

9  
20



**UNIVERSIDAD NACIONAL AUTONOMA  
DE MEXICO**

FACULTAD DE CIENCIAS

**PROPIEDADES DIELECTRICAS DE  
POLIIMIDAS AROMATICA**

**T E S I S**

QUE PARA OBTENER EL TITULO DE  
**F I S I C O**  
P R E S E N T A :  
**EMILIO CASTILLO SEGURA**



MEXICO, D. F.



FACULTAD DE CIENCIAS  
SECCION ESCOLAR

SEPTIEMBRE 1997

**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.



UNIVERSIDAD NACIONAL  
AVENIDA DE  
MEXICO

M. en C. Virginia Abrín Batule  
Jefe de la División de Estudios Profesionales de la  
Facultad de Ciencias  
P r e s e n t e

Comunicamos a usted que hemos revisado el trabajo de Tesis: "PROPIEDADES DIELECTRICAS DE POLIIMIDAS AROMATICAS"

realizado por EMILIO CASTILLO SEGURA

con número de cuenta 8852913-8 , pasante de la carrera de FISICA.

Dicho trabajo cuenta con nuestro voto aprobatorio.

Atentamente

Director de Tesis

Propietario

Propietario

Propietario

Suplente

Suplente

DR. LUIS FELIPE DEL CASTILLO DAVILA

DR. PATRICIA GOLDSTEIN MENACHE

DR. RAMIRO GARCIA GARCIA

DR. ALFONSO HUANOSTA TERA

M. EN C. ALEJANDRO ESTRADA FLORES

Consejo Departamental de Física

DR. ROBERTO ALEJANDRO RUELAS MAYORGA

FACULTAD DE CIENCIAS  
DEPARTAMENTO DE FISICA

A DGAPA Y AL INSTITUTO DE INVESTIGACION EN MATERIALES POR  
LA BECA OTORGADA PARA LA REALIZACION DE ESTA TESIS.

A MIS SINODALES

*Dr. LUIS FELIPE DEL CASTILLO DAVILA*

*Dr. PATRICIA GOLDSTEIN MENACHE*

*Dr. RAMIRO GARCIA GARCIA*

*Dr. ALFONSO HUANOSTA TERA*

*M. en C. ALEJANDRO ESTRADA FLORES*

MANIFIESTO MI AGRADECIMIENTO AL

*Dr. LUIS FELIPE DEL CASTILLO DAVILA*

POR SU CONFIANZA Y APOYO A LO LARGO DE LA TESIS Y POR  
BRINDARME LA OPORTUNIDAD DE PARTICIPAR EN SU GRUPO DE TRABAJO.

AGRADESCO MUY EN ESPECIAL AL

*Dr. ALFONSO HUANOSTA TERA*

POR LA AYUDA BRINDADA EN LA REALIZACION EXPERIMENTAL DE  
ESTA TESIS, Y POR SUS VALIOSOS COMENTARIOS.

A MIS AMIGOS DE LA LICENCIATURA

**SAUL, ARTURO, ALEJANDRO, VICENTA, ROBERTO, ANGEL,  
ENRIQUE, GUEVAR Y DEMAS AMIGOS.**

**A DGAPA Y AL INSTITUTO DE INVESTIGACION EN MATERIALES POR  
LA BECA OTORGADA PARA LA REALIZACION DE ESTA TESIS.**

**A MIS SINODALES**

***Dr. LUIS FELIPE DEL CASTILLO DAVILA***

***Dra. PATRICIA GOLDSTEIN MENACHE***

***Dr. RAMIRO GARCIA GARCIA***

***Dr. ALFONSO HUANOSTA TERA***

***M. en C. ALEJANDRO ESTRADA FLORES***

**MANIFIESTO MI AGRADECIMIENTO AL**

***Dr. LUIS FELIPE DEL CASTILLO DAVILA***

**POR SU CONFIANZA Y APOYO A LO LARGO DE LA TESIS Y POR  
BRINDARME LA OPORTUNIDAD DE PARTICIPAR EN SU GRUPO DE TRABAJO.**

**AGRADESCO MUY EN ESPECIAL AL**

***Dr. ALFONSO HUANOSTA TERA***

**POR LA AYUDA BRINDADA EN LA REALIZACION EXPERIMENTAL DE  
ESTA TESIS, Y POR SUS VALIOSOS COMENTARIOS.**

**A MIS AMIGOS DE LA LICENCIATURA**

**SAUL, ARTURO, ALEJANDRO, VICENTA, ROBERTO, ANGEL,  
ENRIQUE, GUEVAR Y DEMAS AMIGOS.**

A MIS PADRES

**GABINO CASTILLO SEGURA**

**MARIA DEL SOCORRO SEGURA**

POR SU VALIOSO APOYO, POR LA FE QUE PUSIERON EN MI Y LA OPORTUNIDAD QUE ME BRINDARON DE ALCANZAR UNA DE MIS MAS ANHELADAS METAS.

ALA MEMORIA DE MI HERMANA

**CLAUDIA CASTILLO SEGURA**

UNA PLEGARIA EN TU MEMORIA, QUE DIOS TE TENGA EN SU GLORIA.

A MI ESPOSA E HIJO

**CAROLINA FERNANDEZ VALLADARES**

**EMILIO CASTILLO FERNANDEZ**

GRACIAS POR EL APOYO QUE SIEMPRE HE RECIBIDO, POR LA CONFIANZA, COSEJO Y CARIÑO.

A MI HERMANA Y SOBRINA

***ROCIO CASTILLO SEGURA***

***LILIANA QUINTANA CASTILO***

POR EL APOYO Y CARÍO QUE ME HAN BRINDADO SIN NINGUNA  
CONDICION.

A MIS TIOS Y PRIMOS

POR EL APOYO QUE ME HAN BRINDADO

**GRACIAS A MI GRAN FAMILIO.**

***PROPIEDADES DIELECTRICAS DE POLIIMIDAS  
AROMATICAS***

***FIS. EMILIO CASTILLO SEGURA***  
**INSTITUTO DE INVESTIGACIONES  
EN MATERIALES. UNAM**

<b>CAPITULO III.</b>	<b>DESARROLLO EXPERIMENTAL.</b>	<b>45</b>
	<i>3.1. MATERIAL EMPLEADO.</i>	<i>45</i>
	<i>3.2. EQUIPO.</i>	<i>46</i>
	<i>3.3. PUENTE DE WHEATSTONE.</i>	<i>46</i>
	<i>3.4. PREPARACION DE LAS MUESTRAS.</i>	<i>48</i>
	<i>3.5. COLOCACION DE LOS ELECTRODOS.</i>	<i>49</i>
	<i>3.6. PREPARACION DEL DISPOSITIVO EXPERIMENTAL.</i>	<i>49</i>
	<i>3.7. REALIZACION DEL EXPERIMENTO.</i>	<i>51</i>
<b>CAPITULO IV.</b>	<b>RESULTADOS Y DISCUSION.</b>	<b>52</b>
	<i>4.1. LA INFORMACION EXPERIMENTAL.</i>	<i>52</i>
	<i>4.2. GRAFICAS <math>\sigma</math> vs. <math>1/T</math>.</i>	<i>63</i>
	<i>4.3. TANGENTE DE PERDIDAS.</i>	<i>68</i>
	<i>4.4. TIEMPO DE RELAJACION.</i>	<i>71</i>
	<i>4.5. CONDUCTIVIDAD QUE DEPENDE DE LA FRECUENCIA.</i>	<i>75</i>
<b>CONCLUSIONES.</b>		<b>80</b>
<b>BIBLIOGRAFIA.</b>		<b>82</b>

## INTRODUCCION

Los polimeros por lo general se caracterizan por sus propiedades aislantes eléctricas, sin embargo también es deseable para alguna de las aplicaciones que este tipo de materiales sean semiconductores debido a las características que distinguen a los polimeros de los demás materiales, como son su procesabilidad, su fácil producción, además de la posibilidad de combinarlos para obtener polimeros con las características deseadas.

Los polimeros de alto rendimiento han causado un gran impacto dentro de las tecnologías más avanzadas debido a que retienen sus propiedades útiles, bajo condiciones severas de trabajo. Entre estos podemos mencionar a la familia de las poliimidas Aromáticas, la cual ha sido recibida con amplia aceptación en la industria moderna. Estos polimeros tienen la capacidad de mantener sus excelentes propiedades térmicas, mecánicas y dieléctricas, sobre un intervalo extenso de temperaturas de  $-269^{\circ}\text{C}$  a  $400^{\circ}\text{C}$ .

Las poliimidas representan aproximadamente el 40% de los materiales poliméricos resistentes a temperaturas tan altas como  $300^{\circ}\text{C}$ , que se comercializan en la actualidad. Se fabrican películas de alto rendimiento, barnices, fibras, espumas, adhesivos, polvos moldeables y recubrimientos para laminados. Algunas de sus aplicaciones se pueden encontrar en la industria aeroespacial eléctrica, automotriz, petroquímica y microelectrónica. Se han usado como soporte para circuitos impresos y flexibles, aislantes en cables y

máquinas eléctricas, membranas permeables a gases y empaques. Además recientemente se han utilizado dentro del sector médico en marcapasos para el corazón.

El objetivo de esta tesis es el de caracterizar las propiedades dieléctricas de algunas poliimidas aromáticas, por el método de espectroscopia de impedancias. Esta técnica constituye un método sumamente útil en la determinación de propiedades de conducción..

Una de las facilidades de esta técnica para entender los procesos de conducción es la posibilidad de establecer una conexión directa entre el comportamiento de la respuesta eléctrica y un circuito equivalente formado por elementos discretos RCL, conectados entre ellos de diferentes maneras. Dicho circuito equivalente puede representar sin ambigüedades los diversos procesos involucrados en el fenómeno de conducción

En la caracterización dieléctrica de los materiales es importante determinar tanto los mecanismos de conducción que utilizan los materiales como el tipo de portadores que están participando. La caracterización de los materiales involucra la determinación de parámetros tales como: resistividad, conducción, tiempo de relajación, constante dieléctrica, energía de activación para producir la conducción, etc.

Este trabajo es un complemento de la caracterización de poliimidas aromáticas, iniciado por un grupo de investigadores del Instituto de Investigación en Materiales de la UNAM.

En el primer capítulo se presentan los conceptos en los cuales se basa la teoría eléctrica que describe las propiedades aislantes de los dieléctricos, la técnica de espectroscopias de impedancias que se empleó para la caracterización de los sistemas poliméricos.

En el segundo capítulo se revisan comportamientos que representan algunos polímeros, cuestiones de relajación dieléctrica; como puede influir la estructura de los polímeros y la temperatura en el comportamiento dieléctrico. También se describe el comportamiento de materiales poliméricos amorfos y parcialmente cristalinos.

En el tercer capítulo se describe el material y equipo empleados, la manera en la que se prepararon las muestras, la técnica experimental y las condiciones a las que debían de estar los polímeros estudiados en el momento del experimento.

En el cuarto capítulo se presentan los resultados obtenidos tanto gráficas de impedancias, conductividad, tiempo de relajación, etc. como tablas de energías de activación y de temperaturas de transición vítrea. También las discusiones de todos éstos resultados.

Y por último se muestran las conclusiones a las que se llegó en la realización de este trabajo de tesis. También se anexan las referencias bibliográficas consultadas para esta tesis.

# CAPITULO 1

## PROPIEDADES DIELECTRICAS

### 1.1. CONCEPTOS BASICOS DE DIELECTRICOS. <sup>(1)-(4)</sup>

Cuando se aplica un campo eléctrico a un material, el grado de respuesta se puede analizar en un capacitor de placas paralelas. Si aplicamos un voltaje constante  $V$  a este capacitor, donde los platos están separados por una distancia  $d$  en el vacío (fig. 1.a), el campo eléctrico  $E$  producido en esta región será uniforme, teniendo una magnitud dada por la ecuación (1):

$$E = V/d \quad (1)$$

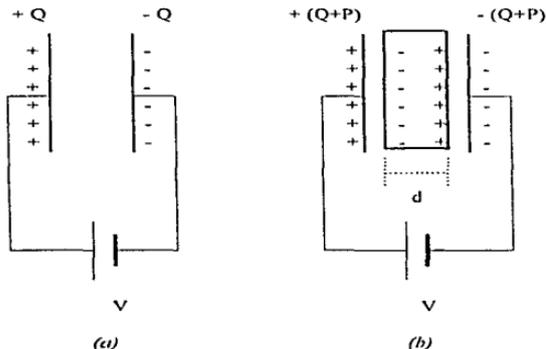


Fig. 1. Cargas en un capacitor de placas paralelas con (a) vacío entre las placas y (b) un dieléctrico entre las placas.

La dirección que tiene  $E$  es perpendicular a los platos y las cargas  $+Q$  y  $-Q$  por unidad de área almacenada en los platos está dada por la ley de Coulomb y son proporcionales a la magnitud del campo:

$$Q = \epsilon_0 E \quad (2)$$

La constante de proporcionalidad  $\epsilon_0$  es llamada la permitividad del vacío y tiene el valor de  $8.85 \times 10^{-12} \text{ Fm}^{-1}$ . La capacitancia del vacío por unidad de área de electrodo,  $C_0$ , es definida como la razón de la carga almacenada por unidad de área del electrodo al voltaje aplicado, o sea:

$$C_0 = Q/V \quad (3)$$

Ahora consideremos al capacitor con el material de interés entre sus placas (fig. 1.b). El material responderá al campo eléctrico aplicado redistribuyendo sus componentes de carga (electrones y protones), de tal manera que las cargas positivas están orientadas en el electrodo negativo y viceversa. Este efecto es llamado "polarización",  $P$ , del material. A menos que el campo sea muy intenso, la magnitud de la polarización es directamente proporcional al campo. Cada elemento de volumen,  $dv$ , de un material isotrópico polarizado, se comportará eléctricamente como si consistiera de cargas  $+q$  y  $-q$ , separados por una distancia  $l$  en la dirección del campo, produciendo un momento dipolar  $ql = Pdv$ . Estos dipolos se combinarán en una forma análoga a la unión de polos Norte-Sur de imanes, para producir cargas  $+S$  y  $-S$  por unidad de área en la superficie adyacente a los electrodos.

La razón del incremento en la capacitancia con materiales y con vacío,  $\epsilon$ ,

$$\epsilon = \frac{C'}{C_0} = \frac{Q+S}{Q} \quad (4)$$

varia de material a material dependiendo de la magnitud de la polarización que se lleve a cabo en el material. Este valor característico es esencialmente independiente del voltaje aplicado y, por lo tanto, del campo eléctrico, y es común llamarlo "constante dieléctrica" del material. Haciendo las sustituciones adecuadas en las ecuaciones anteriores y adoptando la notación vectorial, tenemos:

$$\mathbf{P} = (\epsilon - 1)\epsilon_0\mathbf{E} \quad (5)$$

La cantidad  $\epsilon_r\epsilon_0\mathbf{E}$  es conocida como el "desplazamiento dieléctrico  $\mathbf{D}$ " en el material, y puede ser obtenido de la ecuación (5):

$$\mathbf{D} = \epsilon_r\epsilon_0\mathbf{E} = \epsilon_0\mathbf{E} + \mathbf{P} \quad (6)$$

Esta última es la ecuación fundamental del campo eléctrico, la cual se aplica a cualquier punto en un material isotrópico. En este contexto la cantidad  $\epsilon_r\epsilon_0$  es llamada la "permitividad absoluta". El flujo del desplazamiento dieléctrico empieza y termina en cargas libres y es continuo en la interfase entre dos materiales como resultado de los diferentes grados de polarización.

## 1.2 POLARIZACIÓN MOLECULAR.

Veamos ahora los diferentes contribuyentes a la polarización a nivel molecular. Hay tres componentes de la polarización molecular:

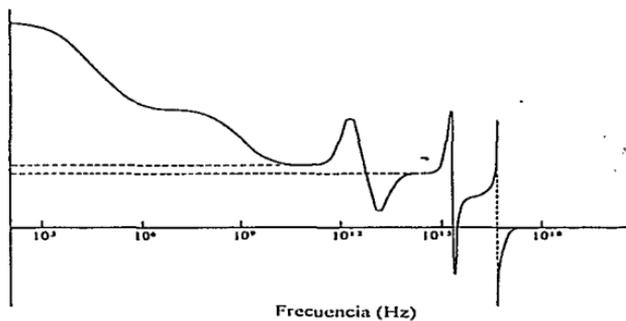
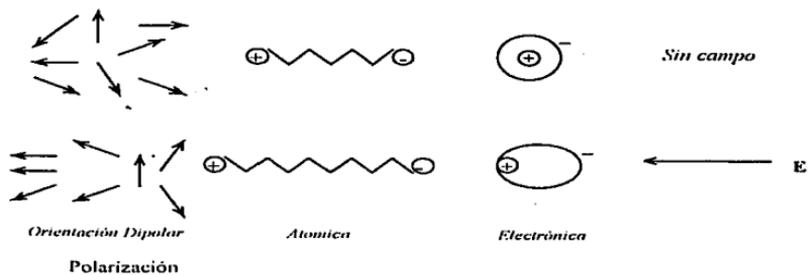
a) *Polarización electrónica.* Un campo eléctrico aplicado a un material provoca un ligero desplazamiento de los electrones de cualquier átomo con respecto al núcleo.

