

**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 8*

## **8 EFECTOS DE ENVEJECIMIENTO FISICO EN PET SEMICRISTALINO**

### **8.1 Introducción al envejecimiento físico de material cristalino**

La obtención de PET en estado amorfo a partir del líquido está íntimamente relacionada con la alta velocidad de enfriamiento a la que se somete el material. En este proceso de formación del material el enfriamiento ha de ser lo suficientemente rápido para evitar que los procesos de nucleación y crecimiento cristalino tengan lugar, ya que así la viscosidad crece antes de que cristalice.

Para conseguir muestras con diferentes estados cristalinos se ha de calentar el material hasta alcanzar una temperatura situada entre la de transición vítrea y la de fusión, lo que origina la formación del sólido cristalino. Sin embargo, el proceso de cristalización isotérmico no es instantáneo y la estructura de PET-semicristalino que se obtiene depende ampliamente de diversos factores como: la temperatura de cristalización, la aplicación de tensiones que generen cristalización inducida [1-3], y la utilización de aditivos que modifiquen la nucleación del PET [4].

Si la temperatura de cristalización escogida es baja, así como también el tiempo de cristalización, entonces se obtiene un material de baja cristalinidad ( $X_c$  entre 15% y 25%) con un crecimiento incompleto de las esferulitas que se han formado a partir de los núcleos existentes. Precisamente en estas condiciones en las que las esferulitas no ocupan todo el volumen disponible en el material, se origina la presencia de dos zonas amorfas diferentes, ya en 1974 Groeninckx [5] estableció la existencia de estas regiones amorfas en el PET-semicristalino: región interlamelar y región interesferulitas.

La zona amorfa interlamelar situada entre las lamelas cristalinas está constituida por plegamientos irregulares de las cadenas del polímero, colas de cadenas y material residual procedente de la formación del polímero. Por otro lado la zona amorfa entre las esferulitas está constituida por cadenas moleculares en un estado desordenado presentando la forma de un ovillo.

El espacio disponible entre las cadenas moleculares amorfas y el entorno es considerablemente menor en la zona interlamelar (5-10 nm) [6] que en la zona interesferulitas. De esta forma la región amorfa interlamelar se encuentra fuertemente restringida en su movilidad debido a la cercana presencia de las lamelas vecinas. El espacio libre ocasiona que la parte amorfa presente diferente movilidad según la zona en la que se sitúe, una baja movilidad para la zona interlamelar y una mayor movilidad para la zona interesferulítica.

La distribución de movilidades provoca que al alcanzar una determinada temperatura y no encontrarse en una situación de equilibrio termodinámico real, el proceso de envejecimiento o adaptación del material a la situación de equilibrio propio de la temperatura, dependa considerablemente del tipo de fracción amorfa que se trate. En definitiva, la existencia de distintas restricciones en el movimiento, según la zona en la que se encuentre la fracción amorfa, permite afirmar que existen diferentes respuestas al envejecimiento físico [7]. En el caso del PET su respuesta clara a los tratamientos térmicos por debajo de la temperatura de transición vítrea del material ha permitido poner de manifiesto la existencia de una doble  $T_g$  que ya ha sido detectada en otros polímeros [8].

Al comenzar el envejecimiento físico el polímero se encuentra en un estado de no equilibrio, con una entalpía y volumen superiores a los que tendría en el estado de equilibrio. Si el envejecimiento se efectúa en muestras que han sufrido un incremento de su grado de cristalinidad  $X_c$  entonces se comprueba que disminuye el alejamiento del volumen real al volumen que correspondería al equilibrio termodinámico. De esta forma la restricción en el movimiento de las cadenas moleculares correspondientes a la fracción amorfa será debida a la superposición de dos causas distintas, por un lado la posición interesferulitas o interlamelar a la que pertenezca y por otro lado al envejecimiento físico.

En el presente capítulo se realiza un estudio mediante DSC, TSDC y TSPC [9,10] de la movilidad de las cadenas amorfas y de las diferentes estructuras morfológicas del polímero que ocasionan la doble transición vítrea, así como los distintos empaquetamientos que sufrirán las cadenas moleculares de las distintas fracciones amorfas presentes en el PET-semicristalino sometido a envejecimiento físico.

En el proceso experimental las muestras utilizadas son de PET procedente de Hoechst Ibérica S. A. con diferentes grados de cristalinidad: 14%, 21%, 27% y 32%. Las muestras siempre han sido calentadas previamente hasta 100°C para poder suprimir posibles efectos de memoria del proceso de formación del material. Al alcanzar esta temperatura, con el fin de que la muestra no aumente su grado de cristalinidad se procede inmediatamente a enfriar de forma controlada hasta la temperatura de envejecimiento escogida.

Para la aplicación de la técnica TSDC los diferentes filmes se envejecen a 65°C con diferentes tiempos y posteriormente se polarizan a la misma temperatura. En el caso de las TSPC la polarización se inició 5°C por encima de la temperatura de envejecimiento, con el fin de borrar posibles efectos de polarización de los dipolos que consideramos no han sido empaquetados durante el proceso de envejecimiento. A continuación, se ha enfriado de forma controlada y con el mismo campo aplicado hasta la temperatura de despolarización inicial de 50°C y a partir de esta temperatura se procede a calentar el film para obtener el correspondiente espectro asociado a los dipolos empaquetados durante el envejecimiento. Estos procesos de enfriamiento y calentamiento se han realizado a una velocidad de 2,5°C/min.

## 8.2 Resultados y discusión por calorimetría

Antes de comenzar el estudio del fenómeno de polarización asociado con la microestructura del PET mediante TSDC y TSPC, el material ha sido analizado por DSC con objeto de caracterizar la transición vítrea, el grado de cristalización y el envejecimiento físico y poder comparar los resultados calorimétricos con los ya conocidos.

El grado de cristalización de las muestras comerciales, evaluado a partir del pico endotérmico de fusión, ha sido inferior al 8 % en todos los casos. La temperatura de transición vítrea medida a una velocidad de calentamiento de 10 °C/min fue  $T_g=80$  °C. El envejecimiento se ha realizado a 65 °C (15 °C por debajo de la  $T_g$ ), durante tiempos de envejecimiento comprendidos entre 15 y 1000 minutos, con muestras tratadas con 8%, 14%, 21%, 27% y 32% de cristalinidad. Los termogramas de DSC muestran, tal y como se esperaba, un pico endotérmico alrededor de  $T_g$  [11], asociado a la recuperación de entalpía experimentada por el material.

La Fig. 8.2.1 reproduce los resultados obtenidos en muestras de PET con cristalinidades del 14% y 32% para diversos tiempos de envejecimiento. Además del incremento relativo en la intensidad del pico endotérmico y del desplazamiento de la temperatura del máximo, a medida que se incrementa el tiempo de envejecimiento  $t_a$ , la cantidad total del exceso de entalpía (área del pico) desciende según crece el grado de cristalinidad. Este hecho se explica por la disminución, en la muestra de 32 % de cristalinidad, de la fracción amorfa que puede ser envejecida. Es también destacable el incremento de la temperatura del máximo junto con el incremento del grado de cristalinidad que nos indica un descenso de la movilidad molecular de los segmentos de cadena de la fracción amorfa. De esta forma en estas muestras de PET no se aprecian, de forma directa, dos picos endotérmicos de diferente intensidad y su comportamiento es el característico de los picos endotérmicos de relajación asociados al envejecimiento.

