

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 7

7 EFECTOS DEL ENVEJECIMIENTO FISICO EN PET-A

7.1 Estudio del envejecimiento físico de PET-a mediante técnicas de estimulación térmica

Un polímero amorfo al alcanzar temperaturas inferiores a su transición vítrea T_g , no se encuentra en un verdadero estado de equilibrio termodinámico. En esta situación las cadenas moleculares se hallan con una movilidad muy restringida, por lo que el tiempo necesario para adquirir su configuración de equilibrio es elevado. Con el tiempo el sistema se relaja dando lugar a una reorganización de las cadenas del material. Durante la relajación, varias propiedades ligadas a la temperatura cambian con una disminución en la entalpía del vidrio junto con una reducción de la movilidad y del volumen libre, tendiendo a un valor de equilibrio metaestable.

En períodos iniciales, el envejecimiento físico [1] fue estudiado experimentalmente midiendo los procesos de relajación de volumen [2,3]. Más adelante, y gracias a la facilidad de las medidas calorimétricas, los estudios se han extendido a la relajación de la entalpía [4-9]. Mediante esta técnica, aparece un pico endotérmico alrededor de T_g cuando se envejece la muestra a una temperatura inferior a T_g . La relajación entálpica para distintas condiciones de envejecimiento puede determinarse a partir de la forma y posición de este pico. En uno de los primeros estudios, Petrie [4] estableció la equivalencia entre la energía absorbida durante el calentamiento, a lo largo de la transición vítrea, y la pérdida de entalpía durante el proceso de envejecimiento isotérmico.

En tiempos más recientes se han aplicado al estudio del envejecimiento físico diversas técnicas como las mecánicas [10-14], dinámico-mecánicas [15], dieléctricas [16] y

7. Envejecimiento en polímeros amorfos

corrientes estimuladas térmicamente [17-19]. En los resultados obtenidos con estas técnicas la presencia de distintos picos revela la existencia de distintas clases de relajaciones de carga. La relajación α , asociada a la temperatura de transición vítrea T_g , es generada por un movimiento cooperativo de los segmentos en la cadena principal de los polímeros, en consecuencia, deberá verse afectada por la condición de envejecimiento del material.

En este trabajo al comenzar el estudio del envejecimiento físico en PET amorfo se han utilizado principalmente las técnicas DSC y TSDC [22-24]. La técnica TSDC ha sido aplicada de diferentes formas, polarizando y despolarizando en cortocircuito o en circuito abierto [20,21]. Las corrientes medidas nos informan de la movilidad dipolar y de carga libre que sucede en el interior del material. Particularmente se observa que para electretes formados en cortocircuito surge una relajación polar (α) alrededor de los 82°C, seguida de otra (ρ) asociada a la carga libre alrededor de los 94°C. Estas muestras sometidas a envejecimiento muestran la progresiva reducción del pico α en relación con el descenso de movilidad de las cadenas en el polímero.

En la descarga en circuito abierto de electretes con carga en corona se observa la presencia de un tercer pico, sobre los 87°C, que se ve claramente afectado por las condiciones de envejecimiento del material. Este pico lo hemos relacionado en algunos trabajos preliminares [23] con la posible formación de núcleos térmicos en el volumen del material, que actúan como heterogeneidades y provocan el atrapamiento de cargas en las interfases. Con todo, diversos aspectos de su conducta nos hicieron dudar sobre su origen real.

De esta forma, partiendo de estos estudios y con el propósito de conseguir una mejor comprensión del origen de esta tercera relajación, hemos empleado de nuevo las técnicas DSC, TSDC, así como la técnica TSPC de manera complementaria, analizando el efecto del envejecimiento en la evolución del pico. Para este propósito utilizamos distintos tratamientos y condiciones de polarización.

El estudio del envejecimiento ha sido realizado con láminas de PET amorfas (HostaPET (R)) de 250 a 500 μm de espesor. El grado de cristalinidad medido por DSC fue en todos los casos inferior al 8% y el diámetro de los electrodos es de 2 cm.

En todas las experiencias las muestras se han preparado mediante un calentamiento previo, de modo controlado, hasta 100 °C. Esta temperatura no se sobrepasa en ningún momento, a fin de evitar la cristalización fría del material. El envejecimiento del material se efectúa en general a una temperatura situada entre 50°C y 60°C para distintos tiempos t_a (entre 0 y 264 h). En todos los casos, la muestra se enfría desde 100°C hasta la temperatura de envejecimiento a razón de 2,5°C/min.

7.2 Efecto del envejecimiento físico sobre la transición vítrea. Medidas de Calorimetría Diferencial de Barrido (DSC)

A fin de caracterizar la evolución del envejecimiento en el material, y antes de realizar las mediciones de las corrientes estimuladas, se ha llevado a cabo un estudio preliminar por Calorimetría Diferencial de Barrido. Para estas mediciones se han preparado muestras más amorfas que las comerciales fundiendo las películas y efectuando un enfriamiento rápido. Mediante este procedimiento el grado de cristalinidad se reduce a valores por debajo del 3%. Así y todo, las muestras obtenidas presentan una calidad muy inferior en las superficies, así como una menor homogeneidad, en comparación con las láminas HostaPET.

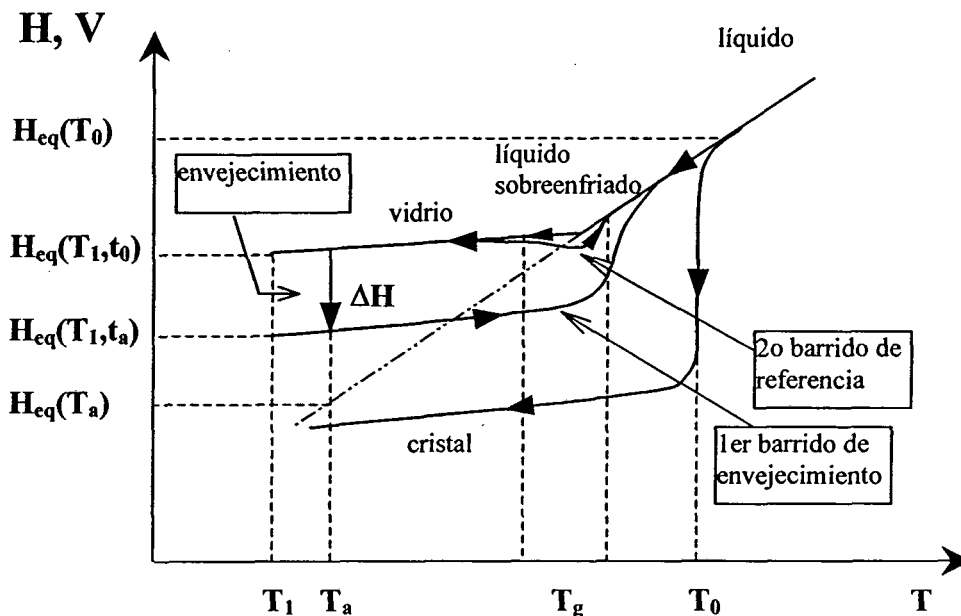


Fig. 7.2.1 Volumen y entalpía del material en función de la temperatura a presión constante

La relajación que experimenta un polímero a temperaturas inferiores a T_g origina una disminución de su entalpía de relajación ΔH . Para evaluar el ΔH desarrollado durante el envejecimiento se debe efectuar una comparación entre la curva de entalpía que se obtiene durante el calentamiento de la muestra envejecida con la curva de entalpía de referencia (sin envejecimiento). De esta forma se disponen de dos barridos, como se observa en la Fig. 7.2.1 , pudiéndose así expresar la H de cada proceso

$$H(T_a, t_a) = H_{eq}(T_0) - \int_{T_1}^{T_0} C_p dT \quad (7.2.1)$$

$$H(T_a, t_0) = H_{eq}(T_0) - \int_{T_1}^{T_0} C_{p_{ref}} dT \quad (7.2.2)$$

donde T_a y t_a representan la temperatura y el tiempo de envejecimiento, restando ambas ecuaciones se obtiene la entalpía de relajación buscada:

$$\Delta H = H(T_a, t_0) - H(T_a, t_a) = \int_{T_1}^{T_0} (C_p - C_{p_{ref}}) dT \quad (7.2.3)$$

Como experimentalmente el calorímetro nos informa directamente de la potencia calorífica P y no de la capacidad calorífica, es conveniente efectuar un cambio de variables basado en la relación: $C_p = P/(m\beta)$ donde m es la masa de la muestra y β la velocidad de calentamiento. En definitiva, la entalpía de relajación se puede calcular integrando el flujo de calor o potencia calorífica medida durante el primer barrido, que corresponde a la muestra envejecida (P_a), respecto el segundo barrido o calentamiento DSC, que corresponde a la muestra de referencia (sin envejecimiento), según:

$$\Delta H = \frac{1}{\beta m} \int_{T_1}^{T_0} (P_a - P_{p_{ref}}) dT \quad (7.2.4)$$

en donde T_1 y T_0 son la temperatura inicial y final (por encima de la T_g) respectivamente.

