



UNIVERSIDAD DE ORIENTE
NUCLEO DE SUCRE
ESCUELA DE CIENCIAS
DEPARTAMENTO DE FÍSICA

CONDUCTIVIDAD DE CORRIENTE ALTERNA Y RELAJACIÓN
DIELÉCTRICA DEL CINNAMATO DE POLIVINILO
(Modalidad: Trabajo de Grado)

TOMÁS IGNACIO GARCÍA ALLEN

TRABAJO DE GRADO PRESENTADO COMO REQUISITO PARCIAL PARA
OPTAR AL TÍTULO DE LICENCIADO EN FÍSICA

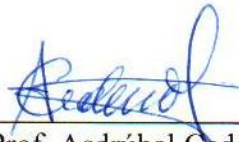
CUMANÁ, 2011

CONDUCTIVIDAD DE CORRIENTE ALTERNA Y RELAJACIÓN
DIELÉCTRICA DEL CINNAMATO DE POLIVINILO

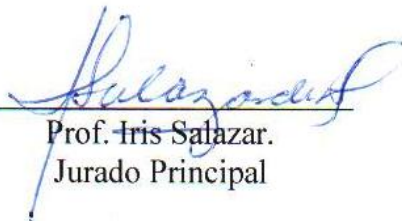
APROBADO POR:



Prof. Simón Santos.
Asesor



Prof. Asdrúbal Cedeño.
Jurado Principal



Prof. Iris Salazar.
Jurado Principal

INDICE GENERAL

AGRADECIMIENTOS	i
DEDICATORIA	ii
LISTA DE TABLAS	iii
LISTA DE FIGURAS	iv
RESUMEN.....	vii
CAPITULO I.....	1
INTRODUCCIÓN	1
CAPITULO II	3
MARCO TEÓRICO.....	3
2. Conceptos básicos sobre materiales poliméricos	3
2.1 Estructura química y física	3
2.2 Propiedades eléctricas.....	12
2.3 Mecanismos de conducción.....	14
2.4 Respuesta del material a la aplicación de un campo eléctrico externo	17
2.4.1 En el Dominio del Tiempo	21
2.4.2 En el Dominio de la Frecuencia	29
2.5 Fenómenos de relajación	31
CAPÍTULO III	42
METODOLOGÍA.....	42
3.1 Técnica experimental.....	42
3.2 Detalles experimentales	42

3.2.1 Análisis electrostático	42
3.2.2 Celda de capacitancia.....	44
3.2.3 Materia prima	47
3.2.4 Preparación de las muestras	48
CAPITULO IV.....	50
RESULTADOS EXPERIMENTALES Y DISCUSIÓN	50
4.1 Temperatura de transición vítrea, T_g	50
4.2 Respuesta dieléctrica.....	51
4.3 Acerca de la conductividad eléctrica	56
CAPITULO VI.....	70
CONCLUSIONES	70
BIBLIOGRAFÍA	71
HOJA DE METADATOS	1

AGRADECIMIENTOS

A Dios por estar siempre conmigo.

A los profesores: Simón Santos, Asdrúbal Cedeño, Iris Salazar y José Bastardo por sus valiosos aportes en la realización de este trabajo.

A la profesora Blanca Rojas por ayudarme y permitir usar el DSC Perkin-Elmer 7 para realizar el análisis térmico en el laboratorio de polímeros del IIBCA.

Al profesor Ramón López Planes por las sugerencias y correcciones durante el desarrollo de este trabajo.

A todos mis compañeros de física: Linares, Lista, Kilver, Elena, Miguel, Zabala, Ronal, Janis, Diego, Luigi, Luis M, por su apoyo incondicional pero muy especialmente agradezco a una amiga que a lo largo de la carrera estuvo pendiente de mí e incluso en la culminación de este trabajo María Figueras.

A Jesús Sanzonetti del taller de micromecánica por su ayuda en la modificación de algunos dispositivos utilizados en la práctica.

DEDICATORIA

A mis padres (Santana y Elizabeth) y hermanos (Carolina y Leonardo).

A mi novia Marielys.

LISTA DE TABLAS

Tabla 1: Momentos dipolares asociados a algunos enlaces	17
---	----

LISTA DE FIGURAS

Figura 1. (a) Etileno. (b) Polietileno	3
Figura 2. (a) Estireno. (b) Poliestireno.....	4
Figura 3. Tipos de polímeros según la estructura de la cadena.....	5
Figura 4. Homopolímero y Copolímero.....	6
Figura 5. Configuraciones principales de un material polimérico.	8
Isotáctica. (b) Sindiotáctica. (c) Atáctica.....	8
Figura 6. Configuraciones presentadas por el polipropileno.	9
(a) Isotáctica. (b) Sindiotáctica. (c) Atáctica.....	9
Figura 7. Modelo de Lamelas para el estado cristalino.....	10
Figura 8. Modelo de ovillo para el estado no-cristalino.....	10
Figura 9. Modelo representativo de un polímero semi-cristalino.	11
Figura 10. (a) Polímero cristalino. (b) Polímero no-cristalino.....	12
Figura 11. (a) Poliacetileno. (b) Polipirrole.....	13
Figura 12. Estructura molecular de Poli-N-vinilcarbazole.	14
Figura 13. Representación esquemática de dos posiciones de salto separadas energéticamente $\Delta\varepsilon$ y espacialmente R.....	16
Figura 14. (a) Polietileno (b) Cloruro de polivinilo.....	19
Figura 15. Representación esquemática de una molécula no polar.	20
Figura 16. Representación esquemática de una molécula polar.	20
Figura 18. Evolución temporal de la polarización del material expuesto a un pulso de campo eléctrico de magnitud E_0 a un tiempo $t = 0$	23
Figura 19. Evolución temporal típica de la corriente de polarización	28

Figura 21. Curvas de dispersión de Debye.	34
Figura 22. Semicircunferencia de Debye.	35
Figura 23. Espectro de las pérdidas dieléctricas en presencia de una conductividad eléctrica.	39
Figura 24. Espectro típico de la parte real de la conductividad eléctrica.....	40
Figura 25. Diagrama de arco para la constante dieléctrica en presencia de una conductividad	41
Figura 26. Circuito esquemático para el estudio de la corriente eléctrica a través de un capacitor de placas paralelas.	42
Figura 27. Diagrama fasorial de la corriente eléctrica compleja	43
Figura 28. Ilustración de un capacitor de placas paralelas con un dieléctrico entre sus placas.....	44
Figura. 29 Vista estructural de la celda de capacitancia	46
Figura 30. Curva de calibración para el capacitor usado para las mediciones.....	47
Figura 31. (a) Estructura molecular. (b) formula molecular.	48
Figura 32. Termograma obtenido para una muestra de PVCi , en una atmosfera de nitrógeno y a una rapidez de calentamiento 10 °C/min.....	50
Figura 33. Espectro de la capacitancia para una muestra típica de PVCi, 0.02 mm de espesor, a temperatura ambiente.	51
Figura 34. Espectro del factor de disipación, para la misma muestra de la figura 33	52
Figura 35. Espectro de la parte real de la constante dieléctrica	52
Figura 36. Espectro de las pérdidas dieléctricas.	53
Figura 37. Diagrama de arco entre $k'(\omega)$ y $k''(\omega)$	54
Figura 38. Espectro de la constante dieléctrica a diferentes temperaturas.....	55
Figura 39. Espectro de las pérdidas dieléctrica a diferentes temperaturas.....	55

Figura 40. Espectro de la conductividad eléctrica compleja temperatura ambiente.	57
Figura 41. Espectro de la parte real de conductividad eléctrica como extraída de la figura 40.	57
Figura 42 Gráfico de arco entre $\sigma'(\omega)$ y $\sigma''(\omega)$ para la data de la figura 41.	59
Figura 43. Espectro de la parte real de la conductividad a diferentes temperaturas.	60
Figura 44. Dependencia de la conductividad de corriente directa con la temperatura.	61
La línea sólida es un ajuste por mínimos cuadrados.	61
Figura 45. Espectro de la parte real e imaginaria del módulo eléctrico a diferentes temperaturas.	64
Figura 46. Dependencia con la temperatura de la frecuencia de relajación más probable y del correspondiente tiempo de relajación.	64
Figura 47. Dependencia con la temperatura de la frecuencia de relajación.	67
Figura 48. Espectro de la parte real de la conductividad eléctrica compleja.	69
Los puntos sólidos conforman el perfil experimental de la figura 41.	69
La línea solida es el perfil generado por la fórmula de	69
Havriliak-Negami en el mismo rango de frecuencia usado.	69

RESUMEN

Se llevaron a cabo medidas dieléctricas dinámicas en muestras de cinnamato de polivinilo (PVCi) de 0,02 mm de espesor, en un rango de frecuencias entre 12 Hz y 10^5 Hz a temperaturas entre ambiente y 333K. La respuesta dieléctrica se obtuvo mediante la técnica de espectroscopia dieléctrica en el dominio de la frecuencia. Los resultados fueron analizados en el marco del formalismo de la función dieléctrica, $k^*(\omega)$, y del módulo eléctrico $M^*(\omega)$. El espectro tanto de la constante dieléctrica $k'(\omega)$ como el de las pérdidas $k''(\omega)$ mostraron una marcada dispersión decreciendo en forma inversamente proporcional a la frecuencia. Estos valores representados en un gráfico de arco indicó la existencia de una distribución de tiempos de relajación con la presencia de una conductividad eléctrica, lo cual fue corroborado en el espectro de la parte imaginaria del módulo eléctrico $M''(\omega)$. Este espectro mostró la presencia de picos de relajación desplazada hacia la región de baja frecuencia al decrecer la temperatura. El comportamiento de la frecuencia correspondiente a cada pico ω_{m1} con la temperatura manifestó ser consistente con un proceso activado con una energía de activación del orden de 0,65 eV. La parte real de la conductividad en términos de la frecuencia resultó en una forma creciente siguiendo la ley potencial consistente con la ley potencial de Jonscher con una tendencia a alcanzar un valor estable a bajas frecuencias. Este valor estable se identificó con la conductividad de corriente directa cuyo valor se estima a partir de la representación gráfica de la data de la conductividad eléctrica compleja $\sigma^*(\omega)$ en el plano complejo, en el orden de $6,93 \times 10^{-9}$ S/m a temperatura ambiente. Representaciones de este tipo para diferentes temperaturas indicaron que la conductividad de corriente directa aumentó con la temperatura siguiendo un proceso activado con una energía de activación del orden de 0,62 eV, el cual está en concordancia con la energía de activación obtenida a través de la frecuencia de relajación. Esta coincidencia es de esperarse por cuanto en el formalismo del módulo eléctrico, el comportamiento de la frecuencia de relajación con la temperatura es idéntico al de la conductividad de corriente directa. Estos resultados preliminares permitieron establecer que el comportamiento potencial con la frecuencia de la parte real de la conductividad no es exclusivo solo para identificar el mecanismo de conducción por hopping, sino también una relajación caracterizada por una distribución de tiempos de relajación puede dar lugar a un comportamiento similar de la parte real de la conductividad.

CAPITULO I INTRODUCCIÓN

El PVCi es un material fotosensible con potenciales capacidades de aplicaciones tecnológicas; es sintetizado por la esterificación parcial del alcohol de polivinilo (PVA). La facilidad de entrecruzamiento inducido por radiación hace de éste material un polímero adecuado como fotoresistor de uso común en la industria de la microelectrónica (1) y en forma de películas porosas ultrafinas (2). Estos entrecruzamientos también suceden cuando se mezcla con otros polímeros, mostrando patrones litográficos bien definidos (3). También se han observado comportamientos de cristal líquido fotoinducido en capas alineadas (4). Estas interesantes cualidades hacen que se preste especial atención al estudio sistemático de sus propiedades dieléctricas, que son de vital importancia ya que a partir de ellas se puede obtener información detallada sobre la conductividad eléctrica y del efecto que sobre este parámetro tienen factores intrínseco y extrínsecos, tales como temperatura, presión, estructura molecular, estado de agregación, etc. Sin embargo, de este material poco o casi nada se ha reportado, a juicio del autor, sobre sus propiedades dieléctricas. Este hecho sirvió de base para la realización de la presente investigación cuyo propósito es estudiar el comportamiento dieléctrico y la conductividad de corriente alterna en muestras de PVCi preparadas en situ. La respuesta dieléctrica se obtuvo mediante la técnica de Espectroscopía Dieléctrica en el dominio de la frecuencia (5). En esta técnica se aplica un campo eléctrico armónico sobre las muestras a estudiar y se observa la respuesta a través de la constante dieléctrica y las pérdidas dieléctricas en función de la frecuencia del campo aplicado. En este trabajo el análisis de las partes real e imaginaria de la constante dieléctrica compleja y de la parte real de la conductividad se hizo en el marco de los formalismos de la función dieléctrica y del módulo eléctrico respectivamente, asumiendo una distribución de tiempos de relajación. Es importante mencionar que el uso del formalismo del módulo eléctrico aporta otras percepciones acerca de la respuesta en el interior del

volumen del material bajo estudio. El trabajo está estructurado en cinco capítulos. En el Capítulo I se presenta una introducción concisa sobre la investigación realizada. En el Capítulo II se presentan las bases teóricas que fundamentan el presente trabajo. El Capítulo III describe detalladamente la metodología utilizada. En el Capítulo IV se presentan los resultados obtenidos acompañados de la discusión pertinente. En el Capítulo V se presentan las conclusiones más relevantes extraídas de la discusión de los resultados. Finalmente se incorpora la bibliografía sobre la cual se apoyó la realización de este trabajo.

CAPITULO II MARCO TEÓRICO

2. Conceptos básicos sobre materiales poliméricos

2.1 Estructura química y física

Se define un polímero como un material formado por moléculas orgánicas grandes y largas denominadas macromoléculas en el que los átomos se unen formando una cadena lineal o una red tridimensional, mediante enlaces covalentes (6). Las macromoléculas se obtienen por reacciones químicas que resultan en la unión repetitiva de numerosas moléculas de menor tamaño denominadas monómeros, en un proceso conocido como polimerización. El número de monómeros existente en la cadena polimérica representa el grado de polimerización. Usualmente estos materiales representan compuestos orgánicos que contienen átomos de carbono conjuntamente con Hidrógeno, Oxígeno, Nitrógeno, Halógenos, etc. Como un ejemplo ilustrativo tomemos el polietileno, que tiene una estructura particularmente simple. El monómero a partir del cual se construye es el etileno que contiene un doble enlace de carbono, como indica la Figura 1a. El resultado de la correspondiente polimerización es el rompimiento del doble enlace y la formación de una cadena lineal de carbono donde a cada uno de estos átomos está unido un átomo de Hidrógeno, esta cadena lineal es el polietileno ilustrado en la Figura 1b.

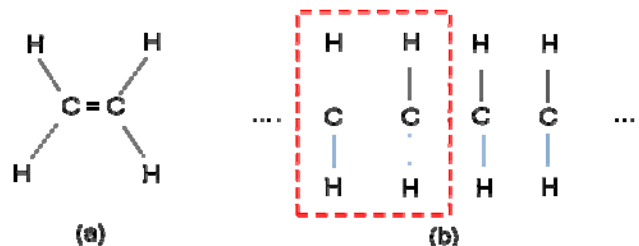


Figura 1. (a) Etileno. (b) Polietileno

Otro ejemplo típico es el poliestireno cuyo monómero constitutivo es el estireno. En este polímero los grupos fenil están unidos a cada uno de los átomos de carbono formando una arquitectura como la ilustrada en la Figura 2.

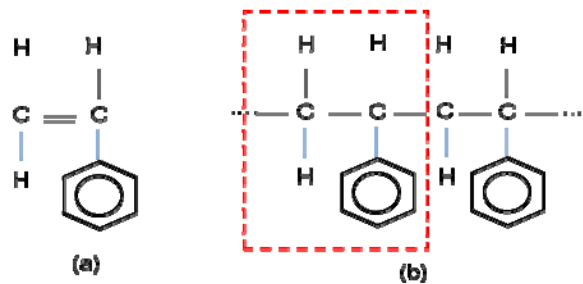


Figura 2. (a) Estireno. (b) Poliestireno

Estos dos ejemplos representan polímeros lineales, formados por una cadena única de monómeros y caracterizados por un grado único de polimerización. Sin embargo estas cadenas pueden presentar ramificaciones de mayor o menor tamaño, así como también pueden formar entrecruzamientos causados por el enlace entre átomos de distintas cadenas. La Figura 3 muestra un diagrama de los tipos de polímeros de acuerdo a la estructura de la cadena.

Cuando se ha obtenido por repetición de moléculas de un único monómero, se le denomina homopolímero y copolímero cuando la macromolécula es conseguida por la repetición de dos o más monómeros diferentes. La Figura 4 ilustra estas dos tipos de estructuras. En este contexto el Polietileno y el Poliestireno son homopolímeros, ya que resultan de un solo tipo de monómero, el Etileno y el Estireno respectivamente.

Los polímeros lineales suelen presentar masas moleculares muy grandes. Pero en la polimerización no todas las cadenas consiguen crecer la misma longitud,

resultando en una distribución de longitudes de cadena y consecuentemente en una distribución de masas moleculares.

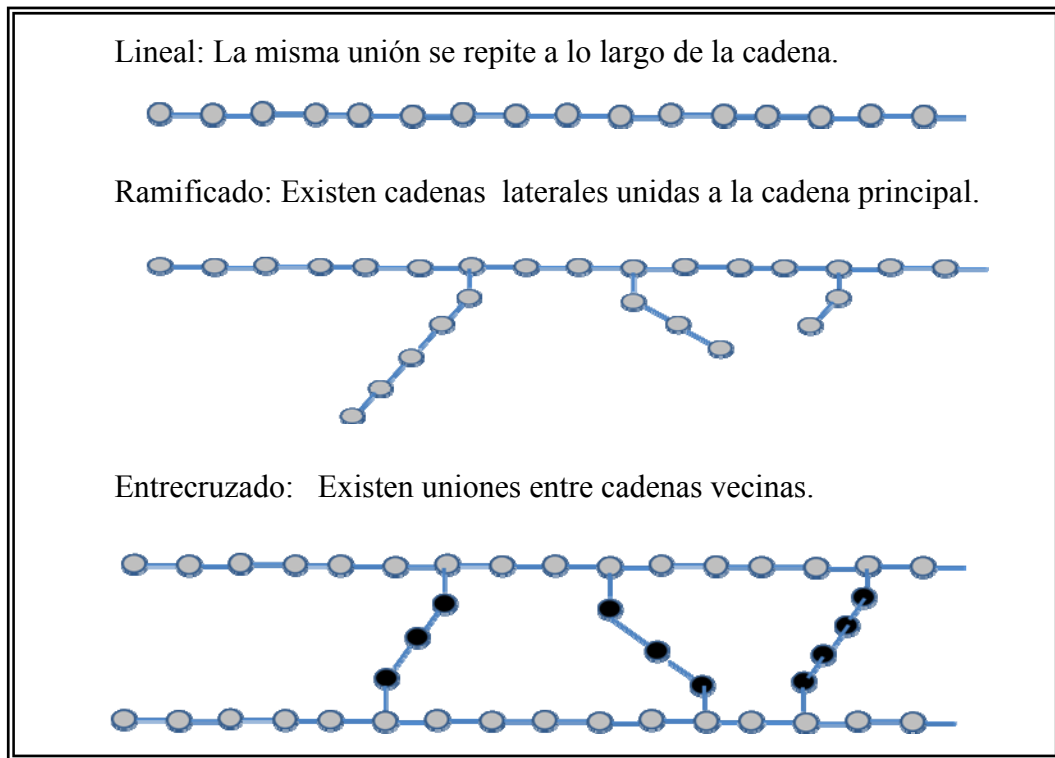


Figura 3. Tipos de polímeros según la estructura de la cadena.

