



UNIVERSIDAD NACIONAL
DE MAR DEL PLATA
.....

UNIVERSIDAD NACIONAL DE MAR DEL PLATA
FACULTAD DE INGENIERÍA

INSTITUTO DE INVESTIGACIONES EN CIENCIA Y
TECNOLOGÍA EN MATERIALES

**Estudio de la influencia del tipo y contenido de partículas
cerámicas en las propiedades dieléctricas de materiales
compuestos de matriz polimérica**

Proyecto Final presentado por:
Ezequiel Roberto Ruggiero

Para optar al grado académico de:
Ingeniero en Materiales

Dirección:
M. Sc. María Marta Reboredo

Co-Dirección:
Dra. Miriam Susana Castro

-Mar del Plata, 16 de Agosto de 2012-



RINFI se desarrolla en forma conjunta entre el INTEMA y la Biblioteca de la Facultad de Ingeniería de la Universidad Nacional de Mar del Plata.

Tiene como objetivo recopilar, organizar, gestionar, difundir y preservar documentos digitales en Ingeniería, Ciencia y Tecnología de Materiales y Ciencias Afines.

A través del Acceso Abierto, se pretende aumentar la visibilidad y el impacto de los resultados de la investigación, asumiendo las políticas y cumpliendo con los protocolos y estándares internacionales para la interoperabilidad entre repositorios



Esta obra está bajo una [Licencia Creative Commons Atribución-
NoComercial-CompartirIgual 4.0 Internacional](https://creativecommons.org/licenses/by-nc-sa/4.0/).

Agradecimientos

A mis directoras de Proyecto Miriam Castro y Marita Reboredo, por su constante apoyo, interés y disponibilidad para afrontar mi trabajo de investigación.

A mi familia y compañeros, que me acompañaron en esta etapa de mi vida y me ayudaron a transitar la carrera con tranquilidad y alegría.

A los profesores de la carrera de Ingeniería en Materiales, que no sólo tienen la intención de formar profesionales, sino también transmitir valores y principios para nuestro crecimiento como personas.

Al Lic. Daniel O. Erasmo y por su intermedio a la empresa 3M Argentina SACIFIA, quienes proveyeron los polímeros utilizados en este trabajo.

Índice

Capítulo I.....	6
INTRODUCCIÓN	6
1.1 Fundamento.....	6
1.2 Elementos Pasivos Integrados	7
1.3 Propiedades dieléctricas de los materiales compuestos.....	8
1.3.1 Modelos teóricos para la predicción de las propiedades dieléctricas de materiales compuestos de matriz polimérica	9
1.4 Objetivos.....	12
Capítulo II.....	13
DESCRIPCIÓN GENERAL DE LAS TÉCNICAS EMPLEADAS.....	13
2.1 Técnicas de Procesamiento.....	13
2.1.1 Mezclado en fundido	13
2.1.2 Prensado en caliente.....	13
2.2 Técnicas de Caracterización.....	15
2.2.1 Difracción de Rayos X (DRX).....	15
2.2.2 Calorimetría Diferencial de Barrido (DSC)	15
2.2.3. Espectroscopia Infrarroja por Transformada de Fourier (FTIR)	16
2.2.4 Microscopía Electrónica de Barrido (SEM).....	16
2.2.5 Análisis Termogravimétrico (ATG)	16
2.2.6. Determinación de la Densidad y Porosidad de los Compuestos	17
2.2.7 Espectroscopia de Impedancia – Comportamiento dieléctrico	17
Capítulo III.....	18
MATERIALES	18
3.1 Polifluoruro de vinilideno (PVDF).....	18
3.1.1. Introducción.....	18
3.1.2 Síntesis y fabricación	19
3.1.3 Propiedades	20
3.1.4 Caracterización	23
Caracterización de los polímeros de partida	23
Difracción de rayos X	23
Espectroscopia infrarroja por transformada de Fourier (FTIR).....	24

Calorimetría Diferencial de Barrido (DSC)	25
Caracterización de materiales luego del procesado.....	27
Difracción de rayos X	27
Espectroscopia infrarroja por transformada de Fourier (FTIR).....	29
Calorimetría Diferencial de Barrido (DSC)	29
Determinación de la Densidad y Porosidad de los Compuestos.....	30
Caracterización Dieléctrica.....	31
Microscopía electrónica de Barrido	33
3.2 Óxido de Zinc (ZnO).....	34
3.2.1. Introducción.....	34
3.2.2 Propiedades y Aplicaciones	34
3.2.3 Caracterización	35
3.3 Titanato de Bario (BaTiO ₃).....	38
3.3.1 Introducción.....	38
3.3.2 Propiedades y Aplicaciones	39
3.3.3 Caracterización	41
Capítulo IV	45
Sistemas bifásicos: PVDF-ZnO	45
4.1 Resultados Obtenidos.....	46
Análisis Termogravimétrico (TGA)	46
Difracción de rayos X	46
Espectroscopia Infrarroja por Transformada de Fourier.....	48
Calorimetría diferencial dinámica	49
Determinación de la Densidad y Porosidad de los Compuestos.....	50
Caracterización dieléctrica	52
4.2 Conclusiones Parciales.....	62
Capítulo V	63
Sistemas bifásicos: PVDF-BaTiO ₃	63
5.1 Resultados obtenidos	63
Análisis Termogravimétrico (TGA)	63
Difracción de rayos X	64
Espectroscopia Infrarroja por Transformada de Fourier.....	66

Calorimetría diferencial dinámica	67
Determinación de la Densidad y Porosidad de los Compuestos	68
Caracterización dieléctrica	70
5.4 Conclusiones Parciales.....	79
Capítulo VI	80
CONSIDERACIONES FINALES	80
6.1 Conclusiones	80
6.2 Acciones pendientes.....	80
6.3 Dificultades encontradas.....	81
Bibliografía.....	82
ANEXO.....	86

Capítulo I

INTRODUCCIÓN

1.1 Fundamento

El rápido aumento en la eficiencia de los productos electrónicos es consecuencia en parte del desarrollo de nuevos materiales con alta permitividad. Un material con un alto valor de constante dieléctrica puede almacenar mayor cantidad de energía eléctrica que otro de menor constante. Como resultado de ello, su uso en los dispositivos electrónicos permite el aumento de la eficiencia de los mismos.

Los sistemas electrónicos están generalmente compuestos por componentes activos y componentes pasivos. Los componentes pasivos han tomado un gran interés debido a que la presencia de los mismos en la industria electrónica ha aumentado en número con el incremento de las propiedades funcionales de los dispositivos [1]. Por ejemplo, la relación entre los componentes activos y pasivos en un teléfono celular es aproximadamente 20 [2]. En la nueva generación de dispositivos electrónicos, los componentes pasivos como capacitores, resistores e inductores se encuentran integrados dentro del sustrato como una película delgada en vez de encontrarse montados en la superficie del sustrato como componentes discretos. Estos componentes pasivos colocados dentro del sustrato son llamados componentes pasivos integrados o pasivos embebidos. Los elementos pasivos embebidos proveen muchas ventajas sobre los componentes discretos y juegan un papel muy importante en el campo de la microelectrónica [3].

Dentro de todos los componentes pasivos, los capacitores requieren una atención especial, ya que, debido a la gran cantidad de estos elementos empleados en los sistemas electrónicos, la integración de los mismos es de gran importancia. Los capacitores tienen una gran cantidad de aplicaciones, y estos pueden ser usados para el filtrado, la sincronización, la conversión de corriente alterna/directa y el almacenamiento de energía entre otros. Particularmente, el desarrollo de la microelectrónica requiere capacitores con una alta capacitancia e implica el desarrollo de materiales con una alta permitividad [4].

Más allá de la industria electrónica, los materiales con alta permitividad son ampliamente usados en muchas aplicaciones civiles y militares, incluyendo la industria aeroespacial, elementos para navegación bajo el agua, hidrófonos, proyección de imágenes biomédicas y ensayos no destructivos entre otros [5,6].

Una elevada permitividad real (constante dieléctrica), bajas pérdidas y buena adhesión al sustrato son las características principales que deben reunir los materiales dieléctricos para la formación de elementos pasivos embebidos. El material también debe presentar

baja temperatura de procesamiento, compatible con las utilizadas en la fabricación de circuitos impresos [7].

Debido a las características requeridas para este tipo de aplicaciones ha surgido una gran tendencia a estudiar las propiedades tecnológicas de los polímeros con incorporación de partículas, ya que resulta ser un proceso muy eficiente y rentable para la producción en masa [8].

A pesar de que los polímeros poseen baja permitividad, pueden soportar altos campos eléctricos, son flexibles, y fáciles de procesar. Al combinarlos con partículas de alta permitividad, se combinan las ventajas de ambos materiales, pudiéndose fabricar materiales de alta permitividad y altas tensiones de rotura, y así alcanzar una mayor eficiencia y densidad de almacenamiento de energía para aplicaciones en capacitores [9].

1.2 Elementos Pasivos Integrados

Los dispositivos pasivos tradicionales, tales como resistencias, condensadores e inductores, son típicamente componentes discretos, soldados sobre o a través de la superficie de un circuito electrónico impreso (CEI). En algunos casos, estos elementos pueden estar incluidos sobre chips pasivos que contienen varios dispositivos y que son conformados sobre un sustrato de silicio. Dicha tecnología es poco flexible e implica una gran demanda para justificar los costos de producción [10].

A pesar del alto nivel de integración, el número de componentes discretos pasivos (resistores, capacitores, o inductores) se mantiene muy alto. En un producto microelectrónico típico, aproximadamente el 80% de los componentes electrónicos son pasivos, y estos componentes discretos ocupan cerca del 40% del área superficial del sustrato con una gran cantidad de juntas soldadas que dificultan el proceso de manufactura.

Los componentes pasivos embebidos constituyen una buena alternativa a los discretos ya que mediante esta tecnología se integran las películas capacitivas o resistivas en forma de láminas al sustrato. En la Figura 1.1 se observa la diferencia entre ambos sistemas [11].

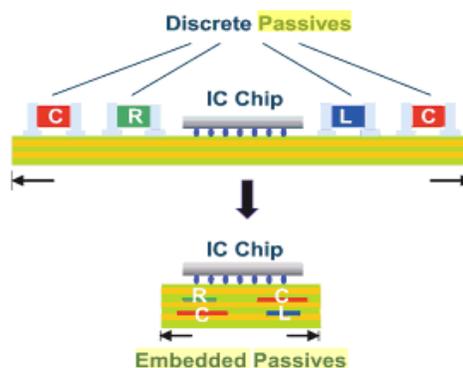


Figura 1.1. Elementos pasivos discretos y elementos pasivos embebidos [11].

1.3 Propiedades dieléctricas de los materiales compuestos

Los cerámicos y metales poseen tanto una alta rigidez y una excelente estabilidad térmica como un alto valor de permitividad. Sin embargo su alta densidad, fragilidad (en el caso de los cerámicos) o dificultad en las condiciones de procesamiento impiden que sean fácilmente utilizados en algunas aplicaciones electrónicas. Por otro lado, los polímeros tienen la ventaja de un fácil procesamiento, flexibilidad mecánica y bajo costo. Además, la integración de los resistores y capacitores dentro de la estructura interna de los circuitos impresos o directamente dentro del circuito integrado requiere que el material utilizado sea compatible con los polímeros utilizados como soporte de los circuitos electrónicos [11]. Sin embargo, comparado con los materiales inorgánicos, los materiales poliméricos tienen generalmente, una baja constante dieléctrica, valores que se hayan entre 2 y 5 [12]. En casos excepcionales la permitividad dieléctrica de un polímero puro puede ir más allá de 10, pero no es lo suficientemente alto para su uso como material de alta constante dieléctrica, más allá de sus muy buenas propiedades físicas. Sin embargo, la flexibilidad mecánica y las propiedades funcionales moldeables de los compuestos de matriz polimérica los hace altamente atractivos para este tipo de aplicaciones.

Por lo tanto, se han planteado distintas alternativas en la búsqueda de aumentar la permitividad dieléctrica de los polímeros y conservar sus excelentes propiedades mecánicas y procesabilidad. Se ha empezado a investigar y a desarrollar compuestos de matriz polimérica con altos valores de constante dieléctrica y baja pérdida así como condiciones de procesamiento compatibles con los circuitos impresos para ser utilizados como materiales dieléctricos para capacitores embebidos. Esto se debe a que materiales compuestos de alta permitividad dieléctrica proveen la solución ideal combinando las propiedades eléctricas y dieléctricas de los cerámicos o metales utilizados como relleno y la baja temperatura de procesamiento y buenas propiedades mecánicas de la matriz polimérica [13–14]. A su vez las buenas propiedades adhesivas son una ventaja adicional para su uso en capacitores embebidos, cosa que los cerámicos como otros materiales dieléctricos no ofrecen.

Recientemente se han desarrollado algunas estrategias para aumentar las propiedades dieléctricas de este tipo de compuestos, entre ellas pueden nombrarse la producción de compuestos con carga distribuida al azar, materiales compuestos estructurados, así como la síntesis de nuevos polímeros. La estrategia más utilizada es la utilización de un relleno que puede ser metálico, cerámico o polímeros conductores. Las ventajas de este tipo de compuestos incluyen las propiedades dieléctricas predecibles, pérdidas dieléctricas relativamente bajas y una fácil fabricación [15- 17].

Un problema importante en el uso de los compuestos polímero – cerámico, como los que se utilizan en este trabajo es el deterioro de las propiedades mecánicas y la dificultad en el procesamiento del compuesto cuando se introduce una alta concentración de partículas cerámicas rígidas en la matriz polimérica flexible.