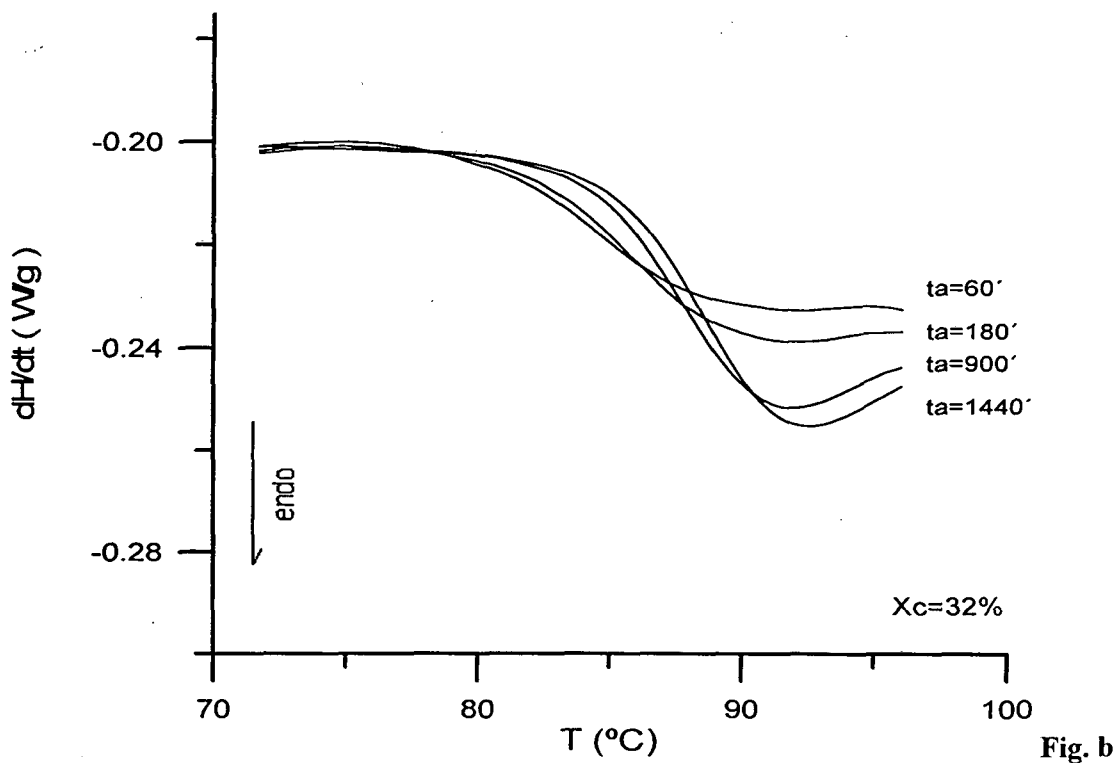
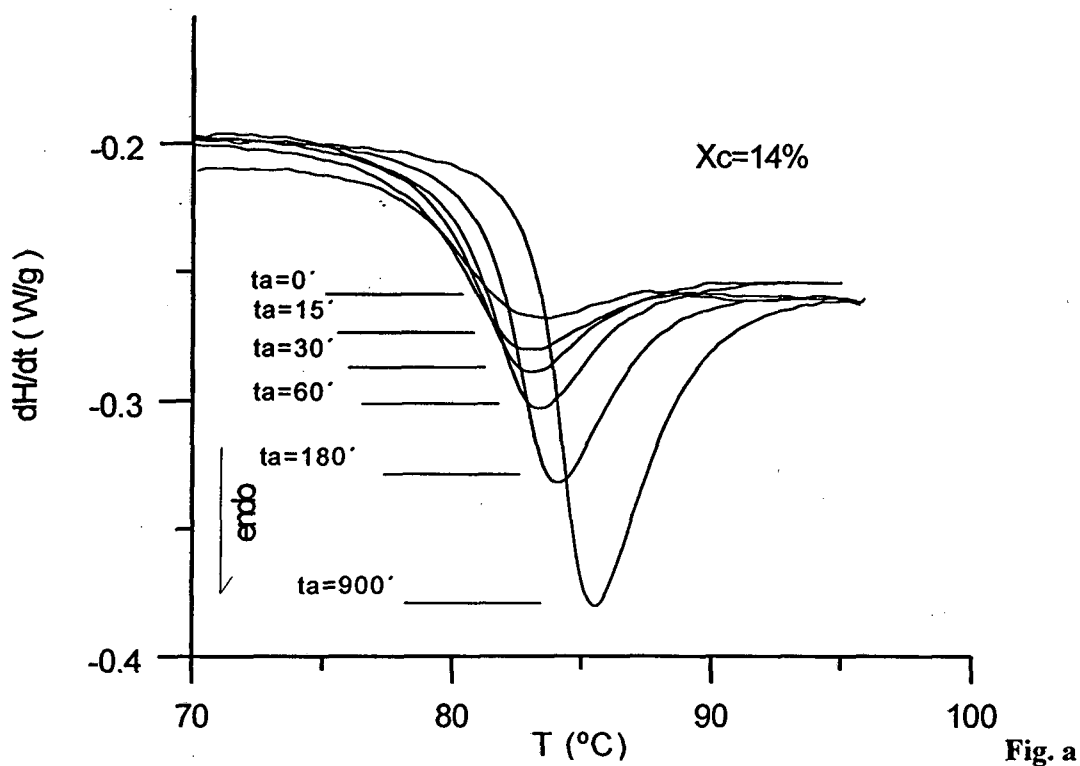


Fig. 8.2.1 Evolución de las curvas DSC de diferentes PET semicristalinos (Fig. a  $X_c=14\%$ ; Fig. b  $X_c=32\%$ ) en función del tiempo de envejecimiento.

La relajación entálpica  $\Delta H$ , calculada a partir de estas curvas según la ecuación ( 7.2.3 ), se representa en la Fig. 8.2.2 frente al tiempo  $t_a$  para muestras con distintos grados de cristalinidad. La pendiente de esta curva es un indicador de la velocidad de la relajación, y podemos observar que para un  $X_c$  dado, la relajación es rápida al principio pero decae con el tiempo de envejecimiento a causa de la reducción del volumen libre del sistema, y en consecuencia también de la movilidad molecular de los segmentos de cadena. Es destacable la ralentización de la cinética de relajación (indicada por la pendiente de la curva) a medida que aumenta el  $X_c$ . Este hecho nos muestra el descenso en la movilidad molecular de los segmentos de cadena de la fracción amorfa a medida que crece el  $X_c$ .

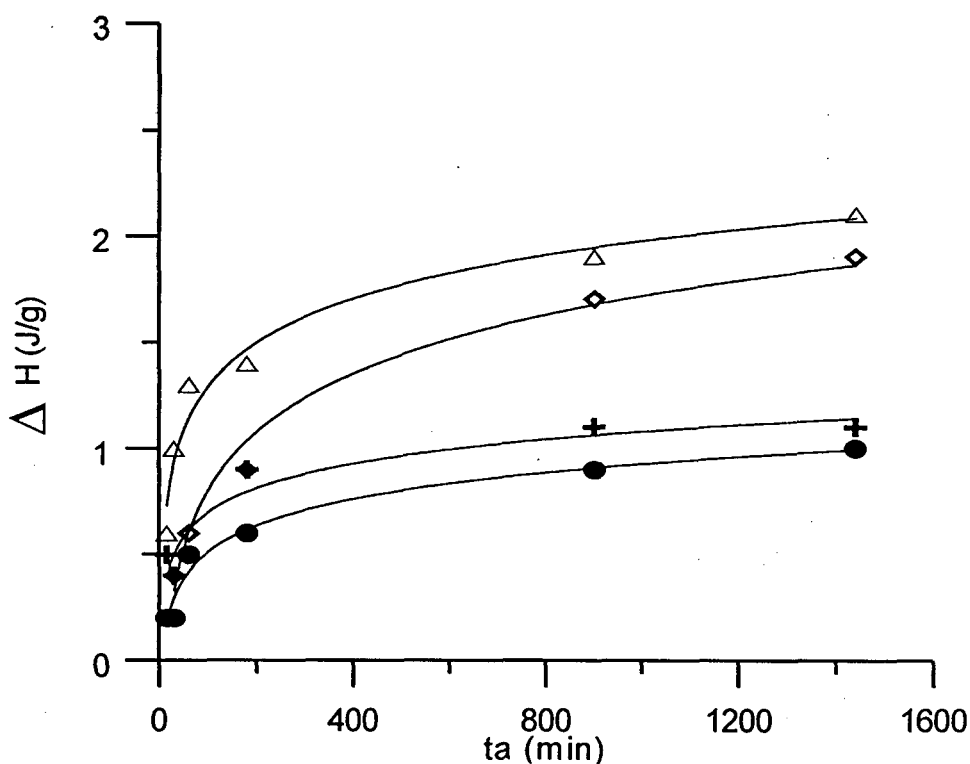


Fig. 8.2.2  $\Delta H$  frente al tiempo  $t_a$  en el PET para diferentes  $X_c$  ( $\Delta$  14%,  $\diamond$  21%,  $+$  27%,  $\bullet$  32%)

La transición vítrea en un polímero semicristalino tiene lugar en la fase amorfa, por esta razón, un resultado indicativo de la presencia de dos regiones amorfas diferenciadas en el material es una doble  $T_g$ , que S. Montserrat y P. Cortés ya han señalado para otro tipo de PET comercial parcialmente cristalino y envejecido [12,13]. La observación de esta doble  $T_g$ , en muestras con un determinado grado de cristalinidad, indica la diferente respuesta de dos clases distintas de fases amorfas presentes en el material: una



interesferulítica menos restringida, que es dominante en las muestras con bajo  $X_c$ , y otra interlamelar más restringida, que prevalece en las muestras con elevado  $X_c$  [14]. En el PET estudiado en el presente capítulo, los experimentos de calorimetría revelan la aparición de una doble  $T_g$  en muestras con  $X_c=27\%$  tras tiempos de envejecimiento iguales o superiores a 900 minutos (ver Fig. 8.2.3).

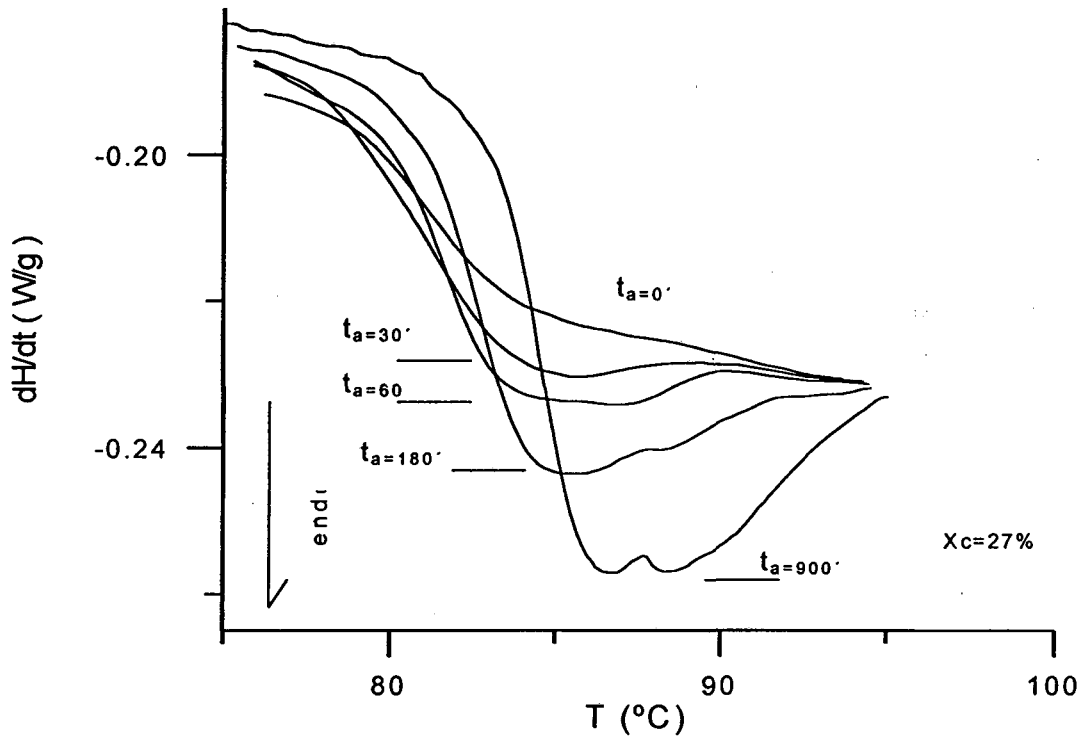


Fig. 8.2.3 Evolución de las curvas DSC del PET semicristalino ( $X_c=27\%$ ) en función de  $t_a$ . Presencia de una doble  $T_g$ .

