



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA  
DE MÉXICO

FACULTAD DE CIENCIAS

EFFECTO DE LA RELAJACION DE ESFUERZOS  
SOBRE LA RELAJACION DIELECTRICA  
EN MATERIALES POLIMERICOS

T E S I S

QUE PARA OBTENER EL TÍTULO DE

FISICO

P R E S E N T A :

SAÚL IVÁN HERNÁNDEZ HERNÁNDEZ

DR. LUIS FELIPE DEL CASTILLO DAVILA

DIRECTOR DE TESIS:



TESIS CON  
FALLA DE ORIGEN

FACULTAD DE CIENCIAS  
SECCION ESCOLAR

1998

26 5016

2ejm  
UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MÉXICO



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:  
"Efecto de la relajación de esfuerzos sobre la relajación dieléctrica en materiales  
poliméricos"

realizado por HERNANDEZ HERNANDEZ SAUL IVAN

con número de cuenta 8532127-0 , pasante de la carrera de Física.

Dicho trabajo cuenta con nuestro voto aprobatorio.

Atentamente

Director de Tesis  
Propietario

DR. LUIS FELIPE DEL CASTILLO DAVILA

Propietario  
DRA. PATRICIA GOLDSTEIN MENACHE

Suplente  
DR. IGNACIO LUIS GARZON SOSA

Suplente  
M. EN C. ALEJANDRO ESTRADA FLORES

DR. PILAR ORTEGA BERNAL

Consejo Departamental de Física

DR. ROBERTO ALEJANDRO BUELAS MAYORGA  
Coordinador de Licenciatura



*[Handwritten signatures and stamps]*

## **Agradecimientos**

Quisiera expresar mi agradecimiento por su colaboración, dirección y asesoría en este trabajo al Dr. Luis Felipe del Castillo, al Fis. Ángel García Zavala por el apoyo brindado en cómputo y en la revisión a la Dra. Patricia Goldstein Menache, Dra. Pilar Ortega Bernal, Dr. Ignacio Luis Garzón Sosa y al M. en C. Alejandro Estrada Flores.

A DGAPA-UNAM proyecto IN104094 por el apoyo económico y al Instituto de Investigaciones en Materiales de la UNAM.

**EFFECTO DE LA RELAJACIÓN DE ESFUERZOS SOBRE LA  
RELAJACIÓN DIELECTRICA EN MATERIALES  
POLIMÉRICOS**

# ÍNDICE

<i>Prólogo</i>	I
<i>Introducción</i>	
Polímeros y macromoléculas	i
<i>Capítulo 1 Relajación dieléctrica</i>	
1.1 El desplazamiento eléctrico	1
1.2 Constante dieléctrica compleja	3
1.3 Modelo de Debye	12
1.4 Modos normales	
Modelo de Rouse	16
Modelo de reptación	20
1.5 Ecuación de Havriliak-Negami	28
<i>Capítulo 2 Teoría macroscópica de la relajación dieléctrica</i>	
Introducción	30
2.1 Ecuación general para el vector de polarización y para el tensor de esfuerzos	31
2.2 Contribución del efecto de difusión de la polarización en la relajación dieléctrica. Modo normal	38
2.3 Contribución del efecto de difusión de la polarización en la relajación dieléctrica. Modo alfa	42
2.4 Una expresión general para las relajaciones de modo normal y de modo alfa	44
2.5 Efecto de los parámetros en la expresión para la constante dieléctrica compleja	46
<i>Capítulo 3 Análisis de datos (comparación de teoría y experimento)</i>	
Introducción	58
3.1 Comparación	
Alper	58
Stockmayer	61
3.2 Relación de dispersión	63
Alper	65
Stockmayer	66
Adachi-Kotaka	67
<i>Discusión y Conclusiones</i>	74
<i>Apéndice A (Funciones de correlación)</i>	78
<i>Apéndice B (Modo normal, modo alfa, expresión general)</i>	80
<i>Referencias</i>	85

## Prólogo

Esta tesis tiene el objetivo de presentar un modelo para la constante dieléctrica compleja en materiales poliméricos. Esta propiedad está relacionada con los procesos de relajación con los cuales un sistema llega al equilibrio tras sufrir una modificación a su estado inicial.

Los estudios teóricos sobre la relajación dieléctrica de cadenas poliméricas se originaron con Werner Kuhn (1950). El modelo de salto de cuenta (bead-spring), propuesto por Rouse (1953) para explicar la respuesta viscoelástica de una cadena polimérica flexible en solución diluida, también provee de una clara representación de la relajación dieléctrica de cadenas poliméricas. Zimm (1956) presentó una teoría de la relajación dieléctrica de cadenas poliméricas, basada en el modelo de salto de cuenta con interacción hidrodinámica entre las cuentas. Van Beek y Hermans (1957) también reportaron una teoría de cadenas libres (free draining chains), cada una de las cuales estaba dividida en subcadenas. La teoría fue desarrollada por Stockmayer y Bauer (1964), con un modelo de salto de cuenta teniendo diferente distribución de carga a lo largo del contorno de la cadena.

Sin embargo, el modelo de salto de cuenta falla al explicar el comportamiento viscoelástico de cadenas poliméricas entretreídas. El modelo de tubo propuesto por de Gennes (1971) y desarrollado por Doi y Edwards (1978), constituye una clara representación de la dinámica de las cadenas entretreídas y predice muy bien el proceso

dieléctrico de modo normal, aunque el modelo es aún, en algunos aspectos, cuantitativamente insuficiente.

Stockmayer y sus colaboradores iniciaron estudios pioneros en la relajación de modo normal. Baur y Stockmayer (1965) reportaron el estudio experimental de la relajación de modo normal para el poly(propylene oxide).

El sistema en estudio en esta tesis lo constituyen polímeros poco diluidos bajo la acción de un campo eléctrico alternante. El trabajo se estructura de la siguiente forma.

En la *Introducción* se describe el concepto de polímero basado en la cantidad de monómeros que constituyen las moléculas de una sustancia determinada.

En el *Capítulo 1* se hace una descripción de los modelos de relajación existentes y se presentan conforme a su desarrollo. Así se describen los modelos de P. Debye, Rouse y De Gennes.

En el *Capítulo 2* se presenta el desarrollo del marco teórico del modelo propuesto, partiendo de ecuaciones de la Termodinámica Irreversible Extendida (TIE) y llegando a la ecuación utilizada en los ajustes a los datos experimentales. Al final de este capítulo se muestra el comportamiento del modelo al variar los parámetros que aparecen en las ecuaciones.

En el *Capítulo 3* se muestran los ajustes realizados, utilizando el modelo, a puntos experimentales reportados por tres autores: Alper, Stockmayer y Adachi. También se propone una modificación al modelo para tomar en cuenta la forma funcional de la relación de dispersión que aparece debido a que el modelo considera la difusión de polarización anómala.

Finalmente se discuten los resultados del modelo y se establecen las conclusiones a que se ha llegado en el presente trabajo.

## Introducción

### *Polímeros y macromoléculas*

La cantidad de átomos que conforma una macromolécula puede ser del orden de miles, y la masa molecular puede ser de decenas o centenas de millar. Por lo general se considera que la macromolécula debe poseer una masa molecular relativa no inferior a 10,000 y el número de sus átomos no debe de ser menor a 1000<sup>(1)</sup>. Como ejemplo se considera a la molécula del ácido ribonucleico. Ésta consta de 124 eslabones que se repiten y están formados de 17 aminoácidos diferentes. Su fórmula química es  $C_{575}H_{901}O_{193}N_{171}S_{12}$ , y su masa molecular relativa es de 13,682. El tamaño de la molécula del polietileno, cuya masa molecular relativa es de 280,000, llega a los 20,000 eslabones de grupos  $CH_2$ . Los polímeros son sustancias formadas de macromoléculas y constituyen una clase de sustancias que pueden caracterizarse a nivel molecular.

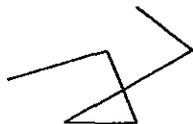
La macromolécula se forma repitiendo reiteradamente uno o varios grupos de moléculas. En el caso más simple estos grupos que se repiten constituyen una línea. Estas macromoléculas se denominan *lineales*. Dicha estructura se puede deformar y enrollarse, de tal manera que las moléculas lineales tienen una gran variedad de formas. El grupo de moléculas que se repite en la estructura se denomina *monómero*, mientras que, habitualmente, al polímero se le da el nombre del monómero añadiéndole el prefijo “*poli-*”, por ejemplo *polietileno*. Si los eslabones repetidos son de un sólo tipo, el polímero se

denomina *homopolímero* y si los eslabones repetidos son de más de un tipo, entonces al polímero se le denomina *copolímero*.

La forma de las macromoléculas se denomina *conformación*. Una macromolécula lineal flexible puede adquirir las conformaciones más diversas. En la primera aproximación se considera que su forma se constituye como consecuencia de un proceso aleatorio al añadir eslabones sucesivos. La tarea de definir la forma de la macromolécula la abordó P. Debye mediante el problema del caminante aleatorio. Para la macromolécula el valor absoluto del paso en dicho problema es constante e igual a la longitud del enlace de valencia entre los eslabones unidos sucesivamente. En la mencionada aproximación la macromolécula se parece a una línea quebrada (Fig. 1), en la cual la longitud de todos los eslabones es la misma. El cuadrado de la distancia entre el comienzo y el final tiene la forma:

$$\langle \bar{r}_n^2 \rangle = r^2 n$$

donde  $\langle \bar{r}_n^2 \rangle$  es el cuadrado medio de la distancia entre el comienzo y el final de la macromolécula lineal, que posee  $n$  eslabones, y  $r^2$  es el cuadrado de la longitud del enlace de valencia entre los eslabones consecutivos.



*Figura 1 Aspecto de la macromolécula en la aproximación del caminante aleatorio*

# Capítulo 1 Relajación dieléctrica

## 1.1 El desplazamiento eléctrico

La ley de Gauss establece que el flujo eléctrico a través de una superficie cerrada arbitraria es proporcional a la carga total encerrada por la superficie gaussiana. Aplicada a un dieléctrico

$$\oint_S (\epsilon_0 \vec{E} + \vec{P}) \cdot \vec{n} d\alpha = Q \quad (1.1.1)$$

donde  $\vec{E}$  es el campo eléctrico aplicado,  $S$  una superficie gaussiana,  $\vec{n}$  un vector normal a la superficie gaussiana,  $\epsilon_0$  la permitividad del espacio libre,  $\vec{P}$  la polarización, y  $Q$  es la carga libre.

La Ec.(1.1.1) establece que el flujo del vector  $\epsilon_0 \vec{E} + \vec{P}$ , que pasa por una superficie cerrada, es igual a la carga libre total en el volumen encerrado por la superficie. Esta cantidad vectorial se define como un campo vectorial macroscópico  $\vec{D}$ , el *desplazamiento eléctrico*:

$$\vec{D} = \epsilon_0 \vec{E} + \vec{P} \quad (1.1.2)$$

La polarización  $\vec{P}$  de un medio dieléctrico tiene lugar debido al campo eléctrico del medio. El grado de polarización depende no sólo del campo eléctrico, sino también de las propiedades de las moléculas que forman el material dieléctrico. Desde el punto de vista

macroscópico, el comportamiento del material se especifica por una relación que se determina en forma experimental llamada *ecuación constitutiva* <sup>(2)</sup>,  $\vec{P} = \vec{P}(\vec{E})$ . Esta es una relación puntual, y si  $\vec{E}$  varía de un punto a otro dentro del material, entonces  $\vec{P}$  variará igualmente.

Si el material es isotrópico, la polarización deberá tener el mismo sentido que el campo eléctrico que la provoca. Estos resultados se resumen en la siguiente ecuación

$$\vec{P} = \chi(E)\vec{E}, \quad (1.1.3)$$

donde la cantidad escalar  $\chi(E)$  se llama *susceptibilidad eléctrica* del material.

Combinando la Ec.(1.1.3) con la Ec.(1.1.2), se obtiene una expresión para  $\vec{D}$  en medios isotrópicos:

$$\vec{D} = \epsilon(E)\vec{E} \quad (1.1.4)$$

$$\epsilon(E) = \epsilon_0 + \chi(E) \quad (1.1.5)$$

donde  $\epsilon(E)$  es la permitividad o constante dieléctrica del material.

## 1.2 Constante dieléctrica compleja

La relación de la permitividad, definida antes, con el proceso de relajación dieléctrica, se entiende al considerar la *orientación* de las moléculas dipolares en un material. Este es un proceso relativamente lento comparado con las *transiciones electrónicas* o las vibraciones moleculares, las cuales tienen frecuencias arriba de  $10^{12}$  Hz. Además este proceso no consiste en un cambio uniforme en el reacomodo de las moléculas sino en el ligero ajuste de sus orientaciones promedio combinado con el continuo movimiento térmico. Sólo cuando se permite un tiempo suficientemente grande después de la aplicación de un campo eléctrico para que la orientación alcance el equilibrio se tendrá la máxima polarización, correspondiente a la mayor constante dieléctrica observable, que puede darse en el material<sup>(3)</sup>. Si se permite un tiempo suficiente entonces la constante dieléctrica observada se denomina *constante dieléctrica estática*  $\epsilon_s$ . Por otro lado, si la polarización es medida inmediatamente después de que el campo es aplicado, no dando tiempo a que la orientación de las moléculas dipolares tome lugar, entonces la constante dieléctrica es llamada *constante dieléctrica instantánea*  $\epsilon_\infty$ .

Se considera ahora el efecto que sobre un material dieléctrico tiene un campo eléctrico variable, cuya amplitud y frecuencia angular son  $\vec{E}$  y  $\omega$  respectivamente:

$$\vec{E} = \vec{E}_0 \cos(\omega t) \quad (1.2.1)$$

Este campo producirá una polarización en el material cuya dirección será alternante y, si la frecuencia del campo es lo suficientemente alta, la orientación de los dipolos estará defasada con el campo eléctrico. Esta situación queda representada por la siguiente ecuación para el desplazamiento eléctrico:

$$\vec{D} = \vec{D}_0 \cos(\omega t - \delta) \quad (1.2.2)$$

la cual puede ser reescrita como

$$\vec{D} = \vec{D}_1 \cos(\omega t) + \vec{D}_2 \sin(\omega t) \quad (1.2.3)$$

donde

$$\vec{D}_1 = \vec{D}_0 \cos(\delta) \quad \text{y} \quad \vec{D}_2 = \vec{D}_0 \sin(\delta) \quad (1.2.4)$$

Esto permite definir dos constantes dieléctricas:

$$\epsilon' = \frac{D_1}{\epsilon_0 E_0} \quad \text{y} \quad \epsilon'' = \frac{D_2}{\epsilon_0 E_0} \quad (1.2.5)$$

que se relacionan por

$$\frac{\epsilon'}{\epsilon''} = \tan(\delta) \quad (1.2.6)$$

Se acostumbra combinar las expresiones para las dos constantes dieléctricas en una *constante dieléctrica compleja o permitividad relativa*:

$$\epsilon^* = \epsilon' - i\epsilon'' \quad (1.2.7)$$

El significado de las partes real e imaginaria puede apreciarse considerando al material dentro de un condensador de placas paralelas con capacitancia  $C_0$  en el vacío (Fig. 1.2.1).

La corriente  $I$  en el circuito debida a un voltaje aplicado  $V = \text{Re}(V_0 e^{j\omega t})$  es:

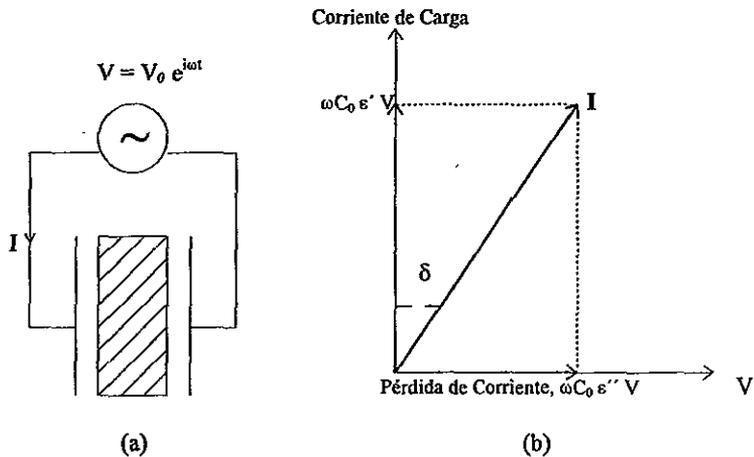


Figura 1.2.1 Pérdida AC en un dieléctrico: (a) diagrama del circuito, (b) diagrama de Argand de la relación compleja voltaje-corriente

$$I = \epsilon' C_0 \frac{dV}{dt} = i\omega \epsilon' C_0 V \quad (1.2.8)$$

$$\Rightarrow I = \omega C_0 (\epsilon'' + i\epsilon') V \quad (1.2.9)$$

Esto implica que se tiene un componente capacitivo en la corriente

$$I_C = i\omega C_0 \epsilon' V \quad (1.2.10)$$

el cual está defasado  $\frac{\pi}{2}$  respecto al voltaje, y un componente resistivo

$$I_R = \omega C_0 \epsilon'' V \quad (1.2.11)$$

el cual está en fase con el voltaje. Sólo la componente  $I_R$  puede realizar trabajo.

Así, el significado físico de  $\tan(\delta)$  es el siguiente

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

$\epsilon''$  es llamada *factor de pérdida dieléctrica* y  $\tan(\delta)$  es llamada *tangente de pérdida dieléctrica* o *factor de disipación*.

$\epsilon'$  y  $\epsilon''$  son cantidades observables experimentalmente y pueden ser usadas para caracterizar la dispersión dieléctrica sobre un intervalo de frecuencias.

Se considera ahora la relación de Kubo<sup>(4)</sup>, que se expresa de la siguiente manera:

$$\alpha^*(\omega) = \frac{1}{3kT} \left[ M^2 - i\omega \int_0^{\infty} \overline{\vec{M}(t') \cdot \vec{M}(t'+t)} e^{-i\omega t} dt \right] \quad (1.2.12)$$

donde  $\alpha^*(\omega)$  es la polarizabilidad compleja,  $\vec{M}(t')$  es el momento dipolar inducido por un campo eléctrico (de la forma  $\vec{E}_0 e^{i\omega t}$ ),  $M$  es la magnitud de dicho momento dipolar,  $t'$  es el tiempo previo a  $t$ , de tal forma que  $t' < t$ , y  $T$  es la temperatura del sistema. Debido a la relación entre el momento dipolar y la polarización

$$\vec{P}(t) = \frac{\vec{M}(t)}{V} \quad (1.2.13)$$

donde  $V$  es el volumen del sistema de  $N$  partículas, la Ec.(1.2.12) puede ser reescrita como

$$\alpha^*(\omega) = \frac{V^2}{3kT} \left[ P^2 - i\omega \int_0^{\infty} \overline{\vec{P}(t') \cdot \vec{P}(t'+t)} e^{-i\omega t} dt \right] \quad (1.2.14)$$

Para un estado estable el promedio temporal  $\overline{\vec{P}(t') \cdot \vec{P}(t'+t)}$  es independiente de  $t'$ , por lo que puede ser expresado como  $\overline{\vec{P}(0) \cdot \vec{P}(t)}$ . Esta expresión se relaciona con el promedio sobre un ensamble mediante su función de correlación, que se define en el Apéndice-A.

