

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

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 6

este proceso mediante el aumento de T_f origina variaciones graduales de X_c . Tal aumento de T_f es conveniente sea lo más reducido posible, inferior a 1 °C, en la zona de temperaturas en la que los cambios de X_c se prevean sean más significativos. Una ventaja interesante de este método consiste en poder formar electretes cíclicamente a una T_p fija y seguidamente, durante los tramos de calentamiento del proceso TSS, medir la corriente de descarga.

A continuación vamos a describir un estudio de cristalización fría en PET y PEN analizado mediante DSC, TSDC y DEA

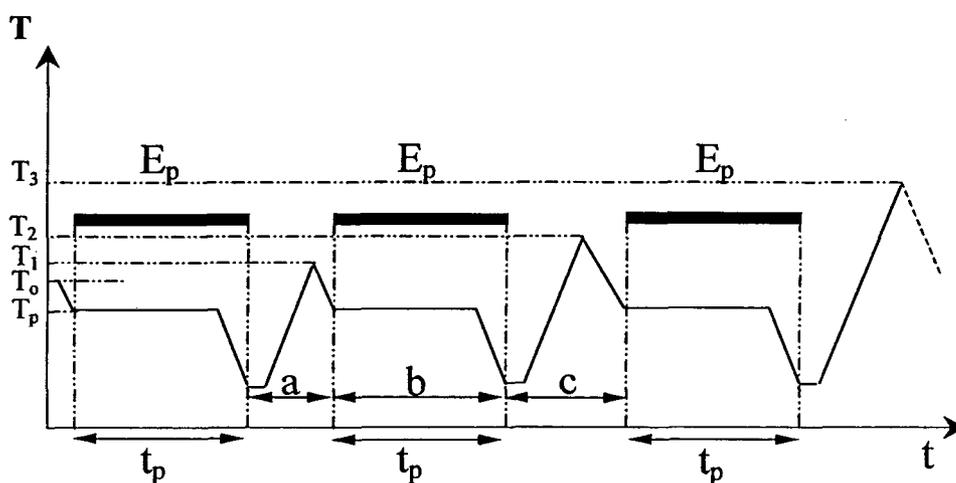


Fig. 6.1.1 Esquema del proceso de formación de electretes y descarga TSS

6.2 Caracterización de PET y de PEN semicristalinos por DSC

Durante la cristalización de los polímeros ocurre una transformación de fase que provoca un movimiento de las cadenas moleculares hacia una nueva configuración estructural, con la correspondiente pérdida de energía. Este desprendimiento de energía puede ser detectado mediante el análisis calorimétrico [15]. Si la muestra es calentada a velocidad constante y se mide el flujo de calor, se observa un pico exotérmico de cristalización de la fase amorfa cuya área está directamente relacionada con la cantidad de polímero cristalino existente [16]. Esta clase de medidas calorimétricas nos permiten realizar un estudio y caracterización del proceso de cristalización fría desarrollado por TSS.

6 CRISTALIZACIÓN FRÍA MEDIANTE TSS

6.1 Introducción

El enfriamiento desde el punto de fusión del PET o PEN, provoca una variación estructural con tendencia a formar sólidos amorfos o cristalinos. La cristalización normal en los polímeros depende considerablemente de la simetría e irregularidades que presente la estructura del compuesto, así como de la velocidad del enfriamiento. Si la velocidad es alta al alcanzar T_g los movimientos moleculares se inhiben restringiéndose la cristalización y formándose un sólido amorfo.

Cuando el sólido amorfo es calentado por encima de su T_g se recupera la movilidad y suceden movimientos cooperativos de las cadenas moleculares. En algunos casos, estos procesos pueden provocar el reagrupamiento de segmentos que originan zonas cristalinas. Esta cristalización que tiene lugar desde el estado amorfo es la llamada cristalización fría y es un camino muy apropiado para preparar diferentes estudios del material con distintos grados de cristalinidad [1-10].

La aplicación de ciclos sucesivos de calentamiento con diferentes temperaturas finales permite modificar el contenido cristalino de las muestras. Este método denominado Estimulación Térmica por Etapas (TSS) [11-14] está representado esquemáticamente en la Fig. 6.1.1. Durante el primer proceso de calentamiento (sección a de la figura), la muestra alcanza una temperatura final T_{f1} ($v=2.5$ °C/min) que situada alrededor de 20 °C por encima de su T_g origina un aumento apreciable del grado de cristalinidad del material. Esta muestra parcialmente cristalina es enfriada de forma controlada hasta una temperatura por debajo de T_g (sección b) y calentada de nuevo hasta una $T_{f2} > T_{f1}$ (sección c) incrementándose nuevamente X_c . En consecuencia, la repetición sucesiva de

Al comenzar los procesos de cristalización fría por TSS en estos materiales es dominante la región amorfa. Esta región amorfa es inapreciables cuando el grado de cristalinidad es tal que las esferulitas ocupan prácticamente todo el volumen disponible. Sin embargo, el material no puede alcanzar un estado plenamente cristalino pues existe una importante fracción de volumen entre las lamelas ocupada por segmentos amorfos. Por este motivo, al valorar X_c por DSC es necesario utilizar los valores extrapolados de la variación de entalpía que corresponde a la fusión de un cristal de PET o PEN puro.

La Fig. 6.2.1 y la Fig. 6.2.2 muestran las medidas DSC obtenidas después del tratamiento de estimulación térmica por etapas que se ha efectuado a una velocidad de 2.5 °C/min en el PET y el PEN respectivamente. En ambos casos podemos observar, que la curva 1 correspondiente al primer barrido de las muestras inicialmente amorfas, y las curvas 2,3,4 ($T_f=114$ °C) para el PET y 2,3,4 ($T_f=166$ °C) en el PEN, muestran un pico exotérmico que permite acotar el intervalo de temperaturas entre las cuales se efectúa la cristalización de ambos materiales. En el PET el inicio de la cristalización es detectable por encima de 100 °C, centrándose el pico exotérmico entre los 120 y 130 °C. En el caso del PEN se observa el pico exotérmico en temperaturas situadas alrededor de 170 °C. En ambos casos, el sucesivo aumento de T_f es acompañado de un pequeño decaimiento de la temperatura máxima del pico de cristalización. A temperaturas más altas aparece el pico de fusión de ambos materiales (aproximadamente 250 °C en el PET y 270°C en el PEN).

Las curvas 5-7 ($T_f=135$ °C) en el PET y 8-10 ($T_f=190$ °C) en el PEN ya no muestran ningún pico de cristalización, por lo que han alcanzado su grado de cristalinidad máximo mediante la técnica TSS. En estas curvas que ya no presentan pico exotérmico aparece un pico endotérmico, anterior al de fusión plena del material. Este nuevo pico que varía ligeramente en área y tiende a desplazarse hacia temperaturas más altas, está asociado con el fenómeno conocido como efecto de memoria que se pone de manifiesto en los polímeros cristalinos que han sido sometidos a tratamientos térmicos previos a las medidas de DSC [14, 17, 18]. Aquellas zonas cristalinas que tengan un rango de fusión ligeramente por encima de la temperatura final alcanzada provocaran este pequeño pico endotérmico. Este comportamiento está relacionado con los importantes cambios que hemos detectado en la relajación ρ debido a la carga libre atrapada y que analizamos posteriormente.

6 Cristalización fría

Las tablas 6-1 y 6-2 muestran los valores calculados de X_c en ambos materiales, observándose su progresivo crecimiento hasta alcanzar la cristalinidad máxima obtenida por este proceso TSS y que está situada alrededor del 45 %. Por otro lado, la temperatura de transición vítrea aumenta según los sucesivos incrementos de T_f .

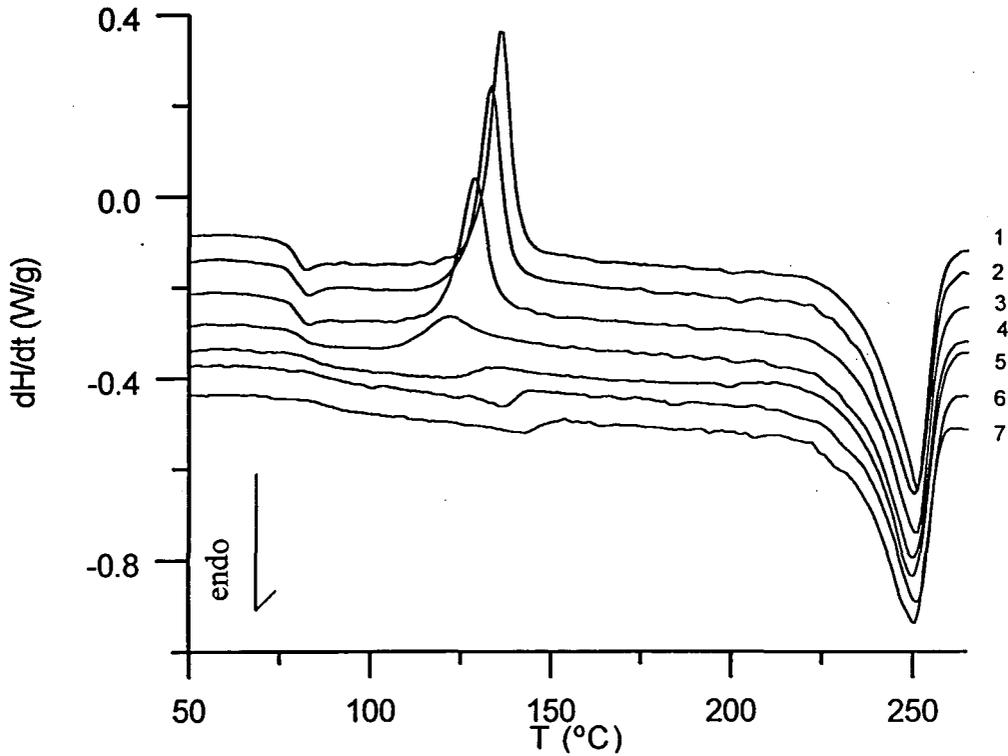


Fig. 6.2.1 Barridos DSC a 10 °C/min para diferentes muestras de PET tratadas por el método TSS (ver Tabla 6-1 para detalles)

Tabla 6-1 Grado de cristalinidad del PET, T_g , y T_m del pico de cristalización o del primer pico endotérmico obtenidas según la temperatura final alcanzada

	T_f (C)	T_g (C)	T_m (C)	X_c %
1	105	78.1	135.4	15.6
2	110	78.2	132.9	16.34
3	112	79	128.1	23.9
4	114	81	121.9	33.2
				ΔH (J/g)
5	118	86.2	122.2	3.3
6	128	86.4	135.8	3.5
7	135	86.5	141.7	2.9

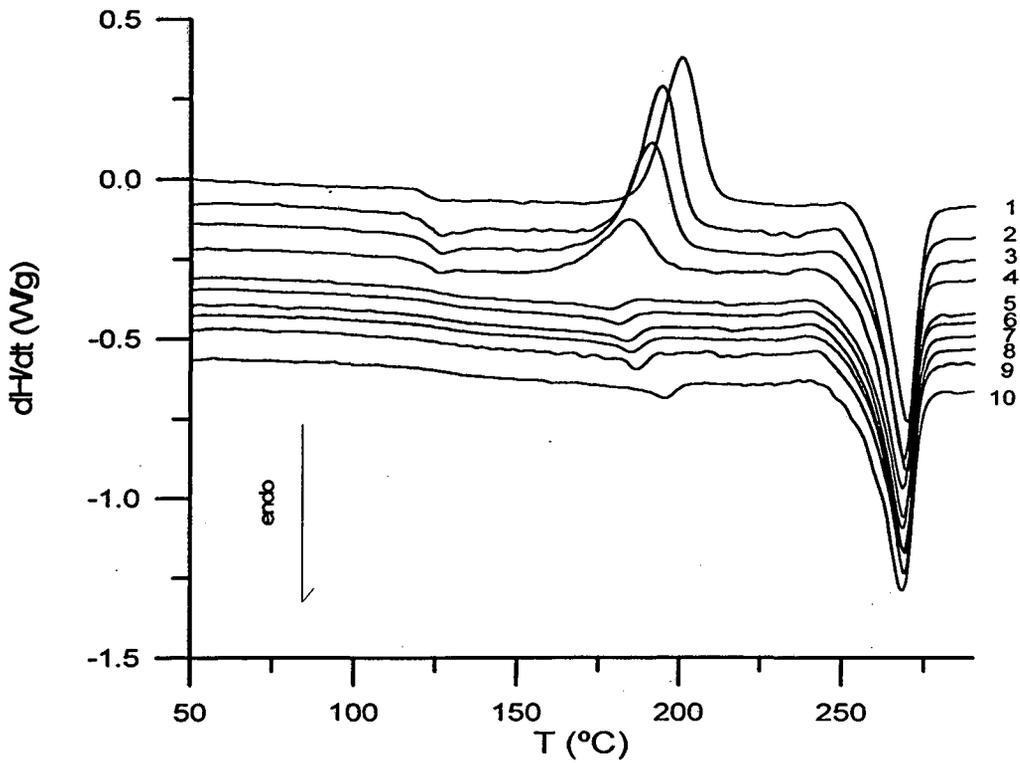


Fig. 6.2.2 Barridos DSC a 10 °C/min para diferentes muestras de PEN tratadas por el método TSS (ver Tabla 6-2 para detalles)

Tabla 6-2 Grado de cristalinidad del PEN, T_g , y T_m del pico de cristalización o del primer pico endotérmico obtenidas según la temperatura final alcanzada

	T_f (C)	T_g (C)	T_m (C)	X_c %
1	158	119.8	200.5	5.4
2	160	119.8	194.6	9
3	163	120.9	191.1	11.5
4	166	121.4	183.9	29
				ΔH (J/g)
5	172	124.6	179.1	1.9
6	175	124.8	180.2	2.5
7	177	128.7	183.7	2.9
8	178	128.4	184.8	2.6
9	180	130.7	186.0	2.7
10	190	132.0	195.3	2.9

6.3 Evolución de las relajaciones del PET obtenidas mediante TSS

6.3.1 Comportamiento de las relajaciones α y ρ correspondientes a las corrientes de descarga

Mediante la estimulación térmica es posible seguir el efecto del progresivo aumento del grado de cristalinidad sobre el comportamiento dipolar y de las cargas libres observando las modificaciones de las relajaciones a partir del comportamiento de los diferentes picos [11,19-21].

