

# La carga de espacio en materiales híbridos

Martín Edgar Reyes Melo, Jesús Gabino Puente Córdoba,  
Beatriz López Walle

Universidad Autónoma de Nuevo León  
CIIDIT-FIME  
mreyes@gama.fime.uanl.mx

## RESUMEN

*Utilizando el marco teórico del módulo eléctrico complejo,  $M^*$ , se analizaron resultados experimentales de la permitividad eléctrica compleja,  $\epsilon_r^*$ , para una matriz polimérica de PVB y un material híbrido (PVB- $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ), lo que permitió identificar de manera clara el fenómeno de carga de espacio. A partir de los diagramas isocrónicos de las partes real e imaginaria de  $M^*$ , se obtiene como resultado que la dispersión de nanopartículas de  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  disminuye considerablemente la carga de espacio del PVB. Por otra parte, la manifestación eléctrica de la transición vítrea del PVB se desliza hacia las altas temperaturas en el material híbrido; la temperatura de transición vítrea aumenta considerablemente de 70 a 90°C.*

## PALABRAS CLAVE

Carga de espacio, PVB, nanopartículas magnéticas, dieléctricos.

## ABSTRACT

*Using the theoretical framework of the complex electric modulus,  $M^*$ , experimental results of the complex permittivity,  $\epsilon_r^*$ , were analyzed for a polymeric matrix of PVB and a hybrid material PVB- $\text{Fe}_2\text{O}_3$ . By this analysis, it was possible to clearly identify the space charge phenomenon. From isochronous diagrams of the real and imaginary parts of  $M^*$ , it was obtained that the dispersion of  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  nanoparticles result in a reduction of the space charge of the PVB. On the other hand, the electrical manifestation of the glass transition of the PVB shifts to high temperatures in the hybrid material; glass transition temperature increases considerably from 70 to 90°C.*

## KEYWORDS

Space charge, PVB, magnetic nanoparticles, dielectrics.

## INTRODUCCIÓN

Los avances científicos en nanotecnología,<sup>1,2</sup> permiten la síntesis de nanopartículas cuya estructura define propiedades diferentes, y potencialmente superiores, a las exhibidas por tamaños de partícula mayores a su escala mesoscópica.<sup>3-5</sup> Tal es el caso de nanopartículas de  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  que, con un tamaño característico alrededor de 20 nm, presentan propiedades de superparamagnetismo.<sup>4,9</sup>

Cabe mencionar que el proceso de síntesis para estas nanopartículas requiere de un proceso de dispersión en algún medio para evitar su aglomeración. En este sentido, los polímeros constituyen una alternativa importante, ya que la dispersión de nanopartículas en películas delgadas de dicho material genera un tipo de material híbrido en el cual las propiedades que ofrecen las nanopartículas magnéticas de manera individual, se combinan con la elasticidad entrópica de la matriz polimérica. Bajo este contexto, en la Facultad de Ingeniería Mecánica y Eléctrica de la UANL, se sintetizó un material híbrido magnético a base de nanopartículas de  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  dispersas en una matriz polimérica de polivinil butiral o PVB. En el proceso de síntesis de este material híbrido, se estableció como principal objetivo producir películas delgadas, mecánicamente flexibles y sensibles a campos magnéticos.<sup>7,8</sup> Este material híbrido (PVB- $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ) puede deformarse de manera controlada bajo la acción de un campo magnético,<sup>9</sup> debido a que dicho campo interacciona con el momento magnético de las nanopartículas dispersas y, éstas a su vez, transmiten la fuerza magnética a la matriz polimérica a través de las interfaces nanopartícula-polímero. Por lo anterior, se establece que el PVB- $\text{Fe}_2\text{O}_3$  ofrece importantes aplicaciones en las áreas de ingeniería eléctrica, electrónica y mecatrónica.<sup>8-11</sup> Sin embargo, a pesar de los logros obtenidos, todavía se tienen interrogantes por resolver, las cuales están relacionadas con un fenómeno de polarización interfacial, también conocido como carga de espacio. El comportamiento eléctrico y, por ende, las propiedades eléctricas (conductividad y permitividad) son muy diferentes entre las nanopartículas de  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  y el PVB y, se ha demostrado que, para un sistema híbrido similar, epoxi/aluminio, estas diferencias se relacionan fuertemente con la carga de espacio.<sup>12</sup> Lo anterior nos permite plantear como hipótesis que, en el PVB- $\text{Fe}_2\text{O}_3$ , las nanopartículas alteran el comportamiento aislante y dieléctrico del PVB, modificando con esto su carga de espacio. Es importante remarcar que, a la fecha, no existe una definición con sustento científico que describa el fenómeno de carga de espacio. Sin embargo, se acepta en la literatura que dicho fenómeno se relaciona con el estado eléctrico de un material semiconductor o mal conductor, y se manifiesta como una distribución espacial de portadores de carga eléctrica relativamente

inmóviles, lo que a su vez se traduce como un momento dipolar eléctrico.<sup>13-16</sup> Por otra parte, es bien conocido que la carga de espacio en sistemas poliméricos se relaciona con varias aplicaciones en ingeniería, como electrets (lámina de polímero que al estar polarizada eléctricamente no requiere de alimentación), películas conductoras, o materiales flexibles capaces de absorber las ondas de radar.<sup>12-13</sup> En contraparte a las aplicaciones antes mencionadas, la carga de espacio en materiales poliméricos incide directamente en su proceso de envejecimiento eléctrico, el cual se manifiesta mediante un decaimiento de sus propiedades en función del tiempo.<sup>13-16</sup> En este trabajo, mediante Análisis Dieléctrico Dinámico, se llevó a cabo el estudio del comportamiento dieléctrico de una matriz polimérica de PVB y de un material híbrido magnético a base de PVB, el PVB- $\text{Fe}_2\text{O}_3$ . A partir de estas mediciones experimentales se construyeron gráficos de la permitividad eléctrica compleja ( $\epsilon_r^* = \epsilon_r' - j\epsilon_r''$ ) y del módulo eléctrico complejo ( $M^* = M' + jM''$ ), lo que permitió identificar la carga de espacio en ambas muestras.