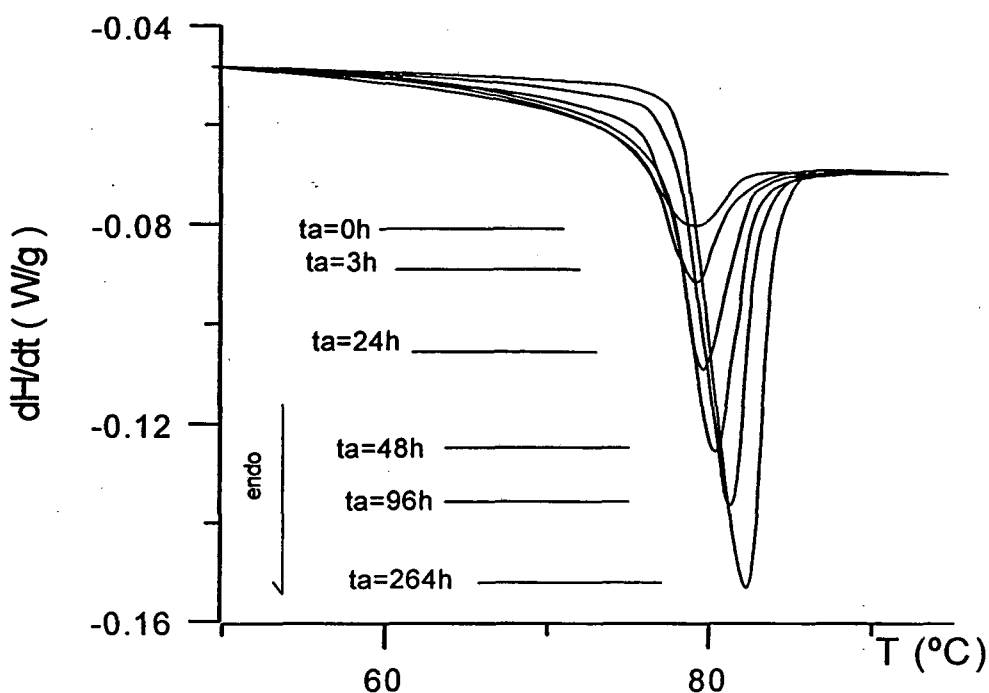


Fig. 7.2.2 Picos endotérmicos de curvas DSC de PET-a (cristalinidad del 3%) obtenidas a $T_a = 60$ °C para diferentes tiempos t_a , con una velocidad de calentamiento de 2.5 °C/min.

Las curvas DSC obtenidas en los filmes envejecidos muestran, como se esperaba, un pico endotérmico a la temperatura T_g como resultado del proceso de relajación estructural que experimenta el material. Las curvas obtenidas se representan en la Fig. 7.2.2 para $T_a = 60$ °C y diferentes tiempos de envejecimiento. La posición, altura y tamaño de este pico endotérmico varían con el envejecimiento del material, aumentando la altura y la temperatura de su máximo a medida que el envejecimiento aumenta. La temperatura máxima de este pico endotérmico (T_m) corresponde al proceso de recuperación de entalpía durante el calentamiento de la muestra envejecida. Para una muestra envejecida a una T_a dada, el pico endotérmico se presenta a temperaturas superiores a medida que t_a aumenta [22, 25-29]. Este comportamiento es debido a la disminución que con el envejecimiento se produce en la movilidad molecular de los segmentos de la cadena (necesaria para fomentar la recuperación de la entalpía), cuyos efectos también se detectan por corrientes de estimulación térmica.

La relajación de entalpía ΔH calculada según la ecuación (7.2.4) se representa en la Fig. 7.2.3. La pendiente de esta curva es un indicador de la velocidad de relajación, que es elevada al principio pero decae con t_a a causa de la disminución del volumen libre del

sistema, y en consecuencia, también de la movilidad molecular de los segmentos de cadena. Este comportamiento representa la ralentización en la cinética de la relajación como resultado de la progresiva proximidad del sistema al estado de equilibrio metaestable.

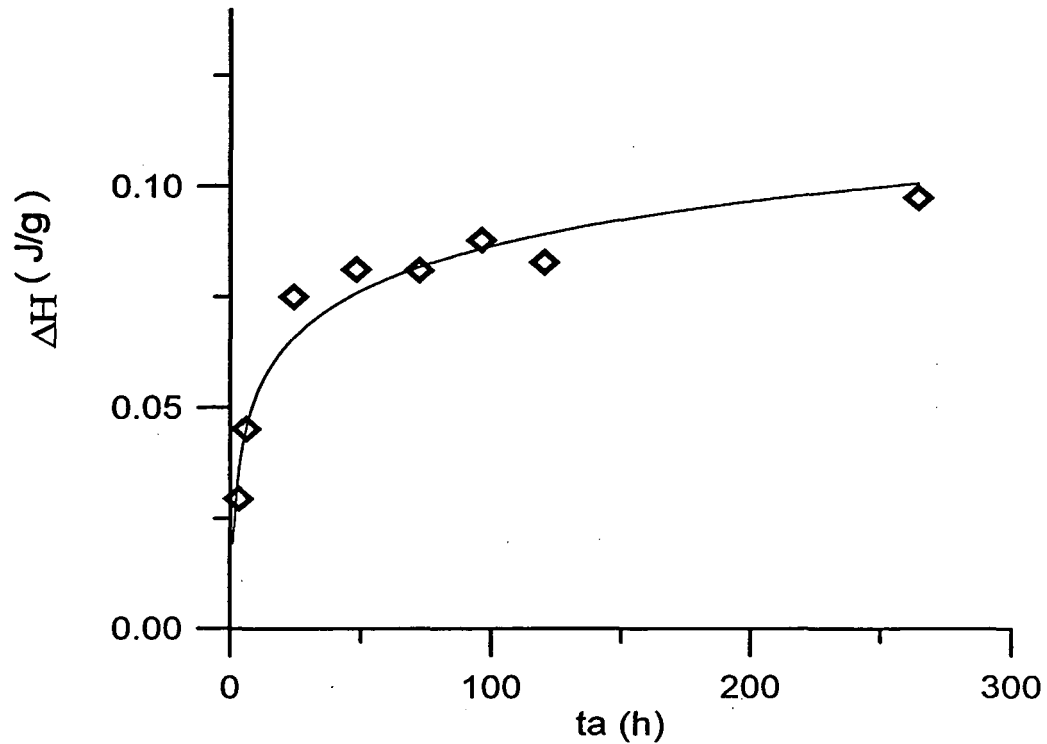


Fig. 7.2.3 Dependencia de la relajación entálpica ΔH con el tiempo de envejecimiento t_a para $T_\sigma = 60^\circ\text{C}$

7.3 Envejecimiento en el PET-a y posterior carga en cortocircuito. Curvas TSDC.

Los tratamientos térmicos por debajo de la T_g provocan cambios con el tiempo en las propiedades del material, cambios que repercuten de forma directa en los mecanismos de conducción. En este sentido la posterior polarización en cortocircuito efectuada en muestras envejecidas repercute claramente en el comportamiento de las relajaciones de carácter dipolar. Concretamente en el pico α , al ir disminuyendo el volumen libre, las cadenas quedan progresivamente con menos libertad de movimientos. Este efecto se detecta al seguir la evolución del pico α en función del tiempo de envejecimiento en descargas TSDC en cortocircuito. En la Fig. 7.3.1 vemos como ejemplo los resultados obtenidos en una muestra de PET-a que después de envejecer a 65°C se le aplica un campo de 40 kV/cm a la misma temperatura. El tiempo de polarización fue de 15 min y el tiempo de envejecimiento ha variado entre 0 min y 900 min .

