

## **Técnica de Corrientes de Descarga y sus aplicaciones**

## Índice

<b>Introducción</b>	3
<b>1. Análisis y distinción de las relajaciones mediante ventanas de polarización.</b>	
<b>Modelización de las relajaciones</b>	5
1.1 Formación y características del electrete	5
1.2 Corrientes de Descarga Estimuladas Térmicamente (TSDC)	7
1.3 Relajaciones dipolares y de carga libre	8
1.3.1 Ventanas de polarización (WP)	9
1.3.2 Relajación $\alpha$	10
1.3.3 Relajación $\rho$	12
1.4 Modelización de las relajaciones. Energías de activación. Tiempo de relajación.	14
<b>2. Efectos de la cristalización fría en las relajaciones dipolares y de carga libre.</b>	17
Estimulación Térmica por Etapas TSS	17
<b>3. Estudio de los efectos del envejecimiento físico en las relajaciones de carácter dipolar asociadas con la transición vítrea en polímeros amorfos.</b>	21
3.1 Efectos del envejecimiento en carga en cortocircuito. Curvas TSDC	21
3.2 Estudio del envejecimiento del PET-a mediante carga en corona.	22
3.3 Estudio del envejecimiento mediante la técnica TSPC	25
<b>4. Estudio de los efectos del envejecimiento físico en las relajaciones de carácter dipolar asociadas con la transición vítrea en polímeros semicristalinos.</b>	27
4.1 Estudio de la doble transición vítrea por TSPC	28
<b>5. Efecto del templado y del campo eléctrico sobre el aislamiento del polietileno propio de cables de media y alta tensión.</b>	31
5.1 Efecto del templado	31
5.2 Análisis de los picos en la región de fusión del XLPE	33
5.3 Polarización mediante ventanas no isotérmicas (NIW).	35
5.4 Efectos del campo eléctrico en muestras templadas.	36
<b>Resumen</b>	38

## **Introducción**

La espectroscopia dieléctrica es una técnica que usualmente es conocida, en su vertiente experimental, a partir de la representación de las variaciones de la permitividad con la frecuencia o la temperatura. Esta metodología tuvo una contribución importante en los trabajos de Debye que permitió interpretar los resultados en términos de los procesos moleculares. En 1965 comenzó una nueva etapa con los trabajos de Bucci y Fieschi, que tomando como base la despolarización térmica de un electrete, interpretaron las curvas corriente-temperatura en términos de la polarización dipolar. Posteriormente en 1972, Van Turnhout extiende los trabajos de Bucci aplicándolos en materiales poliméricos e identifica y valora la carga libre (efectos del atrapamiento y recombinación). Actualmente se ha demostrado que la nueva técnica, conocida con el nombre de Corrientes Estimuladas Térmicamente (TSC), es directamente comparable a la de análisis dieléctrico (DEA) cuando en ésta se utilizan frecuencias muy bajas ( $10^{-5}$  Hz). De esta manera, vemos que ambas técnicas se complementan si bien es destacable que la alta sensibilidad y poder de resolución de la técnica TSC la perfila como una herramienta muy adecuada para estudiar tanto la dinámica molecular como los fenómenos asociados al transporte de carga.

En la actividad investigadora que se describe a continuación los resultados obtenidos proceden de los estudios efectuados en diferentes polímeros como el PET, PEN, PMMA, PEI, PE, PVC, etc. que en general, se tratan en forma de láminas delgadas. Habitualmente las muestras utilizadas son de carácter comercial, aunque en algunos polímeros hemos de preparar muestras en estado amorfo o con diferentes grados de cristalinidad. La técnica utilizada ha sido esencialmente la de Corrientes Estimuladas Térmicamente que se ha aplicado tanto en muestras polarizadas convencionalmente como en las polarizadas mediante ventanas en las que usualmente, durante el enfriamiento del proceso de formación, se mantiene el campo eléctrico aplicado solo a lo largo de un intervalo muy corto de temperatura (WP).

En los trabajos se ha analizado el comportamiento de los mecanismos de conducción ligados a las distintas relajaciones presentes en los citados materiales, a temperaturas superiores a la ambiental, en función principalmente de la cristalización fría, del envejecimiento físico y de diferentes templados o tratamientos térmicos por encima de la transición vítrea propia del polímero. Por estos motivos el trabajo de investigación desarrollado se puede agrupar en los siguientes temas:

1. Análisis y distinción de las relajaciones mediante ventanas de polarización. Modelización de las relajaciones.
2. Efectos de la cristalización fría en las relajaciones dipolares y de carga libre.
3. Estudio de los efectos del envejecimiento físico en las relajaciones de carácter dipolar asociadas con la transición vítrea en polímeros amorfos.
4. Estudio de los efectos del envejecimiento físico en las relajaciones de carácter dipolar asociadas con la transición vítrea en polímeros semicristalinos.

5. Efecto de los templados y del campo eléctrico sobre el aislamiento del polietileno propio de cables de media y alta tensión.

A continuación se describen los resultados más interesantes que se han obtenido en cada uno de estos temas para finalizar con un resumen y futuras perspectivas de investigación.

## 1. Análisis y distinción de las relajaciones mediante ventanas de polarización. Modelización de las relajaciones

Al polarizar un material dieléctrico los mecanismos de conducción activados por el campo se encuentran en un estado de desequilibrio que puede prolongarse durante un tiempo muy largo en comparación con el tiempo de polarización. A los dieléctricos que mantienen un depósito de carga prácticamente permanente se les denominan electretes.

El depósito puede ser de cargas reales, distribuidas en el interior y sobre la superficie de la muestra, o cargas ligadas. Al no compensarse estos dos tipos de cargas, el electrete presenta un campo eléctrico en su entorno.

Históricamente el electrete fue descubierto en 1919 por M. Eguchi que utilizó una mezcla de cera de carnauba, cera de abeja y resina de pino, que situó entre láminas metálicas como si se tratara de un condensador y siguió la evolución de la carga acumulada observando que inicialmente la carga disminuía, a los pocos días se anulaba y acababa invirtiendo su signo inicial hasta estabilizarse. Este fenómeno, llamado efecto electrete, fue el motivo de la investigación desarrollada en este campo a lo largo de varias décadas y que culminó con los trabajos de Gross. Alrededor de 1950 se incorporaron a este campo de investigación los polímeros, que al formar excelentes electretes darían origen a una nueva etapa que culmina con el descubrimiento de la piezoelectricidad y de las técnicas termoestimuladas.

### 1.1 Formación y características del electrete

En la Fig. 1 se describe el proceso de formación de los denominados termoelectretes. El proceso de formación de un electrete convencional se inicia elevando la temperatura de la muestra hasta alcanzar una temperatura ( $T_p$ ), llamada de polarización, a continuación se aplica un campo eléctrico ( $E_p$ ) durante un tiempo ( $t_p$ ), transcurrido el cual, se enfría la muestra, sin dejar de aplicar el campo eléctrico con la velocidad controlada hasta una temperatura ( $T_o$ ).

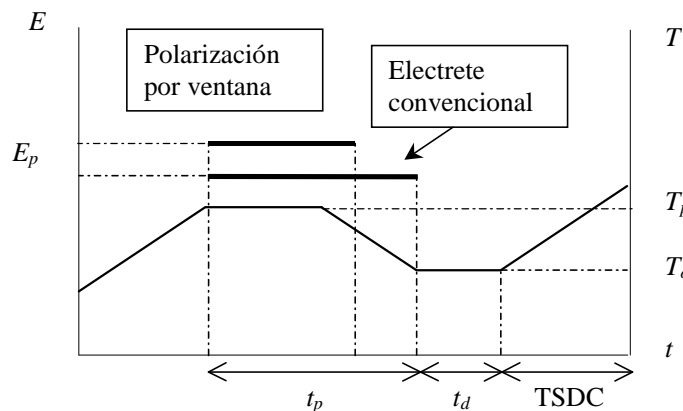


Fig.1 Esquema de los diferentes tratamientos de formación de un electrete

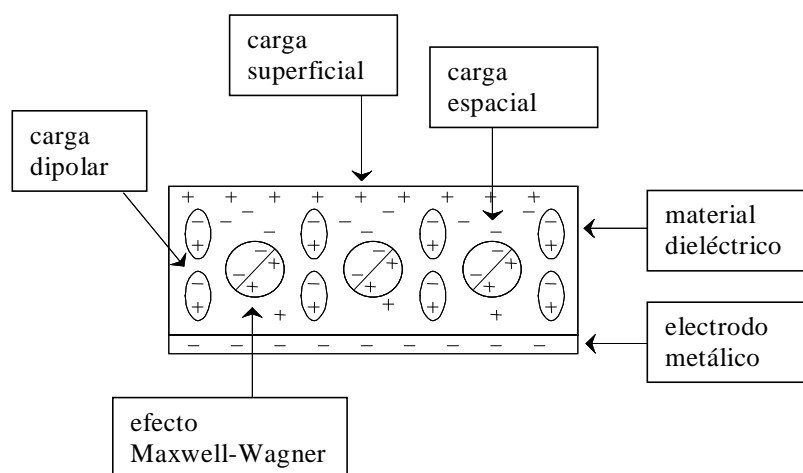
Alcanzada la temperatura final del proceso, se inicia un periodo de tiempo, llamado de depósito ( $t_d$ ) en el transcurso del cual los mecanismos activados se reequilibran. En el caso dipolar la agitación térmica origina la desorientación de los dipolos a la temperatura  $T_o$  alcanzada. Por otro lado, las cargas libres que quedan atrapadas en el interior del material durante el proceso de polarización, inician un proceso de recombinación con las cargas de signo opuesto que encuentran al desplazarse en su dirección hacia los electrodos. El aumento de la viscosidad de la muestra, así como la variación del volumen libre de ésta son las condiciones, alcanzadas durante el enfriamiento, más importantes para la reestructuración de la orientación dipolar y la recombinación de cargas libres del material.

Una vez transcurrido el tiempo de depósito del material, comienza el proceso de despolarización con el aumento de la temperatura a una velocidad controlada, poniéndose de manifiesto una corriente de desplazamiento que puede ser registrada en el circuito exterior en función de la temperatura y que puede presentar diversos máximos debido a la existencia de polarizaciones de distinta naturaleza. Estas curvas son muy sensibles a las magnitudes experimentales que intervienen en el proceso de polarización, tales como: el campo eléctrico, la temperatura de polarización, el tiempo de polarización, así como a características propias de la muestra y al tipo de electrodos utilizados.

Los mecanismos de polarización de un dieléctrico que dan lugar a los diferentes picos son debidos a diferentes procesos microscópicos que podemos clasificar de la siguiente forma:

- Polarización electrónica e iónica
- Orientación dipolar.
- Formación de cargas de espacio.
- Formación de cargas superficiales.

En la Fig. 2 se representa esquemáticamente la distribución de cargas generadas en el material



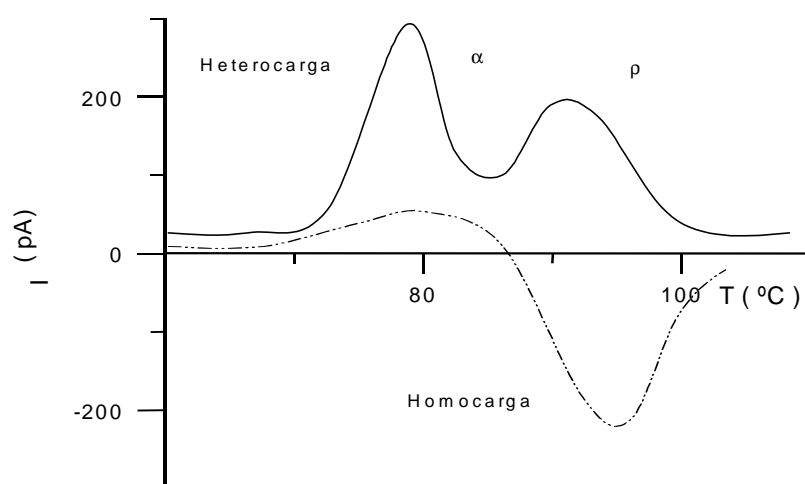
**Fig. 2** Representación esquemática de la distribución de carga en una muestra metalizada por una cara.

