

---

**UNIVERSITAT POLITÈCNICA DE VALÈNCIA**

Departamento de Ingeniería Eléctrica



**TESIS DOCTORAL**

---

**OPTIMIZACIÓN DE LA ACTIVACIÓN  
ELÉCTRICA Y DE LA RESPUESTA  
PIEZOELÉCTRICA DE POLÍMEROS  
ESPUMADOS Y MODELIZACIÓN DE LOS  
PROCESOS ELECTROSTÁTICOS INTERNOS**

---

*Presentada por:* D. Gustavo Ortega Braña

*Dirigida por:* Dr. D. Pedro Llovera Segovia

Valencia, Enero de 2016

---

---

---

TESIS DOCTORAL

---

**OPTIMIZACIÓN DE LA ACTIVACIÓN  
ELÉCTRICA Y DE LA RESPUESTA  
PIEZOELÉCTRICA DE POLÍMEROS  
ESPUMADOS Y MODELIZACIÓN DE LOS  
PROCESOS ELECTROSTÁTICOS INTERNOS**

---

Que para la obtención  
Del grado de

Doctor Ingeniero Industrial

Presenta

**D. Gustavo Ortega Braña**

en el  
Departamento de Ingeniería Eléctrica  
de la Universitat Politècnica de València

*Dirigida por*  
**Dr. D. Pedro Llovera Segovia**

Valencia, Enero de 2016

---

---



**IMPIVA**



UNIÓN EUROPEA  
FONDO SOCIAL EUROPEO  
*El Fondo Social Europeo invierte en tu futuro*

---

---

---

## Agradecimientos

*El sueño del doctorado comenzó en San Rafael a 1200km de Buenos Aires tiempo antes de terminar la carrera de ingeniería. Sentía la necesidad de ir más allá con mis estudios, encontré un programa que se adaptaba a mis intereses y me puse en contacto con la Universidad Politécnica de Valencia. Para poder acceder al viaje y financiación de parte de los estudios solicité la beca Reina Sofía para estudios de postgrado, desde entonces, un agosto de 2006 en el que me comunicaron el otorgamiento de esa beca, todo cambió y comenzó este largo viaje de innumerables cambios.*

*Mis más sentidos agradecimientos el Dr. Pedro Llovera, quien luego de haber terminado de cursar las primeras materias del programa de doctorado me da la posibilidad de trabajar en el departamento de materiales del Instituto Tecnológico de la Energía el cual coordina y poder seguir con mis estudios de doctorado. Gracias por sus contribuciones y sin su apoyo sobre todo su confianza nada de esto hubiera sido posible y al Dr. Vicente Fuster director técnico del ITE.*

*Muchas gracias al Dr. Armando Rodrigo Mor, por el apoyo brindado, su experiencia y todos los conocimientos de programación transmitidos, al doctorando Francisco Magranner Bella por haber compartido varios proyectos conjuntos, a la Dra. Mayte Gil por el apoyo brindado en el laboratorio de Química Aplicada de ITE para la fabricación de muestras para los prototipos, y a los técnicos del Laboratorio de Alta Tensión del ITE, al Dr Abel García Bernabé del departamento de Termodinámica aplicada de UPV por su asesoramiento en espectroscopia dieléctrica y TSDC, al técnico de laboratorio Ángel Medina por todos los ensayos y montajes realizados. Al investigador Marcos Domínguez Lagunilla por el soporte brindado.*

*Esto ha significado un cambio en mi vida y como persona en el que no me arrepiento para nada por el tiempo invertido y ha sido muy gratificante.*

---

*Especiales agradecimientos a mi Esposa que nunca dejó de creer en mí y sin ella no hubiera sido posible, a mi madre y compañeros de trabajo por toda la paciencia incondicional durante este proceso.*

---

## Resumen.

Un dispositivo piezoeléctrico tiene la capacidad de convertir energía eléctrica en energía mecánica o viceversa, aprovechando su efecto directo e inverso. En la actualidad la piezoelectricidad encuentra aplicaciones en dispositivos de uso cotidiano hasta tecnología espacial y recientemente, con el auge de los nanomateriales y el desarrollo de dispositivos MEMS (Sistemas-Micro-Electro-Mecánicos) se abre un campo de desarrollo infinito para los materiales piezoeléctricos.

Esta característica especial los hace atractivos para: automatización industrial, diagnósticos médicos, sector automotriz, y sensores o actuadores de diferentes procesos siendo la principal aplicación en la actualidad de los polímeros piezoeléctricos. Como actuadores la aplicación que está teniendo relevancia es la de altavoces para sistemas activos de cancelación de ruido ya que su comportamiento en altas frecuencias es superior a los sistemas tradicionales electromecánicos y la versatilidad le otorgan sus propiedades mecánicas como la posibilidad de adoptar diferentes formas. Como sensores, los polímeros piezoeléctricos se utilizan en sistemas de medida de vibraciones desde la detección de ondas de presión, producidas por descargas parciales en cables de alta tensión hasta monitorización de mercancía en envoltorios de embalajes.

Los materiales piezoeléctricos tradicionales cerámicos que abarcan gran parte de las aplicaciones, se fabrican mediante procesos complejos de producción con infraestructuras y costes elevados. Por ello, cobra interés el uso de materiales más económicos y fácilmente procesables. Esa es la razón por la cual en esta tesis se optó por un material comercial formado por un polímero base con alta resistividad y baja polaridad, en forma de lámina delgada y con las propiedades mecánicas de un film plástico.

---

La presente tesis tiene por objeto el proceso de optimización de materiales piezoeléctricos basados en polímeros espumados. En particular, se investiga su transformación en un material piezoeléctrico, su caracterización y la mejora del proceso, presentándose medidas experimentales y diferentes comparativas de respuesta del material para futuras aplicaciones. Se trabajó con un polímero espumado comercial de bajo coste y con propiedades mecánicas que no se pueden encontrar en otros materiales piezoeléctricos como flexibilidad, capacidad de adquirir diversas formas y su elevada resistividad. Este material base se produce en grandes cantidades y se utiliza en aplicaciones para atenuación de vibraciones y como aislante térmico. Pertenece a la familia de las espumas de poliolefinas.

La tesis aborda una primera parte experimental donde se revisan todos los montajes realizados para medidas y se presentan las caracterizaciones del material sin tratar y una segunda parte de optimización tanto de los sistemas de activación y de medida como de las propiedades de los materiales obtenidos. En la parte experimental se presentan las características de los materiales tratados y las diferentes técnicas utilizadas para su caracterización, luego se describe el montaje experimental inicial con que se comenzó la investigación y se explica la transformación del polímero en un material piezoeléctrico por diversos métodos de carga por descargas corona, fases de conformado de electrodos y medidas. También se presenta cada montaje experimental con su correspondiente medida en diferentes muestras, para estudiar su comportamiento. Se incorpora la medida por medio de interferometría láser realizada por dos equipos diferentes con la colaboración de la Universidad de Delft de Holanda.

Como consecuencia de todos los desarrollos de esta tesis se proponen mejores sistemas de caracterización y formas de mejorar la constante piezoeléctrica de materiales piezoeléctricos a base de polímeros espumados. De todos los materiales utilizados se presenta la transformación estructural para lograr materiales

---

piezoeléctricos que puedan competir con los actuales que existen en el mercado. Esa transformación en la actualidad se podría realizar por las empresas productoras de estos materiales y su implementación sería viable sin costos excesivos como también el sistema para cargar el material. Como el material piezoeléctrico puede trabajar como sensor o como actuador, el objetivo fue el de una mejor comprensión de la interacción eléctrica-mecánica de este material y llevar al límite sus capacidades para poder identificar las posibles aplicaciones. Por ello, también se realizó un modelo teórico del material a partir de dos modelos distintos que concuerdan y permiten, si no obtener directamente algunas magnitudes internas del material, al menos corroborar la coherencia de los datos obtenidos.



---

## Resum.

Un dispositiu piezoelèctric té la capacitat de convertir energia elèctrica en energia de vibració o viceversa s'aprofita l'efecte directe o invers. En l'actualitat la piezoelectricitat es troba immersa en dispositius d'ús quotidià fins a tecnologia espacial, amb l'auge dels nano-materials i el desenrotllament de dispositius MEMS (Sistemes-Micro- electromecànics) s'obri un camp d'aplicació infinit per als materials piezoelèctrics.

Esta característica especial ho fa atractiu per a: automatització industrial, diagnòstics metges, sector automotriu com a sensors o actuadors de diferents processos sent la principal aplicació en l'actualitat dels polímers piezoelèctrics. Com a actuadors l'aplicació que està tenint rellevància és la d'altaveus per a sistemes actius de cancel·lació de soroll ja que el seu comportament en altes freqüències és superior als sistemes tradicions electromecànics i per la versatilitat que els donen les seues propietats mecàniques i la possibilitat d'adaptar diferents formes. Com a sensors, els polímers piezoelèctrics s'utilitzen en sistemes de mesura de vibracions des de la detecció d'ones de pressió produïdes per descàrregues parcials en cables d'alta tensió fins a monitorització de mercaderia en embolcalls d'embalatges.

Els materials tradicionals ceràmics tenen processos complicats de producció amb infraestructures i costos elevats limitant el seu ús. A causa d'això es va optar per un material comercial format d'un polímer base molt resistivo amb baixa polaritat, en forma de làmina prima i amb les propietats mecàniques d'un film plàstic. En piezoelectricitat són importants els sistemes de mesura ja que es poden obtindre diferències substancials d'acord al mètode utilitzat i per això també s'ha aprofundit en esta tesi.

---

La present tesi es basa en el procés d'optimització de materials piezoelèctrics basant-se en polímers espumats. La seua producció en un material piezoelèctric, caracterització i millora del procés presentant-se mesures experimentals i diferents comparatives de resposta del material per a futures aplicacions. Es va treballar amb un polímer espumat comercial que no ha sigut utilitzat d'acord amb publicacions científiques. Este polímer és de molt baix cost i amb propietats mecàniques que no es poden trobar en altres materials piezoelèctrics com a flexibilitat, capacitat d'adquirir diverses formes i la seua elevada constant piezoelèctrica. Este material base es produïx en grans quantitats i se l'empra en aplicacions per a atenuació de vibracions i com a aïllant tèrmic el qual pertany a la família de les bromera de poliolefinas.

La tesi aborda una primera part experimental on es revisen tots els muntatges per a mesures realitzats i es presenten les caracteritzacions del material sense tractar i una segona part d'optimització tant dels sistemes d'activació i de mesura com de les propietats dels materials obtinguts. En la part experimental es presenten les característiques dels materials utilitzats i les diferents tècniques utilitzades per a la seua caracterització, després el muntatge experimental inicial amb que es va començar la investigació i s'explica la transformació del polímer en un material piezoelèctric per diversos mètodes de càrrega per descàrregues corones, fases de conformat d'elèctrodes i mesures. També es presenta cada muntatge experimental amb la seua corresponent mesura en diferents mostres, per a estudiar el seu comportament. S'incorpora la mesura per mitjà d'interferometria làser realitzada per dos equips diferents i la col·laboració de la Universitat de Delft d'Holanda en diferents mesures.

Com a conseqüència de tots els desenrotllaments d'esta tesi es proposen millors sistemes de caracterització i formes de millorar la constant piezoelèctrica de materials piezoelèctrics basant-se en polímers espumats. De tots els materials utilitzats es presenta la transformació estructural per a aconseguir materials

---

piezoelèctrics que puguen competir amb els actuals que existixen en el mercat. Eixa transformació en l'actualitat es realitza per les empreses productores d'estos materials i la seua implementació seria viable sense costos excessius com també el sistema per a carregar el material. Com el material piezoelèctric pot treballar com a sensor o com a actuator, l'objectiu va ser el de comprendre millor la interacció elèctrica-mecànica d'este material i portar al límit les seues capacitats per a poder ubicar les possibles aplicacions adequades. Per això, també es va realitzar un model teòric del material a partir de dos models distints que concorden i permeten, si no obtindre directament algunes magnituds internes del material, almenys corroborar la coherència de les dades obtinguts.



---

## Summary.

A piezoelectric device has the capability of converting electrical energy into vibrational energy and vice versa it can be used in a direct and inverse effect. At present piezoelectricity is found in many applications from daily use devices to spatial technology, and recently, thanks to nano-materials and the development of MEMS devices (Micro-Electro-Mechanical-Systems) a wide field of applications for piezoelectric materials opens.

This special characteristic makes it attractive for: industrial automation, medical diagnosis and automotive area in many processes like sensors and actuators. That is the principal application nowadays for piezoelectric polymers. Like actuator application piezoelectric are growing in importance for loud speakers cancelling noise systems. They have a better behaviour in high frequencies compared to electromechanical traditional systems and their versatility gives the mechanical properties and shape ability in different kinds of forms. As sensors, piezoelectric polymers are used for the detection of partial discharges in high voltage cables, by measuring the pressure waves of partial discharges. They are also used as in monitoring packaging wrappers.

The traditional piezoelectric ceramics materials are produced by means of complicate expensive production processes and infrastructures, which limit their use. Due to that, the use of economic and easily manufacture materials are attracting attention. For this PhD, we chose a thin film commercial material made of base polymer with a high resistivity and low polarity.

This thesis is based on the optimization process of piezoelectric materials from foam polymers. Specifically, it's investigated its transformation into a piezoelectric material, its characterization and process improvement measures. Different

---

comparative response of the material are presented aimed to future applications. It worked with a commercial foam polymer without reference from its use. This polymer has low cost and excellent mechanical properties, like flexibility, shape ability and high resistivity. The material is produced in large sizes and it is used in vibrational attenuation applications. The most usual application is like thermal insulation.

The thesis begins with an experimental part where there is a review of the measurement setup. Non treated material is characterized and then improvements of the activation and measurements systems are presented. In the experimental part the characteristics of the materials used and the different techniques used for characterization are described. The transformation of the polymer into a piezoelectric material by different methods of corona discharge, different electrode fabrication and measurements are explained. Also-each experimental assembly with their measurements is shown on many samples to study its behaviour. Laser interferometry measurements performed by two different teams are shown. These measurements were made in our laboratories and at the Delft University (The Netherlands).

As a consequence of all these developments on this thesis we propose better characterization systems and some ways to improve the piezoelectric constant response of piezoelectric materials made from foam polymers. The structural modification of the materials to make piezoelectric samples with excellent characteristics is described. This transformation at present can be made by production companies and their implementation is possible without expensive costs. The main objective was the major understanding of the mechanical-electrical interaction of the material and to reach the limits of their capabilities for future appropriate applications. Modelling of internal process has been carried out with two different models that agree with each other. Although direct measurement of some

---

magnitudes was not possible, at least, both models have shown the coherency of measurement data.

---

## Acrónimos.

ITE Instituto Tecnológico de la Energía, Instituto de Tecnología Eléctrica

DSC del inglés Differential scanning calorimetry

TSDC del inglés Thermally stimulated discharge current

SEM del inglés Scanning Electron Microscope

EAP del inglés Electro Active Polymer

MEMS del inglés Microelectromechanical Systems

pC Picocoulombio

pA Picoamperio

mV Milivoltio

kV Kilovoltio

nF Nanofaradio

nm Nanometro

pF Picofaradio

$\mu$ F Microfaradio

H Henrio

$\epsilon_0$  Permitividad dieléctrica del vacío

$\vec{E}$  Vector campo eléctrico

---

$\vec{P}$	Vector polarización
$\vec{D}$	Vector desplazamiento eléctrico
<i>[ep]</i>	Indica en las figuras y tablas que se trata de una elaboración propia
$\sigma$	Carga eléctrica superficial
$d_{33}$	Constante piezoeléctrica directa de carga en dirección perpendicular al espesor del material.
$g_{33}$	Constante piezoeléctrica inversa de voltaje en dirección perpendicular al espesor del material.
N	Fuerza sobre una masa Newton
PP	Polímero de Polipropileno.
PE	Polímero de Polietileno.



---

## Índice.

Agradecimientos .....	7
Resumen. ....	9
Resum.....	13
Summary. ....	17
Acrónimos. ....	20
Índice.....	23
Índice de Figuras. ....	29
Índice de tablas. ....	37
1. Introducción. ....	39
1.1. Breve introducción histórica.....	39
1.2. Antecedentes y motivación. ....	43
1.3. Objetivos y esquema de la tesis. ....	43
2. Estado del Arte. ....	47
2.1. Antecedentes: Piezoelectricidad en materiales. ....	47
2.1.1. Breve descripción de la Piezoelectricidad. ....	47
2.1.2. Piezoelectricidad en polímeros. ....	52
2.1.3. Polímeros Espumados. ....	59
2.2. Principio Físico de la Piezoelectricidad en Polímeros Espumados. ....	62
2.2.1. Principio General. ....	62
2.2.2. Primeros Polímeros Piezoeléctricos. ....	64
2.2.3. Otro Tipo de Fabricación. ....	65

---

2.3.	Modelos Teóricos de Piezoelectricidad en Polímeros Espumados.....	67
2.3.1.	Modelos Teóricos Eléctrico y Termodinámico.....	67
2.3.2.	Factor de Acoplamiento. ....	78
2.3.3.	Ley de Paschen's.....	79
2.3.4.	Descargas Coronas.....	82
2.3.5.	Descargas Corona - Trío.....	84
2.4.	Sistemas de Medida de Respuesta Piezoeléctrica.....	85
2.4.1.	Medida Cuasi-Estática. ....	85
2.4.2.	Medida Dinámica.....	86
2.4.3.	Medida por Medio de Interferómetro Láser. ....	87
2.4.4.	Caracterización Despolarización Térmica.....	88
2.4.5.	Sistemas Comerciales de Medida de Constante Piezoeléctrica. ....	94
2.5.	Aplicaciones.....	96
3.	Características de los Materiales Seleccionados para el Estudio. ....	101
3.1.	Resumen de Requisitos Generales de los Polímeros Espumados Piezoeléctricos Empleados en la Tesis.....	101
3.2.	Materiales Seleccionados. ....	102
3.3.	Microscopía SEM. ....	104
3.4.	Medida de Resistividad Transversal y Superficial.....	106
3.5.	Medida del Módulo de Young. ....	109
3.6.	Caracterización por DSC. ....	112
3.7.	Espectroscopia Dieléctrica – Medida de Permitividad. ....	117
3.8.	Conclusiones. ....	121

---

4.	Montaje Experimental Inicial.....	123
4.1.	Descripción del Montaje Inicial. ....	123
4.1.1.	Espumas utilizadas y electrodos.....	125
4.1.2.	Secuencia: Metalización – Carga – Metalización.....	130
4.1.3.	Resultados Iniciales. ....	131
4.2.	Conclusiones.....	133
5.	Desarrollos Experimentales Específicos. ....	135
5.1.	Montaje Medida Módulo de Young. ....	135
5.2.	Mejora del sistema de carga. ....	137
5.3.	Montaje para la medida de potencial de superficie.....	139
5.4.	Mejora y Automatización de la Medida de Constante $d_{33}$ . ....	140
5.4.1.	Montaje. ....	140
5.5.	Corrientes de Despolarización Estimuladas Térmicamente. ....	145
5.5.1.	Montaje. ....	146
5.6.	Interferometría Láser. ....	148
5.6.1.	Montaje. ....	148
5.6.2.	Montaje de Medidas en Equipo de precisión.....	150
6.	Optimización del Proceso y del Material.....	153
6.1.	Metalización de la Muestra. ....	154
6.1.1.	Influencia del Borde sin Metalizar. ....	154
6.1.2.	Optimización de la Metalización. ....	156
6.2.	Sistema de Carga Barrido. ....	158

---

6.3.	Modificación del Material por Estiramiento Térmico. ....	158
6.3.1.	Medidas de Módulo de Young a compresión.....	163
6.3.2.	Medidas de DSC.....	165
6.3.3.	Medidas $d_{33}$ de Muestras Estiradas. ....	170
6.3.4.	Efecto de los ciclos de medida sobre la $d_{33}$ . ....	172
6.4.	Modificación del Material por Prensado Térmico. ....	173
6.4.1.	Muestras prensadas a temperatura ambiente.....	173
6.4.2.	Muestras prensadas a temperatura ambiente y luego estabilizadas con calor. ....	175
6.4.3.	Medidas de Módulo de Young.....	179
6.5.	Efecto del Método de Carga. ....	181
6.5.1.	Carga por Descarga Corona (Carga doble; tiempo de carga). ....	181
6.5.2.	Conclusiones.....	188
6.6.	Análisis del Potencial de Superficie y la Relación con la Constante $d_{33}$ . .....	188
6.7.	Optimización del Proceso de Carga Fabricación para aplicaciones industriales Carga y Doble Metalización. ....	194
6.8.	Medida de Despolarización Térmica TSDC. ....	197
6.9.	Medida del Coeficiente Piezoeléctrico Inverso $d_{33}$ .....	206
6.9.1.	Introducción.....	207
6.9.2.	Medida de la constante piezoeléctrica inversa. ....	207
6.9.3.	Mapeo Superficial de Deformación con Interferómetro Láser. ....	209
6.9.4.	Conclusiones.....	214

---

6.10.	Estabilidad Temporal de las Muestras.....	214
6.10.1.	Introducción. ....	215
6.10.2.	Medidas. ....	215
7.	Modelo teórico.....	221
7.1.	Determinación de los Parámetros del modelo teórico de Sessler. ...	221
7.1.1.	Introducción. ....	221
7.1.2.	Cálculo de la Densidad de carga en función de los parámetros medidos.	221
7.2.	Determinación de los Parámetros del modelo de TSDC y comparativa con Sessler.	222
7.2.1.	Introducción. ....	222
7.2.2.	Resultados. ....	223
8.	Aplicaciones Prototipo Stack. ....	229
8.1.	Medida Caracterización Stack. ....	229
9.	Conclusiones y Trabajos Futuros.....	235
9.1.	Conclusiones.....	235
	Bibliografía.....	239
	Publicaciones.....	247



---

## Índice de Figuras.

Figura 1. Electrómetro de Thonsom utilizado en la época (1880) para la medida carga eléctrica [1]. .....	40
Figura 2. Efecto directo y efecto inverso piezoeléctrico [ep]. .....	47
Figura 3. Origen del efecto piezoeléctrico [ep]. .....	48
Figura 4. Proceso de polarización (Poling) a) material sin tratar, b) se aumenta la temperatura por encima de la $T_g$ y se aplica un campo eléctrico, c) resultando en la alineación de los dipolos del material, d) gráfica de la temperatura y el campo eléctrico y e) gráfico de la polarización en función de la temperatura [18]. .....	49
Figura 5. Ciclo de histéresis de un material ferro-eléctrico cristalino [18]. .....	50
Figura 6. Simbología adoptada para la notación de las direcciones de los tensores en materiales piezoeléctricos [18]. .....	51
Figura 7. Diagrama sobre tipos de polímeros piezoeléctricos [20]. .....	53
Figura 8. Estructuras moleculares cristalinas de PVDF [21]. .....	54
Figura 9. Estructura molecular de PDFV a fase alfa y b fase beta [21]. .....	54
Figura 10. Esquema de los diferentes tipos de conectividad en composites [24].	56
Figura 11. Estructura de unidades de poliolefinas de PE y de PP [29]. .....	59
Figura 12. Micrografías SEM de espumas de poliolefina de celda abierta (izquierda), celdas cerradas (derecha). .....	61
Figura 13. a) Esquema de cadena de un polímero ferro eléctrico, b) modelo simplificado del efecto piezoeléctrico, c) esquema de estructura celular de un ferro electret [33]. .....	63
Figura 14. Tabla de propiedades del Polímero espumado utilizado en [37]. .....	64
Figura 15. Línea continua expansión isotérmica y línea discontinua expansión a temperatura no isoterma [38]. .....	65
Figura 16. Comportamiento del espesor de las muestras expandidas [41]. .....	66
Figura 17. Esquema de un micrófono de electret [ep]. .....	67

---

Figura 18. Esquema de sección simplificada de material de número de capas [ep]. .....	68
Figura 19. a) Esquema de modelo simplificado de dos capas con sistema de referencia $X_1$ , $X_2$ y $X_3$ con el material sin carga en su interior, b) Esquema de modelo simplificado de dos capas con sistema de referencia $X_1$ , $X_2$ y $X_3$ con una fuerza exterior $F$ y una tensión aplicada en sus caras $\Phi$ [ep]. .....	73
Figura 20. Curva de Paschen tensión de ruptura en función de la distancia entre electrodos [46]. .....	80
Figura 21. Zonas de ionización y de deriva en la descarga corona continua [ep].	83
Figura 22. Esquema de sistema de tríodo de carga [49]. .....	84
Figura 23. Esquema de sistema de medida de TSDC [61]. .....	89
Figura 24. Línea discontinua corriente de despolarización electret, línea continua carga superficial [61]. .....	90
Figura 25. Medidores comerciales de $d_{33}$ [68][69]. .....	95
Figura 26. a) Esquema de sensor táctil con 4 zonas de medida, b) Pulsos obtenidos en cada zona aplicando una fuerza de $8,7 \times 10^2 \text{ N/m}^2$ [70]. .....	96
Figura 27. a) Esquema detallado de sensor efecto de campo y sus conexiones, b) esquema eléctrico y c) fotografía de transistor montado [72]. .....	97
Figura 28. Esquemas de diferentes configuraciones de acelerómetros a) diseño con un resorte ajustable, b) diseño con dos resortes ajustables y una placa sobre la masa sísmica y c) diseño de masa sísmica unida a ferroelectret [39]. .....	98
Figura 29. Izquierda esquema de elemento de altavoz de film piezoeléctrico, derecha caracterización del nivel de presión para un altavoz formado por un film de $50 \times 60 \text{ cm}^2$ [37]. .....	99
Figura 30. Izquierda diagrama de transductor piezoeléctrico, derecha prototipo de transductor [74]. .....	99
Figura 31. Imagen de lupa muestra de TA PE 0.48 mm $150 \text{ kg/m}^3$ [ep]. .....	103
Figura 32. Imagen de lupa muestra de TP LPM 1201 PP 1 mm $100 \text{ kg/m}^3$ [ep].	104

---

Figura 33. Imagen de microscopio SEM de muestra de PE [ep]. .....	105
Figura 34. Imagen de microscopio SEM de muestra de PE [ep]. .....	105
Figura 35. Imagen de microscopio SEM de muestra de PP 1 mm [ep]. .....	106
Figura 36. Diagrama conexiones izquierda Resistividad Transversal y derecha Resistividad Superficial [ep]. .....	107
Figura 37. Esquema de módulo de Young y densidad para diferentes materiales [40]. .....	110
Figura 38. Gráfico con curvas de módulo de Young para las muestras de PE, PP sin tratamientos [ep]. .....	111
Figura 39. Gráfico de DSC para polietileno [ep]. .....	113
Figura 40. Gráfico de DSC para polietileno (ciclo 1 figura 39) [ep]. .....	113
Figura 41. Gráfico de DSC para polietileno ciclo (ciclo 2 figura 39) [ep]. .....	114
Figura 42. Gráfico de DSC para polipropileno [ep]. .....	115
Figura 43. Gráfico de DSC para polipropileno (ciclo 1 figura 42) [ep]. .....	115
Figura 44. Gráfico de DSC para polipropileno (ciclo 2 figura 42) [ep]. .....	116
Figura 45. Esquema simplificado de polímero espumado [ep]. .....	117
Figura 46. Medida de Permitividad real de muestra de material PE sin tratamiento [ep]. .....	120
Figura 47. Medida de Permitividad real de muestra de material PE estirado térmicamente [ep]. .....	121
Figura 48. Esquema de montaje Inicial de Carga de muestras [ep]. .....	123
Figura 49. Esquema forma de campana campo eléctrico distribución punta-plano [ep]. .....	124
Figura 50. Fotografía SEM de polietileno celular tipo TA PE espesor 480 $\mu$ m [ep]. .....	125
Figura 51. Proceso de metalizado de una muestra de PE [ep]. .....	126
Figura 52. Muestra metalizada [ep]. .....	127

---

Figura 53. Imagen con lupa de aumento de la superficie de una muestra de PE [ep].....	129
Figura 54. Imagen con interferometría por luz blanca de la superficie de una muestra de PE [ep]. .....	129
Figura 55. Esquema medida de constante $d_{33}$ [ep]. .....	132
Figura 56. Gráfico de medidas de $d_{33}$ de muestra de PE espesor $480\mu\text{m}$ [ep]. ..	133
Figura 57. Esquema medida de Módulo de Young [ep]. .....	136
Figura 58. Esquema de montaje inicial de carga de muestras (se ha omitido la cámara climática por claridad de la figura) [ep]. .....	138
Figura 59. Esquema de montaje inicial de carga de muestras [ep]. .....	139
Figura 60. Esquema medida constante $d_{33}$ sistema automático [ep]. .....	141
Figura 61. Forma de onda programada en equipo de generación de funciones [ep].....	142
Figura 62. Gráfica de pulsos de muestra piezoeléctrica (color negro) y escalones de presión generados por solenoide con forma de onda de figura 61 (color gris) [ep]. .....	143
Figura 63. Gráfica pulso adquirido de muestra de PP en el osciloscopio [ep]. ....	144
Figura 64. Esquema de montaje de Corrientes de despolarización estimuladas térmicamente [ep]. .....	147
Figura 65. Esquema de montaje Interferómetro Láser para medida inversa de $d_{33}$ [ep].....	149
Figura 66. Foto de montaje de MMA-400 Micro Motion Analyzer para medida inversa de $d_{33}$ [ep]. .....	151
Figura 67. Medidas de $d_{33}$ de muestras de PE sin tratar con borde aislante ( $\diamond$ ) y sin borde aislante ( $\square$ ) [ep]. .....	155
Figura 68. Izquierda muestra con máscara para ser metalizada, derecha muestra metalizada [ep]. .....	156

---

Figura 69. 1- Esquema estiramiento en horno, 2- Esquema estiramiento soplador aire caliente y 3- Esquema estiramiento con resistencias calefactoras [ep]. .....	159
Figura 70. Imagen de microscopio SEM de muestra de PE sometida a estiramiento térmico bidireccional [ep]. .....	160
Figura 71. Imagen de microscopio SEM de muestra de PP sometida a estiramiento térmico bidireccional [ep]. .....	161
Figura 72. Curva de medida de la constante piezoeléctrica $d_{33}$ en función del espesor y de la porosidad para PP y PE [ep]. .....	162
Figura 73. Curva de medida de la porosidad en función del espesor para muestras estiradas térmicamente de PP y PE [ep]. .....	163
Figura 74. Curvas de medida de módulo de Young para muestras de PP y de PE estiradas térmicamente [ep]. .....	164
Figura 75. Gráfico de DSC para polietileno estirado [ep]. .....	166
Figura 76. Gráfico de DSC para polietileno (ciclo 1 de figura 75) [ep]. .....	166
Figura 77. Gráfico de DSC para polietileno (ciclo 2 de figura 75) [ep]. .....	167
Figura 78. Gráfico de DSC para polipropileno estirado térmicamente [ep]. .....	168
Figura 79. Gráfico de DSC para polietileno (ciclo 1 figura 78) [ep]. .....	169
Figura 80. Gráfico de DSC para polietileno (ciclo 2 figura 78) [ep]. .....	169
Figura 81. Medida de la constante piezoeléctrica $d_{33}$ para muestras de PP y PE estiradas térmicamente [ep]. .....	170
Figura 82. Medida de respuesta $d_{33}$ de muestras de PE y de PP estiradas térmicamente ciclos de medida en función del tiempo [ep]. .....	172
Figura 83. Curvas de medida de $d_{33}$ de muestras prensadas de PE a temperatura ambiente [ep]. .....	174
Figura 84. Imagen de microscopio SEM de muestra de PE prensada durante 1 h a 25 °C [ep]. .....	175
Figura 85. Imagen de microscopio SEM de muestra de PE prensada durante 1h y estabilizada a 60° durante 1 h [ep]. .....	176

---

Figura 86. Imagen de microscopio SEM de muestra de PE prensada durante 1h y estabilizada a 80 °C durante una hora [ep].	176
Figura 87. Curvas de medida de porosidad de muestras prensadas de PE y PP [ep].	177
Figura 88. Curvas de medida de constante $d_{33}$ de muestras prensadas de PE [ep].	178
Figura 89. Curvas de medida de módulo de Young para muestras de PP y de PE prensadas térmicamente comparadas con muestras de PE y de PE sin tratamiento [ep].	180
Figura 90. Medida de $d_{33}$ de muestras de PP espesor 90-110 $\mu\text{m}$ [ep].	182
Figura 91. Medidas en función del tiempo de carga ( $\square$ ) Polietileno PE [ep].	183
Figura 92. Curvas de medida de constante $d_{33}$ de muestras con carga doble de PE método 1 ( $\square$ ) muestras con método 2 ( $\diamond$ ) y muestras con carga normal ( $\Delta$ ) [ep].	185
Figura 93. Curvas de medida de constante $d_{33}$ de ( $\square$ ) muestras cargadas por trío y ( $\Delta$ ) por aguja plano [ep].	187
Figura 94. Esquema medida Módulo Potencial de Superficie izquierda con marco de tierra y derecha con rejilla de tierra [ep].	189
Figura 95. Medidas Potencial de Superficie con rejilla de tierra para diferentes tensiones [ep].	190
Figura 96. Medidas de Potencial de Superficie con trío para diferentes tensiones [ep].	192
Figura 97. Medidas de Potencial de Superficie y constante piezoeléctrica $d_{33}$ [ep].	193
Figura 98. Medidas comparativas del sistema de Carga y doble metalización de muestras de PP y de PE [ep].	195
Figura 99. Muestras de PE sin tratamiento térmico primeras medidas en equipo Novo Control [ep].	198
Figura 100. Muestras de PE sin tratamiento térmico y sin carga [ep].	199

---

Figura 101. Muestras de PP con tratamiento térmico de prensado medida de despolarización térmica [ep].	200
Figura 102. Muestras de PP con tratamiento térmico de estirado medida de despolarización térmica [ep].	201
Figura 103. Muestras de PP con tratamiento térmico de estirado, tensión de carga 12kV medida de despolarización térmica [ep].	201
Figura 104. Muestras de PP con tratamiento térmico de estirado, tensión de carga doble 12kV medida de despolarización térmica.	202
Figura 105. Muestras de PE con tratamiento térmico de estirado carga a tensiones de 10kV y de 11kV medida de despolarización térmica.	203
Figura 106. Muestras de PE con tratamiento térmico de estirado carga a tensión de 12kV medida de despolarización térmica.	204
Figura 107. Promedio de corrientes de despolarización para diferentes niveles de tensiones carga para muestras de PE con tratamiento de estirado.	205
Figura 108. Medida de desplazamiento de muestras de PP estirada térmicamente [ep].	209
Figura 109. Muestra vista desde Microscopio de Interferómetro Láser con detalle de cuadrícula para medida [ep].	210
Figura 110. Medida de desplazamiento en función de la frecuencia [ep].	211
Figura 111. Medida de velocidad en función de la frecuencia [ep].	212
Figura 112. Linealidad entre desplazamiento y campo eléctrico aplicado en la muestra [ep].	213
Figura 113. Medida de $d_{33}$ de muestras de PP y PE con tratamiento de estiramiento térmico en función del tiempo [ep].	216
Figura 114. Medida de $d_{33}$ de muestras de PP con tratamiento de estiramiento térmico en función de la presión con una diferencia de tiempo de 46 días [ep].	217
Figura 115. Medida de $d_{33}$ de muestras de PP con tratamiento de estiramiento térmico en función del tiempo [ep].	218

---

Figura 116. Medida de $d_{33}$ de muestras de PE con tratamiento de estiramiento térmico en función del tiempo [ep].....	219
Figura 117. Medida de $d_{33}$ de muestras de PE con tratamiento de estiramiento térmico en función del tiempo fabricadas en el año 2012 [ep]. .....	220
Figura 118. Gráfico de polarización y $d_{33}$ de tabla 8 [ep]. .....	225
Figura 119. Gráfico de Bucci de $I(T)$ y de $\tau(T)$ tabla 8 [ep].....	226
Figura 120. Esquema Stack de muestras de PP montado sobre placa de prueba [ep].....	230
Figura 121. Foto de montaje de secuencia de fabricación de stack [ep]. .....	230
Figura 122. Medida de $d_{33}$ para 1, 2, 3 y 4 muestras de PP estiradas térmicamente apiladas [ep]. .....	231
Figura 123. Medida de desplazamiento en stack formado de muestras de PP con carga [ep]. .....	232
Figura 124. Medida de desplazamiento y velocidad en función de la frecuencia de stack formado de muestras de PP con carga [ep]. .....	233

---

## Índice de tablas.

Tabla 1. Propiedades de polímeros bulk [20]. .....	55
Tabla 2. Propiedades de Composites de polímeros [20]. .....	57
Tabla 3. Propiedades de Polímeros espumados [20]. .....	58
Tabla 4. Tabla de diferentes gases con sus valores de $V_{min}$ , $p_{dmin}$ y $d_{min}$ ecuación (48) [ep]. .....	81
Tabla 5. Tabla de medidas de resistividad superficial [ep]. .....	108
Tabla 6 de medidas de resistividad transversal [ep]. .....	109
Tabla 7. Tabla de relaciones entre la medida de carga superficial y constante piezoeléctrica $d_{33}$ [ep]. .....	194
Tabla 8. Tabla de medidas de muestras medidas en TSDC y cálculos de polarización y energía de activación [ep]. .....	224
Tabla 9. Tabla de medidas de muestras medidas de $d_{33}$ y cálculos de polarización y comparativa con valores de polarización calculados en el modelo teórico [ep]. ....	227
Tabla 10. Tabla resumen con los casos estudiados y los resultados obtenidos con sus ventajas e inconvenientes. Trabajos futuros [ep]. .....	236

---

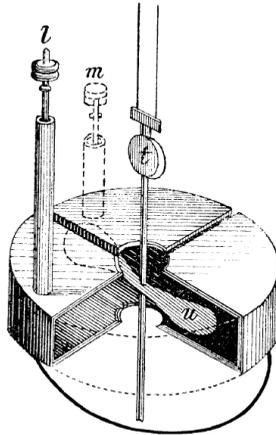
---

# 1. Introducción.

## 1.1. Breve introducción histórica.

El efecto piezoeléctrico y piro eléctrico fue observado hace cientos de años por los griegos. Desde los siglos XVI, XVII Y XIX, se conocían las propiedades de atracción de la turmalina cuando era calentada. Esta se introdujo en Europa cerca del año 1700, la primera referencia documentada que se tiene de las propiedades de este cristal fue en 1707 por Johan G. Schmidt; hasta que en 1747 cuando C. Linnaeus relata la atracción y repulsión de la turmalina por influencia de la electricidad.

Pero no fue hasta 1880 cuando se demostró científicamente el fenómeno, cuando los hermanos Jacques y Pierre Curie presentaron un estudio del efecto piezoeléctrico directo: la aparición de una polarización bajo una presión. Para ello utilizaron seis tipos de cristales (turmalina, blenda, boracita, topacio, calamina y cuarzo) pero no lograron relacionar los efectos piro eléctricos con la presión. Un año después, describieron el efecto inverso piezoeléctrico, la deformación debida a la aplicación de un campo eléctrico. Pero los hermanos Curie no fueron los primeros en observar este fenómeno ya que más de 60 años antes René-Just Haüy electrificó ciertos cristales bajo una presión en 1817 [1]. Fue el primero en observar una electrificación originada por una presión sin que su origen se base a carga por triboelectricidad. El experimento consistió en colocar el cristal con propiedades piezoeléctricas en un electrómetro (instrumento muy utilizado en esa época, figura 1).



*Figura 1. Electrómetro de Thomsom utilizado en la época (1880) para la medida carga eléctrica [1].*

La masificación de productos piezoeléctricos en el mercado no se produjo hasta el siglo XX cuando se fabricó desde un material sin piezoelectricidad espontánea un material piezoeléctrico por medio de una mezcla de óxido de titanato de bario que muestra una elevada constante dieléctrica ( $\text{BaTiO}_3$  1940-1950), se comercializa en forma de pastillas delgadas. El descubrimiento de este material se produjo durante la segunda guerra mundial (cuando se trabajaba para mejorar materiales de condensadores). Se encontró que ciertos materiales cerámicos sinterizados con polvos de óxidos metálicos tenían constantes piezoeléctricas cien veces mayores que los cristales comunes, lo que generó un resurgimiento de la investigación en este campo y la posterior diversificación de productos. Luego de la repercusión industrial se optimizó el proceso productivo de esta cerámica piezoeléctrica en 1946 ( $\text{BaTiO}_3$ ). El impacto de este material fue tal que originó la primera normativa IEEE Stds 176-1949 (standard on piezoelectric crystals).

Por otro lado se comienza a investigar con materiales dieléctricos que exhiben una carga eléctrica cuasi permanente y reciben el nombre de electrets. La primera referencia que se tiene sobre piezoelectricidad en materiales no cristalinos o

---

cerámicos fue a principios de 1950 por Eiichi Fukada, descubriendo piezoelectricidad en diversos tipos de copolímeros [2].

La investigación de materiales piezoeléctricos no cerámicos se aceleró cuando aparecieron los polímeros y luego con el descubrimiento del PTFE (polytetrafluoroethylene) y con el PVDF (polyvinylidene fluoride) en las décadas de 1960 y 1970 y el aporte de Y. Wada donde analiza la piezoelectricidad y piroelectricidad en polímeros, enfocados en el origen de estas propiedades [3][4].

El proceso para la fabricación de láminas de polímeros espumados piezoeléctricos con base de polipropileno se realizó por primera vez en 1989 en la Universidad de Finlandia cuando Savolainen y Kirjavainen presentando sus investigaciones en estos materiales [5] para conseguir propiedades piezoeléctricas. El principal inconveniente que tuvieron con estos poliméricos celulares fue la estabilidad térmica de carga ya que se perdía a partir de los 50 °C, por debajo de materiales ferro-eléctricos como el PVDF que tienen una temperatura de pooling de 150 °C.

En 1999 Sessler y Hillenbrand [6] publican el modelado de la respuesta electromecánica. También en el año 2000 presentan las ecuaciones para los modelos de actuador y sensor de polímeros espumados [7]. En los años siguientes los trabajos se orientaron a mejorar las propiedades como la respuesta y la estabilidad temporal de la carga.

En 2002 Lindner [8] presenta un trabajo en el 11th international symposium on electrets los mecanismos responsables de la generación de la piezoelectricidad en polímeros espumados. Ya en el 2004 Zhang [9] presenta el tratamiento de expansión de una espuma de polipropileno, con lo que se consigue un aumento considerable de la respuesta piezoeléctrica. En 2005 Hillenbrand [10] realiza un estiramiento biaxial

---

de una espuma de polipropileno logrando que el material acumule mayor cantidad de carga eléctrica en su interior. En 2009 Pan [11] presenta resultados obtenidos de un estiramiento térmico a partir de una espuma de polipropileno con medidas del coeficiente piezoeléctrico  $d_{33}$  para diferentes alargamientos del material.

Entre 2010 y 2012 los trabajos científicos se basan en la caracterización de propiedades de los materiales como [13][14], desde entonces hasta la actualidad las publicaciones presentan trabajos sobre generación de energía, simulaciones por elementos finitos y aplicaciones como transductores [12][15][16].

En la actualidad no es posible comprar un sensor o actuador fabricado por un polímero espumado; sin embargo se pueden conseguir láminas de composite (polímero+polvo piezoeléctrico) y también discos, stacks, actuadores y sensores basados en la cerámica piezoeléctrica PZT. El material desarrollado en esta tesis está pensado para cubrir la carencia de materiales piezoeléctricos con las propiedades mecánicas de un polímero espumado y con una respuesta piezoeléctrica mayor al de la cerámica.

---

## 1.2. Antecedentes y motivación.

La presente tesis se ha desarrollado dentro de la línea de investigación de materiales inteligentes perteneciente al Departamento de Materiales y Alta Tensión del Instituto Tecnológico de la Energía (ITE). Durante los años de investigación en este campo, se trabajó con empresas privadas y con proyectos propios como también financiados, que fueron la base y el apoyo para la ejecución de esta tesis doctoral.

En esta tesis se exponen los resultados obtenidos de un material de bajo coste productivo y comercialmente accesible con potenciales aplicaciones como sensores piezoeléctricos. Se utilizan dos polímeros que se caracterizan por tener un bajo espesor, bajo módulo de elasticidad mecánico, una gran resistividad eléctrica y espumado interno favoreciendo que las cargas eléctricas queden atrapadas en su interior. Por lo que este material se puede convertir en piezoeléctrico teniendo propiedades diferentes a los demás materiales piezoeléctricos existentes.

## 1.3. Objetivos y esquema de la tesis.

La piezoelectricidad en materiales poliméricos cada vez está obteniendo más importancia dentro del campo de los materiales inteligentes abriendo un gran número de posibilidades en el área de los dispositivos tanto sensores como actuadores hasta la generación de energía para equipos autónomos de monitorización.

El objetivo de esta tesis se basa en la fabricación, caracterización y optimización de materiales piezoeléctricos espumados en base a films de polímeros comerciales para aplicaciones como sensores y actuadores. En el documento se expone el estudio de la eficiencia de la carga eléctrica del material y se propone un método de carga

---

que consigue atrapar más carga eléctrica en el mismo, también se realiza la caracterización por diferentes métodos y la modificación de su estructura.

El documento está organizado de modo que comienza con una breve introducción en la piezoelectricidad orientada a polímeros, el segundo capítulo presenta una revisión general del estado del arte sobre la piezoelectricidad en materiales poliméricos espumados. Se describe el fenómeno, los modelos teóricos para explicar su comportamiento, los métodos de carga eléctrica del material y los métodos de medida de la respuesta piezoeléctrica de sus principales constantes.

El tercer capítulo presenta los materiales poliméricos espumados utilizados para esta tesis, como también algunas caracterizaciones de los dos materiales base sin modificaciones en las condiciones con las que se recibía del proveedor.

En el cuarto capítulo se describe el montaje inicial con que se comenzó a generar y medir materiales piezoeléctricos. Se explica en detalle la transformación del polímero espumado no polar en un material piezoeléctrico.

El quinto capítulo es una extensión del anterior porque se presentan todos los montajes específicos para las diferentes medidas que caracterizan los materiales, describiendo en detalle su fabricación, montaje, puesta a punto, y forma en que se realizan las medidas

El capítulo 6 describe la parte experimental donde se realiza la optimización de los materiales para mejorar sus características. En este capítulo se describe cada proceso de optimización y se presentan las caracterizaciones donde son utilizadas para verificar los modelos matemáticos. Se presentan las relaciones entre los modelos teóricos vistos en el capítulo 2 con los datos experimentales. Se divide en dos partes: por un lado hallar la obtención de la densidad de carga superficial, parámetro fundamental para futuras modelizaciones, y por otro lado, la verificación

---

de ese valor de densidad de carga superficial hallado por medio de la despolarización térmica de los dipolos del material estudiando las curvas de TSDC.

En el capítulo 7 se presentan en resumen las relajaciones dipolares a temperatura constante de los diferentes materiales trabajados, como también se determinan las pérdidas de carga en función del tiempo llegando en algunos casos hasta años.

En el capítulo 8 se presenta el prototipo formado por un stack de muestras de polipropileno tratados térmicamente con constantes piezoeléctricas  $d_{33}$  elevadas de acuerdo a bibliografía. Se pueden ver las medidas y caracterizaciones realizadas por interferometría laser orientado a aplicaciones como altavoces.

Finalmente se presentan las conclusiones globales y propuestas de trabajos futuros.



---

## 2. Estado del Arte.

### 2.1. Antecedentes: Piezoelectricidad en materiales.

La polarización en materiales dieléctricos se conoce como ferro-electricidad; este fenómeno es instantáneo y reversible observándose inicialmente en materiales cristalinos con estructura no simétrica. En analogía con el magnetismo, un material ferro-eléctrico presenta un ciclo de histéresis y si es calentado hasta la temperatura de Curie, pierde esa capacidad de polarización. Todo material ferro-eléctrico tiene la propiedad de ser piezoeléctrico, es decir, se polariza cuando se deforma o viceversa.

#### 2.1.1. Breve descripción de la Piezoelectricidad.

La piezoelectricidad se encuentra naturalmente en los materiales cristalinos; su estructura le confiere esa característica particular, tal y como se encuentra en el cuarzo o la turmalina. Solo 11 cristales conocidos exhiben polarización instantánea, en su superficie, cuando se aplica una presión en alguna dirección del volumen [17]. Esta propiedad es recíproca, con un efecto directo, si una presión es aplicada se obtiene una señal eléctrica proporcional, o el efecto inverso cuando se aplica un campo eléctrico se obtiene una deformación (figura 2).

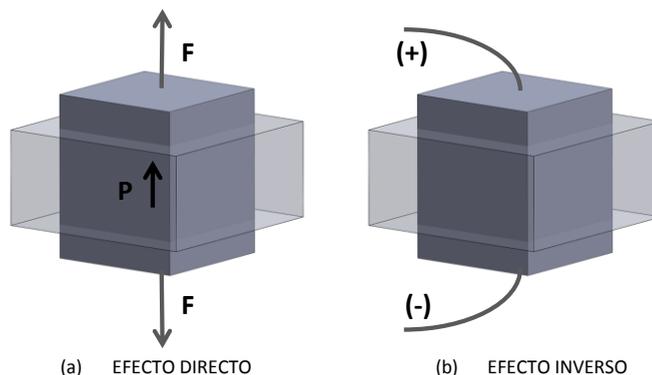
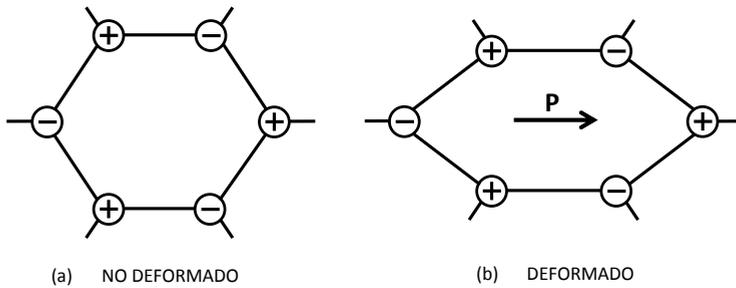


Figura 2. Efecto directo y efecto inverso piezoeléctrico [ep].

---

En estado de equilibrio el material tiene sus cargas equilibradas, como se ve en la figura 3 a. Cuando estas o sus núcleos atómicos se deforman, por la acción de una presión o de un campo eléctrico, aparece una polarización eléctrica para compensarlas.



*Figura 3. Origen del efecto piezoeléctrico [ep].*

Como los materiales cristalinos generalmente están formados por secciones que tienen diferentes orientaciones de polarización, se los somete a un proceso de polarización (figura 4) que consiste en calentar el material hasta la temperatura de Curie, aplicar un campo eléctrico para orientar los dominios del cristal y luego enfriar manteniendo dicho campo eléctrico. De esta forma, se puede obtener un material con propiedades piezoeléctricas.

Para comprender cómo se relacionan el campo eléctrico y la polarización se utiliza el ciclo de histéresis (figura 5) que tiene analogía con el magnetismo. Se puede observar que, cuando el campo eléctrico es pequeño, la polarización aumenta de manera lineal con este, por lo tanto, no se alcanza a producir la orientación de los dominios ver segmento (OA) (figura 5).

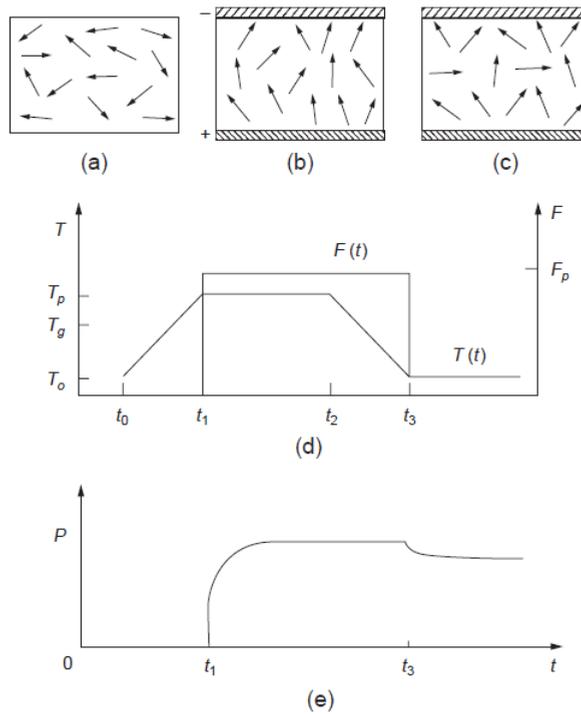


Figura 4. Proceso de polarización (Poling) a) material sin tratar, b) se aumenta la temperatura por encima de la  $T_g$  y se aplica un campo eléctrico, c) resultando en la alineación de los dipolos del material, d) gráfica de la temperatura y el campo eléctrico y e) gráfico de la polarización en función de la temperatura [18].

Para campos eléctricos más elevados la polarización no aumenta linealmente, porque los dominios comienzan a orientarse en la dirección de este (AB) y cuando el campo eléctrico es muy elevado se llega a un estado de saturación donde estos dominios están completamente alineados con la polarización del campo eléctrico segmento (BC).

Si el campo eléctrico disminuye hasta cero se puede ver que la polarización lo hace por el segmento CBD, continuando por CB hasta el eje de polarización se llega a E, donde  $E_0$  representa la polarización instantánea  $P_s$  y OD se le denomina polarización remanente  $P_r$ .

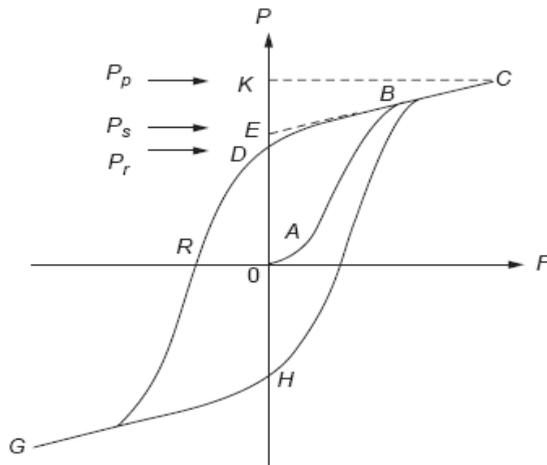


Figura 5. Ciclo de histéresis de un material ferro-eléctrico cristalino [18].

El aumento lineal de la polarización de  $P_s$  hasta  $P_p$  se debe principalmente a la polarización dieléctrica del campo-inducido, esto quiere decir que  $P_r$  es menor que  $P_s$ , debido a que cuando el campo eléctrico es nulo algunos dominios no han regresado a su posición original por el nivel de tensión, reduciendo de esta forma el aporte de estos en la polarización. El campo necesario para reducir la polarización a cero se llama fuerza coercitiva  $F_c$  (OR) y depende de la temperatura, la frecuencia y de la forma de onda del campo aplicado. Por lo tanto, el área que forma el ciclo de histéresis representa la energía disipada en forma de calor dentro del cristal ferro-eléctrico.

Generalmente, como los materiales utilizados son anisótropos, las constantes físicas se deben referir al sentido de la fuerza mecánica o eléctrica aplicada, perpendiculares a ellas. En consecuencia, cada constante tiene dos subíndices que indican las direcciones de las dos cantidades relacionadas, como la presión (fuerza sobre el elemento/área de superficie del elemento) y la tensión (cambio en la longitud del elemento/longitud inicial del elemento) de la elasticidad.

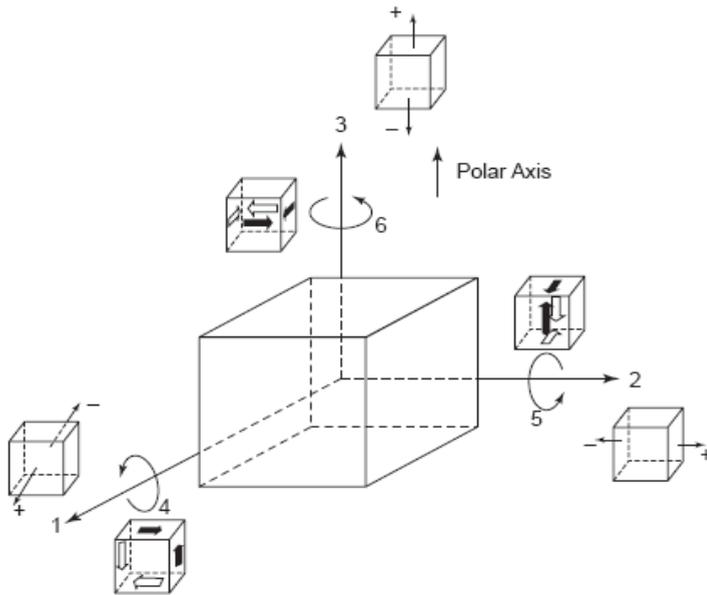


Figura 6. Simbología adoptada para la notación de las direcciones de los tensores en materiales piezoeléctricos [18].

Como se puede ver en la figura 6 los ejes 1 y 2 son perpendiculares al 3 y los subíndices 4, 5 y 6 indican planos de corte del esfuerzo mecánico que son perpendiculares a los ejes 1, 2 y 3 respectivamente. Los coeficientes piezoeléctricos se indican con dos subíndices haciendo referencia a la dirección de las propiedades.