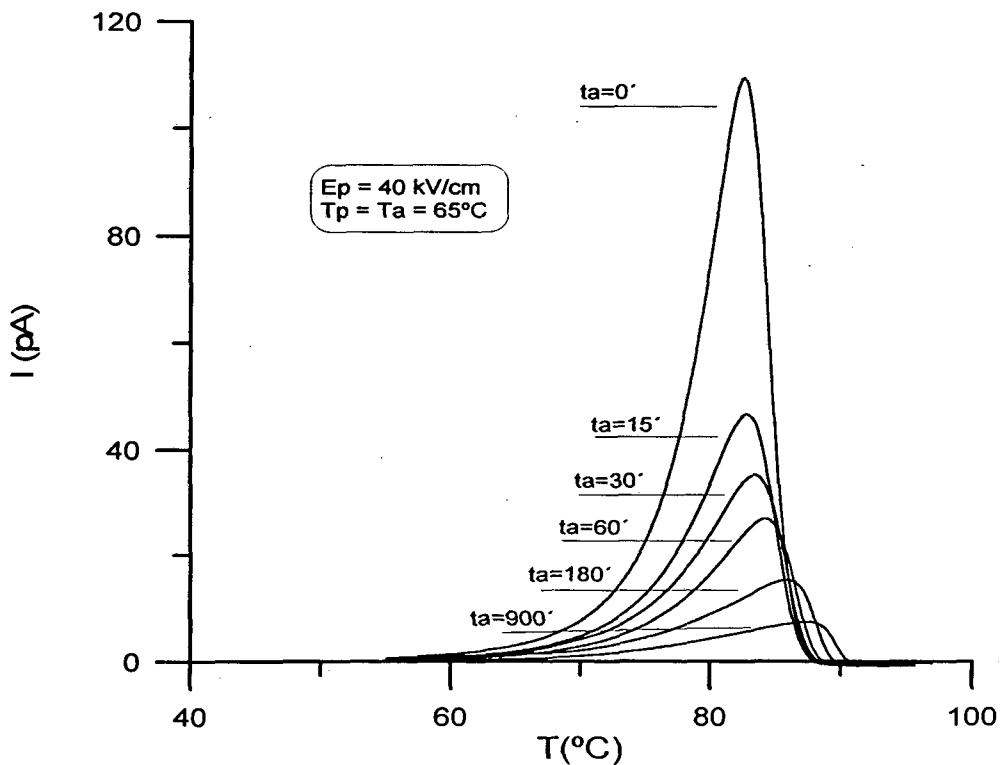


Fig. 7.3.1 Curvas TSDC del PET-a envejecido y posteriormente polarizado a la misma temperatura de 65°C para diferentes t_a con $E_p=40\text{ kV/cm}$

En estas curvas se observa como la intensidad del pico α cae de forma progresiva a la vez que se desplaza a temperaturas más altas. De esta manera, a partir de un tiempo de envejecimiento largo la relajación dipolar α es tan pequeña que prácticamente no se puede captar en la descarga. También es destacable el aumento de la asimetría del pico. En definitiva la contribución dipolar va desapareciendo con tendencia a su total extinción.

En el caso de cargar en corona no debemos esperar ningún cambio en los resultados obtenidos en lo referente al pico α convencional. Sin embargo, el efecto puede alterar la respuesta de otros mecanismos propios del electrete dando lugar a nuevos picos no observados en estas corrientes de despolarización en cortocircuito.

7.4 Estudio del envejecimiento del PET-a mediante carga en corona.

Si un polímero se polariza en corona puede acumular en su cara no metalizada carga electrostática inyectada con el signo del electrodo inyector (homocarga). La presencia de esta carga explica la teoría de las dos cargas, una de volumen y otra superficial, propuesta por Gross [30] en 1949. Si se forman electretes en circuito abierto y se deja un tiempo de polarización largo y un campo apropiado la carga total evoluciona como se observa en la Fig. 7.4.1 de tal manera que pasado un cierto tiempo se hace cero para después ir aumentando progresivamente su valor pero con signo contrario al inicial. Este hecho queda explicado por la existencia conjunta de la heterocarga y la homocarga, ambas presentan signos contrarios por lo que al coincidir en valor absoluto el material presenta carga neta nula (sin ser cero ninguna de ellas). Como se observa experimentalmente acaba predominando la homocarga, y se mantiene durante largos periodos de tiempo. A la vez, en la gráfica se ve como el aumento del tiempo de envejecimiento ocasiona también un aumento del tiempo de relajación de la heterocarga, y el potencial inicial detectado por el voltímetro electrostático disminuye, permitiéndonos por ello afirmar que la heterocarga inicial disminuye con el envejecimiento.

Por otro lado, para las medidas de corrientes TSDC utilizamos muestras cargadas en corona. Para su formación el material se enfría desde 100°C hasta la temperatura de envejecimiento $T_a = 60^\circ\text{C}$, a razón de 2,5 °C/min. Una vez la muestra ha envejecido para distintos tiempos (desde 15 min hasta 120 h), comienza un enfriamiento a razón de 2,5°C/min hasta $T_p = 50^\circ\text{C}$, temperatura en la que se realiza el proceso de polarización.

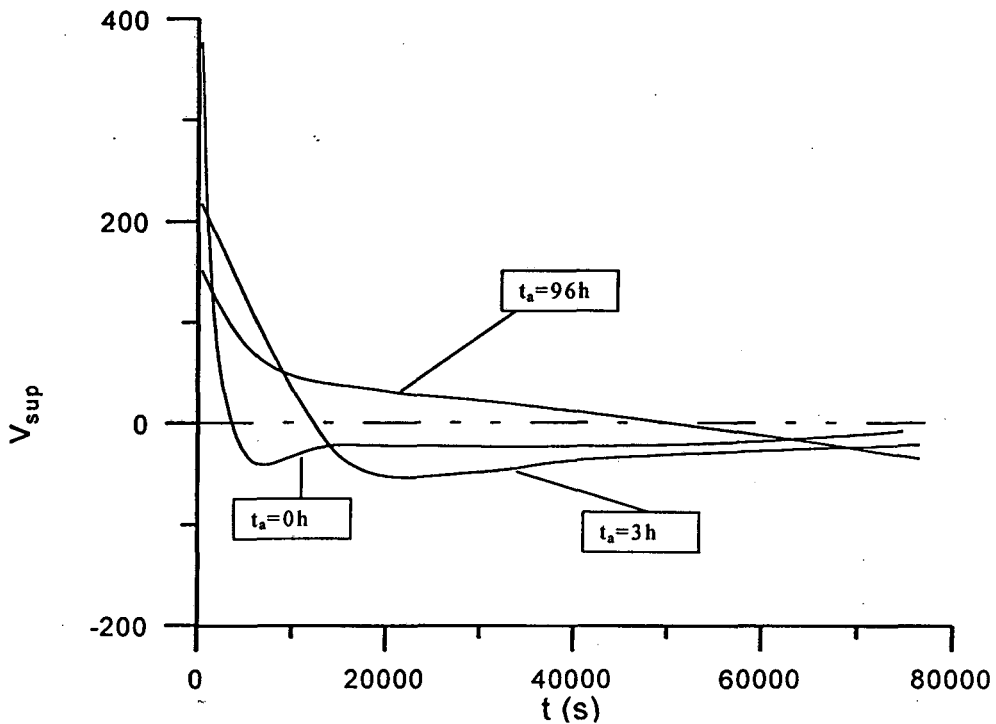


Fig. 7.4.1 Caída del potencial superficial según el t_a de una muestra de PET-a metalizada por una cara del film ($T_a=60\text{ }^\circ\text{C}$, $T_p=50\text{ }^\circ\text{C}$)

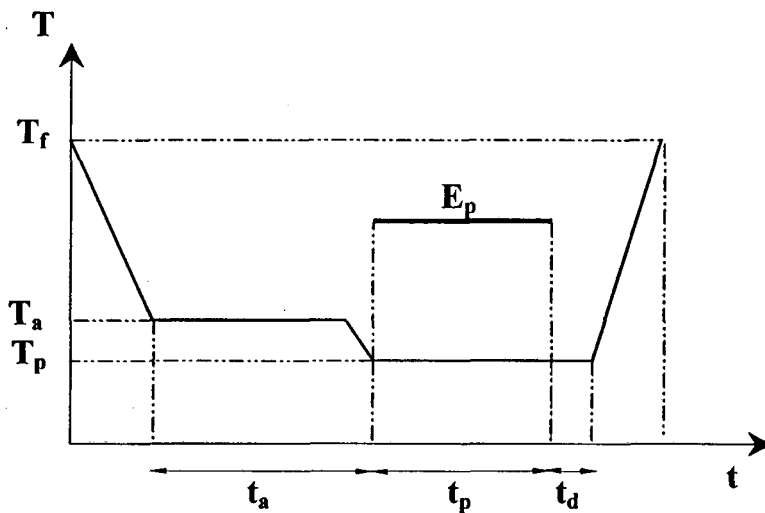


Fig. 7.4.2 Esquema del proceso de polarización utilizado para la formación de electretes envejecidos y cargados en corona con la posterior TSDC (parámetros fijos: $T_a=60\text{ }^\circ\text{C}$, $T_p=50\text{ }^\circ\text{C}$, $t_p=15\text{ min}$, $t_f=97\text{ }^\circ\text{C}$)

Para la polarización se deja un hueco de aire de 1 mm entre el electrodo plano de alta tensión y la superficie no metalizada de la muestra en tanto que la superficie metalizada

de la muestra se conecta a tierra, aplicándose en todos los casos una diferencia de potencial de 3 kV entre los electrodos durante 15 minutos. Las muestras se descargan en circuito abierto, midiéndose la intensidad de la corriente durante el proceso. El procedimiento se representa esquemáticamente en la Fig. 7.4.2 .