A partir del teorema ergódico<sup>(5)</sup>, que establece la igualdad entre el promedio temporal y el promedio sobre el ensamble en ausencia de un campo externo, se tiene que

$$\overline{\vec{P}(0) \cdot \vec{P}(t)} = \langle \vec{P}(0) \cdot \vec{P}(t) \rangle \quad (1.2.15)$$

El miembro derecho de esta ecuación es llamado la función de correlación de  $\vec{P}(t)$ . La Ec.(1.2.14) puede expresarse de la siguiente forma:

$$\alpha^*(\omega) = \frac{V^2}{3kT} \left[ \langle P^2 \rangle - i\omega \int_0^{\infty} \langle \vec{P}(0) \cdot \vec{P}(t) \rangle e^{-i\omega t} dt \right] \quad (1.2.16)$$

donde

$$\langle P^2 \rangle = \langle \vec{P}(0) \cdot \vec{P}(0) \rangle \quad (1.2.17)$$

El promedio sobre el ensamble es tomado para el movimiento browniano rotacional de las moléculas polares, el cual es causado por el movimiento térmico de las partículas en el medio y por la fricción.

Se encuentra experimentalmente que, cuando un campo de frecuencia muy alta actúa en moléculas polares, los ejes dipolares no tienden a orientarse hacia la dirección del campo. Para considerar este hecho se supone que el eje de rotación de la molécula polar está fijo en una dirección y la molécula está sujeta a una torca  $M_0 e^{-i\omega t}$ ; entonces la ecuación de movimiento, si  $\theta$  es el ángulo del eje dipolar de la molécula con el campo, es

$$I\ddot{\theta} = M_0 e^{-i\omega t} \quad (1.2.18)$$

la cual tiene la solución

$$\theta = -\frac{M_0 e^{-i\omega t}}{I\omega^2} \quad (1.2.19)$$

Para frecuencias muy altas  $\theta$  tiende a cero y por lo tanto no habrá polarización orientacional.

Cuando se considera que la polarización no sólo proviene de efectos rotacionales es costumbre denotar por  $\alpha_\omega$  a la polarizabilidad a una frecuencia del campo eléctrico aplicado tan alta que el dipolo permanente no puede orientarse lo suficiente, así que el efecto de polarización es debido completamente a mecanismos diferentes a la polarización dipolar. Entonces la polarizabilidad compleja para polarización orientacional es  $\alpha^*(\omega) - \alpha_\omega$ , suponiendo que se puedan separar los efectos de polarización diferentes a los rotacionales.

El valor  $\alpha^*(\omega) - \alpha_\omega$  es el lado derecho de la Ec.(1.2.16), donde  $\vec{P}(t)$  se refiere solamente a la polarización orientacional. Entonces

$$\alpha^*(\omega) - \alpha_\omega = \frac{V^2}{3kT} \left[ \langle P^2 \rangle - i\omega \int_0^\infty \langle \vec{P}(0) \cdot \vec{P}(t) \rangle e^{-i\omega t} dt \right] \quad (1.2.20)$$

$$\Rightarrow \alpha^*(\omega) - \alpha_\omega = \frac{V^2 \langle P^2 \rangle}{3kT} \left[ 1 - i\omega \int_0^\infty \frac{\langle \vec{P}(0) \cdot \vec{P}(t) \rangle}{\langle \vec{P}(0) \cdot \vec{P}(0) \rangle} e^{-i\omega t} dt \right] \quad (1.2.21)$$

Para  $\omega = 0$

$$\alpha(0) - \alpha_\omega = \frac{V^2 \langle P^2 \rangle}{3kT} \quad (1.2.22)$$

denotando  $\alpha(0)$  como  $\alpha_0$ , se obtiene

$$\alpha^*(\omega) - \alpha_\infty = (\alpha_0 - \alpha_\infty) \left[ 1 - i\omega \int_0^\infty \frac{\langle \bar{P}(0) \cdot \bar{P}(t) \rangle}{\langle \bar{P}(0) \cdot \bar{P}(0) \rangle} e^{-i\omega t} dt \right] \quad (1.2.23)$$

Ahora, para la siguiente integral:

$$\int_0^\infty \frac{d}{dt} \frac{\langle \bar{P}(0) \cdot \bar{P}(t) \rangle}{\langle \bar{P}(0) \cdot \bar{P}(0) \rangle} e^{-i\omega t} dt \quad (1.2.24)$$

se obtiene, integrando por partes

$$\int_0^\infty \frac{d}{dt} \frac{\langle \bar{P}(0) \cdot \bar{P}(t) \rangle}{\langle \bar{P}(0) \cdot \bar{P}(0) \rangle} e^{-i\omega t} dt = -1 + i\omega \int_0^\infty \frac{\langle \bar{P}(0) \cdot \bar{P}(t) \rangle}{\langle \bar{P}(0) \cdot \bar{P}(0) \rangle} e^{-i\omega t} dt \quad (1.2.25)$$

con lo cual se puede expresar la Ec.(1.2.23) como

$$\frac{\alpha^*(\omega) - \alpha_\infty}{\alpha_0 - \alpha_\infty} = - \int_0^\infty \frac{d}{dt} \frac{\langle \bar{P}(0) \cdot \bar{P}(t) \rangle}{\langle \bar{P}(0) \cdot \bar{P}(0) \rangle} e^{-i\omega t} dt \quad (1.2.26)$$

La relación entre la polarizabilidad compleja y la permitividad relativa compleja en un gas o en una solución diluida de un dieléctrico líquido en un solvente no-polar es<sup>(6)</sup>

$$\frac{\alpha^*(\omega) - \alpha_\infty}{\alpha_0 - \alpha_\infty} = \frac{\varepsilon^*(\omega) - \varepsilon_\infty}{\varepsilon_0 - \varepsilon_\infty} \quad (1.2.27)$$

Así, la permitividad relativa compleja se expresa como

$$\Rightarrow \frac{\varepsilon^*(\omega) - \varepsilon_\infty}{\varepsilon_0 - \varepsilon_\infty} = - \int_0^\infty \frac{d}{dt} \phi(t) e^{-i\omega t} dt \quad (1.2.28)$$

donde  $\phi(t)$  es la función de correlación dipolo-dipolo

$$\phi(t) = \frac{\langle \bar{\mathbf{P}}(t) \cdot \bar{\mathbf{P}}(0) \rangle}{\langle \bar{\mathbf{P}}(0) \cdot \bar{\mathbf{P}}(0) \rangle} \quad (1.2.29)$$

### 1.3 Modelo de Debye

En el año de 1913 Debye publica un artículo<sup>(7)</sup> en el que trata la teoría de dieléctricos. Ahi desarrolla su idea de que los dieléctricos contienen no sólo electrones ligados a los átomos, sino que también se tienen moléculas con momento dipolar constante; éstas son llamadas *moléculas polares*. Despreciando las interacciones dipolo-dipolo, Debye considera que todas las moléculas tienen, en promedio, el mismo comportamiento dinámico, por lo que es suficiente considerar el comportamiento de una sola de ellas. Debye considera a la molécula como una esfera de radio  $a$  con un dipolo en su centro, y examina el caso en que las moléculas están bajo la influencia de un campo eléctrico  $\vec{E}$  en una dirección fija.

Esta teoría predice, para la constante dieléctrica compleja de un material dieléctrico sometido a la acción un campo eléctrico externo con frecuencia  $\omega$ , la expresión  $(1 + i\omega\tau)^{-1}$ . Debye calculó el tiempo de relajación  $\tau$  para el caso de una solución diluida de moléculas dipolares en un líquido no-polar. Esta fórmula (aunque no el valor particular de  $\tau$ ) ha sido aplicada con éxito a otros tipos de materiales. La expresión de arriba es la transformada de Fourier de un decaimiento exponencial en el tiempo  $\exp(-t/\tau)$ .

La función de autocorrelación para el vector momento dipolar  $\vec{P}(t)$  es:

$$\phi(t) = \langle \vec{P}(0)^2 \rangle e^{-\frac{t}{\tau}} \quad (1.3.1)$$

Sustituyendo esta función de correlación en la Ec.(1.2.28) se obtiene

$$\frac{\varepsilon^*(\omega) - \varepsilon_\infty}{\varepsilon_0 - \varepsilon_\infty} = \frac{1}{1 + i\omega\tau} \quad (1.3.2)$$

Las partes real e imaginaria son

$$\varepsilon'(\omega) = \varepsilon_\infty + \frac{\varepsilon_0 - \varepsilon_\infty}{1 + \omega^2\tau^2} \quad (1.3.3)$$

$$\varepsilon''(\omega) = \frac{\varepsilon_0 - \varepsilon_\infty}{1 + \omega^2\tau^2} \omega\tau \quad (1.3.4)$$

El tiempo de relajación de Debye está dado por  $\tau_D = \frac{\zeta}{2kT}$ , con  $\zeta$  la constante de fricción de la fuerza de arrastre en el medio.

Las gráficas de  $\varepsilon'$  y  $\varepsilon''$  contra la frecuencia del campo aplicado(en escala logarítmica), a través de la región de dispersión se muestra en la Fig. 1.3.1. El pico de pérdida dieléctrica tiene una anchura de mitad de altura de 1.14 décadas. El valor máximo de la curva ocurre

cuando  $\omega\tau = 1$ , que corresponde a la frecuencia crítica  $\omega_{max} = \frac{1}{\tau}$ , y la posición de este pico provee de una manera de obtener el tiempo de relajación de resultados experimentales. La diferencia en la constante dieléctrica medida a frecuencias bajas, respecto a la medida a frecuencias altas es llamada la magnitud de la relajación y está relacionado con el área bajo la curva de absorción de  $\epsilon''$ .

$$\Delta\epsilon = \epsilon_0 - \epsilon_\infty = \frac{2}{\pi} \int_{-\infty}^{+\infty} \epsilon''(\omega) d(\ln \omega) \quad (1.3.5)$$

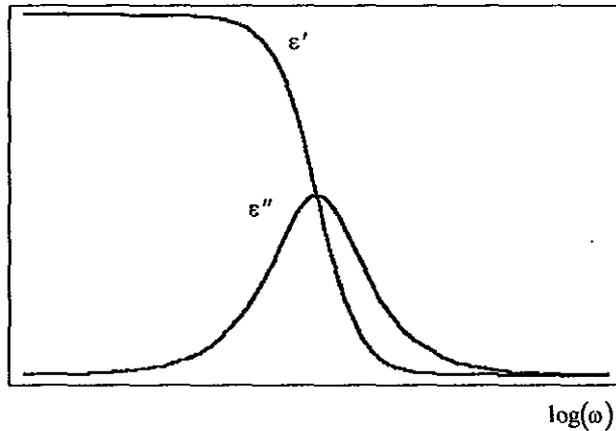
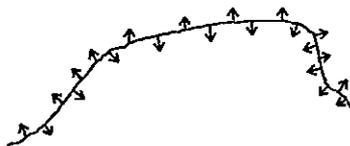


Figura 1.3.1 Curvas de dispersión dieléctrica de Debye

En un polímero, dada la estructura de la cadena, se observa que la consideración de Debye se aplica a los dipolos que W. H. Stockmayer<sup>(8)</sup> clasificó como de tipo B. Esta clase de dipolos están rígidamente unidos al esqueleto de la cadena y son perpendiculares a ésta (Fig. 1.3.2). La relajación asociada a estos dipolos se denomina *relajación alfa* y la ecuación de Debye describe el comportamiento de la respectiva constante dieléctrica.



*Figura 1.3.2 Representación esquemática de cadenas tipo B*

Para cadenas flexibles, el vector suma de una secuencia de dipolos de este tipo no tiene correlación con la longitud de dicha cadena, así que su respuesta al campo está en la región de tiempos cortos.

## 1.4 Modos normales

### Modelo de Rouse

De la clasificación hecha por Stockmayer<sup>(8)</sup> se consideran dipolos poliméricos tipo A (aquellos alineados en forma paralela al contorno de la cadena). La relajación dieléctrica asociada a estos dipolos es llamada *relajación dieléctrica de modo normal*. El momento dipolar de una cadena polimérica del tipo-A es directamente proporcional al vector extremo-extremo de la misma (Fig. 1.4.1), por lo cual, la relajación dieléctrica refleja la orientación y las fluctuaciones del vector extremo-extremo y así, el movimiento global que prevalece en la relajación viscoelástica terminal.

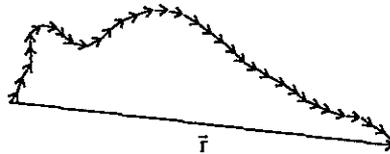


Figura 1.4.1 Representación esquemática de dipolos tipo A

De la Ec.(1.2.28), que expresa a la constante dieléctrica compleja  $\epsilon^*$  como la transformada de Fourier-Laplace de la función de correlación temporal dipolo-dipolo  $\phi(t)$ , la cual es:

$$\phi(t) = \frac{\langle \tilde{\mathbf{P}}(0) \cdot \tilde{\mathbf{P}}(t) \rangle}{\langle \tilde{\mathbf{P}}(0) \cdot \tilde{\mathbf{P}}(0) \rangle} \quad (1.4.1)$$

y considerando  $\tilde{\mathbf{P}} = \mu \tilde{\mathbf{r}}$ , donde  $\mu$  es el momento dipolar por unidad de longitud de la cadena polimérica y  $\tilde{\mathbf{r}}$  el vector extremo-extremo de la misma, se obtiene

$$\phi(t) = \frac{\langle \tilde{\mathbf{r}}(0) \cdot \tilde{\mathbf{r}}(t) \rangle}{\langle \tilde{\mathbf{r}}(0) \cdot \tilde{\mathbf{r}}(0) \rangle} \quad (1.4.2)$$

por lo que

$$\frac{\epsilon^*(\omega) - \epsilon_\infty}{\epsilon_0 - \epsilon_\infty} = \frac{1}{\langle r^2 \rangle} \int_0^\infty \left[ \frac{d\langle \tilde{\mathbf{r}}(0) \cdot \tilde{\mathbf{r}}(t) \rangle}{dt} \right] e^{-i\omega t} dt \quad (1.4.3)$$

donde  $\langle r^2 \rangle = \langle \tilde{\mathbf{r}}(0) \cdot \tilde{\mathbf{r}}(0) \rangle$  denota la media del cuadrado de la distancia extremo-extremo.

Para poder utilizar la Ec.(1.4.3), se necesita de una expresión para  $\langle \tilde{\mathbf{r}}(0) \cdot \tilde{\mathbf{r}}(t) \rangle$  basada en un modelo molecular. En soluciones diluidas  $\langle \tilde{\mathbf{r}}(0) \cdot \tilde{\mathbf{r}}(t) \rangle$  es expresada por la teoría de P.E.

Rouse.

El modelo de Rouse describe la relajación de esfuerzos de cadenas poliméricas flexibles con un tiempo de relajación  $\tau_R$ .

De acuerdo con este modelo se considera a la cadena como formada por  $N$  cuentas o segmentos idénticos de longitud extremo-extremo  $\vec{b}_j$ , con un promedio de longitud de ellas de  $|\vec{b}| = b$ . Además  $\vec{P} = \mu \vec{r} = \mu \sum \vec{b}_j$ , por lo que se tiene que la función de correlación está dada por<sup>(9)</sup>:

$$\langle \vec{r}(0) \cdot \vec{r}(t) \rangle = \frac{8\langle r^2 \rangle}{\pi^2} \sum \frac{1}{p^2} e^{-\frac{t}{\tau_p}} \quad (p \text{ impar}) \quad (1.4.4)$$

$$\tau_p = \frac{\zeta N^2 b^2}{3\pi^2 k_B T p^2} \quad (p \text{ impar}) \quad (1.4.5)$$

donde  $\tau_p$  es el tiempo de relajación para el  $p$ -ésimo modo normal,  $\zeta$  el coeficiente de fricción por cuenta,  $k_B$  la constante de Boltzmann y  $T$  la temperatura. Para  $p=1$   $\tau_p$  es de la siguiente forma

$$\tau_1 = \frac{\zeta N^2 b^2}{3\pi^2 k_B T} \quad (1.4.6)$$

Rouse encontró que  $\tau_1 \propto M^2$ , donde  $M$  es el peso molecular<sup>(9)</sup>.

De la Ec.(1.4.4) se obtiene la constante dieléctrica compleja

$$\frac{\epsilon^*(\omega) - \epsilon_0}{\epsilon_0 - \epsilon_\infty} = \frac{8}{\pi^2} \sum_{(p \text{ impar})} \frac{1}{p} \left( \frac{1}{1 + i\omega\tau_p} \right) \quad (1.4.7)$$

En la cual se considera  $\tau_p = \frac{\tau_1}{p^2}$ . La Fig. 1.4.2 muestra la gráfica de las partes real e imaginaria de la constante dieléctrica compleja versus el logaritmo de la frecuencia para el modelo de Rouse con  $p=3$ .

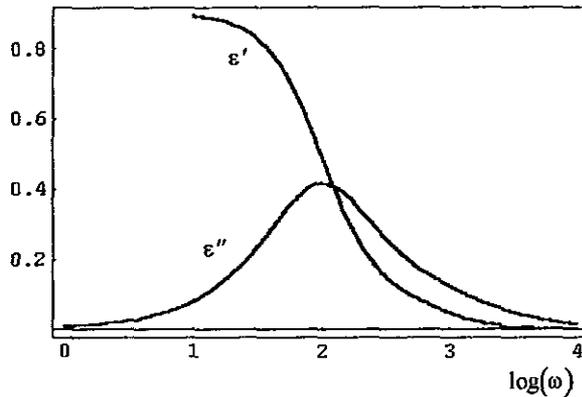


Figura 1.3.1 Gráficas de la relajación dieléctrica compleja con  $p=3$  en el modelo de Rouse

Sólo se considera la suma en la Ec.(1.4.7) hasta el término con  $p=3$  porque el considerar valores mayores resulta esencialmente en la misma gráfica.

La relajación del módulo de los esfuerzos está dada por

$$G(t) = \frac{\rho RT}{M} \sum_{p=1}^{\infty} e^{-\frac{p^2 t}{\tau_p}} \quad (1.4.8)$$

donde  $\rho$  es la densidad de la solución.

Este modelo predice los datos experimentales para pesos moleculares menores al peso molecular característico  $M_c$ .

