

45
20/7/66



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTONOMA DE MEXICO

Facultad de Química



SECRETARÍA DE EDUCACIÓN PÚBLICA
UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MÉXICO

Estudios de Conductividad en Copolímeros Zwitteriónicos

T E S I S
QUE PARA OBTENER EL TÍTULO DE:
Ingeniero Químico
P R E S E N T A
Luis Eduardo García Castillo



**TESIS CON
FALLA DE ORIGEN**

MEXICO, D. F.

1966

**TESIS CON
FALLA DE ORIGEN**



Universidad Nacional
Autónoma de México

Dirección General de Bibliotecas de la UNAM

Biblioteca Central



UNAM – Dirección General de Bibliotecas
Tesis Digitales
Restricciones de uso

DERECHOS RESERVADOS ©
PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL

Todo el material contenido en esta tesis esta protegido por la Ley Federal del Derecho de Autor (LFDA) de los Estados Unidos Mexicanos (México).

El uso de imágenes, fragmentos de videos, y demás material que sea objeto de protección de los derechos de autor, será exclusivamente para fines educativos e informativos y deberá citar la fuente donde la obtuvo mencionando el autor o autores. Cualquier uso distinto como el lucro, reproducción, edición o modificación, será perseguido y sancionado por el respectivo titular de los Derechos de Autor.

En la elaboración de ésta tesis de licenciatura, se hace un atento agradecimiento por el apoyo económico brindado (beca) y a través de sus instalaciones a la Universidad Autónoma Metropolitana campus Iztapalapa, así como haberme hecho formar parte en la participación del proyecto o convenio: "Propiedades Dieléctricas en Polímeros Altamente Polarizables", con el patrocinio de CONACYT, con el No. 211530309.

Dedicada a mis padres
y a los que me rodearon.

Junta Asesora:

Presidente: Prof. Franklin Peralta Rodríguez.

Prof. Román Ferech Cast.


Secretaria: Prof. Judith María de Lourdes Cardoso Martínez.

1er. Subiente: Prof. Marco Antonio Cresti Malacrao.

2do. Subiente: Prof. Ventura Rodríguez Luco.

Lugar donde se desarrolló el tema: Universidad Autónoma
Metropolitana-Capalaco e Instituto de Investigación e
Materiales.


Asesor del Tema:


Judith María de Lourdes Cardoso Martínez.

Supervisión Técnica:


Octavio Manero Brito.

Sustentante:


Luis Eduardo García Castillo.

**Estudio de Relajación y Propiedades Dieléctricas
en Copolímeros tipo Zwitteriónico**

	página
Capítulo 1. Introducción.	1
Capítulo 2. Generalidades.	3
2.1 Descripción.	3
2.2 Clasificación.	4
2.3 Usos y Aplicaciones.	5
2.4 Algunos Trabajos.	6
Capítulo 3. Desarrollo Experimental.	11
3.1 Síntesis.	11
3.2 Caracterización del Polímero Precursor.	13
3.3 Caracterización de los Polímeros Zwitteriónicos.	14
3.4 Tratamiento Térmico.	15
3.5 Espectroscopia Infrarroja.	15
3.6 Análisis Termogravimétrico.	16
3.7 Calorimetría.	17
3.8 Compactación de Muestras.	18
3.9 Medición de Propiedades Dieléctricas.	19
3.9.1 Antecedentes sobre Métodos de Medición sobre Propiedades Dieléctricas.	19
3.9.2 Descripción del Equipo y Material.	22
3.9.3 Actividades.	23

Capítulo 4.	Análisis de Resultados	24
4.1	Dispersión de luz.	24
4.2	Análisis Elemental.	25
4.3	Espectroscopia Infrarroja.	28
4.4	Termogravimetría.	30
4.5	Calorimetría.	34
4.6	Factor Geométrico.	35
4.7	Análisis Dieléctrico.	36
4.7.1	Resultados de la Determinación de la Conductividad Dipolar Específica.	37
4.7.2	Resultados de la Determinación de los Tiempos de Relajamiento.	45
Capítulo 5.	Conclusiones	57
	Bibliografía	59
Apéndice A.	Teoría de Circuitos RC	63
Apéndice B.	Modelos y Teorías de Polarización	75
Apéndice C.	Modelo de Debye	84
Apéndice D.	Diagramas de Flujo y Subrutinas	96
Apéndice E.	Validación de Subrutinas	101
Apéndice F.	Salida de Resultados	105
Apéndice G.	Curvas Maestras	108

Capítulo 1

Introducción

Los polímeros zwitteriónicos se han estudiado desde los finales de la década de los 70's hasta nuestros días, debido a sus aplicaciones potenciales, especialmente como tensoactivos, floculantes, soportes electrolítico (en baterías de alta densidad), elementos pasivos electrónicos (capacitores) y posiblemente como membranas de intercambio iónico.

En esta tesis se propone estudiar el comportamiento de la conductividad y propiedades dieléctricas en copolímeros zwitteriónicos en función de la frecuencia, temperatura y presión de compactación.

Ya se han realizado estudios relacionados con este tema en homopolímeros. Ahora, se propone analizar las mismas variables en copolímeros, con un distinto grado o contenido de grupos iónicos.

Los objetivos de esta tesis consisten en estudiar el comportamiento térmico de dos copolímeros zwitteriónicos (carboxibetaínicos y sulfobetaínicos), el análisis de los mecanismos de conducción y aplicar algunos modelos de conducción iónica para explicar y fundamentar los datos experimentales.

Como primer punto se buscaron las condiciones

experimentales óptimas para determinar propiedades dieléctricas y térmicas. Estas condiciones fueron la eliminación de la humedad, intervalo de temperaturas para la medición de las propiedades dieléctricas y optimización de la conductividad modificando la presión de compactación.

Además, se realizaron estudios sobre el comportamiento térmico de la muestra, para poder relacionarlos con las propiedades dieléctricas, con especial atención a la conductividad dipolar que presentaron éstos copolímeros zwitteriónicos.

Se analizó la dependencia de la conductividad con la presión de compactación, se relacionaron algunas de las propiedades dieléctricas, conductoras y térmicas con la estructura de los sistemas carboxibetáinicos y sulfobetáinicos.

Capítulo 2

Generalidades

Introducción

En éste capítulo se pretende citar algunos trabajos, realizados a éstos materiales, describiendo la forma de obtención, aplicaciones, usos, clasificación y algunos estudios realizados en solución y en estado sólido.

Polímeros Zwitteriónicos

2.1 Descripción

Los polímeros zwitteriónicos [26] son macromoléculas que contienen en sus unidades repetitivas una carga positiva y una negativa unidas por enlaces covalentes. Estas no se encuentran neutralizadas y exhiben momentos dipolares muy elevados, logrando así una gran miscibilidad del polímero en disolventes polares.

Inicialmente, los polímeros zwitteriónicos fueron estudiados por Salamone [75] y Galln [46], al estudiar las estructuras zwitterónicas, a través de las vinyl-imidazolinas y vinyl-piridinas. Sin embargo, ellos observaron que éstos polímeros tienen la capacidad de incrementar su viscosidad intrínseca en función de la fuerza iónica del disolvente, aún encontrándose en disoluciones muy concentradas. Esta observación contrastaba con el comportamiento de los

poli-electrolitos, con lo cual permitiría todo un potencial de los polimeros zwitteri6nicos como agente tensoactivo en la extracci6n terciaria del petr6leo. Tambi6n, se encontr6 la capacidad que tienen estos materiales de disolver sales en altas concentraciones [73], en proporciones hasta de 1:1M (sal a unidades monom6ricas), constituyendo soluciones s6lidas homog6neas entre la sal y la matriz polim6rica.

2.2 Clasificaci6n

Los polimeros zwitteri6nicos se clasifican por el tipo de grupo funcional que se encuentra unido a la unidad repetitiva.

Los polimeros sulfobetainicos y carboxibetainicos estudiados en este trabajo, son derivados de los metacrilatos; la carga positiva se encuentra localizada en un nitr6geno cuaternario y la parte negativa de la mol6cula es un butilsulfonato y un propilcarboxilato (figs. 1y 2):

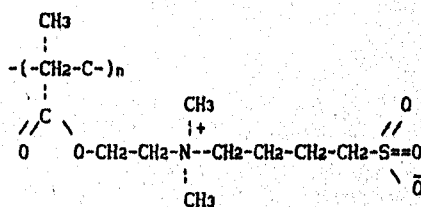


Fig. 1

Representaci6n esquem6tica de una poli-sulfobetaina

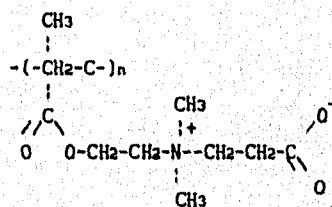


Fig. 2

Representaci6n esquem6tica de una poli-carboxibetaina

2.3 Usos y Aplicaciones

Estos polímeros tienen en sus grupos laterales un dipolo ortogonal a la cadena principal, transformándolos en materiales altamente polarizables. Estos grupos les confieren la propiedad iónica y en consecuencia se manifiestan propiedades de conducción iónica o dipolar. Ello se observa a través de sus propiedades dieléctricas, que muestran altos valores de permitividad y fuertes momentos dipolares, razón por la cuál se ha generado el interés práctico [75] como soporte sólido electrolítico, en baterías de alta densidad; y en piezoelectricidad, en circuitos integrados. Estos materiales han estado sustituyendo y desplazando a las sales complejas tipo poliéter-metal-alcali [41]. Por ello, se han realizado estudios muy detallados sobre la morfología, propiedades térmicas, propiedades dieléctricas y de conductividad eléctrica, características de la macromolécula, en la forma de homopolímero zwitteriónico.

2.4 Algunos Trabajos Previos

La conductividad es considerada como la difusión de la carga debida una perturbación de una propiedad del material, impartándose un movimiento o transporte de la carga o partículas cargadas, a través de un campo eléctrico en un medio continuo. Dado que un campo eléctrico puede perturbar la posición de un ión (o de un conjunto de ellos) de un estado de potencial a uno final, se obtiene una difusión de un flujo neto de una densidad de carga, en dirección contraria al gradiente de potencial aplicado en el campo; éstos movimientos propician brinco aleatorios de las cargas sobre barreras de potencial para pasar de un sitio a otro, según sean los niveles energéticos permisibles [12].

En la conductividad en sólidos, es notorio que a bajas temperaturas éstos saltos son improbables, y la concentración

pequeña; la conductividad también disminuye cuando hay bajas concentraciones de iones o impurezas, tales como residuos de catalizador. La dependencia de la conductividad con respecto a la temperatura está descrita por la relación de Arrhenius:

$$\sigma = \sigma_0 \exp\{-\Delta E_a/kbT\}$$

En donde: ΔE_a es la energía de activación o anchura de banda prohibida.

kb es la constante de Boltzmann

T es la temperatura absoluta

σ_0 es la conductividad específica (valor extrapolado)

Cuando los campos eléctricos aplicados son débiles (a bajas frecuencias), es muy improbable que la conducción sea debida a los electrones. Sin embargo, el mecanismo predominante es la conducción por iones o impurezas (i.e., residuos de catalizador) que se encuentran en el material, por lo tanto, la corriente es transportada por la sal adicionada al material y a través de los sitios positivos y negativos, que sirven como sitios de coordinación.

La importancia reside en que el transporte de la carga a través de los iones depende del tiempo, porque para la transición de un ión de una posición de equilibrio a otra se realiza solamente cuando se superan las barreras de potencial que existen entre partículas vecinas.

Cuando un dipolo tiene un eje común (o punto de unión) y se encuentra semirodeado con sus vecinos más próximos (dipolos o cargas), se puede suponer que al igual que los sólidos, el sistema portador se encuentra en movimiento y cuando una carga se mueve por la influencia del campo eléctrico [5,6], esta pasará de un grupo zwitteriónico a otro, buscando dipolos que tengan la orientación adecuada para realizar la conducción iónica. Este proceso se favorece porque los dipolos también se encuentran en un movimiento de rotación, debido al efecto del campo eléctrico aplicado. Esto hace que el sistema tenga que pasar por barreras de potencial

rotación, debido al efecto del campo eléctrico aplicado. Esto hace que el sistema tenga que pasar por barreras de potencial [59] y el mínimo entre ellas corresponde a sitios de orientación muy específicos [9] de los grupos zwitteriónicos.

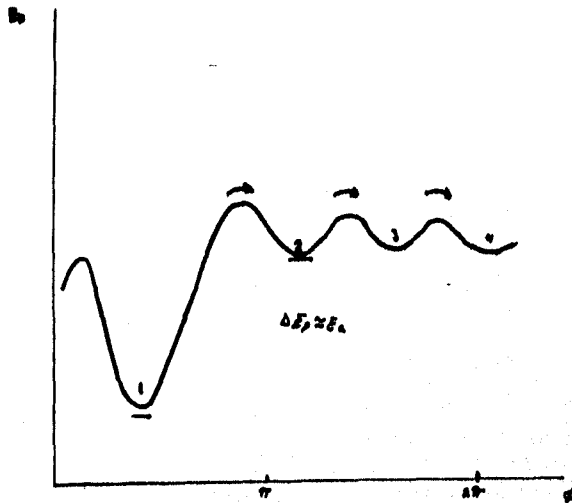


Fig. 3

Representación esquemática del movimiento de un ión en presencia de un campo y las barreras de potencial a vencer

Para que el dipolo ocupe una posición específica o una dirección determinada, durante el desplazamiento del ión, éste realizará un salto al más cercano entre sus vecinos y se llevará a cabo por medio de la rotación de los grupos o cadenas laterales a la cadena principal. Por lo tanto, para mantener el proceso de reorientación de los dipolos dentro de un campo eléctrico, siempre se ocupará el sitio de menor energía, sin que altere el estado energético del sistema y de sus alrededores [5-8].

Para poder modelar la naturaleza de éste proceso, se mide el decaimiento de una propiedad (carga, polarizabilidad,

conductividad, etc.) después de la aplicación de una perturbación externa de su equilibrio (a través de medios mecánicos, eléctricos o electromagnéticos); de tal forma que los tiempos de relajación se asocian a etapas y a giros libres de los dipolos con respecto a un eje principal.

Se ha encontrado, que la respuesta al equilibrio entre los dipolos y elementos con carga (sales o iones) permiten la entrada y salida de la carga por medio de una rapidez media de la rotación en radianes/segundo, ϕ , para una molécula que contiene un grado libertad, que es modelado como $(k_B T / 2\pi I)^{0.5}$, y el tiempo requerido para una revolución, $2\pi/\phi$, es aproximadamente igual o al menos de la misma magnitud al tiempo de relajación:

$$\tau \approx 2\pi(2\pi I/kT)^{0.5} \quad (2.1)$$

De donde: I es el momento de inercia.

τ es el tiempo de relajación

Este modelo ha permitido explicar la asimetría de la curva de dispersión dieléctrica para algunos sistemas cuando tienen elevados valores de factor de pérdidas y de permitividad. También, el ensanchamiento de la curva de dispersión con la variación de la temperatura, que se le asociada a la interacción de los dipolos, aunque éste último no se ha logrado modelar adecuadamente.

Se ha observado que en sistemas zwitterónicos se ha podido describir el comportamiento dieléctrico a temperaturas superiores a la temperatura de transición vítrea, T_g . Debido a que se ha asociado la movilidad de los segmentos entre las cadenas y las fuerzas intermoleculares que generan vacancias o caminos continuos para los iones. Al incrementar la energía térmica, $k_B T$, que proporciona un mecanismo de redistribución continua y al azar, favoreciendo el movimiento de los iones o dipolos predominando el mecanismo de la difusión de moléculas pequeñas. Por debajo de la T_g , el modelo de conducción en

sólidos no describe bien el fenómeno. Se ha observado que este tipo de polímeros muestran dos regiones de dispersión (α , β); éstas regiones describen los movimientos segmentales en la cadena y los movimientos de los dipolos. Elías se caracterizan por tener un tiempo medio de relajación dieléctrica [20, 24, 27]. Estos fenómenos se han logrado explicar con la teoría del volumen libre (W.L.F.), en términos de variables reducidas [21]. También, se ha encontrado que por encima de la T_g [48..52] hay un comportamiento tipo Arrhenius con la temperatura [75..78].

Cuando la temperatura se eleva, se va generando un sistema líquido, tiempos medios de relajación (α y β), de ambos procesos (lento y rápido) se van acercando y a menudo se traslapan. Ello indica la existencia de grupos polares laterales fijos y rígidos hacia la cadena principal, éste proceso lo presenta el poli(metilacrilato) y sus homólogos.

En éstos sistemas se ha observado que el transporte iónico ocurre dentro de la región amorfa del polímero [62]. Se ha propuesto, que es debida a las interacciones polares entre los grupos laterales vecinos, generando así muchos portadores de carga eléctrica o un continuo de transporte de carga dipolar por la cuál los iones pueden desplazarse. Este continuo favorece los movimientos de la cadena, especialmente a temperaturas superiores a la temperatura de transición vítrea, T_g [28, 79].

En recientes trabajos se ha observado una fuerte dependencia en el efecto de la presión sobre la conductividad y el tiempo de relajación [43]. Al mismo tiempo se han desarrollado trabajos en la dirección de mecanismos moleculares, que son los responsables de la relajación dieléctrica, especialmente en temperaturas que se encuentran por debajo de la T_g [47,52], [56-58], [64-69].

Se han realizado mediciones de la conductividad en función de la presión. G. Williams et al. ha realizado sus mediciones durante el compactamiento del sistema, es decir,

bajo una "presión hidrostática" [20, 70, 76].

También, se han realizado mediciones en una presión atmosférica a un sistema que previamente fue compactado como una pastilla [24, 80]. De tal forma, que ésta "presión de compactación" induce cambios estructurales o morfológicos del polímero, a ello se le puede asociar un empaquetamiento que reduce el volumen libre e incrementa interacciones entre las cadenas más próximas. Entre ellas, se modifica su libertad de movimiento, de orientación y su estado original de equilibrio.

En estos trabajos, se ha encontrado en los homopolímeros zwitteriónicos, que al incrementarse la presión de compactación se induce un incremento en la conductividad hasta llegar a una presión determinada o crítica en la cuál se optimiza la conducción, es decir, se tiene un máximo del transporte iónico o dipolar de las cargas [53]. Las mediciones dieléctricas demuestran fuertes interacciones entre los dipolos y se incrementan cuando hay ausencia de sales o se encuentra totalmente neutralizados los grupos zwitteriónicos (1:1M) mostrando un comportamiento tipo no-Debye [79].

Capítulo 3

Desarrollo Experimental

Introducción

En este capítulo se indica la forma de síntesis, por el equipo de trabajo de la Dra. Cardoso, y los métodos de caracterización que fueron utilizados, así como algunos datos técnicos, en la sección 3.9 se describe con mayor detalle el experimento y el equipo que se utilizó para determinar las propiedades dieléctricas.

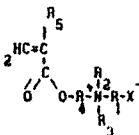
3.1 Síntesis

Para obtener éstos polímeros zwitteriónicos existen dos rutas de síntesis. Una de ellas es preparar el monómero zwitteriónico de la N,N dimetil amino etilmetacrilato (con la sal interna ya formada); pudiendo ser la sulfobetaina o la carboxibetaina. Posteriormente se realiza la reacción de polimerización via radicales libres. En éste proceder se obtienen como producto los homopolímeros correspondientes [26, 46].

Esta técnica permite la gran posibilidad de controlar la microestructura si se quiere obtener un copolímero de grupo zwitteriónico y sin funcionalizarse con la parte negativa de diferente grupo funcional.

Existe otra vía de síntesis, para generar copolímeros; ésta se lleva a cabo por una reacción de cuaternización [18, 26]. Esta se realiza a través de un polímero precursor en

Monómero Zwitteriónico



donde X^- : SO_3^- , CO_2^- .

R_n : es un grupo alquilo.

Polymerización via Radicales

Libres

Homopolimero Zwitteriónico

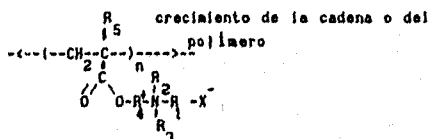


Fig. 1

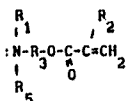
Por éste procedimiento existe el 100%
de contenido de grupos iónicos en el polimero

donde la unidad repetitiva contenga nitrógeno (un grupo amino terciario) o fósforo (como una alquil-fosfina terciaria). Estos pueden ser cuaternizados mediante una sustitución nucleofílica (S_N2). Los sustituyentes que son deficientes en electrones pueden ser lactamas, lactonas, oxiranos, isocianatos o sultonas, es decir, se debe realizar una reacción de Acido-Base de Lewis [3, 18, 22]. Sin embargo, el contenido de grupos iónicos es muy variables, es decir, la cuaternización no se realiza en su la totalidad, porque existen impedimentos estéricos, interferencias con el disolvente, disminución en la reactividad del N terciario, etc.

Por lo tanto, no es posible controlar la microestructura del copolimero y esto nos conduce un producto

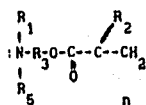
aleatorio (fig.2).

Monómero



Polimerización via Radicales libres

Polimero Precursor



Reacción de Cuaternización (S_N2)

(i.e. lactona $\begin{smallmatrix} O & O \\ || & || \\ R- & R- \end{smallmatrix}$)

Zwitteriónico

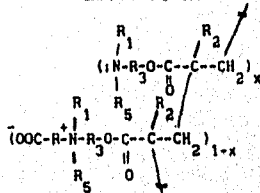


Fig.2

Por ésta forma no se asegura el 100% de grupos iónicos ni una microestructura definida. Nota : $0 < x < 1$

3.2 Caracterización del Polimero Precursor

El polimero precursor (fig.3) se caracterizó por la técnica de Dispersión de Luz.

La técnica de dispersión de luz, se realizó en el modo batch, en donde se elaboraron las disoluciones en metanol. El equipo que se empleó, fue un dispersor de luz laser, tipo

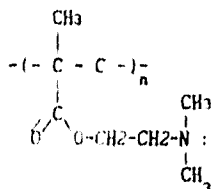


Fig. 3

Estructura del Polímero Precursor

3.3 Caracterización de los Copolímeros Zwitteriónicos

El polímero precursor se funcionalizó separadamente con butano-sulfona, que dió lugar al copolímero de la poli(sulfobetaina):

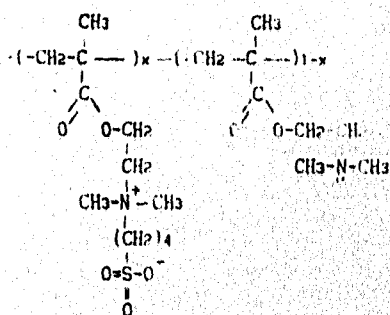


Fig. 4

Posible Estructura del Copolímero-Sulfobetainico

De igual forma, se sintetizó el copolímero de la poli(carboxibetaina), solo que el polímero precursor se funcionalizó con propano-lactona (fig.5).

Para determinar el porcentaje de grupos iónicos formados se les practicó un análisis elemental. Este método consiste en la determinación porcentual de los elementos presentes en la muestra, tales como %C, %H, %O, %N y %S.

en un equipo tipo Perkin-Elmer/1600, series FTR con un haz laser de He-Ne de 633 nm, de 0.3 mW (con transformada de Fourier) para ambas muestras.

Se fijó un intervalo de número de onda en los 200 cm^{-1} a 4000 cm^{-1} , para identificar las bandas de los grupos funcionales de nuestros materiales y verificación de la cuaternización del nitrógeno.

Su finalidad es identificar y corroborar las bandas de los grupos funcionales existentes en las muestras. Además de ser un método de caracterización absoluto, se pretende encontrar las diferencias existentes entre las muestras, porque una contiene un grupo sulfonato y la otra un grupo carboxilato.

A las muestras, se les hizo un tratamiento térmico y de secado, para evitar la interferencia y enmascaramiento, de las bandas, por la humedad en el espectro.

Para realizar espectro se elaboró una pastilla de la muestra en un soporte de KBr, en una relación 1:10 en masa, en donde antes de compactarse la mezcla se introdujo en un horno a 60°C , a presión atmosférica durante 30 minutos como tiempo mínimo. Esto fue necesario para eliminar la interferencia con la humedad. La pastilla se compactó a una presión de 6 ton/cm^2 durante 30 minutos. Una vez ya compactada se corrió el espectro infrarrojo de cada muestra.

3.6 Análisis Termogravimétrico (T.G.A)

Este método de caracterización se utiliza para determinar humedad, presencia de disolventes, temperaturas de descomposición, a través de la pérdida de masa, cuando la muestra se calienta a una velocidad controlada.

Para realizar éstos estudios de termogravimetría, se tomaron taras de muestra que no excedían de los $5\text{ mg} \pm 20\%$, en un equipo tipo TGA 951 TA Instruments Inc. DuPont, con contenedores de platino-platinado, acoplado a una interfase

TA-109 Luckens, P.N.996007.901 y S.N. MIN-4251, con un controlador de temperatura TA 2100.

Se realizaron dos tipos de mediciones. La primera se generó con las siguientes características:

El inicio del calentamiento se realiza desde la temperatura ambiente hasta una temperatura de 500°C; con un flujo de nitrógeno constante de 50 ml/min; y de mantener una velocidad de calentamiento constante de 10°C/min.

La segunda se hizo para encontrar la estabilidad térmica y másica de los materiales con un calentamiento gradual de 5°C/min hasta llegar a una temperatura límite, y seguido por un proceso isotérmico, para apreciar los cambios debidos a la pérdida de masa en las muestras por un intervalo de tiempo de 80 a 100 minutos, tiempo que dura el experimento dieléctrico.

3.8 Calorimetría (D.S.C.)

Este método se utiliza para determinar fases sólidas amorfas o cristalinas, zonas meta-estables, a través de termogramas que muestran picos o valles de absorción de energía, así como las temperaturas de transición como T_g o T_m de los materiales.

Las pruebas se realizaron en un equipo DSC 9105 (Differential Scanning Calorimeter), TA Instruments Inc, con la misma interfase (del TGA 951) y controlador acoplados.

Los estudios se hicieron en taras que no excedían de los 5 mg +/- 10% en cápsulas de platino, previamente lavadas en acetona, para evitar la interferencia de grasas y polvos ajenos en nuestras mediciones. Las rampas de calentamientos fueron de 10°C/min y de 5°C/min hasta una temperatura límite de 250°C para el copolímero sulfobetáinico y de 180°C para el copolímero carboxílico.

Sin embargo, como las muestras son muy higroscópicas, la humedad interfiere en los termogramas, a través de procesos

de absorción o liberación de energía (vaporizaciones) sin tener reproducibilidad.

