

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

Conclusiones

9 CONCLUSIONES FINALES

A la vista de los resultados obtenidos podemos deducir las siguientes conclusiones:

1. En materiales polarizados por ventanas la dependencia de la temperatura del máximo (T_m) con la temperatura de polarización es de crecimiento lineal para el pico de carga libre, mientras que en la relajación dipolar el comportamiento es no lineal alcanzando la saturación. Conviene precisar que en el caso de electretes polarizados convencionalmente no se aprecian las diferencias citadas entre $T_m(\alpha)$ y $T_m(\rho)$.
2. Para valorar qué modelos teóricos se ajustan mejor a los resultados obtenidos por ventanas se han utilizado modelos simples ya que durante la polarización se activan cargas con escasa distribución de los tiempos de relajación. Las corrientes de despolarización de las relajaciones β^* y α del PEN, obtenidas en los electretes formados por ventanas, ajustadas a la ecuación de Bucci-Fieschi muestran que este modelo teórico es bueno para el pico β^* . Sin embargo, en el caso de la relajación α , el modelo se aleja de los resultados experimentales tanto al comienzo del pico como para temperaturas superiores al máximo, en este caso debido a la influencia del efecto que tiene el pico ρ . Por este motivo se han realizado ajustes teóricos a otros modelos como el de Eyring-Nedetzka y a un modelo empírico general que proponemos. El modelo de Bucci se encuentra distanciado alrededor de un 18% de los valores experimentales iniciales del pico α , el modelo de Eyring-Nedetzka alrededor de un 7% y el nuestro oscila entorno al 5% con un grado de interacción dipolar $\alpha = 3$. Por otra parte, los resultados para el pico ρ se aproximan mejor a un modelo de orden cinético general.

Observamos asimismo que el valor de la energía de activación calculada según el modelo de Bucci crece para las relajaciones dipolares β^* y α a medida que lo hace la temperatura de polarización. La temperatura del máximo de los picos de ambas relajaciones se desplaza hacia temperaturas más elevadas a medida que T_P aumenta, indicando que las relajaciones β^* y α son distribuidas, además hemos comprobado que siguen la ley de compensación. Por otra parte, la relajación de carga libre, calculada mediante el modelo de orden cinético general, muestra una ligera distribución de las energías de activación.

3. Al efectuar la cristalización fría por etapas, las curvas calorimétricas obtenidas en el PET y PEN presentan dos picos endotérmicos, el típico pico de fusión total del material que se presenta a temperaturas altas y un pequeño pico previo. Este pico lo hemos relacionado con los cambios detectados por TSS/TSDC en la relajación ρ que se ha asociado a las variaciones de la carga libre atrapada según su grado de cristalinidad. La evolución de I_m del pico ρ , según el grado de cristalinidad, muestra inicialmente un crecimiento, pasando por un máximo justo cuando la muestra alcanza también la máxima cristalinidad detectada por calorimetría. En los posteriores ciclos, la intensidad de la relajación decrece rápidamente sin variar X_c , es durante esta caída que comienza a detectarse el primer pico endotérmico que, como hace la temperatura del máximo del pico ρ , se desplaza hacia temperaturas más altas. Este comportamiento de la carga libre ha sido analizado utilizando espectros de difracción de rayos X, de los que se deduce un perfeccionamiento de la zona cristalina que interpretamos que es consecuente con una disminución de las trampas interfaciales y en consecuencia con la citada caída del pico ρ .
4. Con objeto de estudiar la dependencia del grado de cristalinidad en función de la temperatura del máximo del pico de carga libre, se han efectuado a partir de los datos obtenidos de las curvas TSDC ajustes con ecuaciones que proponemos de forma experimental. Una vez valorados los parámetros que intervienen en estas ecuaciones, los resultados obtenidos se ajustan muy bien a los datos experimentales. Este comportamiento que hemos establecido se encuentra ampliamente afectado por la velocidad de descarga utilizada.