El primer pico que aparece a menor temperatura es el asociado a la fracción amorfa interesferulitas y su evolución con el envejecimiento es análoga a la del pico endotérmico observado en el PET-a, crece y se desplaza a temperaturas superiores con el envejecimiento. El segundo pico endotérmico de relajación está asociado con la parte amorfa interlamelar y no se encuentra claramente definido hasta alcanzar valores elevados de  $t_a$ .

### **8.3 Resultados y discusión por TSDC**

La técnica de Corrientes de Descarga Estimuladas Térmicamente sirve para el estudio del envejecimiento físico, y los resultados obtenidos para la relajación  $\alpha$  se acomodan perfectamente a este propósito [15-17]. El efecto del descenso en la movilidad de los segmentos de cadena se traduce en una disminución de la respuesta polar del material que puede analizarse en función del tiempo  $t_a$  y de la temperatura  $T_a$ .

La Fig. 8.3.1 representa la evolución del pico dipolar  $\alpha$ , asociada a la transición vítrea del material, para muestras con grados de cristalinidad del 14 al 32 % envejecidas a  $T_a=65$  °C (esto es, 15 °C por debajo de la  $T_g$ ) durante diferentes tiempos de envejecimiento comprendidos entre 15 y 1000 minutos. Después del envejecimiento las muestras se han polarizado durante 15 minutos a la misma temperatura, y seguidamente se han enfriado hasta la temperatura inicial del barrido (50 °C) sin aplicarse ningún campo eléctrico (WP) [18]. Las curvas muestran, para un  $X_c$  dado, un desplazamiento del pico  $\alpha$  hacia temperaturas superiores así como un significativo descenso en su área e intensidad máxima según aumenta el tiempo  $t_a$ . Como punto significativo a destacar, hemos de tener en cuenta que mediante este procedimiento de ventanas de polarización tan sólo se activan aquellos dipolos que responden a una temperatura definida, por lo que no es apropiado para poder detectar de forma simultánea dos relajaciones de carácter amorfo que respondan a distintas temperaturas.

Por otro lado, el progresivo descenso de la intensidad de corriente nos muestra, para tiempos de envejecimientos largos, un aumento de la asimetría de la relajación sin llegar a observarse el desdoble del pico que represente a distintas zonas amorfas (doble  $T_g$ ). Sin embargo, la posibilidad de poner de manifiesto por TSDC la doble  $T_g$  se había detectado en estudios previos [19,20] con otro tipo de PET ( $X_c=32$  %) y mediante electretes convencionales, formados a una temperatura de polarización de 90 °C y sin envejecimiento. En nuestro estudio no podemos trabajar a esta temperatura de 90 °C ya que la polarización se realizaría por encima de la  $T_g$  con la consecuente rotura de los efectos debidos al envejecimiento.

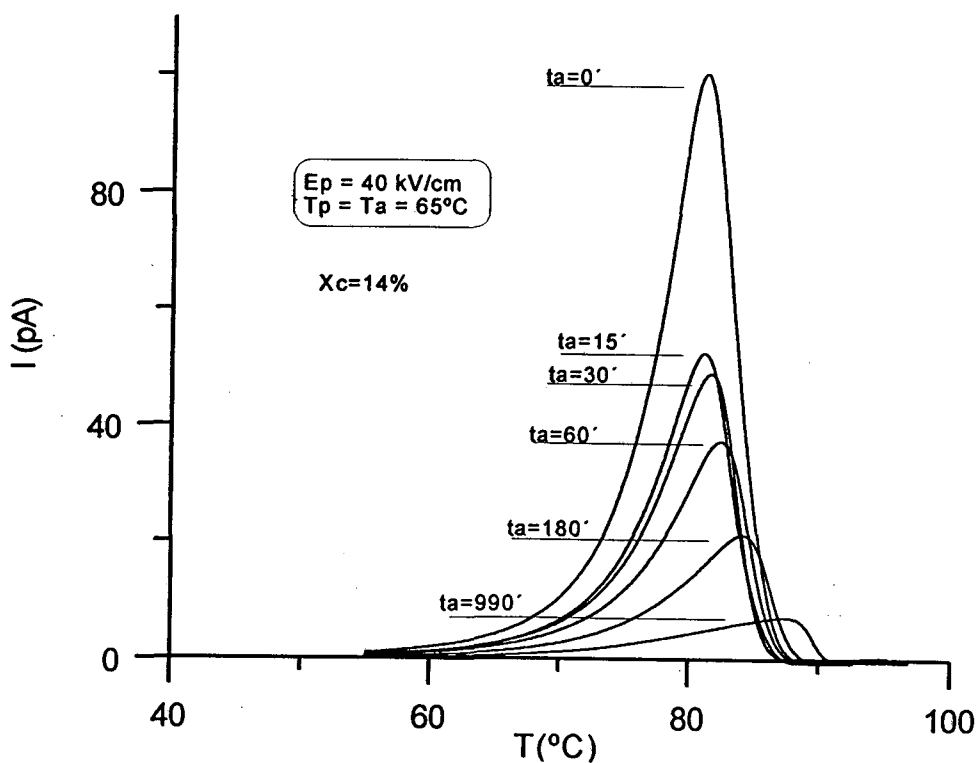


Fig. a

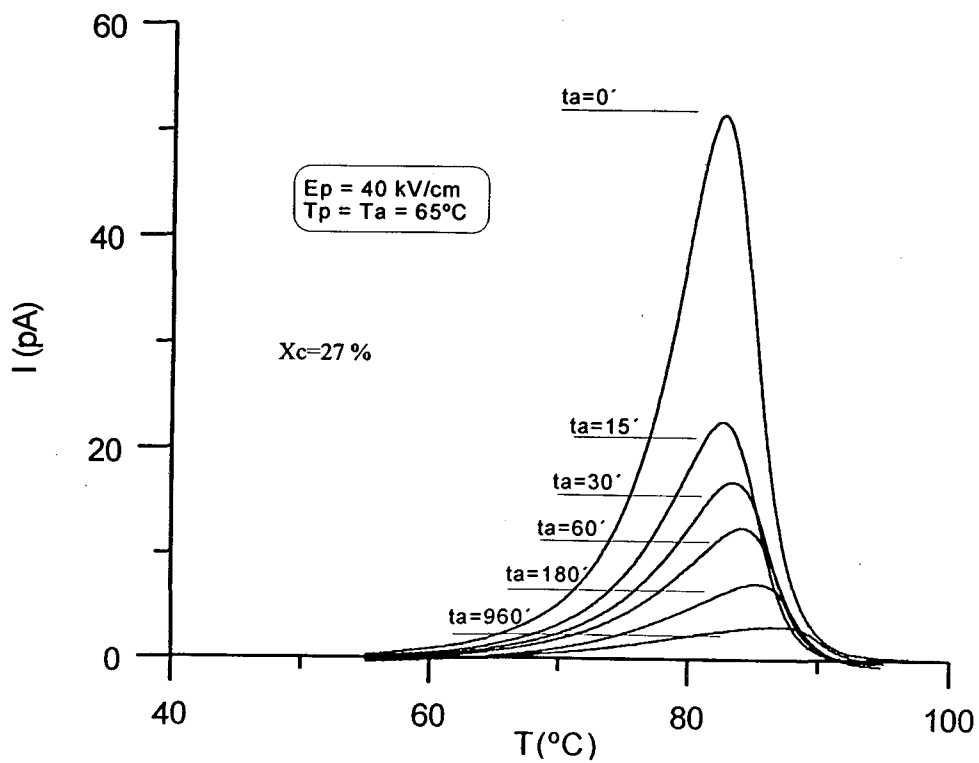


Fig. b

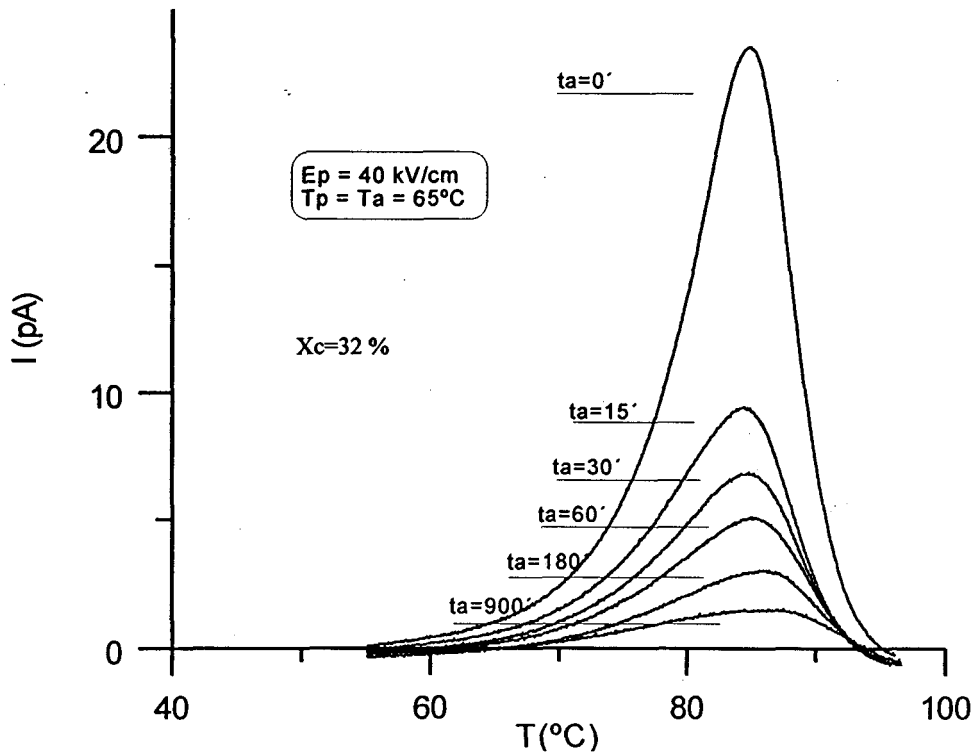


Fig. c

Fig. 8.3.1 Evolución de las curvas de corriente TSDC según el envejecimiento, para diferentes PET semicristalinos ( $X_c$ : a) 14 %, b) 27 %, c) 32 %) . Los filmes fueron polarizados en cortocircuito después del envejecimiento a diferentes  $t_a$ .  $E_p=40 \text{ kV/cm}$ ;  $T_p=T_a=65^{\circ}\text{C}$ ;  $t_p=15 \text{ min}$ .

