

# Relajaciones dieléctricas de alta temperatura en poly( $\epsilon$ -caprolactona) Un análisis comparativo de las corrientes de polarización y de depolarización térmicamente estimuladas

*N. Suárez\*, M. Puma, M.C. Hernández y J. Walter*

*Departamento de Física, Universidad Simón Bolívar. Departamento de Ingeniería Electrónica, Universidad Simón Bolívar, Apartado 89000, Caracas 1080, Venezuela*

Recibido: 30-11-05 Aceptado: 10-04-06

## Resumen

En el presente trabajo se reportan y comparan los resultados obtenidos en muestras semicristalinas de poly( $\epsilon$ -caprolactona) utilizando técnicas de corrientes de polarización (TSPC) y de depolarización (TSDC) térmicamente estimuladas. Se muestra que ambas técnicas proporcionan la misma información, siempre y cuando en los experimentos de TSDC la temperatura de polarización se escoja por arriba del rango de temperatura donde aparece el pico más prominente del espectro denominado pico  $\rho$ . En este trabajo se reporta la observación de una corriente reversa en la cola de alta temperatura del pico de relajación originado por la transición vítrea (pico  $\alpha$ ). La presencia de esta corriente en los experimentos de TSPC es confirmada por un simple modelo fenomenológico tomando en cuenta la dependencia de la polarización de equilibrio con el inverso de la temperatura. Esta corriente reversa en los experimentos de TSDC evidencia la existencia de un campo interno aplicado durante el ciclo de calentamiento. En dos experimentos consecutivos de TSPC (TSPC2), se observaron dos zonas de corrientes reversa, indicando el carácter dipolar de la relajación  $\alpha$ , así como la existencia de una contribución dipolar al pico  $\rho$ .

**Palabras clave:** Polarización; poly ( $\epsilon$ -caprolactona); relajación dieléctricas.

## High temperature dielectric relaxation in poly( $\epsilon$ -caprolactone). A comparative analysis of thermally stimulated polarization and depolarization

### Abstract

In this work we report and compare the experimental results obtained for semicrystalline Poly( $\epsilon$ -caprolactone) (PCL) using thermally stimulated depolarization current (TSDC) and thermally stimulated polarization current (TSPC) techniques. It is shown that concerning the glass transition relaxation, both techniques give the same information, provided that for the TSDC case the polarization temperature is above the temperature range where the most prominent

\* Trabajo presentado en el V Congreso de la Sociedad Venezolana de Física la Universidad del Zulia. Nucleo Punto Fijo - Edo. Falcón, Venezuela, Noviembre 2005.

\* Autor para la correspondencia. E-mail: nsuarez@usb.ve

relaxation peak, labeled  $\rho$  peak. A current reversal observed in the high-temperature tail of the glass transition relaxation peak ( $\alpha$  peak) it is reported in this work. The presence of this current in the TSPC experiments is confirmed. The presence of this current reversal in TSPC peaks is predicted by a simple phenomenological model taking into account the  $T^{-1}$  dependence of the equilibrium polarization. The current reversal observed in the TSDC experiments when the sample is polarized at high temperatures is an evidence of the existence of an internal field applied during the heating cycle. Two consecutive TSPC experiments (TSPC2) show two current reversal zones, this observation corroborates the dipolar character of the  $\alpha$  relaxation, as well as the existence of the dipolar mechanism contributing to the  $\rho$  peak.

**Key words:** Dielectric relaxation; polarization; poly ( $\epsilon$ -caprolactone).

## Introducción

Las corrientes termoestimuladas producidas por la aplicación de un campo eléctrico dc a un material dieléctrico pueden originarse debido a la transición del material del estado neutro al polarizado, o del estado polarizado al de equilibrio. Las técnicas relacionadas con el estudio de estas corrientes de polarización y de depolarización se les conoce como corrientes de polarización estimuladas térmicamente, TSPC, y corrientes de depolarización estimuladas térmicamente (1-2), TSDC, respectivamente. Para el estudio de relajaciones dipolares las formulaciones teóricas de ambos métodos se restringen usualmente a los casos donde la dependencia de la polarización de equilibrio sigue la función de Langevin (3). Bajo esta condición, las teorías clásicas de TSPC y TSDC predicen picos de corriente cuyas principales diferencias son: a) el signo opuesto de las corrientes de polarización y de depolarización, b) la corriente reversa en el lado de alta temperatura de los picos dipolares de TSPC, debida a la dependencia de la polarización de equilibrio con el inverso de la temperatura, y c) Los picos dipolares de TSPC aparecen superimpuestos con la corriente normal de conducción.