Los experimentos han sido realizados con filmes de PET amorfo de 250 μm de espesor que hemos obtenido mediante la fusión y enfriamiento rápido. Las muestras, de varios centímetros de diámetro, han sido divididas en dos partes; una de ellas, de 1 cm de diámetro ha sido metalizada por ambas caras con aluminio y se ha utilizado para formar el electrete; la segunda, situada junto a la primera en el interior del horno nos ha permitido determinar los cambios en el grado de cristalinidad, que han sido obtenidos mediante una columna de gradiente de densidades con mayor precisión que los valores de X_c calculados por calorimetría.

Las muestras de PET-a han sido polarizadas bajo la acción de un campo eléctrico de 80 kV/cm durante un tiempo de polarización de 15 min a una $T_p = 88$ °C, enfriadas hasta una temperatura de 60 °C y descargadas a una velocidad controlada de 2.5 °C/min. La primera descarga (Fig. 6.3.1) ha dado lugar a un pico polar α situado a 80 °C y un segundo pico de carga ρ a 96 °C alcanzándose la temperatura final de 100 °C. A continuación se han aplicado ciclos sucesivos de descargas en los que se han mantenido constantes los parámetros de polarización, pero en cada descarga se ha ido incrementando T_f hasta alcanzar 135 °C.

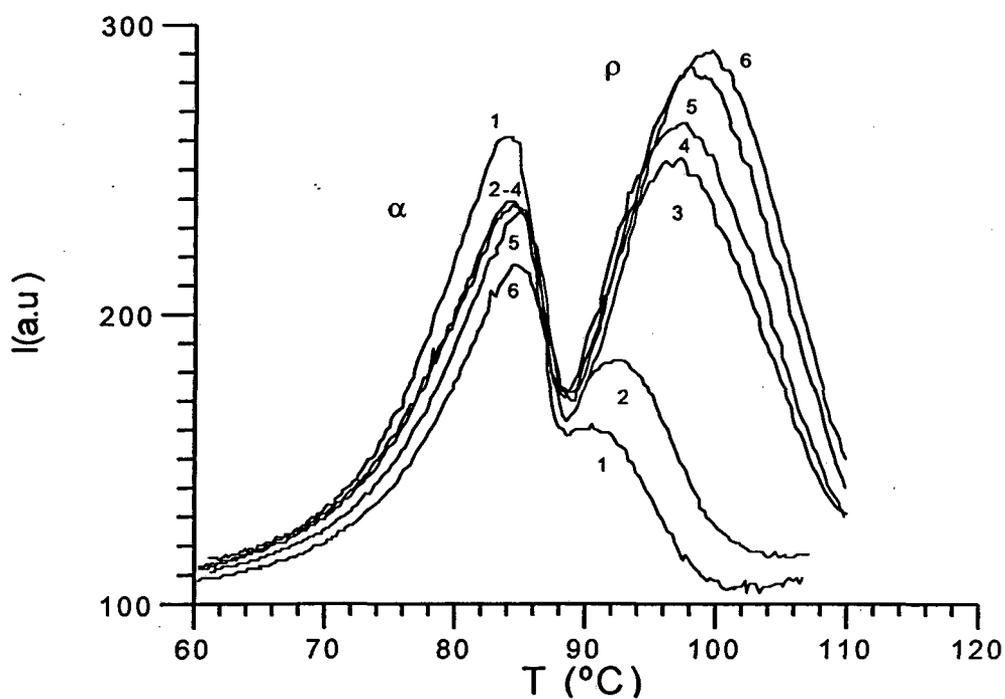


Fig a) T_f (°C): (1) 115, (2) 116, (3) 116.5, (4) 117, (5) 118, (6) 119

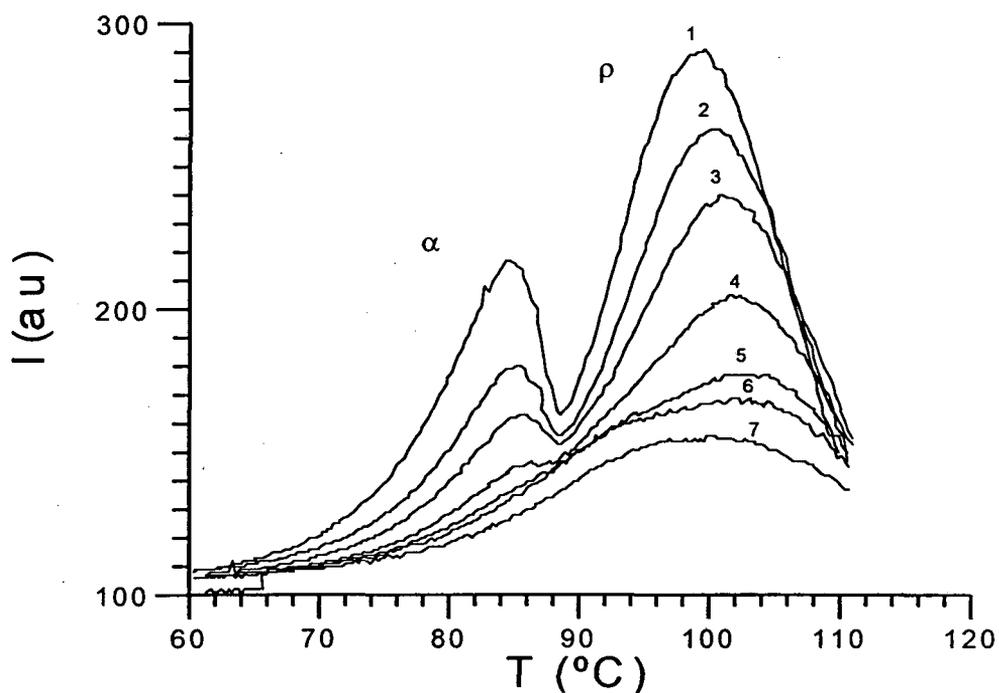


Fig b) T_f (°C): (1) 119, (2) 120, (3) 121, (4) 122, (5) 123, (6) 132, (7) 135

Fig. 6.3.1 Corrientes de despolarización del PET, que muestran la evolución de los picos, según la temperatura final alcanzada ($T_p=88$ °C, $v=2.5$ °C/min, $t_p=15$ min)

La Fig. 6.3.1 muestra la evolución de las relajaciones según la temperatura final y se observa que en el intervalo comprendido entre 105 °C y 123 °C ambos picos son sensibles a los cambios estructurales que provoca la cristalización fría del material. La evolución del grado de cristalinidad de estas muestras se representa en la Fig. 6.3.2, calculado según la densidad del material y en función de la temperatura final alcanzada en cada ciclo TSS.

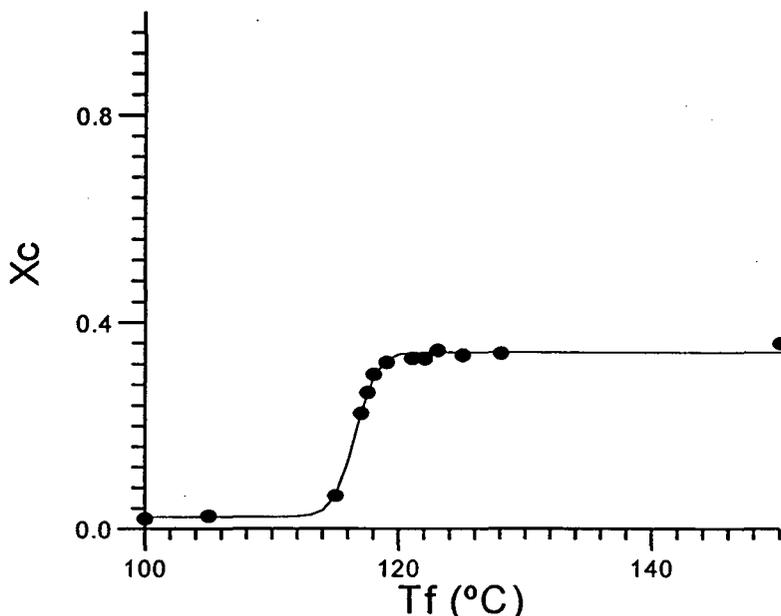


Fig. 6.3.2 Representación de X_c en función de T_f

Con estos resultados experimentales se puede observar que en el caso del pico α la temperatura máxima T_m aumenta de forma gradual hasta alcanzar 85 °C, temperatura a partir de la cual las $T_m(\alpha)$ no son observables. En cuanto a la intensidad $I_m(\alpha)$ disminuye progresivamente desde el inicio hasta aparentemente desaparecer. Este hecho se justifica por la presencia en el material de un gran número de cristales cuyo aumento lleva consigo una reducción importante de los movimientos de las cadenas en la región amorfa interesferulitas.

En la Fig. 6.3.1 para $T_f = 135$ °C se observa un solo pico muy amplio aunque es destacable que durante esta caída de I_m , con la práctica totalidad de la cristalización concluida por el método TSS, en algunos experimentos se ha llegado a ver una relajación débil (α_c) [11] situada ligeramente por encima de α . El solapamiento de las relajaciones que se observa en la figura impide que se puedan diferenciar claramente las

diferentes respuestas interesferulíticas (α) o interlamelares (α_c) del polímero cristalino. No obstante, es posible evitar el solapamiento de α y α_c y comprobar que proceden de distintas zonas mediante un análisis de la cristalización del PET sometido a diferentes envejecimientos físicos que tratamos en el capítulo 8.

Con respecto al pico ρ , las temperaturas de los máximos van aumentando de forma progresiva hasta un valor límite de unos 103 °C, en tanto que las intensidades $I_m(\rho)$, inicialmente crecen hasta alcanzar un máximo que se observa en muestras tratadas con temperaturas finales comprendidas entre 118 °C y 120 °C, y que ya están completamente cristalizadas por TSS. Una vez alcanzado este máximo de $I_m(\rho)$ los siguientes ciclos que aumentan T_f no provocan una variación apreciable en el grado de cristalinidad de la muestra, sin embargo, la relajación ρ decrece rápidamente. El comienzo de esta caída ocurre a la vez que aparece un pequeño pico endotérmico en las medidas DSC, desplazándose hacia temperaturas más altas a la vez que $T_m(\rho)$. Para T_f del orden de 130 °C el pico ρ queda englobado en un amplio pico característico del material cristalino.

La relajación ρ está fuertemente influida por el contenido cristalino del polímero que permite suponer que su comportamiento puede ser atribuido a detrapamiento de carga asociada a la progresiva nucleación y posterior crecimiento por incorporación de las cadenas a estos núcleos. El proceso acelerado de la cristalización, en una primera fase, originaría el crecimiento hasta el máximo; el posterior descenso sería consecuencia de las fuertes limitaciones a la movilidad y disminución de trampas impuestas por el medio cristalino. Para establecer esta vinculación entre la evolución de ρ y el proceso de cristalización, se han realizado unas medidas complementarias de difracción de rayos X

6.3.2 Difracción de rayos X

La técnica de difracción de rayos X se basa en una propiedad fundamental de todas las ondas que es su difracción al encontrar un obstáculo, y este efecto es más pronunciado cuando el tamaño del obstáculo es comparable a la longitud de onda. Al producirse la difracción de un haz de rayos X por un cristal, obtendremos una serie de picos de intensidad apreciable cuando la orientación del haz incidente y la distancia interplanar satisfacen la ley de Bragg.