## LA CARGA DE ESPACIO EN POLÍMEROS

En general, la carga de espacio se asocia a una nube de portadores de carga eléctrica, por ejemplo, electrones, protones, iones, y dipolos eléctricos; y se manifiesta como un fenómeno de polarización interfacial.<sup>15,17</sup> La nube en cuestión puede estar localizada en un “espacio vacío”, en un gas, en un líquido, en un sólido, o en un material amorfo, como los polímeros. El ejemplo más claro de carga de espacio que podemos encontrar en la vida cotidiana, es el efecto luminoso que caracteriza a una bombilla eléctrica (ver figura 1). Este efecto luminoso es originado por carga de espacio en un “espacio vacío”, y corresponde a un fenómeno de emisión termoiónica, conocido también como efecto Edison.<sup>18</sup> La emisión termoiónica se produce a partir de una superficie metálica “al vacío”, la cual se somete a energía térmica para incrementar su estado vibracional, produciendo así una fuerza electrostática que empuja a los electrones hacia la superficie, generando la nube de electrones antes mencionada.

La carga de espacio en la bombilla eléctrica es consecuencia de que los electrones de valencia

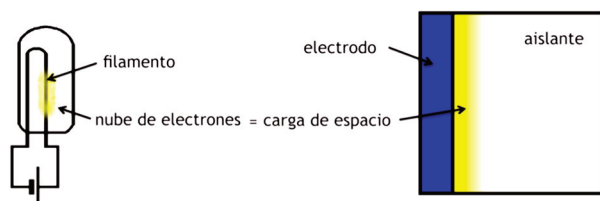


Fig. 1. Esquema de la carga de espacio generada en una superficie metálica y su analogía con la carga de espacio producida en un material aislante eléctrico de tipo polimérico.

de los metales tienen un nivel energético que les permite transitar, con alta probabilidad, de la banda de valencia a la banda de conducción. Sin embargo, para los materiales poliméricos la situación es diferente, ya que sus electrones de valencia tienen menos libertad, y el enlace químico que se puede formar entre dos átomos es de tipo covalente. Por lo anterior, un material polimérico con estructura ideal (sin defectos) y libre de aditivos químicos o contaminantes, carece de “electrones libres” que puedan generar una corriente eléctrica con un mecanismo de conducción como el de los metales; así mismo, por la misma razón, el efecto de emisión termoiónica es muy poco probable. En la realidad, la presencia de defectos en los polímeros, el uso de aditivos químicos para preservar sus propiedades, la presencia de dipolos eléctricos permanentes y la factibilidad de generar dipolos temporales en su estructura, hacen posible, entre otros aspectos, que se presente el fenómeno de carga de espacio.<sup>13-17</sup> Es importante remarcar aquí, que el escenario anterior utilizado para explicar la presencia de carga de espacio en los polímeros, se modifica de manera importante cuando estos materiales se combinan con materiales conductores, como es el caso de la síntesis de materiales híbridos poliméricos.<sup>12-13</sup> Por otra parte, el efecto macroscópico que caracteriza a los sistemas poliméricos debido a la carga de espacio es que, en ausencia de un campo eléctrico externo, el campo eléctrico al interior del polímero es diferente de cero. La presencia de este campo eléctrico interno afecta de manera importante el comportamiento dieléctrico de la matriz polimérica. Por lo anterior, es fundamental identificar las condiciones o escenarios que generan carga de espacio en los materiales poliméricos. Por lo general, los portadores de carga

eléctrica en estos materiales tienen una distribución espacial tal, que su campo eléctrico global no es importante. Sin embargo, se ha demostrado que cuando los polímeros se exponen a campos eléctricos elevados, y/o se exponen a determinadas radiaciones electromagnéticas, la carga de espacio producida es importante.<sup>14</sup> Otro caso particular que puede generar y modificar la carga de espacio en los polímeros, es su combinación estratégica con un material conductor,<sup>12</sup> tal es el caso del uso de nanopartículas de  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  para la síntesis del  $\text{PVB-Fe}_2\text{O}_3$ . Si consideramos que este material híbrido puede modelarse o representarse como un sistema con un número infinito de pequeños capacitores eléctricos, los cuales se forman entre las nanopartículas metálicas y la matriz polimérica, es evidente que puedan existir al interior del material híbrido, regiones en el espacio donde se intensifique el fenómeno de carga de espacio. En base a lo anterior, se establece que la carga de espacio puede alterar de manera importante el comportamiento dieléctrico de los polímeros, y se ha demostrado que, a partir de mediciones experimentales de su comportamiento dieléctrico, se puede caracterizar su carga de espacio.<sup>13,19</sup>

## COMPORTAMIENTO DIELECTRICO EN POLIMEROS

Los materiales dieléctricos tienen dos aspectos importantes. Por una parte, deben ser aislantes eléctricos. Por la otra, su estructura (electrónica y atómica) debe permitir un proceso de polarización eléctrica cuando dicho material se expone a un campo eléctrico externo; una vez que el campo se elimina, la polarización inducida también debe eliminarse. Este proceso de polarización y despolarización se traduce como un proceso de almacenamiento de carga eléctrica, y representa la principal función de los capacitores eléctricos. Algunos ejemplos de materiales dieléctricos son: vidrio, cerámica, goma, mica, cera, papel, madera seca, porcelana, algunas grasas para uso industrial y electrónico, y la baquelita. Existen también materiales en estado gaseoso que se utilizan como dieléctricos, como ejemplo se tiene el aire, nitrógeno y el hexafluoruro de azufre.<sup>17</sup> Desde un punto de vista industrial, particularmente en las áreas de la electrónica y mecatrónica, los materiales cerámicos son los dieléctricos más importantes.

Tabla I. Permitividad eléctrica de materiales dieléctricos.

Material	Permitividad eléctrica relativa $\epsilon_r$
Aire	1.02
H <sub>2</sub> O	78
TiO <sub>2</sub>	100
Polietileno	2.3 - 2.7
Poliestireno	2.5 - 2.9
PVB	1.5-4

Sin embargo, los polímeros, a pesar de tener una capacidad de almacenamiento de carga eléctrica inferior a la de los materiales cerámicos, hoy en día han cobrado mucha importancia, debido a que son menos costosos y mecánicamente más flexibles que los cerámicos.<sup>17,21</sup> La tabla I presenta la magnitud de la permitividad eléctrica relativa,  $\epsilon_r$ , para algunos materiales; a medida que  $\epsilon_r$  aumenta, su capacidad de almacenamiento de carga eléctrica también aumenta.