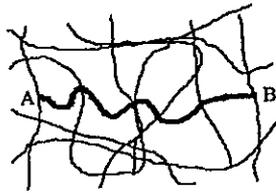
#### *Modelo de reptación*

Se considera un sistema de moléculas poliméricas enredadas. El estado de estos polímeros puede ser descrito por el modelo de tubo. La idea de este modelo se originó con el estudio del problema de la elasticidad del caucho. El caucho es una enorme red molecular que se forma cuando un líquido polimérico tiene enlaces cruzados debido a los enlaces químicos. Un problema importante en la teoría de la elasticidad del caucho es calcular la entropía, la cual es esencialmente el número de conformaciones permitidas de las cadenas que constituyen al caucho<sup>(10)</sup>. Las constricciones topológicas tienen un papel importante en este tipo de problemas.

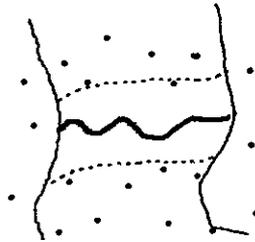
Considérese una red poco entrecruzada de caucho , la cual consiste en largos hilos de polímeros entrecruzados. Un hilo de caucho se muestra en la Fig. 1.3.2. En la Fig. 1.3.2b el hilo es colocado en un plano y las secciones transversales de los otros hilos se muestran como puntos en la figura. Debido a las constricciones topológicas el hilo no puede cruzar los puntos, así el número de conformaciones permitidas para el hilo es mucho menor que en el espacio libre.

Ahora se supone que las otras cadenas están inmóviles, por lo que los puntos pueden considerarse como obstáculos fijos. Se observa entonces que las conformaciones permitidas del hilo están confinadas en una región tubular mostrada por la línea punteada: las conformaciones que salen del tubo violan las constricciones topológicas. El eje del tubo se define como el camino más corto que conecta los dos extremos del hilo, con la misma topología del hilo relativa a los obstáculos. Cada camino representa a un grupo de conformaciones que son accesibles sin violar las constricciones topológicas impuestas por las otras cadenas, y es llamado el *camino primitivo*.

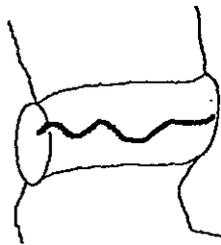
En el caucho real la situación es más complicada dado que los otros hilos son móviles. Sin embargo, aún en tal caso, una representación autoconsistente será que la región alrededor de la cual cada hilo puede moverse permanece finita. Dicha región puede ser más grande que la separación entre los hilos inmóviles considerados antes.



(a)



(b)



(c)

Figura 1.3.2 a) Un hilo en el caucho. A y B denotan cruces de enlaces. b) Representación esquemática del inciso a; el hilo bajo consideración es colocado en un plano y los otros hilos intersectando el plano son mostrados por puntos. c) El modelo de tubo

Se puede considerar que la idea del tubo puede ser usada para sistemas no enredados, como los polímeros fundidos. Sin embargo en estos sistemas el tubo cambia con el tiempo porque muchas conformaciones son accesibles. Un concepto clave para resolver este problema fue introducido por de Gennes, quien discutió el movimiento Browniano de una cadena no sujeta moviéndose a través de una red fija (Fig. 1.3.3). Su idea fue que en la situación mostrada en la Fig. 1.3.3a el movimiento de la cadena está casi confinado a una región tubular, representada con líneas punteadas en la Fig. 1.3.3b. Dado que la cadena es más grande que el tubo aparecerá una serie de regiones de la misma, que pueden entrar o salir del tubo. A estas regiones se les denomina *defectos* (Fig. 1.3.3b).

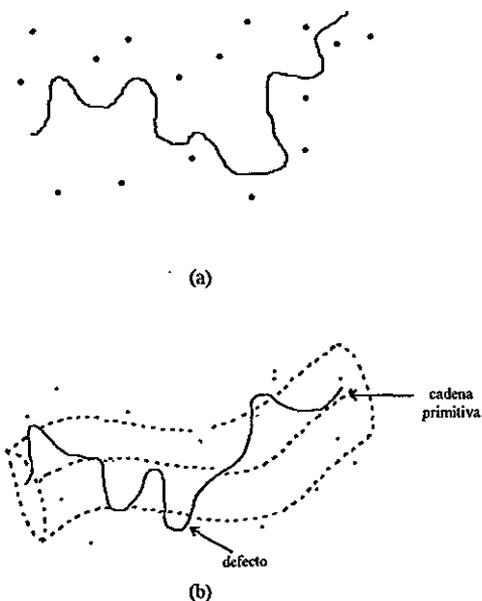


Figura 1.3.3 a) Una cadena en una red fija de obstáculos (representados por puntos). b) Los defectos y la cadena primitiva (curva punteada)

De Gennes visualizó a los defectos como el arco móvil en el cuerpo de una oruga al desplazarse (Fig. 1.3.4a). Como resultado de tal movimiento el tubo cambia en el tiempo (Fig. 1.3.4b), por ejemplo, si la cadena se mueve a la derecha, la parte Bo-B puede tomar cualquier dirección y crea una nueva parte de tubo, la cual estará constreñida por el resto de la cadena, mientras que la parte de tubo Ao-A estará vacía y desaparecerá. Este tipo de movimiento fue llamado de *reptación* por de Gennes.

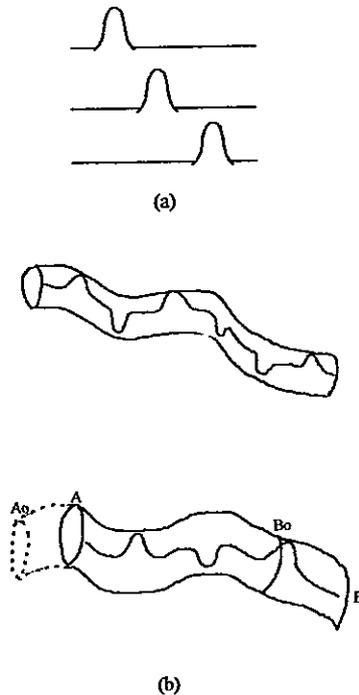


Figura 1.3.4 a) Movimiento de un defecto. b) Movimiento del tubo

Los polímeros fundidos con una viscosidad alta, fluyen como los líquidos ordinarios cuando actúan sobre ellos ligeras perturbaciones. Sin embargo a frecuencias moderadamente altas  $\omega$ , su comportamiento es tipo caucho. La frecuencia  $\omega_c = 1/\tau$  que separa ambas regiones espectrales es fuertemente dependiente de la longitud de la cadena

$$\tau = \tau_0 N^\alpha \quad (1.4.9)$$

donde  $\tau_0$  es un tiempo microscópico ( $\sim 10^{-10}$  s en fase líquida), N es el número de monómeros por cadena polimérica y  $\alpha$  es un exponente empírico entre los valores 3 y 3.4. Debido al factor  $N^\alpha$ ,  $\tau$  puede llegar a ser muy grande (del orden de milisegundos o aún segundos).

Este comportamiento viscoelástico ha sido cualitativamente entendido para tiempos largos. A tiempos cortos  $t < \tau$ , los nudos dentro de las cadenas no tienen tiempo para romperse, resultando un comportamiento tipo caucho. A tiempos largos  $t > \tau$ , los nudos se abren debido al movimiento Browniano y las cadenas poliméricas pueden deslizarse unas sobre otras resultando un comportamiento similar al de un líquido. Para tiempos largos se ha considerado una estimación teórica del exponente  $\alpha$ . El modelo de reptación<sup>(11)</sup> predice  $\alpha=3$ . El movimiento dentro del tubo está caracterizado por una *movilidad*  $\mu_{\text{tubo}}$ , inversamente proporcional a la longitud de la cadena:  $\mu_{\text{tubo}} = \mu_0 N^{-1}$  (para poner una cadena sin fricción dentro del tubo se necesita aplicar una fuerza proporcional a la longitud de la misma). Se

puede asociar a la movilidad  $\mu_{\text{tubo}}$  un coeficiente de difusión  $D_{\text{tubo}}$  que describa el movimiento Browniano en el tubo. Para un desplazamiento  $s$  al tiempo  $t$  se tiene que

$$\langle s^2 \rangle = 2D_{\text{tubo}}t \quad (1.4.10)$$

la siguiente ecuación relaciona la difusión y la movilidad

$$D_{\text{tubo}} = kT\mu_{\text{tubo}} \quad (1.4.11)$$

siendo  $T$  la temperatura. Habiendo establecido estos conceptos se puede definir a  $\tau$  como el tiempo necesario para que la cadena se mueva a través de la longitud  $L$  del tubo inicial

$$D_{\text{tubo}} \cong L^2, \quad \tau \cong \frac{L^2}{D_{\text{tubo}}} \quad (1.4.12)$$

dado que  $L \sim N$  y  $D_{\text{tubo}} \sim N^{-1}$ , se obtiene  $\tau \sim N^3$ . Experimentalmente se encuentra un exponente ligeramente más grande que 3.

Para pesos moleculares  $M > M_c$  el modelo de tubo propuesto por de Gennes expresa el tiempo de relajación como:

$$\tau_d = \frac{1}{\pi^2} \left( \frac{\zeta N^3 b^4}{k_B T a^2} \right) \quad (1.4.13)$$

Donde  $a$  es la longitud de la cadena primitiva. Además se observa que  $N$ , el número de monómeros por cadena polimérica, es proporcional al peso molecular ( $N \propto M$ ).

Ya sea que  $\phi(t)$  sea representada por el modelo de Rouse para pesos moleculares tales que  $M < M_c$ , o bien por el modelo de reptación para  $M > M_c$  se considera la Ec.(1.4.7) para describir la relajación de modo normal mientras que la relajación alfa viene dada por la Ec.(1.3.2). La constante dieléctrica compleja viene dada por la superposición de los términos para los dos tipos de relajación dieléctrica considerados:

$$\frac{\epsilon^*(\omega) - \epsilon_0}{\epsilon_0 - \epsilon_\infty} = \frac{8}{\pi^2} \sum_{(p \text{ impar})}^{\infty} \frac{1}{p} \left( \frac{1}{1 + i\omega\tau_p} \right) + \frac{1}{1 + i\omega\tau_D} \quad (1.4.14)$$

### 1.5 Ecuación de Havriliak-Negami

Una relación empírica para la relajación dieléctrica compleja fue propuesta por Havriliak y Negami<sup>(12)</sup>. Estos autores analizaron los parámetros de dispersión para dieciocho polímeros, usando datos experimentales, y observaron el comportamiento de  $\epsilon^*(\omega)$ . En esta función de dispersión aparecen dos parámetros adimensionales,  $\alpha$  y  $\beta$ . Estos parámetros no son obtenidos en términos de un modelo molecular.  $\alpha$  describe el ancho de la dispersión y tiene un valor entre cero y uno.  $\beta$  describe el sesgo de la dispersión y tiene valores entre cero y uno. Con estos parámetros se puede describir la relajación de muchos materiales poliméricos amorfos y soluciones poliméricas.

Para describir el comportamiento de los datos experimentales, Havriliak y Negami propusieron la siguiente ecuación empírica:

$$\frac{\epsilon^*(\omega) - \epsilon_\infty}{\epsilon_0 - \epsilon_\infty} = \frac{1}{\left(1 + (i\omega\tau)^{1-\alpha}\right)^\beta} \quad (1.5.1)$$

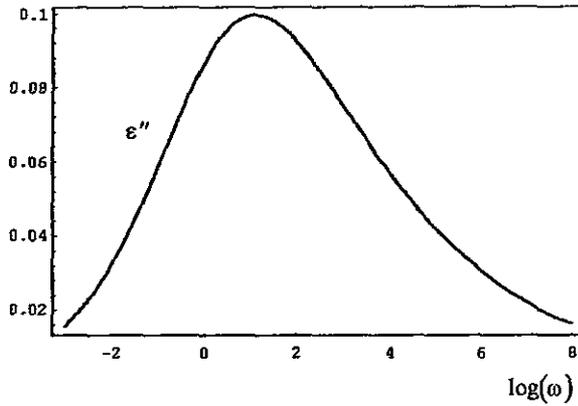


Figura 1.5.1 Gráfica de la parte imaginaria de la relajación dieléctrica compleja versus el logaritmo de la frecuencia para la ecuación de Havriliak-Negami

Al comparar con datos experimentales la Ec.(1.4.14) se observa que no es lo bastante adecuada, así que puede ser reemplazada por la suma de dos términos de la forma Havriliak-Negami, es decir:

$$\frac{\epsilon''(\omega) - \epsilon_\infty}{\epsilon_0 - \epsilon_\infty} = \frac{1}{(1 + (i\omega\tau_1)^{1-\alpha_1})^{\beta_1}} + \frac{1}{(1 + (i\omega\tau_2)^{1-\alpha_2})^{\beta_2}} \quad (1.5.2.)$$

Es de hacer notar que la Ec.(1.5.2) considera seis parámetros para describir dos bandas de absorción con una sola ecuación.

## Capítulo 2 Teoría macroscópica de la relajación dieléctrica

### *Introducción*

La movilidad molecular en polímeros amorfos o soluciones poliméricas controla la relajación dieléctrica. Así, la respuesta del material puede ser observada en dominios de frecuencia variados, de acuerdo al número de monómeros involucrados en el movimiento.

La región de frecuencias bajas ( $10^2$  -  $10^2$  Hz) está caracterizada por la *relajación de modo normal*, en la cual la movilidad de las cadenas poliméricas completas tiene lugar<sup>(9)</sup>.

La región intermedia ( $10^2$  -  $10^7$  Hz) del intervalo de frecuencias de la relajación dieléctrica, está caracterizada por los movimientos Brownianos de los segmentos de las cadenas. Esta relajación es identificada como *relajación tipo alfa*<sup>(8)</sup>.

En la región de altas frecuencias la respuesta dieléctrica comprende rotaciones internas de los grupos laterales unidos a las cadenas poliméricas (relajación tipo beta), y el movimiento lateral de subunidades de las mismas (relajación gama)<sup>(13)</sup>.

En este trabajo se considera que relacionados a las fluctuaciones moleculares de las relajaciones alfa y normal aparecen los efectos de la difusión de la polarización, producida por variaciones espaciales locales en la polarización causadas por la interacción dipolo-

dipolo. Debido a esto la difusión de la polarización es un mecanismo macroscópico adicional que lleva al sistema hacia el estado de equilibrio.

### *2.1 Ecuación general para el vector de polarización y para el tensor de esfuerzos*

En el fenómeno en estudio el fluido tiende al equilibrio termodinámico por lo que se encuentra en un estado de no equilibrio y para describirlo se hace uso de Termodinámica Irreversible Lineal (TIL)<sup>(14)</sup>. La TIL está basada en cuatro hipótesis, las cuales son<sup>(15)</sup>:

*Primera.* Para cada posición y tiempo es posible definir unívocamente los parámetros termodinámicos: presión, densidad, temperatura, etc.

*Segunda.* Es la llamada hipótesis de equilibrio local, en la cual se supone que, localmente, la misma relación funcional que guardan entre sí las variables termodinámicas en equilibrio, subsiste cuando están fuera de equilibrio; esto es, que los estados del sistema pueden ser descritos por las densidades conservadas localmente (variables conservadas) tales como la masa, carga, ímpetu, energía, etc.

*Tercera.* La tercera hipótesis es la generalización de la segunda ley de la Termodinámica a procesos fuera de equilibrio.

*Cuarta.* El principio de reciprocidad de Onsager.

Del formalismo de la TIL se considera que tanto los tensores como los vectores no se acoplan (principio de Curie<sup>(16)</sup>) y poseen ecuaciones constitutivas no acopladas. La ecuación de Debye se obtiene en esta teoría como<sup>(14)</sup>

$$\frac{d\vec{P}}{dt} = \frac{1}{\tau_D} (\vec{P} - \chi_0 \vec{E}) \quad (2.1.1)$$

a su vez la relajación local de los esfuerzos antisimétricos viscosos está regida por la ecuación constitutiva siguiente

$$\underline{\tau}^a = -\xi_0 \cdot \vec{\omega} \quad (2.1.2)$$

en donde  $\vec{\omega}$  es el vector de velocidad angular de espín de una localidad del material y  $\xi_0$  es la viscosidad rotacional.

El tensor total de esfuerzos está definido como

$$\underline{Q} = \tau^v - T \quad (2.1.3)$$

siendo  $\tau^v$  el tensor de esfuerzos viscoelásticos y  $T$  el tensor de esfuerzos electromagnéticos de Maxwell. En presencia de un campo externo el movimiento angular de una localidad está dado por el tensor neto (o diferencia) entre  $\underline{\tau}^a$  y  $T^a$ , el tensor electromagnético

$$\mathbf{Q}^* = \boldsymbol{\tau}^* - \mathbf{T}^* = -\xi_0 \bar{\mathbf{w}} \quad (2.1.4)$$

si el sistema está fuera de equilibrio el material puede generar internamente su propia  $\bar{\mathbf{w}}$ . Sin embargo para materiales de alta viscosidad, como los polímeros (líquidos y sólidos), este efecto se da únicamente por medio de aplicaciones mecánicas externas.

Generalmente se tiene que  $\bar{\mathbf{w}} \approx 0$ , esto es, que prevalece el equilibrio mecánico.

Por otra parte, para sistemas polares, la aplicación de un campo eléctrico externo produce un cambio de polarización que no es homogéneo, produciéndose  $(\nabla \bar{\mathbf{P}})^*$  y  $(\nabla \bar{\mathbf{P}})^*$  cuando el sistema está fuera de equilibrio. Estos gradientes afectan a la polarización como se establece en las Ecs. (2.1.1) y (2.1.2)

Con el propósito de tomar en cuenta este efecto se requiere cambiar de marco teórico, ya que en TIL no se tendrán acoplamientos entre vectores y tensores (principio de Curie<sup>(15)</sup>). Esto es posible en la teoría Termodinámica Irreversible Extendida (TIE)<sup>(16)</sup>, la cual es una extensión de la TIL a situaciones en las que no se satisface la hipótesis de equilibrio local. Esta teoría se basa en dos hipótesis que describen las propiedades de una función considerada como la extensión de la densidad local de entropía de la TIL. La primera de las hipótesis establece la existencia de una función de entropía generalizada y la segunda establece que dicha función satisface una ecuación de balance<sup>(15)</sup>. En la TIE se hace uso de

variables denominadas variables rápidas que corresponden a los flujos del problema en estudio aparte de las variables conservadas de la TII.