Poli( $\epsilon$ -caprolactona), PCL, es un poliéster alifático semicristalino con unidades repetitivas constituidas por un ester y cuatro unidades de metileno. Los dipolos de ester tienen un momento dipolar con componentes perpendicular y paralela a la cadena. La componente perpendicular produce la respuesta dieléctrica de los modos locales ( $\beta$  y  $\gamma$ ) y segmentales ( $\alpha$ ), mientras que la componente paralela contribuye a las relajacio-

nes dieléctricas asociadas con los llamados modos normales. Estos modos han sido reportados por espectroscopía dieléctrica en soluciones diluidas y semidiluidas de PCL (4), pero no se ha reportado evidencia de su existencia en los espectros dieléctricos obtenidos por las técnicas de TSPC y TSDC.

En este trabajo se compararán los resultados obtenidos en poli( $\epsilon$ -caprolactona) utilizando las técnicas de TSPC y TSDC, con el fin de obtener información respecto al origen de las relajaciones dieléctricas de alta temperatura. Se presenta también un modelo fenomenológico muy sencillo para caracterizar el pico de corriente de polarización correspondiente a la transición vítrea del material.

## Materiales y Métodos

La poli( $\epsilon$ -caprolactona) estudiada es un poliéster semicristalino alifático suministrado por Sigma Aldrich. Su peso molecular es de 130.000 g/mol y las películas fueron moldeadas mediante una prensa a partir de pellets. La muestra estudiada, en forma de disco de 1 mm de espesor y 19 mm de diámetro, fue polarizada en los experimentos de TSDC con un campo eléctrico de  $5 \times 10^5$  V/m. Las temperaturas de polarización escogidas fueron de 300 K y 220 K, dependiendo de si se quería observar todo el espectro de alta temperatura o si se quería aislar la relajación debida a la transición vítrea. Después de polarizar la muestra durante 3 min, se enfrió con el campo aplicado a una velocidad de  $1 \text{ Ks}^{-1}$  hasta una temperatura donde el tiempo de relajación es muy alto. Luego se removió el campo y se empezó a regis-

trar la corriente de depolarización originada por el calentamiento a una velocidad de 0,1 Ks<sup>-1</sup>. El procedimiento en los experimentos de TSPC fue similar, sólo que el campo eléctrico se aplicó a temperaturas muy bajas donde el tiempo de relajación es alto. Simultáneamente con la aplicación del campo, se empezó a calentar la muestra a la velocidad de 0,1 Ks<sup>-1</sup> y a registrar la corriente de polarización. Concluido el primer experimento de TSPC, a la temperatura de 300 K, y sin remover el campo aplicado, la muestra se enfrió a la temperatura de nitrógeno líquido donde el segundo experimento consecutivo de TSPC empezó (TSPC2). En este experimento de TSPC2, se mantuvo el campo eléctrico aplicado mientras la muestra se calentaba de nuevo a 0,1 Ks<sup>-1</sup> y se registraba la corriente emitida.

Para caracterizar el pico  $\alpha$  en un experimento de TSPC se usa un modelo fenomenológico (5) que simplifica la descripción de esta relajación. En el modelo se usa la aproximación de orden cero de William-Landel-Ferry, WLF, de la dependencia en temperatura de  $\tau(T)$ , para el caso donde la temperatura está próxima a la temperatura de la transición vítrea,  $T_g$ , y se asume la variación de  $1/T$  de la polarización de equilibrio para  $T \gg T_g$ . Con este modelo, invirtiendo los estados iniciales y finales de la polarización, la polarización originada por un experimento de TSPC puede escribirse como (6):

$$P_{TSPC}(T) = P_o w'(T) \frac{f(T)}{f(T)+1} \quad [1]$$

donde  $w'(T)$  modula el valor de la polarización de equilibrio y a alta temperatura tiene una dependencia de  $1/T$ , y

$$f(T)\zeta = \exp \left[ \frac{2p_o E (\alpha(T - T_g) - 1)}{kT} \right] \quad [2]$$

proviene de revertir los estados iniciales y finales de la polarización de TSDC originada por la relajación  $\alpha$  (5).

Con estas consideraciones la corriente de polarización del pico  $\alpha$ , para el caso de TSPC, se escribe como (6):

$$I_{TSPC}(T) = I_o w(T) \frac{e^{\beta(T-T_g)}}{e^{\eta(T-T_g)/\tau} + 1} + \gamma \frac{f(T)}{f(T)+1} w(T) \frac{1}{T^2} \quad [3]$$

siendo  $w(T)$  una función que cambia su valor de 0 a 1 en las inmediaciones de  $T_g$ .

Esta expresión de la corriente en un experimento de TSPC, describe la parte negativa de la curva debida al comportamiento de la polarización de equilibrio. Tiene sólo un parámetro adicional con relación a la corriente de TSDC (5),  $\gamma$ , que es proporcional a la corriente de depolarización. Para ajustar la data experimental a la ecuación (3) realizamos un procedimiento estándar de ajuste no lineal.

