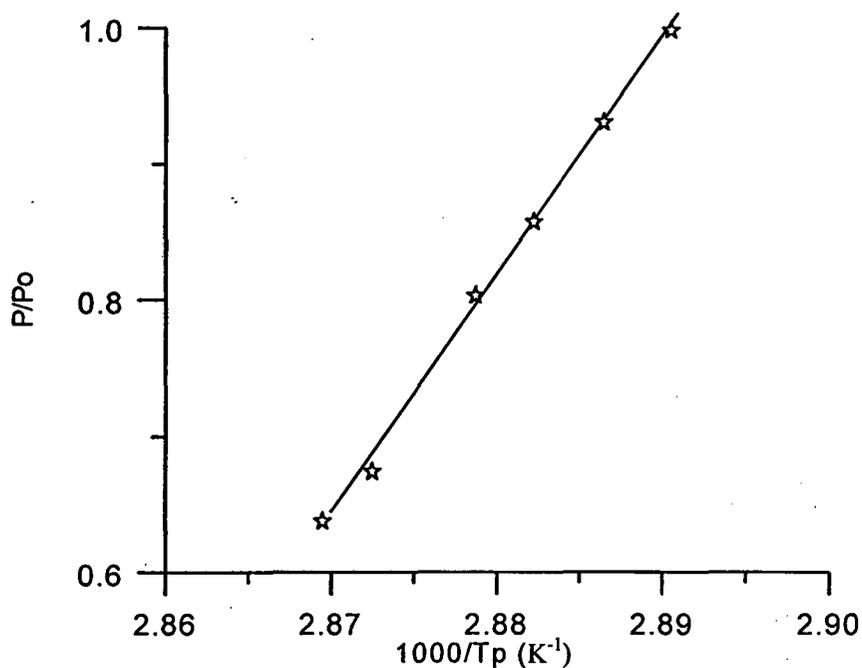


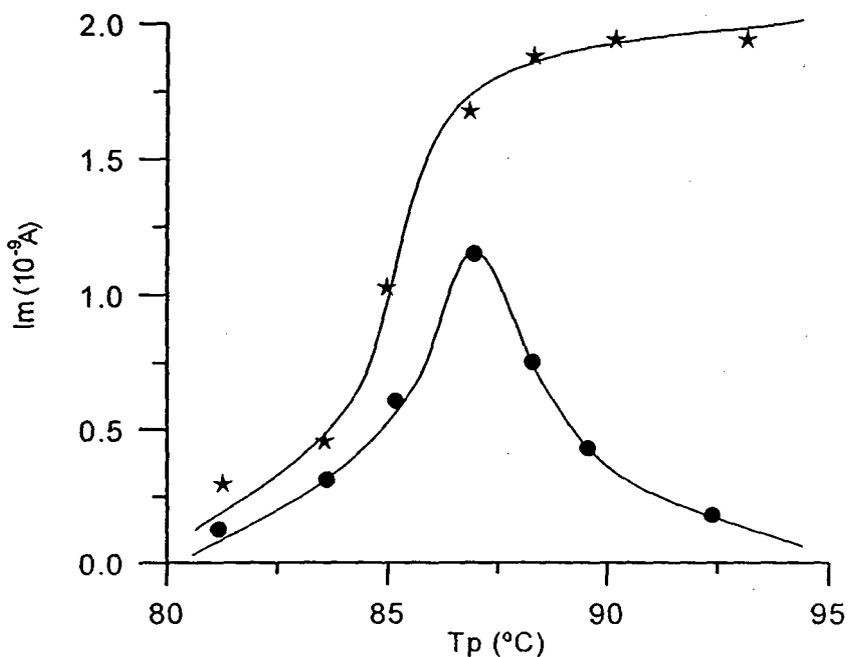
Fig. 5.2.3 Variación de  $P$  con  $1/T_p$  para  $T_p > T_{p0}$  en la relajación  $\alpha$  de PET-a

El hecho de que la polarización siga la ley de Langevin  $P=f(1/T_p)$  [27] a partir de la temperatura  $T_{p0}$  es propio de relajaciones de carácter estrictamente polar, por lo que la desviación de la linealidad a partir de esta temperatura traduce la existencia de otro mecanismo solapado al polar, que emergería estrictamente desde  $T_{p0}$ . En otros materiales, como por ejemplo el PEN, la polarización que observamos no tiene carácter lineal y se trata de casos en los que la carga libre se solapa a la respuesta polar.

Relajación  $\rho$ 

A temperaturas algo superiores a las que surge el pico  $\alpha$ , se presenta en los polímeros la relajación  $\rho$  que en el PEN, el PVC y en el PMMA aparece como un “codo” del pico  $\alpha$  intercalándose en la caída que sufre el pico con el aumento de  $T_p$ , en tanto que en el PET parece tener un carácter más independiente. En la Fig. 5.2.4 se dan las variaciones de  $I_m(\rho)$  y de  $T_m(\rho)$  con la temperatura de polarización para el PET-a

En la Fig. 5.2.4 se observa que con el aumento de la temperatura de polarización la intensidad máxima va creciendo indicándonos que la carga atrapada es cada vez más importante. En el caso de las muestras polarizadas por ventanas de anchura nula, el crecimiento de  $I_m(\rho)$  alcanza su valor máximo con la temperatura de polarización óptima que está situada aproximadamente a 87 °C. Para la  $T_p > 87$  °C, la intensidad  $I_m(\rho)$  disminuye y es muy pequeña a una  $T_p = 100$  °C. Por otro lado, en el caso de formación de electretes convencionales,  $I_m(\rho)$  no alcanza un valor máximo y se observa un crecimiento lento a partir de  $T_{po}(\rho)$ . Por este motivo, se puede suponer que en muestras polarizadas convencionalmente se produce un efecto de superposición de las cargas activadas a  $T_p > T_{po}(\rho)$  con las activadas por debajo de esta temperatura.



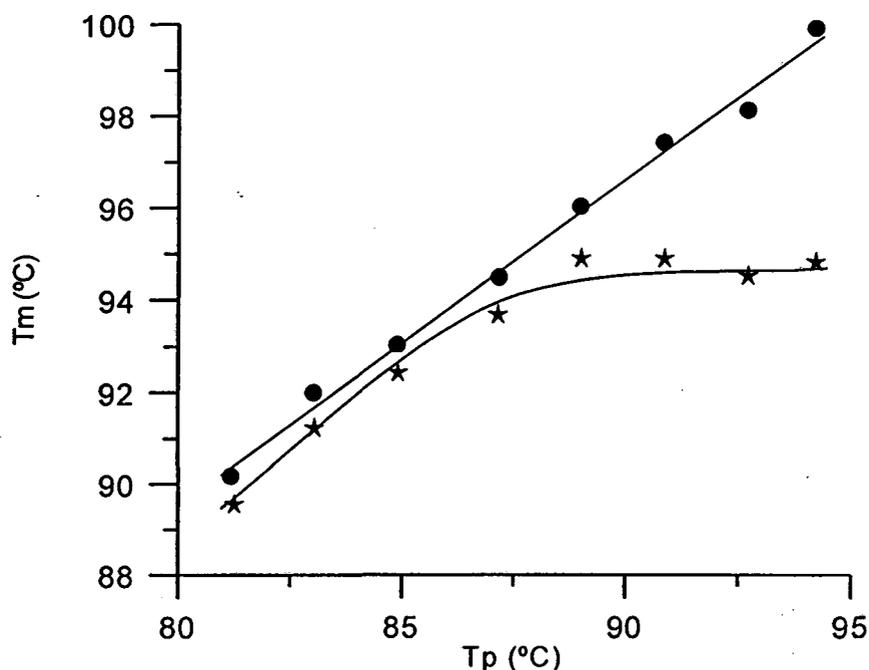


Fig. 5.2.4 Variación de  $I_m$  y  $T_m$  de la relajación  $\rho$  con  $T_p$  en PET-a (★ ECP; ● EWP).  $E_p=62$  kV/cm,  $t_p=1/2$  h,  $T_f=70$  °C

En la Fig. 5.2.4 podemos ver también que, en el caso del PET-a polarizado por ventanas,  $T_m(\rho)$  es una función lineal de  $T_p$  que ha sido verificada para  $T_p > 82$  °C, pero en el caso de los electretes convencionales se tiende a la saturación. Para  $T_p < 82$  °C, los picos no son lo bastante agudos como para obtener datos fiables y se encuentran todavía influidos por los restos de la relajación  $\alpha$ .

