

ANÁLISIS DE ESPECTROS DIELECTRICOS AFECTADOS POR LA CONDUCTIVIDAD

Alfredo Bello^{1*}, Estrella Laredo¹, Mario Grimau²

- 1) Departamento de Física, Universidad Simón Bolívar. Caracas, Venezuela. Correos electrónicos: abello@usb.ve; elaredo@usb.ve
- 2) Departamento de Ciencia de los Materiales, Universidad Simón Bolívar, Apdo. Postal. 89000. Venezuela. Correo electrónico: mgrimau@usb.ve

1. INTRODUCCIÓN

Cuando se mide el espectro dieléctrico en materiales poliméricos es común observar que a bajas frecuencias y/o altas temperaturas, hay un incremento sustancial en los valores de la pérdida dieléctrica (parte imaginaria de la constante dieléctrica compleja, $\epsilon^* = \epsilon' - i\epsilon''$) debido a la conductividad producida en el material. Esta conductividad es debida a la migración de cargas libres que produce una corriente que se suma a la generada por la reorientación de los dipolos permanentes existentes. Cuando se aplica un campo eléctrico alterno, la relajación de los dipolos permanentes se manifiesta en picos de relajación correspondientes a movimientos locales (modo β) o cooperativos (modo α). En cambio la conductividad se manifiesta en un aumento de la señal de pérdidas dieléctricas, típicamente proporcional al inverso de la frecuencia ω del campo eléctrico aplicado. Dependiendo del material estudiado, la conductividad puede solapar e incluso ocultar los modos de relajación α y β del polímero haciendo que el análisis de estos picos sea muy complicado y a veces imposible. Este es el caso de polímeros semicristalinos como por ejemplo la poly(ϵ -caprolactona) (PCL) o del almidón de yuca. En este último la señal debida a la conductividad puede llegar a ser hasta un millón de veces más intensa que la de los picos de relajación dipolares.

En el análisis convencional de espectros dieléctricos, las isoterms $\epsilon''_T(\omega)$, se modelan como una suma de modos cada uno con una distribución de tiempos de relajación, más un término de conductividad y se hace un ajuste a los datos experimentales para determinar los parámetros del modelo.

En este trabajo proponemos el uso del módulo dieléctrico, $M^* = 1/\epsilon^*$, como

XII Coloquio Venezolano de Polímeros, Universidad de Oriente, Cumana 2007

alternativa para el análisis de los espectros dieléctricos. Con esta transformación de los datos, la subida de conductividad se convierte en un pico de intensidad comparable a la de los picos dipolares y estos últimos se pueden resolver mejor. Utilizando los modelos adecuados y un método de ajuste apropiado es posible obtener los parámetros de los modos de relajación dipolares y de la conductividad misma con mejor precisión y con menos dificultad que realizando el análisis directamente sobre la data de constante dieléctrica.

2. PARTE EXPERIMENTAL

2.1 Materiales y procedimiento. Se estudiaron por espectroscopia dieléctrica poly (ϵ -caprolactona) (PCL) y almidón de yuca transformado, ambas muestras preparadas en forma de películas moldeadas por compresión. Los experimentos se realizaron en un espectrómetro dieléctrico Novocontrol Concept 12, en el intervalo de frecuencias de 0,01 Hz a 3,16 MHz, y en el intervalo de temperatura de 133 a 313 K para la PCL y de 133 a 383 K para el almidón.

2.2. Método de análisis. Los datos experimentales de constante dieléctrica en función de la frecuencia a una temperatura T , se transformaron a módulo dieléctrico utilizando la expresión:

$$M^* = \frac{1}{e^*} = \frac{e'}{e'^2 + e''^2} + \frac{ie''}{e'^2 + e''^2} \quad (1)$$

y los parámetros de relajación de cada pico se obtienen ajustando a la data experimental de $M''(\omega)$ a cada temperatura, la parte imaginaria de una función global M^* definida por la expresión:

$$M^*(\omega) = \frac{\left(\sum_{k=1}^N e_U^k + \sum_{k=1}^N e'_k \right) + i \left(s(\omega) + \sum_{k=1}^N e''_k \right)}{\left(\sum_{k=1}^N e_U^k + \sum_{k=1}^N e'_k \right)^2 + \left(s(\omega) + \sum_{k=1}^N e''_k \right)^2} \quad (2)$$

donde $s(\omega) = s_0/\epsilon_0\omega$, N es el número de picos considerados a esa temperatura, e_U^k es la permitividad en el límite de alta frecuencia y para cada modo se puede utilizar las expresiones de e'_k y e''_k dadas en el modelo de *Cole-Cole* o el de *Havriliak-Negami*. De esta manera los parámetros ajustados en el espacio de $M''(\omega)$ son los mismos que se utilizan en el análisis

XII Coloquio Venezolano de Polímeros, Universidad de Oriente, Cumana 2007

convencional de $\epsilon''(\omega)$ lo cual facilita las comparaciones. Para el ajuste se utilizó el método de Recocido Simulado por *Montecarlo* [1].