El desplazamiento es debido a que el campo eléctrico aplicado es muy débil (casi nunca superior a  $10^8 \text{ Vm}^{-1}$ ), comparado con el campo intra-atómico de un electrón debido al núcleo (del orden de  $10^{11} \text{ Vm}^{-1}$ ). Sin embargo, la polarización electrónica puede reaccionar a muy altas frecuencias.

b) *Polarización atómica.* Un campo eléctrico puede distorsionar el arreglo de núcleos atómicos en una molécula o red. El movimiento de núcleos pesados es más lento que el de los electrones, así que la polarización atómica no puede llevarse a cabo a frecuencias muy altas como la polarización electrónica y no es observada arriba de las frecuencias del infra-rojo. La magnitud de la polarización electrónica es usualmente pequeña a excepción de principales compuestos iónicos, los cuales sufren un desplazamiento del arreglo simétrico que normalmente tienen.

c) *Polarización orientacional.* Si las moléculas ya poseen un momento dipolar permanente, existe una tendencia para que éstos sean alineados por el campo eléctrico aplicado para producir una polarización neta en esa dirección. La orientación de los dipolos moleculares puede ser una contribución importante para la polarización total de un material en un campo aplicado, aunque ésta puede ser lenta para desarrollarla, ya que es altamente dependiente de las interacciones molécula-molécula.

En la figura 2 se muestran las características en la polarización de un material como función de la frecuencia. La constante dieléctrica sigue un patrón muy similar.



*Fig. 2. Dispersión de polarización molecular en un dielectrico.*

### 1.3. RELAJACION DIELECTRICA.

La orientación de dipolos moleculares es un proceso relativamente lento si se compara con transiciones electrónicas o vibraciones moleculares las cuales tienen frecuencias, generalmente, arriba de  $10^{12}$  Hz. Además, no consiste en un cambio uniforme en el arreglo de todas las moléculas; está más relacionado con un ligero ajuste de sus orientaciones promedio sobrepuesta a una continua agitación térmica. Solamente cuando se permite un tiempo suficientemente grande, después de la aplicación de un campo eléctrico para que la orientación alcance el equilibrio, la polarización será máxima, correspondiente a la más alta constante dieléctrica observable del material. Si el tiempo del experimento es grande, la constante dieléctrica es conocida como la *constante dieléctrica estática*,  $\epsilon_s$ . De otra forma, si la polarización es medida inmediatamente después de que el campo es aplicado, sin permitir suficiente tiempo para que tenga lugar la orientación dipolar, entonces la constante dieléctrica instantánea observada se denotará como  $\epsilon_\infty$ , será pequeña y es debida solo a efectos deformacionales. Con frecuencia los experimentos se llevan a cabo entre estos dos límites de escala de tiempo, habrá una dispersión de datos entre los valores extremos de la constante dieléctrica.

Iniciaremos nuestro análisis de este efecto de velocidad, considerando la aplicación de un campo eléctrico alterno  $E$ , con amplitud  $E_0$  y frecuencia angular  $\omega$ , a través de un material dieléctrico:

$$E = E_0 \cos \omega t \quad (7)$$

Este campo produce polarización, el cual se alterna en dirección y, si la frecuencia es suficientemente alta, la orientación de cualquier dipolo que esté presente se retrasará con respecto al campo aplicado, también hay un retraso en la polarización puesto que no alcanza una orientación instantánea. Matemáticamente, podemos expresarlo como un retraso en la fase  $\delta$  en el desplazamiento dieléctrico.

$$\mathbf{D} = \mathbf{D}_0 \cos(\omega t - \delta) \quad (8)$$

y puede ser escrito como:

$$\mathbf{D} = \mathbf{D}_1 \cos \omega t + \mathbf{D}_2 \sin \omega t \quad (9)$$

donde:  $\mathbf{D}_1 = \mathbf{D}_0 \cos \delta$  y  $\mathbf{D}_2 = \mathbf{D}_0 \sin \delta$  (10)

lo que nos permite definir dos constantes dieléctricas:

$$\epsilon' = \frac{D_1}{\epsilon_0 E_0} \quad \text{y} \quad \epsilon'' = \frac{D_2}{\epsilon_0 E_0} \quad (11)$$

relacionados por

$$\frac{\epsilon''}{\epsilon'} = \tan \delta \quad (12)$$

La constante dieléctrica compleja o permitividad relativa puede obtenerse combinando estas dos cantidades:

$$\epsilon^* = \epsilon' - i\epsilon'' \quad (13)$$

El significado de las partes reales e imaginaria puede escribirse fácilmente considerando al material dentro de un capacitor (capacitancia  $C_0$  cuando está vacío), como se muestra en la Figura 3. La corriente  $I$ , la cual fluye en el circuito externo cuando se aplica un voltaje alterno dado por  $V = V_0 e^{i\omega t}$ , puede ser calculada como sigue:

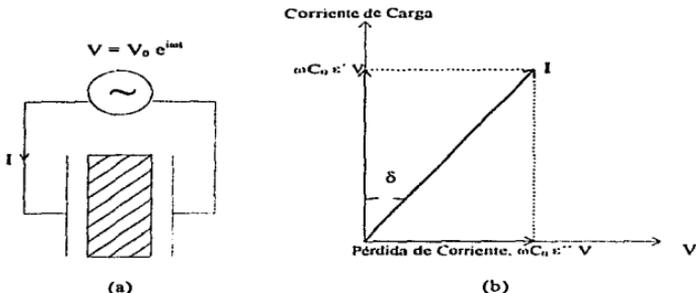


Fig. 3. Pérdida AC en un dieléctrico: (a) diagrama del circuito, (b) diagrama de Argand de la relación voltaje-corriente compleja.

$$I = \epsilon * C_0 \, dV/dt$$

$$I = i\omega\epsilon * C_0 V$$

$$I = \omega C_0 (\epsilon'' + i\epsilon')V \quad (14)$$

Esto implica que tenemos un componente capacitivo de la corriente,

$$I_c = \omega C_0 \epsilon' V \quad (15)$$

el cual está desfasado con respecto al voltaje por  $\pi/2$ , y un componente resistivo:

$$I_R = \omega C_0 \epsilon'' V \quad (16)$$

el cual está en fase con el voltaje. Solamente la componente  $I_R$  puede hacer trabajo y el significado físico de la cantidad  $\tan \delta$ , previamente definido, puede ser interpretado de la siguiente forma:

$$\frac{\epsilon''}{\epsilon'} = \tan \delta = \frac{\text{energía disipada por ciclo}}{\text{energía almacenada por ciclo}} \quad (17)$$

la  $\epsilon''$  es conocido como el factor de pérdida dieléctrica y la  $\tan \delta$  es usualmente llamada la tangente de pérdida dieléctrica o factor de disipación.

$\epsilon'$  y  $\epsilon''$  son cantidades determinadas experimentalmente y que pueden caracterizar la dispersión dieléctrica sobre un intervalo de frecuencias. A fin de poder interpretar este comportamiento dispersivo, es necesario primero encontrar una relación entre cantidades macroscópicas y propiedades microscópicas, empleando un modelo razonable que explique la forma en que las moléculas responden al campo aplicado.

La teoría básica del comportamiento de relajación dieléctrica, propuesta por Debye, se inicia con un tratamiento macroscópico de la dependencia de la frecuencia. Este tratamiento se fundamenta en dos premisas esenciales: aproximación exponencial al equilibrio y la aplicabilidad del principio de superposición de Boltzmann.

La ecuación de dispersión de Debye puede ser escrita como:

$$\epsilon^* = \frac{D(\omega)}{\epsilon_0 E(\omega)} = \epsilon_\infty + \frac{\epsilon_s - \epsilon_\infty}{1 + i\omega\tau} \quad (18)$$

La parte real y la parte imaginaria puede ser expresadas como:

$$\epsilon' = \epsilon_\infty + \frac{\epsilon_s - \epsilon_\infty}{1 + \omega^2 \tau^2} \quad (19)$$

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

donde  $\tau$  es una constante de tiempo característico, comúnmente conocida como *tiempo de relajamiento dieléctrico*.

Las gráficas de  $\epsilon'$  y  $\epsilon''$  contra la frecuencia del campo aplicado (escala logarítmica) a través de la región de dispersión se muestran en la Figura 4. El pico de pérdida dieléctrica tiene una anchura a la mitad de altura de 1.14 décadas. El máximo del pico se encuentra cuando  $\omega\tau = 1$ , correspondiente a una frecuencia crítica  $\omega_{max} = 1/\tau$  y la localización de este máximo proporciona la forma más fácil de obtener el tiempo de relajación de resultados experimentales. La diferencia de la medición de constantes dieléctricas medidas a bajas y altas frecuencias es llamada la *resistencia de la relajación* y esta relacionado al área bajo la curva de absorción:

$$\Delta\epsilon = \epsilon_s - \epsilon_\infty = \frac{2}{\pi} \int_{-\infty}^{+\infty} \epsilon''(\omega) d(\ln\omega) \quad (21)$$

Este es un caso particular de la relación de Kramer-Krönig la cual expresa la independencia general de cantidades semejantes a  $\epsilon'$  y  $\epsilon''$  para cualquier sistema lineal.

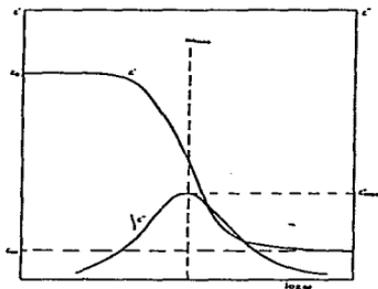


Fig. 4. Curvas de dispersión dieléctrica de Debye.

Jonscher [5] propone los siguientes procesos físicos los cuales pueden ser analizados a la luz de la respuesta ideal de Debye.

- a) Dipolos idénticos no interactuantes "flotando" en un medio con movimiento térmico aleatorio.
- b) Dipolos idénticos no interactuantes "saltando" entre orientaciones preferidas con respecto a la posición de los vecinos más cercanos.
- c) Un conjunto de cargas no interactuantes, cada una brincando entre paredes de doble potencial idénticas.
- d) Una serie de combinaciones de una resistencia  $R$  y una capacitancia  $C$ .
- e) El proceso de generación-recombinación para paredes de electrón-hoyo en un nivel simple de recombinación en un semiconductor.

En el caso del proceso a), la frecuencia del pico de pérdida  $\omega_{max}$ , está relacionada a la viscosidad  $\eta$  por  $\omega_{max} = 2\eta kT$ ; para b) y c) está relacionada a la frecuencia natural del mecanismo de saltos activado térmicamente, el d) relacionado con el producto  $1/RC$  y el e) relacionado con el tiempo de recombinación.

El mecanismo a) no se aplica en sólidos, en cambio los mecanismos b) y c) son procesos clásicos para el estado sólido. El mecanismo d) se espera que se aplique donde existe una barrera tipo Schottky u otra barrera química en serie con un medio resistivo volumétrico, y el e) que represente en uniones de semiconductores tipo p-n.

Es un hecho innegable que la mayoría de los materiales sólidos no cumplen con el modelo ideal de Debye y que incluso muchos de ellos no se alejan de este comportamiento ostensiblemente.

La dependencia de  $\epsilon''$  en  $\epsilon'$  puede ser usada para probar la aplicación del modelo de Debye a un caso real. Si eliminamos los parámetros  $\omega\tau$  entre las ecuaciones (19) y (20), se obtiene:

$$\left(\epsilon' - \frac{\epsilon_s - \epsilon_\infty}{2}\right)^2 + (\epsilon'')^2 = \left(\frac{\epsilon_s - \epsilon_\infty}{2}\right)^2 \quad (22)$$

Esta es la ecuación de una circunferencia, con centro en  $[(\epsilon_s - \epsilon_\infty)/2, 0]$  y radio  $(\epsilon_s - \epsilon_\infty)/2$ , por lo que una gráfica de  $\epsilon''$  vs.  $\epsilon'$  daría un círculo, como se muestra en la Figura 5. Los resultados experimentales para muchos líquidos muestran una excelente concordancia con estas curvas teóricas y sus tiempos de relajación son del orden de  $10^{-11}$ s.

Las relajaciones observadas en polímeros, sin embargo, muestran curvas de dispersiones más anchas y un máximo menor en la curva de dispersión que aquellas que predice el modelo de Debye y además la curva de  $\epsilon''$  vs.  $\epsilon'$  cae dentro del semicírculo. Cole-Cole [6] sugirió la siguiente ecuación semiempírica para relajamiento dieléctrico para polímeros:

$$\epsilon'' = \epsilon''_0 + \frac{\epsilon''_0 - \epsilon''_0}{1 + (\omega\tau)^\alpha} \quad (23)$$

donde  $\alpha$  es un parámetro, con valores  $0 < \alpha \leq 1$ .

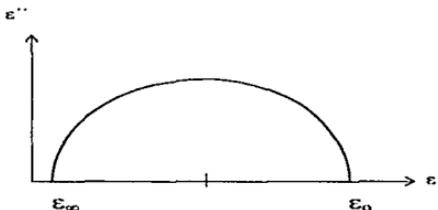


fig. 5. Gráfica de una semicirculo del tipo Cole-Cole.

La ecuación (23) describe mejor una dispersión más amplia, obteniéndose una gráfica  $\epsilon''$  vs.  $\epsilon'$  donde el centro del semicirculo se encuentra abajo de las abscisas. Esto corresponde a una superposición de un grupo de procesos de relajación similares al tipo de Debye, con un intervalo de tiempos de relajación que son simétricamente distribuidos alrededor de  $\tau$ . Esta expansión en los tiempos de relajación parece ser explicado a partir de la amplitud de la relajación en un sistema de moléculas de cadenas largas enredadas, donde las fuerzas de restricción de la orientación de los dipolos segmentales cubren un amplio intervalo. Aunque la forma exacta de la distribución de los tiempos de relajación, en la ecuación Cole-Cole es complicada y no está basada en ningún modelo especial, el parámetro  $\alpha$  es conveniente para especificar la anchura de los picos de relajación experimental y ha sido

empleado extensivamente para este propósito. Davidson y Cole [7] mejoraron el ajuste con datos experimentales, con una ecuación semiempírica ligeramente diferente:

$$\epsilon'' = \epsilon_{\infty} + \frac{\epsilon_s - \epsilon_{\infty}}{(1 + \omega\tau)^{\beta}} \quad (24)$$

donde  $\beta$  es un parámetro con valores entre  $0 < \beta \leq 1$ .

La ecuación (24) corresponde a una distribución sesgada de tiempos de relajación al rededor de  $\tau$ , pero otra vez no tiene ninguna fundamentación teórica particular aparte de que mejora la concordancia con los experimentos para ciertos materiales.

Existen otras dos ecuaciones empíricas con estructura semejante a las dos últimas expresiones, la de Havriliak y Negami y la de Fuoss y Kirkwood [8], que dan características intermedias entre las ecuaciones (23) y (24).

Recientemente, se ha sugerido que la forma matemática de la función que describe el proceso orientacional temporal de los dipolos para la aproximación al equilibrio propuesta por Debye, puede ser la responsable de lo ancho de la relajación dipolar en los polímeros. Williams y Watts [9] propusieron una función de decaimiento de la forma:

$$\Psi(t) = e^{-(t/\tau)^{\gamma}} \quad (25)$$

con  $0 < \gamma \leq 1$ , en concordancia en el caso de muchos polímeros, pero la explicación física para esta clase de función de decaimiento aún no ha sido establecida.

Jonscher [5] en su excelente revisión sobre la relajación dieléctrica de sólidos, analiza el modelo de respuesta dieléctrica "universal", independiente de las propiedades físicas y químicas de los materiales. La universalidad de la respuesta empírica observada, tiene su

interpretación en términos de la teoría de muchos-cuerpos. La revisión considera solo a la región de bajas frecuencias, en la cual la respuesta "viscosa" domina a un límite superior, considerando de esta forma un intervalo de al menos de quince décadas, que resulta ser la región de interés en aplicaciones eléctricas y electrónicas.

La teoría de muchos cuerpos pretende ser modelo unificado, dentro del cual pueden ser interpretados la gran mayoría de datos experimentales. Por supuesto, debe considerarse que esta aproximación no intenta explicar el comportamiento real de todos los materiales en el intervalo completo de frecuencias.