En la Fig. 7.4.3 se presentan, para distintos tiempos de envejecimiento, mediciones TSDC en circuito abierto sobre muestras de PET-a cargadas en corona, con un 3% de cristalinidad. En el diagrama aparecen varios picos, señalados como α , α_a y ρ .

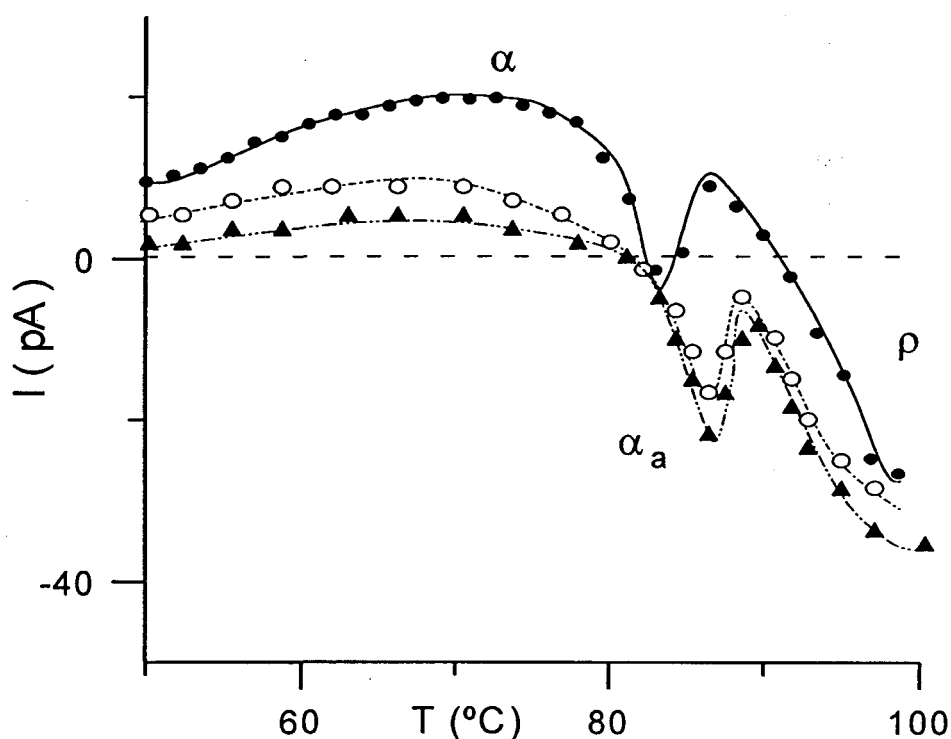


Fig. 7.4.3 Curvas TSDC en circuito abierto de PET-a cargado en corona (3% cristalinidad) analizado para diferentes t_a (●, $t_a=24$ h; ○, $t_a=96$ h; ▲, $t_a=120$ h) con $T_a=60$ °C, $t_p=15$ min, $T_p=59$ °C y $V_p=3$ kV.

La primera relajación heteropolar (α) se asocia a la transición vítrea del material y muestra una notable disminución tanto en intensidad como en área a medida que el tiempo de envejecimiento aumenta. Esta conducta es similar a la de otros materiales como por ejemplo el PVC [18], y se explica por la disminución de la movilidad de las cadenas moleculares, lo que guarda asimismo relación con la reducción del volumen libre en la muestra.

En la misma figura podemos ver, a temperaturas superiores a 90 °C, el inicio de la relajación ρ , asociada a carga libre iónica en el material. El signo homopolar de esta relajación indica que durante el proceso de polarización las cargas inyectadas (desde el hueco de aire) en las trampas de superficie dominan a las cargas presentes en el volumen del polímero. Un hecho destacable es la imposibilidad de conseguir la descarga total del pico ρ a la temperatura final del experimento (100°C). Este hecho se debe a no poder sobrepasar esta temperatura con el fin de evitar la cristalización fría del polímero.

Entre las relajaciones α y ρ , aparece una tercera relajación (α_a en la figura) de signo homopolar, superpuesta en la parte final de la relajación α a temperaturas comprendidas entre 82 y 87 °C. La posición de esta relajación depende de la condición de envejecimiento del polímero, de manera similar a lo observado para el pico endotérmico detectado por DSC, con un progresivo aumento de la temperatura a medida que se prolonga el tiempo de envejecimiento. Esta relajación que fue asignada inicialmente a la formación de núcleos en el volumen del material [23] que actúan como centros de atrapamiento, en el presente estudio se mostrará que es de carácter polar.

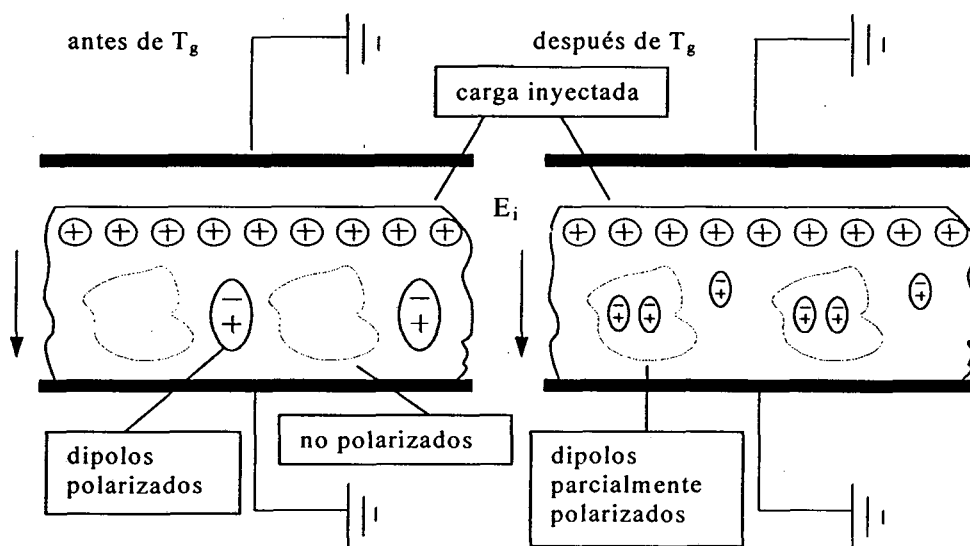


Fig. 7.4.4 Representación esquemática del origen del pico α_a cuando se recupera la movilidad después de superar la T_g en el material envejecido.

Tal y como ya hemos descrito, en el proceso de carga de corona se produce una inyección de carga libre en la superficie de la muestra. Esta carga se libera a

temperaturas superiores a T_g (en el pico ρ), generando un campo eléctrico que actúa sobre la muestra durante la descarga. En muestras envejecidas, la disminución de movilidad de las cadenas del polímero impide la completa activación del pico dipolar α , permaneciendo parte de los dipolos no totalmente polarizados (este efecto provoca la observada reducción del pico α). Cuando calentamos la muestra en el intervalo T_g , se recupera la movilidad, y estos dipolos serán polarizados por efecto del campo eléctrico generado por la carga inyectada en superficie (este proceso se ilustra esquemáticamente en la Fig. 7.4.4). Esta polarización durante el barrido TSDC producirá un pico de corriente de carga homopolar en el espectro, lo que puede explicar el pico α_a observado. Para tiempos de envejecimiento cortos, la relajación α_a empieza y termina antes de concluir la relajación α (que habitualmente es una relajación amplia en los polímeros), lo cual permite que fluya una corriente neta positiva después de α_a , tal y como se ilustra en la Fig. 7.4.3. Esta última corriente heteropolar puede ser considerada el origen de la relajación dipolar propia del PET cristalino [31]. Para verificar este modelo, se han realizado otros experimentos que se describen en los siguientes apartados.