1.3.1 Modelos teóricos para la predicción de las propiedades dieléctricas de materiales compuestos de matriz polimérica

En materiales compuestos de alta constante dieléctrica ϵ' , los materiales usados como relleno son los principales responsables de impartir las propiedades dieléctricas al compuesto mientras que la fase matriz imparte las propiedades mecánicas al mismo. Las propiedades de los compuestos muestran generalmente diferentes respuestas comparados con las dos fases constituyentes del compuesto puras. Asimismo, se han formulado una gran cantidad de modelos que predecir el valor de la permitividad efectiva de un sistema consistente en dos fases inmiscibles, a continuación se enumeran las más utilizadas en la actualidad.

Ecuación Maxwell–Garnett

En este modelo se considera la existencia de un medio continuo con partículas esféricas. Se considera a la matriz como un medio isótropo de permitividad dieléctrica ϵ'_m y un relleno con partículas esféricas de permitividad ϵ'_f . La fracción volumétrica de carga es designada como Φ_f obteniendo entonces una fracción volumétrica de la matriz $\Phi_m = 1 - \Phi_f$. Se asume que tanto el refuerzo como la matriz no presentan pérdidas dieléctricas importantes en la región de frecuencia de interés.

Para cualquier compuesto bifásico se puede escribir una permitividad mínima (1.1), que es el resultado de un modelo en serie como se observa en la Figura 1.2.a y una permitividad dieléctrica máxima (1.2), que corresponde a un modelo en paralelo como se observa en la Figura 1.2b.

$$\epsilon'_{c,min} = \frac{\epsilon'_m \epsilon'_f}{\epsilon'_m \Phi_f + \epsilon'_f \Phi_m} \quad (1.1)$$

$$\epsilon'_{c,max} = \epsilon'_m \Phi_m + \epsilon'_f \Phi_f \quad (1.2)$$

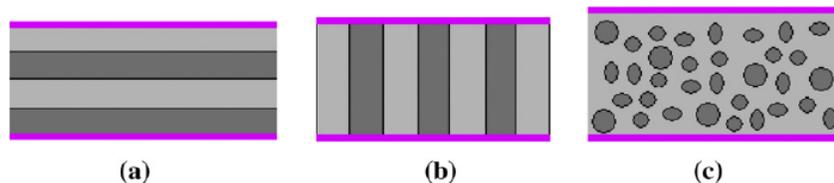


Figura 1.2. Modos de conexión ideal de un compuesto bifásico, (a) serie (b) paralelo (c) modelo de mezcla.

Esto significa que para un sistema físico dado, la constante dieléctrica ϵ'_c , debe encontrarse dentro de estos dos límites. Es decir, la permitividad de un compuesto bifásico se encuentra entre $\epsilon'_{c,\min}$ y $\epsilon'_{c,\max}$ ($\epsilon'_{c,\min} < \epsilon'_c < \epsilon'_{c,\max}$), lo que puede describirse con diferentes modelos de mezcla utilizando los modelos en serie y en paralelo en consistencia con los compuestos prácticos como se muestra en la Figura 1.2.c.

Más allá de estos límites estimativos, puede avanzarse otro paso en el modelado de las propiedades dieléctricas de las mezclas binarias siguiendo el esquema teórico de Wagner [18]. Operando matemáticamente con estas dos expresiones alternativas pueden obtenerse la regla de Sillars [19] o de Landau-Lifshitz (1.3) [20] que se presenta a continuación.

$$\epsilon'_c = \epsilon'_m \left[1 + \frac{3 \phi_f (\epsilon'_f - \epsilon'_m)}{2 \epsilon'_m + \epsilon'_f} \right] \quad (1.3)$$

Sin embargo, estas reglas se mantienen sólo para fracciones volumétricas de relleno bajas y están restringidas por los valores de conductividad eléctrica de la matriz y el refuerzo. Predicciones más precisas de las propiedades dieléctricas pueden ser alcanzadas por la ecuación conocida como Maxwell – Garnett (1.4) [21].

$$\epsilon'_c = \epsilon'_m \left[1 + \frac{3 \phi_f (\epsilon'_f - \epsilon'_m)}{(1 - \phi_f)(\epsilon'_f - \epsilon'_m) + 3 \epsilon'_m} \right] \quad (1.4)$$

Esta ecuación considera la permitividad eléctrica que surge de partículas esféricas dispersas en la matriz.

Debe notarse que la ecuación de Maxwell–Garnett no considera la resistividad del medio o de las partículas de relleno, sin embargo tiene ventajas sobre la de Landau-Lifshitz, que está limitada sólo para compuestos donde el relleno tiene una resistividad eléctrica mayor que la matriz.

Ecuación de Jaysundere–Smith

Como se mencionó anteriormente, la ecuación de Maxwell–Garnett es válida sólo para concentraciones bajas de relleno como se muestra en la Figura 1.3a. Dado que la interacción entre las partículas de relleno es relativamente baja, es usualmente despreciada en el proceso teórico de predicción de las propiedades dieléctricas debido a que la distancia entre ellas es grande. A concentraciones más grandes, la interacción entre las partículas comienza a ser significativa debido a que las mismas se encuentran

extremadamente cerca, en especial para los rellenos de tamaños nanométricos como se muestra en la Figura 1.3b. Además, la distribución del campo eléctrico que surge del momento dipolar neto inducido ya no es despreciable cuando se calcula el campo local experimentado en la matriz. Basándose en esta asunción Jaysundere y Smith proponen una regla de mezclas más realística (1.5). Ellos calcularon el campo eléctrico de una esfera embebida en un medio dieléctrico continuo teniendo en cuenta la polarización de las partículas adyacentes y arribaron a la siguiente ecuación [22]:

$$\epsilon'_c = \frac{\epsilon'_m \Phi_m + \epsilon'_f \Phi_f \frac{3\epsilon'_m}{2\epsilon'_m + \epsilon'_f} \left[1 + \frac{3\phi_f (\epsilon'_f - \epsilon'_m)}{2\epsilon'_m + \epsilon'_f} \right]}{\Phi_m + \Phi_f \frac{3\epsilon'_m}{2\epsilon'_m + \epsilon'_f} \left[1 + \frac{3\phi_f (\epsilon'_f - \epsilon'_m)}{2\epsilon'_m + \epsilon'_f} \right]} \quad (1.5)$$

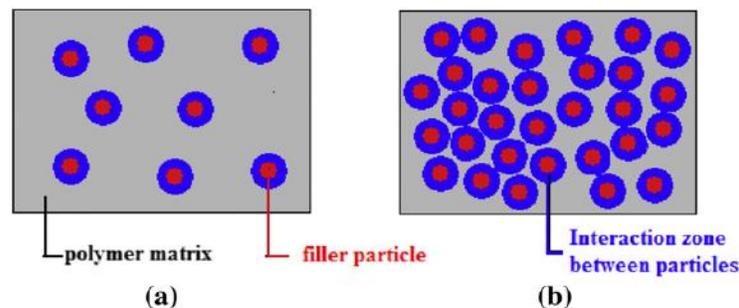


Figura 1.3. Un esquema que muestra la distribución de las partículas de relleno en la matriz polimérica a baja concentración (a) o a alta concentración (b).

En este trabajo se utilizaron tres diferentes materiales para la realización de los materiales compuestos, por un lado, se utilizó fluoruro de polivinilideno (PVDF) como matriz y por otro óxido de cinc (ZnO) y titanato de bario (BaTiO_3) como rellenos.

La selección del PVDF como matriz se debe principalmente a sus propiedades dieléctricas, ya que posee una elevada permitividad en relación a otros polímeros, y a su condición de polímero termoplástico que le confiere una gran versatilidad a la hora del procesamiento. El óxido de cinc y el titanato de bario son materiales cerámicos muy utilizados para la obtención de materiales compuestos de elevada permitividad, a diferencia de la labor llevada a cabo en este trabajo, la mayor cantidad de las investigaciones realizadas emplean una matriz termorrígida para la obtención de los compuestos.

En el Capítulo III del presente trabajo se presenta un análisis más detallado seguido de la caracterización de los materiales utilizados. A continuación se presentan los objetivos perseguidos en este trabajo.

1.4 Objetivos

El objetivo general de este proyecto es estudiar la influencia del agregado de partículas de titanato de bario (BaTiO_3) y de óxido de cinc (ZnO) en las propiedades dieléctricas, al ser incorporadas a una matriz de fluoruro de polivinilideno (PVDF).

Los objetivos específicos se enumeran a continuación:

- Evaluar el material fluoruro de polivinilideno, provisto en forma de polvo y en forma de pellets.
- Determinar las condiciones de procesamiento para conformar placas de PVDF a través de la utilización del material en forma de pellets y en polvo. En particular, se especifican las condiciones óptimas de presión y temperatura para la obtención de las placas en ambos casos.
- Obtener materiales compuestos densos con diferentes contenidos de partículas, mediante la formulación de compuestos con distinto contenido de partículas de BaTiO_3 u ZnO a partir del uso de los dos distintos grados de PVDF.
- Evaluar las características estructurales y microestructurales de los materiales de partida y los compuestos mediante las técnicas de Difracción de Rayos X (DRX), Espectroscopia Infrarroja por Transformada de Fourier (FTIR), Análisis Termogravimétrico (ATG), calorimetría diferencial de barrido (DSC) y Microscopía Electrónica de Barrido (SEM),
- Determinar las propiedades dieléctricas (permitividad real e imaginaria) y correlacionar sus valores con las características microestructurales de los materiales compuestos.
- Analizar los resultados y correlacionarlos con las características del PVDF utilizado y el tipo y la cantidad de carga cerámica.

Capítulo II

DESCRIPCIÓN GENERAL DE LAS TÉCNICAS EMPLEADAS

2.1 Técnicas de Procesamiento

2.1.1 Mezclado en fundido

En la técnica de mezclado en fundido se emplea un mezclador intensivo mecánico el cual consta de una cámara donde se colocan los materiales a mezclar y se calientan mediante una resistencia plana. Dentro de la cámara de mezclado se encuentran dos tornillos que giran en dirección opuesta promoviendo el mezclado mediante esfuerzos de corte aplicados sobre la mezcla. El sistema mecánico se encuentra conectado a una computadora donde, utilizando el software del equipo, se pueden establecer los parámetros de mezclado.

Los parámetros que pueden seleccionarse en esta técnica de procesamiento son la temperatura de mezclado, la velocidad de giro de los tornillos, así como el tiempo de residencia de la mezcla dentro de la cámara.

La temperatura de mezclado debe estar por encima de la temperatura de fusión del polímero. Por esto se seleccionó una temperatura de mezclado de 200°C para todas las mezclas, porque es una temperatura de aproximadamente treinta grados por encima de la temperatura de fusión del polímero utilizado como matriz.

La velocidad de rotación seleccionada fue de 100 rpm de acuerdo con lo recomendado por los profesionales que utilizan habitualmente el equipo. El tiempo de mezclado utilizado en este trabajo es de diez minutos para todas las mezclas.

La selección de los parámetros se realizó teniendo en cuenta lo encontrado en bibliografía [23-24] y lo sugerido por los profesionales de la Facultad de Ingeniería de la ciudad de Mar del Plata que utilizan el equipo frecuentemente.

2.1.2 Prensado en caliente

En la técnica de prensado en caliente utilizada se coloca dentro de un molde, precalentado a la temperatura de prensado, la cantidad de mezcla necesaria para conseguir la pieza de las dimensiones deseadas. Luego se cierra el molde y se deja que el material alcance la temperatura suficiente para lograr la fluidez necesaria para su conformado. Una vez realizado esto se aplica la presión necesaria para que la masa fundida ocupe toda la cavidad del molde. Finalmente se procede al enfriamiento que puede realizarse mediante la circulación de un fluido refrigerante a través del molde o simplemente apagando el sistema de calentamiento utilizado. Una vez que se consigue la

temperatura para retirar la pieza, la misma se extrae del molde finalizando con el procesamiento.

En el caso específico de este trabajo se colocaron las muestras a prensar trituradas (Figura 2.1) dentro del molde a 200°C y se procedió al cierre del mismo. Se dejó el polímero durante diez minutos para que alcance la fluidez necesaria y se aplicó una presión de 165 Kg/cm² durante quince minutos. Luego se dejó enfriar la pieza dentro del molde hasta llegar a una temperatura de 135°C y se liberó la presión obteniendo de este modo la pieza final.

Debido a que el polímero presenta una gran adhesión a las superficies metálicas, se utilizó en el momento del prensado una placa de Mylar/PET entre el material y la prensa para facilitar el desmolde de la pieza una vez conformada.

Para seleccionar la presión y la geometría de la pieza a utilizar, se realizó una prueba utilizando dos diferentes geometrías para el área transversal (cuadrada y circular), dos espesores diferentes para las piezas (1 mm y 3mm) así como dos presiones para el procesamiento (135 y 165 Kg/cm²). Las piezas circulares utilizadas fueron de 2,5 cm de diámetro y las cuadradas de 5 cm de lado.

Mediante la observación directa (aparición superficial, porosidades o huecos, alabeo o pandeo de las probetas, homogeneidad a simple vista) de las piezas conformadas se determinó que la mejor opción era utilizar el molde de 1 mm de espesor, con una geometría circular para las piezas y una presión de 165 kg/cm². A su vez para escoger los dos valores de presión utilizados para el análisis se tuvo en cuenta lo referido en bibliografía [23,25]

Para el caso de la temperatura de prensado se seleccionó una temperatura de 30°C por encima de la temperatura de fusión del polímero para asegurar el correcto llenado del molde.



Figura 2.1. Muestras trituradas colocadas dentro del molde

2.2 Técnicas de Caracterización

2.2.1 Difracción de Rayos X (DRX)

La cristalografía de rayos X es una técnica experimental para el estudio y análisis de materiales, basada en el fenómeno de difracción de los rayos X por sólidos en estado cristalino.