Para describir estados de no-equilibrio de un fluido viscoso isotérmico usando TIE, es necesario especificar el conjunto de variables conservadas y variables rápidas o no conservadas del sistema (las variables rápidas son las que decaen de sus valores de equilibrio local después de un tiempo de relajación corto). Las variables conservadas están definidas por la ecuación de balance dada por la densidad de energía interna  $\theta$ , tomando en cuenta la rotación interna

$$\rho \frac{d\theta}{dt} = -p \nabla \cdot \bar{\mathbf{u}} + \mathbf{Q}^s : \nabla \bar{\mathbf{u}} + \mathbf{Q}^a : \underline{\underline{\xi}} : \bar{\mathbf{A}} + \bar{\mathbf{E}} \cdot \bar{\mathbf{J}}_p \quad (2.1.5)$$

donde  $\bar{\mathbf{J}}_p$  es la corriente de polarización dada por  $\frac{D\bar{\mathbf{P}}}{Dt}$ ,  $\bar{\mathbf{u}}$  es el vector velocidad,  $\bar{\mathbf{E}}$  es el campo eléctrico local macroscópico,  $\mathbf{Q}^s$  y  $\mathbf{Q}^a$  son las partes simétrica y antisimétrica del tensor total de esfuerzos definido por la Ec.(2.1.3).  $\bar{\mathbf{A}}$  es un vector axial definido por

$$\bar{\mathbf{A}} = \frac{1}{2} \nabla \times \bar{\mathbf{u}} - \bar{\mathbf{w}} \quad (2.1.6)$$

El vector local de espín está definido en términos de  $\bar{w}$  como  $\bar{s} = I\bar{w}$ , con  $I$  el momento de inercia promedio por unidad de masa. La cantidad  $\underline{\underline{g}}$  en la Ec.(2.1.5) es el tensor alternante de tres índices y  $p$  denota la presión mecánica.

De acuerdo a la TIE, las variables rápidas del problema están especificadas como cantidades desconocidas en las ecuaciones de conservación del momentum<sup>(14)</sup>, las cuales están dadas en términos de  $Q^*$  y  $Q^*$ :

$$\rho \frac{d\bar{u}}{dt} = \nabla \cdot (Q^* + Q^*) - \nabla p \quad (2.1.7)$$

$$I \frac{d\bar{w}}{dt} = \varepsilon \cdot Q^* = \varepsilon \cdot \tau^* - \bar{E} \times \bar{P} \quad (2.1.8)$$

Las variables rápidas están identificadas como  $Q^*$ ,  $Q^*$  y  $\bar{J}_p$ , los cuales pueden ser identificados como los flujos del problema. Las derivadas temporales de las variables rápidas, sean vectores o tensores, deben de satisfacer el principio de indiferencia al marco<sup>(16)</sup>. En particular, la definición de  $\bar{J}_p$  será diferente si se usa la derivada temporal de Lagrange  $\frac{d\bar{P}}{dt}$ , o las derivadas temporales corrotacional o codeformacional  $\frac{D\bar{P}}{Dt}$ . Lo mismo puede decirse para las derivadas temporales de los tensores. Para cada una de las variables rápidas el procedimiento de la TIE obtiene una ecuación de evolución espacio-temporal. Las ecuaciones que resultan son las siguientes<sup>(17)</sup>

$$\ddot{\mathbf{j}}_p + \tau_1 \frac{D\ddot{\mathbf{j}}_p}{Dt} = \frac{1}{\tau_D} (\chi_0 \bar{\mathbf{E}} - \bar{\mathbf{P}}) + \delta_2 \nabla \cdot \mathbf{Q}^* - \delta_4 \nabla \cdot (\nabla \bar{\mathbf{P}})^* - \delta_5 \nabla \cdot (\nabla \bar{\mathbf{P}})^* - \delta_6 \nabla \cdot \mathbf{Q}^* \quad (2.1.9)$$

$$\mathbf{Q}^* + \tau_2 \frac{D\mathbf{Q}^*}{Dt} = \delta_3 \left[ \nabla \left( \bar{\mathbf{P}} + \tau_3 \frac{D\bar{\mathbf{P}}}{Dt} \right) \right]^* - \eta_0 \left( \nabla \bar{\mathbf{u}} + \tau_4 \frac{D}{Dt} \nabla \bar{\mathbf{u}} \right)^* \quad (2.1.10)$$

$$\mathbf{Q}^* + \tau_5 \frac{D\mathbf{Q}^*}{Dt} = \delta_7 \left[ \nabla \left( \bar{\mathbf{P}} + \tau_6 \frac{D\bar{\mathbf{P}}}{Dt} \right) \right]^* - \xi_0 \varepsilon \cdot \left( \bar{\mathbf{A}} + \tau_7 \frac{D\bar{\mathbf{A}}}{Dt} \right)^* \quad (2.1.11)$$

La característica más importante de estas ecuaciones es que la evolución de cada variable rápida está dada por una superposición lineal de efectos individuales, donde los coeficientes miden la importancia relativa de cada contribución. Para cualquier fluido arbitrario estos coeficientes determinan las propiedades de su comportamiento, y en este sentido todos ellos son necesarios para distinguir entre dos fluidos diferentes. Los coeficientes de las Ecs.(2.1.9)-(2.1.11) tienen su propio significado de acuerdo al término al que acompañan. Por ejemplo,  $\tau_1$ ,  $\tau_2$  y  $\tau_5$  son los tiempos característicos de los efectos de relajación para el vector de polarización, el tensor de esfuerzos simétrico y el tensor de esfuerzos antisimétrico, respectivamente. Los otros parámetros  $\tau_3$ ,  $\tau_4$ ,  $\tau_6$  y  $\tau_7$  son los tiempos de retardo, dado que los términos a los que acompañan modifican el comportamiento de relajación de la variable rápida. Por otro lado, los parámetros  $\delta_2$ ,  $\delta_3$ ,  $\delta_4$ ,  $\delta_5$ ,  $\delta_6$  y  $\delta_7$  son

coeficientes de términos con un operador nabla. Estas contribuciones muestran que las inhomogeneidades espaciales son los mecanismos responsables para el acoplamiento entre P, Q' y Q". Así, estos parámetros representan coeficientes de acoplamiento. El coeficiente  $\frac{1}{\tau_D}$  representa el inverso del tiempo de decaimiento para un sistema dipolar, denominado tiempo de Debye (ver capítulo 1.3)

## 2.2 Contribución del efecto de difusión de la polarización en la relajación dieléctrica. Modo normal

El modo normal de relajación está caracterizado por la difusión de la polarización debida a la translación de las cadenas como tales. En está relajación de modos normales,  $\vec{P}$  es la componente de la polarización alineada sobre el esqueleto de las cadenas poliméricas<sup>(8)</sup>. Se considera que la velocidad del baricentro  $\vec{u}$  es cero y que el sistema es incompresible. La distribución de las longitudes de las cadenas poliméricas es gaussiana antes de la aplicación del campo eléctrico. Esta distribución se modifica al aplicar el campo, debido a la difusión de la polarización.

Se particularizan las Ecs.(2.1.9) y (2.1.10) para el caso simétrico en el que la derivada es la de Lagrange y cuando la difusión de polarización que se da por medio de las interacciones eléctricas es considerada un efecto muy rápido, de manera que en la escala de tiempo de un experimento de relajación dieléctrica con los equipos usuales no contribuye apreciablemente a la polarización y  $\delta_4 = 0$ . Se supone que no existen bandas de resonancia ( $\tau_1 = 0$ ).

El resultado de esta particularización para el vector de polarización  $\mathbf{P}$  y para el tensor de esfuerzos simétrico  $\mathbf{Q}^s$  es el siguiente<sup>(17), (18), (19)</sup>

$$\left(1 + \tau_2 \frac{d}{dt}\right) \mathbf{Q}^s = -\eta_0 (\nabla \mathbf{u})^s + \delta_3 \left(1 + \tau_3 \frac{d}{dt}\right) (\nabla \mathbf{P})^s \quad (2.2.1)$$

$$-\frac{d\bar{P}}{dt} = \frac{1}{\tau_1} (\bar{P} - \chi_0 \bar{E}) - \delta_2 \nabla \cdot \mathbf{Q}^s \quad (2.2.2)$$

donde  $\eta_0$  es la viscosidad de corte y  $\chi_0$  es la susceptibilidad eléctrica en el equilibrio. Los términos  $\delta_2$  y  $\delta_3$  son parámetros de acoplamiento. Las Ecs.(2.2.1) y (2.2.2) representan un sistema de ecuaciones acopladas. El tiempo de relajación de Debye  $\tau_1$ , está dado por la posición del valor máximo del pico de pérdida, mientras que  $\tau_2$ , es el tiempo de relajación viscoelástico.

Se considera que el efecto correspondiente al tiempo asociado con  $\tau_3$  no tiene una influencia importante en la relajación viscoelástica y puede ser despreciado.

De las consideraciones anteriores, el sistema de ecuaciones queda como sigue

$$\left(1 + \tau_2 \frac{d}{dt}\right) \mathbf{Q}^s = \delta_3 (\nabla \bar{P})^s \quad (2.2.3)$$

$$-\frac{d\bar{P}}{dt} = \frac{1}{\tau_1} (\bar{P} - \chi_0 \bar{E}) - \delta_2 \nabla \cdot \mathbf{Q}^s \quad (2.2.4)$$

Nótese que  $\tau_2$  es comparable a  $\tau_R$  (el cual está dado por modelos moleculares, como el de Rouse o el de reptación<sup>(10), (20), (21)</sup>) pues Rouse predice un tiempo de decaimiento de perturbaciones mecánicas externas de acuerdo con la Ec.(2.2.3), cuando  $T = 0$  y  $(\nabla \bar{p})^s = 0$

$$\left(1 + \tau_2 \frac{d}{dt}\right) \tau^s = 0 \quad (2.2.5)$$

esto es

$$\tau^s = \tau_0^s e^{-\frac{t}{\tau_2}} \quad (2.2.6)$$

con  $\tau_2 = \tau_R$ , lo que implica que cuando  $T$  es distinto de cero  $\tau_2$  no necesariamente es igual a  $\tau_R$  pero sí tienen un orden de magnitud comparable.

Se obtiene una expresión para la constante dieléctrica compleja, correspondiente a las Ecs.(2.2.3) y (2.2.4) (ver Apéndice B). Dicha expresión es (Ec.(B.8)):

$$\frac{\chi^*(\omega, \bar{k})}{\chi_0} = \frac{\epsilon^*(\omega, \bar{k}) - \epsilon_\infty}{\epsilon_0 - \epsilon_\infty} = \frac{1}{1 + i\omega\tau_3 - \frac{A_2 \tau_3 k^2}{1 + i\omega\tau_2}} \quad (2.2.7)$$

en donde  $\omega$  y  $\tilde{k}$  son la frecuencia y el número de onda respectivamente. El término  $A_2 k^2 = k^2 (\delta_2 \delta_3) / 2$  en la Ec.(2.2.7) representa la contribución del efecto de difusión de la polarización. Cuando el parámetro  $A_2 = 0$  la Ec.(2.2.7) se reduce a la ecuación de Debye. La Ec.(2.2.7) representa a la susceptibilidad dieléctrica de modo transversal. El modo longitudinal no se tomará en cuenta debido a que en los experimentos de campos entre placas paralelas este modo no existe.

### 2.3 Contribución del efecto de difusión de la polarización en la relajación dieléctrica. Modo alfa

Las ecuaciones propuestas (particularizando las Ecs.(2.1.9) y (2.1.11)) para el tensor de esfuerzos antisimétrico  $Q^*$  y para el vector de polarización están dadas por<sup>(17)</sup>

$$\left(1 + \tau_s \frac{d}{dt}\right) Q^* = -\xi_0 \bar{\omega} + \delta_7 \left(1 + \tau_e \frac{d}{dt}\right) (\nabla \bar{P})^* \quad (2.3.1)$$

$$-\frac{d\bar{P}}{dt} = \frac{1}{\tau_s} (\bar{P} - \chi_0 \bar{E}) + \delta_6 \nabla \cdot Q^* \quad (2.2.2)$$

En donde la difusión de la polarización está asociada a efectos de rotación. Llegados a este punto se hace hincapié en la naturaleza de las ecuaciones escritas que relacionan cantidades macroscópicas, y el vector velocidad angular en la Ec.(2.3.1) representa el movimiento angular de un grupo de moléculas producida por efectos mecánicos externos, los cuales tuercen el material. Sin embargo se considera que, bajo las condiciones experimentales actuales para los experimentos con dieléctricos, la aplicación simultánea de cualquier perturbación mecánica está ausente, y por simplicidad este término es considerado igual a cero ( $\bar{\omega} = 0$ ).

De las consideraciones anteriores, el sistema de ecuaciones queda como sigue

$$\left(1 + \tau_s \frac{d}{dt}\right) \mathbf{Q}^* = \delta_7 (\nabla \bar{\mathbf{P}})^* \quad (2.3.3)$$

$$-\frac{d\bar{\mathbf{P}}}{dt} = \frac{1}{\tau_s} (\bar{\mathbf{P}} - \chi_0 \bar{\mathbf{E}}) + \delta_6 \nabla \cdot \mathbf{Q}^* \quad (2.3.4)$$

así se llega a la siguiente expresión para la constante dieléctrica compleja (Apéndice B):

$$\frac{\epsilon^*(\omega, \vec{k}) - \epsilon_\infty}{\epsilon_0 - \epsilon_\infty} = \frac{1}{1 + i\omega\tau_s + \frac{A_5\tau_s k^2}{1 + i\omega\tau_s}} \quad (2.3.5)$$

donde  $A_5 k^2 = k^2(\delta_6 \delta_7)/2$  representa el parámetro de difusión de la polarización. Otra vez, si  $A_5=0$  se obtiene la ecuación de Debye.

## 2.4 Una expresión general para las relajaciones de modo normal y de modo alfa

Usualmente la frecuencia en la cual se encuentra el pico de pérdida para la relajación alfa está separado del pico de pérdida para la relajación de modo normal por dos o tres décadas en la frecuencia. Para describir los dos procesos de polarización en una sola expresión se considera que el efecto de cada tensor de esfuerzos es independiente del otro, y el cambio en la polarización es producido por la contribución de los dos procesos con un nuevo tiempo característico que está dado por<sup>(22)</sup>:

$$\frac{1}{\tau_e} = \frac{1}{\tau_s} + \frac{1}{\tau_a} \quad (2.4.1)$$

pues los eventos de relajación son equivalentes a circuitos de condensadores en paralelo.

Así, la ecuación constitutiva global para la polarización viene dada por

$$-\frac{d\vec{P}}{dt} = \frac{1}{\tau_e} (\vec{P} - \chi_0 \vec{E}) - \delta_2 \nabla \cdot \mathbf{Q}^s + \delta_0 \nabla \cdot \mathbf{Q}^a \quad (2.4.2)$$

Considerando las expresiones para  $\mathbf{Q}^s$  y  $\mathbf{Q}^a$  dadas por las Ecs.(B.3) y (B.9)

(Apéndice B)

$$\vec{Q}^s = \frac{\delta_2}{2} \left( \frac{\vec{k}\vec{P} + \vec{P}\vec{k}}{1 + i\omega\tau_2} \right) \quad (2.4.3)$$

$$\tilde{Q}^* = \frac{\delta_r}{2} \left( \frac{\tilde{kP} - \tilde{Pk}}{1 + i\omega\tau_s} \right) \quad (2.4.4)$$

se obtiene la nueva expresión para la constante dieléctrica compleja (Ec.(B.20))

$$\frac{\epsilon^*(\omega, \vec{k}) - \epsilon_\infty}{\epsilon_0 - \epsilon_\infty} = \frac{1}{1 + i\omega\tau_e \left[ 1 + \frac{A_s k^2}{i\omega(1 + i\omega\tau_s)} \right] - \frac{A_2 \tau_e k^2}{1 + i\omega\tau_2}} \quad (2.4.5)$$

Las Ecs.(2.2.7) y (2.3.5) son casos particulares de la Ec.(2.4.5), cuando  $A_2 = 0$  y  $\tau_e = \tau_s$ , y cuando  $A_s = 0$  y  $\tau_e = \tau_s$ , respectivamente.

En el siguiente capítulo se analizará el comportamiento que predice la Ec.(2.4.5) para la constante dieléctrica compleja. Además se hará una comparación con datos experimentales obtenidos por diversos autores.

2.5 Efecto de los parámetros en la expresión para la constante dieléctrica compleja

En esta sección se muestra el comportamiento de la Ec.(2.4.5), respecto a la variación de sus parámetros. Se muestra nuevamente la ecuación

$$\frac{\epsilon^*(\omega, \vec{k}) - \epsilon_\infty}{\epsilon_0 - \epsilon_\infty} = \frac{1}{1 + i\omega\tau_e \left[ 1 + \frac{A_3 k^2}{i\omega(1 + i\omega\tau_3)} \right] - \frac{A_2 \tau_e k^2}{1 + i\omega\tau_2}} \quad (2.4.5)$$

Para simplificar la notación, y dado que las cantidades  $A_3$  y  $A_2$  son parámetros de ajuste, se definen los nuevos parámetros:

$$D_2 = A_2 k^2, \quad D_3 = A_3 k^2 \quad (2.5.1)$$

así, la Ec.(2.4.5) se reescribe como

$$\frac{\epsilon^*(\omega, \vec{k}) - \epsilon_\infty}{\epsilon_0 - \epsilon_\infty} = \frac{1}{1 + i\omega\tau_e \left[ 1 + \frac{D_3}{i\omega(1 + i\omega\tau_3)} \right] - \frac{\tau_e D_2}{1 + i\omega\tau_2}} \quad (2.5.2)$$

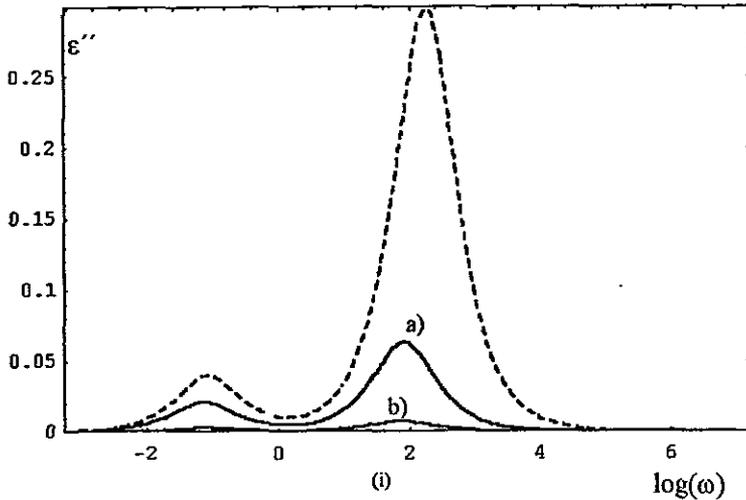
y se realiza la variación para  $\tau_e$ ,  $\tau_2$ ,  $\tau_3$ ,  $D_2$  y  $D_3$ .

Los parámetros para la gráfica que se considera de referencia (línea punteada), se especifican en la Tabla 2.5.1.

Tabla 2.5.1 Valores de los parámetros para la gráfica de referencia en las Figs. 2.5.1, 2.5.2, 2.5.3, 2.5.4, 2.5.5, 2.5.6, 2.5.7, 2.5.8, 2.5.9 y 2.5.10.