De tal manera que para tener una completa caracterización es necesaria definir una función de distribución de las masa moleculares $f(M)$ donde M representa la masa molecular. Se introduce esta función de distribución tal que la expresión $f(M)dM$ describe la fracción de polímero con masa moleculares entre M y $M+dM$ y debe estar normalizada, esto es:

$$\int f(M)dM = 1 \quad (1)$$

La naturaleza química de los monómeros, la masa molecular y la estructura que presentan determinan las características de los polímeros resultantes.

- Homopolímero.



De acuerdo al ordenamiento de la disposición de los monómeros se obtienen los siguientes copolímeros:

- Copolímero alternante, los dos monómeros están dispuestos según un ordenamiento alternado.



- Copolímero al azar, los dos monómeros, pueden seguir cualquier ordenamiento.



- Copolímero de bloque, todos los monómeros de un mismo tipo se encuentran unidos entre sí.



- Copolímero de injerto, la cadena polimérica del monómero ○ se encuentra injertado en una cadena polimérica del monómero ●.

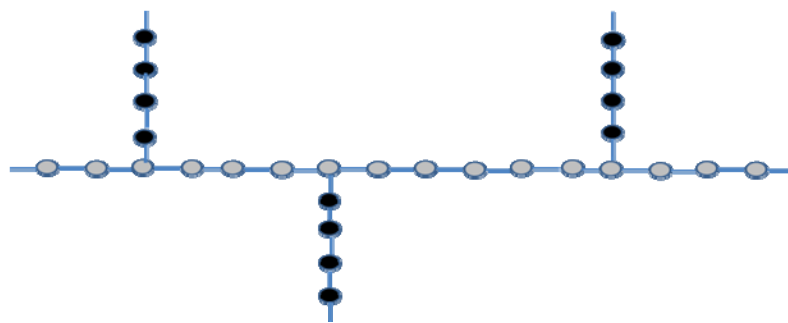


Figura 4. Homopolímero y Copolímero.

Bajo estas circunstancias, es conveniente tratar con una masa molecular promedio. Este promedio se determina a través de la masa molecular promedio numérico (M_n) o bien mediante la masa molecular promedio n peso (M_w). la masa molecular promedio numérico es la masa total de todas la moléculas poliméricas contenidas en una muestra, dividida entre el número total de moléculas existente en dicha muestra, es decir la media aritmética, esto es:

$$\langle M_n \rangle = \frac{\int_0^{\infty} Mf(M)dM}{\int_0^{\infty} f(M)dM} \quad (2)$$

La masa molecular promedio en peso está basada en el hecho de que una molécula de mayor tamaño contiene mayor proporción de la masa total de la muestra de polímero que las moléculas de menor tamaño, esto es la media cuadrática, entonces

$$\langle M_w \rangle = \frac{\int_0^{\infty} M^2f(M)dM}{\int_0^{\infty} Mf(M)dM} \quad (3)$$

El cociente entre M_w/M_n representa una medida de la heterogeneidad de la distribución de masas moleculares de un polímero y se conoce como índice de polidiversidad. Un valor alto de este índice indica que hay una gran cantidad de cadenas de muchas masas moleculares.

Otro aspecto importante es la configuración del polímero, determinada por la posición en el espacio de los grupos sustituyentes respecto a un átomo particular usualmente perteneciente a la cadena principal. La figura 5 ilustra las tres principales configuraciones de un material polimérico cuya cadena principal exhibe una conformación en zigzag y los grupos sustituyente se identifican con círculos.

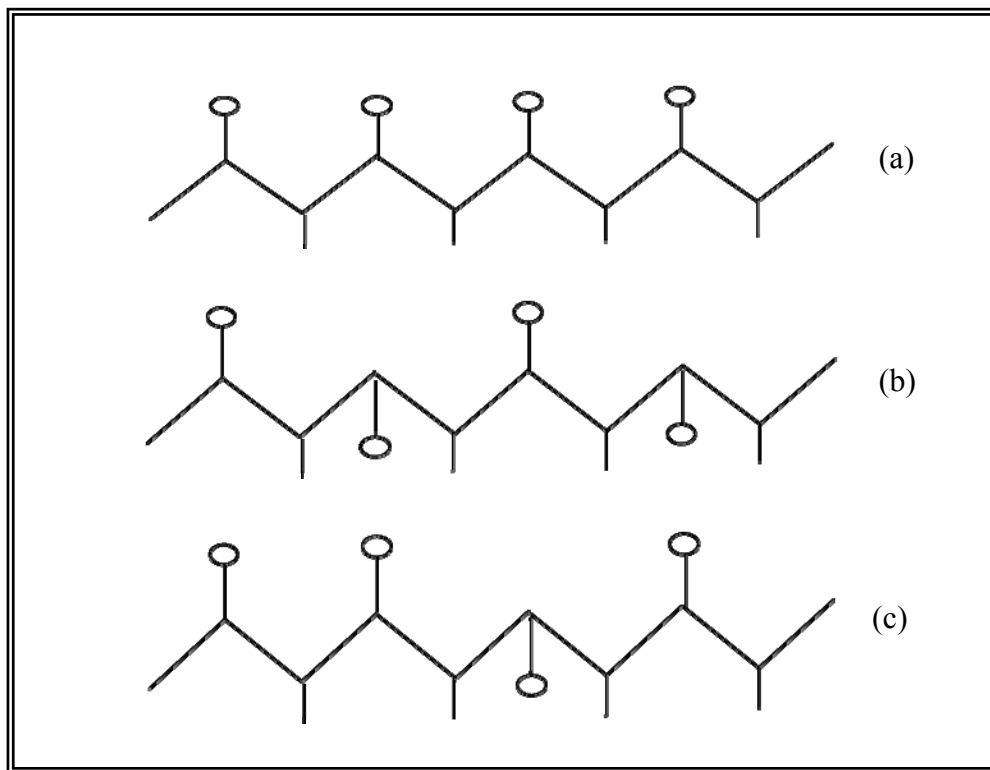


Figura 5. Configuraciones principales de un material polimérico.

Isotáctica. (b) Sindiotáctica. (c) Atáctica.

Como ejemplo práctico la Figura 6 muestra las correspondientes configuraciones del polipropileno con su conformación en zigzag de la cadena principal y el grupo sustituyente CH_3 .

La estructura física también juega un papel de importancia en la caracterización de los materiales poliméricos, está referida al orden presentado por unas moléculas respecto a otras. Para referirse a este ordenamiento se introducen los términos amorfo y cristalino para indicar las regiones desordenadas y ordenadas respectivamente. En el estado sólido estos términos se identifican como estado no-cristalino y cristalino.

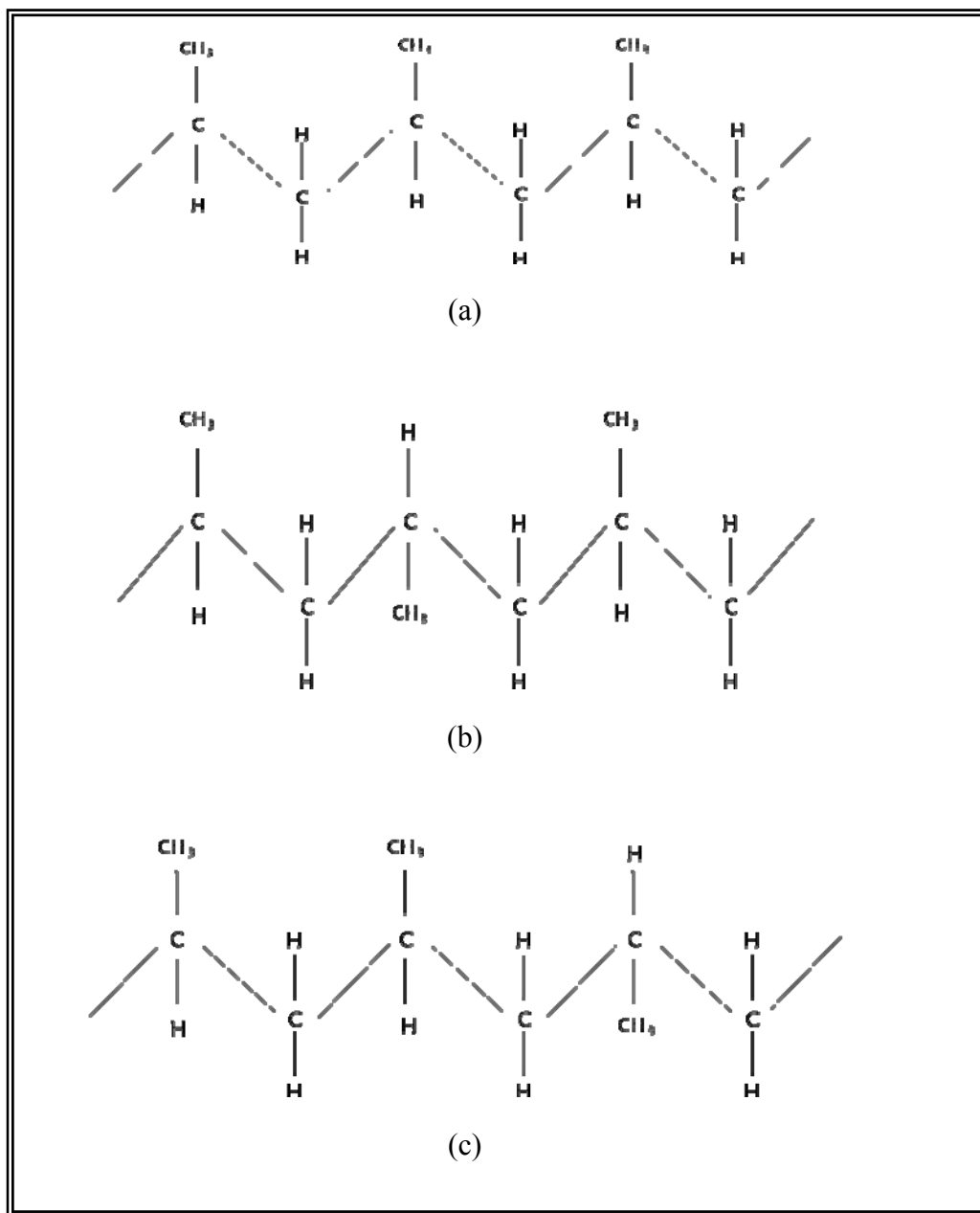


Figura 6. Configuraciones presentadas por el polipropileno.

(a) Isotáctica. (b) Sindiotáctica. (c) Atáctica.

En polímeros que presentan un estado cristalino las moléculas son química y geoméricamente regulares en su estructura, dando lugar al empaquetamiento de las cadenas moleculares y por ende a una disposición atómica ordenada (7). La Figura 7 representa uno de estos empaquetamientos llamados Lamelas.

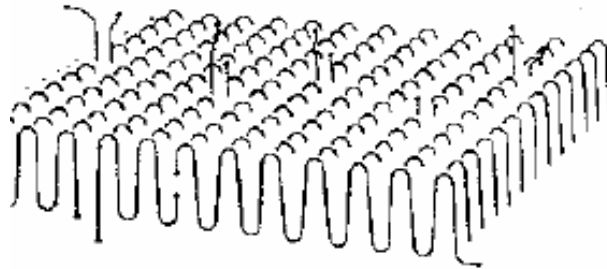


Figura 7. Modelo de Lamelas para el estado cristalino.

En cambio los polímeros no-cristalinos presentan una marcada irregularidad en su estructura, tales como polímeros ramificados, polímeros atácticos y copolímeros con cantidades significativas de dos o más monómeros bastante diferentes (8). La Figura 8 muestra un modelo esquemático de estas estructuras.

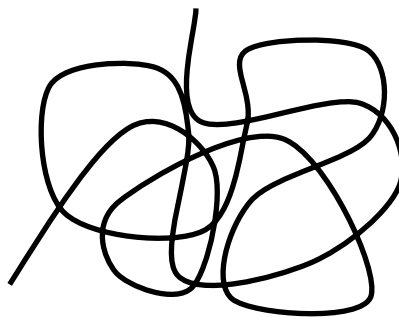


Figura 8. Modelo de ovillo para el estado no-cristalino.

En la práctica casi no existen polímeros completamente cristalinos siendo lo más usual que se presenten como una mezcla de regiones amorfas y cristalinas de tal manera que la morfología depende de la contribución del ovillo estadístico, propio de los polímeros no-cristalinos, y de la estructura lamelar, propio de los polímeros cristalinos. La Figura 9 ilustra un modelo gráfico de esta modalidad.

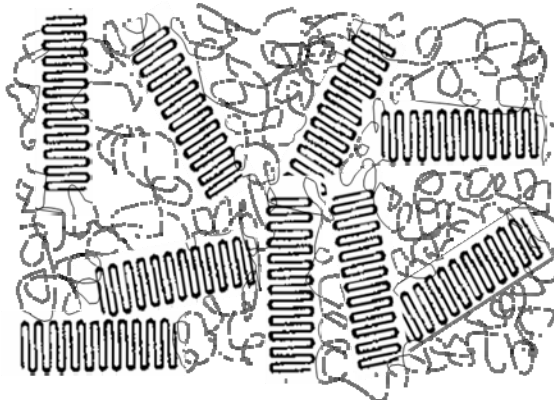


Figura 9. Modelo representativo de un polímero semi-cristalino.

Estos dos estados en que se presentan los materiales poliméricos determinan el comportamiento térmico y por ende el de las propiedades físicas, tales como las mecánicas y eléctricas. En efecto, los polímeros no-cristalinos presentan una temperatura crítica conocida como Temperatura de Transición Vítrea, T_g . A partir de la cual las cadenas adquieren un alto grado de movilidad trayendo como consecuencia que el material sufra marcados cambios en sus propiedades (9). Por debajo de la temperatura de transición vítrea los polímeros no-cristalinos se presentan rígidos, frágiles y transparentes en analogía con los vidrios de su contraparte inorgánica, en cambio que por encima de la T_g se presentan elásticos y flexibles. En el caso de polímeros cristalinos existe también una temperatura crítica conocida como Temperatura da Fusión T_M , a partir de la cual las cadenas poliméricas abandonan sus estructuras cristalinas y se transforman en un líquido desordenado, esta transición se conoce como fusión. Estos comportamientos indican que la transición vítrea y la

fusión son procesos distintos, es decir la transición vítrea es propia de los polímeros no-cristalinos mientras que la fusión es propia de los polímeros cristalinos. Dado que usualmente un polímero no se consigue completamente cristalinos sino que poseen un porcentaje significativos de regiones no-cristalinas, pueden coexistir una temperatura de transición vítrea y una temperatura de fusión en una misma muestra del polímero donde sólo en la parte no-cristalina ocurre la transición vítrea y la fusión sólo en la parte cristalina. Sin embargo, la temperatura exacta a la cual las cadenas poliméricas experimentan este gran cambio en su movilidad, depende de la estructura del polímero. La figura 10 muestra termogramas ilustrando estas dos temperaturas.

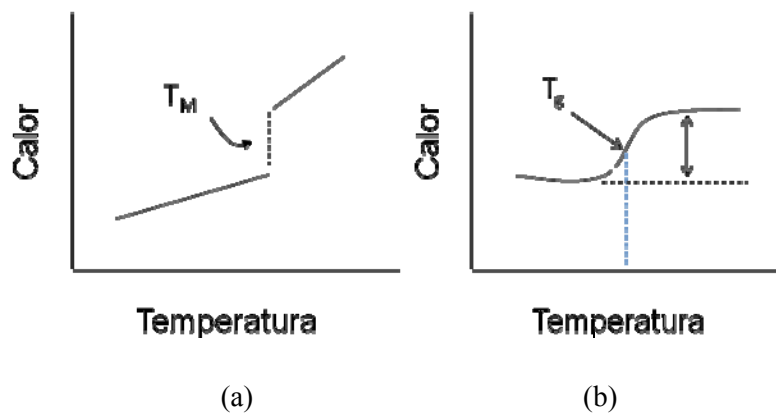


Figura 10. (a) Polímero cristalino. (b) Polímero no-cristalino.

2.2 Propiedades eléctricas

La estructura química y la naturaleza de los enlaces determinan las propiedades de conducción eléctrica en los materiales poliméricos. En efecto, los polímeros como materiales orgánicos, el solapamiento entre los orbitales moleculares y el intercambio intermolecular de electrones son pequeños (10), de tal manera que la estructura no es favorable para el transporte de portadores de carga y de aquí que estos materiales sean considerados generalmente aisladores dada su extremadamente

reducida conductividad eléctrica, como es el caso de polímeros con cadenas de enlaces simples, como el poliestireno y polietileno mostrados en la figura 1 y en la figura 2 respectivamente. En cambio, en polímeros cuyas cadenas están formadas por enlaces carbono-carbono dobles y simples alternadamente, el transporte de carga es posible y conforman los conocidos polímeros conductores intrínsecos (11), que entre los más familiares están el poliacetileno y el polipirrole. La figura 11 ilustra la fórmula estructural de estos dos polímeros conductores.

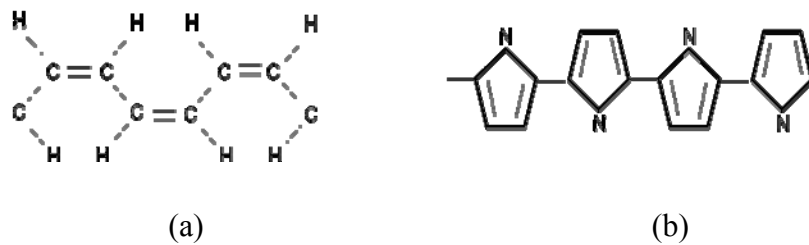


Figura 11. (a) Poliacetileno. (b) Polipirrole.

Si se observa la estructura del poliestireno mostrada en la figura 2, existen un grupo fenil colgando de la cadena principal de carbono. Estas estructuras poliméricas también se conocen como polímeros con grupos colgantes cuyo comportamiento eléctrico depende de la naturaleza de estos grupos. Si los grupos colgantes son eléctricamente inactivos el comportamiento es el de un aislador, como el poliestireno.

En cambio, si son eléctricamente activos, es posible la existencia de una migración de carga a través de estos grupos sin que la cadena principal intervenga en el proceso. Tal es el caso del poli-N-vinilcarbazole (PVK) donde moléculas de

carbazole cuelgan de la cadena principal (12). La figura 12 muestra la estructura molecular del Poli-N- vinilcarbazole.

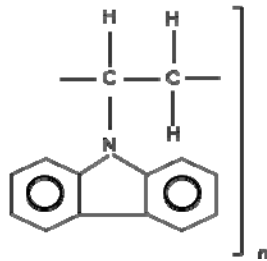


Figura 12. Estructura molecular de Poli-N-vinilcarbazole.

También pueden prepararse sistemas poliméricos conductores extrínsecos incorporando moléculas eléctricamente activas dentro de una matriz de polímero, para formar las conocidas mezclas (13) y los polímeros molecularmente dopados (14,15). Entre estas mezclas se incluyen los polielectrolitos que facilitan la difusión iónica. Los polielectrolitos usualmente se preparan introduciendo dentro del polímero sales iónicas para formar conductores iónicos de vital importancia en la fabricación de interesantes dispositivos de estado sólido, tales como baterías recargables, sensores químicos etc. Entre los más conocidos está el poli(óxido de etileno) mezclados con sales de Litio, Cobre, Potasio, etc. (16,17).