Los rayos X interactúan con los electrones que rodean los átomos por ser su longitud de onda del mismo orden de magnitud que el radio atómico. El haz de rayos X emergente tras esta interacción contiene información sobre la posición y tipo de átomos encontrados en su camino. En un cristal, donde la disposición de los átomos o moléculas se repite periódicamente, los haces de rayos X dispersados por los átomos en ciertas direcciones resultan amplificados gracias al fenómeno de interferencia constructiva, dando lugar a un patrón de difracción. Los rayos X difractados son interceptados por detectores y su intensidad y posición analizadas por medios matemáticos para obtener una representación de las moléculas del material estudiado a escala atómica. El patrón de difracción puede interpretarse utilizando la ley de Bragg, la cual corresponde a la Ecuación 2.1 [26].

$$n \cdot \lambda = 2 \cdot d \cdot \sin \theta \quad (2.1)$$

Donde $n = 1$, λ es la longitud de onda, d es el espaciamiento, y θ el ángulo de Bragg.

Dado que todos los sólidos cristalinos poseen su difractograma característico, la técnica de DRX en una muestra policristalina permite identificar las distintas fases que la componen y brinda información sobre la estructura cristalina de las muestras.

Los ensayos se realizaron a temperatura ambiente con radiación $\text{CuK}\alpha$ ($\lambda=1,5406 \text{ \AA}$), empleando una tensión de 40KV, una corriente de 30mA y una velocidad de $1^\circ/\text{min}$ en un equipo Philips PW1830 equipado con una interface de adquisición de datos.

Mediante esta técnica se determinó el espectro de difracción de rayos X de las muestras de ZnO, BaTiO_3 , PVDF y todas las mezclas realizadas en este trabajo.

2.2.2 Calorimetría Diferencial de Barrido (DSC)

La calorimetría diferencial de barrido es una técnica termoanalítica en la que se mide la diferencia de calor entre una muestra y una referencia como función de la temperatura. La muestra y la referencia son mantenidas aproximadamente a la misma temperatura. Generalmente el programa de temperatura para un análisis DSC es diseñado de tal modo que la temperatura de la muestra aumenta linealmente como función del tiempo. Para el análisis, la muestra de referencia debería tener una capacidad calorífica bien definida en el intervalo de temperaturas en que vaya a tener lugar el barrido. El principio básico subyacente a esta técnica es que, cuando la muestra experimenta una transformación

física tal como una transición de fase, se necesitará que fluya más (o menos) calor a la muestra que a la referencia para mantener ambas a la misma temperatura.

Se empleó un analizador térmico Shimadzu DSC-50. Los ensayos se llevaron a cabo en una atmósfera de nitrógeno a una velocidad de calentamiento constante (10°C/min) utilizando cápsulas de aluminio perforadas para permitir la salida de volátiles. El procedimiento experimental fue idéntico para todas las muestras. Los materiales se calentaron hasta 200°C y se dejaron enfriar en el equipo por simple convección.

2.2.3. Espectroscopia Infrarroja por Transformada de Fourier (FTIR)

En los sólidos, los átomos vibran a frecuencias desde 10^{12} a 10^{13} Hz aproximadamente. Los modos vibracionales, que involucran pares de grupos de átomos unidos, pueden ser excitados a estados de energías más altos por absorción de radiación de una frecuencia apropiada. En la técnica de infrarrojo (IR), se varía la frecuencia de radiación incidente, y se obtiene la cantidad de radiación absorbida o transmitida por la muestra. El espectro para sólidos es usualmente complejo y presenta un gran número de picos, los cuales corresponden cada uno a una transición vibracional específica. Así, los espectros obtenidos identifican grupos funcionales y uniones covalentes (grupos hidroxílicos, agua retenida y oxianiones). [27]

Para este trabajo se analizaron mediante esta técnica muestras de PVDF, ZnO y BaTiO₃ y de las mezclas realizadas. Los análisis se realizaron a temperatura ambiente usando como fondo aire y como detector KBr en un espectroscopio de infrarrojo por transformada de Fourier, FTIR, equipo Nicolet 6700, Thermo Scientific.

2.2.4 Microscopía Electrónica de Barrido (SEM)

La microscopía electrónica de barrido constituye un método esencial para el estudio tridimensional de la superficie de las muestras. Dicha técnica se basa en la interacción de un haz de electrones sobre la superficie del espécimen. El haz realiza un barrido sobre la superficie y origina, al incidir en la misma, electrones secundarios captados por un detector para producir señales que permiten reconstruir la imagen de la superficie [28].

Se realizaron microscopías de los compuestos mediante un equipo JEOL 6460LV. Para observar los compuestos mediante esta técnica las probetas se fracturaron a temperatura criogénica con la utilización de nitrógeno líquido.

2.2.5 Análisis Termogravimétrico (ATG)

El ATG es una técnica utilizada para medir el cambio de peso de una sustancia en función de la temperatura o el tiempo. La muestra, generalmente de unos pocos mg en peso, es calentada a velocidad constante, y presenta un peso invariable hasta una determinada temperatura a la cual empieza a descomponerse el material o alguna fase que lo componga [29].

Para analizar los compuestos se utilizó un equipo Shimadzu TGA-50 y se realizaron corridas dinámicas variando la temperatura a velocidad constante (10°C/min). Se registró el peso de la muestra como función de la temperatura hasta 750°C en aire con un flujo de 30 ml/min.

2.2.6. Determinación de la Densidad y Porosidad de los Compuestos

La densidad experimental de los compuestos obtenidos, ρ_{exp} , se determinó mediante la Ec. 2.2. El peso en aire, m , se midió empleando una balanza analítica, y el volumen, vol , se calculó geoméricamente con la ayuda de un micrómetro y un calibre.

$$\rho_{exp} = m / vol \quad (2.2)$$

La porosidad, P , de los compuestos se calculó utilizando la Ec. 2.3, y la Ec. 2.4 que calcula la densidad teórica, ρ_{teor} , de los compuestos mediante la regla de las mezclas,

$$\% P = (\rho_{teor} - \rho_{exp}) \cdot 100 / \rho_{teor} \quad (2.3)$$

$$\rho_{teor} = V_f r \cdot \rho_r + V_f m \cdot \rho_m \quad (2.4)$$

donde $V_f r$ y $V_f m$ son las fracciones volumétricas del relleno y de la matriz, respectivamente, y ρ_r y ρ_m sus densidades teóricas.

2.2.7 Espectroscopia de Impedancia – Comportamiento dieléctrico

La espectroscopia de impedancia mide las propiedades dieléctricas de un material en función de la frecuencia. Para ello se aplica un campo externo y se estudia su interacción con el momento dipolar del material a analizar. Dicho campo puede aplicarse en forma de tensión o corriente, obteniéndose la respuesta del material en forma de corriente o tensión respectivamente. Esta técnica permite conocer las propiedades eléctricas tales como permitividad dieléctrica, y conductividad [30].

Para estudiar el comportamiento dieléctrico de los materiales compuestos, se utilizó un impedancímetro Hioki 3522-50 en el intervalo de frecuencias de 10 Hz a 100KHz y un impedancímetro Hioki 3535 en el intervalo de frecuencias de 100 KHz a 10MHz ambos a temperatura ambiente y una celda portamuestras Novocontrol BDS 1200. Se utilizó una configuración Cp-D, la cual expresa los resultados de las mediciones en términos de capacidad en paralelo y tangente de pérdidas. Luego, utilizando la Ec. 2.5 y la Ec. 2.6, fue posible expresar los resultados en permitividad real e imaginaria,

$$C_p = \epsilon' \cdot \epsilon_0 \cdot A / d \quad (2.5)$$

$$\tan \delta = \epsilon'' / \epsilon' \quad (2.6)$$

donde ϵ_0 es la permitividad del vacío ($8,85 \cdot 10^{-12}$ F/m), A y d representan el área y espesor del condensador (muestra), respectivamente, mientras que ϵ' y ϵ'' son la parte real e imaginaria de la permitividad.

Capítulo III

MATERIALES

3.1 Polifluoruro de vinilideno (PVDF)

3.1.1. Introducción

El fluoruro de polivinilideno (PVDF) es un material plástico de la familia de los fluoropolímeros, que se utiliza generalmente en aplicaciones que requieren la más alta pureza, fuerza y resistencia a los solventes, ácidos, bases, generación de calor y baja emisión de humos durante un evento de fuego. En comparación con otros fluoropolímeros, tiene un proceso de fundido simple a causa de su punto de fusión relativamente bajo de alrededor de 177°C. Posee una baja densidad (1.78 gr/cm³) y un bajo costo en comparación con otros fluoropolímeros.

El PVDF y sus derivados (trifluoroetileno y tetrafluoroetileno) son bien conocidos por sus propiedades piezoeléctricas [31]. El PVDF es un termoplástico semicristalino en el que predominan tres fases cristalinas (α , β y γ), las dos primeras en mayor grado. A temperatura ambiente, coexisten tanto la fase α como la β , siendo esta última, responsable de las características piezoeléctricas en el PVDF, debido a la orientación de los átomos en su estructura molecular.

El PVDF es utilizado en una amplia gama de aplicaciones dentro de las cuales se distinguen las siguientes:

- Su resistencia química, hace que sea utilizado en la industria química, en la manufactura de caños, juntas, válvulas, botellas y otros recipientes que contengan productos químicos.
- Las propiedades piezoeléctricas de PVDF se utilizan para la fabricación de matrices de sensores táctiles, parlantes para sonidos agudos (tweeters) y micrófonos. Otro uso importante es el de fabricación de sensores térmicos.
- En ciencias biomédicas, el PVDF se utiliza en la inmunotransferencia como una membrana artificial, por lo general con poros de 0,22 ó 0,45 micrómetros de tamaño, en la que las proteínas se transfieren por medio de la electricidad. El PVDF es resistente a los solventes y, por lo tanto, estas membranas se pueden extraer fácilmente y reutilizar para ver otras proteínas, por lo que es muy conveniente.
- A menudo el PVDF es mezclado con polimetil metacrilato (PMMA) para hacerlo más resistente a la luz UV. El PMMA se degrada cuando es expuesto a la radiación UV, (ejemplo: ventanas de PMMA para uso externo).

3.1.2 Síntesis y fabricación

El PVDF se sintetiza por medio de una polimerización por radicales libres del monómero fluoruro de vinilideno.

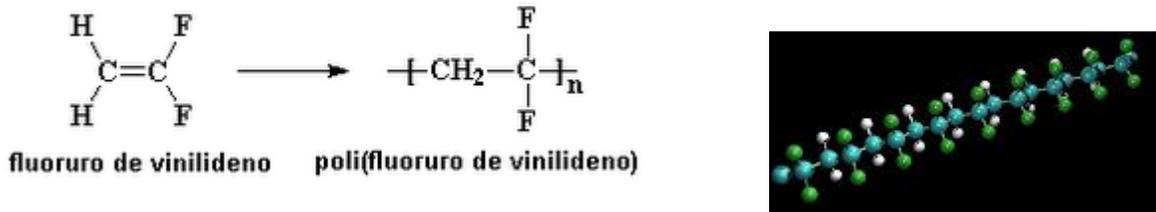


Figura 3.1. Monómero y unidad repetitiva del PVDF

En la polimerización en emulsión acuosa, el ácido perfluorononanoico se utiliza en forma de anión como ayuda a la transformación de monómeros de solubilización. Para la caracterización del peso molecular mediante cromatografía de permeación en gel (también llamado SEC), se pueden utilizar disolventes como el dimetilsulfóxido (DMSO) o el tetrahidrofurano (THF).

Esta síntesis puede ser seguida por procesos como la fusión, o procesado desde una solución (por ejemplo, colada en solución, recubrimiento por centrifugado, y colada en película). En el caso de los tratamientos basados en solución, los típicos disolventes utilizados son dimetilformamida (DMF), así como más volátiles, por ejemplo metil etil cetona (MEK).



Figura 3.2. Solventes utilizados para la síntesis del PVDF.

Generalmente los materiales procesados se encuentran en la fase alfa que no es piezoeléctrica. Para su uso como material piezoeléctrico debe ser estirado o recocido para obtener la fase beta que es la que presenta características piezoeléctricas. Una excepción a esto la constituyen las películas delgadas de PVDF (espesor en el orden de micrómetros), dado que las tensiones residuales entre películas delgadas y los sustratos son lo suficientemente grandes para causar la estructura en fase beta.

Algunos factores que influyen en el desarrollo de esta fase β son: el momento dipolar del solvente, la temperatura de la solución y la temperatura de secado. Wenzhong y colaboradores utilizaron solventes tales como, dimetilformamida (DMF, $\mu=3.86D$), metiletilcetona (MEK, $\mu=2.8D$) y tetrahidrofurano (THF, $\mu=1.8D$) y observaron que el de mayor momento dipolar favorece la fase β , mientras que con los de menor momento dipolar se intensifican tanto, la fase α como la β [32]. Recientemente, Masahiro y Wenzhong encontraron que la fase β predomina al someter al polímero a un tratamiento térmico entre 60°C y 80°C. Entre 90°C y 110°C se observa una combinación de la fase α y β y a temperaturas mayores a 110°C, sólo se aprecia la fase α [32,33].

Los copolímeros de PVDF también se utilizan en aplicaciones piezoeléctricas y electrodinámicas. Uno de los copolímeros más comúnmente utilizado es P (VDF-TrFE), copolímero de fluoruro de vinilideno-trifluoroetileno, por lo general disponibles en relación 50:50 y 65:35 %peso (equivalente a 56:44 %mol y 70:30 %mol). Otro es el P (VDF- TFE), copolímero de fluoruro de vinilideno-tetrafluoroetileno. Estos mejoran la respuesta piezoeléctrica por la mejora de la cristalinidad del material.

Mientras que las unidades estructurales de los copolímeros son menos polares que el del PVDF puro, los copolímeros suelen tener una cristalinidad muy superior. Esto se traduce en una mayor respuesta piezoeléctrica.

En general para obtener una respuesta piezoeléctrica, el material debe ser polarizado en un gran campo eléctrico. La polarización del material por lo general requiere un campo externo igual o mayor a 30 MV/m. Películas gruesas (típicamente de espesor mayor a 100 micrómetros) se deben calentar durante el proceso de polarización a fin de lograr una respuesta piezoeléctrica elevada. Las películas gruesas por lo general se calientan a 70-100°C durante el proceso de polarización.