Estos hechos sugieren que en el caso de la relajación  $\rho$ , el aumento de  $T_p$  provoca que las cargas son atrapadas en trampas más profundas, por esto  $T_m$  siempre crece, a pesar de que el comportamiento de  $I_m$  indica que a partir de  $T_{p0}(\rho)$  el número de cargas es menor, es decir el desatrapamiento es cada vez más importante.

### 5.3 Caracterización de las relajaciones $\beta^*$ , $\alpha$ y $\rho$ del PEN-a

Para localizar la temperatura de transición vítrea, el punto de fusión y el grado de cristalización del material se han efectuado mediciones de DSC entre 30 y 300°C. La transición vítrea, correspondiente a la muestra amorfa, se da aproximadamente a 125°C (medida a una velocidad de calentamiento de 10°C/min). La muestra amorfa cristaliza

entre 160 y 220°C. El pico de fusión está localizado a 270°C. El grado de cristalinidad se ha determinado tomando  $\Delta H_{cris}=103.3$  J/g, resultando ser del 33 % para la muestra original (Kaladex), y de aproximadamente el 4 % en las muestras preparadas mediante fusión y quenching.

La Fig. 5.3.1 muestra los espectros TSDC de películas de PEN polarizadas convencionalmente a  $T_p=85$  °C y  $T_p=120$  °C. Pueden verse en esta figura tres relajaciones, denominadas  $\beta^*$ ,  $\alpha$  y  $\rho$ . Las temperaturas correspondientes a los máximos de cada relajación son  $T_m(\beta^*)\approx 80$  °C,  $T_m(\alpha)\approx 130$  °C y  $T_m(\rho)\approx 140$  °C siendo la relajación  $\alpha$  la que puede relacionarse con la transición vítrea de este material que hemos detectado por DSC a 125°C.

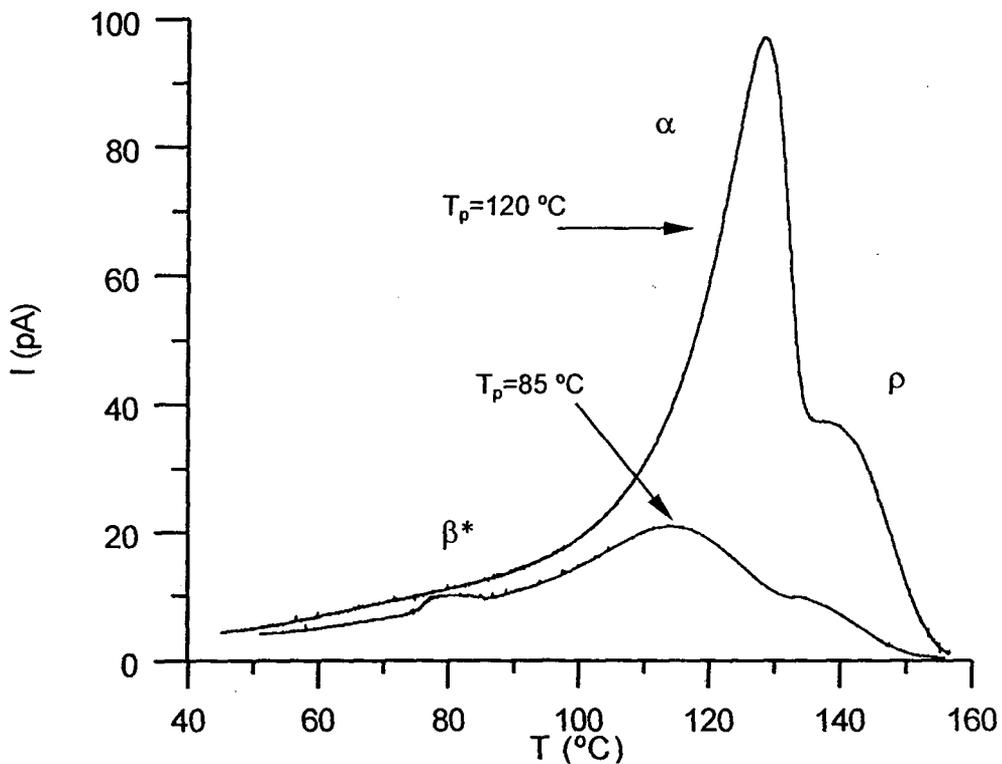


Fig. 5.3.1 Espectros TSDC de muestras de PEN polarizadas convencionalmente a  $T_p=85$  °C y  $T_p=120$  °C. ( $V_p=1000$  V,  $t_p=30$  min).

En la Fig. 5.3.2 se presentan las curvas TSDC de los electretes formados mediante polarización por ventanas en el intervalo térmico correspondiente a la relajación  $\beta^*$ . En esta figura podemos ver que para  $T_p=67$  °C tanto el área del pico como los máximos de

intensidad alcanzan sus valores más elevados, correspondiendo esta temperatura a la temperatura de polarización óptima. En la Fig. 5.3.3 y Fig. 5.3.4, se muestran las medidas realizadas en los intervalos térmicos asociados a las relajaciones  $\alpha$  y  $\rho$ , y puede verse un comportamiento de  $I_m$  similar que permite localizar las temperaturas de polarización óptimas a 120 °C y 150 °C para las relajaciones  $\alpha$  y  $\rho$ , respectivamente.