Debe de aceptarse la complejidad del problema y obtener funciones empíricas adecuadas para modelarlas, sin intentar de producir una justificación rigurosa en términos de un proceso fundamental. esta es la aproximación que sustenta la escuela de distribución de tiempos de relajamiento (DTR).

La figura 6 muestra una clasificación general, para tratar de entender las respuestas tan complejas de los diversos materiales, mostrando alguno de los mecanismos propuestos.

#### **La formulación de la ley "Universal"**

Ha sido mostrado que la totalidad de las respuestas dieléctricas de todos los materiales, puede expresarse através de la forma empírica de la ley de potencias del pico de pérdida, dada por las siguientes ecuaciones, que expresan la llamada "ley Universal" [5]:

$$\chi''(\omega) = \frac{A}{(\omega/\omega_p)^{-m} + (\omega/\omega_p)^{1-m}} \quad (26)$$

con  $0 < m, 1-m < 1$  (27)

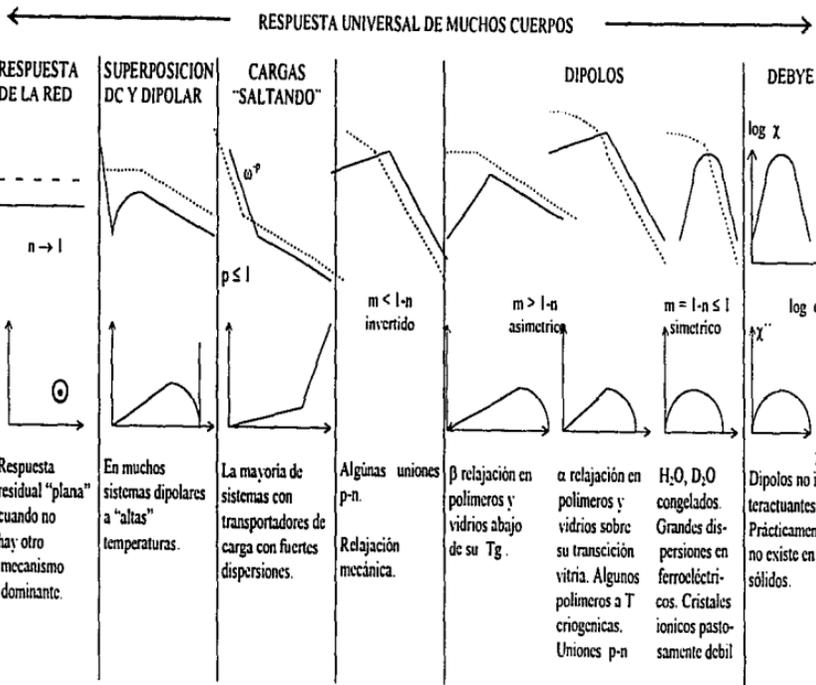


Fig. 6. Una clasificación general de todas las respuestas dieléctricas observadas en los sólidos. En la gráfica superior se muestra el  $\log \chi''(\omega)$  vs.  $\log \omega$  (- - -) y el  $\log \chi'(\omega)$  vs  $\log \omega$  (—). Los diagramas inferiores muestran la correspondiente gráfica de  $\chi$  compleja, donde  $\chi$  es la susceptibilidad dieléctrica compleja. Los exponentes  $m$  y  $n$  serán discutidos en el texto.

mientras que la parte real sigue la ecuación:

$$\begin{aligned}\chi'(\omega) &\propto \omega^{n-1} && \text{para } \omega \gg \omega_p \\ \chi'(\omega) &= \text{constante} && \text{para } \omega \ll \omega_p\end{aligned}\quad (28)$$

Es conocida como “ley Universal” debido a que la obedecen la mayoría de los materiales, independientemente de:

- a) *Estructura física*: monocristales, policristales, amorfos y vidrios.
- d) *Tipo de enlace*: covalente, iónico y molecular.
- c) *Tipo químico*: orgánico, inorgánico y biológico.
- d) *Especies polarizadas*: dipolos, electrones saltando, polarones y iones.
- e) *Un amplio intervalo de temperaturas*: de las más bajas alcanzadas a las más altas compatibles con la estabilidad del material bajo estudio.

Debe hacerse notar que todos estos diferentes materiales que obedecen la ley universal, satisfacen dos criterios generales relacionados al movimiento de las especies polarizadas presentes en ellos:

- i) Los dipolos o cargas responsables de la polarización ejecutan transiciones de saltos o brincos súbitos entre orientaciones o sitios preferidos. El tiempo de escala de estas transiciones es muy rápido en comparación con todos los otros procesos que tienen lugar en los materiales, en particular con campos variables aplicados externamente. La naturaleza de estas transiciones es completamente diferente de los movimientos lentos de los dipolos de Debye en un medio viscoso.

ii) Cualquiera de las transiciones súbitas de un dipolo o carga individual excita una respuesta extremadamente lenta de la totalidad de los dipolos o cargas vecinos a través de interacciones cooperativas de muchos cuerpos.

Esta diferencia entre la respuesta lenta rápida es de fundamental importancia en la nueva interpretación de la naturaleza física de la respuesta dieléctrica.

Si consideramos el dominio de tiempos en lugar de la de frecuencias dadas por la ecuación (26), puede proponerse dos leyes de potencias:

$$f(t) \propto t^m \quad \text{para } t < 1/\omega_p \quad (29)$$

y

$$f(t) \propto t^{-1-m} \quad \text{para } t < 1/\omega_p \quad (30)$$

Estas dos leyes corresponden a dos procesos físicos secuenciales los cuales son diferentes uno de otro e independientes, en vista de la información contenida en la figura 14. Este es un concepto completamente diferente del significado del pico de pérdida en el dominio de frecuencias en contraste con la teoría clásica de Debye, en la cual el pico de pérdida corresponde a algún mecanismo "principal" en una distribución.

Se nota, además, que la ley de potencias de la ecuación (29) tiene la característica única de que su transformada de Fourier en el dominio de frecuencias es:

$$\chi(\omega) \propto (i\omega)^{m-1} = \{\text{Sen}(n\pi/2) - i \text{Cos}(n\pi/2)\} \omega^{m-1} \quad (31)$$

por lo que se ve que los componentes de la parte real e imaginaria tienen la misma dependencia en la frecuencia, en completo contraste con la respuesta de Debye. Esto implica una independencia en la frecuencia de la razón:

$$\frac{\chi'(\omega)}{\chi''(\omega)} = \frac{\text{energía almacenada}}{\text{energía perdida}} = \cot(n\pi / 2) \quad (32)$$

en el intervalo de frecuencias en donde esta ley es aplicable.

El significado físico inmediato de la relación de energía (ecuación 32) es que cada transición de dipolo o carga individual altera la polarización dieléctrica ocasionando una pérdida de energía finita, independiente de la velocidad de cambio de la polarización inducido por el campo sinusoidal aplicado. Esto produce un ángulo de fase constante entre la polarización y el campo, independiente de la frecuencia, en completo contraste con la constante de tiempo de retardamiento,  $\tau$ , postulada en el modelo de Debye.

Dissado y Hill [10], consideran algunas de las ideas expuestas arriba, y han desarrollado el formulismo que, en principio, fue establecido empíricamente dado por la ecuación (26).

#### ***1.4. PROCESOS DE CONDUCCION.***

En esta sección se describirán brevemente los principios en que se basan los fenómenos de conducción eléctrica. Para lo cual se presenta un esquema general en donde no se hace mención de la naturaleza específica de los materiales. Sin embargo es conveniente recordar que el estado de agregación atómica en los materiales lleva a clasificarlos como cristales y amorfos. La investigación de cualquier propiedad física de los materiales deberá tomar en cuenta la estructura atómica de los materiales.

Las propiedades de conducción eléctrica en materiales cristalinos puede describirse en base a modelos matemáticos que han probado ser consistentes con los resultados experimentales. En el caso de los materiales amorfos no se puede decir que existe un modelo completo universalmente aceptado en la descripción de procesos de conducción, en materiales no cristalinos se tiene que recurrir a conceptos o mecanismos aceptados en el caso de cristales. Por esta razón se hablará primero de conducción eléctrica en sistemas cristalinos.

Existen tres mecanismos por los que se puede conducir electricidad en un sólido, las cuales son: el movimiento de iones, el movimiento de electrones, y el movimiento de huecos. A la ausencia de electrones se les llama huecos, que desde un punto de vista práctico pueden considerarse como una carga positiva, aunque en realidad, representa la carencia de una carga negativa. Se puede producir un hueco en la estructura del cristal de una sustancia de enlace covalente, cuando un electrón se desprende del enlace (cuando se aplica una fuerza externa, por ejemplo un campo eléctrico) se produce un estado vacante en la estructura

cristalina. Los huecos se producen también en sustancias de enlaces iónicos, cuando uno de estos enlaces se rompe y se produce un electrón libre y un hueco.

La conducción iónica generalmente es por el movimiento de iones, aunque a veces se producen movimientos de electrones o huecos. La conductividad iónica tiende a presentarse más fácilmente conforme aumenta la temperatura.

Muchas propiedades importantes de los sólidos, por ejemplo, su resistencia eléctrica y la resistencia mecánica, se ven gobernadas por la presencia de ciertos tipos de defectos en la red. Puede ser una impureza intersticial.

El defecto más sencillo es la configuración que surge cuando falta un átomo de su lugar en la red. Este espacio vacío se denomina vacancia. En ocasiones también se la hace referencia como un defecto de schottky. La presencia de vacancias proporciona un medio para que los átomos se difundan (movimiento de los átomos de un sitio a otro) con bastante facilidad de un lugar a otro del cristal, puesto que un átomo puede moverse a una vacancia dejando su propio sitio vacío, es decir, que se requiere muy poca energía. De este modo, la difusión puede considerarse como una migración de vacancias en la dirección opuesta.

Si se produce en la red un átomo adicional para el que no existe una posición adecuada disponible entonces, como en el caso de la vacante, existirá una distorsión de la red y a este defecto se le denomina un intersticial (si el intersticial provenía originalmente de una posición de red, donde ha dejado una vacante, el par intersticial-vacante se le denomina efecto de Frenkel).

Cuando se coloca un campo eléctrico externo, de magnitud  $E_{camp}$ , a través del cristal, la vacante de iones positivos se difunden hacia el electrodo positivo, mientras que las

vacantes de los iones negativos se difunden hacia el electrodo negativo. La discusión cuantitativa de la difusión iónica está basada en la figura 8. Bajo la influencia del campo eléctrico una vacante, con carga  $q$ , en el valle para  $x = 0$ , tiene una energía de activación menor en su movimiento hacia la derecha que en su movimiento hacia la izquierda. La probabilidad de que el ión salte hacia la derecha está dada por :

$$f_r = v \exp\left(-\frac{\Delta H - qE_{\text{camp}} a / 2}{kT}\right) \quad (33)$$

la probabilidad de salto hacia la izquierda es :

$$f_l = -v \exp\left(-\frac{\Delta H + qE_{\text{camp}} a / 2}{kT}\right) \quad (34)$$

donde  $v$  es la frecuencia de vibración de una vacante o frecuencia de salto,  $\Delta H$  es la energía de activación y  $a$  es la distancia entre sitios (distancia de salto).

La velocidad neta de salto de una vacante en el sentido de gradiente del campo externo  $v$ , es la diferencia entre saltos hacia la derecha y saltos hacia la izquierda :

$$v = f_r - f_l = 2v \exp\left(-\frac{\Delta H}{kT}\right) \sinh\left(\frac{qE_{\text{camp}} a}{2kT}\right) \quad (35)$$

Un valor positivo de  $v$  significa una frecuencia neta de salto hacia la derecha, y un valor negativo, hacia la izquierda. Como la variación del potencial en el campo externo, de una posición reticular a otra es pequeña en comparación con las fluctuaciones térmicas, puede sustituirse  $\sinh(qE_{\text{camp}}a/2kT)$  por  $(qE_{\text{camp}}a/2kT)$ , obteniéndose la expresión :

$$v = f_r - f_l = \frac{vqE_{\text{camp}} a}{kT} \exp\left(-\frac{\Delta H}{kT}\right) \quad (36)$$

La movilidad  $\mu$  de una vacante en difusión puede ser escrita en función de la velocidad media  $f_a$  :

$$v_{\text{med.}} = af = \frac{nqE_{\text{comp.}} a^2 v}{kT} \exp\left(-\frac{\Delta H}{kT}\right) \quad (37.a)$$

$$v_{\text{med.}} = \frac{nqE_{\text{comp.}} a^2 v}{kT} D \quad (37.b)$$

$$\mu = \frac{v_{\text{med.}}}{E_{\text{comp.}}} = \left| \frac{af}{E_{\text{comp.}}} \right| = v a^2 \exp\left(-\frac{\Delta H}{kT}\right) \frac{|q|}{kT} = \frac{D_v |q|}{kT} \quad (38)$$

donde  $D_v$ , el coeficiente de difusión de vacante, es igual al factor comprendido en el paréntesis. La ecuación (38) es conocida como la relación de Nernst-Einstein entre la velocidad media de penetración de la vacante en el campo externo y el coeficiente de difusión de la vacante.

Escribiendo la conductividad  $\sigma$  en términos de la movilidad, se tiene :

$$\sigma = n_v q \mu \quad (39.a)$$

de la cual :

$$\sigma = \frac{nq^2 a^2 v}{kT} \exp\left(-\frac{\Delta H}{kT}\right) \quad (39.b)$$

La ecuación (39.b) muestra que la conductividad iónica sigue una ley exponencial simple, interviniendo en ella la energía de formación y la energía de movimiento de los iones. El término  $\Delta H$  es llamado usualmente la energía de activación para la conductividad d.c.

### Transporte de carga

Si un material con una densidad  $n$ , de cargas móviles  $q$ , se encuentra en un campo eléctrico  $E$ , las cargas experimentan una fuerza que las acelera, pero debido a la interacción con la red ellas alcanzan una velocidad térmica  $v$ . La densidad de corriente para un prisma de sección transversal  $A$  y longitud  $l$ , está dada por :

$$J = nqv \quad (40)$$

Si la velocidad de las cargas es proporcional a la fuerza que actúa sobre ellas :

$$v = \mu E \quad (41)$$

donde  $\mu$  es la movilidad, la cual está definida como la velocidad de la corriente por unidad de campo eléctrico. De las ecuaciones (40) y (41) se obtiene la expresión :

$$J = nq\mu E \quad (42)$$

donde  $nq\mu$  es una constante a temperatura constante ; ésta es una manifestación de la ley de Ohm :

$$J = \sigma E \quad (43)$$

donde  $\sigma = nq\mu$  se denomina la conductividad del material.

La resistividad  $\rho$ , es una propiedad del material y está relacionada con la conductividad como :

$$\rho = 1/\sigma \quad (44)$$

Otras unidades relacionadas con la conductividad y la resistividad son : la resistencia  $R$ , que ofrece el material al paso de corriente eléctrica

$$R = G^{-1} = \rho/A \quad (45)$$

donde G es la conductancia.

Las ecuaciones desarrolladas hasta aquí no hacen referencia al tipo de transporte de carga, sin embargo, el comportamiento eléctrico de los sólidos depende muchas veces de si el transporte de carga es con electrones, iones o una combinación de ambas.

El movimiento de portadores de carga en los materiales vitreos es prácticamente nula a temperatura ambiente debido a que los vidrios pertenecen a los materiales dieléctricos que prácticamente no presentan portadores libres a temperatura ambiente, debido a que el salto de electrones de la banda de valencia a las bandas de conducción tienen una probabilidad de ocurrencia muy baja debido a que el ancho de banda prohibida es mayor de 2 ó 3 eV. Sin embargo, a temperaturas elevadas el transporte de carga se presenta y puede ser estudiado siguiendo los modelos establecidos para sólidos ordenados.

En los sólidos amorfos existen regiones permitidas y prohibidas del espectro de energías (bandas permitidas y prohibidas), aunque en los materiales amorfos existen también estados permitidos en las bandas prohibidas debido a la presencia de impurezas o defectos. Así, a pesar de que los materiales amorfos no exhiben la periodicidad estructural de los materiales cristalinos, si se conserva el concepto de la teoría de las bandas en un sentido no estricto, pues no se pueden manejar los conceptos de superficie de Fermi y zonas Brillouin en los materiales amorfos.