El coeficiente piezoeléctrico tiene la forma de un tensor de 3x6 designado como  $d_{ij}$ , donde el subíndice  $i$  es la dirección del campo eléctrico (o la deformación) y el segundo subíndice  $j$  la dirección de la tensión mecánica (o de la carga eléctrica), tiene unidades de C/N o de m/v. Por ejemplo para el coeficiente  $d_{31}$ , el subíndice 3 indica la dirección del campo eléctrico o la deformación, y 1 es el esfuerzo o la tensión normal a la dirección del campo eléctrico. El coeficiente más utilizado en esta tesis es  $d_{33}$  donde el subíndice 3 es la dirección del campo eléctrico o la deformación

---

y el segundo subíndice 3 representa el esfuerzo o la dirección del campo eléctrico ambos perpendiculares al espesor del material.

### **2.1.2. Piezoelectricidad en polímeros.**

Los polímeros piezoeléctricos son una alternativa a los materiales cristalinos, sobre todo al simplificar el proceso productivo, porque se reducen los contaminantes que generan tanto en la fabricación como a lo largo de su vida útil. No tienen limitaciones mecánicas ofreciendo nuevas formas y dimensiones variadas y le confieren mejores propiedades mecánicas como la flexibilidad. En particular, los polímeros piezoeléctricos permitirán la construcción de MEMS a menor coste y un reciclaje más eficiente que en los materiales inorgánicos tradicionales. Los polímeros piezoeléctricos se han comenzado a aplicar donde los materiales cristalinos no podían funcionar debido a sus características mecánicas, aun con elevados coeficientes piezoeléctricos [19].

Como no todos los materiales basados en polímeros son aptos para ser convertidos en piezoeléctricos, en la figura 7 se puede ver una primera clasificación de polímeros piezoeléctricos y se describirá cada uno como también sus principales campos de aplicación.

Estos materiales sobre la base de polímeros se pueden convertir en ferroeléctricos y se los puede dividir en las siguientes categorías:

#### 1- Bulk Piezoelectric Polymers

Polímeros semicristalinos o amorfos sin cavidades o aditivos que tienen propiedades piezoeléctricas debido al momento dipolar generado en su estructura molecular.

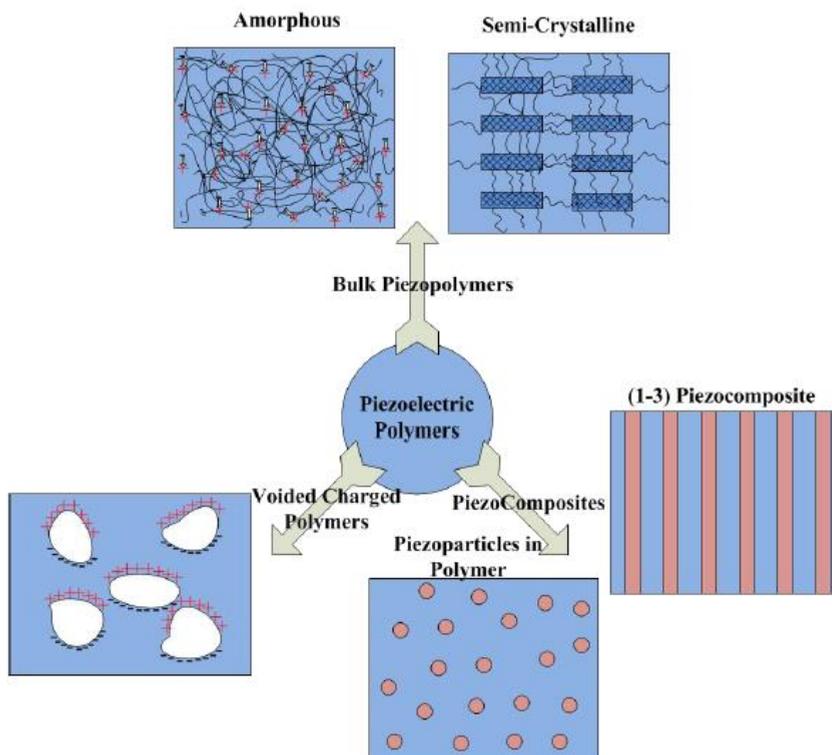


Figura 7. Diagrama sobre tipos de polímeros piezoeléctricos [20].

Dentro de los polímeros semicristalinos el principal y más extendido es el PVDF, poliamidas, LCP polímeros líquido-cristal y Parylene-C (tabla 1). El PVDF puede tener tres tipos de configuración molecular, alfa (TGTG), beta (TTTT) y gamma (TTTGTTTG) (figura 8), que dependen de la conformación de la cadena como vínculos Trans (T isómeros del mismo lado) o Gauche (G isómeros en lados opuestos tipo Z). Organizando esas estructuras se tienen:  $\alpha$ ,  $\beta$ ,  $\gamma$ ,  $\delta$  y  $\epsilon$ , donde la única estructura que no tiene propiedades ferro-eléctrica es  $\alpha$ ; las otras estructuras se obtienen por diferentes velocidades de enfriamiento, pasando de la estructura  $\alpha$  a la  $\beta$  cambiando de lugar los dipolos de forma paralela (figura 9).

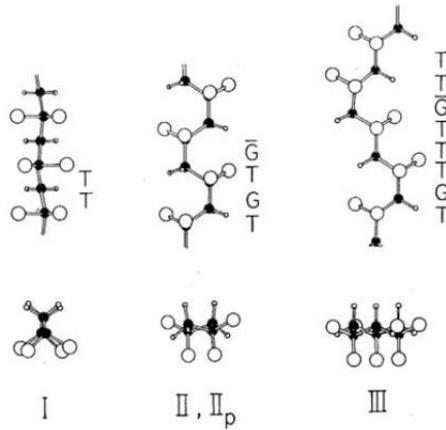


Figura 8. Estructuras moleculares cristalinas de PVDF [21].

Las propiedades piezoeléctricas y piro eléctricas, se encuentran en la fase  $\beta$  que dependerá de la facilidad con que se pueda alinear la estructura durante el proceso de polarización. Las estructuras  $\gamma$  y  $\delta$  tienen una polaridad menor por unidad que la  $\beta$ , debido a la forma que adopta la estructura durante el tiempo de enfriamiento.

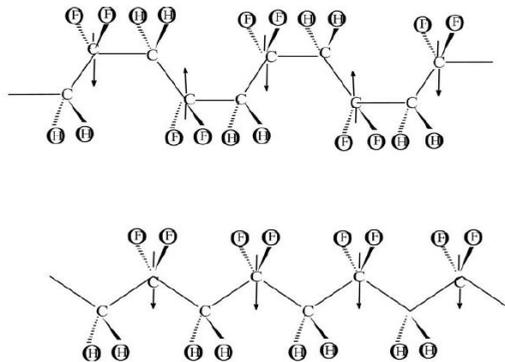


Figura 9. Estructura molecular de PDFV a fase alfa y b fase beta [21].

Este material mantiene su nivel de polarización estable hasta temperaturas alrededor de 70 °C y comienza a decaer por encima de 130 °C, su constante

piezoeléctrica se encuentra en torno a 10 pC/N. En estos materiales el proceso de polarización (poling) se realiza aplicando un campo eléctrico a una temperatura determinada durante un período de tiempo. El campo eléctrico alcanza de 100 a 300 kV/m durante 20 min con un rango de temperaturas de 80 a 90 °C, luego se procede a un enfriamiento manteniendo el campo eléctrico hasta que el material alcance la temperatura ambiente.

Las aplicaciones industriales que tienen este material y sus variedades son abundantes, como transductores electro-acústicos para frecuencias audibles o micrófonos, sistemas de ultrasonidos por imagen y en la actualidad en dispositivos MEMS como sensores de presión o generadores de energía.

		PVDF	PVDF-TrFE	Parylene-C
Density	(kg m <sup>-3</sup> )	1800	1900	1290
Young's modulus $Y$	(GPa)	2.5–3.2	1.1–3	2.8
Dielectric constant $\epsilon_r$		12	12	3.15
Dielectric loss $\tan \delta_e$		0.018	0.018	
Mechanical loss $\tan \delta_m$		0.05	0.05	0.06
$d_{33}$	(pC N <sup>-1</sup> )	13–28	24–38	2.0
$d_{31}$	(pC N <sup>-1</sup> )	6–20	6–12	
$k_{33}$		0.27	0.37	0.02
$k_{31}$		0.12	0.07	
Maximum use temperature	(°C)	90	100	

*Tabla 1. Propiedades de polímeros bulk [20].*

Existe una nano partícula (nano grass) con forma de hierba de trifluoroethylene (TrFE) que aumenta la constante piezoeléctrica  $d_{33}$  al ser colocada en la superficie del material [22]. El Parylene-C está formado por un anillo simple de benceno y un átomo de cloro. Es utilizado como aislante eléctrico y debido a la asimetría que le da la molécula de Cl tiene potencial como piezoeléctrico, pero, en la actualidad los valores de constante piezoeléctrica obtenidos llegan a 2 pC/N [23]. Los polímeros amorfos también pueden ser piezoeléctricos si su estructura contiene dipolos

---

moleculares. Tienen valores de respuesta piezoeléctrica menores que los anteriores como el polyvinylidene chloride (PVDC).

## 2- Composites Piezoeléctricos poliméricos

Este material se creó con el objetivo de fusionar las propiedades de los materiales cerámicos y los polímeros. Están formados por una base de polímero que les aporta flexibilidad y un material cerámico aporta alta constante piezoeléctrica.

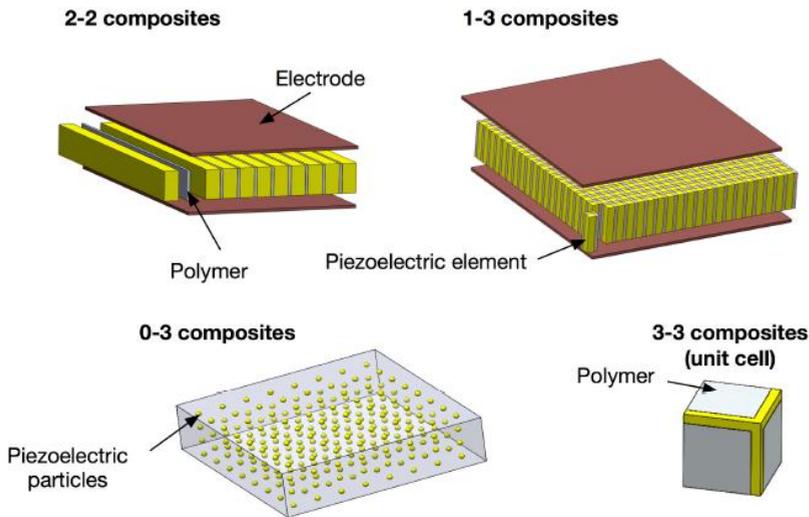


Figura 10. Esquema de los diferentes tipos de conectividad en composites [24].

Dependiendo de la conectividad de las partículas piezoeléctricas se tienen diferentes tipos de estructuras de composites (figura 10). Uno de los más conocidos y que se comercializa en la actualidad es el PZT/composite, que está formado por barras de PZT con estructura (1-3). Como desventaja, este material no se puede utilizar como MEMS por las dimensiones de las barras de PZT. El MFC (macro-fiber-composite) es similar al anterior y se utiliza en aplicaciones de generación de energía y en acústica [25]. El PMN-PT (lead magnesium niobate-lead titanate solid solution,

$(1-x)(\text{Pb}(\text{Mg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3)-x(\text{PbTiO}_3)$ ) es un cristal que tiene constantes piezoeléctricas y coeficientes de acoplamiento elevados y una densidad de corriente 5 veces mayor que otra cerámica piezoeléctrica [26]. Sus principales características se pueden ver en la tabla 2.

		PMN-0.29PT/epoxy (1-3) composite	MFC®	ZnO/SU-8 20%
Density	(kg m <sup>-3</sup> )	5000	5440	
Young's modulus $Y$	(GPa)		30	12.3
Dielectric constant $\epsilon_r$		2000	~850	~7
Mechanical loss $\tan \delta_m$		0.06		
$d_{33}$	(pC N <sup>-1</sup> )	1200	374	5-8
$d_{31}$	(pC N <sup>-1</sup> )		170	5
$k_{33}$		0.85	0.53	0.07-0.12
$k_{31}$			0.34	0.07
Maximum use temperature	(°C)	~65	130	~180 <sup>a</sup>

*Tabla 2. Propiedades de Composites de polímeros [20].*

También se puede encontrar el ZnO/SU-8 que es un composite formado por óxido de zinc en una matriz de SU-8. Es un polímero sensible a los rayos ultravioletas utilizándose en aplicaciones de fotografía. Por ello tiene potencial aplicación para la fabricación de MEMS (variando la concentración de ZnO) y para generación de energía [27].

### 3- Polímeros espumados

Este polímero se describirá en detalle en los apartados siguientes ya que es el material de estudio de esta tesis. Pero aquí se recogen sus características principales (tabla 3), donde se los clasifica de acuerdo al modo de fabricación. La primera clasificación corresponde a los polímeros donde las burbujas son formadas en el polímero y luego se procede a inyectar la carga eléctrica en su interior, siendo el tipo de polímero tratado en esta tesis.

Material	Film dimensions	Quasistatic $d_{33}$	Poling process
Void formation and expansion based VCPs			
Cellular polypropylene	85 $\mu\text{m}$ thick sheets	$d_{33,f} = \sim 200 \text{ pC N}^{-1}$ at room temperature	N/A
Fluorinated and post-treated cellular PP	50 $\mu\text{m}$ thick sheets with 40% voids	After 9 days $d_{33,f} = \sim 270 \text{ pC N}^{-1}$ at 70 $^{\circ}\text{C}$ $d_{33,f} = \sim 200 \text{ pC N}^{-1}$ at 90 $^{\circ}\text{C}$	Corona poling <ul style="list-style-type: none"> <li>• Tip voltage: 25 kV</li> <li>• Temperature: RT for 30 s</li> <li>• Gas: nitrogen</li> </ul>
COC based cellular electrets	—	After 9 days $d_{33,f} = \sim 13 \text{ pC N}^{-1}$ at 110 $^{\circ}\text{C}$	Corona poling <ul style="list-style-type: none"> <li>• Tip voltage: 60 kV</li> <li>• Temperature: RT for 60 s</li> <li>• Gas: <math>\text{N}_2</math> or <math>\text{SF}_6</math></li> </ul>
Cellular polyethylene-naphthalate (PEN)	60 $\mu\text{m}$ thick sheets with 30% voids	$d_{33,f} = \sim 45 \text{ pC N}^{-1}$ at RT $d_{33,f} = \sim 30 \text{ pC N}^{-1}$ at 100 $^{\circ}\text{C}$	DC electrode poling <ul style="list-style-type: none"> <li>• DC voltage: 8.5 kV</li> <li>• Temperature: RT for 30 s</li> <li>• Gas: ambient air</li> </ul>
Multilayer VCPs			
PTFE/FEP multilayer VCP	5 layers of 150 $\mu\text{m}$ total thickness with 40% voids	$d_{33,f} = \sim 225 \text{ pC N}^{-1}$ at 90 $^{\circ}\text{C}$	Corona poling <ul style="list-style-type: none"> <li>• Tip voltage: 20 kV</li> <li>• Temperature: RT for 20 s</li> </ul>
FEP multilayer	2 layers of 85 $\mu\text{m}$ total thickness with 80% voids	$d_{33,f} = \sim 1000 \text{ pC N}^{-1}$ at 120 $^{\circ}\text{C}$ after two days	Triangular electrode poling <ul style="list-style-type: none"> <li>• Electric field: 18 <math>\text{MV m}^{-1}</math></li> <li>• Temperature: RT</li> </ul>
Cellular PDMS	3 layers of 300 $\mu\text{m}$ total thickness with 25% voids	$d_{33,f} = 1148 \text{ pC N}^{-1}$ at RT	Triangular electrode poling <ul style="list-style-type: none"> <li>• Electric field: 35 <math>\text{MV m}^{-1}</math></li> <li>• Temperature: 90 <math>^{\circ}\text{C}</math></li> </ul>
Micromachined integrated cellular Parylene	10 $\times$ 18 voided cell structure: each cell has the dimensions 820 $\mu\text{m} \times 80 \mu\text{m}$ and the depth is 350 $\mu\text{m}$	$d_{33,f} = 1200 \text{ pC N}^{-1}$ at RT stable after 120 days	Soft x-ray charging

*Tabla 3. Propiedades de Polímeros espumados [20].*

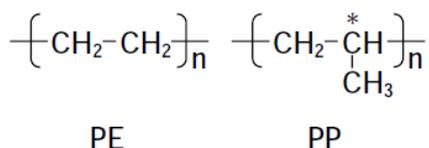
En la segunda categoría aparecen los polímeros multicapas que están formados por capas con cavidades que al ser intercaladas forman un material espumado. De esta forma se pueden fabricar materiales con diferentes tipos de capas y también se puede tener un mejor control en la estructura del material.

---

### 2.1.3. Polímeros Espumados.

Los polímeros espumados se pueden encontrar en dos tipos de estructuras reticulares, de celda abierta o de celda cerrada, y de acuerdo con la densidad en tres tipos, baja media y alta densidad. Su uso está ampliamente extendido por ser un termoplástico semi-cristalino de sencilla transformación, es inerte a gran variedad de agentes químicos y tiene un grado de cristalinidad de un 30 % [28]. Los polímeros espumados tienen ventajas desde el punto de vista eléctrico, como su elevada resistividad y su particular estructura celular para atrapar carga eléctrica.

Se basan en Poliolefinas que se obtienen de polímeros sintéticos de monómeros de olefínico (o alquenos, es decir, hidrocarburos no saturados con uno o varios enlaces carbono-carbono  $C_nH_{2n}$ ) [29]. Se pueden clasificar por la unidad monomérica y la estructura de la cadena como: poliolefina base etileno, poliolefina base propileno (figura 11) y poliolefina base elastómeros.



*Figura 11. Estructura de unidades de poliolefinas de PE y de PP [29].*

En el proceso de espumación de un material plástico, el sólido se funde, se crean huecos internos homogéneamente distribuidos por la inyección de un gas o la degradación de una sustancia para finalmente solidificarlo y estabilizarlo [30]. El proceso de espumación más utilizado en termoplásticos es la dispersión de gases a través de un polímero en estado fluido y la estabilización posterior del espumado resultante. Los gases utilizados para espumar pueden provenir de diferentes fuentes:

- Aire, que puede ser forzado en el interior del fluido plástico

---

- Dióxido de carbono ( $\text{CO}_2$ ), que es disuelto en el material plástico, bajo presión.

- Un líquido de bajo punto de ebullición, como el “pentano”, puede ser disuelto en el polímero y luego convertirlo en gas mediante temperatura o compresión.

- Gases generados mediante una reacción química, como la descomposición de azodicarbonamida ( $\text{C}_2\text{H}_4\text{O}_2\text{N}_4$  conocida como E927).

Durante el proceso de espumación, las burbujas iniciales pueden crecer por difusión del gas en la mezcla fundida desde otras burbujas adyacentes, por expansión de estas o debido a temperatura o compresión y por combinación de dos o más burbujas [31].

La tecnología de espumación permite obtener materiales poliméricos espumados con un amplio rango de densidades. En función de la densidad aparente las espumas se dividen en 5 categorías:

-Espumas muy ligeras, con densidades entre 3 – 50  $\text{kg/m}^3$ .

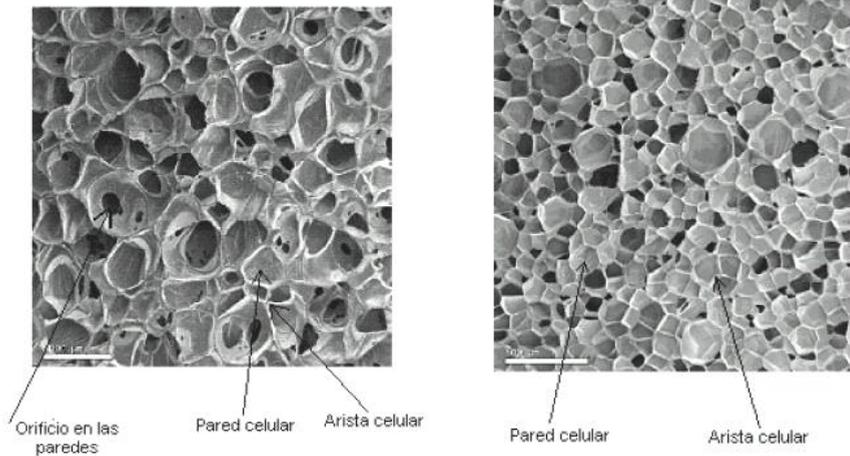
-Espumas ligeras, con densidades entre 50 – 200  $\text{kg/m}^3$ .

-Espumas medias, con densidades entre 200 – 500  $\text{kg/m}^3$ .

-Espumas pesadas, con densidades entre 500 – 700  $\text{kg/m}^3$ .

-Espumas muy pesadas, con densidades mayores a 700  $\text{kg/m}^3$ .

Si las membranas de las celdas circundantes a una burbuja permanecen intactas se denominan espumas de celda cerrada. Si estas membranas se rompen las espumas se denominan de celda abierta. En la figura 12 se muestran las diferencias entre celda cerrada y celda abierta.



*Figura 12. Micrografías SEM de espumas de poliolefina de celda abierta (izquierda), celdas cerradas (derecha).*

Estas diferencias en la estructura son responsables de las propiedades del espumado final. Los polímeros elásticos forman normalmente celdas abiertas, mientras que los polímeros rígidos o semirrígidos forman celdas cerradas. Esto se debe a que el aire que hay atrapado en las celdas cerradas, cuando se produce una deformación, no tiene donde escapar y se comporta como un muelle, mientras que en el caso de celdas abiertas se logra un material más blando.

Durante el espumado inicial, las celdas están cerradas ya que, de lo contrario, el agente espumante se escaparía sin causar un aumento de la celda. Las celdas cerradas se abren cuando una o más membranas se rompen, normalmente, debido a un estrechamiento excesivo de la pared de la celda, por el cual la resistencia de la membrana no puede aguantar la presión interna de esta.

Un parámetro crítico cuando se producen espumas de células abiertas consiste en ajustar la tasa a espumación (normalmente con un incremento de la viscosidad del fundido) para que, en el momento de un aumento en el espumado, las

---

membranas de las celdas estén deformadas o rotas, pero las estructuras nervadas de las celdas sean lo bastante fuertes como para frenar la ruptura. Si estos nervios no paran la ruptura, se crearan vacíos en la espuma o esta se colapsará.

Las espumas de células cerradas se forman cuando las membranas celulares son lo suficientemente resistentes y elásticas para resistir a la ruptura en el punto máximo de la creación de la espuma, y el módulo elástico del polímero crece rápidamente; de modo que las celdas son dimensionalmente estables a pesar del desarrollo de un vacío parcial dentro de ellas.

Las espumas tienen en las burbujas una dirección que no llega a ser un estiramiento pero se pueden fabricar con un biestiramiento produciendo el mismo efecto que el que se trabaja en esta tesis (ver apartado 6.3) [32].

## **2.2. Principio Físico de la Piezoelectricidad en Polímeros Espumados.**

En los polímeros espumados la piezoelectricidad tiene su origen en macro dipolos, se forman en las burbujas del material espumado con dimensiones del orden de los micrómetros o más. Al comparar con otros materiales, como el PVDF las distancias entre las moléculas responsables del dipolo eléctrico son aproximadamente nanómetros y en los cristales piezoeléctricos la longitud de celda unitaria aproximadamente décimas de nanómetro [21].

### **2.2.1. Principio General.**

Un material polimérico espumado, aparte de las características mecánicas que le confieren la porosidad interna, también se puede utilizar como estructura para albergar dipolos eléctricos. Cuando un campo eléctrico lo suficientemente elevado como para generar descargas corona se aplica sobre un polímero espumado, se

producen micro descargas entre la parte superior e inferior de las cavidades interiores y se genera una repartición de carga en la interfaz de aire polímero, formando un macro dipolo del tamaño de las cavidades (figura 13).

De esta forma, se obtiene un material ferro-eléctrico también llamado ferro-electret que se comporta de igual manera que las cerámicas o los polímeros (PVDF) desde un punto de vista piezoeléctrico. En los materiales cristalinos el mecanismo que origina el efecto piezoeléctrico es diferente y por lo tanto en este material algunos autores lo denominan cuasi-piezoeléctrico [33]. En la figura 13 a) se puede ver un esquema del origen molecular de la piezoelectricidad en una cadena de un polímero. En el esquema b) se ilustra por medio de un sistema de resortes las fuerzas de acoplamiento entre los dipolos del piezoeléctrico y en el esquema c) se pueden ver las cargas en el interior de las cavidades de un polímero espumado.

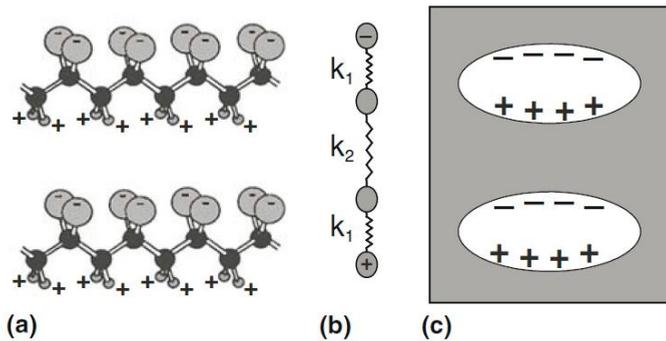


Figura 13. a) Esquema de cadena de un polímero ferro eléctrico, b) modelo simplificado del efecto piezoeléctrico, c) esquema de estructura celular de un ferro electret [33].

Este tipo de cuasi-piezoelectricidad le permite al material llegar a valores de cientos de pC/N de constante piezoeléctrica  $d_{33}$ . Estos polímeros que tienen bajos módulos de elasticidad (Módulo de Young) en el orden de MPa, al ser comparados con los polímeros no espumados que llegan a GPa. Esta característica acompañada de una baja pérdida dieléctrica le otorga a estos materiales coeficientes  $d_{33}$  elevados

(figura 14). Comparados con los demás materiales como desventaja no tiene una buena constante  $d_{31}$  a flexión lo que los limita en ciertas aplicaciones. Al igual que en el apartado 2.1.1 este material se comporta con el mismo ciclo de histéresis [34].

## 2.2.2. Primeros Polímeros Piezoeléctricos.

El primer reporte que se tiene de estos polímeros espumados piezoeléctricos y primera patente fue en Finlandia (VTT Technical Research Centre) en el año 1989 [5][35] donde un polímero de PP espumado de un espesor de 10-20  $\mu\text{m}$  bi-estirado cargado por descargas corona y metalizado por ambas caras es convertido en un material piezoeléctrico. El material se fabrica comercialmente sin activación eléctrica y se encuentra en publicaciones [36][37] con las variantes y las características siguientes:

Properties of different EMFi types

TD = transverse direction, MD = machine direction.

Property	Symbols	Normal O01	High sensitivity HS01	Laminated L01	Units	Conditions
Thickness	$s$	37	70	180	$\mu\text{m}$	including electrode films
Thickness of electrode film	$s_e$	20	20	9*	nm	* $\mu\text{m}$
Density	$\rho$	550	330	1300*	$\text{kg m}^{-3}$	* with electrode films
Sensitivity	$S_q$	30	170	60	$\text{pC N}^{-1}$	normal force $1.5 N_{pp}$ , at 1–100 Hz
Permittivity	$\epsilon$	$14 \times 10^{-12}$	$10 \times 10^{-12}$	$14 \times 10^{-12}$	$\text{F m}^{-1}$	at 10 kHz
Relative permittivity	$\epsilon/\epsilon_0$	1.6	1.2	1.6		at 10 kHz
Loss factor	$\tan \delta$	< 0.01	< 0.01	< 0.01		at 10 kHz
Capacitance	$C$	$40 \times 10^{-12}$	$14 \times 10^{-12}$	$48 \times 10^{-12}$	$\text{F cm}^{-2}$	at 1–150 kHz, EQV
Temperature coefficient of capacitance	$k_{C(T)}$	$-2 \times 10^{-4}$	–	–	$^{\circ}\text{C}^{-1}$	at 2 kHz
Surface resistivity of electrodes	$R_s$	< 2	< 2	< 0.01*	$\Omega/\text{square}$	evaporated, laminated* Al
Young's Modulus	$Y$	$\sim 2 \times 10^6$	$< 1 \times 10^6$	–	$\text{N m}^{-2}$	in the direction of film thickness
Tensile strength at break	TD	$94 \times 10^6$	$40 \times 10^6$	–	$\text{N m}^{-2}$	
	MD	$42 \times 10^6$	–	–		
Elongation at break	TD	16.9	17.9	–	%	
	MD	38.0	–	–		
Modulus	TD	$2.76 \times 10^9$	$0.53 \times 10^9$	–	$\text{N m}^{-2}$	
	MD	$1.75 \times 10^9$	–	–		
Temperature range	$T_i$	–40– + 50	–40– + 50	–40– + 50	$^{\circ}\text{C}$	

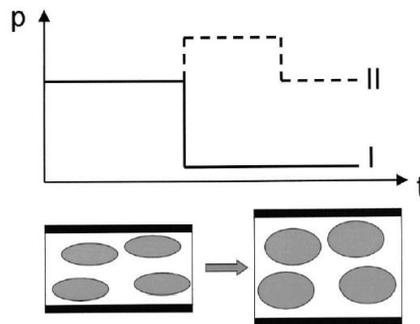
Figura 14. Tabla de propiedades del Polímero espumado utilizado en [37].

---

### 2.2.3. Otro Tipo de Fabricación.

Partiendo del material descrito en el apartado anterior diferentes autores han propuesto una modificación estructural [38][39][40]. Los objetivos son reducir el módulo de Young del material disminuir su rigidez y aumentar el tamaño de las cavidades para generar dipolos de mayores dimensiones.

El proceso más extendido consiste en producir un inflado del material que se logra por variaciones de presiones. Si la presión en las cavidades de la muestra es mayor que la presión en el exterior, esta tenderá a expandirse.



*Figura 15. Línea continua expansión isotérmica y línea discontinua expansión a temperatura no isoterma [38].*

El proceso se puede realizar de dos formas, primero a temperatura constante, donde se reduce la presión externa del ambiente en que se aloja la muestra y, por lo tanto, la presión interna de las burbujas de aire expandirá el material (figura 15 I). El segundo procedimiento (figura 15 II) consiste en someter a la muestra a temperatura y a una presión elevada hasta que la presión en el interior de las cavidades sea igual a la exterior. Cuando se retira bruscamente la presión exterior, la muestra se infla. Las presiones necesarias son en torno a 1 a 2.5 MPa obteniéndose constantes piezoeléctricas de 306 pC/N [38].

---

También se puede realizar un proceso similar con una doble expansión [41][42], donde se realiza una primera expansión sometiendo al material a una presión de 2 MPa, en un ambiente de nitrógeno, durante 3 horas. Luego se retira repentinamente la presión y se enfría gradualmente lo que produce una expansión por la presión interna de este. Se repite el procedimiento para la segunda expansión aumentando aún más el espesor de la muestra. Este proceso presenta la dificultad de control del espesor durante la espumación lo que resulta complicado de predecir al finalizar su enfriamiento.

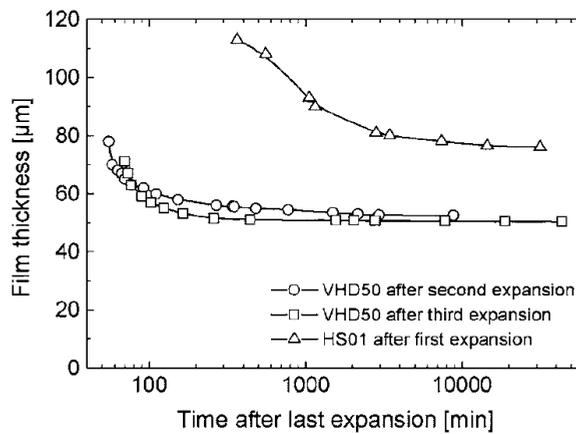


Figura 16. Comportamiento del espesor de las muestras expandidas [41].

En la figura 16 se puede ver tres materiales y su comportamiento luego de su última expansión, tras esta el material relaja tensiones internas produciendo una disminución en el espesor. Por medio de este proceso, se han registrado aumentos en las respuestas piezoeléctricas de hasta 790 pC/N [9].

---

## 2.3. Modelos Teóricos de Piezoelectricidad en Polímeros Espumados.

Los materiales piezoeléctricos se utilizan frecuentemente para obtener una señal eléctrica en forma de diferencia de potencial o de corriente a partir de un estímulo mecánico. Un ejemplo de este comportamiento se encuentra en los materiales utilizados en micrófonos; la estructura se basa en una capa de un material cargado (electret, es decir, polímero con una carga eléctrica permanente neta) y una capa de aire limitada por una membrana. En este apartado se desarrolla el modelo eléctrico, que permite describir el comportamiento del material. También se planteará el modelo desde un punto de vista termodinámico obteniendo las ecuaciones de equilibrio en condiciones lineales de funcionamiento [43].

### 2.3.1. Modelos Teóricos Eléctrico y Termodinámico.

El principio de funcionamiento de los polímeros espumados es similar al de los micrófonos de electrets pero, en el caso de estos, el aire y el material aislante se encuentran separados (figura 17).

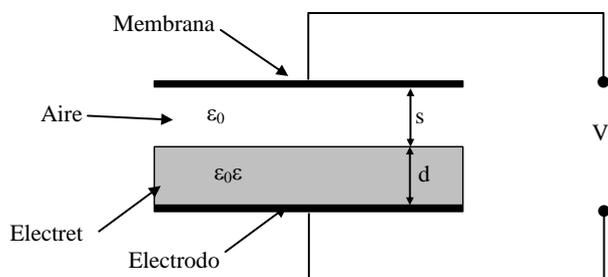


Figura 17. Esquema de un micrófono de electret [ep].

Se puede demostrar que las variaciones del espesor de aire por vibración de la membrana inducen variaciones en la tensión medida en bornes del sistema (o en la

corriente en caso de un cortocircuito o medida a través de una resistencia). La relación es:

$$\Delta U = \frac{d\sigma}{\varepsilon_0(\varepsilon s + d)} \Delta s \quad (1)$$

Donde  $\sigma$  es la densidad de carga eléctrica superficial,  $\varepsilon_0$  es la permitividad del vacío,  $\varepsilon$  es la permitividad del polímero,  $s$  es el espesor de la capa de aire y  $d$  es el espesor de la capa de polímero. La novedad que aportarán los polímeros espumados es que no es necesario mantener un intervalo de aire ya que la capa de aire está incluida en las propias cavidades creadas durante el proceso de espumado que forman parte del material.

Se puede considerar el polímero espumado como un material que se encuentra dividido en  $n$  capas de aire y de polímero (figura 18). Esta simplificación es aplicable siempre y cuando, el tamaño de las cavidades en el interior del material en la dirección perpendicular al espesor, sea mayor que en la dirección del espesor [6][7].

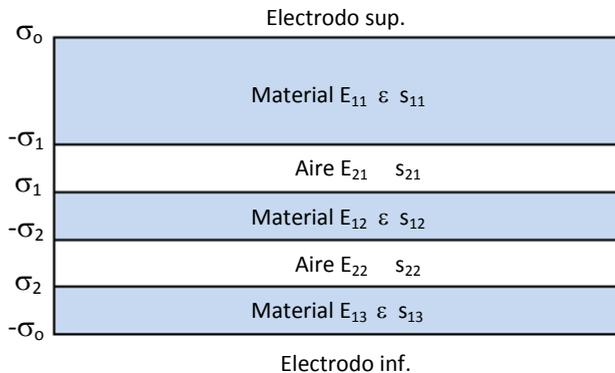


Figura 18. Esquema de sección simplificada de material de número de capas [ep].

---

Analizando el conjunto por medio de la ecuación de Gauss de campo eléctrico se tiene que:

$$\theta_E = \oint_S E \cdot dS \quad (2)$$

Donde el flujo de campo eléctrico  $\theta_E$  está dado por las líneas de campo eléctrico  $E$  que atraviesan un área  $dS$ . Por lo tanto, el campo eléctrico en las diferentes capas de material y de aire se puede obtener de la aplicación de (2) y de la segunda ley de Kirchhoff [6], obteniéndose la siguiente relación:

$$-\varepsilon \cdot E_{1i} \cdot S + \varepsilon_0 \cdot E_{2i} \cdot S = \sigma_i \cdot S \quad (3)$$

Donde  $\varepsilon_0$  es la permitividad del vacío,  $E_{1i}$  es el campo eléctrico en el material,  $S$  es el espesor total del material (espesor de aire + espesor de polímero),  $E_{2i}$  es el campo eléctrico en el aire y  $\varepsilon$  representa la permitividad del material, dando la suma igual a la densidad de carga  $\sigma_i$  por el espesor  $S$ . Desarrollando (3) se llega a:

$$-\varepsilon_r \cdot E_{1i} + E_{2i} = \frac{\sigma_i}{\varepsilon_0} \Rightarrow E_{2i} = \frac{\sigma_i}{\varepsilon_0} + \varepsilon_r \cdot E \quad (4)$$

Apareciendo la permitividad relativa  $\varepsilon_r$  que es la división de la permitividad del material por la permitividad del vacío. De acuerdo a la segunda ley de Kirchhoff y como se mantienen las relaciones para las demás capas se tiene:

$$\sum_i S_{1i} \cdot c + \sum_i S_{2i} \cdot E_{2i} = 0 \quad (5)$$

Desarrollando (4) y (5):

$$\sum_i S_{1i} \cdot E_{1i} + \sum_i S_{2i} \cdot \left( \frac{\sigma_i}{\varepsilon_0} + \varepsilon_r \cdot E_{1i} \right) = 0 \quad (6)$$

$$\sum_i \left( (S_{1i} + S_{2i} \cdot \varepsilon_r) \cdot E_{1i} + S_{2i} \cdot \frac{\sigma_i}{\varepsilon_0} \right) = 0 \quad (7)$$

Se puede deducir el campo eléctrico en el polímero  $E_{1i}$ :

$$E_{1i} = \frac{-\sum_j S_{2j} \cdot \sigma_j}{-[\varepsilon_0((S_{1i} + S_{2i} \cdot \varepsilon_r))]} \quad (8)$$

Se puede deducir el campo eléctrico en las capas de aire  $E_{2i}$ :

$$E_{2i} = \frac{-\sum_j S_{2j} \cdot \sigma_j}{\frac{\sigma_i}{\varepsilon_0} - [\varepsilon_0((S_{1i} + S_{2i} \cdot \varepsilon_r))]} \quad (9)$$

Como:

$$S_1 = \sum_i S_{1i}, S_2 = \sum_i S_{2i} \quad (10)$$

Las ecuaciones (8) y (9) representan el campo eléctrico en cada capa de material.

La carga eléctrica en el electrodo superior está dada por:

$$\sigma_0 = -\varepsilon_0 \cdot \varepsilon \cdot E_1 \quad (11)$$

Reemplazando (8) en (11) se obtiene:

$$\sigma_0 = \frac{\varepsilon \cdot \sum_j S_{2j} \cdot \sigma_j}{(S_{1i} + S_{2i} \cdot \varepsilon)} \quad (12)$$

La densidad de carga  $\sigma_0$  que aparece en la superficie depende del cambio de espesor causado por la aplicación de una fuerza. El cambio de espesor es provocado

por la compresión de las capas de aire y la carga en el electrodo está controlada por las diferencias de espesor  $\delta\sigma_0/\delta S_2$ . Si  $\delta S_{2i}/\delta S_2 = S_{2i}/S_2$  por medio del desarrollo de la ecuación (12) se tiene:

$$\frac{\delta\sigma_0}{\delta S_2} = \frac{\varepsilon \cdot \left[ \left( \sum_j \frac{S_{2j}}{S_2} \cdot \sigma_j \right) \cdot (S_1 + S_2 \cdot \varepsilon) - \sum_j S_{2j} \cdot \sigma_j \right]}{(S_1 + S_2 \cdot \varepsilon)^2} \quad (13)$$

$$\frac{\delta\sigma_0}{\delta S_2} = \frac{\varepsilon \cdot S_1 \cdot \sum_j S_{2j} \cdot \sigma_j}{S_2 (S_1 + S_2 \cdot \varepsilon)^2} \quad (14)$$

En el modelo cuasi estático se cumple que  $\Delta S_2/S_2 = \Delta P/Y$  (que es la definición del módulo de Young), donde  $Y$  es el módulo de Young y  $\Delta P$  la presión aplicada al material, es decir la variación de espesor está en estrecha relación con la presión aplicada partido el módulo de Young del material considerado. Entonces se puede determinar la constante piezoeléctrica de un material de  $n$  capas de polímero y de aire como:

$$d_{33} = \frac{\Delta\sigma_0}{\Delta S_2} = \frac{\Delta\sigma_0}{\Delta S} \cdot \frac{S}{Y} \quad (15)$$

Reemplazando en (14) la ecuación (15) se tiene:

$$d_{33} = \frac{\varepsilon \cdot S}{Y} \cdot \frac{S_1 \cdot \sum_j S_{2j} \cdot \sigma_j}{S_2 (S_1 + S_2 \cdot \varepsilon)^2} \quad (16)$$

Para el caso de circuito abierto, la carga en el electrodo superior y los campos eléctricos permanecen constantes. Las variaciones de espesor inducen la tensión:

$$\Delta V = \sum_i S_{2i} \cdot E_{2i} \quad (17)$$

---

Siendo el campo eléctrico principal:

$$\Delta E = -\frac{1}{S} \cdot \sum_i \Delta_{2i} \cdot E_{2i} \quad (18)$$

Entre la expresión (17) y (18), se obtiene la constante piezoeléctrica para circuito abierto:

$$g_{33} = \frac{\Delta E}{\Delta p} = \frac{1}{\varepsilon_0 \cdot Y} \cdot \frac{S_1 \cdot \sum_i \Delta_{2i} \cdot E_{2i}}{S_2(S_1 + \varepsilon \cdot S_2)} \quad (19)$$

Otra manera de definir el comportamiento del material, sería realizarlo por medio del modelo termodinámico, que se basa en la relación de las propiedades del material a través de estados de energía libre que contiene el sistema o la variación de energía. Para lo cual existen dos modelos el de Helmholtz y el de Gibbs [18] [44].

Se toma como estado de referencia aquel en el que el material no tiene carga eléctrica ni una presión externa (figura 19 a) formando el primer sistema termodinámico. En el segundo estado se considera que el material está polarizado con una densidad de carga  $\sigma_0$ , mientras se aplica en sus electrodos un campo eléctrico  $\Phi$  y tiene una carga representada por la fuerza  $F$  debido a cargas externas aparece una carga eléctrica  $Q$  y una corriente en los electrodos y la batería, (figura 19 b) formando el segundo sistema termodinámico [45].

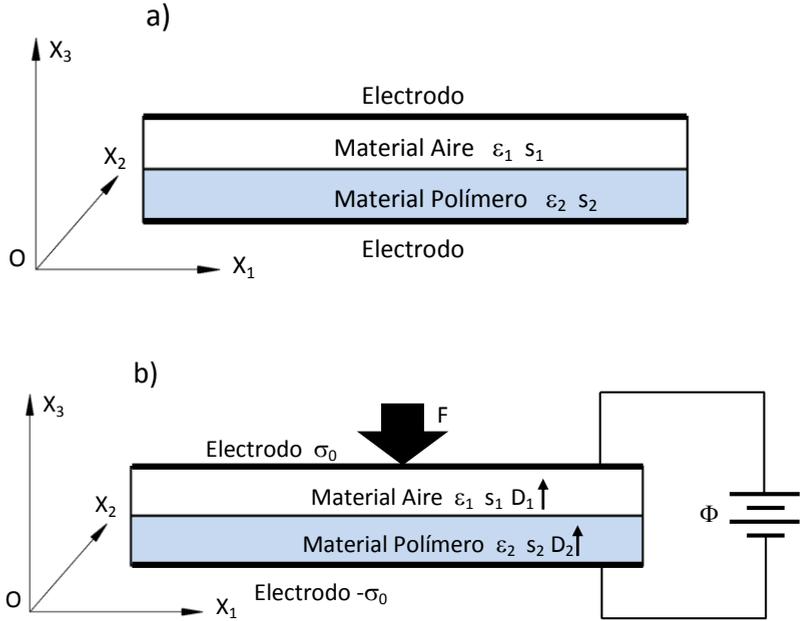


Figura 19. a) Esquema de modelo simplificado de dos capas con sistema de referencia  $X_1$ ,  $X_2$  y  $X_3$  con el material sin carga en su interior, b) Esquema de modelo simplificado de dos capas con sistema de referencia  $X_1$ ,  $X_2$  y  $X_3$  con una fuerza exterior  $F$  y una tensión aplicada en sus caras  $\Phi$  [ep].

Cuando una carga mecánica externa comprime la muestra se genera una carga eléctrica  $Q$  a través del espesor del material. Por la compresión aplicada, el material se deforma una distancia  $l$ , que es la suma de  $l_1$  (polímero) y  $l_2$  (aire). El sistema termodinámico está formado por el piezoeléctrico, el peso externo y la batería exterior. Por lo tanto, la energía libre  $W$  de Helmholtz de ferroelectret, el segundo sistema termodinámico es función de  $l$  y  $Q$ . La energía libre de Gibbs se la puede escribir como:

$$G(l, Q) = \int_V W dV + F(l - L) - \Phi Q \quad (20)$$

---

Donde  $V = A \cdot L$  es el volumen de material de acuerdo con el sistema de referencia establecido. Por la teoría no lineal de dieléctricos deformables la energía libre de Helmholtz se puede escribir como:

$$W = W_s (\lambda_x, \lambda_y, \lambda_z) + \frac{\lambda_x^{-1} \lambda_y^{-1} \lambda_z}{2\varepsilon} D^2 \quad (21)$$

Donde  $W_s$  es la densidad de energía elástica,  $\lambda_x = l_x/L_x$ ,  $\lambda_y = l_y/L_y$  y  $\lambda_z = l_z/L_z$  son los estiramientos o compresiones del sistema de referencia.  $D$  es el desplazamiento de polarización eléctrico y  $\varepsilon$  es la constante dieléctrica del material. Como la fuerza mecánica y las cargas eléctricas se consideran sólo en el sentido del espesor  $X_3$  la ecuación (21) se puede simplificar como:

$$W = W_s (\lambda_z) + \frac{\lambda_z}{2\varepsilon} D^2 \quad (22)$$

Si se reemplaza la ecuación (21) en la ecuación (20) se tiene:

$$W = W_s (\lambda_z)AL + \frac{\lambda_1}{2\varepsilon_r \varepsilon_0} D_1^2 \cdot AL_1 + \frac{\lambda_2}{2\varepsilon_0} D_2^2 \cdot AL_2 + F(l - L) - \Phi Q \quad (23)$$

Donde  $D_1$  y  $D_2$  son el desplazamiento eléctrico para el polímero y el aire. De acuerdo a la ley de Gauss el desplazamiento eléctrico es:

$$D_1 = -\frac{Q}{A} \quad (24)$$

$$D_2 = -\frac{Q}{A} - \sigma_0 \quad (25)$$

---

Para poder aplicar estas variaciones de energía y traducirlas e interpretarlas con las medidas de laboratorio, se deben plantear condiciones iniciales de los sistemas. De acuerdo a las leyes de la termodinámica cuando el material está en equilibrio el sistema se encuentra en su mínimo de energía.

$$\frac{\delta G}{\delta l} = 0 \quad (26)$$

$$\frac{\delta G}{\delta Q} = 0 \quad (27)$$

Sustituyendo (24)(25)(26)(27) en (23) la ecuación de equilibrio será:

$$\frac{W_s (\lambda_z)}{\delta l} AL + \frac{Q^2}{2\varepsilon_r \varepsilon_0 A} \frac{\delta l_1}{\delta l} + \frac{(Q^2 + A\sigma_0)^2}{2\varepsilon_0 A} \frac{\delta l_2}{\delta l} + F = 0 \quad (28)$$

Esta ecuación (28) representa el equilibrio mecánico

$$\frac{Q l_1}{\varepsilon_r \varepsilon_0 A} + \frac{(Q^2 + A\sigma_0) l_2}{\varepsilon_0 A} - \Phi = 0 \quad (29)$$

La ecuación (29) representa el equilibrio eléctrico.

Asumiendo que se comprime un 50 % del espesor sólo se comprime el aire de la muestra  $l_1 \approx L_1$  por lo tanto  $W_s$  se puede expresar como:

$$W_s = \frac{Y}{2} \left( \frac{l - L}{L} \right)^2 = \frac{Y}{2} \left( \frac{l_2 - L_2}{L} \right)^2 \quad (30)$$

Para eliminar variables y poder reemplazar en las ecuaciones los parámetros medidos se simplifican las ecuaciones (28) y (29) como:

$$F = -\frac{YA(l_2 - L_2)}{2} \frac{(Q + A\sigma_0)^2}{L} - \frac{(Q + A\sigma_0)^2}{2\varepsilon_0 A} \quad (31)$$

$$Q = \frac{A\varepsilon_r(-l_2\sigma_0 + \varepsilon_0\Phi)}{L_1 + \varepsilon_r L_2} \quad (32)$$

Estas ecuaciones representan el comportamiento elástico para una fuerza mecánica o para la aplicación de un campo eléctrico, pero si se reemplaza (32) en (31) se reduce  $Q$  obteniendo:

$$Y \frac{(l_2 - L_2)}{L} + \frac{(\sigma_0 L_1 + \varepsilon_0 \varepsilon_r \Phi)^2}{2\varepsilon_0 (L_1 + \varepsilon_r L_2)} + \frac{F}{A} = 0 \quad (33)$$

Expandiendo:

$$Y \frac{(l_2 - L_2)}{L} + \frac{\sigma_0^2 L_1^2}{2\varepsilon_0 (L_1 + \varepsilon_r L_2)^2} + \frac{\sigma_0 \varepsilon_r L_1 \Phi}{(L_1 + \varepsilon_r L_2)^2} + \frac{\varepsilon_0 \varepsilon_r^2 \Phi^2}{2(L_1 + \varepsilon_r L_2)^2} + \frac{F}{A} = 0 \quad (34)$$

El primer término de la ecuación (34) representa el comportamiento mecánico elástico, el segundo término es la presión debido a las cargas superficiales, el tercer término es la presión debida a las cargas superficiales con la interacción de un campo eléctrico, el cuarto término es la presión electrostática debida al campo eléctrico aplicado y el quinto término representa la presión de una fuerza externa; para que se cumpla la condición de equilibrio la suma de todas las componentes debe ser 0.

Cuando se aplica una fuerza para obtener la carga generada en los electrodos, se podrá deducir el coeficiente piezoeléctrico  $d_{33}$  y el coeficiente inverso. Como se vio anteriormente se deben establecer las condiciones iniciales de equilibrio:

$$k_a = \left. \frac{\delta l}{\delta \Phi} \right|_F \quad (35)$$

$$k_s = \left. \frac{\delta Q}{\delta F} \right|_\Phi \quad (36)$$

Donde  $k_a$  es la constante piezoeléctrica como actuador y  $k_s$  es la constante piezoeléctrica como sensor. Debido a que el campo eléctrico  $\Phi$  varía en  $\delta\Phi$  y la fuerza  $F$  produce una variación de espesor de  $\delta l_2$ , la ecuación de equilibrio (33) se puede escribir como:

$$Y \frac{(l_2 + \delta l_2 - L_2)}{L} + \frac{((\sigma_0 L_1 + \varepsilon_0 \varepsilon_r (\Phi + \delta\Phi))^2)}{2\varepsilon_0 (L_1 + \varepsilon_r (\delta l_2 - L_2))^2} + \frac{F}{A} = 0 \quad (37)$$

Operando la ecuación (33) con la (37) se pueden separar los dos  $\delta$ :

$$\left[ \frac{Y}{L} - \frac{\varepsilon_r (\sigma_0 L_1 + \varepsilon_0 \varepsilon_r \Phi)^2}{\varepsilon_0 (L_1 + \varepsilon_r l_2)^3} \right] \delta l_2 + \frac{(\sigma_0 \varepsilon_r L_1 + \varepsilon_0 \varepsilon_r^2 \Phi)^2}{(L_1 + \varepsilon_r l_2)^2} \delta\Phi = 0 \quad (38)$$

El coeficiente piezoeléctrico como actuador es:

$$k_a = \frac{\varepsilon_r \varepsilon_0 L (L_1 + \varepsilon_r l_2) (\sigma_0 L_1 + \varepsilon_0 \varepsilon_r \Phi)}{Y \varepsilon_0 (L_1 + \varepsilon_r l_2)^3 - \varepsilon_r L (\sigma_0 L_1 + \varepsilon_0 \varepsilon_r \Phi)^2} = 0 \quad (39)$$

Para calcular el coeficiente  $k_s$  se considera que el voltaje  $\Phi$  se mantiene constante y la fuerza  $F$  produce una variación de espesor de  $\delta l$  y una variación de carga  $\delta Q$ .

$$Y \frac{(l_2 + \delta l_2 - L_2)}{L} + \frac{(\sigma_0 L_1 + \varepsilon_0 \varepsilon_r \Phi)^2}{2\varepsilon_0 (L_1 + \varepsilon_r (l_2 - \delta l_2))^2} + \frac{F + \delta F}{A} = 0 \quad (40)$$

Operando la ecuación(33) con la (40) se pueden separar los dos  $\delta$ :

$$\left[ \frac{Y}{L} - \frac{\varepsilon_r (\sigma_0 L_1 + \varepsilon_0 \varepsilon_r \Phi)^2}{\varepsilon_0 (L_1 + \varepsilon_r l_2)^3} \right] \delta l_2 + \frac{\delta F}{A} = 0 \quad (41)$$

El coeficiente piezoeléctrico como sensor será:

$$k_s = \frac{\varepsilon_r \varepsilon_0 L (L_1 + \varepsilon_r l_2) (\sigma_0 L_1 + \varepsilon_0 \varepsilon_r \Phi)}{Y \varepsilon_0 (L_1 + \varepsilon_r l_2)^3 - \varepsilon_r L (\sigma_0 L_1 + \varepsilon_0 \varepsilon_r \Phi)^2} \quad (42)$$

En la ecuación (42)  $l_2 \approx L_2$  y  $Y \varepsilon_0 (L_1 + \varepsilon_r l_2)^3 \gg \varepsilon_r L (\sigma_0 L_1 + \varepsilon_0 \varepsilon_r \Phi)^2$  por lo tanto se puede escribir como:

$$d_{33} = k_s = k_a = \frac{\varepsilon_r L (\sigma_0 L_1 + \varepsilon_0 \varepsilon_r \Phi)}{Y (L_1 + \varepsilon_r l_2)^3} \quad (43)$$

Cuando el campo eléctrico es cero la ecuación (43) se reduce a la misma ecuación del modelo de [6] tratado en el modelo eléctrico de este apartado obtenido finalizando en la ecuación (16). Se debe tener en cuenta que estos dos modelos son aplicables para comportamiento elástico es decir pequeñas deformaciones de espesor.

### 2.3.2. Factor de Acoplamiento.

Para cuantificar el efecto piezoeléctrico, se utiliza el factor de acoplamiento electromecánico  $k$ , este factor da una idea de la capacidad de un material piezoeléctrico para convertir una forma de energía en otra, se lo define como:

$$k^2 = \frac{\text{Energía Eléctrica Generada}}{\text{Energía Eléctrica introducida}} \quad (44)$$

Como la conversión de un tipo de energía en otro siempre es incompleta, el factor es menor que la unidad, por ejemplo para el cuarzo  $k=0,1$ , para el titanato de bario  $k=0,4$ , el PZT  $k=0,7$  y el PVDF  $k=0,20$ . Un estudio de los valores de  $k$  muestra que para las cerámicas piezoeléctricas modernas, hasta un 50 % de la energía almacenada puede ser convertida a bajas frecuencias.

---

Para el efecto directo el factor k se define como:

$$k^2 = \frac{\text{Energía Eléctrica Generada}}{\text{Energía Mecánica Introducida}} \quad (45)$$

Para el efecto inverso el factor k se define como:

$$k^2 = \frac{\text{Energía Eléctrica Generada}}{\text{Energía Eléctrica introducida}} \quad (46)$$

La eficiencia real es la proporción entre energía útil convertida y la energía absorbida por el transductor. Un transductor correctamente sintonizado y funcionando adecuadamente en su región de resonancia puede lograr eficiencias, cercanas a un 90 %. Según se aleja de la región de resonancia la eficiencia disminuye. Para films de PE o de PP de acuerdo a bibliografía tienen coeficientes bajos del orden de 0,05 [18].

También es necesario comprender el comportamiento eléctrico dentro de las cavidades de aire del material y la dinámica de la descarga. Por lo tanto se hará una introducción para comprender las descargas corona como método de carga de este material.

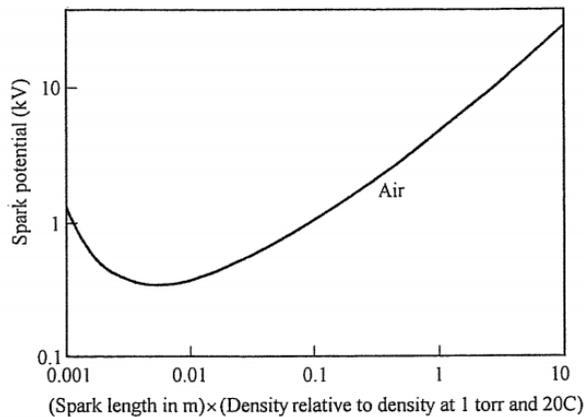
### 2.3.3. Ley de Paschen's.

La ley de ruptura dieléctrica de los gases sigue una curva de tipo Paschen (figura 20) que se deduce de la física de las descargas [46]. Esta ley está basada en los mecanismos de ruptura dieléctrica de Townsend. Las descargas tipo Townsend, Glow, Pseudo-Glow y Spark ocurren en cavidades submilimétricas puesto que no existe suficiente espacio para la acumulación y separación espacial de cargas y la formación de una cabeza de streamer. Antes de que la densidad de electrones e

---

iones en el frente de la descarga alcancen el límite de formación, la onda de ionización alcanza el ánodo y el posterior desarrollo se realimenta del cátodo.