Además de los bajos valores de  $\epsilon_r$  que caracterizan a los polímeros, su comportamiento eléctrico va acompañado por el hecho de que no son aislantes ideales ya que, dependiendo de la intensidad del campo eléctrico aplicado, pueden llegar a conducir la electricidad en un orden de magnitud de los picoamperes (pA).<sup>7,17</sup> La figura 2 muestra la dependencia temporal de la corriente eléctrica,  $I$ , obtenida para una película de PVB de 15  $\mu\text{m}$  de espesor, la cual ha sido sometida a una diferencia de potencial constante de 50 volts. Se observa en dicha figura, que  $I$  disminuye en función del tiempo. Este comportamiento corresponde a una corriente de polarización. Cuando el voltaje (o campo eléctrico) es eliminado, se obtiene una corriente de despolarización cuya dirección es contraria a la corriente de polarización. La magnitud de esta corriente también disminuye y tiende a cero en función del tiempo.

Los mecanismos de polarización y despolarización en las curvas de la figura 2 pueden corresponder a varios fenómenos: la formación y posterior orientación de dipolos temporales, la orientación de dipolos permanentes, la inyección y posterior atrapamiento de portadores de carga eléctrica en el polímero, o radiación. Considerando el espesor de la muestra y el campo eléctrico utilizado para

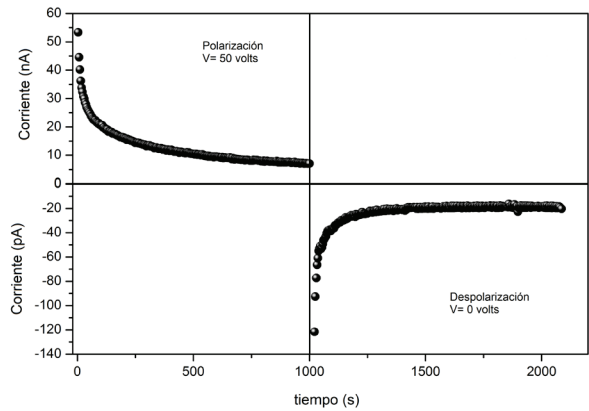


Fig. 2. Curva  $I$  "vs"  $t$  para una película de PVB con 15  $\mu\text{m}$  de espesor a temperatura constante de 25 °C.

obtener estos resultados (figura 2), ambos procesos, el de polarización y el de despolarización, son principalmente el resultado de la orientación de dipolos eléctricos. Como se mencionó anteriormente, los dipolos pueden ser permanentes o temporales. Los dipolos permanentes existen como tales en el material polimérico, y son el resultado de imperfecciones y defectos en su estructura, así como de la presencia de aditivos químicos y otras sustancias contaminantes. En contraparte, los dipolos eléctricos temporales son inducidos a formarse por acción del campo eléctrico aplicado, y son el resultado de distorsiones geométricas de las nubes electrónicas de átomos, grupos químicos, o moléculas que forman parte de la estructura de los polímeros. En la figura 3a se muestra la estructura del PVB, así como los grupos químicos que presentan momento dipolar eléctrico. La figura 3b representa de manera esquemática un segmento de cadena polimérica así como la posible orientación de sus dipolos en ausencia o en presencia de un campo eléctrico aplicado,  $\vec{\mu}$  representa el momento dipolar eléctrico de un grupo químico y  $\langle \vec{\mu} \rangle$  representa el valor promedio del momento de los dipolos que conforman el material polimérico colocado entre los electrodos.

La curva descendiente de  $I(t)$  en el proceso de polarización (figura 2) se explica por el hecho de que  $I(t)$  es directamente proporcional al número de dipolos (temporales o permanentes) que aún no se han orientado por acción del campo eléctrico aplicado. Cuando  $I(t)$  alcanza su mínimo valor se dice que el polímero está completamente polarizado, y los dipolos eléctricos tienen un potencial o

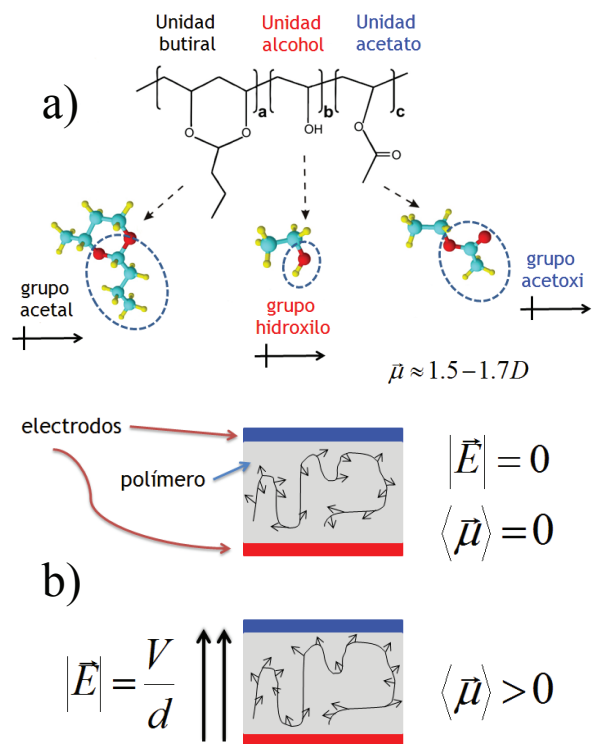


Fig. 3. a) Estructura del PVB, b) esquema de dipolos eléctricos en cadenas poliméricas.

tendencia a volver a su posición original. Debido a la viscoelasticidad del polímero, cuando el campo eléctrico es eliminado, los dipolos que fueron orientados regresan de manera parcial a su posición original. De tal manera que, una cantidad de carga eléctrica se puede almacenar y otra se disipa en forma de corriente eléctrica. La magnitud de carga eléctrica almacenada, le da al polímero lo que se conoce como comportamiento dieléctrico. Lo anterior significa que además de aislante eléctrico, el polímero puede llevar a cabo la función de dieléctrico. Dicho de otra manera, la corriente eléctrica (sea de polarización o despolarización) producida en un material polimérico, debe tener dos componentes, una corriente asociada al almacenamiento de cargas eléctricas (efecto capacitivo), y otra corriente relacionada con un proceso de disipación de cargas eléctricas (efecto resistivo). Separar el efecto capacitivo del efecto resistivo en las curvas de la figura 2, es un proceso complejo pero necesario para el estudio de la carga de espacio. Para tal efecto, se recurrió al uso de un dispositivo eléctrico en el que se aplicó un campo eléctrico oscilatorio que sigue una forma sinusoidal. Esta técnica de caracterización es el Análisis

Dieléctrico Dinámico, y en la siguiente sección se describe su principio físico de funcionamiento.