Por lo tanto, se hizo una secuencia de rampas de calentamiento y enfriamiento de $10^{\circ}\text{C}/\text{min}$ hasta una temperatura determinada; luego se mantenía isotérmico por un tiempo de 10 min a esa temperatura. Para el copolímero de la poli(carboxibetaina) fue de 60°C y para la poli(sulfobetaina) fue de 180°C .

Posteriormente a la secuencia de actividades descrita, se procedió a efectuar otra rampa de calentamiento de 20°C hasta 180°C y 260°C , para la copoli(carboxibetaina), y para la copoli(sulfobetaina) respectivamente. De la misma forma se realizó una segunda corrida a cada muestra y fueron reportados los cambios térmicos de las muestras considerando esta última corrida.

3.8 Compactación de las Muestras

Para realizar los estudios de las propiedades dieléctricas de las muestras, era necesario trabajarlas en forma de disco o pastilla de 25.4mm de diámetro y de preferencia anhidras.

Por lo tanto, se requirió de una prensa hidráulica, tipo CARVER(modelo C, S/N 37000-064, 12-93), una pastilladora con una salida para hacer vacío durante la compactación, un horno de vacío y un desecador.

Sólo las partes metálicas de la pastilladora fueron tratadas con baños de acetona, con el fin de evitar la contaminación de las muestras por el polvo, óxidos o grasa circundantes en el medio ambiente o por la manipulación humana.

Durante la compactación de las muestras, éstas fueron sometidas a vacío para evitar una mayor humidificación de ellas; hasta que una vez ya obtenida la pastilla, ésta se colocaba en el desecador con vacío a una temperatura de 30°C

por un tiempo de 12 h, para que así se eliminase la interferencia de la humedad en la muestra. Finalmente se procedió a realizar las mediciones de conductividad y propiedades dieléctricas.

3.9 Medición de las Propiedades Dieléctricas

3.9.1 Antecedentes sobre Métodos de Medición de las Propiedades Dieléctricas.

Existen dos tipos de circuitos que se usan para medir propiedades eléctricas en materiales. Por lo general, ellos miden el ángulo de desfase o la δ en altas o bajas frecuencias.

El circuito que se usa para bajas frecuencias es un circuito lumped o de bulto, éste nos ayuda a determinar el circuito equivalente del sistema o muestra, a través del tipo de respuesta generada al aplicar un potencial A.C.. De ella se obtienen dos señales de corriente, una capacitiva y una resistiva.

En la señal capacitiva se produce el desfase y es descrita por la siguiente ecuación:

$$I_c = i\omega C_p V \quad (3.9.1.1)$$

En la parte resistiva no hay desfase:

$$I_R = \frac{V}{R_p} \quad (3.9.1.2)$$

La δ se determina por el cociente de I_R e I_c , y en la digitalización de medidas se hace por el cociente de c'' y de c' .

Cuando los elementos R y C se encuentran en paralelo, se tiene un circuito de conductividad, por lo general se miden conductividades o el factor de pérdidas a través de la identidad:

$$c'' = \frac{G_p}{C_o \omega} = \frac{1}{R_p C_o \omega} \quad (3.9.1.3)$$

donde la variable G_p se define como:

$$G_p = \frac{\sigma A}{l} \quad (3.9.1.4)$$

en donde σ : es la conductividad específica, cuya unidad es el Siemen.

A : es el área transversal del conductor en cm^2

l : es la longitud del conductor en cm.

Al relacionar σ con ϵ'' se observa que conforme aumenta la conductividad específica aumentará el factor de pérdidas:

$$\sigma = \epsilon'' \omega = G \frac{l}{A} \quad (3.9.1.5)$$

En altas frecuencias se utilizan circuitos distribuidos, porque la longitud de onda se hace comparable con las dimensiones de espesor de la muestra y la muestra se convierte en el medio de propagación de las ondas electromagnéticas.

Dentro del primer método de medición, los instrumentos cuentan con sistemas de equilibrio o de señal. El sistema de equilibrio sirve para comparar elementos desconocidos a partir de conocidos, los más comunes son el puente Wheatstone, Schering y Wegner.

El puente Wheatstone tiene la conexión característica de tres elementos conocidos (o impedancias) y uno desconocido, su ecuación característica es:

$$\frac{Z_1}{Z_2} = \frac{Z_3}{Z_4} \quad (3.9.1.6)$$

z : Impedancias (Ω),
 i : corriente eléctrica (A)

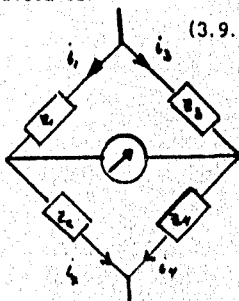


Fig.6

Diagrama de Conexión

El puente Schering se utiliza ampliamente en la realización de las mediciones de propiedades dieléctricas, principalmente porque se utiliza en el intervalo de la audiofrecuencia, es decir, entre 10 y 10^5 Hz. En la fig.7 se muestra su diagrama de conexión.

El puente Wegner tiene la particularidad de balancear potenciales, debido a que contiene un divisor de voltaje conectado a tierra. Su propósito es evitar las interferencias o ruido que manifieste la fuente de poder u de otros elementos electrónicos. Registra cambios en el δ de 300 nanoradianes.

R_n : Resistencias (Ω)
 C_n : Capacitores (F)

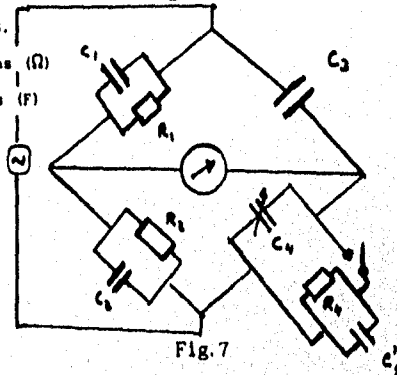


Fig. 7
 Puente Schering

En la instrumentación de señal se encuentra el puente de transformador; éste se construye como un puente Wheatstone, sólo que en sus ramales se conectan inductores [15, 32, 42]. Sin embargo, el instrumento es muy sensible a efectos de histéresis, por lo que es recomendable calibrar el equipo antes de iniciar las mediciones.

Existen otros métodos para medir la propiedades dieléctricas que son más avanzados en el campo de la digitalización de señales y utilizan la Transformada de Fourier [15, 17].

3.9.2 Descripción del Equipo y Material

Las muestras que van a ser analizadas deberán colocarse

entre dos discos paralelos de oro (electrodos) soportados en un material cerámico cuya base es alúmina. El electrodo superior tiene dos superficies (una circular y otra anular), porque si es una sola superficie de contacto las mediciones se distorsionan debido a efectos de borde generados entre las placas paralelas y especialmente por existir una deflexión de las líneas del campo eléctrico, también para eliminar efectos de conducción superficial, y una polarización permanente de los electrodos.

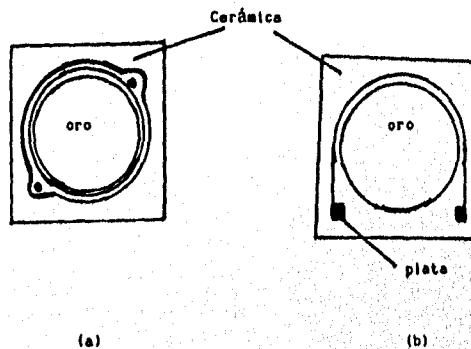


Fig. 9

Superficie de los Electrodos. Electrodo superior(a) y Electrodo Inferior(b)

Los equipos que nos permiten realizar las mediciones de las propiedades dieléctricas constan de:

- 1) Un módulo generador de frecuencias u oscilador.
- 2) El sistema o puente de medición muestra-electrodos.
- 3) Una interfase que transforma las señales analógicas a digitales.
- 4) Un módulo procesador de señales de datos, salida o almacenamiento.

En los equipos más modernos tienen :

- 1) Un Controlador-Analizador de condiciones y menú de actividades.
- 2) Un módulo microprocesador de captación y comparación

de señales como: temperatura, tiempo, frecuencia y permitividades (real e imaginaria).

- 3) Un circuito de osciladores.
- 4) Un módulo en donde se coloca la muestra-electrodos.
- 5) El sistema de medición(o puente).
- 6) Interfase y Convertidor de señales A/D.
- 7) Procesador y descriptador de señales.
- 8) Un módulo procesador de señales o datos, salida, transferencia y almacenamiento (P.C.).

Para estudiar las propiedades dieléctricas, y de conductividad se realizaron en el equipo DEA 2970, con puente tipo transformador de Wegner, T.A. Instruments DuPont, acoplado a una interfase o controlador de Análisis Térmico tipo TA-2100 de TA Instruments Inc. DuPont.

3.9.3 Actividades

Primero se realizaron rampas de calentamiento de 2, 3, 5 y 10°C desde una temperatura de 85°C hasta los 180°C, para la co-poli-caboxibetaina; y para la co-poli-sulfobetaina fué desde los 170°C hasta los 240°C.

En ambas se generó una atmósfera inerte a través de un flujo de nitrógeno de 500 cc/min.

Para la realización de las curvas de dispersión, el sistema se mantenía isotérmico por 5 minutos se hacía un barrido de 21 frecuencias, en un intervalo de 0.1 Hz y 0.3 MHz; éste proceso le tomaba un tiempo de 3 minutos. Posteriormente, al sistema se le hacía un incremento de temperatura de 2 a 3°C y se volvía a mantener el sistema isotérmico (proceso escalón).

También, se realizó una rampa de calentamiento de 5°C/min, desde una temperatura ambiente hasta los 180°C ó 240°C y se fijaron 19 frecuencias.

Al finalizar cada medición, la muestra era removida con trifluoroetanol y acetona de los electrodos.

Capítulo 4

Análisis de Resultados

Introducción

En este capítulo se hace la presentación y el análisis de los resultados obtenidos de cada parte experimental realizada.

4.1 Dispersión de Luz

Inicialmente se hizo la caracterización del polímero precursor, a través de la técnica de dispersión de luz, en sistema batch. Los resultados obtenidos, por la Mtra. Luci Rubio, fueron:

El coeficiente de refracción del polímero precursor en metanol es:

$$\frac{-\partial n}{\partial c} = 0.157$$

Dentro de una longitud de onda de:

$$\lambda = 6320 \text{ nm}$$

El peso molecular promedio obtenido fué de:

$$MW = (1.24 \pm 0.02) \times 10^5 \text{ g/mol}$$

El segundo coeficiente virial es:

$$A_2 = (6.02 \pm 0.2) \times 10^{-4} \text{ molal/g}$$

El radio medio de giro (o promedio de las distancias del

centro de masa) es de :

$$\text{Radio RMS} = (2.37 \pm 0.1) \times 10^{-6} \text{ cm}$$

El diagrama de Zimm se muestra a continuación en términos de la función de Ryleigh y de la función kc (o constante de Ryleig) Fig. 1.

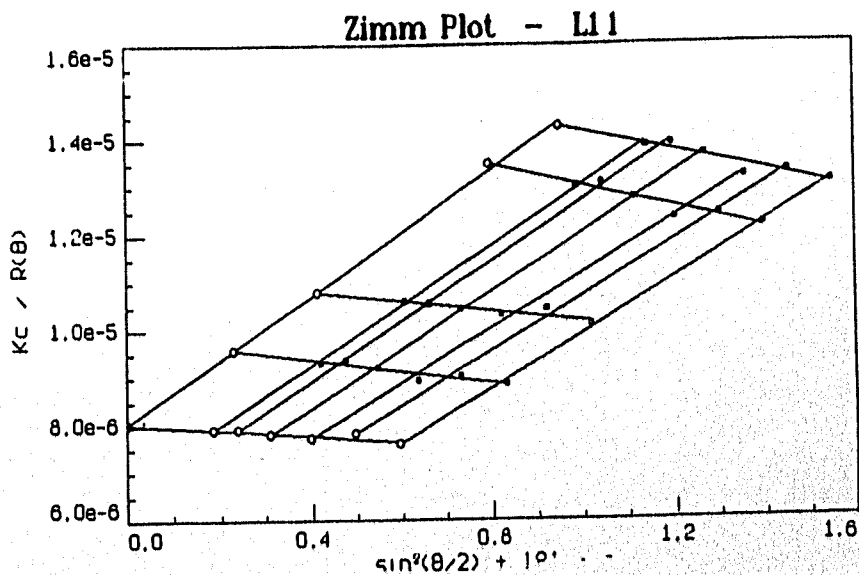


Fig.1

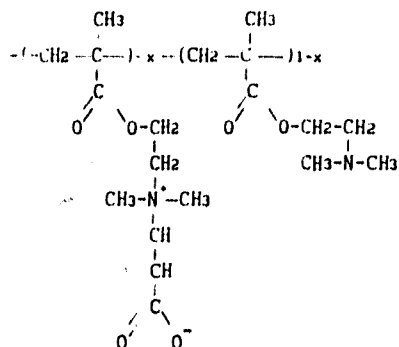
Diagrama de Zimm para el polímero precursor

4.2 Análisis Elemental

Estos resultados ayudaron a confirmar la funcionalización o cuaternización del nitrógeno en los copolímeros sulfobetáinicos y carboxibetáinicos. En las tablas 1, 2, se muestran los resultados obtenidos de la copoli(carboxibetaina) y la copoli(sulfobetaina). Se encontró que no existe una funcionalización del 100%.

Se determinó el grado de funcionalización de la siguiente forma. En la copoli(carboxibetaina) cuya fórmula

desarrollada es:



donde "x" es el grado de cuaternización o funcionalización del nitrógeno. Además, se encuentra acotada en el siguiente intervalo de valores de (0,1]. Se tomaron los resultados promedio que fueron obtenidos del análisis elemental, es decir, el %C, %N y se sustituyeron en la siguiente relación :

$$\frac{\%C}{\%N} = \frac{12(8(1-x) + 11x)}{14}$$

Posteriormente los valores del H y O:

$$\frac{\%H}{\%N} = \frac{1(15(1-x) + 19x)}{14}$$

$$\frac{\%O}{\%N} = \frac{16(2(1-x) + 4x)}{14}$$

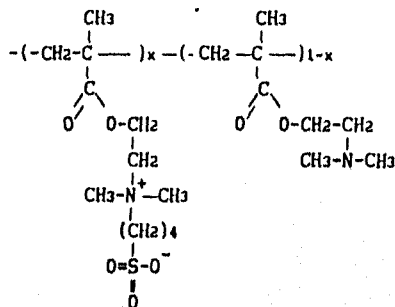
Se hace una suma algebraica de estas tres razones, para obtener una sola ecuación en términos de "x", para eliminar los errores experimentales inherentes a esta técnica.

$$12.969 = 5.145x + 10.224$$

Al resolverla se obtiene que $x = 0.5335$, es decir existe un 53.35% de cuaternización del nitrógeno. Por lo tanto, el peso molecular promedio de la copoli-carboxibetaina se calcula a partir del número entero de unidades repetidas del polímero precursor, en donde, sólo el 46.65% no tiene el grupo zwitteriónico más el número de unidades que contiene el grupo zwitteriónico. Con ello se

obtiene un valor calculado de $(1.57 \pm 0.03) \times 10^5$ Daltons (1 Dalton es aproximadamente 1 u.m.a.).

En la copoli-sulfobetaina cuya fórmula desarrollada es:



Se procedió en la misma secuencia y se encontró una ecuación de la forma:

$$19.732 = 12x + 10.072$$

cuyo valor de $x = 0.80505$, por lo cuál, la reacción de cuaternización del nitrógeno se logró satisfactoriamente en un 80.505%, es decir hay una mayor cantidad de grupos zwitteriónicos. Además, se calculó con base en esta información que el peso molecular promedio de la copoli-sulfobetaina es de $(2.1067 \pm 0.0045) \times 10^5$ Daltons.

Tabla 4.1
Resultados Promedio del Análisis Elemental de la
Copoly-carboxibetaina

Elemento	Porcentaje del elemento ± 0.102
C	43.822
H	7.808
O	17.939
N	5.431

Tabla 4.2
Resultados Promedio del Análisis Elemental de la
Copolí-sulfobetaina

Elemento	Porcentaje del elemento ± 0.041
C	45.896
H	8.388
O	12.599
N	3.78
S	7.704

4.3 Resultados de la Espectroscopia Infrarroja

En la fig.2 se muestra el espectro de FT-IR para la copolí(carboxibetaina). En él se encontraron las bandas características de los grupos funcionales del copolímero.

Se muestra un pico en la banda de 1147.89 cm^{-1} , que es característico del enlace carbonilo, C=O; en la banda de 1384.39 cm^{-1} se localiza el grupo $\text{H}_3\text{C-N}$; en la banda de 1471.05 cm^{-1} se encuentran los metilos, correspondiente a la unión tipo $\text{CH}_3\text{-C}$. El pico de mayor importancia se encuentra en la banda de 1633.99 cm^{-1} , que es característica del grupo carboxilato, COO^- , que es la carga negativa de nuestro grupo zwitteriónico. En la banda de los 1732.57 cm^{-1} se identifica como la señal del grupo carbonilo de un éster, C=O, es decir, con la banda 1147.89 cm^{-1} y 1732.57 cm^{-1} se concluye la existencia del grupo éster, RCOOR .

Aproximadamente en la banda de 1750 cm^{-1} se encuentra la banda del nitrógeno cuaternizado N^+ , se logra distinguir como un hombro con el pico del grupo carbonilo. También la señal del nitrógeno cuaternizado (carga positiva del grupo zwitteriónico) se encuentra a los 3000 cm^{-1} que es un pico que se encuentra entre los 2692.96 cm^{-1} y los 3434.71 cm^{-1} [81]. En el espectro se observa también que en números de onda mayores a los 3400 cm^{-1} la influencia de la humedad y lo

altamente higroscópico de la muestra.

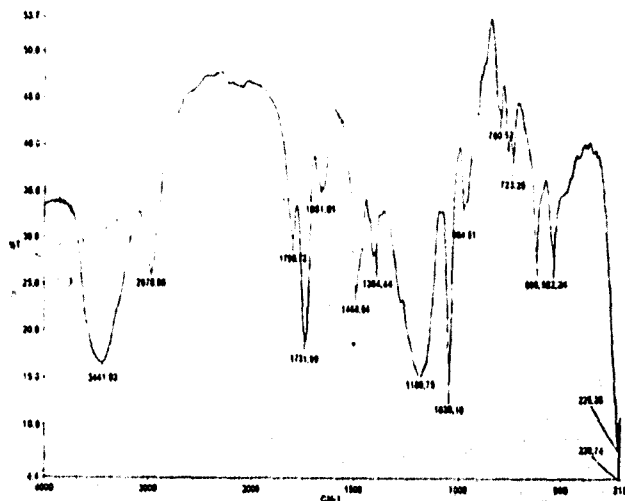


Fig. 2

Espectro Infrarrojo(FT-IR) de la copoli-carboxibetaina

En la fig. 3 se muestra el espectro F.T.-I.R. de la co-poli-sulfobetaina se encuentra un enmascaramiento y corrimiento de la banda del nitrógeno cuaternizado 3000 cm^{-1} , aunque se puede diferenciar como un hombro cercano al pico de los 2970.90 cm^{-1} . En la banda de 2970 cm^{-1} se encuentra la señal de los metilos. Sin embargo, la señal del nitrógeno cuaternizado se encuentra con mayor definición en la banda de los 1790.72 cm^{-1} .

Las bandas de los 1731.99 cm^{-1} y los 1180.75 cm^{-1} muestran la señal del grupo ester, RCOOR . La banda de los 1488.64 cm^{-1} muestra a los metilos. La banda de mayor interés es la del grupo sulfonato, SO_3^- , que se encuentra en los 1384.44 cm^{-1} y también en la banda de los 1180.75 cm^{-1} . Sin embargo, se observa una superposición y corrimiento hacia el grupo carboxilo C-O de la muestra.

Estos espectros nos muestran y comprueban la formación de los grupos zwitteriónicos.

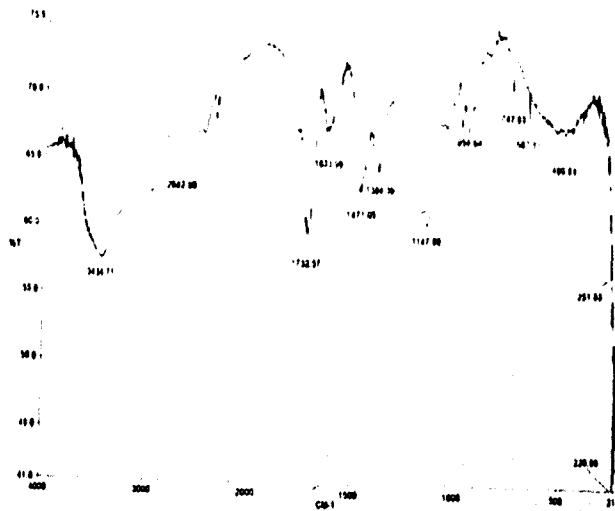


Fig. 3

Espectro Infrarrojo(FT-IR) de la copoli-sulfobetaina

4.4 Resultados de las Termogravimetrías

Se encontró que estos copolímeros zwitteriónicos, como la sulfobetaina y carboxibetaina son muy higroscópicos, porque se compararon muestras con un tratamiento de secado con otras que no se les dió el tratamiento, figs. 4 y 5:

Las termogravimetrías de las muestras sin tratamiento de secado mostraron una pérdida de masa inmediata. Su línea base se presentó muy inconsistente y se observaron dos intervalos de descomposición de la muestra. A las muestras que se les dió el tratamiento de secado, solamente se observaron los dos intervalos de descomposición.

En la copoli(sulfobetaina), fig 4, se encontró una inmediata disminución de su masa del 8.3% (línea punteada), a una temperatura de 104°C, que es debida a la pérdida de agua. Posteriormente, en el primer cambio súbito que es

asociado a descomposición de los grupos laterales unidos a la cadena principal, se registró a la temperatura de 270°C con una pérdida de masa del 15.81% con respecto a la inicial.

En el intervalo de 270°C hasta 366°C se observó un segundo cambio, en donde se descompuso el 33.69% de su masa inicial y se le asocia a la descomposición de la cadena principal.

Termogravimetría y comparación de una muestra con tratamiento de secado con otra que no tiene el tratamiento para la copoli(sulfobetaina)

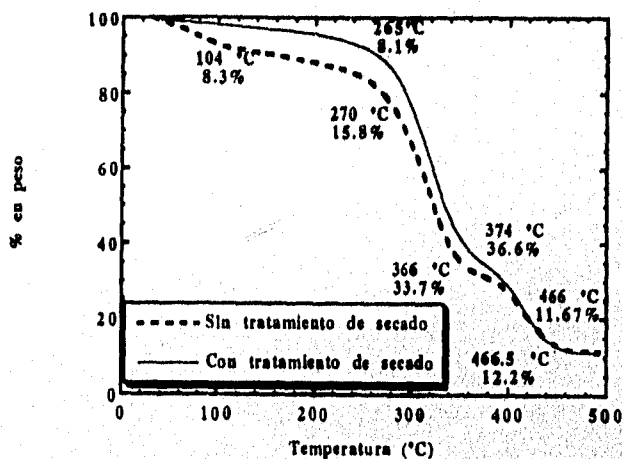


Fig. 4

A la temperatura de 466.52°C se obtuvo un residuo del 12.16% con respecto al peso inicial, que es el producto de la carbonización de la muestra.

Cuando a la muestra se le da un tratamiento de secado, se manifestó lo siguiente (Fig. 4, línea continua):

Su línea base dejó de mostrar cambios bruscos, la pérdida de masa ya no era instantánea, es decir, a la temperatura de 105°C, se detecta una pérdida del 2.86% de su masa original. El primer cambio que muestra la descomposición de las cadenas laterales fué a una temperatura de 265°C.

El segundo cambio que está asociado a la descomposición de la cadena principal, se registró a la temperatura de

374°C, con una pérdida del 36.62% de la masa original.

El residuo de la carbonización o cenizas tuvo lugar a los 466.07°C, cuyo peso fue el 11.66% de la masa original.

Para el copolímero de la copoli(carboxibetaina) se encontró la misma secuencia de cambios. Sin embargo, se observó que es más higroscópica que la copoli(sulfobetaina). (Fig.5). El primer cambio o disminución en porcentaje masa está relacionado con la vaporización del agua (línea continua), en la muestra húmeda fué de 12.86% a la temperatura de 106.8°C.

Análisis termogravimétrico y comparación de una muestra con tratamiento de secado con otra que no tiene el tratamiento de la copoli(carboxibetaina)

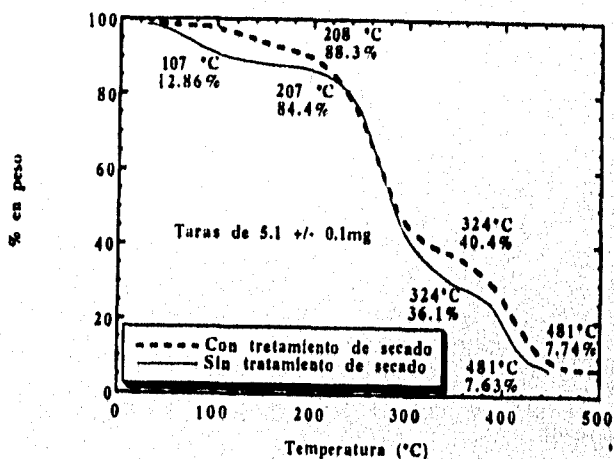


Fig. 5

El segundo cambio se relaciona con la descomposición de los grupos laterales del copolímero, que se observó a los 207.5°C, hasta un peso del 84.38% con respecto a la tara original. El tercer cambio, que es asociado a la descomposición de la cadena principal, se manifestó los 324.11°C, con un remanente del 36.09% en peso.

El último cambio es referente a la carbonización del material, con un remanente de 7.63% a una temperatura de 481.8°C.

Cuando se somete la muestra al tratamiento de secado, fig. 5 (línea punteada), la temperatura de la descomposición de las cadenas laterales es de 208°C, y la temperatura de la descomposición de la cadena principal es de 324°C, quedando un residuo del 7.74%.

Se determino la estabilidad másica, fig.6, es decir, las condiciones necesarias para mantener estable la muestra con dos procesos térmicos: un proceso rampa y un proceso isotérmico en ambos materiales.