La descarga Townsend, es un plasma débilmente ionizado con una distribución de carga pequeña produciendo una distribución de campo espacial despreciable en comparación con el campo externo impuesto geoméricamente. La descarga se mantiene principalmente por emisión de cátodo. La temperatura del gas está próxima a la temperatura del espacio que la contiene mientras que la temperatura de electrón es sustancialmente elevada, del orden de  $10^4$  °K [47]. El proceso dominante de ionización es por ionización directa.



*Figura 20. Curva de Paschen tensión de ruptura en función de la distancia entre electrodos [46].*

Si se representa la tensión de ruptura en función del producto de la presión del gas (tabla 4) multiplicada por la distancia entre electrodos metálicos, existe un punto cuya tensión de ruptura dieléctrica es mínima. Desde ese punto, para una distancia fija entre electrodos, se puede incrementar la tensión de ruptura disminuyendo la presión (es decir, creando el vacío) o aumentando la presión. Si se mantiene la presión se deben alejar los electrodos y para cierta distancia menor que la del punto

mínimo la tensión de ruptura vuelve a incrementarse (al no tener espacio suficiente las descargas para desarrollarse). La tensión mínima de ruptura se puede calcular por medio de:

$$V_{min} = \frac{B pd}{C + \ln(pd)} \quad (47)$$

$$C = \ln\left(\frac{A}{\ln(1 + 1/y)}\right) \quad (48)$$

Donde  $A$  y  $B$  son constantes definidas experimentalmente y  $C$  se calcula con la ecuación (48), y se llama segundo coeficiente de ionización.

Gas	$V_{min}$ (V)	$pd_{min}$ ( $p = 101 \text{ kPa}$ )	$d_{min}$ ( $\mu\text{m}$ )
Aire	327	0,567	7,5
Ar	137	0,900	11,8
$N_2$	251	0,670	8,8
$N_2O$	418	0,500	6,6
$O_2$	450	0,700	9,2

Tabla 4. Tabla de diferentes gases con sus valores de  $V_{min}$ ,  $pd_{min}$  y  $d_{min}$  ecuación (48) [ep].

Esta ley también se puede utilizar para calcular la cantidad de carga superficial que puede soportar un material para que no se produzcan descargas, como:

$$\sigma_{superficie} = \frac{V_{min} \epsilon_0 \epsilon_{pol}}{d_{pol}} + \frac{V_{min} \epsilon_0 \epsilon_g}{d_{min}} \quad (49)$$

De donde  $d_{pol}$  es el espesor de la muestra y  $\epsilon_g$  es la permitividad del polímero. Durante el proceso de fabricación de muestras se observó que para espesores bajos aumenta la densidad de carga en la superficie lo cual genera descargas superficiales

---

localizadas que producen perforaciones [48]. Estas descargas superficiales localizadas no implican un aumento de corriente apreciable.

En el apartado siguiente se verá la generación de descargas corona para la carga del material.

#### **2.3.4. Descargas Coronas.**

Desde 1960 la descarga corona ha sido extensamente empleada para cargar láminas de polímeros para la producción de electrets y también para la investigación de la estabilidad de carga en esos electrets [49][50][51]. En este apartado se verán los métodos de carga más utilizados, con una breve descripción de cada uno y su influencia en la respuesta del material.

Las descargas eléctricas en los gases se producen cuando el campo eléctrico alcanza un valor suficiente para transmitir energía a los electrones libres, de manera que por colisiones con moléculas neutras, son capaces de producir su ionización y generar un nuevo electrón libre. De esta manera, los electrones libres se pueden reproducir de manera exponencial en forma de avalancha.

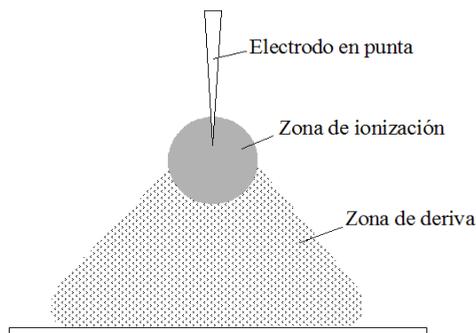
Se puede definir brevemente la descarga corona como una descarga eléctrica auto-sostenida en un gas, en la cual, en la zona activa donde se produce la ionización, tienen lugar los fenómenos de avalancha eléctrica y está limitada en el espacio por la caída del campo eléctrico debido a la geometría; en general en una configuración muy divergente de electrodos. En el caso de una configuración de electrodos punta plano, incluso aunque el plano esté alejado de la punta, dependiendo de la polaridad de la corona, son generados iones positivos o negativos.

En medidas experimentales [52], se puede ver la influencia del gas dentro de las burbujas del polímero, para que se produzca la ruptura dieléctrica y así la

---

distribución de carga eléctrica en las paredes de la burbuja, midiendo la respuesta piezoeléctrica  $d_{33}$ . El problema que se presenta cuando se introduce un gas en un polímero, es que la molécula del gas no debe pasar a través de las cadenas del polímero, como sucede con el  $SF_6$  [53], en esta referencia los mejores resultados se obtuvieron con gases de  $N_2$  y  $N_2O$ . También se debe calentar el polímero por encima de su temperatura  $T_G$  y aplicar presión durante un tiempo prolongado hasta que las presiones de las cavidades se igualen con la del exterior.

En la descarga corona continua, se crea un área de ionización cerca del electrodo en forma de punta figura 21. La misma contiene los portadores de carga de ambas polaridades, alrededor de ella, se sitúa la zona de deriva o zona unipolar donde los iones del mismo signo del electrodo se desplazan hasta su neutralización en el otro electrodo.



*Figura 21. Zonas de ionización y de deriva en la descarga corona continua [ep].*

Las características de corriente-tensión y los iones producidos por la descarga son diferentes según la polaridad de la tensión aplicada. Se generan iones  $CO_4^-$ ,  $OH^-$ ,  $O^-$ ,  $O_2^-$  para la descarga negativa e iones  $N_2^+$ ,  $N^+$ ,  $H_3O^+$  para la descarga positiva. Estos iones se presentan en forma hidratada  $A^-(H_2O)_n$  y  $A^+(H_2O)_n$ . La descarga corona produce también moléculas neutras excitadas en estados vibratorios o electrónicos. Un producto característico de la descarga corona por su olor es el

---

ozono. Con el sistema simple, la carga depositada en la superficie tiene una forma de campana y, si el material es suficientemente aislante, el potencial de la muestra crece hasta apagar la propia descarga corona [54].

### 2.3.5. Descargas Corona - Tríodo.

Hasta el momento sólo se ha hablado de carga por descarga corona [49], la muestra generalmente se sitúa bajo la descarga corona y sobre un plano de masa, de manera que recibe los iones de la zona de deriva. Con este sistema no se tiene un control preciso sobre el potencial que alcanza la superficie y sólo se puede saber a posteriori midiéndolo.

Una manera de controlar las cargas que se depositan en la superficie de la muestra, es intercalar una rejilla en el aire (o gas) entre la muestra y la punta en la zona de deriva. Controlando el potencial de esa rejilla con una fuente adicional de alta tensión es posible establecer el potencial en la superficie de la muestra colocada debajo, puesto que esta se cargará hasta alcanzar el potencial de la rejilla [49]. Este sistema de tres electrodos (aguja alta tensión –rejilla potencial intermedio – plano de masa) se denomina tríodo de carga.

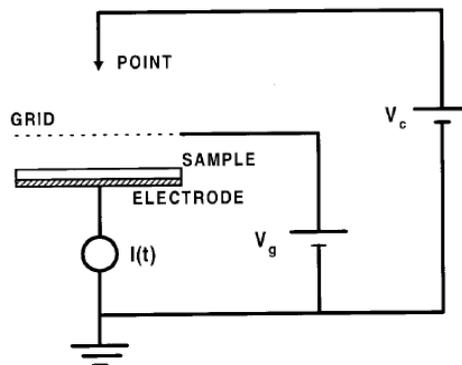


Figura 22. Esquema de sistema de tríodo de carga [49].

---

En el esquema de la figura 22 se puede ver el sistema de trío. La punta de carga metálica se conecta a la fuente de alta tensión,  $V_c$  generando los iones que llegan a la muestra. La rejilla metálica se conecta la tensión de la fuente  $V_g$ . Si se mide la corriente  $I$ , cuando llegue a cero se obtiene que el potencial en la superficie de la muestra es el mismo que la rejilla  $V_g$ . De esta manera se logra un control del potencial superficial [55].

## **2.4. Sistemas de Medida de Respuesta Piezoeléctrica.**

La medida de la respuesta piezoeléctrica se puede realizar con diferentes técnicas, siendo la más antigua la medida estática o cuasi-estática, donde se coloca un peso calibrado en una muestra y se mide su respuesta eléctrica [56]. En la actualidad los métodos de medida más utilizados son el dinámico y la interferometría láser. Se utilizan los mismos métodos para materiales piezoeléctricos cerámicos o cristales.

### **2.4.1. Medida Cuasi-Estática.**

La medida del coeficiente  $d_{33}$  por medio del sistema de medida cuasi-estático se logra aplicando una presión conocida sobre la muestra y midiendo la señal eléctrica de salida por medio de un electrómetro o un osciloscopio (ver apartado 4). Se puede realizar de forma manual colocando pesos diferentes sobre la muestra, sin acelerar el peso y finalmente medir la carga que ésta genera.

También se puede automatizar por medio de un actuador y una celda de carga, que mida la presión ejercida en todo momento, los datos de la salida de la muestra y de la medida de fuerza se registran en un osciloscopio [57]. Generalmente se toma como máximo una frecuencia de 5 Hz. Como desventaja de este método se puede

---

comentar que debido a que la tensión medida es del orden de mV, en la gran mayoría de los materiales es necesario utilizar un apantallamiento contra interferencias de origen electromagnético. Cuando la medida se realiza de forma manual aumenta la dispersión por error debido a la colocación del peso sobre la muestra, tiene como ventaja que es un método sencillo y no involucra equipos intermediarios necesitándose sólo un osciloscopio.

### **2.4.2. Medida Dinámica.**

Al igual que el método de medida cuasi-estático este permite caracterizar la constante piezoeléctrica de una muestra basándose en el efecto directo piezoeléctrico, pero a frecuencias más elevadas de 5 Hz. Este tiene limitaciones mecánicas con respecto a la frecuencia máxima a la que se puede caracterizar la muestra como máximo, se pueden llegar a frecuencias de hasta 20 kHz por limitaciones mecánicas. Hasta esta frecuencia se garantiza que el actuador pueda seguir la forma de la señal que es entregada por el generador de funciones [37][36][57].

En este montaje se debe contar con un accionador del tipo electromecánico, un sistema que mida presión o aceleraciones, un generador de funciones, una interfaz de acoplamiento entre el generador de funciones y el accionador y un osciloscopio. Una configuración similar se puede ver en el apartado 5.4. Este método tiene una repetitividad en las medidas con menor error que de forma manual y permite un mayor ancho de banda en frecuencia de la medida. Como desventaja no permite llegar a frecuencias elevadas y se necesita un equipamiento complejo para la medida.

---

### 2.4.3. Medida por Medio de Interferómetro Láser.

Este sistema se basa en la propiedad inversa que tienen los materiales piezoeléctricos de deformarse cuando se aplica un campo eléctrico. Con este sistema se puede ensayar el material a frecuencias de cientos de kHz, en función de los equipos utilizados para excitar la muestra (drivers) [57][58].

El montaje se compone de un sistema láser que se encarga de medir la velocidad de vibración de una muestra por el método de interferometría basado en el efecto Doppler de ondas reflejadas. El sistema incorpora una unidad central con decodificadores de velocidad y de desplazamiento con sus rangos y resoluciones características que traducen la medida en valores de tensión de salida. Se necesita una fuente amplificadora encargada de aplicar campo eléctrico en la muestra y un generador de funciones. Algunos equipos de interferometría láser avanzados llevan integrados sistemas amplificadores de alimentación y sus propios generadores de funciones pero con ciertas limitaciones de alcance.

Este sistema de medida tiene como ventaja, con respecto a los anteriores que se puede caracterizar en frecuencia el material y verificar cuál es la frecuencia de resonancia [41][9][59], uno de los parámetros más importantes junto con la constante piezoeléctrica. Permite conocer los desplazamientos máximos en función el campo eléctrico y frecuencia. Este método de medida no tiene un contacto físico con la muestra y se pueden ejecutar mapeos superficiales (apartado 6.9). Los datos obtenidos de los decodificadores están tratados, y se obtienen los valores de velocidad o desplazamiento directamente.

Si se comparan todos los diferentes métodos de medida de la respuesta piezoeléctrica no se puede elegir uno como el mejor ya que de acuerdo a la aplicación que se necesite será más adecuado uno u otro. Cada uno tiene sus ventajas y desventajas pero el que más campo de aplicación tiene en la actualidad es

---

el método de medida por interferometría láser, siendo limitado por el coste de los equipos y la cualificación del personal.

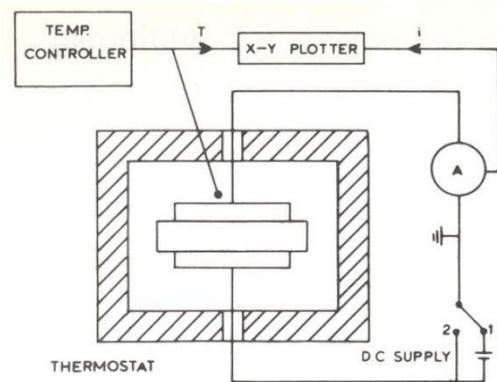
#### **2.4.4. Caracterización Despolarización Térmica.**

Esta técnica ha contribuido de forma significativa desde el comienzo de la aparición de los electrets hasta hoy en día. La despolarización estimulada térmicamente conocida como TSDC (Thermally Stimulated Discharge Current) permite comprender el almacenamiento de la carga y los procesos de disipación, como también interactuar en el proceso de optimización para una carga más eficiente. Otra ventaja de este proceso es la rapidez con que se realiza ya que en poco tiempo se puede realizar la despolarización del material [60].

La caracterización por despolarización consiste en calentar una muestra con una rampa de temperatura hasta la fusión y medir la despolarización a través de un cortocircuito de los electrodos con un pico-amperímetro o electrómetro. La relajación dipolar se produce por la rotación de las cargas positivas y negativas, pero se necesita cierta cantidad de energía. Esta energía de activación la aporta el calentamiento por lo tanto la relajación dipolar se acelera si se aumenta la velocidad de calentamiento. Se debe tener en cuenta que la energía de activación no es la misma para todos los dipolos; depende del modo en que se orientaron esos dipolos. En un material aislante se pueden dar los siguientes procesos de polarización:

- Orientacional dipolar: originada por la orientación de los dipolos permanentes residentes en el material.
- Polarización por dipolos inducidos: por desplazamientos microscópicos de iones en las moléculas como en celdas unitarias de sólidos.
- Inyección de Carga: debida a una distribución de carga en exceso en la muestra.

- Efecto Maxwell - Wagner: aparece por una agrupación de carga en las interfaces del material, típica en cavidades o materiales porosos.
- Polarización por Carga de Espacio: debida al desplazamiento de portadores de carga, atrapados en estados localizados.



*Figura 23. Esquema de sistema de medida de TSDC [61].*

Cuando se carga una muestra aparecen dos tipos de carga, una que se encuentra atrapada en la superficie del material sensible a los cambios de temperatura (homocarga) y otra que penetra en las interfaces del material (heterocarga). Debido a estos dos tipos de carga cuando se representa la corriente en función de la temperatura se obtiene una curva bipolar (figura 24). La curva obtenida es característica de electrets donde uno de los electrodos no se metaliza [60][62][63].

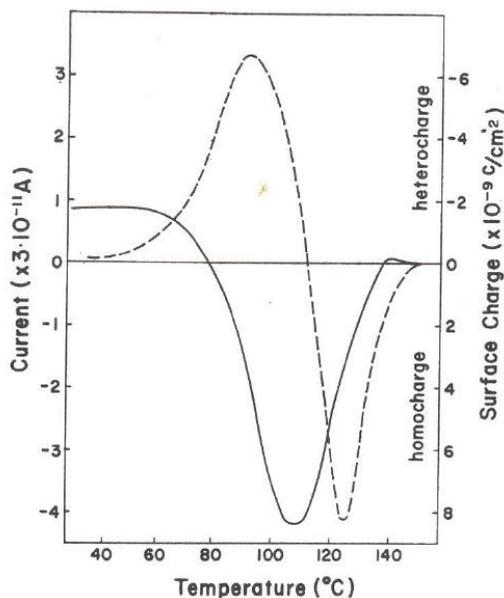


Figura 24. Línea discontinua corriente de despolarización electret, línea continua carga superficial [61].

Para poder estudiar los dieléctricos o aislantes se tiene que actuar sobre la carga almacenada (en los polímeros espumados la carga es dipolar), es necesario reorientar o neutralizar los dipolos, proceso que recibe el nombre de relajación dipolar. Esta relajación se puede realizar con un campo eléctrico o por aumento de temperatura. Los procesos de relajación dieléctrica a los que obedecen los dipolos del material tratado en esta tesis se basan en el modelo de Debye [60]. Este modelo permite describir la relajación dieléctrica y establece que los mecanismos de polarización se comportan como un proceso cinético de primer orden cuando deja de aplicarse un campo eléctrico. La polarización en el material se comporta como:

$$\frac{dP}{dt} = \frac{1}{\tau}(P_0 - P) \quad (50)$$

Donde  $P_0$  es la polarización inicial y  $\tau$  es el tiempo de relajación.

---

Como se recoge del apartado 2.3.1, el material espumado se simplifica a múltiples láminas de aire y de polímero, por lo que la polarización inicial  $P_0$  en la espuma se puede expresar como:

$$P_0 = \frac{\sum_1^N \sigma_i \cdot s_i}{s} = \frac{\sigma_i \cdot s_2}{s} \quad (51)$$

Si se integra la ecuación (50), la polarización del material seguirá un comportamiento en función del tiempo como:

$$P(t) = P_0 \exp\left(-\frac{t}{\tau(T)}\right) \quad (52)$$

Donde  $\tau(T)$  es el tiempo de relajación en función de la temperatura. Y por lo tanto la densidad de corriente de despolarización será:

$$J(t) = -\frac{dP(t)}{dt} = \frac{P(t)}{\tau(T)} \quad (53)$$

En condiciones isoterma, se puede considerar que no existe densidad de corriente por lo que los términos se igualan. Para este tipo de caracterización se sigue una rampa de aumento de temperatura partiendo de un valor inicial:

$$T = T_0 + \beta t \quad (54)$$

Donde  $\beta = dT/dt$  es la velocidad de calentamiento de la muestra. La polarización en función del tiempo será:

$$P(t) = P_0 \exp\left(-\int_{t_0}^t \frac{dt}{\tau(T)}\right) \quad (55)$$

---

Si se sustituye la ecuación (55) en la (53) y se cambia la variable de integración se tiene:

$$J(t) = \frac{P_0}{\tau(T)} \exp \left[ -\frac{1}{\beta} \int_{t_0}^t \frac{dt}{\tau(T)} \right] \quad (56)$$

Considerando el tiempo de relajación como dependiente de la relajación natural ( $\tau_0$ ), la energía de activación ( $E_a$ ) y la constante de Boltzmann's ( $k$ ), se puede utilizar la relación tipo Arrhenius:

$$\tau(T) = \tau_0 \exp \left( \frac{E_a}{kT} \right) \quad (57)$$

Teóricamente la ecuación (56) describe la corriente de despolarización aunque el proceso en un material es más complejo, debido a los tiempos de relajación de los dipolos y sus energías de activación, haciéndose más evidente en materiales heterogéneos. Para relajaciones de origen dipolar con tiempos de relajación que siguen el modelo de Arrhenius la densidad de corriente de despolarización se puede escribir:

$$J(t) = P_0 \exp \left( -\frac{E_a}{kT} \right) \times \int_0^\infty \frac{1}{\tau_0} f(\tau_0) S(\tau_0) \exp \left( -\frac{1}{\beta \tau_0} \int_{t_0}^T \exp \left( -\frac{E_a}{kT'} \right) dT' \right) d\tau_0 \quad (58)$$

Donde  $f(\tau_0)$  representa la distribución en tiempos de relajación, asociados a un tiempo de relajación entre  $\tau_0$  y  $\tau_0 + d\tau_0$  y el término  $S(\tau_0)$  se la llama función de llenado que toma valores comprendidos entre 0 y 1 e indica el grado de saturación al que llega el proceso de polarización asociado al tiempo  $\tau_0$ . En términos de la energía de activación ( $E_a$ ) la ecuación (58) se puede escribir como:

---


$$J(T) = \frac{P_0}{\tau_0} \int_0^\infty \left[ f(E_a) S(E_a) \exp \left( -\frac{E_a}{kT} - \frac{1}{\beta} \int_{T_0}^T \left( \frac{E_a}{kT'} \right) dT' \right) \right] dE_a \quad (59)$$

Una consideración importante que se ha tenido en cuenta es que la temperatura produce una variación del espesor de la muestra durante el proceso de calentamiento, esto fue planteado por [83] donde establece la corriente que se genera por la deformación como:

$$J_{Gap} = -\frac{\partial \sigma_{se}}{\partial s_2} \cdot \frac{ds_2}{dt} = \frac{-s_1 \varepsilon_1 \sigma_s}{(s_1 + s_2 \varepsilon_1)^2} \cdot \frac{ds_2}{dT} \cdot \frac{dT}{dt} \quad (60)$$

Si se reemplaza en la ecuación (60) el término de la expansión térmica de la espuma se tiene que:

$$\alpha(T) = \frac{1}{s} \cdot \frac{ds_2}{dT} \quad (61)$$

$$J_{Gap} = \frac{-s_1 \varepsilon_1 \sigma_s}{(s_1 + s_2 \varepsilon_1)^2} \cdot \alpha(T) \cdot \frac{dT}{dt} \quad (62)$$

Cuando se representa la corriente en función de la temperatura se obtienen diferentes picos que son el resultado de la despolarización de grupos polares. Para el caso, de los materiales tratados en esta tesis la muestra tiene metalizadas sus caras formando electrodos de contacto que recolectan las corrientes, eliminando de esta manera la existencia de homocarga. En el caso de que hubiera homocarga se puede deber a una metalización deficiente. En términos de TSDC se los denomina heteroelectret.

---

El sistema de caracterización por despolarización térmica es de utilidad para estudiar el almacenamiento de carga en los materiales pero, también aporta un mejor entendimiento en los mecanismos de relajaciones dieléctricas [66]. También permite la evaluación de dieléctricos en un tiempo reducido, como la identificación del tipo de carga si son dipolos o carga de espacio. Es una forma de evaluar el tiempo de vida de un electret.

Industrialmente esta técnica encuentra mercado en verificaciones en defectos de materiales y determinación de temperaturas de transición vítrea en polímeros  $T_G$ . Otras aplicaciones donde ha crecido su importancia son en el campo de los dispositivos semiconductores. El inconveniente que tiene esta medida es que en un rango de temperaturas pueden estar asociados diferentes procesos de relajación de carga, por lo que se verán superpuestos. Por lo tanto, es recomendable que sea acompañada de otras técnicas de caracterización.

Como la despolarización térmica es el mayor problema que tienen los polímeros espumados para su aplicación práctica, diferentes autores proponen soluciones para poder prolongar la temperatura de trabajo de estos materiales, como por ejemplo en el caso de un copolímero de ciclo-olefina (COC) que soporta hasta 110 °C sin perder carga [64]. Otros estudios más recientes al COC donde se introduce el polyhedral oliomeric silsesquioxane (POSS) [67] .También con un tratamiento superficial de CO<sub>2</sub> llegando aún a mayores temperatura sin perder constante piezoeléctrica  $d_{33}$  [65].

#### **2.4.5. Sistemas Comerciales de Medida de Constante Piezoeléctrica.**

Comercialmente se pueden encontrar sistemas de caracterización de constante piezoeléctrica  $d_{33}$  con un rango de medida de 1 a 2000 pC/N y una resolución de 0,1 pC/N hasta una frecuencia de 110 Hz a 0,25 N. Estos equipos miden de forma directa

---

estática y dinámica aplicando presión sobre la muestra por medio de un brazo y vibrando a diferentes frecuencias (figura 25). También se encuentran otros equipos similares que se basan en el mismo sistema de medida con menos pC/N de rango y con ancho de banda de Hz.



*Figura 25. Medidores comerciales de  $d_{33}$  [68][69].*

No se ha podido localizar sistemas de medida comerciales por medio de interferometría láser, compactos, especiales para la medida de constantes piezoeléctricas. Se debe realizar el montaje de forma experimental y adquirir los datos para luego ser tratados. El sistema comercial de medida tiene la ventaja de que se puede adquirir el valor de la constante piezoeléctrica directamente del equipo de medida, sin tener que realizar cálculos ni conversiones posteriores. Como desventaja tiene limitaciones en cuanto a dimensiones de muestras y de rango de fuerzas aplicadas, pero como solución rápida en producción y ensayo de muestras es de gran utilidad.

## 2.5. Aplicaciones

En este apartado se recogen las aplicaciones más prometedoras de los polímeros espumados piezoeléctricos. De entre todas las investigaciones en marcha todavía no hay dispositivos piezoeléctricos sobre la base de polímeros espumados que se comercialicen. Una aplicación prometedora de los films de polímeros celulares es la de sensores táctiles para teclados o dispositivos similares [70][71]. En la figura 26 a) se puede ver un esquema de un sensor de presión y la medida de la señal generada por el transductor en 4 puntos a diferentes distancias. En la misma figura parte b) se pueden observar los pulsos de corriente medidos de los cuatro puntos del material. Cuando se presiona en una zona de la muestra esta genera una carga proporcional en la superficie, y esa carga se verá en los cuatro puntos de medida atenuada por la capacidad y la resistencia superficial de los electrodos de la muestra con la relación  $1/R_{muestra}C_{muestra}$ .

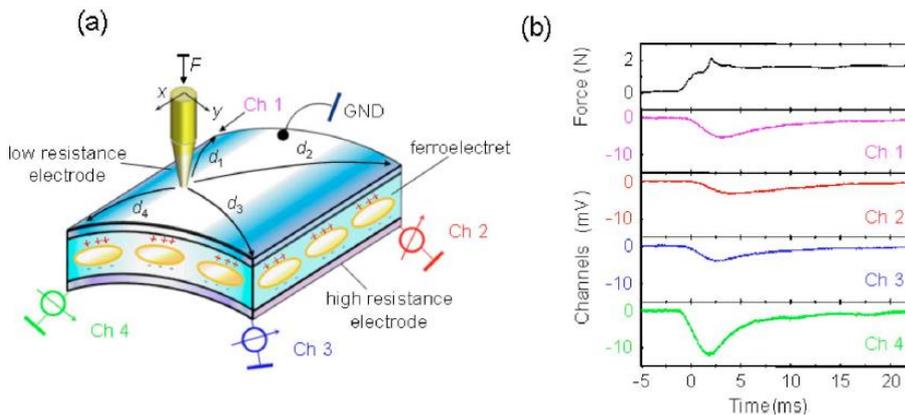


Figura 26. a) Esquema de sensor táctil con 4 zonas de medida, b) Pulsos obtenidos en cada zona aplicando una fuerza de  $8,7 \times 10^2 \text{ N/m}^2$  [70].

Para obtener las medidas el montaje se basó en una muestra de PP espumado de  $70 \mu\text{m}$  de espesor, convertido en piezoeléctrico adherido sobre una lámina de 6mm espumada de suelo anti-estático con una resistividad de  $30 \text{ M}\Omega$ . El área de medida es

---

de  $10 \text{ cm}^2$  y se mide con un osciloscopio de cuatro canales cada una de las entradas de  $1 \text{ M}\Omega$ .

En la figura 27 se puede ver una aplicación de los polímeros espumados piezoeléctricos como sensores de presión, formado por un transistor TFT (del inglés thin-film transistor, transistor de película fina) y a la puerta de este se conecta el material piezoeléctrico a través de un condensador [73].

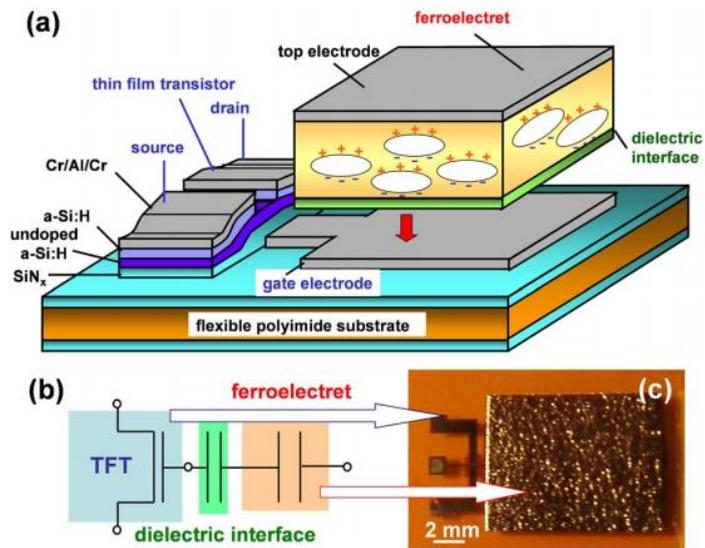
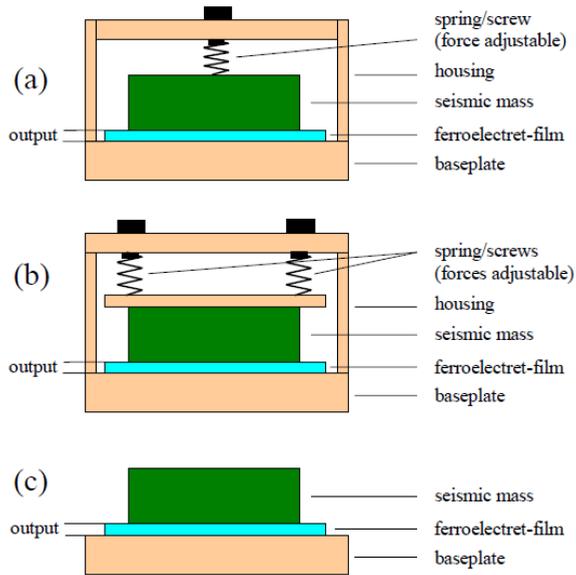


Figura 27. a) Esquema detallado de sensor efecto de campo y sus conexiones, b) esquema eléctrico y c) fotografía de transistor montado [72].

El funcionamiento se basa, en que el campo eléctrico generado por el piezoeléctrico es lo suficientemente elevado como para variar la conductancia de la fuente-drenaje del transistor TFT. Este tipo de transistor responde de forma estática capacitiva y dinámica como piezoeléctrico.

Otra aplicación conveniente de estos materiales es la de acelerómetros [39], en la figura 28 se puede ver tres diseños diferentes de acelerómetros. Estos utilizan

polímeros piezoeléctricos con  $d_{33}$  de 600 pC/N y masas para generar la aceleración entre 3,7 y 21,8 gr logrando sensibilidades de medida de 20 pC  $s^2/m$ . Estos tienen un rango de operación de 10 Hz a 5 kHz superior a cualquier acelerómetro electromecánico.



*Figura 28. Esquemas de diferentes configuraciones de acelerómetros a) diseño con un resorte ajustable, b) diseño con dos resortes ajustables y una placa sobre la masa sísmica y c) diseño de masa sísmica unida a ferroelectret [39].*

En la figura 29 se puede ver a la izquierda un esquema del altavoz piezoeléctrico, está formado por dos films de PP espumado de 70  $\mu m$  de la marca VVT modelo HS01. En la misma figura a la derecha se puede ver la respuesta del altavoz que tiene una mejor performance para media y altas frecuencias que un dispositivo electromecánico tradicional. Otra ventaja de este dispositivo es que tiene un espesor de unos 300  $\mu m$  con una presión de 100 dB. La operación de este dispositivo se basa en el efecto inverso piezoeléctrico.

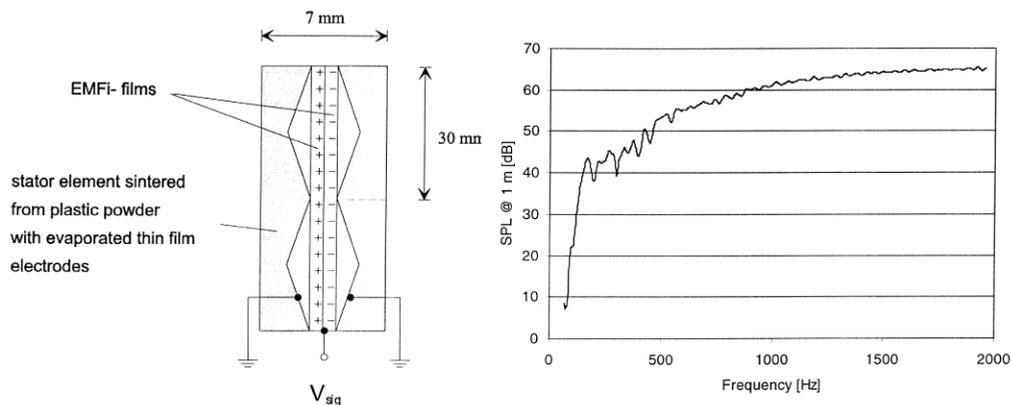


Figura 29. Izquierda esquema de elemento de altavoz de film piezoeléctrico, derecha caracterización del nivel de presión para un altavoz formado por un film de 50x60 cm<sup>2</sup> [37].

Finalmente, no se podía dejar de lado una de las principales aplicaciones de los materiales piezoeléctricos tradicionales donde las cerámicas ocupan el mercado comercial; se trata de las aplicaciones ultrasónicas. Los films de polímeros espumados también pueden ser utilizados como transductores ultrasónicos [74][75].

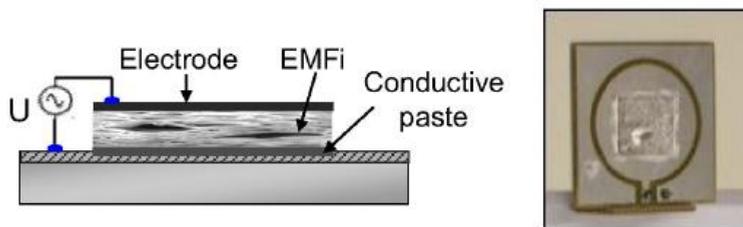


Figura 30. Izquierda diagrama de transductor piezoeléctrico, derecha prototipo de transductor [74].

En la figura 30 se puede ver un prototipo de transductor que trabaja con un film espumado de PP de 70  $\mu\text{m}$  con un área de 4 cm<sup>2</sup>. Alimentando el prototipo con una tensión sinusoidal de 300 V<sub>pp</sub> se puede medir a una distancia de 25 cm unos 70 dB para un rango de frecuencias de 30, 60, 80 y 110 kHz.

---

Las aplicaciones más prometedoras en la actualidad de los films de polímeros espumados, son por lo tanto como sensores táctiles, micrófonos y altavoces.

---

### **3. Características de los Materiales Seleccionados para el Estudio.**

Como no todos los polímeros espumados son aptos para ser transformados en piezoeléctricos, se deben contemplar ciertas características como resistividad, espesor y tipo de estructura, por citar algunos. En este apartado se describe cómo se han seleccionado los materiales y la obtención de sus características con determinados ensayos.

Encontrar un material comercial que se adapte a determinadas necesidades específicas es una tarea complicada. Por lo tanto, el proceso de caracterización de los dos materiales de partida empleados en esta tesis se basan en: primero una caracterización por DSC para conocer el comportamiento en función de la temperatura, una caracterización mecánica estática, otra en frecuencia por medio de medida del módulo de Young y medida de la permitividad para obtener impedancia y capacitancia.

#### **3.1. Resumen de Requisitos Generales de los Polímeros Espumados Piezoeléctricos Empleados en la Tesis.**

Como la fabricación de un material como el VTT (2.2.2) [5][35] es un proceso complejo, requiriendo maquinaria específica como experiencia en plásticos y extrusión, por lo tanto se pensó en la utilización de materiales comerciales. Las necesarias a cumplir por el material son las siguientes:

- 1 El material debe ser no polar para evitar el apantallamiento de las cargas por los dipolos eléctricos internos y debe ser muy aislante para evitar la conducción de las cargas (con una resistividad volumétrica superior a  $G\Omega\cdot m$  y una resistividad superficial superior a  $G\Omega$ ).

- 
- 2 El material tiene que estar formado por una estructura de celda cerrada para favorecer la acumulación de carga y posterior formación de dipolos. Los de celda abierta tienen módulos de Young más pequeños lo que los hace más flexibles pero la forma de la celda no es adecuada para la acumulación de carga eléctrica.
  - 3 La densidad debe ser superior al 60 %, ya que para estos materiales la relación entre la cantidad de aire y de polímero influye en la respuesta piezoeléctrica.
  - 4 El material debe tener un espesor por debajo de 1 mm, porque el campo eléctrico necesario para generar descargas internas tendría que ser de valores elevados, provocando rupturas dieléctricas en el aire y perforaciones del material.

En función de estas condiciones se seleccionó primero un PE comercial que se describe a continuación y presentó un buen comportamiento piezoeléctrico. Posteriormente, por medio de la misma empresa que abasteció la primera espuma se utilizó otra espuma de PP cuyo desempeño bajo tratamiento térmico de estiramiento es superior al del PE. La elección realizada es acorde con la que se utiliza mayoritariamente en la bibliografía consultada.

### **3.2. Materiales Seleccionados.**

Para esta tesis doctoral se han seleccionado dos materiales comerciales de la empresa Sekisui Alveo [76], sendas espumas de poliolefinas una de ellas con base de polietileno y la otra con base de polipropileno. De estos materiales sólo se conocen las características comerciales que brindó la empresa que son las siguientes:

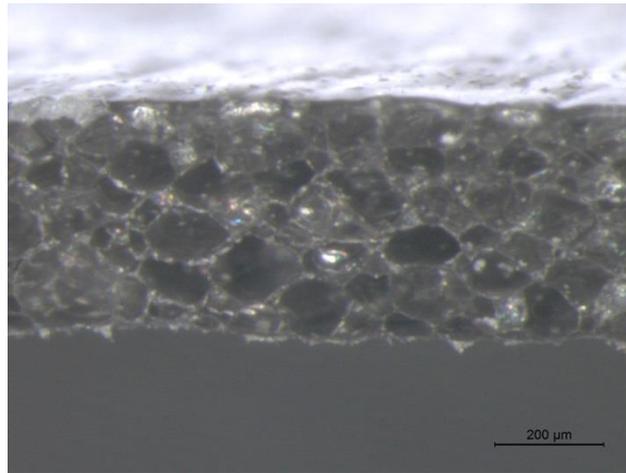
Gama Alveolit - espumas de poliolefina físicamente reticuladas de células cerradas que se fabrican en láminas continuas [29], expandidas verticalmente con

---

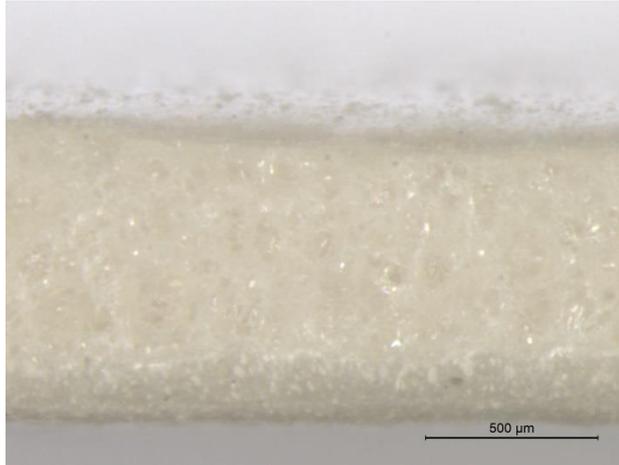
dos pieles de proceso idénticas, debido a que los espesores son los más pequeños, sin aditivos y de celda reticulada cerrada. De fábrica las espumas de PE tienen una relación aire-polímero de 84 % aproximadamente y las espumas de PP una relación de aire-polímero del 88 %.

Los materiales se comercializan en forma de rollos de cientos de metros con un ancho variable. El primer material que se utilizó fue el TA PE que tiene un espesor de 480  $\mu\text{m}$  (TA PE 0.48 mm 150  $\text{kg}/\text{m}^3$  espuma de Polietileno), en la estructura celular que se observa en figura 31.

El segundo material utilizado fue el TP LPM que tiene un espesor de 1040  $\mu\text{m}$  (TP LPM 1201 PP 1 mm 100  $\text{kg}/\text{m}^3$  Espuma de Polipropileno) como se puede observar en figura 32.



*Figura 31. Imagen de lupa muestra de TA PE 0.48 mm 150  $\text{kg}/\text{m}^3$  [ep].*

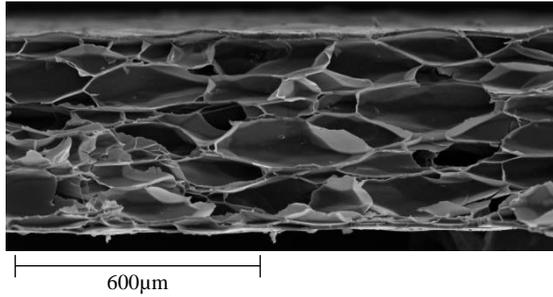


*Figura 32. Imagen de lupa muestra de TP LPM 1201 PP 1 mm 100 kg/m<sup>3</sup> [ep].*

Debido a que no conocen las características mecánicas ni eléctricas más importantes de estas espumas de polímeros, se realizaron diferentes caracterizaciones que se describen en los siguientes apartados.

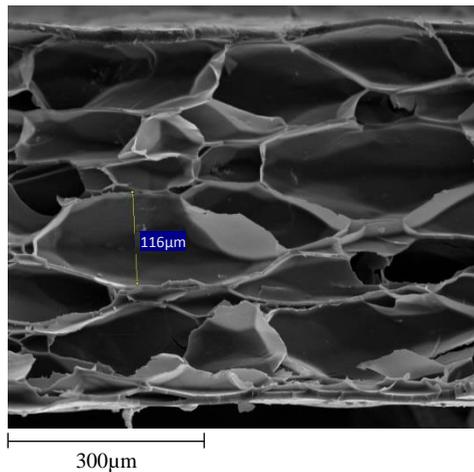
### **3.3. Microscopía SEM.**

En este apartado se podrán ver las medidas por medio de microscopio electrónico del tipo SEM. Para esta medida la muestra se debe preparar previamente metalizando la zona a ser escaneada. En el caso de las muestras empleadas en esta tesis, como se necesita observar el canto de las muestras, se las debe cortar con nitrógeno líquido para que el corte sea limpio. De esta forma, se puede ver la estructura celular del material (figura 33) y también se puede medir la geometría de las celdas del material (figura 34).



*Figura 33. Imagen de microscopio SEM de muestra de PE [ep].*

Se estima que en el espesor de las muestras de PE se alojan entre 4 y 5 burbujas de aire. En el caso del PP, como el material tiene un espesor que duplica el del PE, existe más variedad de tamaños de burbujas. Tampoco se aprecia en el PP el pre estiramiento que tiene el PE aunque en los tratamientos térmicos se puede apreciar cierta dirección de extrusión.

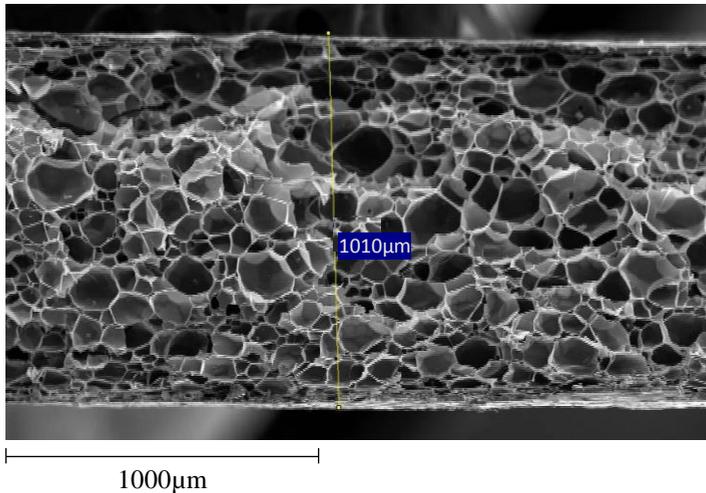


*Figura 34. Imagen de microscopio SEM de muestra de PE [ep].*

También se aprecia una cantidad elevada de burbujas en las que sus tamaños son de pocas micras, a diferencia del PE. Esta estructura interna del material será clave

---

para la respuesta del mismo, ya que influye tanto en la respuesta elástica como también en la carga atrapada.



*Figura 35. Imagen de microscopio SEM de muestra de PP 1 mm [ep].*

### **3.4. Medida de Resistividad Transversal y Superficial.**

La medida de la resistividad transversal y superficial se realizó bajo los lineamientos de la normativa UNE-21303 (establece los procedimientos para medir resistencias transversal y superficial de materiales aislantes sólidos). La norma establece que los materiales a ensayar se deben acondicionar (UNE-21307) durante un tiempo de 168 h, en este caso en condiciones de 23 °C y 50 % de humedad relativa. El acondicionamiento se realiza para eliminar o neutralizar parcialmente los efectos de la temperatura y humedad a los que estuvo expuesto el material anteriormente, en este ensayo el pre-acondicionamiento será igual al acondicionamiento.

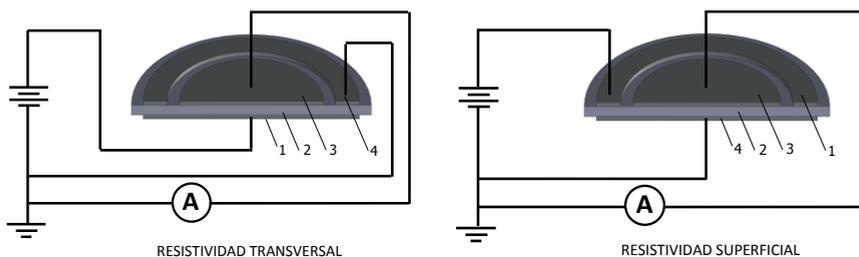


Figura 36. Diagrama conexiones izquierda Resistividad Transversal y derecha Resistividad Superficial [ep].

En función del espesor del material se establecen las dimensiones necesarias que deben tener los electrodos de medida. En la figura 36 se puede ver el diagrama de conexiones para la medida de la resistividad transversal y resistividad superficial; 1-3 y 4 son los electrodos de medida y 2 es la muestra de prueba. La normativa permite diferentes materiales para electrodos, aquí se utilizó una cinta conductora de baja resistencia adhesiva con un valor promedio de 0,05  $\Omega$  (apartado 7.8 UNE-21303).

Para medir es necesaria una fuente de tensión que alcance una escala de kilo voltios (se utilizó una fuente Trek modelo 677B) y un dispositivo para medir la corriente (se utilizó un pico amperímetro Keithley modelo 6485). Como se ve en la figura 36, en las dos configuraciones de medida se utiliza un electrodo de guarda de tierra (electrodo 4 en resistividad transversal y superficial) que tiene por función recolectar las corrientes de fuga que pueden aparecer y generar un error en la medida. En el caso de la medida de resistividad transversal, el electrodo de guarda recoge las corrientes superficiales y en el caso de la medida de resistividad superficial recoge las corrientes transversales.

La resistividad Transversal se calcula como:

$$\rho = R_x \cdot A/h \quad (63)$$

Donde  $R_x$  es la resistencia transversal en ohmios medida,  $A$  es el área eficaz del electrodo guardado en  $m^2$  y  $h$  es el espesor medio de la muestra en m.

El área eficaz para electrodos cuadrados es:

$$A = (a + g)^2 \quad (64)$$

Donde  $g$  es la distancia entre el electrodo 3 y 4 en ambos casos de medida esquema figura 36.

La resistividad Superficial se calcula como:

$$\sigma = R_x \cdot p/g \quad (65)$$

Donde  $p$  es el perímetro eficaz del electrodo guardado en m.

El perímetro eficaz para electrodos cuadrados es:

$$p = 4 \cdot (a + g) \quad (66)$$

Para esta medida se utilizaron muestras de PP y PE sin tratamientos térmicos, con tratamiento de prensado y con estiramiento térmico (ver apartado 6.4 y 6.3 para la descripción de los tratamientos de prensado y estiramiento térmico).

Los valores obtenidos de las medidas son los siguientes:

Muestra	Resistencia Superficial ( $\Omega$ ) Pol. (+)	Resistividad Superficial ( $\Omega$ ) Pol. (+)	Resistencia Superficial ( $\Omega$ ) Pol. (-)	Resistividad Superficial ( $\Omega$ ) Pol. (-)
PE esp: 480 $\mu m$	$2,00 \times 10^{12}$	$2,08 \times 10^{14}$	$2,60 \times 10^{12}$	$2,71 \times 10^{14}$
PP esp: 1040 $\mu m$	$2,12 \times 10^{12}$	$1,02 \times 10^{14}$	$3,02 \times 10^{12}$	$1,45 \times 10^{14}$
PE Prensado esp: 100 $\mu m$	$1,33 \times 10^{12}$	$6,04 \times 10^{14}$	$1,50 \times 10^{12}$	$6,82 \times 10^{14}$
PP Prensado esp: 120 $\mu m$	$1,17 \times 10^{11}$	$4,18 \times 10^{13}$	$1,61 \times 10^{11}$	$5,75 \times 10^{13}$
PE Estirado esp: 110 $\mu m$	$1,36 \times 10^{12}$	$5,67 \times 10^{14}$	$1,32 \times 10^{12}$	$5,52 \times 10^{14}$
PP Estirado esp: 100 $\mu m$	$9,09 \times 10^{12}$	$5,35 \times 10^{15}$	$8,58 \times 10^{12}$	$5,05 \times 10^{15}$

Tabla 5. Tabla de medidas de resistividad superficial [ep].

En la tabla 5 se pueden ver las medidas de resistividad superficial de muestras de PE y PP con diferentes espesores y tratamientos de modificación estructural (ver más adelante apartado 6.3).

Muestra	Resistencia Transversal ( $\Omega$ ) Pol. (+)	Resistividad Transversal ( $\Omega.m$ ) Pol. (+)	Resistencia Transversal ( $\Omega$ ) Pol. (-)	Resistividad Transversal ( $\Omega.m$ ) Pol. (-)
PE esp: 480 $\mu\text{m}$	$7,00 \times 10^{13}$	$9,83 \times 10^{13}$	$6,81 \times 10^{13}$	$9,56 \times 10^{13}$
PP esp: 1040 $\mu\text{m}$	$8,87 \times 10^{12}$	$6,25 \times 10^{12}$	$9,30 \times 10^{12}$	$6,56 \times 10^{12}$
PE Prensado esp: 100 $\mu\text{m}$	$7,00 \times 10^{13}$	$9,83 \times 10^{13}$	$6,81 \times 10^{13}$	$9,56 \times 10^{13}$
PP Prensado esp: 120 $\mu\text{m}$	$7,00 \times 10^{13}$	$9,83 \times 10^{13}$	$6,81 \times 10^{13}$	$9,56 \times 10^{13}$
PE Estirado esp: 110 $\mu\text{m}$	$4,98 \times 10^{12}$	$2,65 \times 10^{13}$	$5,20 \times 10^{12}$	$2,76 \times 10^{13}$
PP Estirado esp: 100 $\mu\text{m}$	$3,70 \times 10^{13}$	$2,76 \times 10^{14}$	$4,21 \times 10^{13}$	$2,24 \times 10^{14}$

*Tabla 6 de medidas de resistividad transversal [ep].*

En la tabla 6 se pueden ver las medidas de resistividad transversal de muestras de PE y PP con las mismas características que las de las muestras que se observan en la tabla 5.

Se toman medidas de corriente hasta que se logra un valor estable entre dos medidas consecutivas, la normativa indica medidas de 1, 2, 5, 10, 50 y 100 minutos para finalmente recoger los valores.

### **3.5. Medida del Módulo de Young.**

Para caracterizar el comportamiento elástico del material se debe medir la deformación unitaria bajo un esfuerzo de compresión, también llamado módulo de Young. El módulo de Young es el mismo si el material se estira o se comprime, en los

materiales tratados en esta tesis interesa medirlo a la compresión en dirección perpendicular al espesor (dirección de funcionamiento como piezoelectrico). En la figura 37 se pueden ver las zonas que ocupan diferentes materiales de acuerdo a su módulo de Young y la densidad; como se esperaba las cerámicas comparten elasticidad con algunas aleaciones metálicas, las espumas de polimeros están varios ordenes de magnitud por debajo.

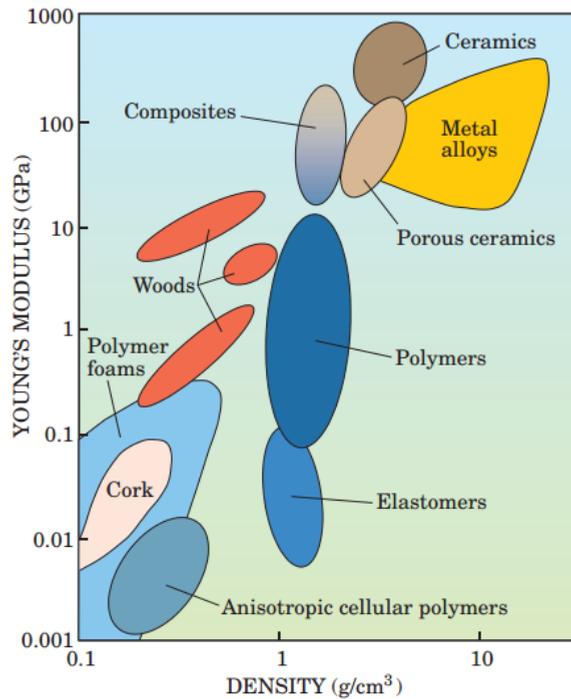


Figura 37. Esquema de módulo de Young y densidad para diferentes materiales [40].

Como se observó en la ecuación (16) el módulo  $Y$  es un factor importante en la respuesta piezoelectrica  $d_{33}$  y es un parámetro fundamental en la conversión electromecánica de energía para este tipo de polimeros. La medida del módulo de Young a compresión en este tipo de polimeros espumados no es habitual, por lo tanto se recurrió a un montaje con equipamiento propio como se detalla en apartado

---

5.1. Para las medidas se utilizaron muestras de polietileno PE y de polipropileno PP sin tratamiento estructural y con tratamiento, muestras de polietileno comercial sin tratamiento con espesor de 480  $\mu\text{m}$  y, polipropileno comercial sin tratamiento con espesor de 1040  $\mu\text{m}$ .

El módulo de Young está definido por la relación entre la deformación unitaria del material y la presión que produce esa deformación. Y se expresa en unidades de [Mpa].

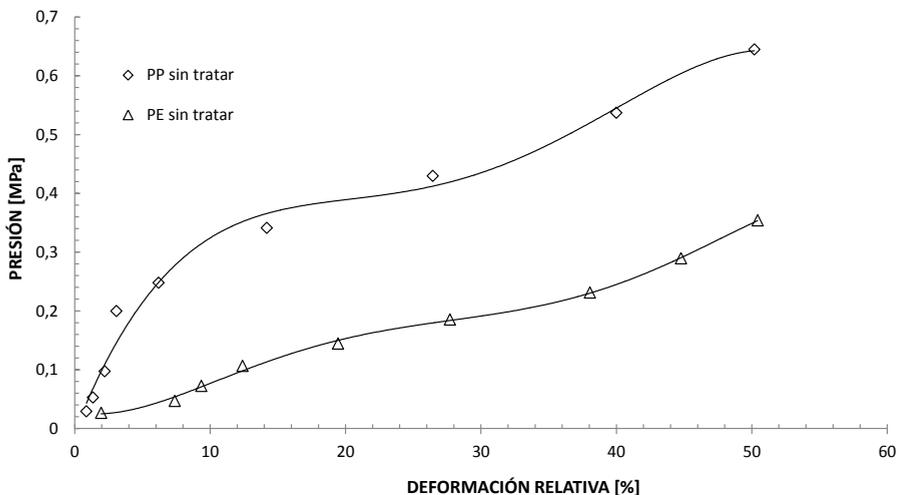


Figura 38. Gráfico con curvas de módulo de Young para las muestras de PE, PP sin tratamientos [ep].

El valor del módulo de Young es representado por la pendiente de la curva que se observa en figura 38, para las muestras de PE se obtuvo un valor de entre 0,5 a 0,8 MPa y para muestras de PP se obtuvo un valor de entre 2 a 3 MPa. En las muestras de PP se ve que hasta que no se sobrepasa la presión de 0,2 MPa las deformaciones relativas se mantienen constantes. Luego las deformaciones aumentan linealmente con la presión hasta que se alcanza la zona plástica de deformación, en el último

---

punto de la curva. En las muestras de PE sin tratamiento se puede ver como a menores presiones se tienen mayores deformaciones relativas de espesor, teniendo en cuenta que la muestra es de la mitad de espesor que las de PP. Un módulo de Young más bajo representa que la muestra tiene más facilidad de comprimirse, algo que se busca en estos materiales. Este comportamiento se debe en gran medida a la anisotropía del material, pero el espesor de las paredes de polímero es el que tiene mayor influencia en este parámetro. Para este tipo de materiales porosos el coeficiente de Poisson se considera cero [77].