### ANÁLISIS DIELECTRICO DINÁMICO

En el Análisis Dieléctrico Dinámico (DDA por sus siglas en inglés), la muestra (película delgada de espesor uniforme) se somete a un campo eléctrico oscilante,  $E$ , de forma sinusoidal, a una determinada frecuencia de pulsación angular  $\omega$  (ecuación 1), la cual es proporcional a la frecuencia  $f$ .

$$|\vec{E}| = E_0 \sin(\omega t), \text{ con } \omega = 2\pi f, \text{ y } f \text{ en Hz.} \quad (1)$$

El estímulo sinusoidal (ecuación 1) induce a los portadores de carga eléctrica del polímero, un determinado movimiento para tratar de seguir la dirección del estímulo aplicado. Esto produce como respuesta una corriente eléctrica,  $I$ , que también sigue una forma sinusoidal pero, debido a la viscoelasticidad del material polimérico, se encuentra desfasada en un ángulo  $\theta$  con respecto a la ecuación 1. La figura 4 es un esquema del DDA, así como de su funcionamiento. La muestra se debe posicionar entre dos electrodos conductores, los cuales deben ser planos y paralelos entre sí; con esto se busca producir un campo eléctrico uniforme y perpendicular entre los planos.

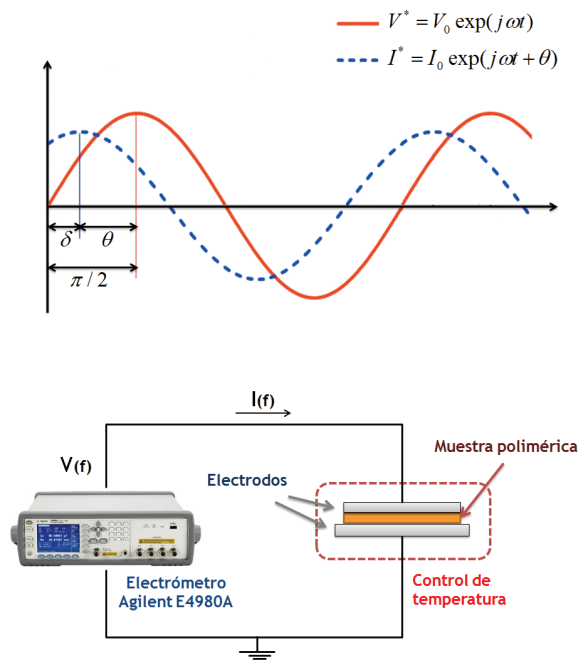


Fig. 4. Esquema del dispositivo experimental utilizado para el DDA.

La distancia entre los electrodos,  $d$ , es función del espesor de la muestra, y se relaciona con el campo eléctrico a través de la diferencia de potencial,  $V$ , entre los planos,  $|\vec{E}| = \frac{V}{d}$ , de tal manera que la ecuación 1 se transforma en:

$$V = V_0 \sin(\omega t) \quad (2)$$

Considerando el ángulo de desfase,  $\theta$ , entre  $V$  e  $I$  (ver figura 4), se pueden expresar tanto el voltaje,  $V$ , como la corriente,  $I$ , y la admitancia,  $Y$ , dentro del marco de los números complejos. A continuación se presentan las expresiones matemáticas correspondientes:

$$V^* = V_0 \exp(j\omega t) \\ I^* = I_0 \exp(j\omega t + \theta) \quad Y^* = \frac{1}{Z^*} = \frac{I^*}{V^*} \quad (3)$$

El comportamiento dieléctrico del material polimérico se desvía del comportamiento de un capacitor eléctrico ideal; dicha desviación es directamente proporcional al ángulo  $\delta = \frac{\pi}{2} - \theta$ . A partir de  $\delta$ , también conocido como ángulo de pérdida, y considerando un modelo  $RC$  en paralelo,<sup>20</sup> se pueden calcular la capacitancia,  $C$ , y la resistencia equivalente,  $R$ , para el material estudiado. Las expresiones matemáticas de estos dos parámetros son las siguientes:

$$C = \frac{|Y^*| \cos(\delta)}{\omega} \quad R = \frac{1}{|Y^*| \sin(\delta)} \quad (4)$$

Por otra parte, a partir de  $Y^*$  se puede calcular la capacitancia compleja,  $C^*$ , o la permitividad relativa compleja,  $\epsilon_r^*$ , ver ecuación 5. Es importante remarcar aquí que  $\epsilon_r^*$  se relaciona de manera directa con el comportamiento dieléctrico del polímero, y no depende de la geometría (espesor y área) de la muestra.<sup>20,21</sup>

$$C^* = \frac{Y^*}{j\omega}, \quad \epsilon_r^* = \frac{C^*}{C_0} = \frac{Y^*}{j\omega C_0} \text{ en donde } C_0 = \frac{\epsilon_0 A}{d} \quad (5)$$

Las ecuaciones anteriores consideran que la temperatura es constante, por lo que se pueden obtener mediciones experimentales de la parte real,  $\epsilon_r'$ , y la parte imaginaria,  $\epsilon_r''$ , de  $\epsilon_r^*$ , para diferentes valores de  $\omega$ . Lo anterior permite construir dos gráficos isotérmicos,  $\epsilon_r'$  y  $\epsilon_r''$ . Las formas de estas curvas experimentales expresan el comportamiento dieléctrico del material estudiado. Por otra parte, también se pueden realizar mediciones experimentales a una frecuencia constante para un intervalo de temperatura, obteniéndose gráficos isocrónicos:  $\epsilon_r'(T)$  y  $\epsilon_r''(T)$ , que reflejan el comportamiento dieléctrico en temperatura del material estudiado.