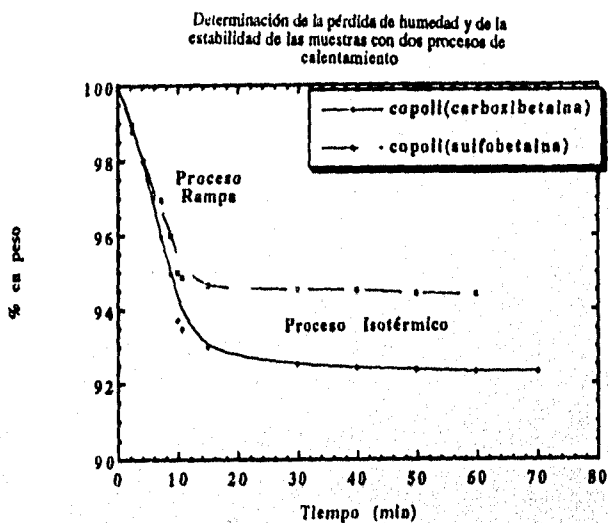


Fig. 6

Para la copoli(sulfobetaina), se procedió con un calentamiento gradual de 5°C/minuto hasta llegar a una temperatura de 120°C. Posteriormente, se mantuvo isotérmico por un tiempo de 24.53 minutos. La pérdida de masa fue del 5.28%, manteniendo un valor casi asintótico hasta un tiempo de 63.25 minutos, es decir, ocupa todo un intervalo de 38.72 minutos, y la pérdida de masa neta sólo fué un valor asintótico del 5.59%, fig.6 (línea discontinua).

Para la copoli(carboxibetaina) se utilizó la misma rampa de calentamiento, hasta llegar a una temperatura de

70°C, se obtuvo en un tiempo de 24.53 minutos, una pérdida de masa del 7.47%. Cuando se mantuvo el sistema isotérmico, en un intervalo de tiempo del orden de 65.31 minutos, se observó que la pérdida de masa neta fué el valor asintótico de 7.69%, fig.6 (línea continua).

4.5 Resultados de los Termogramas de la Calorimetría(DSC)

En ellas no se logró observar en las primeras corridas, el cambio característico de una Tg, debido a que se formaba una endoterma, ésto se debe a la humedad presente en la muestra.

Cuando la copoli-sulfobetaina, al secarla debidamente, en la segunda corrida desaparece éste fenómeno, y se genera un cambio tipo escalón, típico al de una temperatura de transición, en el intervalo de 75 a 150°C. En la copoli(sulfobetaina) se pudo estimar que la Tg, que se encuentra en éste intervalo fué de 141.5°C, fig.7.

Determinación de la Tg de la copoli(sulfobetaina) por la técnica D.S.C.

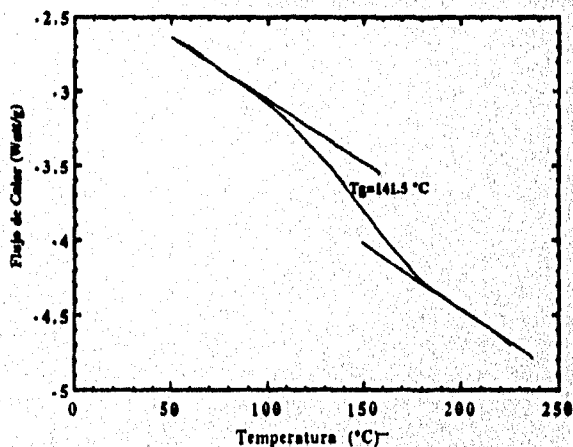


Fig. 7

En la misma forma aparece en la copoli(carboxibetaina), de manera más pronunciada y ensanchada la endoterma de la humedad, que enmascara procesos térmicos propios del sistema.

Para encontrar la señal de la Tg, se realizó el siguiente tratamiento térmico: se hizo una rampa de calentamiento de 2°C/min hasta llegar a una temperatura de 250°C. Luego se enfriaba súbitamente con nitrógeno líquido, hasta obtener temperaturas de 8°C ó 10°C. Ello mejoró la visualización de la señal de la Tg, fig.8. La Tg de este material se encontró a los 104.5°C.

Determinación de la Tg en la copoli(carboxibetaina)
por medio de la técnica D.S.C.
con un flujo de Nitrógeno de 50 cc/min

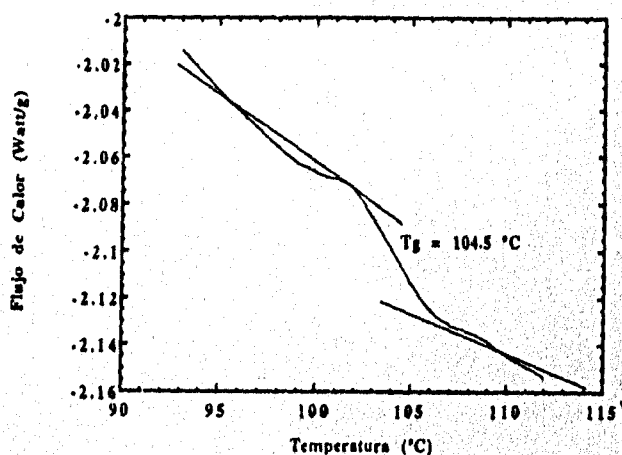


Fig.8

4.5 Resultados del Factor Geométrico

Cuando se elaboraron los discos de 25.4mm de diámetro de estos materiales, se hizo el seguimiento del cambio del espesor o factor geométrico, l/a , en función de la temperatura, durante el proceso de medición de las propiedades dieléctricas en ambas muestras.

En la copoli(sulfobetaina) se encontró un máximo hinchamiento entre las temperaturas de 213°C y 215°C (su incremento fué del 138% +/- 1.1%) y a temperaturas posteriores disminuyó su volúmen hasta en un 5.26%, fig. 9.

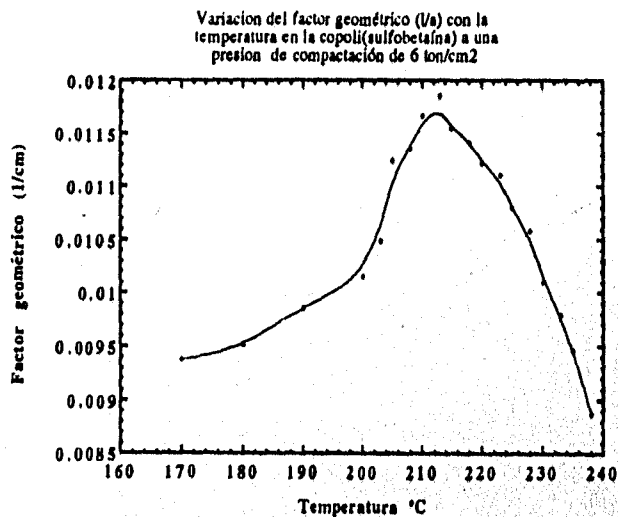


Fig. 9

En la muestra de la copoli(carboxibetaina) el espesor o factor geométrico, $1/a$, oscilaba en pequeñas variaciones del orden del $\pm 9.14 \times 10^{-4}\%$, es decir, el factor geométrico permaneció prácticamente constante en comparación con la copoli(sulfobetaina).

Con ésta información se logró procesar los datos de permitividades y factor de pérdidas al campo de las impedancias, admitancias y módulo dieléctrico.

4.7 Resultados del Análisis Dieléctrico.

En la muestra de la copoli(sulfobetaina) al igual que en la copoli(carboxibetaina), se hicieron experimentos tipo escalón y tipo rampa de temperatura. Los primeros ayudan a determinar el modelo y describir el comportamiento de

conducción, a través de un proceso isotérmico; los últimos nos describen en forma cualitativa la magnitud de la cercanía o alejamiento del equilibrio y tendencias del sistema.

4.7.1 Resultados de la Determinación de la Conductividad Dipolar Específica

La conducción de estos materiales es de tipo dipolar porque sus grupos zwitterónicos no fueron neutralizados con una sal inorgánica y el valor de la conductividad se normalizó con el factor geométrico.

Cuando se realizaron los experimentos rampa se fijaron 19 isocronas en ambos materiales y se hizo el seguimiento del comportamiento de la conductividad. Estos experimentos ayudaron a determinar intervalos de temperatura que pueden ser asociados a la fase vítrea o a la fase hulosa, a través, de la activación térmica de los dipolos de estos materiales.

Se encontró la optimización de la conductividad al haber fijado la temperatura y la frecuencia en una atmósfera de nitrógeno, se obtuvieron los siguientes valores:

Tabla 4.3

Variación de la conductividad con respecto a la presión de compactación al fijar una temperatura de $179 \pm 0.1^\circ\text{C}$ y una frecuencia angular de 5Hz, de la copoli(sulfobetaina)

Presión de compactación (MPa)	Valor de la conductividad específica (S/cm)
294.3	4.99×10^{-9}
392.4	8.06×10^{-11}
490.5	3.35×10^{-9}
588.6	2.74×10^{-8}
686.7	1.21×10^{-9}
784.8	4.65×10^{-9}

Tabla 4.4

Resultados de la copoli(carboxibetaina) a la temperatura de $178^{\circ}\text{C} \pm 0.1^{\circ}\text{C}$ y a la frecuencia angular de 5Hz.

Presión de Compactación (MPa)	Valor de la Conductividad específica (S/cm)
294.3	1.49×10^{-8}
392.4	1.94×10^{-7}
490.5	1.38×10^{-6}
588.6	3.54×10^{-6}
686.7	9.48×10^{-7}
784.8	2.87×10^{-7}

En ambos materiales se encontró que a la presión de 6 ton/cm^2 (588.6 MPa) de compactación se obtiene un valor máximo en la conductividad específica, es decir, se optimiza la conductividad, figs. 10 y 11.

Estos resultados sugieren la existencia de cambios estructurales que son inducidos por la compactación en los materiales, existe la posibilidad de que se generen sitios de mayor preferencia entre los dipolos y sus vecinos más próximos, favoreciendo la orientación más adecuada en la conducción iónica o dipolar.

Estos caminos inducidos que son debidos a una orientación específica entre los dipolos y sus vecinos hacen que el ión al desplazarse realice saltos más pequeños. Sin embargo, se llega a un valor crítico de 6 ton/cm^2 de compactación, que a compactaciones posteriores se destruyen éstos caminos o trayectorias generadas entre los dipolos y sus vecinos, dificultando los procesos de reorientación, su libertad de movimiento y a su vez la conducción dipolar (20, 24, 80).

Efecto de la presión de compactación sobre la conductividad en la copoli(sulfobetaina)

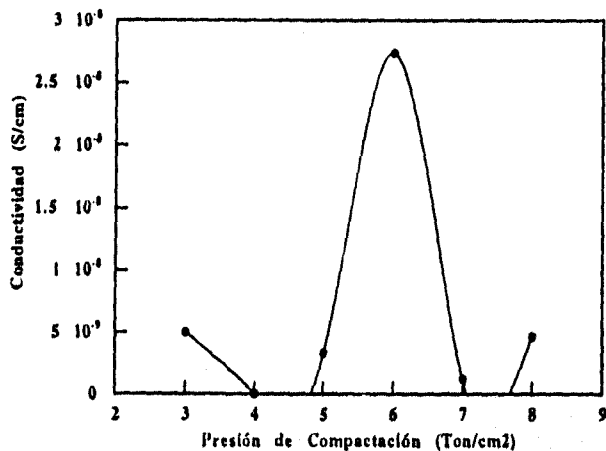


Fig. 10

Comportamiento de la Presión de Compactación en la Copoli(carboxibetaina)

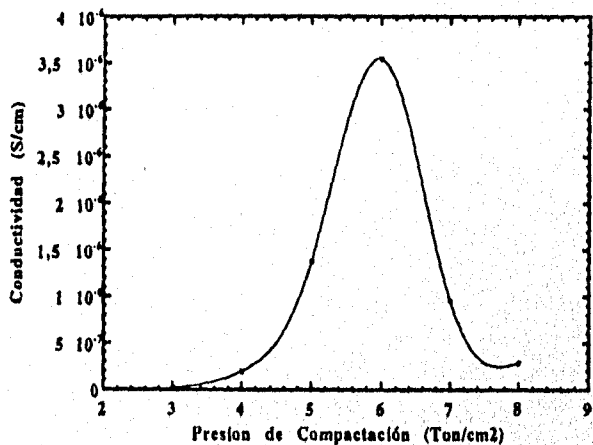


Fig. 11

Se hizo un modelado de éstos resultados de la variación de la conductividad con respecto a la presión de compactación, para la copoli(sulfobetaina) y la copoli(carboxibetaina) se obtuvo un polinomio de orden 5 en ambos materiales, tabla 4.5:

$$\sigma = a_0 + a_1 P + a_2 P^2 + a_3 P^3 + a_4 P^4 + a_5 P^5$$

donde P es la presión de compactación en (ton/cm^2) y σ es la conductividad dipolar específica en S/cm .

Tabla 4.5

Coefficientes a_n	Copoli- (sulfobetaina)	Copoli- (carboxibetaina)
a_0	-6.2367×10^{-6}	-4.6116×10^{-4}
a_1	6.6389×10^{-6}	4.9449×10^{-4}
a_2	-2.7320×10^{-6}	-2.0552×10^{-4}
a_3	5.4361×10^{-7}	4.1341×10^{-5}
a_4	-5.2341×10^{-8}	-4.0196×10^{-6}
a_5	1.9543×10^{-9}	1.5126×10^{-7}
R	1.0	1.0

R : coeficiente de correlación

En los experimentos rampa que se hicieron, se fijó la frecuencia angular y se encontró el efecto de la temperatura en la conductividad específica. Se analizaron con mayor preferencia los sistemas compactados de mayor conductividad.

En la copoli(sulfobetaina), fig. 12, se encontró que no sigue un comportamiento tipo Arrhenius [75]. Sin embargo, se observan dos zonas casi lineales en dos intervalos de temperaturas. En las zonas de mayor pendiente, intervalo de temperaturas altas, se le asocia la fase hulosa; y las de menor pendiente, en donde a bajas temperaturas no se observan cambios en la conductividad se le asocia la fase vítrea, que son la manifestación característica de los materiales amorfos.

En las tres corridas experimentales, fig. 12, se observó que a bajas temperaturas los dipolos no se pueden mover libremente y la conductividad no cambia apreciablemente con la temperatura y el material está enriquecido de la fase vítrea; con el aumento progresivo de la temperatura se genera una activación térmica de los dipolos, como

Comparación de muestras de copoli(sulfobetaina) a una presión de 6 Ton/cm² con diferente contenido de humedad

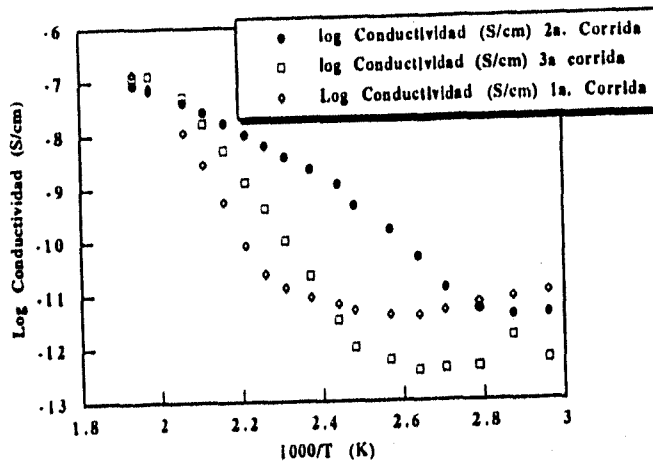


Fig. 12

consecuencia la conductividad dipolar se incrementa y se va generando la fase hulosa del material.

También, se observa que hay una baja reproducibilidad de los resultados, debido a que es difícil de controlar la cantidad de humedad en las muestras. Se resalta que cuando existe una gran cantidad de agua en las muestras, se produce el efecto de plastificación, éste efecto consiste en abatir el valor de la T_g y el aumento de la zona hulosa.

En las figs. 12 y 13 se aprecia en que la humedad aumenta la fase hulosa en el material, porque el punto de la temperatura, T_s , del cambio de pendiente va disminuyendo, ver tabla 4.6

En la fig. 13 se hizo un ajuste estadístico lineal con la segunda y tercer corrida experimental, y se encontró que el valor de la pendiente aumenta con el aumento de la humedad. Si se hace la extensión al modelo de Arrhenius se encuentra que la energía de activación (E_a) aumenta su valor, aproximadamente al doble.

Tabla 4.6

# de Corrida Experimental	Ts (+/-2 °C)	Idea Cualitativa de humedad en la muestra
1a.	135	+
2a.	84	+ + + + +
3a.	116	+ +

En la fig.13 se hizo un ajuste estadístico lineal con la segunda y tercer corrida experimental, y se encontró que el valor de la pendiente aumenta con el aumento de la humedad. Si hace la extensión al modelo de Arrhenius se encuentra que la energía de activación [75] aumenta su valor al doble.

Tabla 4.7

no de Corrida Exp.	Energía de Activación(Ea)
HÚmede	183.42 kJ/mol
Seca	95.51 kJ/mol

Se encontró en las fig.12 y 13, que la activación térmica de los dipolos alcanza un valor límite, y a valores superiores a los 240°C ($1.95 \times 10^{-3} \text{K}^{-1}$) se inicia la descomposición de la copoli[sulfobetaina], iniciándose con la degradación de los grupos laterales a la cadena principal, este valor está muy cercano (25°C por debajo) al valor obtenido en la T.G.A. del material.

Se hizo el modelado de la tendencia del logaritmo decimal de la conductividad en función del inverso de la temperatura absoluta (1/T), y se encontró un polinomio de orden 3, para las tres corridas experimentales como se muestra en la tabla 4.8.

$$\sigma = a_0 + a_1/T + a_2/T^2 + a_3/T^3$$

donde $(1/T)$ es la temperatura absoluta en (K); y σ es la conductividad dipolar específica en (S/cm).

Tabla 4.8

Coefficientes	Corrida no.1	Corrida no.2	Corrida no.3
a_0	119.51	-96.094	-134.50
a_1	-130.90	117.290	187.290
a_2	42.7210	-49.890	13.0430
a_3	-4.5188	6.71780	13.043
R	0.98993	0.99689	0.9901

Efecto de la temperatura en la conductividad con diferente contenido de humedad en muestras de copolímeros sulfobetálicos a una presión de compactación de 6 Ton/cm²

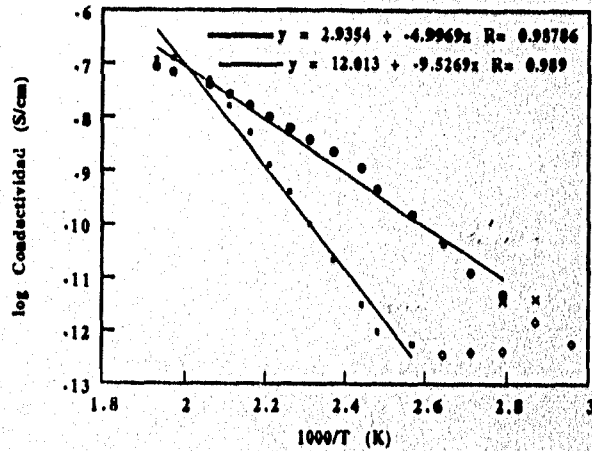


Fig. 13

En la copoli(carboxibetaina), fig.14, se encontró también que no sigue un comportamiento Arrhenius, además presenta dos zonas, una vítrea y una hulsosa, aunque en la primera corrida la fase hulsosa abarca un intervalo mayor de temperatura y no se logra distinguir la T_s como en la segunda corrida, cuyo valor es de $101.4^{\circ}\text{C} \pm 2^{\circ}\text{C}$. Su valor se encuentra muy cercano al valor de la T_g obtenido por D.S.C., que es de 104.5°C .

**EFFECTO DE LA TEMPERATURA EN LA CONDUCTIVIDAD
CON DIFERENTE CONTENIDO DE HUMEDAD EN
MUESTRAS DE COPOLIMEROS CARBOXIBETAINICOS**

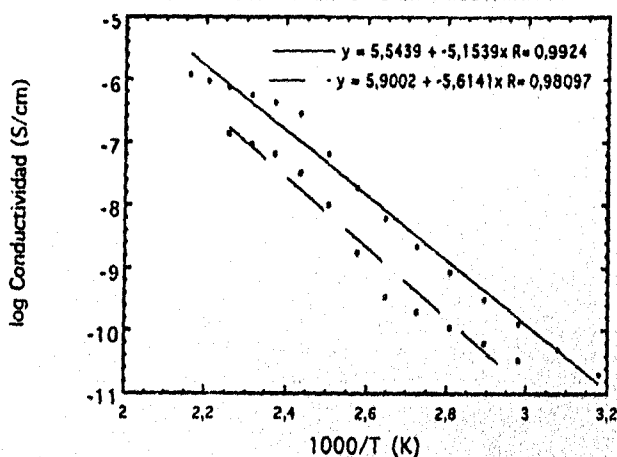


Fig.14

Se hizo la misma extensión al modelo de Arrhenius, por observarse la misma tendencia de la activación térmica de los dipolos, y se encontró que por influencia de la humedad la energía de activación aumenta, sin embargo, no es muy grande su aumento, como se muestra en la tabla 4.9.

Los valores de energía de activación son muy bajos, en comparación con la copoli(sulfobetaina), ello puede ser debido a que existe un menor número de grupos zwitteriónicos en la copoli(carboxibetaina), y ello lo demuestra el análisis elemental.

Tabla 4.9

no.de Corrida Exp.	Energía de Activación
1a.	293.732 J/mol
2a.	269.654 J/mol

También, se encontró un polinomio de orden tres que modela el logaritmo decimal de la conductividad en función del inverso de la temperatura absoluta para ambas muestras de la copoli(carboxibetaina), como se muestra en la siguiente tabla:

$$\sigma = a_0 + a_1/T + a_2/T^2 + a_3/T^3$$

donde (1/T) es la temperatura absoluta en (K); y σ es la conductividad dipolar específica en (S/cm).

Tabla 4.10

Coefficientes	Corrida no. 1	Corrida no. 2
a_0	-127.76	-309.75
a_1	146.76	367.03
a_2	-57.213	-145.93
a_3	7.1217	18.951
R	0.99796	0.99453

4.7.2 Resultados de la Determinación de los Tiempos de Relajamiento

Estos resultados fueron obtenidos a partir de los experimentos isotérmicos. Se hizo el análisis en las muestras de 6 ton/cm² de compactación en 20 intervalos de temperatura y para 21 frecuencias.

El equipo utilizado reportaba los datos en el campo de las permitividades: en éste plano no se logró encontrar el

tiempo de relajamiento en ambos materiales. Sin embargo, al realizar la transformación de estos resultados al plano de la Impedancia se logró encontrar el tiempo de relajamiento de los materiales. Esto quiere decir, que nuestros materiales se pueden simular y analizarse como circuitos RC en paralelo, (apéndice A).

Para la copoli(sulfobetaina) se hizo la comparación de los resultados de una muestra húmeda con una seca, fig. 15, en el diagrama de dispersión de Cole-Cole.

Diagrama Cole-Cole para el campo de las impedancias para la copoli(sulfobetaina) a una presión de compactación de 6 ton/cm², a una temperatura de 170°C se compara una muestra húmeda y una seca

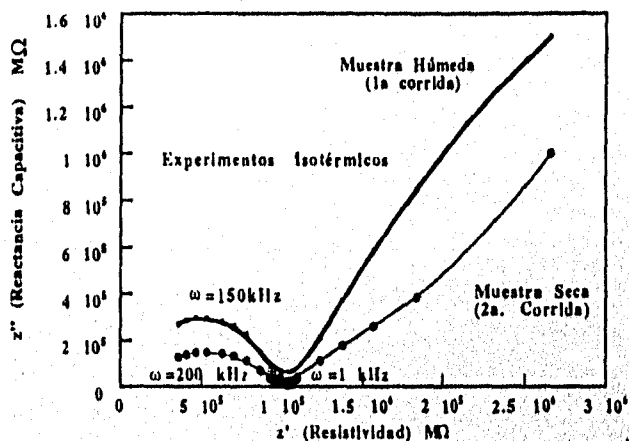


Fig. 15

En la fig. 15, se observa que en ambas muestras se generan dos "semicírculos", uno de un menor tamaño que el otro. En el "semicírculo" de menor dimensión representa la zona interna del material o del bulto, mientras que el segundo "semicírculo" de mayor dimensión representa la zona externa o la interfase del material y los electrodos, en esta zona se procede la polarización de los electrodos, y se distingue por tener altos valores de capacitancia, del orden

de microFaradios y es un proceso típico de conducción iónica, por situarse en una zona de frecuencias menores a 1 kHz. Esta conducción iónica es la manifestación del movimiento de impurezas y/o fracciones de iniciador.

En los semicírculos de menor tamaño se observa un valor máximo y un valor mínimo. En el valor máximo se obtiene la frecuencia de relajamiento, y el valor máximo de la capacitancia en el bulto, mientras que con el valor mínimo se determina el valor de la resistividad $\rho_{s.c.}$ del bulto; el producto de ambos valores da el tiempo de relajamiento o constante Maxwell en segundos.

También, se observa que la humedad aumenta los valores de la reactancia capacitiva, hace un corrimiento del valor máximo o de la frecuencia de relajamiento, mientras que, en el punto donde se obtiene el valor de la resistividad permanece fijo, esto se observa a través de la frecuencia angular, que es la misma para ambas muestras. Además, la humedad incrementa la zona de la polarización a los electrodos.

Diagrama Cole-Cole en el campo de las impedancias para la copoli(sulfobetaina) a una presión de compactación de 6 ton/cm², se compara una muestra húmeda y una seca en un experimento isotérmico a una temperatura de 170°C

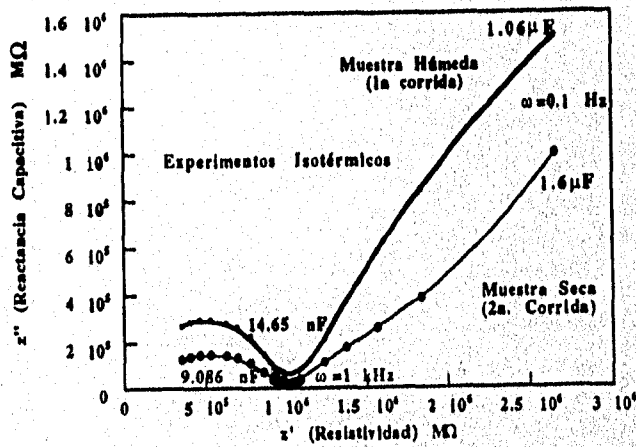


Fig. 16

En la fig.16, se muestran los valores de la capacitancia y se observa que a la temperatura de 170°C, la humedad incrementa el valor de la capacitancia en 1.6 veces en el bulto y la frecuencia de relajamiento sea menor, porque el tiempo de relajamiento aumenta. Esta influencia, se observa en la zona de la polarización a los electrodos, en donde a la frecuencia de 0.1Hz la capacitancia de la muestra húmeda (C = 1.6 µF) aumenta 1.5 veces con respecto a la seca (C = 1.06 µF), por lo tanto, la humedad induce una mayor polarización en los materiales.