## 1.2 Corrientes de Descarga Estimuladas Térmicamente (TSDC)

La formación de un electrete a partir de un material dieléctrico ocasiona, debido a la polarización, una modificación en la posición de los distintos tipos de cargas, originando un desequilibrio eléctrico en el material. Retirado el campo polarizador las cargas tienden a recuperar el equilibrio perdido, proceso que se realiza isotérmicamente en un tiempo largo. Es posible conseguir que la descarga se desarrolle en un tiempo breve teniendo en cuenta que los mecanismos son activados térmicamente y un calentamiento progresivo de la muestra acelera el reequilibrio de los mecanismos congelados. Durante el calentamiento, que se realiza con velocidad controlada, se coloca el electrete entre dos placas conductoras y en cortocircuito con un amperímetro se obtiene así una corriente que puede estar formada por diversos picos que constituyen el espectro térmico del material, e informan de los diferentes parámetros propios de cada relajación: energía de activación, tiempo de relajación, etc.

El sentido de la corriente de descarga depende del mecanismo desactivado, si es heteropolar, es inversa a la correspondiente corriente de carga pero si el mecanismo es homopolar tiene el mismo sentido. Experimentalmente, como se muestra en la Fig. 3, cuando el electrete se forma con los electrodos no bloqueados (circuito cerrado), la corriente que se genera es debida a la heterocarga, mientras que si el electrete se forma con inyección de carga superficial (circuito abierto), la corriente que resulta presenta los efectos de la heterocarga y de la homocarga.

Los termogramas que surgen de estos procesos muestran diferentes picos que se caracterizan por tener amplitudes y tamaños variables. Estos espectros no son válidos para comparar curvas de un material con las de otro, ya que cada termograma es específico del material. Cada pico está relacionado con movimientos a escala molecular y su comportamiento permite estudiar la propia estructura molecular del compuesto.



**Fig. 3** — Descarga de un film de PET-a metalizado por ambas caras (sin boquete de aire)  
 ..... Descarga de un film de PET-a metalizado por una cara (con boquete de aire)

En los polímeros la temperatura de transición vítrea va asociada al pico denominado  $\alpha$  que es debido a movimientos de la cadena principal del polímero. Por debajo de esta temperatura se encuentra otras relajaciones, como  $\beta$  y  $\gamma$  que están relacionadas con los movimientos de los grupos laterales y son muy influenciadas por las condiciones físicas en las que se encuentre el polímero, como por ejemplo la humedad. Todos estos picos que son característicos de mecanismos polares, también se obtienen por otras técnicas, como la de pérdidas dieléctricas. A temperaturas más altas ( $T > T_g$ ), mediante la estimulación térmica, se observa la relajación  $\rho$ . Este pico no captado por otras técnicas fue analizado por Van Turnhout demostrando que no es de carácter dipolar sino que esta relacionado con la carga libre del polímero.

### 1.3 Relajaciones dipolares y de carga libre

Al polarizar un dieléctrico, el campo se aplica a una determinada temperatura de polarización ( $T_p$ ) y al enfriar con campo, éste activa todos los mecanismos que corresponden a temperaturas que están alejadas de la  $T_p$ . Durante la estimulación térmica se comunica energía al material lo que progresivamente permite recuperar el equilibrio de los portadores activados durante el proceso de carga. En los polímeros los picos salen anchos, debido a que existe una superposición de efectos ocasionados por las distintas masas de las cadenas moleculares ligadas a los dipolos o a la longitud de las mismas, por lo que se relajan con distintos tiempos y se interpreta que la relajación tratada presenta una distribución de tiempos de relajación.

Los dipolos, durante la estimulación térmica, son los primeros en desorientarse ya que necesitan una energía baja (0.1-2 eV). Si existen diferentes grupos polares con energías de activación distintas se desorientan primero los de  $E_a$  menor y a temperaturas más elevadas lo hacen los que necesitan más energía para conseguir el equilibrio, en tal caso el termograma puede presentar diferentes picos asociados cada uno a un grupo determinado.

Los dipolos son muy efectivos durante la descarga, pues contribuyen a la corriente en una proporción total: cada dipolo origina una carga imagen que contribuye a la intensidad de corriente registrada.

Las cargas libres desplazadas de su situación de equilibrio quedan localizadas en centros de atrapamiento con tendencia a recuperar su estado inicial. Su movimiento es producido por la existencia de fuerzas generadas por sus propios campos locales o por las fuerzas de difusión que tienden a eliminar los gradientes de concentración.

Las cargas libres pueden, durante el calentamiento, adquirir la suficiente energía para ser liberadas de las trampas locales. Una vez liberadas estas cargas pueden volver a ser atrapadas o neutralizadas por la recombinación con otras, que principalmente son generadas térmicamente y proceden de la disociación de moléculas neutras responsables de la conducción óhmica del material, o también, en el caso de electrodos no bloqueados, recombinarse con sus imágenes en los electrodos.



La recombinación de las cargas libres con sus imágenes ocasiona que la contribución a la corriente de descarga termoestimulada no sea completa ya que en los electrodos disminuye la proporción de carga que pueda escapar y provocar la corriente que se registra.

La eficacia de la contribución de las cargas libres a la corriente registrada durante la descarga depende considerablemente de las características bloqueantes de los electrodos. En el caso de cortocircuitar el dieléctrico con los dos electrodos en contacto perfecto con cada cara del polímero, el campo interno medio es nulo y las cargas depositadas en exceso no darán lugar a una corriente de conducción óhmica apreciable por el amperímetro. Sin embargo, mediante un bloqueo que se realiza con la separación de uno de los electrodos, el sistema queda bloqueado por el aire y el campo interno medio es ahora distinto de cero, originándose así una corriente debida a la caída de carga ocasionada por conducción óhmica, difusión y deriva.

La existencia de un boquete de aire entre los electrodos y la muestra da lugar durante la polarización a la formación de una distribución superficial de carga sobre la muestra. Esta homocarga atrapada se libera por conducción óhmica contribuyendo así a la corriente de descarga del material pero con igual signo que la corriente de carga.

Como resumen sobre las diferentes aportaciones a las corrientes TSDC, se puede mencionar el diferente rendimiento a la contribución de la corriente de descarga que generan los distintos mecanismos. En particular, la reorientación dipolar propia de polímeros polares tiene un rendimiento del 100%. Por otro lado, las corrientes de difusión ocasionadas por el exceso de carga que se manifiesta en todos los polímeros disponen de una eficiencia del 25 al 50% en homoelectretes y del 50 al 100% en heteroelectretes, observándose así la influencia del uso de electrodos bloqueados. Por último, la heterogeneidad que existe en polímeros parcialmente cristalinos da lugar al efecto Maxwell-Wagner cuyo rendimiento puede ser desde nulo hasta total (0-100%).

### 1.3.1 Ventanas de polarización (WP)

Como ya hemos comentado anteriormente la técnica de corrientes de descarga permite analizar las diferencias de los distintos mecanismos de conducción asociados a los polímeros. Para este análisis, de forma clásica, se solían utilizar electretes convencionales, es decir, formados con el campo aplicado tanto durante la fase isotérmica como durante el enfriamiento, sin embargo, la formación de electretes mediante *ventanas de polarización* WP permite caracterizar de forma más simple las corrientes de descarga. Esta técnica requiere calentar la muestra a una temperatura de polarización, ( $T_p$ ), a la cual se aplica un campo eléctrico durante un intervalo de tiempo; entonces la muestra se enfría, pero la aplicación del campo polarizador continúa sólo durante un corto intervalo de temperaturas  $\Delta T$  por debajo de la temperatura de polarización ( $0\text{ }^\circ\text{C} \leq \Delta T < 2\text{ }^\circ\text{C}$ ). En ese momento se deja de aplicar el campo, pero la muestra sigue pudiéndose enfriar a una temperatura más baja.

Al polarizar la muestra en un intervalo de temperatura muy restringido, se activan cargas con distribuciones de tiempos de relajación  $\tau$  muy limitados. De esta

manera, los espectros térmicos obtenidos por WP se ajustan muy bien a las ecuaciones que corresponden a un modelo simple y es así la forma más adecuada de realizar estudios sobre mecanismos seleccionados, dipolares o de carga, asociados a la más simple o menor distribución de  $\tau$  posible. Por otra parte, la anulación de la acción del campo, durante la fase no isotérmica, evita las posibles superposiciones de los mecanismos activados a la temperatura de polarización con alguno que eventualmente pudiera actuar durante el enfriamiento.

### 1.3.2 Relajación $\alpha$

Cuando los electretes de los polímeros se forman por WP, los picos que se obtienen durante las descargas también cambian, en intensidad y temperatura máximas, con la temperatura de polarización utilizada. El PET amorfo es, en este caso, uno de los materiales que permite el estudio de las relajaciones  $\alpha$  y  $\rho$  por separado de un modo efectivo, puesto que ambas relajaciones aparecen claramente diferenciadas. En la Fig.4 se muestra la evolución que sigue la relajación  $\alpha$  según la temperatura  $T_p$  utilizada, con un campo polarizador de 49 kV/cm aplicado durante 1 h y con  $v=2^\circ\text{C}/\text{min}$ .

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

Las variaciones de la temperatura máxima,  $T_m(\alpha)$ , e intensidad máxima,  $I_m(\alpha)$ , con la temperatura de polarización para los electretes de PET-a polarizados convencionalmente (ECP) y polarizados por WP (EWP) pueden verse en la Fig. 5.

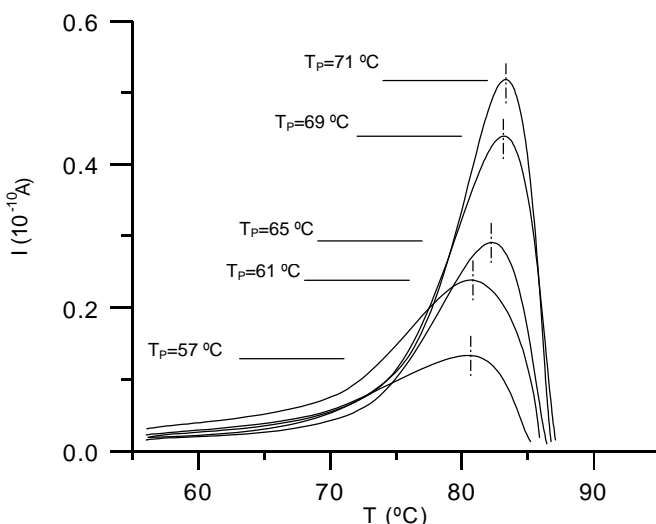


Fig. a

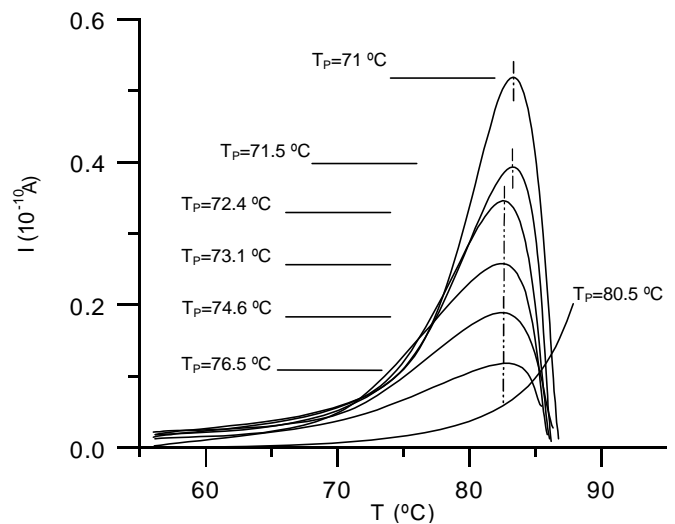
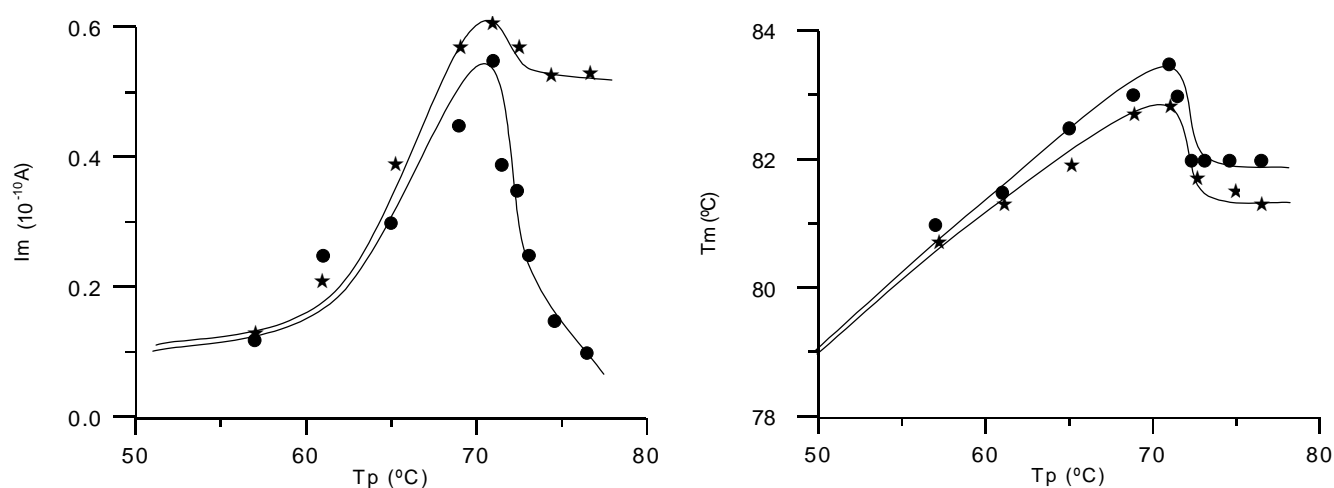