### 1.5. ESPECTROSCOPIA DE IMPEDANCIAS

En el estudio de muchos materiales tanto cristalinos como amorfos se analizan las propiedades eléctricas. La aplicación de un campo eléctrico de frecuencia variable,

$$V(t) = V_0 \text{ Sen}(\omega t) \quad (46)$$

y la respuesta del material representa la medición a.c. Esto nos proporciona información de la respuesta de un sistema físico a un estímulo dependiente del tiempo. Cuando aplicamos dicho voltaje senoidal de frecuencia  $f = \omega/2\pi$ , a un sistema se genera una corriente de la misma frecuencia angular  $\omega$ . Comúnmente debido a efectos de capacitancia o inductancia la corriente no se encuentra en fase con el voltaje aplicado, es decir

$$i(t) = i_{\max} \text{ Sen} (\omega t + \theta) \quad (47)$$

donde  $\theta$  es el ángulo de fase entre la corriente y el voltaje. Si la impedancia se define como

$$Z(\omega) = V(t)/ i(t) \quad (48)$$

Si existe una diferencia de fase entre el voltaje y la corriente, entonces la impedancia posee magnitud

$$|Z(\omega)| = V_m / I_m(\omega) \quad \text{y} \quad \text{fase } \theta(\omega) \quad (49)$$

En general ambos valores dependientes de la frecuencia, por tanto, la impedancia es una magnitud vectorial. El concepto de impedancia fue primeramente introducido por Oliver Heaviside (1880), y fue desarrollado después en términos de diagrama vectorial y representación compleja por A. E. Kennely y C. P. Steinmetz. La impedancia es un concepto más general que la resistencia, porque ésta toma en cuenta la posible diferencia de los ángulos de fases entre el voltaje y la corriente [11].

En términos complejos la impedancia se define como:

$$z(\omega) = z' + jz'' = z(\omega) \exp(j\theta), \quad \text{donde} \quad \exp(j\theta) = \text{Sen } \theta + j\text{Cos } \theta \quad \text{y} \quad j = (-1)^{1/2} \quad (50)$$

Algunas otras mediciones o cantidades, derivadas de la impedancia, que tienen un importante papel en esta técnica son: la admitancia compleja,  $Y^* = Z^{-1}$ , que se define como la facilidad del flujo de corriente, permitividad  $\epsilon^* = -jY^*$ , y el modulo complejo,  $M^* = j\omega\epsilon_n Z^*$ , donde  $\epsilon_n$  es la permitividad del vacío.

### Circuitos Eléctricos.

Los elementos R, C y L pueden ser combinados en una gran variedad de formas, para formar un circuito eléctrico, de los cuales se desarrollarán dos de éstas combinaciones.

#### Circuitos RCL en serie.

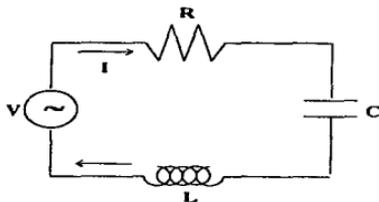


Fig. 7. Esquema del circuito RCL conectado en serie, con voltaje  $V$  y corriente  $I$ .

Consideremos el circuito RCL de la figura 7 al cual se le aplica una diferencia de potencial alterna (a.c.). Aplicando la ley de ohm y las leyes de Kirchhoff a la malla:

$$V(t) = V_R(t) + V_L(t) + V_C(t) \quad (51)$$

$$V(t) = RI(t) + L \frac{dI(t)}{dt} + \frac{1}{C} \int I(t) dt \quad (52)$$

Un método conveniente para resolver esta ecuación es la transformada de Laplace, cuya aplicación convierte a la ecuación integro-diferencial en una ecuación algebraica, la cual esta definida como:

$$L\{f(t)\} = \int f(t) \exp(-st) dt = F(s) \quad (53)$$

La función  $F(s)$  es la transformada de Laplace de  $f(t)$ ,  $L$  es el operador de Laplace y el argumento  $s = \sigma + j\omega$  es un factor de convergencia. Las transformadas de Laplace de una integral y de una diferencial son:

$$L\left\{\int f(t) dt\right\} = \frac{1}{s} F(s) + \int_0^{\infty} f(t) dt$$

$$L\left\{\frac{df(t)}{dt}\right\} = sF(s) - F(0) \quad (54)$$

respectivamente. (Halbrook, 1972).

En nuestro caso  $f(t)$  es una función cuya energía es finita, ó sea que es convergente, y podemos hacer  $\sigma = 0$ , por lo tanto, podemos escribir  $s = j\omega$ .

Así aplicando el operador de Laplace a cada uno de los términos de la ecuación (51) se tiene:

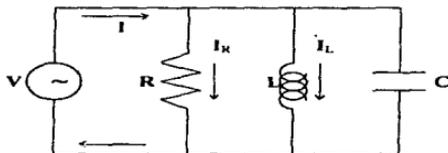
$$V(s) = RI(s) + j\omega LI(s) + I(s)/(j\omega C) \quad (55)$$

donde la impedancia del circuito es

$$Z(s) = V(s) / I(s) = R + j\omega L + 1/(j\omega C) \quad (56)$$

que está definida en el dominio de frecuencias.

### *Circuito RCL en paralelo*



*Fig. 8. Esquema del circuito RCL conectado en paralelo, con voltaje V y corriente I.*

De forma análoga se aplica la ley de Ohm y las leyes de Kirchhoff a cada una de las mallas del circuito RCL en paralelo (fig. 8) se obtiene :

$$I(t) = \frac{V(t)}{R} + C \cdot \frac{dV(t)}{dt} + \frac{1}{L} \int V(t) dt \quad (57)$$

aplicando la trasformada de Laplace a esta ecuación se tiene

$$I(s) = V(s)/R + j\omega C V(s) + V(s)/j\omega L \quad (58)$$

donde la admitancia para el circuito esta dada por

$$Y(s) = I(s)/V(s) = 1/R + j\omega C + 1/j\omega L \quad (59)$$

### Curvas de Dispersión.

Puesto que diferentes regiones de un polímero están caracterizadas por un elemento resistivo  $R$  y uno capacitivo  $C$ , generalmente en paralelo. Esto es porque comúnmente los polímeros tienen propiedades dieléctricas, también se debe a que la curva que describen en el plano complejo de impedancias es un semicírculo, el cual es similar al descrito por el circuito  $RC$  en dicho plano.

Ahora bien, analizaremos el circuito  $RC$  simple, donde no existe el elemento inductivo, esto nos ayudara a representar el comportamiento de los materiales poliméricos.

Si usamos el resultado obtenido para la admitancia de un circuito  $RCL$  en paralelo, o sea la ecuación (59), y eliminando el termino inductivo  $L$ , se tiene la representación para la admitancia para el circuito  $RC$  en paralelo :

$$Y(s) = 1/R + j\omega C \quad (60)$$

Puesto que  $Z(s) = Y(s)^{-1}$  y  $s = j\omega$ , se tiene

$$Z^* = R \left[ \frac{1}{1 + (\omega RC)^2} \right] - jR \left[ \frac{\omega RC}{1 + (\omega RC)^2} \right] \quad (61)$$

Como puede observarse la impedancia tiene una componente real y una imaginaria,

$$Z^* = Z' + jZ''.$$

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

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

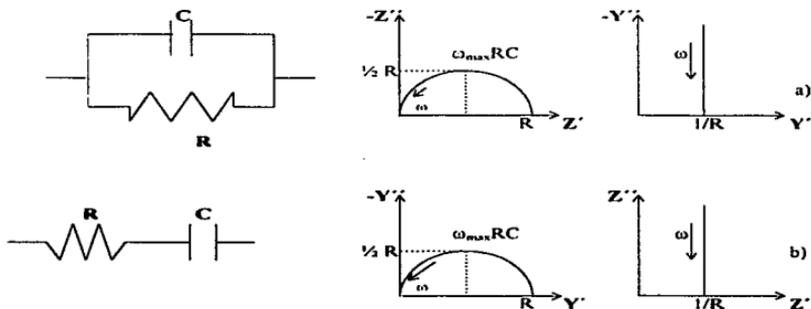
(62)

Las curvas de dispersión de frecuencias se obtiene graficando la componente imaginaria contra la componente real en el plano de impedancias complejo [12].

Una combinación de elementos RC en paralelo producirá una curva de dispersión semicircular en el plano de impedancias complejo. La ecuación 63 define un semicírculo en el plano  $Z^*$ , con centro en  $R/2$ , sobre el eje  $Z'$  y radio  $R/2$  :

$$(Z'')^2 + (Z' - R/2)^2 = (R/2)^2 \quad (63)$$

En la figura 9 cada punto representa la impedancia instantánea a una frecuencia particular :



*Fig. 9. Curvas de dispersión de frecuencias para  $Z^*$  y  $Y^*$ .  
 a) Para el caso RC en paralelo. b) Para el caso RC en serie.*

Las constantes de tiempo de Maxwell, Para el circuito RC en paralelo,  $\tau$ , mide la rapidez de descarga exponencial del capacitor C a través de la resistencia R y describe básicamente un tiempo de relajación del sistema RC.

La expresión para el tiempo de relajación,  $\tau$ , puede ser obtenida geoméricamente de la curva de dispersión. Para una frecuencia,  $\omega_{max}$ , en el máximo del semicírculo la parte real ( $|Z'|$ ) y la parte imaginaria ( $|Z''|$ ) son iguales, esto es

$$\frac{R}{1 + (\omega_{max} RC)^2} = \frac{\omega_{max} R^2 C}{1 + (\omega_{max} RC)^2} \quad (64)$$

obteniendo  $\omega_{max} RC = 1$  donde  $\tau = 1/\omega_{max} = RC$ . En el plano de las admitancias la curva de dispersión, dada por la ecuación (60), es una recta que corta al eje Y' en  $1/R$ , como lo muestran las figuras 9.b.

## CAPITULO II

### COMPORTAMIENTO DIELECTRICO EN POLIMEROS

#### *2.1. EFECTO DE LA ESTRUCTURA DEL POLIMERO EN LAS PROPIEDADES DIELECTRICAS.*

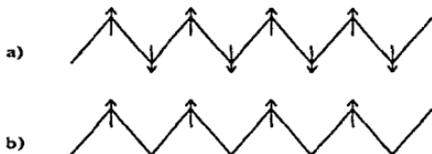
La mayoría de los polímeros sintéticos son compuestos consistentes de largas moléculas, semejantes a cadenas, donde las unidades moleculares repetitivas están unidas por enlaces covalentes. Los átomos, los cuales forman la columna vertebral de los polímeros orgánicos, son predominantemente de carbón e hidrógeno y algunas veces en combinación con oxígeno, nitrógeno y azufre.

Una forma conveniente de pensar acerca del comportamiento dieléctrico de los polímeros es no considerar la cadena de la macromolécula como la entidad polarizable, sino considerar al componente de la unidad repetitiva. Para la mayoría de los materiales poliméricos, el grado de polimerización es mayor que cien, así que el efecto de los grupos polares puede ser despreciado para la mayoría de los propósitos. La principal restricción en la movilidad de cada segmento, es su unión química a cada lado del segmento con el resto de la cadena molecular y el fuerte ordenamiento molecular, o correlación de los segmentos a lo largo de la cadena. Esta correlación esta fuertemente dominada por los factores que deben

de ser considerados en el tratamiento teórico de las propiedades dieléctricas de estos materiales.

Cuando los momentos dipolares permanentes están presentes en una cadena polimérica, se puede distinguir dos situaciones diferentes : una donde la columna vertebral del polímero se fija rigidamente en una conformación simple y otra donde la cadena principal es flexible y los grupos laterales pueden rotar libremente. El primero es característico de un material cristalino. Sin embargo, ocasionalmente puede ser favorecida una configuración particular especial aún en sólidos no cristalinos.

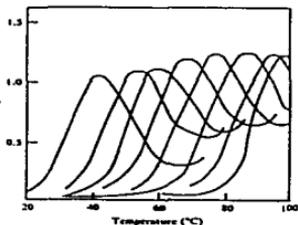
Si un polímero se mantiene en una conformación fija, el momento dipolar resultante de una molécula completa dependerá fuertemente de la compensación o refuerzo de los segmentos individuales. Por ejemplo, el politetrafluoroetileno contiene grupos fuertemente polares, sin embargo, su constante dieléctrica es muy pequeña ; la razón es que los momentos dipolares de la unidad  $-CF_2-$  se encuentran alternados y existe un balance exacto entre unos y otros. En contraste con el PVC, los momentos dipolares de C-Cl son aditivos, debido a la conformación preferencial planar de tipo zigzag (ver Figura 10), por lo que la constante dieléctrica del polímero es alta.



*Fig. 10. Arreglo esquemático de grupos polares en cadenas poliméricas, a) dipolos balanceados, y b) dipolos aditivos.*

## 2.2. RELAJACION DIELECTRICA EN POLIMEROS SOLIDOS.

En un material polimérico sólido están presentes procesos de relajación dieléctrica diferente. Esta multiplicidad se puede observar en un barrido de pérdida dieléctrica a frecuencia constante como una frecuencia de la temperatura (fig. 11). Cuando la temperatura es elevada, las movibilidades moleculares de varios tipos llegan a ser sucesivamente energizadas y disponibles para las orientación dipolar. Por convención los procesos de relajación dieléctrica son etiquetados como:  $\alpha$ ,  $\beta$ ,  $\gamma$ , ... y así sucesivamente, empezando con el proceso de mayor temperatura. Los mismos procesos de relajación son, generalmente, también responsables de las dispersiones en las propiedades mecánicas, aunque un proceso de arreglo molecular particular puede producir un efecto más fuerte dieléctrico que mecánico, o viceversa.



*Fig. 11. Una curva esquemática de pérdida dieléctrica.*

Algunos polímeros son totalmente amorfos y solamente hay una fase presente en el material sólido. En este caso hay siempre una relajación  $\alpha$  de alta temperatura asociado con

un movimiento micro-Browniano de la cadena como un todo y, además, al menos una relajación subsidiaria a baja temperatura ( $\beta$ ,  $\gamma$ , etc.). La intensidad relativa de la relajación dieléctrica  $\alpha$  y  $\beta$ , depende de cuantas posibles orientaciones de los grupos dipolares pueden tener lugar a través de la limitada movilidad permitida para el proceso  $\beta$  ante la más difícil, pero más extensa movilidad del proceso  $\alpha$  que toma lugar: hay una distribución de la alineación de los dipolos totales entre los procesos de arreglos moleculares.

Un análisis detallado de las relajaciones requiere corridas isotérmicas de constantes dieléctricas y de pérdida como una función de la frecuencia  $f$ , de tal forma, que se pueden obtener los movimientos efectivos dipolares y las energías de activación de los tiempos de relajación. En la Figura 12 se muestra un ejemplo típico de un par de gráficas de  $\epsilon'$  y  $\epsilon''$  vs.  $\log$  de  $f$ . De una serie de gráficas de este tipo pueden obtenerse los tiempos de relajación, de los procesos individuales de relajación, como función de la temperatura.

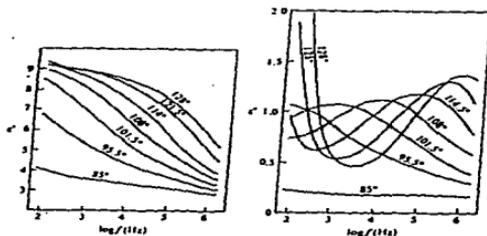


Fig. 12. Curvas de relajación dieléctricas para el PVC.

La estructura molecular es uno de los factores que influyen notablemente a la temperatura de transición vítrea y sus tiempos de relajación dieléctricos asociados. Si

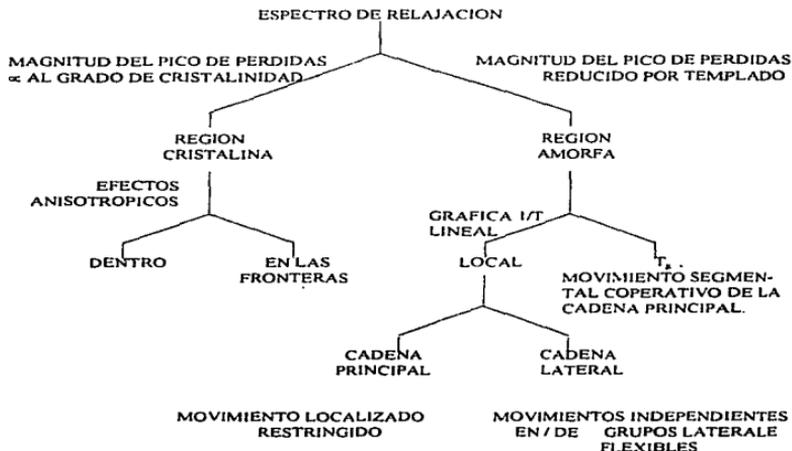
consideramos un grupo muy voluminoso en la cadena lateral, la  $T_g$  puede decrecer evitando que la cadena principal pueda empacarse estrechamente y viceversa [13].

Cuando un polímero posee un grupo no muy polar, la relajación dieléctrica puede tener un efecto muy débil, el cual es difícil de observar, aunque existe el proceso de rearrreglo molecular. En estas circunstancias frecuentemente es posible mejorar el efecto dieléctrico asociado, adicionando unos cuantos grupos polares, los cuales en otra forma no modifican de una forma importante el sistema: esta técnica a sido notablemente aplicada al poli(etileno), el cual es de gran interés tecnológico; oxidando el PE suavemente en presencia de oxígeno, algunos grupos  $-CH_2-$  son convertidos en los grupos polares  $-C=O$ , los cuales son acomodados aún en la red cristalina de PE.