2.3 Mecanismos de conducción

Los mecanismos básicos del transporte de carga en un cristal depende de la naturaleza de la interacción electrón-electrón y de la interacción electrón-fonón. Por ejemplo, en los sólidos cristalinos inorgánicos la estructura se caracteriza por sus fuertes enlaces covalentes o iónicos entre átomos en la red, consecuentemente el solapamiento entre los orbitales atómicos es extenso lo cual se traduce en una interacción electrón-electrón muy fuerte y por consiguiente mucho mayor que la interacción electrón-fonón, de tal manera que un electrón se comporta como una

partícula casi libre ocasionalmente desviado por fonones dando lugar a un transporte coherente. Bajo estas circunstancias la interacción electrón-fonón es considerada como una pequeña perturbación, condición que permite explicar el fenómeno de transporte de portadores de carga en el marco de la teoría de bandas (18), para lo cual debe cumplirse que el ancho de las bandas de energía (W) siga la relación:

$$W > \hbar\omega_0 \quad (4)$$

Donde \hbar es la constante de Planck y ω_0 la frecuencia de Debye para ondas acústicas. En este modelo existe una banda completamente vacía denominada Banda de Conducción donde los estados son deslocalizados y una banda completamente llena denominada Banda de Valencia, separadas por una brecha denominada Banda Prohibida E_g cuyo ancho determina el carácter eléctrico del cristal como conductor, aislador o semiconductor.

En cambio en los sólidos cristalinos orgánicos los enlaces son debido principalmente a fuerzas de Van der Waals o de London entre moléculas y por lo tanto más débiles, consecuentemente, como ya se dijo antes, el solapamiento entre sus orbitales moleculares es más pobre y el ancho de bandas más estrecho (10). Por consiguiente se espera que la interacción electrón-electrón sea menos fuerte que la correspondiente a cristales inorgánicos y la interacción electrón-fonón empieza a tener importancia.

En el caso de sólidos inorgánicos no-cristalinos se pierde el orden atómico en la estructura. Este desorden trae como consecuencia la aparición de estados localizados en la banda prohibida (19) a través de los cuales los portadores de carga pueden

movilizarse por un mecanismo de pequeños saltos entre ellos. En estos sólidos aun es aplicable el modelo de bandas de energía.

En los sólidos orgánicos no-cristalinos (polímeros amorfos) la interacción electrón-fonón domina sobre la interacción electrón-electrón por lo que deja de ser considerada como una pequeña perturbación y por consiguiente el modelo de bandas de energía ya no es aplicable al transporte de cargas. Esta fuerte interacción electrón-fonón también introduce estados localizados en la estructura, de tal manera que el único mecanismo posible de migración de cargas es el de pequeños saltos entre ellos (20). La figura 13 ilustra el salto de un portador de carga desde una posición A hasta una posición B ubicada a una separación energética $\Delta\varepsilon$ y a una separación espacial R.

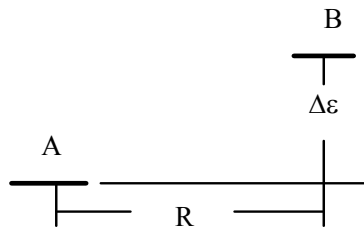


Figura 13. Representación esquemática de dos posiciones de salto separadas energéticamente $\Delta\varepsilon$ y espacialmente R.

Para el estudio del transporte eléctrico de un material polimérico, dos consideraciones básicas deben tomarse en cuenta. Una es conocer cuanta energía se necesita para ionizar las moléculas (o átomos) para generar cargas libres y otra es establecer como estas cargas libres se mueven a través del material. Dos métodos son comúnmente usados para este fin, conductividad inducida por radiación usando la técnica del tiempo de vuelo (21), y la observación de la respuesta del polímero a la aplicación de un campo eléctrico externo (22). Para efecto de lo concerniente a los objetivos de este trabajo solo se prestará atención a la segunda opción.

2.4 Respuesta del material a la aplicación de un campo eléctrico externo

Cuando un campo eléctrico es aplicado por ejemplo a un metal, los electrones son libres de moverse y conducir una corriente. En cambio los polímeros y los átomos que lo constituyen tienen sus electrones íntimamente ligados a la cadena principal y a grupos moleculares a través de enlaces covalentes. Tal es el caso de polímeros con enlaces simples como el poliestireno y polietileno, mencionados previamente. Estos enlaces covalentes hacen más difícil soportar el movimiento de electrones y por lo tanto actúan como aisladores eléctricos. No todos los polímeros se comportan de la misma manera cuando están sujetos a la acción de un campo eléctrico externo. En efecto, a los enlaces químicos se asocian entidades conocidas como dipolos eléctricos cuya principal propiedad es el momento dipolar eléctrico $\vec{\mu}$, definido como:

$$\vec{\mu} = q\vec{r} \quad (5)$$

donde q es la carga eléctrica de cada átomo que forma el enlace y r la separación entre ellos, distancia dipolar. La tabla 1 muestra algunos momentos dipolares de algunos enlaces representativos.

Tabla 1: Momentos dipolares asociados a algunos enlaces

Enlace	Dirección y sentido del momento
C – H	C ← H
C – O	C → O
C – Cl	C → Cl
C – F	C → F

El momento dipolar total de una molécula polimérica a menudo se interpreta como la suma vectorial de los momentos de los monómeros individuales y esto depende de la configuración de las moléculas.

$$\vec{\mu} = \sum_{i=1}^N \vec{\mu}_i \quad (6)$$

Donde $\vec{\mu}_i$ es el momento dipolar del monómero número i . Sin embargo, la configuración molecular está cambiando constantemente de tal manera que sólo un momento dipolar promedio puede ser definido.

La figura 14 ilustra la estructura de algunos polímeros representada en términos de los momentos dipolares de los enlaces.

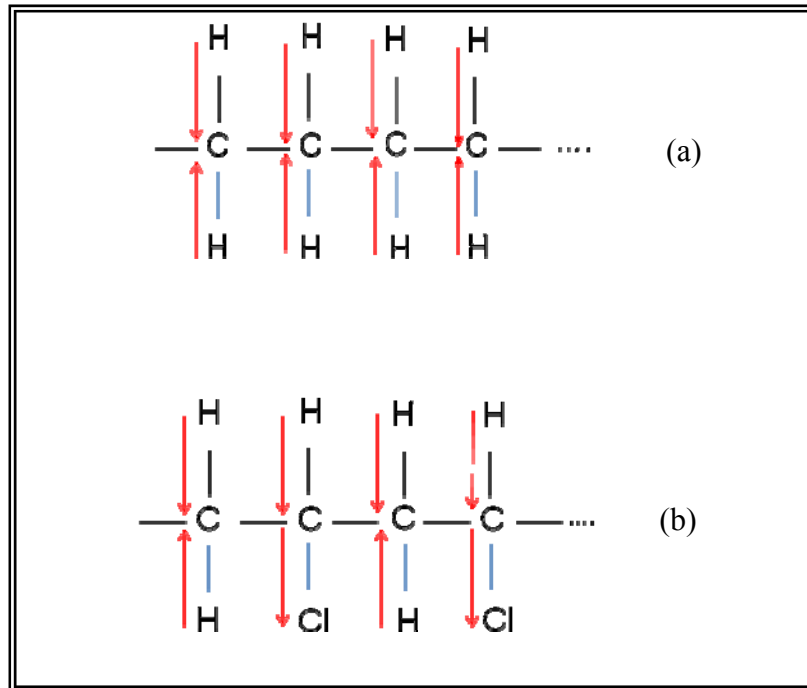


Figura 14. (a) Polietileno (b) Cloruro de polivinilo.

En este contexto, los polímeros se clasifican en polares y no polares para describir la diferencia en el comportamiento ante la presencia de un campo eléctrico externo. En las moléculas no-polares existe una simetría de las densidades de carga positiva y negativa del sistema. La carga positiva procede del núcleo y está localizada; la carga negativa procede de los electrones y está deslocalizada, la extensión de la deslocalización depende de la estructura química. La Figura 15 muestra una representación gráfica de una molécula no polar. Mientras que en las moléculas polares existe asimetría entre estas densidades de carga. Los cambios en la densidad de la carga positiva resultan de transformaciones estructurales de las moléculas, tales como transiciones isoméricas, rotación de grupos, vibraciones, etc La figura 16 esquematiza una molécula polar.

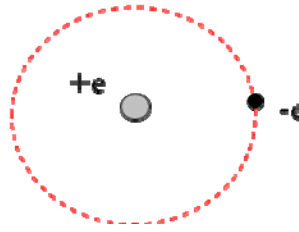


Figura 15. Representación esquemática de una molécula no polar.

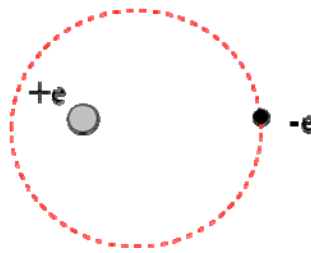


Figura 16. Representación esquemática de una molécula polar.

En moléculas poliméricas esta clasificación se interpreta dependiendo del momento dipolar total de la molécula de acuerdo a la Ec.(6). Esto es, si es cero el polímero se considera no-polar, en cambio si es diferente de cero, es un polímero polar. Por ejemplo, en la figura 14 el cloruro de polivinilo y el polietileno son polímeros polar y no-polar, ya que sus momentos dipolares totales son diferente de cero y cero respectivamente de acuerdo a la Ec.(6).

En los polímeros polares los momentos dipolares permanentes, creados por la asimetría de las distribuciones de cargas, en presencia de un campo eléctrico tienden a moverse intentando alinearse con el campo. Este proceso hace que el material se polarice creando el fenómeno conocido como polarización dipolar. En los polímeros no-polares no hay dipolos presentes y la aplicación de un campo eléctrico no trata de alinear ningún dipolo, pero si mueve los electrones pequeñas distancias respecto a la carga positiva, creando una situación similar a la mostrada en la figura 16. Es decir

se induce la creación de un dipolo (dipolo inducido). Este proceso de polarización representa la respuesta del material a la aplicación de un campo eléctrico externo y se identificara por el término P ó en forma vectorial P . Esta respuesta puede estudiarse de dos maneras; una en el dominio del tiempo, donde se analiza la respuesta a la acción de un campo eléctrico dependiente del tiempo, $E(t)$; otra en el dominio de la frecuencia, midiendo la respuesta a la aplicación de un campo eléctrico armónico de frecuencia angular ω .

2.4.1 En el Dominio del Tiempo

La magnitud de un campo eléctrico variable en el tiempo, $E(t)$ se puede expresar como una sucesión de pulsos de diferentes amplitudes, y si el material es isotrópico la polarización originada también puede expresarse como una sucesión de pulsos. Como el material no siempre responde en forma instantánea, el valor de la polarización $P(t)$ en un instante t dependerá de las amplitudes de los pulsos del campo en dicho instante t y en tiempos anteriores t' , de tal manera que la respuesta $P(t)$ vendrá dada por la integral de convolución:

$$P(t) = \epsilon_0 \int_0^t f(t-t') E(t-t') dt' \quad (7)$$

donde la función $f(t)$ representa la función de respuesta dieléctrica con las siguientes propiedades básicas:

$$f(t) = \begin{cases} 0 & \text{para } t \leq 0 \\ 1 & \text{para } t \rightarrow \infty \end{cases} \quad (8)$$

La Ec.(8) indica que no hay respuesta antes de aplicar el campo y desaparece a medida que el tiempo crece. De tal manera que la función $f(t)$ describe la respuesta dinámica de los mecanismos de polarización, es decir, es una medida de cuanta polarización existirá a un tiempo t después de una cierta cantidad de efectos de polarización como consecuencia de la magnitud del campo $E(t)$ y del tiempo durante el cual está siendo aplicado, su integración, esto es $\int_0^{\infty} f(t)dt$ debe ser finita, lo cual indica que existe un límite a la cantidad de polarización posible en el material. Siendo el material isotrópico la respuesta dada por la Ec.(7) debe ser lineal y susceptible al principio de superposición. La aplicación de una señal de campo eléctrico tipo escalón a $t = 0$, de la forma:

$$E(t) = E_0 \Gamma(t) \quad (9)$$

donde $\Gamma(t)$ es la función escalón unitaria, descrita por:

$$\Gamma(t) = \begin{cases} 0 & t < 0 \\ \text{infinita} & t = 0 \\ 1 & t > 0 \end{cases}$$

que simplifica la Ec.(7) al remover la convolución, ya que la polarización al instante t de un pulso desde 0 hasta E_0 al tiempo $t = 0$ es justo una integral de $f(t)$.

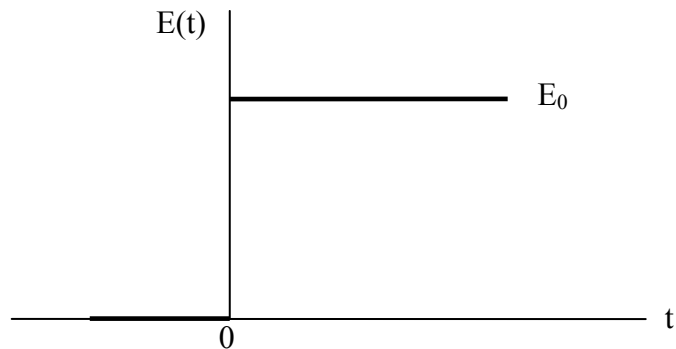


Figura 17. Esquematización de un pulso de campo eléctrico de amplitud E_0 .

Esto es:

$$P(t) = \epsilon_0 E_0 \int_0^t f(t') dt' \quad (10)$$

En vista de la limitación impuesta por la integral de la función de respuesta dieléctrica, la polarización adquiere un valor estático P_s para $t \rightarrow \infty$. La figura 18 muestra la evolución temporal de la polarización del material expuesto a un pulso de campo eléctrico de magnitud E_0 a un tiempo $t=0$.

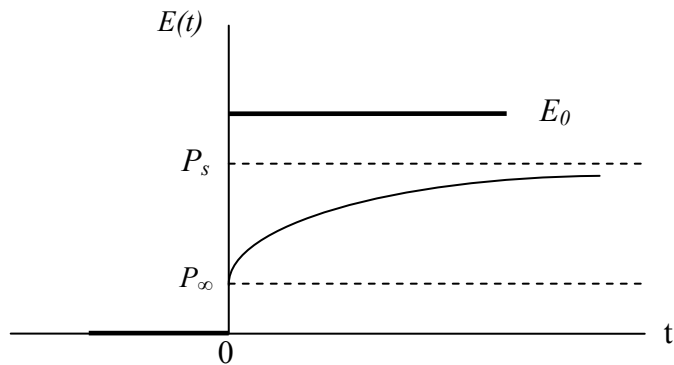


Figura 18. Evolución temporal de la polarización del material expuesto a un pulso de campo eléctrico de magnitud E_0 a un tiempo $t=0$.

P_∞ corresponde a la respuesta instantánea, esto es $P(0) = P_\infty$ que incluye todos los procesos de polarización muy rápidos (electrónica, iónica, etc) que envuelven la creación de dipolos inducidos, seguida de una respuesta retardada que incluye el proceso de orientación de los dipolos permanentes y finalmente una tendencia a alcanzar el valor de equilibrio P_s para $t \rightarrow \infty$.

Sí se asume que la evolución temporal de la polarización mostrada en la figura 18 puede describirse por una ecuación diferencial de primer orden (23):

$$\frac{dP(t)}{dt} = \frac{P_s - P(t)}{\tau} \quad (11)$$

la solución para $P(t)$ será de la forma:

$$P(t) = P_s + (P_0 - P_s) \left[1 - \exp\left(-\frac{t}{\tau}\right) \right] \quad (12)$$

Se puede observar que la polarización tiene dos términos: uno instantáneo, P_s y otro retardado, $(P_0 - P_s) \left[1 - \exp\left(-\frac{t}{\tau}\right) \right]$ que se corresponden con las dos contribuciones mencionadas anteriormente.

En este contexto, la polarización representada por la integral de convolución de la Ec.(7) se asocia con la respuesta retardada, de tal manera que la polarización $P(t)$ generada por una excitación $E(t)$ a cualquier instante, puede expresarse como:

$$P(t) = P_s + \epsilon_0 \int_0^t f(t-t') E(t-t') dt' \quad (13)$$

Desde el punto de vista electrostático a veces es conveniente reemplazar la intensidad del campo eléctrico $E(t)$ por el desplazamiento eléctrico $D(t)$, el cual es una medida de la densidad de carga sobre un electrodo de un capacitor, por ejemplo de un capacitor de placas paralelas, que contiene un material polarizado una cantidad $P(t)$ y está bajo la acción de una intensidad de campo eléctrico $E(t)$, esto es:

$$D(t) = \epsilon_0 E(t) + P(t) \quad (14)$$

ó en forma vectorial
$$\vec{D}(t) = \epsilon_0 \vec{E}(t) + \vec{P}(t) \quad (15)$$

Por otro lado, la función de respuesta dieléctrica $f(t)$ se visualiza como la derivada temporal de la susceptibilidad eléctrica $\chi(t)$ del material, la cual cubre todo tipo de proceso de polarización, esto es:

$$f(t) = \frac{\partial \chi(t)}{\partial t} \quad (16)$$

de la Ec.(10), la polarización $P(t)$ queda entonces expresada de la forma:

$$\vec{P}(t) = \epsilon_0 \chi(t) \vec{E}(t) \quad (17)$$

Aquí se introduce la constante dieléctrica $k(t)$ como una medida de la polarizabilidad de la molécula y definida como $k(t) = 1 + \chi(t)$, entonces:

$$\vec{P}(t) = \epsilon_0 [k(t) - 1] \vec{E}(t) \quad (18)$$

y en virtud de la Ec.(15), el desplazamiento eléctrico se escribe en la forma:

$$\vec{D}(t) = \epsilon_0 k(t) \vec{E}(t) \quad (19)$$

Se sabe que el campo eléctrico $E(t)$ genera una densidad de corriente total $J(t)$, que de acuerdo a la Ley de Amper-Maxwell, viene dada por:

$$\vec{J}(t) = \sigma \vec{E}(t) + \frac{\partial \vec{D}(t)}{\partial t} \quad (20)$$

donde el término $\sigma \vec{E}(t)$ representa la densidad de corriente de conducción producto del movimiento de posibles cargas libres existente en el material (electrones, iones) y

el segundo término la densidad de corriente de desplazamiento, \vec{j}_D , producto de los procesos de polarización, de tal manera que

$$j_D(t) = \frac{\partial D(t)}{\partial t} \quad (21)$$

O en forma vectorial

$$\vec{j}_D(t) = \frac{\partial \vec{D}(t)}{\partial t} \quad (22)$$

y en virtud de la Ec.(19) se tiene:

$$\vec{j}_D(t) = \epsilon_0 \frac{\partial}{\partial t} [k(t) \vec{E}] \quad (23)$$

El objetivo inmediato de las medidas en el dominio del tiempo es precisamente obtener la corriente de desplazamiento o de polarización. Entonces el desplazamiento eléctrico dado por la ec.(14) puede escribirse con la ayuda de la ec.(13), como:

$$D(t) = \epsilon_0 E(t) + P_{\infty} + \epsilon_0 \int_0^{\infty} f(t') E(t - t') dt' \quad (24)$$

$$D(t) = \epsilon_0 + E(t) + \epsilon_0 \chi_{\infty} E(t) + \epsilon_0 \int_0^{\infty} f(t') E(t - t') dt' \quad (25)$$

A partir de la Ec.(25) es posible hallar la densidad de corriente de desplazamiento como respuesta a la aplicación de la señal escalón del campo eléctrico, en efecto definimos una constante dieléctrica a altas frecuencias k_{∞} , como:

$$k_{in} = 1 + \chi_{in} \quad (26)$$

Entonces

$$D(t) = \epsilon_0 E(t) + \epsilon_0 (k_{in} - 1) E(t) + \epsilon_0 \int_0^{\infty} f(t') E(t - t') dt' \quad (27)$$

$$D(t) = \epsilon_0 k_{in} E(t) + \epsilon_0 \int_0^{\infty} f(t') E(t - t') dt' \quad (28)$$

Para la señal $E(t) = E_0 \Gamma(t)$ se tiene:

$$D(t) = \epsilon_0 k_{in} E_0 \Gamma(t) + \epsilon_0 E_0 \int_0^{\infty} f(t') \Gamma(t - t') dt' \quad (29)$$

La corriente de desplazamiento vendrá dada por la derivada temporal de la Ec.(29),

$$I_D = \frac{\partial}{\partial t} D(t) = \epsilon_0 k_{in} E_0 \frac{\partial \Gamma(t)}{\partial t} + \epsilon_0 E_0 \frac{\partial}{\partial t} \left[\int_0^{\infty} f(t') \Gamma(t - t') dt' \right] \quad (30)$$

$$I_D(t) = \frac{\partial}{\partial t} D(t) = \epsilon_0 k_{in} E_0 \frac{\partial \Gamma(t)}{\partial t} + \epsilon_0 E_0 \int_0^{\infty} f(t') \frac{\partial}{\partial t} \Gamma(t - t') dt' \quad (31)$$

La derivada de la función escalón es la función Delta de Dirac, entonces:

$$\frac{\partial \Gamma(t)}{\partial t} = \delta(t) \Rightarrow \frac{\partial}{\partial t} \Gamma(t - t') dt' = \delta(t - t') \quad (32)$$

$$I_D(t) = \frac{\partial}{\partial t} D(t) = \epsilon_0 k_{in} E_0 \delta(t) + \epsilon_0 E_0 \int_0^{\infty} f(t') \delta(t - t') dt'$$

como $\int_0^{\infty} f(t') \delta(t - t') dt' = f(t)$ la Ec.(32) se reduce a:

$$I_D(t) = \epsilon_0 k_{in} E_0 \delta(t) + \epsilon_0 E_0 f(t) \quad (33)$$

Se puede decir ahora que en el dominio del tiempo la excitación por aplicación de pulsos de campo eléctrico es, analíticamente y técnicamente, una manera simple de estimular y obtener respuestas dieléctricas.