En la siguiente sección se muestran los resultados experimentales obtenidos mediante DDA para el PVB y el PVB-Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

## RESULTADOS DEL ANÁLISIS DIELECTRICO DINÁMICO PARA EL PVB Y EL PVB-Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>

Los resultados obtenidos mediante DDA para el PVB y PVB-Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> se muestran en la figura 5. Se realizaron mediciones experimentales isotérmicas de  $\epsilon_r^*$ , para un intervalo de frecuencias de 20 Hz a 2 MHz, siendo diez las temperaturas constantes estudiadas, las cuales se encuentran en un intervalo de 50 a 150°C. Ambas muestras analizadas fueron sintetizadas de acuerdo con las directivas de Puente Córdova,<sup>7</sup> conservando un espesor aproximado de 15  $\mu\text{m}$ . En la figura 5a se muestra que en las curvas isotérmicas obtenidas para la muestra de PVB,  $\epsilon_r'$  tiene un comportamiento descendiente entre 4 y 1 cuando la frecuencia aumenta. Esto se explica por el hecho de que los dipolos eléctricos tienen menos tiempo para orientarse y almacenar carga eléctrica cuando la frecuencia aumenta. Por otra parte, se identifica también que la capacidad de almacenar carga eléctrica aumenta cuando la temperatura de las curvas isotérmicas aumenta. En las curvas de la figura 5a, se identifica que a muy altas frecuencias existe una tendencia a volver a incrementarse los valores de  $\epsilon_r'$ , este comportamiento se observa de manera más clara cuando la temperatura aumenta, y está asociado a la interface que se forma entre los electrodos y el material estudiado.

En lo que respecta a los gráficos isotérmicos de  $\epsilon_r''$  para el PVB, en la figura 5b se observa que la disipación de carga eléctrica a temperaturas bajas ( $T=60^\circ\text{C}$ ) tiene un valor máximo a una frecuencia de 8 kHz. Este máximo se desliza hacia frecuencias más elevadas cuando la temperatura de las curvas isotérmicas aumenta. Por tal razón, este comportamiento debe ser considerado como térmicamente activado. Aunado a lo anterior, se observa en las curvas de la figura 5b que, a la temperatura más elevada,  $\epsilon_r''$  se incrementa cuando la frecuencia disminuye. Este comportamiento es menos pronunciado para las curvas con menor temperatura, y debe estar asociado a la conductividad iónica y la carga de espacio del PVB. Es importante remarcar que de esta manera no es posible identificar por separado estos dos fenómenos.

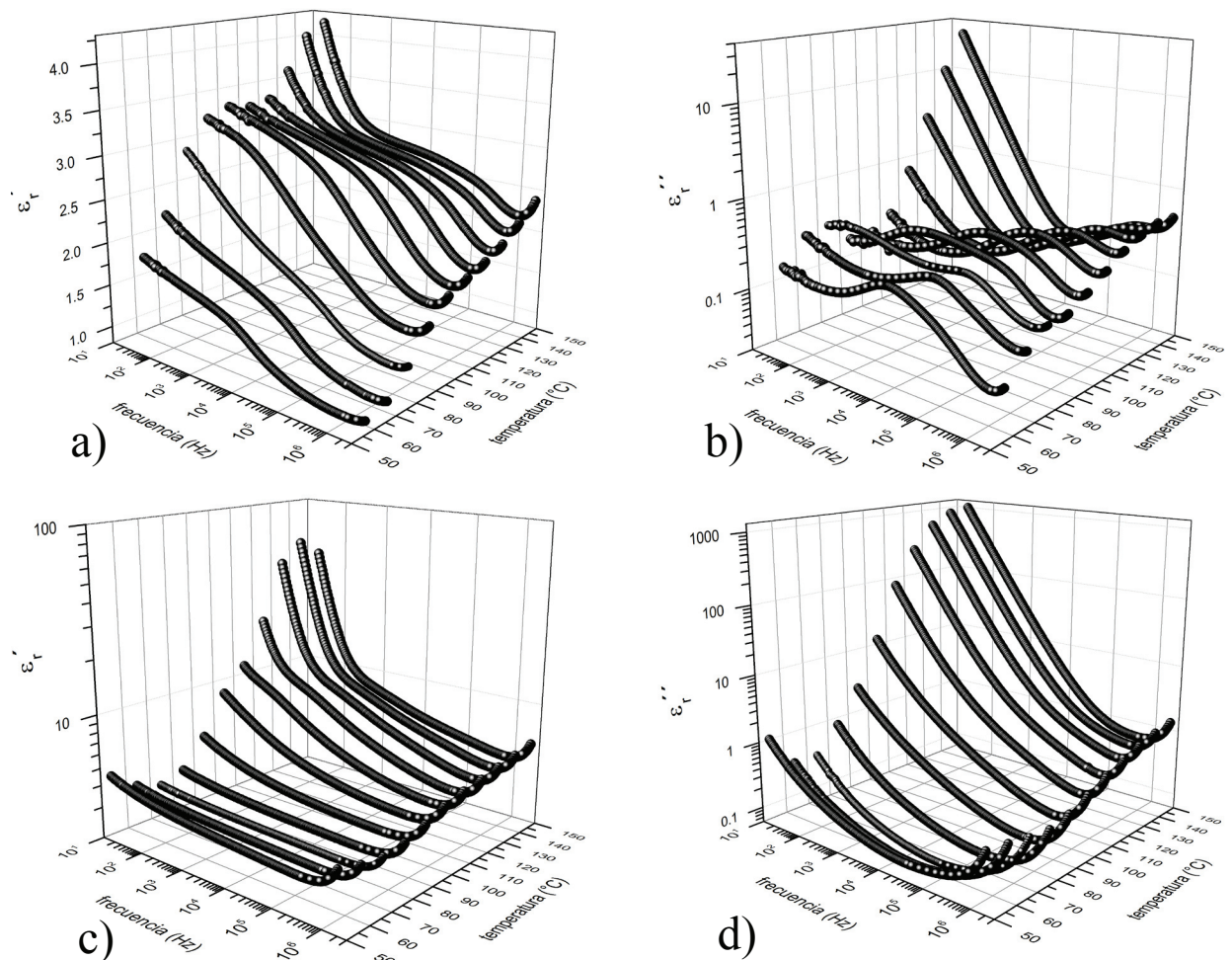


Fig. 5. Resultados experimentales de  $\epsilon^*$  para la muestra de: (a) y (b) PVB, (c) y (d) PVB-Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