### Resultados Experimentales

La Figura 1 muestra los espectros de depolarización (TSDC) de PCL polarizado a 296 K y de polarización (TSPC). En ellos se pueden apreciar dos picos de relajación,  $\alpha$  y  $\rho$ . De acuerdo a estudios previos el pico  $\alpha$  ha sido asociado a los movimientos cooperativos segmentales de importantes segmentos de la cadena (7-8), mientras que el pico  $\rho$  ha sido atribuido a la acumulación de cargas superficiales, o a

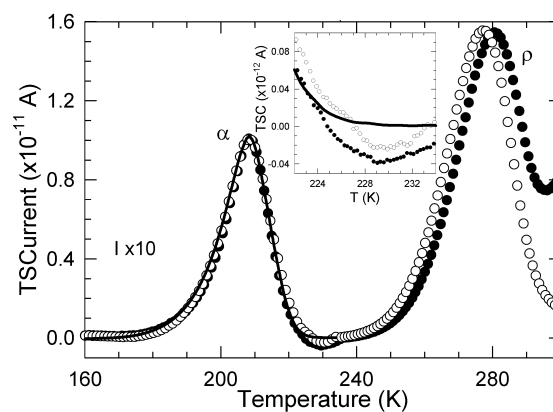


Figura 1 Espectros de TSDC y TSPC de PCL: (●) TSPC; (—)TSDC  $T_p=220$  K; (○) TSDC  $T_p=296$  K. El gráfico insertado muestra el detalle de la pequeña región de corriente reversa. La densidad de corriente fue normalizada a un campo eléctrico

la relajación de tipo MWS de cargas atrapadas en las interfaces cristal-material amorfo (7-8). En la grafica también se presenta el espectro de TSDC de la muestra polarizada a 220 K, que exhibe solo el pico  $\alpha$ . El gráfico insertado en la Figura 1 muestra el detalle de la corriente perteneciente a la cola de alta temperatura del pico  $\alpha$  de los tres espectros. En este gráfico se observa, para el espectro de TSPC, la corriente reversa descrita por la ecuación [3] y, contrariamente a lo esperado, también aparece esta corriente reversa en el espectro de TSDC polarizado a 296 K. De este resultado debemos concluir que, en el experimento de TSDC polarizado a alta temperatura, en lugar de monitorear la depolarización de la muestra estamos midiendo su polarización debido a la existencia de un campo interno opuesto al campo externo inicialmente aplicado. La dirección de esta corriente de polarización inducida por el campo interno opuesto al externo es la misma que la corriente de depolarización esperada en un experimento de TSDC. Con el fin de chequear la influencia de una posible inyección de cargas en la corriente reversa detectada se realizaron los mismos experimentos de TSPC y TSDC ( $T_p=296$  K) con la muestra colocada entre dos discos de zafiro. Los resultados concernientes a la corriente reversa fueron exactamente los mismos, es decir, se pudo descartar el efecto de la inyección de cargas en la corriente reversa. Se observó solamente este efecto en la cola de alta temperatura del pico  $\rho$ , que en este caso no presenta la subida de corriente.

En la Figura 2 se presenta el pico de  $\alpha$  obtenido de un experimento de TSPC donde se bloquearon los electrodos con los discos de zafiro. En la misma figura también se presenta el pico obtenido al ajustar la data experimental con la ecuación [3], así como la polarización calculada con la ecuación [1]. Los dos picos se separan a alta temperatura debido a la presencia en el espectro del pico  $\rho$ . Los parámetros de ajuste obtenidos para  $I_0$ (a.u.),  $\beta$ (K<sup>-1</sup>),  $\eta$  y  $T_g$ (K) son respectivamente, 0.328, 0.127, 71.49 y 210.35.

Como la polarización de equilibrio es proporcional al campo efectivo de polarización, la máxima amplitud de la corriente reversa debe de

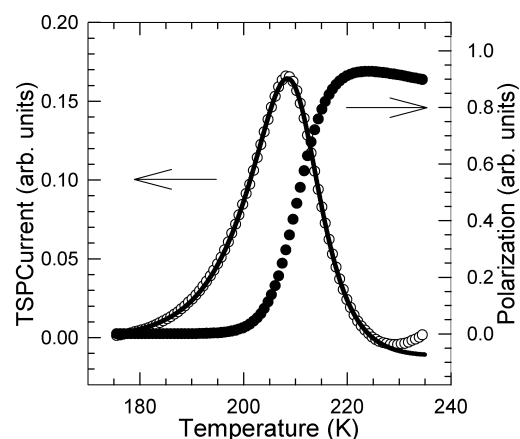


Figura 2. Picos  $\alpha$  de PCL, experimental de TSPC y ajustado, junto con la polarización calculada a partir de los valores obtenidos en el ajuste: (○) pico experimental; (—) pico ajustado; (●) polarización. El experimento de TSPC fue realizado con electrodos de bloqueo. La escala de polarización es la del lado derecho.