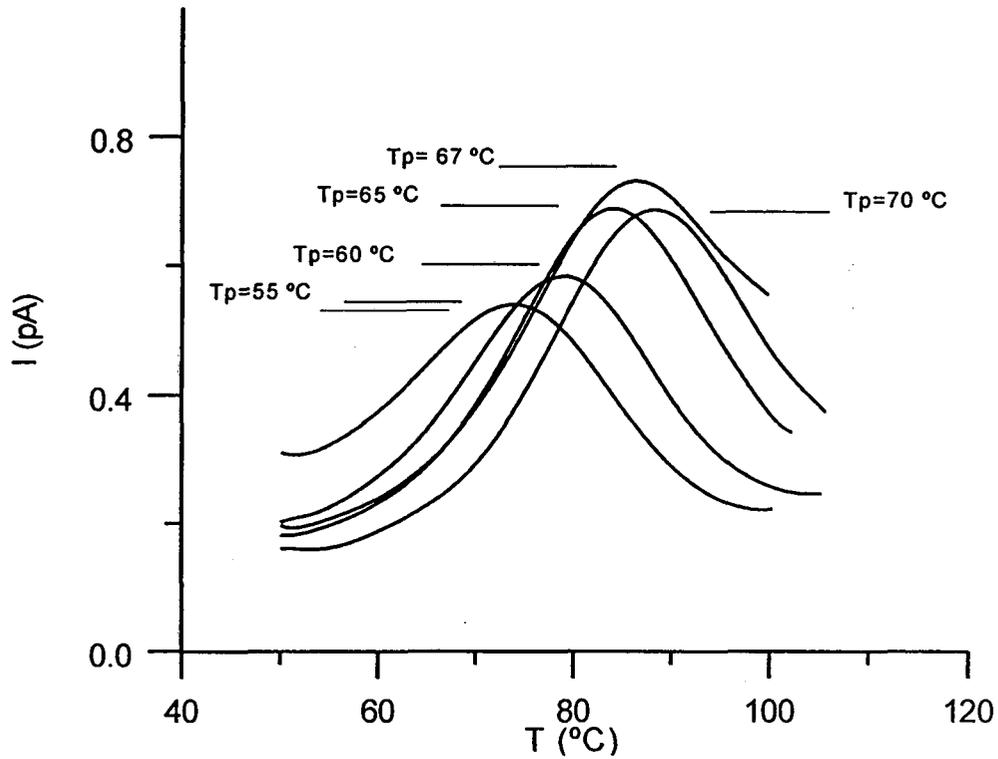


Fig. 5.3.2 Curvas TSDC de la relajación  $\beta^*$  por WP. ( $V_p=1000$  V,  $t_p=15$  min, ventana de polarización de 0 °C,  $T_p$  indicada en la figura ).

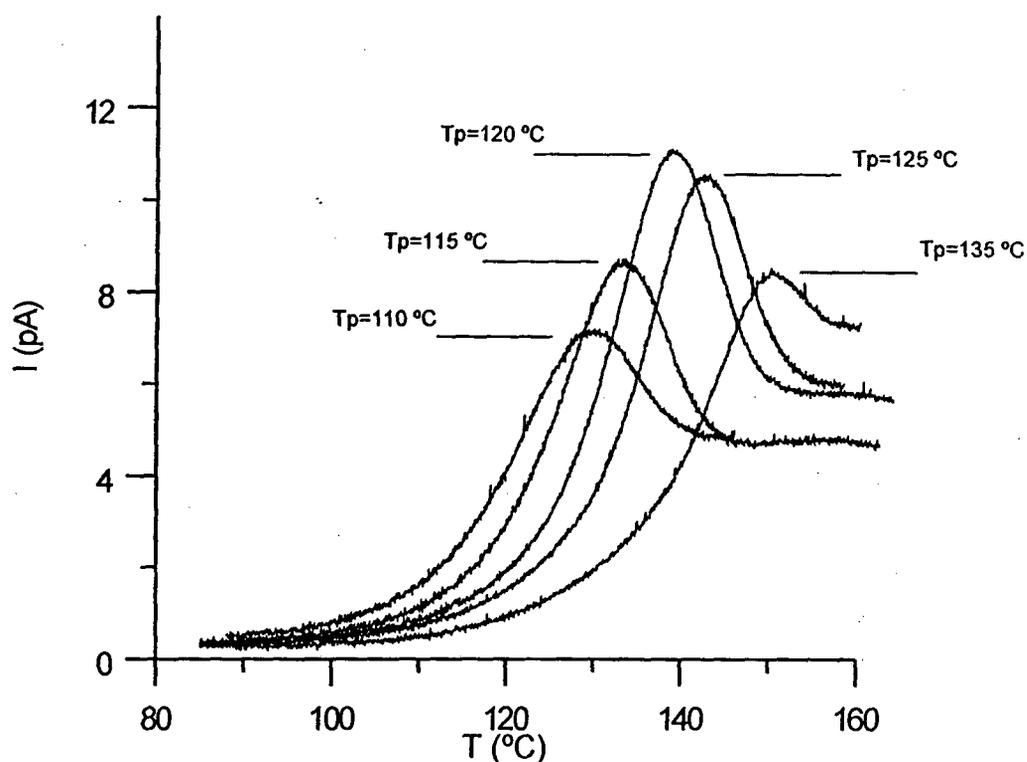


Fig. 5.3.3 Curvas TSDC de la relajación  $\alpha$  por WP. ( $V_p=1000$  V,  $t_p=15$  min, ventana de polarización de  $0^\circ\text{C}$ ,  $T_p$  indicada en la figura ).

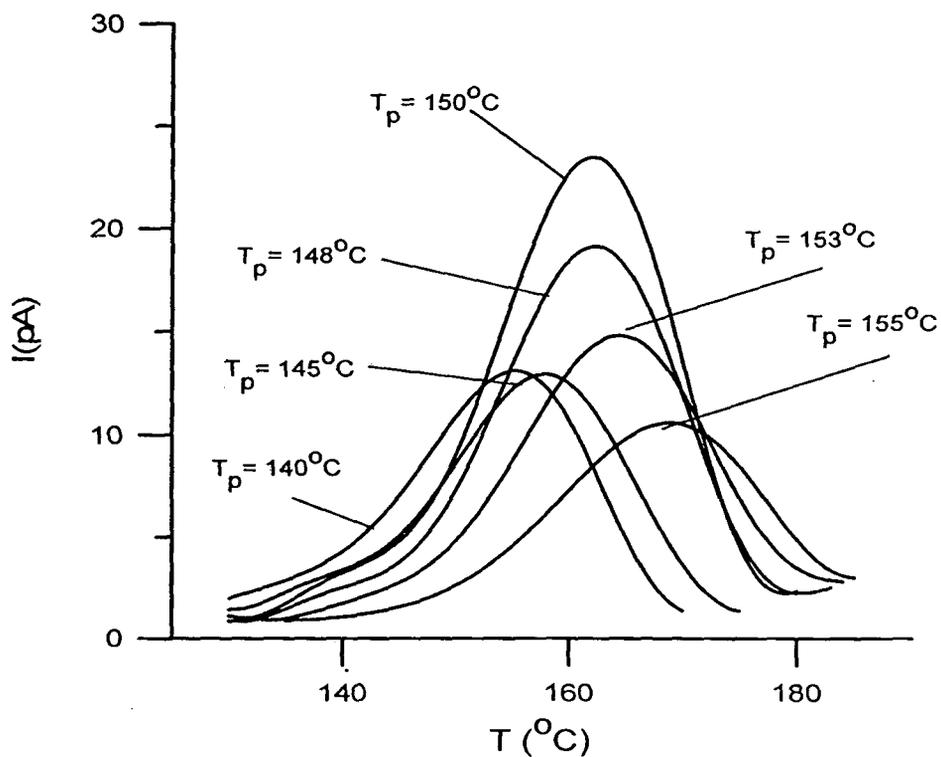


Fig. 5.3.4 Curvas TSDC de la relajación  $\rho$  por WP. ( $V_p=500$  V,  $t_p=30$  min, ventana de polarización de  $0^\circ\text{C}$ ,  $T_p$  indicada en la figura ).

La relajación  $\alpha$  está localizada en torno a los 130 °C, mientras que la relajación  $\rho$  se localiza sobre los 170 °C. En estas figuras se observa que el comportamiento de  $I_m$  y  $T_m$  de las relajaciones  $\alpha$  y  $\rho$  es muy semejante al obtenido en el PET-a, la diferencia fundamental se encuentra en el comportamiento de  $T_m(\alpha)$  (Fig. 5.3.5) para  $T_p > T_{po}(\alpha)$  ya que se ve que en estas condiciones de polarización el pico  $\rho$  surge de forma solapada al pico  $\alpha$  provocando un desplazamiento de  $T_m(\alpha)$  hacia temperaturas más altas, siendo este desplazamiento no lineal.