3.1.3 Propiedades

En 1969, la fuerte piezoelectricidad del PVDF fue observado por Kawai [34]. El coeficiente piezoeléctrico de películas delgadas de este material puede ser hasta de 6.7 pC/N (picocoulomb sobre newton), 10 veces mayor que la observada en cualquier otro polímero [35].

Cuando el PVDF es puesto bajo un campo eléctrico, cambia su forma. Dado que los átomos de flúor son mucho más electronegativos que los de carbono, toman electrones de los átomos de carbono a los cuales están unidos. Esto significa que los grupos $-CF_2-$ de la cadena son muy polares, con una carga parcial negativa sobre los átomos de flúor y una carga parcial positiva sobre los átomos de carbono. Así, cuando son colocados en un campo eléctrico, estos grupos se alinean. Esto causa la deformación del polímero, con todos sus grupos $-CF_2-$ tratando de alinearse. Si se coloca el PVDF en un campo eléctrico alterno, comenzará a vibrar, deformándose en una dirección y luego en la opuesta. Esta vibración puede ser utilizada para producir sonidos. Así es como funcionan los parlantes piezoeléctricos para sonidos agudos (tweeters).

El PVDF tiene una temperatura de transición vítrea (T_g) de alrededor de -35°C y es típicamente un 50-60% cristalino. El PVDF existe en varias formas: fases alfa (TGTG), beta (TTTT) y gamma (TTTGTTTG), dependiendo de la conformación de la cadena con vínculos trans (T) o gauche (G).

A diferencia de otros materiales piezoeléctricos populares, tales como PZT, el PVDF tiene un valor negativo de coeficiente piezoeléctrico. Físicamente, esto significa que el PVDF se comprime en lugar de expandirse cuando se exponen al mismo campo eléctrico.

La unidad molecular $\text{C}_2\text{H}_2\text{F}_2$ en la cadena polimérica del PVDF tiene un momento dipolar neto, que apunta desde el relativamente electronegativo flúor al hidrógeno y puede cristalizar en un arreglo con un momento polar macroscópico neto. En la Figura 3.3 se ven las distintas configuraciones que puede adoptar el polímero. Por un lado, la conformación de la fase polar β *all-trans* (TTTT), que cristaliza en un empaquetamiento polar cuasi hexagonal como se observa en la Figura 3.3 c. Otra fase cristalina importante de este material está compuesta por una conformación alternante trans-gauche (TGTG) como se presenta en la Figura 3.3b, donde el empaquetamiento no posee una polarización neta en la fase α paraeléctrica que se ve en la Figura 3.3d [35].

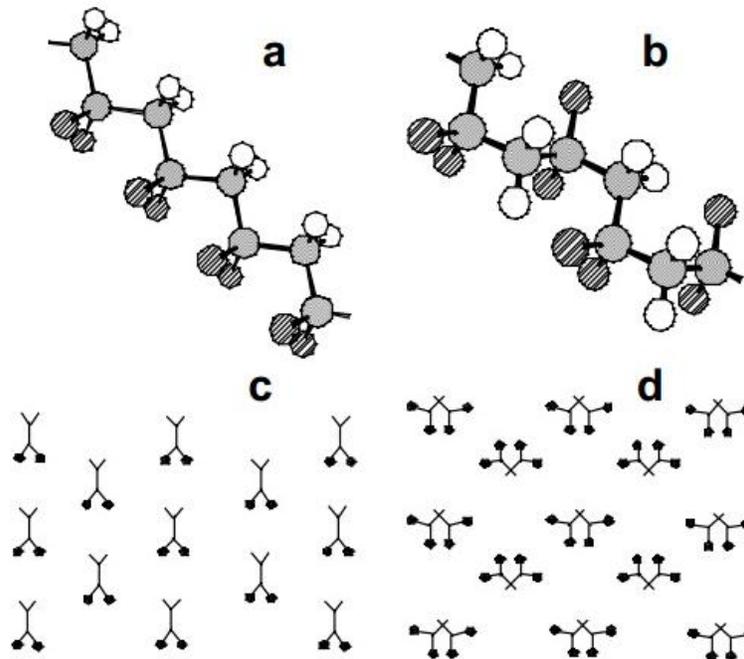


Figura 3.3. Estructura del PVDF, carbono gris, fluor rallado e hidrógeno blanco: a) conformación all-Trans TTTT de la fase β ; b) conformación trans-gauche TGTG de la fase paraeléctrica α ; c) estructura cristalina de la fase β ; d) estructura cristalina de la fase α .

En la tabla 3.1 se presentan las propiedades típicas reportadas en bibliografía del PVDF [36].

PROPIEDAD	METODO	VALOR	UNIDAD
Densidad PVDF	ISO 1183	1,77	g/cm ³
Absorción de agua	DIN 53495	menor que 0,04	%
Temperatura de uso continuo- límite superior	–	150	°C
Temperatura de uso continuo- límite inferior	–	-30	°C
Tensión de fluencia	ISO 527	50	MPa
Alargamiento de fluencia	ISO 527	9	%
Resistencia a la tracción	ISO 527	46	MPa
Alargamiento de rotura	ISO 527	80	%
Resistencia a golpes	ISO 179	252	kJ/m ²
Resiliencia	ISO 179	22	kJ/m ²
Dureza a la indentación de bola (Hk) /Rockwell	ISO 2039-1	80	MPa
Resistencia a la flexión (sB 3,5%)	ISO 178	80	MPa
Módulo de elasticidad	ISO 527	2000	MPa
Temperatura de ablandamiento de Vicat VST/B/50	ISO 306	140	°C
VST/A/50	--	160	°C
Temperatura de deformabilidad por calor HDT/B	ISO 75	145	°C
HDT/A	--	90	°C
Conductividad térmica a 20°C	DIN 52612	0,13	W/(m*K)
Resistencia volúmica esp.	VDE 0303	$\geq 10^{-13}$	Ohm*cm
Resistencia superficial	VDE 0303	$\geq 10^{-14}$	Ohm
Constante dieléctrica relativa con 1 MHz	DIN 53483	7,25	--
Factor de disipación del dieléctrico con 1 MHz	DIN 53483	0,18	--
Resistencia a descargas disruptivas	VDE 0303	22	kV/mm
Resistencia a las corrientes de fuga	DIN 53480	KC 300	--

Tabla 3.1. Propiedades típicas del PVDF

3.1.4 Caracterización

En el presente estudio se trabajó con dos diferentes grados de PVDF: uno en polvo (producto 3M discontinuado) y otro en pellets (Dyneon PVDF 6008/0001 – 3M). Por ello se procedió a caracterizar a ambos materiales y a continuación se presentan los resultados. Para diferenciar los dos grados utilizados nombraremos a cada uno por la forma en que fueron recibidos, de esta forma se nombrarán como PVDF Polvo y PVDF Pellet a partir de aquí en adelante. Los dos polímeros utilizados fueron donados por la empresa 3M Argentina SACIFIA.

Caracterización de los polímeros de partida

En esta parte del trabajo se utilizaron principalmente la técnica de difracción de rayos X y la espectroscopia infrarroja por transformada de Fourier para la identificación cualitativa de las diferentes morfologías presentes en una muestra determinada.

Difracción de rayos X

Las figuras 3.4 y 3.5 muestran los espectros de difracción de rayos X para el PVDF Pellet y el PVDF Polvo respectivamente.

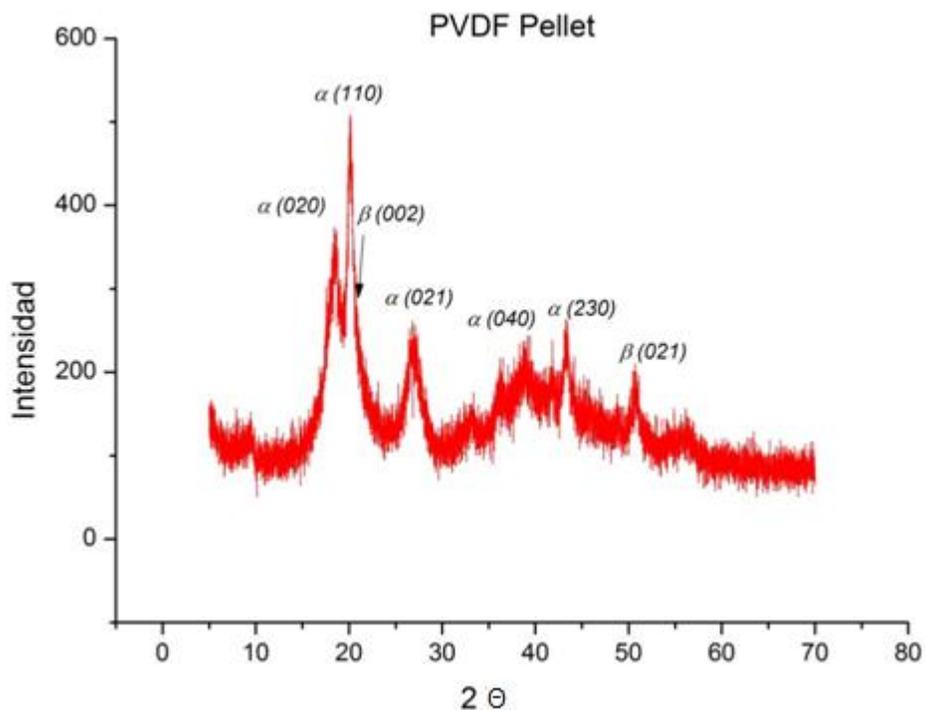


Figura 3.4. Espectro de difracción de rayos X PVDF Pellet. JCPDS 42-1649, JCPDS 42-1650

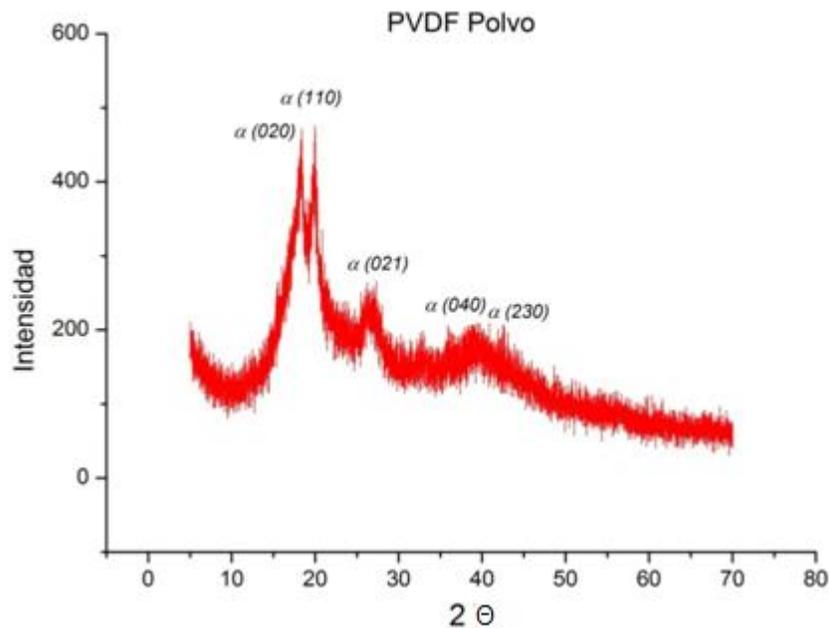


Figura 3.5. Espectro de difracción de rayos X PVDF Polvo. *JCPDS 42-1649, JCPDS 42-1650*

Como se observa en el espectro de difracción las fases cristalinas encontradas en los materiales de partida, son la fase alfa para el PVDF Polvo y las fases alfa y beta para el PVDF Pellet que son las dos estructuras cristalinas más estables del PVDF a temperatura ambiente.

Espectroscopia infrarroja por transformada de Fourier (FTIR)

Se utilizó la técnica de espectroscopia infrarroja para caracterizar los materiales de partida. Utilizando esta técnica se caracterizaron los materiales antes de ser procesados por lo que los resultados reflejan las características del PVDF Polvo y PVDF Pellet en su condición inicial.

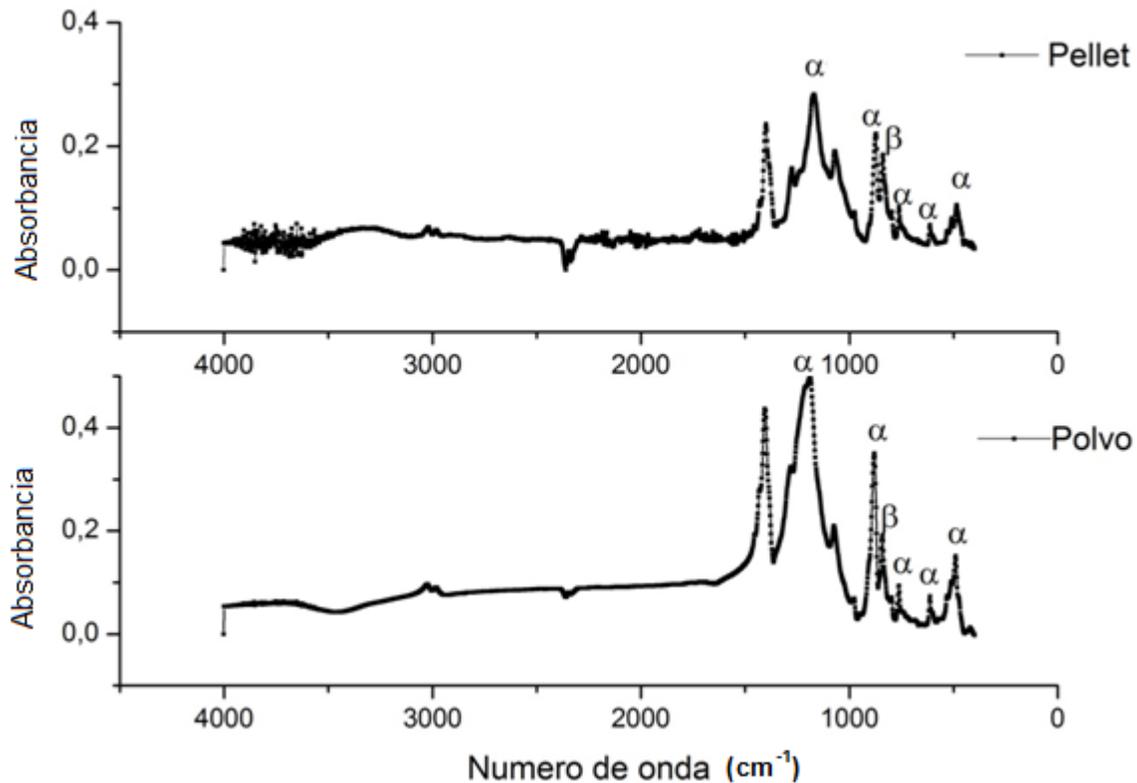


Figura 3.6. Patrón de espectroscopia infrarroja para PVDF Pellet y PVDF Polvo.