Los mecanismo de relajación molecular pueden ser examinados usando métodos dieléctricos, un hecho muy valioso, debido a que el intervalo de frecuencias accesibles de mediciones dieléctricas es más amplio que el de cualquier otra técnica. Varios procesos moleculares en polímeros no polares también pueden presentarse accidentalmente como una consecuencia de un acoplamiento del movimiento de las cadenas poliméricas con el desplazamiento de algunas impurezas de moléculas pequeñas, las cuales pueden ser polares o aún iónicas.

En polímeros parcialmente cristalinos donde en el sólido coexisten la fase cristalina y la amorfa, los espectros de relajación son más complicados. Además de los procesos orientacionales que tienen lugar en la región amorfa, hay diferentes mecanismos operando dentro de la región cristalina y sus fronteras. Es usualmente posible decidir si un pico de pérdida pertenece a la fase amorfa o esta conectada con cristales, variando la cristalinidad.

Al reducir la cristalinidad, por un rápido templado de fundido, mejora la intensidad de cualquier proceso de relajación originado en la fase amorfa.



*Fig. 13. Esquema generalizado de procesos de relajación dieléctricos en polímeros.*

Otras complicaciones pueden provenir de los polímeros en sus espectros dieléctricos. Por ejemplo en polímeros con cadenas laterales, las cuales pueden introducir un proceso de relajación distinto, conectado con movimientos moleculares en un punto de ramificación y del entrecruzamiento, el cual restringe de una forma importante, ciertas clases de movimientos moleculares. Los procesos de relajamiento en polímeros sólidos son resumidos en el diagrama mostrado en la figura 13.

### 2.3. ACTIVACION TERMICA DE LA RELAJACION DIPOLAR

En esta sección se discutirá la teoría para la comprensión de la dependencia de la temperatura de casi todos los procesos de velocidad de reacción: la activación térmica sobre una barrera de energía potencial.

El modelo simple consiste de dos estados, A y B, (Figura 14) separados por una barrera de energía potencial de altura  $\Delta U^*$ , y la reacción cuya velocidad es calculada en el cambio de A  $\rightarrow$  B. A y B pueden ser considerados que representan dos orientaciones de un grupo dipolar alrededor de un enlace de valencia, uniendo al grupo del resto de la molécula. La coordenada de reacción se considera el ángulo de rotación alrededor del enlace. La reacción seguirá la ecuación cinética [14]:

$$-dC_A/dt = k_A C_A \quad (65)$$

donde  $C_A$  es la concentración de los dipolos en el estado A y  $k_A$  es la constante de velocidad.

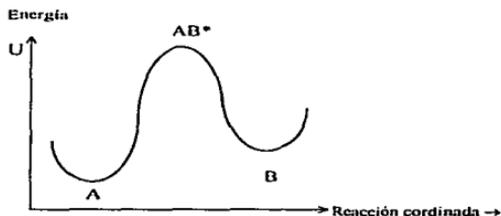


Fig. 14. Diagrama de energía potencial para un proceso activado térmicamente.

Es claro que las moléculas deben adquirir una cantidad extra de energía,  $\Delta U^*$ , a fin

de vencer la barrera energética previa para pasar del estado A al estado B. Ahora consideremos la conocida estadística de Boltzmann, la cual nos proporciona la probabilidad de que una molécula posee un exceso de energía  $\Delta U^*$ , la cual es proporcional a  $e^{-\Delta U^*/kT}$ , así que la constante de velocidad puede ser expresada como:

$$k_A = A e^{-\Delta U^*/kT} \quad (66)$$

donde A es una constante o una función casi independiente de la temperatura, k es la cte. de Boltzmann y  $\Delta U^*$  la energía de activación. El tiempo de relajación,  $\tau$ , puede ser considerado como equivalente con  $1/k_A$ , con lo cual se puede llegar a la ecuación:

$$\ln \tau = \Delta U^*/kT + \text{cte.} \quad (67)$$

Esta ecuación, con la estructura de la bien conocida ley de Arrhenius, significa que una gráfica de  $\ln \tau$  vs.  $1/T$  deberá producir una línea recta cuya pendiente está directamente relacionada a la energía de activación.

A fin de calcular la velocidad de reacción absoluta, analizaremos brevemente la teoría de estado de transición, propuesta por Eyring, Laidler y Glasstone en 1941 [14]. en esta teoría la etapa intermedia en la reacción, correspondiente al pico en la curva de energía potencial y llamado estado de transición o complejo activado,  $AB^*$ , es tratado como un estado pseudo-estable cuya concentración en el equilibrio puede ser calculada en término de las funciones de partición. Una función de partición que sumara la distribución de moléculas sobre todos los posibles estados de energía y determina la energía libre del sistema. Puede ser factorizado con respecto a cada grado de libertad independiente. Las funciones de partición son un poco arbitrarias para el estado de transición, debido a que hay un grado de libertad especial - la vibración sobre el máximo del potencial. Esto supone que la frecuencia

v de esta vibración es lenta (constante de fuerza negativa) y produce la velocidad del cambio del estado de transición al estado final. Basándose en esta premisa, entonces:

$$k_A = K^* v \quad (68)$$

donde  $K^*$  es la constante de equilibrio químico para el estado de transición, definida como:

$$K^* = C_{A\dagger} / C_A \quad (69)$$

donde  $C_{A\dagger}$  es la concentración de los dipolos en el estado de transición. Aplicando el principio de minimización de la energía libre en el equilibrio, tenemos la conocida ecuación de Gibbs:

$$K^* = e^{-\Delta H^* / RT} \quad (70)$$

donde  $\Delta H^*$  es la entalpía molar de activación. La dependencia de la temperatura del tiempo de relajación será dominado por el factor exponencial. Y despreciando el factor de entropía, el tiempo de relajación a temperatura ambiente es:

$$\tau \cong 10^{12} e^{-\Delta H^* / RT} \quad (71)$$

## **2.4. RELAJACIÓN DIPOLAR COOPERATIVA EN POLIMEROS**

Una de las principales características del comportamiento de materiales poliméricos amorfos o parcialmente cristalinos es la temperatura de transición vítrea,  $T_g$ . A bajas temperaturas la mayoría de los plásticos llegan a ser duros y quebradizos, semejantes a un vidrio, mientras a altas temperaturas llegan a ser hulosos o correosos y tienen gran flexibilidad y resistencia. El cambio de una a la otra forma, se encuentra en un intervalo

restringido de temperatura. La transición es de pseudo-segundo orden ya que es dependiente de la velocidad de calentamiento y de la historia térmica del material. Hay diversas formas para determinar la  $T_g$ : por métodos calorimétricos, dilatométricos, resonancia magnética nuclear, entre otros.

Se puede atribuir  $T_g$  a un principal cambio en la movilidad segmental micro-Browniana, la cual es capaz de reorganización de las cadenas a gran escala, presentándose como respuesta a un esfuerzo aplicado (por ejemplo, el producido por un cambio de temperatura), mientras que a bajo de  $T_g$  las cadenas están "congeladas" en una posición determinada. en otras palabras, una  $T_g$  observada es aquella temperatura a la cual la constante de tiempo para un proceso de arreglo molecular llega a ser comparable con la escala de tiempo del experimento empleado para medirla. Como puede esperarse, al iniciarse la movilidad molecular, a una temperatura arriba de  $T_g$ , los dipolos permanentes que están rigidamente unidos a la cadena del polímero, se orientan en un campo eléctrico, por lo cual, a partir de la temperatura de transición vítrea, hay una importante dispersión dieléctrica.

La dependencia de la temperatura del tiempo de relajación dieléctrico del proceso molecular asociado con la  $T_g$ , no se ajusta con la sencilla ley de Arrhenius. La gráfica de  $\ln \tau$  vs.  $1/T$  es curvada, como si la energía de activación fuera incrementándose hacia temperaturas más bajas. Este efecto es observado en otras propiedades y la conclusión general es que un arreglo a gran escala involucra un mecanismo cooperativo, esto es, el movimiento de una molécula no es independiente de sus vecinos. Uno puede ver este mecanismo en términos del volumen libre: para que un segmento molecular se mueva o se enrosque debe existir un lugar vacante para que pueda hacerlo y ocupar este nuevo lugar. La

disponibilidad de sitios vacantes puede ser expresado como un volumen libre promedio del segmento molecular  $v_f$ , definido por:

$$v_f = v - v_a \quad (72)$$

donde  $v$  es el volumen real ocupado por un segmento y  $v_a$  es el volumen de la esfera perfectamente empaçada, aproximadamente igual al volumen por segmento a 0°K. El volumen libre se incrementa con la temperatura, como es evidente por el valor relativamente alto del coeficiente de expansión de un hule. Esto podría ser explicado en base a que se requiere una energía extra con la formación de un hoyo, así que la probabilidad de que exista un hoyo en un sistema se incrementará con la temperatura, de acuerdo con la ley de distribución de Boltzmann. A bajas temperaturas, donde el volumen libre es reducido, la probabilidad de encontrar un hoyo con el tamaño adecuado, puede llegar a ser el factor controlante en el movimiento molecular. Considerando la probabilidad de encontrar juntos a los hoyos para proporcionar el volumen libre crítico  $v_f^*$ , el cual es necesario para que tenga lugar un brinco segmental. Bueche [15] ha demostrado que la dependencia de la velocidad de movimiento segmental  $r$  en el volumen libre tiene la forma de:

$$r \propto \exp(-v_f^*/v_f) \quad (73)$$

Ahora consideremos la razón de las velocidades del movimiento segmental para un polimero a dos diferentes temperaturas,  $T_1$  y  $T_2$ , donde los volúmenes libres segmentales son  $v_{f1}$  y  $v_{f2}$ , respectivamente:

$$\ln \frac{r_2}{r_1} = v_f^* \left( \frac{1}{v_{f1}} - \frac{1}{v_{f2}} \right) \quad (74)$$

Si se considera que el exceso de velocidad de expansión del hule sobre aquel del

estado vítreo es enteramente atribuible a un incremento en el volumen libre, se puede escribir.

$$v_{r2} = v_{r1} + \alpha v_1(T_2 - T_1) \quad (75)$$

donde  $\alpha$  es la diferencia entre los coeficientes de expansión cúbica arriba y abajo de la temperatura de transición vítrea y  $v_1$  es el volumen segmental real a la temperatura  $T_1$ .

Entonces sustituyendo para  $v_{r2}$  en la ecuación (74):

$$\ln \frac{r_2}{r_1} = \frac{(v_f / v_{f1})(T_2 - T_1)}{(v_{f1} / \alpha v_1) + T_2 - T_1} \quad (76)$$

Esta ecuación tiene la misma forma como la bien conocida ecuación de Williams-Landel-Ferry [16], la cual correlaciona el comportamiento mecánico de todos los polímeros cerca de su  $T_g$ , estipulando que  $T_1 = T_g$  ( $T_g$  medido por el mismo método para cada polímero). De resultados experimentales, se encuentra que:

$$v^*/v_{fg} \cong 40 \quad \text{y} \quad v_{fg}/v_1\alpha \cong 52 \quad (77)$$

lo cual implica que  $v^* \cong$  (tamaño de un segmento molecular). La ecuación de WLF puede ajustarse a los datos experimentales, si se considera:

$$r_2 / r_1 = \tau_1 / \tau \quad (78)$$

esto es, si se toma el tiempo del relajamiento dipolar como una medida de la movilidad segmental. La dependencia de la relajación con la temperatura puede ser escrita como:

$$\log a_T = \log \frac{\tau_T}{\tau_{Tg}} = - \frac{C_1(T - T_{g2})}{C_2 + T - T_{g2}} \quad (79)$$

donde  $C_1$  y  $C_2$  son constantes universales. Watanabe y colaboradores [17 - 20] han descrito exitosamente sistemas donde intervienen poli(éteres) empleando la ecuación (79).

## CAPITULO III

### DESARROLLO EXPERIMENTAL

#### *INTRODUCCIÓN*

En este capítulo se reportan las mediciones de propiedades dieléctricas de muestras poliméricas, esto se realizará con la técnica conocida como "espectroscopia de impedancias".

#### *3.1 MATERIAL EMPLEADO*

Se utilizaron las siguientes poliimidas:

- a) TPM-BZP (IU)
- b) TPM-PMDA (IU, IQ, IT, IUN, IQN e ITN)
- c) TPM-ODPA (IU e IQ)

En si son tres polimeros, pero que son sintetizados en tres rutas, las cuales se indican con la terminación entre paréntesis, y son las siguientes:

IU: Síntesis por policondensación en un paso.

IQ: Imidación química.

IT: Imidación térmica.

Y las indicación con IUN, IQN e ITN donde las dos primeras letras siguen siendo el método con el que fue sintetizado y la N se refiere que no se le aplicó un tratamiento térmico final que consiste en poner a calentar las muestras a una temperatura de 300°C durante un tiempo de media hora.

### ***3.2 EQUIPO***

Se utilizó un horno con controlador de temperatura; un termopar conectado a un multimetro. Y un analizador de impedancias (modelo HP4192A LF de Hewlett Packard), todo esto conectado a una PC, instalado como se muestra en la fig. 17. También se empleó una botella de vidrio en la cual se introdujo el dispositivo con la muestra, esto se hizo con el fin de tener atmósfera inerte, empleándose gas de Argón.

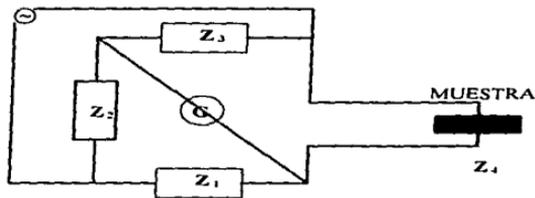
### ***3.3 PUENTE DE WHEATSTONE.***

El analizador de impedancias utilizado, HP4192LF de Hewlett Packard, para medir la respuesta eléctrica de la muestra se basa en el funcionamiento de un puente de Wheatstone.

Un circuito puente se emplea para medir valores de componentes, tales como resistencias, inductancias, capacitancias y otros parámetros derivados directamente de estos valores tales como frecuencia, ángulo de fase y temperatura [21].

La fuente de potencia suministra un voltaje a.c. al puente a la frecuencia deseada (para mediciones de bajas frecuencias la línea de potencia puede servir como fuente de excitación. En cambio a altas frecuencias, un oscilador eléctrico suministra los voltajes de excitación).

El puente se compone de 4 ramas  $Z_1$ ,  $Z_2$ ,  $Z_3$ ,  $Z_4$  que están conectadas como se muestra en la figura 15. Sus impedancias no están determinadas y tienen conectado una fuente y un detector de cero que generalmente es un galvanómetro.



*Fig. 15. Circuito con puente de Wheatstone para la medida de la impedancia de una muestra.*

El puente se encuentra "balanceado" cuando la diferencia de potencial a través del galvanómetro es 0 V, de tal manera que no hay corriente a través de él.

Esto ocurre cuando :

$$V_{ca} = V_{da} \text{ o } Z_1 I_1 = Z_2 I_2 \quad (80)$$

Si la corriente por el galvanómetro es cero, las siguientes condiciones se cumplen :

$$I_1 = I_3 = \frac{E}{Z_1 + Z_3} \quad (81)$$

$$I_2 = I_4 = \frac{E}{Z_2 + Z_4} \quad (82)$$

De (81) y (82) tenemos :

$$Z_1 Z_4 = Z_2 Z_3 \quad (83)$$

Esta es la expresión para el balance del puente de Wheatstone. Si se conocen los valores de tres de las impedancias, la cuarta se puede determinar a partir de la expresión (83). Por tanto,  $Z_x = Z_4$ , es la resistencia desconocida, que representa la impedancia de la muestra y se puede expresar en términos de las impedancias conocidas como sigue :

$$Z_x = \frac{Z_2 Z_3}{Z_1} \quad (84)$$

### 3.4 PREPARACIÓN DE LAS MUESTRAS

Se tomaron dos muestras de cada una de las siguientes poliimididas: TPM-PMDA (IU), TPM-PMDA (IQ) y TPM-PMDA (IQ) , a las cuales se les aplicó un tratamiento térmico, que consiste en ir calentando la muestra en el horno a intervalos de temperaturas de 10°C, 15°C o 20°C a cada 10 o 15 minutos hasta llegar a una temperatura fija de 300°C, a dicha temperatura se dejó la muestra durante un tiempo de media hora. A este tratamiento térmico se le llama proceso de secado del polímero. A las otras muestras anteriormente mencionadas no se les aplicó dicho proceso de secado, y a las muestras TPM-BZP (IU), TPM-ODPA (IU e IQ) ya tenían este tratamiento térmico.