El comportamiento observado de las curvas según el envejecimiento se explica por el descenso en la movilidad de las cadenas moleculares, lo que guarda relación con la reducción del volumen libre en la muestra. Por otra parte, también se observa un descenso en la intensidad máxima con el aumento del grado de cristalinidad, y con independencia de la condición de envejecimiento del material, lo que es indicativo de otro descenso en la movilidad de las cadenas moleculares.

Otro indicador de este descenso de movilidad paralelo al crecimiento del grado de cristalinidad puede deducirse de la evolución de los máximos de temperatura de la relajación ( $T_m$ ) en función del tiempo  $t_a$  para muestras con distintos  $X_c$ . La Fig. 8.3.2 reproduce  $T_m$  frente a  $\log(t_a)$  para distintas muestras. En el esquema aparece claramente el incremento en  $T_m$  a medida que avanza el envejecimiento físico en el material; con todo, este efecto resulta mucho más evidente en las muestras con un grado de

crystalinidad bajo. Para un tiempo de envejecimiento dado,  $T_m$  es siempre mayor en las muestras con mayor grado de cristalinidad, tendiendo en todos los casos a un valor máximo de aproximadamente 87 °C. Esta convergencia de las  $T_m$  (correspondientes a muestras de diferentes grados de cristalinidad) nos indica que las restricciones en la orientación dipolar después de envejecimientos largos son semejantes para diferentes  $X_c$ .

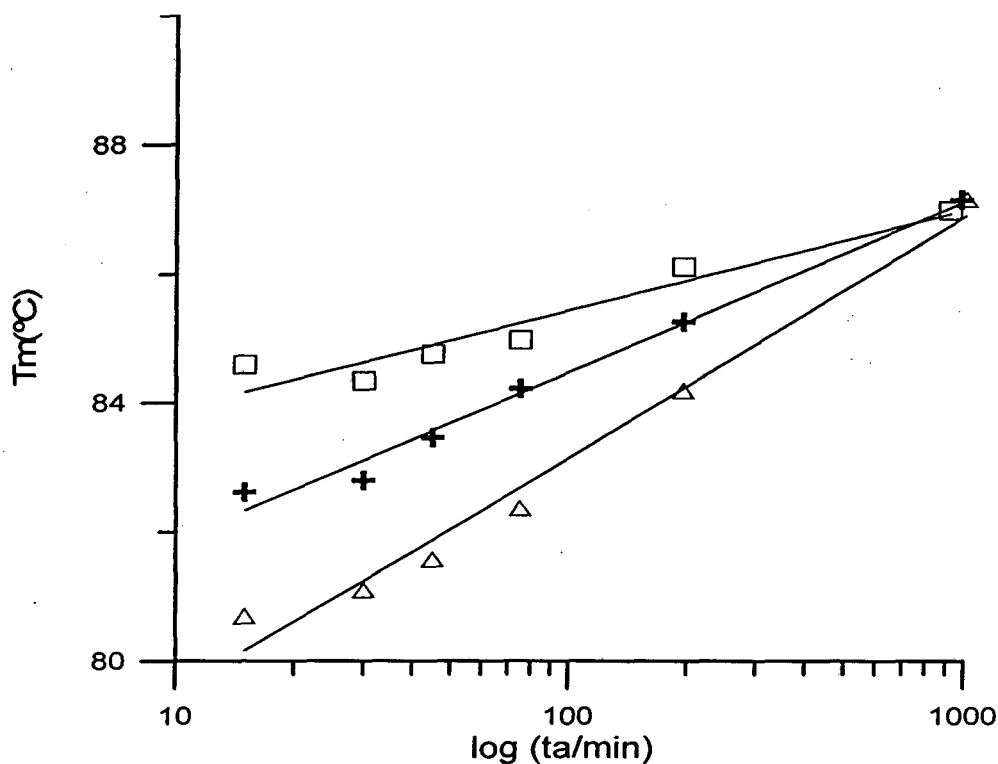


Fig. 8.3.2 Variación de las temperaturas máximas  $\log(T_m)$  en función de  $t_a$  de los picos de corriente correspondientes a diferentes  $X_c$  ( $\square$  32 %;  $+$  27 %;  $\Delta$  14 %).

De forma simultánea al incremento de  $T_m$ , el área total, o polarización inducida en el material, decrece con el aumento del envejecimiento. Estos resultados están representados en la Fig. 8.3.3 donde se observa como existe una dependencia lineal entre  $\log(Q)$  y  $\log(t_a)$  que nos indica la caída de la carga dipolar acumulada con el envejecimiento; y en la que observamos que al comparar las diferentes rectas la pendiente permanece prácticamente constante. Este resultado indica que la caída de carga con  $t_a$  es independiente del grado de cristalinidad.

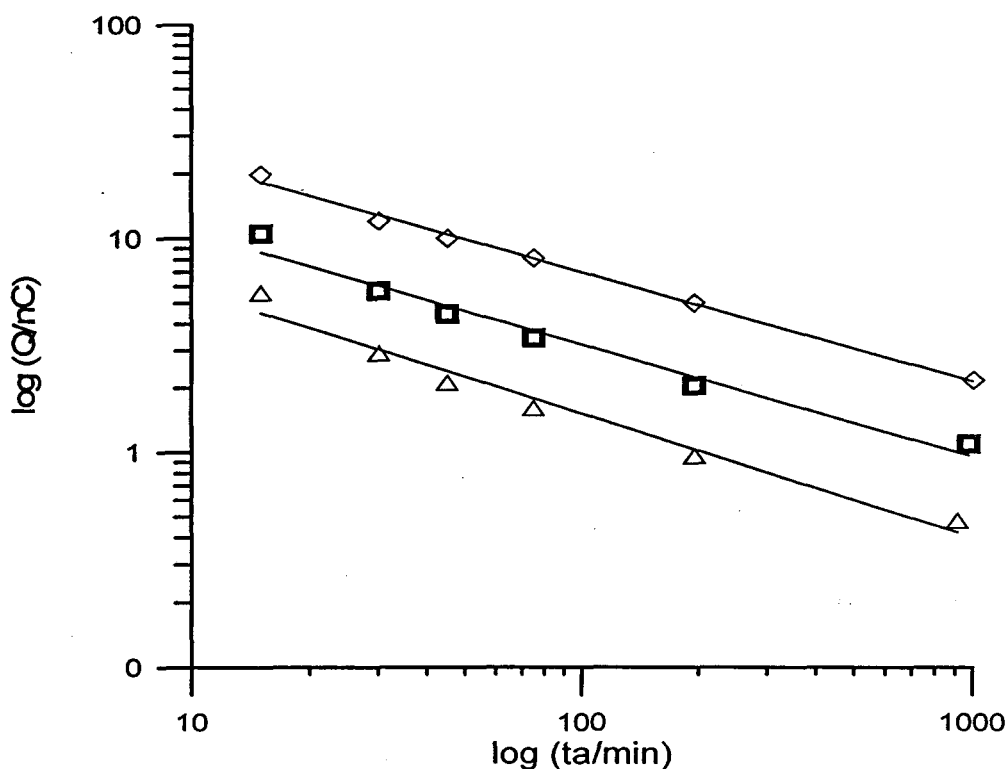


Fig. 8.3.3 Representación de la caída de carga,  $\log(Q)$  en función de  $\log(t_a)$  para diferentes  $X_c$  ( $\diamond$  14 %;  $\square$  27 %;  $\Delta$  32 %).

Para las muestras con distintos  $X_c$  y para cada tiempo de envejecimiento, calculamos la diferencia absoluta entre la carga inducida inicial  $Q_0$  y la carga inducida  $Q$  ( $\Delta Q = Q_0 - Q$ ). Este parámetro nos informa de la pérdida de la capacidad de polarización del polímero respecto al material sin envejecer, por lo tanto, indica el efecto de la relajación estructural. La Fig. 8.3.4 representa las curvas correspondientes a  $-\Delta Q$  en función de  $t_a$  en donde la pendiente de estas curvas ( $d(-\Delta Q)/dt_a = dQ/dt_a$ ) refleja el ritmo de relajación en el cual se pierde la capacidad de polarización, de manera similar al observado en la pendiente de la entalpía de relajación  $d\Delta H/dt_a$ . En la figura puede verse que  $d(-\Delta Q)/dt_a$  decrece con el incremento de  $t_a$  para un  $X_c$  dado, de modo similar al obtenido para  $\Delta H$  (Fig. 8.2.2). La inferior movilidad de los segmentos reduce la posibilidad de orientación dipolar cuando se aplica el campo eléctrico, por lo que el material envejecido puede ser menos polarizado con las mismas condiciones de polarización iniciales. Un comportamiento parecido se obtiene aumentando el  $X_c$  en el material para una condición de envejecimiento dada.