Los picos asociados a las frecuencias 615, 763, 490, 870 y 1172 cm⁻¹ han sido asociados a la fase cristalina alfa, mientras que el pico correspondiente a 840 cm⁻¹ ha sido asociado a la fase beta [37]. Los otros picos están asociados con movimientos correspondientes a los enlaces CH₂ y CF de acuerdo con lo reportado en bibliografía [39].

De los espectros FTIR puede deducirse que el PVDF Pellet contiene un mayor contenido de fase beta que el PVDF Polvo. El motivo de que la fase beta no se encuentre visible en el caso del espectro de DRX del PVDF Polvo es que la misma puede encontrarse en estado amorfo.

Calorimetría Diferencial de Barrido (DSC)

Se realizó el ensayo de DSC para las muestras de los diferentes grados de PVDF y los resultados se presentan a continuación.

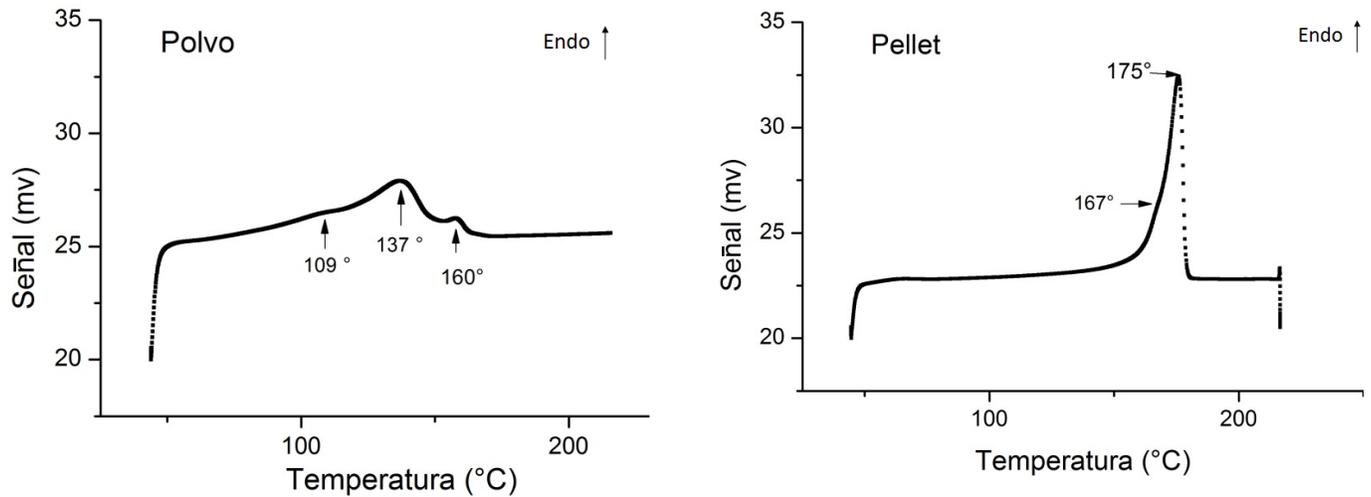


Figura 3.7.a. DSC PVDF Polvo y PVDF Pellet calentamiento.

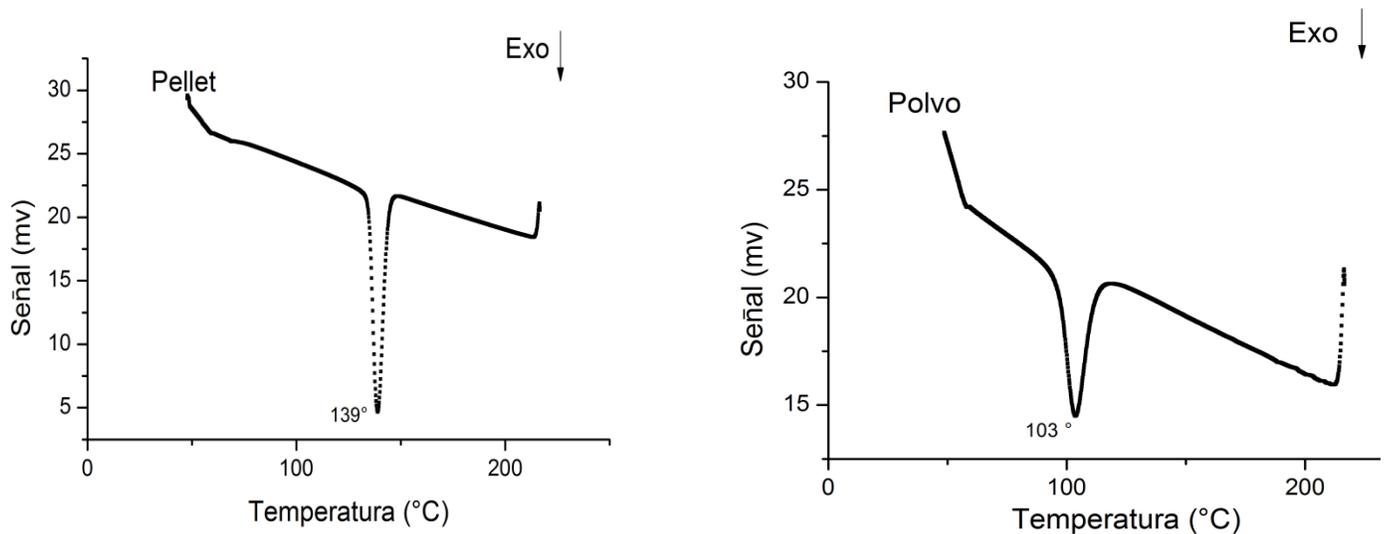


Figura 3.7.b. DSC PVDF Polvo y PVDF Pellet enfriamiento.

Ambos materiales presentan comportamientos característicos. Por un lado se observa el PVDF Pellet en el que se ve un pico marcado para un valor de temperatura de 175°C y un pequeño hombro acoplado para una temperatura de 167°C, y por el otro se observa un diagrama con dos picos de fusión a temperaturas de 137°C y 160°C para el PVDF Polvo con un pequeño hombro a los 109°C.

De acuerdo con la referencia 39 la temperatura de fusión para las fases alfa, beta y gama se encuentran entre los 165-170°C, 172-177°C y 187-192°C respectivamente. Por otra parte se asocia un pequeño pico encontrado alrededor de los 120°C a un movimiento de relajación de la fase alfa.

A su vez en el trabajo realizado por *C. Marega* y *A. Marigo* [40] sobre el comportamiento a la fusión del PVDF se asocia la aparición de picos de fusión a temperaturas menores a la esperada a defectos en la cadena polimérica y defectos en los cristales de las distintas fases, seguidas por una recristalización y post fusión de los mismos lo que explica la aparición de múltiples picos.

Por otro lado, en la figura 3.7.b. se observa una temperatura de cristalización de 103°C para el PVDF Polvo y una temperatura de 139°C para el PVDF Pellet.

Recopilando la información puede explicarse el comportamiento de ambos materiales analizados en este trabajo y se obtiene la confirmación de lo observado mediante la espectroscopia infrarroja por transformada de Fourier y DRX, el PVDF Pellet posee fase alfa y fase beta en estado cristalino mientras que para el PVDF Polvo se observa la presencia sólo de fase alfa cristalina.

Se realizó un análisis de la cristalinidad (3.1) de ambas mezclas obteniendo un valor de 46,4% para el PVDF Pellet y 17,7% para PVDF Polvo. Este cálculo se realizó tomando como base el valor de 104,6 J/g para el calor de fusión del PVDF 100% cristalino obtenido de bibliografía [38].

$$\% \text{ Cristalinidad} = \frac{\Delta H_e / m}{\Delta H_t} \cdot 100 \quad (3.1)$$

Donde:

ΔH_e = Calor de fusión experimental.

m = Masa de muestra utilizada.

ΔH_t = Calor de fusión teórico.

Caracterización de materiales luego del procesado

Difracción de rayos X

Las figuras 3.8 y 3.9 muestran los espectros de difracción de rayos X tanto para el PVDF Pellet y el PVDF Polvo respectivamente, ya procesados y prensados a una temperatura de 200°C.

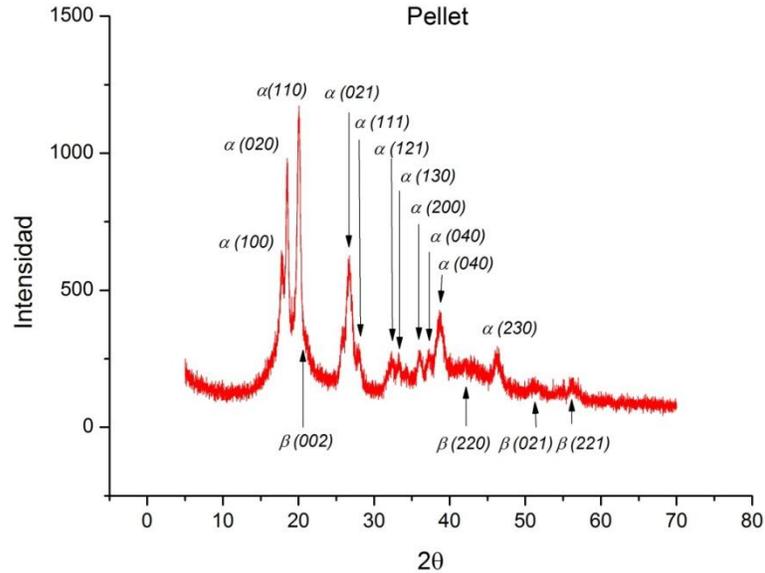


Figura 3.8. Espectro de difracción de rayos X para PVDF Pellet. JCPDS 42-1649, JCPDS 42-1650

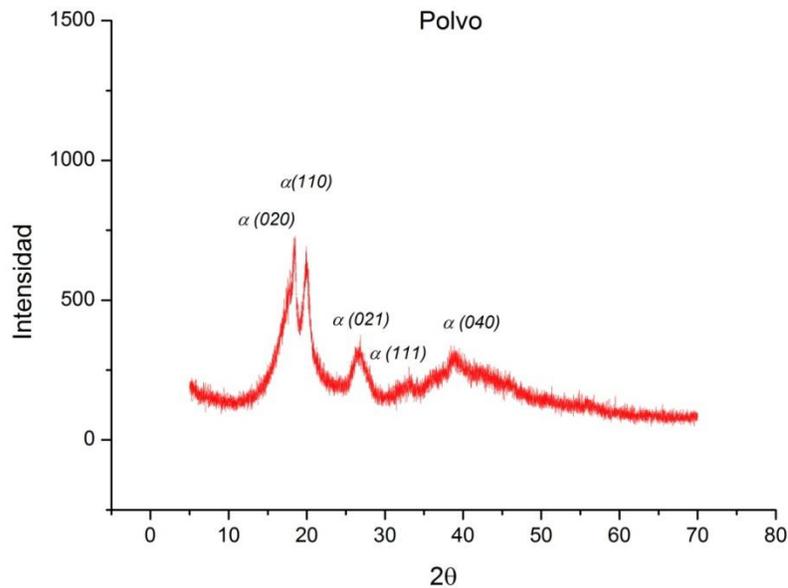


Figura 3.9. Espectro de difracción de rayos X para PVDF Polvo. JCPDS 42-1649, JCPDS 42-1650

Los picos encontrados se corresponden con los del material de partida. En los espectros pueden observarse claramente los picos correspondientes a las diferentes estructuras cristalinas del PVDF. Para el caso del PVDF Pellet se observa un aumento en la intensidad relativa de los picos correspondientes a la fase alfa. Para el caso del PVDF Polvo sólo se observan los picos correspondientes a la fase alfa.

Espectroscopia infrarroja por transformada de Fourier (FTIR)

En la figura 3.9 se observan las espectroscopias de ambos grados de PVDF utilizados. Se encontraron los mismos picos que en caso de los materiales de partida con una reducción en la intensidad relativa de los picos correspondientes a la fase beta en ambos casos.