$\tau_e$	$\tau_2$	$\tau_5$	$D_2$	$D_5$
$1 \times 10^{-2}$	$1 \times 10^1$	$1 \times 10^{-3}$	$2 \times 10^1$	$7 \times 10^1$

Variación de  $\tau_e$



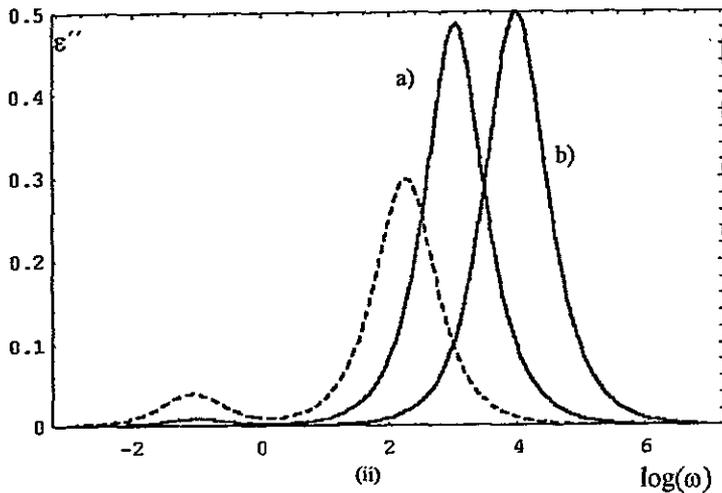
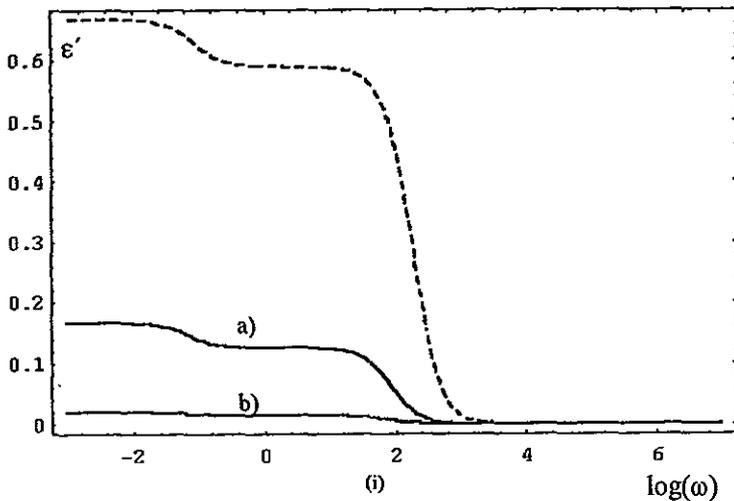


Figura 2.5.1 Parte imaginaria de la constante dieléctrica compleja:

(i) curva de referencia, a)  $\tau_e = 1 \times 10^{-1}$  b)  $\tau_e = 1 \times 10^0$

(ii) c)  $\tau_e = 1 \times 10^{-3}$  d)  $\tau_e = 1 \times 10^{-4}$



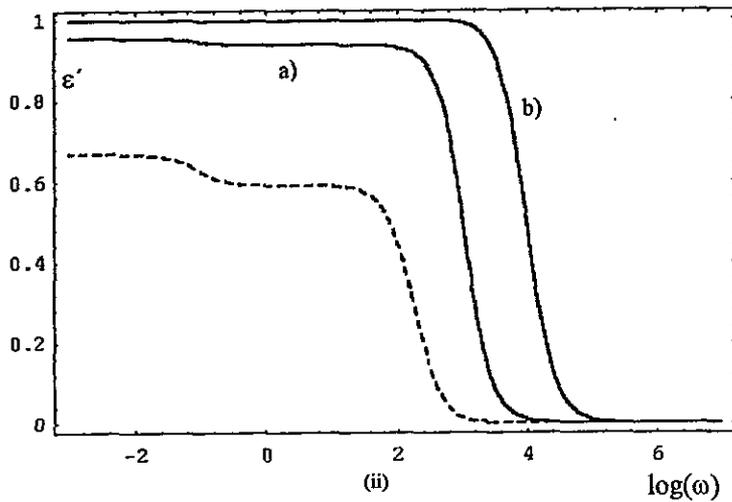
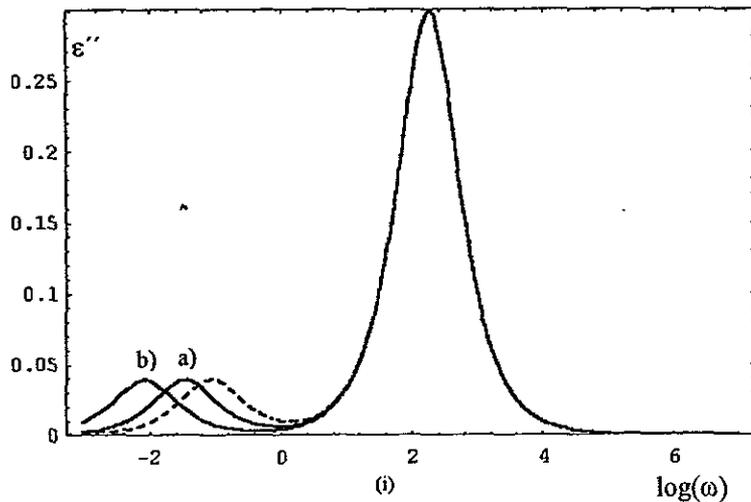


Figura 2.5.2 Parte real de la constante dieléctrica compleja:  
 (i) curva de referencia, a)  $\tau_c = 1 \times 10^{-1}$  b)  $\tau_c = 1 \times 10^0$   
 (ii) c)  $\tau_c = 1 \times 10^{-3}$  d)  $\tau_c = 1 \times 10^{-4}$

*Variación de  $\tau_2$*



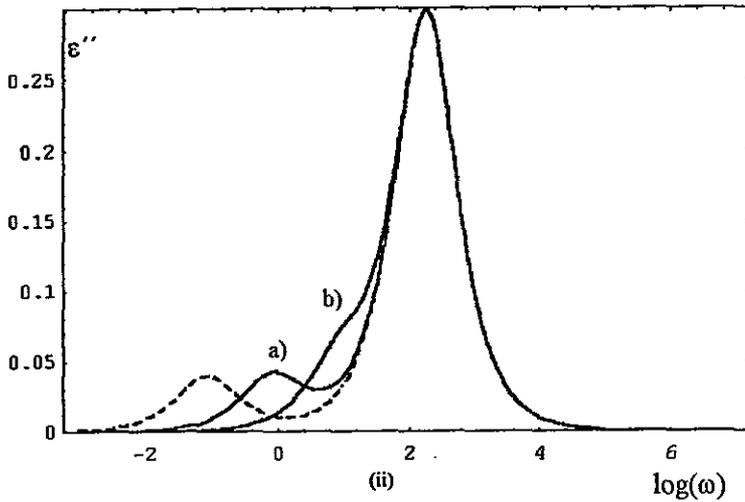
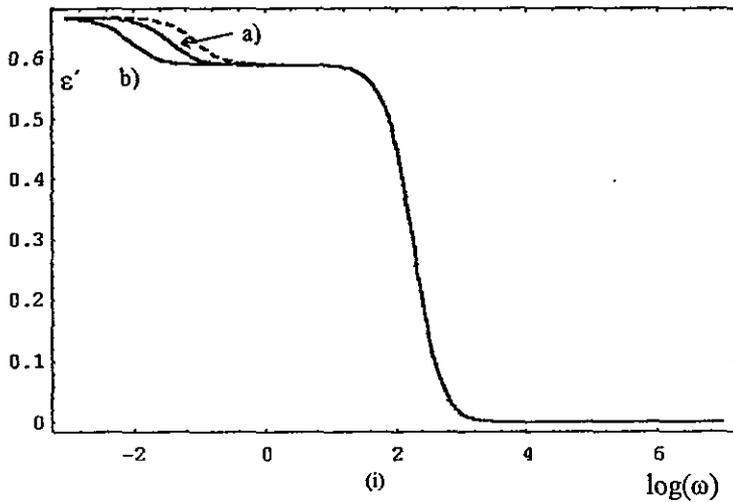


Figura 2.5.3 Parte imaginaria de la constante dieléctrica compleja:  
 (i) curva de referencia, a)  $\tau_2 \approx 2.5 \times 10^1$  b)  $\tau_2 = 1 \times 10^2$   
 (ii) c)  $\tau_2 = 1 \times 10^0$  d)  $\tau_2 = 1 \times 10^{-1}$



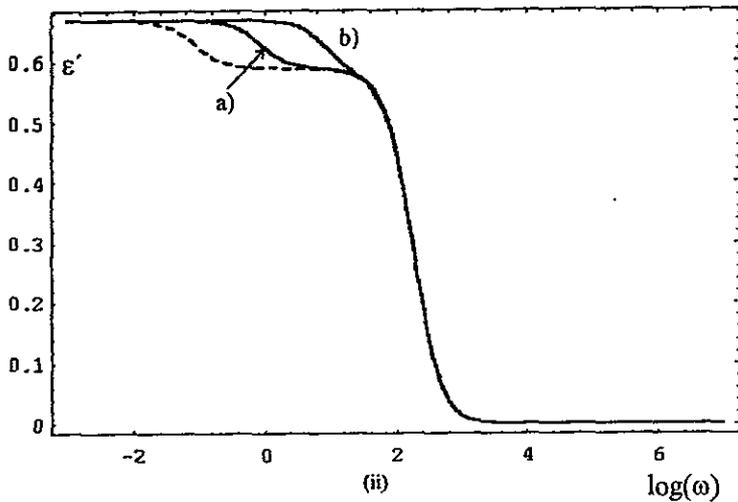
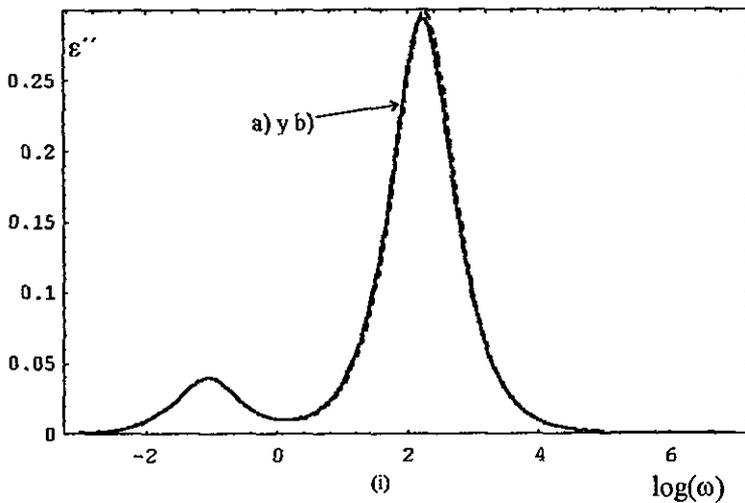


Figura 2.5.4 Parte real de la constante dieléctrica compleja:  
 (i) curva de referencia, a)  $\tau_2 = 2.5 \times 10^1$  b)  $\tau_2 = 1 \times 10^2$   
 (ii) c)  $\tau_2 = 1 \times 10^0$  d)  $\tau_2 = 1 \times 10^{-1}$

*Variación de  $\tau_3$*



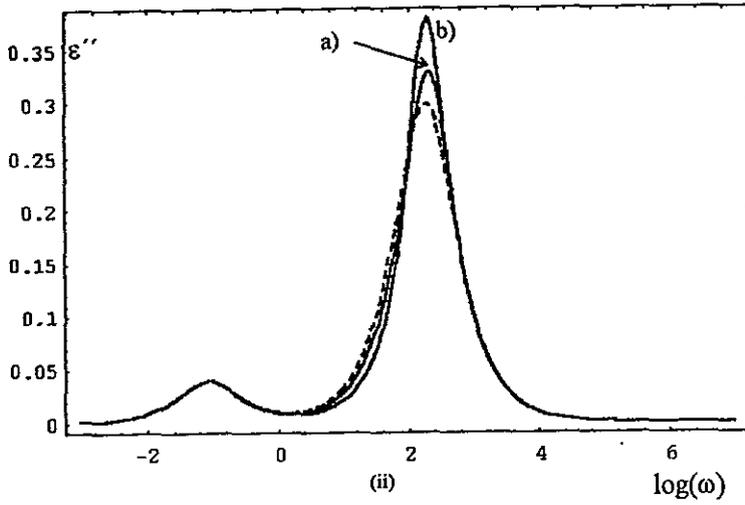
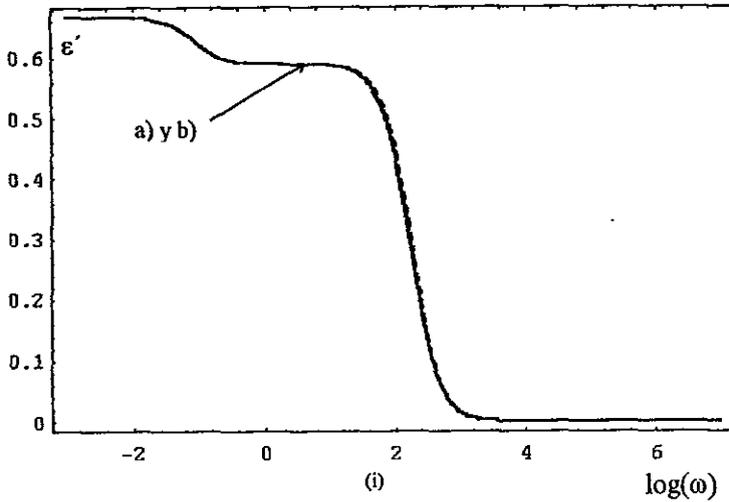


Figura 2.5.5 Parte imaginaria de la constante dieléctrica compleja:

(i) curva de referencia, a)  $\tau_s = 1 \times 10^{-4}$  b)  $\tau_s = 1 \times 10^{-5}$

(ii) c)  $\tau_s = 3 \times 10^{-3}$  d)  $\tau_s = 6 \times 10^{-3}$



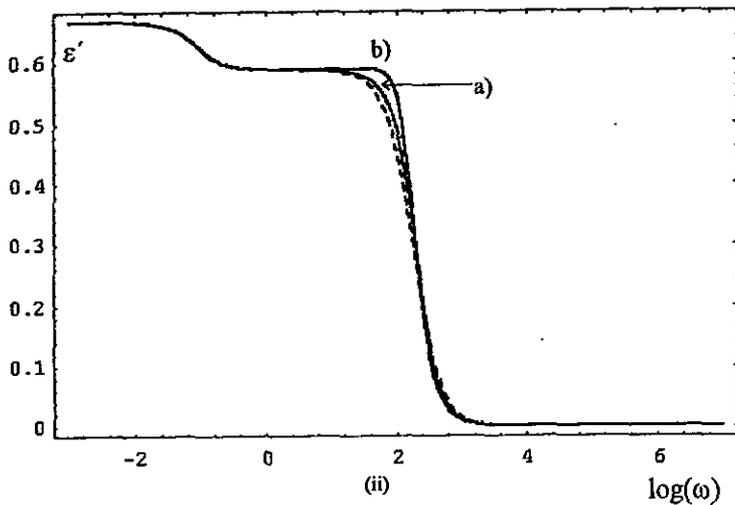
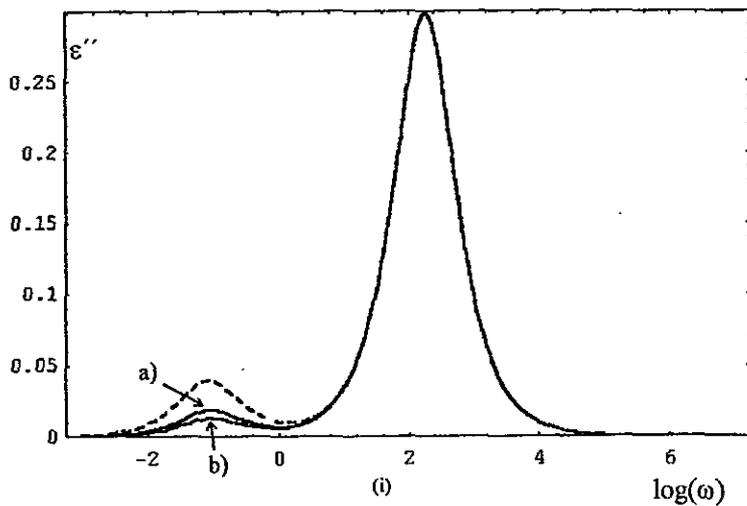


Figura 2.5.6 Parte real de la constante dieléctrica compleja:  
 (i) curva de referencia, a)  $\tau_s = 1 \times 10^{-4}$  b)  $\tau_s = 1 \times 10^{-5}$   
 (ii) c)  $\tau_s = 3 \times 10^{-3}$  d)  $\tau_s = 6 \times 10^{-3}$

*Variación de  $D_2$*



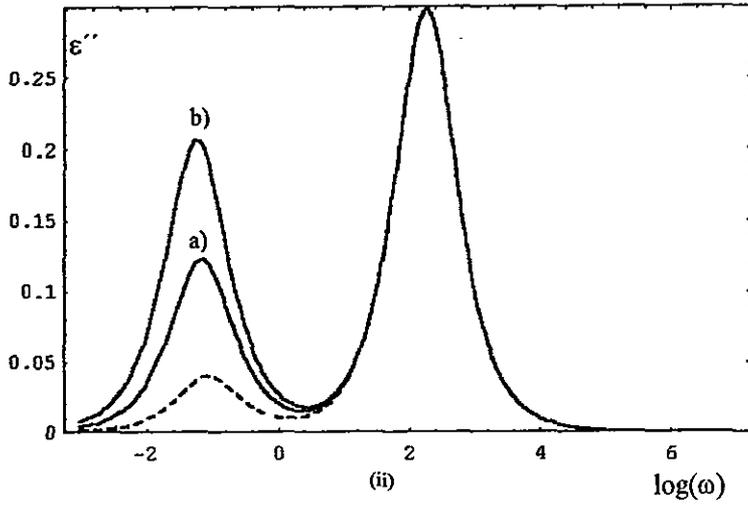
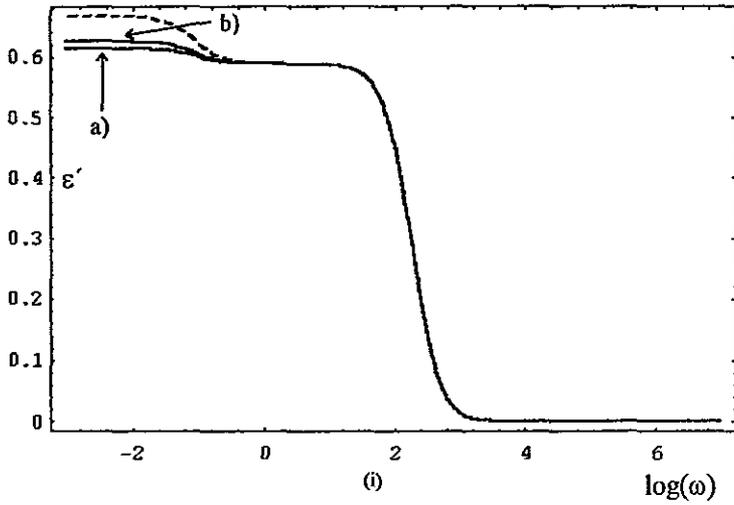