Esta ley se fundamenta en que la interferencia entre los haces reflejados por un conjunto de planos separados una cierta distancia sea constructiva. Cada compuesto cristalino posee una serie de distancias entre planos que originan una serie propia de ángulos de difracción de rayos X que representan su huella digital. La medida de los ángulos de difracción y el empleo de la ecuación de Bragg:

$$n\lambda = 2d \operatorname{sen} \theta \quad (6.3.1)$$

conducen a la determinación de las distancias que hay entre los planos de una red cristalina que junto con la intensidad relativa de los picos permiten identificar las distintas fases cristalinas presentes en la muestra [2, 5, 22-24].

En este trabajo se han realizado experiencias de difracción sobre filmes de PET amorfos y parcial o totalmente cristalinos tratados por TSS. Las experiencias se han realizado en los *Serveis Científico-Tècnics* de la Universidad de Barcelona, utilizando un difractómetro vertical. Los rayos X empleados han sido de una longitud de onda de 1.5406 Å. La detección de la intensidad difractada se realiza mediante un único detector semiconductor que va recorriendo los diferentes ángulos. La Fig. 6.3.3 nos representa el espectro de las intensidades en función del ángulo de Bragg para las diferentes temperaturas finales alcanzadas.

Si en el material existe una distribución de los átomos en los planos o la distancia entre planos paralelos es irregular, como es el caso de los polímeros amorfos, no se presentan picos definidos de Bragg y por lo tanto no se han de observar diagramas nítidos y puntuales de difracción. Esta situación sucede en las curvas 1 y 2 ($T_f=100^\circ\text{C}$, 110°C) que presentan dos picos amplios y continuos.

Las curvas 3, 4 ($T_f=115^\circ\text{C}$, 140°C) nos muestran los efectos que ocasiona el sucesivo incremento de X_c hasta alcanzar su valor máximo (detectado por DSC) dando lugar a los nuevos picos de difracción característicos de los cristales del polímero.

Las curvas 4, 5, 6 ($T_f=140^\circ\text{C}$, 160°C , 180°C) que corresponden a muestras de máxima cristalinidad por TSS, presentan un sucesivo incremento de los picos y una mayor nitidez en su respuesta. Estos resultados demuestran que las reflexiones de los planos paralelos de las redes se refuerzan unas a otras y en consecuencia, la distancia entre

planos mejora siendo más uniforme su distribución sin que varíe X_c . Por este motivo, el decaimiento del pico ρ está asociado con la mejora de las interfases amorfo-cristal que ocasiona la disminución de las trampas interfaciales.

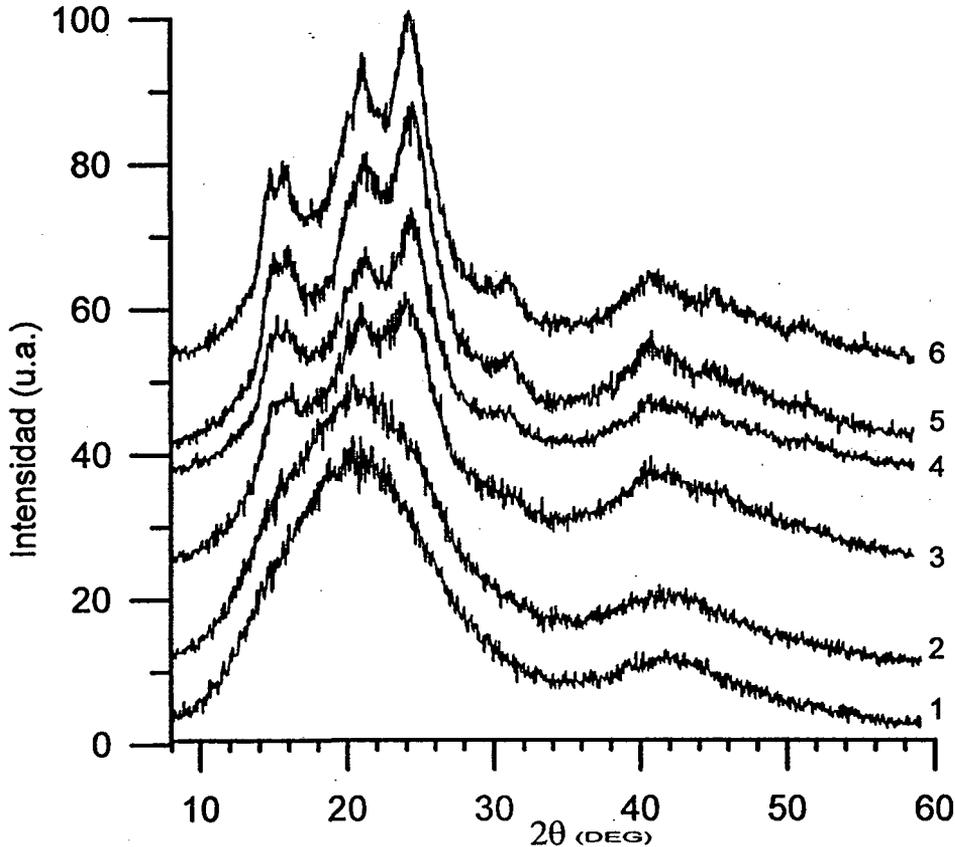


Fig. 6.3.3 Diagrama de difracción de rayos X obtenido en muestras de PET preparadas con diferentes T_f : (1)100, (2)110, (3)115, (4)140, (5)160, (6)180 °C

6.3.3 Dependencia de X_c con la temperatura T_m correspondiente al pico ρ

En la Fig. 6.3.1 se observa que la temperatura del máximo T_m del pico ρ va aumentando de forma progresiva hasta un valor límite de 103 °C. Con el fin de analizar de forma más precisa la relación existente entre X_c y T_m hemos procedido a estudiar su evolución mediante el ajuste experimental de ambas curvas en función de T_f .

En el caso de X_c la dependencia frente a T_f se adapta de forma muy aceptable a una ecuación del tipo:

$$X_c = A \operatorname{tgh}[B(T_f - C)] + D \quad (6.3.2)$$

donde los parámetros A , B , C y D son propios del polímero utilizado. Para caracterizar estos parámetros y comprobar su carácter dinámico hemos repetido los experimentos para diferentes velocidades de despolarización manteniendo las mismas condiciones de E_p , T_p y t_p . En la Fig. 6.3.4 se representa la evolución de X_c con velocidades de 2 °C/min, 4 °C/min y 8 °C/min. Al aumentar la velocidad de calentamiento, si bien no varía el grado de cristalinidad final, las curvas que relacionan X_c con T_f se desplazan en el sentido de alcanzar una T_f más elevada y conseguir el mismo grado de cristalinidad.

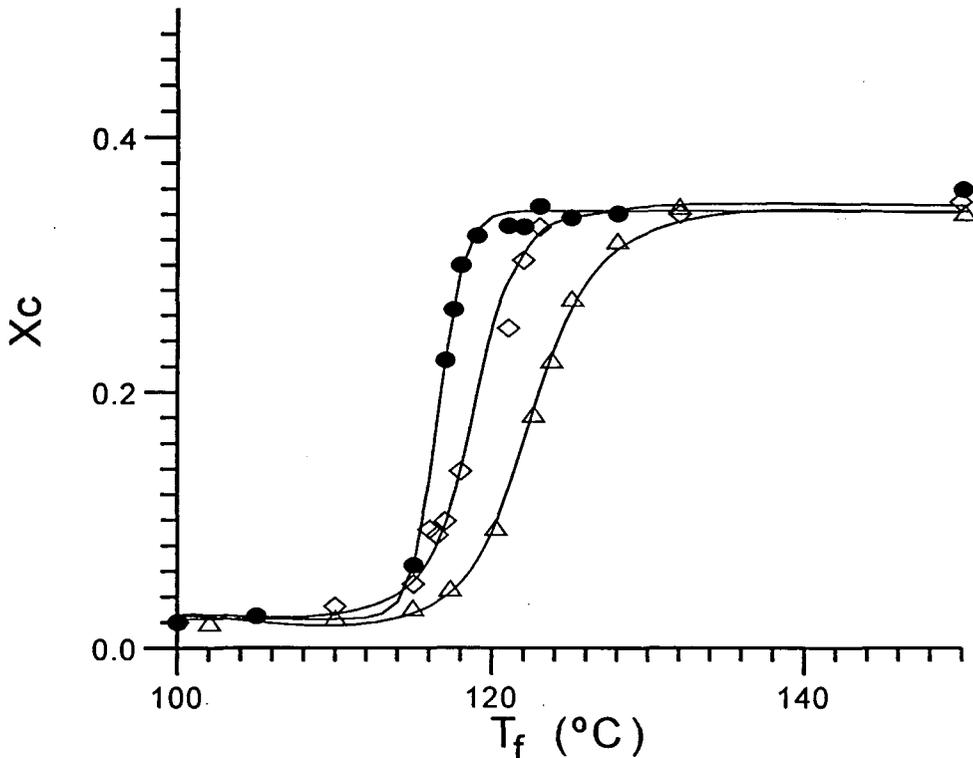


Fig. 6.3.4 Representación de X_c en función de T_f para diferentes velocidades: (●) 2 °C/min, (◇) 4 °C/min, (Δ) 8 °C/min

Los resultados obtenidos se muestran en la Tabla 6-3, en donde podemos observar que el parámetro B es el que más varía con una disminución apreciable, siendo por este motivo el parámetro propio de la velocidad de descarga utilizada. El resto de los parámetros permanece prácticamente constantes, siendo A un parámetro de crecimiento, C un parámetro de desplazamiento de temperaturas y D nos representa el valor medio del grado de cristalinidad.

Tabla 6-3 Parámetros *A*, *B*, *C* y *D* obtenidos según la velocidad utilizada

$v(^{\circ}\text{C}/\text{min})$	$A 10^{-1}$	$B 10^{-1} (^{\circ}\text{C}^{-1})$	$C (^{\circ}\text{C})$	$D 10^{-1}$
2	1.60	6.07	116.5	1.83
4	1.65	2.05	118.3	1.85
8	1.65	0.90	121.4	1.88

Por otro lado, la evolución de $T_m(\rho)$ en función de T_f sigue un comportamiento muy semejante al obtenido mediante la representación del grado de cristalinidad frente la temperatura final alcanzada. La Fig. 6.3.5 nos muestra el comportamiento de T_m en función de T_f para diferentes velocidades de carga y descarga (2 °C/min, 4 °C/min, 6 °C/min y 8 °C/min).

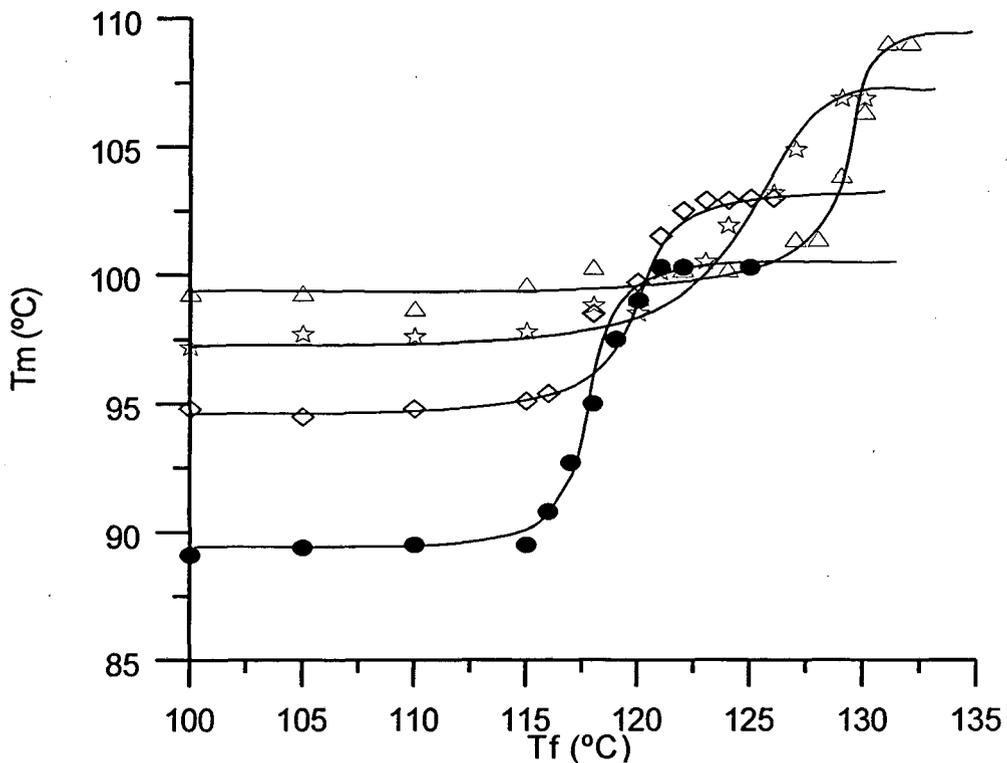


Fig. 6.3.5 Representación de $T_m(\rho)$ en función de T_f a diferentes velocidades: (●) 2 °C/min, (◊) 4 °C/min, (☆) 6 °C/min, (Δ) 8 °C/min

Al aumentar la velocidad de calentamiento la temperatura del máximo se desplaza hacia valores más altos observándose para cada velocidad una dependencia de la forma:

$$T_m = A_T \operatorname{tgh}[B_T(T_f - C_T)] + D_T \quad (6.3.3)$$

Los valores obtenidos de los parámetros A_T , B_T , C_T y D_T se presentan en la Tabla 6-4. Los parámetros A_T y B_T permanecen prácticamente constantes. El valor D_T que representa la temperatura máxima media del pico ρ no permanece ahora constante como sucedía con el obtenido para X_c sino que aumenta de forma progresiva desde 94.8 °C para una velocidad baja de 2 °C/min hasta 104.8 °C (8 °C/min). Por otro lado, el parámetro C_T que nos representa una temperatura final de compensación se desplaza hacia valores superiores según el aumento de la velocidad utilizada.