Fig. b

Fig. 4 Curvas TSDC de PET-a polarizado por WP con diferentes  $T_p$  ( $^\circ\text{C}$ ); a) Variación del pico  $\alpha$  con  $T_p < T_{po}$ ; b) Variación del pico  $\alpha$  con  $T_p > T_{po}$   $E_p=49$  kV/cm,  $t_p=1$  h,  $T_f=50^\circ\text{C}$



**Fig. 5** Variación de  $I_m$  y  $T_m$  de la relajación  $\alpha$  con  $T_p$  en PET-a (★ ECP; ● EWP).  $E_p=49$  kV/cm,  $t_p=1$  h,  $T_f=50$  °C

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

Si el material se polariza por ventanas a una temperatura inferior a  $T_{po}$ , cuando dejamos de aplicar el campo, algunos de los dipolos que son susceptibles de ser activados a temperaturas por debajo de la  $T_p$  se desorientan. En el caso de los ECP, la contribución de los dipolos “congelados” durante el enfriamiento (mientras se sigue aplicando el campo) se suma a la anterior respuesta, resultando una mayor polarización acumulada y en este caso un mayor valor de  $I_m$  (Fig. 5).

En las muestras polarizadas por ventanas a  $T_p > T_{po}$ , la agitación térmica prevalece en el proceso de polarización y la intensidad  $I_m(\alpha)$  inicia un decrecimiento que se prolonga en el PET un intervalo térmico,  $\Delta T_p$ , de aproximadamente 8 °C hasta que la polarización se anula. Por otra parte, en estas condiciones ( $T_p > T_{po}$ ), en los ECP el campo polarizador genera muy poca orientación dipolar durante el enfriamiento desde  $T_p$  a  $T_{po}$ , siendo en el intervalo de temperaturas desde  $T_{po}$  hasta la temperatura final ( $T_f=50$  °C) del proceso de polarización cuando tiene lugar una contribución de carga importante. Por este motivo, la intensidad  $I_m(\alpha)$  de cualquier electrete formado convencionalmente a  $T_p > T_{po}$  y para el mismo valor de  $T_f$  es constante con diferentes  $T_p$ , ya que la verdadera polarización tiene lugar en el mismo intervalo de temperaturas.

Por otro parte, el comportamiento de la temperatura  $T_m(\alpha)$  con  $T_p$  es similar para los dos tipos de electretes (Fig. 5). La temperatura  $T_m(\alpha)$  aumenta con  $T_p$  para valores de

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

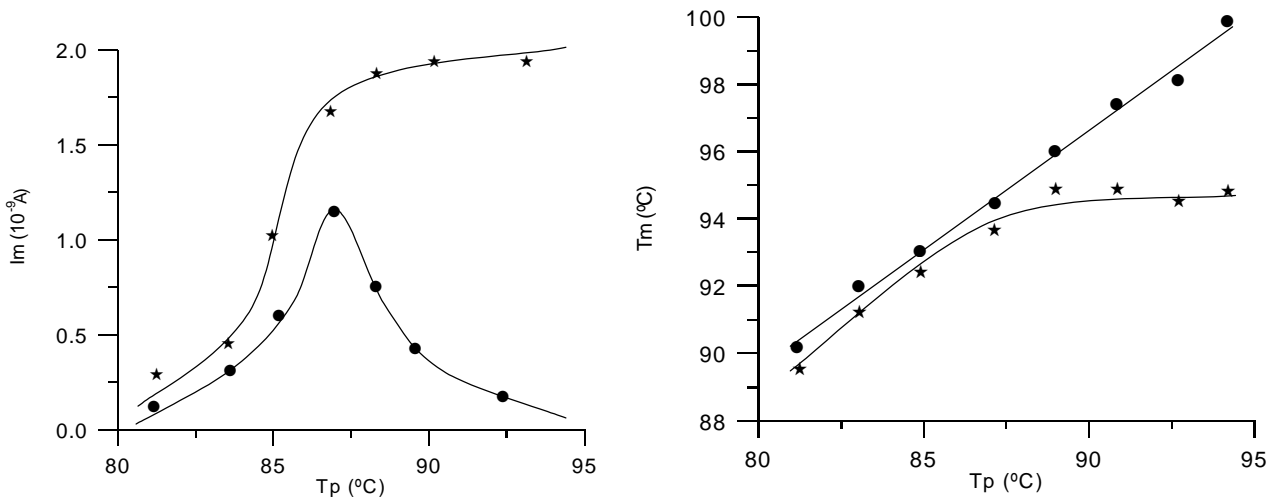
En un proceso EWP sólo los dipolos con mayor tiempo de relajación permanecen activados para  $T_p=T_{po}$  y su comportamiento será como si el tiempo de relajación del proceso fuera simple. Así, cuando se polariza una muestra a  $T_p>T_{po}$  y quitamos el campo, los ya mencionados dipolos permanecen parcialmente activados y las curvas TSDC en el PET-a muestran prácticamente el mismo valor de  $T_m$ . En este caso, el comportamiento de la polarización ( $P$ ) adquirida por la muestra como función de  $1/T_p$  para  $T_p>T_{po}$  es lineal.

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

### 1.3.3 Relajación $\rho$

A temperaturas algo superiores a las que surge el pico  $\alpha$ , se presenta en los polímeros la relajación  $\rho$  que en el PEN, el PVC y en el PMMA aparece como un “codo” del pico  $\alpha$  intercalándose en la caída que sufre el pico con el aumento de  $T_p$ , en tanto que en el PET parece tener un carácter más independiente. En la Fig. 6 se muestran las variaciones de  $I_m(\rho)$  y de  $T_m(\rho)$  con la temperatura de polarización para el PET-a

En la Fig. 6 se observa que con el aumento de la temperatura de polarización la intensidad máxima va creciendo indicándonos que la carga atrapada es cada vez más importante. En el caso de las muestras polarizadas por ventanas de anchura nula, el crecimiento de  $I_m(\rho)$  alcanza su valor máximo con la temperatura de polarización óptima que está situada aproximadamente a 87 °C. Para la  $T_p>87$  °C, la intensidad  $I_m(\rho)$  disminuye y es muy pequeña a una  $T_p=100$ °C. Por otro lado, en el caso de formación de electretes convencionales,  $I_m(\rho)$  no alcanza un valor máximo y se observa un crecimiento lento a partir de  $T_{po}(\rho)$ . Por este motivo, se puede suponer que en muestras polarizadas convencionalmente se produce un efecto de superposición de las cargas activadas a  $T_p>T_{po}(\rho)$  con las activadas por debajo de esta temperatura.



**Fig. 6** Variación de  $I_m$  y  $T_m$  de la relajación  $\rho$  con  $T_p$  en PET-a (★ ECP; ● EWP).  $E_p=62$  kV/cm,  $t_p=1/2$  h,  $T_f=70$  °C

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

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

Con el fin de verificar que este comportamiento, observado en el PET, es general procedimos a repetir las experiencias en otros polímeros como en el PEN, PMMA y PVC. Los resultados que hemos obtenido en estos polímeros son semejantes y nos indican que mediante la técnica de polarización por ventanas se pueden formar electretes en los cuales la variación de  $I_m$  y de  $T_m$  con la  $T_p$ , al ser comparadas con la de los electretes convencionales, permite distinguir las diferentes relajaciones (dipolar o de carga libre) e incluso se puede determinar la presencia de mecanismos superpuestos. En definitiva, en los materiales polarizados por ventanas el comportamiento de la temperatura  $T_m$  del pico  $\rho$  es de crecimiento lineal en función de  $T_p$ , mientras que en la relajación dipolar el comportamiento es no lineal con tendencia a la saturación, ya que para  $T_p > T_{po}(\alpha)$  la temperatura  $T_m(\alpha)$  es prácticamente constante. En los electretes convencionales la aplicación del campo polarizador durante el enfriamiento provoca la no linealidad de  $T_m(\rho)$  en función de  $T_p$  en tanto que para la relajación dipolar el comportamiento es semejante.

## 1.4 Modelización de las relajaciones. Energías de activación. Tiempo de relajación.

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

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

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

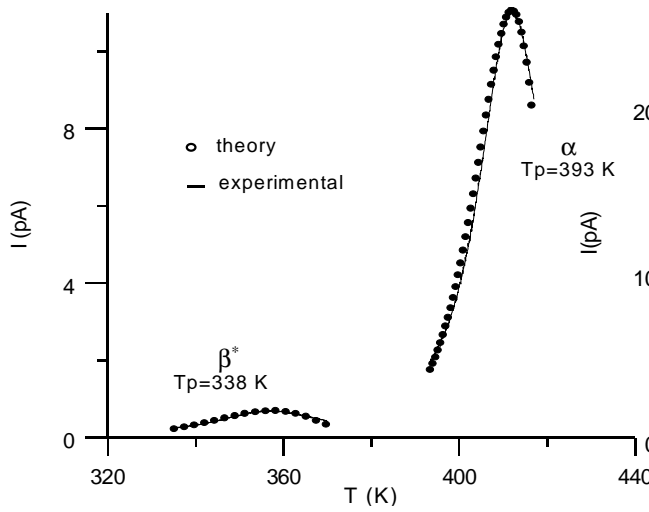
Los valores de  $E_a$  y  $\tau_0$  se han obtenido ajustando los datos experimentales de TSDC con la intensidad de corriente teórica conocida como ecuación de Bucci-Fieschi:

$$J(t) = \frac{P(\infty)}{\tau_0} \exp\left(-\frac{E_a}{kT}\right) \exp\left(-\frac{1}{v\tau_0} \int_{T_0}^T \exp\left(-\frac{E_a}{kT}\right) dT\right)$$

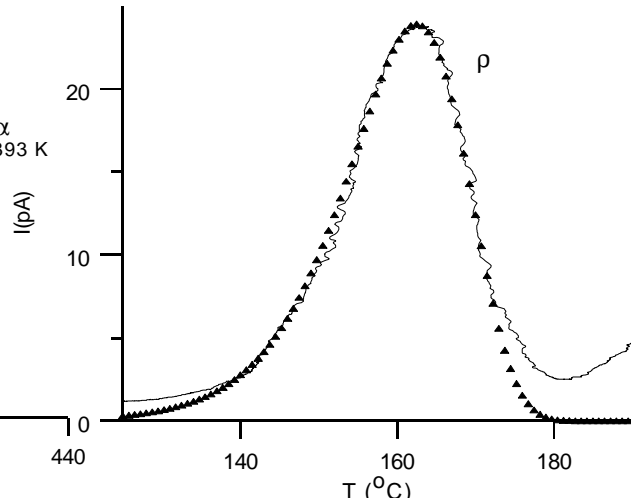
El ajuste se ha realizado mediante la minimización de una función multidimensional, usando programas desarrollados en nuestro laboratorio basados en las subrutinas propuestas por otros autores. Como ejemplo representativo en la Fig. 7 se muestra la descarga calculada (símbolos) superpuesta a los datos experimentales (línea continua) para las relajaciones  $\beta^*$  y  $\alpha$  del PEN obtenidas a  $T_p = T_{p0}$ . Es de destacar la buena correlación entre la teoría y los resultados experimentales en ambos casos. Sin embargo, el modelo comienza a diverger en el caso de la relajación  $\alpha$  para temperaturas superiores a  $T_m(\alpha)$ , como consecuencia de la superposición con el pico  $\rho$  a elevadas temperaturas.

Los resultados obtenidos en el caso del PEN muestran una ligera distribución en la energía de activación, aumentando en ambos casos a medida que la temperatura de polarización aumenta. Los valores representativos obtenidos en cada caso son  $E_a = 0,84$  eV y  $E_a = 2,06$  eV para las relajaciones  $\beta^*$  y  $\alpha$  respectivamente. En el caso del PET la energía de activación correspondiente a  $T_{p0}(\alpha)$  es del orden de 1.31 eV.