### 3.6. Caracterización por DSC.

Debido a la ausencia de datos del fabricante con los que se pudieran caracterizar los materiales se realizó una calorimetría diferencial de barrido, con objetivo de conocer la temperatura de transición vítrea ( $T_G$ ), la temperatura de fusión ( $T_F$ ) y el grado de cristalinidad aproximado ( $\%_{CR}$ ). Las medidas de calorimetría diferencial de barrido se realizaron por el departamento de análisis térmicos de la Universidad de Alicante.

En la figura 39 se puede observar la medida por medio de DSC para PE sin tratamientos de modificación estructural donde se observa el diagrama completo, formado por dos ciclos de ensayo, donde se representa el calor específico en función de la temperatura. En el primer ciclo de calentamiento figura 40 las muestras presentan una  $T_g$  clara alrededor de 45 °C, así como un pico de fusión.

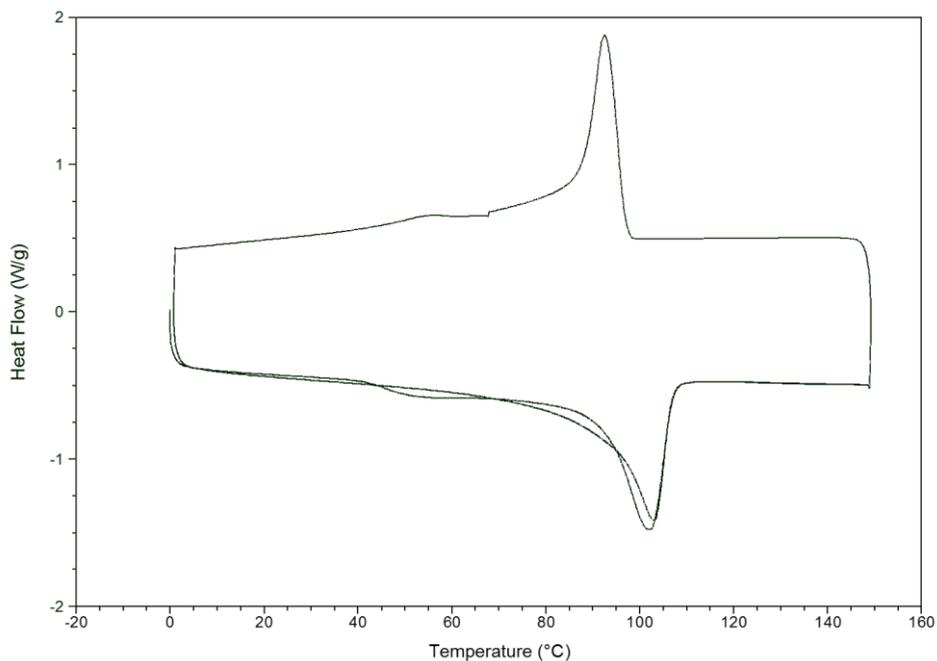


Figura 39. Gráfico de DSC para polietileno [ep].

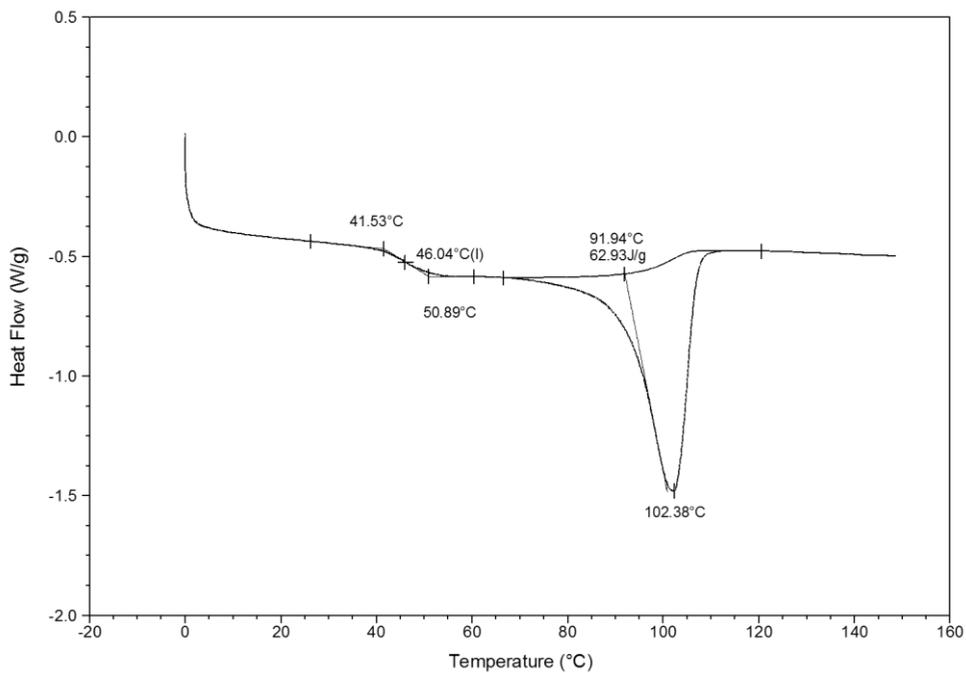


Figura 40. Gráfico de DSC para polietileno (ciclo 1 figura 39) [ep].

En el segundo ciclo figura 41 la temperatura  $T_g$  no es visible, lo que implica que probablemente la muestra haya cristalizado durante el enfriamiento (realizado con una pendiente de temperatura de 10 °C/min). Se observa un pico de fusión con energía mayor que la obtenida en el primer ciclo, lo que indica que la muestra es más cristalina tras el primer ciclo de calentamiento-enfriamiento.

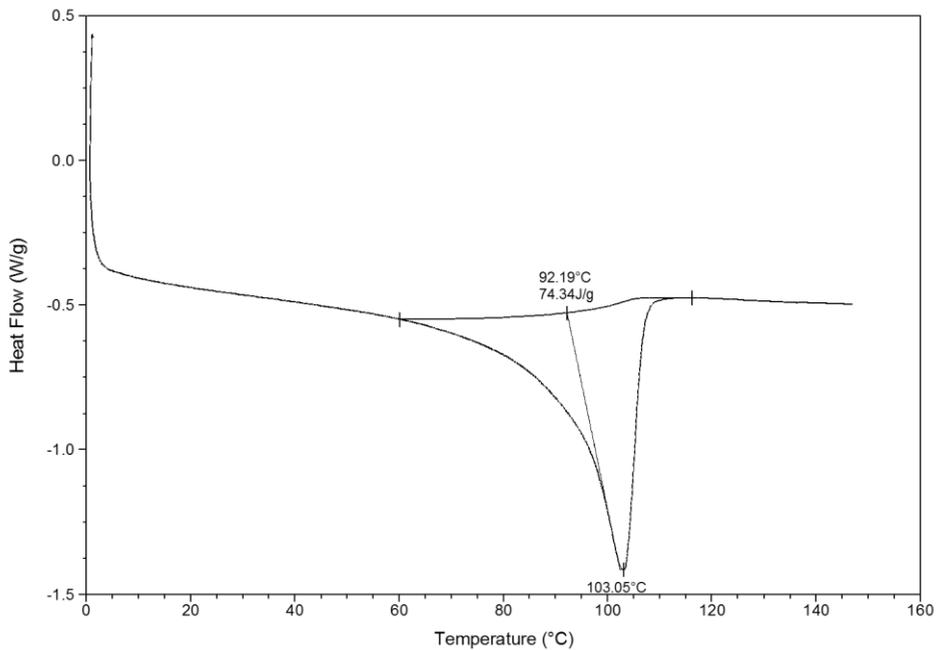


Figura 41. Gráfico de DSC para polietileno ciclo (ciclo 2 figura 39) [ep].

En las muestras de PP se observa en el primer ciclo, una  $T_g$  claramente alrededor de 45 °C (figura 42). También se observa lo que podría ser una  $T_g$  débil alrededor de 10 °C, una banda de fusión ancha y finalmente una caída en la línea base que podría deberse a una fusión de otra fase o a un posible inicio de la descomposición de la muestra.

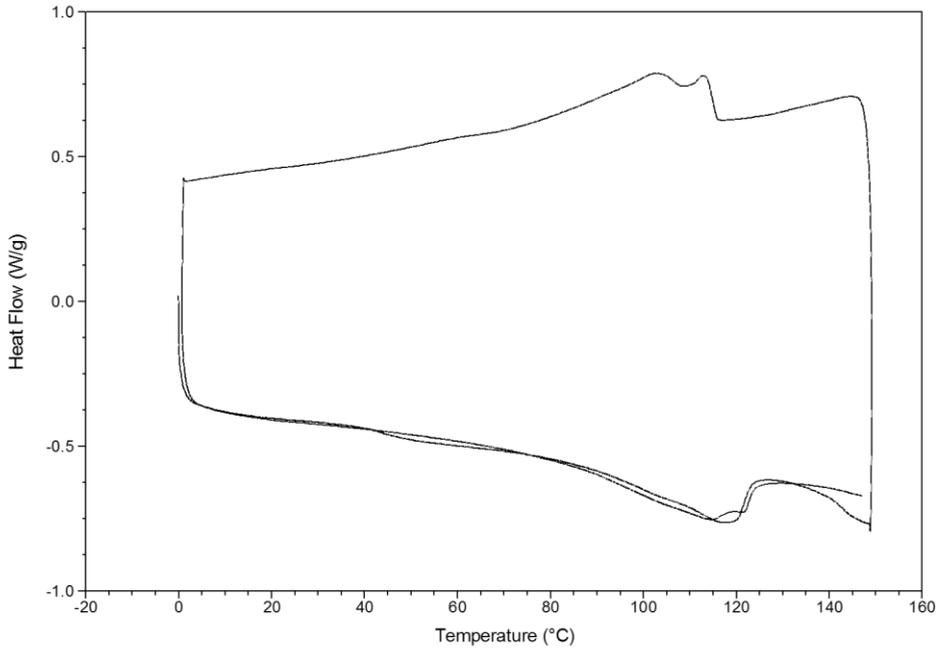


Figura 42. Gráfico de DSC para polipropileno [ep].

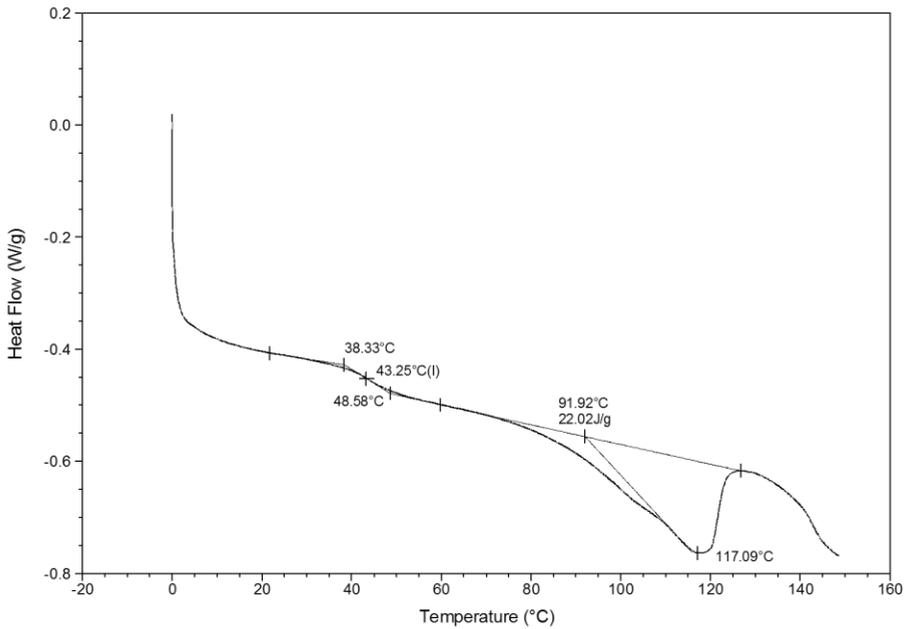


Figura 43. Gráfico de DSC para polipropileno (ciclo 1 figura 42) [ep].

En el segundo ciclo, la  $T_g$  se observa a 45 °C. El pico de fusión se ha dividido en dos contribuciones (figura 44), lo que probablemente se debe a una segregación de fases, algo que se observa también en la cristalización (durante el ciclo de enfriamiento).

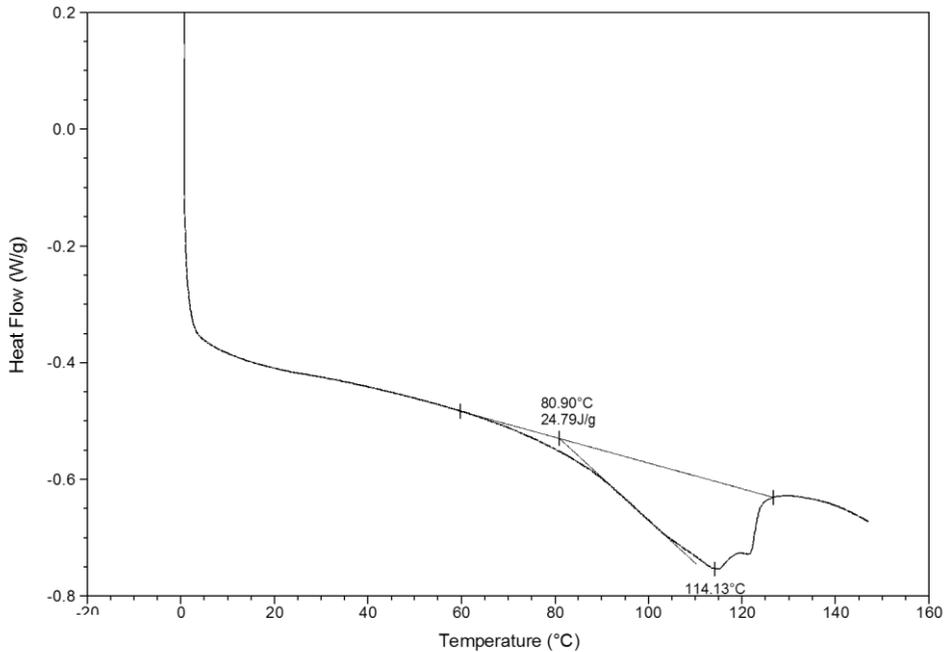


Figura 44. Gráfico de DSC para polipropileno (ciclo 2 figura 42) [ep].

Con estos datos se puede calcular el grado de cristalización del material, para ello se divide la energía de fusión medida por la energía de fusión que tiene el polietileno a 100 % cristalinidad. De acuerdo a la literatura [29][31] el grado de cristalinidad para un polietileno de baja densidad está en el orden del 30 al 40 %, para el material de estudio llega al 20 %.

Energía de fusión del PP para una cristalinidad de 100 % -> 207 J/gr.[29]

$$\%_{CRPP} = \frac{\text{Energía fusión}}{\text{Energía fusión 100\% cristalino}} = 10.63 \%$$

Energía de fusión del PE para una cristalinidad de 100 % -> 293 J/gr.[29]

$$\%_{CRPE} = \frac{\text{Energía fusión}}{\text{Energía fusión 100\% cristalino}} = 21.47 \%$$

### 3.7. Espectroscopia Dieléctrica – Medida de Permitividad.

Debido a que el material polimérico espumado se comporta como un condensador compuesto por polímero y aire, se procedió a realizar medidas de impedancia en función de la frecuencia, para verificar el modelo aire - polímero propuesto por [6]. De esta misma medida se deriva la de permitividad real e imaginaria. El cálculo teórico de la capacidad de las muestras se realizó en función de su espumado, considerando el material como se ve en figura 45.

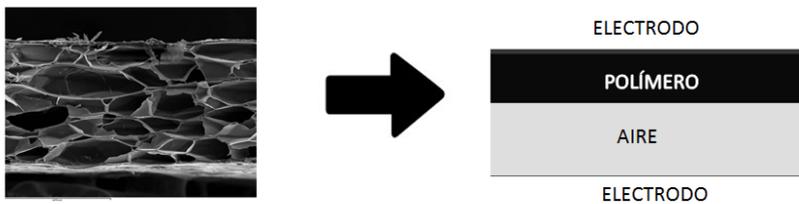


Figura 45. Esquema simplificado de polímero espumado [ep].

En un condensador plano de placas paralelas la capacidad está definida por la ecuación:

$$C_m = \epsilon_{eq} \cdot \frac{S}{d} \quad (67)$$

---

Donde  $C_m$  representa la capacidad de la muestra en [Faradios],  $\varepsilon_{eq}$  representa la permitividad en [ $F/m$ ] (aire y polímero),  $S$  representa el área del electrodo y  $d$  indica la distancia entre placas del electrodo, en este caso es el espesor de la muestra.

A cada muestra se le mide el espesor en 5 puntos y luego se calcula la media geométrica. Por lo tanto, se consideró a cada muestra como una capacidad formada por 5 condensadores en paralelo.

$$C_m = C_1 + C_2 + C_3 + C_4 + C_5 \quad (68)$$

Si se considera que las áreas de medida son iguales se puede escribir como:

$$C_m = \varepsilon_{eq} \cdot \frac{S}{5} \cdot \left( \frac{1}{d_1} + \frac{1}{d_2} + \frac{1}{d_3} + \frac{1}{d_4} + \frac{1}{d_5} \right) \quad (69)$$

$$C_m = \varepsilon_{eq} \cdot \frac{S}{5} \cdot \left( \frac{1}{\sum d} \right) \quad (70)$$

Los dos condensadores en serie (aire y polímero) están relacionados por el porcentaje de espumado del material como:

$$\alpha_p = (1 - \alpha) \cdot d \quad (71)$$

$$\alpha_{aire} = \alpha \cdot d \quad (72)$$

Donde  $\alpha$  en el porcentaje de espumado del material referido al aire,  $\alpha_p$  es el porcentaje de polímero y  $\alpha_{aire}$  es el porcentaje de aire. La capacidad de cada condensador es equivalente a una configuración serie de dos condensadores uno de aire y uno de polímero  $C_m$  por lo que su capacidad es:

$$C_m = \frac{C_a \cdot C_p}{C_a + C_p} \quad (73)$$

Si se reemplaza por su equivalente:

$$C_m = \frac{\left(\varepsilon_a \cdot \frac{S}{d_a}\right) \cdot \left(\varepsilon_p \cdot \frac{S}{d_p}\right)}{\left(\varepsilon_a \cdot \frac{S}{d_a}\right) + \left(\varepsilon_p \cdot \frac{S}{d_p}\right)} \quad (74)$$

Operando y reemplazando las ecuaciones (71) y (72):

$$C_m = \frac{\varepsilon_a \cdot \varepsilon_p \cdot S}{(1 - \alpha + \alpha \cdot \varepsilon_p) \cdot d} \quad (75)$$

Reemplazando la ecuación (70) se tiene la capacidad teórica como:

$$C_m = \frac{\varepsilon_a \cdot \varepsilon_p}{(1 - \alpha + \alpha \cdot \varepsilon_p)} \cdot \frac{S}{5} \cdot \left(\frac{1}{\sum d}\right) \quad (76)$$

Para confirmar el modelo teórico de capacidad para polímeros espumados apartado 3.2 se realizaron mediciones de diferentes muestras. Las medidas se realizaron en un rango de frecuencias de 1 Hz hasta 1 MHz y entre las temperaturas de 0 °C a 90 °C. Para realizar la medida se contó con la colaboración de la Universidad de Delft del departamento de DC Systems, Energy Conversion & Storage donde se utilizó un equipo Novocontrol Technologies modelo ALPHA analyzer.

Para estas medidas se utilizaron muestras de PP y PE sin tratar, con tratamiento de prensado y estiradas térmicamente y muestras de PP estiradas térmicamente. También se prepararon muestras de material base, extrayendo el aire del interior. En la figura 46 se puede ver la medida de permitividad real  $\varepsilon'$  en función de la

frecuencia, (las muestras medidas corresponden a PE sin tratar con un espesor de 480  $\mu\text{m}$  sin carga en su interior). Para medir el equipo inyectó en este caso 10 voltios de pico, por lo que la corriente que polariza la muestra es muy pequeña, dificultando su medida por interferencias externas. En la misma figura se pueden ver en diferentes colores las temperaturas durante la medida que corresponden a distintos valores de permitividad, esto se debe a que el material es espumado por lo tanto cuando se fija la muestras en el porta muestras su espesor cambia debido a la compresión recibida.

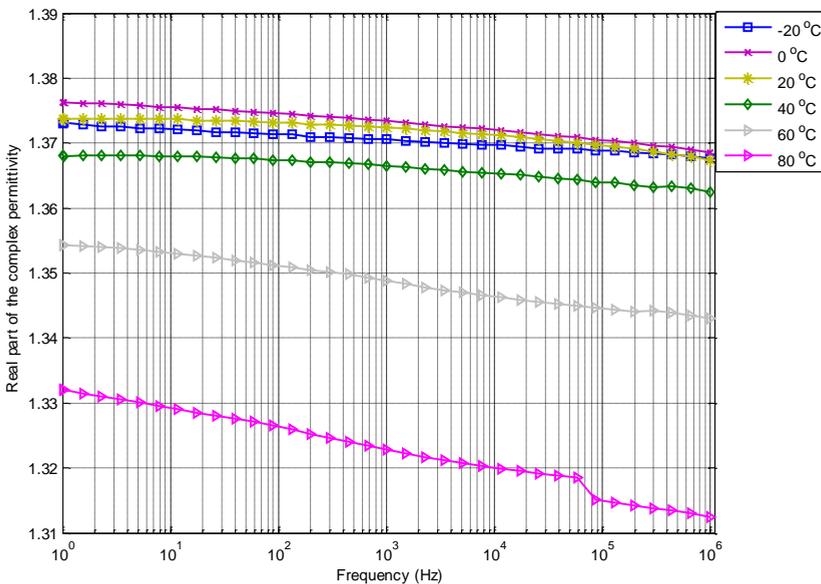


Figura 46. Medida de Permitividad real de muestra de material PE sin tratamiento [ep].

En la figura 47 se puede ver la medida de permitividad real  $\epsilon'$  en función de la frecuencia, las muestras medidas corresponden a PE estirado térmicamente con un espesor de 120  $\mu\text{m}$  sin carga en su interior. Se puede ver como aumentó la permitividad y su valor se acerca al del material base siendo para el PE cercano a 1,9.

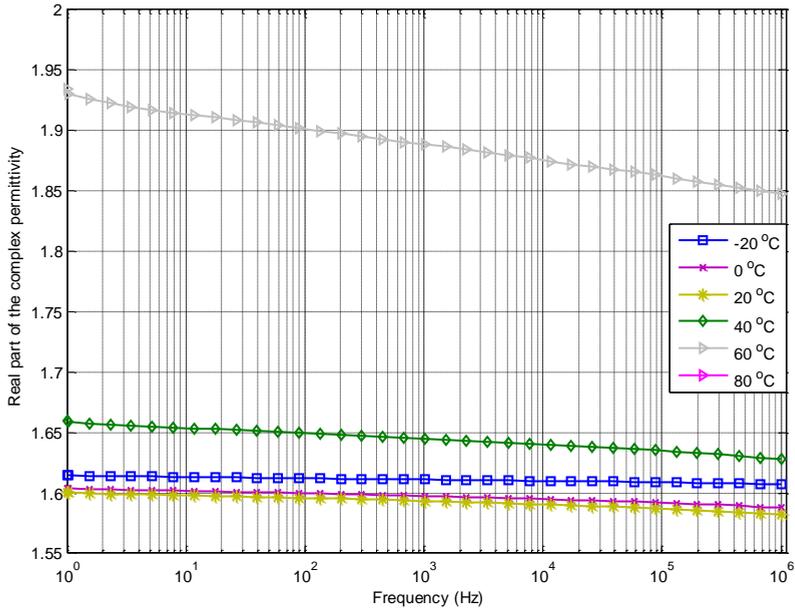


Figura 47. Medida de Permitividad real de muestra de material PE estirado térmicamente [ep].

En las demás medidas PE y PP con diferentes tratamientos y con carga eléctrica en su interior no se aprecia ningún comportamiento de origen dipolar tanto en los barridos en frecuencia como a diferentes temperaturas. Debido a esto no se presentan las medidas de todas las muestras ya que se utilizaron para conocer el material y confirmar los valores de capacidad del modelo teórico propuesto.

### 3.8. Conclusiones.

Con las medidas realizadas se pudieron caracterizar los materiales para tener datos que ayudaran al modelo teórico, como el módulo de Young que interviene de forma directa. Comparando los gráficos de DSC de PE y PP con y sin estiramiento

---

térmico se concluye que el tratamiento no modifica la cristalinidad del material, como tampoco se puede ver una degradación apreciable del material.

En medidas de espectroscopia dieléctrica se confirmaron los valores esperados de permitividad y de capacitancia sin que se pudiera observar ningún comportamiento de origen dipolar en las muestras estiradas y cargadas.

---

## 4. Montaje Experimental Inicial.

### 4.1. Descripción del Montaje Inicial.

La forma más eficiente y ampliamente utilizada de cargar un polímero espumado es por medio de descargas corona, como citan diferentes autores [9][49]. Para ello se emplea un sistema de dos electrodos punta-plano, donde la punta se conecta a una fuente de alta tensión y se sitúa a unos milímetros del plano de tierra. La muestra se coloca sobre el plano de tierra (figura 48) para que la carga eléctrica generada por el campo eléctrico se deposite sobre la ella en forma de iones. Este montaje que inicialmente se utilizó para cargar las muestras, ha sido mejorado posteriormente tras comprobar algunas de sus limitaciones.

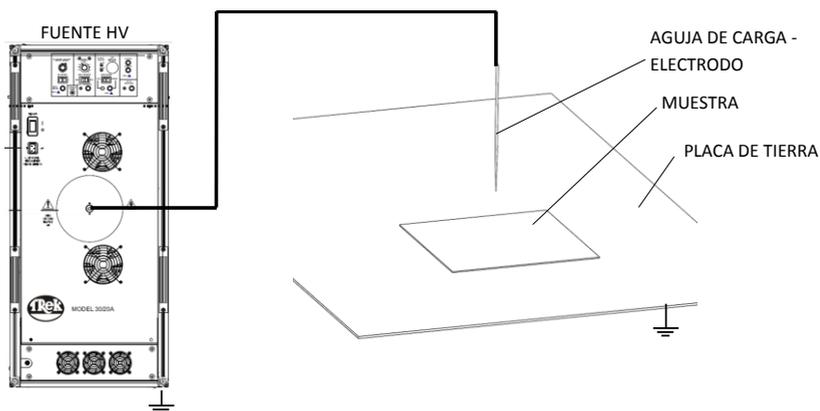
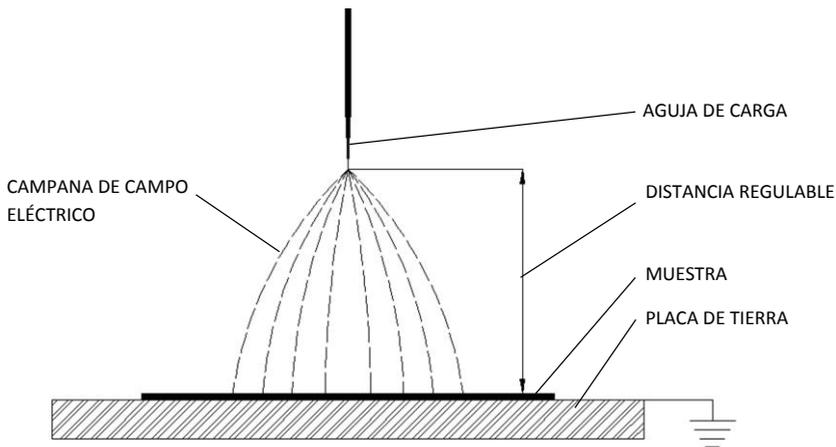


Figura 48. Esquema de montaje Inicial de Carga de muestras [ep].

La carga por descarga corona se deposita con una conocida distribución espacial en forma de campana (ver figura 49) y produce un elevado campo eléctrico en el interior de la muestra. Este campo eléctrico interno de elevada magnitud produce descargas en el interior de las celdas del polímero espumado. Si la tensión aplicada

---

en la aguja se eleva, aumenta el potencial superficial de la muestra hasta producir incluso la ruptura dieléctrica de la misma. Por otra parte, si la distancia punta-plano es pequeña puede producirse una descarga eléctrica entre la punta y la muestra. Por ello, se han establecido unos valores óptimos para lograr la máxima carga de la muestra, aumentando el número e intensidad de las descargas en las celdas internas sin perforación ruptura dieléctrica entre electrodos.



*Figura 49. Esquema forma de campana campo eléctrico distribución punta-plano [ep].*

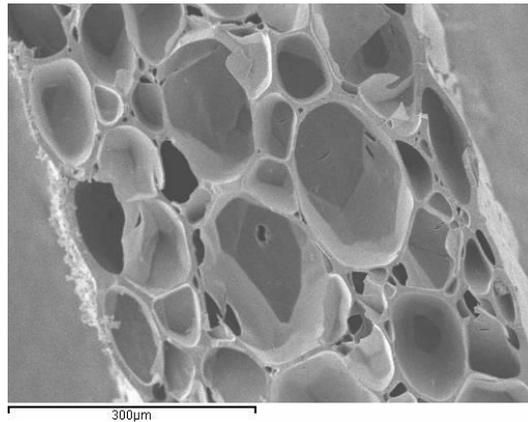
La distancia entre punta-plano también influye en la forma de la distribución de carga superficial en la muestra. Distancias menores producen una distribución en campana más estrecha que una distancia mayor, pero, al mismo tiempo, requieren tensiones menores para la aparición de la descarga corona. Para alcanzar a los valores óptimos de distancia y tensión de carga se hicieron pruebas midiendo la forma e intensidad del potencial eléctrico superficial en muestras. Por otra parte, existe también una limitación por parte de los equipos utilizados como en este caso la fuente Trek modelo 30/20A que tiene como tensión máxima de salida 30 kV, en ambas polaridades. Con este montaje, se cargaron algunas muestras de espumas de

---

polímeros en su estado original de fabricación, para comprobar que luego de este tratamiento las muestras obtienen propiedades piezoeléctricas.

#### 4.1.1. Espumas utilizadas y electrodos.

Los materiales utilizados inicialmente están descritos en el apartado 3.2. El espesor de las muestras es de 480  $\mu\text{m}$  para el PE. Son cortadas con unas dimensiones 30x30 mm de un rollo de 1,5 m de ancho.



*Figura 50. Fotografía SEM de polietileno celular tipo TA PE espesor 480 $\mu\text{m}$  [ep].*

Como material de electrodos se probaron tres métodos distintos:

- 1- Metalización por “sputtering” con oro o plata
- 2- Pintura conductora
- 3- Adhesión de láminas de aluminio

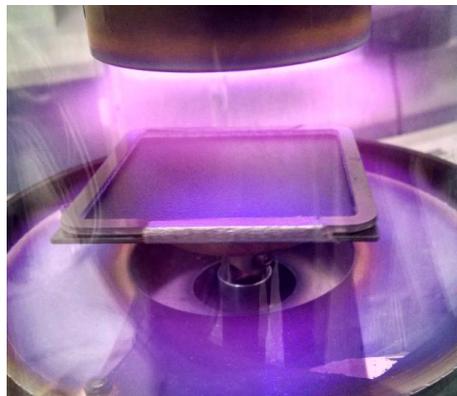
El “Sputtering” consiste en la deposición de un material metálico en estado de vapor, sobre la superficie de otro material receptor en este caso polimérico. El proceso se lleva a cabo por medio de un bombardeo de iones energéticos que colisionan en el material a evaporar (tarjeta base) y producen la expulsión de átomos

---

de la superficie del material. Esto da lugar a una nube que deposita los átomos sobre la muestra a metalizar. Todo el proceso se realiza en una cámara de vacío para que los iones puedan ser acelerados contra una tarjeta de material base. Para ello se aplica una tensión elevada (2,5 kV) y a su vez se barre la cámara con un gas inerte en este caso argón, que favorece la producción de descargas corona.

El equipo utilizado fue Quorumtech modelo X550. Para esta tesis se realizaron pruebas con diferentes materiales, la metalización se realizó con plata, el tiempo de metalización fue de 4 minutos con una corriente de 40 mA. Con estos parámetros se consigue una capa de material en la muestra de aproximadamente 40 nm con una resistencia punto a punto máxima (correspondiente con la medida diagonal de la muestra) en una muestra de 30×30 mm inferior a 0,1  $\Omega$ .

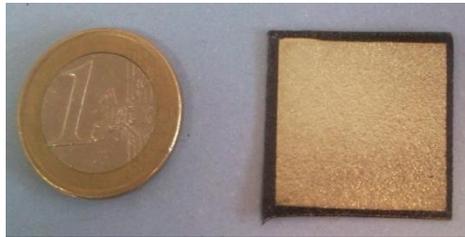
En la figura 51 se puede ver un proceso de metalización en curso, donde se aprecia la nube de iones en color violeta que se aceleran contra la tarjeta de metalización. Debajo de la nube de descargas corona se encuentra la muestra a metalizar. Esto iones acelerados contra la tarjeta de sacrificio de plata desprenden pequeñas partículas del material que caen y se depositan en las muestras.



*Figura 51. Proceso de metalizado de una muestra de PE [ep].*

---

En la figura 52 se puede ver las dimensiones de una muestra y la uniformidad de la metalización en imagen derecha, en este caso la metalización corresponde a oro.



*Figura 52. Muestra metalizada [ep].*

Primeramente se utilizaron metalizaciones con lámina de oro y luego con plata, aunque los resultados son buenos con ambos metales, se optó por la plata por razones de coste y porque las resistividades alcanzadas fueron equivalentes.

Otra forma de generar electrodos sobre la superficie del material, es por medio de una pintura conductiva. Teniendo en cuenta que con el equipo de sputtering disponible no se pueden metalizar superficies de grandes dimensiones. La pintura conductiva está formada por una base epoxi y un catalizador, obteniéndose una capa de entre 80 a 100  $\mu\text{m}$  de espesor. Las propiedades conductivas las obtiene por el contenido en grafito dentro de una matriz de pintura epoxi.

Como ventajas se puede decir que es sencilla su aplicación y la adherencia con la superficie del material es casi perfecta, evitando la formación de cavidades de aire. De esta manera, se realizaron electrodos de dimensiones de hasta 300x220 mm (aproximadamente). No obstante, al ser un material con una base epoxi en un cierto tiempo o con el uso pierde las propiedades elásticas y se convierte quebradiza. Otra desventaja es que los valores de conductividad todavía proporcionan una resistencia de los electrodos algo elevada, en torno a 100  $\Omega$  o superior. Por estas razones, esta opción se descartó.

---

Otro sistema para realizar electrodos consiste en la aplicación de una lámina delgada de aluminio sobre el polímero, por medio de presión mecánica y un adhesivo. Este material no se comportó de la forma deseada ya que su recuperación mecánica fue deficiente y cuando se aplica una presión sobre la superficie del electrodo se generan deformaciones permanentes indeseables en la lámina metálica. También presenta el inconveniente de que la adherencia ente la superficie del material y la lámina metálica no es perfecta y se forman cavidades de aire que se comportan como un electret. Estos electrets localizados generan errores en las medidas por lo que también se descartó esta opción.

La importancia de los electrodos radica no solamente en que son los encargados de recolectar las cargas generadas por los dipolos del material, sino también en que cumplan eficazmente esa función uniéndose a la superficie del material sin huecos o aire. En la figura 53 se puede ver una imagen aumentada de la superficie de una muestra de PE. En ella se puede observar que la superficie presenta irregularidades debido a las burbujas de la capa inmediata inferior. Y como en la muestra se aplica un campo eléctrico importante, cuando se carga, su superficie mantiene una carga eléctrica elevada y si el electrodo generado no se adhiere perfectamente esas zonas generarán cargas indeseables que no provienen del interior del material. Esas cargas atrapadas entre la superficie del material y el electrodo (homocarga [63]) se comportan como micrófonos electrets [43] falseando el resultado. En realidad contribuyen a la respuesta piezoeléctrica del material, pero provocan una dispersión en los resultados que complica la optimización del material.

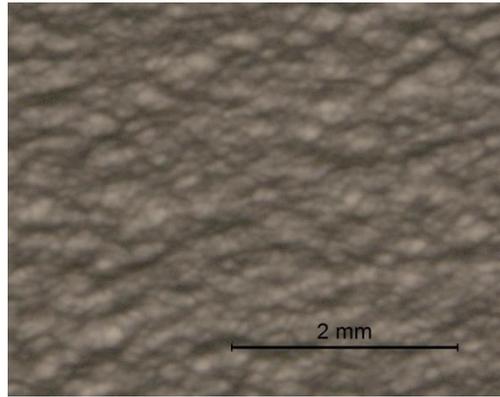


Figura 53. Imagen con lupa de aumento de la superficie de una muestra de PE [ep].

También se puede observar en la figura 54 un escaneo de la superficie de la misma muestra de PE anterior, utilizando la técnica de interferometría por descomposición de luz blanca, donde se ven las irregularidades de la superficie de la muestra. Estas medidas se hicieron en la Universidad de Delft Holanda en el departamento de Precisión and Microsystems Engineering. Resuelta la fabricación de los electrodos se pudo centrar en el proceso de carga de las muestras.

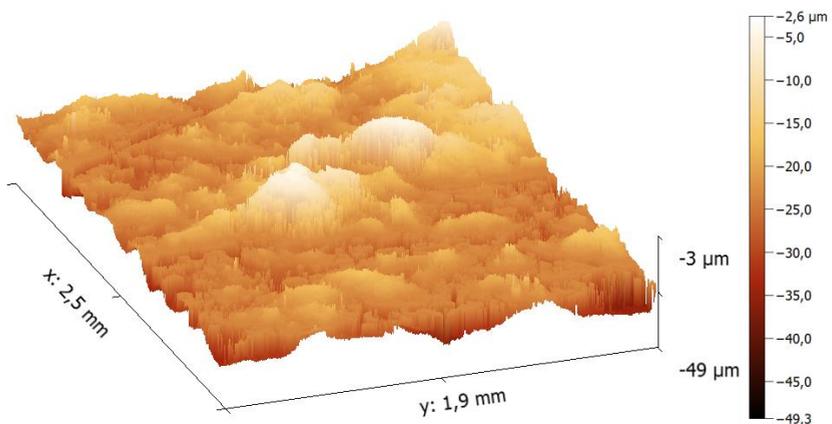


Figura 54. Imagen con interferometría por luz blanca de la superficie de una muestra de PE [ep].

---

#### 4.1.2. Secuencia: Metalización – Carga – Metalización.

Para conseguir la transformación del material en piezoeléctrico se ha seguido el proceso de “metalización – carga – metalización”. Primero se metaliza una de las caras de la muestra, luego se la somete a descargas corona con, la cara metalizada en contacto con el plano de tierra. De esta manera, se consigue que el campo eléctrico que atraviesa la muestra sea mayormente homogéneo. Seguidamente se metaliza la cara restante, verificando que en ambas metalizaciones su conductividad sea la adecuada y posteriormente se mide la respuesta piezoeléctrica  $d_{33}$  de la muestra.

La carga se realiza aplicando descargas corona, siendo suficiente uno pocos segundos; para este montaje las agujas se colocaron a 20 mm sobre la muestra. El tamaño de las muestras es de 30x30 mm y se fabricaron de forma individual. Los parámetros de metalizado se fijaron en un tiempo de 3 minutos con una corriente de 40 mA.

Si se metalizan ambas caras y luego se aplica tensión a una de ellas, al generar las descargas corona en su interior, no se obtiene el mismo resultado. En esa situación, queda muy poco margen entre la tensión a la cual aparecen las primeras descargas internas y la tensión de ruptura dieléctrica del material. La aparición de descargas internas detectables con una medida de  $d_{33}$  se da en torno a 7 a 8 kV mientras que la ruptura dieléctrica se produce de 8 a 9 kV. Además, la ruptura dieléctrica impide que se produzcan de manera generalizada descargas internas en un número elevado de cavidades. Esta dinámica se debe a que, al generarse un condensador con electrodos perfectamente conductores, en cada punto del material está disponible toda la energía electrostática del condensador completo y, cualquier descarga interna, puede ser alimentada por el resto de la muestra hasta provocar la ruptura dieléctrica. La presencia de los dos electrodos crea también un efecto de borde que intensifica el campo eléctrico y facilita la ruptura dieléctrica.

---

En cambio, en el caso de cargar la superficie superior (sin metalizar) por descarga corona, las cargas eléctricas de la cara superior, que son las que generan el campo eléctrico aplicado, no tienen movilidad superficial y no pueden contribuir a incrementar la corriente de las descargas internas. Por lo tanto, la energía de las descargas internas está limitada. Es decir, la descarga corona permite aplicar un campo eléctrico importante en el interior de la muestra, pero hace más difícil la ruptura dieléctrica. De esta manera, es posible producir descargas en numerosas cavidades del material sin llegar a la ruptura dieléctrica alcanzando tensiones más elevadas. Los límites de tensión aplicada en la fuente entre la aparición de las primeras descargas y la ruptura dieléctrica son: 4 kV para las primeras descargas internas y 13-14 kV para la ruptura dieléctrica. Además, la deposición por descarga corona no genera un efecto de borde como sí se produce con los electrodos metálicos.

#### **4.1.3. Resultados Iniciales.**

Las primeras medidas de la respuesta piezoeléctrica se realizaron con un osciloscopio y se colocaron pesos calibrados sobre una muestra en un recinto apantallado. De esta forma, se obtiene la constante  $d_{33}$  en dirección perpendicular al espesor, mediante la medida de la corriente que aparece entre los electrodos metalizados de la muestra para cada peso en mV sobre la resistencia interna de  $1M\Omega$  del osciloscopio. Como las corrientes medidas son muy pequeñas, del orden de picoamperios, es necesario apantallar la muestra con una caja metálica contra perturbaciones externas.

De esta forma se consigue de forma rápida una medida de la respuesta de la muestra, aunque como inconveniente se puede decir que no tiene buena repetitividad de la medida. Se estima que al ser un proceso manual, la colocación de

---

la carga mecánica sobre la muestra introduce una incertidumbre importante. Para obtener un mayor control, se mide el pulso generado por la muestra cuando se levanta el peso en lugar de cuando se aplica, ya que cuando se deja caer este adquiere cierta aceleración y el pulso medido tiene una carga diferente, además de que el contacto entre la muestra y el peso puede ser irregular, aunque se coloque una superficie rígida sobre la muestra para distribuir de manera más homogénea la presión mecánica.

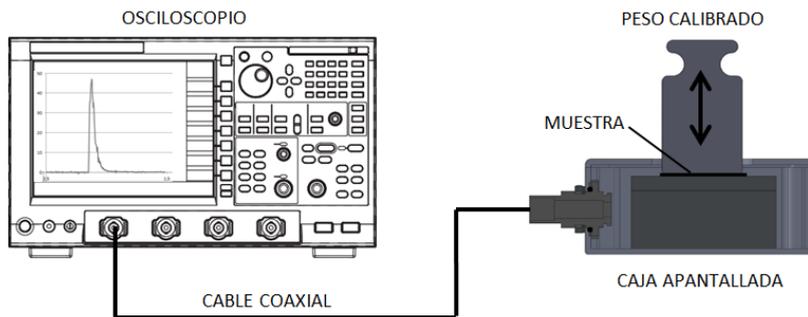


Figura 55. Esquema medida de constante  $d_{33}$  [ep].

Para esta medida se utilizó inicialmente un electrómetro Keithley modelo 6485 pero luego se continuaron las medidas con un osciloscopio Yokogawa modelo DL9402 (esquema figura 55), ya que resultó mejor para el tratamiento posterior de los datos.

En la figura 56 se pueden ver las medidas de constante piezoeléctrica  $d_{33}$  para muestras cargadas con una tensión de 12 kV en punta y de un espesor de 480  $\mu\text{m}$ . Se han utilizado 4 pesos diferentes y se puede observar que se comporta de manera aproximadamente lineal con la carga. De la medida se obtiene un valor promedio de 10 pC/N. Como se trata de materiales aislantes la manipulación produce que se transfieran y se generen cargas por efecto triboeléctrico [78], pudiéndose acumular cargas localizadas en la superficie de cientos de voltios en zonas donde no existe

---

---

metalización. Esta repartición produce que la distribución de descargas corona no sea homogénea en ciertas zonas provocando que el material se cargue de forma heterogénea. Para evitar este problema una vez colocadas las muestras en el plano de tierra para ser cargadas se las barre con aire ionizado que contiene las dos polaridades de carga eléctrica, lo que produce la neutralización de posibles cargas residuales.

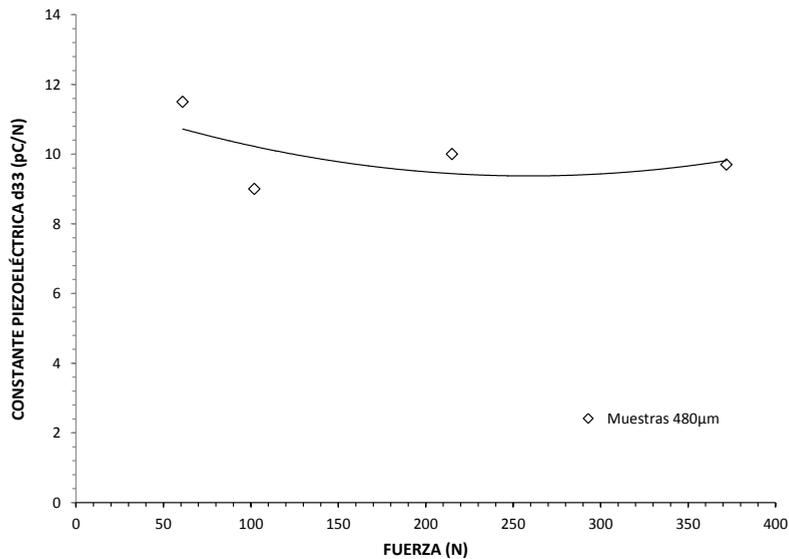


Figura 56. Gráfico de medidas de  $d_{33}$  de muestra de PE espesor 480µm [ep].

## 4.2. Conclusiones.

Se ha descrito el montaje inicial de carga y la selección de los materiales de los electrodos para el resto del estudio. También se ha explicado el proceso de fabricación básica de una muestra piezoeléctrica y como es el sistema inicial de medida la respuesta piezoeléctrica del material.

En función de estos datos se plantean diferentes puntos a optimizar. Como primeros pasos a seguir se proponen la modificación en el proceso de fabricación

---

desde el punto de vista de la estructura que influye directamente en la respuesta del material y también se sugiere el refinamiento del sistema de carga.

---

## 5. Desarrollos Experimentales Específicos.

Ante una rama de investigación aún en pleno desarrollo y a pesar del tiempo de aparición de estos polímeros piezoeléctricos, son escasos los equipos comerciales con los que se cuenta en la actualidad que puedan cubrir las necesidades para la investigación, por ejemplo, no se han desarrollado sistemas modulares de carga por descargas corona. En general estos sistemas se encuentran integrados en líneas de producción como es el caso de tratamientos superficiales de estos polímeros, y no están pensados para el tipo de tratamiento que hemos llevado a cabo. Por otro lado, en el caso de corrientes de despolarización estimuladas térmicamente, la disponibilidad de equipos es limitada y, dada la gran cantidad de muestras a analizar, se planteó como más apropiado desarrollar un montaje propio después de subcontratar algunas medidas iniciales.

En esta sección se realiza una descripción de todos los montajes experimentales, que se fueron desarrollando en función de las necesidades, y de las mejoras propuestas tanto en caracterización de muestras como en fabricación. Primero se presenta el montaje que permite medir la elasticidad de los materiales a través del módulo de Young, luego el sistema de carga automatizado, montaje para la medida de potencial de superficie, sistema de medida de  $d_{33}$  controlando parámetros como la presión y frecuencia. También se describe el montaje para medida de corrientes de despolarización térmica y finalizando la medida por medio de interferometría láser. Con estos sistemas y mejoras se busca generar repetitividad en la producción de muestras reducir el error en las medidas.

### 5.1. Montaje Medida Módulo de Young.

Para este montaje se utilizó un sistema de medida basado en el del apartado 5.4 con la diferencia de que se incorpora un equipo de medida de desplazamientos

---

micrométricos. Las muestras utilizadas no fueron metalizadas ni cargadas con descargas eléctricas porque solo interesa medir las propiedades mecánicas elásticas del material.

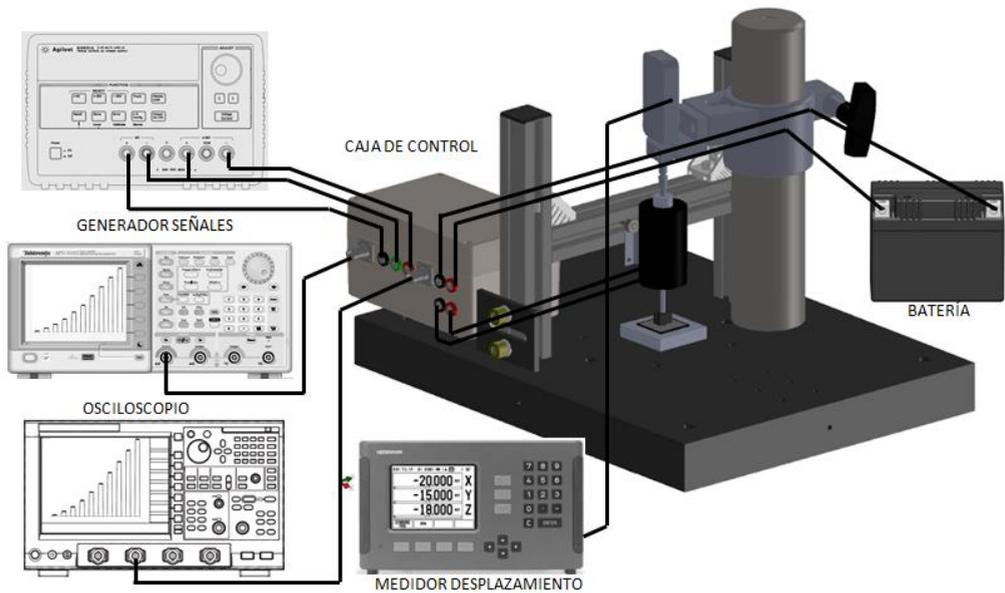


Figura 57. Esquema medida de Módulo de Young [ep].

En la figura 59 se puede ver el montaje de los dispositivos involucrados en el montaje se vinculan por medio de una caja de control que se encarga de suministrar la alimentación al actuador y de controlar las entradas y salidas de señales a los diferentes componentes. El montaje se basa en la generación de presión de un actuador (solenoides) y la medida de la deformación de la compresión de la muestra. Por medio del solenoide se realiza una presión sobre la muestra con la forma y magnitud que le inyecta el generador de señales y en la caja de control se tratan las señales y alimenta al solenoide o actuador. En el extremo del vástago del solenoide (Black Knight modelo 124-420-620-620) se montó un sensor de fuerza (Honeywell modelo FSG15N1A) que tiene incorporado un disco con un diámetro de 5 mm

---

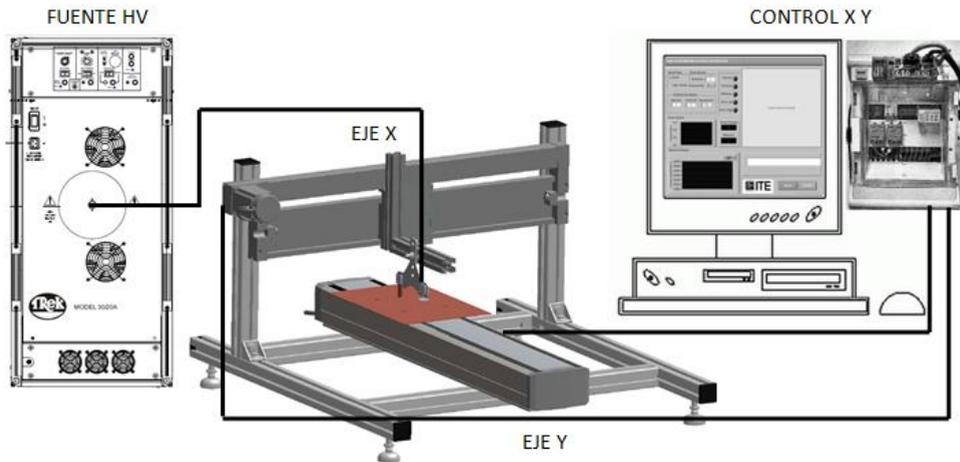
encargado de presionar la superficie de la muestra. El medidor de desplazamiento micrométrico (Heidenhain modelo ND780 para el visor y MT1271 el palpador) registra el desplazamiento producido por el actuador sobre la superficie de la muestra y se adquiere de forma simultánea la magnitud de la presión aplicada.

Realizando medidas con diferentes presiones y desplazamientos unitarios, se puede obtener una curva con los valores del módulo de Young. Este parámetro influye de forma inversa en la respuesta piezoeléctrica del material por lo tanto es muy importante conocer su valor.

## **5.2. Mejora del sistema de carga.**

La deposición de carga eléctrica sobre las muestras se realiza con un sistema automatizado, que permite barrer muestras de diversos tamaños con, tiempos de cargas y tensiones diferentes. El sistema de carga se encuentra alojado dentro de una cámara climática para mantener constantes las condiciones de humedad y temperatura durante el proceso. Esto es importante cuando se trabaja con descargas corona, ya que son sensibles a pequeños cambios de estas variables. También las muestras se mantienen almacenadas a temperaturas no mayores de 30 °C, para evitar descargas por despolarización temporal que se verán en el apartado 6.10.

El control del sistema se realiza a través de un ordenador que se encarga de posicionar la muestra y llevarla a la zona de carga. Los drivers de potencia se controlan por medio de una interfaz gráfica con un programa propio desarrollado en Labview de National Instruments. El sistema automatizado se encontraba disponible en las instalaciones del departamento de materiales y alta tensión del Instituto Tecnológico de la Energía, pero se adaptó la programación y disposición de diferentes elementos para las necesidades de las medidas.



*Figura 58. Esquema de montaje inicial de carga de muestras (se ha omitido la cámara climática por claridad de la figura) [ep].*

La figura 58 representa el esquema de los equipos necesarios para cargar las muestras, consiste en una estructura para generar desplazamientos en dos ejes sobre un plano. Está equipada con dos brazos controlados por motores paso a paso con sensores de posicionamiento para mayor precisión de control. Sobre el brazo del eje “x” (SMC modelo E-MY2) se montan las agujas de carga generadoras de corona, que pueden desplazarse entre posiciones programadas e intermedias, logrando de esta forma un barrido. Las agujas son alimentadas por un amplificador de alta tensión (Trek modelo 30/20A) que suministra la tensión de carga. El servo motor encargado de mover el eje “y” (SMC modelo Smart Step LJ1H20) puede realizar movimientos precisos con una tolerancia de  $\pm 0,05$  mm, de esta forma, combinando los dos ejes se pueden programar barridos con diferentes tiempos de duración y una alta resolución espacial asegurando una carga de forma homogénea en las muestras.

### 5.3. Montaje para la medida de potencial de superficie.

Se realizaron medidas de potencial de superficie para observar la distribución de campo eléctrico en las muestras, de esta forma también se puede ver el umbral a partir del cual comienzan las descargas internas en el material. Esta medida fue también de utilidad para la puesta a punto del barrido de las agujas de carga, que se realiza con dos servos motores citados anteriormente. De este modo se pudo optimizar el barrido: aceleración, velocidad y avance, para lograr una distribución espacial de la carga óptima, puesto que controlando estos parámetros se puede variar el tiempo de exposición de la descarga corona y, entonces, el campo eléctrico aplicado. Para realizar estas comprobaciones se utilizó el montaje de la figura 59. La base de equipos es la misma que la del montaje del apartado 5.2 donde se agrega el equipo de medida de potencial (Trek modelo 370).

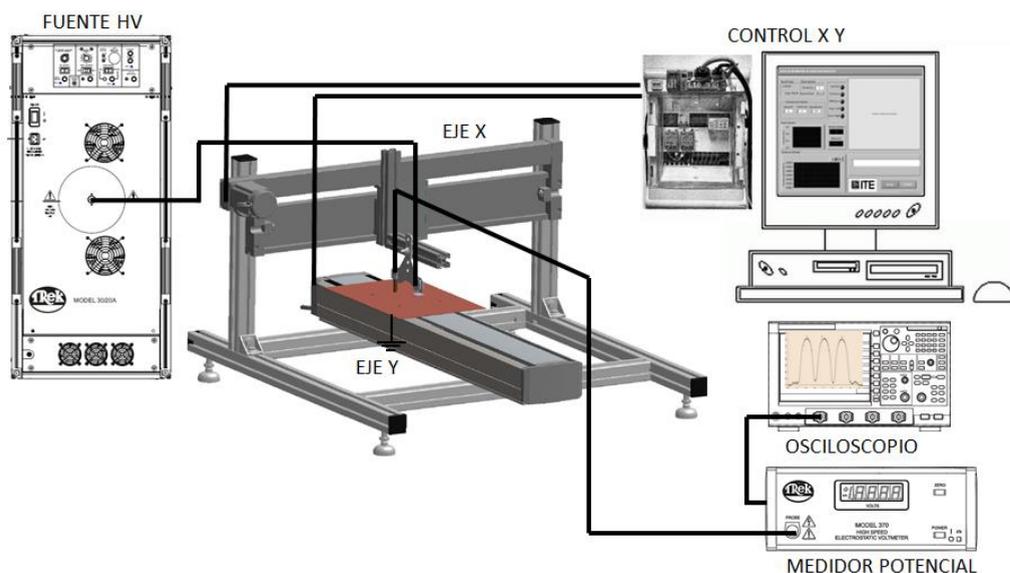


Figura 59. Esquema de montaje inicial de carga de muestras [ep].