Una variante a la aplicación de un pulso es aplicar un campo electrostático de magnitud E_0 y removerlo casi instantáneamente a un tiempo $t = t_c$, resultando de este procedimiento una corriente de polarización ó corriente de desplazamiento, I_D , de corta duración. Esta corriente de desplazamiento generalmente se conoce como corriente de absorción. La figura 19 muestra la evolución temporal típica de la corriente de absorción. Nos dice que para tiempos $t > t_c$ la corriente de polarización tiende a desaparecer, y en concordancia con la Ec.(20) la muestra solo cargaría con la corriente de conducción, I_c .

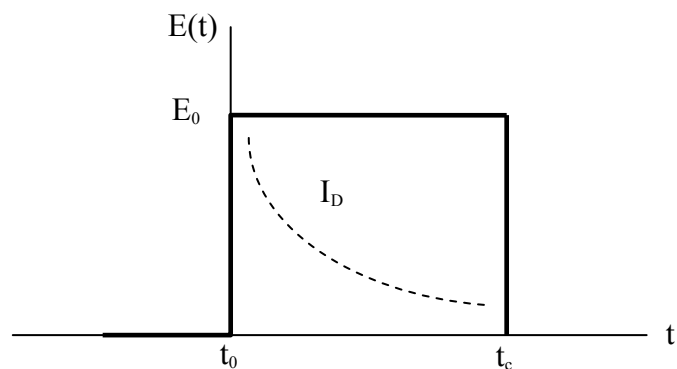


Figura 19. Evolución temporal típica de la corriente de polarización

La figura 20 ilustra la manera como varía con el tiempo la corriente eléctrica a través del material cuando está bajo la acción de un campo eléctrico de corriente directa.

Este comportamiento de la corriente mostrado en la figura 20 indica que en las mediciones con corriente directa, los valores de la corriente de conducción deben tomarse después de que la corriente de absorción desaparece.

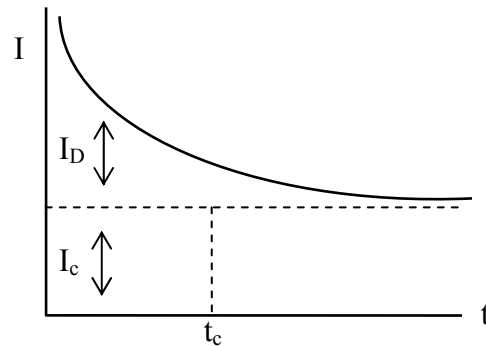


Figura 20. Variación temporal de la corriente eléctrica a través del material.

2.4.2 En el Dominio de la Frecuencia

El dominio de la frecuencia está ligado al dominio del tiempo a través del análisis de Fourier, según el cual cualquier función dependiente del tiempo puede expresarse como una superposición de funciones armónicas, de tal manera que para obtener la respuesta en el dominio de la frecuencia basta aplicar un campo eléctrico armónico de la forma $E(\omega, t) = E_0 \exp(j\omega t)$ y dado que la respuesta es lineal, la polarización también será armónica.

Para iniciar el análisis consideremos de nuevo la polarización en el dominio del tiempo $P(t) = \epsilon_p \int_0^t f(t') E(t-t') dt'$, entonces para un campo eléctrico armónico se tiene,

$$P(\omega) = \epsilon_p \int_0^{\infty} f(t') E_0 \exp[j\omega(t-t')] dt' \quad (34)$$

$$P(\omega) = \epsilon_0 \epsilon_0 \exp(j\omega t) \int_0^{\infty} f(t') \exp(-j\omega t') dt' \quad (35)$$

La integral $\int_0^{\infty} f(t') \exp(-j\omega t') dt' = F(\omega)$ es la Transformada de Fourier de $f(t)$, entonces

$$P(\omega) = \epsilon_0 \bar{E}(\omega) F(\omega) \quad (36)$$

En concordancia con la Ec.(17) se identifica $F(\omega)$ con la susceptibilidad eléctrica $\chi(t)$ que ahora es un número complejo dependiente de la frecuencia, esto es $\chi(t) \rightarrow \chi^*(\omega)$, entonces:

$$P(\omega) = \epsilon_0 \chi^*(\omega) \bar{E}(\omega) \quad (37)$$

o en forma vectorial

$$\bar{P}(\omega) = \epsilon_0 \chi^*(\omega) \bar{E}(\omega) \quad (38)$$

El desplazamiento eléctrico en el dominio del tiempo dado en la Ec.(15) se transforma en el dominio de la frecuencia en:

$$D(\omega) = \epsilon_0 E(\omega) + P(\omega) \quad (39)$$

o en forma vectorial

$$\bar{D}(\omega) = \epsilon_0 \bar{E}(\omega) + \bar{P}(\omega) \quad (40)$$

$$\bar{D}(\omega) = \epsilon_0 \bar{E}(\omega) + \epsilon_0 \chi^*(\omega) \bar{E}(\omega) \quad (41)$$

$$\bar{D}(\omega) = \epsilon_0 [1 + \chi^*(\omega)] \bar{E}(\omega) \quad (42)$$

$1 + \chi^*(\omega) = k^*(\omega)$ define la constante dieléctrica compleja, entonces

$$\bar{D}(\omega) = \epsilon_0 k^*(\omega) \bar{E}(\omega) \quad (43)$$

Vemos que en el dominio de la frecuencia la respuesta dieléctrica se reduce a la obtención de la constante dieléctrica compleja, dada por:

$$k^*(\omega) = k'(\omega) - jk''(\omega) \quad (44)$$

donde la parte real $k'(\omega)$ se refiere a la constante dieléctrica y la parte imaginaria $k''(\omega)$ a las pérdidas dieléctricas. Estas componentes no son independientes una de otra, sino que están relacionadas entre sí a través de las ecuaciones de dispersión de Kramers - Krönig

$$k'(\omega) = \frac{1}{\pi} \int_{-\infty}^{\infty} k''(\omega') \frac{2\omega'}{\omega'^2 - \omega^2} d\omega' \quad (45)$$

$$k''(\omega) = -\frac{1}{\pi} \int_{-\infty}^{\infty} k'(\omega') \frac{2\omega'}{\omega'^2 - \omega^2} d\omega'$$

2.5 Fenómenos de relajación

En las medidas dieléctricas en el dominio de la frecuencia siempre aparecen procesos de relajación. El caso más simple es el propuesto por Debye (5), que puede estudiarse mirando la evolución temporal de la polarización ilustrada en la figura 18 y descrita en la Ec.(12). En esta ecuación el segundo término representa la respuesta retardada, $P_0(t)$, debida a la orientación de los dipolos moleculares en un proceso relativamente lento; de manera que la polarización puede reescribirse como:

$$P(t) = P_{\infty} + P_0(t) \quad (46)$$

Consideremos de nuevo que la polarización se relaja siguiendo la Ec.(11), entonces

$$\frac{d[P_{\infty} + P_0(t)]}{dt} = \frac{P_s - [P_{\infty} + P_0(t)]}{\tau} \quad (47)$$

$$\frac{dP_{\infty}}{dt} + \frac{dP_0(t)}{dt} = \frac{(P_s - P_{\infty}) - P_0(t)}{\tau} \quad (48)$$

$$\frac{dP_0(t)}{dt} = \frac{(P_s - P_{\infty}) - P_0(t)}{\tau} \quad (49)$$

Expresada en términos de la permitividad, $\epsilon(\omega)$, se tiene

$$\frac{dP_0(t)}{dt} = \frac{(\epsilon_s - \epsilon_{\infty})E(t) - P_0(t)}{\tau} \quad (50)$$

donde ϵ_s y ϵ_{∞} son los valores de la permitividad a bajas y altas frecuencias respectivamente.

Podemos escribir la Ec(50) para $E(t) = E_0 \exp(j\omega t)$ en la forma:

$$\frac{dP_0(t)}{dt} + \frac{1}{\tau} P_0(t) = \frac{(\epsilon_s - \epsilon_{\infty})}{\tau} E_0 \exp(j\omega t) \quad (51)$$

En el estado estacionario se espera una solución de la Ec.(51) de la forma:

$$P_0(t) = A \exp(j\omega t) \quad (52)$$

Sustituyendo en la Ec.(51) se obtiene para la constante A

$$A = \frac{(\epsilon_s - \epsilon_{\infty})}{(1 + j\omega\tau)} E_0 \quad (53)$$

Consecuentemente

$$P_p(t) = \frac{(\epsilon_s - \epsilon_\infty)}{(1 + j\omega\tau)} E(t) \quad (54)$$

La Ec.(54) nos dice que la polarización de orientación es un número complejo y de acuerdo a la Ec.(46) $P(t)$ también es un número complejo; de las Ecs.(17) y (46) se tiene:

$$\epsilon_p \chi''(\omega) E(t) = P_p + P_o(t) \quad (55)$$

Expresando la susceptibilidad en términos de la permitividad compleja $\epsilon^*(\omega)$, se tiene de la Ec.(55)

$$P_p(t) = (\epsilon^* - \epsilon_\infty) E(t) \quad (56)$$

Igualando Ec.(56) con Ec.(54) se tiene una expresión para la permitividad compleja de la forma:

$$\epsilon^*(\omega) = \epsilon_\infty + \frac{(\epsilon_s - \epsilon_\infty)}{(1 + j\omega\tau)} \quad (57)$$

o en términos de la constante dieléctrica compleja

$$k^*(\omega) = k_\infty + \frac{(k_s - k_\infty)}{(1 + j\omega\tau)} \quad (58)$$

donde k_s y k_∞ son las constantes dieléctricas a bajas y altas frecuencias respectivamente. Estas ecuaciones se conocen como ecuaciones de dispersión de Debye, cuyas partes real e imaginaria se obtiene como:

$$k'(\omega) = k_{\infty} + \frac{k_s - k_{\infty}}{1 + \omega^2 \tau^2} \quad (59)$$

$$k''(\omega) = \frac{\omega \tau (k_s - k_{\infty})}{1 + \omega^2 \tau^2} \quad (60)$$

La figura 21 muestra el espectro dieléctrico de $k'(\omega)$ y $k''(\omega)$ en una representación lineal – log. El valor máximo de las pérdidas ocurre cuando $\omega\tau = 1$; esto es $\omega_{\max} = 1/\tau$. Que representa la frecuencia de relajación. La ubicación de este pico permite obtener el tiempo de relajación a partir de medidas experimentales.

Manipulando algebraicamente las ecuaciones de dispersión de Debye se obtiene la expresión

$$\left(k' - \frac{k_s - k_{\infty}}{2}\right)^2 + k''^2 = \left(\frac{k_s - k_{\infty}}{2}\right)^2 \quad (61)$$

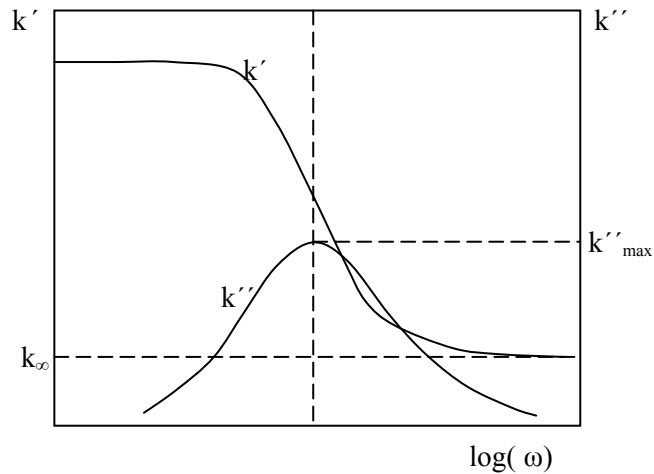


Figura 21. Curvas de dispersión de Debye.

La Ec. 61 en el plano $k'' - k'$, representa una semi-circunferencia de radio $(k_s - k_\infty)/2$ y centro $[(k_s + k_\infty)/2, 0]$.

La figura 22 es una representación gráfica de la Ec.(61).

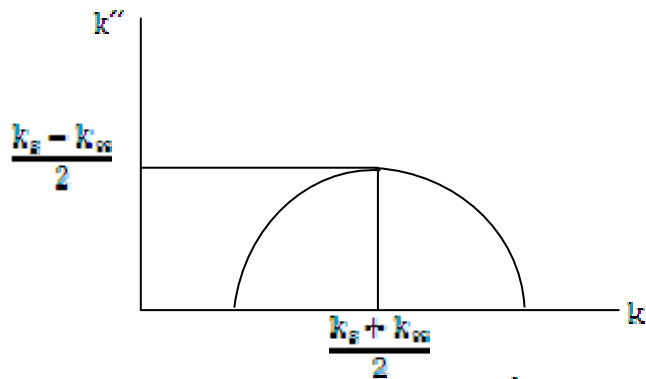


Figura 22. Semicircunferencia de Debye.

Representando en el plano complejo la data de la constante dieléctrica compleja de un material dieléctrico, se puede comprobar geoméricamente cuanto se aproxima su comportamiento al modelo de Debye.

Resultados experimentales para muchos líquidos polares concuerdan con esta curva. Sin embargo, para muchos sistemas estudiados, incluyendo polímeros, las relaciones antes mencionadas no describen suficientemente bien estos resultados. Bajo estas circunstancias se ha propuesto que los datos pueden tener una mejor descripción usando funciones de relajación no-exponenciales, para ello se necesita tomar en consideración una distribución de tiempos de relajación, entonces la constante dieléctrica compleja de la Ec.(58) puede presentarse como sigue:

$$\frac{k'' - k_{\infty}}{k_s - k_{\infty}} = \int_0^{\infty} \frac{G(\tau)}{1 + j\omega\tau} d\tau \quad (62)$$

donde $G(\tau)$ define la función de distribución de tiempos de relajación que satisface la condición de normalización, esto es

$$\int_0^{\infty} G(\tau) d\tau = 1 \quad (63)$$

En general el cálculo de la función $G(\tau)$ por sí mismo no provee otra cosa más que una manera distinta de describir el comportamiento dieléctrico sin embargo, en la práctica la mayoría de los casos de espectros dieléctricos que se apartan de un proceso de Debye, se describen a través de relaciones empíricas que se ajustan a las observaciones experimentales, entre las más usadas están:

- Relación de Cole-Cole (24)

$$k'' = k_{\infty} + \frac{k_s - k_{\infty}}{1 + (\omega\tau)^n} \quad (64)$$

- Relación de Cole-Davison (25)

$$k'' = k_{\infty} + \frac{k_s - k_{\infty}}{(1 + \omega\tau)^{\beta}} \quad (65)$$

- Relación de Havriliak-Negami (26)

$$k^* = k_{\infty} + \frac{k_s - k_{\infty}}{[1 + (\omega\tau)^\alpha]^\beta} \quad (66)$$

α y β son parámetros empíricos cuyos valores están el rango $0 \leq \alpha, \beta \leq 1$.

Como una alternativa, el cociente entre la parte imaginaria de la constante dieléctrica y la parte real, obtenido de las ecuaciones de dispersión de Debye, es dependiente de la frecuencia, esto es:

$$\frac{k''(\omega)}{k'(\omega) - k_{\infty}} = \omega\tau \quad (67)$$

La desviación del comportamiento del modelo de Debye no solo es causada por una distribución de tiempos de relajación, sino también por los efectos de la conductividad eléctrica en las pérdidas dieléctricas y por la presencia de cargas libres.

En efecto, la densidad de corriente de desplazamiento para un campo eléctrico armónico viene dada por:

$$\vec{j}_D = \frac{\partial \vec{D}(\omega)}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial t} [\epsilon_0 k^*(\omega) \vec{E}_0 \exp(j\omega t)] \quad (68)$$

$$\vec{j}_D = [j\omega \epsilon_0 k^*(\omega)] \vec{E}(\omega, t) \quad (69)$$

Por analogía formal con la Ley de Ohm, se puede definir una conductividad eléctrica compleja $\sigma^*(\omega)$ como:

$$\sigma^*(\omega) = j\omega \epsilon_0 k^*(\omega) \quad (70)$$

En la práctica, durante el proceso de polimerización aparecen residuos de impurezas químicas y defectos estructurales que pueden ser fuentes de cargas libres (electrones, iones) y por ende de una conductividad eléctrica de corriente continua, σ_{dc} , la cual debe ser incorporada en la Ec.(70), esto es:

$$\sigma^*(\omega) = j\omega\epsilon_0 k''(\omega) + \sigma_{dc} \quad (71)$$

Las componentes real e imaginaria de la conductividad compleja serán ahora,

$$\begin{aligned} \sigma'(\omega) &= \omega\epsilon_0 k''(\omega) + \sigma_{dc} \\ \sigma''(\omega) &= \omega\epsilon_0 k'(\omega) \end{aligned} \quad (72)$$

Entonces la constante dieléctrica compleja obtenida de la Ec.(70) para un medio con portadores libres toma la forma:

$$k^*(\omega) = k'(\omega) - j \left[k''(\omega) + \frac{\sigma_{dc}}{\omega\epsilon_0} \right] \quad (73)$$

Vemos que la parte imaginaria de la constante dieléctrica compleja está incrementada en la cantidad $\sigma_{dc}/\omega\epsilon_0$. Este hecho advierte que en la interpretación de las curvas experimentales del espectro de la constante dieléctrica, debe tomarse en cuenta el efecto dominante del término de la conductividad a bajas frecuencias.