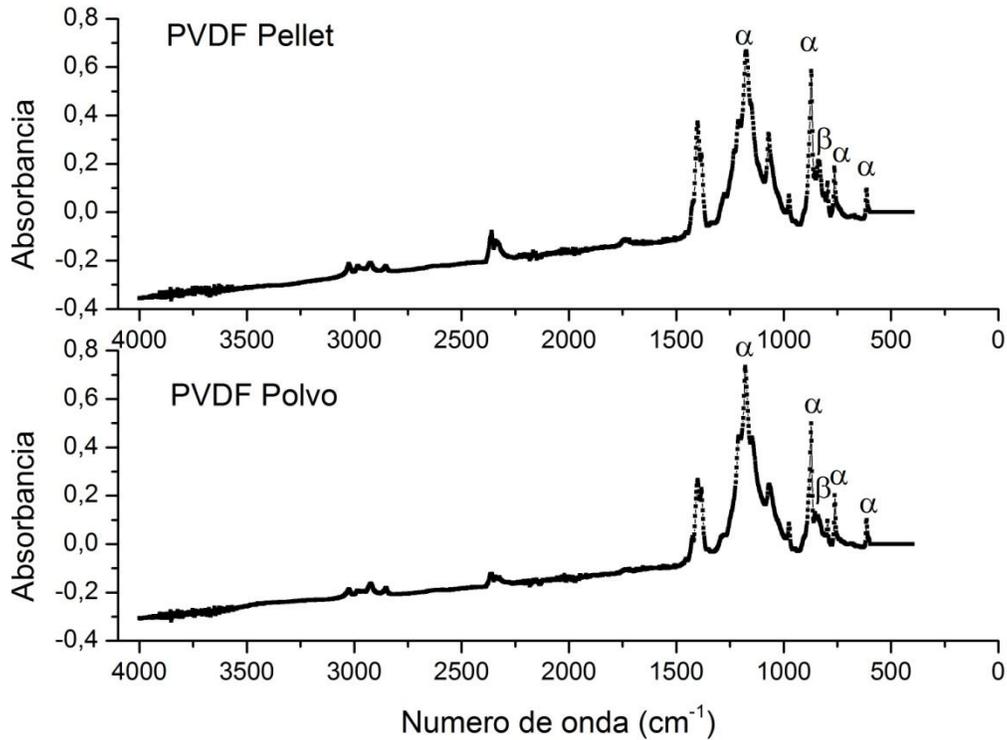


Figura 3.9. FTIR para el PVDF Pellet y PVDF Polvo ya procesados.

Calorimetría Diferencial de Barrido (DSC)

Mediante DSC se observa un comportamiento similar al encontrado en los materiales de partida, el PVDF Pellet presenta una temperatura de fusión mayor que el PVDF Polvo debido a la presencia de la fase cristalina beta del polímero.

Se calculó la cristalinidad de ambos polímeros obteniendo como resultado un valor de 52,74 % para el Pellet y 18,35 % para el Polvo. Esto implica que el PVDF Pellet tiene un porcentaje de cristalinidad mayor. En ambos casos el porcentaje de cristalinidad aumentó luego del procesamiento (mezclado y prensado).

A su vez la diferencia en el comportamiento se puede explicar debido a que el PVDF Polvo presenta el pico de cristalización a una temperatura de 103°C mientras que el PVDF Pellet a una temperatura de 139°C. Al ser el molde abierto a una temperatura de 135°C, el PVDF Polvo se enfría en forma rápida evitando la cristalización, mientras que para el PVDF Pellet la cristalización se produce dentro del molde con un enfriamiento controlado.

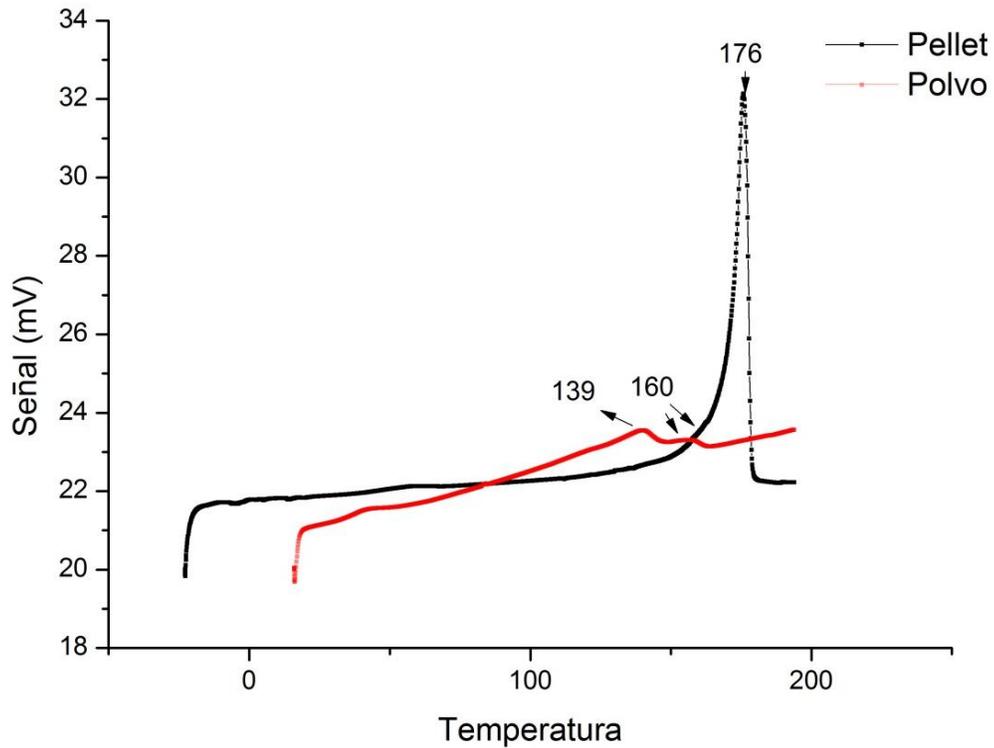


Figura 3.10. DSC Para el PVDF Pellet y Polvo ya procesados.

Determinación de la Densidad y Porosidad de los Compuestos

Se realizó el cálculo de densidad y porosidad porcentual de acuerdo con el procedimiento explicado en el capítulo II del trabajo. Los resultados obtenidos se presentan en la tabla 3.2. Los cálculos de porosidad se realizaron tomando un valor de $1,78 \text{ gr/cm}^3$ para la densidad del PVDF. Este valor se tomó de la ficha técnica del PVDF Pellet.

	Densidad experimental (gr/cm^3)	Porosidad (%)
Polvo	1,77	0,56
Pellet	1,64	7,74

Tabla 3.2. Densidad y porosidad PVDF.

Esta diferencia en la porosidad de las probetas realizadas con ambos grados del polímero se fundamenta principalmente en la viscosidad del polímero a la temperatura de prensado, al existir una diferencia marcada en la temperatura de fusión de ambos polímeros, el PVDF Polvo llenará el molde con mayor facilidad que el PVDF Pellet.

Caracterización Dieléctrica

Se realizó el estudio mediante espectroscopia de impedancia compleja sobre las muestras ya procesadas de PVDF Polvo y PVDF Pellet. En las Figuras 3.11 y 3.12 se puede observar el comportamiento de la permitividad real y la tangente de pérdidas en función de la frecuencia.

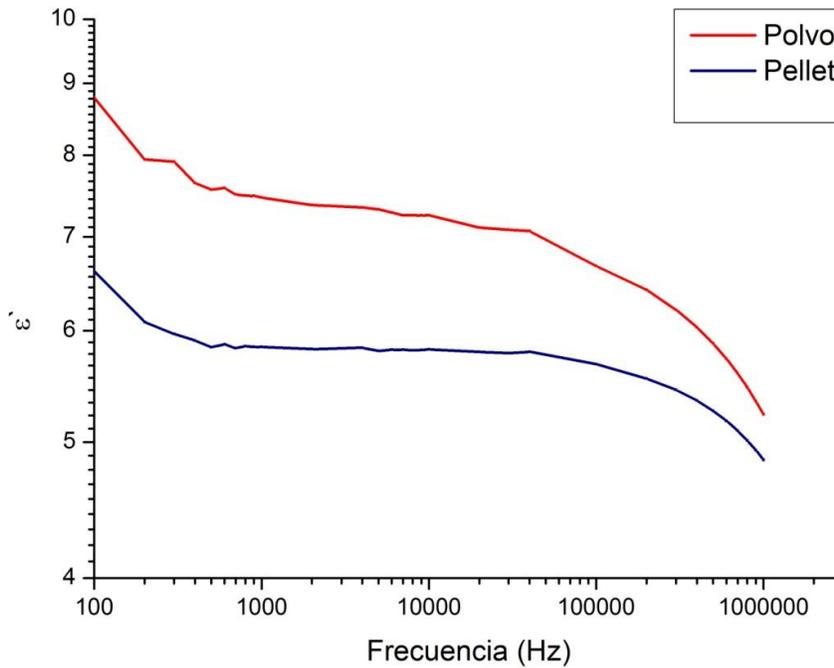


Figura 3.11 Permitividad real vs Frecuencia

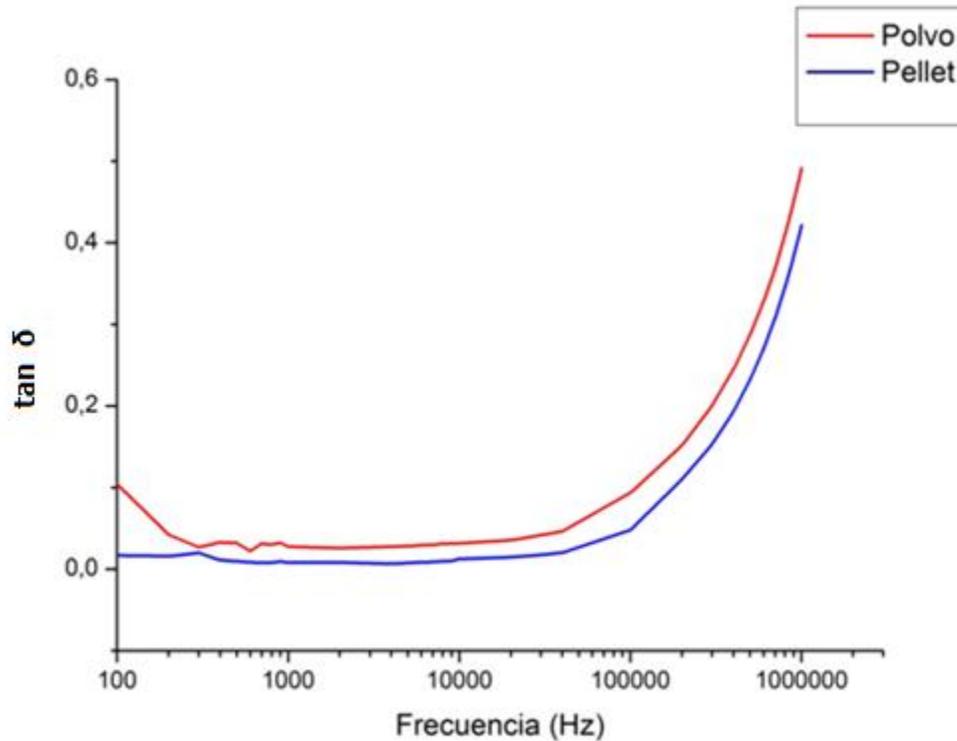


Figura 3.12 Tangente de pérdidas vs Frecuencia

Las mediciones se realizaron por duplicado sobre un intervalo de frecuencias de 10Hz a 10Mhz, sólo se observa en los gráficos el intervalo de 100 Hz a 10^6 Hz para facilitar la interpretación de los datos. Las curvas completas se presentan en el anexo.

De acuerdo a lo encontrado en bibliografía el pico en la tangente de pérdidas a 10^6 Hz se encuentra relacionado con los movimientos cooperativos micro-Brownianos de la cadena principal y es la manifestación dieléctrica de la transición vítrea del PVDF. Por otro lado el pico situado a bajas frecuencias es atribuido a la relajación alfa y se encuentra asociado a los movimientos moleculares de la región cristalina del PVDF [41].

El PVDF Polvo presentó valores de permitividad real (constante dieléctrica) y valores de pérdida superiores al PVDF Pellet en todo el intervalo de estudio. Estos resultados se encuentran en concordancia con la porosidad encontrada en las probetas realizadas con los dos grados de PVDF. Para el caso del PVDF Pellet se encontró una porosidad porcentual mayor. Esto se debe principalmente a que la temperatura utilizada para el procesamiento de ambos polímeros fue la misma y el PVDF Polvo posee una temperatura de fusión de aproximadamente 15°C menor que el PVDF Pellet. Por esta razón, la viscosidad del polímero será menor a la temperatura de prensado y en consecuencia el llenado del molde se producirá con mayor facilidad.

Otro aporte en este sentido, es la influencia del carácter amorfo del PVDF en el incremento de la permitividad. De acuerdo al estudio realizado por Karasawa y Goddard

[42] se le asigna un valor de entre 8 -13 para la constante dieléctrica de la fase amorfa y un valor de entre 2-3 para la fase cristalina. Por la tanto, debido al mayor contenido de fase amorfa del PVDF Polvo los resultados obtenidos también pueden estar influenciados por este aporte.

Microscopía electrónica de Barrido

En las Figuras 3.13 y 3.14 se observan las micrografías de las muestras fracturadas. La microestructura del PVDF Polvo no presenta presencia de poros mientras que en el PVDF Pellet se observan pequeñas porosidades. Por otro lado, las fracturas no presentaron un comportamiento frágil, observándose características distintivas de la rotura dúctil de los polímeros.