### 3.5 COLOCACIÓN DE LOS ELECTRODOS

La película de polímero se colocó entre las caras laterales de los cilindros de acero (ver figura 16), cada uno de los cilindros se conectó a una cinta de oro y montándose esto en un cerámico que hacía de prensa que funcionaba con tornillos que se ajustaban lo necesario para sujetar el montaje descrito. Las cintas de oro se conectaron a los alambres de platino, los cuales salen de la botella para unirse al analizador de impedancias. El arreglo de la muestra con sus electrodos puede describirse de la siguiente forma:



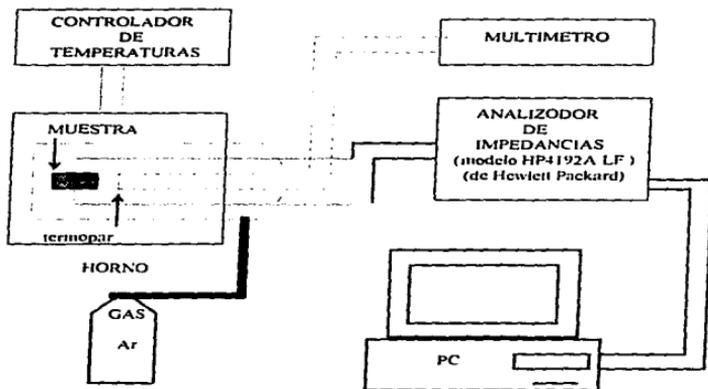
*Fig. 16. Descripción esquemática de la muestra con sus electrodos.*

### 3.6 PREPARACIÓN DEL DISPOSITIVO EXPERIMENTAL.

En primer instancia se prepararon las muestras poliméricas colocando en ellas dos cilindros metálicos que hicieron el papel de electrodos con sus conexiones debidas (esto está más detallado en el tema de la colocación de los electrodos), posteriormente este montaje se introdujo en un tubo de vidrio para poder mantenerla en atmósfera inerte (en este caso se

uso gas de argón). Finalmente se metió al horno (fig. 17), se utilizaron conexiones de platino y oro para los electrodos, estos se conectaron al analizador de impedancias, conectado a una PC, la cual procesa y almacena los datos experimentales en un archivo.

Con objeto de determinar la temperatura a la que se hallaba la muestra de poliimida, se empleó un termopar conectado a un multiméetro, donde el termopar se encontraba a una distancia de aproximadamente de 1 cm.



*Fig. 17. Ilustración esquemática del arreglo experimental para la medición de impedancias.*

### **3.7 REALIZACIÓN DEL EXPERIMENTO**

Teniendo todo el dispositivo listo se efectuaron las mediciones en las cuales el rango de temperaturas fue de 100°C a 600 °C, en intervalos de 40°C, 30°C, 20°C y hasta de 10°C, esto fue únicamente en ascenso de la temperatura.

Se obtuvieron 94 mediciones para un rango de frecuencias de 5 Hz. a 13 MHz., aplicando un voltaje de 1 Volt, esto para cada valor de temperatura. Se guardaba en un archivo con referencia a la temperatura.

En total se realizaron 11 actividades experimentales.

## CAPITULO IV

### RESULTADOS Y DISCUSION

#### *4.1. LA INFORMACION EXPERIMENTAL EN EL PLANO DE IMPEDANCIAS.*

El comportamiento de la respuesta eléctrica del sistema esta determinado por las curvas de dispersión de frecuencias, por lo que se discutirán dichas curvas en el plano de impedancias obtenidas experimentalmente para cada una de las muestras.

La respuesta eléctrica del sistema se estudió en términos de circuitos equivalentes. El circuito equivalente que describe el comportamiento eléctrico de las poliimidas, es la combinación en serie de dos mallas con resistencia y capacitancia en paralelo. Estas curvas de dispersión describen dos semicírculos en el plano de impedancias y cada semicírculo satisface la condición,  $\omega_{max}RC = 1$  en el máximo de la curva. Por tanto es, posible calcular los valores de la capacitancia C conociendo los valores  $\omega_{max}$  y R . El único caso en que el comportamiento eléctrico de la muestra es un solo semicírculo es la poliimida TPM-ODPA-IQ. Los valores de la resistencias R se obtienen directamente de las curvas de dispersión, donde R es justamente el diámetro de cada semicírculo.

En las gráficas de impedancias ( $Z''$  v.s.  $Z'$ ), ver por ejemplo figura 18, el sentido de como aumenta la frecuencia es de derecha a izquierda sobre el arco formado.

a) *Comportamiento de la resistencia con la temperatura.*

En las muestras TPM-BZP y TPM-OPDA-(IU e IQ) (figuras 18 y 22). Se observa que cuando se forma el arco a la temperatura correspondiente para cada muestra se tiene una resistencia  $R$ , la cual disminuye con el aumento de la temperatura hasta un cierto valor de ésta, luego crece hasta alcanzar un máximo y finalmente  $R$  disminuye.

En cambio, observamos que en las poliimidas TPM-PMDA-(IU, IUN, IQ, IQN, IT y ITN; figuras 19, 20 y 21 respectivamente) al formar su arco a una temperatura correspondiente, su resistencia  $R$  decrece conforme se aumenta la temperatura. El significado de estas variaciones, se pondrá al descubierto en las gráficas de  $\log \sigma$  vs.  $1/T$ .

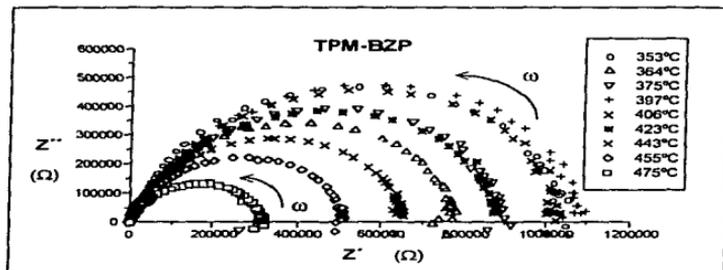
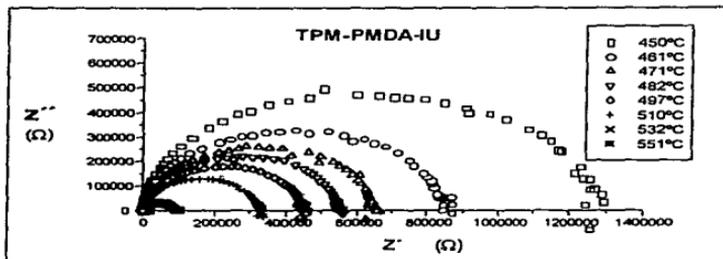
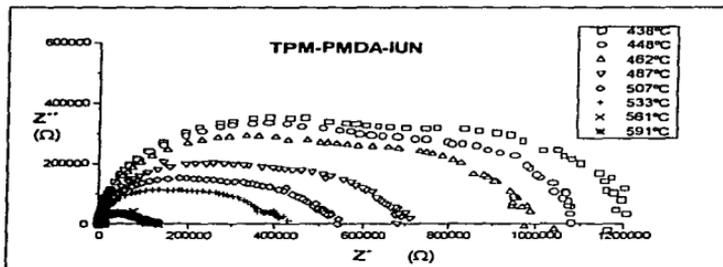


Fig. 18. Curvas de dispersión de la frecuencia a diferentes temperaturas, en el plano complejo de impedancias para la poliimida TPM-BZP.



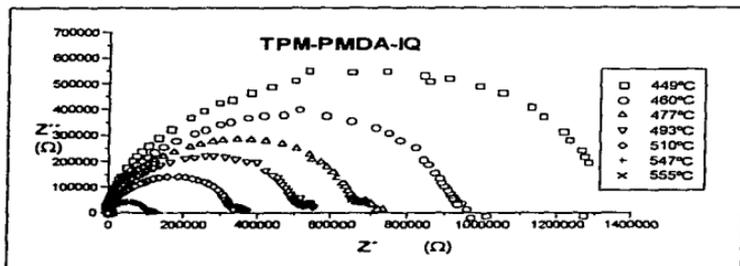
(a)



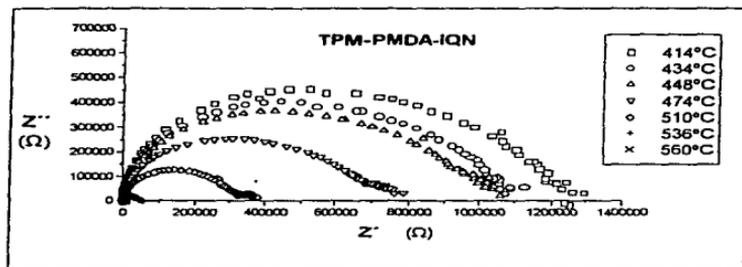
(b)

Fig. 19. Curvas de dispersión a diferentes temperaturas para las polímidas:

a) TPM-PMDA-IU y b) TPM-PMDA-IUN.

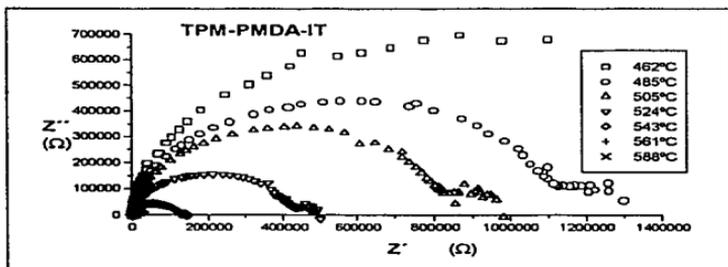


(a)

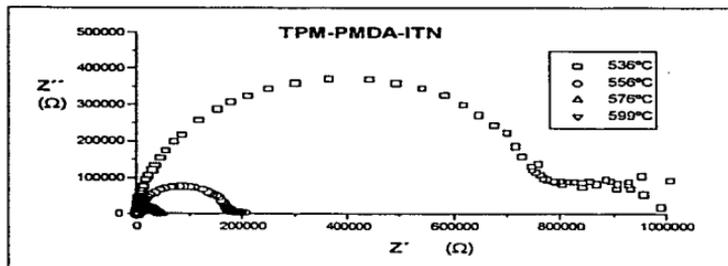


(b)

Fig. 20. Curvas de dispersión a diferentes temperaturas para las poliimidas:  
 a) TPM-PMDA-IQ y b) TPM-PMDA-IQN.



(a)



(b)

Fig. 21. Curvas de dispersión a diferentes temperaturas para las poliimidas:

a) TPM-PMDA-IT y b) TPM-PMDA-ITN.

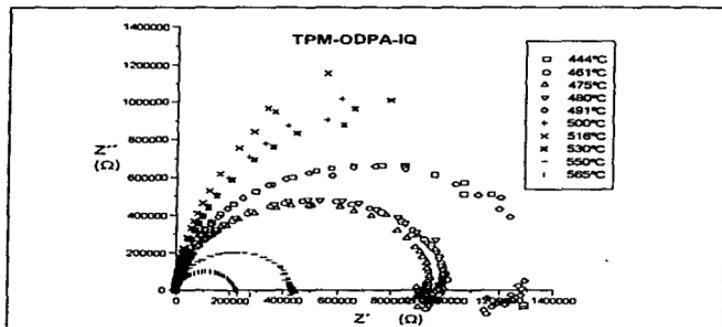
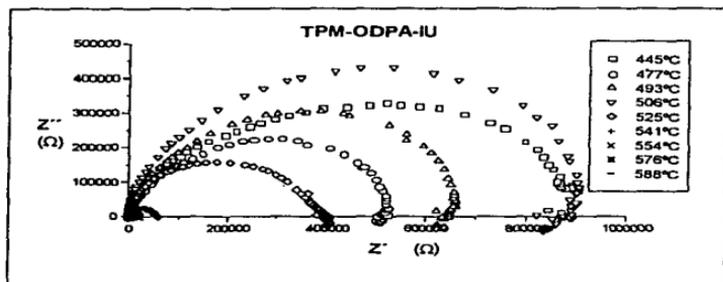
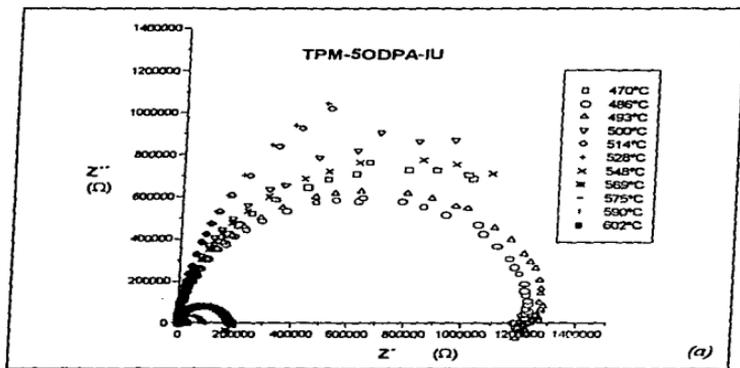


Fig. 22. Curvas de dispersión a diferentes temperaturas para las poliimidas:  
 a) TPM-OPDA-IU y b) TPM-OPDA-IQ.

*b) Comportamiento de la resistencia con diferente espesor de la muestra.*

En las muestras TPM-ODPA se utilizaron cinco capas de estas poliimidas. Estas muestras tuvieron un comportamiento similar al experimento de las mismas poliimidas con una sola capa. La diferencia que hay es que el arco completo se formo a una temperatura mayor (40°C de diferencia). El resultado se muestra en las figuras 23a y 23b para TPM-SODPA-IU y para TPM-SODPA-IQ.



*Fig. 23a. Curvas de dispersión a diferentes temperaturas para la poliimida TPM-SODPA-IU.*

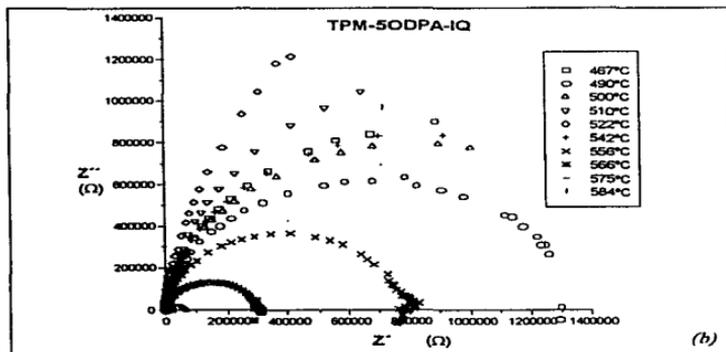


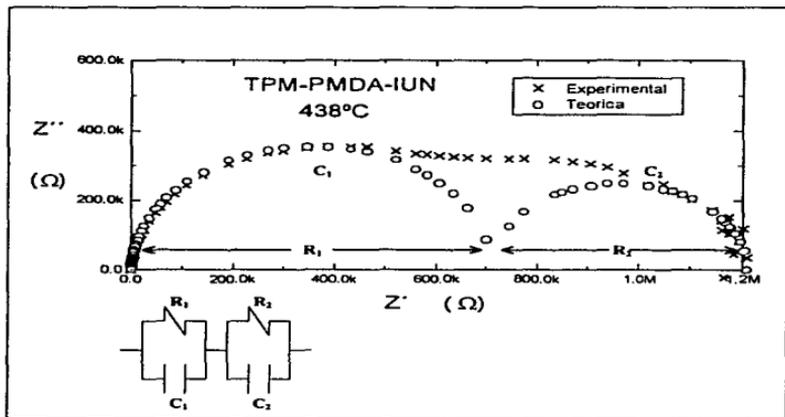
Fig. 23. Curvas de dispersión a diferentes temperaturas para la poliimida TPM-5ODPA-IQ.

La conclusión de este experimento está en que no se observa la presencia de cargas superficiales que se pudieran tener en las interfases y por lo tanto, no tenemos el aspecto de conductividad iónica en estos polímeros. Tampoco hay cargas superficiales en el caso de una sola capa, entonces unicamente hay orientación de dipolos en cada capa del polimero.

*c) Circuitos equivalentes.*

A fin de comprobar que el circuito equivalente, con elementos RC en paralelo, propuesto se ajusta a las curvas experimentales (figura 24), se generaron las curvas teóricas

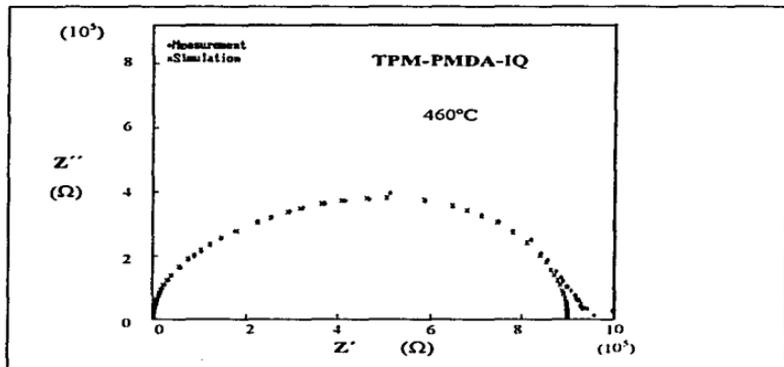
en el plano de impedancias, para todas las poliimidas estudiadas. En primera instancia se consideró ajustar las curvas usando dos semicírculos, como se muestra en la figura 24a. En esta figura se muestra un ajuste preliminar para una de las muestras, con la finalidad de hacer notar la presencia de dos semicírculos que se asocian a los circuitos equivalentes RC-RC.