Además, el proceso de dispersión no sigue un comportamiento tipo Debye, es decir, su tiempo de relajamiento no es único, existe una distribución de tiempos de relajamiento. Por esto, se hizo una serie de modelados y se hizo la comparación entre ellos.

Se trabajó con modelos que modifican al modelo de Debye en forma exponencial, en donde los exponentes son α y β . Los valores de éstos exponentes se encuentran en un intervalo de 0 y 1, es decir:

$$0 < \alpha < 1$$

$$0 < \beta < 1$$

Posteriormente se hizo el seguimiento de éstos exponentes que modifican al modelo de Debye, en el intervalo de temperaturas de 170°C hasta los 238°C.

Los modelos empíricos que se utilizaron para la copoll(sulfobetaina) en el campo de la impedancia compleja fueron los siguientes:

1) Modelo de Debye:

$$Z^{\circ} = Z_w^{\circ} + \frac{Z_o - Z_w^{\circ}}{1 + i\omega\tau}$$

En donde $\alpha = 1$, y $\beta = 1$

2) Modelo de Cole-Cole:

$$Z^{\circ} = Z_w^{\circ} + \frac{Z_o - Z_w^{\circ}}{1 + (i\omega\tau)^{\alpha}}$$

En donde $0 < \alpha < 1$ y $\beta = 1$

3) Modelo de Davidson-Cole:

$$Z^* = Z_w^0 + \frac{Z_0 - Z_w^0}{(1 + i\omega\tau)^\beta}$$

En donde $\alpha = 1$ y $0 < \beta < 1$

4) Modelo de William-Watts:

$$Z^* = Z_w^0 + \frac{Z_0 - Z_w^0}{(1 + i\omega\tau)^\beta}$$

En donde $\alpha = 1$ y $0 < \beta < 1$ (apéndice C)

5) Modelo de Havriliak-Negami:

$$Z_{HN} = Z_w^0 + \frac{Z_0 - Z_w^0}{(1 + i\omega\tau)^{1-\alpha}\beta}$$

En donde $0 < \alpha < 1$ y $0 < \beta < 1$

En donde τ es tiempo de relajamiento en [s].

ω es la frecuencia angular, $2\pi f$, en [Hz].

Z_w^0 y Z_0 son impedancias en [Ω].

i es la parte imaginaria.

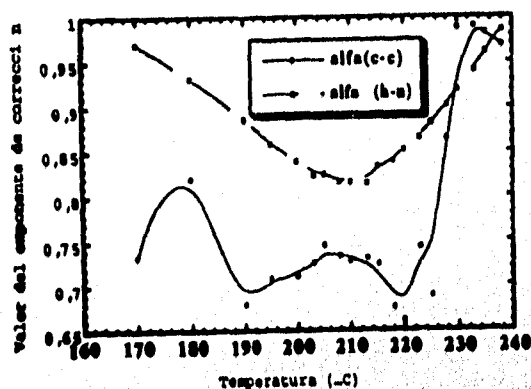
En las figs.17 y 18, se muestra la tendencia del exponente de cada modelo con respecto la temperatura.

En la copoil(sulfobetaina) se observó que en temperaturas extremas se manifiesta un sistema flotante o tipo Debye, en donde se puede pensar que los dipolos no tienen sitios de preferencia, no hay nubes de carga o sitios de repulsión o de neutralización, y los dipolos no interactúan entre sí, para los modelos de Davidson-Cole, William-Watts, Havriliak-Negami, excepto para el modelo de Cole-Cole a bajas temperaturas, menores a los 225°C.

En la fig.17, para el modelo de Cole-Cole (α_{CC}) dice que en el sistema hay interacción entre los dipolos a través de atracciones y repulsiones, que se van neutralizando con el aumento de la temperatura, esta neutralización se observa en forma drástica a partir de la temperatura de los 230°C.

En la misma figura, para el modelo de Havriliak-Negami

(α_{HH}), se utilizan los mismos argumentos de Cole-Cole, sin embargo, el adiclona una segunda corrección, la interacción de los vecinos más cercanos (β_{HH}). En la fig. 24, se observa que esta neutralización térmica se va llevando gradualmente, hasta generar una zona de máxima interacción a una temperatura de los 213°C, y posteriormente va disminuyendo conforme se va incrementando la temperatura.

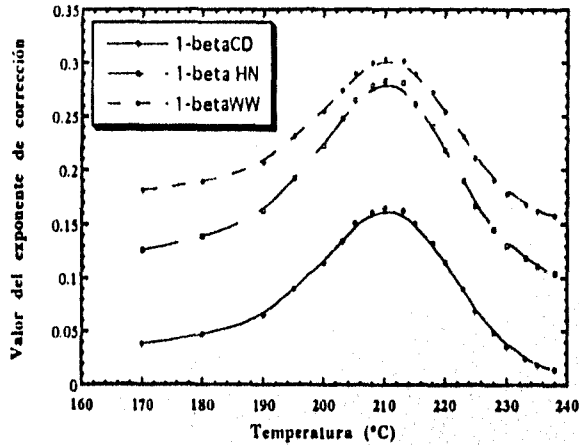


Variación de los exponentes (alfa) de corrección para los modelos Cole-Cole y Havriliak-Negami para la copoli(stilobutadieno) a una presión de 6 ton/cm² de compactación

Fig. 17

En el modelo de Davidson-Cole y el de Havriliak-Negami, fig. 18 (la β_{CD} y β_{HN}), nos dicen la interacción con los vecinos más cercanos, estos pueden ser los grupos o cadenas laterales más cercanos al dipolo o grupo zwitteriónico; estos van generando sitios preferenciales a través de nubes de carga, por medio de movimientos segmentales, hasta adquirir una conformación u ordenamiento estérico de mínima energía, a la temperatura de 215°C, en el cual éste acomodo sirva como

un sitio de coordinación para el transporte de la carga, a través de iones y solo depende del tiempo y del vencimiento de las barreras de potencial que existe entre sus vecinos



Variación de los exponentes (beta), 1-B, para los modelos Cole-Davison, Havriliak-Negami, y Williams-Watts para la copoli(sulfobetaina) a una presión de compactación de 6 ton/cm².

Fig. 18

En el modelo de William-Watts, nos expresa zonas de coordinación o estructuras inducidas que son favorecidas a empaquetamientos entre cadenas más próximas, lograndose a una temperatura de 215°C, fig. 18.

Se hizo el modelado de la variación de los exponentes en función de la temperatura y se encontraron polinomios de diferente orden, para el intervalo de temperatura de 170°C a los 238°C, tablas 4.11 y 4.12.

$$\alpha = a_0 + a_1 T + a_2 T^2 + \dots + a_n T^n$$

$$1 - \beta = a_0 + a_1 T + a_2 T^2 + \dots + a_n T^n$$

donde α y β son los exponentes de los modelos diferentes a Debye, son adimensionales y sus valores están entre cero y uno; T es la temperatura en °C.

Tabla 4.11

Coefficiente a_n	α_{HN}	β_{HN}	α_{CC}
a_0	-11.253	-9975.7	1857.7
a_1	0.2332	284.03	-46.603
a_2	1.627×10^{-3}	-3.39609	0.46668
a_3	1.947×10^{-6}	2.1531×10^{-2}	-2.321×10^{-3}
a_4	-6.136×10^{-9}	-7.627×10^{-5}	5.7414×10^{-6}
a_5		1.4314×10^{-7}	
R	0.99735	0.9951	0.87685

Tabla 4.12

Coefficiente	β_{DC}	β_{WH}
a_0	-7275.9	-7075.6
a_1	208.85	203.12
a_2	-2.4808	-2.4129
a_3	1.5605×10^{-2}	1.5179×10^{-2}
a_4	-5.480×10^{-5}	5.331×10^{-5}
a_5	1.0184×10^{-7}	9.9079×10^{-8}
a_6	-7.821×10^{-11}	-7.61×10^{-11}
R	0.99606	0.9961

Posteriormente se eligió la temperatura de 223°C y se hizo la simulación de los datos experimentales de la zona del bulto. La simulación se llevó a cabo mediante la aplicación del modelo de Havriliak-Negami, con el uso del teorema de DeMoivre y la racionalización del denominador, se obtuvieron las expresiones siguientes para:

La parte Real:

$$z'(\omega) - Z_w^0 = r^{-|\beta|/2} (Z_o - Z_w^0) \cos \beta \theta$$

La parte Imaginaria:

$$z''(\omega) = r^{-\beta/2} (Z_0 - Z_w^0) \text{sen}\beta\theta$$

En donde las variables r y θ tienen la siguiente forma:

$$r = [1 + (\omega\tau)^{1-\alpha} \text{sen}(\alpha\pi/2)]^2 + [(\omega\tau)^{1-\alpha} \text{cos}(\alpha\pi/2)]^2$$

$$\theta = \arctan\left(\frac{(\omega\tau)^{1-\alpha} \text{cos}(\alpha\pi/2)}{1 + (\omega\tau)^{1-\alpha} \text{sen}(\alpha\pi/2)}\right)$$

Con la expresión general mostrada se hizo la comparación de los modelos y se encontró que el modelo que mejor representa los datos experimentales de la zona del bulto es el de Havriliak-Negami, fig.18 y tabla 4.13. En la tabla 4.13, se tabularon los valores de los exponentes seguidos de la forma de como se sustituyó en la expresión general del modelo de Havriliak-Negami.

Comparación y Modelado de los Datos Experimentales en la zona del bulto, a una Temperatura de 223 °C y a una presión de compactación de 6 ton/cm²

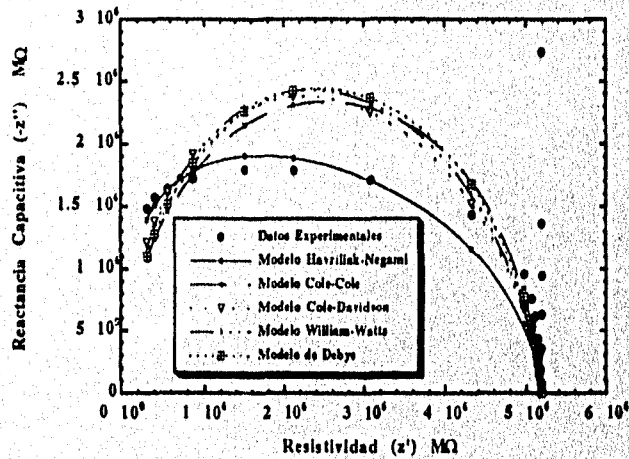


Fig. 19

Tafin 4.13

Resultados Obtenidos en el modelado de los datos a una temperatura de 223°C, para la copolisulfobetaina) a una presión de compactación de 6 ton/cm ² , (fig. 18)	
$Z_w^0 = 82390 \Omega$	$Z_0 - Z_w^0 = 5.1 M\Omega$
$\tau = 1.578 \times 10^{-5} \text{ 1/Hz} = 2.5115 \times 10^{-6} \text{ s}$	
Modelo Havriliak-Negami	$\alpha_{H.N.} = 1 - \alpha = 0.05949166$
Modelo Cole-Cole	$\alpha_{C.C.} = 1 - \alpha = 0.0944$
Modelo Havriliak-Negami	$1 - \beta_{H.N.} = \beta = 0.64995$
Modelo Davidson-Cole	$1 - \beta_{D.C.} = \beta = 0.862$
Modelo William-Watts	$1 - \beta_{W.W.} = \beta = 0.903746$
Modelo de Debye	$\alpha = 0 \text{ y } \beta = 1$
Modelo Generalizado: $Z^* - Z_w^0 = \frac{Z_0^0 - Z_w^0}{(1 + (\omega\tau)^2)^{1-\alpha}\beta}$	

Se hizo un seguimiento de los tiempos de relajamiento a lo largo del intervalo de temperaturas (fig. 20), desde 170°C hasta los 238°C, y no se observó un comportamiento Arrhenius, el cual es debido a una activación térmica o un comportamiento William-Landel-Ferry (una activación volumétrica); y se encuentran dos temperaturas de 213°C y 215°C, que no se les puede asociar a alguna subtransición, porque en el termograma D.S.C. no se registra cambio alguno, fig 7.

Varlacion del tiempo de relajamiento, RC, con la temperatura en la copoli(sulfobetaina) a una presion de compactacion de 6 ton/cm²

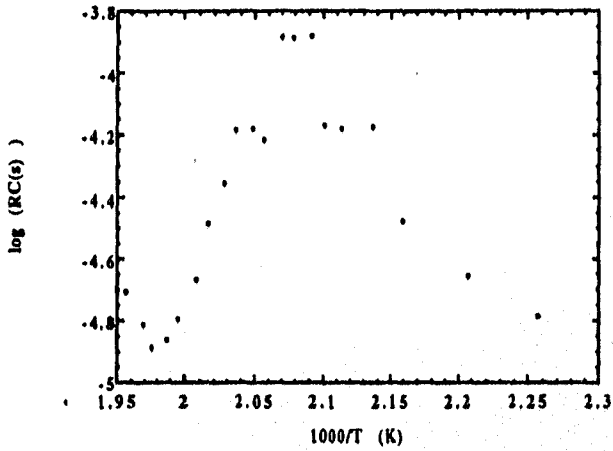


Fig. 20

En la muestra de la copoli(carboxibetaina), se hicieron experimentos isotérmicos desde la temperatura de 85°C hasta los 180°C, en muestras secas y en pastillas donde se presentó el máximo valor de conductividad (6 ton/cm²).

Ampliación de los primeros puntos del diagrama Cole-Cole para la copoli(carboxibetaina) a la temperatura de 85°C a la misma presión de compactación, zona bulto del sistema

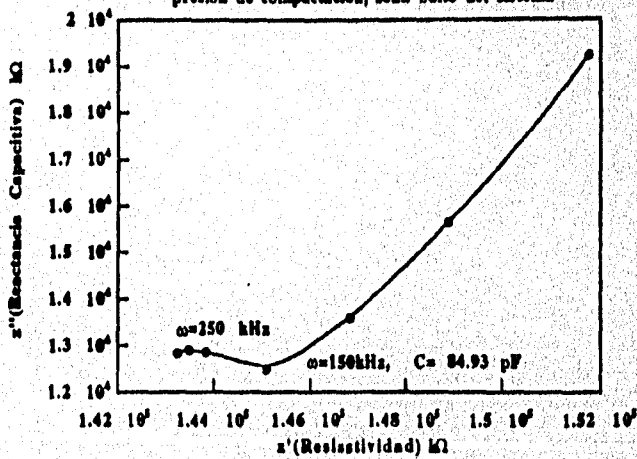


Fig. 21

Se observó en sus diagramas de dispersión Cole-Cole que se presentan los dos semicírculos correspondientes a la zona del bulto (fig.21) y a la zona de la polarización a los electrodos (fig.22).

En la fig.21 la zona del bulto lo representan 4 puntos, mientras que la zona de la polarización a los electrodos lo figuran los 17 puntos restantes. El sistema presenta un comportamiento anómalo, porque no se genera un corrimiento en los tiempos de relajamiento con el cambio de temperatura.

Esto dificultó y no se logró hacer el modelado del bulto porque existen datos muy escasos, y predomina enormemente la zona de la polarización a los electrodos, fig. 22.

Para realizar el análisis de los datos de dispersión de la copoli(carboxibetaina) se requieren el uso de otros modelos y teorías que ayuden a interpretarlos debidamente.

Diagrama Cole-Cole para la copoli(carboxibetaina)
Experimento isotérmico a la temperatura de 85°C
a la presión de compactación de 6 ton/cm²

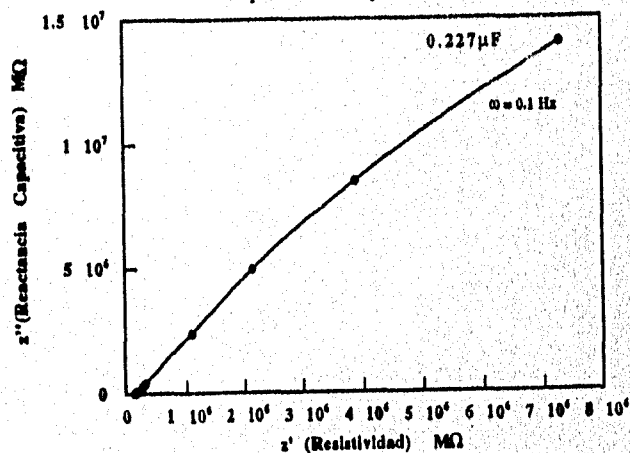


Fig. 22

Capítulo 5

Conclusiones

Introducción

En este capítulo se presentan las conclusiones de los resultados obtenidos. Se hace una mayor énfasis en los resultados del análisis dieléctrico.

En los resultados del análisis elemental se observó que el contenido de grupos iónicos es menor al 90%, ello puede ser debido a impedimentos estéricos en la reacción ácido-base de Lewis.

Los resultados de la espectroscopia infrarroja, lograron confirmar la inserción de los grupos iónicos al polímero precursor. Además, se encontró que éstos copolímeros son muy higroscópicos; este comportamiento se debe a que los dipolos formen puentes de hidrógeno con el grupo éster y con las cargas formadas por los grupos sulfonato y/o carboxilato con el nitrógeno cuaternizado.

En los resultados de las termogravimetrías y calorimetría se encontró que el agua absorbida, está fuertemente ligada con las cargas y los dipolos (grupos éster). También, se encontró que el agua muestra procesos

térmicos simultáneos al sistema polimérico y oculta la señal de la Tg.

Se encontraron dos etapas de descomposición: la primera es referente a la descomposición de grupos laterales; y la segunda es referente a la cadena principal. En la copoli(sulfobetaina) se encontró en el residuo una mayor cantidad de materia carbonizada que en la copoli(carboxibetaina).

Se encontró que para ambas muestras, sus Tg's tienen valores más bajos, porque para la copoli(sulfobetaina) es de 141.5°C y la copoli(carboxibetaina) es de 104.5°C, que los correspondientes homopolimeros. Ellos son para la poli(sulfobetaina) de 254°C y para la poli(carboxibetaina) de 121°C y el polímero precursor es de 36°C.

Esto da como resultado una mejor manipulación en propiedades mecánicas, como la elaboración de membranas de intercambio iónico, aunque se disminuyen en forma muy drástica sus propiedades dieléctricas y de conducción. A pesar de ello, la conductividad se optimiza a una presión de compactación de 6 ton/cm² en ambas muestras.

Estas muestras se pueden clasificar como semiconductores, porque sus valores de σ_0 se encuentran en el intervalo de 10^{-5} y 10^{-10} S/cm. Para la copoli(sulfobetaina) es de $\sigma_0 = 2.74 \times 10^{-8}$ S/cm a la temperatura de 179°C; y para la copoli(carboxibetaina) es de $\sigma_0 = 3.54 \times 10^{-7}$ S/cm a la temperatura de 178°C. Ambas están dentro de la zona de las resinas líquidas. El modelo que mejor simula los resultados, en el campo de las impedancias es el de Havriliak-Negami para la copoli(sulfobetaina), se desconoce el modelo para la copoli(carboxibetaina), pero existe la posibilidad de que sea simulada por el modelo de Dyre.

Bibliografia:

1. - R. H. Cole, J. Chem. Phys., 6, 385 (1938).
2. - Kenneth S. Cole, Robert H. Cole, J. Chem. Phys., 9, 341 (1941).
3. - I. Skeist, J. Am. Chem. Soc., 68, 1781 (1946).
4. - Bush, Operational Circuit Analysis, J. Wiley & Sons, 1948.
5. - J. D. Hoffman, H. G. Pfeiffer, J. Chem. Phys., 22, 132 (1954).
6. - J. D. Hoffman, J. Chem. Phys., 22, 156 (1954).
7. - J. D. Hoffman, J. Chem. Phys., 23, 1144 (1954).
8. - J. D. Hoffman, J. Chem. Phys., 23, 1331 (1955).
9. - B. H. Zim, J. Chem. Phys., 24, 269 (1956).
10. - W. H. Stockmayer, M. E. Baur, J. Chem. Phys., 86, 3485 (1964).
11. - R. H. Cole, J. Chem. Phys., 42, 637 (1965).
12. - W. H. Stockmayer, M. E. Baur, J. Chem. Phys., 43, 4319 (1965).
13. - H. Yu, A. J. Bur, L. J. Fetters, J. Chem. Phys., 44, 2568 (1966).
14. - A. Nehu, R. Abjean, A. Johannin-Gilles, J. Chem. Phys., 63, 1569 (1966).
15. - N. G. McCrum, B. E. Read, G. Williams, Anelastic & Dielectric Effects in Polymeric Solids, J. Wiley, London, 1967.
16. - A. J. Bur, D. E. Roberts, J. Chem. Phys., 51, 406 (1969).
17. - H. Fröhlich, Theory of Dielectrics, Oxford University Press, Oxford, 1968.
18. - K. C. Frish, S. L. Reegen, Ring-Opening Polymerization, Marcel Dekker, N. Y., 1969.
19. - S. Hasvriiliak, S. Negami, Polymer, 8, 161 (1967).
20. - G. Williams, D. C. Watts, Trans. Faraday Soc., 65, 80 (1970).
21. - J. D. Ferry, Viscoelastic Properties of Polymers, 2nd ed., J. Wiley & Sons, N. Y., 1969.
22. - G. Odian, Principles of Polymerization, McGraw-Hill, N. Y., 1970.
23. - P. G. DeGennes, J. Chem. Phys., 55, 572 (1971).
24. - G. Williams, D. C. Watts, S. B. Dev, A. M. North, Trans. Faraday Soc., 67, 1323 (1972).
25. - Yamakawa, Polymers, Wiley, Tokio, 1972.

26. - H. Zweifel, Th. Völker, Polymerization via Zwitterionen, *Chimia (Aarau)*, 26, 324 (1972).
27. - G. Williams, *Chem. Reviews*, 72, 55 (1972).
28. - P. Bordewijk, *Advan. Mol. Phys.*, 5, 285 (1973).
29. - P. L. Nordio, G. Rigatti, *Mol. Phys.*, 25, 129 (1973).
30. - R. H. Cole, *Mol. Phys.*, 26, 969 (1973).
31. - P. Bordewijk, *Mol. Phys.*, 61, 1985 (1974).
32. - R. D. Armstrong, T. Dickinson, P. M. Willis, *J. Electroanal. Chem.*, 53, 389 (1974).
33. - I. M. Hodge, M. D. Ingram, A. R. West, *J. Electroanal. Chem.*, 58, 429 (1975).
34. - L. V. Woodcock, *J. Chem. Soc. Faraday II*, 72, 1667 (1976).
35. - I. M. Hodge, M. D. Ingram, *J. Electroanal. Chem.*, 74, 125 (1976).
36. - A. R. Blythe, *Electrical Properties of Polymers*, Cambridge, Cambridge University Press, 1979, pp 200.
37. - D. N. Rubingh, Hyuk Yu, *Macromolecules*, 9, 681 (1976).
38. - H. J. Coles, A. K. Gupta, E. Marchal, *Macromolecules*, 10, 182 (1976).
39. - C. J. F. Böttcher, P. Bordewijk, *Theory of Electric Polarization*, N. Y., Adison Wiley, 1979, vol. I y II, pp 500.
40. - C. J. F. Böttcher, P. Bordewijk, *Theory of Electric Polarization*, London, Academic Press, 1979, pp 400.
41. - L. A. Dissado, R. M. Hill, *J. Chem. Soc. Faraday Trans. II*, 80, 291 (1980).
42. - D. A. Seanor, *Electrical Properties of Polymers*, N. Y., Academic Press, 1980, pp 180.
43. - J. K. Mosicki, G. Williams, *Macromolecules*, 15, 642 (1982).
44. - K. Adachi, T. Kataka, *Macromolecules*, 16, 1936 (1983).
45. - J. M. Albella Matin, J. M. M. Duarte, *Fisica de Dielectricos*, Marcombo S. A., 1984.
46. - M. Soto, V. M. Gallin, *J. C. Polymer*, 25, 121 (1984).
47. - Z. Osawa, T. Takada, *Macromolecules*, 17, 120 (1984).

48. - K. Adachi, T. Katada, *Macromolecules*, **18**, 294 (1985).
49. - K. Adachi, T. Katada, *Macromolecules*, **18**, 466 (1985).
50. - K. Adachi, T. Katada, *Macromolecules*, **18**, 1486 (1985).
51. - K. Adachi, T. Katada, *Macromolecules*, **18**, 1687 (1985).
52. - K. Adachi, T. Kotaka, *Polymer Journal*, **18**, 371 (1986).
53. - J. C. Dyre, *J. Non-Cryst. Solids*, **88**, 271 (1986).
54. - M. Watanabe, K. Sanu, *Macromolecules*, **19**, 815 (1986).
55. - M. Gallin, E. Marshall, A. Mathis, et al, *J. C. Polymer*, **28**, 1937 (1987).
56. - K. Adachi, T. Kotaka, *Macromolecules*, **20**, 2018 (1987).
57. - S. Uzaki, K. Adachi, T. Kotaka, *Macromolecules*, **21**, 153 (1988).
58. - K. Adachi, T. Koaka, *Macromolecules*, **21**, 157 (1988).
59. - J. C. Dyre, *J. Chem. Phys.*, **64**, 2456 (1988).
60. - Y. Imanishi, K. Adachi, T. Kotaka, *J. Chem. Phys.*, **89**, 7585 (1988).
61. - Y. Imanishi, K. Adachi, T. Kotaka, *J. Chem. Phys.*, **89**, 7593 (1988).
62. - K. L. Ngai, A. K. Rajagopal, Teitler, *J. Chem. Phys.*, **88**, 5086 (1988).
63. - S. Takada, T. Itou, H. Chikiri, *Macromolecules*, **22**, 973 (1989).
64. - N. OoKubo, Y. Hirai, R. Hayakawa, *Macromolecules*, **22**, 1359 (1989).
65. - K. Adachi, T. Kotaka, *J. Chem. Soc. Faraday*, **85**, 1065 (1989).
66. - K. Adachi, T. Kotaka, *J. Chem. Soc. Faraday*, **85**, 1075 (1989).
67. - K. Adachi, T. Kotaka, Y. Imanishi, *J. Chem. Soc. Faraday*, **85**, 1083 (1989).
68. - K. Adachi, T. Kotaka, *Macromolecules*, **23**, 2550 (1990).
69. - K. Adachi, T. Kotaka, H. Yoshida, *Macromolecules*, **23**, 1826 (1990).
70. - D. Boese, F. Kremer, L. J. Fetters, *Macromolecules*, **23**, 1826 (1990).
71. - K. Adachi, *Macromolecules*, **23**, 1816. (1990).
72. - M. Iong, H. Watanabe, K. Adachi, *Macromolecules*, **24**, 2955,

- (1990).
73. - J. Cardoso, A. Huanosta, O. Manero, *Polymer Bulletin*, 26, 565 (1990).
74. - H. Yoshida, H. Watanabe, K. Adachi, *Macromolecules*, 24, 2981 (1991).
75. - J. Cardoso, A. Huanosta, O. Manero, *Macromolecules*, 29, 2890 (1991).
76. - A. Hunt, *J. Non-Cryst. Solids*, 134, 287 (1991).
77. - A. Hunt, *J. Non-Cryst. Solids*, 144, 21 (1992).
78. - A. Hunt, *Appl. Phys.*, A54, 508 (1992).
79. - A. Hunt, *J. Non-Cryst. Solids*, 160, 183 (1993).
80. - J. Cardoso, R. Montiel, L. González, A. Huanosta, O. Manero, *J. Pol. Science, Part B*, 32, 359 (1994).