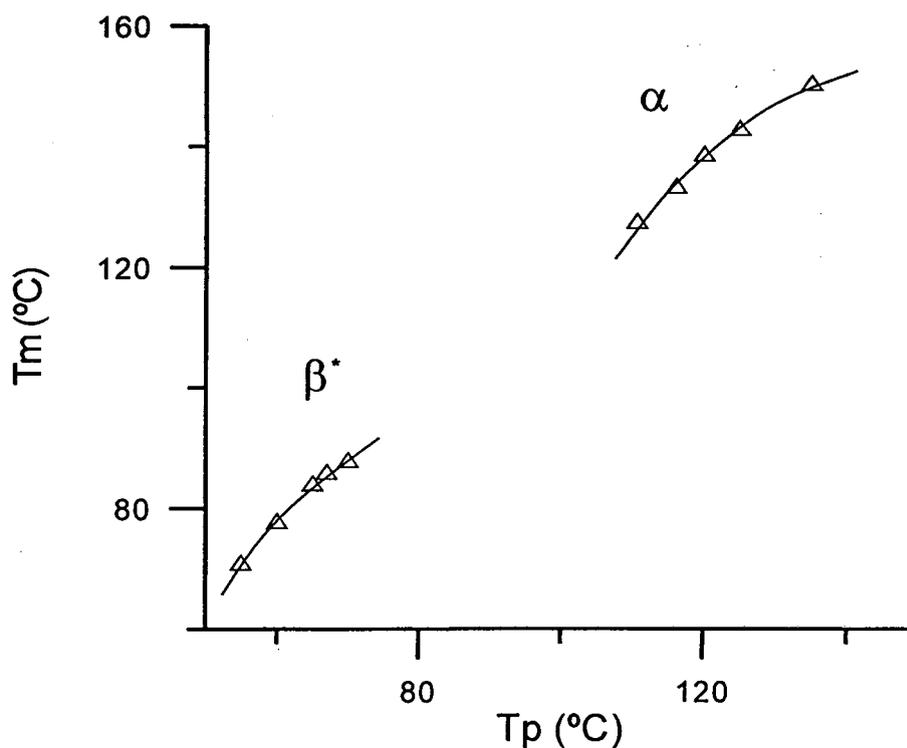


Fig. 5.3.5 Crecimiento de  $T_m(\alpha)$  y  $T_m(\beta^*)$  con  $T_p$

A fin de verificar que la relajación  $\rho$  este asociada con el desatrapamiento de la carga libre y no a los dipolos hemos efectuado diversas mediciones, cargando la muestra por ventana de polarización a 150°C con distintos campos aplicados. Estas curvas, presentadas en la Fig. 5.3.6, demuestran claramente que no existe dependencia lineal entre el campo aplicado y el área del pico, lo que confirma la anteriormente citada suposición.

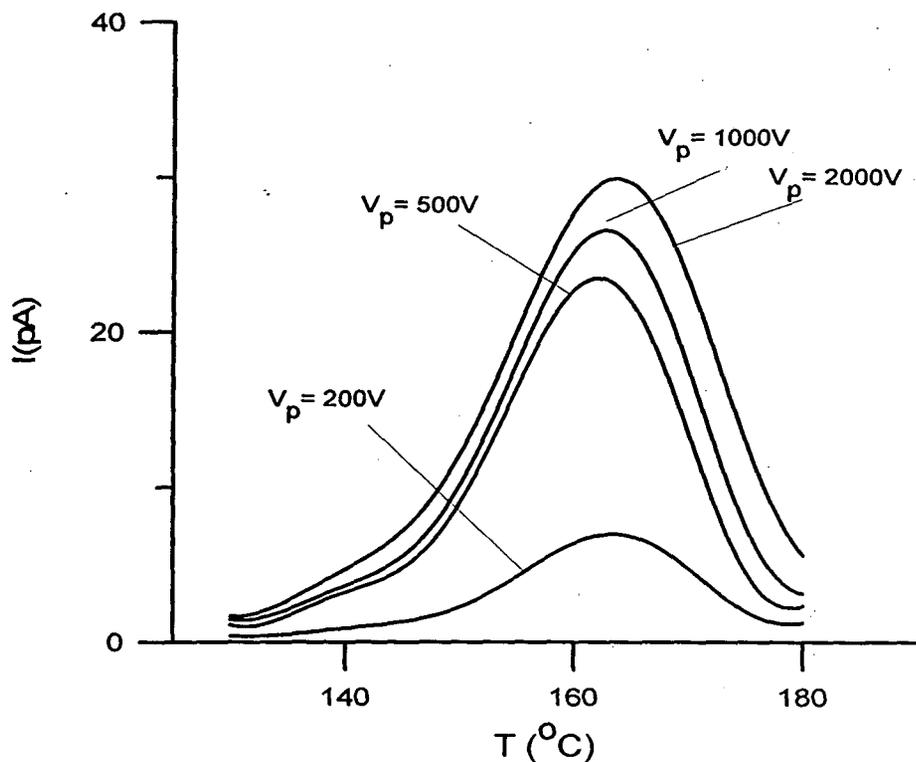


Fig. 5.3.6 Corrientes TSDC de la relajación  $\rho$  obtenida con diferentes campos en WP ( $T_p=150$  °C,  $t_p=30$  min,  $V_p$  indicado en la figura)

### Energías de activación

Para obtener las energías de activación y otros parámetros cinéticos asociados a las relajaciones  $\beta^*$ ,  $\alpha$  y  $\rho$  hemos procedido a estudiar las corrientes de descarga con diferentes modelos.

Para las relajaciones  $\beta^*$  y  $\alpha$  se ha utilizado el modelo cinético de primer orden, propuesto por Bucci-Fieschi [28-31]. En este modelo, la intensidad de la despolarización se obtiene asumiendo para  $dP/dt$  una dependencia lineal de primer orden de  $P$  (ver ec.(5.3.1.a)) donde  $\tau$  es el tiempo de relajación del proceso. Para  $\tau$  se supone un comportamiento Arrhenius (ver ec.(5.3.1.b)) siendo  $E_a$  la energía de activación de la relajación y  $\tau_0$  el factor preexponencial.

$$\frac{dP}{dt} = -\frac{P}{\tau} \quad (a); \quad \tau = \tau_0 \exp \frac{E_a}{kT} \quad (b) \quad (5.3.1)$$

Los valores de  $E_a$  y  $\tau_0$  se han obtenido ajustando los datos experimentales de TSDC con la intensidad de corriente teórica conocida como ecuación de Bucci-Fieschi. El ajuste se ha realizado mediante la minimización de una función multidimensional, usando programas desarrollados en nuestro laboratorio basados en las subrutinas propuestas por otros autores [32] y descritas en el capítulo 4. La Fig. 5.3.7 muestra la descarga calculada (símbolos) superpuesta a los datos experimentales (línea continua) para las relajaciones  $\beta^*$  y  $\alpha$  obtenidas a  $T_p = T_{po}$ . Es de destacar la buena correlación entre la teoría y los resultados experimentales en ambos casos. Sin embargo, el modelo comienza a diverger en el caso de la relajación  $\alpha$  para temperaturas superiores a  $T_m(\alpha)$ , como consecuencia de la superposición con el pico  $\rho$  a elevadas temperaturas.