Po otra parte, las figuras 5c y 5d corresponden a los resultados isotérmicos  $\epsilon_r'$  y  $\epsilon_r''$  para la muestra de PVB-Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Se observa de manera clara en la figura 5c que las curvas  $\epsilon_r'$  son globalmente superiores a los gráficos correspondientes a la muestra de PVB (figura 5a), esto significa que la capacidad de almacenar carga eléctrica se incrementó en el material híbrido. Sin embargo, el efecto disipativo de carga eléctrica también aumentó y se muestra de manera clara en la figura 5d, ya que las curvas isotérmicas de  $\epsilon_r''$  son superiores a las correspondientes de la muestra de PVB (figura 5b). Otro aspecto importante entre las curvas de PVB y las de PVB-Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> es el cambio en la forma de las curvas, lo cual es función de las nanopartículas dispersas en la matriz polimérica.

A partir de las curvas experimentales de la figura 5, se identifica de manera clara la capacidad de almacenar y disipar carga eléctrica tanto en

la muestra de PVB como en la de PVB-Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, pero no es posible identificar la carga de espacio. Para tal efecto fue necesario calcular el módulo eléctrico complejo,  $M^*$ . Para esto, en primer lugar se construyeron los gráficos isocrónicos de  $\epsilon_r'$  y de  $\epsilon_r''$ . Posteriormente, a partir de estos, se calculó la parte real y la parte imaginaria de  $M^*$ . En la figura 6 se muestran los gráficos isocrónicos  $\epsilon_r'$  (T) y  $\epsilon_r''$  (T) con una frecuencia de 20 Hz para ambas muestras. Las figuras 6a y 6b corresponden a  $\epsilon_r'$  (T) y  $\epsilon_r''$  (T) respectivamente para la muestra de PVB, y las figuras 6c y 6d corresponden a  $\epsilon_r'$  (T) y  $\epsilon_r''$  (T) respectivamente para la muestra de PVB-Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Las figuras 6a y 6b muestran de manera muy clara la manifestación eléctrica de la transición vítrea del PVB, la cual se identifica con el valor máximo de  $\epsilon_r''$  (T) entre 60 y 100 °C, y que está relacionada con un incremento de  $\epsilon_r'$  (T) cuando la temperatura

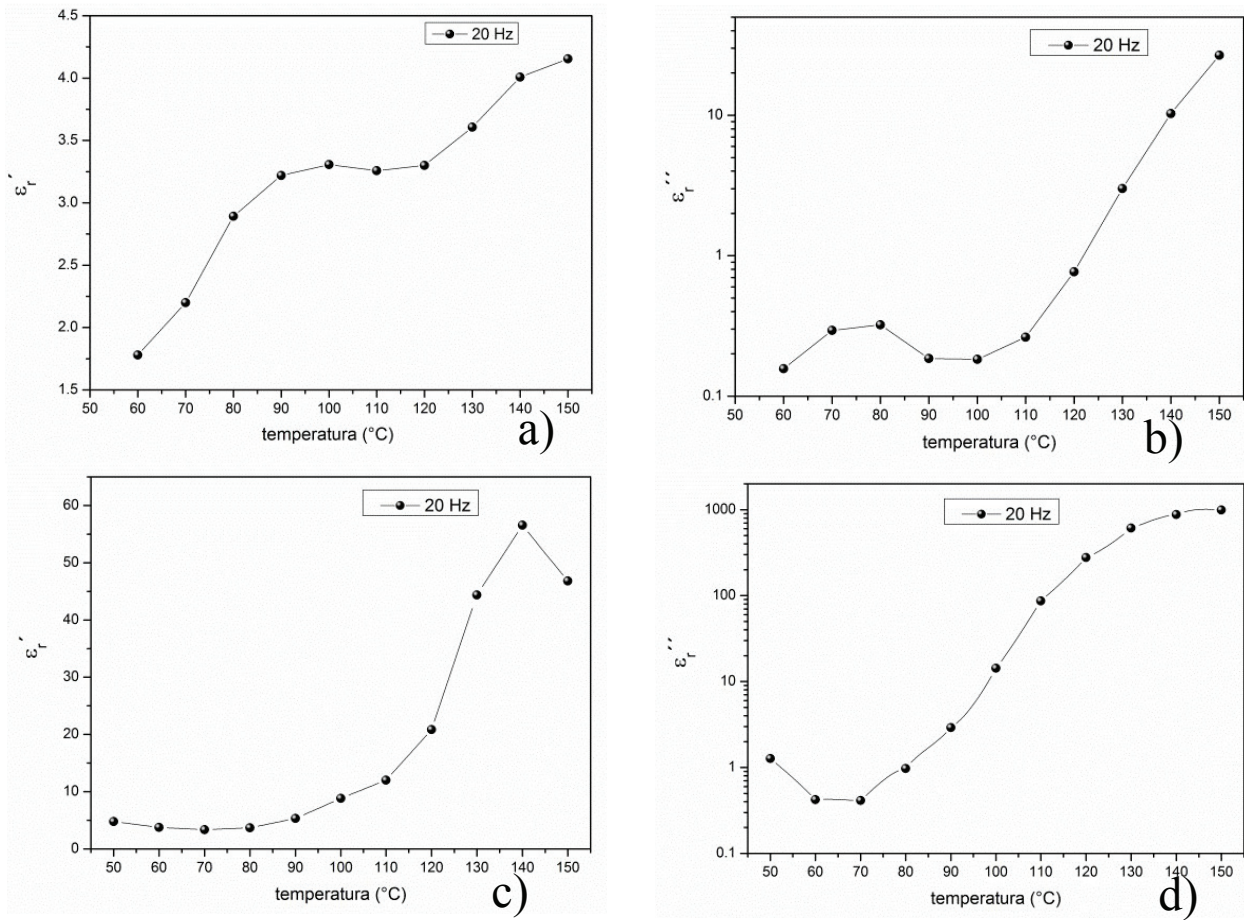


Fig. 6. Resultados isocrónicos de la  $\epsilon_r^*$  a una frecuencia de 20 Hz, en un intervalo de temperaturas de 50 °C a 150 °C para una muestra de: (a) y (b) PVB, (c) y (d) PVB-Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