La sonda de este equipo se desplaza gracias a los dos ejes motorizados y, recorre la superficie de la muestra, a cierta distancia sin contacto y sin alterar la distribución

---

de carga en la superficie de la muestra. Los datos medidos por el equipo son adquiridos en un osciloscopio Yokogawa modelo DL9402. Todas las medidas se realizaron dentro de una cámara climática con las condiciones de temperatura y humedad constantes.

## **5.4. Mejora y Automatización de la Medida de Constante**

### **$d_{33}$ .**

Con la utilización del montaje de medida inicial del apartado 4.1.3 se detectaron algunas limitaciones como la dispersión en las medidas de la constante  $d_{33}$ , la imposibilidad de poder realizar medidas dinámicas en función de la frecuencia y la dificultad para ampliar los rangos de presiones sobre las muestras. Por ello se desarrolló un montaje experimental que cubre esas necesidades y que se describirá a continuación.

Por otra parte, al automatizar la carga de las muestras y la medida de la constante  $d_{33}$  se pudo dotar a las muestras de mayor repetitividad puesto que, en este tipo de polímeros espumados que se caracterizan por su heterogeneidad, es difícil obtener resultados reproducibles.

#### **5.4.1. Montaje.**

El montaje inicial de medida de constante piezoeléctrica  $d_{33}$  (apartado 4.1.3) permite obtener de forma rápida un valor de una muestra. Como el proceso de medida consistía en colocar diferentes pesos de forma manual sobre una muestra dentro de una caja apantallada, aparecían diferencias sustanciales en los resultados de diferentes medidas de una muestra. Se construyó un montaje donde la presión se genera de forma controlada y se mide en todo momento. Esto se logra por medio de

---

un solenoide que se encarga de presionar la muestra, generando la fuerza de forma electromecánica sobre un vástago de empuje y un sensor de fuerza en serie con la muestra y el vástago.

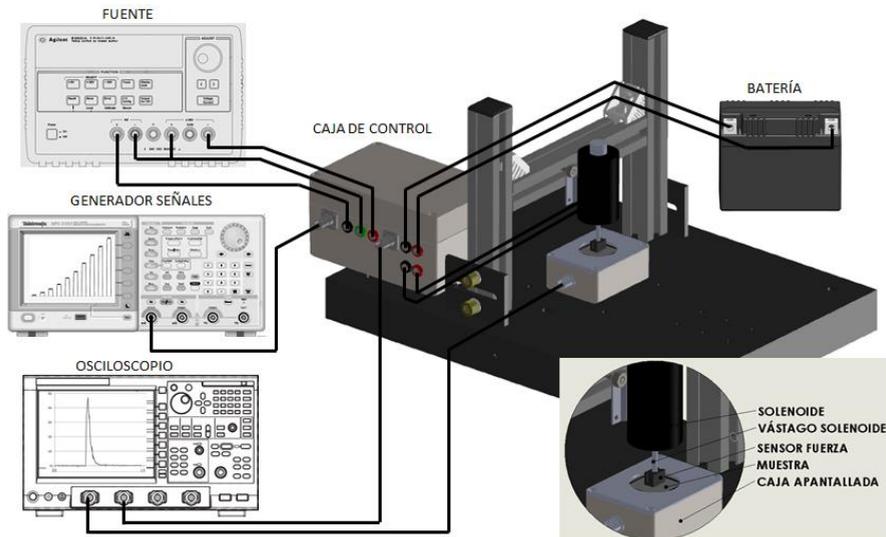


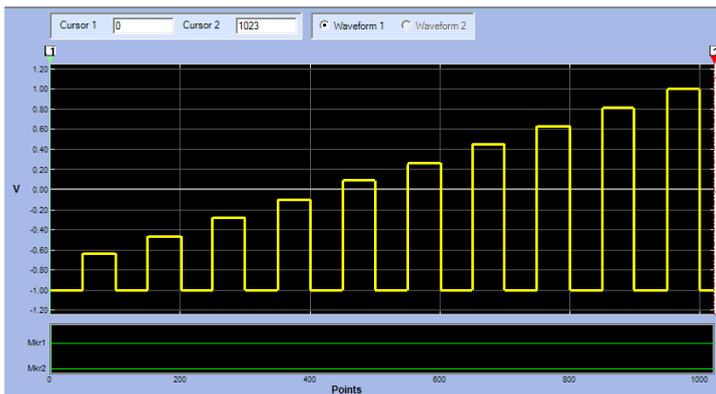
Figura 60. Esquema medida constante  $d_{33}$  sistema automático [ep].

Como ventaja importante del montaje se puede decir que permite monitorizar la presión del eje de empuje que el solenoide ejerce sobre la muestra, por medio de un sensor de presión que se aloja en el extremo de este. El sensor de presión tiene una salida de tensión proporcional a la fuerza que mide y la señal es adquirida en el mismo osciloscopio.

También se puede controlar el movimiento del solenoide con la forma de onda que se desee, por medio de un generador de señales (Trektronics modelo AFG 3251 figura 60). En este generador de funciones se programa la forma de onda que moverá el vástago del solenoide, pero como este equipo no tiene suficiente potencia por las corrientes que necesita el solenoide, se intercaló una etapa de amplificación de potencia que es la que controla la inyección de corriente en la bobina del solenoide.

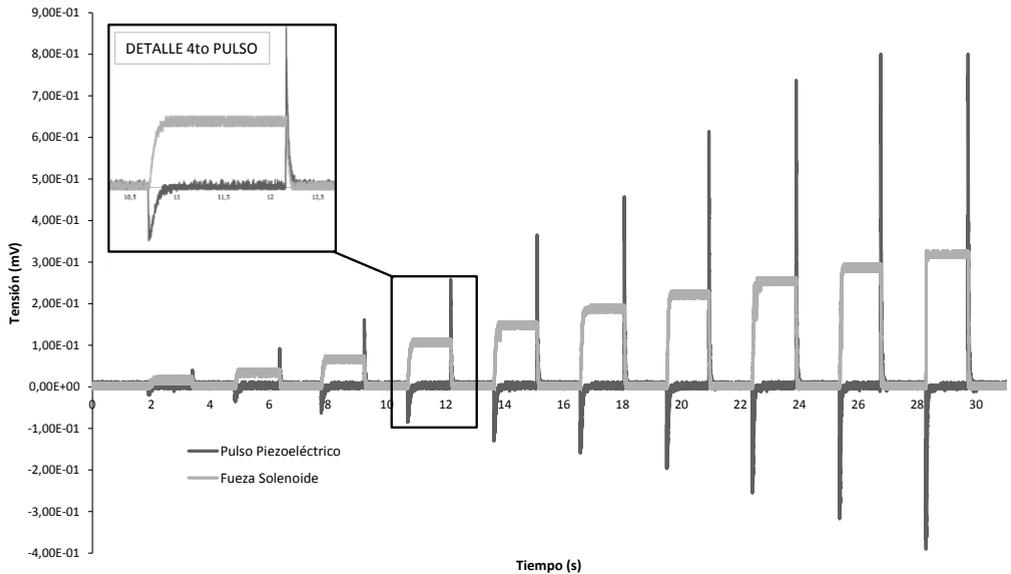
---

Para ello se generó en el equipo una forma de onda especial similar a una onda cuadrada pero en la que cada escalón aumenta con respecto al anterior una relación del 10 %, de esta manera, el actuador presionará la muestra con la magnitud de cada escalón (simulando un peso calibrado). En la figura 61 se puede ver una imagen extraída del programa de programación del equipo. Posteriormente, se regula la frecuencia y la amplitud en función de las necesidades de la medida.



*Figura 61. Forma de onda programada en equipo de generación de funciones [ep].*

En todos los casos de medida, a no ser que se indique lo contrario, los pulsos fueron ajustados para una duración total de 30 segundos. Esto se fundamenta en que en el flanco de subida del pulso cuadrado el vástago presiona la muestra con una fuerza proporcional a la altura de dicho pulso y la muestra genera un pulso de una polaridad, pero cuando baja el flanco el vástago libera la presión y la muestra se descomprime generando otro pulso (figura 62), pero requiere cierto tiempo para que recupere su forma original establecida por la elasticidad de esta. Por lo tanto, se requiere un tiempo de relajación mecánica de la muestra entre la presión y la descompresión de la muestra. Con el tiempo establecido la muestra recupera su forma inicial. Aunque los pulsos tengan formas diferentes, las áreas son iguales ya que la presión que los genera en la misma pero con diferente aceleración.



*Figura 62. Gráfica de pulsos de muestra piezoeléctrica (color negro) y escalones de presión generados por solenoide con forma de onda de figura 61 (color gris) [ep].*

En la figura 62, en el detalle del pulso número 4, se observa como el solenoide aplica presión y se produce el primer pulso negativo, después se mantiene la presión por más de un segundo sin que ello genere respuesta de la muestra y, finalmente, se libera la presión generando un pulso en sentido contrario (positivo). La forma de onda formada por escalones cuadrados de amplitud creciente equivale a la aplicación de diferentes presiones. Los pulsos cuadrados se pueden variar en frecuencia pudiendo modificar tanto el tiempo que se presiona la muestra como el tiempo entre dos pulsos.

El funcionamiento está centralizado en una caja de control para facilitar el conexionado de los diferentes equipos. En el interior tiene un circuito electrónico que se encarga de tratar la onda proveniente del generador de señales, donde un amplificador operacional con una ganancia de 2 incrementa la señal con una

---

corriente de hasta 3 A. En el osciloscopio se recogen las señales provenientes del sensor de fuerza y de la muestra. Como las muestras tienen diferentes tratamientos que producen cambios estructurales, tienen también diferentes comportamientos elásticos y, por lo tanto, la presión es diferente para cada tipo de muestra.

Para calcular la carga generada por la fuerza que se aplicó a la muestra se tiene:

$$Q = \int_0^i i \cdot dt = d_{ij} \cdot \int_0^F dF = d_{ij} \cdot F \quad (77)$$

Donde  $d_{ij}$  es la constante piezoeléctrica de acuerdo con el funcionamiento del material, en este caso como trabaja como sensor o actuador en la dirección del espesor es  $d_{33}$ .

La medida proveniente del osciloscopio es una tensión en mV que representa la corriente del pulso medido (63), para calcular la corriente se divide por la resistencia de entrada del osciloscopio y al integrar ese pulso (ecuación (77)) se obtiene la carga  $Q$ . La fuerza ejercida para producir dicho pulso es conocida (figura 62) y entonces de ahí se obtiene la constante piezoeléctrica  $d_{33}$ .

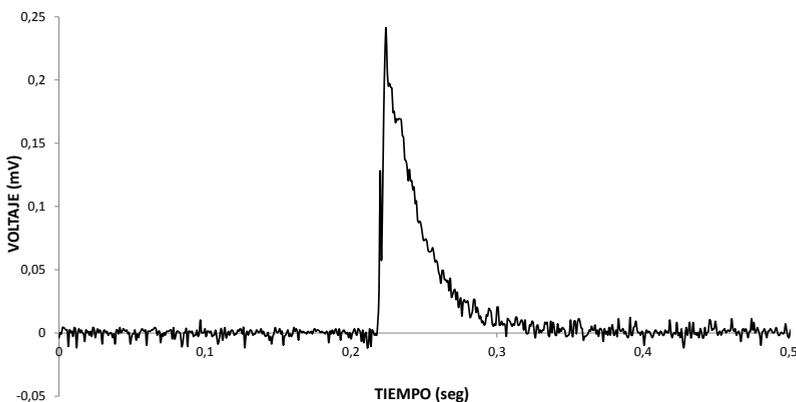


Figura 63. Gráfica pulso adquirido de muestra de PP en el osciloscopio [ep].

---

Cuando se comprime la muestra y cuando se expande genera, un pulso positivo y negativo que tienen las mismas áreas, es decir, la misma carga. El tratamiento de los datos consistió para cada muestra en la adquisición de los 10 pulsos positivos y 10 pulsos negativos que son aislados y calculados de acuerdo a la fuerza que los originó obteniéndose la carga correspondiente (figura 62). Luego se realiza un promedio de los tres valores de carga medidos más elevados y se toma como valor de constante piezoeléctrica de la muestra.

Con este montaje se pudieron caracterizar todas las muestras de estudio con una medida cuasiestática de la constante  $d_{33}$ . El sistema solo puede medir en frecuencias de hasta 30 Hz debido a la limitación que impone el accionador electromecánico. Igualmente para caracterizaciones en frecuencias más elevadas se recomienda la medida inversa por medio de interferometría láser (apartado 2.4.3). De esta forma, se pudieron realizar medidas con un error menor, controlando de forma más adecuada los parámetros como fuerza sobre la muestra, tiempo de aplicación, intensidad y forma de la presión.

## **5.5. Corrientes de Despolarización Estimuladas Térmicamente.**

Como se comentó en el capítulo 2.4.4 es una técnica con la que se puede obtener la despolarización interna del material por medio de un proceso de calentamiento gradual. El primer paso que se realiza en los procesos de despolarización por estimulación térmica consiste en quitar del equilibrio termodinámico el material, es decir, realizar la orientación dipolar. En este caso no se realiza ya que la muestra se transformó previamente en piezoeléctrica. Basta con medir la corriente y la temperatura al cortocircuitar la muestra para obtener el diagrama TSDC que interesa.

---

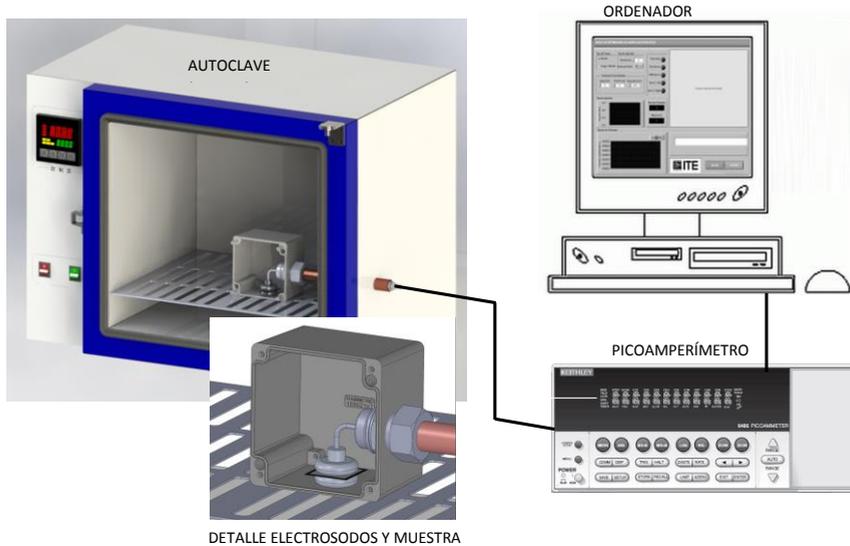
Esta se utiliza para comprobar los procesos de carga de las muestras y su relación con la cantidad de carga acumulada en las celdas así como su estabilidad térmica. Aunque se recuerda que la respuesta piezoeléctrica depende no solo de la carga interna del material sino también depende de las propiedades mecánicas de este. Lo que lleva a concluir que no es una relación directa de la carga que había en las cavidades, sino una relación entre esta carga y el comportamiento mecánico-elástico del material.

Para tener más versatilidad en las medidas y poder realizar mayor número de pruebas se realizó el montaje que se describe a continuación y que fue inspirado por autores como Mudarra et al. [62].

### **5.5.1. Montaje.**

Para este montaje se utilizó como sistema de calentamiento, una estufa de convección natural (Pselecta modelo conterm 36 L) que tiene una rampa de temperatura de 4 °C/min sin posibilidades de modificación y alcanza a una temperatura máxima de 250 °C (figura 64). En este montaje la temperatura se midió por medio de un termopar tipo J (Fe/CuNi), situado en el electrodo metálico inferior, donde se coloca la muestra.

Las corrientes de despolarización son medidas por un pico amperímetro (Keithley modelo 6485) conectado a un ordenador por un puerto de comunicaciones RS232C. Las muestras de PE se calientan hasta 110 °C mientras que las muestras de PP se calientan hasta una temperatura de 130 °C.



*Figura 64. Esquema de montaje de Corrientes de despolarización estimuladas térmicamente [ep].*

Como los valores de corriente medida son de pico amperios, el sistema de electrodos se colocó en una caja fabricada en fundición de aluminio para blindar la medida de interferencias electromagnéticas. Dicha caja metálica también homogeneiza la distribución de temperaturas en el interior y contribuyó con la función de amortiguador de los posibles cambios repentinos de temperatura que pudiera haber en la estufa, lográndose una recta de temperatura-tiempo con una pendiente de  $4\text{ }^{\circ}\text{C}/\text{min}$ , sin escalones apreciables.

La rampa de temperatura es la aconsejada en diferentes publicaciones y también está dentro del rango de los equipos comerciales de medida, lo que se pudo verificar en las medidas realizadas. Para que el contacto entre los electrodos y la superficie de la muestra sean óptimos se utilizan muestras metalizadas por ambas caras en contacto directo.

---

## 5.6. Interferometría Láser.

La interferometría láser es una técnica que permite medir desplazamientos y velocidades con un láser utilizando el efecto Doppler. Este efecto se basa en el cambio de frecuencia de un haz láser reflejado cuando incide sobre un cuerpo en movimiento. Esta variación produce una señal de salida proporcional a la velocidad de la superficie de la muestra, en el caso de medida de velocidad, para la medida de desplazamiento el equipo utiliza un decodificador [58]. Con esta técnica se pueden medir desplazamientos del orden de nanómetros, de acuerdo con las especificaciones del equipo, lo que lo hace ideal para este tipo de aplicaciones.

Este método de medida tiene como ventaja que el valor leído del interferómetro indica directamente el valor de constante piezoeléctrica  $d_{33}$  ya que mm/mV es análogo a pC/N. El apartado se compone de una descripción del sistema de medida, su implementación, el montaje de los sistemas y las medidas en cada caso.

### 5.6.1. Montaje.

Esta medida brinda información de la inversa de la constante  $d_{33}$ . Como los desplazamientos que se pretenden medir están fuera del rango de medida del equipo, se optó por armar un stack de muestras y así sumar los efectos y poder entrar en la zona de medida del interferómetro láser. Se hicieron medidas previas con una sola muestra, pero como los desplazamientos son pequeños el equipo mide en el límite de su resolución, con el consiguiente error de medida.

En la figura 65 se puede ver un esquema del montaje para la medida por medio de interferometría láser. El equipo Polytec cuenta con un controlador modelo OFV-5000, decodificador de velocidad modelo VD-02 y decodificador de desplazamiento modelo DD-100. El vibrómetro láser se compone del cabezal (sensor) que contiene el láser (helio neón 633nm) y tiene una distancia de corte medida desde la lente del

cabezal láser de 204 mm + (n·l) mm donde  $n=0,1,2,\dots$  y longitud de cavidad de  $l=204\pm 1$  mm. Para esta tesis se utilizó una distancia focal de 295 mm, según recomienda el manual del fabricante del equipo. Se controla por medio de su unidad, y la medida y configuraciones se realizan desde el controlador. Para este montaje se utilizó solo el decodificador de desplazamiento, que tiene una resolución mínima de 80 nm.

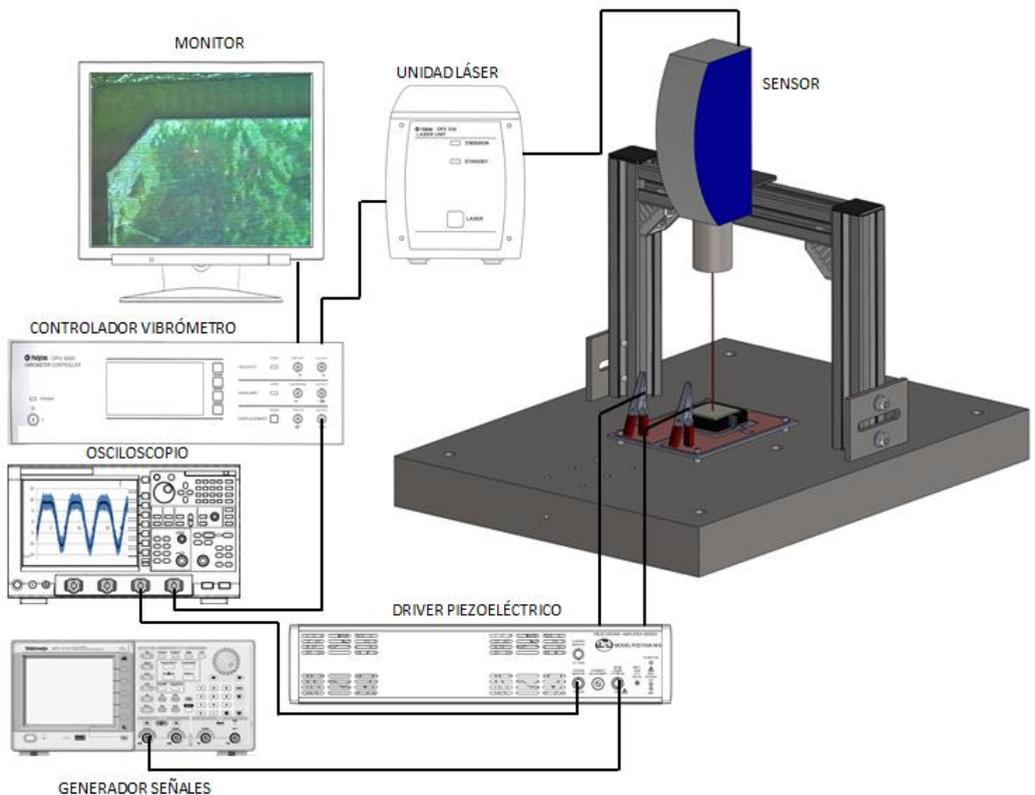


Figura 65. Esquema de montaje Interferómetro Láser para medida inversa de  $d_{33}$  [ep].

El cabezal sensor tiene incorporada una cámara para lograr enfocar el láser y conseguir que la ganancia sea la óptima para poder medir con el mínimo error. También son necesarios otros equipos, como un driver piezoeléctrico (Trek modelo

---

PZD700A) que se encarga de alimentar la muestra con la señal que proporciona un generador de funciones (Trektronics, modelo AFG 3251) y un osciloscopio Yokogawa, Modelo DI9040 para recoger todas las medidas.

Este montaje puede ser afectado por diferentes equipos, como puede ser la propia fuente de alimentación, ya que, como las magnitudes a medir están en el orden de los nanómetros, las medidas son sensibles a pequeñas perturbaciones. Para reducirlas y alimentar con campo eléctrico las muestras, se fabricó un soporte de pruebas amortiguado como se ve en la figura 65, comprobándose la continuidad de alimentación y que esta no produce vibraciones. En esa figura se aprecia también el detalle del stack.

### **5.6.2. Montaje de Medidas en Equipo de precisión.**

Para la medida por interferometría láser aparte del montaje anterior se recurrió a otro equipo que utiliza la misma técnica pero que tiene una resolución mayor, lo que permite poder observar desplazamientos con una resolución de 2 – 3 nm. Esta medida se realizó en la Universidad de Delft Holanda, en el departamento de DC Systems, Energy Conversion & Storage.

En la figura 66 se puede ver una foto del interferómetro láser (Polytec modelo MMA-400) que se utilizó. Para la medida cuenta con un controlador (OFV-5000) donde se alojan las tarjetas decodificadores de velocidad (VD-09) con una velocidad máxima de 20 m/s y una frecuencia máxima de 2,5 MHz y cuenta una tarjeta decodificadora de desplazamiento (DD-900) con una resolución de 0,015 nm y una frecuencia máxima de 2,5 MHz El equipo cuenta con un microscopio de hasta 100 aumentos, un sistema que incluye generación de señales y un amplificador con una salida de hasta 10 V<sub>p</sub> a 50 mA. Para inyectar tensiones mayores se utilizó un

---

amplificador piezoeléctrico externo, que puede inyectar una tensión de hasta 1000 V con una corriente máxima de 8 mA.



*Figura 66. Foto de montaje de MMA-400 Micro Motion Analyzer para medida inversa de  $d_{33}$  [ep].*

Para el montaje de las muestras sobre el soporte del equipo se fabricó un soporte especial que permite alojar dos muestras para medir sin desmontar las muestras de forma simultánea: una tratada, que posee respuesta piezoeléctrica, y otra muestra con las mismas características pero sin respuesta piezoeléctrica.



---

## 6. Optimización del Proceso y del Material.

La optimización se basa en mejoras a problemas detectados durante el proceso de fabricación de las muestras piezoeléctricas de PP y de PE utilizando el material original tal y como llega del fabricante. Las optimizaciones se ordenan de acuerdo con su importancia, y están relacionadas con aspectos como la metalización, la carga por descargas corona y la medida de constante piezoeléctrica. En el material se realizaron mejoras en lo que respecta a su transformación estructural térmicamente y estas optimizaciones tienen como objetivo mejorar la respuesta del material y su caracterización para posibles aplicaciones.

Para comprender el proceso de optimización se debe tener en cuenta el modelo teórico eléctrico del apartado (2.3), que finaliza en las ecuaciones que definen el comportamiento del material. Se llega a una ecuación para sensor o actuador, donde aparecen dos parámetros sobre los que se centraron los procesos de optimización para la respuesta piezoeléctrica. El primero es  $\sigma$  (densidad de carga superficial) que depende en gran medida de la carga acumulada y también de la forma de almacenar la carga en las cavidades del polímero. El segundo parámetro es  $Y$  (módulo de Young) que caracteriza la elasticidad del material. Los dos parámetros  $\sigma$  e  $Y$  están interrelacionados electromecánicamente, por lo que la respuesta piezoeléctrica final depende de los mismos.

Estos procesos se dividen en dos grupos principales: la optimización de la carga del material y la estructura. Todo ello consiste en un proceso recursivo.

Se comienza por mejorar la influencia de la forma de los electrodos en la muestra, luego la generación de los mismos por metalización, para después centrar la atención en la carga eléctrica del material, siguiendo con el sistema de carga por barrido. También se verá cómo afecta el proceso de estiramiento térmico, y el aplastamiento térmico para seguir con la influencia del sistema de carga,

---

modificando parámetros como tiempos de exposición a las descargas corona o control de las descargas corona con una rejilla (tríodo). Se estudiará la influencia de la carga inyectada en el material por medio de la medida del potencial de superficie y cómo se relaciona con la respuesta  $d_{33}$ , luego se continúa con optimización del proceso de carga orientado a aplicaciones industriales carga y doble metalización. Se realizan medidas de corrientes estimuladas térmicamente, medidas del coeficiente piezoeléctrico inverso  $d_{33}$  y para cerrar el apartado se realiza la medida de estabilidad temporal.

## **6.1. Metalización de la Muestra.**

A continuación se describen las mejoras que se desarrollaron con el proceso de metalización de electrodos en muestras para lograr medidas de forma y caracterizaciones por medida de constante piezoeléctrica con una menor desviación.

### **6.1.1. Influencia del Borde sin Metalizar.**

Inicialmente, se fabricaron muestras procurando dejar sin metalizar una banda de 2 mm entre el borde de la muestra y el electrodo, con la función de evitar posibles cortocircuitos entre los electrodos de las caras. No obstante, se observó que al medir la respuesta de las muestras se tenía una dispersión elevada. Se pudo observar en las medidas que la respuesta no coincidía para polaridad positiva y polaridad negativa (polaridad positiva indica pulso de salida es positivo). Esto se comprobó en el tratamiento de los datos comparando las áreas de curvas de pulsos positivos y negativos, lo que llevó a pensar en la existencia de un algún parámetro responsable de ese problema. Se comprobó que existía un campo eléctrico residual, además de la carga eléctrica, que variaba tanto en valor como en polaridad. Se realizaron medidas

---

con una sonda de potencial eléctrico (según apartado 5.3), y se pudo medir que en algunos casos el campo eléctrico superficial llegaba a valores de 100 voltios.

Para estas medidas se utilizaron muestras de PE sin tratar, porque fue en el material en el que se detectó el problema, y las medidas de las constantes de  $d_{33}$  son de valores de 1 pC/N. En las muestras de PP sin tratar las medidas son más complejas ya que para valores de constante piezoeléctrica por debajo de 1 pC/N el ruido y las interferencias dificultan la medida.

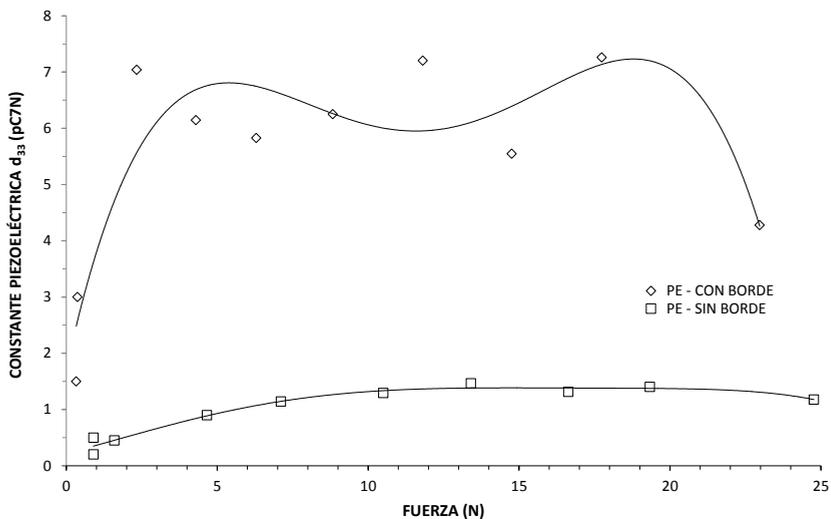


Figura 67. Medidas de  $d_{33}$  de muestras de PE sin tratar con borde aislante ( $\diamond$ ) y sin borde aislante ( $\square$ ) [ep].

En la figura 67 se pueden ver las medidas del promedio de muestras de PE con borde sin metalizar curva superior (curva superior) y con la metalización extendida (curva inferior). En este tipo de muestras es evidente la influencia del campo eléctrico residual en el borde de la muestra. La dispersión de las medidas alcanza el 20 % y se reduce cuando la zona de metalizado es completa, con valores de dispersión del 10 %. También se observó un aporte menor en la respuesta

---

piezoeléctrica  $d_{33}$ . Este efecto del borde no metalizado no se evidencia de manera tan clara en muestras que superan los cientos de pC/N de respuesta; pero para limitar posibles fuentes de dispersión de resultados, se aplicaron cambios en la fabricación de los electrodos metalizados procurando evitar zonas sin metalizar en las dos caras.

### 6.1.2. Optimización de la Metalización.

El parámetro crítico en una metalización es una adecuada proporción de gas inerte en el interior del recinto del metalizador, en otras palabras una presión de gas adecuada. El gas inerte que utiliza el metalizador para poder favorecer las descargas corona es Argón. En este equipo debido a las características de las muestras, la presión de Argón tiene un valor de 5 Psi. Los mejores resultados de metalización se obtuvieron con corrientes de 40 mA durante un tiempo de 150 segundos, obteniéndose electrodos con resistividades inferiores a 1 ohmio.

Las muestras se fabrican en grupos de 9 para aprovechar la metalización. Se comenzó utilizando una máscara, como en la figura 68, con la cual, se obtienen muestras de 20x20 mm.



*Figura 68. Izquierda muestra con máscara para ser metalizada, derecha muestra metalizada [ep].*

---

Como en el proceso de metalizado se generan descargas corona de un electrodo para ser depositadas sobre una muestra, se produce un aumento de la temperatura en la zona donde las descargas corona son más intensas. Ello se traduce en dos complicaciones; la primera que se puede deformar la muestra, y la segunda que si la temperatura de la misma supera la temperatura  $T_g$  se descargará la muestra.

Para resolver estos dos problemas se realiza el metalizado en dos ciclos cortos de dos minutos y medio cada uno, y entre ciclo y ciclo se enfría el electrodo del metalizador por medio de aire forzado.

Las principales variaciones de espesor se observaron en muestras con tratamiento de prensado térmico (ver más adelante apartado 6.4), debido a que las burbujas de aire que se encuentran en el interior tienen una presión superior a la atmosférica. Cuando el material base que contiene las burbujas a presión se ablanda por el calor, se produce un aumento del espesor. El aumento es irregular, más asentado en el centro de la muestra, es la zona donde principalmente inciden las descargas corona. No se observó despolarización térmica por calentamiento debido al sputtering.

En muestras biestiradas térmicamente se detectó una leve disminución de espesor como se comenta en [41], aunque el proceso es diferente ya que se realiza una expansión y en esta tesis un estiramiento térmico. Se estima que tras del estiramiento el material contiene tensiones residuales internas en su estructura y como en la metalización se produce una disminución de presión y un leve calentamiento, es probable que se relaje el material y se vea reflejado en un cambio de espesor de la muestra. Este comportamiento también fue observado por [9].

Las variaciones de espesor fueron aleatorias de acuerdo a la estructura de cada muestra, para polipropileno y polietileno fueron del orden del 50 al 150 %. En muestras de material sin tratar térmicamente no se registran variaciones de espesor tras su metalización y para muestras estiradas térmicamente las variaciones de

---

espesor no llegan al 5 %, situándose dentro del margen de error de medida del instrumento. Como conclusión se puede decir que la metalización es un proceso que puede afectar térmicamente el material si no se controla el tiempo y la corriente del tratamiento.

## **6.2. Sistema de Carga Barrido.**

Como se describió en el apartado 5.1 el montaje permite realizar barridos controlados sobre las muestras. De esta forma, se asegura que el campo eléctrico sea uniforme en toda la superficie. También se comprobó que las puntas que se utilizan en la carga para generar las descargas corona tienen influencia en la forma de la campana de la distribución de carga superficial. Por otra parte, es necesario resolver el problema del desplazamiento del electrodo de alta tensión con el barrido de la muestra, garantizando que se mantiene perpendicular a la superficie de la muestra en todo momento.

Los parámetros de barrido en las muestras se fijaron con un paso de avance de 2mm, y un tiempo de barrido superficial total de 20 segundos. De esta forma, se logra recorrer de manera homogénea la muestra y se garantiza un tiempo de exposición suficiente para cargar el material.

## **6.3. Modificación del Material por Estiramiento Térmico.**

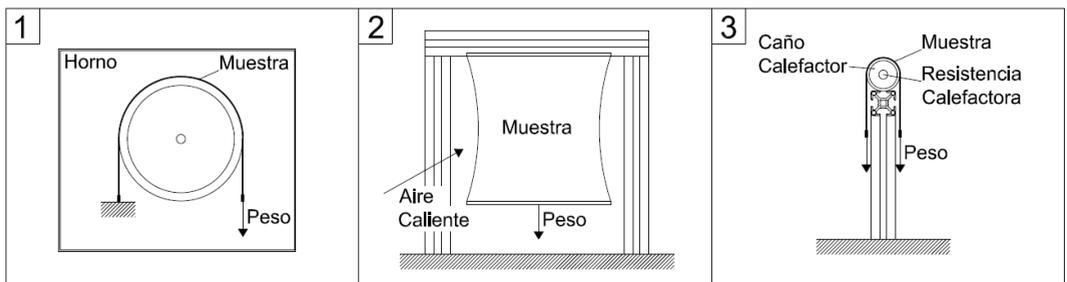
Uno de los principales problemas cuando se estira un polímero espumado es lograr una distribución homogénea de su espesor. Como el material se compone de múltiples burbujas heterogéneamente agrupadas, cuando una fuerza lo somete a un estiramiento, en dirección perpendicular a su espesor, no se deforma de igual

---

manera en toda su extensión [37]. En el proceso de estiramiento se utilizaron los siguientes métodos:

- Estiramiento en Horno.
- Estiramiento por soplador de aire caliente.
- Estiramiento con Resistencias calefactoras

Una de las primeras pruebas que se realizó fue la de colocar en un horno una muestra. De acuerdo al material se aumenta la temperatura del horno por debajo de la temperatura de fusión del material, unos 10 °C por debajo para que no se produzca un colapso repentino de las celdas de aire, la muestra se fija en un extremo y un peso la estira en el otro extremo (ver figura 69 esquema 1). Con este sistema no se logró obtener muestras de tamaño aceptable y el proceso requiere tiempos elevados. Provocó la ruptura prematura de la muestra y por lo tanto, fue descartado.



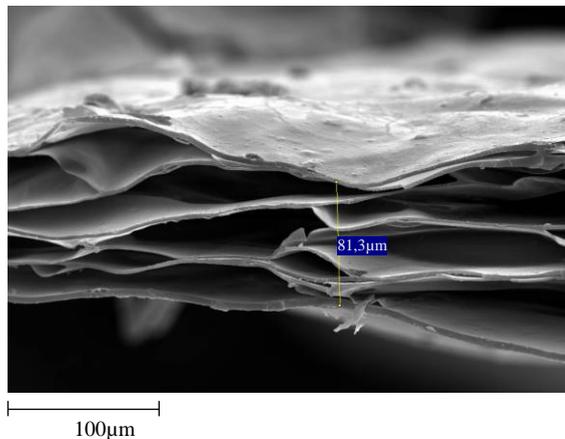
*Figura 69. 1- Esquema estiramiento en horno, 2- Esquema estiramiento soplador aire caliente y 3- Esquema estiramiento con resistencias calefactoras [ep].*

Al no tener control sobre la fuerza que estira el material se utilizó un montaje del laboratorio de ITE, el cual está formado por medio de resistencias calefactoras (ver figura 69 esquema 3) formadas por dos tubos de cobre con hilo resistivo en su interior y cuya tensión de alimentación se regulaba por medio de un reóstato. De esta manera, se obtiene un control de la temperatura superficial de los tubos. Con este proceso de estiramiento se obtuvieron buenos resultados por el tamaño de las

---

muestras conseguidas, pero no se logró un control superficial sobre la homogeneidad del espesor de la muestra. El proceso por el cual se optó fue el de la figura 69 esquema 2 que se realiza de forma manual, pero a diferencia de los anteriores se logra mayor control en el espesor del material pero se obtienen muestras de menores dimensiones. Se realizan calentamientos localizados en las zonas donde el espesor es mayor y, simultáneamente se estira la muestra repitiendo el ciclo en direcciones perpendiculares alternativamente hasta lograr el espesor deseado.

En la figura 70 se puede ver una fotografía del espesor de una muestra de PE que fue estirada en dos direcciones, partiendo de un espesor de 480  $\mu\text{m}$  se logró reducir a 81,3  $\mu\text{m}$ . Para muestras de PE el tamaño de burbuja es mayor que las de PP y se puede observar cómo se estiran aunque permanecen en forma de celdas del tipo cerrado. En el PP figura 71 las celdas adoptaron formas más planas por el proceso de estirado debido a que el alargamiento porcentual es mayor porque se parte de un material con 1mm de espesor.



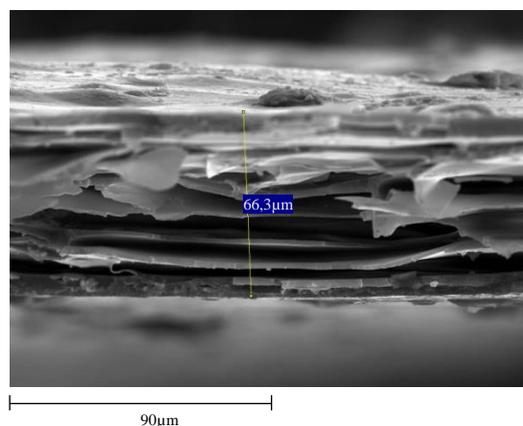
*Figura 70. Imagen de microscopio SEM de muestra de PE sometida a estiramiento térmico bidireccional [ep].*

---

En el PE el estiramiento se realiza en tres pasos, con porcentajes de alargamientos en el primero del 85 al 90 %, en el segundo del 45 al 55 % y en el tercer estiramiento del 25 al 35 %, siendo el más crítico ya que la temperatura o un esfuerzo excesivos lo pueden rasgar debido a su espesor.

En el estiramiento de PP el proceso se realiza en 4 pasos, con porcentajes de alargamientos en el primero del 65 al 75 %, en el segundo del 45 al 55 %, en el tercero del 40 al 45 % y en el cuarto estiramiento del 20 al 25 %, siempre dependiendo de la medida del espesor.

En el momento de estirar se debe tener en cuenta que ambos materiales tienen una orientación de extrusión de las burbujas que se deben al proceso de fabricación. Por ello el primer estiramiento se debe realizar en sentido perpendicular a dicha orientación a efectos de reducir posibles roturas. A escala industrial existen sistemas que permiten estirar el material en la zona final de la línea de producción, lo que facilitaría el proceso y permitiría obtener directamente el material con las propiedades del estiramiento térmico. Actualmente no está disponible este proceso industrial, pero forma parte de los trabajos futuros que se derivarán de esta tesis.



*Figura 71. Imagen de microscopio SEM de muestra de PP sometida a estiramiento térmico bidireccional [ep].*

---

Con el estiramiento térmico se logra reducir el espesor de las muestras, lo que permite un aumento de la capacidad de almacenamiento de carga eléctrica, pero también se logra reducir el espesor sin una pérdida significativa de porosidad. Se recuerda que la porosidad es la encargada de retener la carga eléctrica y formar los macro-dipolos, responsables del efecto piezoeléctrico, y también se produce una diferencia en la acumulación de carga debido a la nueva forma estirada de la burbuja que favorece la ruptura dieléctrica del aire en su interior en múltiples puntos.

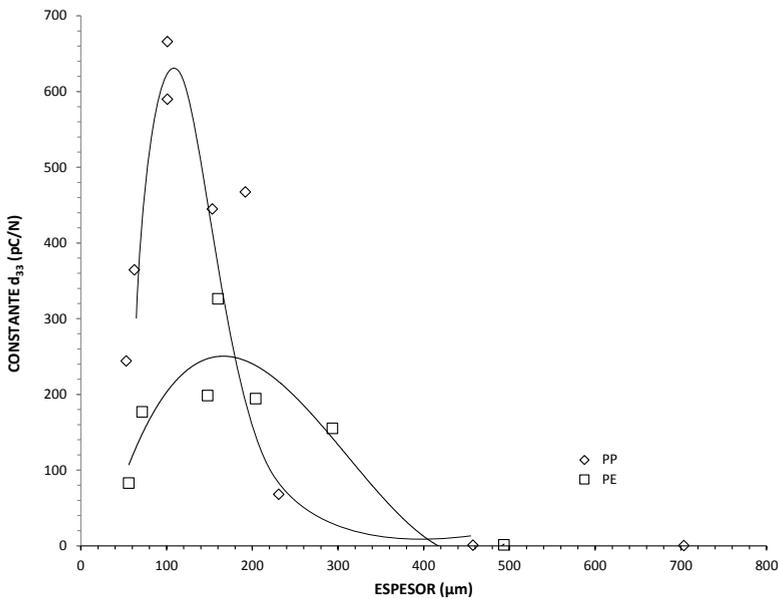


Figura 72. Curva de medida de la constante piezoeléctrica  $d_{33}$  en función del espesor y de la porosidad para PP y PE [ep].

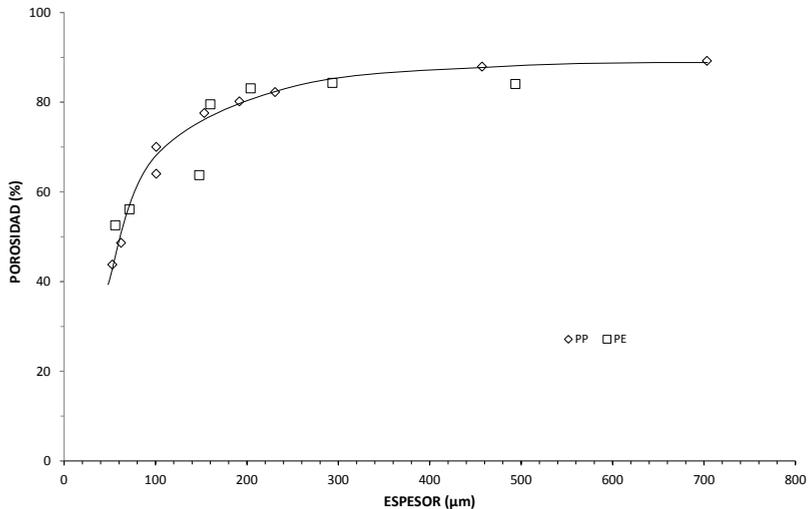
Realizando medidas para diferentes espesores se puede ver la dependencia, si se observa al figura 72 se representan las medidas de constante  $d_{33}$  en muestras de PE y de PP que fueron estiradas a diferentes espesores y luego cargadas. En los dos materiales las curvas presentan un máximo: cerca de 100  $\mu\text{m}$  para el PP y 150  $\mu\text{m}$  para el PE. Para espesores reducidos, el estiramiento es tan pronunciado que las burbujas interiores comienzan a perder su forma de celda cerrada y no se pueden

162

---

---

formar macro-dipolos. El comportamiento es similar en ambos materiales, aunque los valores de constante piezoeléctrica directa sean diferentes [79].



*Figura 73. Curva de medida de la porosidad en función del espesor para muestras estiradas térmicamente de PP y PE [ep].*

Un parámetro que depende del estiramiento térmico es la porosidad, en medidas del porcentaje de aire y material en función del espesor se puede observar, cómo afecta el estiramiento térmico a la porosidad del material. El objetivo es estirar hasta que se reduzca el espesor al máximo pero sin perder un excesivo número de cavidades de aire. Por debajo de 130  $\mu\text{m}$  de espesor el material pierde porosidad más rápidamente que la disminución de espesor, lo que conduce a una pérdida de respuesta piezoeléctrica.

### **6.3.1. Medidas de Módulo de Young a compresión.**

Al igual que se realizó en el apartado 3.5, se realizaron medidas del módulo de Young a compresión para muestras de PP y de PE estiradas térmicamente, utilizando

el mismo montaje del apartado 5.1. Para las medidas se utilizaron muestras de PE y de PP, con espesor de 100  $\mu\text{m}$  de promedio. Las medidas se pueden examinar en la figura 74 donde se pueden comparar los materiales sin tratar y con estiramiento. Como se esperaba, las curvas de las muestras de PP y de PE estiradas térmicamente; presentan una deformación relativa mayor a menor presión aplicada. Para las muestras de PE la reducción del módulo fue de aproximadamente un 71 % y para las de PP estiradas el módulo de Young se redujo más significativamente llegando a un 90 %. El PE estirado presenta una pendiente (módulo) de 0,20 a 0,25 MPa y el PP estirado de 0,25 a 0,35 MPa. Al comparar estos valores con los del material sin estirar se aprecia la variación en los valores de módulo de Young de 0,70 a 0,80 MPa para PE y de 2,00 a 4,00 MPa en el PP.

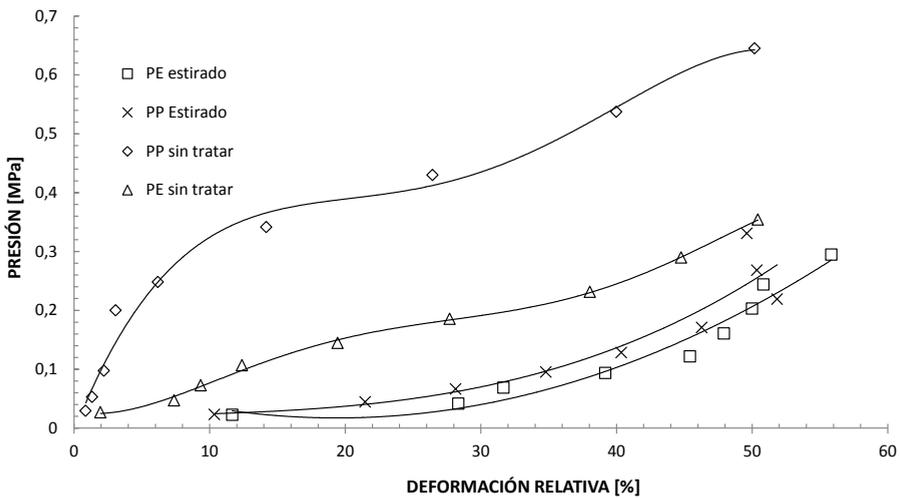


Figura 74. Curvas de medida de módulo de Young para muestras de PP y de PE estiradas térmicamente [ep].

Si se toma la ecuación (16) y se calcula la constante  $d_{33}$  con el nuevo valor de módulo para muestras estiradas, considerando constante la densidad de carga y la permitividad al tener en cuenta el nuevo grado de espumado se comprueba que la

---

disminución del módulo de Young tras el tratamiento térmico no puede explicar por sí solo el gran incremento en constante  $d_{33}$  que se obtiene en las muestras estiradas. La geometría de las celdas de la espuma tras el estiramiento favorece una mayor acumulación de carga eléctrica debido a la facilidad para producir descargas simultáneas en una misma celda que mejora la respuesta piezoeléctrica.

### **6.3.2. Medidas de DSC.**

Tras del proceso de estiramiento térmico se hicieron medidas de calorimetría diferencial de barrido para comprobar si el material sufre algún cambio morfológico. De acuerdo a las medidas del apartado 3.6 los ciclos de calentamiento y enfriamiento son iguales y se observa una escasa o casi nula cristalización tras la fusión, para ambos materiales PE y PP, lo que indica que no deberían presentarse cambios en el material.

En la figura 75 se puede ver una gráfica de la medida de calorimetría diferencial de barrido para una muestra de polietileno estirado térmicamente. La parte inferior corresponde al ciclo de calentamiento y la parte superior al enfriamiento de la muestra, realizándose dos ciclos para verificar la cristalización y la posible degradación del material. Tras del primer ciclo de calentamiento-enfriamiento casi no se puede apreciar la  $T_G$  probablemente por la cristalización.

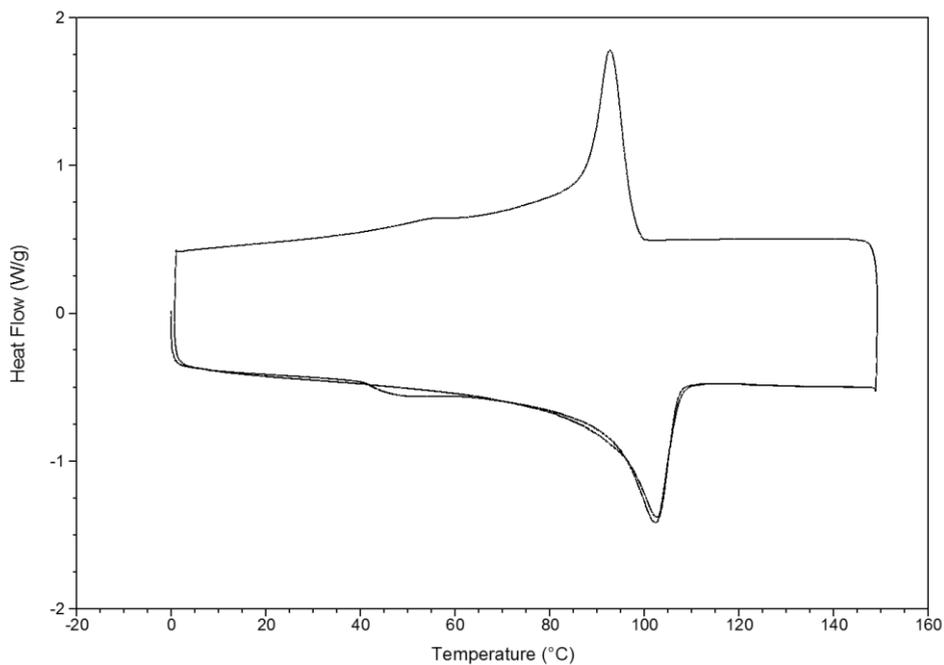


Figura 75. Gráfico de DSC para polietileno estirado [ep].

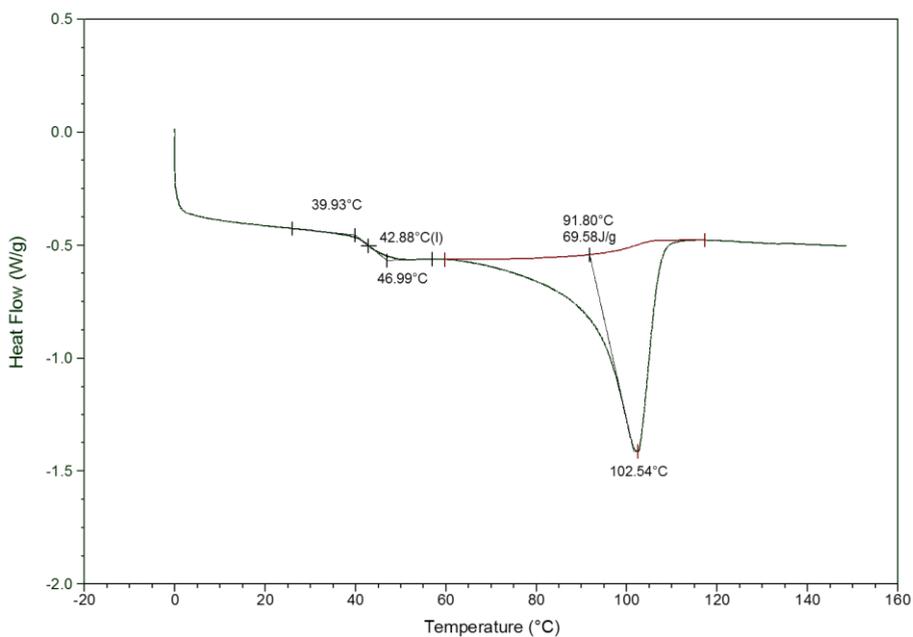


Figura 76. Gráfico de DSC para polietileno (ciclo 1 de figura 75) [ep].

En la gráfica de la figura 76 se observa en detalle el primer ciclo de calentamiento con la zona de aparición de la  $T_G$ , que comienza a los 40 °C para extenderse hasta los 47 °C y continuando el calentamiento se ve el pico de fusión con una  $T_F$  a 100 °C. En la gráfica de la figura 77 se representa el segundo ciclo de calentamiento, donde no se aprecia la aparición la zona de la temperatura  $T_G$ . La pérdida de la zona de la  $T_G$  se debe a procesos de cristalización en el polímero cuando es calentado por encima de la temperatura de fusión y luego enfriado.

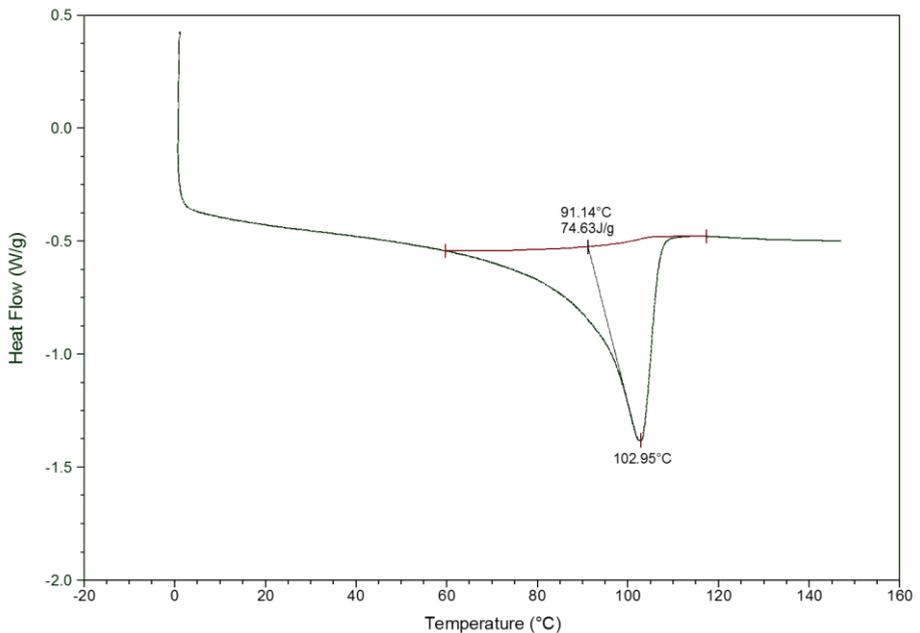
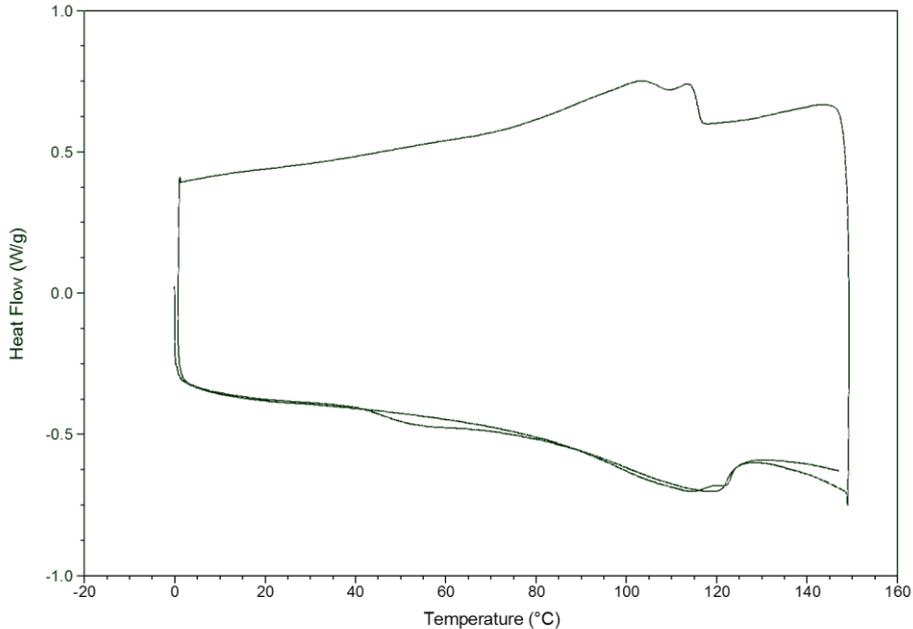


Figura 77. Gráfico de DSC para polietileno (ciclo 2 de figura 75) [ep].