(a)

Fig. 24a. En esta gráfica se se generó una curva teórica para simular el comportamiento experimental y mostrar la presencia de dos semicírculos en la curva.

Ahora bien, para poder dar una explicación satisfactoria a nuestros resultados experimentales. En la figura 24b se muestra un ajuste que se aproxima más a los datos experimentales, éste son dos semicírculos que representan el circuito equivalente RC-RC.



(b)

*Fig. 2-4b. En esta gráfica se a generado una curva teórica (xxxxx) para simular el comportamiento experimental (●●●●●), así como, el circuito equivalente RC, para la muestra TPM-PMDA-IQ a la temperatura de 460°C.*

Algunas características de las poliimididas reportadas [22], son las siguientes:

- i) Poliimididas sintetizadas por policondensación en un paso (IU) no muestran defectos en la cadena, esto es que son de forma lineal y no hay entrecruzamientos de las cadenas.
- ii) Las poliimididas sintetizadas por imidación química de ácido poliamico (IQ) tienen defectos en las cadenas y presentan entrecruzamientos.

iii) Los dos tipos de muestras presentan dos fases en diferentes proporciones, una fase amorfa y otra cristalina.

De aquí radica la explicación de la presencia de estos dos semicírculos en las poliimidas por estas dos fases. En efecto la fase cristalina presenta mayor resistencia eléctrica  $R$  que la otra fase. Cuando la temperatura aumenta la fase cristalina se modifica por lo que  $R$  cambiara consiguientemente. La fase mayoritaria corresponde a la parte del material que tiene menos resistencia, y la fase minoritaria a la región del material que tiene mayor resistencia, esta es la parte cristalizada del material. Los cambios en la resistencia con la temperatura se deben al cambio de preparación que se van dando entre las dos fases

En las poliimidas TPM-BZP y TPM-ODPA donde las resistencias tienen altibajas hay un proceso de compactación, esto es que las cadenas se compactan y esto impide el movimiento rápido de las moléculas.

#### 4.2 GRAFICAS $\sigma$ vs. $1/T$

Con los valores de R en función de la temperatura determinamos el comportamiento de la conductividad eléctrica  $\sigma$  de las poliimidadas por medio de la relación:

$$\sigma = fg/R \quad (85)$$

donde la cte. de proporcionalidad fg es un factor geométrico, que está definido como el cociente entre el espesor de la muestra y el área cubierta por los electrodos.

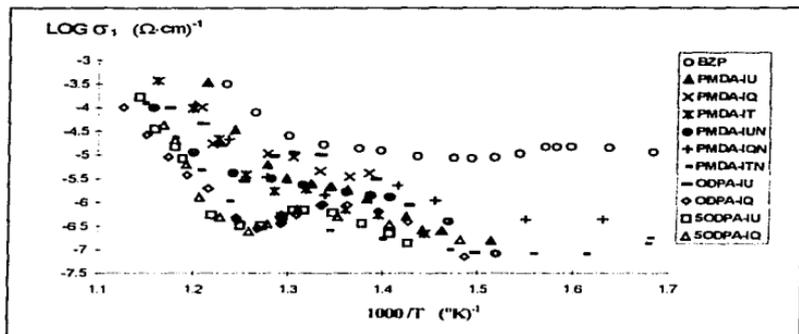
El resultado de  $\sigma$  para cada una de las poliimidadas estudiadas se muestran en las figuras 24a y 24b . Estas gráficas se estudiarán por un comportamiento de forma exponencial en dos intervalos de temperatura. Por lo que en cada uno de dichos intervalos el comportamiento de conducción se ajusta a una ecuación exponencial del tipo de Arrhenius:

$$\sigma = \sigma_0 \exp(-\Delta E/kT) \quad (86)$$

donde k es la cte. de Boltzmann, T es la temperatura absoluta y  $\Delta E$  representa la energía de activación. Dicha energía de activación se obtiene de la pendiente de las gráficas de  $\log \sigma$  vs.  $1000/T$  .

Como se a determinado en la sección anterior, tenemos dos semicírculos de las gráficas de las impedancias, por lo que se analizarán dos gráficas referentes a cada semicírculo de la conductividad. En las figuras 25a se dan los valores de  $\sigma_1$  respecto a  $1000/T$  para el semicírculo que esta pegado al origen. En la figura 25b se dan los valores de  $\sigma_2$  respecto al semicírculo que esta alejado al origen. Observamos que todas las curvas caen en una franja de conductividad, lo que nos indica que todas las poliimidadas reportadas tienen un comportamiento conductivo muy similar.

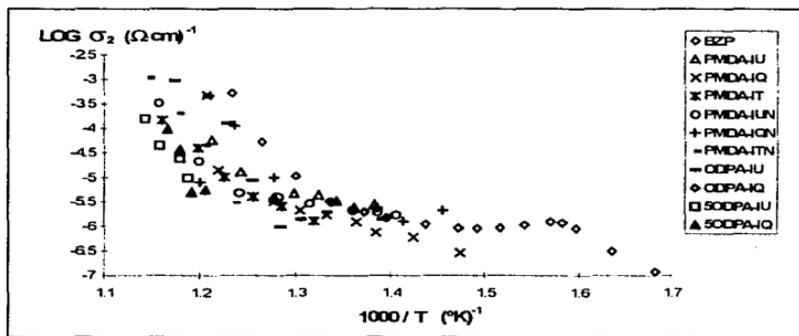
En estas poliimidas únicamente hay conductividad dipolar, donde los dipolos de la fase minoritaria tienen mayor resistencia a orientarse.



(a)

Fig. 25a. Gráfica de conductividad contra inverso de la temperatura, para el semicírculo para altas frecuencias (el que está cerca del origen en las gráficas de  $Z''$  vs.  $Z'$ ).

En particular no podemos observar la temperatura de transición vítrea en las gráficas de conductividad ( $T_g$  de las muestras [22]), porque a esta temperatura no se obtuvieron valores en dichas gráficas. Esta cuestión de la  $T_g$  se podrá apreciar más adelante en la sección 4.5. (Conductividad dependiente de la frecuencia).



(b)

*Fig. 25b. Gráficas de conductividad contra inverso de la temperatura, para el semicírculo que se forma a bajas frecuencias.*

Respecto a las energías de activación calculadas en la tabla 1 es para las zonas inferior y superior de las gráficas de conductividad de las poliimidas, la energía de la zona inferior es la que necesitan los polímeros a una cierta temperatura para que los dipolos se reorienten debido a la presencia del campo eléctrico aplicado.

La energía de activación esta calculada en la tabla 1. Para algunas muestras no se reportan energías de activación para la fase dos porque no se tienen valores suficientes para poder determinar la pendiente.

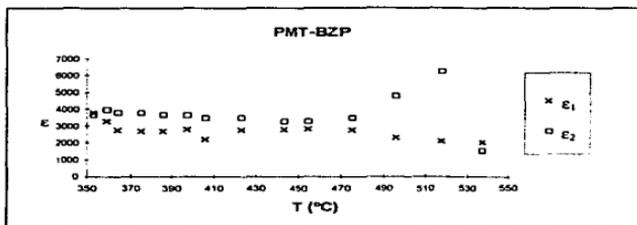
MUESTRA	E <sub>1</sub> [eV]	E <sub>2</sub> [eV]	E <sub>1</sub> ' [eV]	E <sub>2</sub> ' [eV]
TPM-BZP	0.23	2.23	2.88	4.90
TPM-PMDA-IU	1.65		6.27	4.30
TPM-PMDA-IUN	2.45		3.85	5.16
TPM-PMDA-IQ	1.02	1.43	15.67	30.47
TPM-PMDA-IQN	0.22		4.69	4.68
TPM-PMDA-IT	1.44	1.82	5.01	4.03
TPM-PMDA-ITN	5.42	6.56	5.42	6.56
TPM-OPDA-IU	3.00	0.58	4.46	5.83
TPM-OPDA-IQ	2.51		4.55	
TPM-5OPDA-IU	1.83		7.40	5.78
TPM-5OPDA-IQ	0.84		7.98	8.12

*Tabla 1. Energía de activación calculada directamente de las gráficas de conductividad para la región en las que se tienen segmentos de recta.*

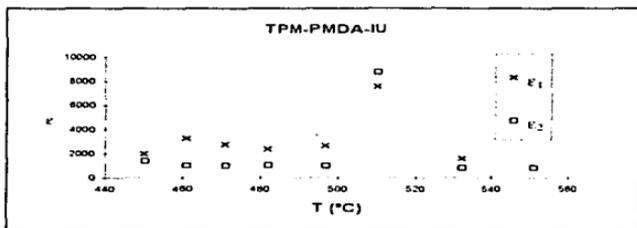
Las energías de activación para las regiones de mayor temperatura son más altas por la cuestión de que tienen mayor pendiente en las gráficas de conductividad. Esto es debido a que las poliimidas a mayor temperatura conducen con mayor facilidad.

#### Constante dieléctrica

El comportamiento dieléctrico de los materiales está dado por su constante dieléctrica  $\epsilon$ , que depende del tipo de polarización en medios isotrópicos. La constante dieléctrica  $\epsilon$  para cada una de las muestras estudiada fue calculada a partir de las curvas de impedancia, usando  $\epsilon = f_g C / \epsilon_0$ , donde C es obtenida del máximo de la curva Z'' vs. Z', y  $\epsilon_0 = 8.854 \times 10^{-14}$  [F/cm], figura 26



(a)



(b)

Fig. 26. Se puede observar gráficamente el comportamiento de la cte. dieléctrica de las muestras (a) PMT-BZP y (b) TPM-PMDA-IU a diferentes temperaturas.

Las ctes. dieléctricas de las muestras restantes tienen comportamientos similares a los de estas gráficas.

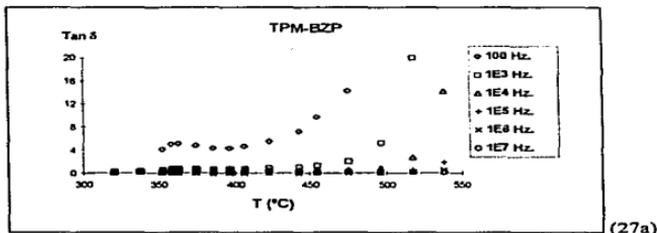
### 4.3. TANGENTE DE PERDIDAS

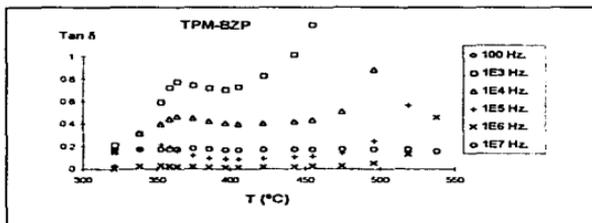
El factor de pérdidas, también llamado la tangente de pérdidas, está dado por :

$$\text{Tan} \delta = \frac{\epsilon''}{\epsilon'}$$
 (87)

en donde  $\delta$  es el ángulo de pérdidas y  $\epsilon''/\epsilon'$  representa la razón entre la energía disipada por penetración de la onda de campo eléctrico y la energía almacenada en el material. El criterio para elegir las frecuencias es el de tomar los valores de frecuencias 100, 1E3, 1E4, 1E5 y 1E6 Hz.. Para eliminar en lo posible el porcentaje de error que se presenta por trabajar en los límites de frecuencia del equipo, los valores de frecuencias de 5 y 1.3E7 Hz. no se tomarán en cuenta.

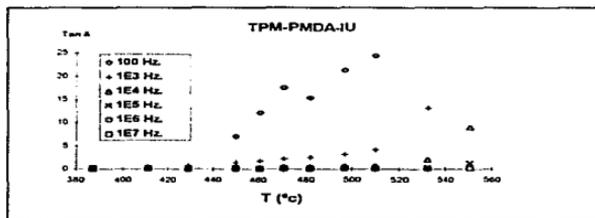
En las Figuras 27 se representan los comportamientos de las tangentes de pérdidas para algunas muestras, donde observamos que dicha tangente va en aumento con la temperatura para frecuencias bajas, y para frecuencias altas la tangente tiene un comportamiento similar a una cte. con respecto a la temperatura.





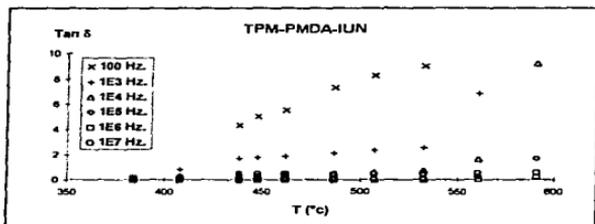
(b)

Fig. 27. La gráfica de la tangente de pérdidas para la poliimida TPM-BZP, se representa a dos escalas diferentes para poder observar su comportamiento a diversas frecuencias. En efecto en a) la escala vertical es mayor en un orden de magnitud que en b).



(a)

Fig. 28a. Esta gráfica muestra el comportamiento de la  $Tan\delta$ , para la poliimida TPM-PMDA-IU.



(b)

*Fig. 28b. Esta gráfica muestra el comportamiento de la  $Tan\delta$ , para la poliimida TPM-PMDA-IUN.*

Para el resto de las muestras tenemos que el factor de pérdidas tiene un comportamiento similar al de las poliimididas de las figuras 27 y 28.

De las gráficas de las Figuras 27 y 28 se observa que en general a bajas frecuencias y altas temperaturas, esto es, para temperaturas mayores de 450°C y frecuencias de 100 Hz., hay un incremento notable en la tangente de pérdidas. Y para altas frecuencias mayores a  $1 \times 10^5$  Hz. la constante de pérdidas se conserva aproximadamente constante, independiente de la temperatura.

La tangente de pérdidas tiene un aumento considerable a partir de 450°C. Para temperaturas menores de 450°C y a partir de frecuencias de 10 Hz. en adelante, el sistema es bastante eficiente, pues en este intervalo de temperatura las variaciones de la tangente de pérdidas son pequeñas.

#### 4.4. TIEMPO DE RELAJACION

Cuando un dieléctrico se introduce en un campo eléctrico los dipolos que lo componen no se orientan instantáneamente, sino que tardan un cierto tiempo. Originalmente los dipolos en el dieléctrico tienen cierta posición de equilibrio fijo en el sólido, pero al ser aplicado un campo eléctrico al dieléctrico, dichos dipolos pueden efectuar saltos al azar de un ángulo a otro ángulo permitido. El resultado promedio de este proceso de difusión puede ser descrito en términos de un tiempo de relajación  $\tau$ , el cual representa el tiempo que tarda un conjunto de dipolos en orientarse a una nueva posición de equilibrio.

Las figuras 29 y 30 muestran el comportamiento del tiempo de relajación como función de la temperatura ( $\log \tau$  vs.  $1000/T$ ). Para cada una de las muestras reportadas los valores del tiempo de relajación se obtienen de las curvas de dispersión como el inverso de la frecuencia ( $\omega_{max}$ ) del punto máximo de cada uno de los semicírculos en el plano de impedancias, es decir,  $\tau = 1/\omega_{max}$ , para cada una de las temperaturas determinadas.

De las gráficas de las figuras 29 y 30 se observa que los tiempos de relajación son mayores a 350°C comparado con los tiempos de relajación a temperaturas mayores de 450°C, es decir disminuye dicho tiempo si la temperatura aumenta. Esto es debido a que el material se reblandece a razón del aumento de la temperatura, cuando las cadenas del polímero tienen mayor movilidad, y se permite que los dipolos del polímero se orienten al campo eléctrico aplicado con mayor rapidez. La conducción aumenta con la temperatura debido a su relación con el tiempo de relajación. Esto está de acuerdo con las gráficas de conductividad ( $\log \sigma$  vs.  $1000/T$  de la sección 4.2).