Apendice A

Teoria de Circuitos RC

Introducción

En éste apéndice se desarrollaran los principios básicos del proceso eléctrico de carga y descarga en circuitos RC ante alimentación tipo D.C. y A.C..

A.1 Conexión en Serie

Un circuito RC está constituido por dos elementos o componentes pasivos como la resistencia y el capacitor, que pueden estar conectados en dos formas: una en serie y la otra en paralelo. El circuito puede estar alimentado por una fuente de poder de corriente continua(o directa) o de tipo alterna(ciclica).

El circuito RC se comportará según sea el tipo de alimentación. Esto es, cuando es de tipo corriente continua, el capacitor tiene una resistencia muy grande, (mayor de $10^{10}\Omega$) y debido a ésta resistencia la corriente deja de fluir. Si la alimentación es de corriente alterna, se observará una resistencia muy sensible a los cambios de frecuencia que se produzcan en la corriente, denominándosele reactancia capacitiva y se le denota con el símbolo de: X_c .

La resistencia que está involucrada en el circuito RC, tiene la función de restringir la corriente o el flujo de carga, y el capacitor tiene la función de almacenar carga y de descargarse en instantes dados de tiempo [4].

Se analizará el sistema RC en serie, alimentado por corriente continua(ver fig.1), en donde R es la resistencia, medida en Ohms y C es el capacitor(cuyo valor de capacitancia se mide en Faradios); V_{cc} es el voltaje(en volts) de corriente continua; i es la corriente que circula a través del circuito(en Amperes) y un Interruptor o switch S [4].

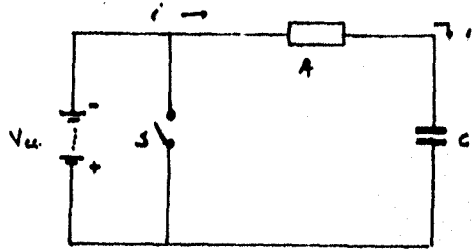


Fig.1

Circuito RC en serie

Cuando se aplica el voltaje(V_{cc}), la corriente(i) circula a lo largo del circuito. Después de haber pasado por la resistencia y al llegar al capacitor, se abre el circuito y la corriente deja de circular. Sin embargo, las placas del capacitor comienzan a polarizarse; creándose un excedente de carga, de un mismo signo, en una de sus placas y en otra de sus placas un déficit de carga, de signo opuesto(fig.2).

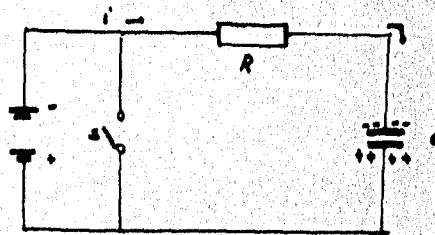


Fig.2

Proceso de Polarizacion

En éste proceso de polarización, se produce el almacenamiento de carga en un cierto tiempo, para que el

capacitor se descargue solo se requerirá de cerrar el interruptor S, y se conseguirá que la corriente i siga la trayectoria siguiente, fig.3:

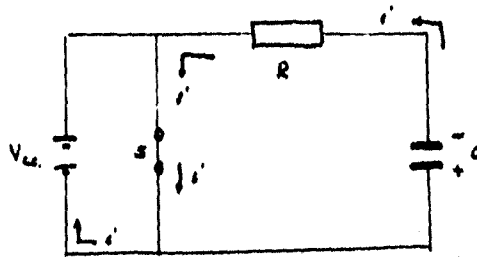


Fig.3

Proceso de Descarga

Como se podrá observar, la corriente i pasa de nuevo por la resistencia R y continúa hasta pasar por el interruptor S, y finalizar en el polo contrario de la fuente (o ánodo) hasta la descarga del capacitor.

Para describir ambos procesos de carga y descarga, se definirán las variables siguientes: (q) que denota la carga; (V_r) es el voltaje que pasa a través de la resistencia o caída óhmica; (V_c) es el voltaje en el capacitor; y (V) es el voltaje de alimentación c.c. (o $V_{c.c.}$) [17].

La ley de Kirchoff dice: la suma de todos los voltajes alrededor de un circuito cerrado es cero:

$$V_r + V_c - V = 0 \quad (A.1)$$

$$V_r + V_c = V \quad (A.2)$$

Ahora (V_r) y (V_c) están definidas como:

$$V_r = R \cdot i \quad (A.3)$$

$$V_c = q/c \quad (A.4)$$

Y también, i está definida como la variación de la carga a través del tiempo o (flujo de carga).

$$i = dq/dt \quad (A.5)$$

Sustituyendo estas definiciones en la ecuación (A.2), se transformarán en:

$$R(dq/dt) + q/c = V \quad (A.6)$$

Al reorganizar la expresión:

$$dq/dt + q/(RC) = V/R \quad (A.7)$$

Para el proceso de carga se tienen las condiciones iniciales que son las siguientes:

$$t = 0 \\ V = V_c = 0$$

Al proceder la solución de la última ecuación:

$$q \exp(t/(RC)) = V(RC) \exp(t/(RC))/R + cte \quad (A.8)$$

$$q = V_c + cte \exp(-t/(RC)) \quad (A.9)$$

$$q/c = V + cte \exp(-t/(RC)) \quad (A.10.1)$$

$$0 = V + cte(1) \quad (A.10.2)$$

$$V_c = V(1 - \exp(-t/(RC))) \quad (A.11)$$

Esta última ecuación describe el perfil de la carga en el capacitor en función del tiempo y además el producto de las magnitudes de R y C tiene dimensiones de tiempo.

En el proceso de la descarga cambian las condiciones iniciales, y dado que no hay alimentación física por parte de la fuente de poder, a partir de la ecuación (A.6) se tiene $V = 0$, se transforma en:

$$R(dq/dt) + q/C = V = 0 \quad (A.12)$$

$$dq/dt = -q/(RC) \quad (A.13)$$

Sus condiciones iniciales son:

$$t = 0 \\ V_c = V$$

Al proceder su solución:

$$q = \exp(-t/(RC)) + cte \quad (A.14)$$

$$q/C = \exp(-t/(RC))\exp(cte)/C \quad (A.15)$$

$$V_c = \exp(-t/(RC))cte$$

$$V = (1)cte$$

$$V_c = V\exp(-t/(RC)) \quad (A.16)$$

La expresion (A.16) representa el perfil de la descargá del capacitor en función del tiempo.

A.2 Conexión en paralelo

Cuando se aplica un voltaje a un circuito, circula una corriente i a través de él, pero cuando sucede en un circuito RC cuya conexión está en paralelo, la corriente se distribuye en el número de ramales que existan en el circuito. Por lo tanto, un circuito en paralelo es un divisor de corrientes. Al observar el esquema, de la fig. 4, se concluye la siguiente relación:

$$i = i_1 + i_2 \quad (A.18)$$

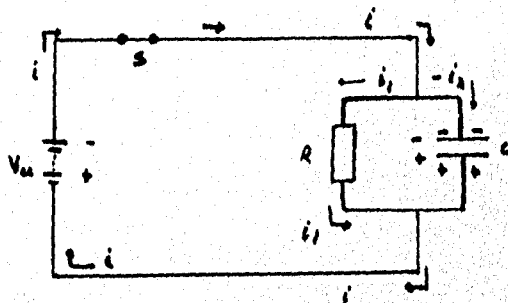


Fig.4

El circuito RC en paralelo es un divisor de corrientes

La corriente i_1 fluye por el ramal donde se encuentra la resistencia R, y la corriente i_2 no circula o pasa a través del ramal en donde se encuentra el capacitor C. Por lo tanto, i_2 siempre será cero en cualquier instante dado y obtenemos que: $i = i_1$ (A.18)

En donde i_1 es la corriente que pasa por la resistencia,

y se produce el mismo efecto, es decir, las placas del capacitor se polarizan y se genera el proceso de carga.

Cuando se abre el interruptor S (ver fig. 5), circulará una corriente i a través del circuito, solo que ahora provendrá del segundo ramal como i_2 , que circulará por la resistencia hasta que el capacitor se descargue, y se obtiene la expresión: $i = i_2$ (A.19)

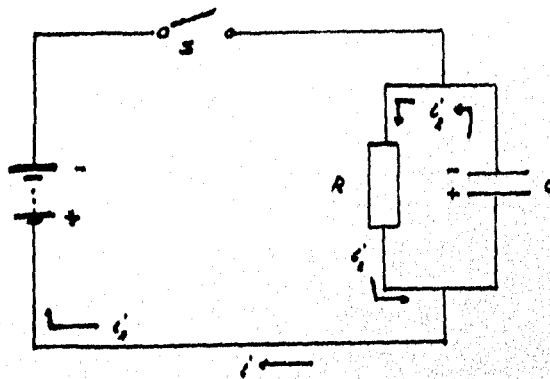


Fig.5

Descarga del Capacitor

Al usar la ley de Kirchoff, el voltaje es el mismo. Cuando se es suministrado a los dos ramales. Para el ramal en donde está la resistencia se tiene la relación:

$$V_r - V = 0 \quad (A.20)$$

$$V_r = V \quad (A.21)$$

$$Ri_2 = V \quad (A.22)$$

Nótese que para el ramal en donde se encuentra el capacitor, se tiene la relación:

$$V_c - V = 0 \quad (A.23)$$

$$V_c = V \quad (A.24)$$

$$q/c = V \quad (A.25)$$

De donde se puede decir que existe i_2 en el segundo ramal (cuando se abre el interruptor S). En el momento en que el capacitor se descarga, se induce una "corriente" por el ramal de la resistencia. Se aplica de nuevo la ley de Kirchoff para el voltaje, que es suministrado por el capacitor, y se llega a la siguiente relación:

$$V_r + V_c = 0 \quad (A.26)$$

Cuyo perfil de descarga es la ecuación (A.17):

$$V = V_c \exp(-t/(RC)) \quad (A.27)$$

Se puede concluir lo siguiente:

1) La corriente que pasa por un capacitor es cero, si el voltaje o la tensión no varía con respecto al tiempo (de tipo V_{cc}). Nótese que en ambos circuitos (en serie y en paralelo), el interruptor hace variar el voltaje en función del tiempo (esto es al abrirlo y al cerrarlo).

2) El capacitor almacena carga, sin ser una fuente de poder, por intervalos de tiempo RC .

3) Se almacena una cantidad finita de carga en el capacitor, incluso cuando la corriente que pase por él sea nula.

4) La capacitancia reacciona ante un cambio de voltaje.

A.3 Corriente Alterna

Cuando la fuente de alimentación a un circuito es de tipo corriente alterna o ciclada, el voltaje se comporta como una onda senoidal [4]:

$$V = V_p \sin(\omega t + \phi) \quad (A.28)$$

En donde: V_p es el valor del voltaje máximo de la onda generada.

ω es la velocidad angular o número de ciclos o

frecuencia.

t es el tiempo en que se aplica el voltaje.

ϕ es el desfase o corrimiento de la onda.

Se concluyó que el capacitor reacciona ante un cambio de voltaje mediante una carga o descarga de corriente en el circuito. El comportamiento de esta reacción de voltaje (V_c , proveniente del capacitor) con respecto al voltaje (V) de la fuente C.A., se ilustra en la siguiente figura [32]:

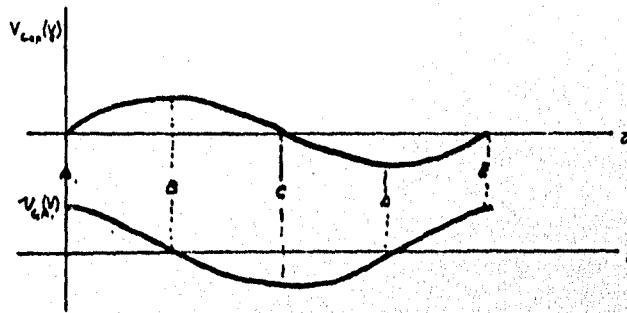


Fig.6

Comportamiento del Voltaje de Capacitor
en una fuente tipo A.C

En el punto A, se inicia la carga del capacitor. La fuente suministra corriente y conforme avanza el tiempo el capacitor se va cargando y la alimentación de corriente disminuye, porque hay un cambio en la polaridad de la fuente. Cuando el capacitor completó su carga con una polaridad positiva (punto B), la fuente deja de suministrar corriente. En este instante el capacitor inicia su descarga, porque se recrea el proceso de abrir el circuito con alimentación tipo cc, durante un intervalo de $\pi/2$ en el tiempo.

Cuando el capacitor ha terminado de descargarse (punto C), la fuente suministra voltaje y corriente de polaridad negativa. Esto hace que el capacitor se polarice

negativamente, se repite la secuencia de carga (punto D) y descarga del apacitor (punto E), como se presentó en el punto A, por un mismo intervalo de $\pi/2$ de tiempo.

El cambio de voltaje y de polaridad se genera un desfaseamiento negativo en el tiempo de $\pi/2$, es decir, un adelanto de $\phi = \pi/2$, y la magnitud de ésta corriente es directamente proporcional al producto del valor de la capacitancia C, y a la velocidad o cambio angular del voltaje con respecto al tiempo [4, 45]:

$$i_c = C(\Delta V/\Delta t) \quad (\text{A.29})$$

$$i_c = \frac{dq(t)}{\Delta t} = C(dV/dt) \quad (\text{A.30})$$

En donde: (dV/dt) es el cambio de voltaje en instantes de tiempo.

i_c es la corriente en el capacitor.

C es el valor de la capacitancia.

Dado que la velocidad del cambio de voltaje (o dV/dt) es directamente proporcional a la velocidad angular (ω), el almacenamiento de la carga será directamente proporcional a la capacitancia y a la velocidad angular:

$$i_c = \omega C \quad (\text{A.31})$$

Ante éste almacenamiento, se genera una oposición a la onda senoidal de la corriente de suministro. Esta se conoce como reactancia capacitiva y se calcula como:

$$X_c = 1/(\omega C) \quad (\text{A.32})$$

La reactancia capacitiva en un circuito se opone a un flujo libre de la corriente, en la misma manera que una resistencia, sólo que existe una diferencia, y es que la reactancia capacitiva es muy sensible a los cambios de frecuencia. También, la reactancia está condicionada a la Ley de Ohm:

$$X_c = X_c(V, 1/i) \quad (\text{A.33})$$

$$X_c = X_c(V/i) \quad (\text{A.34})$$

Cuando los capacitores están conectados en serie, se observa que la suma de todas las reactancias hacen una

reactancia total equivalente

$$(X_c)_{tot} = \sum_1^n (X_c) \quad (A.36)$$

Y cuando ellos están conectados en paralelo, la reactancia total equivalente es el inverso de la suma total de todas las reactancias individuales:

$$(X_c)_{tot}^{-1} = \frac{1}{\sum \frac{1}{(X_c)_i}} \quad (A.37)$$

Dado que la reactancia está condicionada a la ley de Ohm (y como se analizó la figura 6), la corriente i siempre está retrasada o desfasada $\pi/2$ con respecto al voltaje aplicado) se tiene:

$$V = V + 0_j \quad (A.38)$$

$$i = 0 + i_j \quad (A.39)$$

Y al usar la relación (A.34), se obtiene:

$$X_c = X_c(V + 0_j)/(0 + i_j) \quad (A.40)$$

$$X_c = V(-j)/i \quad (A.41)$$

Como se podrá observar, es la parte imaginaria de una "resistencia", es decir:

$$X_c = 0(R) - jX_c \quad (A.42)$$

A ésta "resistencia" se le denomina apropiadamente "Impedancia", y en una conexión en serie se modela como:

$$Z = R - X_c \quad (A.43)$$

Para una conexión en paralelo se modelará en la forma siguiente:

$$Z^{-1} = (1/R - 1/(X_c j)) \quad (A.44)$$

$$Z^{-1} = 1/R + j/X_c \quad (A.45)$$

Al usar la definición (A.5), se obtiene:

$$Z^{-1} = 1/R + j(\omega C) \quad (A.46)$$

Al definir la admitancia "Y", como el inverso de la

impedancia, se obtiene la identidad:

$$Y = 1/R + j(\omega C) \quad (\text{A. 47})$$

$$Y = Y' + Y'' \quad (\text{A. 49})$$

Donde la Y' es la parte real, y Y'' es la parte imaginaria.

Debido a que los instrumentos de medición sólo miden impedancias, la relación (A.19) se definirá en términos de la impedancia (o con respecto a Z):

$$Z^{-1} = (1 + \omega CRj)/R \quad (\text{A. 50})$$

$$Z = \frac{1}{(1 + \omega CRj)(1 - \omega CRj)}$$

$$Z = \frac{R}{1 + (\omega RC)^2} + \frac{R\omega Cj}{1 + (\omega RC)^2}$$

$$Z = Z' + Z''(-j) \quad (\text{A. 52})$$

Análogamente como en la admitancia, con una parte real:

$$Z' = \frac{R}{1 + (\omega CR)^2} \quad (\text{A. 53})$$

Y una parte imaginaria:

$$Z'' = \frac{-R\omega C}{1 + (\omega CR)^2} \quad (\text{A. 54})$$

La combinación de los elementos R , C en una conexión en paralelo produce una curva de dispersión de un semicírculo en el plano de impedancias complejas, y el sistema está sujeto a la acción del campo eléctrico de a.c., es decir, al cambio de la velocidad angular ω , que es también equivalente a la frecuencia, que denotaremos como f [4]:

$$\omega = 2\pi f \quad (\text{A. 55})$$

Y para efectos de experimentación es la única variable que se puede manipular, para obtener ésta curva de dispersión.

Se puede concluir lo siguiente:

- 1) Si el sistema conforma una conexión en paralelo, se

generará un semicírculo casi en su totalidad, en el dominio de la frecuencia. A éste semicírculo se le conoce como una curva de dispersión y se expresa al trazar la parte imaginaria contra la parte real de la impedancia.

2) Esta curva inicia en el origen, tiene un radio equivalente a $r = R/2$; su centro tiene coordenadas $(0, R/2)$; y su ecuación característica es:

$$(R/2)^2 = (Z''')^2 + (Z' - R/2)^2 \quad (A.56)$$

3) Cuando se desarrolla la ecuación (A.56), en términos de la velocidad angular ω , se obtiene:

$$(RC\omega)^2 - 2(RC\omega) - 1 = 0 \quad (A.57)$$

Y se puede obtener un valor máximo para ω , y es:

$$\omega_{\text{Max}} = 1/(RC) \quad (A.58)$$

Cuyo inverso es la constante de tiempo de relajación del sistema, es decir:

$$\omega_{\text{Max}} = T_0 \quad (A.59)$$

4) Cuando ω toma valores muy grandes o tienda a infinito, la curva de dispersión debe cortar al eje real y se tiene el valor de R .

5) Si el sistema describe una línea recta y es paralela al eje imaginario, entonces el sistema se comporta como un circuito RC cuyos elementos están conectados en serie.

Apéndice B

Modelos y Teorías de Polarización

Introducción

En éste apéndice se describe el modelo de Lorentz y la teoría de Langevin, ambos buscan la explicación de, la polarización a través de la constante dieléctrica cuando se aplica un campo de corriente continua.

B.1 Constante Dieléctrica

Cuando una molécula no posee dipolo permanente, ella podrá tener un momento dipolar inducido, por un campo eléctrico. La magnitud del momento del dipolo inducido está dada por:

$$\underline{\mu} = \underline{\alpha} E \quad (B.1)$$

en donde E es el campo eléctrico aplicado y α es la polarización de la molécula, y permite determinar la medida de la facilidad con que el campo eléctrico puede orientar la molécula en el sentido y dirección al campo aplicado [xxx].

El método usual para la determinación y medición del momento del dipolo es a través de la medición de la constante dieléctrica del material. La capacitancia C de un capacitor, que consista de dos placas metálicas paralelas que las separa una distancia en el vacío, está determinado por:

$$C = q/V \quad (B.2)$$

En donde: q es la carga en las placas.

V es la tensión aplicada entre las placas.

Quando se coloca un material entre las placas metálicas del capacitor, las moléculas del material se polarizan eléctricamente por inducción y como consecuencia se crea un campo opuesto al campo resultante entre las placas (debido a que las moléculas se alinean en sentido opuesto con respecto a la carga de las placas), aumentando así la capacitancia del capacitor.

Los materiales que presentan ésta propiedad, son los dieléctricos y la constante dieléctrica (ϵ), se define como: $\epsilon = C/C_0$ (B.3)

Es evidente que ϵ debe ser mayor a 1.00, y cuanto mayor sea ϵ mayor será la polarización del material dieléctrico en un campo eléctrico impuesto.

Las capacitancias están definidas por (B.2), al despejar a C , y al sustituirlo en la relación (B.3), se obtiene [42]:

$$\epsilon = \frac{(q/V_0)d}{(q/V_\epsilon)d} = \frac{V_0}{(V_\epsilon)d} \quad (B.4)$$

Dado que el voltaje es proporcional al campo eléctrico E , se obtiene (Nota: el subíndice d se refiere al material dieléctrico):

$$\epsilon = E/E_d \quad (B.5)$$

Con ésta última relación ya es posible medir los momentos dipolares y la polarizabilidad de la molécula o sistema de interés.

B.2 Polarización

Existen muchos modelos y teorías que tratan del fenómeno de la polarización, sin embargo, sólo se han estudiado los elementos que constituyen a la polarización de un sistema y los principales son [40]:

- 1) Los Dipolos son inducidos por un campo eléctrico externo o por la presencia de enlaces polares, tales como los carboxidos ($C=O$), o debidos a puentes de hidrógeno.
- 2) Por conducción iónica, que es debida a un flujo

de iones (usualmente impurezas debidas a los soventes o a sales) o por grupos iónicos presentes en la molecula(que llegan a estar unidos por enlaces covalentes), que han sido perturbados por un campo eléctrico.

3) Por polarización del Electrodo, cuando se generan dos interfases, entre el material(polimero) y el electrodo, en donde hay una barrera de potencial que las separa, siendo ésta producto de dos capas o fronteras capacitivas y normalmente ocurre como resultado de altos niveles de conducción.

Las causas de la polarización de un sistema dado son (42):

1) Polarización molecular electrónica, que es debida a cambios o desplazamientos de los electrones de los átomos frente a un campo eléctrico.

2) Polarización molecular atómica, que es causada a la distorsión y arreglo de los núcleos de los átomos ante un campo eléctrico.

3) Polarización molecular orientacional. Ella se manifiesta cuando las moléculas tienen un momento dipolar permanente y uno inducido por la nube electrónica que tiene dicha molécula y por lo tanto ella se alinearán ante el campo eléctrico externo generado. Este es el efecto macroscópico de mayor manifestación en los capacitores.

Para lograr una mejor explicación y modelado del proceso de la polarización en las moléculas, se ha definido la polarizabilidad y al vector polarización.

La polarizabilidad, α , representa en qué medida se polariza una molécula al aplicar un campo eléctrico.

El vector polarización P está definido como el valor medio del momento dipolar inducido en la dirección del campo, μ , en una unidad de volumen.

La relación entre α y P está dada por:

$$P = N\alpha\mu_e \quad (B.6)$$

$$P = N\alpha E \quad (B.7)$$

Donde N es el número de átomos o moléculas que

contribuyen a la polarización por unidad de volumen; E es el vector del campo eléctrico que actúa en cada una de las agrupaciones de carga [45].

El vector polarización y el campo eléctrico macroscópico en el interior del dieléctrico está definido como:

$$P = \epsilon_0 X E \quad (B.8)$$

En donde, X es la susceptibilidad dieléctrica. Sin embargo, se hace la hipótesis de que el medio es unidireccional e isotrópico, cuando el campo eléctrico se aplica. Al combinar ésta relación, con la ecuación del vector desplazamiento eléctrico D se obtiene:

$$D = \epsilon_0 E + P \quad (B.9)$$

$$D = \epsilon_0 (1 + X) E = \epsilon E \quad (B.10)$$

$$\text{donde } \epsilon = \epsilon_0 (1 + X) = \frac{\epsilon_0 E + P}{E}$$

La relación entre las magnitudes macroscópicas de ϵ ó X, las magnitudes microscópicas como N y α , vienen dadas por:

$$\vec{P} = \epsilon_0 \bar{X} \vec{E} \quad (B.11)$$

$$\vec{P} = (\epsilon - \epsilon_0) \vec{E} \quad (B.12)$$

$$\vec{P} = N \alpha \vec{E} \quad (B.13)$$

Sin embargo, en el campo eléctrico aplicado y el local (que es el que actúa sobre los átomos y moléculas) deberán de coincidir, esto origina que la polarizabilidad se relacione con la constante dieléctrica, por lo que la polarizabilidad se componga de la polarizabilidad electrónica, iónica y orientacional como la respuesta de los dipolos permanentes al campo eléctrico y a los dipolos inducidos.

La orientación de los dipolos permanentes bajo la acción de un campo externo aplicado, determina la respuesta dieléctrica de muchas sustancias. Esto constituye la base de la determinación de los dipolos permanentes presentes en las moléculas, porque tienden a orientarse a una posición de energía potencial mínima, sin embargo, siempre existe una oposición a ésta orientación.