Al comparar la gráfica de la figura 76 (muestra de PE estirada térmicamente) y la gráfica de la figura 40 (muestra de PE sin estirar) se pueden comparar los dos materiales. El proceso de estiramiento térmico no produjo modificaciones en el polímero que sigue conservando los mismos valores de  $T_G$  y de  $T_F$ . Tampoco se produce un aumento significativo en el grado de cristalización ya que se mantiene la energía de fusión en ambos casos.

---

En la figura 78 se puede ver una gráfica de la medida de calorimetría diferencial de barrido para una muestra de polipropileno estirado térmicamente. La parte inferior corresponde al ciclo de calentamiento y la superior al de enfriamiento. Se representan dos ciclos de calentamiento para verificar la cristalización que se refleja en la desaparición de la  $T_G$ .



*Figura 78. Gráfico de DSC para polipropileno estirado térmicamente [ep].*

En la curva de la figura 79 se puede advertir en detalle el primer ciclo de calentamiento con la zona de aparición de la  $T_G$ , que comienza a los 40 °C para extenderse hasta los 52 °C y al continuar el calentamiento se ve el máximo de fusión con una  $T_F$  a 117 °C. En la gráfica de la figura 80 se puede observar el segundo ciclo de calentamiento donde no se aprecia la aparición la zona de la temperatura  $T_G$ , como sucede en las muestras de PE estiradas térmicamente, aunque como el grado de cristalización del PP es sólo del 10 % se esperaba un aumento significativo para el PE.

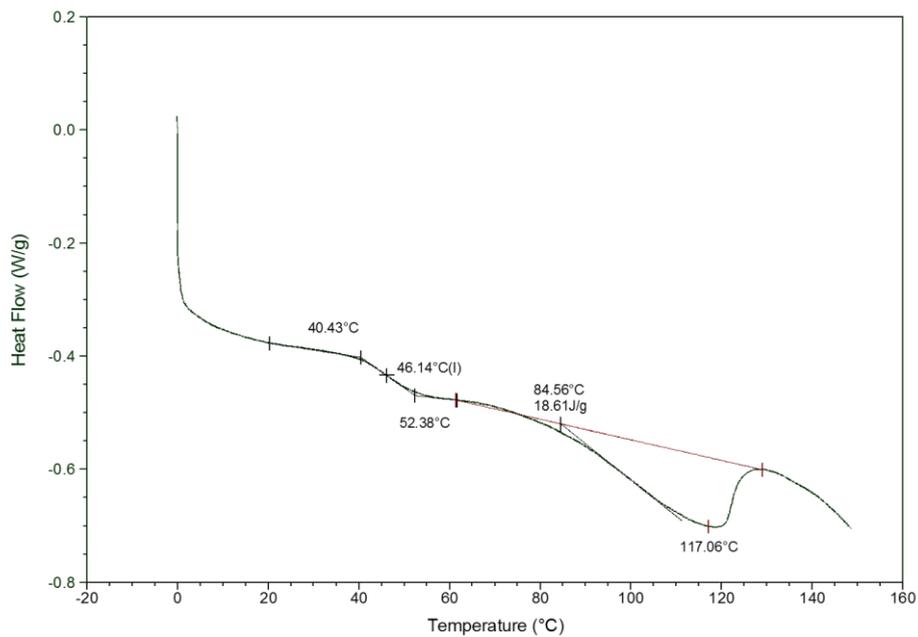


Figura 79. Gráfico de DSC para polietileno (ciclo 1 figura 78) [ep].

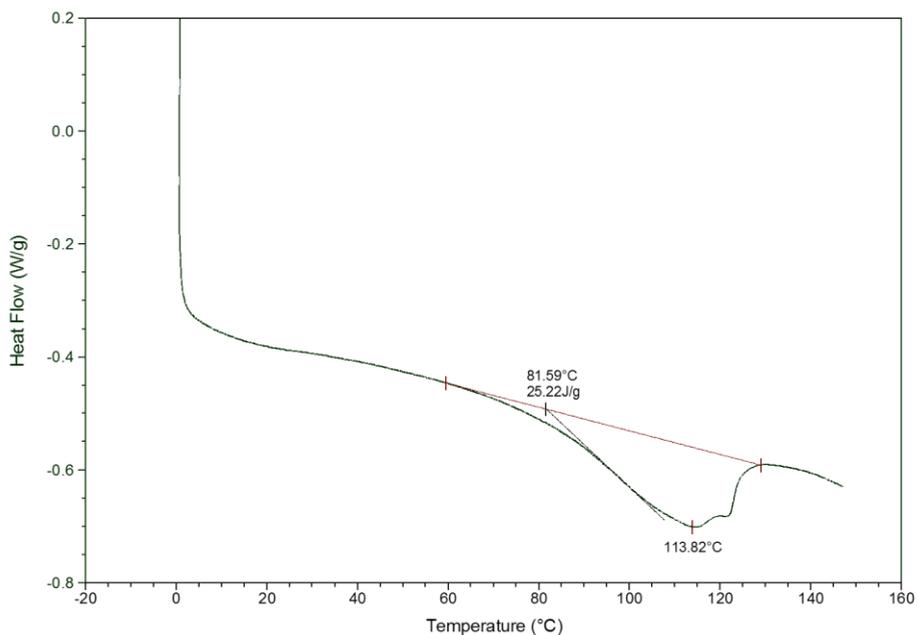


Figura 80. Gráfico de DSC para polietileno (ciclo 2 figura 78) [ep].

Si se compara la gráfica de la figura 79 (muestra de PP estirada térmicamente) y la gráfica de la figura 43 (muestra de PP sin estirar) se puede observar que el proceso de estiramiento térmico no produjo modificaciones en el polímero, que sigue conservando los mismos valores de  $T_G$  y de  $T_F$ . Tampoco se produce un aumento significativo en el grado de cristalización ya que se conserva la energía de fusión en ambos casos.

### 6.3.3. Medidas $d_{33}$ de Muestras Estiradas.

Las muestras estiradas de PP fueron las que mejores resultados presentaron, con respecto a todos los demás procesos y formas de carga, en el caso de las muestras de PE estiradas como máximo se logró un 50 % de respuesta piezoeléctrica de la que se obtuvo con muestras de PP.

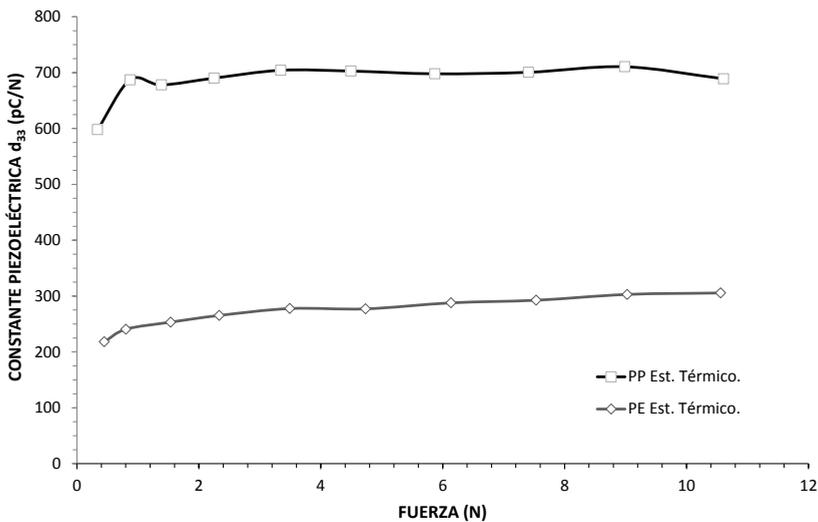


Figura 81. Medida de la constante piezoeléctrica  $d_{33}$  para muestras de PP y PE estiradas térmicamente [ep].

---

Por medio del estiramiento térmico se logra incrementar la respuesta piezoeléctrica de 1 a 10 de pC/N hasta 800 pC/N para el caso del PP y hasta un promedio de 300 pC/N para el PE. En ambas curvas se observa una tendencia lineal entre la respuesta piezoeléctrica y la presión, cada valor de la curva representa el promedio de diez medidas de nueve muestras medidas para cada presión.

En la figura 81 se pueden ver las medidas de constante piezoeléctrica  $d_{33}$  del promedio de muestras estiradas térmicamente de PP con un espesor promedio de 95  $\mu\text{m}$  donde la constante sobrepasa valores de 700 pC/N, también en la misma figura se incluyen las medidas de muestras de PE estirado térmicamente con un espesor promedio de 130  $\mu\text{m}$  aportando una constante piezoeléctrica de 300 pC/N como máximo.

En resumen, para el estiramiento térmico del PP y PE, se pudo verificar que es necesario que la porosidad tenga valores elevados y el espesor sea lo más reducido posible, pero sin que se pierda excesiva porosidad ya que produce el efecto contrario, por lo tanto los espesores óptimos son los que se encuentran entre 90 a 130  $\mu\text{m}$  para los dos materiales. El módulo de Young disminuye ayudando también a la respuesta piezoeléctrica.

Por medio de las medidas de DSC se pudo comprobar que el material no sufre degradaciones o modificaciones a nivel molecular o morfológico por el proceso de estiramiento térmico. Y por medio de las medidas de constante piezoeléctrica  $d_{33}$  se pudo verificar la notable mejora que se produce en la respuesta del material cuando se estira térmicamente.

### 6.3.4. Efecto de los ciclos de medida sobre la $d_{33}$ .

En esta sección se presentan medidas de muestras de PE y de PP estiradas térmicamente realizando medidas de la respuesta piezoeléctrica para verificar si se produce una disminución de la respuesta  $d_{33}$  por la acción de medidas reiteradas. Como el material está compuesto por celdas cerradas que se comportan como un macro dipolo si en algún momento las cargas positivas y negativas de estos macro dipolos se tocan por acción mecánica se produciría una neutralización parcial de dicha celda. Si esto sucede con varias celdas cada vez que se acciona la muestra, se debería observar una disminución de la respuesta. Hay que señalar que a este efecto se le añadiría una disminución de la carga por procesos de disipación relativamente lentos en la escala temporal.

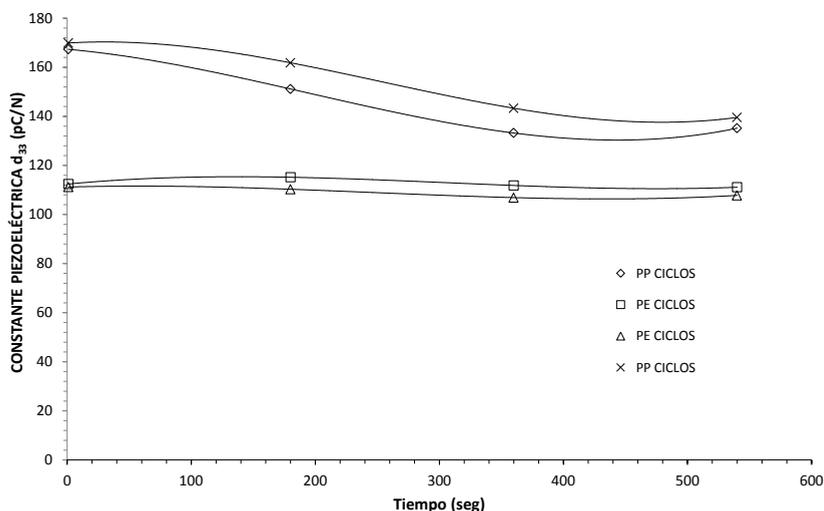


Figura 82. Medida de respuesta  $d_{33}$  de muestras de PE y de PP estiradas térmicamente ciclos de medida en función del tiempo [ep].

En la figura 82 se pueden observar las medidas de muestras de PE y de PP estiradas térmicamente y su variación en la respuesta en función del tiempo, cada punto representa el promedio de aplicación de 10 pesos (ver apartado 5.4.1).

---

En las muestras de PE no se aprecia una disminución entre los diferentes puntos y en las muestras de PP se observa una leve disminución de la constante piezoeléctrica  $d_{33}$ . Los materiales utilizados tienen en ambos casos un espesor promedio de 85  $\mu\text{m}$  y se activaron de acuerdo a apartado 6.5.1. De estas medidas se puede observar que la influencia de la estabilidad de carga temporal en las muestras es superior a la que pudiera haber por repetición de compresiones o la neutralización de cargas.

## **6.4. Modificación del Material por Prensado Térmico.**

El prensado del material surge como una alternativa al estiramiento térmico, buscando una modificación térmica que permita controlar de forma homogénea el espesor de las muestras. La finalidad es reducir el espesor con la mínima pérdida de porosidad y una reducción del módulo de Young.

### **6.4.1. Muestras prensadas a temperatura ambiente.**

Las primeras pruebas se realizaron con muestras de PE con un espesor promedio de 480  $\mu\text{m}$ , que se sometieron a una presión de 45 kN durante un tiempo de una hora resultando en un espesor de 100  $\mu\text{m}$ . Luego se metalizó una cara, se cargó la muestra a 12 kV en el banco de carga (5.2) y se metalizó la otra cara. Durante las primeras 24 horas las muestras recuperaron el 76 % del espesor original. A 48 horas las muestras casi habían recuperado su espesor con la consiguiente pérdida de la constante  $d_{33}$  (figura 83).

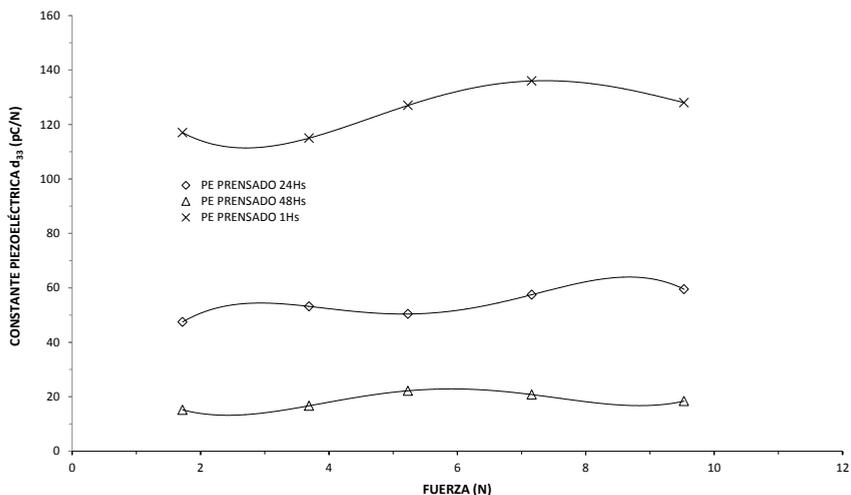
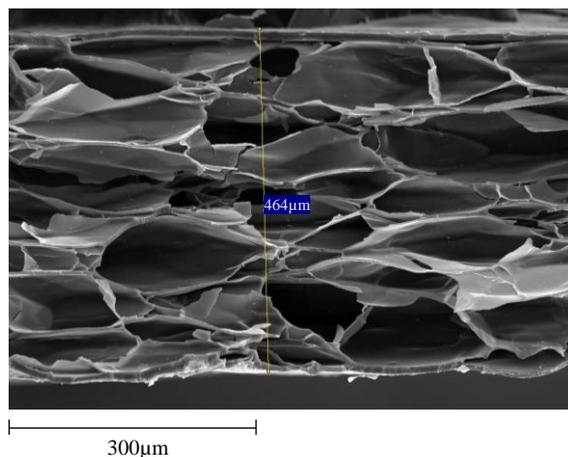


Figura 83. Curvas de medida de  $d_{33}$  de muestras prensadas de PE a temperatura ambiente [ep].

Se utilizó una prensa que tiene dos placas calefactoras que permiten aplicar presión y calor de forma conjunta. Si se aplica presión cuando se someten a las muestras a calentamiento se produce una pérdida de porosidad significativa.

Solo se aplica la presión necesaria para forzar el material a la compresión con una carga de 1-2 kN. Para lograr el espesor deseado se colocaron galgas con un espesor de 100  $\mu\text{m}$ . de esta manera se puede estabilizar la muestra, controlar el espesor y se evita la pérdida de porosidad.

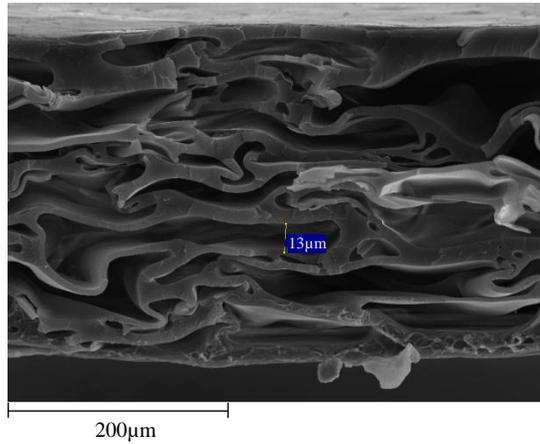


*Figura 84. Imagen de microscopio SEM de muestra de PE prensada durante 1 h a 25 °C [ep]*

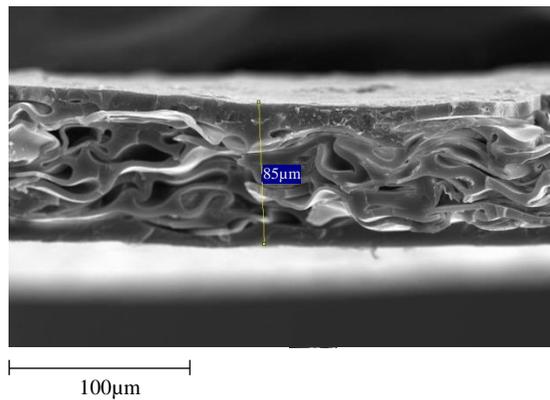
Este procedimiento arroja niveles de espumado aceptables entorno al 45 % comparado con el estiramiento térmico. Se debe tener en cuenta que las cavidades en el material no solo permiten el almacenamiento de la carga eléctrica, sino que influye en el módulo de Young modificando su respuesta mecánica. En la figura 84 se puede ver una muestra presada que luego de 48 h recuperó su espesor original manteniendo casi sin alteración la forma de las cavidades internas.

#### **6.4.2. Muestras prensadas a temperatura ambiente y luego estabilizadas con calor.**

Para controlar el espesor y evitar la recuperación del material se optó por realizar el proceso de prensado con calor. Este genera la pérdida de espumado de la cual se obtuvieron muestras con menos del 10 % de espumado. Por lo tanto, se cambió el proceso y se prensó la muestra en frío durante una hora a 45 kN y luego se liberó la presión para ser calentada y estabilizada en un espesor de 100 a 120 µm.



*Figura 85. Imagen de microscopio SEM de muestra de PE prensada durante 1h y estabilizada a 60° durante 1 h [ep].*



*Figura 86. Imagen de microscopio SEM de muestra de PE prensada durante 1h y estabilizada a 80 °C durante una hora [ep].*

Se probaron temperaturas desde 25 a 100 °C y presiones de 1 a 45 kN. Se obtuvo una estabilidad de espesor y niveles de espumado aceptables para 60 °C durante una hora y enfriamiento natural o forzado (figura 85 y figura 86). Tras este proceso se obtiene un material con un 36 % de espumado con un espesor homogéneo (figura 87).

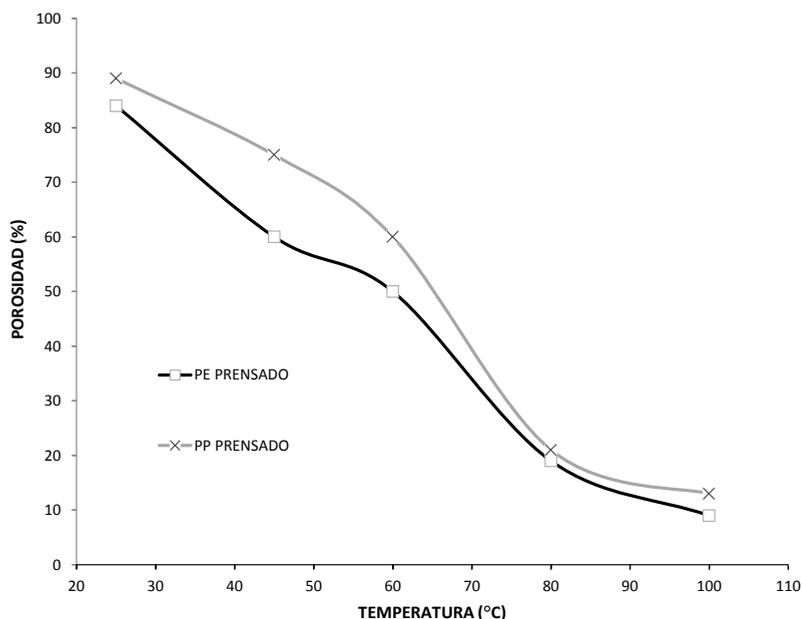


Figura 87. Curvas de medida de porosidad de muestras prensadas de PE y PP [ep].

En las muestras estabilizadas a 80 °C se observó la aparición de una carga estática al ser retiradas de la prensa, probablemente debido a un fenómeno de transferencia e inyección de carga entre la muestra y los materiales de la prensa. Se observó el mismo comportamiento utilizando papel absorbente y con láminas de teflón como aislante de las placas calefactores de la prensa y el material.

En la figura 88 se han representado medidas de caracterización por medida de  $d_{33}$  de muestras prensadas de PE para temperaturas de estabilización en torno a 45, 60 y 80 °C. En los tres casos las muestras se cargaron a una tensión de 12 kV de tensión de aguja. Las muestras tratadas a 45 °C se estabilizaron en un espesor aproximado de 100 a 110  $\mu\text{m}$  cuando se terminan de enfriar en la prensa. Luego del tratamiento las muestras comenzaron a recuperar espesor con el paso de los días hasta llegar a los valores de 200  $\mu\text{m}$  con una desviación estándar de un 25 %. Los valores de constante  $d_{33}$  son aceptables, pero no se tiene control sobre el espesor.

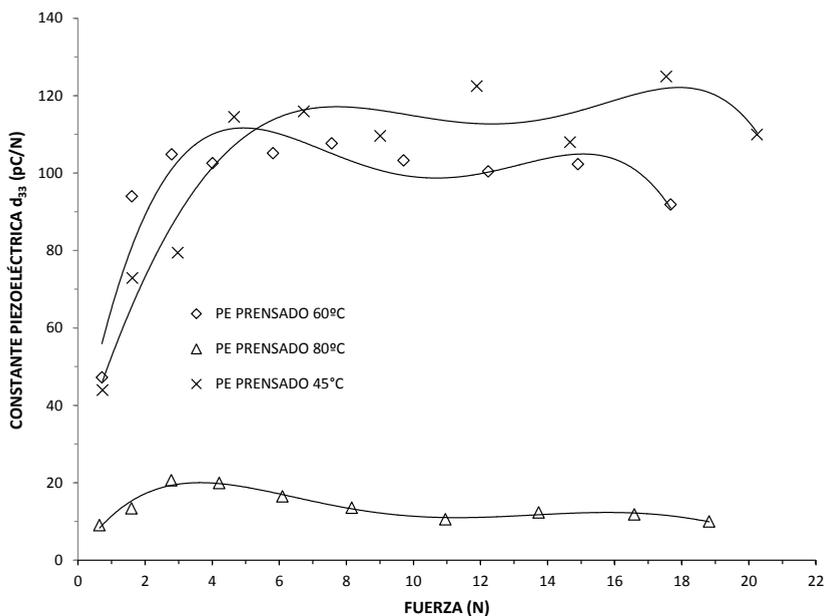


Figura 88. Curvas de medida de constante  $d_{33}$  de muestras prensadas de PE [ep].

Las muestras estabilizadas a 60 °C aunque sufrieron una leve pérdida de porosidad con respecto a las muestras estabilizadas a 45 °C, registraron una variación menor de espesor tras la segunda metalización siendo las más estables de todas las muestras prensadas. Estas midieron un espesor promedio de 200  $\mu\text{m}$ , con una desviación estándar de un 13 % y con una constante  $d_{33}$  levemente menor que las muestras de 45 °C.

Las muestras de PP prensadas presentaron valores de constante piezoeléctrica en el orden de 2 a 12 pC/N. Al igual que las muestras prensadas de PE se fabricaron bajo las mismas condiciones logrando un espesor final de 120  $\mu\text{m}$ . Continuando con esta modificación del material se complementará la medida de constante piezoeléctrica con la caracterización mecánica de medida por módulo de Young.

---

### 6.4.3. Medidas de Módulo de Young.

En esta sección se realizaron medidas del módulo de Young para muestras de PP y de PE sometidas a aplastamiento térmico, utilizando el mismo montaje del apartado 5.1. Para las medidas se utilizaron muestras de polietileno PE y de polipropileno PP, en ambos casos con un espesor de 100  $\mu\text{m}$ .

Las medidas se pueden observar en la figura 89 donde se representan los resultados de muestras de PE y de PP prensadas y sin tratamiento. Se observa que los dos materiales que fueron prensados presentan para el caso del PE prensado una pendiente (módulo) de 0,5 a 0,7 MPa y para el caso del PP prensado de 0,6 a 1,0 MPa. Al comparar estos valores con los del material sin estirar se aprecia la variación en los valores de módulo de Young de 0,7 a 0,8 MPa para el PE y de 2,0 a 4,0 MPa para el PP.

El PE prensado muestra una zona en la que se comporta de la misma manera que el material sin tratar hasta una presión de 0,12 MPa, luego la deformación deja de ser proporcional con la presión. De forma similar ocurre con el PP para el cual se obtiene una curva similar a la del PE prensado. Se puede observar también que las muestras no tienen un comportamiento similar al de las muestras sin prensar cuando se comparan las gráficas.

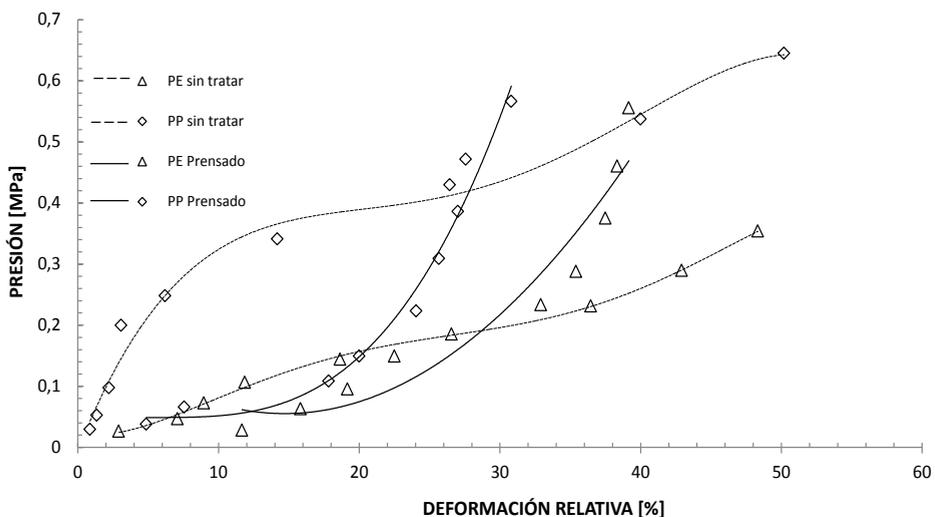


Figura 89. Curvas de medida de módulo de Young para muestras de PP y de PE prensadas térmicamente comparadas con muestras de PE y de PE sin tratamiento [ep].

Las muestras de PE prensado donde no se estabilizó con temperatura y el material retomó su espesor original, resultaron en una respuesta piezoeléctrica más elevada que las muestras de material sin tratar del mismo espesor. En microscopía se comprobó que las muestras habían sufrido una deformación permanente acentuada en los meridianos de las cavidades cuando fue prensada lo que hizo cambiar la forma de las cavidades. También se debe tener en cuenta que las muestras se cargaron cuando estaban deformadas y esto generó que se haya favorecido la acumulación de carga que se verifica en las medidas de TSDC.

Como conclusión las muestras obtenidas luego del proceso de prensado tuvieron un espesor homogéneo, teniendo en cuenta los tiempos de calentamiento y enfriamiento que llegan a más de 3 h. Como se comentó la porosidad es importante en la respuesta del material, ya que se pierde almacenamiento de carga cuando esta disminuye; por lo tanto, se deben controlar los tiempos de calentamiento en la

---

estabilidad de las muestras. No se lograron constantes piezoeléctricas  $d_{33}$  tan elevadas como en el anterior apartado 6.3, pero en comparación se logra un espesor más homogéneo. Se notó una pérdida de porosidad mayor que en los estiramientos térmicos y junto al colapso de las cavidades como se ve en figura 85, se favoreció una acumulación de carga menor en ellas. También se observó un cambio en el comportamiento elástico producto de la modificación de las cavidades.

## **6.5. Efecto del Método de Carga.**

Tras haber analizado la importancia de la modificación estructural del material para los dos tipos de polímeros tratados en esta tesis y cómo esta influye en la respuesta de las muestras, queda un parámetro más a ser optimizado: la carga eléctrica en las burbujas del material.

El proceso de optimización está dado por la eficiencia con que se transfiere el campo eléctrico aplicado exteriormente en el interior de las cavidades de las muestras para que formen macro dipolos estables. Esta carga interfacial interior se observa en la suma de pequeñas aportaciones de todas las cavidades que se mide en la superficie de la muestra como una densidad de carga superficial. En este apartado se examinará la forma utilizada de cargar polímeros espumados y los procesos que se utilizaron para optimizar la forma de carga.

### **6.5.1. Carga por Descarga Corona (Carga doble; tiempo de carga).**

Como se ha comentado, el método de carga por excelencia en polímeros es la descarga corona, por lo tanto, fue la de utilizar una configuración punta plano. Para lograr descargas corona estables se realizaron pruebas con diferentes valores de

---

tensiones monitorizando la tensión y la corriente durante el tiempo que dura la carga de la muestra.

Se fabricaron muestras para estudiar el comportamiento del campo eléctrico aplicado y la respuesta piezoeléctrica de las muestras de PP estiradas térmicamente con un espesor promedio de 100  $\mu\text{m}$ . En muestras de PE y PP sin tratamiento, los valores de respuesta están por debajo de los 10 pC/N por lo que no se pudo observar la evolución de forma clara.

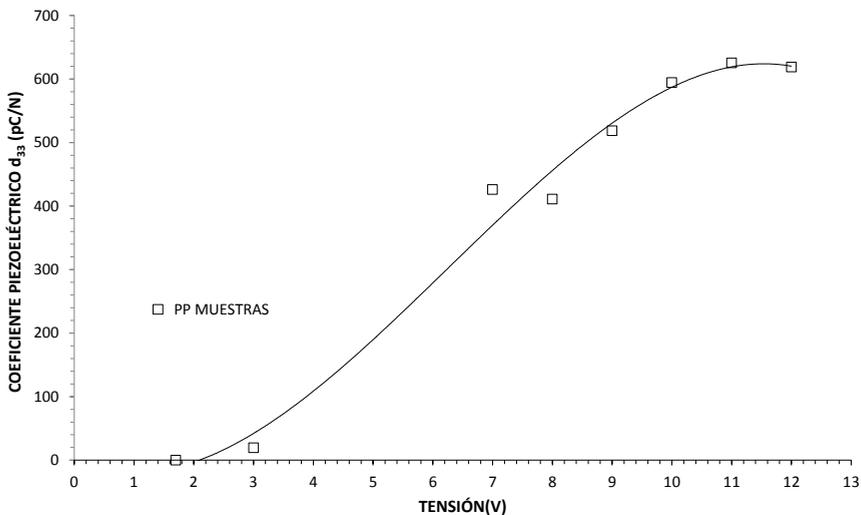


Figura 90. Medida de  $d_{33}$  de muestras de PP espesor 90-110  $\mu\text{m}$  [ep].

En la figura 90 se aprecia la actividad piezoeléctrica del material para diferentes valores de campo eléctrico superficial en la muestra, donde se tiene una actividad nula hasta unos 2,0 kV para comenzar a aumentar a partir de 3,0 kV. La constante piezoeléctrica  $d_{33}$  deja de crecer a partir de 10,0 kV hasta los 12,0 kV. Limitado por la geometría de la disposición del montaje, ya que el aumento provoca una ruptura dieléctrica del aire entre la punta de carga y la muestra. Se pudo comprobar que a tensiones elevadas de carga, aunque no exista ruptura dieléctrica, pueden aparecer

---

descargas localizadas que provocan la ruptura de cavidades y producen imperfecciones superficiales. En estos casos, no se detecta aumento de corriente de descarga corona cuando se produce el proceso.

El tiempo de carga fue otro parámetro a controlar por lo que se hicieron medidas de muestras con diferentes tiempos de carga para poder observar la evolución de la respuesta de las muestras. Al igual que otros autores [80][81] se comprueba que aumentar el tiempo de carga no aporta más carga en el interior de las cavidades del material. En este caso, como las muestras se realizan barriendo la superficie de la muestra, solo se debe mantener más tiempo barriendo la superficie de la muestra para aumentar el tiempo de carga. Para ello se disminuye la velocidad de barrido y se reduce el paso del movimiento de la aguja en la dirección perpendicular a la de barrido. Se utilizaron muestras de PE sin tratar como se puede ver en la figura 91 se observa que la curva de medida de  $d_{33}$  conforme aumenta el tiempo de carga no aumenta de valor.

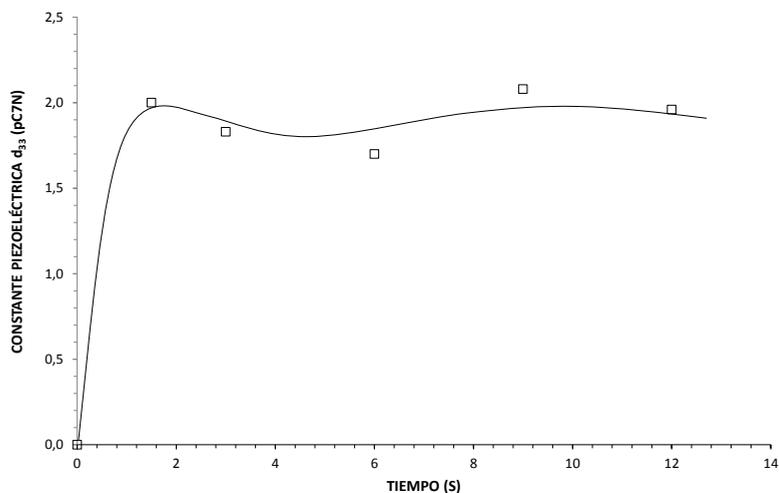


Figura 91. Medidas en función del tiempo de carga (□) Polietileno PE [ep].

---

Se pudo comprobar que el tiempo de carga no tiene efecto a partir de los dos o tres segundos de aplicación de las descargas corona, como también se había citado en la referencia [81].

Durante el proceso de carga se observó que, cuando se aplica campo eléctrico negativo la corriente que aporta la fuente es mayor que en polaridad positiva. Este hecho no produjo una diferencia significativa en las medidas de respuesta de las muestras por lo tanto no se profundizó en su estudio [49][82].

Una variante para cargar muestras, una vez verificado que el tiempo de carga no influye en la carga acumulada, fue la de realizar dos barridos de diferente polaridad o dos barridos de la misma polaridad invirtiendo la muestra [50]. Estos dos casos producen un aumento de la respuesta piezoeléctrica del material para PP y PE sin tratamiento. Este comportamiento solo se observa con el sistema de doble carga y tampoco se nota diferencia con un aumento del tiempo de carga.

El sistema de carga doble tiene dos variantes con los mismos resultados: la primera consiste en cargar la muestra sin metalizar sus caras, después quitar la muestra [78] y metalizar la cara que fue expuesta a las descargas corona; luego se coloca en el plano de tierra la cara de la muestra metalizada, se carga nuevamente la muestra con la misma polaridad, y se metaliza para terminar el proceso. La segunda variante consiste en metalizar una de las caras de la muestra que se coloca a tierra y se carga con descargas corona, sin quitarla se invierte la polaridad del campo eléctrico y se la carga nuevamente, luego se metaliza y se finaliza el proceso. Con este sistema la doble carga se observa que cuando existe un campo eléctrico previo en la superficie y en el interior de la muestra, al ser cargada por segunda vez se debe disminuir la intensidad del campo eléctrico ya que pueden producir rupturas dieléctricas localizadas a menor tensión. Las muestras de PP que fueron sometidas al tratamiento de carga doble tienen una respuesta eléctrica baja comparadas con las

de PE, por lo tanto, no se han representado. Medidas por debajo de 0,5 pC/N son medidas complejas que no tienen buena estabilidad debido a interferencias y se cree que no tienen aplicaciones prácticas potenciales.

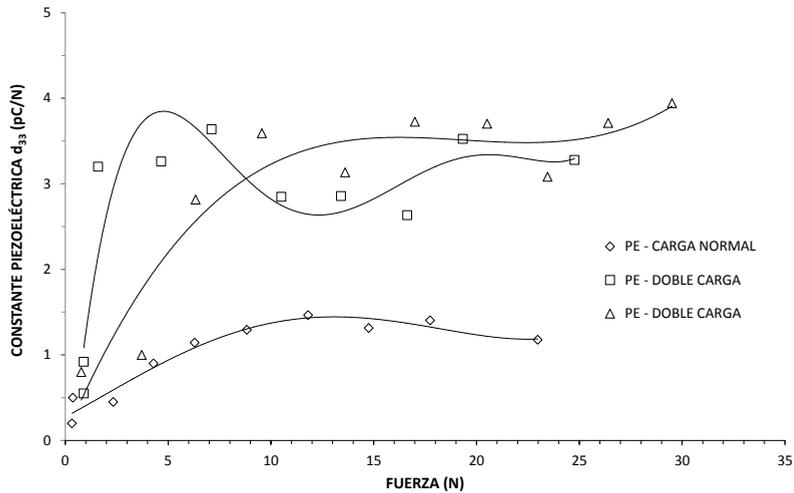


Figura 92. Curvas de medida de constante  $d_{33}$  de muestras con carga doble de PE método 1 ( $\square$ ) muestras con método 2 ( $\diamond$ ) y muestras con carga normal ( $\Delta$ ) [ep].

En la figura 92 se pueden verificar las medidas de muestras de PE que fueron sometidas por los dos tratamientos de carga doble y muestras de PE con carga normal para su comparativa. Se comprueba que la mejora es pequeña ya que son pocos picoculombios de respuesta. Esto hace pensar que en cientos de pC/N, como en el caso de muestras estiradas térmicamente, este efecto pasa inadvertido, como se ha observado en medidas de muestras estiradas térmicamente o prensadas en las que no se produce mejora con el proceso de doble carga. Cuando se realizaron medidas con muestras con borde sin metalizar, el efecto del borde produjo que los resultados fueran más evidentes, pero como se ha comprobado está descartado (6.1.1).

---

Después de haber optimizado el método de medida de la constante  $d_{33}$  (ver apartado 5.4) se concentraron los esfuerzos sobre las muestras para una aceptable reproducibilidad de distribución de respuesta. Aunque las condiciones climáticas se tuvieron controladas, se optó por el método de carga por rejilla debido a que se puede tener un control más preciso de la corriente y del campo que se transfiere en la superficie de las muestras (2.3.5).

Cuando se carga por medio de la configuración de tríodo se tiene una carga más eficiente, pero prácticamente presenta dificultades de montaje porque se trabaja con dos tensiones elevadas y, en este caso, se presenta otra dificultad adicional ya que la movilidad del electrodo de carga para los barridos complica el montaje. También se hicieron medidas de rigidez para comprobar las distancias que debía haber entre la rejilla y la superficie de la muestra y entre la rejilla y la punta de carga.

Para lograr cargar de forma homogénea la muestra se debe alejar de la punta de carga para que el cono del campo eléctrico tenga un área mayor en el plano de tierra (2.3.4). Pero de esta manera, se aumenta la tensión para generar corona cuyo máximo está limitada por los equipos utilizados. Se optó por colocar entre rejilla y punta la misma distancia que se utilizó entre placa de tierra y punta (15,0 mm); la distancia entre muestra o plano de tierra y rejilla fue de 15,0 mm. El problema que se presenta cuando se realizan barridos lentos es que las descargas corona localizadas ionizan el gap de aire entre la muestra y el material, cambiando las condiciones localizadas, y permitiendo la generación de descargas en zonas aleatorias. Para contrarrestar este efecto se puede utilizar una ventilación forzada que sustituya el aire de la zona de la muestra.

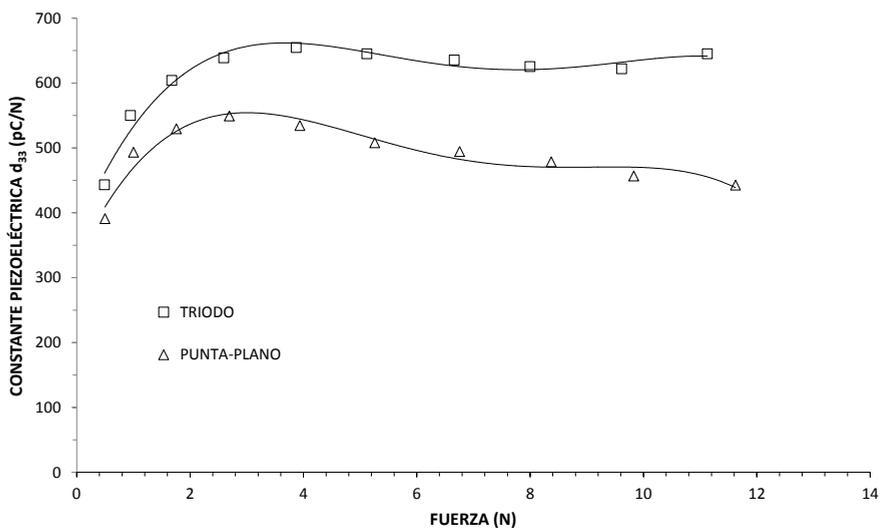


Figura 93. Curvas de medida de constante  $d_{33}$  de (□) muestras cargadas por trío y (△) por aguja plano [ep].

La figura 93 representa las medidas de muestras de PP estiradas térmicamente. La superior (cuadrados) ha sido cargada por medio de trío con una tensión de rejilla de 12,0 kV. Esa curva representa el promedio de 9 muestras que tienen una desviación estándar de entre medidas de muestras de 11,2 %. En el caso de las muestras cargadas con el sistema de carga punta plano (triángulos) la desviación estándar fue de 16,1 %.

Las tensiones que mejores resultados presentaron fueron para 11,0-12,0 kV de tensión de rejilla y tensión de punta de 22,0 kV para asegurar que la superficie de la muestra se pueda cargar a 12,0 kV. Se pudo observar que en las muestras cargadas con el sistema de trío se obtienen constantes piezoeléctricas más elevadas y distribuciones más homogéneas que con la configuración de punta plano.

---

### **6.5.2. Conclusiones.**

En este apartado se describió y se presentaron las medidas realizadas de muestras cargadas por descargas corona. De acuerdo con las medidas que se realizaron de muestras cargadas a diferentes tensiones, se verificó que con tensiones de aguja de carga de 11,0-12,0 kV; se obtienen muestras con las máximas respuestas piezoeléctricas. Se pudo observar que para aplicaciones industriales la carga por descarga corona con un sistema sencillo de aguja es viable, pero cuando se necesita un control y una mejor reproducibilidad en las muestras es necesaria utilizar una rejilla de control llamada tríodo de carga. Con esta rejilla de control se pudo ver que las muestras presentaron una mejor distribución de la respuesta piezoeléctrica con una tensión de rejilla de 12,0 kV. Por ello fue el método utilizado para realizar la mayoría de las comprobaciones.

### **6.6. Análisis del Potencial de Superficie y la Relación con la Constante $d_{33}$ .**

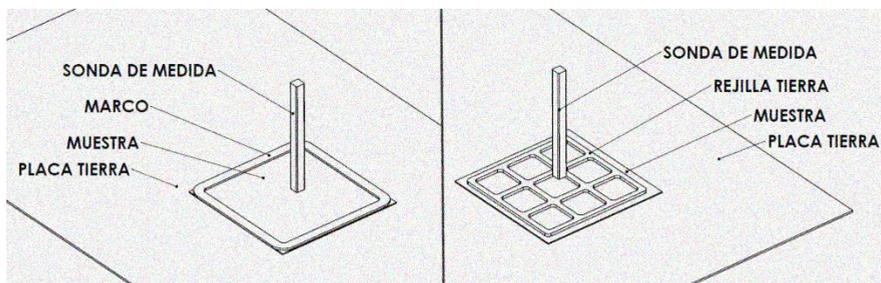
En esta sección se analiza la distribución de campo eléctrico superficial. Esta medida es importante para comprender el comportamiento de este campo eléctrico sobre la muestra. También se utilizó para verificar las velocidades y aceleraciones óptimas para cargar muestras. Para realizar esta medida se utiliza el montaje de 5.3, con el que se hacen barridos longitudinales y transversales sobre la muestra y se obtienen perfiles de campo eléctrico. Estos perfiles se miden por medio de una sonda de medida de potencial.

Debido a que el equipo de medida de potencial está limitado a 3,0 kV, como medida máxima, el campo eléctrico aplicado no deberá ser superior. Todas las pruebas se realizaron dentro de una cámara climática para mantener constantes las condiciones climáticas de temperatura a 23 °C y humedad relativa a 50 %.

---

Para realizar las primeras pruebas y aproximaciones de medidas se utilizaron muestras de polietileno de 480  $\mu\text{m}$  de espesor con medidas de 61x61 mm. Las muestras se neutralizan previamente con un desionizador con ventilación forzada para descargar las posibles irregularidades de carga superficial que pudieran tener.

La primera característica que se verificó fue la influencia del borde de la muestra en el campo eléctrico. Para ello se comparó el resultado de utilizar un marco de cobre conectado a tierra con la forma representada en la (figura 94). Este marco conectado a tierra, permite cargar de manera homogénea el borde de la muestra.



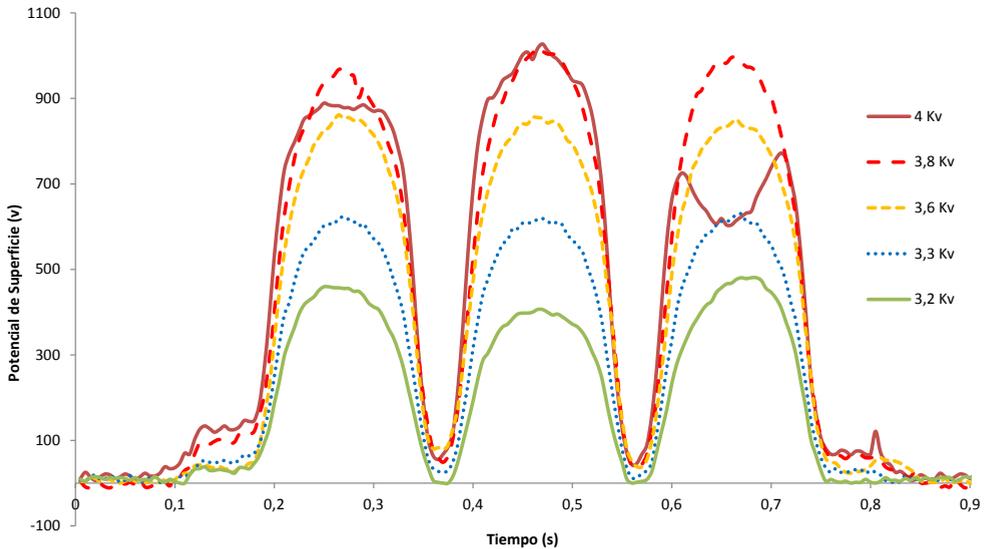
*Figura 94. Esquema medida Módulo Potencial de Superficie izquierda con marco de tierra y derecha con rejilla de tierra [ep].*

Las primeras pruebas se realizaron con muestras metalizadas por uno de sus lados, el que está en contacto con la placa de tierra, y se realizó un barrido por su superficie aplicando un campo eléctrico de forma homogénea con agujas de carga. Al medir se pudo ver el efecto del borde sobre el campo eléctrico de la muestra, este tiene una forma aplanada en el centro y comienza a disminuir hasta llegar a un mínimo en los bordes, también se comprobó cómo su perfil de variación no afecta a las muestras que se encuentran en su zona. También se cargaron muestras siguiendo los mismos pasos del párrafo anterior, pero se colocó sobre las muestras una rejilla que está conectada a tierra. De esta forma se puede observar la forma del potencial de superficie en cada muestra más pequeña (figura 95). Esta comprobación surgió de

---

la dispersión encontrada en las medidas de constante piezoeléctrica. En el caso de este tipo de rejilla el área efectiva que será sometida a presión es de unos 40 mm<sup>2</sup> en cada muestra, responsable de la respuesta piezoeléctrica.

La configuración utilizada para la carga fue de aguja y plano de tierra, donde la aguja se encuentra a una distancia de 10 mm. Para conseguir que se cargue la superficie de la muestra es necesario aplicar sobre 3,0 kV de diferencia de potencial entre plano y punta. Luego se recorre la superficie de la muestra a una distancia de unos 3 mm con una sonda de potencial. Este equipo está conectado a un osciloscopio donde se adquieren los perfiles de potencial.



*Figura 95. Medidas Potencial de Superficie con rejilla de tierra para diferentes tensiones [ep].*

En la figura 95 se pueden ver las medidas de potencial obtenidas para muestras con la configuración de punta plano de tierra con valores de tensión aplicados en la punta de hasta 4,0 kV. Se comenzó por aplicar unos 3,0 kV de tensión en escalones de 0,5 kV, se comienza a cargar la superficie de la muestra hasta que se llega a un

190

---

---

valor de potencial de superficie donde se observa que las distribuciones de carga son irregulares, apareciendo a 4,0 kV dependiendo de las condiciones ambientales. Esas irregularidades se deben al campo eléctrico generado en las capas inmediatas inferiores de la superficie de la muestra que se opone en signo al superficial.

Para optimizar la carga por medio del trío de se cargaron muestras con diferentes valores de tensiones de rejilla y de punta, se realizaron escalones de 0,5 - 1,0 - 2,0 y 3,0 kV de tensión de rejilla y escalones de tensión en la punta de 4,0 - 6,0 - 8,0 - 10,0 y 12 kV y luego se midieron los perfiles de potencial de superficie. Las mejores distribuciones de potencial y tensiones se obtuvieron para los valores de punta de 10,0 kV y 12,0 kV. Para esta medida no se utilizó rejilla de tierra sobre la superficie de la muestra. También, se comprobó que las distancias fueran las correctas y que se obtuviera en la superficie de la muestra la tensión aplicada por la rejilla.

En la figura 96, se observan las medidas para diferentes niveles de campo eléctrico, donde se puede ver que a partir de los 2,9 kV comienza a observarse una acumulación interna de carga. Esta acumulación de carga se debe a que debajo de la superficie del material apareció un campo eléctrico de signo opuesto al de la superficie, debido a la carga eléctrica generada en las cavidades del polímero espumado [52]. En esta misma figura también se puede observar que el campo eléctrico cerca de los laterales se ve afectado por la cercanía de tierra, esto presupone una dispersión en las muestras afectadas por esa zona, pero no se comprobó tal comportamiento en las medidas posteriores de constante piezoeléctrica.

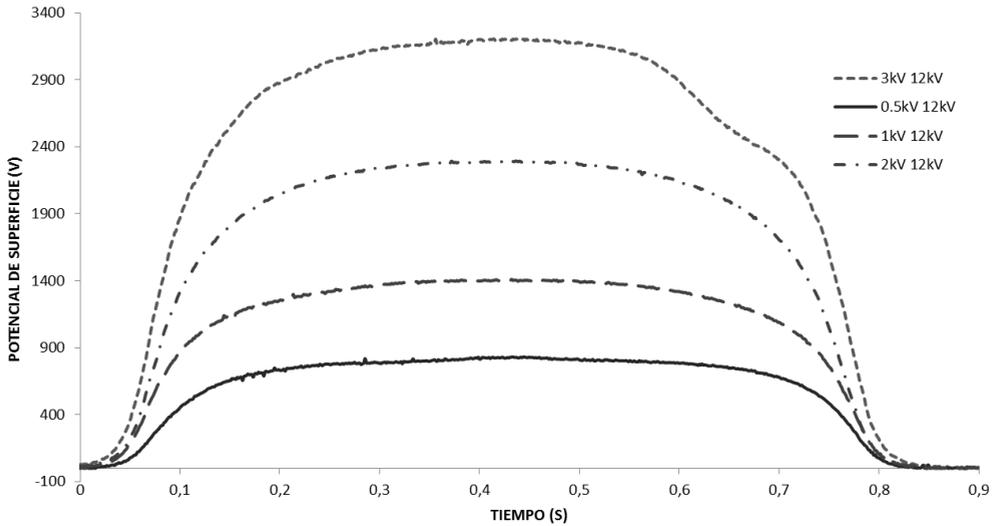


Figura 96. Medidas de Potencial de Superficie con trío para diferentes tensiones [ep].

La deformación en el campo eléctrico medido indica que se produjo una inyección de carga en la muestra. Por lo tanto, se hicieron medidas para establecer la relación entre la inyección de carga y la respuesta piezoeléctrica del material [6]. Se cargaron muestras de polietileno PP con tratamiento térmico de estirado, a las tensiones de 1,5 kV y 3,0 kV. Se escogieron esas tensiones porque 1,5 kV es el límite superior donde no se observa deformación en perfil de curva de potencial y 3,0 kV es el límite superior de medida de la sonda de potencial. Previo a la carga se metalizó una de las caras de la muestra luego se cargó y se midió la distribución de potencial superficial antes de metalizar la cara faltante. Para poder observar la relación entre la inyección de carga y la constante piezoeléctrica  $d_{33}$  se utilizaron muestras de PP estirado térmicamente porque es el material que mejor respuesta piezoeléctrica ofrece.

La medida se realizó de acuerdo con 5.3; como se puede ver en la figura 97 se han representado las curvas de potencial y la correspondencia de las muestras con

los valores medidos de constantes piezoeléctricas  $d_{33}$ . En líneas de trazo se pueden ver los límites de la muestra en su conjunto antes de ser cortada en pequeñas muestras para ser medidas de forma individual y obtener su coeficiente  $d_{33}$ .

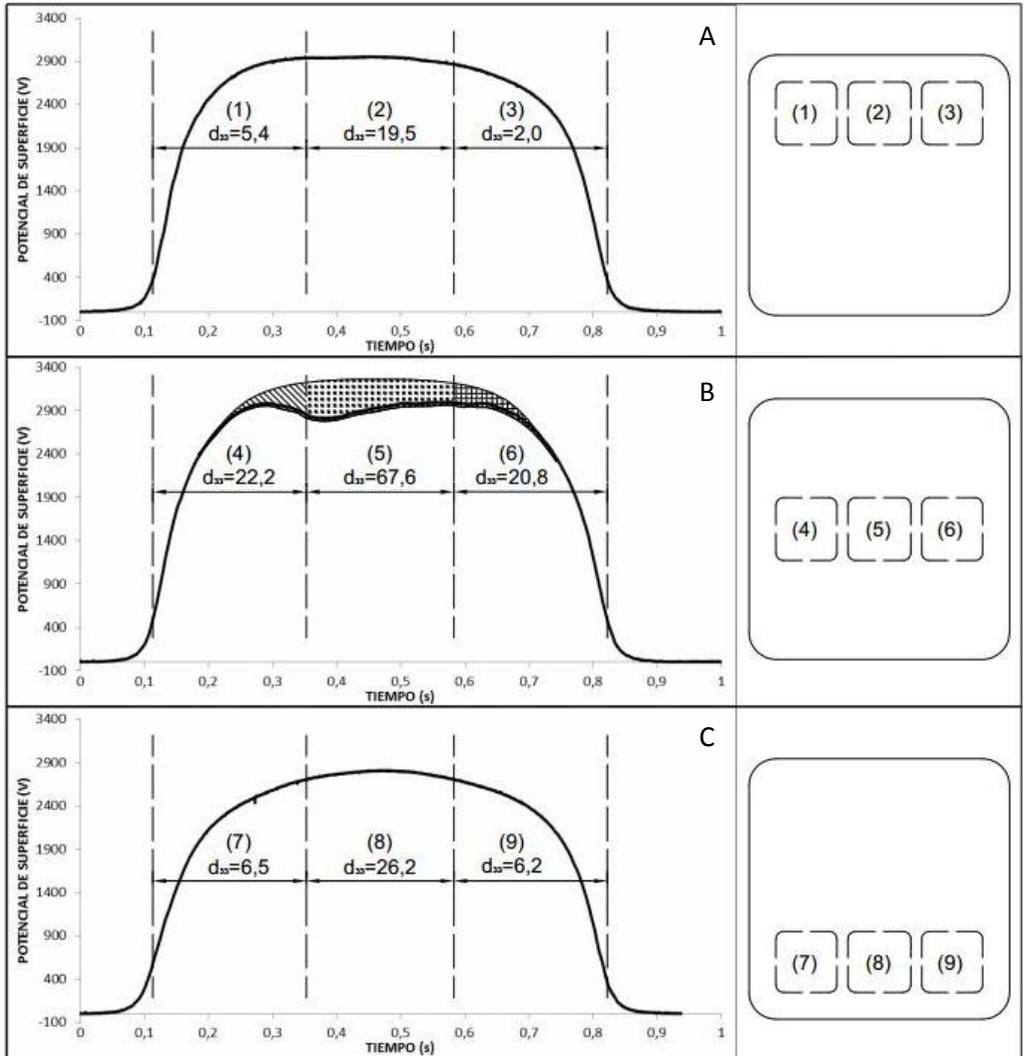


Figura 97. Medidas de Potencial de Superficie y constante piezoeléctrica  $d_{33}$  [ep].