Figura 2.5.7 Parte imaginaria de la constante dieléctrica compleja:  
 (i) curva de referencia, a)  $D_2 = 1 \times 10^1$  b)  $D_2 = 7 \times 10^0$   
 (ii) c)  $D_2 = 5 \times 10^1$  d)  $D_2 = 7 \times 10^1$



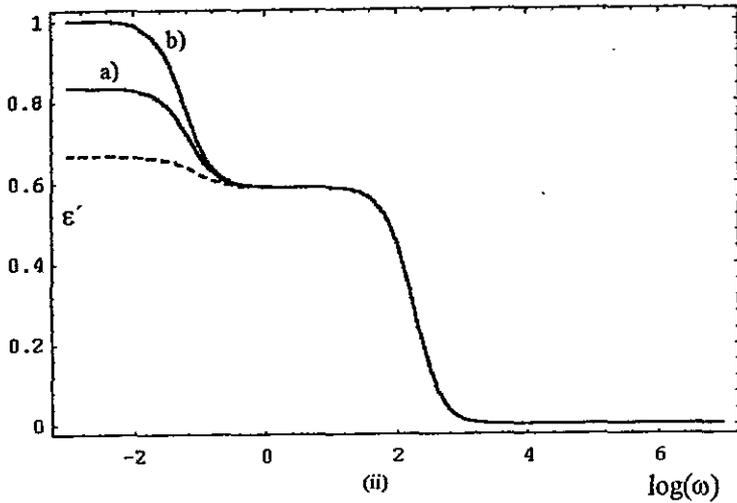
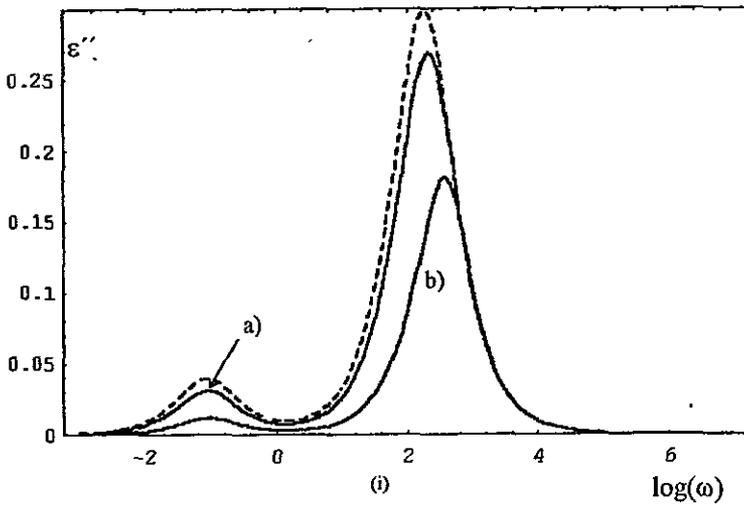


Figura 2.5.8 Parte real de la constante dieléctrica compleja:  
 (i) curva de referencia, a)  $D_2 = 1 \times 10^1$  b)  $D_2 = 7 \times 10^0$   
 (ii) c)  $D_2 = 5 \times 10^1$  d)  $D_2 = 7 \times 10^1$

*Variación de  $D_s$*



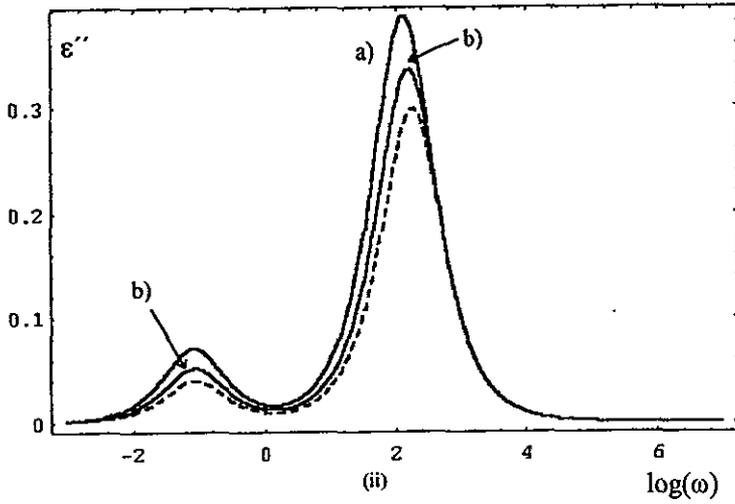
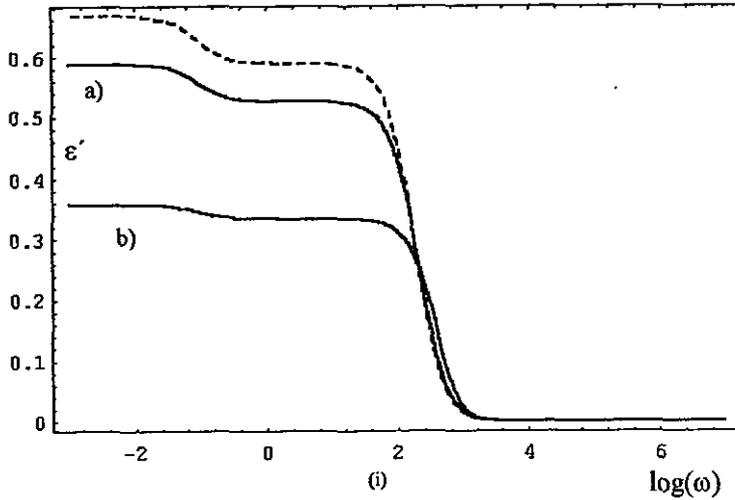


Figura 2.5.9 Parte imaginaria de la constante dieléctrica compleja:

(i) curva de referencia, a)  $D_s = 9 \times 10^1$  b)  $D_s = 2 \times 10^2$

(ii) c)  $D_s = 5 \times 10^1$  d)  $D_s = 3 \times 10^1$



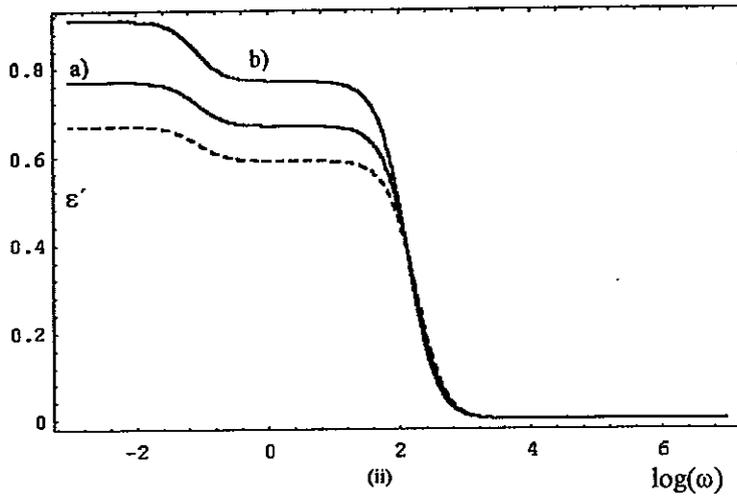


Figura 2.5.10 Parte real de la constante dieléctrica compleja:  
 (i) curva de referencia, a)  $D_s = 9 \times 10^1$  b)  $D_s = 2 \times 10^2$   
 (ii) c)  $D_s = 5 \times 10^1$  d)  $D_s = 3 \times 10^1$

## Capítulo 3 Análisis de datos (Comparación de teoría y experimento)

### *Introducción*

En este capítulo se muestra la aplicación del modelo desarrollado anteriormente para describir la relajación dieléctrica compleja, comparando las curvas dadas por la Ec.(2.5.2) con datos experimentales reportados por Alper<sup>(23)</sup>, Stockmayer<sup>(8)</sup> y Adachi-Kotaka<sup>(9)</sup>. Los ajustes se presentan junto con los parámetros de las ecuaciones y se observan las diferencias entre las gráficas en regiones de alta y baja frecuencia. Para mejorar los resultados se incorpora al modelo una relación de dispersión que permite que dichas gráficas sigan de una manera más precisa a los datos experimentales. Ya que en la literatura se le presta mayor atención a la parte imaginaria de la función dieléctrica compleja, frecuentemente no se reportan las gráficas para la parte real. Debido a esto aquí sólo se mostrará ocasionalmente la parte real a manera de ilustración.

### *3.1 Comparación*

#### *Alper*

Se realiza el ajuste de datos resultantes de las mediciones realizadas por Alper<sup>(23)</sup> para el poly(propylene glycol) líquido, cuya fórmula química estructural es la siguiente:

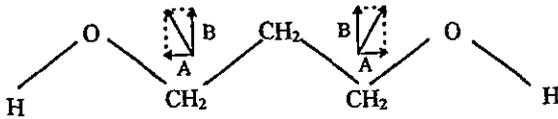


Figura 3.1.1 Fórmula química estructural del poly(propylene glycol) líquido, mostrando una cadena completa y los dipolos tipo A y B en ella

Los dipolos a lo largo de la cadena de repetición se forman debido a que la afinidad del oxígeno es mayor en el enlace, por lo que están dirigidos del H y del CH<sub>2</sub> hacia el O. Los dipolos tipo A están a lo largo de la cadena y los tipo B son ortogonales. El peso molecular de las muestras es  $M_n \approx 3030$  y su temperatura de  $10.0^\circ\text{C}$  bajo cero. Las mediciones fueron hechas en dos intervalos de frecuencia 60Hz a 200kHz y 3 a 200MHz usando la técnica de puente de impedancias complejas.

La Fig. 3.1.2 muestra los datos reportados por Alper

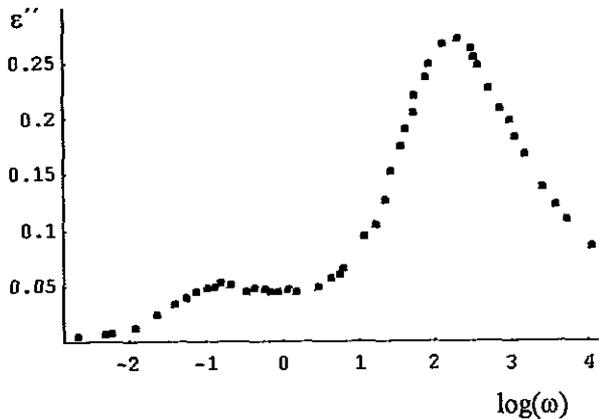


Fig. 3.1.2 Valores experimentales del módulo de pérdidas dieléctrico reportados por Alper para el poly(propylene glycol) líquido<sup>(23)</sup>

Considerando la Ec.(2.5.2) y los parámetros de la Tabla 3.1.1, se obtiene la gráfica mostrada en la Fig. 3.1.3. También el coeficiente de determinación (coef. det.) es reportado.

Tabla 3.1.1

Valores de los parámetros de la Ec.(2.5.2) para la función dieléctrica compleja

$\tau_1 (s)$	$\tau_2 (s)$	$\tau_3 (s)$	$D_1 (cm^2/s)$	$D_3 (cm^2/s)$
$9.66 \times 10^{-3}$	5.46	$1.82 \times 10^{-4}$	30	87.93

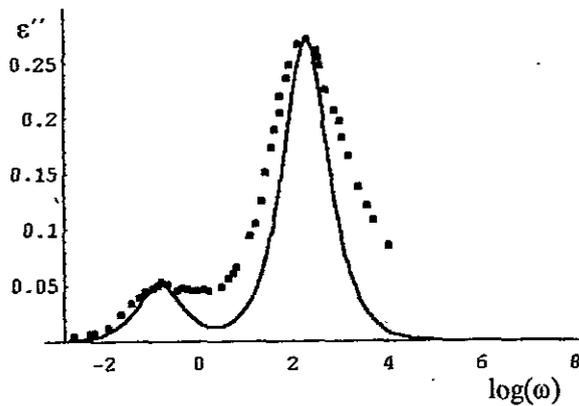


Fig. 3.1.3 Gráfica de la parte imaginaria de la función dieléctrica compleja (Ec.(2.5.2)) con los parámetros de la Tabla 3.1.1, ajustada a los datos reportados por Alper. El coef. det. es 0.63

Los datos reportados por Stockmayer<sup>(8)</sup> corresponden al poly(propylene oxide) líquido con peso molecular  $M_w \approx 2 \times 10^3$ ; el diagrama químico se muestran en la Fig. 3.1.4., en donde se observan los momentos dipolares debidos a los dipolos alineados a lo largo de la cadena polimérica (dipolos tipo A) y los que son debidos a los dipolos dispuestos ortogonalmente a la misma (dipolos tipo B). Debido a la afinidad del oxígeno dichos dipolos están dirigidos del CH y del CH<sub>2</sub> al O.

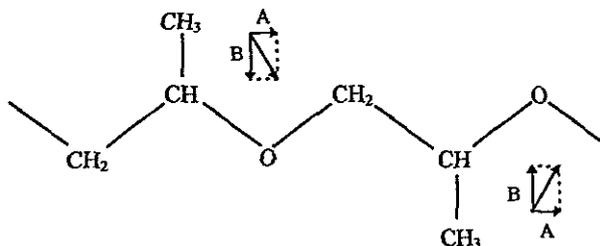


Fig. 3.1.4 Cadena completa de poly(propylene oxide) mostrando la presencia de componentes dipolares tipo A y tipo B, en cada unidad de repetición

La Fig. 3.1.5 muestra los datos reportados por Stockmayer

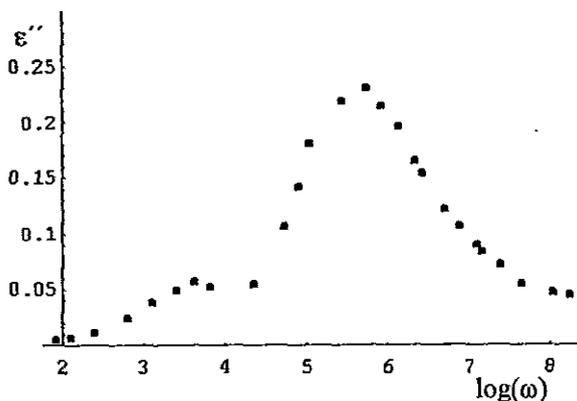


Fig. 3.1.5 Valores experimentales del módulo de pérdidas dieléctricas reportados por Stockmayer para el poly(propylene oxide) líquido<sup>(8)</sup>

Otra vez, considerando la Ec.(2.5.2) y los parámetros de la Tabla 3.1.2, se obtiene la gráfica mostrada en la Fig. 3.1.6

Tabla 3.1.2  
Valores de los parámetros de la Ec.(2.5.2) para la parte imaginaria de la función dieléctrica compleja

$\tau_0$ (s)	$\tau_2$ (s)	$\tau_3$ (s)	$D_2$ (cm <sup>2</sup> /s)	$D_3$ (cm <sup>2</sup> /s)
$5.49 \times 10^{-6}$	$2.19 \times 10^{-4}$	$5.54 \times 10^{-7}$	$7.8 \times 10^4$	$2.22 \times 10^3$

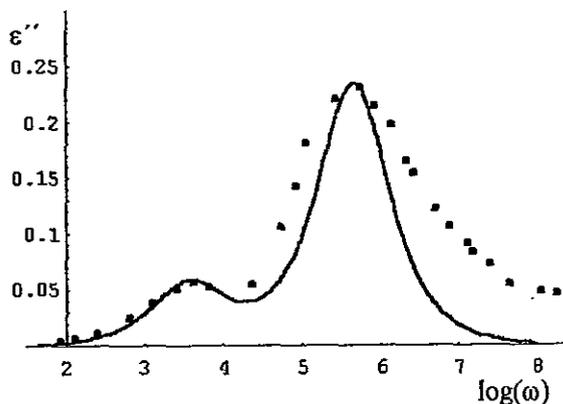


Fig. 3.1.6 Gráfica de la parte imaginaria de la función dieléctrica compleja (Ec.(2.5.2)) con los parámetros de la Tabla 3.1.2, ajustada a los datos reportados por Stockmayer. El coef. det es 0.46

Los ajustes mostrados para Alper y Stockmayer presentan una correspondencia evidente con los datos experimentales en el intervalo de frecuencias asociado a la relajación normal, pero en el de frecuencias intermedias asociado a la relajación alfa la curva teórica es demasiado angosta respecto a los datos. Esto es, en los ajustes, tanto para Alper como para

Stockmayer, la posición de los picos y su altura corresponden adecuadamente. Esto significa que los modos de relajación alfa y normal son descritos por una ecuación para la constante dieléctrica compleja (Ec.(2.4.5) ó (2.5.2)) que es conceptualmente correcta (físicamente adecuada). Sin embargo, respecto a la relajación alfa de alta frecuencia, las desviaciones entre datos calculados y experimentales es notoria. Todo esto indica que el modelo de la Ec.(2.4.5) es cualitativamente correcto aunque no lo es cuantitativamente en el intervalo de altas frecuencias y frecuencias intermedias.

### 3.2 Relación de dispersión

Con la finalidad de obtener una mejora en el ajuste de los datos experimentales con el modelo, en la región de la relajación alfa, se propone incluir una relación de dispersión de la forma  $k = A\omega^n$ , de manera que la ecuación quede como sigue:

$$\frac{\epsilon^*(\omega, \vec{k}) - \epsilon_\infty}{\epsilon_0 - \epsilon_\infty} = \frac{1}{1 + i\omega\tau_0 \left[ 1 + \frac{D_5 \left( \frac{\omega}{\omega_5} \right)^{n_5}}{i\omega(1 + i\omega\tau_5)} \right] - \frac{D_2\tau_2}{1 + i\omega\tau_2}} \quad (3.2.1)$$

La relación de dispersión utilizada es  $\left(\frac{k}{k_0}\right)^2 = \left(\frac{\omega}{\omega_0}\right)^n$  sustituyéndose en la Ec.(2.4.5)

como  $Ak^2 = D_0 \left(\frac{\omega}{\omega_0}\right)^n$  y se propone considerando que los esfuerzos en la red polimérica (cuyos interacciones están descritas por las partes simétrica y antisimétrica del tensor de esfuerzos para movimientos de translación de la cadena y de rotación de las mismas, respectivamente) están acoplados con la difusión de dipolos en el sistema. Las regiones en el material evolucionan independientemente de manera que la difusión de dipolos se da por medio de un espectro de relajación, dicho espectro se describe alternativamente por medio de una relación de dispersión de la forma  $D = D(\omega)$ . A su vez es posible considerar una difusión anómala que describe este comportamiento difusivo, de la forma  $D = D_0 \left(\frac{\omega}{\omega_0}\right)^n$ , en donde  $n$  es un parámetro cercano a 0.5<sup>(24)</sup>.