Tabla 6-4 Parámetros A , B , C y D obtenidos según la velocidad utilizada

$v(^{\circ}\text{C}/\text{min})$	$A_T(^{\circ}\text{C})$	$B_T 10^{-1} (^{\circ}\text{C}^{-1})$	$C_T (^{\circ}\text{C})$	$D_T (^{\circ}\text{C})$
2	5.61	4.88	117.9	94.8
6	4.31	3.19	118.8	98.9
4	6.34	1.58	126.2	103.8
8	5.35	4.79	129.4	104.8

Una vez conocido el comportamiento de X_c y T_m según la temperatura final alcanzada podemos representar el grado de cristalinidad en función de T_m (ρ), en la Fig. 6.3.6 se muestra la evolución obtenida a una velocidad de 2 °C/min con T_f variable desde 115 °C hasta 135 °C. Estos resultados nos conducen a obtener una dependencia entre X_c y T_m dada por la ecuación:

$$\frac{X_c + A - D}{-X_c + A + D} = K \left(\frac{T_m + A_T - D_T}{-T_m + A_T + D_T} \right)^{\frac{B}{B_T}} \quad (6.3.4)$$

donde $K = \exp(2B(C_T - C))$. Como se observa en la gráfica los resultados obtenidos a partir de esta ecuación (línea continua) se ajustan bien a los datos experimentales. Este comportamiento que hemos establecido se encuentra ampliamente afectado por la velocidad de descarga utilizada. Por otra parte, diferentes valores de la temperatura de polarización ocasionan el desplazamiento de los picos con la consecuente variación de los parámetros.

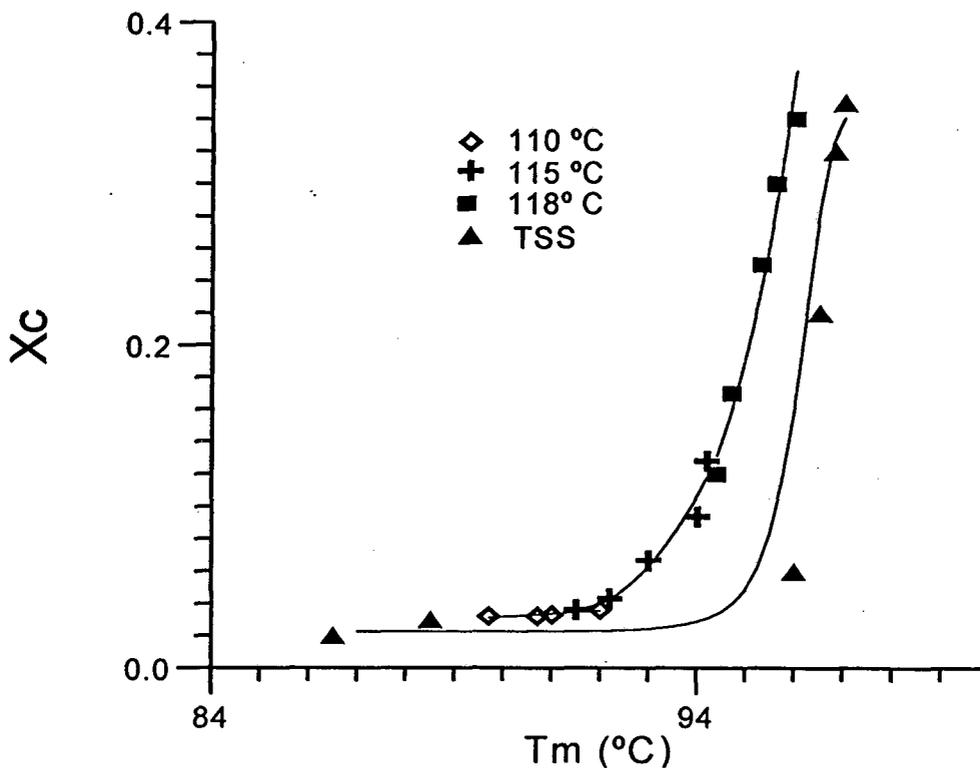


Fig. 6.3.6 Evolución de X_c en función de la T_m alcanzada por el pico de carga libre en los distintos procesos de descarga: T_f constante a 110 °C, 115 °C y 118 °C; T_f variable 115 °C- 135 °C. (Resultados experimentales: símbolos; resultados calculados: línea continua)

Un segundo método que hemos utilizado en este análisis consiste en una repetición cíclica del proceso de carga y descarga del electrete convencional, manteniendo constantes las condiciones de formación (T_p , t_p , t_d , E_p ...) y siguiendo igual recorrido de temperaturas hasta alcanzar siempre la misma T_f . Las curvas así obtenidas (Fig. 6.3.7), muestran una evolución parecida a la que se obtiene con los incrementos graduales de T_f , con los correspondientes desplazamientos de T_m , el crecimiento inicial de ρ y la caída de ambos picos α y ρ .

La única diferencia apreciable entre estas relajaciones y las obtenidas mediante el método TSS de T_f variable se encuentra al final de la caída de ambos picos, que para temperaturas finales bajas se detienen con valores de I_m superiores a los correspondientes al primer método TSS y sin llegar a provocarse el solapamiento de ambos picos. El hecho de que la nucleación sea el proceso predominante a estas bajas temperaturas de cristalización permite asociar a este proceso los cambios observados entre las relajaciones. Inicialmente los primeros barridos en este proceso cíclico de carga

y descarga no muestran cambios apreciables, el aumento del número de núcleos con el número de barridos da lugar a la caída del pico α así como el desplazamiento de $T_m(\alpha)$. El que el aumento de la densidad de núcleos no sea ilimitado hace que $I_m(\alpha)$ tienda a estabilizarse puesto que la cristalización no isotérmica tiene lugar en un intervalo de temperaturas en las que es poco probable que haya crecimiento.

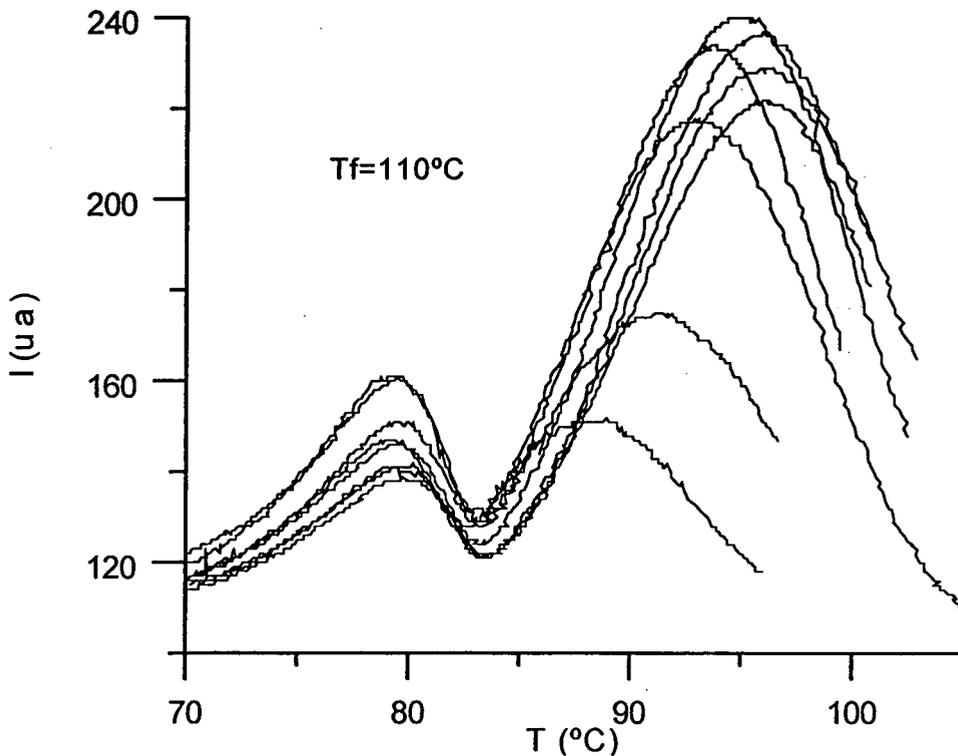


Fig. 6.3.7 Corrientes TSDC obtenidas mediante el proceso cíclico de formación y descarga manteniendo constante la temperatura final junto con el resto de los parámetros ($v=2.5^\circ\text{C}/\text{min}$, $V_p=2\text{ kV}$, $T_p=88^\circ\text{C}$, $t_p=15\text{ min}$)

Por otra parte, en los procesos con temperaturas finales intermedias se dan simultáneamente nucleación y crecimiento, adquiriendo este último más importancia por un sucesivo aumento de las esferulitas hasta su estancamiento o crecimiento máximo, que es posible después de un número elevado de barridos con las condiciones experimentales constantes que se han utilizado. Para T_f altas, la evolución de ambas relajaciones es muy semejante a las obtenidas por TSS.

Mediante estas series de ciclos de carga y descarga en los que se ha mantenido para las distintas descargas de una serie T_f constante, se ha establecido la dependencia de T_m del

pico ρ con X_c para cada temperatura final propia de cada serie (Fig. 6.3.6). Para ciclos en los que $T_f = 100$ °C, $T_m(\rho)$ se desplaza ligeramente sin cambios sustanciales en el grado de cristalinidad. Para la serie de $T_f = 110$ °C, la dependencia entre ambos es prácticamente lineal, mientras que para las series con temperaturas finales superiores a 115 °C la relación es ya de tipo potencial. De esta manera, mediante una superposición de los resultados obtenidos para cada serie, se obtiene una relación entre X_c y T_m de características semejantes a la obtenida en la cristalización no isotérmica con T_f variable y creciente.

6.4 Evolución de las relajaciones del PEN obtenidas mediante TSS

De forma similar al estudio que hemos realizado en el PET, se ha procedido a cristalizar PEN amorfo mediante el proceso TSS con diferentes T_f . El material amorfo utilizado procede de la fusión y enfriamiento rápido de las muestras comerciales Kaladex 1030.

Para analizar las relajaciones α y ρ del PEN, se han formado electretes convencionales [25-29] escogiendo una temperatura de polarización de 130 °C situada entre las dos temperaturas de polarización óptimas de ambos picos [14, 30]. De esta manera, logramos estimular simultáneamente ambas relajaciones con una T_p que aunque situada ligeramente por encima de la T_g , no altera el grado de cristalinidad de la muestra durante el tiempo de polarización utilizado ($t_p=30$ min). El potencial aplicado de 1.5 kV se ha mantenido hasta la temperatura inicial de descarga de 80 °C.

Por otra parte, para estudiar la relajación β^* , se ha utilizado una segunda temperatura de polarización óptima de 67 °C [30] con igual campo y tiempo de polarización que para las relajaciones α y ρ . En este caso, la temperatura inicial del proceso de descarga ha sido de 45 °C.

Las descargas TSDC obtenidas en las muestras de PEN parcialmente cristalizadas se reproducen en la Fig. 6.4.1 para la relajación β^* y en la Fig. 6.4.2 para las relajaciones α y ρ .

En las relajaciones β^* y α se observa una disminución en el área de las gráficas que representa un decaimiento de la carga polarizada asociado con la disminución de la fracción amorfa de la muestra. De forma semejante a como sucedía en la relajación α del PET esta disminución de la parte amorfa genera también un desplazamiento del pico α del PEN hacia temperaturas más altas (desde 127.7 °C para $T_f=160$ °C hasta 135 °C para $T_f=179$ °C). Sin embargo, es interesante observar como la relajación β^* no se desplaza hacia temperaturas superiores sino que permanece en una posición casi constante con una tendencia hacia temperaturas más bajas (desde 88.6 °C para $T_f=155$ °C hasta 84.6 °C para $T_f=183$ °C).