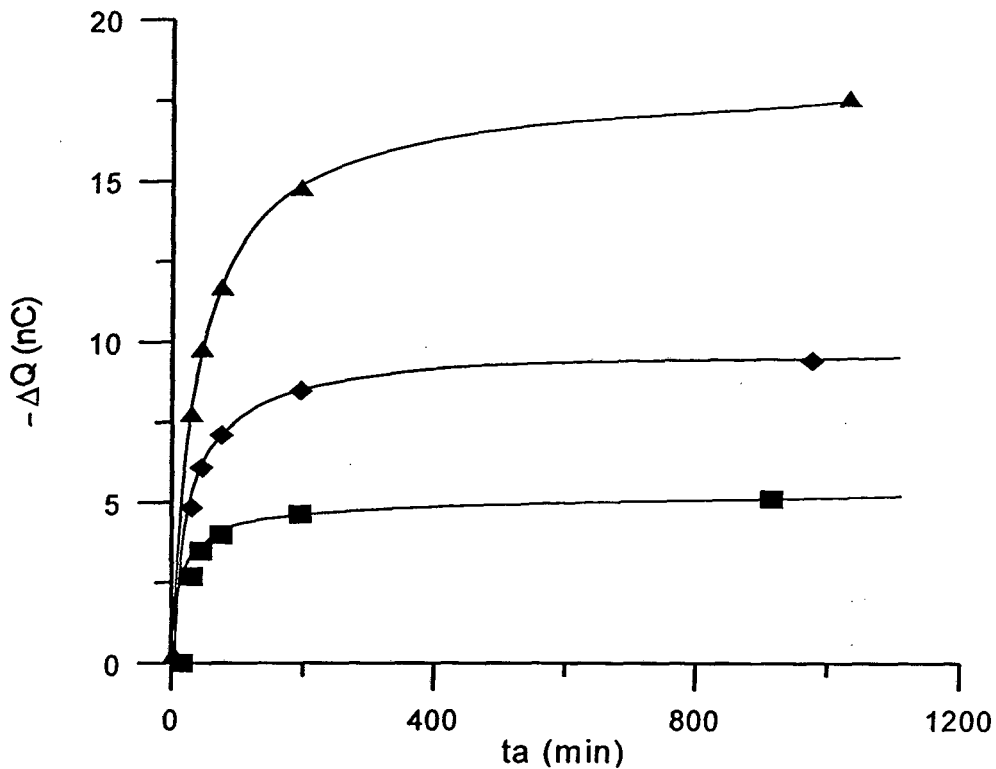


Fig. 8.3.4 Evolución de la variación de carga dipolar  $\Delta Q$  en función del envejecimiento para diferentes  $X_c$  ( $\blacktriangle$  14 %;  $\blacklozenge$  27 %;  $\blacksquare$  32 %)

Otros parámetros característicos de la relajación  $\alpha$  como la energía de activación ( $E_a$ ) y el factor preexponencial del tiempo de relajación ( $\tau$ ), pueden evaluarse a partir de las curvas TSDC, asumiendo un modelo cinético de primer orden para el proceso de descarga. Aunque la relajación  $\alpha$  convencional sea distribuida el analizarla por ventanas de polarización permite aceptar que su comportamiento es muy próximo al de una relajación dipolar sin distribución. De esta forma el modelo cinético que permite describir la intensidad de polarización con velocidad de calentamiento constante es la ecuación de Bucci-Fieschi. Aun así, al comenzar la despolarización en temperaturas alejadas de la temperatura máxima  $T_m$  de la relajación, la ecuación de Bucci-Fieschi se puede simplificar porque el valor de la integral es despreciable al comienzo del pico. Este método denominado de la pendiente inicial, propuesto por Garlick y Gibson [21], ha sido el usado para determinar  $E_a$  y  $\tau$  con diferentes condiciones de envejecimiento.

En este modelo, la intensidad de la despolarización se obtiene mediante una dependencia lineal de primer orden entre  $dP/dt$  y la polarización inducida  $P$  (ec. 3.3.13),

donde  $\tau$  es el tiempo de relajación del proceso. Para  $\tau$  se supone un comportamiento de Arrhenius (ec. 3.3.14).

La combinación de las ecuaciones (3.3.13) y (3.3.14) permite calcular la intensidad de la despolarización a un ritmo de calentamiento constante, con una dependencia lineal de  $\ln(I)$  en función de  $1/T$  reproducida en la ecuación ( 8.3.1 ), donde  $Q_T$  representa la carga total medida durante la despolarización. De esta forma las descargas experimentales se pueden ajustar por regresión lineal permitiendo determinar ciertos parámetros cinéticos del proceso, como son  $E_a$  y  $\tau_0$ .

$$\ln I(T) \approx \ln \frac{Q_T}{\tau_0} - \frac{E_a}{kT} \quad (8.3.1)$$

Dentro de este modelo,  $E_a$  y  $\tau_0$  se han calculado a partir de las descargas obtenidas para las distintas muestras con diversas condiciones de envejecimiento, y se reproducen en la Tabla 8.1 y en la Fig. 8.3.5. Podemos observar una significativa tendencia al crecimiento en  $E_a$  a medida que el envejecimiento progresa en el material, tendencia más notoria en las muestras con baja cristalinidad. Este comportamiento nos indica que, según el envejecimiento avanza, la movilidad de los segmentos de la cadena del polímero decrece siendo necesaria más energía para activar la despolarización. Esta tendencia es menos evidente en muestras con elevado  $X_c$ , las cuales muestran un valor de  $E_a$  de aproximadamente 2.4 eV. Estos resultados indican que los movimientos de los segmentos largos ya están restringidos en estas muestras, probablemente a causa de la estructura interlamelar en la que están situadas las cadenas amorfas en el interior de las esferulitas. Los valores calculados para  $\tau_0$  muestran un progresivo decrecimiento a medida que  $t_a$  y/o  $X_c$  aumentan. El decrecimiento en la movilidad provoca que el material se comporte como un sistema elástico, aumentando la rigidez, y resultando una elevada frecuencia de oscilación natural o baja  $\tau_0$ . Una evolución similar en el factor  $\tau_0$  con el envejecimiento ha sido observada en poly(ether imide) PEI [22] y es coherente con el aumento de la tensión dinámica tratada en el PEI por Biddlestone et al. [23].



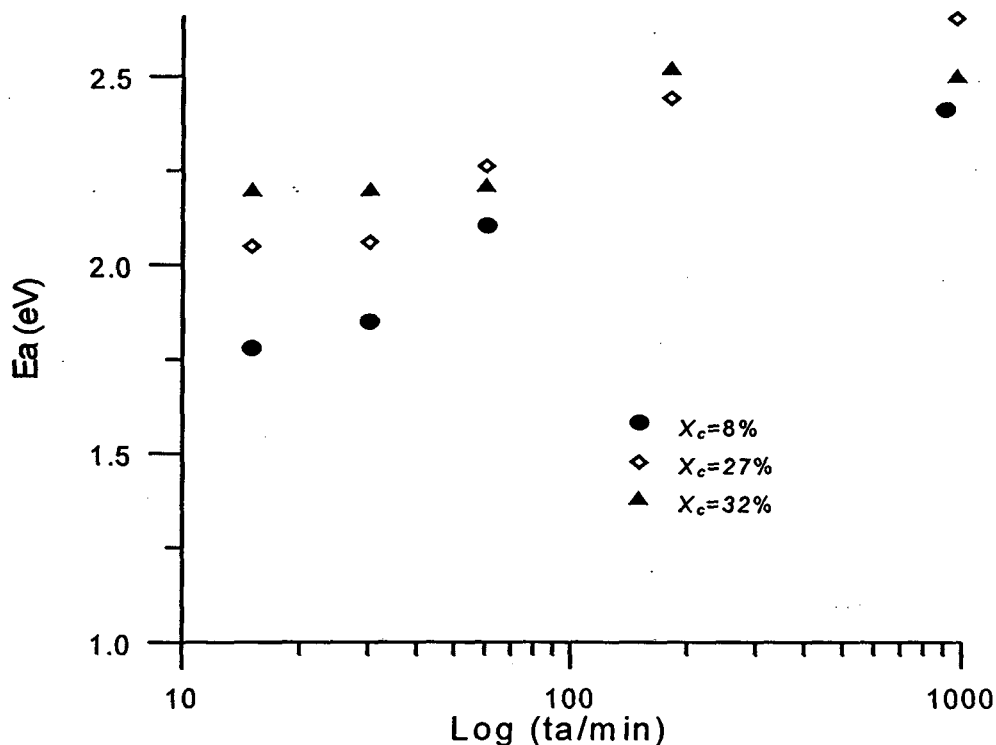


Fig. 8.3.5 Crecimiento de la  $E_a$  en función de  $t_a$  para diferentes  $X_c$

$t_a$ (min)	$\tau_0$ (s)		
	$X_c=8\%$	$X_c=27\%$	$X_c=32\%$
0	4.1E-22	2.1E-33	1.5E-34
15	1.4E-26	1.2E-30	1.0E-32
30	1.4E-27	9.7E-31	1.4E-32
60	3.3E-33	1.4E-33	6.6E-33
900	6.2E-36		
960		2.9E-39	5.9E-37