7.5 Estudio del envejecimiento en PET-a mediante la técnica TSPC

El proceso descrito en el apartado anterior no debería producir ningún resultado en una medición TSDC en cortocircuito sobre una muestra metalizada por ambas caras, puesto que no hay campo interno durante las mediciones [22]. Sin embargo, el espectro TSPC debe quedar afectado por este pico de corriente de carga [24], ya que el campo de polarización actúa durante la totalidad del barrido de manera similar a como lo hace el campo interno en una medición en circuito abierto.

Para las siguientes mediciones utilizamos la película original de HostaPET, de 8% de cristalinidad, ya que su mejor homogeneidad y calidad de superficie se traducen en una mayor reproducibilidad de las curvas.

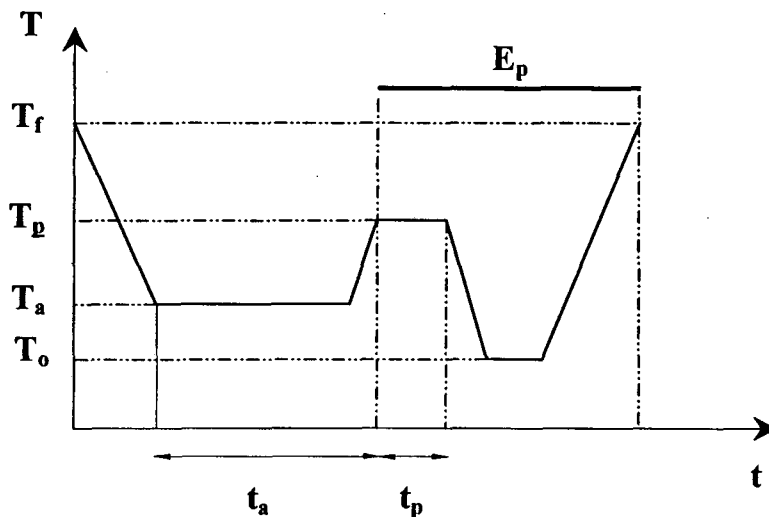


Fig. 7.5.1 Representación esquemática del programa de temperaturas y la aplicación del campo realizado para obtener medidas TSPC en muestras M2 (parámetros fijos: $T_a=60\text{ }^\circ\text{C}$, $t_p=15\text{ min}$, $T_p=70\text{ }^\circ\text{C}$, $E_p=4\text{ kV/cm}$, $T_o=50\text{ }^\circ\text{C}$, $T_f=97\text{ }^\circ\text{C}$)

En la técnica TSPC tras haber enfriado el material desde $100\text{ }^\circ\text{C}$ hasta la temperatura de envejecimiento ($T_a = 60\text{ }^\circ\text{C}$), y haberlo envejecido durante diferentes períodos de tiempo (entre 0 y 144 h), se miden las corrientes de polarización en las muestras metalizadas por ambas caras, con un campo de polarización de 4 kV/cm . En estas mediciones, se realiza una "limpieza" del pico de carga dipolar mediante la polarización previa de las muestras envejecidas con el mismo campo (4 kV/cm) durante 15 min a $T_p = 70\text{ }^\circ\text{C}$. Esta temperatura, apenas por encima de la transición vítrea estática de PET-a no envejecido,

corresponde a la temperatura de polarización óptima, a la cual las cadenas del polímero vítreo son móviles y se polarizan en un intervalo de tiempo adecuado [32,33]. Durante este proceso, las cadenas dipolares que permanecen móviles tras el envejecimiento se polarizan y no producen un pico de carga en los espectros TSPC ya que este campo no desaparece durante el resto del experimento. La Fig. 7.5.1 ilustra esquemáticamente este proceso, mostrando las temperaturas y tiempos en cuestión.

Este procedimiento evita la presencia del pico α por debajo de T_g . Las curvas obtenidas en estas mediciones pueden verse en la Fig. 7.5.2 para $T_a = 60\text{ }^\circ\text{C}$, $E_p = 4\text{ kV/cm}$ y distintos tiempos de envejecimiento. Puede observarse en la figura la presencia del pico de corriente de polarización α_a anterior al pico de corriente de carga ρ . El pico α no aparece, según lo esperado.

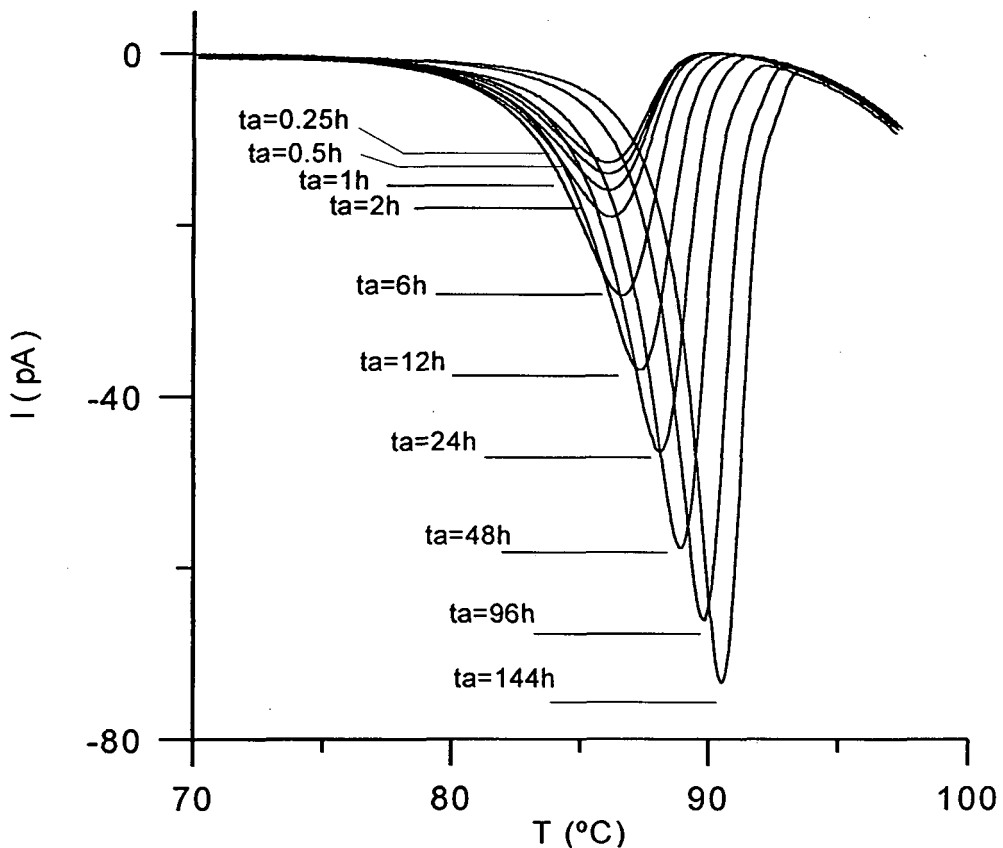


Fig. 7.5.2 Curvas TSPC en cortocircuito de muestras de PET-a (8% cristalinidad) envejecidas a $T_a=60\text{ }^\circ\text{C}$ para diferentes t_a . El pico dipolar α se ha eliminado mediante la polarización previa de la muestra realizada antes de comenzar el calentamiento ($t_p=15\text{ min}$, $T_p=70\text{ }^\circ\text{C}$, $E_p=4\text{ kV/cm}$)

El análisis del pico α_a muestra una evolución hacia temperaturas superiores a medida que el envejecimiento se incrementa, es decir, un comportamiento idéntico al observado para el pico endotérmico por DSC. Además, el área total de este pico debe guardar relación con la cantidad total de dipolos polarizados por el campo (constante) aplicado una vez se recupera la movilidad por encima de T_g . Así, esta área está relacionada con el “grado de empaquetamiento” de las cadenas del polímero, siendo un modo alternativo de seguir la evolución del envejecimiento del material. La Fig. 7.5.3 representa el área o extensión del pico α_a en función del tiempo de envejecimiento, donde se observa un comportamiento notablemente parecido al de la variación de entalpía total (ΔH) recuperada en la muestra durante el proceso de envejecimiento (Fig. 7.2.3).