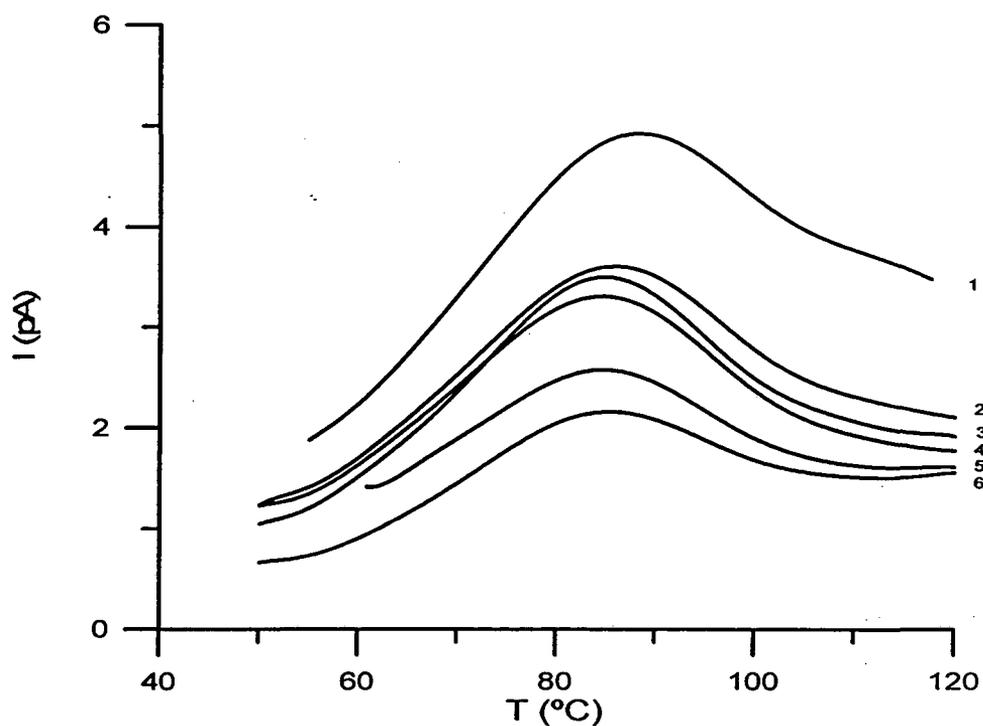


Fig. 6.4.1 Curvas TSDC de β^* del PEN en muestra con diferentes X_c : (1) $T_f=160$ °C, (2) $T_f=166$ °C, (3) $T_f=169$ °C, (4) $T_f=172$ °C, (5) $T_f=177$ °C, (6) 182 °C. ($T_p=67$ °C, $V_p=1.5$ kV, $t_p=30$ min).

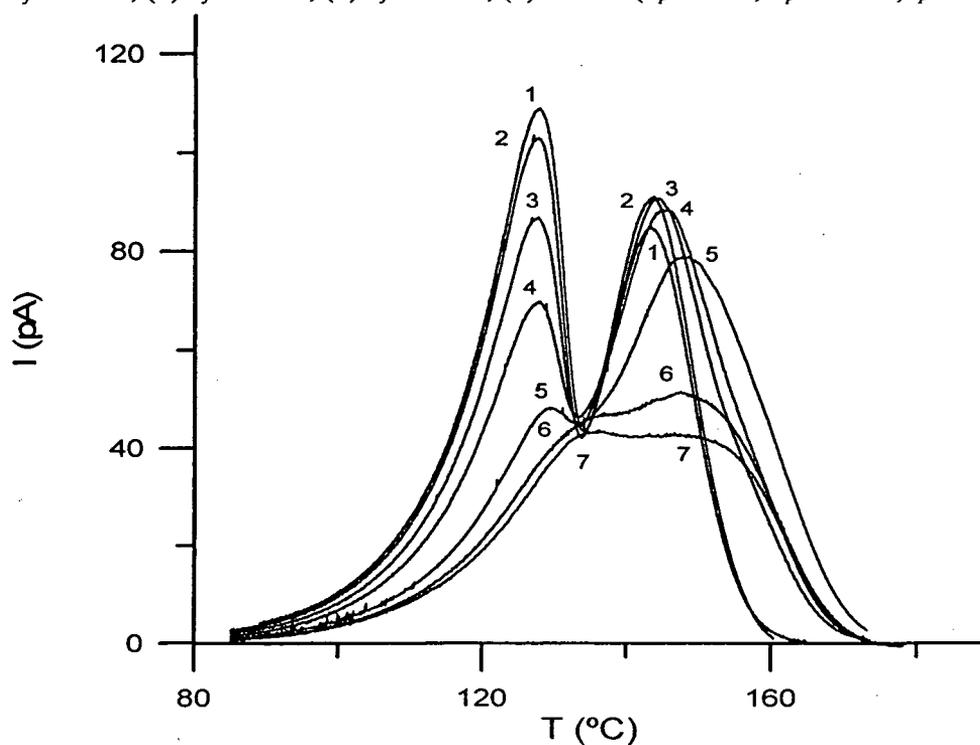


Fig. 6.4.2 Curvas TSDC de α y ρ del PEN: (1) $T_f=160$ °C, (2) $T_f=166$ °C, (3) $T_f=172$ °C, (4) $T_f=175$ °C, (5) $T_f=177$ °C, (6) $T_f=178$ °C, (7) $T_f=179$ °C. ($T_p=130$ °C, $V_p=1.5$ kV, $t_p=30$ min).

Para explicar este comportamiento hemos realizado un análisis sobre la energía de activación para las relajaciones dipolares β^* y α evaluada a través de las curvas TSDC y aceptando que el proceso de descarga sigue un modelo cinético de primer orden que en nuestro caso es la ecuación de Bucci-Fieschi [27, 30-34].

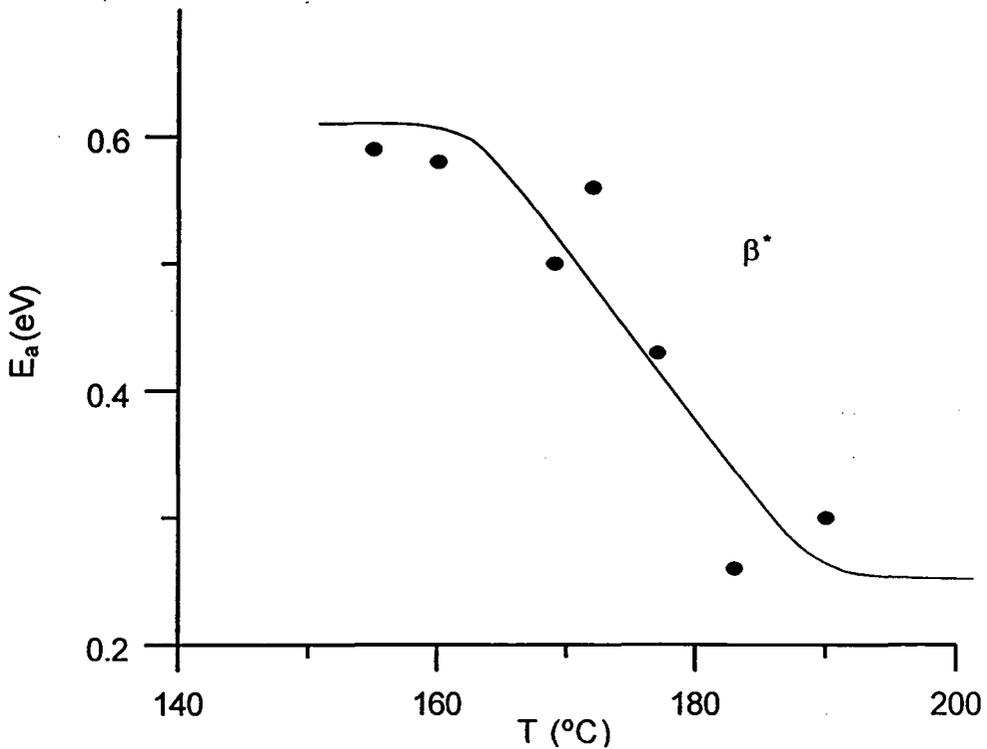


Fig. 6.4.3 E_a en función de T_f para el pico β^* obtenido por TSDC

En la Fig. 6.4.3 y en la Tabla 6-5 se presentan los resultados obtenidos de E_a para el pico β^* que están comprendidos entre 0.58 eV hasta 0.25 eV con una tendencia al decaimiento con el incremento de T_f . Por otra parte, los valores de E_a calculados para el pico α no varían de forma apreciable y se mantienen alrededor de 1.5 eV. Los resultados son similares a los obtenidos por DEA que tratamos en el próximo apartado.

Tabla 6-5 T_m , I_m y E_a en función de T_f para el pico β^* obtenido por TSDC

T_f (°C)	T_m (°C)	I_m (pA)	E_a (eV)
160	88.6	5.0	0.58
169	85.3	3.4	0.50
172	84.5	3.2	0.53
177	84.5	2.6	0.43
183	84.6	2.2	0.26

Cuando el proceso de cristalización avanza la región amorfa interlamelar es más dominante que la región amorfa interesferulítica. De esta manera, el comportamiento de los picos dipolares se puede interpretar asumiendo que las descargas observadas a temperaturas finales altas son principalmente debidas a los segmentos cortos con E_a baja.

La relajación ρ , asociada con el desatrapamiento de la carga libre presente en el material, tiene un comportamiento más complejo que el resto de las relajaciones. Cuando el grado de cristalinidad aumenta, el pico ρ crece hasta alcanzar su valor máximo situado entre 166 °C y 172 °C momento en el que el pico de cristalización en DSC desaparece, es decir, cuando la muestra alcanza su máximo X_c . De forma semejante al comportamiento del PET un nuevo tratamiento de la muestra causa el inicio de la caída del pico ρ en el PEN (Fig. 6.4.2), a la vez nos aparece el pequeño pico endotérmico en las medidas DSC que se desplaza hacia temperaturas más altas (Fig. 6.2.2).

Con el aumento del grado de cristalinidad el pico ρ se desplaza desde una temperatura inicial de 143 °C hasta una temperatura de 150 °C, así como la carga total atrapada presenta su máximo al alcanzar la temperatura final de 166 °C que nos indica un importante incremento en el número de centros de atrapamiento en el material. Los sucesivos tratamientos de la muestra con T_f altas originan un decrecimiento de la carga total atrapada con la consecuente caída del pico.

Una posible explicación de este comportamiento análogo del PET y PEN, en función de la temperatura final alcanzada, está basada en la formación de conjuntos ordenados de segmentos de cadena en la región amorfa interlamelar presente en las muestras plenamente cristalinas. La interfase de estos conjuntos con el resto de la cadena amorfa pueden actuar como centros de atrapamiento. Al alcanzar temperaturas finales altas estos conjuntos pueden crecer y asociarse con otros de las cercanías. Mediante este proceso la superficie total interfacial disminuye y en consecuencia decrece la carga atrapada y el pico ρ .

6.5 Estudio comparativo de los materiales PET y PEN parcialmente cristalinos mediante análisis dieléctrico (DEA)

Antes de comenzar nuestro estudio por análisis dieléctrico de muestras sometidas a un aumento gradual de X_c mediante el proceso de Estimulación Térmica por Etapas hemos procedido a analizar el comportamiento de muestras de PET y PEN amorfas. En la Fig. 6.5.1 las gráficas a y b muestran respectivamente la permitividad dieléctrica ϵ' y la $\text{tg } \delta$ en función de la temperatura para el PEN-a a diferentes frecuencias, y las gráficas c y d muestran la respuesta de la pérdida dieléctrica ϵ'' en función de la temperatura para el PEN y el PET semicristalinos a diferentes frecuencias. En estas curvas podemos observar, mediante la técnica de análisis dieléctrico, que existen diferentes procesos de relajación principales α , β^* , β para el PEN [30, 35] y α para el PET [20, 36] que hemos detectado en el intervalo de temperaturas investigado. Todas estas relajaciones encajan perfectamente con los resultados obtenidos mediante TSDC siendo la relajación de carga libre la única que no se detecta directamente por análisis dieléctrico.