Por otro lado, se observa un amplio intervalo de valores del factor preexponencial y también una distribución de la energía de activación en el PEN-a. Esta doble distribución de ambos parámetros sigue la ley de compensación, obteniéndose una temperatura de compensación  $T_c$  de 181 °C para el pico  $\alpha$  y 103 °C para  $\beta^*$  y un tiempo de compensación  $\tau_c$  de 0.8 s y 95.6 s para  $\alpha$  y  $\beta^*$  respectivamente.



**Fig. 7** Resultados calculados (símbolos) y experimentales (línea continua) de las corrientes de descarga TSDC correspondientes a las relajaciones  $\beta^*$  y  $\alpha$  del PEN-a.



**Fig. 8** Corriente TSDC calculada (símbolos) y experimental (línea continua) para el pico  $\rho$  del PEN-a ( $V_p=500$  V,  $t_p=30$  min,  $T_p=150$  °C)

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

$$-\frac{dn}{dt} = n^b s'_o \exp\left(-\frac{E_a}{kT}\right)$$

donde  $n$  es la carga atrapada en ese instante,  $b$  es el orden cinético del proceso,  $s'_o$  un factor preexponencial y  $E_a$  la energía de activación (profundidad de atrapamiento de las cargas en este modelo). De esta forma la corriente que se obtiene de la relajación de carga espacial viene dada por:

$$I = n_o s'_o \exp\left(-\frac{E_a}{kT}\right) \left[ \frac{(b-1)s'_o}{v} \int_{T_o}^T \exp\left(-\frac{E_a}{kT}\right) dT + 1 \right]^{\frac{-b}{(b-1)}}$$

En este modelo  $b$  es un parámetro que se determina empíricamente y que puede ser interpretado como un balance entre dos mecanismos de relajación microscópica para la carga de espacio: la recombinación y el reatrapamiento de cargas. La Fig. 8 muestra la descarga calculada para la relajación  $\rho$  del PEN-a obtenida a  $T_p=T_{po}$ , superpuesta a los datos experimentales (línea continua). Es de destacar también en este caso el buen ajuste obtenido entre las curvas calculadas y las experimentales.

La tabla 1 recoge los valores calculados para la relajación  $\rho$  según las descargas obtenidas con diferentes  $T_p$ . Estos resultados muestran una ligera distribución en la energía de activación, con un valor medio de  $E_a=2.2$  eV. La carga inicial atrapada,  $n_o$ , muestra un máximo a  $T_p=T_{po}$ , según lo esperado, y el valor medio del parámetro  $b$  es  $b \approx 1.3$ , indicando el predominio de un mecanismo de recombinación en esta relajación.

**Tabla 1** Parámetros calculados para la relajación  $\rho$  del PEN-a

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

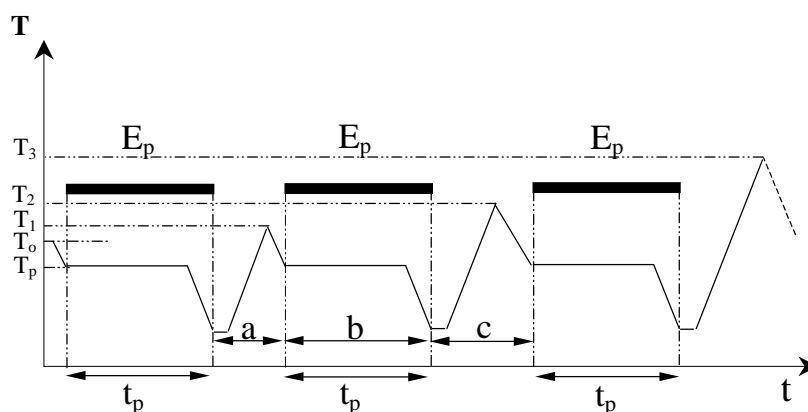


## 2. Efectos de la cristalización fría en las relajaciones dipolares y de carga libre.

### Estimulación Térmica por Etapas TSS

El estudio de las relajaciones  $\alpha$  y  $\rho$  obtenidas mediante las corrientes de estimulación permite analizar los posibles cambios estructurales en la morfología del material, entre estos cambios estructurales se encuentra el grado de cristalinidad. El paso del material de un estado amorfo a un estado cristalino supone una restricción de movimiento en las cadenas originando una progresiva disminución de la intensidad máxima del pico en función del aumento de  $X_c$ .

El análisis de la cristalización fría del material se puede efectuar mediante la aplicación de un método derivado de la técnica TSDC y que se denomina *Estimulación Térmica por Etapas* (TSS). Esta técnica consiste en proceder a cargar y descargar de forma cíclica al compuesto, siendo la única deferencia entre una etapa y la siguiente la temperatura final alcanzada. Este sucesivo incremento de la temperatura final por encima de la transición vítrea ocasiona un incremento dinámico de la cristalinidad presente en el material. De esta forma se puede analizar la evolución de las relajaciones según la cristalización hasta obtener picos propios del material cristalino y poder comparar los resultados con otras técnicas como la de pérdidas dieléctricas.



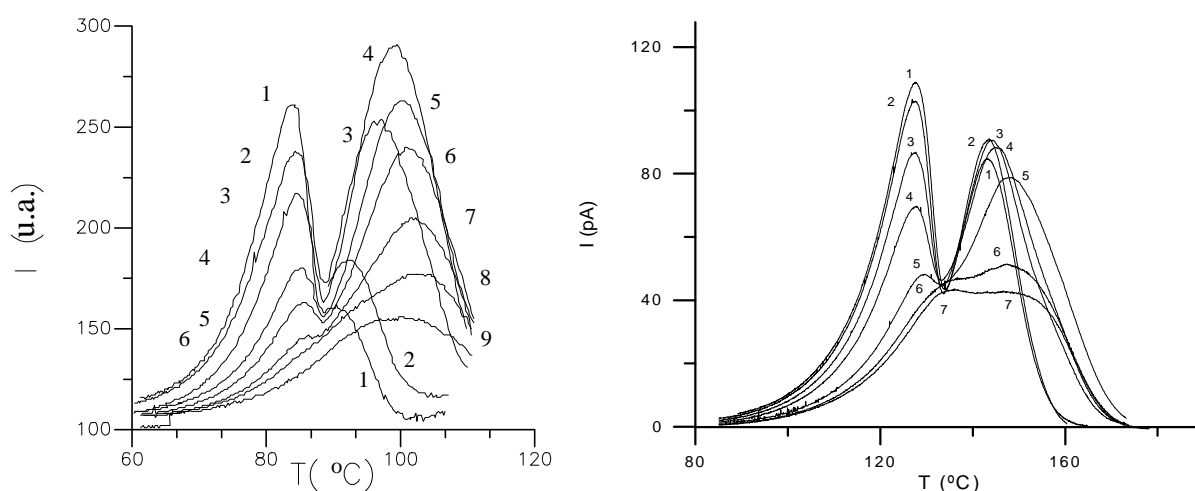
**Fig. 9** Esquema del proceso de formación de electretes y descarga TSS

La aplicación de ciclos sucesivos de calentamiento con diferentes temperaturas finales permite modificar el contenido cristalino de las muestras. Este método está representado esquemáticamente en la Fig. 9. Durante el primer proceso de calentamiento (sección **a** de la figura), la muestra alcanza una temperatura final  $T_{f1}$  ( $v=2.5\text{ }^{\circ}\text{C}/\text{min}$ ) que situada alrededor de  $20\text{ }^{\circ}\text{C}$  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 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

Los experimentos han sido realizados con filmes de PET amorfo y PEN amorfo que hemos obtenido mediante la fusión y enfriamiento rápido. La Fig. 10 muestra la evolución de las relajaciones de ambos polímeros según la temperatura final y se observa que 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 11 en función de la temperatura final alcanzada en cada ciclo TSS.

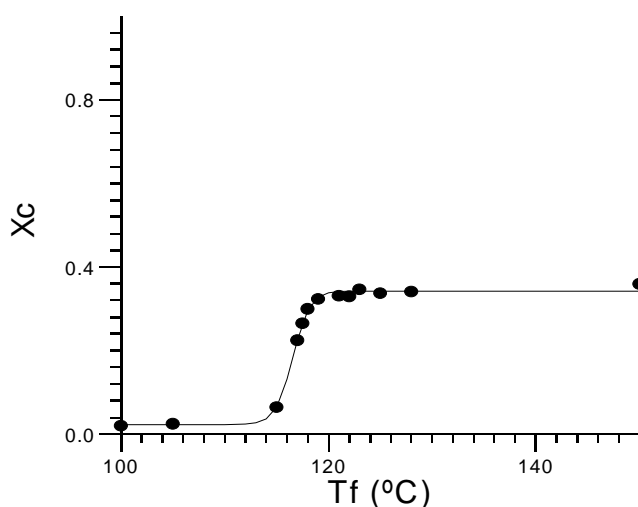


**Fig. 10** Espectro TSDC de las relajaciones  $\alpha$  y  $\rho$  con diferentes  $X_c$ : a) PET  $T_f$  (°C) (1) 115, (2) 116, (3) 117, (4) 119, (5) 120, (6) 121, (7) 122, (8) 123, (9) 135. ( $T_p=88$  °C,  $t_p=15$  min); b)PEN  $T_f$ (°C) (1)160, (2)166, (3)172, (4)175, (5)177, (6) 178, (7) 179. ( $T_p=130$  °C,  $t_p=30$  min)

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 experimental del tipo:

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

donde los parámetros  $A$ ,  $B$ ,  $C$  y  $D$  son propios del polímero utilizado. Para caracterizar estos parámetros y



**Fig. 11** Representación de  $X_c$  del PET en función de  $T_f$

comprobar su carácter dinámico hemos repetido los experimentos para diferentes velocidades de despolarización manteniendo las mismas condiciones de  $E_p$ ,  $T_p$  y  $t_p$ . 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 a la temperatura final alcanzada.

Una vez analizado conocido el comportamiento de  $X_c$  y  $T_m$  según la temperatura final alcanzada podemos observar que la dependencia entre el grado de cristalinidad en función de  $T_m(\rho)$  viene dada por la ecuación:

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

donde  $K = \exp(2B(C_T - C))$ . Los resultados obtenidos a partir de esta ecuación 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.

Con estos resultados experimentales se puede observar que en el caso del pico  $\alpha$  la temperatura máxima  $T_m$  aumenta de forma gradual hasta alcanzar cierta temperatura (85 °C PET, 130 °C PEN), temperatura a partir de la cual las  $T_m(\alpha)$  no se distinguen claramente. 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. El solapamiento de las relajaciones que se observa en la figura impide que se puedan diferenciar claramente las diferentes respuestas interesferulíticas ( $\alpha$ ) o interlamelares ( $\alpha_c$ ) del polímero cristalino. No obstante, es posible evitar el solapamiento de  $\alpha$  y  $\alpha_c$  y comprobar que proceden de distintas zonas mediante un análisis de la cristalización del PET sometido a diferentes envejecimientos físicos.

Con respecto al pico  $\rho$ , las temperaturas de los máximos van aumentando de forma progresiva hasta un valor límite, en tanto que las intensidades  $I_m(\rho)$ , inicialmente crecen hasta alcanzar un máximo que se observa en muestras 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  $\rho$  decrece rápidamente.

La relajación  $\rho$  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

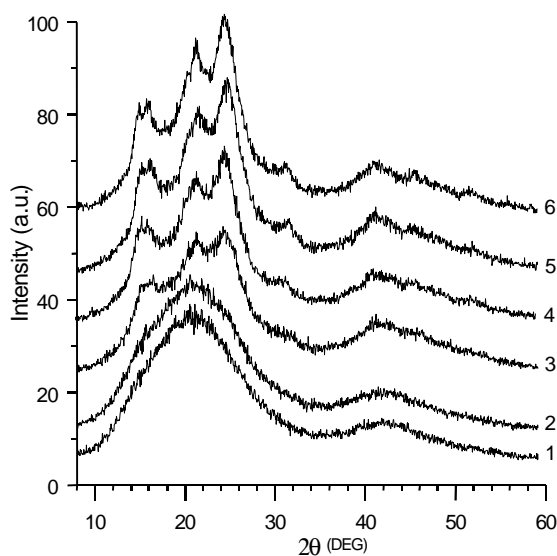
medio cristalino. Para establecer esta vinculación entre la evolución de  $\rho$  y el proceso de cristalización, se han realizado unas medidas complementarias de difracción de rayos X

En la Fig. 12 se muestran los resultados experimentales de difracción de rayos X obtenidos en el PET. 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 ( $T_f = 100\text{ }^\circ\text{C}$ ,  $110\text{ }^\circ\text{C}$ ) que presentan dos picos amplios y continuos.