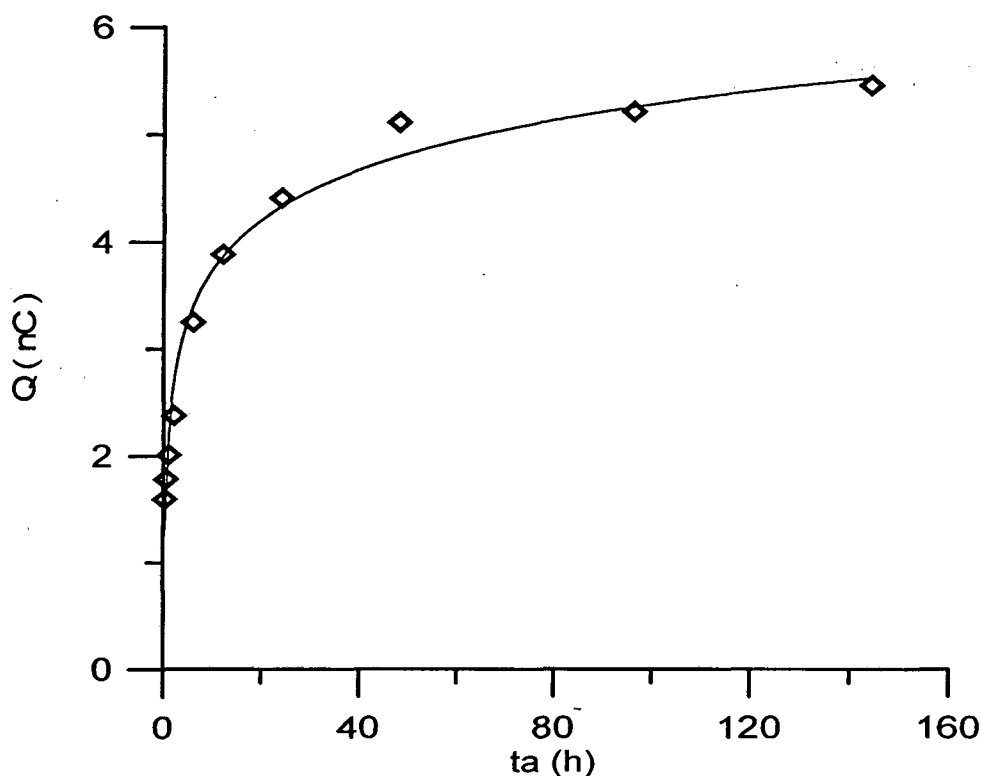


Fig. 7.5.3 Dependencia de la carga asociada a la relajación α_a con el tiempo t_a para $T_a=60^\circ\text{C}$

El comportamiento de la relajación α_a en las mediciones TSPC en función de diferentes campos de polarización (E_p) se ilustra en la Fig. 7.5.4. En todos los casos, la muestra se ha envejecido durante 3 horas a 60°C y medida, tras una polarización previa, con el mismo campo durante 15 minutos a 70°C . Este procedimiento evita que aparezca el pico α . Llama la atención en esta figura el progresivo incremento del área total del pico α_a , junto con un aumento de la intensidad correspondiente a su máximo.

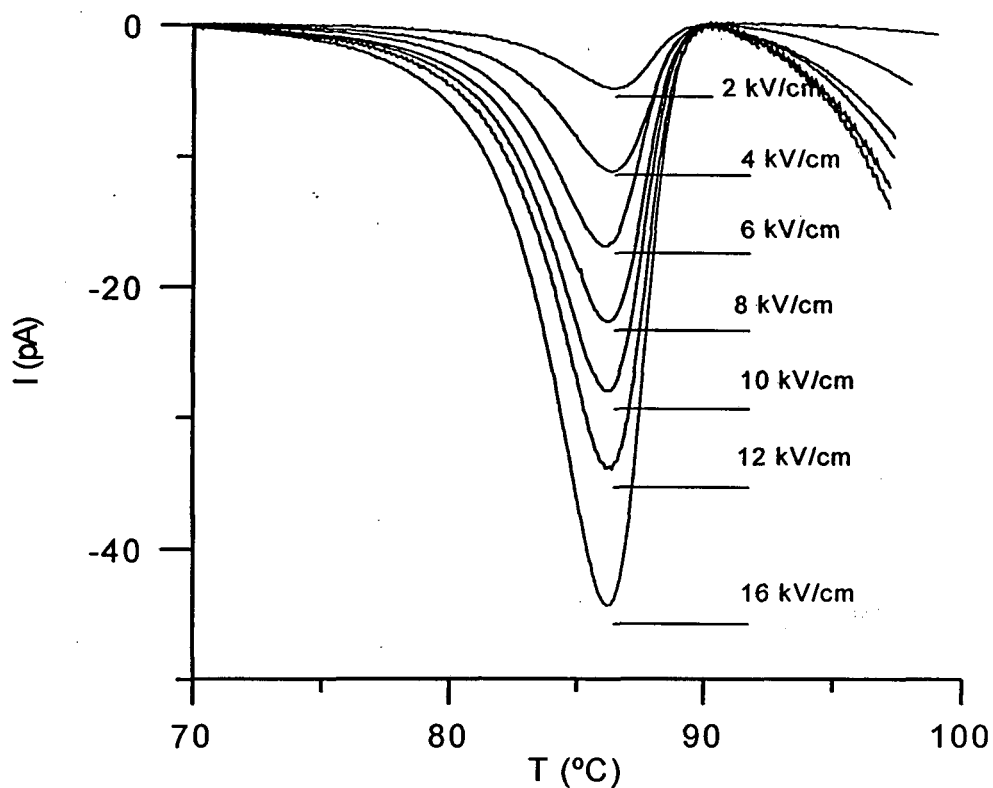


Fig. 7.5.4 Curvas TSPC en cortocircuito de muestras de PET-a (8% cristalinidad) envejecidas a $T_a=60$ °C durante 3 h en función de diferentes E_p . El pico dipolar α fue eliminado mediante la polarización previa de la muestra realizada antes de comenzar el calentamiento ($t_p=15$ min, $T_p=70$ °C, $E_p=4$ kV/cm)

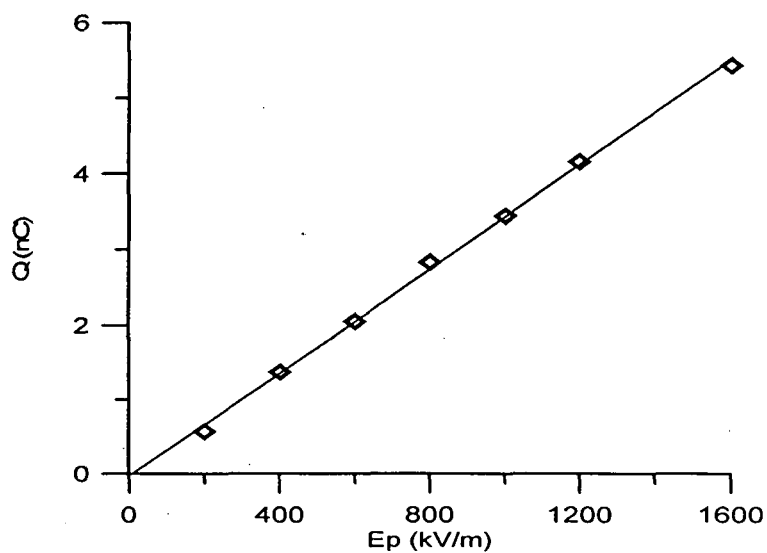


Fig. 7.5.5 Dependencia lineal de la carga total asociada a la relajación α_a con el campo de polarización ($T_a=60$ °C, $t_a=3$ h)

La Fig. 7.5.5 muestra la carga total asociada a la relajación α_a en función del campo aplicado E_p . La dependencia lineal, que se observa en la curva, es indicativa de un mecanismo uniforme responsable de este pico, presumiblemente de origen dipolar [18].

Por último, hemos efectuado otro experimento indicativo del origen dipolar de α_a , en el que se ha polarizado una muestra no envejecida a la temperatura de polarización óptima (70 °C) durante 90 minutos, a continuación, sin eliminar el campo eléctrico, la muestra ha sido envejecida durante 18 horas a 60 °C; seguidamente se ha estimulado térmicamente con el mismo campo. La curva TSPC obtenida en este caso no muestra ningún pico de corriente de carga. Este es el comportamiento esperado conforme al origen dipolar de α_a , puesto que todos los dipolos ya habían sido orientados antes del envejecimiento.