3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Para el almidón de yuca, el resultado de transformar los datos de pérdidas dieléctricas a módulo dieléctrico usando la ecuación (1) se muestran en las Figuras 1(a) y 1(b), respectivamente.

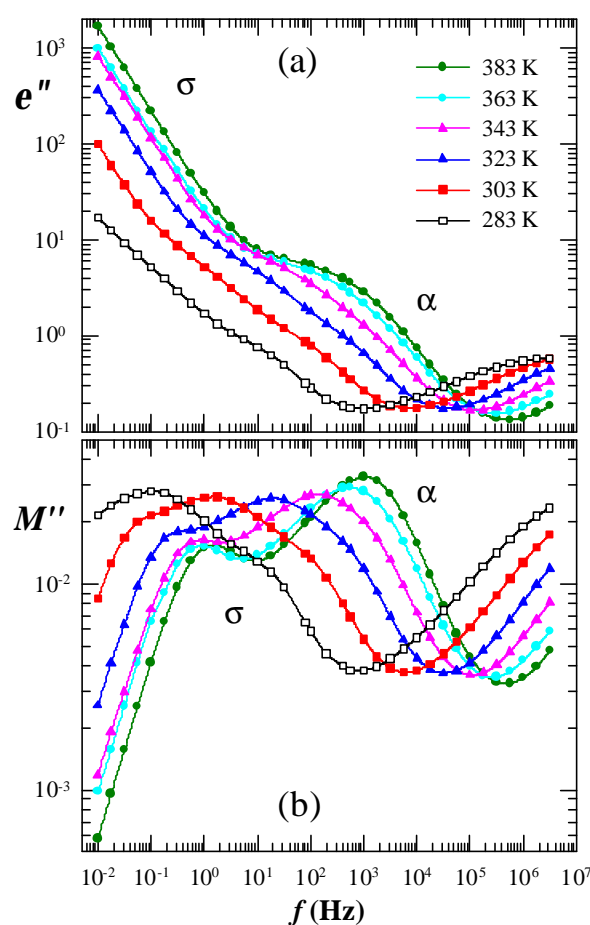


Figura 1. Variación isotérmica de $\epsilon''(f)$ y $M''(f)$ para diferentes temperaturas en el almidón de yuca.

Se puede observar claramente que el pico correspondiente a la relajación α se resuelve mejor en el espacio de M'' . Un resultado semejante se obtuvo para la PCL. En este polímero se hizo un estudio detallado por el método convencional [2] y recientemente se repitió el estudio utilizando el módulo dieléctrico [3], determinándose los parámetros de los modos de

XII Coloquio Venezolano de Polímeros, Universidad de Oriente, Cumana 2007

relajación α y β con mejor precisión y evidenciándose mejor la unión de ambos modos en un modo $\alpha\beta$ como se muestra en el diagrama de relajación de la Figura 2 [3].

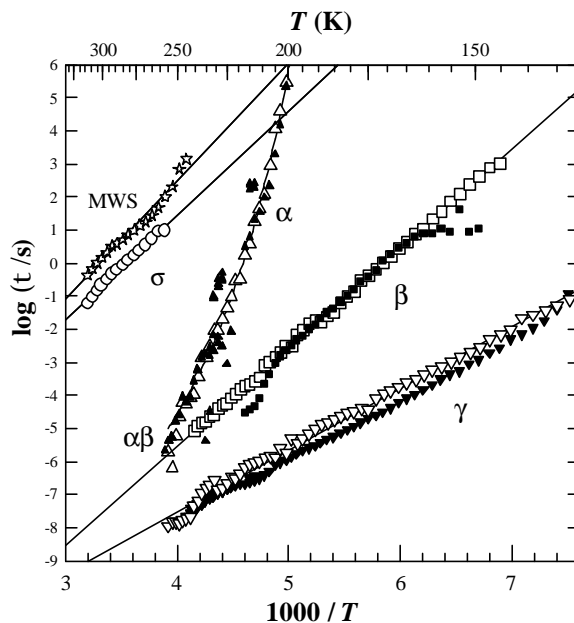


Figura 2. Variación de los tiempos de relajación de los modos del PCL, obtenidos a partir de M^* (símbolos abiertos) y a partir de ϵ^* (símbolos rellenos) [3].

4. CONCLUSIONES

El método de ajuste en el dominio de M'' , ha mostrado dar resultados más confiables que en el dominio de ϵ'' en la PCL donde la contribución de la conductividad no es el mayor problema. En el caso de los almidones en los cuales el agua absorbida produce una conductividad muy importante, el ajuste en el dominio de M'' es indispensable.

Agradecimientos. Se agradece el financiamiento del proyecto de apoyo a grupos FONACIT G2005-000776.

BIBLIOGRAFÍA

1. Bello A, Laredo E, Grimau M, *Phys. Rev. B*, **60**, 12764 (1999)
2. Grimau M, Laredo E, Pérez MC, Bello A, *J. Chem. Phys*, **114**, 6417 (2001)
3. Bello A, Laredo E, Grimau M, *J. Non Cryst. Solids* (en prensa)