La figura 23 muestra el efecto de la conductividad eléctrica en el comportamiento de las pérdidas dieléctricas con la frecuencia en contraste con el comportamiento de Debye mostrado en la figura 21.

Es de destacar que el pico de relajación presente en el modelo de Debye desaparece y en su lugar las pérdidas muestran un decaimiento inversamente

proporcional con la frecuencia, que de acuerdo a Jonscher (27,28) sigue una relación de la forma:

$$k''(\omega) \propto (\omega)^{n-1} \quad \text{con } 0 < n < 1 \quad (74)$$

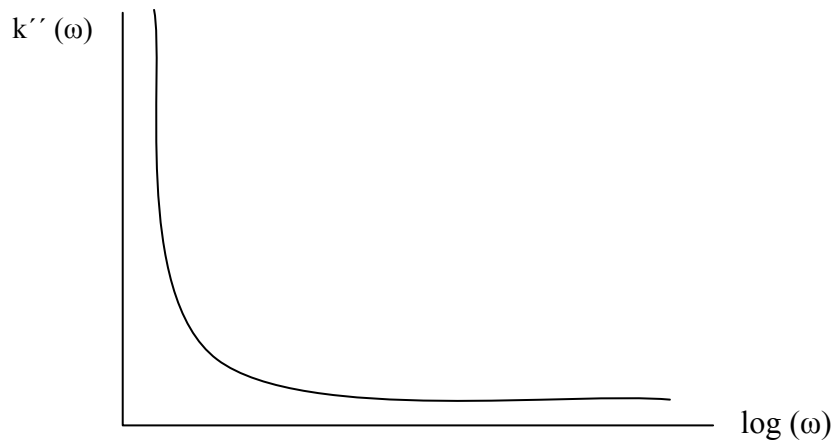


Figura 23. Espectro de las pérdidas dieléctricas en presencia de una conductividad eléctrica.

La Ec.(74) ha sido denominada por Jonscher como “ ley universal de la respuesta dieléctrica”, ya que se cumple en una variedad de sistemas que exhiben fenómenos de relajación. Esta ley debe interpretarse como el comportamiento asintótico de la respuesta dieléctrica a altas frecuencias.

En virtud de este criterio de Jonscher la parte real de la conductividad dada en la Ec.(72) se expresa como:

$$\sigma'(\omega) = \sigma_{dc} + A\omega^n \quad (75)$$

donde A es una constante dependiente de la temperatura y n es un exponente menor que la unidad ($n < 1$).

Observaciones experimentales en muestras de materiales poliméricos y en otros materiales desordenados han mostrado ser compatibles con la Ec.(75). La figura 24 muestra el perfil típico del espectro de la parte real de la conductividad.

El perfil mostrado en la figura 24 está caracterizado por dos regiones de frecuencia separadas por una transición ω_0 . Una por debajo de ω_0 con una tendencia de alcanzar un valor estable independiente de la frecuencia, el cual se identifica con la conductividad σ_{dc} , esto es:

$$\sigma_{dc} = \lim_{\omega \rightarrow 0} \sigma'(\omega) \quad (76)$$

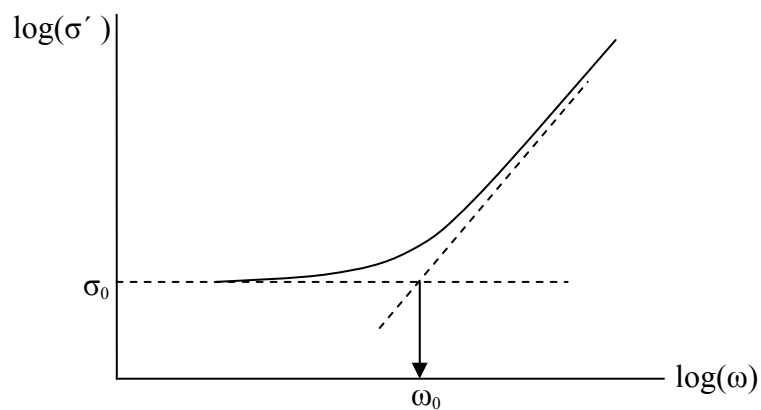


Figura 24. Espectro típico de la parte real de la conductividad eléctrica.

Y otra por encima de σ_{dc} dependiente de la frecuencia que se identifica con una conductividad de corriente alterna σ_{ac} que sigue una relación potencial con la frecuencia (28) en concordancia con la Ec.(75).

Entonces el comportamiento general de la parte real de la conductividad eléctrica se resume en las relaciones

$$\sigma'(\omega) = \begin{cases} \sigma_{dc} & \omega \ll \omega_0 \\ A\omega^2 & \omega \gg \omega_0 \end{cases} \quad (77)$$

Como información adicional, el diagrama de arco en presencia de una conductividad eléctrica se muestra en la figura 25. En las cuales se corrobora que las pérdidas dieléctricas debido a la conductividad hace que el perfil del diagrama de arco se aleje del perfil típico para una relajación de Debye.

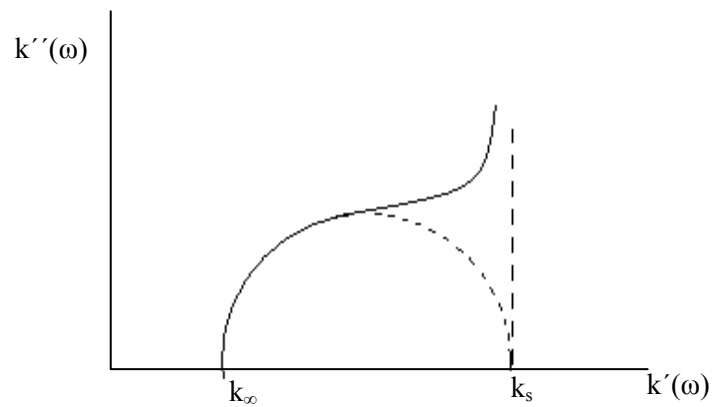


Figura 25. Diagrama de arco para la constante dieléctrica en presencia de una conductividad

CAPÍTULO III METODOLOGÍA

3.1 Técnica experimental

Para el logro de los objetivos de este trabajo se utilizó la técnica de la espectroscopia dieléctrica (5) en el dominio de la frecuencia, esta técnica revela la dinámica molecular de materiales poliméricos al dar respuesta a la aplicación de un campo eléctrico armónico en un rango grande de frecuencia. En este trabajo el rango de frecuencia experimentalmente disponible fue entre 12 Hz y 10^5 Hz, rango preestablecido por el puente digital de capacitancia usado en nuestro experimento. En este sentido se hizo un análisis de la constante dieléctrica compleja $k^*(\omega)$ y la conductividad eléctrica compleja $\sigma^*(\omega)$ en función de la frecuencia y temperatura. Los fundamentos teóricos de esta técnica fueron expuestos en el capítulo anterior.

3.2 Detalles experimentales

3.2.1 Análisis electrostático

El enfoque general es aplicar un voltaje de corriente alterna a un capacitor de placas planas y paralelas, siguiendo un circuito similar al mostrado en la figura 26.

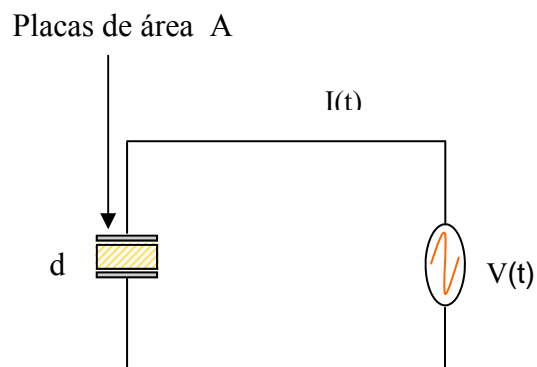


Figura 26. Circuito esquemático para el estudio de la corriente eléctrica a través de un capacitor de placas paralelas.

La corriente $I(t)$ que fluye a través del capacitor es:

$$I(t) = C \frac{dV}{dt} k^* C_0 \frac{dV}{dt} = \omega k^* C_0 V \quad (78)$$

Donde C_0 corresponde a la capacitancia sin dieléctrico. Sustituyendo la expresión para la constante dieléctrica compleja en la Ec.(44) se tiene:

$$I(t) = \omega(k' - ik'')C_0V \quad (79)$$

$$I(t) = \omega k' C_0 V + \omega k'' C_0 V \quad (80)$$

Vemos que la corriente resultante es un número complejo cuya parte real representa la componente resistiva, I_R .

$$I_R = \omega k'' C_0 V \quad (81)$$

Y la parte imaginaria la componente capacitiva, I_C desfasada un ángulo $\varphi = \frac{\pi}{2}$

$$I_C = \omega k' C_0 V \quad (82)$$

En este contexto la corriente total puede representarse gráficamente en el plano complejo como muestra la figura 27.

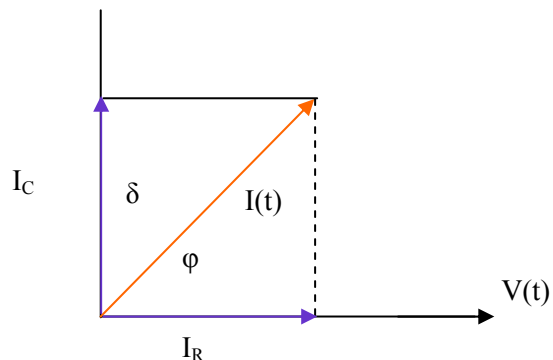


Figura 27. Diagrama fasorial de la corriente eléctrica compleja

Del diagrama se obtiene

$$\operatorname{tg}\delta = \frac{I_R}{I_C} = \frac{\omega C_0 k'' V}{\omega C_0 k' V} = \frac{k''}{k'} \quad (83)$$

La $\operatorname{tg}(\delta)$ es conocida como factor de disipación ó factor de pérdidas dieléctricas, puede interpretarse como la razón entre la energía disipada por ciclo y la energía almacenada por ciclo. El valor de k' puede obtenerse mediante el análisis del incremento en la capacitancia de un capacitor al introducir entre sus placas el material a investigar (ver figura 28). Entonces desde el punto de vista electrostático, se define la constante dieléctrica k' como:

$$k' = \frac{C}{C_0} \quad (84)$$

donde C_0 es la capacitancia del capacitor sin dieléctrico y C es la correspondiente capacitancia con dieléctrico; en virtud de la Ec.(83) la parte imaginaria se obtiene como

$$k'' = k' \operatorname{tg}\delta \quad (85)$$

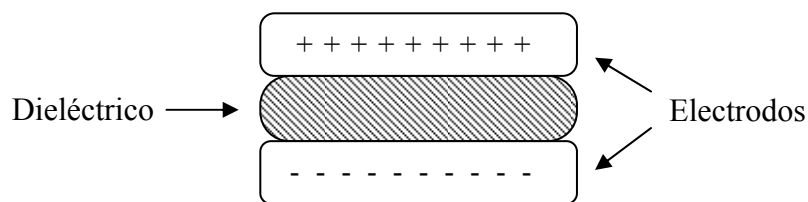


Figura 28. Ilustración de un capacitor de placas paralelas con un dieléctrico entre sus placas.

3.2.2 Celda de capacitancia

Para las medidas de capacitancia y factor de disipación, se construyó un

capacitor de placas circulares paralelas de diámetro 14 mm en acero inoxidable. El capacitor es mostrado en la figura 29. Fue ensamblado en una estructura de teflón para garantizar el aislamiento de los electrodos con las partes metálicas y se acopló a un sistema de resortes que permitió la variación manual de la separación entre sus placas. Esta estructura fue apoyada sobre un disco de cobre conectado a una barra también de cobre blindada exteriormente por tubo de acero inoxidable, el capacitor con la película de PCVi fue blindado con una copa metálica cilíndrica para garantizar la uniformidad de la temperatura del ambiente alrededor de la muestra.

Los terminales del capacitor fueron conectados a un puente digital RLC, General Radio modelo 1689 con un rango de frecuencias entre 12 Hz y 10^5 Hz. Con este puente se obtuvieron directamente los valores de la capacitancia C y del factor de disipación $\text{tg}(\delta)$.

La temperatura fue monitorizada y controlada con la ayuda de un termopar Cromel-Alumel acoplado a un termómetro digital marca Fluke, modelo 2176 A y de un controlador digital de temperatura marca digi-sense, modelo 2186-10 respectivamente.

Antes de realizar las medidas se calibró el capacitor midiendo la capacitancia sin dieléctrico a diferentes separaciones entre las placas y comprobando si se cumplía con el comportamiento de la capacitancia geométrica de un capacitor de placas paralelas, $C_0 = \epsilon_0 A/d$, donde A es el área de las placas y d su separación. La figura 30 muestra la curva obtenida para este fin.

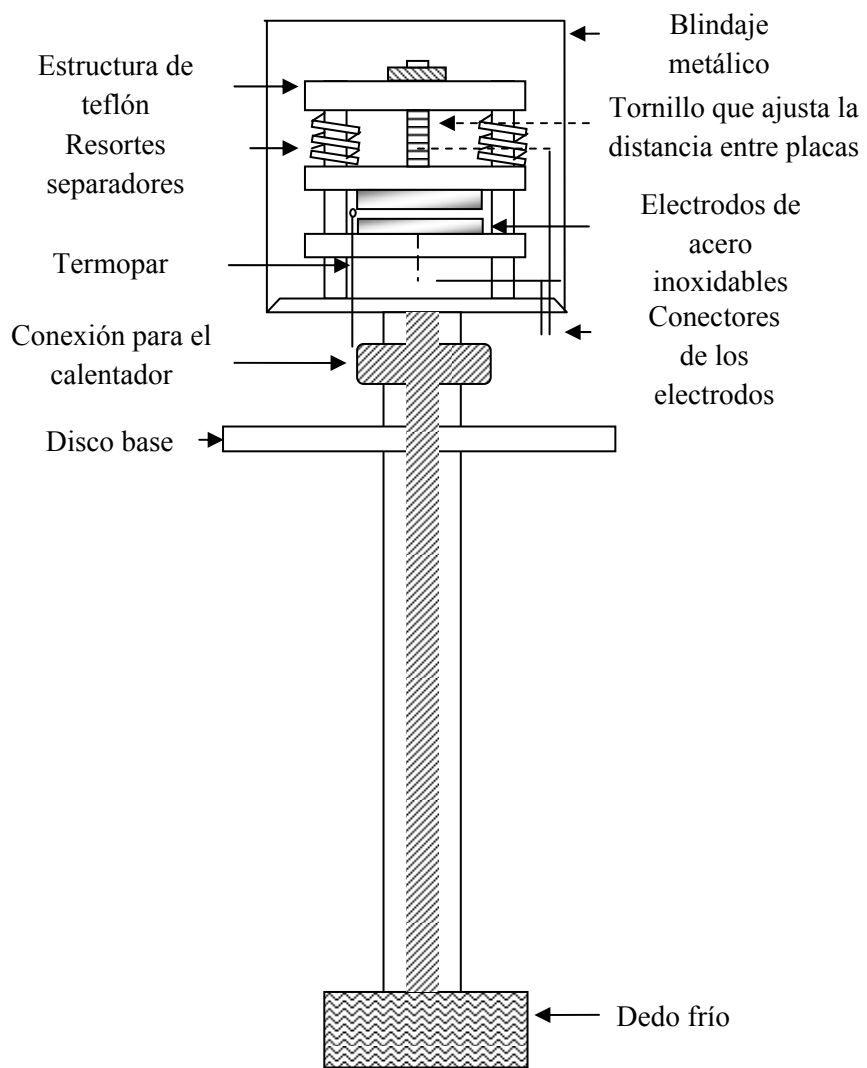


Figura. 29 Vista estructural de la celda de capacitancia

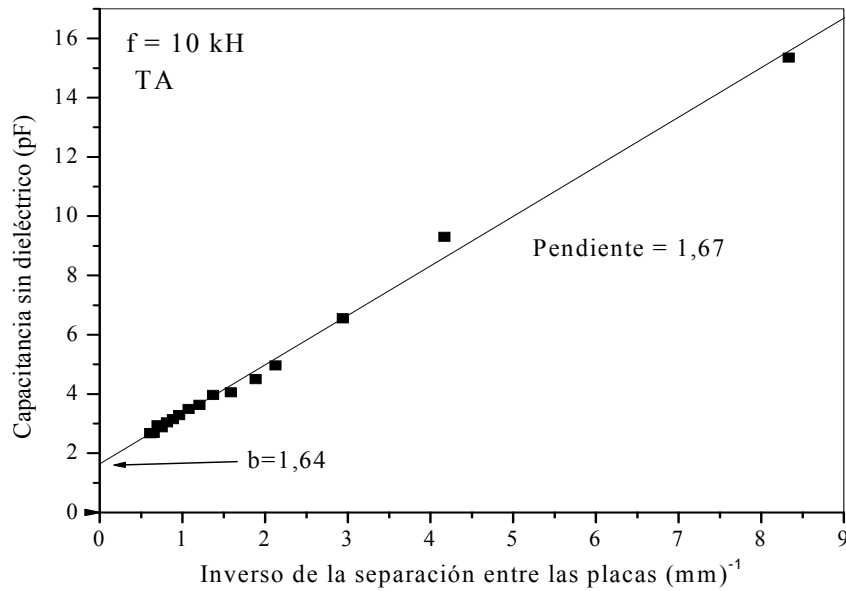


Figura 30. Curva de calibración para el capacitor usado para las mediciones.

Vemos que la posición de los puntos experimentales se ajustan bastante bien a una línea recta, de cuya pendiente se estimó el área de la placa en el orden de $A=167\text{mm}^2$. Este valor estuvo en justo acuerdo con el área de 158mm^2 obtenida por medición directa del diámetro de las placas; este hecho permitió establecer la funcionalidad del capacitor construido y usar la expresión de la capacitancia geométrica para calcular la capacitancia sin dieléctrico. El punto de corte de la recta con el eje de la capacitancia se identificó como una capacitancia parásita, correspondiente a $d \rightarrow \infty$, esto es $C_{\text{par}} \approx 1,64 \text{ pF}$, este valor debió sustraerse del valor de cada capacitancia medida.

3.2.3 Materia prima

El cinnamato de polivinilo utilizado en esta investigación fue obtenido comercialmente de la casa Polysciencie, inc, en forma de un polvo fino de color

blanco, con masa molecular M_w promedio ≈ 200.000 . Es un material termoplástico cuyas especificaciones se muestran en la figura 31.

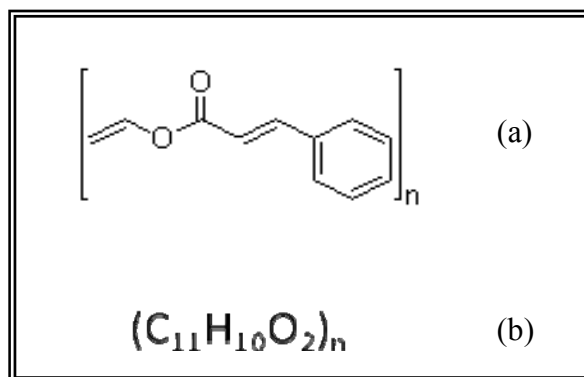


Figura 31. (a) Estructura molecular. (b) fórmula molecular.