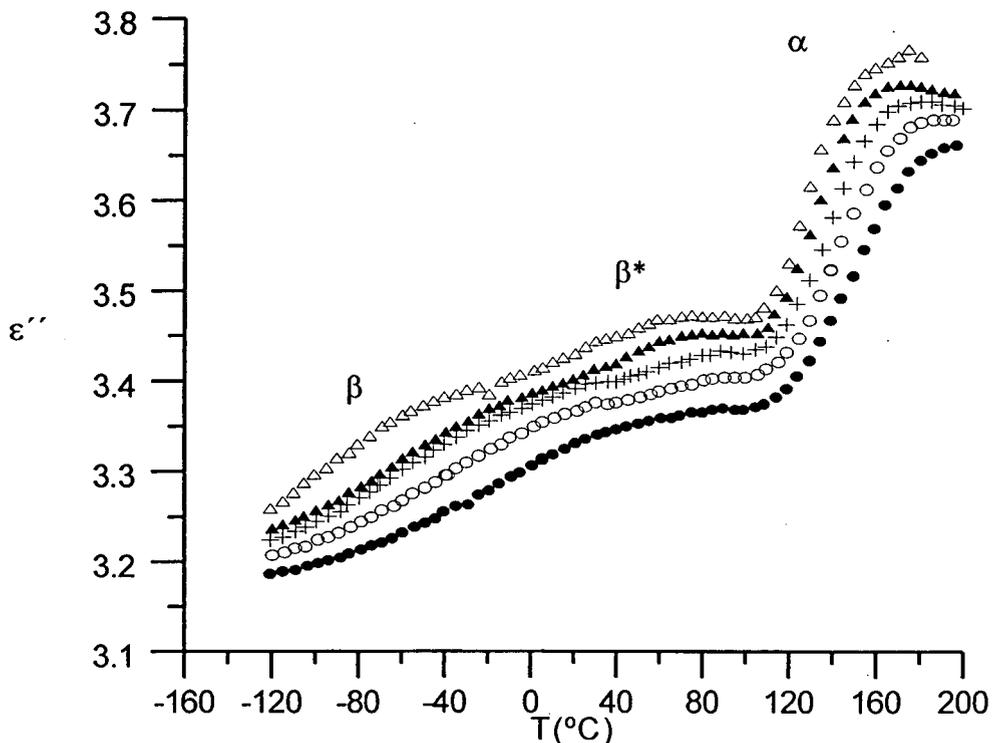


Fig. a) Permitividad dieléctrica ϵ' del PEN-a en función de la temperatura a 10^{-1} (Δ), 1 (\blacktriangle), 10 (+), 10^2 (\circ), 10^3 (\bullet) Hz

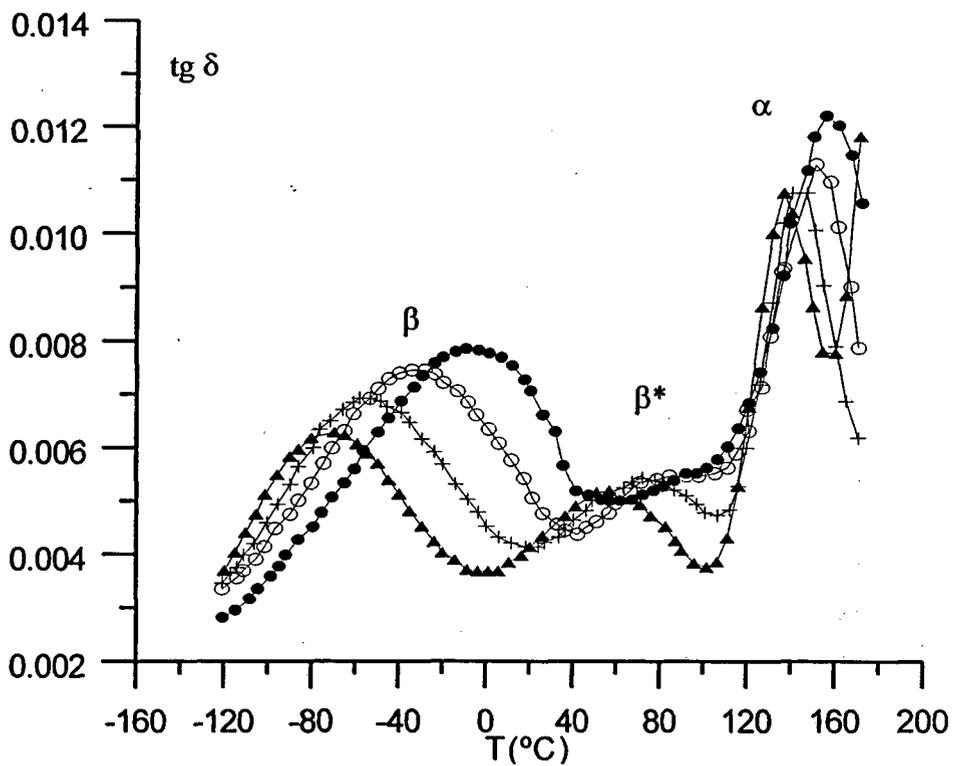


Fig. b) Tangente de pérdidas dieléctricas del PEN-a en función de la temperatura a 1(▲), 10 (+), 10^2 (○), 10^3 (●) Hz

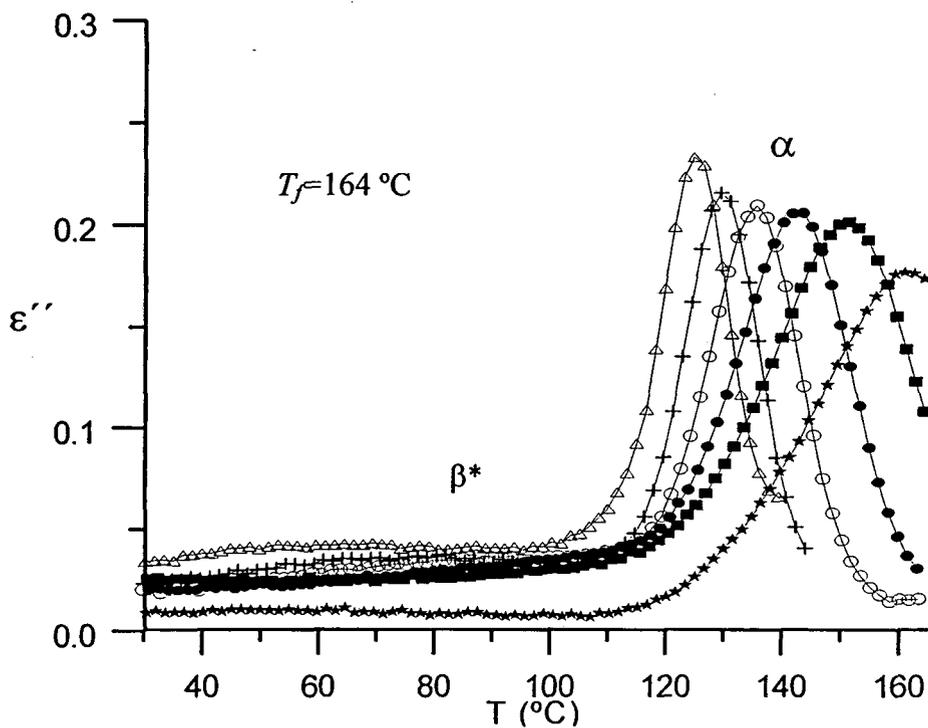


Fig. c) Pérdida dieléctrica ϵ'' del PEN semicristalino en función de la temperatura a 1(▲), 10 (+), 10^2 (○), 10^3 (●), 10^4 (■), 10^5 (★) Hz

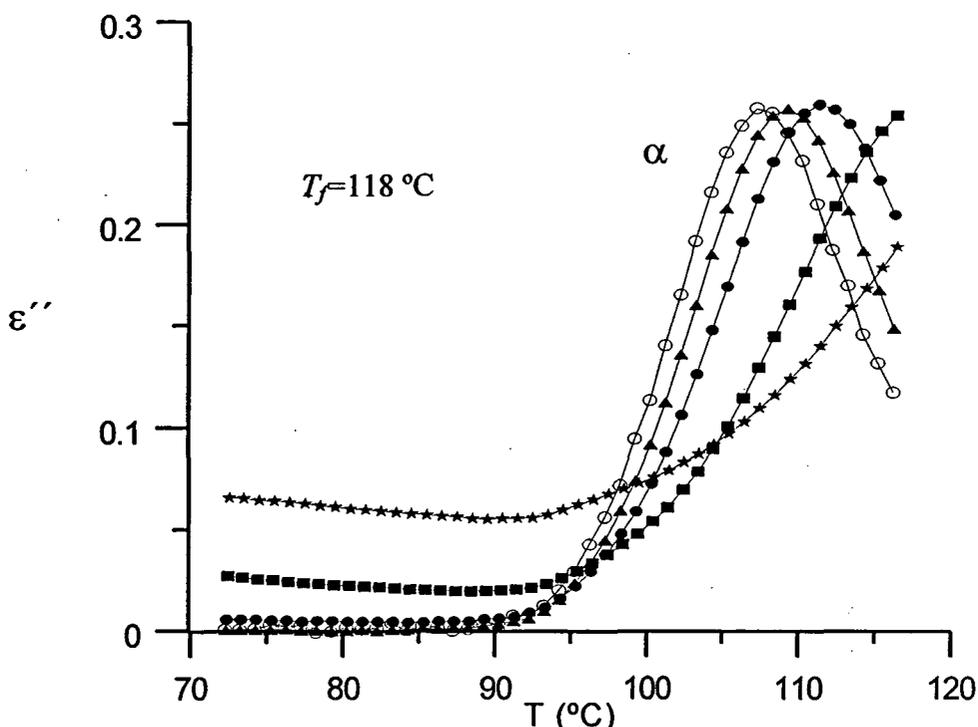


Fig d) Pérdida dieléctrica ϵ'' del PET semicristalino en función de la temperatura a 10^2 (○), $0.4 \cdot 10^2$ (△), 10^3 (●), 10^4 (■), 10^5 (★) Hz

Fig. 6.5.1 Resultados de Análisis Dieléctrico (DEA) en el PET y en el PEN

En el PEN la posición del máximo del pico β se desplaza hacia temperaturas más elevadas al aumentar la frecuencia. De forma semejante el máximo de la relajación β^* , localizado alrededor de 80 °C , se desplaza ligeramente hacia temperaturas superiores, y acaba por convertirse en un pico inapreciable al solaparse con la relajación α . Finalmente, por encima de la transición vítrea, se localiza la relajación α y tanto en el PET como en el PEN el valor de la pérdida dieléctrica máxima aumenta considerablemente hasta que al alcanzar temperaturas elevadas la relajación dipolar parece solaparse con los procesos conductivos. Estos procesos, no discernibles mediante las mediciones dieléctricas, pueden estudiarse adecuadamente gracias a las corrientes TSDC.

Relajación β

En el PEN amorfo la relajación β subvítrea, detectada en las medidas dieléctricas [35], se localiza a unos -70 °C a 10 Hz (Fig. 6.5.1 a) y refleja el movimiento de los grupos

laterales de $-\text{COO}$. Es un hecho bien conocido que para analizar el comportamiento de las relajaciones pueden utilizarse distintas expresiones empíricas [37-43]. En el presente estudio, hemos analizado los datos experimentales dieléctricos obtenidos en el material amorfo mediante la expresión de Fuoss-Kirkwood [30, 44, 45] dada por:

$$\varepsilon''(f) = \varepsilon''_{\max} \cdot \text{sech}\left(m \cdot \ln \frac{f_{\max}}{f}\right) \quad (6.5.1)$$

donde f_{\max} es la frecuencia en el máximo del pico y m es un parámetro empírico que aumenta a medida que lo hace la amplitud de la relajación.

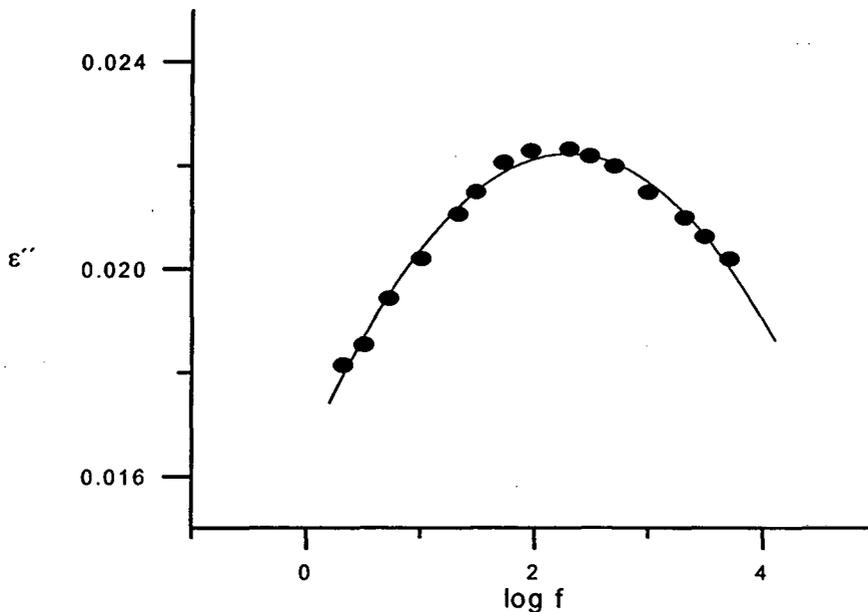


Fig. 6.5.2 Pérdida dieléctrica para la relajación β (●) puntos experimentales, (-) línea teórica según la ecuación F-K

Realizando ajustes numéricos de las curvas $\cosh^{-1}(\varepsilon''_{\max}/\varepsilon'')$ en función de $\ln f$, se obtienen los valores de m a diferentes temperaturas. La Fig. 6.5.2 muestra, a título de ejemplo, los datos experimentales de ε'' en función de $\log(f)$ a -60 °C observándose como se ajusta el modelo de F-K para $m=0.145$. Los valores obtenidos a otras temperaturas quedan recogidos en la siguiente tabla:

Tabla 6-6 Valores de m y w_{max} para distintas temperaturas

T (°C)	m	w_{max}
-55	0.159	1578
-60	0.145	1117
-65	0.141	658
-70	0.130	353
-75	0.126	125

Relajación β^*

La segunda relajación subvítrea β^* es detectada en el PEN por las dos técnicas DEA y TSDC utilizadas en el presente trabajo. El hecho de que esta relajación no esté presente en el PET nos sugiere que posiblemente sea causada por el movimiento relativo de los dos anillos de naftaleno de la cadena polimérica. Esta relajación, que presenta un único pico en TSDC y en DEA cuyo máximo se localiza en torno a los 60 °C a 10 Hz, muestra mediante la técnica de pérdidas mecánicas DMA [30] dos picos centrados en torno a 25 y 40 °C a 1 Hz. El doble pico observado para el proceso β^* en las mediciones mecánicas puede vincularse a las dos posibles configuraciones en el PEN, trans y cis, del naftaleno y a los dos enlaces del éster [46].