ESTA TESIS NO DEBE
SALIR DE LA BIBLIOTECA

En los materiales poliméricos existen en los grupos polares (por ejemplo, $-\text{OH}$, $-\text{COO}-$), con respecto a la cadena principal o existen dipolos asociados a ciertas simetrías que permite cierta libertad de movimiento [36].

B.3 Algunos Modelos de Polarización Estática.

Cuando hay campos eléctricos estáticos, la polarizabilidad orientacional es la que da una mayor contribución a la polarizabilidad total, porque los dipolos permanentes al campo eléctrico es mucho más lenta que la de los dipolos inducidos, porque no son capaces de seguir las rápidas variaciones del campo. En estas condiciones los dipolos permanentes permanecen totalmente desorientados y el vector polarización adquirirá un valor de P_{∞} , que es menor al valor de P_s en campos estáticos.

Al suponer la polarización a un nivel molecular, el efecto de un campo aplicado induce un dipolo "m" en cada molécula, por lo que esta magnitud depende del campo eléctrico local, E_L , en la molécula:

$$m = \alpha E_L \quad (\text{B.14})$$

El campo eléctrico local se compone de:

$$E_L = E_C + \Sigma E_D \quad (\text{B.15})$$

donde E_C es debido a las cargas en los electrodos ($E_C = E$), ΣE_D es la suma de todos los campos debidos a los dipolos moleculares interactuantes. Este término es difícil de evaluar y para ello se hace una aproximación, usando el modelo de Lorentz [15].

El modelo de Lorentz considera una muestra de material contenida entre los electrodos (las placas paralelas de un capacitor) como una partícula equipotencial, de geometría esférica. Esta aproximación determina el valor del dipolo inducido, $m = \alpha(\epsilon + 2)E/3$, y el valor del campo local, $E_L = E + P/3\epsilon_0$, porque supone:

1) Los dipolos deben estar homogéneamente

distribuidos

2) Los dipolos deben de cumplir el arreglo equipotencial del sistema

3) En cada carga o elemento positivo debe de existir uno negativo, esto le da el valor de $\sum E_0 = 0$.

B 3 Teoría de Langevin

Se cimienta en las hipótesis siguientes [45]

1) Las moléculas se encuentran en equilibrio térmico, sin interactuar eléctricamente entre sí.

2) Las moléculas se consideran dipolos puntuales.

3) Usa la hipótesis "Ergódica": en cada instante, el valor medio del momento dipolar permanente de todo conjunto de moléculas coincide con la media de un amplio intervalo de tiempo de momento dipolar de una sola molécula. Esto se cumple siempre y cuando el movimiento de cada molécula sea independiente del resto. Esta hipótesis se ayuda de la mecánica estadística de Maxwell-Boltzmann, que se aplica a un conjunto de partículas repartidas en diferentes estados de energía y van adoptando diferentes estados energéticos a través del tiempo

La energía potencial de la molécula, en presencia del campo externo E, está denotado por:

$$U_0 = -\mu \cdot E = -\mu E \cos \theta \quad (B.16)$$

donde θ es el ángulo formado por el momento dipolar con el campo eléctrico; μ es el momento dipolar. La probabilidad de encontrar la molécula cuyo dipolo forma un ángulo comprendido entre θ y $\theta + d\theta$, (es decir, la función probabilidad es función del ángulo θ , $P = P(\theta)$) ella está definida por

$$dP = \frac{\exp(-U_0/kT) 2\pi \sin \theta d\theta}{\int_0^\pi \exp(-U_0/kT) 2\pi \sin \theta d\theta} \quad (B.17)$$

Si se define a $d\Omega = 2\pi \sin \theta d\theta$, como el ángulo sólido

comprendido entre el intervalo de θ y $\theta + d\theta$; k es la constante de Boltzmann; y a $\langle f(\theta) \rangle$ como un valor medio de una magnitud al variar el ángulo, se obtiene:

$$\int_0^\pi f(\theta) dP = \frac{\int_0^\pi f(\theta) \exp(-U\theta/kT) d\Omega}{\int_0^\pi \exp(-U\theta/kT) d\Omega} \quad (B.18)$$

$$\langle f(\theta) \rangle = \int_0^\pi f(\theta) dP \quad (B.19)$$

Y el valor de la función $f(\theta)$ es la componente del momento dipolar en la dirección del campo, por lo tanto el valor medio de la componente del momento dipolar en la dirección del campo estará dada de la manera siguiente:

$$f(\theta) = \mu \cos\theta \quad (B.20)$$

$$\langle f(\theta) \rangle = \langle \mu_E \rangle \quad (B.21)$$

Se puede decir que el producto μE (de la ecuación B.16) es una energía de activación, en el término de la exponencial, para resolver la relación (B.19) ó la (B.21), se le haran los prudentes cambios de variable:

$$x = \cos\theta \quad (B.22)$$

$$y = \mu E / (kT) \quad (B.23)$$

$$\langle \mu_E \rangle = \mu \langle \cos\theta \rangle = \mu \frac{\int_{-1}^{+1} x \exp(xy) dx}{\int_{-1}^{+1} \exp(xy) dx} \quad (B.24)$$

$$\langle \mu_E \rangle = \mu \left| \frac{\exp(y) + \exp(-y)}{\exp(y) - \exp(-y)} - \frac{1}{y} \right| \quad (B.25)$$

$$\langle \mu_E \rangle = \mu [\operatorname{coth}p(y) - 1/y] \quad (B.26)$$

$$\langle \mu_E \rangle = \mu L(y) \quad (B.27)$$

Se puede deducir, que $L(y)$ es la función de Langevin, permite obtener la relación entre el valor medio de la componente del momento dipolar permanente de la molécula, μ .

También, la función se puede expandir en una serie de

McLaurin

$$L(y) = y/3 - y^3/45 + 2y^5/945 - \dots \quad (B.28)$$

cuando $y \ll 1$, la función $L(y)$ se aproxima a su valor asintótico en el origen $L(y) \approx y/3$, figura 9, y sucede en campos muy altos del orden de 10^6 V/m, a temperatura ambiente, pero si se aplican campos muy elevados o temperaturas muy bajas, $L(y)$ alcanza un valor de saturación, es decir, $L(y) \approx 1$. En estas condiciones todas las moléculas tendrían su momento dipolar orientado en la dirección del campo aplicado

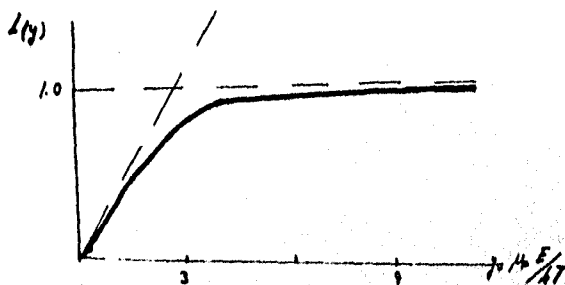


fig. 1

Función de Langevin

En conclusión, el valor de $\langle \mu_E \rangle$ está dado por:

$$\langle \mu_E \rangle = \frac{\mu_p}{3kT} \left[1 - \frac{\mu_p^2 E^2}{15kT^2} + \dots \right] E \quad (B.29)$$

Su valor corresponde a los diferentes estados de energía que puede presentar la molécula en presencia del campo eléctrico, pero como valor medio debe de corresponder al de un conjunto de moléculas que interaccionan térmicamente bajo la acción de un campo eléctrico. Se debe de notar que si $y \ll 1$, se llega a la ley de Curie para dieléctricos [36, 45]:

$$\alpha_{or} = \frac{\langle \mu \rangle_E}{E} = \frac{(\mu^2)_p}{3kT} \quad (B.30)$$

$$\langle \mu \rangle_E = \alpha_{or} E \quad \text{or: orientacional} \quad (B.31)$$

En una representación (fig 2), de α en función de $1/T$ se genera una recta con pendiente μ^2 , donde la polarizabilidad

total, es la suma de la polarizabilidad iónica, más la electrónica, más la orientacional.

$$\alpha = \alpha_{\text{iónica}} + \alpha_{\text{electrónica}} + \frac{\mu_p^2}{3kT} \quad (\text{B.32})$$

$$\alpha = \alpha_0 + \frac{\mu_p^2}{3kT} \quad (\text{B.33})$$

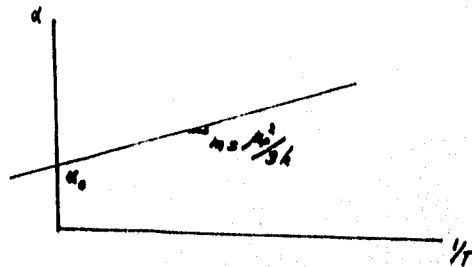


fig. 2

Función Polarizabilidad $\langle \alpha = \alpha(1/T) \rangle$

El valor medio de los ángulos que forman los dipolos con el campo eléctrico está relacionado por :

$$\langle \cos\theta \rangle = L(y) \quad (\text{B.34})$$

en donde $L(y)$ es la función de Langevin y está definida por:

$$y = \mu_p E / kT \quad (\text{B.35})$$

Esto nos define, que dentro de un instante, al anularse el campo exterior los dipolos se desorientan, a través de colisiones moleculares, fuerzas de atracción o repulsión, impedimentos estéricos, etc., hasta en un cierto tiempo el valor del $\langle \cos\theta \rangle$ se hace cero, a éste proceso de desorientación dipolar, se le denomina relajación dipolar.

Apéndice C

Modelo de Debye

Introducción

Se hace una descripción detallada sobre el modelo de Debye, en donde su modelo describe el proceso de la relajación dieléctrica y la polarización en un campo eléctrico alternante. Además se enuncian las modificaciones o correcciones que se le han hecho.

C.1 Ecuación de Debye

El fenómeno de relajación dieléctrica fue estudiado por Debye, quién empezó el estudio con un tratamiento macroscópico sobre la dependencia de la frecuencia y la energía disipada o almacenada por ciclo. Postula un modelo que describe la respuesta de las moléculas ante un campo eléctrico [36, 39]. El postulado reside en dos premisas que son:

- 1) Un almacenamiento exponencial al equilibrio.
- 2) La aplicación del principio de la superposición.

Supone que en un tiempo, $t=0$, hay un campo eléctrico uniforme aplicado a través de un dieléctrico, y a un tiempo, $t=t$, se genera un desplazamiento $D(t)$ que cumple con el siguiente modelo:

$$D(t) = \epsilon_0 \epsilon_\infty E_0 + \epsilon_0 (\epsilon_s - \epsilon_\infty) \Psi(t) E_0 \quad (C.1)$$

El primer término de la derecha, $\epsilon_0 \epsilon_\infty E_0$, representa la respuesta instantánea del material al campo. El segundo

término, $\epsilon_0(\epsilon_s - \epsilon_\infty)\Psi(t)E_0$, representa la lenta (40) contribución de la polarización de dipolos, en el cual el factor, $\Psi(t)$, describe el proceso de orientación, su condición inicial y a la frontera son: $\Psi(0) = 0$, $\Psi(\infty) = 1$

También, supone que la rapidez de la polarización dipolar, $D_P(t)$, llega a un valor de equilibrio [15]:

$$D_P(t) = \epsilon_0(\epsilon_s - \epsilon_\infty)E_0 \quad (C.2)$$

además, es proporcional al grado de desviación del equilibrio:

$$D_P(t) = \frac{-P(\infty) - P(t)}{\tau} \quad (C.3)$$

donde, τ , es una constante característica y se le conoce como tiempo de relajación eléctrica (o dieléctrica) y, es análogo al tiempo de relajación de las teorías del comportamiento viscoelástico en polímeros [15].

Al integrar la ecuación (C.3) se obtiene:

$$D_P(t) = D_P(\infty)(1 - \exp(-t/\tau)) \quad (C.4)$$

por lo que: $\Psi(t) = 1 - \exp(-t/\tau)$ (C.5)

Si la polarización de los dipolos es una función lineal del campo aplicado, entonces un campo $E_0 + E_1$ aplicado cuando $t=0$ producirá un incremento proporcional en el desplazamiento eléctrico:

$$D(t) = \epsilon_0(\epsilon_\infty + (\epsilon_s - \epsilon_\infty)\Psi(t))(E_0 + E_1) \quad (C.6)$$

De acuerdo al principio de superposición de Boltzmann para un sistema lineal, si el campo-extra es adicionado al tiempo, t , el desplazamiento total en tiempos $t > t_1$ será:

$$D(t) = \epsilon_0[\epsilon_\infty + (\epsilon_s - \epsilon_\infty)\Psi(t)]E_0 + \epsilon_0[\epsilon_\infty + (\epsilon_s - \epsilon_\infty)\Psi(t - t_1)]E_1 \quad (C.7)$$

Y para una serie de incrementos de campo:

$$D(t) = \sum_{t=0}^{t=t} \epsilon_0[\epsilon_\infty + (\epsilon_s - \epsilon_\infty)\Psi(t - t_i)]E_i \quad (C.8)$$

Para un campo variante:

$$D(t) = \epsilon_0\epsilon_\infty E(t) + \int_0^t \epsilon_0(\epsilon_s - \epsilon_\infty)\Psi(t-s) \frac{dE}{ds} ds \quad (C.9)$$

El segundo término expresa la historia del material en

el cual ha estado sujeto al campo eléctrico. Al integrarse por partes se llega [36]:

$$D(t) = \epsilon_0 \epsilon_\infty E(t) + [\epsilon_0(\epsilon_s - \epsilon_\infty)] \int_0^t \Psi(t-s) E(s) ds \quad (C.10)$$

$$\text{donde } \Psi(t) = \frac{1}{\tau} \exp(-t/\tau) \quad (C.11)$$

Al diferenciar la ecuación con respecto a t :

$$\frac{dD(t)}{dt} = \epsilon_0 \epsilon_\infty \frac{dE(t)}{dt} + \epsilon_0(\epsilon_s - \epsilon_\infty) \frac{d}{dt} \int_0^t \Psi(t-s) E(s) ds \quad (C.12)$$

Al evaluar en $\Psi(0) = 1/\tau$ y recomblando las ecuaciones (C.9), (C.10) y (C.11), en la (C.13):

$$\frac{d}{dt} \int_0^t \Psi(t-s) E(s) ds = \Psi(0) E(0) - \int_0^t \frac{1}{\tau} \Psi(t-s) E(s) ds \quad (C.13)$$

Se obtiene la ecuación diferencial para desplazamientos eléctricos en el material:

$$\tau \frac{dD(t)}{dt} + D(t) = \tau \epsilon_0 \epsilon_\infty \frac{dE(t)}{dt} + \epsilon_0 \epsilon_s E(t) \quad (C.14)$$

Dado que $E(t) = E_0 \exp(i\omega t)$ y $D(t) = D_0 \exp(i\omega t - a)$, se sustituirán en la última relación, y la solución de ésta última ecuación es:

$$\epsilon = \frac{D(t)}{\epsilon_0 E(t)} = \epsilon_\infty + \frac{(\epsilon_s - \epsilon_\infty)}{1 + i\omega\tau} \quad (C.15)$$

Esta es la ecuación de dispersión de Debye, la cuál contiene una parte real y otra imaginaria:

$$\epsilon'(\omega) = \epsilon_\infty + \frac{\epsilon_s - \epsilon_\infty}{1 + \omega^2 \tau^2} \quad (C.16)$$

$$\epsilon''(\omega) = \frac{\epsilon_s - \epsilon_\infty}{1 + \omega^2 \tau^2} 2\omega\tau \quad (C.17)$$

Sin duda alguna, $\epsilon'(\omega)$ y $\epsilon''(\omega)$ son funciones de ω y de τ , ellas describen la forma en que el campo eléctrico se vio desplazado en el tiempo [1]. Con éstas relaciones será posible relacionar el campo eléctrico aplicado y el desplazado, en la siguiente forma [2]:

$$\tan(\delta) = \frac{\epsilon''}{\epsilon'} = \frac{\text{energía disipada por ciclo}}{\text{energía almacenada pgr ciclo}} \quad (C.18)$$

De éstas expresiones se obtienen la $\epsilon_{\text{máx}}$ en el dominio

de la frecuencia, especialmente de $\log(\omega)$ de la siguiente forma. $\epsilon' = \epsilon\omega + \frac{\epsilon_s - \epsilon\omega}{1 + \omega^2\tau^2}$ (C. 19)

$$\omega\epsilon' = \omega\epsilon\omega + \frac{\omega(\epsilon_s - \epsilon\omega)}{1 + \omega^2\tau^2} \quad (C. 20)$$

$$\frac{d\epsilon'\omega}{d\omega} = \frac{d\epsilon\omega\omega}{d\omega} + \frac{d}{d\omega} \left(\frac{(\epsilon_s - \epsilon\omega)\omega}{1 + \omega^2\tau^2} \right) \quad (C. 21)$$

$$\frac{d\epsilon'}{d\ln\omega} = \frac{d\epsilon}{d\ln\omega} + (\epsilon_s - \epsilon\omega) \left(\frac{1 - \omega^2\tau^2}{1 + \omega^2\tau^2} \right) \quad (C. 22)$$

Para hallar el valor máximo de la derivada de la función de ϵ' , se tendrá que igualar a cero [28]:

$$\frac{d\epsilon'}{d\ln\omega} = 0 = (\epsilon_s - \epsilon\omega) \left(\frac{1 - \omega^2\tau^2}{1 + \omega^2\tau^2} \right) \quad (C. 23)$$

cuyas soluciones son: 1) $\epsilon_s - \epsilon\omega = 0$; que es trivial.

$$2) 1 - \omega^2\tau^2 = 0$$

$$\omega_{\text{máx}} = \frac{1}{\tau}$$

A través del valor máximo de ϵ'' , se encuentra el valor una frecuencia crítica y a su vez el tiempo de relajamiento [11], en el campo ϵ'' vs $\log(\omega)$ o también ϵ' vs ϵ'' .

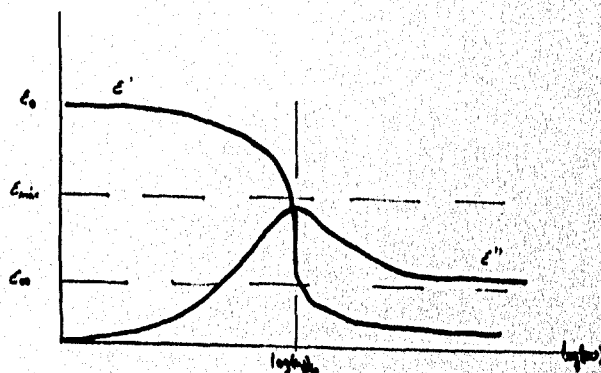


Fig. 1

ϵ' y ϵ'' vs $\log(\omega)$

Modelo de Debye

Esta ecuación, con la debida transformación formará un

semicírculo de la siguiente forma:

$$\epsilon' = \epsilon\omega + \frac{\epsilon_s - \epsilon\omega}{1 + \omega^2\tau^2} \quad \epsilon'' = \frac{(\epsilon_s - \epsilon\omega)\omega\tau}{1 + \omega^2\tau^2} \quad (C.24)$$

Al evaluar en el límite de la frecuencia crítica, $\omega'\tau^2 = 1$, se obtiene:

$$\epsilon' = \epsilon\omega + \frac{\epsilon_s - \epsilon\omega}{2} \quad \epsilon'' = \frac{\epsilon_s - \epsilon\omega}{2} \quad (C.25)$$

simplificando y reorganizando:

$$\left(\frac{\epsilon_s - \epsilon\omega}{2}\right)^2 = \left[\epsilon' - \frac{\epsilon_s - \epsilon\omega}{2}\right]^2 + (\epsilon'')^2 \quad (C.26)$$

Se puede observar, que la relación (1.5.27) corresponde a la de un semicírculo, cuyo radio es [35]:

$$r = \left(\frac{\epsilon_s - \epsilon\omega}{2}\right) \quad (C.27)$$

Se obtiene la correspondiente figura, al trazar la parte imaginaria (o ϵ'' o factor de pérdidas) en el eje de las ordenadas vs la parte real (o ϵ' o la permitividad) en el eje de las abscisas.

Cuando las frecuencias son muy bajas, se manifiesta el efecto de una corriente continua (o $\omega = 0$), se obtiene el valor de la constante dieléctrica estática [38]:

$$\epsilon(0) = \epsilon_0 \quad (C.28)$$

Cuando se aplican frecuencias muy altas ($\omega \rightarrow \infty$), en el sistema o en el medio se observará una constante dieléctrica instantánea [41]:

$$\epsilon(\omega \rightarrow \infty) = \epsilon\omega \quad (C.29)$$

Se observa que la constante dieléctrica está sujeta a una dispersión ante los cambios de frecuencia, que generará cambios por la carga almacenada y cambios por la carga disipada.

Sin embargo en ambas partes, real e imaginaria se puede obtener la función distribución o relación de Kramers-Krönig. Ella expresa la interdependencia de las cantidades ϵ'' y ϵ' para cualquier sistema lineal:

$$\epsilon' = \epsilon\omega + (\epsilon_s - \epsilon\omega) \int_0^{\infty} \frac{G(\ln\tau) d\ln\tau}{1 + \frac{\omega^2}{\tau^2}} \quad (C. 30)$$

$$\epsilon'' = (\epsilon_0 - \epsilon\omega) \int_0^{\infty} \frac{\omega\tau G(\ln\tau) d\ln\tau}{1 + \frac{\omega^2}{\tau^2}} \quad (C. 31)$$

En donde se define una función densidad de distribución (o de probabilidad) de la forma siguiente [39]:

$$\int_{-\infty}^{\infty} G(\ln\tau) d\ln\tau = 1 \quad (C. 32)$$

Los movimientos de la molécula y los dipolos son reflejados en el valor de ϵ'' . Por lo tanto, se hará el análisis en el factor de pérdidas en la frecuencia del tiempo de relajamiento, $\omega = 1/\tau$:

$$\epsilon'' = (\epsilon_s - \epsilon\omega) \int_{t=0}^{\infty} G(\ln(1/\omega)) \frac{\omega\tau}{1 + \frac{\omega^2}{\tau^2}} d\ln\tau \quad (C. 33)$$

$$\epsilon'' = (\epsilon_s - \epsilon\omega) G(\ln(1/\omega)) \int_{\tau=0}^{\infty} \frac{\omega\tau d\tau}{\tau(1 + \frac{\omega^2}{\tau^2})} \quad (C. 34)$$

$$\epsilon'' = (\epsilon_s - \epsilon\omega) G(\ln(1/\omega)) \omega \left(\frac{1}{\omega} \right) \tan^{-1} \frac{\tau}{\omega} \Big|_0 \quad (C. 35)$$

$$\epsilon'' = (\epsilon_0 - \epsilon\omega) G(\ln(1/\omega)) \frac{\pi}{2} \quad (C. 36)$$

$$G(\ln(1/\omega)) = \frac{2\epsilon''(\omega)}{\pi(\epsilon_s - \epsilon\omega)} \quad (C. 37)$$

Se obtiene con esta última relación el "esfuerzo" de relajación (C. 37), que es el área bajo la curva de absorción, y está dado por la relación [28, 39]:

$$(\epsilon_s - \epsilon\omega) \int_0^{\infty} G(\ln(1/\omega)) d(\ln\omega) = \frac{2}{\pi} \int_0^{\infty} \epsilon''(\omega) d(\ln\omega) \quad (C. 38)$$

$$\Delta\epsilon = (\epsilon_s - \epsilon\omega) = \frac{2}{\pi} \int_{-\infty}^{\infty} \epsilon''(\omega) d(\ln\omega) \quad (C. 39)$$

C.2 Diagramas de Dispersión

En el año de 1941 K.S.Cole & R.H.Cole utilizaron la representación gráfica de $\epsilon'(\omega)$ vs $\epsilon''(\omega)$, para encontrar el tiempo de relajación experimental. A esta representación se le denomina diagrama Cole-Cole, y utiliza las relaciones (C.25) en el campo de la permitividad.

Los puntos (c', c'') generan un semicírculo con centro en el eje real, que a su vez, el eje real es intersectado en dos puntos, uno de ellos es $c' = c$. El otro punto se encuentra cuando $c'' = c\omega$, y sigue la identidad [2, 39]:

$$c''^2 = (c - c')(c' - c\omega) \quad (C.40)$$

Cuando se utiliza la relación de Kronig-Kramers, o la función distribución, en el campo del logaritmo de la frecuencia y esta curva está desplazada o deformada; ella condiciona y garantiza la aproximación de un comportamiento simétrico de $c''(\omega)$ vs $\ln(\omega)$, en el valor de $\omega = 1/\tau$, de tal forma, se puede hacer una combinación lineal de $c''(1/\tau)$, para la función de distribución de $G(\ln\tau)$ a través de una expansión en series de Taylor:

$$G(\ln(1/\omega)) = \alpha_1 c''(\omega) + \alpha_2 \frac{dc''}{d\ln\omega} + \alpha_3 \frac{d^2 c''}{d\ln\omega^2} + \alpha_4 \frac{d^3 c''}{d\ln\omega^3} \quad (C.41)$$

al aproximar al primer término [27], dentro del valor normalizado de la función $G(\ln(1/\tau)) = 1$, se obtiene el valor de α :

$$\alpha = 1/c''(\tau) \quad (C.42)$$

y para cualquier valor de ω , se obtendrá la siguiente relación

$$\alpha = - \frac{G(\ln(1/\omega))}{\pi(c''(\omega))} \quad (C.43)$$

dado que sólo interesa el punto, en donde se da la relajación del sistema se obtiene, para el modelo de Debye:

$$\alpha = \frac{(c - c\omega)\pi}{\pi(c\omega - c)} \quad (C.44)$$

esto significa que existe un factor de corrección, α , que sólo tendrá valores en el intervalo de $0 < \alpha \leq 1$, y se determinará, a través de las desviaciones o deformaciones que se presenten en el semicírculo descrito por la ecuación de Debye. Además nos dice, que en un sistema tipo Debye los dipolos no interactúan entre sí, con un movimiento térmico aleatorio, algo como dipolos flotantes, que no tienen sitios de preferencia, en donde no existen interacciones como nubes

de carga o sitios de repulsión o de neutralización. por lo tanto, se ha llegado a obtener una forma más general para la expresión de la permitividad compleja, o ϵ^* :

$$\epsilon^* = \epsilon_\infty + (\epsilon_0 - \epsilon_\infty)/(1 + (j\omega\tau)^\alpha) \quad (C.45)$$

El factor α se obtiene al mapear el lugar geométrico del centro del semicírculo, posteriormente se normaliza al dividirlo entre $\pi/2$ [27].