Tabla 8.1 Resultados de  $\tau_0$  en función de  $t_a$  para diferentes  $X_c$

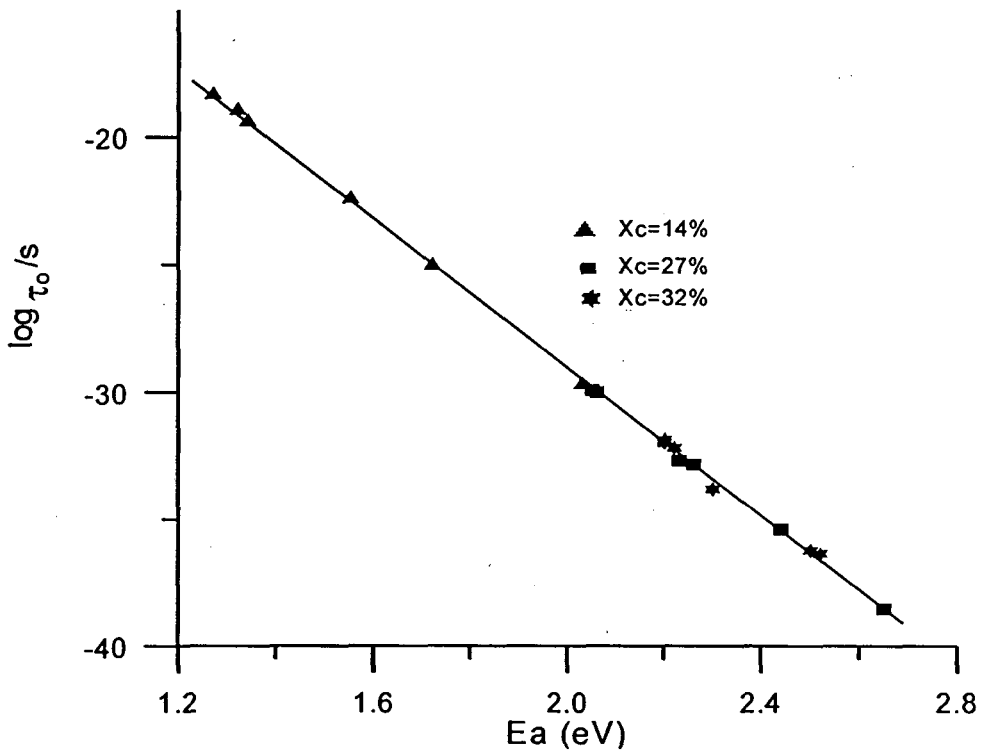
Este comportamiento de la  $E_a$  y  $\tau_0$  según el envejecimiento y/o la cristalinidad nos indica una distribución simultánea de ambos parámetros. Por esta razón es necesario modificar la ecuación básica de Arrhenius obteniéndose así una ley de compensación que como ya se describió en el capítulo 3, da lugar a una dependencia lineal entre  $\ln \tau_0$  y la energía de activación en función de los parámetros de compensación  $\tau_c$  y  $T_c$ .

8. Envejecimiento en polímeros semicristalinos

En el diagrama de compensación (Fig. 8.3.6 ) se observa, como los resultados experimentales se ajustan de forma óptima a la ecuación:

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

En la Tabla 8.2 se encuentran los parámetros de compensación obtenidos observándose como el progresivo aumento del grado de cristalinidad provoca un aumento de la temperatura de compensación con la correspondiente disminución del tiempo  $\tau_c$ :



**Fig. 8.3.6** Diagrama de compensación: dependencia lineal de  $\log(\tau_0)$  con  $E_a$  para diferentes  $X_c$

$X_c$ (%)	$T_c$ (°C)	$\tau_c$ (s)
8	67.9	7.19
14	67.6	6.69
27	83.8	0.25
32	90.3	0.08

**Tabla 8.2** Variación de los parámetros de compensación  $T_c$  y  $\tau_0$  según el aumento de  $X_c$

## 8.4 Resultados y discusión por TSPC

Tal y como ya apuntamos, en los barridos por TSDC no se ha detectado ningún pico doble porque mediante la técnica WP solamente se activan aquellos dipolos que responden a una temperatura definida. Este procedimiento de polarización no es apropiado para analizar de forma simultánea distintos tipos de regiones amorfas cuya respuesta dipolar se produzca a diferentes temperaturas. Esta distribución de regiones amorfas puede ser adecuadamente analizada mediante la técnica TSPC, ya que en esta técnica como el campo externo permanece constante y todos los procesos que conducen a la orientación dipolar son activados térmicamente, la corriente de polarización medida dará lugar a los diferentes picos relacionados con las relajaciones que experimenta el material.

Una característica interesante de estas mediciones para el estudio del envejecimiento físico es, que cuando se recupera la entalpía a  $T_g$ , la movilidad de las regiones amorfas aumenta, produciéndose un pico de corriente en el espectro TSPC [16,17]. Este pico se superpone habitualmente al final del pico de corriente de carga dipolar correspondiente al polímero amorfo no envejecido, por lo que resulta difícil de estudiar.

Para efectuar estas mediciones sobre muestras envejecidas, se realiza una limpieza del pico dipolar mediante la polarización de las muestras durante 15 minutos a la temperatura de polarización óptima (70°C). Con esta polarización se orientan aquellos dipolos que no han sido inmovilizados durante el envejecimiento. Por este motivo, no provocan un pico de carga durante los barridos TSPC puesto que el campo externo no deja de aplicarse durante el resto del experimento.

La Fig. 8.4.1 recoge las curvas representativas obtenidas en estas mediciones, para las muestras con cristalinidades del 8 %, 27 % y 45 %, en función del tiempo de envejecimiento  $t_a$ . En la figura puede verse la presencia de un pico de polarización, denominado  $\alpha_a$ , asociado a la recuperación de la movilidad de los dipolos en las regiones amorfas y situado antes del pico de corriente de carga  $\rho$  (sin completar en estas mediciones). La evolución del pico de polarización  $\alpha_a$  muestra, para un  $X_c$  dado, un desplazamiento hacia temperaturas superiores y un incremento significativo del área del pico a medida que  $t_a$  aumenta. Este comportamiento indica un descenso en la movilidad de las cadenas moleculares asociado al aumento de la condición de envejecimiento del

material. Como ya vimos en el capítulo previo (en muestras amorfas), la evolución de esos picos es muy semejante con la observada en el pico endotérmico que está asociado al proceso de recuperación de entalpía a  $T_g$  (ver Fig. 8.2.1). A la vez, el área total del pico  $\alpha_a$ , nos informa del 'grado de empaquetamiento' de las cadenas del polímero que han sido polarizadas por el campo aplicado, en el instante en que se rompe el empaquetamiento, debido al aumento de la temperatura por encima de  $T_g$ .

Las curvas correspondientes a la muestra con un 27% de cristalinidad y largos tiempos de envejecimiento muestran una estructura compleja con tres picos diferenciados. Para explicar este resultado, debemos tener en cuenta, como ya se ha comentado, que en estas mediciones el proceso de polarización de material es realizado de forma continua en un amplio intervalo de temperaturas, y por ello se pueden detectar en el material las relajaciones propias de cada intervalo de temperaturas. La presencia de diferentes regiones amorfas con distintas temperaturas de transición vítrea, ya detectadas por diversas técnicas [12,24], deben producir en el material diferentes respuestas a la polarización, asociadas a la recuperación de la movilidad de la muestra envejecida para las diferentes transiciones vítreas.

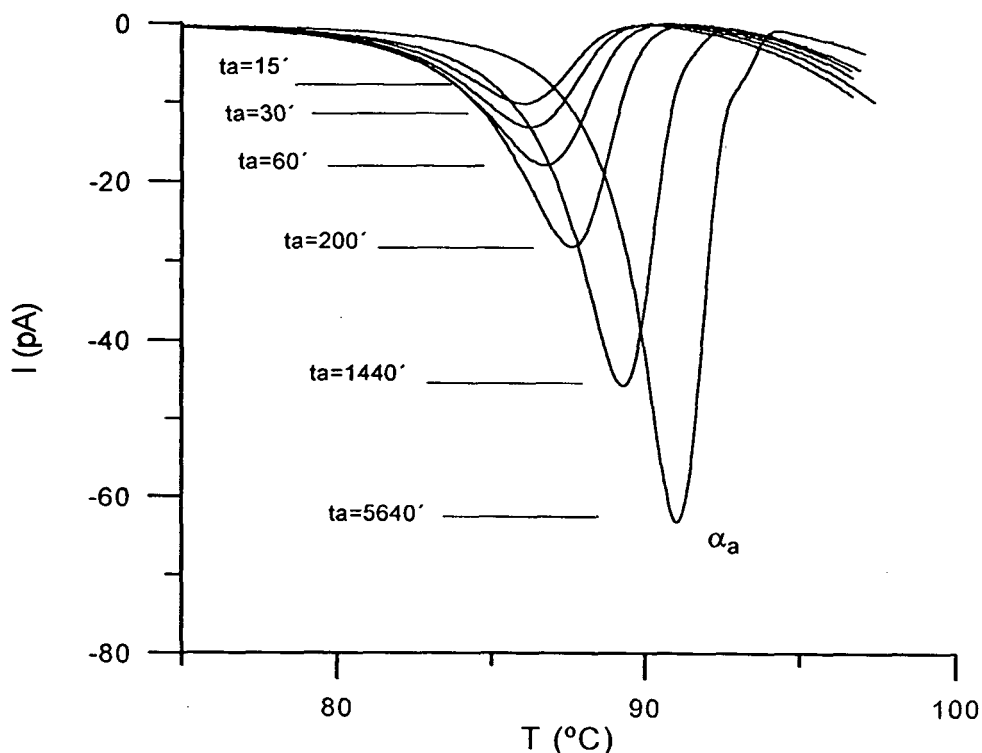


Fig. a)