Las curvas 3, 4 ( $T_f = 115\text{ }^\circ\text{C}$ ,  $140\text{ }^\circ\text{C}$ ) 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 ( $T_f = 140\text{ }^\circ\text{C}$ ,  $160\text{ }^\circ\text{C}$ ,  $180\text{ }^\circ\text{C}$ ) 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  $\rho$  está asociado con la mejora de las interfases amorfo-cristal que ocasiona la disminución de las trampas interfaciales.

Una posible explicación del comportamiento 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  $\rho$ .



**Fig. 12** 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  $^\circ\text{C}$

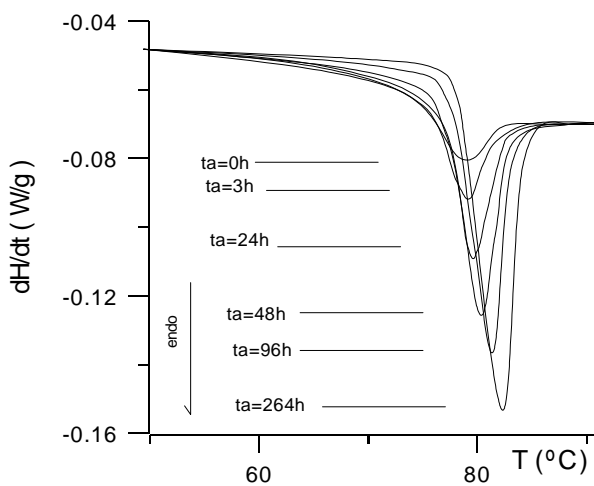
### 3. Estudio de los efectos del envejecimiento físico en las relajaciones de carácter dipolar asociadas con la transición vítrea en polímeros amorfos.

#### 3.1 Efectos del envejecimiento en carga en cortocircuito. Curvas TSDC

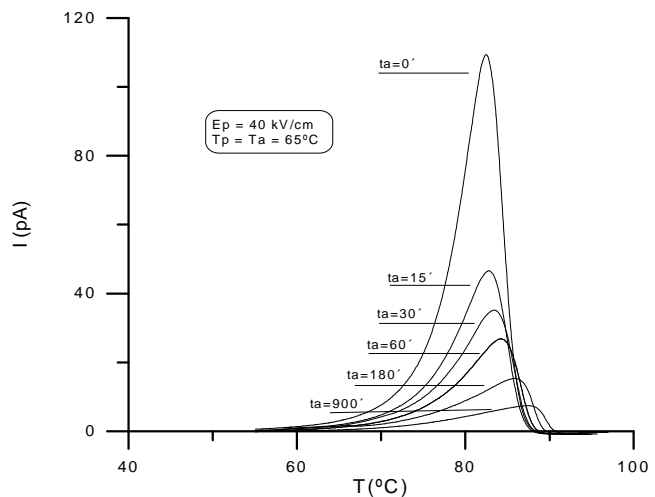
Un polímero amorfo al alcanzar temperaturas inferiores a su transición vítrea  $T_g$ , no se encuentra en un verdadero estado de equilibrio termodinámico. En esta situación las cadenas moleculares se hallan con una movilidad muy restringida, por lo que el tiempo necesario para adquirir su configuración 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.

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 (DSC) de diferentes polímeros (PET, PEN y PEI).

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. Como ejemplo, las curvas obtenidas para el PET, se representan en la Fig. 13 para  $T_a = 60^\circ\text{C}$  y diferentes tiempos de envejecimiento.



**Fig. 13** Picos endotérmicos de curvas DSC de PET-a (cristalinidad del 3%) obtenidas a  $T_a = 60^\circ\text{C}$  para diferentes tiempos  $t_a$ , con una velocidad de calentamiento de  $2.5^\circ\text{C}/\text{min}$ .



**Fig. 14** Curvas TSDC del PET-a envejecido y posteriormente polarizado a la misma temperatura de  $65^\circ\text{C}$  para diferentes  $t_a$  con  $E_p=40\text{ kV}/\text{cm}$

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. 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.

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  $\alpha$ , 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  $\alpha$  en función del tiempo de envejecimiento en descargas TSDC en cortocircuito. En la Fig. 14 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.

En estas curvas se observa como la intensidad del pico  $\alpha$  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  $\alpha$  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  $\alpha$  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.

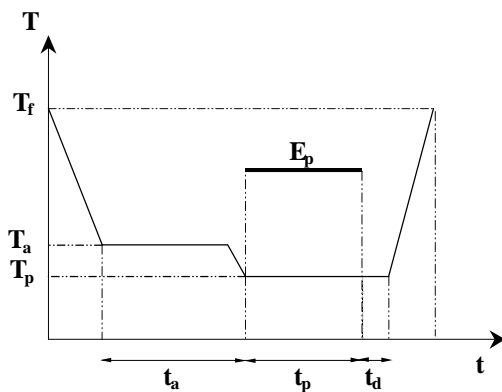
### 3.2 Estudio del envejecimiento del PET-a mediante carga en corona.

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 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 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

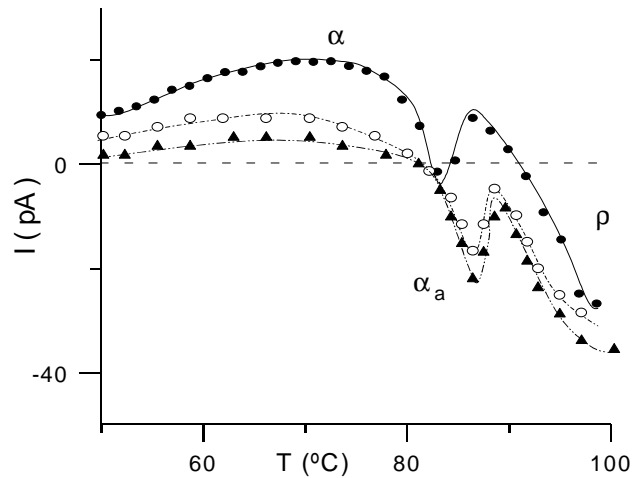
explicado por la existencia conjunta de la heterocarga y la homocarga, ambas presentan signos contrarios por lo que al coincidir en valor absoluto el material presenta carga neta nula (sin ser cero ninguna de ellas). Como se observa experimentalmente acaba predominando la homocarga, y se mantiene durante largos periodos de tiempo.

Por otro lado, para las medidas de corrientes TSDC utilizamos muestras cargadas en corona. Para su formación el material se enfría (desde 100°C en el caso del PET) hasta la temperatura de envejecimiento ( $T_a = 60^\circ\text{C}$  PET), 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 alcanzar una temperatura por debajo de la transición vítrea comenzando el proceso de polarización. proceso. El procedimiento se representa esquemáticamente en la Fig 15.

En la Fig. 16 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  $\alpha$ ,  $\alpha_a$  y  $\rho$ . La primera relajación heteropolar ( $\alpha$ ) 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, 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.



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

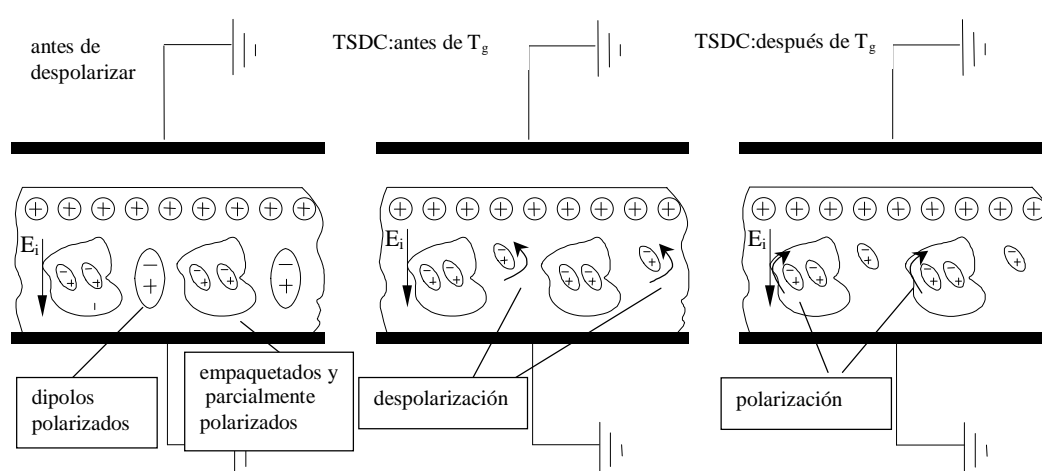


**Fig. 16** Curvas TSDC en circuito abierto de PET-a cargado en corona (3% cristalinidad) analizado para diferentes  $t_a$  (●,  $t_a=24$  h; ○,  $t_a=96$  h; ▲,  $t_a=120$  h) con  $T_a=60^\circ\text{C}$ ,  $t_p=15$  min,  $T_p=59^\circ\text{C}$  y  $V_p=3$  kV.

En la misma figura podemos ver, a temperaturas superiores a 90 °C, el inicio de la relajación  $\rho$ , 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  $\rho$  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  $\alpha$  y  $\rho$ , aparece una tercera relajación ( $\alpha_a$  en la figura) de signo homopolar, superpuesta en la parte final de la relajación  $\alpha$  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 que actúan como centros de atrapamiento, en el presente estudio se muestra que es de carácter polar.



**Fig. 17** Representación esquemática del origen del pico  $\alpha_a$  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  $\rho$ ), 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  $\alpha$ , permaneciendo parte de los dipolos no totalmente polarizados (este efecto provoca la observada reducción del pico  $\alpha$ ). 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. 17). Esta polarización durante el barrido TSDC producirá un pico de corriente de carga homopolar en el espectro, lo que puede explicar el pico  $\alpha_a$  observado. Para tiempos de envejecimiento cortos, la relajación  $\alpha_a$  empieza y termina antes de concluir la relajación  $\alpha$  (que habitualmente es una relajación amplia en los polímeros), lo cual permite que fluya una corriente neta positiva después de  $\alpha_a$ , tal y como se ilustra en la Fig. 16. Esta última corriente heteropolar puede ser considerada el origen de la

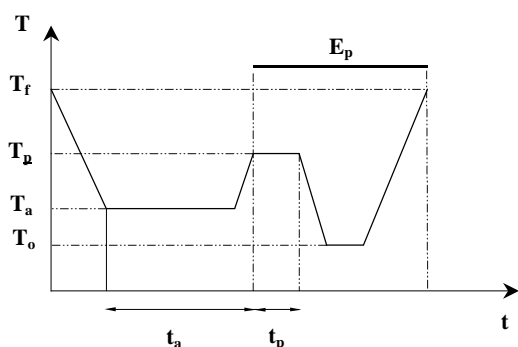


relajación dipolar propia del PET cristalino. Para verificar este modelo, se han realizado otros experimentos que describo a continuación.

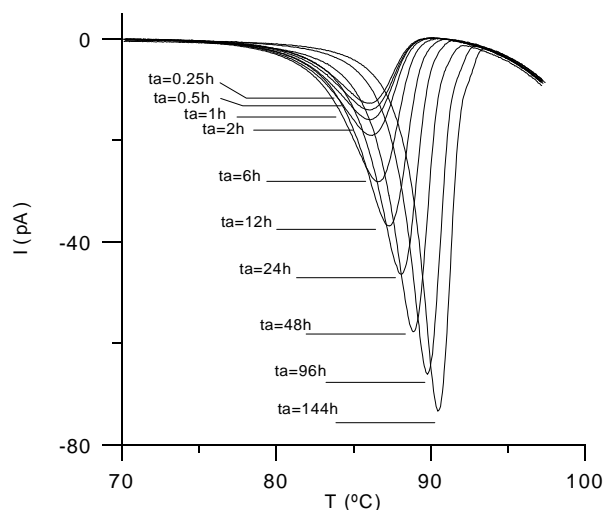
### 3.3 Estudio del envejecimiento mediante la técnica TSPC

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. Sin embargo, el espectro TSPC debe quedar afectado por este pico de corriente de carga, 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.

En la técnica TSPC tras haber enfriado el PET desde 100 °C hasta la temperatura de envejecimiento ( $T_a = 60$  °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 (4kV/cm) durante 15 min. a  $T_p = 70$  °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. 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. 18 lustra esquemáticamente este proceso, mostrando las temperaturas y tiempos en cuestión.