Como se puede ver, en la curva b de la figura 97, se ha representado el potencial superficial medido en trazo grueso, los cuadrados esquemáticos resaltados en cada línea representan el área de presión para la medida de la constante piezoeléctrica. Cuando su forma se desvía de la campana esperada se debe a la aparición de descargas internas en la muestra. Si en el perfil de campo eléctrico de la misma figura se considera que el área sombreada corresponde al 100 % en unidades arbitrarias, se puede calcular el porcentaje para cada zona de las tres muestras a medir. Estas áreas son comparadas con las medidas de constante  $d_{33}$  obteniéndose las relaciones de la tabla 7, donde se puede ver la relación de estas áreas con las medidas de constante piezoeléctrica.

	Perfil A	Perfil B	Perfil C
Área unitaria	22,94	89,93	21,12
Área porcentual (%)	17,10	67,10	15,80
Constante $d_{33}$ (pC/N)	22,20	67,66	20,84

*Tabla 7. Tabla de relaciones entre la medida de carga superficial y constante piezoeléctrica  $d_{33}$  [ep].*

Esta tabla permite ver la relación de las constantes piezoeléctricas con las áreas que se modificaron, hablando de potencial eléctrico, sobre las áreas donde se midió la constante  $d_{33}$ . De esta manera se pudo realizar una estimación de la constante piezoeléctrica midiendo el potencial superficial de las muestras, sin tener que realizar los electrodos en las caras y su posterior caracterización.

## **6.7. Optimización del Proceso de Carga Fabricación para aplicaciones industriales Carga y Doble Metalización.**

Pensando en futuras aplicaciones y estudiando los sistemas de carga disponibles se realizaron pruebas con muestras de PP y de PE estiradas térmicamente

modificando el proceso de carga y metalización. La modificación consiste primero en cargar la muestra, colocándola directamente sobre el plano de tierra, y luego metalizar ambas caras. Este proceso facilita en gran medida la utilización a escala industrial debido a que se puede intercalar en el proceso productivo sin mayores modificaciones, puesto que en la actualidad este tipo de polímero espumado es tratado superficialmente con descargas corona para modificar químicamente su superficie y poder adherir diferentes materiales. La metalización por ambas caras simultáneamente es también un proceso bien establecido a escala industrial.

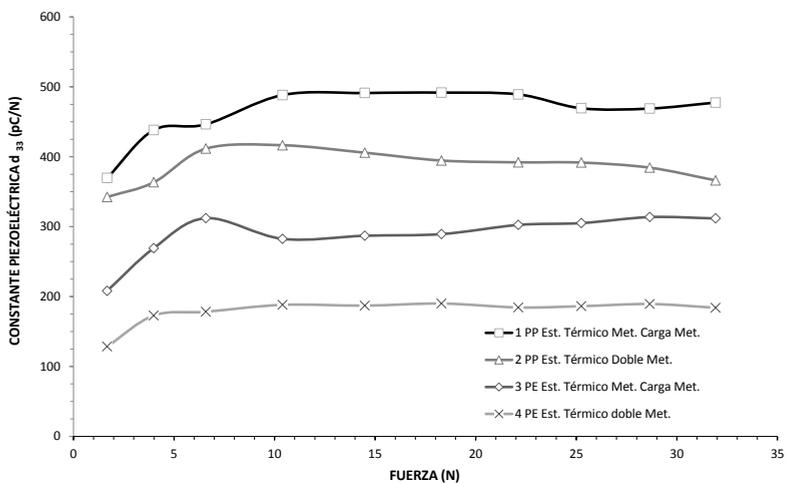


Figura 98. Medidas comparativas del sistema de Carga y doble metalización de muestras de PP y de PE [ep].

El resultado de este proceso de carga se observa en la figura 98, donde se representan las medidas de muestras midiendo la constante piezoeléctrica  $d_{33}$  en función de la fuerza aplicada, de los dos tipos principales de materiales con los que se trabajó en esta tesis. Se utilizaron muestras de PE y de PP que se sometieron a un tratamiento de estiramiento térmico para luego ser cargadas por descargas corona con una tensión de 12,0 kV y metalizadas ambas caras. Este proceso no resultó ser tan eficiente como el primero que se ha tratado desde el inicio apartado 4.1.2. Se

---

creo que en la muestra, por no tener metalizada la cara inferior, que se encuentra en contacto con la placa de tierra, no se produce la misma distribución de descargas corona porque debido a que se encuentra aire atrapado entre la superficie y la placa de tierra.

En el caso del PP (curvas 1 y 2 de la figura 98) se nota claramente la diferencia de respuesta en la medida de muestras fabricadas con el sistema de metalización – carga – metalización (curva 1) que tiene un valor promedio de 490 pC/N y las muestras que se fabricaron con el sistema de carga y doble metalización tiene una respuesta promedio de 385,0 pC/N (curva 2). Por lo tanto, se reduce la respuesta un 27 % en muestras de PP cargadas con la misma tensión y espesores.

Si se analizan las curvas 3 y 4 también se nota claramente la diferencia de respuesta piezoeléctrica  $d_{33}$  de muestras fabricadas con el sistema de metalización – carga – metalización (curva 3), que tiene un valor promedio de 290,0 pC/N, y las muestras que se fabricaron con el sistema de carga y doble metalización, que tiene una respuesta promedio de 190,0 pC/N (curva 4). Por lo tanto, se reduce la respuesta un 35 %, con una diferencia de 100,0 pC/n para las muestras de PP cargadas con la misma tensión y espesores.

Como conclusiones se puede decir que los resultados son potencialmente viables para aplicaciones industriales porque aun con la reducción en las respuestas de los materiales este sigue teniendo una buena constante piezoeléctrica. Esto representa una ventaja desde el punto de vista productivo con un sistema de fabricación más sencillo.

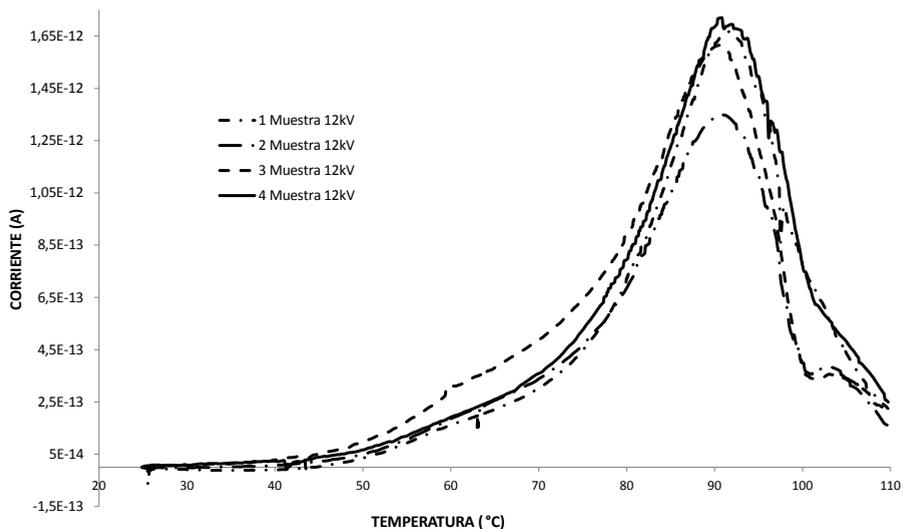
---

## 6.8. Medida de Despolarización Térmica TSDC.

Las medidas de despolarización térmica se realizaron como se indicó en el apartado 5.5. Se utilizaron muestras de PP y PE sin tratamiento y con tratamiento térmico, todas las muestras se metalizaron por ambos lados por lo que no se observa una curva bipolar al eliminar la homocarga con la metalización [49].

Se busca medir la despolarización térmica para observar su correlación con la constante piezoeléctrica  $d_{33}$ . Se realizaron medidas de muestras de PP y de PE con y sin tratamiento térmico, se comparan los diferentes resultados.

Los resultados obtenidos son muy satisfactorios ya que se puede ver claramente el aporte de carga que se ha realizado al material cuando es sometido a descargas corona para activarlo. Las curvas obtenidas son similares en cuanto a su forma, siendo que el material es una espuma y se caracteriza por ser heterogéneo, pero las corrientes de despolarización son similares en magnitud y máximo de temperatura. Posteriormente, se detectó la necesidad de fabricar un montaje propio para poder realizar un volumen de medidas más elevado, como se describió en el apartado 5.5. Las primeras medidas que se realizaron fueron en un equipo Novo Control del departamento de Termodinámica Aplicada de la Universidad Politécnica de Valencia. De esta forma, se comprobó en muestras de PE sin tratar que el material hubiera almacenado carga en su interior (figura 99). Se optó por este equipo porque tiene una gran sensibilidad para medir estas corrientes débiles y se utiliza en aplicaciones similares de relajaciones dipolares estimuladas por calor.



*Figura 99. Muestras de PE sin tratamiento térmico primeras medidas en equipo Novo Control [ep].*

En la figura 99 se puede ver la corriente medida para el caso de una muestra de PE sin tratamiento térmico con un espesor de 480 micrones y sin tratamiento de carga eléctrica. En el eje ordenadas se observa que la corriente varía en valores menores de  $5 \cdot 10^{-14}$  A aunque sí que aparece un pequeño pico al superar, la  $T_G$  hasta llegar a la temperatura de 100 °C. A partir de esa temperatura el material debería entrar en estado de fusión pero esto no se aprecia con claridad porque hay una inercia térmica por el espesor de la muestra y la temperatura se toma en el electrodo inferior de la muestra. Como se ve la corriente comienza a adquirir valores diferentes porque en ese estado, la muestra deja su estado sólido y el movimiento de los electrodos produce valores erróneos en la medida, en algunos casos los electrodos llegan a cortocircuitarse.

Para este proceso se definió un ciclo de calentamiento que parte de la temperatura ambiente y se eleva hasta 120 °C para muestras de PE y hasta 140 °C

---

para muestras de PP, estos datos fueron estimados en función de las medidas de DSC del apartado 3.6 donde se puede ver el punto de fusión del material. La temperatura del autoclave se caracterizó con una rampa de subida de 4,0 °C/min, dentro del recinto de la muestra leyendo la temperatura directamente del electrodo inferior en contacto con la muestra con un área de 2,72 cm<sup>2</sup>.

Para realizar la puesta a punto del montaje de medida y verificar que no hubiera lecturas erróneas se procedió como primera medida a realizar algunos ciclos de calentamiento en un rango de 25 a 180 °C sin muestra con los electrodos a una distancia considerable. Mientras se hacía el ciclo de calentamiento se midió la corriente que pudiera circular por el circuito, pero el pico amperímetro solo registró corrientes por debajo de 10<sup>-14</sup> A que se debieron a ruido eléctrico. Luego de pruebas de calentamiento sin muestra se colocaron muestras llamadas de control sin carga para verificar el comportamiento del montaje figura 100.

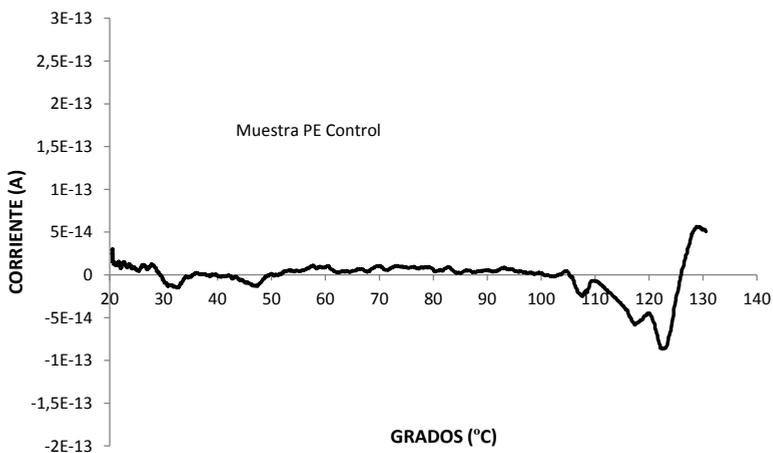


Figura 100. Muestras de PE sin tratamiento térmico y sin carga [ep].

Las pruebas comenzaron con la utilización de muestras de PP y de PE en las que las medidas de constante  $d_{33}$  dieron valores por debajo de 10 pC/N, pero no se logró

ver una tendencia clara de carga a partir de la temperatura de transición vítrea en ambos materiales.

En la figura 101 se pueden ver las curvas de corrientes de despolarización térmica para muestras de PP prensadas y muestras de PE prensadas estabilizadas a 60 °C, fueron cargadas con 12,0 kV con polaridad positiva y metalizadas ambas caras. Está clara la relación directa de la carga medida y la medida de la constante piezoeléctrica  $d_{33}$ . En la figura 102 se pueden observar las curvas de corriente de despolarización de muestras de PP estirado térmicamente, las muestras tienen un espesor de 100  $\mu\text{m}$ , en estas muestras no se encuentra relación directa entre la constante piezoeléctrica y la curva de despolarización, probablemente por la influencia del módulo de Young. Se observa que los máximos de corrientes están dentro de los valores observados para el mismo tipo de muestras de PP estiradas térmicamente.

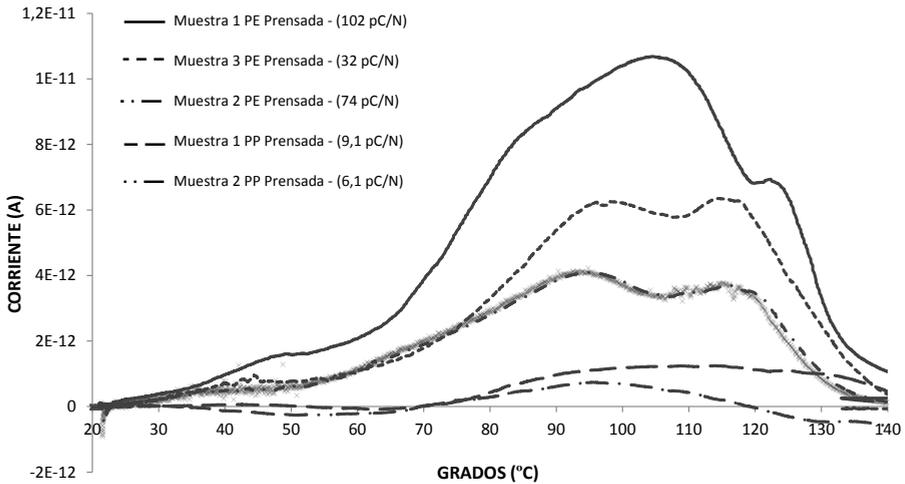


Figura 101. Muestras de PP con tratamiento térmico de prensado medida de despolarización térmica [ep].

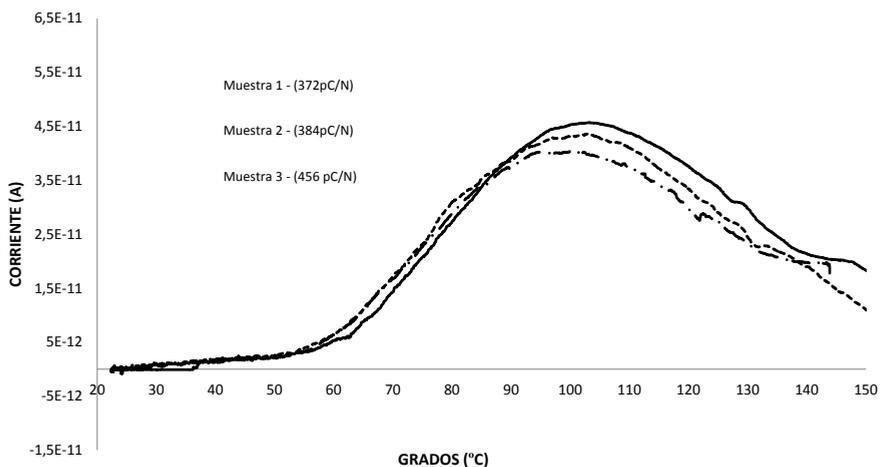


Figura 102. Muestras de PP con tratamiento térmico de estirado medida de despolarización térmica [ep].

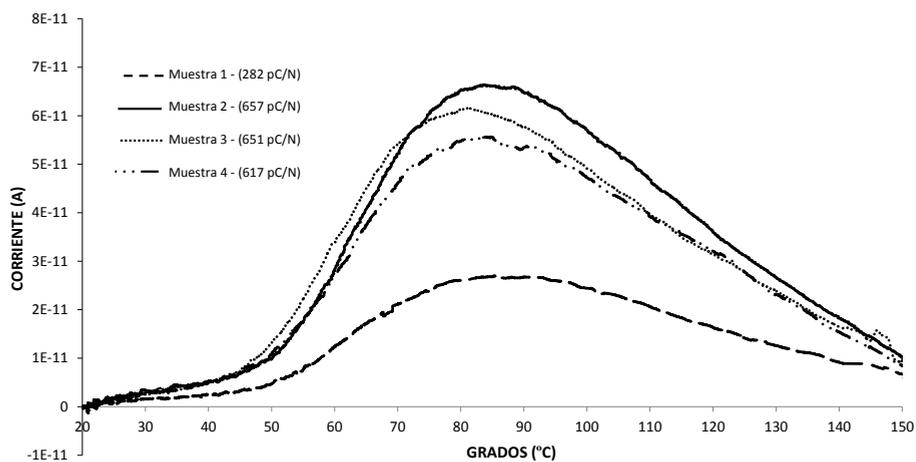


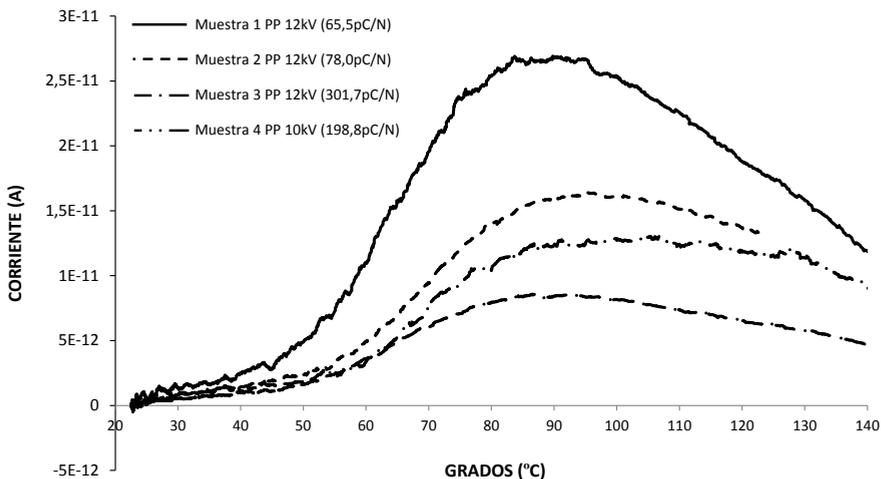
Figura 103. Muestras de PP con tratamiento térmico de estirado, tensión de carga 12kV medida de despolarización térmica [ep].

En la figura 103 se puede observar las medidas de muestras de PP con tratamiento térmico de estiramiento, con un espesor promedio de 100  $\mu\text{m}$ . Se puede ver cómo la corriente de despolarización llega a un máximo de hasta de 70 pC a unos

---

85°C. En este caso los máximos conseguidos coinciden con las referencias de las medidas de constante piezoeléctrica  $d_{33}$ .

La figura 104 muestra las corrientes de despolarización de muestras de PP cargadas a 12,0 kV con carga doble con un promedio de espesores de 100  $\mu\text{m}$ . Se puede ver una gran diferencia de corrientes al igual que en las medidas de  $d_{33}$ . Si se comparan muestras de PP con carga normal y con carga doble se puede ver la relación de las medidas de  $d_{33}$  con los máximos de corriente de despolarización en función de la temperatura. También se observa que las curvas no llegan a cero, debido a que las muestras en ese punto se encuentran cerca del estado de fusión y entran en contacto los electrodos o los electrodos metalizados propios de cada muestra, momento en el que la medida tiene que terminarse.



*Figura 104. Muestras de PP con tratamiento térmico de estirado, tensión de carga doble 12kV medida de despolarización térmica.*

En la figura 105 se pueden observar representadas las medidas de corriente de despolarización de muestras de PE estirado térmicamente, algunas muestras se cargaron a una tensión de aguja de 10,0 kV y otras a 11,0 kV. En los valores medidos

de  $d_{33}$  se ve la tendencia de las medidas, pero en el diagrama de las curvas de corrientes despolarizadas la resolución no es la misma, aunque se pueden diferenciar entre ellas.

Se observa en este tipo de muestras que tienen un espesor promedio de  $85\ \mu\text{m}$  cómo la temperatura penetra más rápidamente en la muestra obteniéndose el pico de corriente por fusión a menor temperatura, también estas muestras son más delicadas por lo que presentan dificultades para que lleguen a temperaturas por encima de los  $110\ ^\circ\text{C}$  porque aparecen problemas de cortocircuito de electrodos de medida o cortocircuito entre electrodos de la propia muestra.

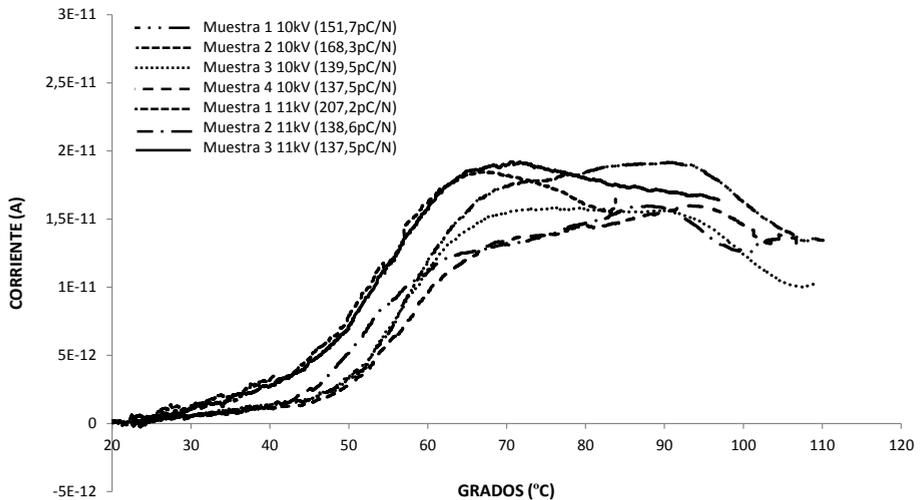
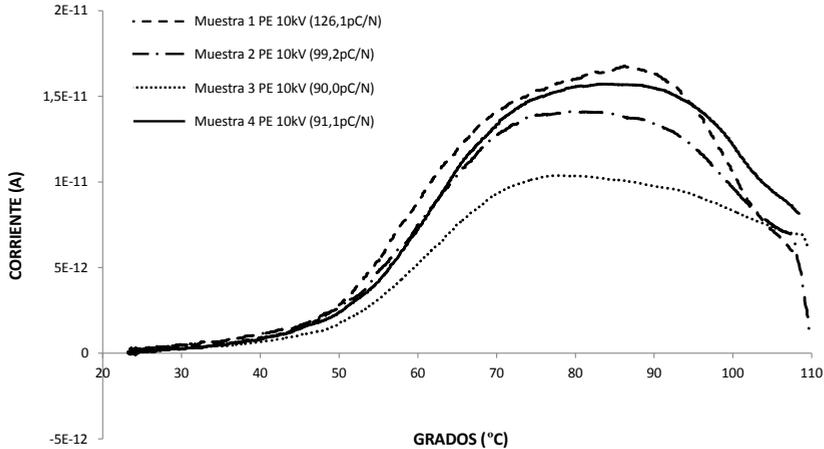


Figura 105. Muestras de PE con tratamiento térmico de estirado carga a tensiones de 10kV y de 11kV medida de despolarización térmica.



*Figura 106. Muestras de PE con tratamiento térmico de estirado carga a tensión de 12kV medida de despolarización térmica.*

La figura 106 representa las curvas obtenidas de muestras de PE estiradas térmicamente cargadas a 12,0 kV similares a las muestras de la figura 105 pero estas tienen un espesor mayor; un promedio de 130  $\mu\text{m}$ . Esa diferencia de espesor se ve reflejada en la medida de  $d_{33}$  que en promedio es menor pero, como se ve en las curvas la carga acumulada en su interior, fue casi de la misma magnitud que las muestras de menor espesor cargadas a menores tensiones. También se observa en la figura 106 que las muestras con un espesor mayor, necesitan un tiempo mayor para ser calentadas, lo cual se refleja en un desplazamiento del pico de corriente de despolarización con respecto a la temperatura. La tendencia de la relajación dipolar se puede observar mejor en estas muestras, pero tampoco se puede llegar a temperaturas mayores de 110  $^{\circ}\text{C}$  por los mismos motivos de fusión del material.

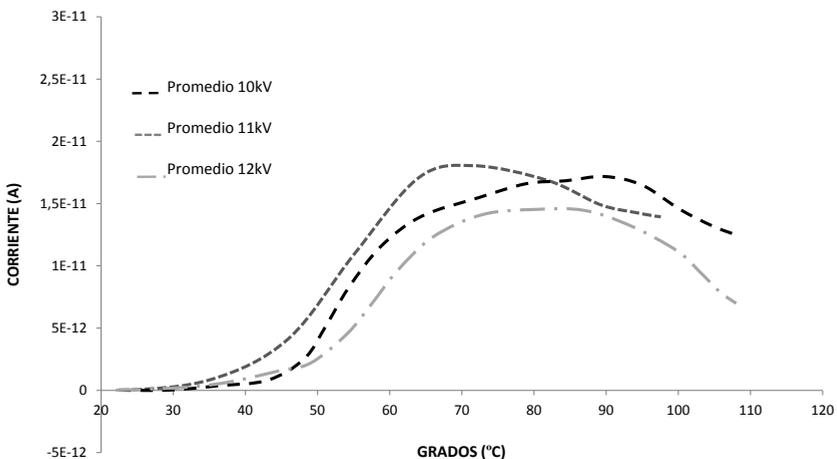
Si se comparan los promedios de las curvas de la figura 105 y figura 106 se aprecia que las muestras cargadas a 12,0 kV fueron las que menos carga acumularon en su interior debido a que su espesor fue de mayor valor (un promedio de 52 %),

---

pero en las muestras, con una diferencia de 1 kV, no se notó una diferencia significativa de acumulación de carga.

En la figura 107 se presentan las medidas de muestras de PE estirado térmicamente para tres niveles de tensiones de carga, donde los máximos de las corrientes de despolarización son similares entre ellos y también se observa que cuantitativamente son iguales a los de las muestras de PP estiradas térmicamente con iguales características.

En resumen, en las medidas de corrientes de despolarización termo-estimadas, se realizaron diversas medidas de muestras con diferentes procesos de carga y de tratamiento térmico, se obtuvieron resultados que avalan las medidas de  $d_{33}$  y de DSC viéndose claramente las  $T_G$  y las temperaturas de fusión. Como se pensaba, esta caracterización es de gran utilidad para futuras aplicaciones y permite estudiar térmicamente comportamientos del material.



*Figura 107. Promedio de corrientes de despolarización para diferentes niveles de tensiones carga para muestras de PE con tratamiento de estirado.*

---

También se pudo examinar en las curvas medidas que la relación entre respuesta piezoeléctrica y la corriente de despolarización no es directa debido al acoplamiento electromecánico que existe, donde también interviene el módulo de Young de la espuma. En ambos materiales tanto PP como PE se observaron los mismos niveles de carga acumulada en función del espesor aunque se debe tener en cuenta que la carga también se acumulará favorecida por la forma de las cavidades para el mismo campo eléctrico aplicado.

### **6.9. Medida del Coeficiente Piezoeléctrico Inverso $d_{33}$ .**

Como se ha comentado, un material piezoeléctrico puede funcionar como sensor recibiendo una presión mecánica y respondiendo con una señal eléctrica proporcional o también puede funcionar como actuador cuando se aplica un campo eléctrico y se deforma de también de manera proporcional. Esta propiedad se puede describir en la dirección perpendicular para un material plano con el coeficiente inverso  $d_{33}$ , siendo el utilizado para la caracterización del material de esta tesis. Midiendo esta constante se tiene como ventaja que, utilizando una fuente amplificadora de alta frecuencia y un interferómetro láser para medir el desplazamiento o la velocidad, se puede alcanzar un rango de frecuencia de caracterización más elevado que de forma mecánica. También se obtiene directamente el valor de constante sin tener que realizar transformaciones matemáticas. Este tipo de medida se utiliza ampliamente para la caracterización de materiales piezoeléctricos cerámicos porque tienen frecuencias de resonancia a cientos o miles de hercios.

---

### 6.9.1. Introducción.

En este apartado se presentan las medidas realizadas por dos equipos con diferentes resoluciones, que utilizan la misma técnica de interferometría láser. Con esta medida se pudo observar la dependencia de la constante piezoeléctrica  $d_{33}$  con la frecuencia y se encontró la frecuencia de resonancia del material.

### 6.9.2. Medida de la constante piezoeléctrica inversa.

En la medida se utilizaron muestras de PP estirada térmicamente debido a que son las muestras que presentan las constantes  $d_{33}$  más elevadas y mejores constantes de tiempo de descarga; con una  $d_{33}$  promedio entre 500 y 600 pC/N. Se utiliza el montaje del apartado 5.6 donde el cabezal láser del equipo incide sobre la superficie de la muestra en un punto fijo.

Con respecto al campo eléctrico que se debe aplicar a la muestra y de acuerdo con la bibliografía en base a materiales de similares características, se estimó aplicar entre 100 y 300  $V_p$ . [6]. Se comenzó aplicando una tensión de 50  $V_p$  y al mismo tiempo medir desplazamiento, luego se aumentó la tensión hasta que se produjo la ruptura dieléctrica en una zona de la muestra. Se tomó esa tensión como valor límite y se redujo un 10 % para ser establecido como valor máximo de referencia. Como el equipo tiene una resolución mínima de 80  $\mu\text{m}/V$  hasta que no se llega a los 300 V no se logra entrar en la resolución de medida del decodificador de desplazamiento. La salida del decodificador de desplazamiento consiste en una tensión de  $\pm 8 V$  de acuerdo con la escala utilizada. Para calcular el desplazamiento real se procede de la siguiente manera:

$$d_{33} = \frac{\text{Escala Vibrómetro } (\mu\text{m}/V) \cdot \text{Tensión Medida } (V)}{\text{Tensión Aplicada } (V)} \quad (78)$$

---

Se configura el equipo colocando en su menor escala el decodificador de desplazamiento, se aplica una tensión de 340 V<sub>p</sub> y se midió un desplazamiento de 132 nm de la muestra que corresponden a 1,65 mV. Si se reemplaza en la ecuación (78) se obtiene una constante piezoeléctrica de 375 pC/N lo que tiene relación con las medidas cuasi estáticas de d<sub>33</sub> medida en párrafos anteriores, para esas muestras. Estas medidas no se realizaron de forma inmediata a la fabricación por lo que la constante piezoeléctrica fue disminuyendo.

El amplificador piezoeléctrico tiene un límite en la máxima frecuencia de respuesta y amplitud; para verificar que el equipo tiene un ancho de banda suficiente, se calculó la frecuencia de resonancia estimada para la muestra con los valores de módulo de Young medidos en apartado 6.3.1 como [9]:

$$F_r = \sqrt{\left(\frac{1}{4 \cdot S}\right) \cdot \left(\frac{Y}{\rho}\right)} \quad (79)$$

Donde S es el espesor total de la muestra, ρ es la densidad del film en kg/m<sup>3</sup> e Y el módulo de Young medido en kg/m<sup>2</sup>. Reemplazando los valores en la ecuación (79) se obtiene una frecuencia de resonancia de 90 kHz aproximadamente.

En las medidas con este equipo no se pudo observar de forma clara la frecuencia de resonancia de las muestras, y se puede atribuir a la resolución del equipo de medida y los valores de campo eléctrico aplicado. Como se observa en la figura 108 en color de trazo negro se observa el desplazamiento de la muestra y en gris, sin escala la tensión aplicada; la forma de escalones de la gráfica de desplazamiento se debe a que se encuentra cerca de la mínima resolución del equipo como por la interfase digital denominada (S/P-PID transmitter) y también por un filtro analógico modulado de la señal cuando la convierte el decodificador de desplazamiento.

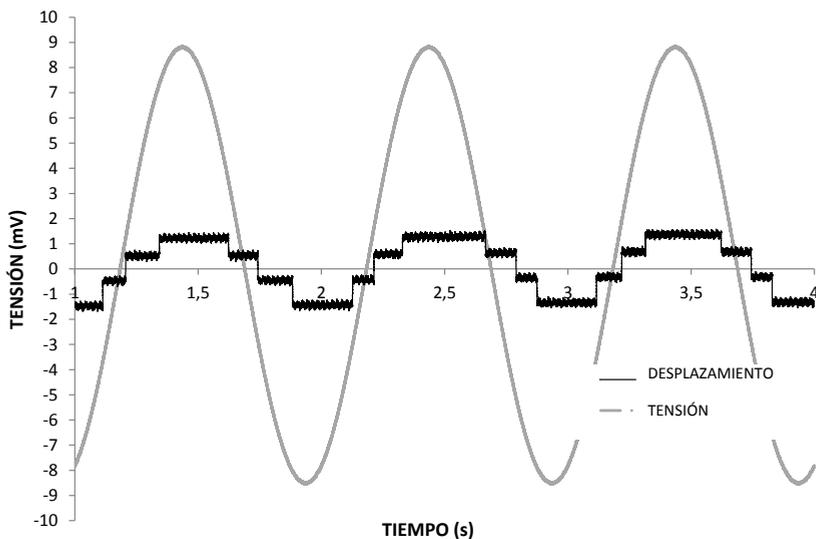


Figura 108. Medida de desplazamiento de muestras de PP estirada térmicamente [ep].

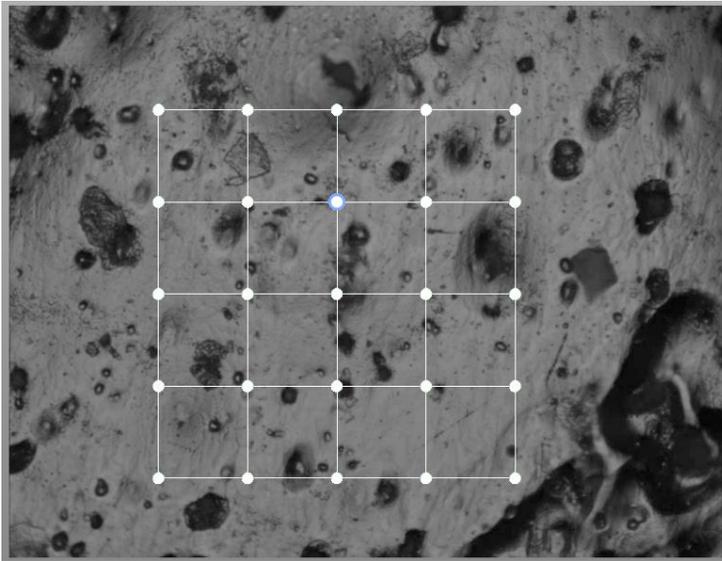
Como el equipo mide la diferencia de tiempo entre la frecuencia de la onda electromagnética emitida contra la reflejada, el fabricante recomienda medir velocidades para aumentar la resolución de equipos con decodificadores con resoluciones a partir de 80  $\mu\text{m}$  como es el caso.

### 6.9.3. Mapeo Superficial de Deformación con Interferómetro Láser.

Para verificar las medidas del apartado 6.9.2 se hicieron medidas con un interferómetro láser con una resolución mayor, de esta forma se comparó los valores de ambas constantes piezoeléctricas. En la medida de interferometría láser se utilizó el montaje del apartado 5.6.2 y las mismas muestras del apartado anterior, muestras de PP estirado térmicamente de 100  $\mu\text{m}$  de espesor, con una constante  $d_{33}$  promedio entre 500 y 600 pC/N en el momento de su fabricación. Se estima por la curva de

---

descarga, que estas muestras presentaban una carga de entre 300 a 400 pC/N durante su caracterización.



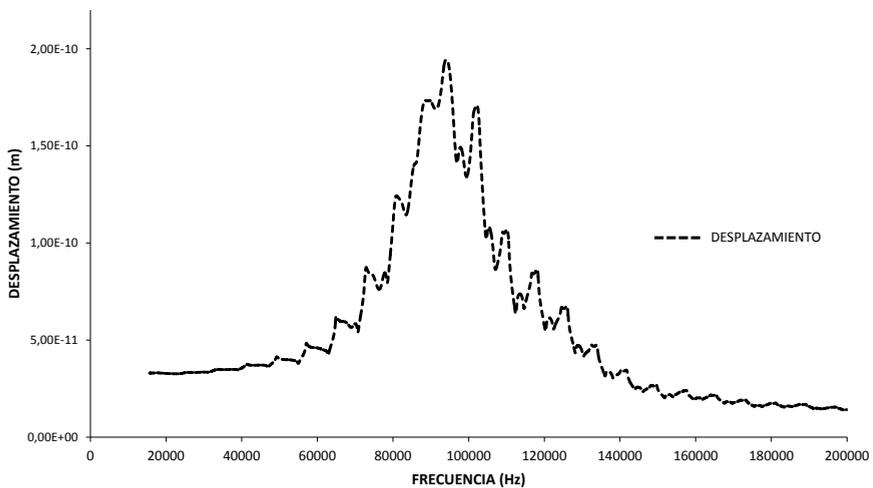
*Figura 109. Muestra vista desde Microscopio de Interferómetro Láser con detalle de cuadrícula para medida [ep].*

La caracterización se realizó trazando una cuadrícula (figura 109) formada por 25 puntos cubriendo un área de  $12,4 \text{ mm}^2$  con un aumento de 20x. El equipo de medida fija una frecuencia determinada y mide en cada punto velocidad y desplazamiento; realizando el mismo procedimiento para un rango de frecuencias predeterminado.

En la figura 110 se pueden ver los valores obtenidos de desplazamiento en el sentido del espesor de las muestras de PP con tratamiento térmico de estiramiento. Se realizó un barrido en frecuencia comenzando por 10 kHz hasta 200 kHz. Se observa que en la frecuencia de 97,25 kHz aparece un máximo de desplazamiento lo que hace pensar que corresponde a la frecuencia de resonancia del material cargado. Para observar el valor de frecuencia de resonancia bastó con aplicar una tensión senoidal de  $10 V_p$  obteniéndose un desplazamiento de 32 nm y para valores por

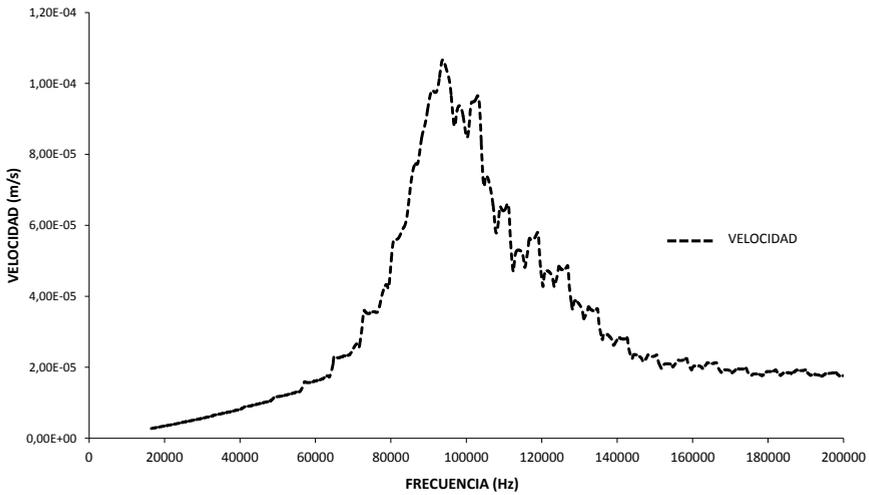
---

debajo de 30 kHz el desplazamiento medido es de 3,5 nm. Se recuerda, que en el apartado anterior se calculó la frecuencia de resonancia sobre la base del módulo de Young del material y se obtuvo un valor de 90 kHz lo que verifica el máximo de desplazamiento y de velocidad obtenidos a una frecuencia de 97 kHz medidos por el equipo (figura 110). En la misma figura también se puede observar en toda la curva una serie de submáximos a intervalos de frecuencias fijos, donde la actividad se ve disminuida. Se cree que una de las posibles causas de este comportamiento se debe a la peculiar estructura heterogénea de este material, también se cree que el material se desplaza en forma de ondas provocando dicho efecto a frecuencias específicas.



*Figura 110. Medida de desplazamiento en función de la frecuencia [ep].*

En la Figura 111 se puede observar la medida de velocidad donde se aprecia el pico de velocidad a la misma frecuencia que en la medida de desplazamiento, como se había mencionado, la medida de desplazamiento se deduce de la medida de velocidad.



*Figura 111. Medida de velocidad en función de la frecuencia [ep].*

Para verificar que se está midiendo la deformación o el desplazamiento, debido a los dipolos alojados en el interior de las cavidades del material se midió otra muestra de iguales características pero sin haber sido carga, lo que arrojó como resultado un desplazamiento nulo. Para verificar la linealidad de la respuesta de desplazamiento y campo eléctrico se aplicó una tensión por medio de un amplificador piezoeléctrico (driver) llegando a una tensión de 50 Vpp obteniendo un desplazamiento de 157,8 nm medidos.

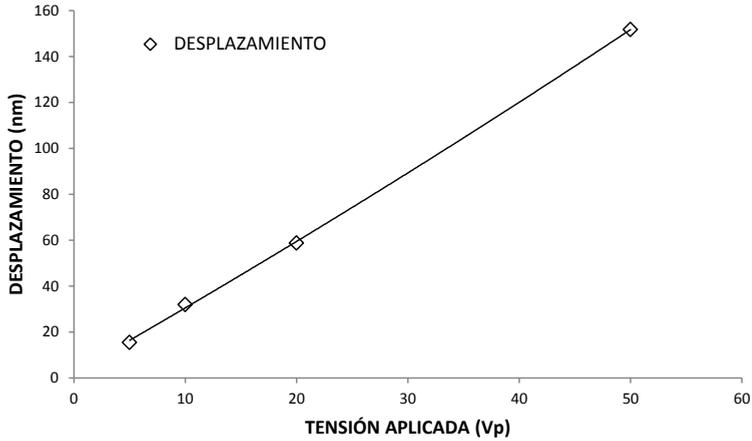


Figura 112. Linealidad entre desplazamiento y campo eléctrico aplicado en la muestra [ep].

Ahora bien para calcular la constante piezoeléctrica  $d_{33}$  no se tienen los (mV) como en el apartado anterior ya que en este montaje el equipo se encarga de procesar la señal y entregar directamente el valor de desplazamiento en el lugar indicado. Entonces se calcula:

$$d_{33} = \frac{\text{Desplazamiento Medido (nm)}}{\text{Tensión Aplicada (V)}} \quad (80)$$

Aplicando la ecuación (80) para el valor de desplazamiento de la resonancia se obtiene una constante de 3200 pC/N y para poder comparar con la medida cuasi estática si se toma un valor de desplazamiento fuera de la resonancia por debajo de 20 kHz se tiene una constante de 390 pC/N esto resulta en un factor de 8,2 veces cuando el material trabaja en resonancia.

La medida obtenida fue de 375 pC/N y la medida registrada por el segundo equipo, confiere un valor resultante de 390 pC/N contrastando la medida.

---

Debido a que se midió con tensiones diferentes y se utilizó la linealidad de la figura 112 si se traza una línea que continúe con la pendiente cuando se alcance al valor de tensión de 340 V (que fue la tensión utilizada en el apartado anterior para obtener el desplazamiento) se puede obtener el valor de desplazamiento, que en este caso sería de 960 nm. Pero este valor de desplazamiento está obtenido a la frecuencia de resonancia por lo que si se le aplica el factor de multiplicación de 8,2 veces se tiene un desplazamiento de 117 nm similar al desplazamiento medido de 132 nm del apartado 6.9.2.

#### **6.9.4. Conclusiones.**

Como principal resultado se comprobó la medida de la constante  $d_{33}$  por medio de dos equipos que miden por interferometría láser con diferentes resoluciones, se pudo calcular y medir la frecuencia de resonancia del material PP estirado térmicamente a 97 kHz. También se pudo verificar la linealidad del desplazamiento en función del campo eléctrico aplicado. Gracias a las medidas realizadas por el segundo vibrómetro de la Universidad de Delft - Holanda del departamento de DC Systems, Energy Conversion & Storage se pudieron verificar resultados de desplazamientos y velocidades. Solamente se midieron muestras de PP estiradas térmicamente porque los valores de constante piezoeléctrica las hacen las más adecuadas debido a sus elevadas respuestas piezoeléctricas.

#### **6.10. Estabilidad Temporal de las Muestras.**

Una propiedad esencial de las espumas de polímeros para aplicaciones industriales, es el tiempo en que el material mantiene las propiedades piezoeléctricas. Por medio de la despolarización térmica 6.8 se logró en un corto periodo de tiempo descargar el material y establecer la temperatura que soporta

---

antes de comenzar la descarga a temperatura ambiente. Pero con esa técnica no se puede conocer con exactitud el tiempo que el material puede retener la carga; para ello se realizaron medidas prolongadas en el tiempo.

En esta sección se representan medidas de estabilidad temporal de muestras manteniendo constantes las condiciones ambientales. Para estudiar la evolución de la respuesta piezoeléctrica de muestras con años de antigüedad como de muestras con horas de fabricación.

### **6.10.1. Introducción.**

Como se ha demostrado en todas las medidas de esta tesis al mantenerse constante la temperatura y la humedad, el efecto piezoeléctrico y la carga atrapada no son afectados, ver publicación [66]. Debido a fenómenos de conducción de carga en los materiales, la respuesta piezoeléctrica decae siguiendo una distribución del tipo Arrhenius (apartado 2.4.4).

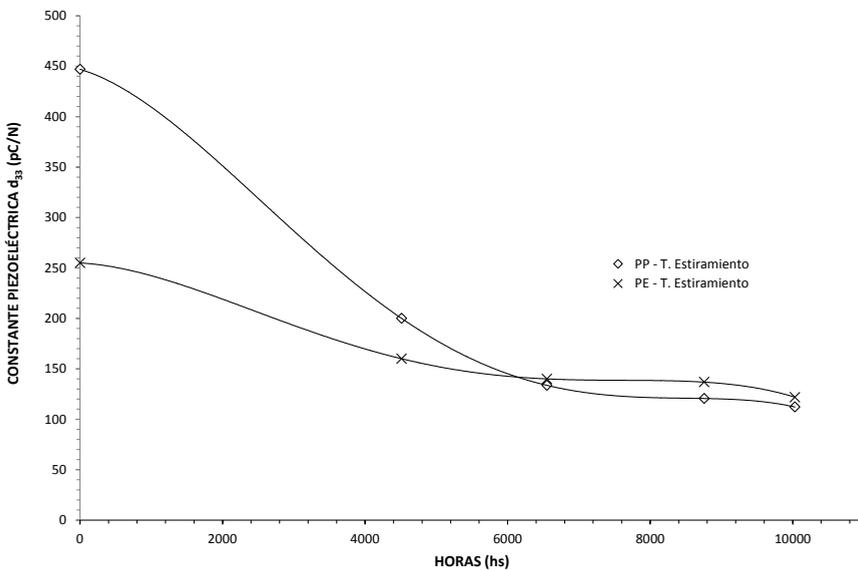
### **6.10.2. Medidas.**

Para estudiar el comportamiento en función del tiempo de la respuesta piezoeléctrica se utilizaron muestras de PE y de PP con tratamiento térmico de estiramiento (apartado 6.3) debido a su mayor respuesta. Las primeras medidas tienen menos precisión ya que su ejecución se realizó de forma manual colocando pesos sobre su superficie, pero se toman como válidas al efecto del comportamiento temporal.

En la figura 113 se pueden ver las medidas de muestras de PP con tratamiento térmico de estiramiento, las muestras tienen un espesor promedio de 100 a 110  $\mu\text{m}$  con un tiempo de fabricación de 1000 horas. La fecha de fabricación de las muestras

---

fue el 10 de abril de 2014. Luego de un tiempo de 365 días se puede observar una estabilización en la carga; sin relación directa con la respuesta inicial de constante piezoeléctrica; también se puede ver la diferencia de perfiles de descarga de los dos materiales. Si se observa la misma figura las muestras redujeron su respuesta inicial en más de un 60 %; inicialmente las muestras presentaron una respuesta de unos 450 pC/N; mientras que las muestras mostraron una respuesta piezoeléctrica inicial de 255 pC/N al cabo del mismo período de tiempo que el anterior la medida arrojó que mantenían un 53 % de su respuesta.

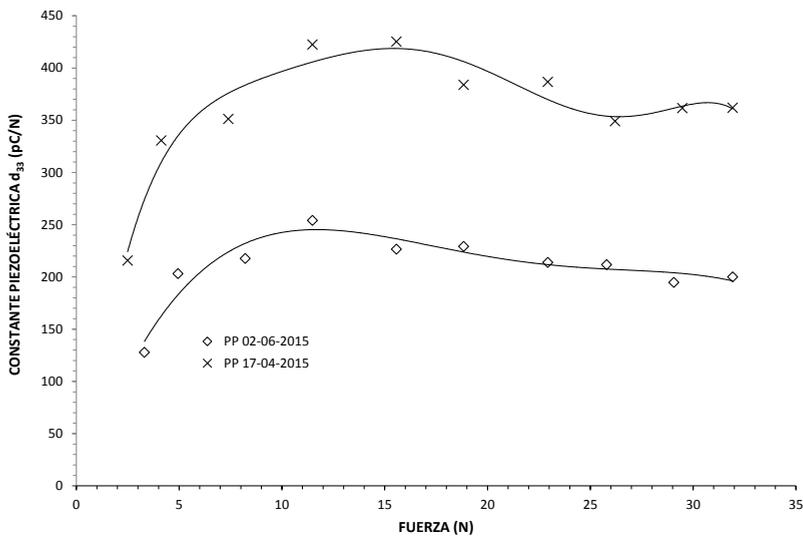


*Figura 113. Medida de  $d_{33}$  de muestras de PP y PE con tratamiento de estiramiento térmico en función del tiempo [ep].*

La estabilización de la respuesta de las muestras dependerá mayormente de espesor y de la porosidad; como principales propiedades responsables. Del apartado 3.7 de la medida de espectroscopia dieléctrica se observa que la permitividad del material varía con el espesor ya que representa un condensador lo que explica la curva de descarga característica de un circuito RC. Como la muestra está conectada a

---

tierra y la otra flotante, la corriente de fuga que fluye por el material no encuentra otro camino disponible que a través del volumen del material, por lo tanto, cuanto más cargas estén dentro de las burbujas del material, para el mismo espesor, más electrones intentarán atravesar la resistividad volumétrica y descargar la muestra. Existe un nivel que se puede considerar de estabilización permanente de carga (varios años), que conservará el material con carga en su interior mientras no varíen las condiciones de almacenamiento como temperatura y humedad.

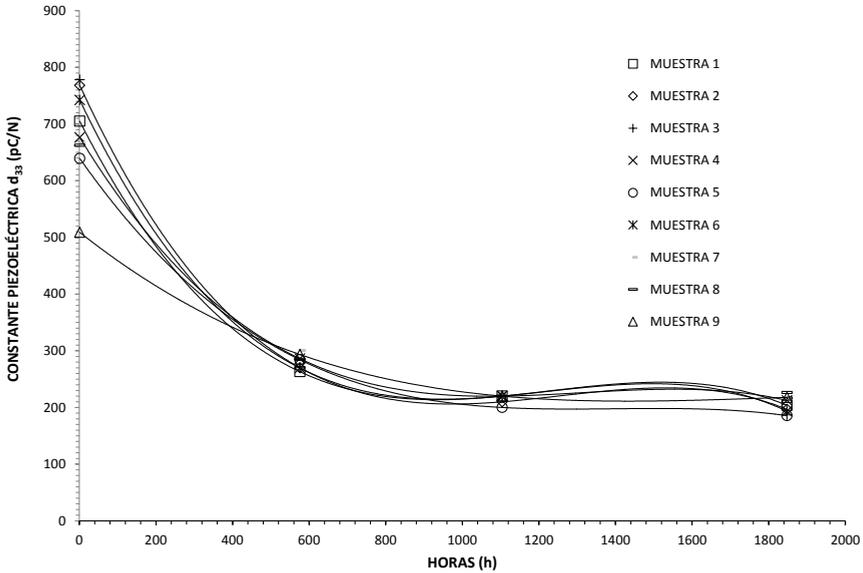


*Figura 114. Medida de  $d_{33}$  de muestras de PP con tratamiento de estiramiento térmico en función de la presión con una diferencia de tiempo de 46 días [ep].*

En la figura 114 se han representado las medidas de contante del promedio de muestras estiradas térmicamente medidas con un intervalo de 46 días. Como se puede apreciar en todo el rango de presiones la respuesta se redujo un 50 %.

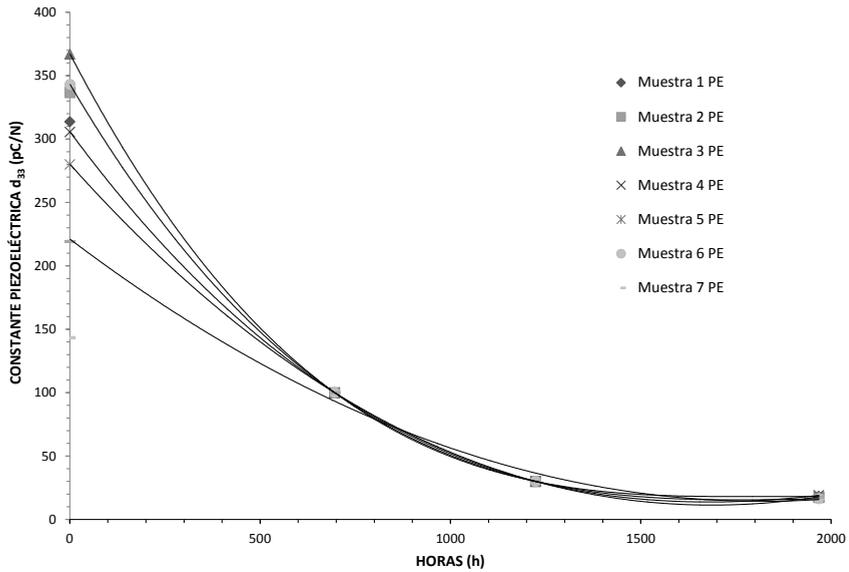
Para muestras de PP estiradas térmicamente (figura 115) se pueden observar los valores de medidas de  $d_{33}$  de muestras con valores más elevados de constante piezoeléctrica, donde los niveles de estabilización son similares a los de muestras con

un mayor envejecimiento. Este comportamiento puede indicar que la respuesta piezoeléctrica inicial no es un condicionante para la estabilización en un tiempo prolongado. Se pudo observar el mismo comportamiento que la figura 113.



*Figura 115. Medida de  $d_{33}$  de muestras de PP con tratamiento de estiramiento térmico en función del tiempo [ep].*

En muestras de PE estiradas térmicamente se obtuvieron resultados similares a los de PP figura 116, como el PP tiene una resistividad menor se puede observar una estabilización de carga menor, lo que indica una respuesta piezoeléctrica disminuida. En la misma figura se ha representado la medida de una muestra de PP donde se puede observar la diferencia en la pendiente de descarga con respecto a las muestras de PE, observándose que comienza su estabilización con anterioridad.



*Figura 116. Medida de  $d_{33}$  de muestras de PE con tratamiento de estiramiento térmico en función del tiempo [ep].*

Se han presentado medidas de muestras con tiempos de vida de hasta 425 días. En ciertas aplicaciones esta velocidad de descarga no es suficiente, por lo que se realizaron medidas de muestras con tiempos de envejecimiento mayores fabricadas en el año 2012 para establecer los niveles de estabilización. Se tienen como referencia medidas realizadas de forma manual (apartado 4) aunque los valores medidos son similares con cierto error a los obtenidos con posterioridad (figura 117). Se utilizaron muestras de PP con estiramiento térmico y diferentes sistemas de carga. En la misma figura se observa que la estabilizaron de las muestras fue en el orden de 150 pC/N. Como conclusiones se puede decir que el comportamiento de descarga se repite en los diferentes tipos de muestras, siendo un comportamiento de relajación dipolar exponencial comentado en el apartado 2.4.4.

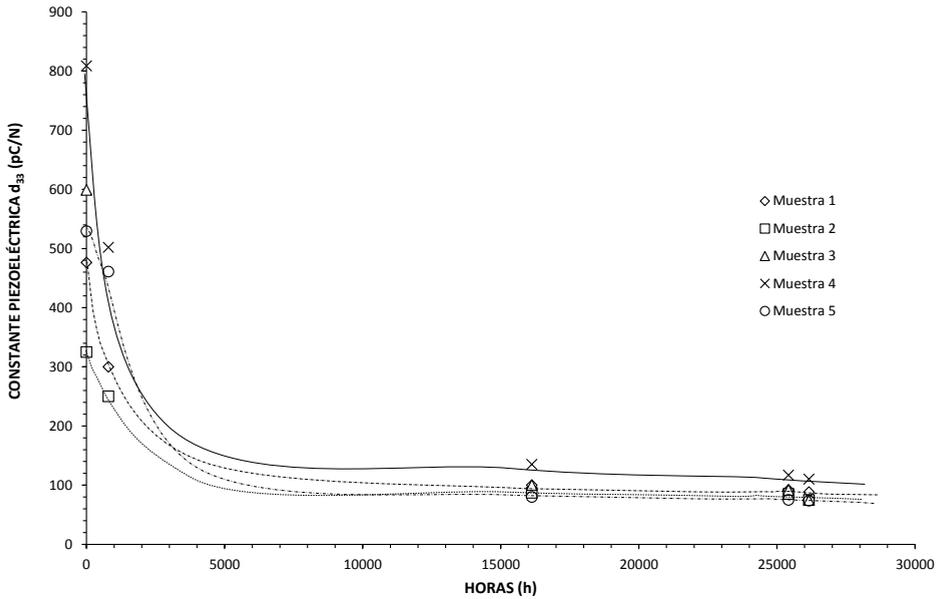


Figura 117. Medida de  $d_{33}$  de muestras de PP con tratamiento de estiramiento térmico en función del tiempo fabricadas en el año 2012 [ep].