5. Mediante la aplicación de la técnica TSS/TSDC el comportamiento del pico α de ambos polímeros (PET, PEN) es similar, observándose que ambos se desplazan hacia temperaturas más altas. Sin embargo, mediante análisis dieléctrico (DEA), el PEN al alcanzar grados de cristalinidad altos tiene tendencia a desplazarse hacia temperaturas más bajas. Este efecto es difícil de apreciar por TSDC debido al solapamiento que se presenta entre α y ρ quedando un nuevo pico de carácter totalmente cristalino (α_c). El comportamiento detectado por DEA se justifica por la influencia que genera la proximidad de la relajación β^* asociada a los dipolos de las cadenas laterales que para una cristalinidad alta disponen de mayor movilidad que los de la cadena principal.
6. Las corrientes TSDC sobre polímeros envejecidos y posteriormente cargados en corona muestran la aparición de un nuevo pico de corriente homopolar (α_a), que es función del tiempo de envejecimiento (t_a) del material. Cuando t_a aumenta se produce un incremento tanto de la temperatura de su máximo como de su carga total, siguiendo un comportamiento semejante al del pico endotérmico ligado a la transición vítrea, obtenido por DSC.

El origen del pico α_a en muestras cargadas en corona se justifica por la disminución de la movilidad de las cadenas provocada por el envejecimiento, que impide durante la polarización la total activación de los dipolos ligados a la relajación α , dejando a algunos de los dipolos polarizados de forma incompleta o incluso sin polarizar. Por esta razón, durante el proceso de descarga TSDC del material, al superar la temperatura de transición vítrea y recuperar la movilidad de las cadenas alguno de aquellos dipolos son polarizados por efecto del campo eléctrico interno existente debido a la carga superficial atrapada.

7. Se ha probado el carácter dipolar del pico α_a obtenido por TSPC mediante la aplicación de diferentes campos eléctricos manteniendo las mismas condiciones de envejecimiento y polarización, observándose que el comportamiento de la carga eléctrica total es lineal en función del campo eléctrico utilizado, siendo en consecuencia uniforme el mecanismo responsable de la relajación α_a .
8. La aplicación de un campo eléctrico externo durante el calentamiento, permite simular la acción del campo interno que origina al pico α_a . En el PET la evolución

de este pico en función del tiempo de envejecimiento es muy similar a la observada en el pico endotérmico obtenido por DSC, observándose que ambos aumentan tanto en intensidad como en el área. Por otra parte, polarizar la muestra de forma isotérmica con temperatura de polarización inferior a la transición vítrea y durante largos periodos de tiempo, permite estudiar el efecto de un envejecimiento físico-eléctrico que provoca un empaquetamiento de las cadenas (debido al envejecimiento) en un estado polarizado, evidenciándose que el pico α evoluciona con tendencia al pico α_a .

9. Las medidas calorimétricas realizadas en muestras de PET (Hosta PET ®), parcialmente cristalizadas ($X_c= 27\%$) y envejecidas confirman la presencia de dos transiciones vítreas diferenciadas, asociadas a distintas regiones amorfas; una región amorfa interesferulítica y otra interlamelar dentro de la esferulitas. Sin embargo, nuestros resultados del pico α por TSDC aunque sí ponen de manifiesto las restricciones en la movilidad, no detectan un desdoblamiento del pico dipolar que verifique la existencia de distintas zonas amorfas. Sin embargo, con la técnica de corrientes TSPC el estudio de los picos dipolares en muestras envejecidas y parcialmente cristalizadas muestran los efectos de la doble transición vítrea que hemos asociada a las citadas regiones, y permite comprobar la existencia de empaquetamiento de cadenas moleculares en ambas zonas. Estos resultados se han comparado con los de calorimetría observando que el comportamiento de la doble transición vítrea según el envejecimiento es análogo al detectado por corrientes.