**Fig. 18** Representación esquemática del programa de temperaturas y la aplicación del campo realizado para obtener medidas TSPC en muestras M2 (parámetros fijos:  $T_a=60$  °C,  $t_p=15$  min,  $T_p=70$  °C,  $E_p=4$ kV/cm,  $T_o=50$  °C,  $T_f=97$  °C)



**Fig. 19** Curvas TSPC en cortocircuito de muestras de PET-a (8% cristalinidad) envejecidas a  $T_a=60$  °C para diferentes  $t_a$ . El pico dipolar  $\alpha$  se ha 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)

Este procedimiento evita la presencia del pico  $\alpha$  por debajo de  $T_g$ . Las curvas obtenidas en estas mediciones pueden verse en la Fig. 19. Puede observarse en la figura la presencia del pico de corriente de polarización  $\alpha_a$  anterior al pico de corriente de carga  $\rho$ . El pico  $\alpha$  no aparece, según lo esperado.

El análisis del pico  $\alpha_a$  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.

Con el fin de comprobar que los resultados obtenidos del pico homopolar  $\alpha_a$  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 ventanas de polarización. De esta forma se reduce el orden de distribución dipolar, y es posible un ajuste muy razonable entre el espectro TSDC y modelos cinéticos simples.

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  $96^\circ\text{C}$  situada por debajo de la  $T_g$  de este polímero. El material se ha envejecido y posteriormente ha sido polarizado a una temperatura de  $112^\circ\text{C}$  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 anteriormente sobre el PET-a. Esta reducción del tiempo de polarización se realiza con el objetivo de evitar todo el pico  $\alpha$  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 este caso, la evolución del pico  $\alpha_a$  depende de forma acusada del envejecimiento previo y es semejante a la del PET y su origen se atribuye a la fracción empaquetada de dipolos que por las restricciones ocasionadas por el envejecimiento, se orientan por la acción del campo interno creado por la carga inyectada.

Por último, para confirmar el origen dipolar del pico  $\alpha_a$  y descartar una posible suposición de dos tipos de carga con distintos  $\tau$ , 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  $\rho$  sin  $\alpha_a$ . Es lógico que debería surgir también el pico  $\alpha_a$  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  $\alpha_a$ .

#### **4. Estudio de los efectos del envejecimiento físico en las relajaciones de carácter dipolar asociadas con la transición vítrea en polímeros semicristalinos.**

La obtención de PET, PEN y otros polímeros 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, y la utilización de aditivos que modifiquen la nucleación del PET.

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 estableció la existencia de estas regiones amorfas en el PET-semicristalino: región interlamelar y región interesferulitas.

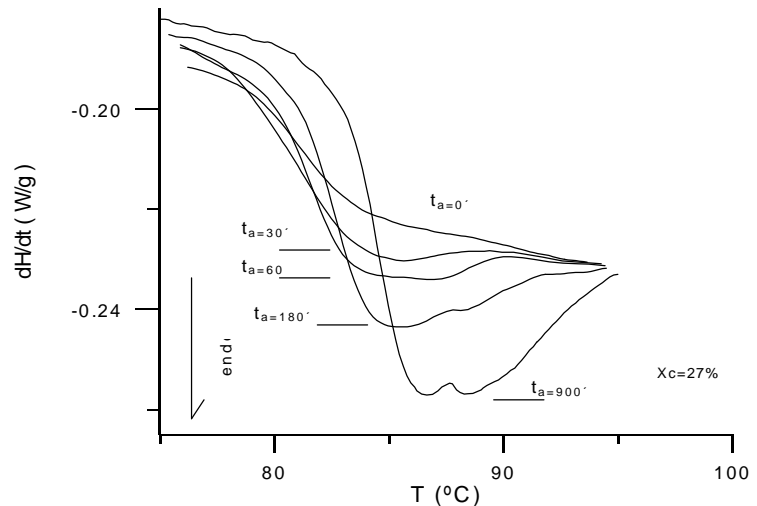
La zona amorfa interlamelar situada entre las lamelas cristalinas está constituida por plegamientos irregulares de las cadenas del polímero, colas de cadenas y material residual procedente de la formación del polímero. Por otro lado la zona amorfa entre las esferulitas está constituida por cadenas moleculares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

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  $X_c$ . En el PET 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.20).



**Fig. 20** Evolución de las curvas DSC del PET semicristalino ( $X_c=27\%$ ) en función de  $t_a$ . Presencia de una doble  $T_g$ .

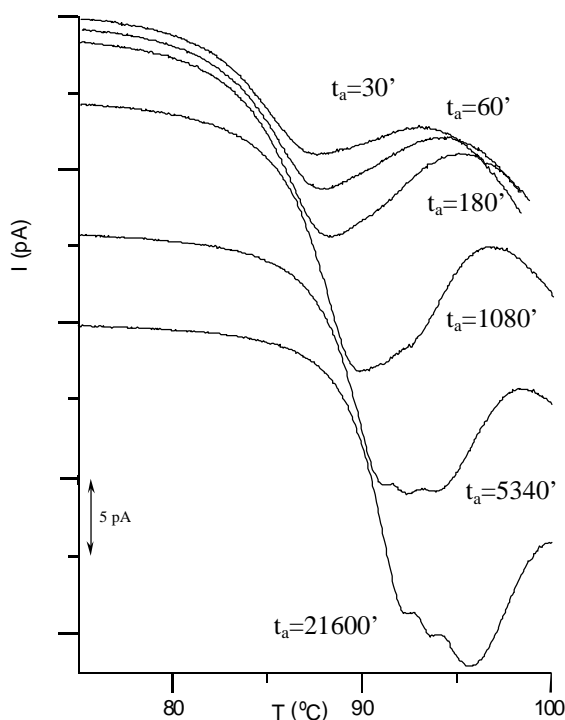
El primer pico que aparece a menor temperatura es el asociado a la fracción amorfa interesferulitas y su evolución con el envejecimiento es análoga a la del pico endotérmico observado en el PET-a, crece y se desplaza a temperaturas superiores con el envejecimiento. El segundo pico endotérmico de relajación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

#### 4.1 Estudio de la doble transición vítrea por TSPC

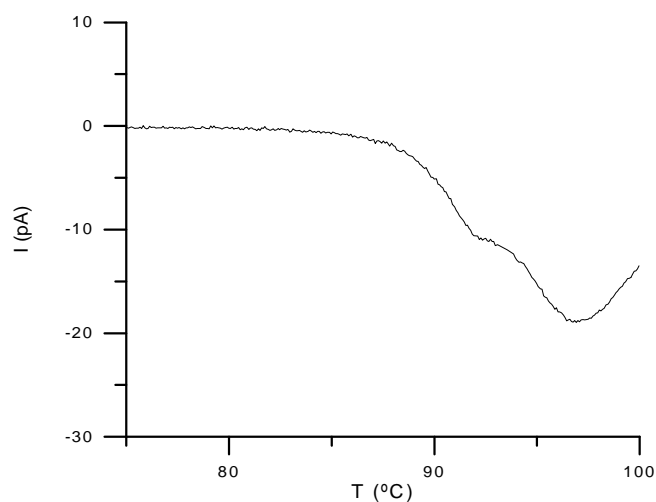
Mediante las experiencias realizadas por ventanas de polarización WP y posteriores descargas TSDC no se ha detectado ningún pico doble ya que mediante la técnica WP solamente se activan aquellos dipolos que responden a una temperatura definida. Por este motivo este procedimiento de polarización no es apropiado para analizar de forma simultánea distintos tipos de regiones amorfas cuya respuesta dipolar se produzca a diferentes temperaturas cercanas. 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. 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.

Mediante esta técnica ha sido posible detectar, por primera vez empleando corrientes estimuladas térmicamente, una doble transición vítrea en el PET parcialmente cristalizado. La Fig. 21 recoge las curvas representativas obtenidas en estas mediciones, para las muestras con cristalinidad del 27 %, en función del tiempo de envejecimiento  $t_a$ . Estas curvas para largos tiempos de envejecimiento muestran una estructura compleja con tres picos diferenciados. Para explicar este resultado, debemos tener en cuenta, 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 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. 21** Curvas correspondientes a corrientes TSDC obtenidas para distintos envejecimientos con un grado de cristalinidad del 27%.  $T_p = 70^\circ\text{C}$ ,  $T_a = 65^\circ\text{C}$ ,  $t_p = 15'$ ,  $E_p = 8\text{ kV/cm}$ .



**Fig. 22** Representación de la curva TSDC obtenida en muestra de PET semicristalino ( $X_c = 27\%$ ), sometido a un doble envejecimiento  $t_{a1} = 1\text{d}$  ( $T_{a1} = 73^\circ\text{C}$ ),  $t_{a2} = 8\text{d}$  ( $T_{a2} = 65^\circ\text{C}$ ).  $E_p = 8\text{ kV/cm}$ ,  $t_p = 15'$ .

Con esta hipótesis, el primer pico de polarización, ubicado a  $92^\circ\text{C}$  en la muestra envejecida durante  $t_a = 15\text{ d}$ , 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.

La curva obtenida en este experimento se reproduce en la Fig. 22, 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.

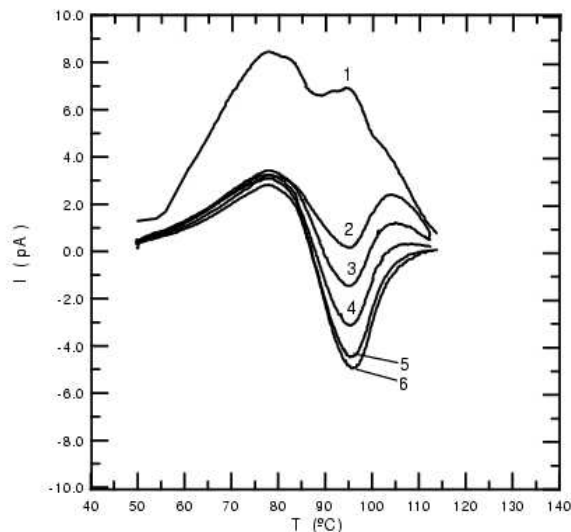
## 5. Efecto del templado y del campo eléctrico sobre el aislamiento del polietileno propio de cables de media y alta tensión.

### 5.1 Efecto del templado

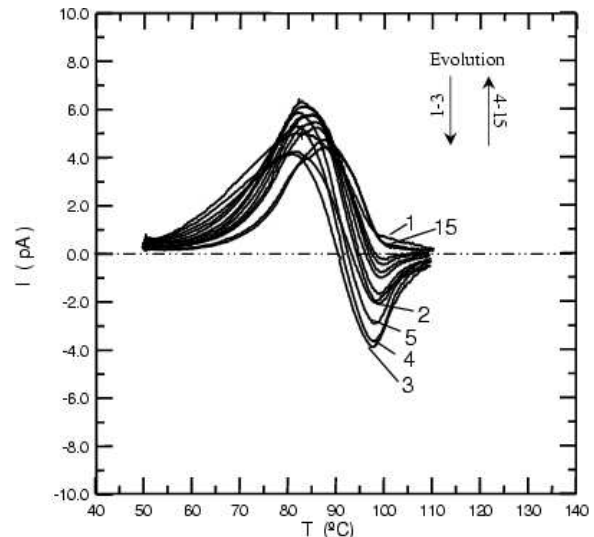
Desde 1998 hasta la actualidad hemos comenzado una nueva labor investigadora con la concesión, al grupo de investigación al que pertenezco, de diferentes subvenciones para la realización de unos estudios del aislamiento XLPE de cables de media tensión. Uno de los objetivos es determinar la carga eléctrica atrapada en el aislante del polietileno al someter al cable a diferentes templados y campos eléctricos, relacionándola con los parámetros de preparación de los cables. Esta carga está relacionada directamente con el envejecimiento físico-eléctrico que sufre el cable, y por lo tanto con su tiempo de vida útil.

Hay pocos estudios realizados mediante TSDC en cables y son escasos los que han seguido de forma sistemática su comportamiento con la temperatura y con el campo. Las muestras que se han usado son porciones de cables que se han templado a distintas temperaturas, observándose que el uso de los semiconductores del cable, como electrodos de polarización, tiene un papel importante en el desarrollo del espectro.

Las polarizaciones realizadas a temperaturas superiores a la transición vítrea del XLPE provocan en muestras vírgenes diferentes respuestas heteropolares. En la figura 23 se observa como en una muestra polarizada convencionalmente a 90 °C durante 60' aparecen tres picos situados a 80 °C, 95 °C y 105 °C. Unos posteriores templados de la muestra a una temperatura (140 °C) situada por encima del valor máximo de fusión del material (110 °C) provoca una modificación apreciable de los picos. Es destacable que a 99 °C aparece un pico que bajo la acción del templado se vuelve homopolar.



**Fig. 23** Descargas cíclicas en muestras de cable polarizado de forma convencional a  $T_p=90\text{ }^\circ\text{C}$ . Esquema del ciclo:  
 $T_o=50\text{ }^\circ\text{C}\rightarrow 140\text{ }^\circ\text{C}(3')\rightarrow T_p(V_p=8\text{ kV}, t_p=60')\rightarrow T_o\rightarrow\text{TSDC to } 140\text{ }^\circ\text{C}\rightarrow T_o$ .