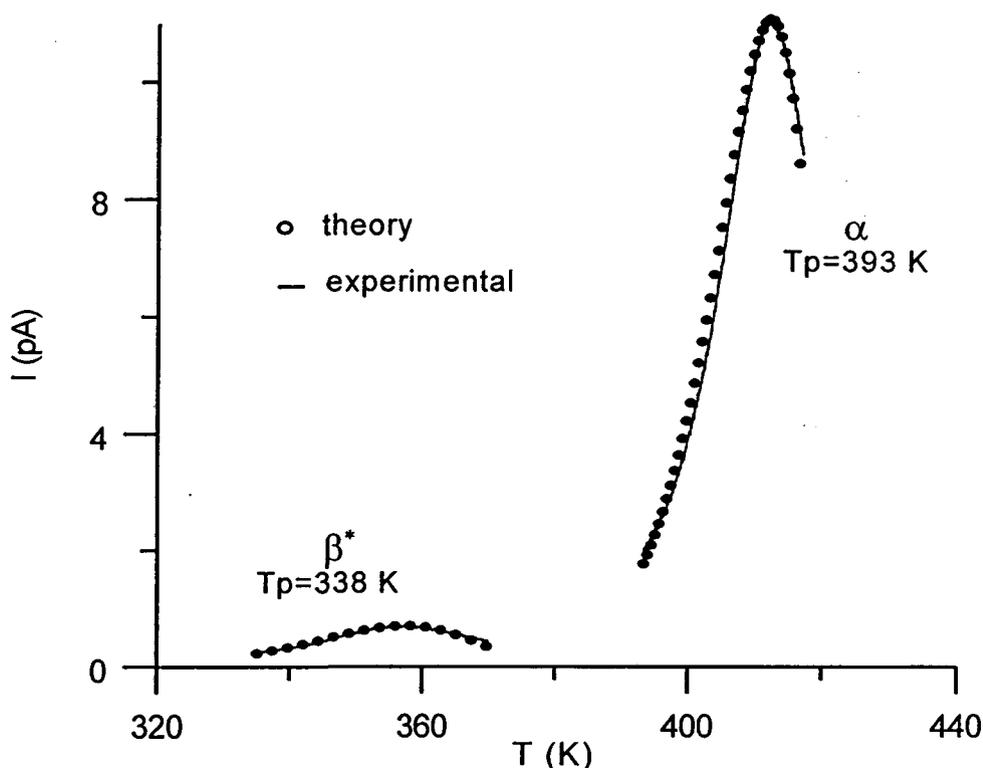


Fig. 5.3.7 Resultados calculados (símbolos) y experimentales (línea continua) de las corrientes de descarga TSDC correspondientes a las relajaciones  $\beta^*$  y  $\alpha$  del PEN-a.

La Tabla 5-1 y Tabla 5-2 recogen los valores calculados para estas relajaciones con las diferentes descargas realizadas. Estos resultados muestran una ligera distribución en la energía de activación, aumentando en ambos casos a medida que la temperatura de polarización aumenta. Los valores representativos obtenidos en cada caso son  $E_a = 0,84$

eV y  $E_a = 2,06$  eV para las relajaciones  $\beta^*$  y  $\alpha$  respectivamente. Por otro lado, en el caso del PET la energía de activación correspondiente a  $T_{po}(\alpha)$  es del orden de 1.31 eV.

**Tabla 5-1** Parámetros calculados para la relajación  $\beta^*$  en PEN-a

$T_p(^{\circ}\text{C})$	$T_m(^{\circ}\text{C})$	$I_m(\text{pA})$	$E_a(\text{eV})$	$\tau_0(\text{s})$	$Q(\text{pC})$
55	72.5	0.559	0.60	$7.9 \cdot 10^{-7}$	5.20
60	78.0	0.597	0.63	$3.7 \cdot 10^{-7}$	7.74
65	84.0	0.701	0.76	$6.7 \cdot 10^{-9}$	8.67
67	86.0	0.742	0.84	$5.3 \cdot 10^{-10}$	5.04
70	89.5	0.702	0.92	$4.3 \cdot 10^{-11}$	8.11

**Tabla 5-2** Parámetros calculados para la relajación  $\alpha$  en PEN-a

$T_p(^{\circ}\text{C})$	$T_m(^{\circ}\text{C})$	$I_m(^{\circ}\text{C})$	$E_a(\text{eV})$	$\tau_0(\text{s})$
110	130.5	7.18	1.59	$3.09 \cdot 10^{-18}$
115	133.5	8.71	1.98	$5.40 \cdot 10^{-23}$
120	138.5	11.1	2.06	$1.13 \cdot 10^{-23}$
125	143.0	10.6	2.25	$7.35 \cdot 10^{-26}$
135	150.0	8.50	2.35	$1.52 \cdot 10^{-26}$

En estas tablas se ve el amplio intervalo de valores obtenido en cada relajación para el factor preexponencial y la distribución de la energía de activación en el PEN-a. Esta doble distribución de ambos parámetros sigue la ley de compensación, obteniéndose una temperatura de compensación  $T_c$  de 181 °C para el pico  $\alpha$  y 103 °C para  $\beta^*$  y un tiempo de compensación  $\tau_c$  de 0.8 s y 95.6 s para  $\alpha$  y  $\beta^*$  respectivamente.

La relajación  $\rho$ , asociada a la relajación de carga espacial, puede analizarse a partir de los resultados de TSDC, en función de un modelo de orden cinético general [14, 16, 33], basado en la ecuación empírica:

$$I(t) = -\frac{dn}{dt} = n^b s'_0 \exp\left(-\frac{E_a}{kT}\right) \quad (5.3.2)$$

donde  $n$  es la carga atrapada en ese instante,  $b$  es el orden cinético del proceso,  $s'_0$  un factor preexponencial y  $E_a$  la energía de activación (profundidad de atrapamiento de las

cargas en este modelo). La Fig. 5.3.8 muestra la descarga calculada para la relajación  $\rho$  del PEN-a obtenida a  $T_p = T_{po}$ , superpuesta a los datos experimentales (línea continua). Es de destacar también en este caso el buen ajuste obtenido entre las curvas calculadas y las experimentales.