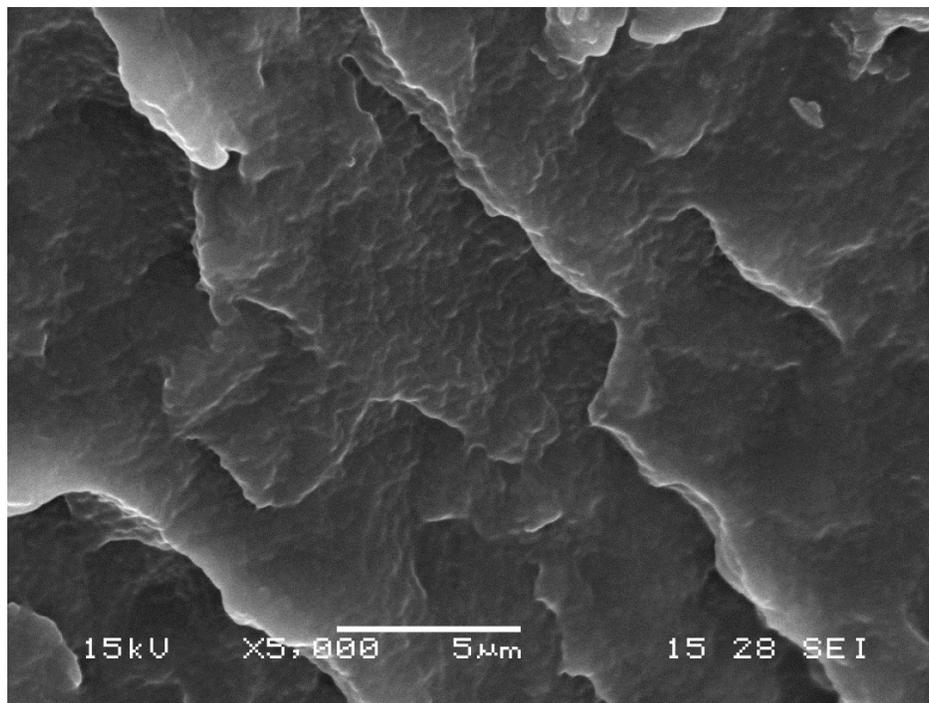


Figura 3.13. Micrografía SEM PVDF Polvo

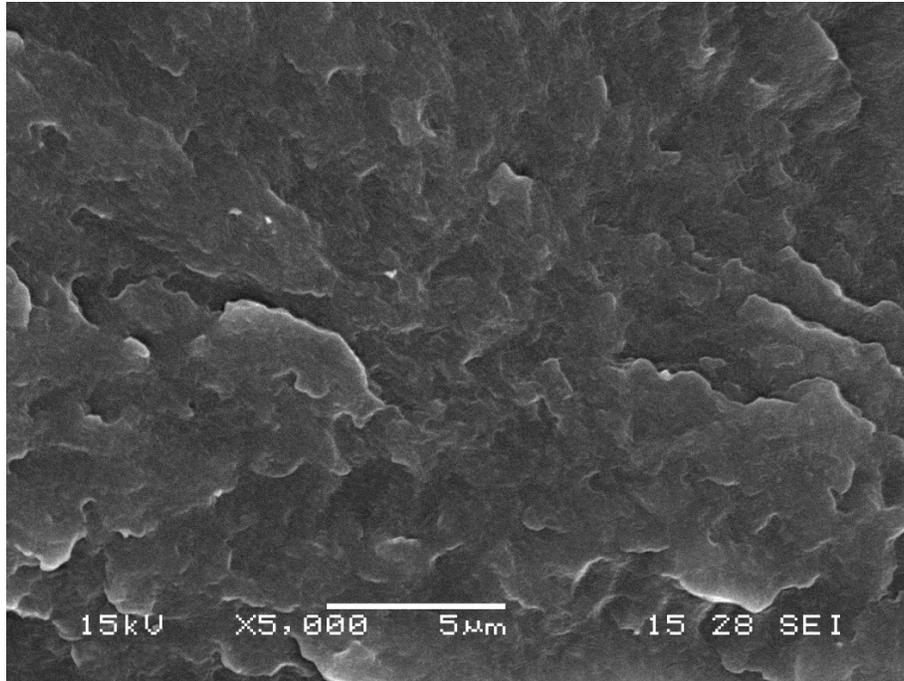


Figura 3.14. Micrografía SEM PVDF Pellet

3.2 Óxido de Cinc (ZnO)

3.2.1. Introducción

El óxido de cinc es uno de los semiconductores que suscitan mayor interés tecnológico debido a sus numerosas aplicaciones. En la actualidad es uno de los semiconductores más estudiados tanto en el desarrollo de nuevas técnicas de crecimiento que aporten nuevas propiedades físicas, como en el estudio de posibles aplicaciones tecnológicas que puedan llevarse a cabo.

3.2.2 Propiedades y Aplicaciones

Muchos semiconductores binarios del tipo II-VI, tal como el ZnO, cristalizan tanto en la estructura de blenda de cinc como en wurtzita hexagonal, en donde cada anión se encuentra rodeado de cuatro cationes en las esquinas de un tetraedro, y viceversa. Las estructuras cristalinas que presenta el ZnO son la wurtzita hexagonal, la blenda de cinc y la sal de roca (NaCl), que se muestran en la Figura 3.15. En condiciones ambientales normales, la fase más estable es la wurtzita hexagonal (Figura 3.15 c). En cambio, la estructura de blenda de cinc (Figura 3.15 b) puede ser obtenida haciendo crecer al ZnO sobre sustratos con estructura cristalina cúbica, y la estructura de sal de roca (Figura 3.15 a) puede obtenerse a presiones relativamente altas [43].

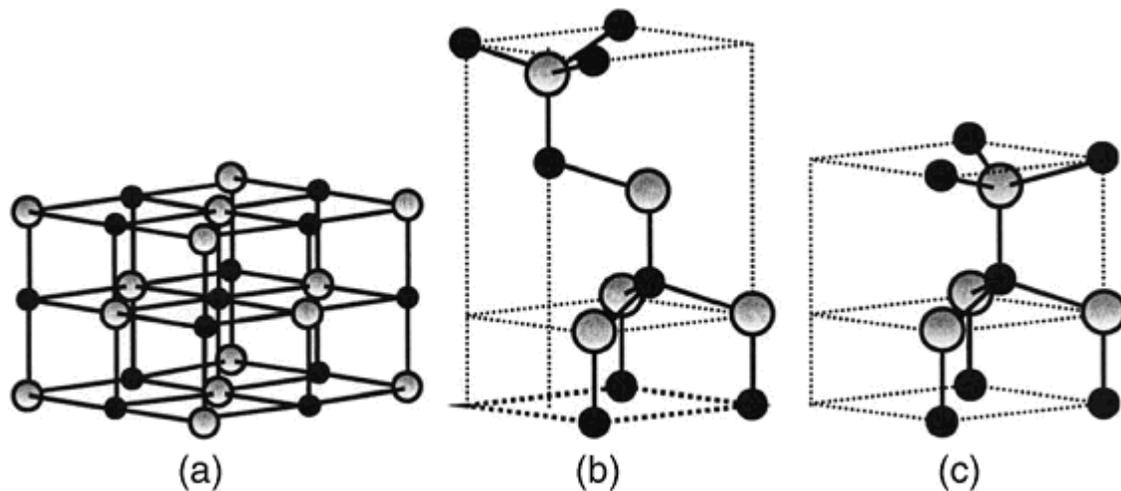


Figura 3.15. Estructuras cristalinas de ZnO: (a) sal de roca cúbica, (b) blenda de cinc cúbica y (c) wurtzita hexagonal. Las esferas grises y negras representan átomos de cinc (Zn) y oxígeno (O), respectivamente.

El óxido de zinc (ZnO) es un material semiconductor con alta conductividad eléctrica, buena estabilidad térmica y química, alta transmisión óptica en el visible, y alta reflectancia en el infrarrojo. Además, este compuesto posee una banda de energía prohibida de 3,37 eV y una alta energía de enlace excitónica, las cuales lo transforman en un material promisorio como emisor de luz ultravioleta (UV), inclusive a temperatura ambiente [44]. Todas estas propiedades mencionadas posicionan al ZnO como uno de los materiales más prometedores en el campo de la optoelectrónica. Por ejemplo, se utilizan películas de este material como transductores piezoeléctricos (en sensores de baja frecuencia o en el rango acústico), detectores de gases (en sensores químicos) y como material transparente para electrodos (en LEDs y celdas solares). Como material cerámico en volumen (bulk), el ZnO se emplea como elemento principal en la fabricación de ferritas y varistores. Aparte de tales funciones, este óxido posee una gran cantidad de aplicaciones tecnológicas en el campo de la cerámica, en las industrias del caucho y adhesivos, y en la de recubrimientos y pinturas [45].

En este trabajo se utilizó ZnO en polvo de origen comercial marca Baker Analyzed A.C.S. Reagent y previo a su empleo en obtención del compuesto, se realizó la caracterización del material de partida.

3.2.3 Caracterización

Difracción de rayos X (DRX)

En el espectro de DRX (Figura 3.16) no se observa la presencia de fases secundarias y sólo se detectaron los picos correspondientes al óxido de ZnO (estructura Hexagonal).

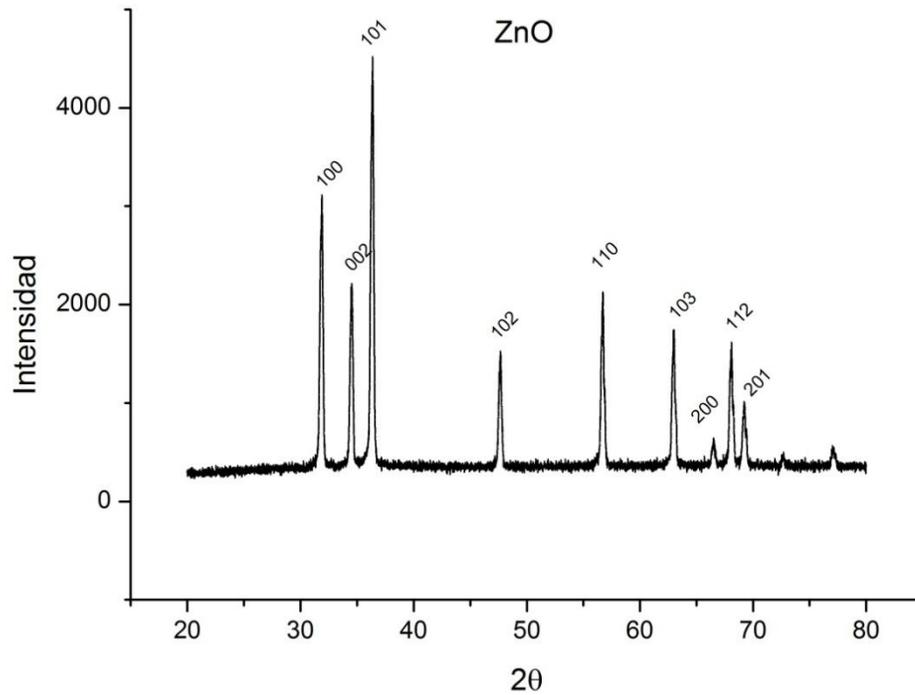


Figura 3.16. Espectro de difracción de rayos X para el ZnO utilizado. *JCPDS 80-0075*

Espectroscopia infrarroja por transformada de Fourier (FTIR)

La Figura 3.17 muestra el espectro infrarrojo de la muestra de ZnO, El pico en 420 cm^{-1} es atribuido a estiramientos característicos del enlace Zn-O.

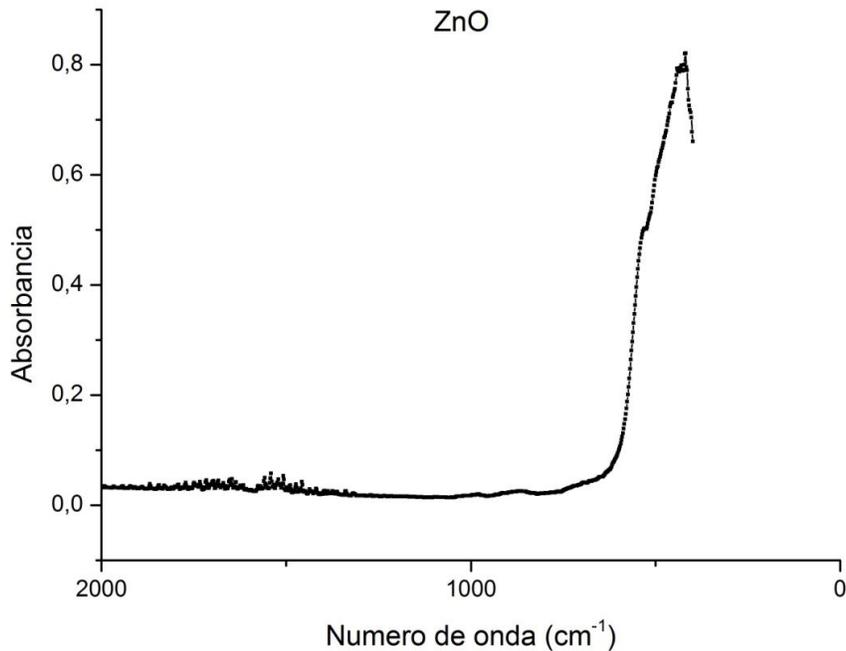


Figura 3.17. Espectro infrarrojo del ZnO utilizado.

Distribución de tamaño de partículas

Se analizó la muestra en un equipo Sedigraph 5000D y se determinó que el 90% de la muestra presenta un tamaño de partícula menor a 7,8 μm ; el 50% de la muestra presenta un tamaño de 2,7 μm y el 10% de la muestra presenta un tamaño menor a 0,27 μm .

Microscopía electrónica de Barrido

En la Figura 3.18 se observa una imagen obtenida mediante el microscopio electrónico de barrido de los polvos de ZnO utilizados en este trabajo. En la misma se observa que el polvo está compuesto por partículas con forma esférica y de varillas.