En el caso de muestras medidas con años de antigüedad sin importar la respuesta piezoeléctrica inicial, se estabilizaron en valores similares. También se pudo ver que en las primeras horas el descenso es más pronunciado para estabilizarse en un valor al cabo de un año de fabricación.

Se puede observar en muestras con respuestas piezoeléctricas elevadas que, la estabilización de carga para tiempos prolongados es similar a muestras con menor respuesta ya que la mayor pérdida se produce en los primeros meses de fabricación. Para muestras con una  $d_{33}$  de hasta 800 pC/N luego de 10000 horas su respuesta disminuyó en torno de 80 a 120 pC/N aproximadamente; con espesores en torno de 80 a 110  $\mu\text{m}$ . El proceso de pérdida de carga de las muestras no es el mismo en cada una, ya que las propiedades son heterogéneas y como resultado la carga en las cavidades es variable.

---

## 7. Modelo teórico.

Con los resultados obtenidos de las diferentes medidas experimentales y con los modelos teóricos propuestos, se han analizado los datos de medidas de  $d_{33}$ , TSDC e interferometría láser para comprobar su coherencia y obtener un modelo teórico del material. Este modelo podrá ser de utilidad para predecir el comportamiento del material para posibles aplicaciones de manera general.

### 7.1. Determinación de los Parámetros del modelo teórico de Sessler.

#### 7.1.1. Introducción.

En esta sección se estima la polarización del material de acuerdo con el modelo teórico desarrollado en el apartado 2.3.1 con los datos experimentales. Luego se calcula la polarización del material, utilizando los resultados obtenidos en las curvas de corrientes de despolarización por estimulación térmica 6.8.

#### 7.1.2. Cálculo de la Densidad de carga en función de los parámetros medidos.

En la verificación de las ecuaciones teóricas se utilizaron las medidas de muestras de PP y de PE del apartado 6. Para estimar la polarización del material se necesitan conocer dos parámetros de la ecuación, como la respuesta piezoeléctrica  $d_{33}$  medida experimentalmente y el módulo de Young, también medido experimentalmente en el mismo apartado.

Si de la ecuación (16) se extrae  $\sigma_j$ , que representa la densidad de carga en los electrodos de la muestra, se tiene:

---

$$\sigma_j = \frac{d_{33} \cdot Y}{\varepsilon \cdot S} \cdot \frac{(S_1 + S_2 \cdot \varepsilon)^2}{S_1 \cdot S_2} \quad (81)$$

De donde  $d_{33}$  e  $Y$  fueron medidos y  $\varepsilon$ ,  $S_1$ ,  $S_2$  y  $S$  son parámetros característicos de la muestra de PP que fue estirado térmicamente con un espesor promedio de 100  $\mu\text{m}$  presenta una porosidad aproximada del 60 %, por lo tanto, si se calcula la cantidad de aire y de polímero, simplificando el material (figura 18) el espesor de polímero será  $S_1 = 40 \mu\text{m}$  y el espesor de aire  $S_2 = 60 \mu\text{m}$ . La permitividad relativa de la muestra se toma como  $\varepsilon_r = 2$  adimensional verificándose su valor en las medidas de espectroscopia dieléctrica del apartado 3.7 y de acuerdo a bibliografía.

Los valores de constante piezoeléctrica para este tipo de muestras (apartado 6.5.1) son de  $d_{33} = 650 \text{ pC/N}$  y el valor de módulo de Young (apartado 6.3.1) se selecciona con un valor de  $Y = 0,3 \text{ MPa}$ . Si en la ecuación (81) se reemplazan los valores experimentales la carga  $\sigma_j$  arroja un valor de  $630 \mu\text{C/m}^2$  lo que es coherente con bibliografía de materiales con características similares [83][36][84].

## **7.2. Determinación de los Parámetros del modelo de TSDC y comparativa con Sessler.**

### **7.2.1. Introducción.**

En este apartado se analizan las curvas de corriente de la muestra en función de la temperatura, obtenidas a partir las medidas de corrientes de despolarización por estimulación térmica. Se calculó la polarización que contenía el material al igual que el tiempo de relajación natural. Para ello se utilizan los modelos del apartado 2.4.4 y se comparan con los resultados obtenidos con el modelo de Sessler [6] analizado en el apartado 2.3.1.

---

### 7.2.2. Resultados.

El tratamiento de los datos se realiza siguiendo el método de Bucci de relajaciones de origen dipolar, el cual corresponde a la carga característica que se encuentra en las cavidades del material utilizado en esta tesis. De resultados de medias del apartado 6.8 se confirma el tipo de carga atrapada en el material, ya que la forma de la curva de corriente resultante de la medida sólo contiene componente de una polaridad. Este comportamiento se confirma para materiales como los electrets con ambas caras metalizadas donde solo se observa la componente de heterocarga atrapada en el interior de la muestra.

Como se vio en el apartado 2.4.4 si se utiliza el modelo de Debye para relajaciones de primer orden se tiene la ecuación (53):

$$J(t) = -\frac{dP(t)}{dt} = \frac{P(t)}{\tau(T)}$$

Esta misma ecuación se puede expresar en función de la temperatura como:

$$J(T) = \frac{P(T)}{\tau(T)} \quad (82)$$

$$P(t) = \int_t^{\infty} J(t) \cdot dt \quad (83)$$

La polarización en función de la temperatura es:

$$P(t) = \int_T^{T^{\infty}} \frac{J(t)}{\beta} \cdot dT \quad (84)$$

Donde  $\beta$  representa el ratio de calentamiento  $= \frac{dT}{dt}$

Si se toman las curvas obtenidas del apartado 6.8 se podría calcular la polarización interna de la muestra. Por medio de la técnica de integración gráfica de la densidad de corriente en función de la temperatura se obtiene la polarización del material en  $\mu\text{C}/\text{m}^2$ .

En la tabla 8 se pueden ver los valores calculados de las medidas que se realizaron en el apartado experimental de despolarización por estimulación térmica 6.8. El método utilizado para calcular la polarización fue de integración gráfica y se deriva la energía de activación  $E_a$  y el tiempo de relajación natural  $\tau_0$ . Según las ecuaciones del apartado 2.4.4 usando un modelo con comportamiento de Arrhenius.

Material	Tratamiento	Constante $d_{33}$ (pC/N)	Polarización $P_o$ ( $\mu\text{C}/\text{m}^2$ )	Energía Activación $E_a$ (eV)	Tiempo Relajación $\tau(T)$ (s)
PP	Estiramiento	308,0	110,40	0,200	$3,01 \times 10^{04}$
PP	Estiramiento	320,0	117,40	0,190	$3,99 \times 10^{03}$
PP	Estiramiento	406,0	97,10	0,220	$2,13 \times 10^{03}$
PE	Estiramiento	126,0	58,30	0,120	$9,36 \times 10^{03}$
PE	Estiramiento	99,2	51,30	0,150	$1,94 \times 10^{03}$
PE	Estiramiento	90,0	38,00	0,140	$2,06 \times 10^{03}$
PE	Estiramiento	91,1	54,40	0,120	$2,92 \times 10^{03}$
PP	Estiramiento	282,0	197,30	0,350	$2,54 \times 10^{04}$
PP	Estiramiento	657,0	323,20	0,380	$2,28 \times 10^{04}$
PP	Estiramiento	651,0	303,20	0,420	$2,14 \times 10^{04}$
PP	Estiramiento	617,0	277,20	0,340	$6,66 \times 10^{03}$
PE	No	1,5	1,80	0,026	$1,28 \times 10^{03}$
PE	No	1,0	1,50	0,020	$1,61 \times 10^{03}$
PE	No	2,1	1,90	0,020	$1,49 \times 10^{03}$
PE	No	2,0	1,50	0,012	$1,32 \times 10^{03}$

*Tabla 8. Tabla de medidas de muestras medidas en TSDC y cálculos de polarización y energía de activación [ep].*

Los valores de la tabla 8 representados gráficamente se observan en la figura 118, donde se aprecia la polarización calculada de las curvas de despolarización

---

térmica en función de la constante piezoeléctrica. Los datos indican una tendencia lineal de la variación de la polarización con el módulo de Young del material.

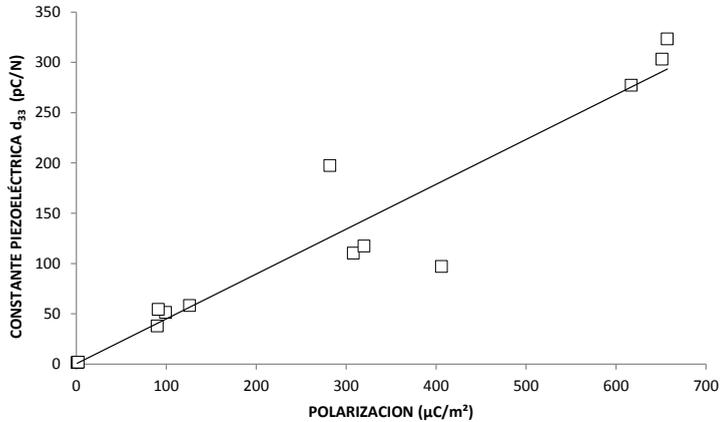


Figura 118. Gráfico de polarización y  $d_{33}$  de tabla 8 [ep].

Los valores de polarización tienen un comportamiento similar que las medidas de constante piezoeléctrica  $d_{33}$  y son concordantes a los estimados por el modelo teórico. La energía de activación se calculó basándose en [60] y al método de Bucci [63] ver figura 119. Se debe tener en cuenta que las medidas experimentales tienen un error porque la corriente de las curvas de TSDC no llega a cero cuando se descarga el material. Debido a procesos de fusión del polímero lo que distorsiona el posterior cálculo.

En la figura 119 se puede ver un gráfico de Bucci donde se observa la corriente en función de la temperatura inversa  $1/T$  y la curva del tiempo de relajación en función de la temperatura inversa  $1/T$  de donde la pendiente es  $E_a/k$  y el término independiente es  $\ln(\tau_0)$ .

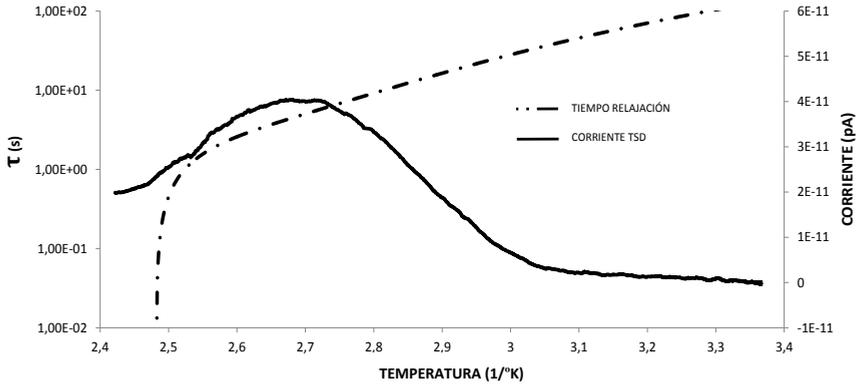


Figura 119. Gráfico de Bucci de  $I(T)$  y de  $\tau(T)$  tabla 8 [ep].

De esta forma, se pueden obtener los parámetros de la ecuación de Arrhenius:

$$\ln(\tau(T)) = \ln(\tau_0) + \frac{E_a}{kT} \quad (85)$$

Si se calcula la polarización interna por medio de la ecuación (51):

$$P_0 = \frac{\sigma_i \cdot s_2}{s} \quad (86)$$

Donde  $s$  es el espesor total de aire y de polímero,  $s_2$  el espesor de polímero y  $\sigma_i$  la densidad de carga superficial. Se puede verificar dicha polarización con los valores de densidad de carga superficial obtenidos en las medidas de  $d_{33}$  estimados por el modelo de Sessler (2.3). Al comparar los resultados obtenidos se puede apreciar una relación directa entre estas dos magnitudes.

Material	Tratamiento	Constante $d_{33}$ (pC/N) Medida	Polarización $P_o$ ( $\mu\text{C}/\text{m}^2$ )	Polarización $P_o$ ( $\mu\text{C}/\text{m}^2$ ) Modelo Sessler
PP	Estiramiento	308,0	110,40	80,90
PP	Estiramiento	320,0	117,40	68,70
PP	Estiramiento	406,0	97,10	75,30
PE	Estiramiento	126,0	58,30	48,50
PE	Estiramiento	99,2	51,30	38,20
PE	Estiramiento	90,0	38,00	35,70
PE	Estiramiento	91,1	54,40	35,10
PP	Estiramiento	282,0	197,30	134,00
PP	Estiramiento	657,0	323,20	230,70
PP	Estiramiento	651,0	303,20	202,10
PP	Estiramiento	617,0	277,20	236,90
PE	No	1,5	1,80	1,80
PE	No	1,0	1,50	1,20
PE	No	2,1	1,90	2,50
PE	No	2,0	1,50	2,40

*Tabla 9. Tabla de medidas de muestras medidas de  $d_{33}$  y cálculos de polarización y comparativa con valores de polarización calculados en el modelo teórico [ep].*



---

## 8. Aplicaciones Prototipo Stack.

Con los resultados obtenidos en las medidas experimentales de respuesta piezoeléctrica se desarrollaron prototipos con apilamiento de muestras con el objetivo de observar su comportamiento para muestras apiladas para posibles aplicaciones en altavoces.

### 8.1. Medida Caracterización Stack.

En este apartado se presentan las medidas llevadas a cabo en el montaje explicado en el apartado 5.6.1. Las medidas se basan sobre un stack de muestras, haciendo un barrido en campo eléctrico y frecuencia, para medir velocidad y desplazamiento. De acuerdo con los resultados obtenidos en las medidas de interferometría y de constante piezoeléctrica se planteó la construcción de un stack de muestras con el objetivo de sumar las características piezoeléctricas de cada una. Existen referencias de muestras apiladas como por ejemplo en [85] donde se acoplan dos muestras por medio de cinta adhesiva doble cara. En esta tesis el procedimiento fue similar pero con una cantidad mayor de muestras generando un sistema más complejo; en lo que respecta a su acoplamiento mecánico y alimentación eléctrica.

El stack se fabricó con una cantidad de 8 muestras de PP estirado, y un espesor promedio de 100  $\mu\text{m}$ . Previo a su construcción, en cada una de las muestras se midió la constante piezoeléctrica  $d_{33}$  de cada muestra por medio del método descrito en el apartado 5.4. Todas ellas presentaron valores de 500 a 600 pC/N. La construcción incluye muestras que se adhieren con pegamento de cinta polimérica comercial del tipo doble cara, un separador aislante que mejora el acoplamiento mecánico entre muestras y así sucesivamente se van colocando las demás muestras.

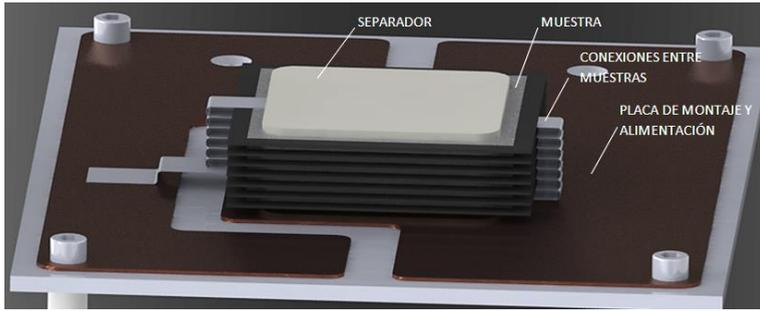


Figura 120. Esquema Stack de muestras de PP montado sobre placa de prueba [ep].

En la figura 120 se observa un diseño propio de montaje de un stack de ocho muestras con sus conexiones, donde se puede apreciar en detalle su conexionado y como se intercalan muestras y separadores. La placa de montaje es del tipo de PCB, lo que permite la conexión de la alimentación del stack y se evitan partes que puedan vibrar o interferir con la medida. Las conexiones se realizan con un elemento conductor que sea flexible para que no altere el movimiento del conjunto final. Esta configuración favorece las conexiones de las caras positivas y negativas de las muestras (figura 121).

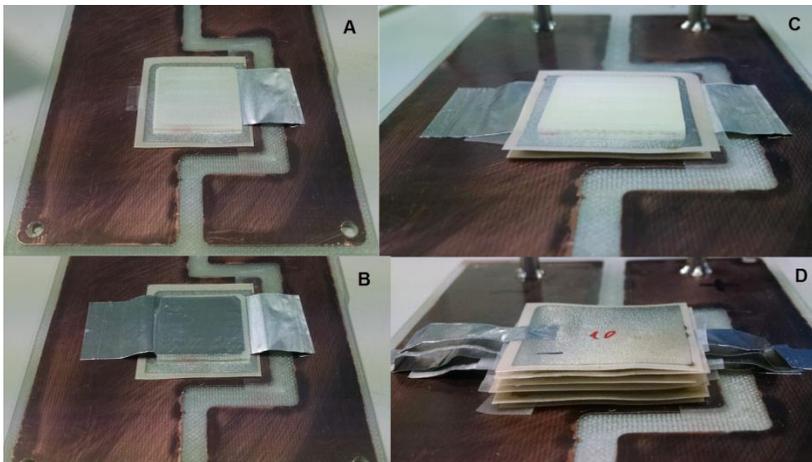


Figura 121. Foto de montaje de secuencia de fabricación de stack [ep].

Previo a la fabricación del stack se realizaron pruebas con muestras del mismo tipo pero apiladas (sin acoplamiento adhesivo) en formación de hasta cuatro muestras. Previo fueron caracterizadas por medio del montaje del apartado 5.4. En la figura 122 se pueden ver las medidas de muestras de PP estiradas térmicamente midiendo la constante piezoeléctrica de forma directa, y en los cuatro casos se aplicó el mismo tren de pulsos de presión.

En el caso de una muestra la respuesta piezoeléctrica se encuentra en un promedio de 400 pC/N y lo mismo sucede para los demás casos de muestras aplicadas con 2, 3 y 4 muestras. Estas medidas también se repitieron en dos muestras, con muestras en paralelo para observar el aporte de las corrientes y con muestras en serie observando el aporte de la tensión; en ambos casos se puede ver un comportamiento similar. Se estima que uno de los principales problemas es el acoplamiento mecánico en la distribución de presión de las muestras, este se disipa rápidamente en la primera muestra y por lo tanto en la siguiente la presión es más reducida lo que se produce un desplazamiento pequeño con un aporte de  $d_{33}$  menor.

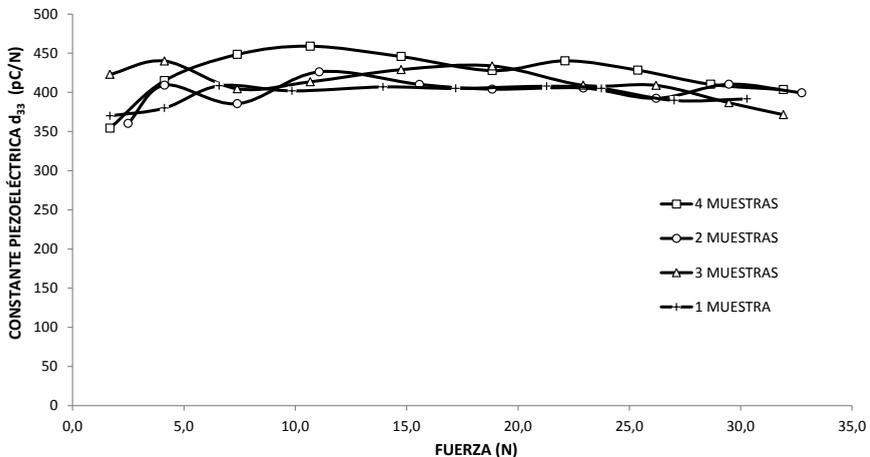
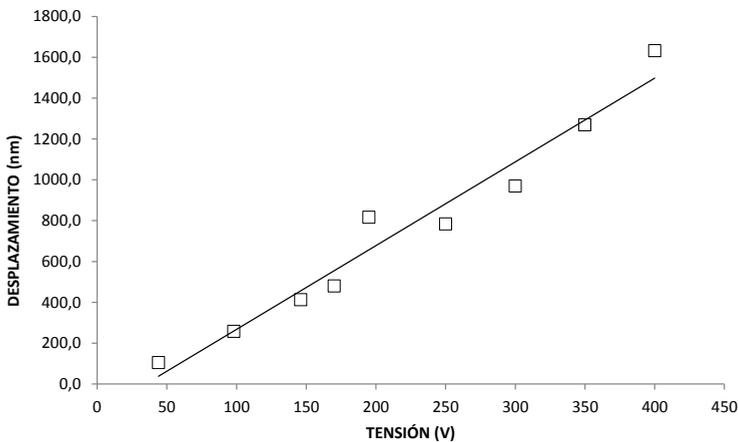


Figura 122. Medida de  $d_{33}$  para 1, 2, 3 y 4 muestras de PP estiradas térmicamente apiladas [ep].

---

Se observó en los pulsos medidos que su forma no correspondía a la suma de los aportes de cada muestra, probablemente una de las causas se deba a que los pulsos de cada muestra no estén en fase unos con otros y en ciertas ocasiones se resten sus aportes. Se cree que puede haber retro-alimentaciones de corriente por las diferencias en las capacidades de las muestras, que varían de forma distinta al ser presionadas de forma diferente. El montaje con separadores entre las muestras mejora el acoplamiento mecánico y se realiza de forma más eficiente (figura 121 C). Debido a esto se pensó en apilar muestras pero realizar la medida por interferometría láser y de esta forma poder alimentar con la tensión necesaria a cada muestra.



*Figura 123. Medida de desplazamiento en stack formado de muestras de PP con carga [ep].*

En la figura 123 se puede ver la medida del desplazamiento en función de la tensión aplicada en el stack de muestras, apreciándose un comportamiento de desplazamiento lineal. Cuando se divide el desplazamiento total del stack 1600 nm por la cantidad de muestras que lo componen se estima que cada muestra se deformó 200 nm para una tensión medida de hasta 400 V de pico con una frecuencia de 1 Hz.

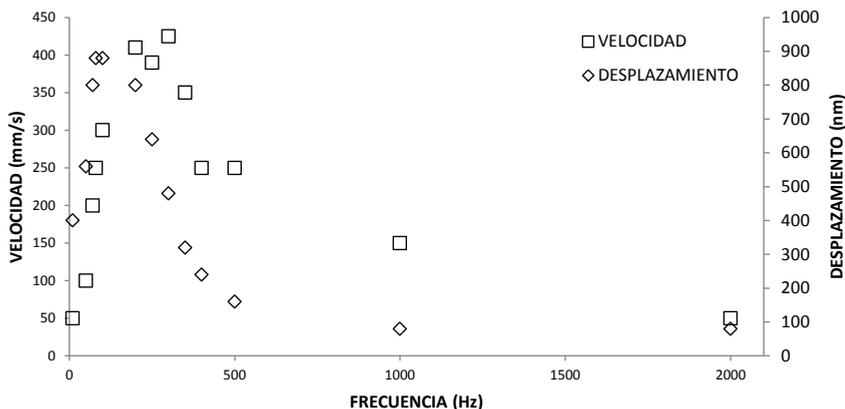


Figura 124. Medida de desplazamiento y velocidad en función de la frecuencia de stack formado de muestras de PP con carga [ep].

En figura 124 se observa un gráfico donde se ha representado la variación de espesor del stack (desplazamiento) y la velocidad en función de la frecuencia aplicando una tensión de 240 V<sub>p</sub>. Una muestra sola presentó una frecuencia de resonancia en torno a los 97 kHz (6.9.3) por lo tanto se realizaron medidas en esas frecuencias pero no se observó una zona de resonancia. No obstante, barriendo las frecuencias desde cero se pudo comprobar una resonancia del stack a una frecuencia en torno a 90 Hz como se aprecia en las medidas de la figura 124.

Al igual que en las medidas de una sola muestra (6.9.2), también se fabricó otro prototipo de iguales características con muestras del mismo polímero de PP estirado térmicamente pero sin carga. El stack sin carga se sometió a tensión hasta 400 V<sub>p</sub> como máximo, que es la tensión de ruptura dieléctrica de este montaje, y se realizaron barridos en tensión y frecuencia. Como resultado no se observó actividad.

De las medidas se pudo observar que el apilamiento de muestras produce un cambio en la frecuencia de resonancia del conjunto con respecto a una muestra. Ello se debe a su comportamiento mecánico, lo que fue comprobado en las medidas de

---

$d_{33}$  de forma directa. Se debe tener en cuenta que las relaciones entre muestras diferentes tienen cierto error porque las muestras están experimentando una pérdida de carga (ver apartado 6.10) en función del tiempo cuando se mide la respuesta del stack. También se observó que el acoplamiento mecánico de las muestras también influye en esta medida como sucedió en la medida de  $d_{33}$  de muestras apiladas.

---

## 9. Conclusiones y Trabajos Futuros

### 9.1. Conclusiones

Como objetivo de la tesis se planteó la optimización de la respuesta piezoeléctrica y activación eléctrica de los materiales poliméricos espumados y se han logrado resultados que acotan al máximo las posibilidades de utilización del material base de partida.

De manera general, se puede afirmar que la mejor respuesta piezoeléctrica se obtiene realizando un estiramiento térmico del material, una metalización de la cara inferior, una carga por descarga corona con un tródo de carga y una posterior metalización. Este procedimiento también logra una mayor constante piezoeléctrica para tiempos prolongados.

De todas formas, se han explorado las posibilidades de otros sistemas que permiten obtener resultados satisfactorios simplificando el método de fabricación. Estos métodos pueden proporcionar compromisos en caso de industrialización del material. En la tabla 10 se pueden ver un resumen de resultados y propiedades.

Tratamiento	Método Carga	Material	Resultados	Ventajas	Inconvenientes
Sin Tratamiento Metalización 1 <sup>ra</sup> -Carga - Metalización 2 <sup>da</sup>	Punta Plano	PE y PP	0,5pC/N < d <sub>33</sub> < 2pC/N	Sencillez	Valores muy bajos de d <sub>33</sub>
Sin tratamiento Doble Carga- Metalización 1 <sup>ra</sup> - Metalización 2 <sup>da</sup>	Punta Plano	PE y PP	2pC/N < d <sub>33</sub> < 5pC/N	Mejor constante d <sub>33</sub>	Método más complejo por doble carga
Estiramiento térmico Metalización 1 <sup>ra</sup> -Carga - Metalización 2 <sup>da</sup>	Punta Plano	PE	200pC/N < d <sub>33</sub> < 300pC/N	Mejor constante d <sub>33</sub> y valor a largo plazo	Método más complejo preparar muestra
Estiramiento térmico Metalización 1 <sup>ra</sup> -Carga - Metalización 2 <sup>da</sup>	Punta Plano	PP	400pC/N < d <sub>33</sub> < 550pC/N	Mejor constante d <sub>33</sub> y valor a largo plazo	Método más complejo preparar muestra
Estiramiento térmico Metalización 1 <sup>ra</sup> -Carga - Metalización 2 <sup>da</sup>	Tríodo	PP	500pC/N < d <sub>33</sub> < 650pC/N	Mejor constante d <sub>33</sub> y valor a largo plazo	Método más complejo preparar muestra
Estiramiento térmico Carga -Metalización 1 <sup>ra</sup> - Metalización 2 <sup>da</sup>	Tríodo	PE	125pC/N < d <sub>33</sub> < 195pC/N	Sencillez y buena d <sub>33</sub>	Método más complejo preparar muestra. Menor d <sub>33</sub>
Estiramiento térmico Carga -Metalización 1 <sup>ra</sup> - Metalización 2 <sup>da</sup>	Tríodo	PP	300pC/N < d <sub>33</sub> < 400pC/N	Sencillez y buena d <sub>33</sub>	Método más complejo preparar muestra. Menor d <sub>33</sub>
Prensado Metalización 1 <sup>ra</sup> -Carga - Metalización 2 <sup>da</sup>	Punta Plano	PE	60pC/N < d <sub>33</sub> < 120pC/N	Sencillez, Mejor d <sub>33</sub> Y Espesor Homogéneo	Tiempos de fabricación
Prensado Metalización 1 <sup>ra</sup> -Carga - Metalización 2 <sup>da</sup>	Punta Plano	PP	2pC/N < d <sub>33</sub> < 12pC/N	Sencillez, Mejor d <sub>33</sub> Y Espesor Homogéneo	Tiempos de fabricación

Tabla 10. Tabla resumen con los casos estudiados y los resultados obtenidos con sus ventajas e inconvenientes. Trabajos futuros [ep].

---

Para la consecución de estos resultados se ha dedicado un esfuerzo importante al desarrollo y mejora de las técnicas experimentales, que permitieran tanto la medida de los parámetros correspondientes; como la transformación del material y su metalización, así como la deposición de cargas. Esta experiencia puede ser de utilidad para investigaciones en este campo y para un futuro desarrollo industrial.

Por lo tanto, se plantean una serie de líneas de trabajo futuras que pueden resultar interesantes para mejorar y/o complementar los resultados expuestos.

El sistema de medida puede ser mejorado ya que es un montaje propio, reduciendo sus dimensiones y con ampliaciones en los rangos de medida de carga, frecuencia y presiones mecánicas. Se puede mejorar la electrónica de control automatizando el proceso de accionamiento y recolección de datos. La primera mejora que se plantea es el cambio del actuador, en este caso un solenoide que presiona la muestra. Como es un dispositivo electromecánico los tiempos de respuesta no son elevados lo que no permiten que se puedan realizar caracterizaciones en frecuencia por encima de 200 Hz. El sistema de carga para muestras otorga gran flexibilidad en su configuración aunque este es complejo por la utilización dos fuentes de alta tensión con conexiones en movimiento.

Como el objetivo de esta tesis fue el de trabajar sobre el material sin sufrir alteraciones, tal como se obtiene desde su fabricación; como trabajo futuro sería interesante poder ajustar ciertos parámetros estructurales. La primera modificación aplicable sería la realización de un biestiramiento en la línea de producción para obtener un material más homogéneo, proceso realizable en la actualidad. Otra modificación en el proceso productivo sería modificar el tamaño de las cavidades internas; esto impacta directamente en la carga acumulada y en el módulo de elasticidad, parámetros fundamentales para la respuesta piezoeléctrica del material. De acuerdo con las medidas de resistividad, aunque los valores son elevados y estos

---

materiales se pueden considerar aislantes, se podría mejorar la resistividad. De acuerdo con los resultados obtenidos con el proceso de carga y doble metalización se podría instrumentar este sistema de fabricación en la línea de producción obteniéndose el material cargado y con sus electrodos, para ser conectado a algún sistema de adquisición de datos como sensor o como actuador.

Como alternativa en el futuro se propone la integración de partículas piezoeléctricas por naturaleza para transformar el material en un composite, podría ser interesante, con las ventajas mecánicas que ofrece una base como el polímero y una respuesta piezoeléctrica de un material como una cerámica piezoeléctrica.

Un factor importante es el tiempo de vida del material debido a la despolarización térmica ya que a partir de 45 °C comienza perder carga y se acelera hasta alcanzar la temperatura de fusión. Aprovechando el proceso de modificación estructural se debería estudiar la alternativa de colocar aditivos para aumentar la temperatura de transición vítrea y de esta manera conseguir una despolarización a temperaturas más elevadas. Este punto también tiene otra componente de despolarización por conducción que están asociadas y se tienen que evaluar ya que sería posible mejorar los valores de resistividad del material.

Con respecto a las medidas de frecuencias de resonancia, son muy prometedoras para diferentes aplicaciones debido a que se encuentran en el orden de frecuencia de kHz. Debido a limitaciones de equipos y de tiempo no se pudo medir en el rango de alta frecuencia para posibles aplicaciones en el campo de ultrasonidos. De las pruebas realizadas con stacks se han obtenido buenos resultados para implantar este material como dispositivos de altavoces a pequeña escala.

---

## Bibliografía

- [1] Shaul Katzir. The beginnings of piezoelectricity, a study in mundane physics, Boston studies in philosophy of science, Isis volume 102 issue 1 on pages 207 to 208 2006. <http://dx.doi.org/10.1086/660264>.
- [2] E. Fukada, "History and recent progress in piezoelectric polymers," IEEE Trans. Ultrason., Ferroelect., Freq. Contr., vol. 47, no. 6, pp. 1277–1290, Nov. 2000. <http://dx.doi.org/10.1109/58.883516>.
- [3] O. D. Jefimenko and D. K. Walker, "Electrets," Phys. Teach., vol. 18, no. 9, p. 651, 1980. <http://dx.doi.org/10.1119/1.2340651>.
- [4] Y. Wada and R. Hayakawa, "Piezoelectricity and Pyroelectricity of Polymers," Jpn. J. Appl. Phys., vol. 15, no. 11, pp. 2041–2057, Nov. 1976. <http://dx.doi.org/10.1143/jjap.15.2041>.
- [5] K. Kirjavainen, Electromechanical film and procedure manufacturing same, US Patent N° 4.654.546. 1989. <http://www.google.es/patents/US4654546>.
- [6] G. M. Sessler and J. Hillenbrand, "Electromechanical response of cellular electret films," Appl. Phys. Lett., vol. 75, no. 21, p. 3405, 1999. <http://dx.doi.org/10.1063/1.125308>.
- [7] J. Hillenbrand and G. M. Sessler, "Piezoelectricity in cellular electret films," IEEE Transactions on Dielectrics and Electrical Insulation, vol. 7, no. 4, pp. 537–542, 2000. <http://dx.doi.org/10.1109/94.868074>.
- [8] M. Lindner, R. Schwodiauer, M. Dansachmuller, S. Bauer-Gogonea, and S. Bauer, "Dielectric barrier micro-discharges: mechanism for the charging of piezoelectric polymer foams," Proceedings. 11th International Symposium on Electrets, 2002. <http://dx.doi.org/10.1109/ise.2002.1042955>.
- [9] X. Zhang, J. Hillenbrand, and G. M. Sessler, "Piezoelectric  $d_{33}$  coefficient of cellular polypropylene subjected to expansion by pressure treatment," Appl. Phys. Lett., vol. 85, no. 7, p. 1226, 2004. <http://dx.doi.org/10.1063/1.1781388>.
- [10] J. Hillenbrand, N. Behrendt, N. Mohmeyer, V. Altsadt, H.-W. Schmidt, and G. M. Sessler, "Charge retention in biaxially-oriented polypropylene films containing various additives," 2005 12th International Symposium on Electrets, 2005. <http://dx.doi.org/10.1109/ise.2005.1612375>.
- [11] Daosheng Pan, X. Zhang, Xuwen Wang, Gongxun Cao, Shuo Zhang, Hongqiang Li, and Zhongfu Xia, "Piezoelectricity of cross-linked polypropylene films treated by hot-stretching," 2009 IEEE 9th International Conference on the Properties and Applications of Dielectric Materials, Jul. 2009. <http://dx.doi.org/10.1109/icpadm.2009.5252281>.
- [12] C. Baur, D. J. Apo, D. Maurya, S. Priya, and W. Voit, "Advances in Piezoelectric Polymer Composites for Vibrational Energy Harvesting," Polymer Composites for Energy Harvesting, Conversion, and Storage, pp. 1–27, Jan. 2014. <http://dx.doi.org/10.1021/bk-2014-1161.ch001>.

- 
- [13] Y. Wan, L. Xie, and Z. Zhong, "Micromechanical prediction of the effective electromechanical properties of cellular ferroelectrets," *Journal of Applied Physics*, vol. 108, no. 5, p. 054101, 2010. <http://dx.doi.org/10.1063/1.3481435>.
- [14] H. Seggern, S. Zhukov, and S. Fedosov, "Importance of geometry and breakdown field on the piezoelectric d33 coefficient of corona charged ferroelectret sandwiches," *IEEE Transactions on Dielectrics and Electrical Insulation*, vol. 18, no. 1, pp. 49–56, Feb. 2011. <http://dx.doi.org/10.1109/tdei.2011.5704492>.
- [15] O. O. OMONIYI, "Studies on Electromechanical foam material (EFOAM) as a potential Sensor and Actuator," *IOSR Journal of Electrical and Electronics Engineering*, vol. 9, no. 2, pp. 21–27, 2014. <http://dx.doi.org/10.9790/1676-09252127>.
- [16] S.R. Anton and K. M. Farinholt, "Piezoelectret Foam-Based Vibration Energy Harvester for Low-Power Energy Generation," *Volume 2: Mechanics and Behaviour of Active Materials; Integrated System Design and Implementation; Bio-Inspired Materials and Systems; Energy Harvesting*, Sep. 2012. <http://dx.doi.org/10.1115/smasis2012-8224>.
- [17] C. Kittel. *Introducción a la física del estado sólido*. 3ª Edición. Ed. Reverté, Barcelona, 1998.
- [18] K. Chi Kao. "Index," *Dielectric Phenomena in Solids*, pp. 573–581, 2004. <http://dx.doi.org/10.1016/b978-012396561-5/50019-0>.
- [19] W. Heywang, K. Libitz, W. Wersing. "Piezoelectricity evolution and future of a technology. Springer series in materials" 114, November 2008. <http://dx.doi.org/10.1007/978-3-540-68683-5>.
- [20] K. S. Ramadan, D. Sameoto and S. Evoy. "A Review of: 'Energy Scavenging for Wireless Sensor Networks with Special Focus on Vibrations,'" *International Journal of Distributed Sensor Networks*, vol. 2, no. 2, pp. 189–190, 2006. <http://dx.doi.org/10.1080/15501320500354794>.
- [21] E. Riande and R. Diaz-Calleja, "Electrical Properties of Polymers," May 2004. <http://dx.doi.org/10.1201/9781420030471>.
- [22] C.-C. Hong, S.-Y. Huang, J. Shieh, and S.-H. Chen, "Enhanced Piezoelectricity of Nanoimprinted Sub-20 nm Poly(vinylidene fluoride–trifluoroethylene) Copolymer Nano grass," *Macromolecules*, vol. 45, no. 3, pp. 1580–1586, Feb. 2012. <http://dx.doi.org/10.1021/ma202481t>.
- [23] J. Y.-H. Kim, A. Cheng, and Y.-C. Tai, "Parylene-C as a piezoelectric material," 2011 IEEE 24th International Conference on Micro Electro Mechanical Systems, Jan. 2011. <http://dx.doi.org/10.1109/memsys.2011.5734464>.
- [24] H. Lee, S. Zhang, Y. Bar-Cohen, and S. Sherrit, "High Temperature, High Power Piezoelectric Composite Transducers," *Sensors*, vol. 14, no. 8, pp. 14526–14552, Aug. 2014. <http://dx.doi.org/10.3390/s140814526>.

- 
- [25] Y. Yang, L. Tang, and H. Li, "Vibration energy harvesting using macro-fiber composites," *Smart Materials and Structures*, vol. 18, no. 11, p. 115025, Sep. 2009. <http://dx.doi.org/10.1088/0964-1726/18/11/115025>.
- [26] Y. Zhang, S. Wang, D. Liu, Q. Zhang, W. Wang, B. Ren, X. Zhao, and H. Luo, "Fabrication of angle beam two-element ultrasonic transducers with PMN–PT single crystal and PMN–PT/epoxy 1–3 composite for NDE applications," *Sensors and Actuators A: Physical*, vol. 168, no. 1, pp. 223–228, Jul. 2011. <http://dx.doi.org/10.1016/j.sna.2011.04.004>.
- [27] M. Kandpal, C. Sharan, P. Poddar, K. Prashanthi, P. R. Apte, and V. Ramgopal Rao, "Photopatternable nano-composite (SU-8/ZnO) thin films for piezo-electric applications," *Appl. Phys. Lett.*, vol. 101, no. 10, p. 104102, 2012. <http://dx.doi.org/10.1063/1.4748575>.
- [28] A. H. Landrock "Index," *Handbook of Plastic Foams*, pp. 482–488, 1995. <http://dx.doi.org/10.1016/b978-081551357-5.50015-2>.
- [29] Thein Kyu. *Polyolefin Blends*. 2008. <http://dx.doi.org/10.1002/9780470199008>.
- [30] S. Lee and N. Ramesh, Eds., "Polymeric Foams," May 2004. <http://dx.doi.org/10.1201/9780203506141>.
- [31] Dotchi Exerowa, Pyotr M. Kruglyakov. "Foam and foam films: theory, experiment, application". 1998. <http://trove.nla.gov.au/version/46592941>.
- [32] J.I. Raukola, "A New Technology To Manufacture Polypropylene Foam Sheet and Biaxially Oriented Foam Film", VTT Publications 361, Technical Research Center of Finland (1998). <http://www.vtt.fi/inf/pdf/publications/1998/P361.pdf>.
- [33] M. Lindner, H. Hoislbauer, R. Schwodiauer, S. Bauer-Gogonea, and S. Bauer, "Charged cellular polymers with 'ferroelectretic' behavior," *IEEE Transactions on Dielectrics and Electrical Insulation*, vol. 11, no. 2, pp. 255–263, Apr. 2004. <http://dx.doi.org/10.1109/tdei.2004.1285895>.
- [34] S. Bauer, S. Bauer-Gogonea, M. Dansachmuller, I. Graz, G. Leonhartsberger, and R. Schwodiauer, "Do ferroelectrets always behave like ferroelectrics?," *The 17th Annual Meeting of the IEEE Lasers and Electro-Optics Society*, 2004. LEOS 2004. 2004. <http://dx.doi.org/10.1109/ceidp.2004.1364298>.
- [35] M. Fischer, K. Kirjavainen, P. Vainikainen, and E. Nyfors, "Sensor for the Measurement of Pressure," *20th European Microwave Conference*, 1990, Oct. 1990. <http://dx.doi.org/10.1109/euma.1990.336193>.
- [36] M. Paajanen, H. Valimaki, and J. Lekkala, "Modelling the sensor and actuator operations of the Electromechanically Film EMFi," *10th International Symposium on Electrets (ISE 10)*. Proceedings (Cat. No.99 CH36256), 1999. <http://dx.doi.org/10.1109/ise.1999.832149>.
- [37] M. Paajanen, J. Lekkala, and K. Kirjavainen, "Electro Mechanical Film (EMFi) — a new multipurpose electret material," *Sensors and Actuators A: Physical*, vol. 84, no. 1–2, pp.95–102, Aug. 2000. [http://dx.doi.org/10.1016/s0924-4247\(99\)00269-1](http://dx.doi.org/10.1016/s0924-4247(99)00269-1).

- 
- [38] M. Wegener, W. Wirges, R. Gerhard-Multhaupt, M. Dansachmüller, R. Schwödianer, S. Bauer-Gogonea, S. Bauer, M. Paajanen, H. Minkinen, and J. Raukola, "Controlled inflation of voids in cellular polymer ferroelectrets: Optimizing electromechanical transducer properties," *Appl. Phys. Lett.*, vol. 84, no. 3, p. 392, 2004. <http://dx.doi.org/10.1063/1.1641171>.
- [39] J. Hillenbrand and G. M. Sessler, "High-sensitivity piezoelectric microphones based on stacked cellular polymer films (L)," *The Journal of the Acoustical Society of America*, vol. 116, no. 6, p. 3267, 2004. <http://dx.doi.org/10.1121/1.1810272>.
- [40] S. Bauer, R. Gerhard-Multhaupt, and G. M. Sessler, "Ferroelectrets: Soft electro active foams for transducers," *Phys. Today*, vol. 57, no. 2, pp. 37–43, Feb. 2004. <http://dx.doi.org/10.1063/1.1688068>.
- [41] Hillenbrand, G. M. Sessler, and X. Zhang, "Verification of a model for the piezoelectric  $d_{33}$  coefficient of cellular electret films," *Journal of Applied Physics*, vol. 98, no. 6, p. 064105, 2005. <http://dx.doi.org/10.1063/1.2058185>.
- [42] X. Zhang, J. Hillenbrand and G.M. Sessler, "Improvement of piezoelectric activity of cellular polymers using a double-expansion process", *J. Phys. D: Appl. Phys.* 37 2146 <http://dx.doi.org/10.1088/0022-3727/37/15/015>.
- [43] G. M. Sessler, "Physical principles of electrets," *Topics in Applied Physics*, pp. 13–80, 1980. [http://dx.doi.org/10.1007/3540173358\\_10](http://dx.doi.org/10.1007/3540173358_10).
- [44] Z. SUO, X. ZHAO, and W. GREENE, "A nonlinear field theory of deformable dielectrics," *Journal of the Mechanics and Physics of Solids*, vol. 56, no. 2, pp. 467–486, Feb. 2008. <http://dx.doi.org/10.1016/j.jmps.2007.05.021>.
- [45] S. Qu and Y. Yu, "Electromechanical coupling properties and stability analysis of ferroelectrets," *Journal of Applied Physics*, vol. 110, no. 4, p. 043525, 2011. <http://dx.doi.org/10.1063/1.3626467>.
- [46] T. Blythe, D. Bloor, "Electrical Properties of Polymers", 2008. <http://www.cambridge.org/asia/catalogue/catalogue.asp?isbn=9780521558389>.
- [47] M. S. Naidu, V. Kamaraju. "High Voltage Engineering", second edition editor McGraw 1995. [ISBN 0-07-462286-2](http://www.amazon.com/dp/0070422862).
- [48] M. Paajanen, M. Wegener, and R. Gerhard-Multhaupt, "Understanding the role of the gas in the voids during corona charging of cellular electret films - a way to enhance their piezoelectricity," *J. Phys. D: Appl. Phys.*, vol. 34, no. 16, pp. 2482–2488, Aug. 2001. <http://dx.doi.org/10.1088/0022-3727/34/16/313>.
- [49] J. A. Giacometti, S. Fedosov, and M. M. Costa, "Corona charging of polymers: recent advances on constant current charging," *Brazilian Journal of Physics*, vol. 29, no. 2, pp. 269–279, 1999. <http://dx.doi.org/10.1590/s0103-97331999000200009>.
- [50] G. Ortega, P. Segovia, F. Magraner, A. Quijano, "Influence of corona charging in cellular polyethylene film". *Journal of Physics: Conf. Ser.* 301 012054. [doi:10.1088/1742-6596/301/1/012054](http://dx.doi.org/10.1088/1742-6596/301/1/012054).

- 
- [51] M. Wegener and S. Bauer, "Microstorms in Cellular Polymers: A Route to Soft Piezoelectric Transducer Materials with Engineered Macroscopic Dipoles," *ChemPhysChem*, vol. 6, no. 6, pp. 1014–1025, Jun. 2005. <http://dx.doi.org/10.1002/cphc.200400517>.
- [52] R. Gerhard-Multhaupt, "Voided polymer electrets - new materials, new challenges, new chances," Proceedings. 11th International Symposium on Electrets, 2002. <http://dx.doi.org/10.1109/ise.2002.1042939>.
- [53] X. Qiu, M. Wegener, W. Wirges, X. Zhang, J. Hillenbrand, Z. Xia, R. Gerhard-Multhaupt, and G. M. Sessler, "Penetration of sulfur hexafluoride into cellular polypropylene films and its effect on the electric charging and electromechanical response of ferroelectrets," *J. Phys. D: Appl. Phys.*, vol. 38, no. 4, pp. 649–654, Feb. 2005. <http://dx.doi.org/10.1088/0022-3727/38/4/020>.
- [54] J. A. Giacometti and O. N. Oliveira, "Corona charging of polymers," *IEEE Trans. Elect. Insul.* vol. 27, no. 5, pp. 924–943, 1992. <http://dx.doi.org/10.1109/14.256470>.
- [55] J. A. Giacometti and J. S. Campos, "Constant current corona triode with bias grid voltage control," 6th International Symposium on Electrets, (ISE 6) Proceedings. 1988. <http://dx.doi.org/10.1109/ise.1988.38589>.
- [56] J. Hillenbrand and G. M. Sessler, "Foamed and solid polymer electrets with high piezoelectric constants," Annual Report Conference on Electrical Insulation and Dielectric Phenomena, 2002. <http://dx.doi.org/10.1109/ceidp.2002.1048791>.
- [57] J. Hillenbrand and G. M. Sessler, "Quasistatic and dynamic piezoelectric coefficients of polymer foams and polymer film systems," *IEEE Transactions on Dielectrics and Electrical Insulation*, vol. 11, no. 1, pp. 72–79, Feb. 2004. <http://dx.doi.org/10.1109/tdei.2004.1266319>.
- [58] F. J. Chinchurreta and F. Montero de Espinosa, "Medida del coeficiente d33 de piezocomposites por interferometer"; a ser," *Boletín de la Sociedad Española de Cerámica y Vidrio*, vol. 41, no. 1, pp. 71–74, Feb. 2002. <http://dx.doi.org/10.3989/cyv.2002.v41.i1.700>.
- [59] G. S. Neugschwandtner, R. Schwödiauer, S. Bauer-Gogonea, and S. Bauer, "Large piezoelectric effects in charged, heterogeneous fluoropolymer electrets," *Applied Physics A Materials Science & Processing*, vol. 70, no. 1, pp. 1–4, Jan. 2000. <http://dx.doi.org/10.1007/pl00006965>.
- [60] J. van Turnhout, "Thermally Stimulated Discharge of Polymer Electrets," *Polym J*, vol. 2, no. 2, pp. 173–191, Mar. 1971. <http://dx.doi.org/10.1295/polymj.2.173>.
- [61] G. M. Sessler, Ed., "Electrets," *Topics in Applied Physics*, 1980. <http://dx.doi.org/10.1007/978-3-540-34846-7>.
- [62] M. Mudarra, R. Díaz-Calleja, J. Belana, J. C. Cañadas, J. A. Diego, J. Sellarès, and M. J. Sanchís, "Study of space charge relaxation in PMMA at high temperatures by dynamic electrical analysis," *Polymer*, vol. 42, no. 4, pp. 1647–1651, Feb. 2001. [http://dx.doi.org/10.1016/s0032-3861\(00\)00572-3](http://dx.doi.org/10.1016/s0032-3861(00)00572-3).

- 
- [63] Mudarra López Miguel. "Estudio de la carga de espacio en polímeros amorfos por espectroscopia dieléctrica", UPC depto. Física en ingeniería nuclear, 2000.
- [64] E. Saarimaki, M. Paajanen, A. Saviajarvi, H. Minkkinen. Novel heat durable electromechanical film processing: preparations for electromechanical and electrets applications. *Electrets*, 2005. ISE-12. 2005 12th International Symposium. <http://dx.doi.org/10.1109/ise.2005.1612360>.
- [65] Y. Li and C. Zeng, "Low-Temperature CO<sub>2</sub>-Assisted Assembly of Cyclic Olefin Copolymer Ferroelectrets of High Piezoelectricity and Thermal Stability," *Macromol. Chem. Phys.*, vol. 214, no. 23, pp. 2733–2738, Sep. 2013. <http://dx.doi.org/10.1002/macp.201300440>.
- [66] A. Mellinger, M. Wegener, W. Wirges, R. R. Mallepally, and R. Gerhard-Multhaupt, "Thermal and Temporal Stability of Ferroelectret Films Made from Cellular Polypropylene/Air Composites," *Ferroelectrics*, vol. 331, no. 1, pp. 189–199, Mar. 2006. <http://dx.doi.org/10.1080/00150190600737933>.
- [67] M. Paajanen, M. Karttunen, S. Kortet, O. Härkki, and I. Orko, "Thermally More Durable Electromechanical Films by POSS Nano modification," *Key Engineering Materials*, vol. 538, pp. 65–68, Jan. 2013. <http://dx.doi.org/10.4028/www.scientific.net/kem.538.65>.
- [68] <http://www.americanpiezo.com>.
- [69] <http://www.piezotest.com>.
- [70] G. Buchberger, R. Schwödianer, and S. Bauer, "Flexible large area ferroelectret sensors for location sensitive touchpads", *Appl. Phys. Lett.*, vol. 92, no. 12, p. 123511, 2008. <http://dx.doi.org/10.1063/1.2903711>.
- [71] G. Buchberger, R. Schwodianer, Nikita Arnold, and S. Bauer, "Cellular ferroelectrets for flexible touchpads, keyboards and tactile sensors," 2008 IEEE Sensors, Oct. 2008. <http://dx.doi.org/10.1109/icsens.2008.4716736>.
- [72] I. Graz, M. Kaltenbrunner, C. Keplinger, R. Schwödianer, S. Bauer, S. P. Lacour, and S. Wagner, "Flexible ferroelectret field-effect transistor for large-area sensor skins and microphones," *Appl. Phys. Lett.*, vol. 89, no. 7, p. 073501, 2006. <http://dx.doi.org/10.1063/1.2335838>.
- [73] W. Wersing, W. Heywang, H. Beige, and H. Thomann, "The Role of Ferroelectricity for Piezoelectric Materials," *Springer Series in Materials Science*, pp. 37–87, 2008. [http://dx.doi.org/10.1007/978-3-540-68683-5\\_3](http://dx.doi.org/10.1007/978-3-540-68683-5_3).
- [74] A. Jimenez, A. Hernandez, J. Urena, J. J. Garcia, J. M. Villadangos, M. Mazo, C. De Marziani, M. C. Perez, and F. J. Alvarez, "Piezopolymeric Transducer for Ultrasonic Sensorial Systems," 2007 IEEE International Symposium on Industrial Electronics, Jun. 2007. <http://dx.doi.org/10.1109/isie.2007.4374816>.
- [75] M. Sborikas, J. L. Ealo, and M. Wegener, "Piezoelectric cellular PP films with enhanced performance for low frequency ultrasound," *Sensors and Actuators A: Physical*, vol. 225, pp. 41–46, Apr. 2015. <http://dx.doi.org/10.1016/j.sna.2015.01.039>.

- 
- [76] <http://www.sekisui.alveo.com/>.
- [77] E. Tuncer, "Numerical calculations of effective elastic properties of two cellular structures," *J. Phys. D: Appl. Phys.*, vol. 38, no. 3, pp. 497–503, Jan. 2005. <http://dx.doi.org/10.1088/0022-3727/38/3/023>.
- [78] P. M. Ireland, "Contact charge accumulation and separation discharge," *Journal of Electrostatics*, vol. 67, no. 2–3, pp. 462–467, May 2009. <http://dx.doi.org/10.1016/j.elstat.2009.01.014>.
- [79] J. Lekkala and M. Paajanen, "EMFi-New electret material for sensors and actuators," 10th International Symposium on Electrets (ISE 10). Proceedings (Cat. No.99 CH36256), 1999. <http://dx.doi.org/10.1109/ise.1999.832151>.
- [80] M. Wegener, M. Paajanen, W. Wirges, and R. Gerhard-Multhaupt, "Corona-induced partial discharges, internal charge separation and electromechanical transducer properties in cellular polymer films," Proceedings. 11th International Symposium on Electrets, 2002. <http://dx.doi.org/10.1109/ise.2002.1042942>.
- [81] Pengfeng Zhang, Zhongfu Xia, Xunlin Qiu, FeiPeng Wang, and Xian Yong Wu, "Influence of Charging Parameters on Piezoelectricity for Cellular Polypropylene Film Electrets," 2005 12th International Symposium on Electrets, 2005. <http://dx.doi.org/10.1109/ise.2005.1612313>.
- [82] R. Gerhard-Multhaupt, "Less can be more. Holes in polymers lead to a new paradigm of piezoelectric materials for electret transducers," *IEEE Transactions on Dielectrics and Electrical Insulation*, vol. 9, no. 5, pp. 850–859, Oct. 2002. <http://dx.doi.org/10.1109/tdei.2002.1038668>.
- [83] D. M. Taylor and O. Fernandez, "Thermal instability of electromechanical films of cellular polypropylene," *IEEE Transactions on Dielectrics and Electrical Insulation*, vol. 12, no. 4, pp. 768–778, Aug. 2005. <http://dx.doi.org/10.1109/tdei.2005.1511102>.
- [84] J. Peltonen, M. Paajanen, and J. Lekkala, "Determination of the actuator sensitivity of electromechanical polypropylene films by atomic force microscopy," *Journal of Applied Physics*, vol. 88, no. 8, p. 4789, 2000. <http://dx.doi.org/10.1063/1.1290448>.
- [85] M. Wegener, S. Bergweiler, W. Wirges, A. Pucher, E. Tuncer, and R. Gerhard-Multhaupt, "Piezoelectric two-layer stacks of cellular polypropylene ferroelectrets: transducer response at audio and ultrasound frequencies," *IEEE Trans. Ultrason., Ferroelect., Freq. Contr.*, vol. 52, no. 9, pp. 1601–1607, Sep. 2005. <http://dx.doi.org/10.1109/tuffc.2005.1516033>.

---

---

## Publicaciones

- [c1] G. Ortega, P. Llovera-Segovia, F. Magraner, A. Quijano, "Influence of corona charging in cellular polyethylene film". Journal of Physics: Conf. Ser. 301 012054 [doi:10.1088/1742-6596/301/1/012054](https://doi.org/10.1088/1742-6596/301/1/012054).