Resultados dieléctricos en muestras semicristalinas mediante el proceso TSS

Las muestras de PET y PEN con diferentes grados de cristalización utilizadas en este análisis dieléctrico se han obtenido de igual manera que las utilizadas para proceder a estudiar el comportamiento de las diferentes relajaciones mediante la técnica de corrientes de despolarización. La Fig. 6.5.3 nos representa la evolución del pico α del PET a una frecuencia de 400 Hz, comenzado con una temperatura final de 115 °C y aumentando de grado en grado hasta $T_f=130$ °C. Por otra parte, la Fig. 6.5.4 muestra la evolución del pico α del PEN a una frecuencia de 1000 Hz, desde $T_f=158$ °C hasta 238 °C. En ambos casos la última temperatura final alcanzada en este proceso cíclico TSS permite asegurar que en estas condiciones experimentales ($v=2.5$ °C/min) las muestras han obtenido su grado de cristalinidad más alto, resultado que ha sido comprobado por calorimetría.

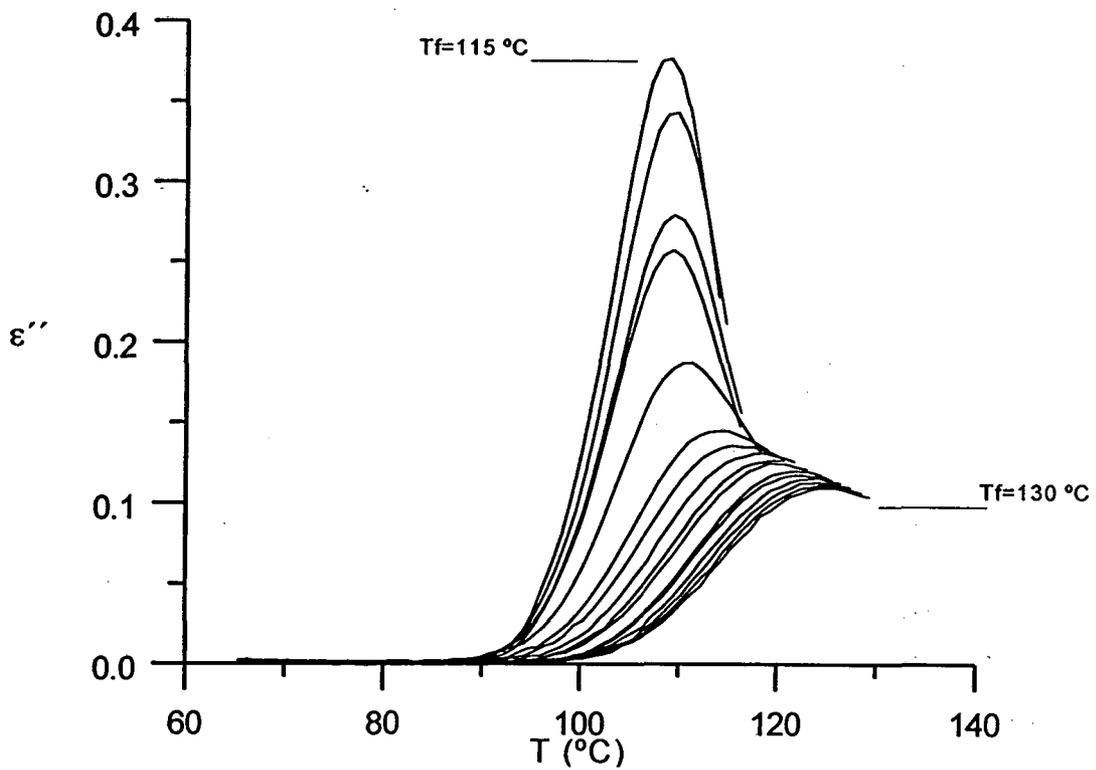


Fig. 6.5.3 Pérdidas dieléctricas para el PET a 400 Hz en muestras con diferente X_c

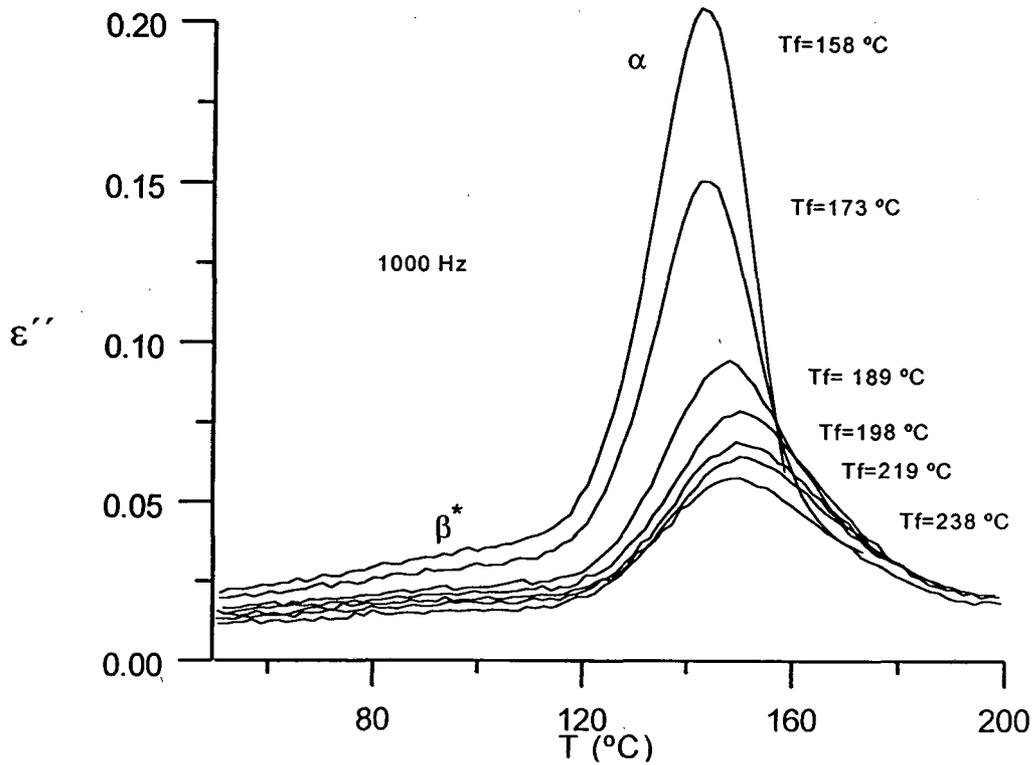


Fig. 6.5.4 Pérdidas dieléctricas para el PEN a 1000 Hz en muestras con diferente X_c

Como se observa en la Fig. 6.5.3 el comportamiento del pico dipolar α del PET es muy semejante al obtenido por TSDC, el progresivo crecimiento de X_c según la temperatura final alcanzada provoca una caída de ϵ'' con un claro desplazamiento hacia temperaturas superiores.

En el caso del PEN, el pico β^* se presenta con baja resolución debido a su proximidad al pico α (Fig. 6.5.4), aún así, se puede observar su progresiva caída según la T_f y un ligero desplazamiento hacia temperaturas inferiores que aunque no podemos distinguir de forma clara a esta frecuencia sí se observa a otras.

La evolución del pico α es idéntica a la obtenida por TSDC en el PET, sin embargo, el comportamiento de esta relajación obtenida por análisis dieléctrico en el PEN presenta pequeñas diferencias con respecto al PET. Inicialmente el pico α del PEN disminuye y sucesivamente se desplaza hacia temperaturas más altas de forma similar a los resultados obtenidos en el PET. Al alcanzar la temperatura final de 198 °C se detiene su desplazamiento y comienza un ligero desvío hacia temperaturas más bajas, hecho que no se observa por corrientes y tampoco por DEA en el PET. Este comportamiento final del pico dipolar α del PEN se puede atribuir a la posible influencia de la relajación β^* ya que para una cristalinidad alta es más dominante el posible movimiento de los dipolos asociados a las cadenas laterales de E_a baja.

Energías de activación

Para evaluar la energía de activación a partir de los resultados dieléctricos hemos representado el logaritmo de la frecuencia en el máximo de pérdida dieléctrica como función de la temperatura inversa ($\log f_{m\acute{a}x}$, $1000/T$), (Fig. 6.5.5). En el caso de las relajaciones β y β^* la dependencia que la temperatura tiene de la frecuencia se ajusta normalmente a la ecuación de Arrhenius:

$$\ln f_{m\acute{a}x} = \ln f_0 - \frac{E_a}{RT} \quad (6.5.2)$$

Calculando por regresión lineal la recta de ajuste de los puntos experimentales que representan los procesos β y β^* , se han obtenido las energías de activación. Los

resultados obtenidos en muestras amorfas muestran, dentro del error experimental, un incremento de los valores de E_a de 0,50 eV para la relajación β a 0,8 eV para β^* .

Por otro lado, al cristalizar mediante el método TSS en la Fig. 6.5.6 se puede observar como la energía de activación que se ha obtenido para el pico β^* evoluciona de forma idéntica a la descrita en la corrientes TSDC, estos resultados complementarios permiten verificar la caída que sufre E_a en el pico β^* según el grado de cristalinidad (desde 0.8 eV hasta 0.3 eV) y que no se corresponde con la variación prácticamente inapreciable de E_a en la relajación α .

En el caso del pico α , la dependencia que la temperatura tiene con la frecuencia en las medidas dieléctricas se ajusta con mayor precisión al modelo de Vogel-Fulcher basado en la ecuación empírica de Williams-Landel-Ferry (WLF):

$$\ln f_{\max} = A - \frac{B}{T - T_{\infty}} \quad (6.5.3)$$

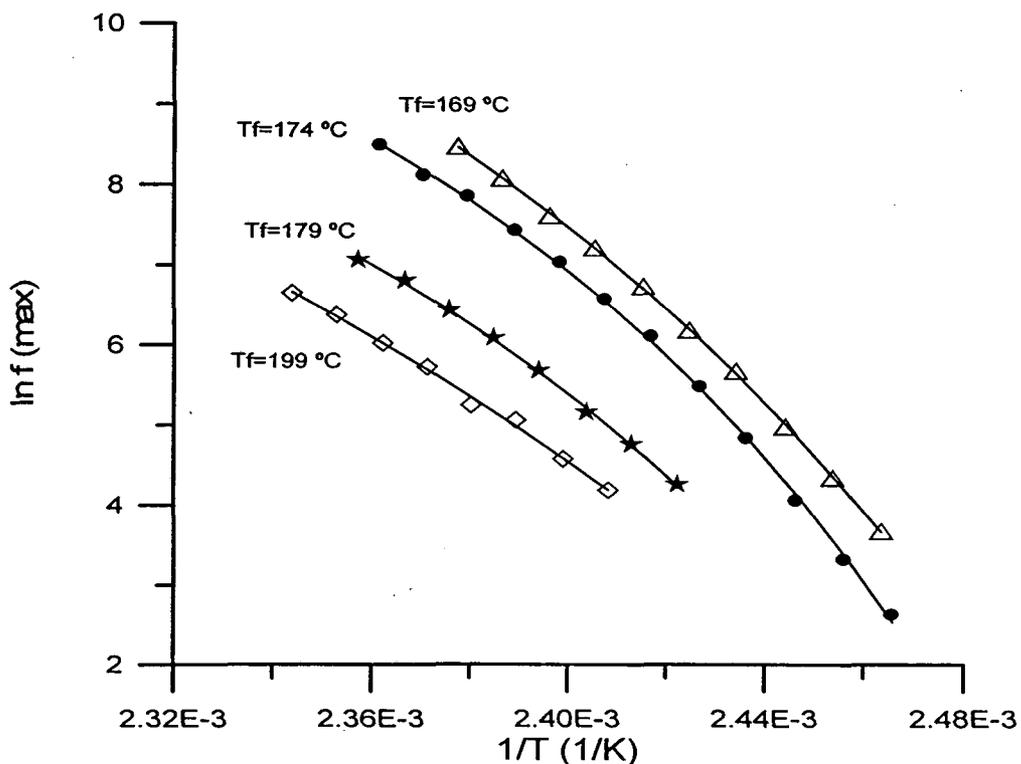


Fig. 6.5.5 Representación de f_{\max} del pico α del PEN en función de $1/T$ según la temperatura final alcanzada. La línea continua representa la mejor curva obtenida según el modelo de Vogel-Fulcher.