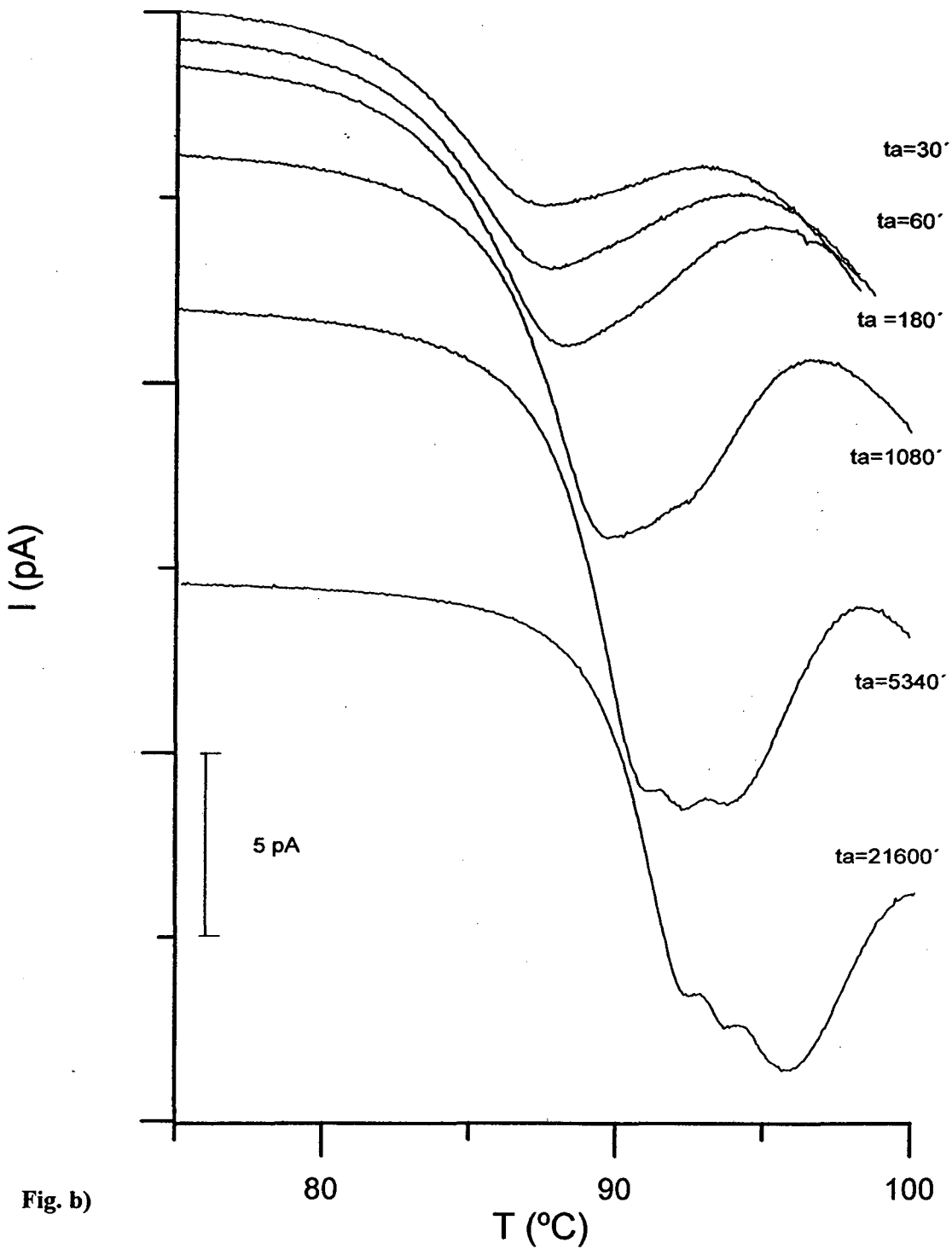


Fig. b)

Fig. 8.4.1 Curvas correspondientes a corrientes TSPC obtenidas para distintos envejecimientos y con diferentes grados de cristalinidad (Fig. a) 8%, Fig. b) 27%, Fig. c) 45%). En la Fig. b) se presentan tres picos para envejecimientos largos.  $T_p = 70^\circ\text{C}$ ,  $T_a = 65^\circ\text{C}$ ,  $t_p = 15'$ ,  $E_p = 8 \text{ kV/cm}$ .

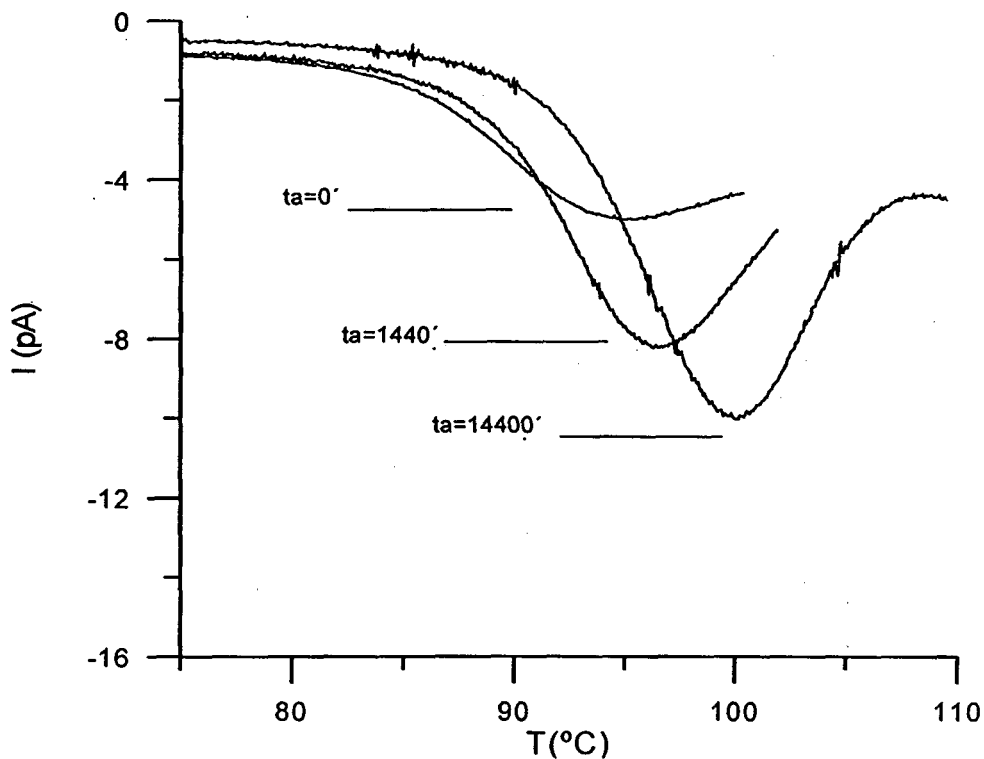


Fig. c)

Con esta hipótesis, el primer pico de polarización, ubicado a 92 °C en la muestra envejecida durante  $t_a=15$  d, debe corresponder a la polarización de la fracción amorfa interesferulítica cuando se recupera la movilidad por encima del primer proceso de transición vítrea que experimenta el material. Los dos siguientes procesos de polarización, ubicados a 94 °C y 96 °C, deben corresponder a la polarización de la fracción amorfa interlamelar, más restringida, que se produce a mayores temperaturas. La presencia de dos picos diferenciados puede explicarse al no haberse desarrollado ningún procedimiento de 'limpieza de pico dipolar' de la fracción amorfa interlamelar. El primero de los dos últimos picos debe corresponder a la polarización de la porción no envejecida de la fracción amorfa interlamelar, y el segundo debe ponerse en relación con la polarización completa de esta fracción amorfa una vez recuperada la plena movilidad por encima de la segunda  $T_g$  del material.

Para comprobar esta interpretación de los procesos de polarización que hemos observado, se ha realizado otro experimento TSPC, del siguiente modo: se ha envejecido una muestra de  $X_c=27$  % durante un día a  $T_{a1}=73$  °C y después se ha realizado un segundo envejecimiento a  $T_{a2}=65$  °C durante 8 días. Con el primer

envejecimiento hemos pretendido empaquetar o restringir la movilidad de la parte amorfa interlamelar, y con el segundo la restricción es principalmente para las cadenas interesferulíticas. Después de estos envejecimientos y antes de la medición TSPC hemos efectuado un proceso de limpieza de picos dipolares mediante la aplicación de un campo de 8 kV a 73 °C durante 15 min. Durante este proceso se ha polarizado una proporción elevada de la fracción amorfa de la región interesferulítica e interlamelar que permanecen móviles después de los envejecimientos, evitándose de este modo los picos correspondientes a estas relajaciones en el barrido TSPC.

Con este proceso de doble envejecimiento y polarización se ha pretendido provocar un alto grado de envejecimiento en la región amorfa interlamelar y obtener así un decrecimiento apreciable en el segundo pico observado por TSPC que corresponde a la parte no envejecida de la fracción amorfa interlamelar.