7.6 Envejecimiento Físico-Eléctrico

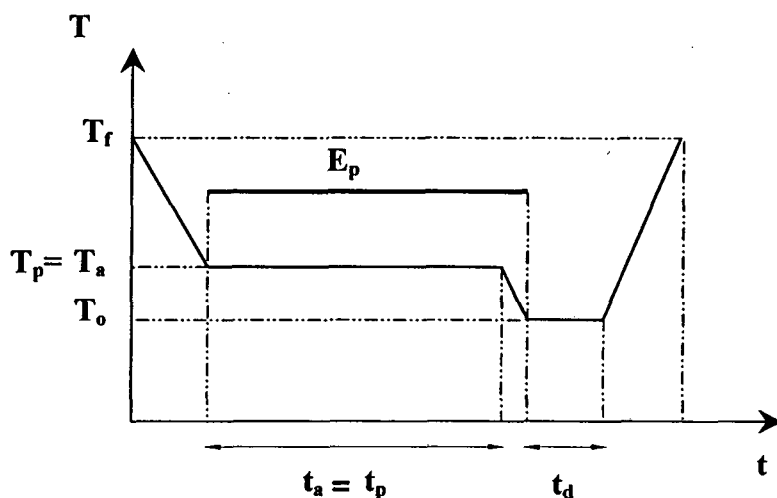


Fig. 7.6.1 Esquema de formación de un electrete convencional envejecido y polarizado simultáneamente (parámetros fijos: $T_p = T_a = 60$ °C, $E_p = 4$ kV/cm, $T_o = 50$ °C, $t_d = 5$ min, $T_f = 97$ °C)

El último experimento descrito sugiere la interesante posibilidad de envejecer y polarizar simultáneamente, estabilizando así la orientación dipolar en función de la disminución en la movilidad global de las cadenas del polímero. A fin de caracterizar este proceso, se ha procedido a analizar el efecto de un campo eléctrico constante aplicado durante el envejecimiento. Hemos realizado mediciones en cortocircuito sobre las muestras, enfriando el material a razón de 2,5 °C/min desde 100 °C hasta 60 °C, temperatura en que la muestra ha sido envejecida y polarizada (con un campo de

polarización de 12 kV/cm) para tiempos comprendidos entre 1 y 144 h. Siguiendo un proceso de polarización convencional, el campo se ha aplicado también mientras la muestra ha sido enfriada hasta $T_0=40\text{ }^\circ\text{C}$, temperatura en la que se inicia el proceso de descarga. Todo el proceso aquí descrito se ilustra esquemáticamente en la Fig. 7.6.1 .

Los resultados obtenidos en estas mediciones TSDC se indican en la Fig. 7.6.2 para $T_a = T_p = 60\text{ }^\circ\text{C}$, y distintos tiempos de polarización-envejecimiento desde 1 a 144 horas.

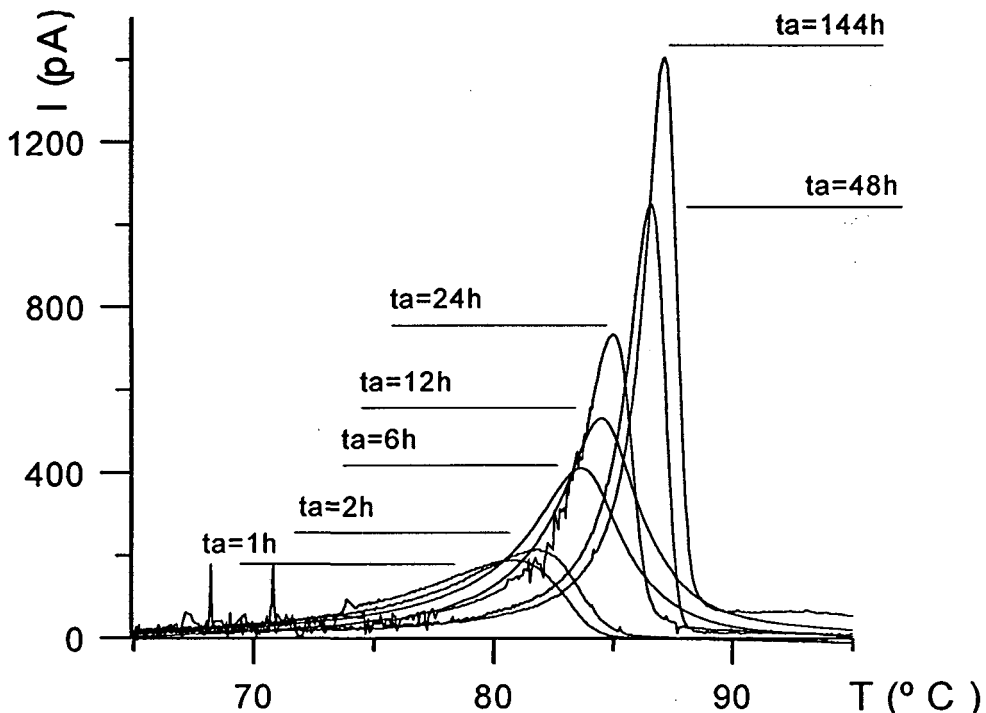


Fig. 7.6.2 Curvas TSDC en cortocircuito de muestras de PET-a ($x_c = 8\%$) simultáneamente envejecidas y polarizadas a $T_p = T_a = 60\text{ }^\circ\text{C}$ para diferentes tiempos ($E_p = 4\text{ kV/cm}$)

El análisis de esta figura nos muestra la presencia de un pico heteropolar que corresponde, en el caso de la curva de 1 hora de envejecimiento eléctrico, al pico convencional α observado en PET-a. El pico ρ de carga espacial no aparece en las curvas ya que el campo y la temperatura de polarización son demasiado bajos para activar estas cargas. A medida que el tiempo de polarización-envejecimiento se incrementa, se detecta una progresiva evolución del pico de descarga hacia mayores temperaturas, junto con un incremento del área total. Para tiempos de envejecimiento prolongados, se obtiene un pico notablemente agudo a temperaturas análogas a las del

pico α_a , por lo que podemos concluir que las cadenas han sido verdaderamente “empaquetadas” (envejecidas) en estado polarizado lo que conduce a una congelación de la carga del electrete.

7.7 Correlación del Envejecimiento Físico del PET con otro polímero amorfo: PMMA

Con el fin de comprobar que los resultados obtenidos del pico homopolar α_a en el PET-a son válidos en otros polímeros polares, hemos realizado un estudio de descarga en corona en otros polímeros, como el PMMA, después de someter el material a un envejecimiento físico. En nuestro estudio el material se analiza mediante la técnica de polarizaciones parciales o ventanas de polarización. De esta forma se reduce el orden de distribución dipolar, siendo posible un ajuste muy razonable entre el espectro TSDC y modelos cinéticos simples como por ejemplo el de Bucci-Fieschi.

Inicialmente, para observar las relajaciones presentes en las muestras de PMMA, se han formado electretes convencionales en muestras metalizadas por ambas caras. Los resultados indican la existencia de tres picos: el pico β que se encuentra situado entorno a 85 °C, el pico α , relacionado con la T_g , surge alrededor de 125 °C, finalmente, el tercer pico se presenta a unos 135 °C y se trata del pico de carga libre de volumen ρ .

Una vez conocida la posición de las diferentes relajaciones iniciamos el estudio del efecto del envejecimiento sobre una muestra metalizada por una sola cara. Como temperatura elegida para el estudio se ha escogido la de 96°C situada por debajo de la T_g de este polímero. El material se ha envejecido y posteriormente ha sido polarizado a una temperatura de 112 °C aplicando un campo de 4 kV tan sólo durante 5 s. Precisamente este tiempo de polarización tan corto es la diferencia fundamental que se presenta entre el estudio experimental realizado sobre el PMMA y el que ya se ha tratado en los anteriores apartados sobre el PET-a. Esta reducción del tiempo de polarización se realiza con el objetivo de evitar todo el pico α de carácter heteropolar pues los dipolos no empaquetados durante el envejecimiento no tienen tiempo suficiente de orientarse. De esta forma, se obtiene de forma predominante una carga superficial debida a la inyección de carga que ocasionan los electrodos. En la Fig. 7.7.1 se observa como el efecto heteropolar es prácticamente nulo cuando el tiempo de polarización es bajo.

Por otro lado, en esta misma figura se aprecia de nuevo al pico α_a que como vemos depende de forma acusada del envejecimiento previo. Su evolución según el tiempo de envejecimiento indicado en la figura es semejante a la que ya hemos descrito en el PET y como en este polímero su origen se atribuye a la fracción empaquetada de dipolos que debido a las restricciones ocasionadas por el envejecimiento físico, se orientan bajo la acción del campo interno creado por la carga inyectada.