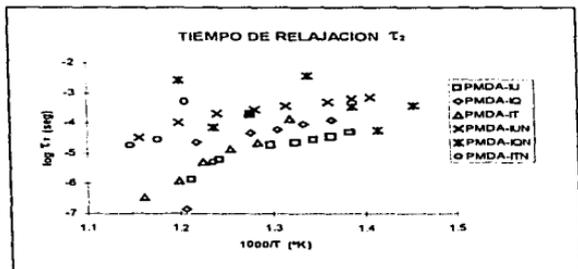
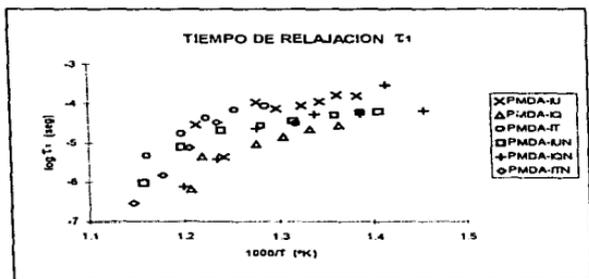
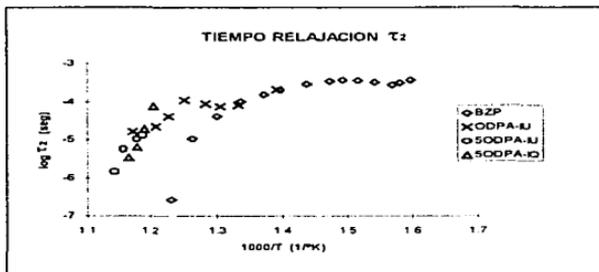
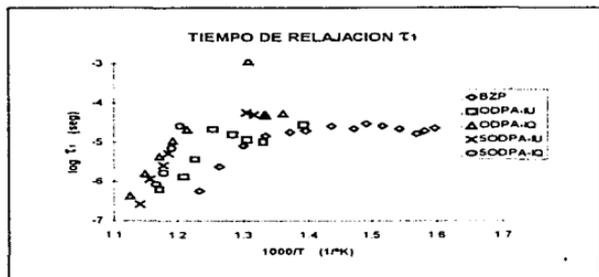


Fig. 29. Comportamiento experimental del tiempo de relajación en función del Inverso de la temperatura para las muestras TPM-PMMA: a) para el semicírculo de altas frecuencias, b) para el semicírculo de bajas frecuencias.



*Fig. 30. Comportamiento experimental del tiempo de relajación en función del inverso de la temperatura para las muestras TPM-BZP y TPM-ODPA: a) para el semicírculo de altas frecuencias, b) para el semicírculo de bajas frecuencias.*

De forma análoga al comportamiento de la conductividad ( $\sigma$ ) como función de la temperatura (T), los datos experimentales exhiben un comportamiento de forma exponencial. Dado que el resultado del fenómeno de conducción de polarización (F. Salam, S. Sh. Soulayman [25]) de las poliimidas estudiadas, sea activado térmicamente de acuerdo a una ecuación de la forma:

$$\tau = \tau_0 \exp(\Delta E_a / kT) \quad (88)$$

Esta distribución exponencial del tiempo de relajación en función de la temperatura indica el tiempo que tardan los dipolos en alcanzar nuevos estados de equilibrio cuando se les somete a la acción del campo eléctrico externo.

La correspondientes energías de activación se muestran en la tabla 2.

MUESTRA	$E_{t1}$ [eV]	$E_{t2}$ [eV]
TPM-BZP	1.18	1.03
TPM-PMDA-IU	1.00	1.10
TPM-PMDA-IUN	0.70	0.82
TPM-PMDA-IQ	1.29	1.19
TPM-PMDA-IQN	3.15	3.98
TPM-PMDA-IT	2.11	3.01
TPM-PMDA-ITN	5.38	5.62
TPM-OPDA-IU	1.69	1.60
TPM-OPDA-IQ	1.40	-
TPM-5OPDA-IU	2.81	4.68
TPM-5OPDA-IQ	8.90	8.16

*Tabla 2. Energías de activación requerida para que un conjunto de dipolos sufra un cambio de orientación.*

#### 4.5. CONDUCTIVIDAD QUE DEPENDE DE LA FRECUENCIA

La conductividad dependiente de la frecuencia en un rango de frecuencias de 5 Hz. a 13 MHz., también proporciona información complementaria a los datos de la espectroscopia de impedancias usados para obtener los valores de la conductividad global de las poliimidadas.

La conductividad a.c.,  $\sigma_{ac}(\omega)$ , muestra apropiadamente fenómenos de relajación o dispersión. A. K. Jonscher [23, 24] propuso una expresión para la conductividad total:

$$\sigma_{total}(\omega) = \sigma_{dc}(0) + A\omega^s \quad (89)$$

donde  $\sigma_{dc}(0)$ , es la conductividad d.c. dependiente de la temperatura y el segundo término de la expresión representa la conductividad a.c.,  $\sigma_{ac}(\omega)$ , dependiente de la frecuencia; el exponente de la frecuencia  $s$ , tiene un valor en el rango  $0 < s < 1$  y usualmente es dependiente de la temperatura.

Puesto que la impedancia está relacionada con la admitancia de la forma  $Y = Z^{-1}$ , de forma que la componente real de la admitancia puede ser identificada con  $\sigma_{ac}(\omega)$ , entonces:

$$Y' = \frac{Z''}{(Z')^2 + (Z'')^2} \quad (90)$$

Ahora bien, para el análisis de  $\sigma_{total}(\omega)$ . De la figura 31,  $\log Y'$  vs.  $\log \omega$ , muestra el comportamiento de la conductividad para la muestra TPM-BZP, y este tipo de comportamiento es similar para el resto de las poliimidadas estudiadas.

En general, a temperaturas menores de 350°C la componente  $(A\omega^s)$  tiene una participación fuerte en la conductividad total. Conforme aumenta la temperatura la componente exponencial se corre hacia la región de altas frecuencias del orden de  $10^5$  Hz., y

temperaturas experimentales más altas tiende a desaparecer la conductividad ac, manteniéndose sólo la componente de la conductividad dc.

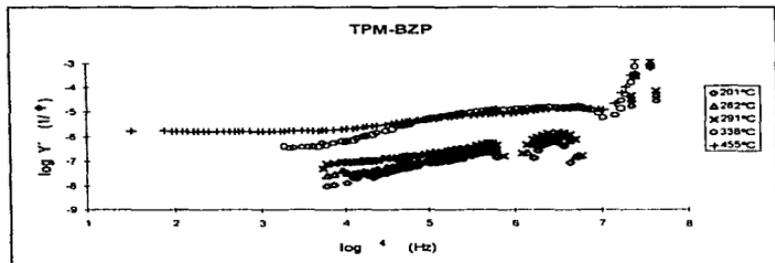


Fig. 31. Comportamiento de la admitancia en función de la frecuencia  $\omega$  para la polimida TPM-BZP.

Ahora bien, se tienen dos regiones independientes de la frecuencia, puesto que se tienen dos semicírculos en el plano de impedancias, entonces esto viene a complicar la conductividad total. Por lo tanto, se tienen en la figura (31) dos regiones de tipo exponencial separadas. Hacia la región de altas frecuencias ocurre el comportamiento de tipo exponencial se separa del otro comportamiento a frecuencias intermedias. La ecuación (88) de Jonscher se vera modificada por un término adicional de la forma:

$$\sigma_2(0) + A_2\omega^{-S} \quad (91)$$

Desde nuestro punto de vista, el motivo por el cual se incluye el nuevo término es que la ecuación de la conductividad ac describe cada una de las fases del polímero.

La relación entre  $\sigma_{ac}$  con  $Y'$  es:

$$\sigma_{ac} = f_g / R = f_g Y' \quad (92)$$

En las figuras 32 y 33 se analizan gráficas de tipo Arrhenius para la conductividad  $\sigma_{ac}$ . Esto es con el fin de obtener información a temperaturas abajo de 350°C.

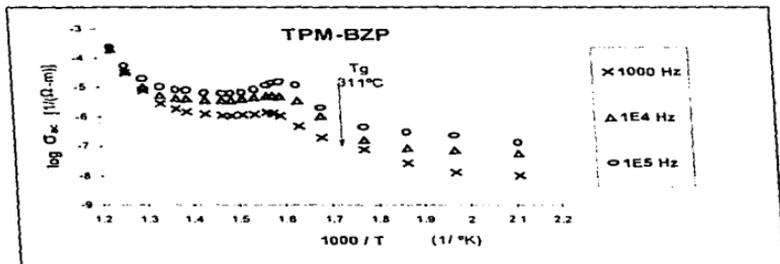
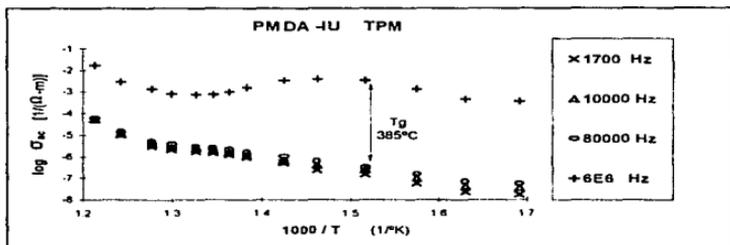
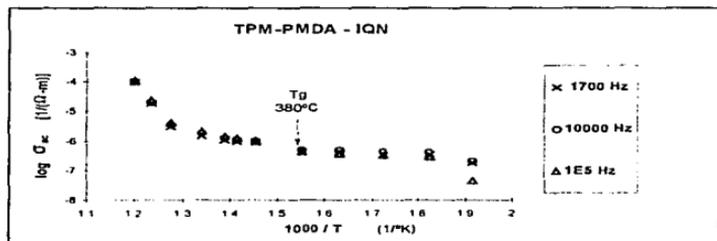


Fig. 32. Comportamiento de la conductividad ac a diversas frecuencias para la polimida TPM-BZP.

Podemos afirmar de lo observado en la gráfica para la muestra TPM-BZP (figura 32), que en la región inicial del intervalo de temperatura, hay un cambio de pendiente que es asociado a la temperatura de transición vítrea  $T_g$ .



(a)



(b)

*Fig. 33. Comportamiento de la conductividad ac a diversas frecuencias para la polimidas:*

*a) TPM-PMDA-IUN y b) TPM-PMDA-IQN*

De las figuras 32 y 33 se observa que estas curvas son muy similares a las gráficas de las figuras 25 de la muestra correspondiente, de hecho en la región de las altas temperaturas

alrededor de 500°C, las curvas convergen en un punto determinado. Esto se debe que la conductividad dc predomina a estas temperaturas.

Se comparan las Tg obtenidas por nuestro método de algunas muestras con los obtenidos por métodos termomecánicos (ver tabla 3).

MUESTRA	Tg (calculadas)	Tg (Termomecánicas)
TPM-BZP	313°C	311°C
TPM-PMDA-IU	393°C	385°C
TPM-PMDA-IQ	372°C	380°C
TPM-ODPA-IU	288°C	302°C
TPM-ODPA-IQ	344°C	284°C

*Tabla 3. Comparación de Tg para algunas de las polimidas estudiadas.*

Observamos que los valores de las Tg's son muy similares, solo que en la poliimida TPM-ODPA-IQ hay una diferencia de 60°C.

**ESTA TESIS NO DEBE  
SALIR DE LA BIBLIOTECA**

## CONCLUSIONES

En este trabajo de tesis se han caracterizado propiedades dieléctricas de tres poliimidas aromáticas por la técnica de Espectroscopia de Impedancias, las poliimidas estudiadas son: TPM-BZP, TPM-PMDA y TPM-ODPA.

Los resultados obtenidos del análisis nos muestra que en las gráficas de impedancias  $Z''$  vs.  $Z'$  hay dos semicírculos sobre la curva, de lo cual se afirma que hay dos fases en las poliimidas estudiadas. Una de estas fases esta formada de material cristalino que tarda más tiempo en descongelarse al aumentar la temperatura. De estas gráficas se obtienen las resistencias  $R_1$  y  $R_2$  , y también el Tiempo de Relajación  $\tau$ , que son dos cantidades que caracterizan al material.

De las gráficas de conductividad ( $\log \sigma$  vs.  $1000/T$ ) se determina el comportamiento del tipo de conducción que presentan estas poliimidas. Se obtienen las energías de activación a las cuales el polímero responde a la presencia del campo eléctrico aplicado. La conducción de todas las poliimidas estudiadas en este trabajo es únicamente de polarización, es decir cuando las moléculas del polímero sienten la presencia del campo eléctrico externo el material responde orientando sus dipolos. Al tiempo que tardan los dipolos en orientarse con respecto al campo eléctrico es llamado Tiempo de Relajación  $\tau$ . Se calcularon  $\sigma_1$  y  $\sigma_2$  para cada uno de los semicírculos, también se calculo las energías de activación  $E_1$  y  $E_2$  (tabla 1) para los semicírculos correspondientes.

De las gráficas de la tangente de pérdidas (figuras 27 y 28) se discutió las variaciones del mecanismo de pérdidas de energía del sistema.

También se analizó el comportamiento de la conductividad dependiente de la frecuencia (figura 31) que es conocida como conductividad ac  $\sigma_{ac}$ . Esta frecuencia tiene su aportación principal a bajas temperaturas del orden de 250°C. Con esta conductividad nos permitió hacer un análisis para la conductividad a temperaturas menores de 350°C, se gráfico  $\log \sigma$  vs.  $1000/T$  (figuras 32 y 33) con la finalidad de poder comparar con las temperaturas de transición vítreas  $T_g$  de algunas poliimididas (tabla 2), que dichas  $T_g$  fueron obtenidas por métodos termomecánicos [22].

El mecanismo de conducción que presentan este tipo de polimeros es por polarización, es decir que el material se comporta como dipolos que se orientan con respecto al campo eléctrico externo aplicado. En los resultados de los experimentos donde se colocaron cinco capas del polimero se observó que no hay transporte de cargas superficiales, por lo cual no hay conducción ionica ni electrónica únicamente es conducción dipolar.

## BIBLIOGRAFIA

- 1 R. Blythe. *Electrical Properties of Polymers*. Cambridge University Press. Cambridge (1979).
- 2 P. Lorrain, D. R. Corson. *Electromagnetic Fields and Waves*. W. H. Freeman and Company. San Francisco (1962).
- 3 A. Huanosta. *Revista Mexicana de Física* 34, 279 (1988).
- 4 J. Owen. *Ionic Conductivity de Comprehensive polymer Science*. Volumen 2. Polymer Propiertis. G. Allen Ed. Pergamon Press. Oxfor (1989).
- 5 A. K. Jonscher *J. Mater. Sci.* 16, 2037 (1981).
- 6 K. S. Cole and R. H. Cole *J. Chem. Phys.* 9, 341 (1941).
- 7 D. W. Davidson and R. H. Cole *J. Chem. Phys.* 18, 1417 (1950).
- 8 R. M. Fuouss *J. Amer. Chem. Soc.* 63, 378 (1941).
- 9 M. Cook, D. C. Watts, G. Williams. *Trans Faraday Soc.* 66, 2503 (1970).
- 10 K. Pathmanathan, L. A. Dissado, R. M. Hill. *J. Mat. Sci.* 20, 3716 (1985).
- 11 Huanosta T. A. *Rev. Mex. de Fis.* 38, No.4, 677-689 (1992).
- 12 Macdonald Ross J. *Impedance Spectroscopy, Emphasizing solid Materials*. John Wiley and Sons (1987)
- 13 F. W. Billmeyer *Texbook of Polymer Science*. 2<sup>a</sup> Edition John Wiley & Sons, Inc. New York (1962).

- 14 K. J. Laidler. *Cinética de Reacciones*. Alhambra. Madrid (1966).
- 15 F. Bueche *Physical Properties of Polymers*. Interscience. New York (1962).
- 16 M. L. Williams, R. F. Landel, J. D. Ferry *J. Amer. Chem. Soc.* 77, 3701 (1955).
- 17 M. Watanabe, S. Nagano, K. Sanui, N. Ogata *Polymer J.* 18, 809 (1986).
- 18 M. Watanabe, K. Sanui, N. Ogata *Macromolecules* 19, 815 (1986).
- 19 M. Watanabe, S. Oohashi, K. Sanui, N. Ogata, T. Kobayashi, Z. Ohtaki *Macromolecules* 18, 1945 (1985).
- 20 M. Watanabe, K. Sanui, N. Ogata, H. Kato, T. Kobayashi and Z. Ohtaki *Macromolecules* 17, 2902 (1984); 17, 2908 (1984).
- 21 Cooper D. W. *Instrumentación y Mediciones*, Prentice Hall (1982)
- 22 Ortiz G. M. G. *Síntesis y Caracterización de Polímidas Aromáticas Basadas en 4,4'-Diaminotriifenilmetano*. Facultad de Química, UNAM. México (1997).
- 23 Jonscher K. A. *Dielectric Relaxation in Solids*. Chelsea Dielectric Press. London (1983).
- 24 Elliot R. S. *Solid State Ionics*. 70 / 71, 27 (1994).
- 25 Salam F., Soulayman S. *Solid State Ionics*. 83, 235 (1996).