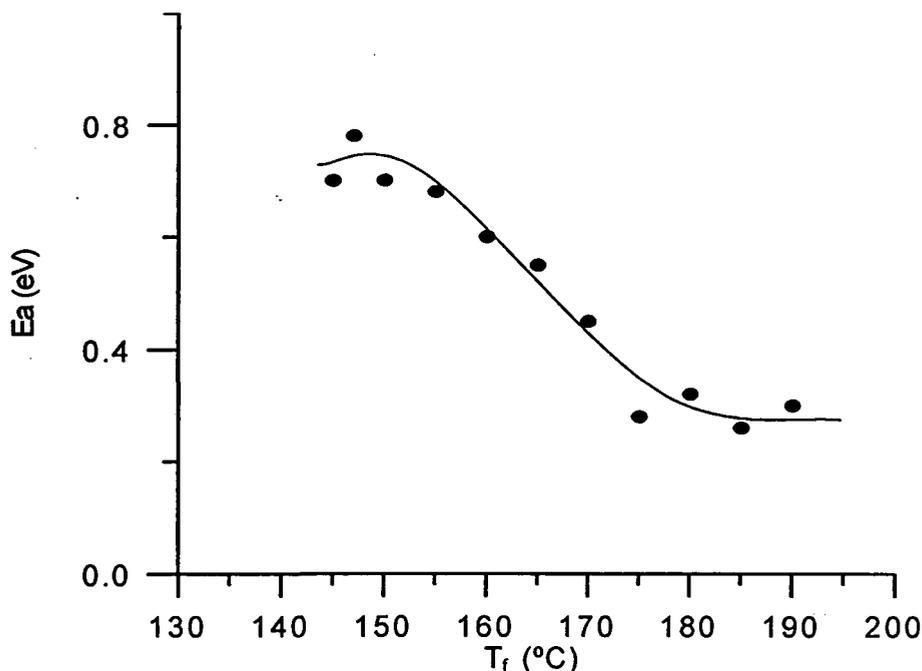


Fig. 6.5.6 E_a calculada según la ecuación de Arrhenius para la relajación β^* en función de T_f

donde A , B y T_∞ son constantes características del sistema. T_∞ tiene la dimensión de temperatura y generalmente es inferior a la temperatura de transición vítrea. Los puntos experimentales de la Fig. 6.5.5, que corresponden al pico α del PEN para diferentes T_f , han sido ajustados según la ecuación de Vogel-Fulcher y los resultados se representan en la figura mediante líneas continuas. En la Tabla 6-7 y la Tabla 6-8 se recogen los correspondientes parámetros A , B y T_∞ que se han obtenido para la relajación α del PEN y del PET con diferentes X_c .

Entre las características que observamos es destacable la caída del parámetro A , mientras que T_∞ es prácticamente independiente del grado de cristalinidad de la muestra y sus ligeras variaciones que afectan al valor de la energía de activación son compensadas por los cambios en sentido contrario del parámetro B . La energía de activación calculada para la relajación α es bastante elevada en comparación con los resultados que hemos obtenido por la técnica de corrientes TSDC, este hecho puede ser debido a la influencia de la conductividad detectada por análisis dieléctrico. Por otra parte, aunque las curvas experimentales se ajustan bien a los resultados teóricos, los valores obtenidos del parámetro B no son del orden de magnitud esperado en comparación con otros polímeros. Este comportamiento del parámetro B nos indica que

la teoría del volumen libre basada en la ecuación de WLF ($\phi = \frac{T - T_{\infty}}{B}$) no es exactamente válida en materiales semicristalinos.

Tabla 6-7 Parámetros correspondientes a la ecuación de Vogel-Fulcher para la relajación α del PEN obtenida mediante DEA.

T_f (°C)	A	B (K)	T_{∞} (K)
153.1	17.8	400.3	379.8
158.5	19.0	488.2	375.3
163.1	17.6	395.0	378.2
168.8	20.3	600.6	369.8
173.2	17.2	380.8	379.5
178.7	15.8	400.8	378.1
189.0	13.9	324.7	382.1
209.6	14.3	324.7	382.1

Tabla 6-8 Parámetros correspondientes a la ecuación de Vogel-Fulcher para la relajación α del PET obtenida mediante DEA.

T_f (°C)	A	B (K)	T_{∞} (K)
116.0	10.1	179.0	367.0
117.0	9.3	147.5	369.0
118.0	6.9	75.5	373.5
119.0	6.5	68.0	375.9
120.0	4.1	24.4	383.8
121.0	5	35.6	384.6
122.0	3	15.3	388.2

Resultados destacables de este capítulo

Entre las conclusiones que podemos extraer de los resultados obtenidos es destacable que, aplicando la técnica TSS, las curvas DSC obtenidas en el PET y el PEN presentan un pico endotérmico, anterior al de fusión plena del material, que hemos relacionado con los cambios que se han detectado por corrientes TSDC en la relajación ρ debido a la carga libre atrapada. El pico ρ , obtenido de forma cíclica, evoluciona hasta alcanzar un máximo de intensidad $I_m(\rho)$ siendo de destacar que en los ciclos finales decrece rápidamente sin cambiar el grado de cristalinidad de la muestra según indican las medidas calorimétricas. El comienzo de la caída del pico ρ coincide con la aparición del primer pico endotérmico que se desplaza hacia temperaturas más altas a la vez que la temperatura del máximo del pico ρ . Mediante difracción de rayos X se ha comprobado que a lo largo de la citada caída del pico ρ mejora la configuración cristalina provocando la disminución de las trampas interfaciales.

También cabe destacar la posibilidad de poder estimar el grado de cristalinidad del PET mediante la técnica de las corrientes TSDC. Una vez conocida la dependencia que existe entre X_c y $T_m(\rho)$ (mediante los parámetros $A-D$, A_T-D_T), se puede construir la curva patrón que permite valorar el grado de cristalinidad de los diferentes electretes del material formados para cada velocidad de descarga y temperatura de polarización.

Por otra parte, el comportamiento del pico α , analizado por corrientes TSDC y en la aplicación de los sucesivos ciclos TSS, es similar en ambos polímeros (PET, PEN). Con el aumento de la temperatura final crecen las restricciones dipolares que ocasionan una disminución del pico α y su desplazamiento hacia temperaturas más altas. Las únicas diferencias observadas en el comportamiento del pico dipolar de ambos materiales se observa mediante análisis dieléctrico, al alcanzar grados de cristalinidad altos. En el PEN al alcanzar la temperatura final de 198 °C se detiene el desplazamiento del pico α con tendencia a temperaturas más bajas. Estos resultados pueden asociarse a la influencia que ocasiona la proximidad de la relajación β^* sobre el pico α , ya que para una cristalinidad alta los dipolos de las cadenas laterales disponen de mayor movilidad que los de la cadena principal.

6.6 Bibliografía

1. Wunderlich, B., *Macromolecular Physics*, Vol 1, 2, 3, (1973), Academic Press, New York.
2. Sharples, A., *Introduction to polymer crystallization*, (1996), Edward Arnold.U.K.
3. Elyashevich, G.K., Poddubny, V.I., *J. Macromol. Sci-Phys*, **29** (2/3), (1990), 249.
4. Pérez-Cárdenas, F., Castillo, L.F. and Vera-Graziano, R., *J. Appl. Polym. Sci.*, **43** (4), (1991), 779.
5. Champetier, G., Monnerie, L., *Introducción a la química macromolecular*, (1973), Espasa-Calpe.
6. LeBourvellec, G., Monnerie, L., Jarry J.P., *Polymer*, **27**, (1986), 856.
7. Benavente, R., Pereña, J.M., Hernández-Vaquero, M., Fatou, J.G., *Anales Física B*, **84**, (1988), 95.
8. Shanker, M.J., Magill, J.H., *J. Mat. Sci. letters*, **5**, (1986), 267.
9. Dekoninck, J.M., Legras, R., Mercier, J.P., *Polymer*, **30**, (1989), 910.
10. Schaaf, E., Zimmermann, H.; *J. Thermal Analysis*, **33**, (1988), 1053.
11. Belana, J., Pujal, M., Colomer, P., Montserrat, S., *Polymer*, **29**, (1988), 1738.
12. Colomer, P., Montserrat S., Belana, J., *J. Mat. Sci.*, **33**, (1998), 1921.
13. Cañadas, J.C., Diego, J.A., Belana, J., Mudarra, M., *Electrical relaxations in PEN: Cold crystallization by TSDC, TSS*. (1997), VI Meeting ARPEGE. Canterbury.
14. Cañadas, J.C., Diego, J.A., Sellarès, J., Mudarra, M., Belana, J., Díaz-Calleja, R., Sanchís, M.J. (1998). Submitted to *Polymer*.
15. Mathot, V.B.F., *Calorimetry and Thermal Analysis of Polymers*, (1993), Hanser.
16. Douillard, A., Dumazet, Ph., Chabert, B., Guillet, J., *Polymer*, Vol. **34** (8), (1993), 1702.
17. Quintanilla, L., Rodríguez-Cabello, J.C., Jawhari, T., Pastor, J.M., *Polymer*, **34**, (1993), 3787.
18. Pheulpin, L.; *User Com*, **12**, (1997), 13.
19. Belana, J., Colomer, P.; *J. Mater. Scien.*, **26**, (1991), 4823.
20. Ezquerro, T.A., Baltá-Calleja, F. J., Zachmann, H.G., *Polymer*, **35**, (1994), 2600.
21. Coburn, J.C., Boyd, R.H., *Macromolecules*, **19** (8), (1986), 2238.
22. Warren, B.E., *X-ray Diffraction*, (1969), Adison-Wesley.
23. Sun, T., Zhang, A., Li, F.M., Porter, R.S., *Polymer*, **29**, (1988), 2115.
24. Cakmak, M., Kim, J.C., *J. Appl. Polym. Sci.*, **64**, (1997), 729.

25. Van Turnhout, J., *Electrets*, Topics in Applied Physics, vol. 33, (1980), ed. G.M. Sessler, Springer-Verlag, Berlin.
26. Sessler, G.M., *Electrets*, Topics in Applied Physics vol. 33, (1980), ed. G.M. Sessler. Springer-Verlag, Berlin.
27. Chen, R. and Kirsh, Y., *Analysis of Thermally Stimulated Processes*, (1981), Pergamon Press, Oxford.
28. Hilczer, B. and Malecki, J., *Electrets*, Studies in Electrical and Electronic Engineering, vol. 14, (1986), Elsevier, Amsterdam.
29. Van Turnhout, J., *Thermally Simulated discharge of Polymer Electrets*, (1975), Elsevier, Amsterdam.
30. Cañadas, J.C., Diego, J.A., Mudarra, M., Belana, J., Díaz-Calleja, R., Sanchis M.J. and Jaimes, C., *Polymer*, 40, (1999), 1181.
31. Bucci, C., Fieschi, R., Guidi, G., *Phys. Rev.*, 148, (1966), 816.
32. Lacabanne, C., Chatain, D., *J. Polym. Sci. Phys. Ed.*, 11, (1973), 2315.
33. Dreyfus, G., Lacabanne, C., Rahal, A.; *Journées d'études de la SEE*, 87 (11), (1978), 870.
34. Gasiot, J., Vanderschueren, J., Parot, P., Linkens, A., Manificier, J.C., Jiménez-López, J.; *Studis in electrical and electronic engineering*, 2, (1978), 251.
35. Ezquerro, T., Baltá_Calleja, F.J., Zachmann, H.G. *Acta Polymerica*, 44, (1993), 18.
36. Reddish, W., *Trans. fard. Soc.*, 46, (1950), 459.
37. Fuoss, R., Kirkwood, J.G., *J. Am. Chem. Soc.*, 63, (1941), 385.
38. Blythe, A.R., *Electrical properties of polymers*, (1979), Cambridge University Press.
39. Böttcher, C.J.F., Bordewijk, P.; *Theory of Electric Polarization*, 2, (1980), 45.
40. Gómez Ribelles, J.L., Díaz Calleja, R.; *J. Macromol. Sci.-Phys.* 23 (2), (1984), 255.
41. Gross, B.; *Physical Review*; 59, (1941), 748.
42. Bertelsen, J.V., Lindgard, A.; *J. Polymer Sci.*, 12, (1974), 1707.
43. Díaz-Calleja, R., Riande, E., San Román, J.; *J. Polymer Sci.*, 30, (1992), 1239.
44. Díaz-Calleja, R., Riande, E.; *Macromol.*, 196, (1995), 3281.
45. Díaz-Calleja, R., Friedericks, S., Jaimes, C., Sanchis, M.J., Belana, J., Cañadas, J.C., Diego, J.A., Mudarra, M., *Polymer International*, 46, (1998), 20.
46. Schartel, B., Wendorff, J. H. *Polymer*, 36, (1995), 899.