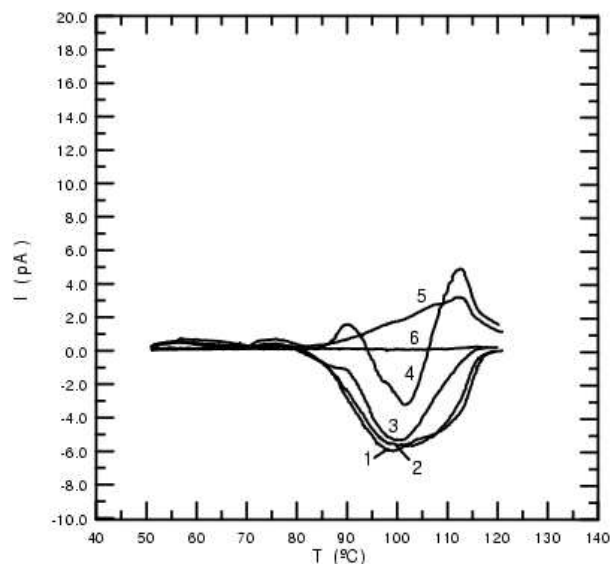
**Fig. 24** Descargas cíclicas en muestras de cable polarizado de forma convencional a  $T_p=90\text{ }^\circ\text{C}$ . Esquema del ciclo:  
 $T_o=50\text{ }^\circ\text{C}\rightarrow 110\text{ }^\circ\text{C}(2\text{ h})\rightarrow T_p(V_p=8\text{ kV}, t_p=15')\rightarrow T_o\rightarrow\text{TSDC to } 110\text{ }^\circ\text{C}\rightarrow T_o$ .

Con el fin de conocer como influye en los espectros TSDC la historia térmica del material se ha repetido el proceso cíclico de carga, descarga y templado a otras temperaturas. En la figura 24 se observan los efectos obtenidos en muestras sometidas a un tiempo de templado acumulado de hasta 30 h a 110 °C. La evolución de estos picos es similar a los obtenidos previamente a temperaturas altas, si bien la disminución de la temperatura de tratamiento provoca una evolución más lenta. Es destacable que la intensidad del pico homopolar alcanza un máximo al cabo de 6 h de tratamiento, con un posterior decaimiento hasta desaparecer a las 30 h de templado.

El espectro, generalmente de carácter complejo, puede analizarse polarizando mediante ventanas térmicas. Antes de cada polarización las muestras fueron calentadas hasta 140 °C con el fin de eliminar los cristales preexistentes. A continuación la muestra se enfrió con la consecuente solidificación del material y el progresivo aumento del grado de cristalinidad. Este proceso provoca que la polarización se realizará con diferentes grados de cristalinidad. A altas  $T_p$  le corresponden bajos  $X_c$ . Los espectros obtenidos en muestras vírgenes (no templadas) son para todas las temperaturas  $T_p$  usadas heteropolares.

Si repetimos las experiencias de WP en muestra templadas tres días a 140 °C el espectro sufre modificaciones y surgen picos homopolares (figura 25). Para bajas temperaturas de polarización el espectro a partir de los 85 °C se hace homopolar destacando un pico situado alrededor de los 100 °C, que disminuye su intensidad cuanto más alta es la temperatura de polarización. Por otra parte, siguen apareciendo relajaciones secundarias a 57 °C y 73 °C. El pico de 87 °C inicialmente, a bajas  $T_p$ , no aparece pero con el aumento de la  $T_p$  emerge con carácter heteropolar.

Los resultados por WP en muestras templadas nos permiten considerar que a bajas temperaturas de polarización se activan más los mecanismos que dan corriente homopolar y que altas se activan más los heteropolares.



**Fig. 25** Evolución de curvas TSDC con diferentes  $T_p$  (1: 55 °C, 2: 65 °C, 3: 75 °C, 4: 87 °C, 5: 95 °C, 6: 105 °C) obtenidas con muestra XLPE mediante WP. Esquema del proceso:  $T_r \rightarrow 140^\circ\text{C}$  (3 días)  $\rightarrow T_p$  (16 kV,  $t_p = 5'$ )  $\rightarrow 50^\circ\text{C} \rightarrow$  TSDC to 120 °C.



## 5.2 Análisis de los picos en la región de fusión del XLPE

Con el fin de identificar los mecanismos que dan origen a los picos del espectro de las muestras XLPE se han realizado sucesivas experiencias utilizando diferentes temperaturas de polarización y campos aplicados.

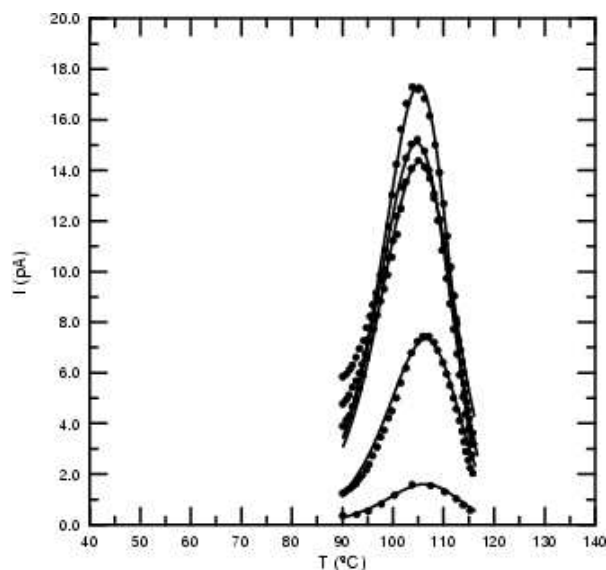
Inicialmente se ha estudiado el comportamiento del pico situado a 80 °C con el aumento de la tensión de polarización mediante polarización convencional realizada a  $T_p = 65$  °C. Los resultados demuestran que la intensidad del pico es siempre heteropolar y crece con el aumento de la tensión de polarización. Por otro lado el área de este pico en función de la tensión de polarización, crece linealmente en un rango de tensiones desde los 3 hasta los 15 kV.

Este comportamiento lineal es característico de una relajación de carácter uniforme por lo que cabe la posibilidad que esté ligada a algún componente de carácter polar, derivado de algún agente añadido o bien a subproductos de la reacción de reticulado. Resultados obtenidos mediante la técnica de pulso electroacústico PEA indican que es más probable que alguna relajación secundaria esté ligada a impurezas localizadas en la zona amorfa que el campo arrastra hasta los electrodos, dando lugar a una polarización iónica inducida de tipo Gerson con una respuesta TSDC que se comporta, a todos los efectos, como si se tratara de una relajación dipolar.

El pico de 105 °C se ha estudiado a partir de su ajuste al modelo de cinética de orden general. Podemos observar que dicho pico se ajusta bien a este modelo (figura 26), siendo evidente un error en la cola de todas las curvas que corresponde a cada temperatura de polarización y puede ser debido a la superposición de los picos contiguos.

En la tabla 2 se recogen los parámetros del ajuste para cada temperatura de polarización, observándose que la carga atrapada ( $Q_0$ )

tiene una tendencia a disminuir a medida que se va incrementando la temperatura de polarización. Esto puede ser debido a que con el aumento de la temperatura disminuye la resistividad de volumen, y la movilidad de los portadores de carga aumenta siendo menos probable el atrapamiento.



**Fig. 26** Evolución de curvas TSDC del pico heteropolar situado a 105 °C con diferentes  $T_p$  (1: 55 °C, 2: 65 °C, 3: 75 °C, 4: 85 °C, 5: 95 °C) obtenidas con muestras XLPE mediante WP. Esquema del proceso:  $T_r \rightarrow T_p (16 \text{ kV}, t_p = 5')$   $\rightarrow 50^\circ \text{C} \rightarrow \text{TSDC to } 120^\circ \text{C}$ . Símbolos: curvas experimentales. Línea continua: curvas de ajuste teórico

**Tabla 2.** Parámetros de ajuste del pico de 105 °C con el modelo de cinética de orden general.

$T_p$	$Q_o$ (nC)	$s_o$ ( $\times 10^{25} s^{-1}$ )	$E_a$ (eV)	$b$
55 °C	6.75	1.39	2.05	1.20
65 °C	6.26	1.47	2.05	1.37
75 °C	6.25	1.47	2.06	1.48
85 °C	3.10	1.12	2.05	1.35
95 °C	0.70	1.31	2.06	1.44

El factor de frecuencia puede ser considerado constante y elevado, puede ser debido al efecto de los movimientos cooperativos de las cadenas del polímero sobre el proceso de detrapamiento de carga. La profundidad de atrapamiento es prácticamente constante. Este resultado, conjuntamente con el del factor de frecuencia, indica que este pico es poco distribuido.

El orden cinético crece ligeramente con la temperatura de polarización, su valor está comprendido entre los 1,2 y 1,5. Estos resultados son satisfactorios pues el modelo acepta valores comprendidos en el intervalo [ $1 < b < 2$ ] y parecen indicar que a bajas  $T_p$  es más probable la recombinación y al aumentar la  $T_p$  aumenta la probabilidad de retrapamiento.

El pico de 105 °C está regido por la fusión del XLPE . Como la temperatura de su máximo coincide con la temperatura del máximo de fusión detectada mediante DSC, consideramos que este pico está asociado a carga libre que queda atrapada en el interior de los cristales.

El pico homopolar que aparece a 99 °C no se presenta en muestras vírgenes, y parece que su presencia está muy relacionada con el templado de la muestra. Por este motivo ha sido estudiado mediante polarización por WP a 40 °C en una muestra templada a 140 °C durante 3 días Los ajustes mediante el modelo de cinética de orden general son excelentes y los parámetros obtenidos para cada tensión de polarización están en la tabla 3.

**Tabla 3.** Parámetros del ajuste del pico homopolar con el modelo de cinética de orden general.

$V_p$ (kV)	$Q_o$ (nC)	$s_o$ ( $\times 10^{25} s^{-1}$ )	$E_a$ (eV)	$b$
8	0.47	1.39	1.99	1.15
16	3.67	1.39	1.99	1.20
24	7.48	1.39	1.99	1.12

Nótese que la energía de activación encontrada de 1,99 eV es constante y aceptable. El orden cinético presenta pequeñas variaciones. Este factor es el más difícil de determinar y es afectado, probablemente, por un mayor error, con lo que podemos suponer que es prácticamente constante entorno a 1.15. De acuerdo con el modelo de cinética de orden general, este resultado indica que el proceso cinético más probable es la recombinación.

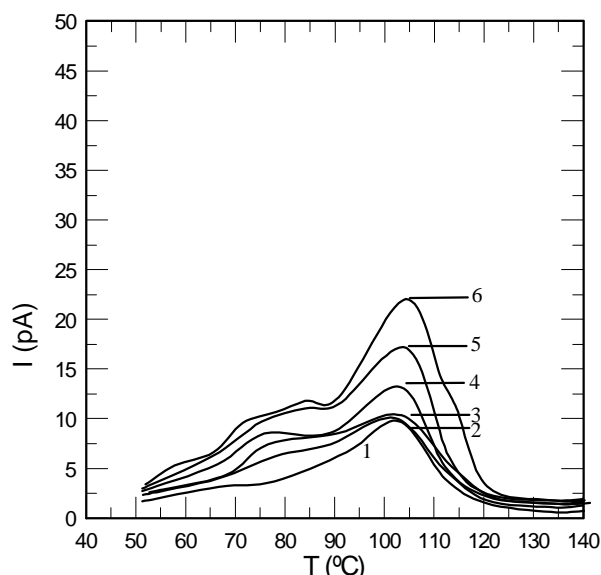
La hipótesis que parece más aceptable es que el pico homopolar está relacionado con la carga inyectada desde los electrodos y que queda atrapada en el volumen del material, a bajas temperaturas la carga queda atrapada probablemente en la superficie de los cristales, pudiendo liberarse de las trampas siguiendo una ley de carácter óhmico, especialmente si los campos no son demasiado altos.