3.2.4 Preparación de las muestras

Una vez lavados en un baño de ultrasonido con ácido nítrico todos los utensilios de vidrio, incluyendo los sustratos, se pesaron 0,1g de PVCi usando una balanza digital marca Denver Instruments modelo XE10. Esta cantidad de PVCi se disolvió en 2ml de cloroformo bajo continua agitación magnética a una temperatura de 30°C, obteniéndose una solución líquida homogénea. A partir de esta solución se prepararon películas de espesor 0,02 mm mediante el método de hojilla deslizante, que consiste en colocar pequeñas porciones de la solución sobre un sustrato de teflón y esparcirla en toda el área con una hojilla especialmente construida para tal fin (29). Una vez esparcida la solución, se colocaron los sustratos de teflón en el interior de un horno desecador a una temperatura de 308 K por unas cuatro horas para evaporar el cloroformo residual. Por último se desprendieron las películas del sustrato de teflón las cuales mostraron ser uniforme con apariencia transparente. Después de obtenidas las películas fueron guardadas hasta el momento de usarlas. Sólo aquellas

películas que mostraron una capacitancia finita fueron seleccionadas para las medidas.

CAPITULO IV

RESULTADOS EXPERIMENTALES Y DISCUSIÓN

4.1 Temperatura de transición vítrea, T_g .

Dado el requerimiento de llevar a cabo las medidas en el estado no cristalino, se hace necesario conocer la temperatura de transición vítrea de nuestras películas para fijar el rango de temperatura que garantizaría la estabilidad térmica de las mismas. Para ello se hizo un análisis térmico usando la técnica de calorimetría diferencial de barrido con la ayuda de un calorímetro DSC Perkin-Elmer 7, facilitado por el Departamento de Materiales del Instituto de Investigaciones de Biomedicina y Ciencias Aplicadas (IIBCA) del Núcleo de Sucre, de la Universidad de Oriente. La figura 32 presenta el termograma obtenido para una muestra típica de PVCi en una atmósfera de Nitrógeno y a una rapidez de calentamiento $10\text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$. El análisis reportó una T_g en el orden de $356,79\text{ K}$, el cual está en justo acuerdo con los reportados en la literatura (30). Este resultado permitió realizar nuestras medidas en el rango de temperatura $T_A \leq T < 356,79\text{ K}$.

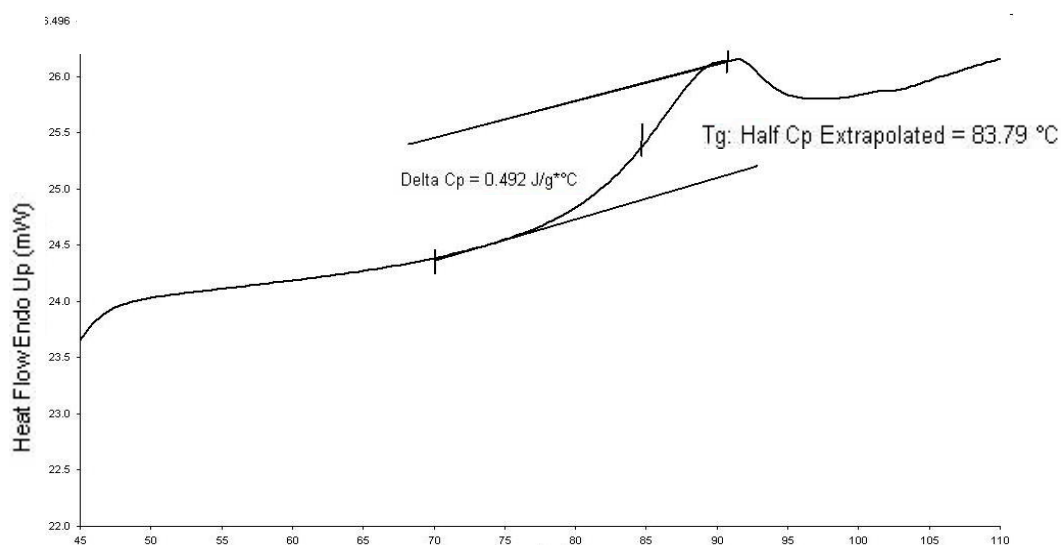


Figura 32. Termograma obtenido para una muestra de PVCi, en una atmósfera de nitrógeno y a una rapidez de calentamiento $10\text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$

4.2 Respuesta dieléctrica

Las figuras 33 y 34 muestran el comportamiento con la frecuencia de la capacitancia y del factor de disipación respectivamente para una muestra típica de cinamato de polivinilo de 0,02 mm de espesor, a temperatura ambiente.

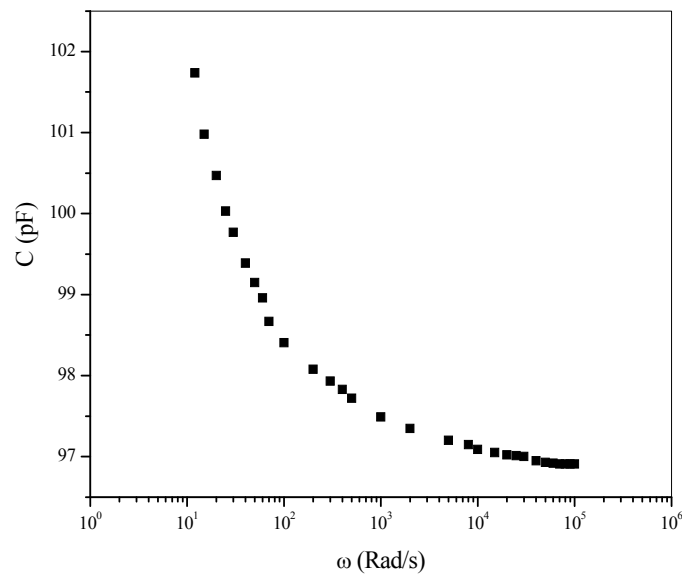


Figura 33. Espectro de la capacitancia para una muestra típica de PVCi, 0.02 mm de espesor, a temperatura ambiente.

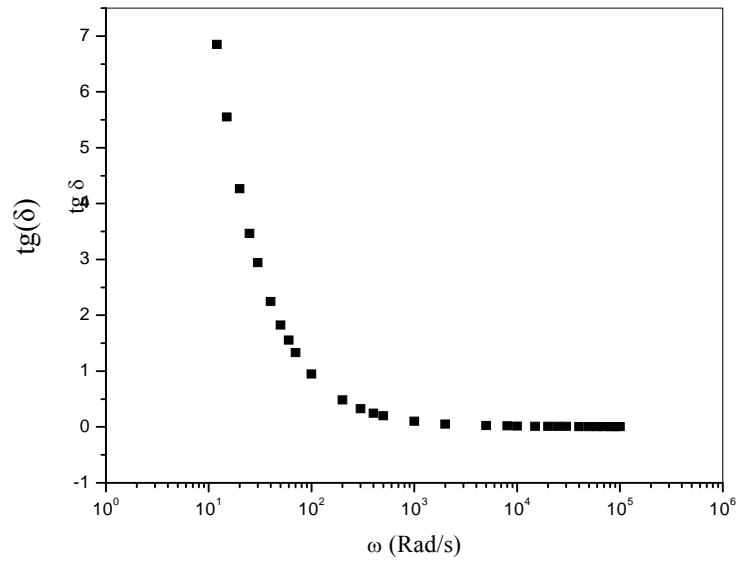


Figura 34. Espectro del factor de disipación, para la misma muestra de la figura 33

La figuras 35 y 36 ilustran el correspondiente espectro de la parte real e imaginaria de la constante dieléctrica calculadas con la ayuda de las Ecs. (84) y (85).

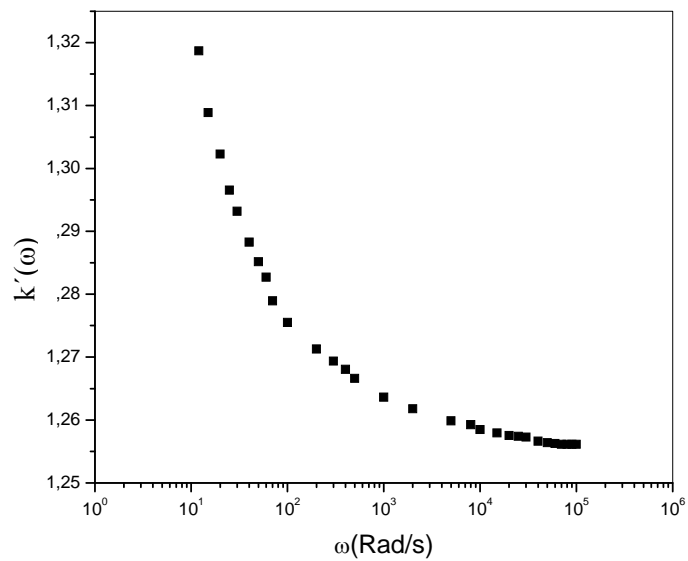


Figura 35. Espectro de la parte real de la constante dieléctrica

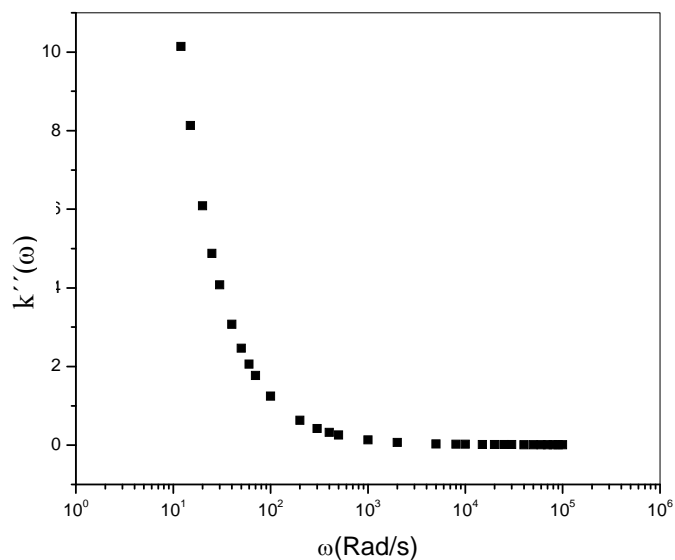


Figura 36. Espectro de las pérdidas dieléctricas.

Es de notar que tanto en el espectro del factor de disipación como en el espectro de las pérdidas dieléctricas se observa una marcada dispersión decreciendo gradualmente al incrementar la frecuencia, posiblemente originada por la existencia de una distribución de tiempos de relajación acompañada de pérdidas por conductividad eléctrica. La figura 37 ilustra un diagrama de arco como argumento para dimensionar cuanto difiere el comportamiento observado del típico proceso de Debye.

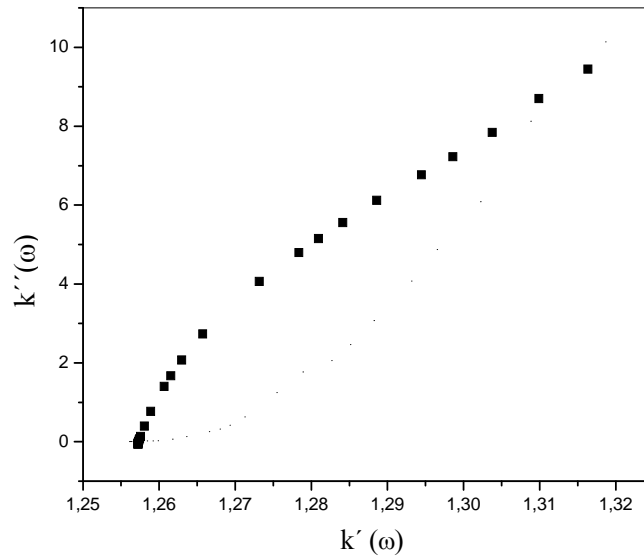


Figura 37. Diagrama de arco entre $k'(\omega)$ y $k''(\omega)$.

Es evidente en virtud de la figura 37 que el proceso de relajación difiere de un proceso puramente de Debye.

La dependencia con la frecuencia de la parte real e imaginaria de la constante dieléctrica a diferentes temperaturas se muestran en las figuras 38 y 39, respectivamente.

La constante dieléctrica incrementa al aumentar la temperatura, siendo más significativa a frecuencias por debajo de 100 Hz. También se observa un aumento en la dispersión del proceso al incrementar la temperatura lo cual sugiere que la conductividad de corriente alterna en nuestras muestras de PVCi es un efecto de volumen. A 50 °C la constante dieléctrica a bajas frecuencias alcanza los valores más altos, al principio decreciendo con la frecuencia y entonces tiende a más o menos estabilizarse a frecuencias por encima de 10^3 Hz.

La dispersión observada a las frecuencias más bajas aparentemente indica la ausencia de heterogeneidad debido a polarizaciones del tipo Maxwell-Wagner.

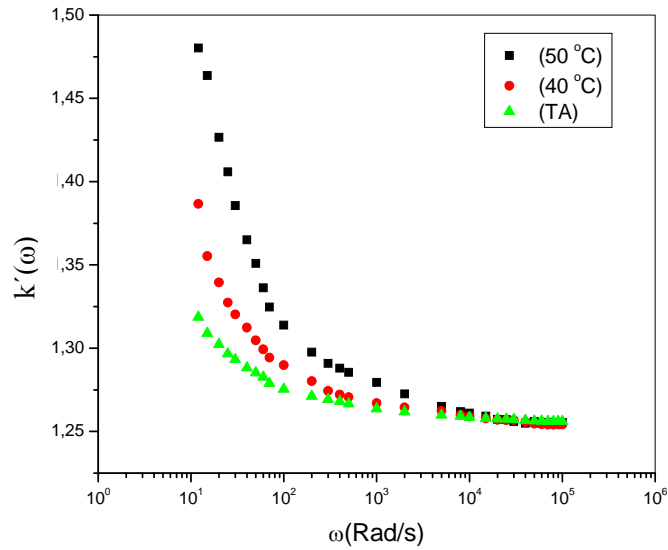


Figura 38. Espectro de la constante dieléctrica a diferentes temperaturas

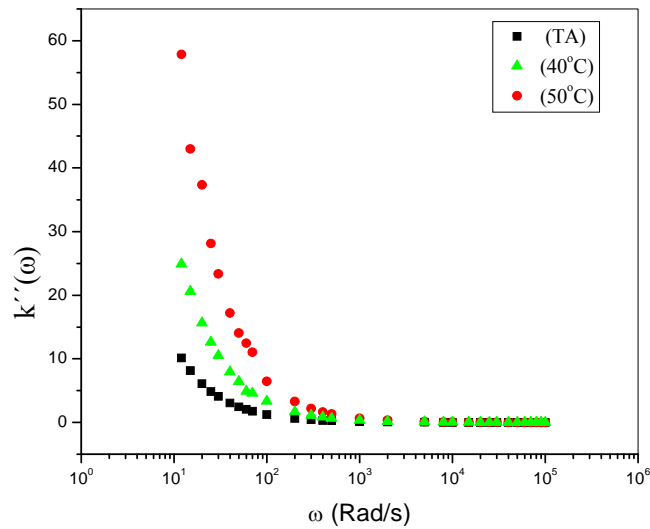


Figura 39. Espectro de las pérdidas dieléctrica a diferentes temperaturas.

Similarmente a la dependencia de la constante dieléctrica con la frecuencia a diferentes temperaturas, las pérdidas dieléctricas también incrementa con la temperatura; esto indica que la relajación dieléctrica que está ocurriendo en nuestras muestras de PCVi es un proceso térmicamente activado.

4.3 Acerca de la conductividad eléctrica

Si se asume que las pérdidas dieléctricas en el rango de temperatura considerado son debidas a la conductividad eléctrica, las expresiones apropiadas para obtener ésta a partir de las observaciones experimentales son:

$$\begin{aligned}\sigma'(\omega) &= \omega \epsilon_0 k''(\omega) \\ \sigma''(\omega) &= \omega \epsilon_0 k'(\omega)\end{aligned}\tag{86}$$

Aquí $\sigma'(\omega)$ y $\sigma''(\omega)$ son la parte real e imaginaria de la conductividad eléctrica compleja respectivamente.

La figura 40 ilustra el espectro de la conductividad eléctrica compleja a temperatura ambiente.

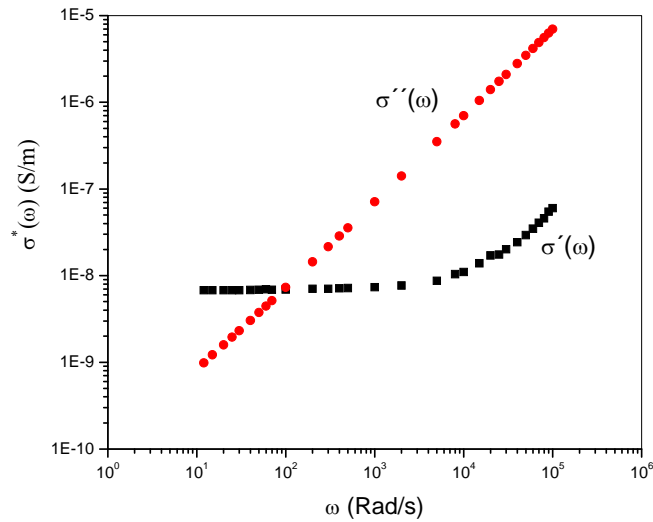


Figura 40. Espectro de la conductividad eléctrica compleja temperatura ambiente.

Como la parte imaginaria está asociada a efectos inductivos, sólo la parte real de la conductividad es considerada para el análisis de conducción eléctrica. En tal sentido la figura 41 muestra el espectro de la parte real de la conductividad eléctrica extraída de la figura 40.

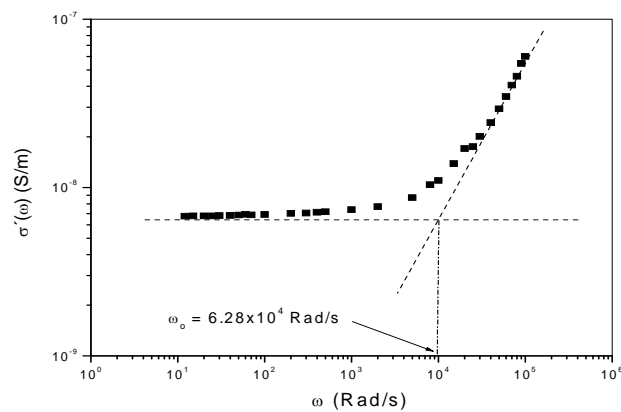


Figura 41. Espectro de la parte real de conductividad eléctrica como extraída de la figura 40.

El perfil de la curva de la figura 41 tiene una clara similitud con el perfil ilustrado en la figura 24, es decir se observa un decrecimiento paulatino de $\sigma'(\omega)$ al decrecer la frecuencia con una tendencia a alcanzar un valor estable a frecuencias menores de $\omega_0 \approx 6,28 \times 10^4$ Rad/s . Por encima de ω_0 $\sigma'(\omega)$, que representa la conductividad de corriente alterna σ_{ac} , incrementa siguiendo la forma potencial $\sigma_{ac} = 1,38 \times 10^{-12} \omega^{0,92}$. En primera aproximación, una extrapolación de la curva $\log \sigma'(\omega)$ vs $\log \omega$ hacia $\omega \rightarrow 0$ tal y como lo indica la Ec.(76), nos daría una estimación de este valor estable de la conductividad, el cual representa la conductividad de corriente directa σ_0 . Indudablemente que la aplicación de la Ec.(76) a los resultados presentados en la figura 41 no parece muy confiable dado el corto rango de frecuencia utilizado en esta investigación. Por consiguiente, una alternativa es representar la data de la conductividad en el plano complejo, es decir construir un grafico de arco entre $\sigma'(\omega)$ y $\sigma''(\omega)$ (31,32,33,34) . En efecto, de las Ecs. (72) se tiene:

$$\begin{cases} \omega \rightarrow 0; & \sigma'(0) = \sigma_{dc} \\ \omega \rightarrow 0; & \sigma''(0) = 0 \end{cases} \quad (87)$$

de tal manera que en un gráfico $\sigma''(\omega)$ vs $\sigma'(\omega)$ la curva generada interceptaría el eje- $\sigma'(\omega)$ en el punto $(\sigma_{dc}, 0)$, permitiendo así una estimación de σ_{dc} . La figura 42 muestra la data de la figura 40 graficada en el plano complejo.