Se utiliza la Ec.(3.2.1) para ajustar los datos de Alper<sup>(23)</sup>, Stockmayer<sup>(8)</sup> y Adachi-Kotaka<sup>(9)</sup>.

En la Fig. 3.2.1 se considera la relación de dispersión y los valores de los parámetros de la Ec.(3.2.1) se muestran en la Tabla 3.2.1

Tabla 3.2.1 Valores de los parámetros de la Ec.(3.2.1)

$\tau_e (s)$	$\tau_2 (s)$	$\tau_3 (s)$	$D_2 (cm^2/s)$	$D_3 (cm^2/s)$	$\eta_3$	$\omega_3 (Hz)$
$6.24 \times 10^{-3}$	6	$6.46 \times 10^{-4}$	15	156	0.7	$3.1 \times 10^2$

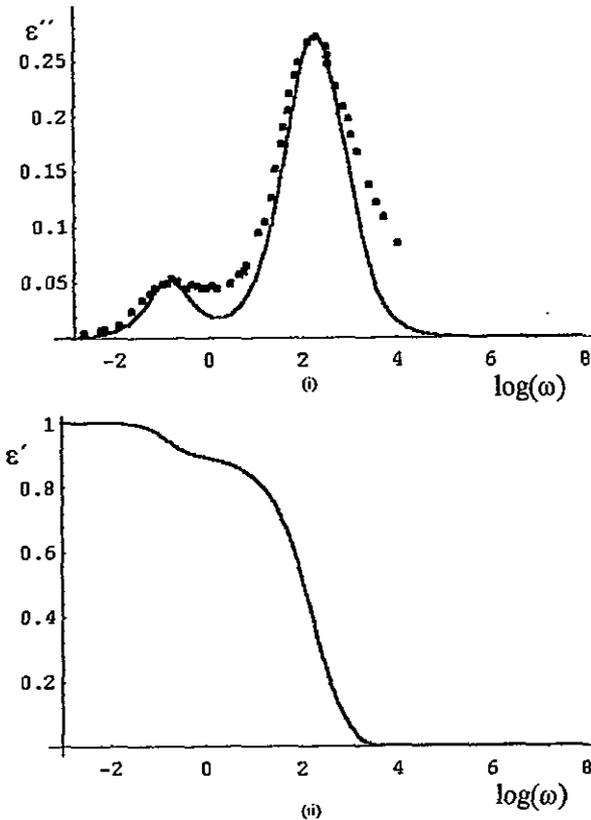


Figura 3.2.1 (i) Gráfica de la parte imaginaria y (ii) de la parte real de la Ec.(3.2.1) que considera una relación de dispersión. Los puntos son los reportados por Alper. El coef. det es 0.87

En la Fig. 3.2.2 se considera la relación de dispersión y los valores de los parámetros de la Ec.(3.2.1) se muestran en la Tabla 3.2.2

Tabla 3.2.2 Valores de los parámetros de la Ec.(3.2.1)

$\tau_1 (s)$	$\tau_2 (s)$	$\tau_3 (s)$	$D_1 (cm^2/s)$	$D_2 (cm^2/s)$	$\rho_3$	$\omega_0 (Hz)$
$2.57 \times 10^{-6}$	$3 \times 10^{-4}$	$2.59 \times 10^{-7}$	$3.5 \times 10^4$	$8.45 \times 10^5$	0.7	$1.71 \times 10^6$

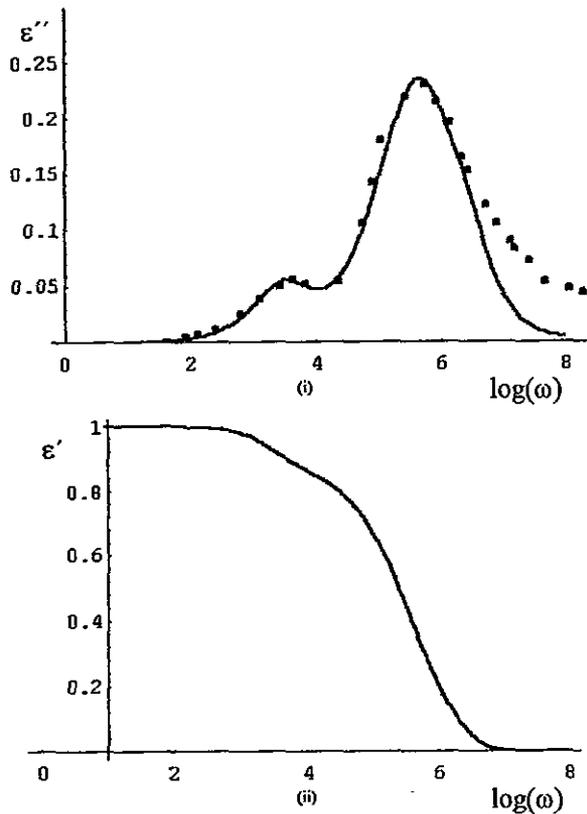


Figura 3.2.2 (i) Parte imaginaria y (ii) parte real de la Ec.(3.2.1) comparadas con los datos reportados por Stockmayer. El coef. det es 0.83

Se consideran los datos experimentales reportados por Adachi-Kotaka<sup>(9)</sup> para la función dieléctrica compleja en el *cis*-polyisoprene (Fig. 3.2.3)

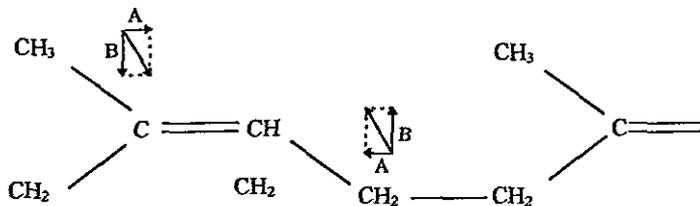


Figura 3.2.3 Fórmula química estructural del *cis*-polyisoprene. Se muestran los dipolos tipos A y B

Aquí los dipolos están dirigidos del CH<sub>3</sub> y del CH<sub>2</sub> al C; en el enlace doble el dipolo está dirigido hacia el CH. Se reporta que las medidas dieléctricas de las muestras de *cis*-polyisoprene (*cis*-PI) con diferentes pesos moleculares, se llevaron a cabo con un puente de impedancias complejo a una temperatura de 273K. La relajación dieléctrica alrededor de 10MHz es debida a los dipolos tipo B, reflejando el movimiento segmental local. Por otro lado, los picos de pérdida debajo de 100kHz son debidos al proceso de modo normal.

En la Tabla 3.2.3 se indica el peso molecular de las muestras de *cis*-PI utilizadas.

Tabla 3.2.3 *cis*-polyisoprene. El número de código indica la media pesada del peso molecular en  $\text{kg mol}^{-1}$ .

Código	$10^3 \text{ Mw}$
PI-03	2.6
PI-05	4.8
PI-14	13.5
PI-32	31.6
PI-53	52.9

En las siguientes figuras se considera la relación de dispersión (Ec.(3.2.1)) y los parámetros se dan en las tablas respectivas

Tabla 3.2.2 Valores de los parámetros de la Ec.(3.2.1) para el *cis*-PI-53

$\tau_1 (s)$	$\tau_2 (s)$	$\tau_3 (s)$	$D_1 (cm^2/s)$	$D_2 (cm^2/s)$	$n_1$	$\omega_1 (Hz)$
$1.97 \times 10^{-7}$	1.5	$8.88 \times 10^{-9}$	$1.5 \times 10^6$	$16.96 \times 10^6$	0.64	$12.49 \times 10^6$

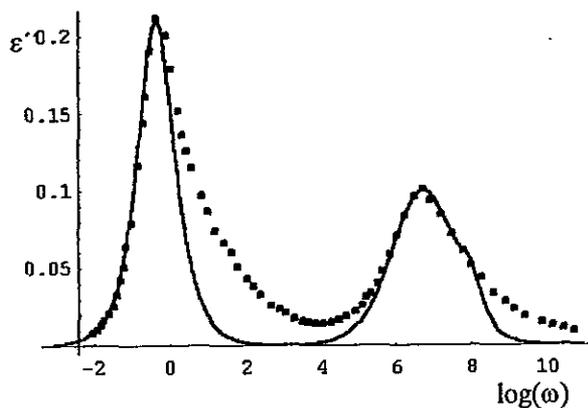


Figura 3.2.2 Valores reportados por Adachi y Kotaka comparados con la Ec.(3.2.1)-( *cis*-PI-53). El coef. det es 0.74

Tabla 3.2.3 Valores de los parámetros de la Ec.(3.2.1) para el *cis*-PI-32

$\tau_0$ (s)	$\tau_1$ (s)	$\tau_2$ (s)	$D_1$ ( $cm^2/s$ )	$D_2$ ( $cm^2/s$ )	$\eta_3$	$\omega_3$ (Hz)
$1.61 \times 10^{-7}$	0.08	$6.03 \times 10^{-9}$	$1.7 \times 10^6$	$17.15 \times 10^6$	0.69	$10.88 \times 10^6$

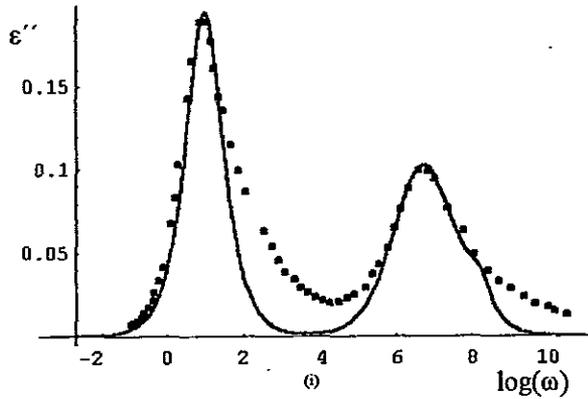


Figura 3.2.3 Valores reportados por Adachi y Kotaka comparados con la Ec.(3.2.1)-( *cis*-PI-32). El coef. det es 0.83

Tabla 3.2.4 Valores de los parámetros de la Ec.(3.2.1) para el *cis*-PI-14

$\tau_0$ (s)	$\tau_1$ (s)	$\tau_2$ (s)	$D_1$ ( $cm^2/s$ )	$D_2$ ( $cm^2/s$ )	$\eta_3$	$\omega_3$ (Hz)
$1.61 \times 10^{-7}$	.005	$6.03 \times 10^{-9}$	$1.8 \times 10^6$	$18 \times 10^6$	0.69	$11.66 \times 10^6$

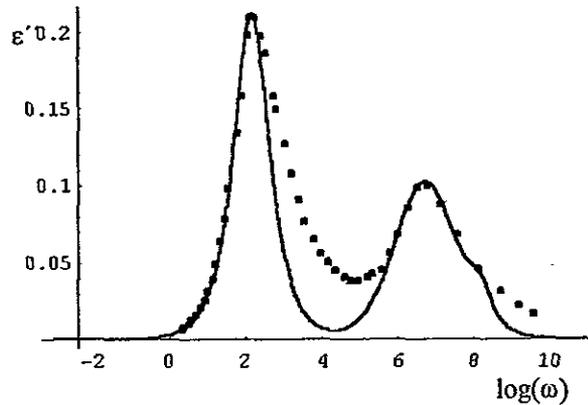


Figura 3.2.4 Valores reportados por Adachi y Kotaka comparados con la Ec.(3.2.1)-( *cis*-PI-14) . El coef. det es 0.75

Tabla 3.2.5 Valores de los parámetros de la Ec.(3.2.1) para el *cis*-PI-05

$\tau_1 (s)$	$\tau_2 (s)$	$\tau_3 (s)$	$D_2$ ( $cm^2/s$ )	$D_3$ ( $cm^2/s$ )	$\eta_3$	$\omega_3$ (Hz)
$1.90 \times 10^{-7}$	.0006	$2.7 \times 10^{-10}$	$1.6 \times 10^6$	$24.45 \times 10^6$	0.71	$17.81 \times 10^6$

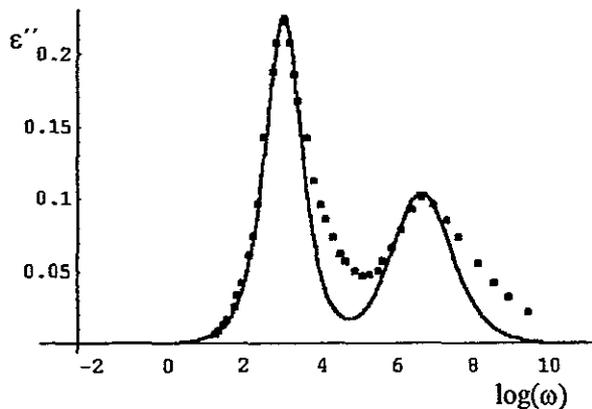


Figura 3.2.5 Valores reportados por Adachi y Kotaka comparados con la Ec.(3.2.1)-( *cis*-PI-05). El coef. det es 0.85

Tabla 3.2.6 Valores de los parámetros de la Ec.(3.2.1) para el *cis*-PI-03

$\tau_1 (s)$	$\tau_2 (s)$	$\tau_3 (s)$	$D_2$ ( $cm^2/s$ )	$D_3$ ( $cm^2/s$ )	$\eta_3$	$\omega_3$ (Hz)
$1.9 \times 10^{-7}$	$8 \times 10^{-5}$	$2.7 \times 10^{-10}$	$1.7 \times 10^6$	$17.7 \times 10^6$	0.58	$12.79 \times 10^6$

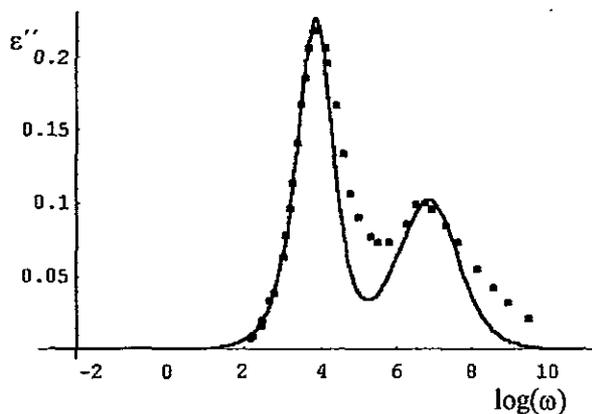


Figura 3.2.6 Valores reportados por Adachi y Kotaka comparados con la Ec.(3.2.1)-( *cis*-PI-03). El coef. det es 0.86

En la Fig. 3.2.7 se muestran todas las curvas para el *cis*-PI presentadas anteriormente.

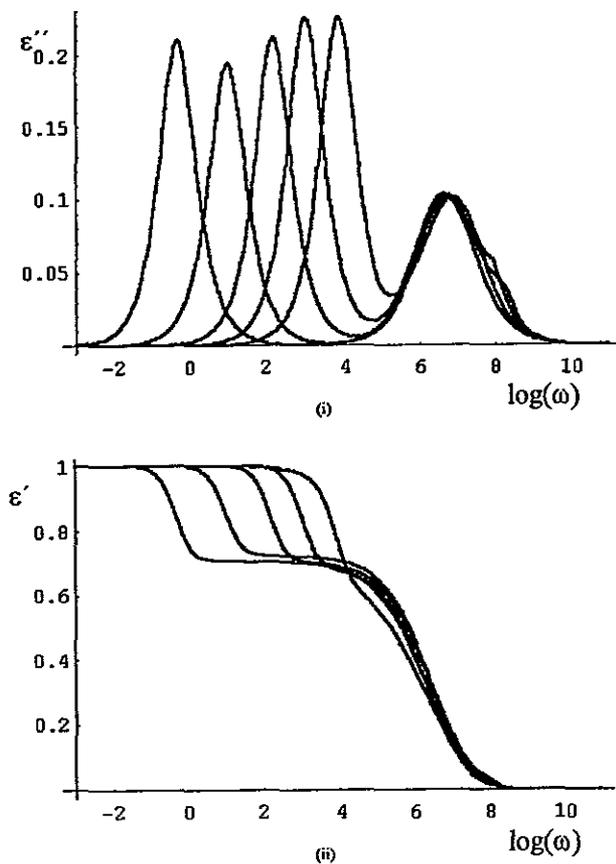


Figura 3.2.7 Comparación de las gráficas de la Ec.(3.2.1): (i) parte imaginaria y (ii) parte real, para el *cis*-PI-53, *cis*-PI-32, *cis*-PI-14, *cis*-PI-05 y *cis*-PI-03<sup>(9)</sup>

Si además se considera ahora la relación de dispersión en el término del modo normal, la

Ec.(3.2.1) se escribe como

$$\frac{\varepsilon^*(\omega, \vec{k}) - \varepsilon_\infty}{\varepsilon_0 - \varepsilon_\infty} = \frac{1}{1 + i\omega\tau_e \left[ 1 + \frac{D_3 \left( \frac{\omega}{\omega_3} \right)^{n_3}}{i\omega(1 + i\omega\tau_3)} \right] - \frac{D_2 \left( \frac{\omega}{\omega_2} \right)^{n_2} \tau_e}{1 + i\omega\tau_2}} \quad (3.2.2)$$

Al realizar los ajustes con esta ecuación se obtiene una mejora significativa en la parte imaginaria, pero la parte real presenta una pequeña elevación en la región de bajas frecuencias la cual no tiene sentido físico. En la Fig.(3.2.8) se muestran estos resultados para la parte imaginaria.

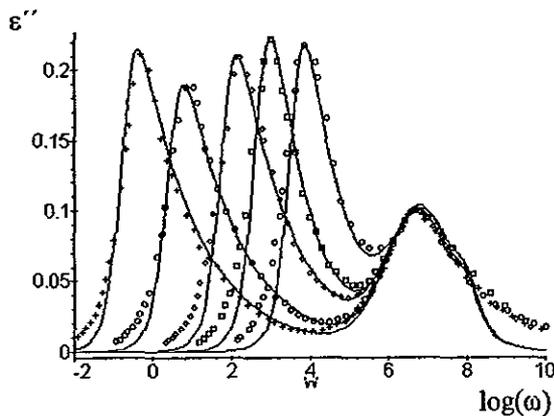


Figura 3.2.8 Comparación de las gráficas de la parte imaginaria de la Ec.(3.2.2) para el *cis-PI-53*, *cis-PI-32*, *cis-PI-14*, *cis-PI-05* y *cis-PI-03*<sup>(9)</sup>

De nuevo se encuentra que el modelo describe correctamente la posición de los picos alfa y normal, así como la magnitud del pico de pérdida. Existen desviaciones entre los datos experimentales y los resultados del ajuste en la región de bajas frecuencias. Sin embargo en este intervalo ( $10^{-2}$ - $10^{-1}$  Hz) los efectos conductivos y de superficie contribuyen levantando la curva de los datos experimentales. Entonces la discrepancia en esta región se explica debido a que en el presente modelo no se han incluido estos efectos. La región de altas frecuencias ( $10^5$ - $10^8$  Hz) los datos experimentales se levantan debido a la presencia de relajación beta, la cual tampoco se ha considerado en el modelo.