### 5.3 Polarización mediante ventanas no isotérmicas (NIW).

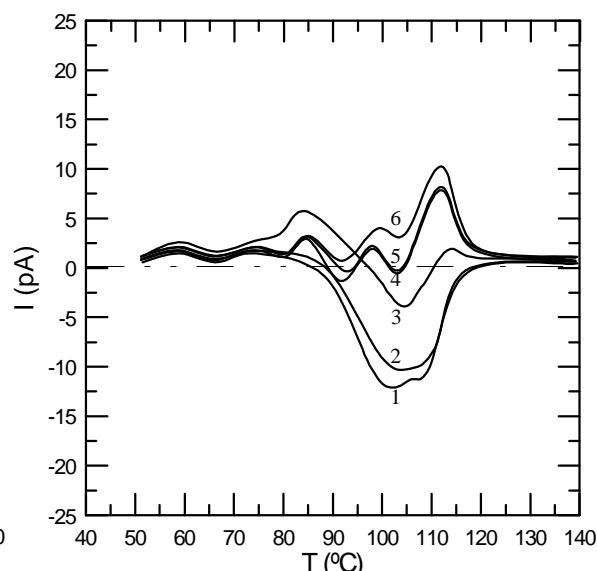
A la vista de que el intervalo de temperaturas usado en el análisis de XLPE está situado en su región de fusión se procede a utilizar tiempos de polarización cortos, de tal forma que influyan poco en la solidificación del material, incluso se ha ideado un nuevo método de polarización que hemos denominado NIW (no isothermal windows) que nos permite seguir el comportamiento del material a escala local durante su recristalización. Este método consiste en calentar el material hasta una temperatura  $T_o$  (140 °C), enfriar y aplicar el campo a una temperatura  $T_{po}$  propia del intervalo de enfriamiento. Por este motivo, el campo aplicado sólo actúa a lo largo de una ventana no isotérmica comprendida entre  $T_{po}$  y la temperatura en la que finaliza el enfriamiento.

En la Fig.27 se ha representado el resultado obtenido al aplicar la técnica NIW sobre muestras vírgenes a diferentes temperaturas iniciales de polarización. Aquí observamos que emergen diversos picos heteropolares.

En la Fig.28 se ha representado el resultado obtenido al aplicar la técnica NIW sobre muestras templadas durante 3 días, vemos como los tres primeros picos observados en la respuesta dada por las muestras vírgenes se mantienen, a continuación surge un pico



**Fig. 27** NIW en muestras vírgenes  
 $T_o=140$  °C;  $T_{po}$ (1: 60, 2: 70, 3: 80, 4: 90, 5: 100, 6: 110) °C.  $V_p=16$  kV

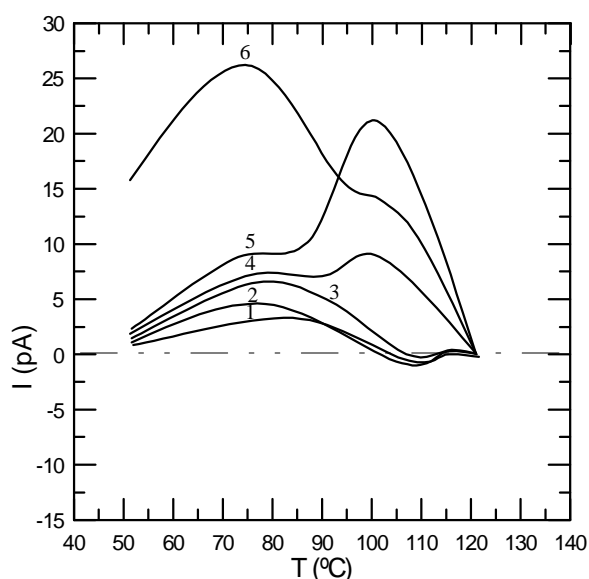


**Fig. 28** NIW en muestras templadas 3 días a 140 °C;  $T_o=140$  °C;  $T_{po}=50$  °C;  $T_{po}$ (1: 60, 2: 70, 3: 80, 4: 90, 5: 100, 6: 110) °C.  $V_p=16$  kV

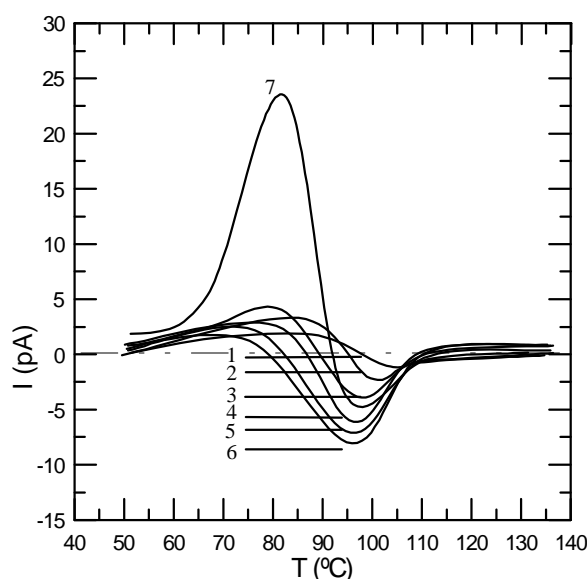
de carácter homopolar, que evoluciona hasta doblarse. A partir de  $T_{po}=80\text{ }^{\circ}\text{C}$  se puede apreciar que emerge un pico heteropolar a  $112\text{ }^{\circ}\text{C}$ , que evoluciona creciendo. La tendencia de este crecimiento parece ser que es la de absorber los efectos de las relajaciones homopolares, hasta volver a los picos obtenidos en muestras vírgenes.

### 5.4 Efectos del campo eléctrico en muestras templadas.

En la Fig.29 y 30 se ha representado el resultado obtenido al aplicar diferentes potenciales sobre muestras vírgenes y templadas durante 3 horas.



**Fig. 29** Efectos del campo eléctrico aplicado en muestra vírgenes 1: 2, 2: 4, 3: 8, 4: 12, 5: 16, 6: 20 (kV)



**Fig. 30** Efectos del campo eléctrico aplicado en muestra templadas 3 h a  $140\text{ }^{\circ}\text{C}$  1: 2, 2: 4, 3: 8, 4: 12, 5: 16, 6: 18, 7: 20 (kV)

En las muestras vírgenes para campos débiles sólo se aprecian dos picos, el pico situado alrededor de  $80\text{ }^{\circ}\text{C}$  (Fig. 29, heteropolar) y el de  $105\text{ }^{\circ}\text{C}$  (Fig 29, homopolar). La intensidad de este último crece hasta aplicar un potencial de  $4\text{ kV}$ , momento en que se invierte su comportamiento y evoluciona hasta convertirse en una respuesta heteropolar. Su intensidad heteropolar alcanza un valor máximo para  $16\text{ kV}$ , potencial a partir del cual la intensidad cae.

En las muestras templadas durante 3 horas (Fig. 30) los picos heteropolares son amplios y se distingue para todos los valores del campo un pico homopolar, que crece en intensidad con el campo y alcanza un valor máximo al aplicar  $18\text{ kV}$ .

La aparición y desaparición de homocarga con el templado a  $140\text{ }^{\circ}\text{C}$ , se puede atribuir a la carga que se difunde desde los electrodos al volumen del material. Este tipo de mecanismo que tiene carácter limitado, mientras actúa, puede interpretarse como una inyección, y finaliza con la homogeneización del material difundido. Un templado progresivo va aumentando los centros de atrapamiento. Por este motivo, en muestras

vírgenes la homocarga actúa en función del número de estados de atrapamiento iniciales que hay disponibles, éstos son pocos si se compara con los portadores iónicos creados por disociación en una muestra templada.

El hecho de que para un templado fijo de tres horas (Fig. 30) el pico homopolar crezca con el valor del potencial aplicado indica que la inyección es dependiente de la intensidad del campo eléctrico. El alcanzar la intensidad homopolar un valor máximo en las muestras templadas durante 3 h a 140 °C, puede explicarse suponiendo una saturación de las trampas creadas que corresponde con la uniformización del material difundido.

Mediante todos los resultados obtenidos en los templados y bajo la acción de diversos campos eléctricos, podemos concluir que a cualquier temperatura del espectro TSDC, la corriente neta se debe a la superposición de dos efectos: uno homopolar que se activa mejor a bajas temperaturas, situación en la que es importante la alta resistividad de volumen; y otro heteropolar que es más significativo a temperaturas más altas y está asociado con la movilidad de los portadores ionizados, propios de la disociación activada por el campo y su concentración que crece con la temperatura. Estos dos procesos se superponen, siendo predominante uno u otro en dependencia de las condiciones y parámetros que intervienen en las experiencias ( $V_p$ ,  $T_p$ ,  $t_p$ ,  $T_{po}$ , ...).

## **Resumen**

Como ya se ha descrito en los apartados previos, los estudios se centran en la comparación de electretes formados convencionalmente y los polarizados por ventanas. Elegida una relajación polar y una de carga libre, se observa que 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. Esta información complementaria a la obtenida por la estimulación térmica de electretes cargados convencionalmente nos permite claramente diferenciar si la relajación es de carácter polar o de carga libre.

Posteriormente, se han valorado las descargas TSC obtenidas por ventanas mediante diferentes modelos teóricos. Con relación a la relajación  $\alpha$  y concretamente en sus valores iniciales, las curvas obtenidas mediante el modelo de Bucci-Fieschi se aproximan hasta un 82%, mientras que en el modelo de Eyring-Nedetzka, se mejoran los resultados alcanzándose aproximaciones de hasta el 93%. Nuestro modelo oscila entorno al 95% con un grado de interacción dipolar  $\alpha = 3$ . Por otra parte, los resultados para el pico  $\rho$  se aproximan mejor a un modelo de orden cinético general.

Mediante la aplicación de la técnica de estimulación térmica por etapas (TSS), se consiguen muestras con diferentes grados de cristalinidad. El proceso se ha aplicado a muestras de PET y PEN de forma cíclica de manera que el grado de cristalinidad aumenta muy lentamente con la temperatura final que se alcanza en cada ciclo. Así se consigue un aumento progresivo de carga libre atrapada en las interfases, asociada al crecimiento cristalino. Posteriormente se observa que la carga cae hasta conseguir un valor estable. Este comportamiento, analizado utilizando espectros de difracción de rayos X, indica que el ordenamiento que conlleva esta caída limita el número de trampas efectivas.

Se analiza así mismo el comportamiento de la temperatura de los máximos del pico  $\rho$  con el aumento del grado de cristalinidad obtenido para diferentes temperaturas finales, consiguiéndose una correlación entre estos parámetros.

Hemos realizado también un estudio de los efectos que provoca el envejecimiento físico. El análisis de los espectros de corrientes de descarga TSDC en polímeros envejecidos y posteriormente cargados en corona, muestran la aparición de un nuevo pico de corriente homopolar ( $\alpha_a$ ), ligado directamente a la condición de envejecimiento. Su origen se asocia a la disminución de la movilidad de las cadenas que provoca el envejecimiento, dejando a algunos de los dipolos polarizados de forma incompleta o incluso sin polarizar. Por esta razón, al calentar la muestra durante el proceso de descarga, las cadenas restringidas recuperan su movilidad y aquellos dipolos son polarizados por la acción del campo eléctrico interno existente debido a la carga superficial atrapada. Su orientación provoca la presencia de una corriente que tiene el signo de la corriente de carga y que origina el citado pico.

La aplicación en muestras metalizadas por ambas caras de un campo eléctrico externo constante (TSPC), durante un calentamiento controlado, permite simular la acción del campo interno que origina el pico  $\alpha_a$ . La evolución de este pico es concordante con los resultados obtenidos por DSC y muestra la posibilidad de estudiar el envejecimiento físico utilizando la técnica TSPC.

Entre los últimos trabajos del PET es destacable el estudio de los diferentes picos dipolares obtenidos con la técnica de corrientes TSPC en muestras envejecidas y parcialmente cristalizadas. Así se observa la existencia de una doble transición vítrea asociada a las regiones amorfas interesferulítica e interlamelar, y se constata la existencia de un empaquetamiento de cadenas moleculares en ambas zonas. Estos resultados se pueden comparar con los obtenidos por DSC, observando que con el envejecimiento hay una evolución de la transición vítrea con un comportamiento análogo al detectado mediante TSPC.

En la actualidad se realizan estudios centrados principalmente en dos trabajos. El primero de ellos trata sobre el efecto de la cristalización fría, realizada de forma isotérmica sobre las relajaciones dipolares y de carga libre presentes en el PET. El segundo y más importante es el estudio experimental de la influencia de los parámetros de fabricación y del grado de envejecimiento de cables de media tensión con aislamiento XLPE en la capacidad de atrapar carga de espacio.

Los métodos utilizados en todos estos trabajos de investigación junto con los resultados obtenidos y las consecuencias que de ellos se derivan, constituyen una aportación positiva al conocimiento de los materiales en estudio y contribuyen a valorar sus propiedades eléctricas, pudiéndose orientar los resultados obtenidos a nuevos polímeros con indudable proyección tanto en el ámbito científico como en el tecnológico y empresarial.