En el proceso de la polarización de los polímeros, además de su relajamiento, se presentan interacciones moleculares que dificulta la orientación de los dipolos al campo eléctrico; éstos medios tienen un comportamiento diferente al de Debye, por lo que se han propuesto otras funciones o modelos que logren describir adecuadamente el proceso de relajación, ello ha llevado a la creación de nuevos parámetros empíricos; la mayor parte de ellos se han enfocado en la función de distribución, de los cuáles uno da la altura del pico de la curva, otro la posición del pico, otro el ensanchamiento y otro el desplazamiento. Sin embargo, no se ha encontrado un significado físico adecuado a éstos parámetros; por ejemplo: una función de relajación no-Debye [24, 27, 79], como Khóirausch-Williams-Watts, nos define el desplazamiento que tiene la curva de distribución, a través del exponente β , con una función de decaimiento:

$$\phi(t) = \phi(0)\exp[-(t/\tau)^\beta] \quad (C.46)$$

ésta función requiere de tres parámetros empíricos, y ajusta de forma simétrica la curva de distribución, sin embargo, no es muy manejable, debido que analíticamente no puede ser transformable al dominio de las frecuencias [79], excepto en:

$$\lim_{\omega \rightarrow 0} \epsilon(\omega) \propto \omega^1 \quad (C.47)$$

$$\lim_{\omega \rightarrow \infty} \epsilon(\omega) \propto \omega^{-\beta} \quad (C.48)$$

los otros modelos, que se encuentran en el dominio de la frecuencia directamente muestran un semicírculo, cuyo centro no se encuentra en el eje real o de las abscisas, sino

trasladado por debajo o hacia arriba de la horizontal como el modelo Cole-Cole [2, 11]: $\epsilon(\omega) = \epsilon(0) / (1 + (i\omega\tau)^\alpha)$

$$\lim_{\omega \rightarrow 0} \epsilon(\omega) \propto \omega^a \quad (C.49)$$

$$\lim_{\omega \rightarrow \infty} \epsilon(\omega) \propto \omega^{-a} \quad (C.50)$$

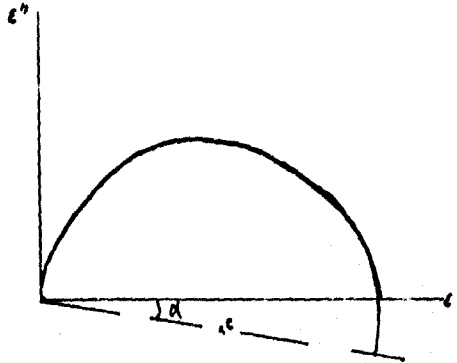


Fig. 2

Modelado de Cole-Cole para la parte real y parte imaginaria de ϵ^*

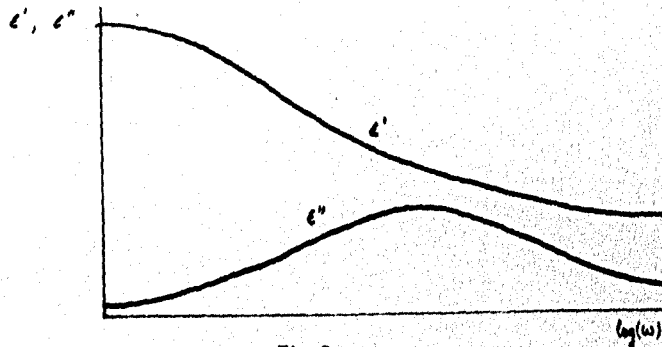


Fig. 3

ϵ'' y ϵ' vs $\log(\omega)$

Modelo de Cole-Cole

El modelo de Cole-Davidson, describe la deformación del semicírculo, y para encontrar éste parámetro es encontrar el ángulo que forma con la vertical y una pendiente promedio cuando inicia la deformación del semicírculo [28, 79]:

$$\epsilon(\omega) = \epsilon(0) / (1 + i\omega\tau)^\beta$$

$$\lim_{\omega \rightarrow 0} \epsilon(\omega) \propto \omega^1 \quad (C.51)$$

$$\lim_{\omega \rightarrow \infty} \epsilon(\omega) \propto \omega^{-\beta} \quad (C.52)$$

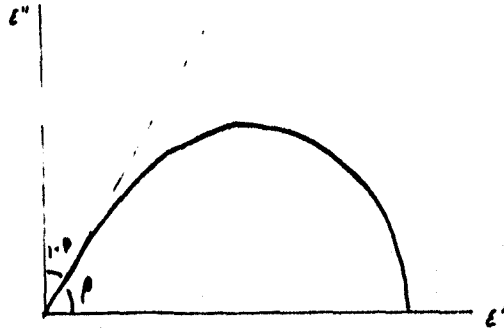


Fig. 4

Curva de dispersión de ϵ'' vs ϵ'
para Cole-Davidson

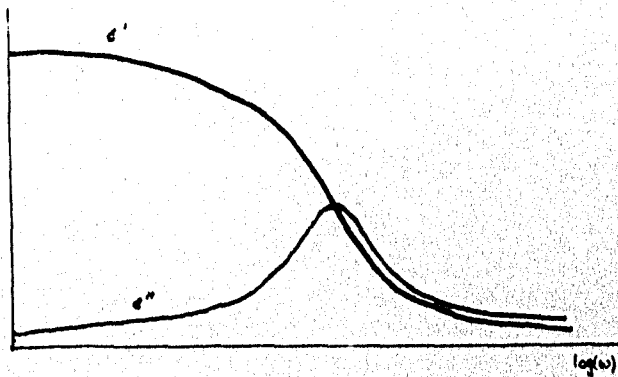


Fig. 5

ϵ'' y ϵ' vs $\log(\omega)$

Se ha logrado determinar relaciones numéricas con el parámetro β de Williams-Watts con el valor de la β de Cole-Davidson [79]:

$$\beta_{WW} = 0.144 + 0.97\beta_{CD}, \quad 0.2 < \beta_{CD} < 0.6 \quad (C.54)$$

$$\beta_{WW} = 0.316 + 0.683\beta_{CD}, \quad 0.6 < \beta_{CD} < 1.0 \quad (C.55)$$

El modelo de Havriliak-Negami, describe a ambos

efectos, la distorsión y la translación del centro. [19, 79]:

$$e(\omega) = e(0) / [1 + (\omega\tau)^a]^\beta \quad (C 56)$$

$$\lim_{\omega \rightarrow 0} e(\omega) \propto \omega^0 \quad (C 57)$$

$$\lim_{\omega \rightarrow \infty} e(\omega) \propto \omega^{-\beta a} \quad (C 58)$$

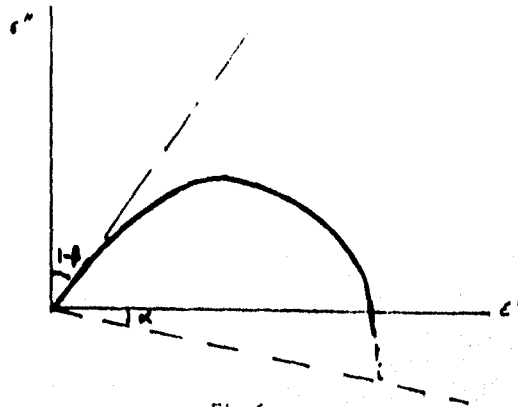


Fig. 6
e'' vs e'

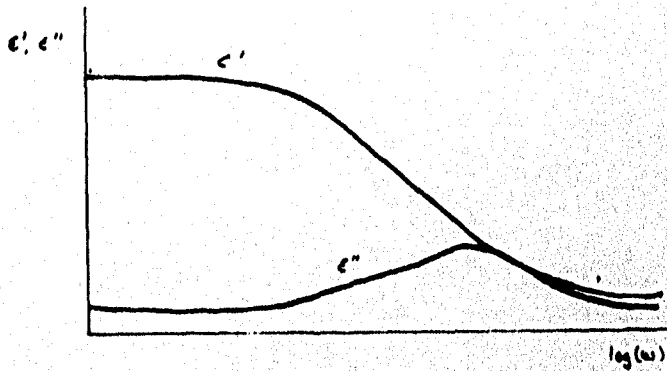


Fig. 7
e'' y e' vs log(omega)

De la misma forma, se relacionan con el parámetro de $\beta\omega\tau$ en la forma siguiente:

$$\beta_{\text{dBN}} = \beta\omega\tau^{1.23} \quad (C 59)$$

Se ha sugerido el uso de la ley universal, o función de Jönsher, de la respuesta de la ley de la potencia para el factor de pérdidas [79]:

$$\epsilon''(\omega) \propto \omega^{n-1}, \quad \omega > 1/\tau \quad (C.60)$$

$$0 < n < 1$$

$$\epsilon''(\omega) \propto \omega^m, \quad \omega < 1/\tau \quad (C.61)$$

$$0 < m < 1$$

Dado que los sistemas no-Debye, no presentan una relajación única, el parámetro τ se presenta muy difuso. Se ha propuesto la realización de la curva log-log de la conductividad vs frecuencia angular, para encontrar el punto de inflexión que se manifiesta en el cambio de la conductividad tipo dc, a una conductividad tipo ac. Dentro de éste plano se puede encontrar puntos de resonancia o estacionarios con respecto al proceso de carga, o, la contribución de la polarización del electrodo al sistema, a través de la superposición del valor de la capacitancia [76...79].

Apéndice B

Diagramas de Flujo y Subrutinas

Introducción

Se muestran los diagramas de flujo, así como el listado de los programas escritos en QB45, Quick Basic ver 4.5, que fueron utilizados para el análisis de resultados de propiedades dieléctricas.

D.1 Diagrama de Flujo

Análisis de datos para procesar en una PC:

INICIO:
LIMPIA PANTALLA

CREA 2 ARCHIVOS PRINCIPALES
CON EXTENSION: ZLSLC.DAT Y
YN.DAT

PIDE EL NOMBRE DEL ARCHIVO
CON SU RESPECTIVA EXTENSION
PARA SER LEIDO Y PROCESADO
PIDE EL VALOR DEL ESPESOR
CALCULA CONSTANTES FISICAS:
-FACTOR GEOMETRICO
-CONSTANTE DE LA PERMITIVIDAD

continúa....

CREA UN CICLO DE LECTURA POR
CADA CAMBIO DE TEMPERATURA
-LEE LOS DATOS DEL EQUIPO DE A", EN EL
CAMPO DE LAS PERMITIVIDADES
-ESCRIBE LOS DATOS LEIDOS Y LOS ESCRIBE
EN LOS ARCHIVOS PRINCIPALES, EN EL CAMPO
DE LA IMPEDANCIA, ADMITANCIA, Y MODULO

CIERRA EL CICLO DE LECTURA Y
DE ESCRITURA DE DATOS SECUENCIALES
HASTA FINALIZAR EL ARCHIVO

Fin de subrutina.

Generacion y ordenamiento de archivos (compactacion):

INICIO:
LIMPIA PANTALLA Y MEMORIA

CREA ARCHIVO Z122W.DAT
SE CREA UN CICLO DE LECTURA
DE TIPO SECUENCIAL, DONDE
SOLO SE LEEN LAS IMPEDANCIAS
Y FRECUENCIAS DEL ZLSLC.DAT
LUEGO SE ESCRIBEN EN EL Z122W.DAT
CIERRA EL CICLO DE LECTURA Y ESCRITURA
CREA ARCHIVO Y12H12.DAT

SE CREA OTRO CICLO DE LECTURA
SOLO SE LEEN LAS ADMITANCIAS
Y MODULOS DEL YH.DAT
EN FORMA SECUENCIAL
ESCRIBE LOS DATOS LEIDOS EN EL
Y12H12.DAT Y CIERRA EL CICLO DE
LECTURA/ESCRITURA

CREA ARCHIVO TREPR.DAT
CREA OTRO CICLO DE LECTURA EN MONTE
SE LEE EN FORMA SECUENCIAL;
SE ORGANIZAN LOS TIEMPOS DE
MEDICION, FRECUENCIAS Y TEMPERATURAS
REPRESENTATIVAS PARA CADA PROCESO
Y LAS ESCRIBE EN EL ARCHIVO TREPR.DAT
CIERRA EL CICLO DE LECTURA/ESCRITURA

Fin de subrutina.

Análisis de las muestras para encontrar tiempos de relajación
y parámetros de corrección al modelo de Debye (dispersión
dieléctrica.

INICIO:
SE ASIGNA UNA TOLERANCIA DEL 10% DE ERROR
PARA CADA TEMPERATURA (PROCESO ESCALON)
O PARA CADA BARRIDO DE FRECUENCIAS
(PROCESO RAMPA)

CREA CUATRO ARCHIVOS COMO:
COLECOLE.DAT
MODELOS.DAT
RESOLAX.DAT
RELAX.DAT

SE HACE LA SUPDISCION DEL MODELO
DE DEBYE (SEMICIRCULO PERFECTO)

HACE UN CICLO DE LECTURA/ESCRITURA Y LEE
EL ARCHIVO ZLSLC.DAT, LA PRIMERA SERIE DE
FRECUENCIAS. LEE LA PARTE REAL E INAGINARIA Y I.E.
ASIGNA UN RADIO-VECTOR PARA CADA FRECUENCIA

REALIZA EL PRIMER AJUSTE EN ALTAS FRECUENCIAS
Y CALCULA EL PRIMER PARAMETRO DE CORRECCION
CONO EL α_{HN} .

POSTERIORMENTE SE MAPEA EL CENTRO DEL
SEMICIRCULO A TRAVES DE LOS RADIO VECTORES,
(POR GEOMETRIA ANALTICA) SE DETERMINA
EL RADIO DEL SEMICIRCULO,
LAS COORDENADAS EN EL PLANO COMPLEJO EL CENTRO
DEL SEMICIRCULO Y DETERMINA LA CORRECCION α_{cc}

SE REALIZA UN MAPEO CONFORMAL,
EN EL INTERVALO DE ALTAS FRECUENCIAS,
ENTRE LOS 0.3MHZ Y LOS 0.5MHZ
EL PRIMER CUADRANTE DEL SEMICIRCULO
SE DEFORMARA A UN TRIANGULO DE 45° ,
CALCULA EL ANGULO CON LA HIPOTENUSA
Y DETERMINA EL PARAMETRO DE $1-\beta_{DC}$

DETERMINA EL PARAMETRO EMPIRICO DE
WILLIAMS-WATTS, A TRAVES DEL PARAMETRO DE
DAVIDSON-COLE POR MEDIO DE CORRELACIONES

DETERMINA EL PARAMETRO DE β_{HN} , CON EL
PARAMETRO DE WILLIAMS-WATTS Y LA α_{HN}

DETERMINA EL TIEMPO DE RELAJACION, A TRAVES
DEL CAMBIO DE CONDUCTIVIDAD AC a DC

DETERMINA EL PUNTO DE RESONANCIA
O EL PUNTO EN DONDE LA CARGA-DESCARGA
EN EL SISTEMA Y SU FRECUENCIA (DE RESONEANCIA)
DETERMINA LA PENDIENTE DE SATURACION DEL SISTEMA

DETERMINA EL TIEMPO DE RELAJACION,
A TRAVES DEL VALOR MAXIMO EN
EL DIAGRAMA DE COLE-COLE

CUANDO HAY MAS DE UN SOLO VALOR MAXIMO,
LIMITA EL INTERVALO DE FRECUENCIAS PARA
LA BUSQUEDA DEL VALOR MAXIMO, EN ALTA O BAJA
FRECUENCIA.

CALCULA CON LOS PARAMETROS OBTENIDOS
LA PARTE REAL E INAGIANRIA DE LA IMPEDANCIA
Y LOS COMPARA, SI EL ERROR ES MAYOR AL 10%,
LOS VUELVE A RECALCULAR Y TOMA LOS PRIMEROS
ESTIMADOS, Y RECALCULA LOS RADIO-VECTORES

FINALIZA EL BARRIDO DE FRECUENCIAS,
LOS RESULTADOS OBTENIDOS LOS ESCRIBE EN LOS
CUATRO ARCHIVOS

POSTERIORMENTE BDRRA O
LIMPIA LA MEMORIA DE DATOS
Y PROSIGUE CON LA SIGUIENTE
TEMPERATURA HASTA FINALIZAR EL ARCHIVO
CIERRA EL CICLO DE LECTURA/ESCRITURA

Fin de la subrutina.

Los archivos generados son legibles en ASCII, por lo que los datos y resultados pueden ser importados a cualquier hoja de cálculo.

En las siguientes páginas se muestra el listado de las subrutinas.

Apendice I

Validación de Subrutinas

Introducción

Se muestra la validación de las subrutinas, se presenta un cálculo representativo para cada una de las propiedades dieléctricas. Además de la verificación de los parámetros empíricos de corrección al modelo de dispersión de Debye a la temperatura de 223°C. También se presentan en forma de diagrama de RC vs Temperatura los resultados de la forma de obtener el relajamiento del sistema.

E.1 Transformación de Campos

Se transforman los valores del campo de la permitividad al de la impedancia, admitancia y módulo complejo.

Se hace uso de las relaciones:

$$\begin{aligned} Y^* &= i\omega C_0 \epsilon^* & Y^* &= \text{admitancia compleja} \\ \epsilon^* & & \epsilon^* &= \text{permitividad compleja} \\ M^* &= i\omega C_0 z^* & M^* &= \text{módulo complejo} \\ z^* & & z^* &= \text{impedancia compleja} \end{aligned}$$

Determinación de constantes:

Cte. geométrica:

$$\begin{aligned} a &= 300.01/10^6 \text{ m}^2 \text{ (área de contacto del electrodo)} \\ x &= 0.3856 \text{ mm (espesor o distancia entre los electrodos)} \\ k_{\text{geo}} &= x/a = 1285.2905/100 = 12.853 \text{ m}^{-1} \end{aligned}$$

Co = 6.8886x10⁻¹⁴ F

Co = 6.8886x10⁻¹⁴ F

Transformación de Campos:

Impedancia Compleja con $\omega = 0.1$ Hz, $c' = 8.6496 \times 10^7$.

$$c'' = 1.4046 \times 10^8, \quad z^{\circ} = z' - iz''.$$

$$z' = c'' / (\omega C_0 (c'^2 + c''^2)), \quad z'' = c' / (\omega C_0 (c'^2 + c''^2))$$

$$z' = 1.4046 \times 10^8 / ((0.1)(6.8886 \times 10^{-14}) \{ (8.65 \times 10^7)^2 + (1.4 \times 10^8)^2 \})$$

$$z' = 749308.1 \Omega$$

$$z'' = 461411.9 \Omega$$

Admitancia Compleja, $y^{\circ} = y' - iy''$

$$y' = \omega C_0 c''', \quad y'' = \omega C_0 c'$$

$$y' = (0.1)(6.8886 \times 10^{-14})(1.4046 \times 10^8) = 9.6769 \times 10^{-7} \text{ 1}/\Omega$$

$$y'' = 5.959 \times 10^{-7} \text{ 1}/\Omega$$

Módulo Complejo, $m^{\circ} = m' + im''$

$$m' = c'' / (c''^2 + c'^2), \quad m'' = c' / (c''^2 + c'^2)$$

$$m' = (1.4046 \times 10^8) / \{ (8.65 \times 10^7)^2 + (1.4046 \times 10^8)^2 \}$$

$$m' = 3.1786 \times 10^{-9}$$

$$m'' = 5.1619 \times 10^{-9}$$

Estos valores concuerda con aquellos de las secciones F.2 y F.3 del apéndice F.

E.2 Verificación y determinación de parámetros o exponentes α y/o β a la temperatura de 223°C.

Para determinar el exponente α del modelo de Cole-Cole, se hace la suposición del semicírculo simétrico, en frecuencias altas se toman tres puntos y con la intersección de sus mediatrices respectivas se obtiene el centro del semicírculo, fig.1. A la temperatura de 223°C, se obtuvo un exponente $\alpha = 0.9056$, con este valor del exponente y del radiovector de $5.1 \times 10^6 \Omega$ más un valor de corrimiento de 82390 Ω , con el tiempo de relajación ($\tau = 1.578 \times 10^{-5}$ 1/Hz).

se obtiene en la frecuencia de 200 kHz para la parte real y la imaginaria los siguientes valores:

$$z' = 707642.2 \, \Omega \qquad z'' = 1463709 \, \Omega$$

a la frecuencia de 50kHz, para la parte real y la imaginaria son:

$$z' = 1149246 \, \Omega \qquad z'' = 2287976 \, \Omega$$

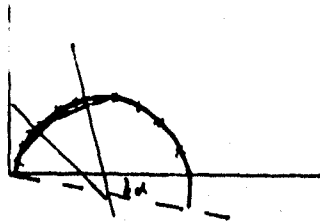


Fig. 1

Obtención del exponente α para el modelo Cole-Cole

En el modelo de Cole-Davidson, el exponente β se obtienen con las deformaciones del semicírculo en altas frecuencias, fig.2. Cuando $\beta = 0.862$, con los mismos valores del radiovector, los valores para la parte real y la parte imaginaria de la impedancia, a la frecuencia de 200kHz y de 50 kHz son:

$$z' = 923594.1 \, \Omega \qquad z'' = 1610789 \, \Omega$$

$$z' = 3554635 \, \Omega \qquad z'' = 2254188 \, \Omega$$

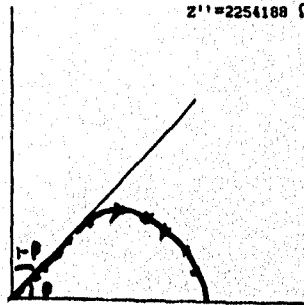


Fig. 2

Obtención de la β para el modelo Cole-Davidson

Con las relaciones del apéndice C, sección c.2, ecs. c.54 y c.55, a las mismas frecuencias (200kHz y 50kHz) se obtiene:

$$\begin{array}{ll} z' = 797816.7 \Omega & z'' = 157362 \Omega \\ z' = 3453806 \Omega & z'' = 2328194 \Omega \end{array}$$

Para el modelo de Havriliak-Negami, con las relaciones c.57 y c.59, se obtuvo para $1-\alpha=0.0595$ y $\beta=0.65$, a las mismas frecuencias (200kHz y 50kHz), los valores correspondientes son:

$$\begin{array}{ll} z' = 1827273 \Omega & z'' = 1640379 \Omega \\ z' = 3945814 \Omega & z'' = 1700485 \Omega \end{array}$$

Los valores experimentales de 200kHz y 50kHz son:

$$\begin{array}{ll} z' = 1961922 \Omega & z'' = 1638456 \Omega \\ z' = 3731814 \Omega & z'' = 1708356 \Omega \end{array}$$

E.5 Cálculo del tiempo de Relajamiento

A la temperatura de 223°C la frecuencia de relajamiento es a 100kHz, con un valor de $z'' = 1700214 \Omega$ y el mínimo es a 50Hz con un valor de $z' = 5648311 \Omega$, con estos valores se obtendrá el valor del tiempo de relajamiento, a través de la determinación de las ctes R y C:

$$C = 1/\omega z'' = 1/(2\pi f z'')$$

$$C = 1/(100,000)(1700214) = 5.9217 \times 10^{-12} / (6.2832)$$

$$C = 8.9002 \times 10^{-13} \text{F}$$

$$R = z'/2 = 5648311/2 = 2824155.5 \Omega$$

$$\tau = RC = 2.5135 \times 10^{-6} \text{s} = 1.5793 \times 10^{-5} 1/\text{Hz.}$$

el valor de τ modelado es de:

$$\tau = 2.5115 \times 10^{-6} \text{s} = 1.578 \times 10^{-5} 1/\text{Hz.}$$

Apéndice F

Salida de Resultados

Introducción

Se muestra la forma en que los resultados del análisis dieléctrico se obtienen y se procesan.

Además se muestran los archivos formados y la forma de organización de los resultados.