La dificultad más seria que se encuentra al tratar de ajustar el modelo de la Ec.(2.4.5) a los datos experimentales, radica en la zona de frecuencias intermedia, en donde la diferencia entre datos y modelo no es descrita adecuadamente. En esta zona el parámetro  $\tau_2$ , que representa el efecto de la relajación de esfuerzos antisimétricos, ayuda a levantar la curva calculada, pero el incremento no es suficiente.

## Discusión y conclusiones

La aportación del presente modelo radica en proporcionar una descripción de los modos de relajación alfa y normal en una sola ecuación con cinco parámetros. Usando el formalismo de la Termodinámica Irreversible Extendida (TIE), se desarrolla el modelo para la constante dieléctrica compleja (Ec.(2.4.5)) y, además, se logra dar una descripción física de los fenómenos de la relajación involucrados. Dicha descripción es semicuantitativa puesto que la teoría no permite establecer los valores de los parámetros implicados, teniéndose que recurrir al ajuste gráfico de las curvas experimentales reportadas en la literatura. Se propone un modelo que tiene como sustento físico la difusión de la polarización por unidad de volumen a lo largo del sistema y se hace hincapié en que este modelo considera la difusión dipolar, pues al particularizar la Ec.(2.1.9) se obtiene una ecuación de difusión para la polarización.

Los dos modos de relajación, alfa y normal, son así descritos por la Ec.(2.4.5) de una forma aproximada, en virtud de que no se conoce la forma funcional de  $A=A(\omega)$  y se propone como primera aproximación una forma funcional de la relación de dispersión. Esta proposición abre un amplio camino de investigación, el cual está determinado por el estudio de las distintas formas de la regla de asociación que puede tener la función  $k=k(\omega)$ . Aquí se explora una de ellas, con un resultado de evidente mejora respecto al caso en que tal relación es considerada.

Para las gráficas correspondientes al ajuste realizado a los datos experimentales reportados por Alper (Fig.3.13), se observa que el pico correspondiente a  $\tau_2$ , que está relacionado con el modo normal, describe la región de bajas frecuencias ( $10^1$ - $10^2$ ) de una manera aceptable, pero en el intervalo ( $10^1$ - $10^2$ ) el ajuste se mantiene alejado de los datos experimentales. Ambos picos son muy angostos respecto a los experimentales y en la región de altas frecuencias ( $10^3$ - $10^4$ ) no se esperan coincidencias debido a que la relajación beta, determinante en dicho intervalo, no se toma en cuenta en el modelo (Ec.(2.5.2)). Al considerar la función de dispersión (Fig.3.2.1), se observa un buen comportamiento de la curva teórica respecto a la experimental en las regiones ( $10^2$ - $10^1$ ) y ( $10^1$ - $10^3$ ).

Para el análisis de los datos reportados por Stockmayer (Fig.3.1.6) el ajuste observado para el modo normal ( $10^2$ - $10^4$ ) es descriptivo de los datos experimentales, mientras que para el intervalo ( $10^4$ - $10^8$ ) el pico teórico resulta ser demasiado angosto respecto al pico experimental. Al considerar la Ec.(3.2.1) con la relación de dispersión (Fig.3.2.2) se observa que el ensanchamiento del pico alfa provoca una mejora del ajuste en la región intermedia ( $10^4$ - $10^5$ ), de tal forma que sólo los valores para altas frecuencias ( $10^7$ - $10^8$ ) no son descritos por la curva teórica.

Para los datos reportados por Adachi y Kotaka se muestra el ajuste considerando la Ec.(3.2.1). De la Fig.3.2.2 es evidente la limitación del modelo para describir la región entre los picos alfa y normal. En las siguientes figuras (Figs.3.2.3, 3.2.4, 3.2.5 y 3.2.6) se observa que a medida que el peso molecular disminuye, los picos se acercan entre sí, provocando

una mejora en el ajuste. Al explorarse para este caso la consideración de la relación de dispersión en los términos de la Ec.(2.5.2) que definen a los dos modos de relajación en estudio, se llega al resultado de que si bien la parte imaginaria es correctamente descrita, la parte real no es explicada aún de manera cualitativa. Esta discrepancia es debida a la relación de dispersión propuesta y utilizada en el presente análisis, lo que indica que para las frecuencias asociadas a la relajación alfa dicha relación debe de tener otra forma. Esto se plantea para un trabajo posterior que de continuidad a lo desarrollado en esta tesis. Por otro lado, de antemano no se esperaba que se describiera la región de altas frecuencias, dado que la relajación en este intervalo no es considerada en el modelo.

La forma del tiempo característico de los procesos considerados,  $\tau_e$ , dada por la Ec.(2.4.1) permite que operativamente se encuentre el valor de los máximos locales en las gráficas y se realice un cálculo del valor de  $\tau_e$ , dado que  $\tau_1$  y  $\tau_2$  son conocidos. A partir de esto se ajusta la curva considerando  $\tau_2 = \tau_e$ , esto es, que  $\tau_2$  es igual al valor del tiempo de relajación asociado al máximo del pico normal y también se encuentra que  $\tau_3$ , asociado a la relajación alfa, es un poco menor, pero del mismo orden de magnitud que  $\tau_e$ . Esto expresa la modificación en el tiempo de relajación  $\tau_e$ , que resulta de considerar que la relajación normal y alfa son eventos que se presentan de manera simultánea.

Entonces queda definido el significado de cada uno de los parámetros que aparecen en la Ec.(2.4.5):  $\tau_3$ ,  $\tau_2$  y  $\tau_e$  son tiempos característicos asociados a la relajación alfa, normal y conjunta, respectivamente.  $A_3$  y  $A_2$  son coeficientes de difusión, que resultan de la ecuación

de difusión de la polarización mencionada antes (Ec.(2.1.9)). Se llega así a tener un total de cinco parámetros para describir los dos procesos de relajación, comparados con la ecuación empírica de Havriliak-Negami (Ec.(1.5.2)), que utiliza seis parámetros para describir los procesos.

Finalmente, al considerar la relación de dispersión (Ec.(3.2.1)) se aumentan dos parámetros en el modelo, siendo uno de ellos  $\omega_0$  y el otro  $n$ , la cual es cercana a 0.7. El parámetro  $n$  resulta independiente mientras el parámetro  $\omega_0$  queda integrado a los coeficientes  $A$ , resultando que el número de tales parámetros iguala al usado en la representación empírica de Havriliak-Negami.

*De esta forma se puede concluir que el modelo para la constante dieléctrica compleja permite una descripción semicuantitativa del fenómeno y se espera llegar a una mejora mediante el estudio y consideración de diferentes relaciones de dispersión.*

## Apéndice A

### *Funciones de correlación*

Una función de correlación espacio-temporal (o de correlación temporal) es una función del tiempo y del espacio, y describe las fluctuaciones térmicas que ocurren espontáneamente en un sistema en equilibrio. Todos los coeficientes de transporte pueden ser expresados en términos de funciones de correlación temporales, así el conjunto de esas funciones juega el mismo papel fundamental en los fenómenos de transporte como la función de partición en Termodinámica.

Se define a la función de correlación temporal como el promedio termodinámico del producto de dos variables dinámicas, cada una de las cuales expresa la desviación instantánea en la propiedad del fluido de su valor de equilibrio, en un punto particular del espacio y el tiempo.

Considerando un fluido como un sistema de volumen  $V$ , conteniendo  $N$  partículas (moléculas), cada una con masa  $M$  se tiene que la forma general de una función de correlación espacio-temporal es:

$$C_{BA}(\vec{r}, t; \vec{r}', t') = V \langle \delta A(\vec{r}', t') \delta B(\vec{r}, t) \rangle = C_{BA}(|\vec{r} - \vec{r}'|, t - t') \quad (\text{A.1})$$

donde  $A = A(\bar{r}, t)$  y  $B = B(\bar{r}, t)$  son variables dinámicas, mientras que  $\delta A(\bar{r}, t) = A(\bar{r}, t) - \langle A(\bar{r}, t) \rangle$  es la fluctuación de la variable dinámica  $A(\bar{r}, t)$

$$-i\omega\tilde{\mathbf{P}} = \frac{1}{\tau_1} \left( \tilde{\mathbf{P}} - \frac{\chi_0}{\chi} \tilde{\mathbf{P}} \right) - \delta_2 \tilde{\mathbf{k}} \cdot \left( \frac{\delta_3}{2} \left( \frac{\tilde{\mathbf{k}}\tilde{\mathbf{P}} + \tilde{\mathbf{P}}\tilde{\mathbf{k}}}{1+i\omega\tau_2} \right) \right) \quad (\text{B.4})$$

en la Ec.(B.4) se considera el valor de  $\tilde{\mathbf{Q}}$  dado por la Ec.(B.3).

Desarrollando los productos:

$$-i\omega\tau_1\tilde{\mathbf{P}} = \tilde{\mathbf{P}} - \frac{\chi_0}{\chi} \tilde{\mathbf{P}} - \frac{\tau_1\delta_2\delta_3}{2(1+i\omega\tau_2)} (\tilde{\mathbf{k}} \cdot \tilde{\mathbf{k}}) \tilde{\mathbf{P}} - \frac{\tau_1\delta_2\delta_3}{2(1+i\omega\tau_2)} (\tilde{\mathbf{k}} \cdot \tilde{\mathbf{P}}) \tilde{\mathbf{k}} \quad (\text{B.5})$$

considerando el modo transversal, para el cual  $(\tilde{\mathbf{k}} \cdot \tilde{\mathbf{P}}) = 0$  se sigue que

$$-i\omega\tau_1\tilde{\mathbf{P}} = \tilde{\mathbf{P}} - \frac{\chi_0}{\chi} \tilde{\mathbf{P}} - \frac{\tau_1\delta_2\delta_3}{2(1+i\omega\tau_2)} (\tilde{\mathbf{k}} \cdot \tilde{\mathbf{k}}) \tilde{\mathbf{P}} \quad (\text{B.6})$$

$$\Rightarrow \frac{\chi^*(\omega, \tilde{\mathbf{k}})}{\chi_0} = \frac{1}{1+i\omega\tau_1 - \frac{\tau_1\delta_2\delta_3}{2(1+i\omega\tau_2)} k^2} \quad (\text{B.7})$$

llegándose a la siguiente expresión para la constante dieléctrica compleja

$$\frac{\chi^*(\omega, \tilde{\mathbf{k}})}{\chi_0} = \frac{\epsilon^*(\omega, \tilde{\mathbf{k}}) - \epsilon_\infty}{\epsilon_0 - \epsilon_\infty} = \frac{1}{1+i\omega\tau_1 - \frac{A_2\tau_1 k^2}{1+i\omega\tau_2}} \quad (\text{B.8})$$

### Modo alfa

Tomando la transformada de Fourier-Laplace (Ec.(B.1)) de las Ecs.(2.3.3) y (2.3.4), y considerando la Ec.(B.2), se obtiene

$$(1 + i\omega\tau_s)\tilde{Q}^* = \frac{\delta_7}{2}(\tilde{k}\tilde{P} - \tilde{P}\tilde{k}) \quad (B.9)$$

$$\Rightarrow -i\omega\tilde{P} = \frac{1}{\tau_s} \left( \tilde{P} - \frac{\chi_0}{\chi} \tilde{P} \right) + \delta_s \tilde{k} \cdot \left( \frac{\delta_7}{2} \frac{(\tilde{k}\tilde{P} - \tilde{P}\tilde{k})}{(1 + i\omega\tau_s)} \right) \quad (B.10)$$

en la Ec.(B.10) se considera el valor de  $\tilde{Q}^*$  dado por la Ec.(B.9).

$$-i\omega\tau_s\tilde{P} = \tilde{P} - \frac{\chi_0}{\chi}\tilde{P} + \frac{\tau_s\delta_s\delta_7}{2(1 + i\omega\tau_s)}(\tilde{k} \cdot \tilde{k})\tilde{P} - \frac{\tau_s\delta_s\delta_7}{2(1 + i\omega\tau_s)}(\tilde{k} \cdot \tilde{P})\tilde{k} \quad (B.11)$$

considerando, como antes, el modo transversal, para el que  $(\tilde{k} \cdot \tilde{P}) = 0$  se sigue que

$$-i\omega\tau_s\tilde{P} = \tilde{P} - \frac{\chi_0}{\chi}\tilde{P} + \frac{\tau_s\delta_s\delta_7}{2(1 + i\omega\tau_s)}(\tilde{k} \cdot \tilde{k})\tilde{P} \quad (B.12)$$

$$\Rightarrow \frac{\chi^*(\omega, \vec{k})}{\chi_0} = \frac{1}{1 + i\omega\tau_a + \frac{\tau_a \delta_6 \delta_7}{2(1 + i\omega\tau_s)} k^2} \quad (\text{B.13})$$

llegándose a la siguiente expresión para la constante dieléctrica compleja

$$\frac{\epsilon^*(\omega, \vec{k}) - \epsilon_\infty}{\epsilon_0 - \epsilon_\infty} = \frac{1}{1 + i\omega\tau_a + \frac{A_s \tau_a k^2}{1 + i\omega\tau_s}} \quad (\text{B.14})$$

*Expresión general*

Considerando las Ecs.(2.4.3) y (2.4.4)

$$\Rightarrow -i\omega \vec{P} = \frac{1}{\tau_e} \left( \vec{P} - \frac{\chi_0}{\chi} \vec{P} \right) - \delta_2 \vec{k} \cdot \left( \frac{\delta_3}{2} \left( \frac{\vec{k}\vec{P} + \vec{P}\vec{k}}{1 + i\omega\tau_2} \right) \right) + \delta_6 \vec{k} \cdot \left( \frac{\delta_7}{2} \left( \frac{\vec{k}\vec{P} - \vec{P}\vec{k}}{1 + i\omega\tau_s} \right) \right) \quad (\text{B.15})$$

considerando el modo transversal, en el cual

$$(\vec{k} \cdot \vec{P}) = 0 \quad (\text{B.16})$$

$$\Rightarrow -i\omega\tau_c = 1 - \frac{\chi_0}{\chi} - \frac{\tau_c \delta_2 \delta_3}{2(1+i\omega\tau_2)} k^2 + \frac{\tau_c \delta_6 \delta_7}{2(1+i\omega\tau_5)} k^2 \quad (\text{B.17})$$

$$\Rightarrow \frac{\chi_0}{\chi} = 1 + i\omega\tau_c - \frac{\tau_c \delta_2 \delta_3}{2(1+i\omega\tau_2)} k^2 + \frac{\tau_c \delta_6 \delta_7}{2(1+i\omega\tau_5)} k^2 \quad (\text{B.18})$$

$$\Rightarrow \frac{\chi^*(\omega, \vec{k})}{\chi_0} = \frac{1}{1 + i\omega\tau_c - \frac{\tau_c \delta_2 \delta_3}{2(1+i\omega\tau_2)} k^2 + \frac{\tau_c \delta_6 \delta_7}{2(1+i\omega\tau_5)} k^2} \quad (\text{B.19})$$

y la nueva expresión para la constante dieléctrica compleja es

$$\frac{\varepsilon^*(\omega, \vec{k}) - \varepsilon_\infty}{\varepsilon_0 - \varepsilon_\infty} = \frac{1}{1 + i\omega\tau_c \left[ 1 + \frac{A_3 k^2}{i\omega(1+i\omega\tau_5)} \right] - \frac{A_2 \tau_c k^2}{1+i\omega\tau_2}} \quad (\text{B.20})$$

## Referencias

- (1) A.N. Matvéev. *Física Molecular*. Editorial Mir Moscú (1987)
- (2) Reitz, Milford, Christy. *Fundamentos de la Teoría Electromagnética*. Fondo Educativo Interamericano (1984)
- (3) A. R. Blythe. *Electrical properties of polymers*. Cambridge University Press (1979)
- (4) R. Kubo. *J. Phys. Soc. Japan* 12, 570-586 (1957)
- (5) L.D.Landau y E.M.Lifshitz. *Física Estadística*. Ed. Reverté (1969)
- (6) James McConnell. *Rotational Brownian Motion and Dielectric Theory*. Academic Press (1980)
- (7) P.Debye. *Polar Molecules*. Dover Publications, Inc., New York (1945)
- (8) W. H. Stockmayer. *Pure Appl. Chem.* 15, 539 (1967)
- (9) K.Adachi and T.Kotaka. *Prog. Polym.Sci.*, 18, 585-622 (1993)
- (10) M. Doi and S. F. Edwards, "The Theory of Polymer Dynamics", Clarendon Press-Oxford (1986)
- (11) Pierre Gilles de Gennes. *Introduction to polymer dynamics*. Cambridge University Press (1990)
- (12) S. Havriliak and S. Negami, *J. Polym. Sci. Part C* 14, 99-1170 (1966)
- (13) N. G. McCrum, B. E. Read and G. Williams, "Anelastic and Dielectric effects in polymeric solids", J. Wiley and Sons, London (1967)
- (14) R.S. de Groot and P. Mazur, *Non-Equilibrium Thermodynamics*, North-Holland, Amsterdam (1965)

- (15) L. García-Colín S., *Termodinámica de Procesos Irreversibles*, Universidad Autónoma Metropolitana, México (1990)
- (16) D. Jou, J. Casas-Vázquez, G. Lebon, *Extended Irreversible Thermodynamics*, Springer (1996)
- (17) L. A. Dávalos-Orozco and L. F. del Castillo, *J. Chem. Phys.* 96 9102 (1992)
- (18) L. F. del Castillo and L. A. Dávalos-Orozco, *J. Chem. Phys.* 93 5147 (1990)
- (19) L. A. Dávalos-Orozco and L. F. del Castillo, *J. Non Equilibrium Thermodynamics* 15 11 (1990)
- (20) P. E. Rouse, *J. Chem. Phys.* 21 1272 (1953)
- (21) P. G. de Gennes, "Scaling Concepts in Polymers Physics", Cornell University Press, Ithaca N. Y. (1980)
- (22) L. F. del Castillo, S.I. Hernández, A. García-Zavala, R. Díaz-Calleja, *J. Non-Crystalline Sol.* 00 00 (1998) (en imprenta)
- (23) T. Alper, A.J. Barlow and R.W. Gray, *Polymer* 17 665-669 (1976)
- (24) P. Résibois, M. De Leener, *Classical Kinetic Theory of Fluids*. John Wiley and Sons, New York (1977)