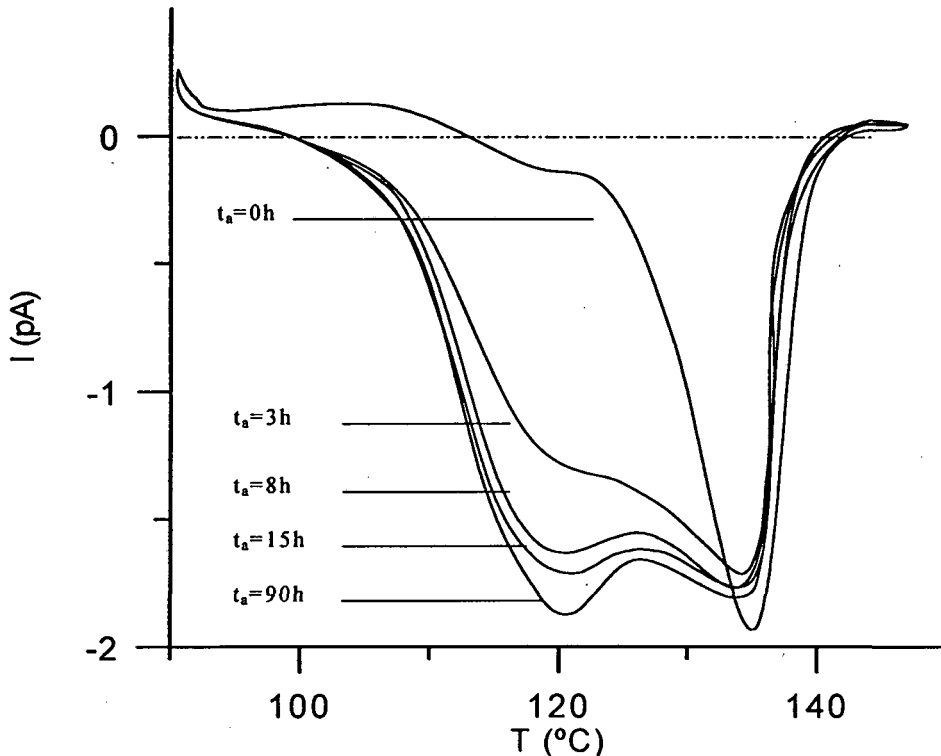


Fig. 7.7.1 Evolución del pico α_a según el envejecimiento observado en muestras M1 de PMMA para diferentes $t_a = 0, 3, 8, 15, 90$ h con $T_a = 96^\circ\text{C}$, $T_p = 112^\circ\text{C}$, $V_p = 4$ kV, $t_p = 5$ s, $T_f = 150^\circ\text{C}$

Por último, para confirmar el origen dipolar del pico α_a y descartar una posible suposición de dos tipos de carga con distintos tiempos de relajación, hemos cargado en corona muestras de PMMA y después de ser envejecidas se ha aplicado nuevamente el campo eléctrico externo. Al estimular térmicamente esta muestra hasta temperaturas suficientemente elevadas, se observa únicamente el pico ρ sin α_a . Es lógico que debería surgir también el pico α_a si este fuera de carga libre. En este caso la acción del campo interno que origina la carga inyectada por la polarización previa orienta durante el envejecimiento los dipolos que quedan empaquetados. En consecuencia en el proceso de descarga no se observa el pico α_a .

Resultados destacables de este capítulo

Para finalizar, como resumen de los resultados y conclusiones efectuadas en este capítulo comenzaremos indicando, que las mediciones TSDC en circuito abierto sobre polímeros envejecidos con carga en corona muestran la aparición de un pico de corriente homopolar (α_a), en relación directa con el envejecimiento del material. La evolución de este pico nos muestra un progresivo incremento tanto de la temperatura de su máximo como de su carga total a medida que el envejecimiento progresa. El comportamiento de α_a es similar al que hemos observado en el pico endotérmico detectado por DSC que situado sobre la transición vítrea está asociado con la recuperación de entalpía del material.

En muestras envejecidas, la disminución de la movilidad de las cadenas del polímero impide la total activación del pico α , dejando a algunos de los dipolos polarizados de forma incompleta o incluso sin polarizar. Cuando calentamos la muestra (cargada en corona) en el intervalo de temperaturas correspondientes a la transición vítrea, se recupera la movilidad de las cadenas, y aquellos dipolos son polarizados por efecto del campo eléctrico interno existente debido a la carga superficial atrapada, originando el pico α_a .

Por otra parte, la aplicación de un campo eléctrico externo, controlado durante el calentamiento de muestras metalizadas por ambas caras (TSPC), permite simular la acción del campo interno que origina al pico α_a . De esta manera, la evolución de α_a muestra la posibilidad de estudiar el envejecimiento físico del polímero. Las corrientes TSDC obtenidas en muestras envejecidas y polarizadas de forma simultánea (envejecimiento físico-eléctrico), muestran la viabilidad de empaquetar las cadenas con una dirección dipolar prefijada y en consecuencia el pico α evoluciona con tendencia al pico α_a .

7.8 Bibliografía

1. Struik, L.C.E., *Physical ageing in amorphous polymers and Other Materials*, (1978), Elsevier.
2. Kovacs, A.J., *Adv. Polym. Sci.*, **3**, (1963), 394.
3. Hutchinson, J.M., Kovacs, A.J., *J. Polym. Sci., Polym. Phys. Ed.*, **14**, (1976), 1575.
4. Petrie, S.E.B., *J. Polym. Sci., Part A-2*, **10**, (1972), 279
5. Foltz, C.R. and McKinney, P.V., *J. Appl. Polym. Sci.*, 1969, **13**, (1969), 2235.
6. Kovacs, A.J., Akloins, J.J., Hutchinson, J.M. and Ramos, A.R., *J. Polym. Sci., Polym. Phys. Ed.*, **17**, (1979), 1097.
7. O'Reilly, J.M., *J. Appl. Phys.*, **50**, (1979), 6083.
8. Chen, H.S. and Wang, T.T., *J. Appl. Phys.*, **52**, (1981), 5898.
9. Simon, S.L., Plazek, D.J., Sobieski, J.W., McGregor, E.T., *J. Polym. Sci. B*, **35**, (1997), 929.
10. Struik, L.C.E., *Polymer*, **28**, (1987), 1521.
11. Struik, L.C.E., *Polymer*, **28**, (1987), 1533.
12. Struik, L.C.E., *Polymer*, **30**, (1989), 799.
13. Struik, L.C.E., *Polymer*, **30**, (1989), 815.
14. Shalash, R.J.A., Al-Jarrah, M.M.F., *J. Appl. Polymer Sci.*, **32**, (1986), 4473.
15. Brennan, A.B., Feller, F., *J. Rheol.*, **39** (2), (1995), 453.
16. Diaz-Calleja, R., Ribes-Greus, A., Gómez-Ribelles, J.L., *Polym. Comm.*, **30**, (1989), 271.
17. Fleming, R.J., *Proc. 6th Int. Symp. Electrets*, IEEE Electrical Insulation Society, New York, (1988), Oxford (U.K.), 118.
18. Van Turnhout, J., *Electrets*, Topics in Applied Physics, vol. **33**, ed. G.M. Sessler, (1980), Springer-Verlag, Berlin.
19. Belana, J., Cañadas, J.C., Diego, J.A., Mudarra, M., Díaz-Calleja, R., Friedericks, S., Jaïmes, C., Sanchis, M.J., *Polymer International*, **46**, (1998), 29.
20. Sessler, G.M., *Electrets*, Topics in Applied Physics vol. **33**, ed. G.M. Sessler, (1980), Springer-Verlag, Berlin.
21. Hilczer, B. and Malecki, J., *Electrets*, Studies in Electrical and Electronic Engineering, vol. **14**, (1986), Elsevier-PWN-Polish Scientific Pub.
22. Montserrat, S., Colomer, P., Belana, J., *J. Mater. Chem.*, **2** (2), (1992), 217.
23. Belana, J., Mudarra, M., Cañadas, J.C., Colomer, P., *J. Mater. Sci.*, **28**, (1993), 3805.
24. Cañadas, J.C., Diego, J.A., Mudarra, M., Belana, J., *Polymer*, **39**, (1998), 2795

25. Berens, A.R. and Hodge, I.M., *Macromolecules*, **15**, (1982), 756.
26. Montserrat, S., Cortés, P., *J. Mater. Sci.*, **30**, (1995), 1790.
27. Montserrat, S., *Anales de Física B*, Vol. **83**, (1987), 87.
28. Shen, J., Shao, Z., Li, S., *Polymer*, **36** (18), (1995), 3479.
29. Hutchinson, J.M., *Prog. Polym. Sci.*, Vol. **20**, (1995), 703.
30. Gross, B., *J. Chem. Phys.*, **17**, (1949), 866.
31. Belana, J., Colomer, P., *J. Mater. Scien.*, **26**, (1991), 4823.
32. Belana, J., Colomer, P., Pujal, M. and Montserrat, S., *J. Macromol. Sci. Phys.*, **B23**, (1984-85), 467.
33. Belana, J., Mudarra, M., Cañadas, J.C., Calaf, J., Menéndez, E., *IEEE Transactions on Electrical Insulation*, **28** (1993), 287.