aumenta en este mismo intervalo de temperatura. A temperaturas superiores a 100 °C, tanto  $\epsilon_r'$  (T) como  $\epsilon_r''$  (T) se incrementan cuando la temperatura aumenta. Esto se relaciona con la conductividad iónica, la que a su vez eclipsa el fenómeno de carga de espacio, el cual se debería identificar como un máximo o pico de relajación a una temperatura superior a la temperatura de transición vítrea del PVB.

Debido a que en los diagramas de las figuras 5 y 6, no se aprecia de manera clara el fenómeno de carga de espacio, para identificar dicho fenómeno se calculó el módulo eléctrico complejo,  $M^*$ , el cual se relaciona con la permitividad relativa compleja mediante la ecuación 6.<sup>12, 22</sup>

$$M^* = \frac{1}{\epsilon_r^*} \tag{6}$$

Considerando que para los polímeros la permitividad relativa compleja se define mediante

la ecuación 7:

$$\epsilon_r^* = \epsilon_r' - j\epsilon_r'', \text{ en donde } j = \sqrt{-1} \tag{7}$$

Sustituyendo la ecuación 7 en 6 se obtiene una expresión matemática para  $M^*$ :

$$M^* = \frac{1}{\epsilon_r' - j\epsilon_r''} = \frac{\epsilon_r'}{\epsilon_r'^2 + \epsilon_r''^2} + j \frac{\epsilon_r''}{\epsilon_r'^2 + \epsilon_r''^2} \tag{8}$$

A partir de la ecuación 8, se definen la parte real y la parte imaginaria de  $M^*$ :

$$M^* = M' + jM'', \text{ con } M' = \frac{\epsilon_r'}{\epsilon_r'^2 + \epsilon_r''^2} \text{ y } M'' = \frac{\epsilon_r''}{\epsilon_r'^2 + \epsilon_r''^2} \tag{9}$$

Las ecuaciones 8 y 9 se utilizaron para construir los gráficos de  $M'$  y  $M''$  en función de la temperatura a una frecuencia constante. Los resultados obtenidos se muestran en la siguiente sección.

### EL MÓDULO ELÉCTRICO COMPLEJO

En la figura 7 se muestran los diagramas isocrónicos obtenidos para  $M'$  (T) y  $M''$  (T) para una frecuencia de 20 Hz.



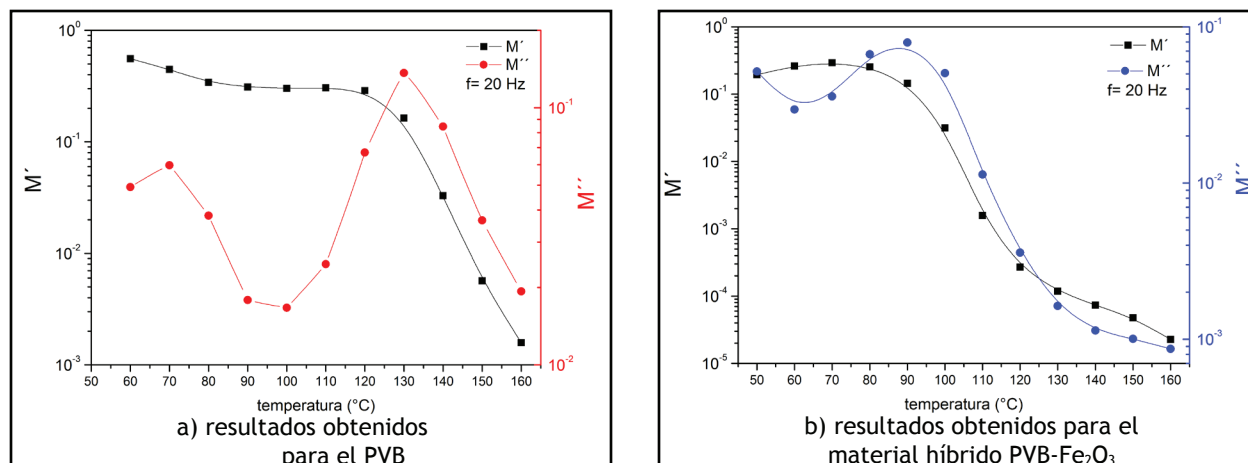


Fig. 7. Dependencia en temperatura de la parte real y parte imaginaria del módulo eléctrico complejo,  $M^*$ .

En la figura 7a, se muestran los gráficos  $M'(T)$  y  $M''(T)$ , mediante los cuales se identifican dos fenómenos de relajación dieléctrica. El primero, a una temperatura de  $65^\circ\text{C}$ , que se identifica como un máximo de  $M''(T)$ , y que está asociado con un descenso de  $M'(T)$  cuando la temperatura aumenta de 50 a  $110^\circ\text{C}$ . Este fenómeno de relajación es la manifestación eléctrica de la transición vítrea del PVB. El segundo fenómeno de relajación se manifiesta en  $M''(T)$  como un pico de mayor amplitud a una temperatura de  $130^\circ\text{C}$ , y corresponde a un descenso pronunciado de  $M'(T)$ . Este segundo fenómeno de relajación corresponde a la carga de espacio del PVB. Por otra parte, los gráficos obtenidos de  $M'(T)$  y  $M''(T)$  para la muestra de PVB- $\text{Fe}_2\text{O}_3$ , muestran que tanto la transición vítrea como la carga de espacio se ven modificados por la dispersión de nanopartículas de  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ . El pico de relajación correspondiente a la transición vítrea se desliza hacia las altas temperaturas, mientras que la amplitud del pico de relajación asociado a la carga de espacio disminuye considerablemente. Este último comportamiento, puede interpretarse como una disminución de la carga de espacio debido a que las nanopartículas de  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  facilitan la disipación de carga eléctrica, evitando su acumulación en la matriz polimérica.