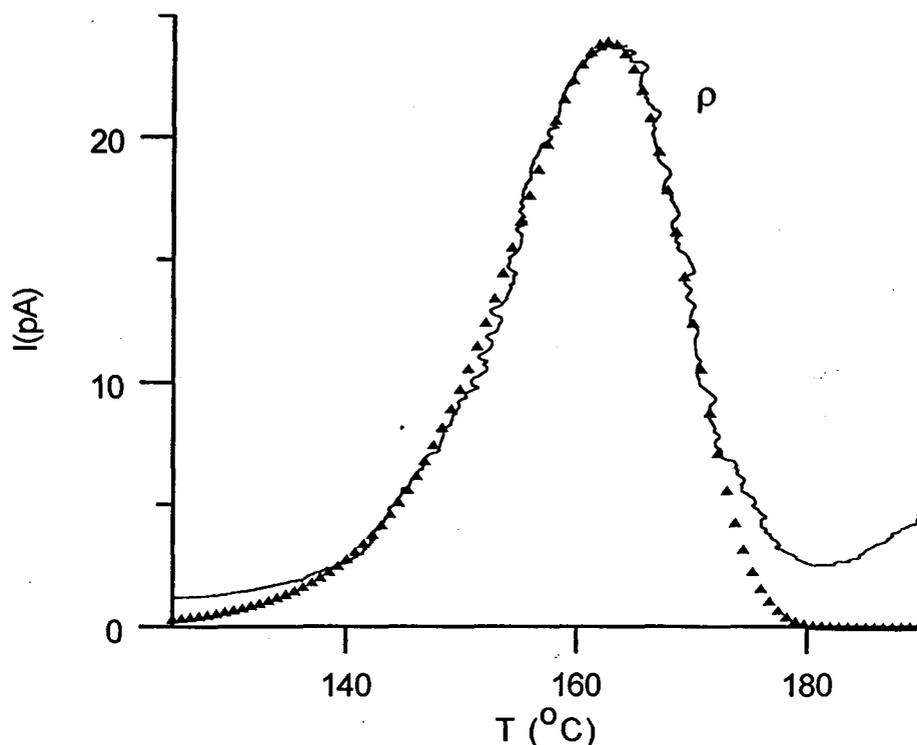


Fig. 5.3.8 Corriente TSDC calculada (símbolos) y experimental (línea continua) correspondiente a la relajación  $\rho$  del PEN-a ( $V_p=500$  V,  $t_p=30$  min,  $T_p=150$  °C)

Tabla 5-3 Parámetros calculados para la relajación  $\rho$  del PEN-a

$T_p$ (°C)	$I_m$ (pA)	$T_m$ (°C)	$n_o$ (pC)	$s_o$ (Hz)	$E_a$ (eV)	$b$
145	12.94	158.5	7149	$1.63 \cdot 10^{20}$	1.93	1.1
148	19.84	162.0	10314	$7.64 \cdot 10^{25}$	2.43	1.5
150	23.77	163.5	12134	$2.17 \cdot 10^{22}$	2.13	1.1
153	15.15	165.0	8424	$3.04 \cdot 10^{23}$	2.24	1.4
155	16.42	164.0	9035	$3.31 \cdot 10^{24}$	2.32	1.5
158	10.43	169.5	6820	$1.00 \cdot 10^{20}$	1.96	1.3

La Tabla 5-3 recoge los valores calculados para la relajación  $\rho$  según las descargas obtenidas con diferentes  $T_p$ . Estos resultados muestran una ligera distribución en la energía de activación, con un valor medio de  $E_a=2.2$  eV. La carga inicial atrapada,  $n_o$ , muestra un máximo a  $T_p=T_{po}$ , según lo esperado, y el valor medio del parámetro  $b$  es  $b \approx 1.3$ , indicando el predominio de un mecanismo de recombinación en esta relajación.

La Tabla 5-4 reproduce los valores calculados por ajuste de las curvas TSDC correspondientes a la relajación  $\rho$  obtenida con distintos campos de polarización a  $T_p=T_{po}$ . En este caso se obtuvieron valores similares del parámetro  $b$ , la energía de activación permanece prácticamente constante para potenciales superiores a 200 V y  $n_o$  aumenta con el campo aplicado.

Tabla 5-4 Parámetros calculados para la relajación  $\rho$  con distintos campos

V(V)	$n_o$ (pC)	$s_o$ (Hz)	$E_a$ (eV)	$b$
200	3561	$6.92 \cdot 10^{21}$	2.60	1.5
500	12134	$2.17 \cdot 10^{22}$	2.13	1.1
1000	14518	$3.73 \cdot 10^{22}$	2.15	1.1
2000	18506	$3.78 \cdot 10^{22}$	2.15	1.5

#### 5.4 Características de las relajaciones $\alpha$ y $\rho$ en diversos polímeros

Para electretes de PMMA cargados convencionalmente se observan las relajaciones  $\alpha$  y  $\rho$  situadas a una temperatura de 100 °C y 115 °C respectivamente. En la Fig. 5.4.1 se ha estudiado la región del espectro TSDC comprendido en el rango de temperaturas de polarización entre 78 °C y 98 °C utilizando ventanas de polarización de anchura nula. Se puede observar que el incremento de la temperatura de polarización ocasiona un aumento de  $I_m(\alpha)$  y del área de la curva que pasa por un máximo a una  $T_p$  de 84 °C, y nos representa la temperatura de polarización óptima. Se puede observar que a partir de  $T_{po}(\alpha)$  el pico decrece. Durante la caída de la relajación  $\alpha$  se produce el crecimiento del pico  $\rho$ , por lo que, a pesar de que aparentemente se observan aisladas ambas relajaciones, en realidad se presentan superpuestas. Por este motivo en cada descarga hay contribuciones de los mecanismos que producen ambas relajaciones y la relajación  $\alpha$  decrece parcialmente sin llegar a anularse. En este caso, aunque para  $T_p > T_{po}(\alpha)$  se observa que inicialmente  $T_m(\alpha)=98$  °C se mantiene constante, a partir de  $T_p=88$  °C se desplaza hacia temperaturas superiores debido al efecto de la relajación  $\rho$ .

Desde  $T_p=89$  °C la relajación  $\rho$  crece en intensidad y área hasta alcanzar su valor máximo con  $T_{po}(\rho)=105$  °C. A partir de esta temperatura de polarización comienza la caída del pico  $\rho$  y su  $T_m$  cambia linealmente con  $T_p$ .

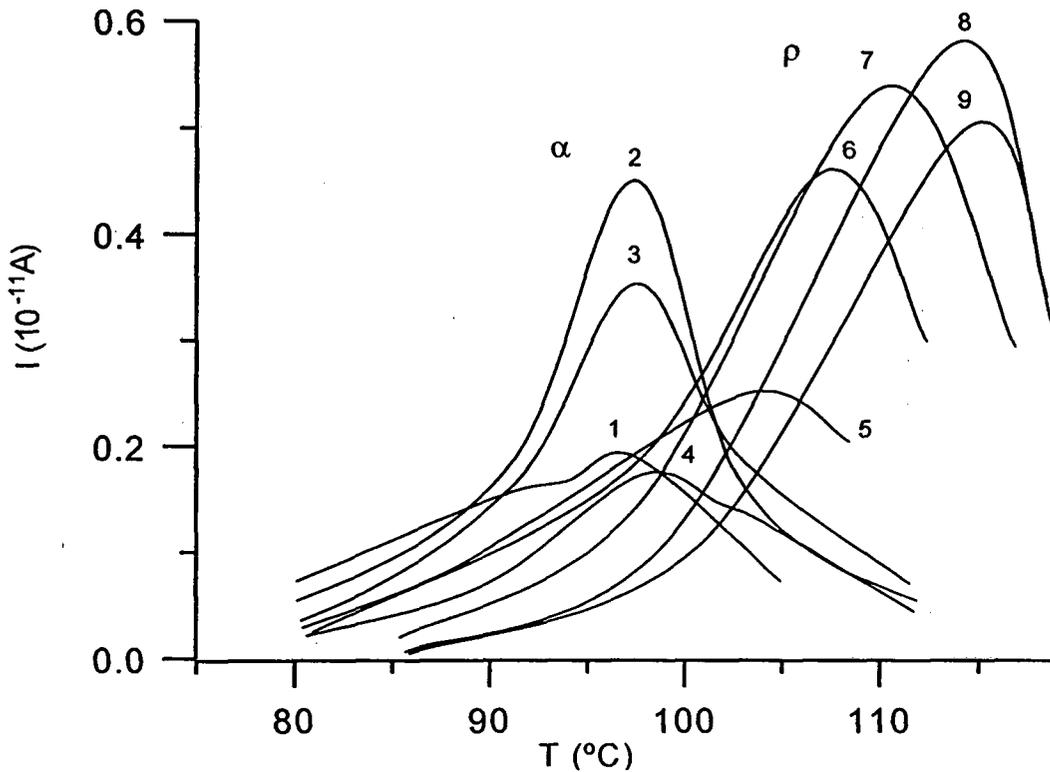


Fig. 5.4.1 Curvas TSDC de PMMA polarizado por WP con diferentes  $T_p$  (°C): 1) 78, 2) 84, 3) 87, 4) 88, 5) 90.5, 6) 95, 7) 98, 8) 105, 9) 110.5;  $E_p=20$  kV/cm;  $t_p=20$  min;  $T_f=70$  °C