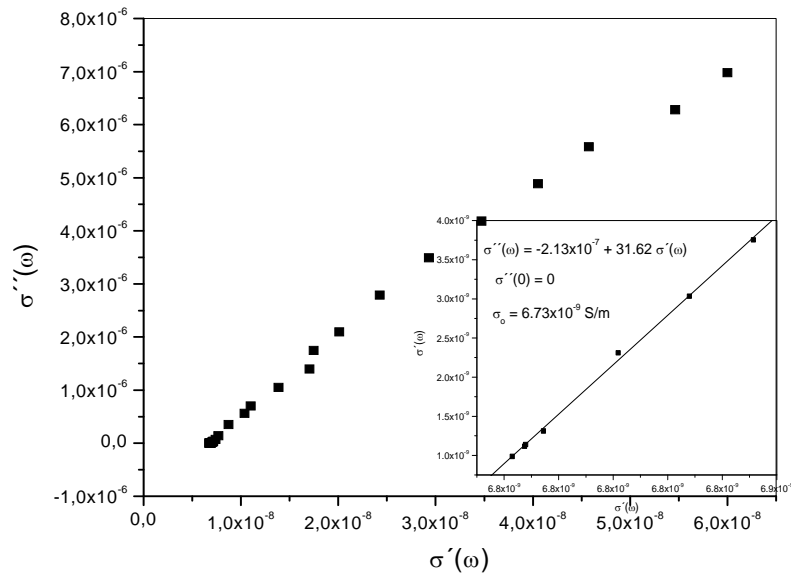


Figura 42 Gráfico de arco entre $\sigma'(\omega)$ y $\sigma''(\omega)$ para la data de la figura 41.

En el recuadro se ilustra una extrapolación por regresión lineal para estimar el punto de corte con el eje- $\sigma'(\omega)$ en $(6,73 \times 10^{-9}, 0)$. Esto indica que la conductividad de corriente directa a temperatura ambiente es del orden de $6,73 \times 10^{-9}$ S/m. En virtud de este resultado, conjuntamente con el obtenido para la conductividad de corriente alterna, la parte real de la conductividad observada en la figura 42 puede representarse, en analogía con la Ec.(77), en la forma:

$$\sigma'(\omega) = \begin{cases} 6,73 \times 10^{-9} \text{ S/m} & \omega \leq 6,28 \times 10^4 \\ 1,38 \times 10^{-12} \omega^{0,72} & \omega > 6,28 \times 10^4 \end{cases} \quad (88)$$

El efecto de la temperatura sobre la parte real de la conductividad se ilustra en la figura 43.

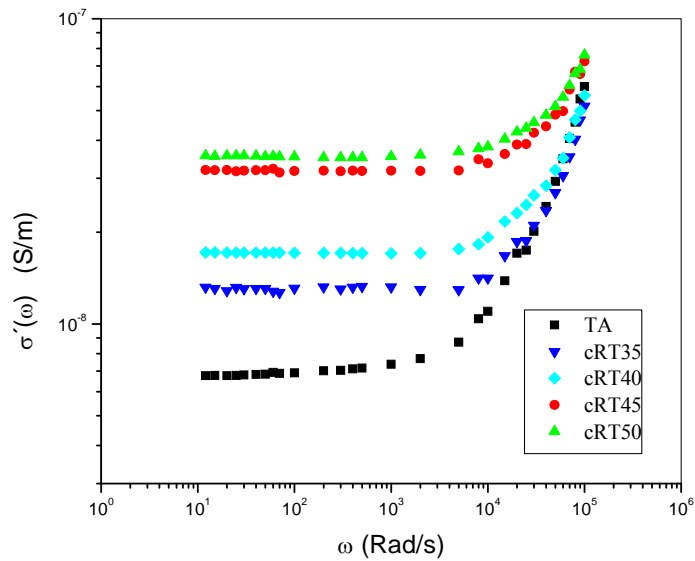


Figura 43. Espectro de la parte real de la conductividad a diferentes temperaturas.

Se observa en la figura 43 un incremento de la parte real de la conductividad al incrementar la temperatura, con mayor pronunciamiento a bajas frecuencias y con una tendencia a ser independiente de la temperatura a las frecuencias más altas. Para todas las temperaturas y a bajas frecuencias se observa el mismo comportamiento de $\sigma'(\omega)$ que el de la figura 41. Este comportamiento indica que la conductividad de corriente directa es fuertemente dependiente de la temperatura, aumentando al aumentar ésta. La conductividad de corriente directa para cada temperatura medida se estimó siguiendo el mismo procedimiento usado en la figura 42, esto es construyendo gráficos de arco entre $\sigma'(\omega)$ y $\sigma''(\omega)$ para cada temperatura. La figura 44 ilustra el comportamiento de la conductividad de corriente directa con la temperatura en una representación $\ln(\sigma_{dc})$ vs $1/T$.

La línea recta ajustada a los puntos experimentales obedece a un proceso activado de Arrhenius, gobernado por la expresión:

$$\sigma_{dc} = \sigma_0 \exp \left[-\frac{\Delta \epsilon}{k_B T} \right] \quad (89)$$

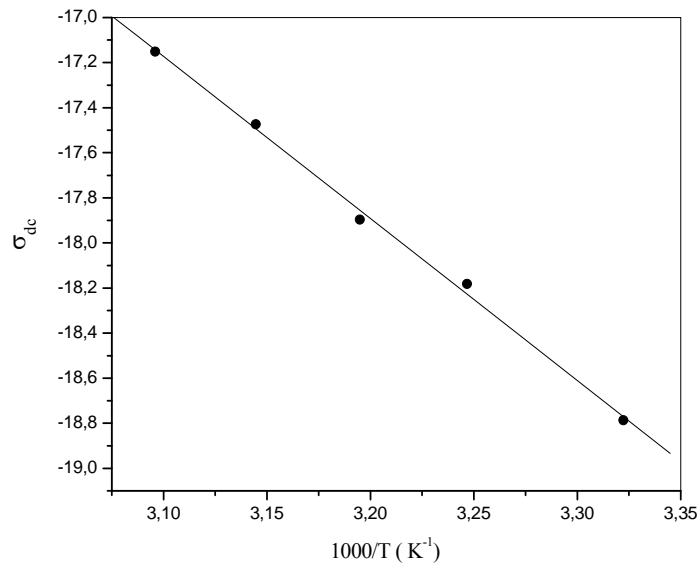


Figura 44. Dependencia de la conductividad de corriente directa con la temperatura.

La línea sólida es un ajuste por mínimos cuadrados.

donde σ_0 es un prefactor, $\Delta \epsilon$ es la energía de activación del proceso y k_B es la constante de Boltzmann igual a $8,61 \times 10^{-5}$ eV/K. Con el valor de la pendiente de la recta ajustada de $-7192,59$ y el de la constante de Boltzmann, se obtiene una energía de activación en el orden de $0,62$ eV.

Las propiedades dieléctricas de un material determinado se pueden expresar de varias maneras a través de diferentes representaciones. A pesar de que estas representaciones son igualmente válidas, a menudo suministran nuevas percepciones de las propiedades dieléctricas de los materiales. Por ejemplo una comparación entre la representación de la constante dieléctrica compleja $\epsilon^*(\omega)$ y la representación del

módulo eléctrico complejo $M^*(\omega)$, permite distinguir relajaciones dieléctricas locales (tales como reorientación dipolar) de relajaciones debido a la conductividad eléctrica (35). De tal manera que en virtud de la energía de activación y de los tiempos de relajación característicos es posible atribuir un proceso determinado a un mecanismo específico. Para alcanzar este propósito se analizó la data obtenida para la respuesta dieléctrica, en la representación del módulo eléctrico complejo $M^*(\omega)$. En este formalismo el módulo eléctrico complejo se define como el inverso de la constante dieléctrica compleja

$$M^*(\omega) = \frac{1}{k^*(\omega)} \quad (90)$$

$$M^*(\omega) = \frac{1}{k'(\omega) - jk''(\omega)} \quad (91)$$

$$M^*(\omega) = \frac{k'(\omega) + jk''(\omega)}{[k'(\omega)]^2 + [k''(\omega)]^2} \quad (92)$$

Entonces las partes real e imaginaria del modulo eléctrico complejo vienen dadas por:

$$M'(\omega) = \frac{k'(\omega)}{[k'(\omega)]^2 + [k''(\omega)]^2} \quad (93)$$

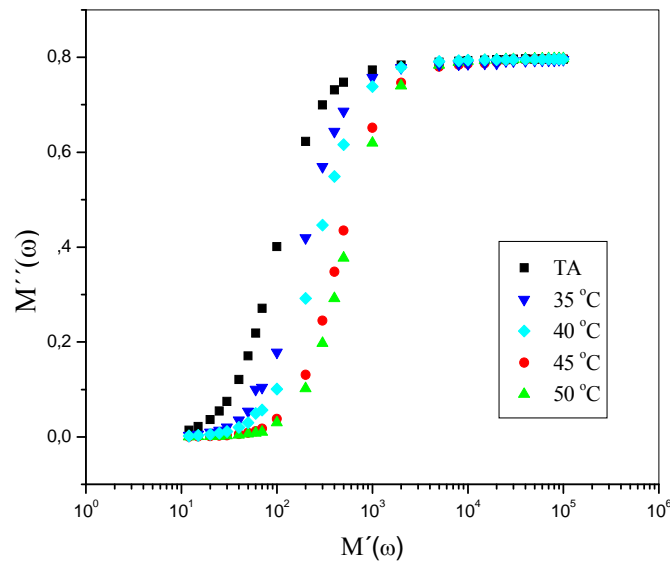
$$M''(\omega) = \frac{k''(\omega)}{[k'(\omega)]^2 + [k''(\omega)]^2}$$

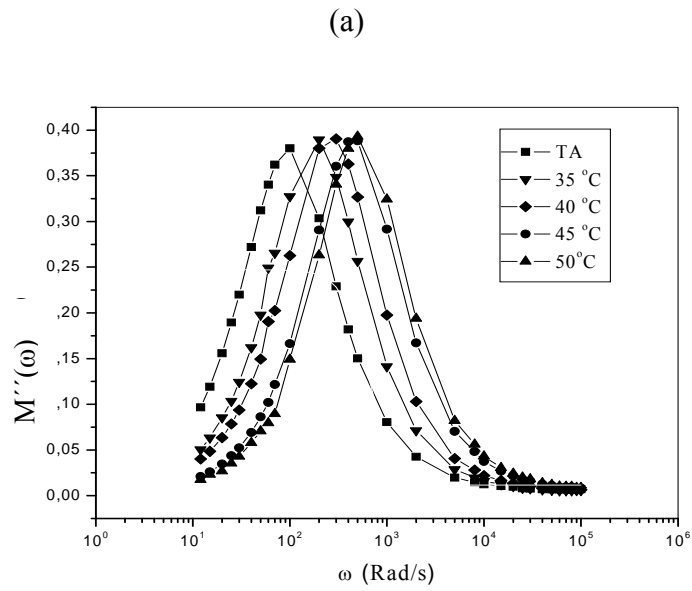
Con base en las Ecs. (93) se ha cambiado la forma de presentación de la data dieléctrica de $k'(\omega)$ y $k''(\omega)$ por $M'(\omega)$ y $M''(\omega)$. Las figuras 45(a) y 45(b) ilustran el espectro de estos módulos.

Se observa que el espectro de $M''(\omega)$ exhibe un pico bastante pronunciado que se desplaza hacia las regiones de bajas frecuencias durante el enfriamiento de la muestra, lo cual significa que la rapidez de relajación para este proceso decrece con el decrecimiento de la temperatura.

La aparición de estos picos permite escoger una medida conveniente del tiempo de relajación característico (τ) como el inverso de la frecuencia a la cual aparece el pico (ω_m), esto es $\tau = 1/\omega_m$. De esta manera se puede determinar el comportamiento de estos parámetros característicos con la temperatura.

La figura 46 ilustra la dependencia con la temperatura de la frecuencia de relajación más probable y el correspondiente tiempo de relajación en un gráfico $\ln(\omega_m, \tau)$ vs $1/T$.





(b)

Figura 45. Espectro de la parte real e imaginaria del módulo eléctrico a diferentes temperaturas.

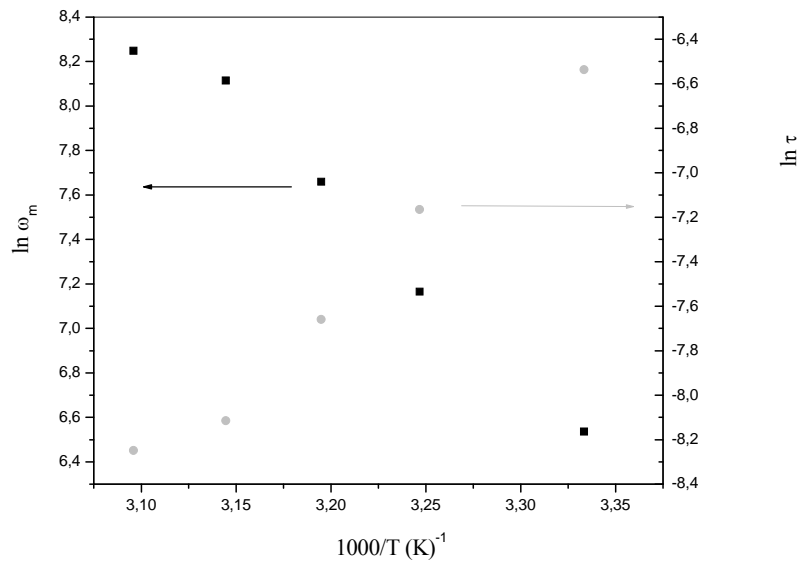


Figura 46. Dependencia con la temperatura de la frecuencia de relajación más probable y del correspondiente tiempo de relajación.

El formalismo del módulo eléctrico también puede conciliarse con la presencia de una conductividad eléctrica; en efecto, la Ec.(73) nos dice que las pérdidas dieléctricas se ven incrementada en una cantidad $\sigma_{dc} / \omega \epsilon_0$, de tal manera que el módulo eléctrico complejo dado por la Ec(92) quedaría modificado en la forma:

$$M''(\omega) = \frac{k'(\omega) + j[k''(\omega) + \frac{\sigma_{dc}}{\omega \epsilon_0}]}{[k'(\omega)]^2 + [k''(\omega) + \frac{\sigma_{dc}}{\omega \epsilon_0}]^2} \quad (94)$$

cuando $\frac{\sigma_{dc}}{\omega \epsilon_0} \gg k''(\omega)$, la parte imaginaria de la Ec.(94) se reduce a:

$$M''(\omega) = \frac{\frac{\sigma_{dc}}{\omega \epsilon_0}}{[k'(\omega)]^2 + [k''(\omega) + \frac{\sigma_{dc}}{\omega \epsilon_0}]^2} \quad (95)$$

Un gráfico de la Ec.(95) en la forma M'' vs $\log \omega$ presentaría un pico para una frecuencia ω_m dada por:

$$\omega_m = \frac{\sigma_{dc}}{k_2 \epsilon_0} \quad (96)$$

Vemos que cada valor de la frecuencia de relajación está asociado a una conductividad de corriente directa, consecuentemente σ_{dc} y ω_m seguirían el mismo comportamiento con la temperatura. En este sentido extraemos de la figura 46 la parte correspondiente a la curva $\ln \omega_m$ vs $1/T$, como indica la figura 47.

Si se ajusta una línea recta a los puntos experimentales el comportamiento de ω_m satisface la Ecuación de Arrhenius [Ec. (89)]. El análisis numérico de este ajuste

por mínimos cuadrados reporta una energía de activación en el orden de 0,65 eV, el cual está en concordancia con el obtenido a partir de los espectros de conductividad.

La representación de los datos de la respuesta dieléctrica obtenida en el formalismo del módulo eléctrico, corrobora que las pérdidas dieléctricas en nuestras muestras de cinnamato de polivinilo serían debidas a una reordenación dipolar con presencia de conducción eléctrica. Como es sabido, a altas frecuencias la formación de dipolos inducidos, como ilustrado en la figura 16, genera una corriente de desplazamiento donde las cargas eléctricas podrían migrar por pequeños saltos de un punto a otro.

Este mecanismo de migración de cargas podría justificar que la parte real de la conductividad eléctrica compleja sea una función creciente de la frecuencia, tal y como ilustra la figura 41. Este perfil mostrado por la curva es típico en cualquier modelo de conducción por pequeños saltos (hopping), razón por la cual se ha establecido que el comportamiento potencial con la frecuencia que sigue la parte real de la conductividad a altas frecuencias (Ec. 75) es propio de este tipo de mecanismo de conducción.

Sin embargo, el perfil de la curva mostrado en la figura 37 sugiere que el proceso de relajación dipolar revelado por el formalismo del módulo eléctrico, está caracterizado por una distribución de tiempos de relajación.

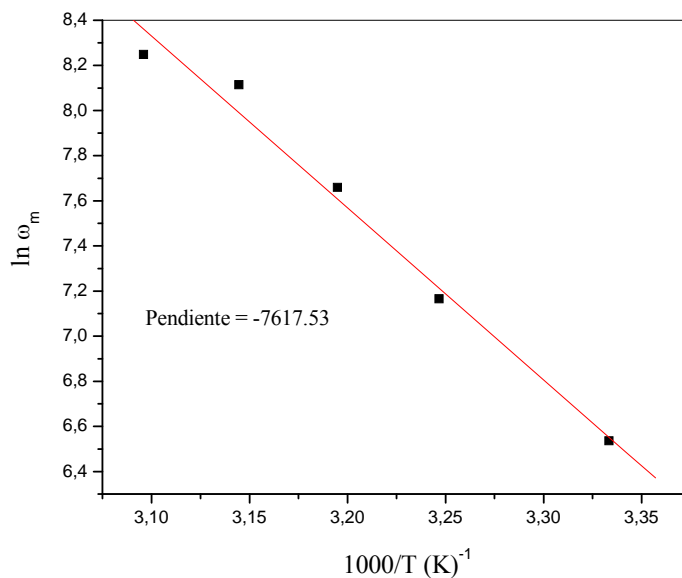


Figura 47. Dependencia con la temperatura de la frecuencia de relajación.

Considerando este hecho, el análisis cuantitativo del espectro de la conductividad en casos donde están envueltas distribuciones de tiempos de relajación, se lleva cabo considerando las expresiones empíricas dadas por las Ecs. (64), (65) y (66).