F.1 Obtención de resultados del "DEA"

File:
Model: DEA Version Parallel Plate
Sample: EP07-1
Size: 0.1256 sq
Method: DE1: PERMITIVE
Generator: UNIVERSAL
Comment: G 20N 10N 500V 10 TALENTAMIENTO DE 10G A 20R 500 5 Y 50N
Site: 5
Site Size: 100
Site Temperature: 25
Site Permittivity: 1
Site Loss Factor: 1
Site Frequency: 50
Calib: 370.89 25.13
Date: 2-20-84
Time: 16:00

0.1256	173.25	8.64641E+01	1.40166E+02	0.1
0.1256	170.624	128.368	179.619	320000
0.1256	170.624	128.656	159.23	160000
0.1256	173.25	131.458	217.637	200000
0.1256	169.951	127.127	256.742	180000
0.1256	169.951	127.528	180.799	100000
0.1256	169.951	154.417	451.836	75000
0.1256	169.951	164.212	634.935	50000
0.1256	169.951	175.173	1.193.84	25000

F.2 Salida de algunos resultados del Archivo:
ZLCLC.DAT

(a) es la conductividad aparente, en S/cm²
(b) es la conductividad en faradios
(c) es la conductividad aparente en S
(d) es la conductividad real e imaginaria, en Ohm

a1	a2	(b)1	(b)2	(c)1	(c)2	(d)1	(d)2
14905.0	45.422.0	-11.27952	-21.70946	-2.302595	.1	0	
178523.0	127590	-11.64153	-24.37129	12.61154	309000	111467	
208895.7	132558.7	-11.57851	-24.2456	12.42922	250090	225	
249370.0	145119.0	-12.15177	-24.09482	12.20597	200200	336667	
289627.0	157680.0	-12.72503	-23.92513	11.91929	150090	448333	
34971.0	169731.0	-13.29829	-23.75925	11.53293	100050	56	

F.3 Salida de algunos resultados del archivo:
YM.DAT

(a) es la conductividad aparente, en S
(b) es la conductividad del sistema, en C
(c) es la conductividad real, en Ohm
(d) es la conductividad real e imaginaria, en (Ohm-1)
(e) es el ángulo real, en el imaginario (adimensional)

a1	a2	a3	a4	(b)1	(b)2	(c)1	(c)2
9.47645E-07	5.55819E-07	3.47247E-10	5.14137E-09	-2.302595	170.085		
3.45941E-06	2.44101E-06	3.44614E-10	1.03681E-06	12.61154	170.004		
3.32763E-06	2.33245E-06	3.36231E-10	3.45783E-03	12.42922	170.035		
3.22679E-06	2.24112E-06	3.30630E-10	3.35114E-03	12.22697	170.016		
2.75632E-06	1.87432E-06	3.24577E-10	3.25175E-03	11.91879	169.951		
2.48581E-06	1.62497E-06	3.19471E-10	2.37441E-03	11.51293	169.893		
2.33965E-06	1.51617E-06	3.14984E-10	1.91257E-03	11.22524	169.867		
2.18517E-06	1.44707E-06	3.11165E-10	1.47644E-03	10.81978	169.835		

F.4 Salida de algunos resultados del archivo:
COLECOLE.DAT

COLECOLE	a1	a2	a3	(b)1	(b)2
1.111168	141879.4	-125615.7	356602.1	3.01657	
1.1104013	46921.1	-242230.7	352156.8	5.77	
1.1096462	65536.2	-185331.7	679534.8	0.43	
1.1089159	147469.2	-377215.5	10119847	11.0717	
1.1081811	1665289	-659293.1	1715537	13.725	
1.1074465	2275692	-981574.4	2476276	16.5367	
1.1067117	3285765	-1424572	3665836	19.235	
1.1059769	4211427	-1922944	4656975	21.9283	
1.1052421	5636849	-2732210	6237126	24.6433	

F.5 Salida de algunos resultados del archivo:
 MODELOS.DAT

modelos					
1-beta cd	alfa hu	1-beta hu	1-beta vv	t	
3.282147E-02	.025338	.1149789	.1758368	3.01667	
.0382561	.9696642	.1260791	.1811084	5.77	
3.949279E-02	.3505267	.1256662	.182308	8.43	
4.673893E-02	.931685	.1385893	.1893367	11.0717	
.0566734	.9372928	.1530921	.2099132	13.725	
6.478302E-02	.3663504	.1623043	.2068295	16.5367	
7.991473E-02	.6720902	.1795532	.2215173	19.235	
9.002265E-02	.859099	.1922844	.2313222	21.9183	
9.894139E-02	.8873369	.2039595	.2399731	24.6433	

F.6 Salida de resultados del archivo:
 RESOLAX.DAT

resonancia y derivaciones					
v reson	cond*cap	p cal:hu	cap	sat	t
5.589787	1.678304E-06	104215.1	3.59074E-18	-.4725122	3.01667
3.910229	1.025733E-06	173108.1	1.02222E-10	-.3660741	5.77
3.381733	1.071599E-07	209029.7	1.777894E-10	-.3563302	8.43
4.280125	1.357152E-07	321855	4.571415E-11	-.3512296	11.0717
5.761385	3.672401E-07	293146.7	1.547274E-11	-.3788961	13.725
8.036238	2.897022E-07	199969.1	2.467394E-11	-.4060107	16.5367
9.261697	1.770519E-07	204497.4	1.286414E-11	-.4079732	19.235
13.17895	1.494542E-07	15775.7	1.60571E-11	-.4389598	21.9183
17.61112	1.128264E-07	135715.7	1.169501E-11	-.4540326	24.6433

F.7 Salida de resultados del archivo:
 RELAX.DAT

punto maximo del este-cote					
z2	v	t(min)	C(P)	Rc(seg)	Z
147522.6	159063	4.48333	4.51957E-11	2.592626E-05	573927.6
295699.3	290399	3.325	1.69391E-11	1.569837E-05	923073.6
394313	263063	6.08	1.268033E-11	1.484183E-05	1170466
560109.3	159060	8.23833	1.199242E-11	2.139365E-05	1789856
905521	100000	11.5333	1.398476E-11	3.459256E-05	3146266
1334705	100000	14.2383	7.49227E-12	3.279056E-05	4378572
1879424	75000	17.1533	7.594364E-12	4.4943E-05	6335056
2484525	59500	19.945	8.04983E-12	7.648793E-05	9501838
3271042	50000	22.4333	6.114242E-12	7.244817E-05	1.184905E+07

F.8

Pantalla de los archivos totales formados
y su contenido total

D:\ECON\dir

Volumen en unidad B es 04
Número de serie de volumen es 1036-1100
Directorio de D:\ECON

.		<DIR>	10/00/95	10:37
..		<DIR>	10/00/95	10:37
TREPR	DIR	1175	10/00/95	17:00
COLZCOLE	DIR	5569	10/00/95	12:46
MOBELCS	DIR	2441	10/00/95	12:46
RESOEX	DIR	6502	10/00/95	12:46
RELAX	DIR	3680	10/00/95	14:23
Y122W	DIR	3393	10/00/95	10:42
Y12H12	DIR	5926	10/00/95	10:42
		4 archivos:	99586 bytes	
			243712 bytes libres	

D:\ECON

D:\ECON\dir

Volumen en unidad B es A1
Número de serie de volumen es 1120-1200
Directorio de D:\ECON

.		<DIR>	04/12/94	17:19
..		<DIR>	04/12/94	17:19
ZLSEC	DIR	90458	04/12/94	17:11
YN	DIR	126516	04/12/94	17:11
		4 archivos:	206974 bytes	
			102400 bytes libres	

Run 3

Module OEA Ceramic Parallel Plate

Sample PHS-03

Size 0.3856 mm

Method ZWITTERIONES

Operator LUISGARCIA

Comment 6 TON CON ETAPAS DE CALENTAMIENTO DE 170 A 230 CON 5 Y 10N

Rsle 5

Sig: Time (min)

Sig2 Temperature (°C)

Sig3 Permittivity (ε')

Sig4 Loss Factor (ε'')

Sig5 Frequency (Hz)

Calib 373.98 25.13

Date 3-Jun-94

Time 06:00

Time	Temp (°C)	ε'	ε''	Freq (Hz)
0	170.095	8.64961E+07	1.40465E+08	0.1
0.111667	170.094	128.344	179.018	300000
0.225	170.095	127.955	153.23	250000
0.336667	170.095	131.454	219.637	200000
0.448333	169.951	137.107	256.742	150000
0.56	169.893	147.568	360.799	100000
0.673333	169.957	154.417	452.838	75000
0.786333	169.955	164.012	634.935	50000
0.899333	169.961	175.103	1193.64	25000
1.012	169.956	174.164	2629.07	10000
1.12667	169.922	200.176	3881.2	7000
1.24033	169.895	192.236	5168.46	5000
1.35467	169.935	250.24	8413.43	3000
1.46	169.977	267.259	12198	2000
1.575	169.941	414.831	21539.7	1000
1.68833	169.956	6257.59	226073	100
1.8	169.935	22716	432949	50
1.94833	169.955	540394	3.36564E+06	5
2.06667	169.971	1.70104E+06	8.20305E+06	2
2.18667	169.991	3.91393E+06	1.42838E+07	1
2.34167	169.983	8.46325E+06	2.37927E+07	0.5
3.01667	169.991	3.72552E+07	6.3539E+07	0.1

(s) es la conductividad específica, en siemens/cm
 (c) es la capacitancia, en faradios
 (w) es la frecuencia angular, en Hz
 (z1, z2): impedancia real e imaginaria, en Ohms

z1	z2	log(s)	log(c)	log(w)	w	t(ain)
749308.3	461412.1	-13.27592	-10.73946	-2.302585	.1	0
178529.8	127954	-11.94153	-24.37128	12.61154	300000	-1.11667
208896.7	138728.7	1.99861	-24.2668	12.42522	250000	.325
243324.8	145619.3	-12.15129	-24.09442	12.20607	200000	-3.36667
286963.8	147522.6	-12.31612	-22.82212	11.91839	150000	-4.48333
244675.9	140973.6	-12.45938	-23.36925	11.51293	100000	-.56
383991.3	130565.3	-12.60452	-23.00487	11.22524	75000	-.673333
428647.9	119725.4	-12.7174	-22.43459	10.91578	50000	-.773333
474300.2	69288.91	-12.81561	-21.27266	10.12863	25000	-.893333
519702.7	35550.41	-12.89256	-19.67428	9.21034	10000	1.005
523635.4	27497.72	-12.93508	-19.07552	8.853665	7300	1.11667
560946.1	20663.65	-12.9954	-18.46287	8.517193	5000	1.22833
574611.6	17090.63	-13.03045	-17.75265	8.00368	3000	1.25167
594737.9	13032.21	-13.04449	-17.07458	7.600993	2000	1.46
616477.1	10663.54	-13.05179	-16.20595	6.907795	1303	1.575
641256.8	23280.65	-13.1202	-14.86056	4.60517	100	1.69833
688731.9	35087.37	-12.16215	-14.37761	3.912023	90	1.83
71099.9	11351.4	-13.30459	-13.24504	1.609438	5	1.94833
86325.8	17594.8	-12.40323	-12.7709	-.6931472	2	2.86657
955294.6	252021.9	-13.50927	-12.46467	0	1	2.18667
1083170	15293.3	-13.56442	-12.14451	-.6931472	-.5	2.34167
1700232	997033.9	-14.09129	-11.55996	-2.302585	.1	3.01667

(w) es la frecuencia angular, en Hz
 (T) es la temperatura del sistema, en C
 v1 es la admitancia real, v2 es la imaginaria, en [Ohms-1]
 e1 es el modulo real, e2 es el imaginario (deñonstracion)

v1	v2	e1	e2	(lnv)	T
9.676435E-07	5.958594E-07	3.178402E-03	5.161879E-09	-2.302585	170.085
3.695699E-06	2.652431E-06	2.445197E-03	.0036856	12.61154	170.004
3.317835E-06	2.202668E-06	2.362317E-03	3.497633E-03	12.42822	170.036
3.056096E-06	1.811136E-06	2.306301E-03	3.352144E-03	12.29607	170.016
2.796322E-06	1.416979E-06	1.524394E-03	2.955279E-03	11.91839	169.951
2.485493E-06	1.016575E-06	9.711473E-04	2.374424E-03	11.51293	169.893
2.339555E-06	7.978177E-07	6.745844E-04	1.678263E-03	11.22524	169.867
2.186989E-06	5.649277E-07	3.813656E-04	1.476444E-03	10.61978	169.935
2.064315E-06	3.015649E-07	1.193284E-04	2.154467E-04	10.12453	169.961
1.948906E-06	1.237348E-07	2.414574E-05	3.518149E-04	9.21034	169.956
1.971593E-06	9.657712E-08	1.325949E-05	2.56956E-04	8.853665	169.922
1.780239E-06	6.621435E-08	7.18641E-06	1.932139E-04	8.517193	169.895
1.738765E-06	5.171604E-08	3.53248E-06	1.197525E-04	8.00368	169.935
1.480404E-06	3.682622E-08	1.75541E-06	6.194131E-05	7.600993	169.917
1.621617E-06	2.637715E-09	7.454012E-07	4.266724E-05	6.907795	169.941
1.557285E-06	5.654093E-09	1.453789E-07	4.417522E-05	4.60517	169.966
1.491262E-06	7.82436E-09	1.205349E-07	2.3934E-05	3.912023	169.935
1.269961E-06	1.241714E-07	3.893577E-09	2.45895E-07	1.609438	169.955
1.190153E-06	2.342645E-07	2.42377E-08	1.159794E-07	-.6931472	169.971
9.819908E-07	2.659251E-07	1.754261E-08	6.512061E-08	0	169.991
6.195227E-07	2.91515E-07	1.32717E-08	3.73221E-08	-.6931472	169.983
4.376524E-07	2.56444E-07	1.155426E-09	1.111259E-08	-2.302585	169.991

Apéndice G

Curvas Maestras

Introducción

Se hace una descripción detallada sobre futuros trabajos a realizarse, como la generación de curvas maestras que describen al sistema cuando hay un corrimiento del tiempo de relajamiento por temperaturas, a través del principio de superposición.

C.1 Conceptos Básicos

Se desarrolló el concepto de volumen libre y movilidad molecular para explicar comportamientos que no son Arrhenius para explicar la fluidez o viscosidad en polímeros en la fase hulosa.

El concepto de volumen libre ayuda a describir el comportamiento huloso de las macromoléculas, éste está fundamentado en la idea de espacios vacíos y el movimiento cooperativo entre los vecinos más próximos de la macromolécula.

La movilidad molecular ocurre cuando una molécula se mueve en espacios vacíos que se generan entre una y otra molécula, siempre y cuando el espacio vacío sea mayor al de la molécula. Los espacios vacíos son creados por una redistribución de volumen libre, en donde éstos son muy poco probables en la fase vítrea que en la hulosa y no se requiere energía extra para la redistribución del volumen libre.

William, Landel & Ferry (W.L.F) encontraron que el

volúmen libre se incrementa linealmente con la temperatura:

$$v_f = v_g(0.025 + \Delta\alpha(T-T_g)) \quad (G.1)$$

Posteriormente se desarrolló una relación que permitió describir el cambio de las propiedades viscoelásticas y dieléctricas de los polímeros en temperaturas que están por encima de la T_g .

La ecuación de W.L.F. utiliza el parámetro a_t , que es un cociente de tiempos de relajamiento, y se le denomina factor de corrimiento, y tiene la siguiente funcionalidad:

$$a_t = \tau/\tau_0 \quad (G.2a)$$

$$\log(a_t) = \frac{-C_1 (T - T_0)}{C_2 + (T - T_0)} \quad (G.2b)$$

En donde las constantes C_1 y C_2 son expresiones del volumen reducido y del coeficiente de expansión térmica:

$$f_0 = \frac{B}{2.303 C_1} \quad (G.3)$$

$$\alpha f = \frac{B}{2.303 C_1 C_2} \quad (G.4)$$

La constante B es una constante arbitraria y se obtiene de la ecuación Vogel-Fulcher-Tamann-Hess (VFTH):

$$\log(\eta) = A + B/(T - T_{00}) \quad (G.5)$$

donde la $T_{00} < T_g$ en 50°C .

C.2 Generación de las curvas maestras para la copoli(sulfobetaina)

Se determinó para cada temperatura el tiempo de relajación principal, es decir, el valor máximo de los diagramas de Cole-Cole; se tomó una temperatura de referencia y con respecto a ella se hizo el cociente de los tiempos de relajación, para encontrar el factor de corrimiento del sistema por temperatura, fig.1.

Variación del tiempo de relajamiento RC(s), con la temperatura a una presión de compactación de 6 ton/cm² en la copoli(sulfobetalina)

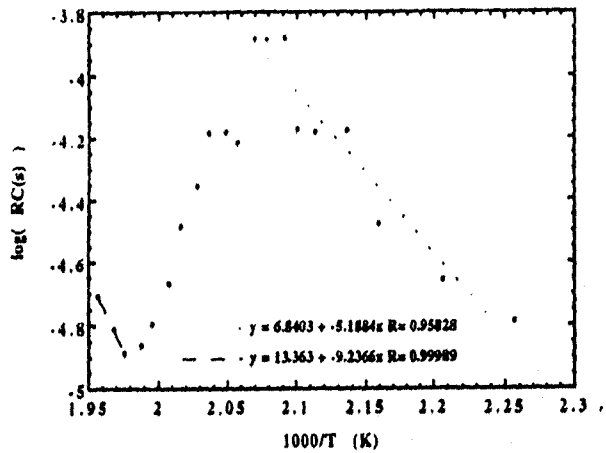


Fig. 1

Al trazar la curva de a_t vs T, se encuentra que la teoría del volumen libre se aplicaría satisfactoriamente en el intervalo de temperaturas desde los 200°C hasta los 233°C, fig.2

Al tomar el intervalo de temperaturas propuesto. Se aplicó la teoría de W.L.F., utilizando el parámetro de a_t , en donde $a_t = \tau/\tau_0$ es la relación de tiempos de relajamiento.

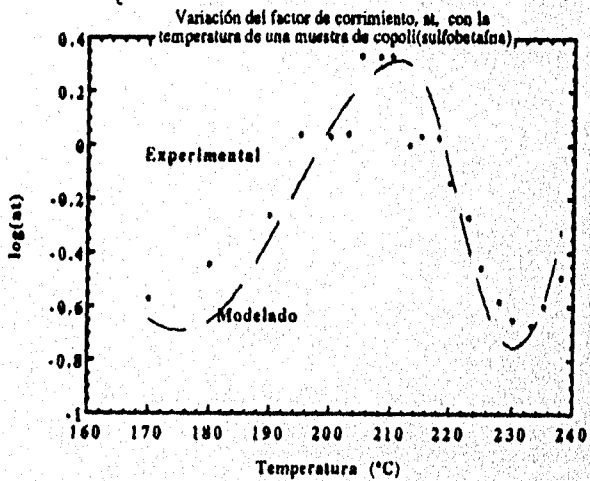


Fig. 2

Para encontrar los valores de C_1 y C_2 , se inició con valores de sistemas ya estudiados, tales como polimeros del metacrilato (atáctico, convencional), polibutadieno (cis-trans, altamente cis) y co-polí-estireno(n-hexil - metacrilato en forma de 0.26:0.74 por mol). De tal forma que se consideraron los siguientes intervalos:

$$3.64 < C_1 < 64$$

$$80 < C_2 < 192$$

Con este proceder, se encontraron 5 parejas de valores que se aproximaban muy adecuadamente a los valores experimentales, fig. 3, por lo que se hizo una minimización del error a través de diferencias cuadráticas de la forma siguiente:

$$Dif^2 = (V_{ex} - V_n)^2$$

Donde Dif^2 : Diferencia de valores al cuadrado.

V_{EX} : es el valor experimental.

V_n : es el valor de la n pareja de valores propuestos.

Minimización del Error para obtener las constantes del modelo W.L.F. en el intervalo de temperaturas de 213°C a 235°C a una presión de compactación de 6 ton/cm² para la copoli(sulfobutaina)

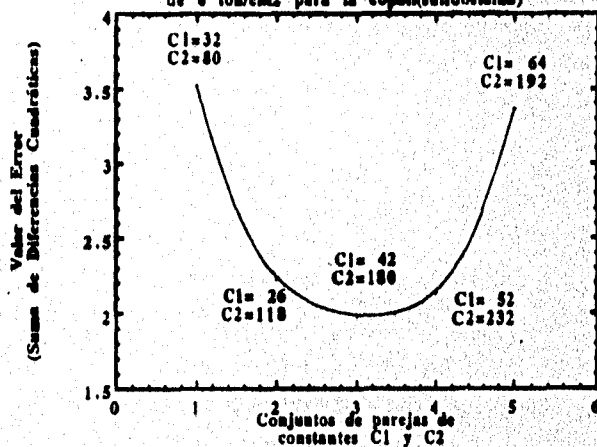


Fig. 3

Por medio de ésta forma se encontraron los valores de las constantes que son:

$$C_1 = 42$$

$$C_2 = 180$$

Para encontrar a f_0 y a αf se requieren datos de viscosidad para determinar el valor de B.

Al determinar la funcionalidad del factor de corrimiento, a_t , con la temperatura, se generaron los diagramas en forma log-log para el módulo, impedancia, y conductividad o admitancia vs ωa_t , es decir, se hizo un corrimiento vertical para formar una curva maestra. La finalidad de formar a la curva maestra es para encontrar y describir, los procesos involucrados en el sistema macromoleculiar, a través de variables reducidas.

En el eje de las ordenadas se aplica un corrimiento de temperaturas, a través del producto de la propiedad dieléctrica por T_0/T , donde T_0 es la temperatura de referencia. Para éste sistema $T_0 = 486.15$ K. Sin embargo, al trazar la curva maestra se genera una dispersión de dos ordenes de magnitud debidos a la temperatura, fig.4.

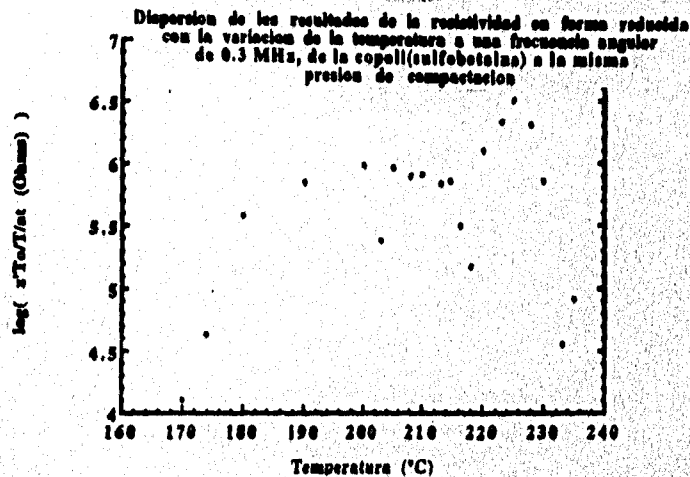


Fig.4

Para eliminar la dispersión se optó por el uso de una

segunda corrección, a través de un factor b_t , una función que multiplicará a la temperatura reducida (fig.5). Esta función o factor b_t efectúa un corrimiento de las curvas, para disminuir la dispersión (fig.6) y generar una curva maestra que abarque el intervalo de temperaturas de 170 °C hasta los 230 °C.

En esta forma se obtuvieron las curvas maestras para el módulo dieléctrico, (figs.7, 8) y la impedancia, (fig.8), con ellas se logró agrupar en un amplio intervalo de frecuencias, ω_t , los procesos involucrados en la conducción dipolar de la copoli(sulfobetaina) a la presión de compactación de 6 ton/cm².

Funcionalidad del factor b_t , como función de la temperatura, que permitió hacer un corrimiento horizontal y así obtener las curvas maestras para la muestra de la copoli(sulfobetaina), a la misma presión de compactación

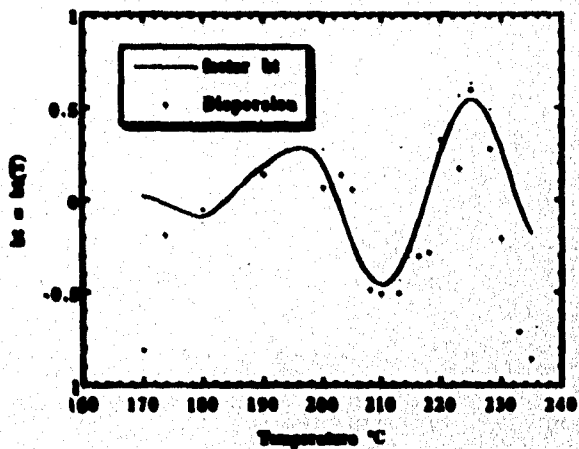


Fig.5

Disminución de la dispersión de los resultados en términos de variables reducidas con la aplicación del factor bt'

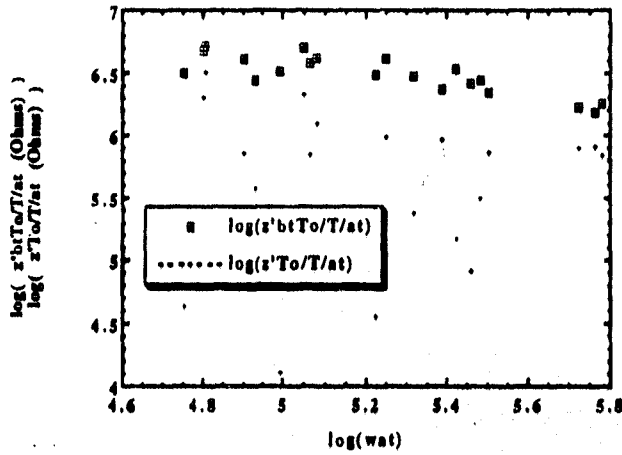


Fig. 6

MODULO REAL REDUCIDO

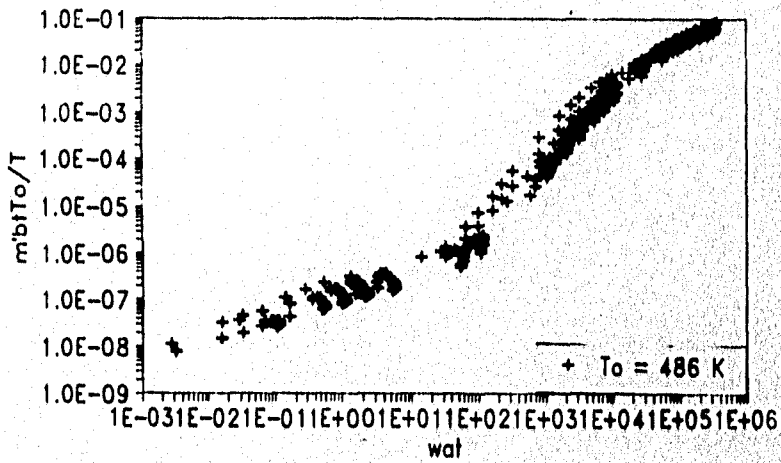


Fig. 7

MODULO IMAGINARIO REDUCIDO

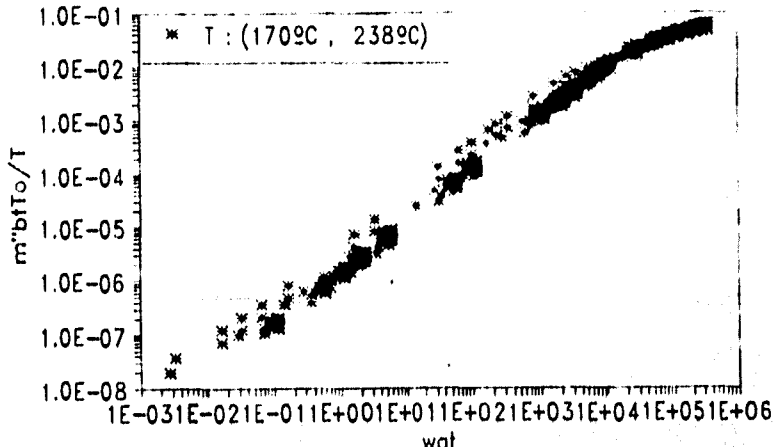


Fig. 8

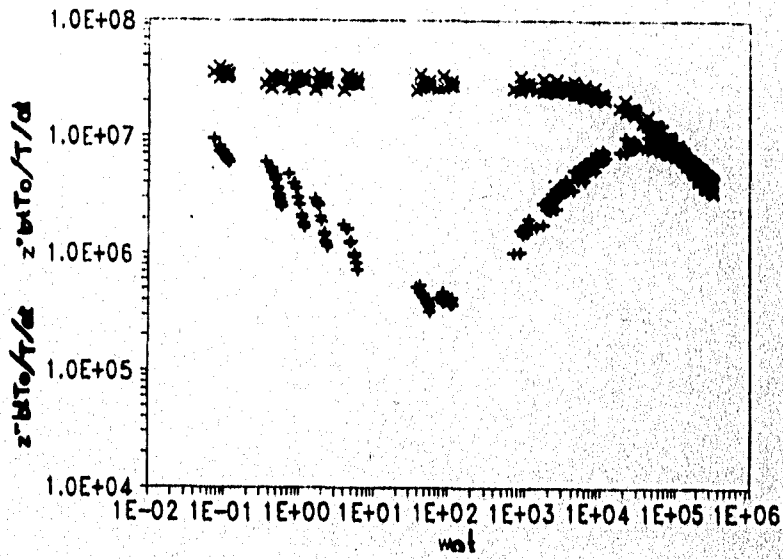


Fig. 9