Para electretes de PVC cargados convencionalmente se observan las relajaciones  $\alpha$  y  $\rho$  situadas a una temperatura de 83 °C y 93 °C. Ambos picos no se separan y claramente el  $\rho$  es un apéndice que aparece en la caída del pico  $\alpha$ . Mediante polarización WP se obtiene la  $T_{po}(\alpha)=74$  °C. En la Fig. 5.4.2 se observa que la relajación  $\rho$  no se evidencia y a partir de  $T_p=75$  °C la intensidad máxima del pico es siempre decreciente. Este hecho nos sugiere que las relajaciones  $\alpha$  y  $\rho$  desde  $T_{po}(\alpha)$  o tal vez ya en la zona fundamentalmente polar, están solapados. Por esta razón, en la fig. 5.4.3, se observa que la representación de  $T_m$  con  $T_p$  es lineal desde la temperatura de polarización óptima de la relajación dipolar, al igual que ocurría en el caso del PET-a y del PMMA para  $T_p>T_{po}(\rho)$ . Esto es consecuente con el hecho de que el intervalo de temperaturas

analizado en el PVC corresponde también a la relajación  $\rho$  aunque el pico  $\rho$  no se detecta.

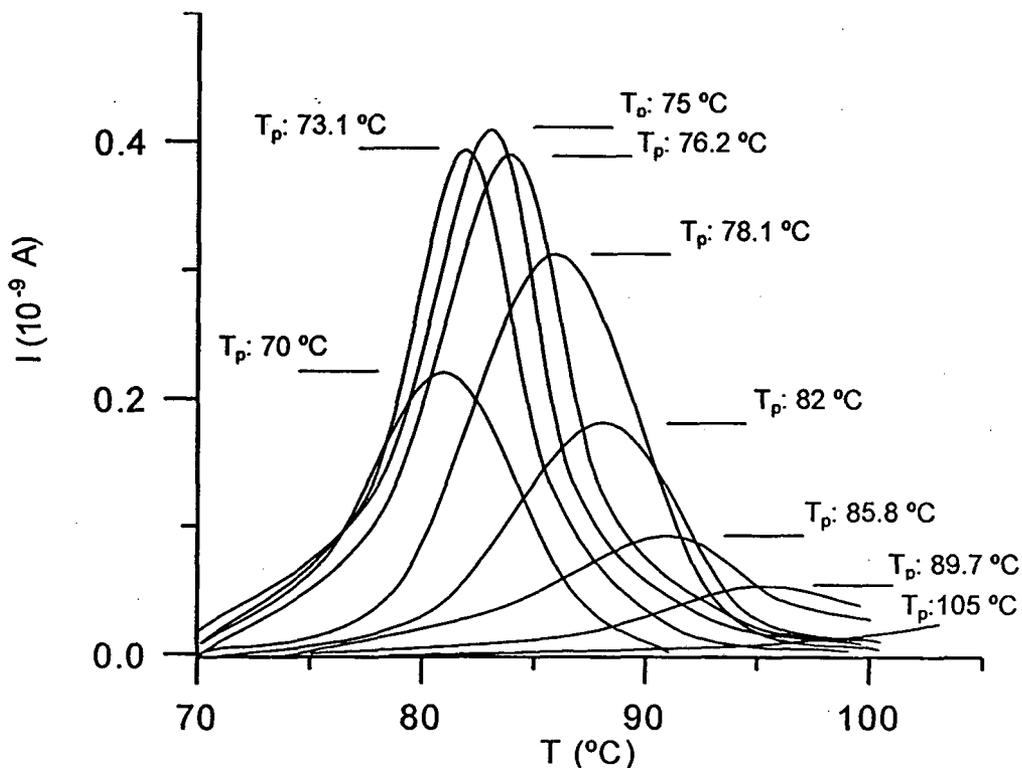


Fig. 5.4.2 Curvas TSDC de PVC polarizado por WP con diferentes  $T_p$  ( $^{\circ}\text{C}$ );  $E_p=40\text{ kV/cm}$ ;  $t_p=15\text{ min}$ ;  $T_f=70\text{ }^{\circ}\text{C}$

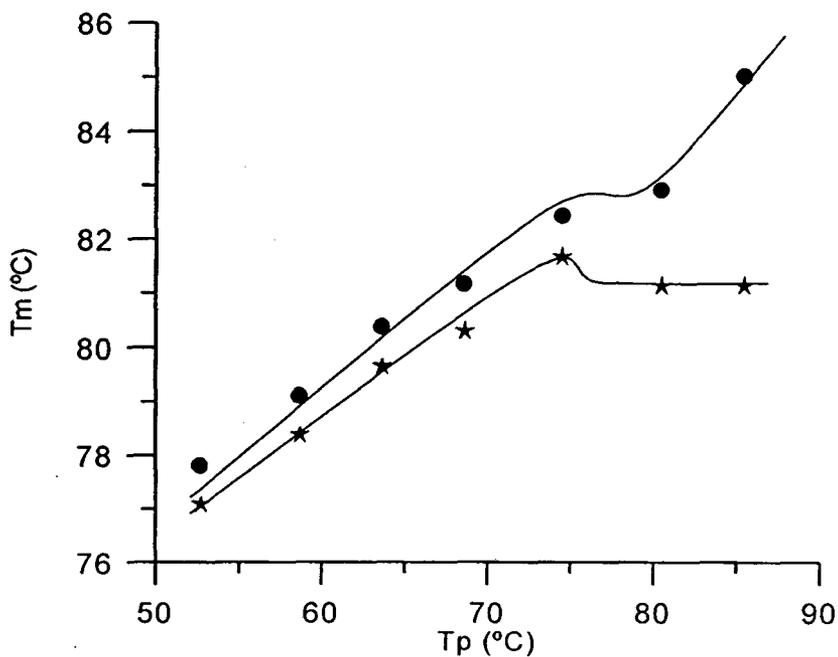


fig. 5.4.3 Variaciones de  $T_m$  con  $T_p$  en el PVC ( $\star$  ECP;  $\bullet$  EWP).

Hemos de tener en cuenta, que a pesar de que en el caso del PVC la caída dipolar y la carga libre actúan conjuntamente por encima de la  $T_{po}(\alpha)$ , la  $T_m=f(T_p)$  muestra un comportamiento lineal ya que dos efectos lineales se superponen (la  $T_m$  es lineal con la  $T_p$  tanto para el pico de carga libre como para la caída dipolar).

Por otra parte, en muestras de PVC el comportamiento de  $P/P_0$  frente a  $1/T_p$ , para  $T_p > T_{po}(\alpha)$ , no es lineal y es similar a los resultados obtenidos en PMMA y PET-a para  $T_p > T_{po}(\rho)$ .