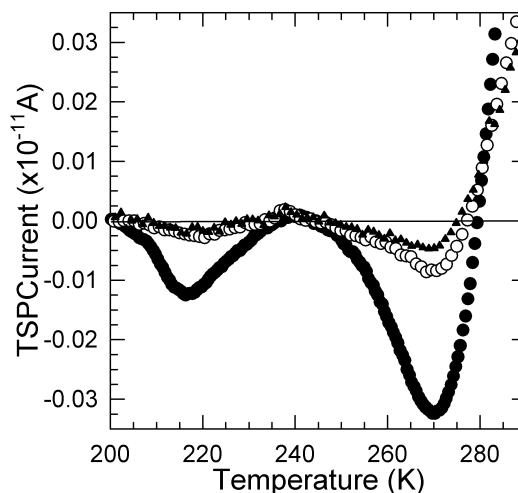


Figura 3. Espectros de TSPC2 de PCL con electrodos de bloqueo: (▲)  $V_p=250$  V; (○)  $V_p=300$  V; (●)  $V_p=460$  V. La densidad de corriente fue normalizada a un campo eléctrico de 1MV/m.

aumentar proporcionalmente con el campo aplicado (2). Con el fin de chequear esta dependencia y poder aislar la corriente debida a la dependencia en temperatura de la polarización de equilibrio, se realizaron experimentos de TSPC2 variando el campo aplicado. Los resultados presentados en la Figura 3, además de ilustrar la dependencia esperada con el campo, muestran dos zonas de corriente reversa. La primera coincide con la ubicación del lado de alta temperatura del pico  $\alpha$ , y la segunda posicionada en una región dentro del pico  $\rho$ . Esta segunda corriente reversa es una prueba experimental de que existe un mecanismo dipolar que contribuye al pico  $\rho$  de la PCL. La dependencia en temperatura de la polarización de equilibrio originada por estos dipolos debe originar la segunda corriente reversa observada. Estudios previos han atribuido el origen del pico  $\rho$  en PCL a la acumulación de carga espacial en las fronteras de la fase cristalina (7) o a migración de iones a la superficie de la muestra (8). En este trabajo se muestra evidencia experimental de la existencia de un mecanismo dipolar que contribuye al pico  $\rho$ . Con el fin de dilucidar el origen de esta contribución dipolar se hace necesario un estudio experimental más detallado del pico  $\rho$ , en muestras de PCL de diferente peso molecular, así como el modelado del pico como superposición de un proceso dipolar con la acumulación de cargas en la superficie y/o fronteras de cristales.

### Conclusiones

Mediante experimentos de TSPC y TSDC hemos reportado en PCL la existencia de una corriente reversa en la cola de alta temperatura del pico  $\alpha$ . Con un sencillo modelo fenomenológico, que incluye la dependencia en temperatura de la polarización, se modeló satisfactoriamente este pico. La corriente reversa observada en los es-

pectros de TSDC polarizados a alta temperatura, demuestra la existencia de un campo interno opuesto al aplicado que transforma un supuesto experimento de depolarización (TSDC) en otro de polarización (TSPC) térmicamente estimulada. En los experimentos de TSD2 se evidenció el carácter dipolar de la relajación  $\alpha$ , así como la existencia de una contribución dipolar al pico  $\rho$ .

### Agradecimiento

Los autores M.C. Hernández y N. Suárez agradecen el financiamiento del FONACIT a través del Proyecto de Apoyo a Grupos G-2005000449.

### Referencias Bibliográficas

1. PUMA M., BELLO A., SUÁREZ N., LAREDO E. *Phys Rev B* 32(8): 5424-5428, 1985.
2. KYRITSIS A., PISSIS P., GÓMEZ RIBELLES J.L., MONLEÓN PRADAS M. *J Polym Sci Part B Polym Phys* 32: 1001-1008, 1994.
3. KEEVER W. S. MC., LILLEY E. *J Phys C* 14: 3547-3555, 1981.
4. BAHATTIN M.B.; WALTER H.S. *Macromolecules* 27: 7429-7432, 1994.
5. PUMA M. *Polym Adv Technol* 8: 39-43, 1997.
6. SUÁREZ N., PUMA M., HERNÁNDEZ M.C. WALTER J. *J of Applied Phys* 99: 1135241-1135245, 2006.
7. VANDESRSCHUEREN J., LADANG M., HEUSCHEN J.M. *Macromolecules* 13: 973-977, 1980.
8. HERNÁNDEZ M.C., LAREDO E., GRIMAU M., BELLO A. *Polymer* 41(19): 7223-7230, 2000.