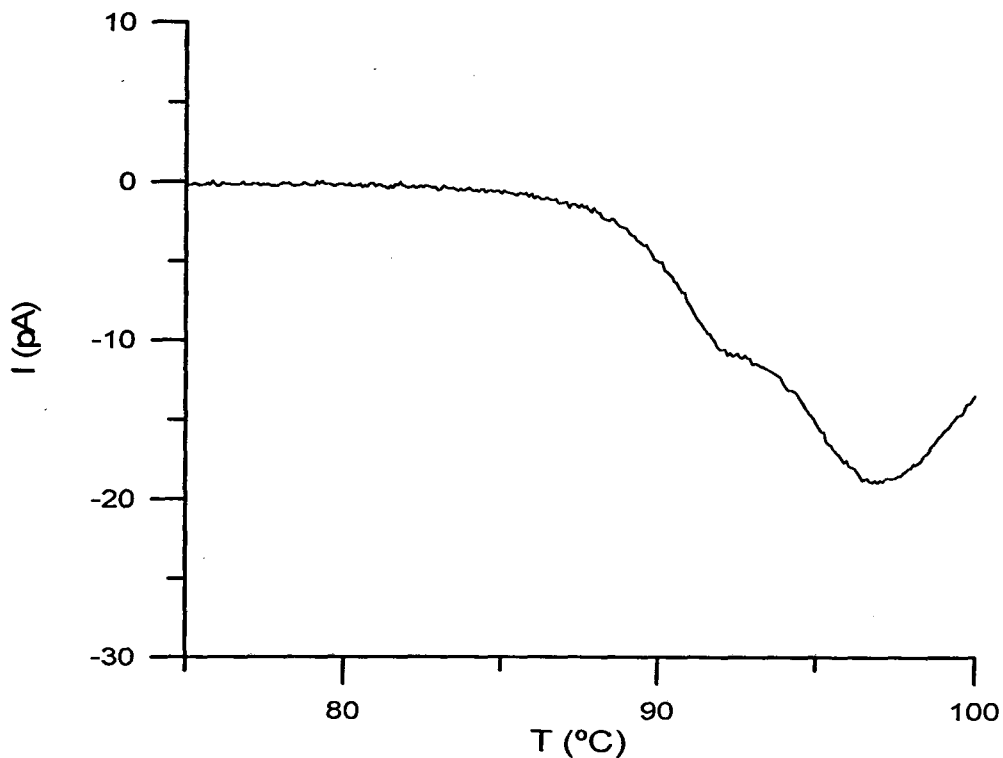


Fig. 8.4.2 Representación de la curva TSPC obtenida en muestra de PET semicristalino ( $X_c=27\%$ ), sometido a un doble envejecimiento  $t_{a1}=1d$  ( $T_{a1}=73\text{ °C}$ ),  $t_{a2}=8d$  ( $T_{a2}=65\text{ °C}$ ).  $E_p=8\text{ kV/cm}$ ,  $t_p=15'$ .

La curva obtenida en este experimento se reproduce en la Fig. 8.4.2, en la que se observan sólo dos picos de polarización (el anterior segundo pico que estaba situado a 94 °C ahora no se encuentra presente). En coherencia con la explicación anterior, cada pico corresponde a la polarización de las regiones amorfas interesferulitas e interlamelar una vez recuperada la movilidad por encima de sus respectivas transiciones vítreas.

### **Resultados destacables de este capítulo**

En este capítulo se ha descrito el estudio que hemos realizado sobre el envejecimiento físico del PET en función del grado de cristalinidad mediante diferentes técnicas: DSC, TSDC y TSPC. Las medidas calorimétricas confirman la presencia de dos transiciones vítreas diferenciadas en muestras parcialmente cristalizadas ( $X_c = 27\%$ ), asociadas a distintas regiones amorfas; una región amorfa interesferulítica y otra interlamelar dentro de la esferulitas. La superposición de ambos procesos de relajación origina la aparición prácticamente simultánea de ambos picos, siendo así difíciles de diferenciar según el grado de cristalinidad escogido.

En el PET-a no envejecido, las corrientes TSDC nos muestran el conocido pico  $\alpha$  de carácter dipolar que surge alrededor de 80°C y que dispone de su correspondiente homólogo observado mediante TSPC. Las diferencias entre ambos métodos surgen, en primer lugar, cuando se polariza isotérmicamente mediante el método de ventanas de polarización (WP). En este caso las relajaciones observadas en las TSDC están ligadas exclusivamente a los dipolos orientados isotérmicamente a la temperatura de polarización y que quedan atrapados en su posición durante el enfriamiento, mientras que en las TSPC se orientan todos los dipolos asociados a un intervalo de temperaturas. La segunda diferencia surge al utilizar muestras de diferentes  $X_c$  envejecidas, en este caso hemos observado mediante TSDC la evolución de los dipolos presentes en las cadenas moleculares amorfas que no han sido empaquetadas por el envejecimiento. Así pues, durante la polarización se orientan aquellos dipolos que aunque restringidos en su movimiento no se encuentran empaquetados y tienen, en la temperatura de polarización utilizada, suficiente movilidad para orientarse con el campo.

El estudio de un pico  $\alpha$  por TSDC muestra un progresivo descenso en la movilidad de la fracción amorfa a medida que la condición de envejecimiento aumenta en el material. El incremento en el grado de cristalinidad del material produce asimismo una reducción de



la movilidad de la fracción amorfa, en este caso asociado a la configuración interlamelar de estas regiones. Las mediciones TSDC, sin embargo, no nos muestran evidencia de una doble transición vítrea.

Con los espectros obtenidos mediante las corrientes TSPC hemos visto como en el PET semicristalino la presencia de ordenamientos en la cadena supone una mayor complejidad de las relajaciones, ya que los dipolos se deben comportar de forma diferente según se encuentren atrapados en el interior de la fase cristalina, en la fase amorfa o en la interfase entre ambas. Esta distribución de zonas de atrapamiento o empaquetamiento ocasiona el desdoblamiento del pico. De esta forma las mediciones de corrientes de polarización en función de la temperatura (TSPC) en material envejecido muestran un pico de corriente de carga que denominamos  $\alpha_a$ , y que está directamente relacionado con la polarización de los dipolos en las regiones amorfas, una vez que las cadenas moleculares recuperan la movilidad por encima de la transición vítrea.

Mediante la técnica TSPC hemos visto como existían comportamientos distintos de los dipolos según estaban o no empaquetados por el envejecimiento físico del material. Para evitar el efecto que puedan ocasionar los dipolos no empaquetados durante el envejecimiento se ha polarizado a una temperatura ligeramente superior a la de envejecimiento e inferior a la de transición vítrea. De esta forma se ha ocasionado una limpieza previa de la parte no empaquetada. Por otro lado, para confirmar el carácter dipolar del pico  $\alpha_a$  obtenido por TSPC hemos realizado diversas experiencias, una de ellas ha sido la aplicación de diferentes campos eléctricos bajo las mismas condiciones de envejecimiento y polarización de la muestra, de esta forma se ha comprobado que la carga eléctrica total asociada a cada relajación en función del campo eléctrico tiene una dependencia lineal que indica la uniformidad del mecanismo responsable de la relajación  $\alpha_a$ .

El estudio de estos picos en muestras envejecidas, parcialmente cristalizadas muestran mediante la técnica de corrientes TSPC, la evidencia de una doble transición vítrea asociada a las regiones amorfas interesferulítica e interlamelar, y permite verificar la existencia de empaquetamiento de cadenas moleculares en ambas zonas. Por otro lado, estos resultados se pueden comparar con los obtenidos mediante la técnica DSC observando, según el envejecimiento, una evolución de la transición vítrea, con un comportamiento análogo al detectado mediante TSPC.

## 8.5 Bibliografía

1. LeBourvellec, G., Monnerie, L., Jarry J.P., *Polymer*, **27**, (1986), 856.
2. Benavente, R., Pereña, J.M., Hernández-Vaquero, M., Fatou, J.G., *Anales Física B*, **84**, (1988), 95.
3. Shanker, M.J., Magill, J.H., *J. Mat. Sci. letters*, **5**, (1986), 267.
4. Dekoninck, J.M., Legras, R., Mercier, J.P.; *Polymer*, **30**, (1989), 910.
5. Groeninckx, G., Berghmans, H. and Smets, G., *J. Polym. Sci. Polym. Phys.*, **14**, (1976), 459.
6. Ezquerro, T.A., Baltá-Calleja, F. J., Zachmann, H.G., *Polymer*, **35**, (1994), 2600.
7. Struik, L.C.E., *Physical ageing in amorphous polymers and Other Materials*, (1978), Elsevier.
8. Boyer, R.F., *J. Polym. Sci. Polym. Symp.*, **50**, (1975), 189.
9. Mathot, V.B.F., *Calorimetry and Thermal Analysis of Polymers*, (1993), Hanser.
10. Chen, R. and Kirsh, Y., *Analysis of Thermally Stimulated Processes*, (1981), Pergamon Press, London.
11. Hutchinson, J.M., *Prog. Polym. Sci.*, Vol. **20**, (1995), 703.
12. Montserrat, S. and Cortés, P., *J. Mat. Sci.*, **30**, (1995), 1790.
13. Cortés, P., *Estudio de la relajación estructural de poliésteres lineales mediante análisis térmico*. Tesis Doctoral, UPC, Terrassa, 1994.
14. Illers, K.H. and Breuer, H., *J. Coll. Sci.*, **18**, (1963), 1.
15. Montserrat, S., Colomer, P. and Belana, J., *J. Mater. Chem.*, **2** (2), (1992), 217.
16. Cañadas, J.C., Diego, J.A., Mudarra, M. and Belana, J., *Polymer*, **39**, (1998), 2795.
17. Diego, J.A., Cañadas, J.C., Mudarra, M., Belana, J., (1998), *Polymer en imprenta*.
18. Belana, J., Mudarra, M., Calaf, J., Cañadas, J.C. and Menéndez, E., *IEEE Trans. Electr. Insul.*, **28**, (1993), 287.
19. Belana, J., Pujal, M., Colomer, P., Montserrat, S., *Polymer*, **29**, (1988), 1738.
20. Neagu, E.R., Morat-Mendes, J.N., Das-Gupta, D.K., Neagu, R.M., Igreja, R., *J. Appl. Phys.*, **82** (5), (1997), 2488.
21. Vanderchueren, J. and Gasiot, J., *Thermally Stimulated Relaxations in Solids*, Topics in Applied Physics, Vol.37, Edited by Bräunlich, P., (1979), p.162, Berlin, Springer-Verlag
22. Belana, J., Cañadas, J.C., Diego, J.A., Mudarra, M., Díaz-Calleja, R., Friederichs, S., Jaimes, C., Sanchís, M.J., *Polymer International*, **46**, (1998), 29.

23. Biddlestone, F., Goodwin, A.A., Hay, J.N. and Mouldous, G.A.C., *Polymer*, **32**, (1991), 3119.
24. Ezquerro, T.A., Baltà-Calleja, F.J., Zachmann, H.G., *Polymer*, Vol. **35** (12), (1994), 2600.