En el caso de EPC los valores de la  $T_m$  son siempre inferiores a los obtenidos a partir del EWP. La desviación de la linealidad está relacionada con la acción del campo que genera nuevos portadores durante el enfriamiento, indicando que hay una distribución de los niveles de atrapamiento. Tanto el número de portadores como la distribución de los niveles de atrapamiento están implicados en la no linealidad de la  $T_m$  con la  $T_p$  en electretes polarizados de forma convencional.

### Resultados destacables de este capítulo

Los resultados descritos en este capítulo indican que mediante la técnica de polarización por ventanas se pueden formar electretes en los cuales la variación de  $I_m$  y de  $T_m$  con la  $T_p$ , al ser comparadas con la de los electretes convencionales, permite distinguir las diferentes relajaciones (dipolar o de carga libre) e incluso se puede determinar la presencia de mecanismos superpuestos. En materiales polarizados por ventanas el comportamiento de la temperatura  $T_m$  del pico  $\rho$  es de crecimiento lineal en función de  $T_p$ , mientras que en la relajación dipolar el comportamiento es no lineal con tendencia a la saturación, ya que para  $T_p > T_{po}(\alpha)$  la temperatura  $T_m(\alpha)$  es prácticamente constante. En cualquier caso, es necesario realizar estos estudios en polímeros que, como el PET-a, muestren las relajaciones  $\alpha$  y  $\rho$  suficientemente separadas. En los electretes convencionales la aplicación del campo polarizador durante el enfriamiento provoca la no linealidad de  $T_m(\rho)$  en función de  $T_p$  en tanto que para la relajación dipolar el comportamiento es semejante.

En nuestras experiencias, al aplicar el campo tan solo durante la temperatura de polarización se activan las cargas con distribuciones de tiempos de relajación muy limitados. De esta forma, las corrientes de despolarización obtenidas en los electretes

formados por ventanas se ajustan a las ecuaciones que corresponden a un modelo simple. En el caso de las relajaciones  $\beta^*$  y  $\alpha$  del PEN los resultados se ajustan según la ecuación de Bucci-Fieschi y muestran que este modelo teórico es bueno para el pico  $\beta^*$ . Sin embargo, el modelo diverge en el caso de la relajación  $\alpha$  para una temperatura superior al máximo del pico. Este hecho se atribuye a la superposición del pico  $\alpha$  con el pico  $\rho$  a elevadas temperaturas. En estos resultados se observa que el valor de  $E_a$  aumenta progresivamente a medida que lo hace la temperatura de polarización, de 0,6 eV a 0,92 eV en el caso de la relajación  $\beta^*$  y de 1,59 eV a 2,35 eV en el caso de  $\alpha$ . El máximo de los picos se desplaza asimismo hacia temperaturas más elevadas a medida que  $T_P$  aumenta, indicando que las relajaciones  $\beta^*$  y  $\alpha$  se distribuyen, observándose que siguen la ley de compensación.

En el pico  $\rho$  del PEN los resultados se aproximan mejor a un modelo de orden cinético general. En este caso, el valor de  $E_a$  muestra una ligera distribución, con un valor medio de 2,1 eV.

## 5.5 Bibliografía

1. Hilczer, B. and Malecki, J., *Electrets*, Studies in Electrical and Electronic Engineering, vol.14, (1986), Elsevier-PWN-Polish Scientific Pub.
2. Sessler, G.M., *Electrets*, Topics in Applied Physics vol. 33, ed. G.M. Sessler, (1980), Springer-Verlag, Berlin.
3. Gross, B., *Charge Storage in Solid Dielectrics*, (1964), Elsevier.
4. Hino, T. *J. Appl. Phys.*, **46**, (1973), 1956.
5. Zielinski, M., Kryszewski, M., *Phys. Status Solid*, **46**, (1977), 305.
6. Duacanu, I., Dumitrescu, S.V., *Europ. Polym.*, **14**, (1978), 971.
7. Lacabanne, C., Goyaud, P., Boyer, R.F., *J. Polym. Sci.*, **18**, (1980), 277
8. Shrivastava, S.K., Ranade, J.D., Shrivastava, A.P., *Thin Solid Films*, **67**, (1980), 201.
9. Gourari, A., Bendaoud, M., Lacabanne, C., Boyer, R.F., *J. Polym. Sci.*, **23**, (1985), 889.
10. Montserrat, P., Colomer, P., Belana, J., *J. Mater. Chem.*, **2** (2), (1992), 217.
11. Moura Ramos, J.J., *Molecular Phys.*, **90**(2), (1997), 235-242. n§ 78
12. Belana, J., Colomer, P., Pujal, M., Montserrat, S., *Anales de Física B*, **81**, (1985), 136.

13. Belana, J., Mudarra, M., Calaf, J., Cañadas, J.C., Menéndez, E., *IEEE Trans. on Electrical Insulation*, **28** (2), (1993), 287.
14. Cañadas, J.C., Diego, J.A., Mudarra, M., Belana, J., Díaz-Calleja, R., Sanchis M.J. and Jaïmes, C., *Polymer*, **40**, (1999), 1181.
15. 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.
16. Mudarra, M., Belana, J., *Polymer*, **38** (23), (1997), 5815.
17. Mudarra, M., Belana, J., Cañadas, J.C., Diego, J.A., (1998). Submitted to *Polymer*.
18. Mudarra, M., Belana, J., Cañadas, J.C., Diego, J.A., (1998). *Journal of Polymer Science B: Polym. Phys.*, **36**, (1998), 1971.
19. Belana, J., Colomer, P., Montserrat, S., Pujal, M., *Anales de Física B*, **78**, (1982), 8.
20. Belana, J., Colomer, P., Montserrat, S., Pujal, M., *Anales de Física B*, **78**, (1982), 142.
21. Van Turnhout, J., *Thermally Stimulated Discharge of Polymer Electrets*, (1975), Elsevier Sci. Publ. Co.
22. Vanderschueren, J., Gassiot, J., *Thermally Stimulated Relaxation in Solids*, Topics in Appl. Phys., **37**, (1979), Braunlich, P., Springer, Berlin.
23. Chen, R., Kirsh, Y., *Analysis of Thermally Stimulated Processes*, (1981), Pergamon Press, Oxford.
24. Vanderschueren, J., *Electrets. Charge Storage and Transport in Dielectrics*, (1973), p155, Perlman, M., Elect. Soc. Inc.
25. Thurzo, I., Doupovec, J., Vlasak, G., *Acta Phys. Slov.*, **27**, (1973), 206.
26. Müller, P., *Phys. Stat. Sol.*, **A23**, (1974), 165.
27. Blythe, A.R., *Electrical properties of polymers*, (1979), Cambridge University Press, pp 27.
28. Bucci, C., Fieschi, R., Guidi, G., *Phys. Rev.*, **148**, (1966), 816.
29. Lacabanne, C., Chatain, D., *J. Polym. Sci. Phys. Ed.*, **11**, (1973), 2315.
30. Dreyfus, G., Lacabanne, C., Rahal, A.; *Journées d'études de la SEE*, **87** (11), (1978), 870.
31. Gasiot, J., Vanderschueren, J., Parot P., Linkens A., Manificier J.C., Jiménez-López J.; *Studis in electrical and electronic engineering*, **2**, (1978), 251.
32. Press, W.H., Flannery, B.P., Tenkolsky, S.A., Vetterling, W.T., *Numerical Recipes*, (1986), Cambridge University Press.
33. Swiatek, J., Mandowski, A., *Third International Workshop on Non-Crystalline Solids*. Sevilla 1991. Ed: World Scientific Publishing Co., Singapur (1992), 337.