## CONCLUSIONES

A partir de mediciones experimentales obtenidas mediante DDA se construyeron las curvas de la parte real y la parte imaginaria del módulo eléctrico complejo, mediante las cuales se logró identificar de

manera clara la manifestación eléctrica de la transición vítrea del PVB, así como la carga de espacio a temperaturas superiores a su temperatura de transición vítrea. Efectuando el mismo análisis para una muestra del material híbrido PVB- $\text{Fe}_2\text{O}_3$  se concluyó que la carga de espacio disminuyó considerablemente en el material híbrido, lo cual es producto de las nanopartículas de  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  dispersas en el PVB. Estos resultados permitirán darle un aprovechamiento más adecuado a los materiales híbridos en aplicaciones eléctricas, electrónicas y mecatrónicas.

## REFERENCIAS

1. G.C. Delgado-Ramos; Nanotechnology in Mexico: Global trends and national implications for policy and regulatory issue; Technology in Society, 2014, Vol. 37, pp. 4–15.
2. F.C. Adams, C. Barbante; Nanoscience, nanotechnology and spectrometry; Spectrochimica Acta Part B, 2013, Vol. 86, pp. 3–13.
3. M. Colombo, S. Carregal-Romero, M.F. Casula, L. Gutiérrez, M.P. Morales, I.B. Böhm, J.T. Heverhagen, D. Prospero, W.J. Parak; Biological applications of magnetic nanoparticles; Chem. Soc. Rev., 2012, Vol. 41, pp. 4306–4334.
4. D. Stanicki, L. Vander Elst, R.N Muller, S. Laurent; Synthesis and processing of magnetic nanoparticles; Current Opinion in Chemical Engineering, 2015, Vol. 8: pp. 7–14.
5. M.E. Reyes Melo, V.A. González González, J.F. Luna Martínez; Materiales híbridos magnéticos; Ingenierías, 2011, Vol. XIV, No. 53, pp. 6-12.

6. J.F. Luna-Martínez, E. Reyes-Melo, V. Gonzalez-Gonzalez, C. Guerrero-Salazar, A. Torres-Castro, S. Sepúlveda-Guzmán; Synthesis and characterization of a magnetic hybrid material consisting of iron oxide in a carboxymethyl cellulose matrix; *Journal of applied polymer science*, 2013, Vol. 127, No. 3, pp.2325-2331.
7. J.G. Puente Córdoba; Síntesis y caracterización de un material híbrido de matriz polimérica de polivinil butiral. Tesis de Maestría, 2013, Universidad Autónoma de Nuevo León, México.
8. J.G. Puente Córdoba, M.E. Reyes Melo, B.C. López Walle, V.A. González González; Materiales poliméricos dieléctricos; *Ingenierías*, 2012, Vol. XV, No. 57, pp. 29-37.
9. B. López-Walle, J. Romo-Rico, J. Puente-Córdoba, M. Reyes-Melo; Synthesis and mechanical characterization of magnetic hybrid materials with PVB as polymeric matrix for micro-actuation applications; *MRS Proceedings*, 2014, Vol. 1708, mrss14-1708-vv04-37.
10. A.B. Salunkhe, V.M. Khot, J.M. Ruso, S.I. Patil; Synthesis and magnetostructural studies of amine functionalized superparamagnetic iron oxide nanoparticles; *Royal Society of Chemistry Adv.*, 2015, Vol. 5, pp. 18420–18428.
11. M. Carraro S. Gross; Hybrid materials based on the embedding of organically modified transition metal oxoclusters or polyoxometalates into polymers for functional applications: A review; *Materials*, 2014, Vol. 7, pp. 3956-3989.
12. L.I. Ramajo, M.S.I. Castro, M.M.I. Reboredo; Fenómenos de relajación interfacial en compuestos epoxi/aluminio; *Revista Matéria*, 2008, Vol. 13, No. 2, pp. 405 – 411.
13. M. Mudarra López; Estudio de la carga de espacio en polímeros amorfos por espectroscopia dieléctrica; Tesis Doctorado, 2000, Universitat Politècnica de Catalunya, España.
14. C. Perrin, V. Griseri, Ch. Laurent; Space charge detection in KaptonR and PTFE polymer films by the open pulsed electro-acoustic method; *High Performance Polymers*, 2008, Vol. 20, pp. 535–548.
15. D.K. Das-Gupta; Space charge and dielectric polarization in polymers; *Proc. of the 6th International Conference on Properties and Applications of Dielectric Materials*; 2000, pp. 24-29.
16. M. Carmo Lança, E.R. Neagu, R.M. Neagu, C.J. Dias, J.N. Marat-Mendes; Space charge studies in LDPE using combined isothermal and non-isothermal current measurements; *IEEE Transactions on Dielectrics and Electrical Insulation*; 2004, Vol. 11, No. 1, pp. 25-34.
17. C. Laurent; Diélectriques solides et charge d'espace; *Techniques de l'ingénieur*, 1999, pp. D 2 305 1-13.
18. P.T. McCarthy, R.G. Reifenberger, T.S. Fisher; Thermionic and photo-excited electron emission for energy-conversion processes; *Frontiers in energy research - Nanoenergy technologies and materials*; 2014, Vol. 2, No. 54, pp.1-15.
19. M. Arous, F. Karray, H. Hammami, G. Perrier; Study of the space charge relaxation in poly ether ether ketone (PEEK); *Phys. Chem. News* 10, 2003, pp. 05-07.
20. J.C. Dubois; Propriétés diélectriques des polymères; *Techniques de l'Ingénieur*, 1998.
21. R. Coelho; *Physics of dielectrics for the engineer*; Elsevier Scientific Publishing Co.; 1979.
22. R. Richert, H. Wagner; The dielectric modulus: relaxation versus retardation; *Solid State Ionics*, 1998, Vol. 105, pp. 167-173.