Por ejemplo usando la Ec.(66) de Havriliak–Negami:

$$k^*(\omega) - k_{\infty} = \frac{\Delta k}{[1 + (j\omega\tau)^{\alpha}]^{\beta}}$$

donde $\Delta k = k_s - k_{\infty}$, la Ec.(70) toma la forma

$$\sigma^*(\omega, \tau) = j\omega\epsilon_0 \left\{ \frac{\Delta k}{[1 + (j\omega\tau)^{\alpha}]^{\beta}} + k_{\infty} \right\} + \sigma_{dc} \quad (97)$$

La separación de la parte real y la parte imaginaria se obtiene aplicando el teorema de Moivre dos veces, para extraer las raíces respecto a α y β , entonces se tiene:

$$(j\omega\tau)^\alpha = (0 + j\omega\tau)^\alpha = (\omega\tau)^\alpha [\cos(\pi\alpha/2) + j\text{sen}(\pi\alpha/2)]$$

$$[1+(j\omega\tau)^\alpha]^\beta = R^\beta (\cos\beta\theta + j\text{sen}\beta\theta)$$

con

$$R = [1 + 2(\omega\tau)^\alpha \cos(\pi\alpha/2) + (\omega\tau)^{2\alpha}]^{1/2}$$

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

entonces la Ec.(97) toma la forma:

$$\sigma^*(\omega) = \left[\frac{\Delta k}{R^\beta} \omega \epsilon_0 \text{sen}\beta\theta + \sigma_{dc} \right] + j \left[\frac{\Delta k}{R^\beta} \omega \epsilon_0 \cos\beta\theta + k_\infty \right] \quad (98)$$

y las componentes real e imaginaria de la conductividad vendrían dadas por:

$$\sigma'(\omega) = \frac{\Delta k}{R^\beta} \omega \epsilon_0 \text{sen}\beta\theta + \sigma_{dc} \quad (99)$$

$$\sigma''(\omega) = \frac{\Delta k}{R^\beta} \omega \epsilon_0 \cos\beta\theta + k_\infty \quad (100)$$

La figura 48 ilustra una panorámica de la dispersión de la parte real de la conductividad eléctrica compleja obtenida de la Ec.(99), usando el valor del tiempo de relajación característico $\tau \approx 7,7 \times 10^{-4}$ s, estimado de la figura 45 a temperatura ambiente y el correspondiente valor de la conductividad de corriente directa

$\sigma_{dc} \cong 6.93 \times 10^{-9} \text{ S/m}$; seguido de un ajuste por ensayo y error de los parámetros de distribución $\alpha = 0,5$ y $\beta = 0,3$.

Es de observar una completa semejanza entre el perfil generado por la fórmula de Havriliak-Negami y el perfil de la curva experimental de la figura 41. Este hecho parece indicar que La ley potencial descrita por la Ec.(75) típicamente atribuida a un mecanismo de conducción por hopping, también podría ser atribuida a un mecanismo de relajación dipolar caracterizado por una distribución de tiempos de relajación.

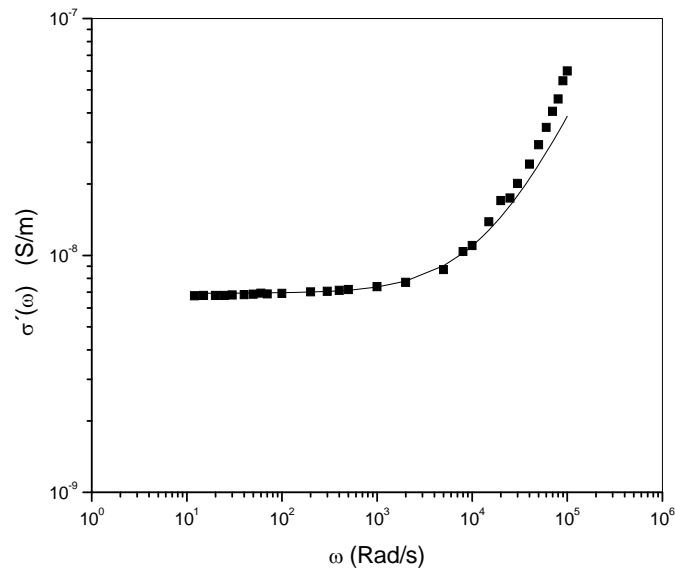


Figura 48. Espectro de la parte real de la conductividad eléctrica compleja.

Los puntos sólidos conforman el perfil experimental de la figura 41.

La línea solida es el perfil generado por la fórmula de Havriliak-Negami en el mismo rango de frecuencia usado.

CAPITULO VI CONCLUSIONES

La dependencia con la frecuencia de la dispersión dieléctrica de muestras de cinammato de polivinilo fue investigada en el rango de temperatura entre ambiente y 323 K. Medidas calorimétricas efectuadas sobre las muestras, usando la técnica de Calorimetría diferencial de barrido, reportaron una temperatura de transición vítrea en el orden de 356,79 K. El comportamiento de la respuesta dieléctrica en un gráfico de arco sugirió la existencia de un proceso de relajación caracterizado por una distribución de tiempos de relajación. La dependencia con la frecuencia de la data de conducción eléctrica fue analizada en el marco de la conductividad y del formalismo del módulo eléctrico; ambos formalismos reportaron similitud cualitativa en la dependencia con la temperatura entre la conductividad y la frecuencia de relajación más probable. El espectro de la parte real de la conductividad mostró ser una función creciente de la frecuencia compatible con la Ley Potencial Universal de Jonscher. Aunque esta ley se ha tomado como base para identificar el mecanismo de conducción por hopping, la discusión presentada bajo la formulación de Havrilaik-Negami permitió establecer que un perfil similar podría ser observado cuando las pérdidas dieléctricas son debido a un proceso de relajación dipolar caracterizado por una distribución de tiempos de relajación.

BIBLIOGRAFÍA

1. Yong, N. y Sixun Z. 2004. A Novel Photocrosslinkable Polyhedral Oligomeric Silsesquioxane and its Nanocomposites with Poly(vinyl cinnamate). *Chemical Materials*, 24: 5141-5148.
2. Won, S. L.; Youk J. H.; Sung, W. L. y Won H. P. 2005. Preparation of porous ultra-fine Poly (vinyl cinnamate) fibers. *Material Letters*, 28: 3558-3562.
3. Joung, J.; Seung, H. L.; Dong, H. C y Jung, H. J. 2007. Photopatternability of Poly(vinylcarbazole) Bearing Cinnamate Pendants and Its Blends with a Soluble Poly(p-phenylene vinylene) Derivative. *Macromolecular Research*, 15: 142-146.
4. Hee, T. K. y Jung. K. P. 1999. Preparation, Characterization, and Photo-induced Liquid Crystal Alignment of Polyimide and Poly(vinyl cinnamate Blend Alignment Layer. *Japanese Journal of Applied Physics*, 38: 201-208.
5. Hedvig, P. 1977. *Dielectric Spectroscopy of Polymers*. Adam-Hilger Ltd, Bristol.
6. McCrum, N. y Read, B. 1967. *Anelastic and Dielectric Effect in Polymer Solids*. Wiley and Sons. London.
7. Prin, J.; Rojas, B.; Hernandez, G.; Reyes, Y. y Puig, C. 2004. Análisis Morfológico por Microscopía Electrónica de Transmisión del Efecto de los Tratamientos Térmicos Aplicados en el Calorímetro Diferencial de Barrido al PEAD antes y después de ser funcionalizados. *Rev. LatAme. Met. Mat.*, 24: 1-2.
8. Perez, J. 1998. *Physics and Mechanical Amorphous Polymers*. Taylor and Francis. N.Y.
9. Strobl, G. 1997. *The Physics of Polymers*. Springer-Verlag. Berlín.
10. K.C. Kao y W.Hwang. 1981. *Electrical Transport in Solids*. Pergamon Press, N.Y.
11. Skotheim, T.; Elsenbaumer, R. y Reynolds, J. Eds. 1998. *Handbook of Conductive Polymers*. Vol 1. Marcel Deldker, Inc. NY
12. Reucroft, J; y Ghosh, K. 1973. Carrier Generation Processes in Poly(N-Vinylcarbazole) Films. *Physical Review B*, 13: 803-807

13. Balaji, P.; Mahhu, V.; Sharma, K. y Rao. 2007. Structural and Electrical Properties of Pure and NaBr Doped Polyvinyl Alcohol (PVA) Polymer Electrolyte Films for Solid State Battery Application. *Ionics*, 13: 441-446.
14. A. Troup.; Mort, J.; Grammatica, S. y Sandman, D. 1980. Electrical and Magnetic Properties on "Molecularly-Engineered" Amorphous films. *Journal of Non Crystalline Solids*, 18: 151-156.
15. Santos, S. y Hirsch, J. 1986. Hole Transport in IsopropilCarbazole-Polycarbonate Mixtures. *Philosophical Magazine B*, 53: 25-39.
16. Bastardo, J. 2002. Conductividad Iónica en el Sistema Polioxido/sulfato de Cobre Como Electrolito Sólido a Base de Polímeros. Trabajo de grado. Departamento de Física, Universidad de Oriente, Cumaná.
17. Santos, S y Bastardo, J. 2005. Conductivity Studies of Poly(ethylene oxide)/Copper Sulfate Solid Solutions. *International Journal of Polimeric Materials*, 54: 415 – 425.
18. Kittel, C. 1996. *Introduction to Solid State Physics*. Séptima edición. John Wiley & sons, Inc.
19. Mott, N. y Davis E. 1979. *Electronic Processes in Non-Crystalline Materials*, Clarendon Press. London.
20. Santos, S. y Caraballo, D. 2006. Effect of the Separation of Coulomb Centers on the Activation Energy in Electronic Hopping Transport: A Reinterpretation in poly-N-vinylcarbazole. *Polymer Engineering and Scienc.* Publicación on line.
21. Santos, S. y Caraballo, D. 2007. Charge Generation and Trapping in bisphenol-A-polycarbonate/N-isopropylcarbazole Mixture. *Journal of Applied Physics*. 102.123702.
22. Blythe, A, 1979. *Electrical Properties of Polymers*. Cambridge University. Science Series.
23. Imaz C. y Vorel Z. 1968. *Ecuaciones diferenciales ordinarias*. Limusa Wiley.
24. Cole, K. y Cole, R. 1941. Dispersion and Absorption in Dielectrics. I. Alternating Current Characteristics. *J. Chem. Phys.*, 9: 341-351.
25. Davison, D. y Cole, R. 1951. Dielectric Relaxation in Glycerol Propylene Glycol and nPropanol. *J. Chem. Phys.*, 18: 1484-1491.

26. Havriliak, S. y Negami, S. 1966. *A Complex Plane Analysis of a Dispersion in Some Polymer Systems. J. Polymer Sci., 14: 99-117.*
27. Jonscher, A. (1990). Proc. of the 1st Symposium on Low Frequency Dielectric Spectroscopy and Related Problems. Krynica, Poland, pag. 9.
28. Jonscher, A.K. 1977. *The Universal Dielectric Response. Nature. 267: 673-679.*
29. Orville, J. y Richard, N. 1968. *The Science and Technology of Polymer Films. Interscience Publisher. London. p.195.*
30. Wade, D.; Koenig, J.; Magyar, G. y West, J. 2002. FT-IR Imagin of Patterned Photocrosslinkable Poly(vinyl cinnamate). *Applied Spectroscopy, 12:1549-1551.*
31. Yan-Zhen Wei y Sridhar, S. 1993. A New Representation for Dielectric Data. *J. Chem. Phys., 99: 3119-3124.*
32. Santos S.; Cedeño. A. y Gómez, C. 1999. Dc Conductivity and Dielectric Response in Amorphous Polycarbonate of Bisphenol A. *Engineering and Polymer Science, 39: 1752-1756.*
33. Santos, S.; Salazar, I. y Gómez, C. 2001. Dielectric Response and Dc Conductivity in Polyvinylbutyral: An Analysis in the complex Conductivity Plane. *Japanese Journal of Applied Physics, 40: 6077-6080.*
34. S. Santos; I. Salazar y C. Gómez. 2002. Dc Conductivity and Dielectric Response in Poly-N-vinylcarbazole: An Study of Dielectric Measurements. *International Journal of Polimeric Materials, 51: 567-575.*
35. Johari, G. P. y Pathmanathan, K. 1988. The Dipolar and Conductivity Relaxation in Ionic Conductors. *Physics and Chemistry of Glasses, 29: 219 -224.*

HOJA DE METADATOS

Hoja de Metadatos para Tesis y Trabajos de Ascenso – 1/6

Título	CONDUCTIVIDAD DE CORRIENTE ALTERNA Y RELAJACIÓN DIELECTRICA DEL CINNAMATO DE POLIVINILO
Subtítulo	

Autor(es)

Apellidos y Nombres	Código CVLAC / e-mail	
García Allen, Tomás Ignacio	CVLAC	16.486.723
	e-mail	tomas_garcia_a@yahoo.com
	e-mail	
	CVLAC	
	e-mail	
	e-mail	
	CVLAC	
	e-mail	
	e-mail	
	CVLAC	
	e-mail	
	e-mail	

Palabras o frases claves:

Constante Dieléctrica
Pérdidas Dieléctricas
Polarización
Dipolos Eléctricos
Conductividad Eléctrica
Espectroscopia Dieléctrica
Módulo Eléctrico
Dispersión

Hoja de Metadatos para Tesis y Trabajos de Ascenso – 2/6

Líneas y sublíneas de investigación:

Área	Subárea
Ciencias	Física

Resumen (abstract):

Se llevaron a cabo medidas dieléctricas dinámicas en muestras de cinnamato de polivinilo (PVCi) de 0,02 mm de espesor, en un rango de frecuencias entre 12 Hz y 10^5 Hz a temperaturas entre ambiente y 333K. La respuesta dieléctrica se obtuvo mediante la técnica de espectroscopia dieléctrica en el dominio de la frecuencia. Los resultados fueron analizados en el marco del formalismo de la función dieléctrica, $k^*(\omega)$, y del módulo eléctrico $M^*(\omega)$. El espectro tanto de la constante dieléctrica $k'(\omega)$ como el de las pérdidas $k''(\omega)$ mostraron una marcada dispersión decreciendo en forma inversamente proporcional a la frecuencia. Estos valores representados en un gráfico de arco indicó la existencia de una distribución de tiempos de relajación con la presencia de una conductividad eléctrica, lo cual fue corroborado en el espectro de la parte imaginaria del módulo eléctrico $M''(\omega)$. Este espectro mostró la presencia de picos de relajación desplazada hacia la región de baja frecuencia al decrecer la temperatura. El comportamiento de la frecuencia correspondiente a cada pico σ_m con la temperatura manifestó ser consistente con un proceso activado con una energía de activación del orden de 0,65 eV. La parte real de la conductividad en términos de la frecuencia resultó en una forma creciente siguiendo la ley potencial consistente con la ley potencial de Jonscher con una tendencia a alcanzar un valor estable a bajas frecuencias. Este valor estable se identificó con la conductividad de corriente directa cuyo valor se estima a partir de la representación gráfica de la data de la conductividad eléctrica compleja $\sigma^*(\omega)$ en el plano complejo, en el orden de $6,93 \times 10^{-9}$ S/m a temperatura ambiente. Representaciones de este tipo para diferentes temperaturas indicaron que la conductividad de corriente directa aumentó con la temperatura siguiendo un proceso activado con una energía de activación del orden de 0,62 eV, el cual está en concordancia con la energía de activación obtenida a través de la frecuencia de relajación. Esta coincidencia es de esperarse por cuanto en el formalismo del módulo eléctrico, el comportamiento de la frecuencia de relajación con la temperatura es idéntico al de la conductividad de corriente directa. Estos resultados preliminares permitieron establecer que el comportamiento potencial con la frecuencia de la parte real de la conductividad no es exclusivo solo para identificar el mecanismo de conducción por hopping, sino también una relajación caracterizada por una distribución de tiempos de relajación puede dar lugar a un comportamiento similar de la parte real de la conductividad.

Hoja de Metadatos para Tesis y Trabajos de Ascenso – 3/6

Contribuidores:

Apellidos y Nombres	ROL / Código CVLAC / e-mail	
Santos Lémus, Simón José.	ROL	CA <input type="checkbox"/> AS <input type="checkbox"/> TU <input checked="" type="checkbox"/> JU <input type="checkbox"/>
	CVLAC	2.797.567
	e-mail	simnsantos@gmail.com
	e-mail	
Cedeño, Asdrúbal Jesús.	ROL	CA <input type="checkbox"/> AS <input type="checkbox"/> TU <input type="checkbox"/> JU <input checked="" type="checkbox"/>
	CVLAC	5.703.422
	e-mail	asjece@gmail.com
	e-mail	
Salazar de Avendaño, Iris del Valle.	ROL	CA <input type="checkbox"/> AS <input type="checkbox"/> TU <input type="checkbox"/> JU <input checked="" type="checkbox"/>
	CVLAC	9.454.603
	e-mail	Irisalazar-1967@hotmail.com
	e-mail	
	ROL	CA <input type="checkbox"/> AS <input type="checkbox"/> TU <input type="checkbox"/> JU <input type="checkbox"/>
	CVLAC	
	e-mail	
	e-mail	

Fecha de discusión y aprobación:

Año Mes Día

2011	11	25
------	----	----

Lenguaje: SPA

Hoja de Metadatos para Tesis y Trabajos de Ascenso – 4/6

Archivo(s):

Nombre de archivo	Tipo MIME
Tesis_GarciaT.doc	Application/word

Alcance:

Espacial : _____ **(Opcional)**

Temporal: _____ **(Opcional)**

Título o Grado asociado con el trabajo: **Licenciado en Física**

Nivel Asociado con el Trabajo: **Licenciado**

Área de Estudio: **Ciencia de los materiales**

Institución(es) que garantiza(n) el Título o grado: **Universidad de Oriente**

Hoja de Metadatos para Tesis y Trabajos de Ascenso – 5/6



UNIVERSIDAD DE ORIENTE
CONSEJO UNIVERSITARIO
RECTORADO

CUN°0975

Cumaná, 04 AGO 2009

Ciudadano
Prof. JESÚS MARTÍNEZ YÉPEZ
Vicerrector Académico
Universidad de Oriente
Su Despacho

Estimado Profesor Martínez:

Cumplo en notificarle que el Consejo Universitario, en Reunión Ordinaria celebrada en Centro de Convenciones de Cantaura, los días 28 y 29 de julio de 2009, conoció el punto de agenda **"SOLICITUD DE AUTORIZACIÓN PARA PUBLICAR TODA LA PRODUCCIÓN INTELECTUAL DE LA UNIVERSIDAD DE ORIENTE EN EL REPOSITORIO INSTITUCIONAL DE LA UDO, SEGÚN VRAC N° 696/2009"**.

Leído el oficio SIBI – 139/2009 de fecha 09-07-2009, suscrita por el Dr. Abul K. Bashirullah, Director de Bibliotecas, este Cuerpo Colegiado decidió, por unanimidad, autorizar la publicación de toda la producción intelectual de la Universidad de Oriente en el Repositorio en cuestión.

UNIVERSIDAD DE ORIENTE
SISTEMA DE BIBLIOTECA
RECIBIDO POR *Martínez*
FECHA 5/8/09 HORA 5:30

Comunicación que hago a usted a los fines consiguientes.

Cordialmente,

JUAN A. BOLAÑOS CUNPELO
Secretario



C.C: Rectora, Vicerrectora Administrativa, Decanos de los Núcleos, Coordinador General de Administración, Director de Personal, Dirección de Finanzas, Dirección de Presupuesto, Contraloría Interna, Consultoría Jurídica, Director de Bibliotecas, Dirección de Publicaciones, Dirección de Computación, Coordinación de Teleinformática, Coordinación General de Postgrado.

JABC/YGC/maruja

Apartado Correos 094 / Telfs: 4008042 - 4008044 / 8008045 Telefax: 4008043 / Cumaná - Venezuela

Hoja de Metadatos para Tesis y Trabajos de Ascenso- 6/6

Artículo 41 del REGLAMENTO DE TRABAJO DE PREGRADO (vigente a partir del II Semestre 2009, según comunicación CU-034-2009) : “los Trabajos de Grado son de la exclusiva propiedad de la Universidad de Oriente, y sólo podrán ser utilizados para otros fines con el consentimiento del Consejo de Núcleo respectivo, quien deberá participarlo previamente al Consejo Universitario para su autorización”.



Tomás L. García A.
AUTOR



Simón Santos
TUTOR