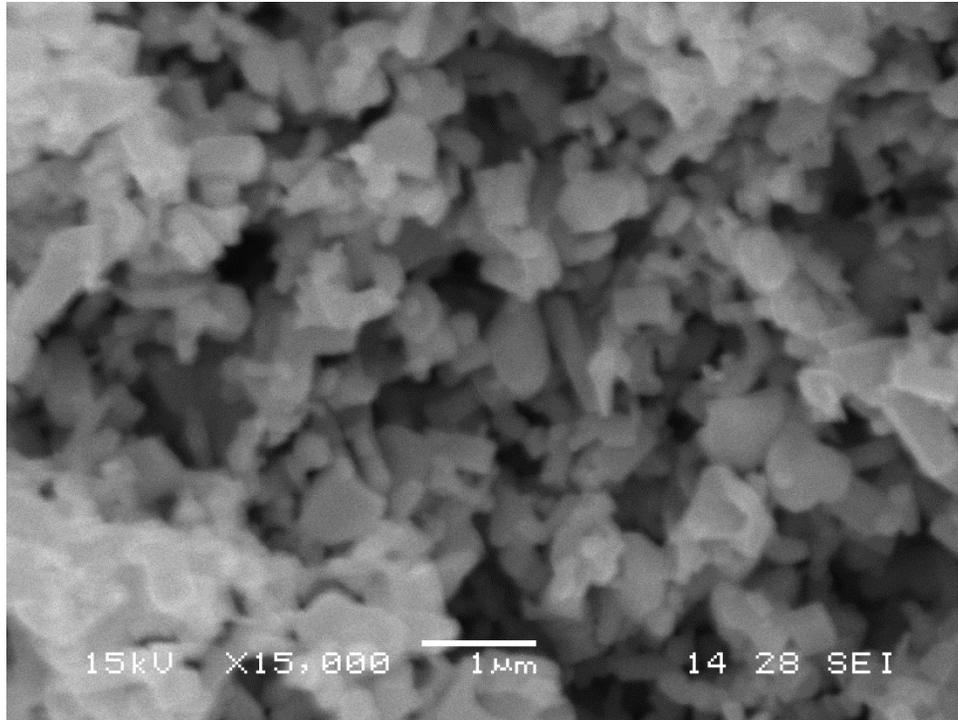


Figura 3.18. Polvo de ZnO utilizado en el trabajo.

3.3 Titanato de Bario (BaTiO₃)

3.3.1 Introducción

El titanato de bario es uno de los materiales electrocerámicos clásicos dado que fue el primer material ferroeléctrico cerámico desarrollado y se fabrica en grandes producciones para diversas aplicaciones dentro del mercado de componentes electrónicos. Sus propiedades dieléctricas lo han convertido en un material básico en la fabricación de condensadores cerámicos multicapa.

En 1947 se logró hacer crecer monocristales a partir de una solución de BaCO₃ y TiO₂ en sales fundidas de BaCl₂ [46] y sólo dos años después se publica un estudio de BaTiO₃ monocristalino en el que se incluyen datos de química cristalina, comportamiento eléctrico y calorífico, estructura de dominios y relaciones termodinámicas [47]. Desde estos primeros pasos hasta nuestros días multitud de trabajos de diferentes grupos de investigación han ido contribuyendo a una mejor comprensión de los procesos físicos y químicos involucrados en la síntesis, procesamiento y aplicaciones de este material cerámico. Por otra parte, el continuo avance de la electrónica ha ido aumentando el nivel de exigencia sobre el material, lo que ha obligado a ir solventando los problemas asociados a su utilización práctica, al mismo tiempo que se intentan ajustar algunos modelos teóricos que expliquen su comportamiento. En la actualidad, la mayor parte de las limitaciones que presentan el titanato de bario y los materiales basados en él, están relacionados con su procesamiento y no con las propiedades intrínsecas del material, por

este motivo sigue abierta la posibilidad tanto de mejorar las prestaciones actuales como de desarrollar nuevas aplicaciones.

3.3.2 Propiedades y Aplicaciones

El titanato de bario presenta la misma estructura cristalina que el titanato de calcio (CaTiO_3) que es conocida como estructura tipo perovskita. Esta red cristalina es adoptada por múltiples compuestos de la forma ABO_3 , donde A es un catión de radio iónico grande y coordinación 8-12 que ocupa los lugares vacíos entre los octaedros de oxígeno y B un catión de radio iónico pequeño y coordinación 6 que se sitúa en el centro del octaedro de oxígeno (Figura 3.19).

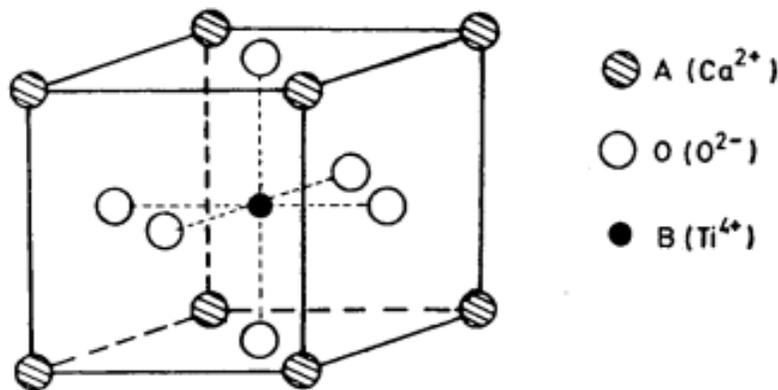


Figura 3.19. Posiciones iónicas en la estructura perovskita ideal.

En el caso del BaTiO_3 la simetría cúbica es estable por encima de $130\text{ }^\circ\text{C}$ hasta temperaturas muy altas (aproximadamente $1.460\text{ }^\circ\text{C}$) en las que aparece la fase hexagonal. Por debajo de $130\text{ }^\circ\text{C}$ y hasta $0\text{ }^\circ\text{C}$ tiene simetría tetragonal, entre $0\text{ }^\circ\text{C}$ y $-88\text{ }^\circ\text{C}$ pasa a ser ortorrómbica y a temperaturas inferiores romboédrica (Figura 3.20). La ferroelectricidad del BaTiO_3 tiene su origen en la estructura de baja simetría. El ion Ti^{4+} se desplaza respecto del centro de octaedro de oxígeno distorsionando la red cúbica [48], el desplazamiento se produce según ciertas direcciones preferentes que son ejes de orden cuatro en la fase tetragonal, de orden dos en la ortorrómbica y de orden tres en la romboédrica. Al variar la posición del Ti^{4+} se produce una alteración de las fuerzas de enlace interatómicas, aumenta la covalencia de los enlaces Ti-O y aparece un dipolo eléctrico al no coincidir los centros de carga positiva y negativa. De este modo, por debajo de $130\text{ }^\circ\text{C}$ el titanato de bario exhibe un comportamiento ferroeléctrico, con una polarización no nula en ausencia de campo eléctrico. A temperaturas superiores, la energía térmica hace que todas las posiciones de equilibrio del Ti^{4+} en la red tengan igual probabilidad de ser ocupadas, por lo que en promedio la simetría de la red es cúbica, dejando paso a un comportamiento de tipo paraeléctrico.

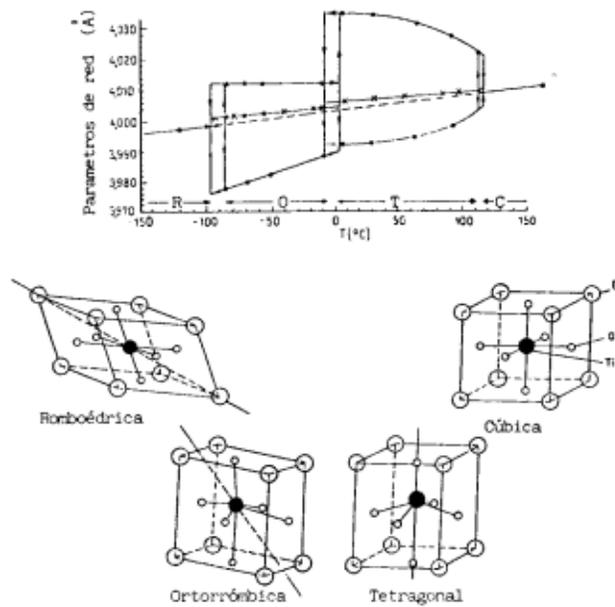


Figura 3.20. Parámetros y distorsión de la red cristalina del BaTiO_3 en función de la temperatura.

La naturaleza ferroeléctrica del BaTiO_3 da origen a un valor de permitividad dieléctrica anormalmente elevado, presentando un máximo muy pronunciado en la temperatura de Curie, es decir, la temperatura a la que se produce la transición del estado ferroeléctrico (simetría tetragonal) al estado paraeléctrico (simetría cúbica) (Figura 3.21). Las propiedades dieléctricas del titanato de bario puro vienen determinadas por la microestructura que se desarrolla durante la sinterización. Algunos aspectos comunes a todos los materiales cerámicos como son el tamaño del grano, la porosidad y la presencia de segundas fases, modifican los valores de permitividad y pérdidas dieléctricas que presenta el material. Sin embargo, uno de los puntos más importantes en el titanato de bario reside en la formación de dominios en el interior de los granos.

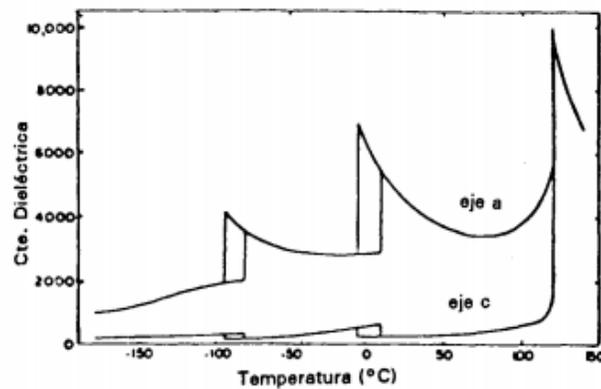


Fig. 3.21. Constante dieléctrica frente a temperatura para un mono cristal de BaTiO_3 [49].

Actualmente, los materiales cerámicos basados en titanato de bario encuentran sus aplicaciones más importantes, en cuanto a volumen de mercado, como dieléctricos en la industria de fabricación de condensadores y en la fabricación de termistores.

Los condensadores cerámicos multicapa representan el 70-75% de la producción mundial de condensadores, es sin duda la aplicación más importante desde un punto de vista industrial, del titanato de bario. Dicho compuesto interviene mayoritariamente en la formulación del material cerámico dieléctrico. La problemática asociada a esta aplicación constituye en sí misma un campo de trabajo muy extenso y de gran trascendencia industrial [49-50]. Los termistores se utilizan en gran variedad de instrumentos, desde sensores de temperatura hasta elementos retardadores o sensores del nivel de combustible en cámaras de combustión. Es importante hacer hincapié en el riguroso control de impurezas y dopantes necesario para elaborar un termistor de elevadas prestaciones. Las propiedades piezoeléctricas del BaTiO_3 dan lugar a otra serie de aplicaciones diferentes según se utilice el efecto piezoeléctrico directo, inverso o mixto. Entre éstas se encuentran la fabricación de encendedores, detonadores, generadores de sonar y detectores de flujo ultrasónico.

En este trabajo se utilizó BaTiO_3 en polvo de origen comercial Ferro Code 219-6 (Transelco Division of Ferro Corporation) y previo a su empleo para la preparación del compuesto se procedió a su caracterización.

3.3.3 Caracterización

El polvo de partida se caracterizó mediante Difracción de rayos X, espectroscopía infrarroja por Transformada de Fourier y distribución de tamaños de partícula.

Difracción de rayos X (DRX)

Mediante la técnica de DRX se observa que el BaTiO_3 en polvo se encuentra libre de fases secundarias y su estructura corresponde a BaTiO_3 con estructura tipo perovskita pseudocúbica asociada a su bajo tamaño de partícula.

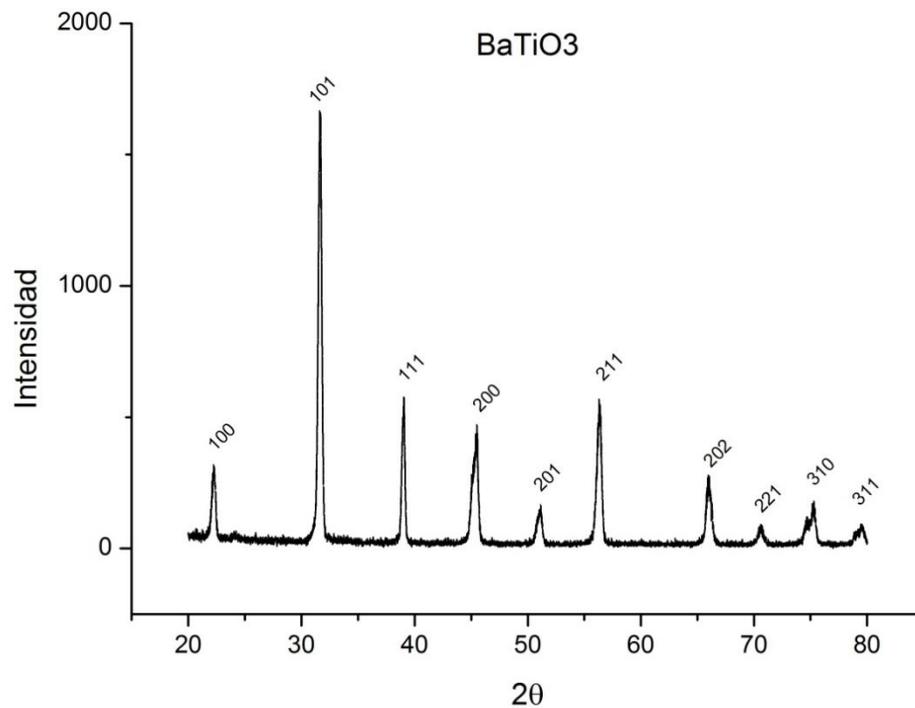


Figura 3.22. Espectro de difracción de rayos X para el BaTiO₃ utilizado. JCPDS 83 1879

Espectroscopia infrarroja por transformada de Fourier (FTIR)

La Figura 3.23 muestra el espectro infrarrojo de la muestra de BaTiO₃. Puede observarse la presencia de dos bandas importantes de gran intensidad las cuales están relacionadas con el enlace (Ti-O), estas se observan en dos regiones: 600-480 y 480-350 cm⁻¹. Las posiciones de estas bandas se centran en 530 cm⁻¹ y 414 cm⁻¹ y corresponden a las vibraciones de estiramiento Ti-O_I y las vibraciones de torsión del enlace O_I-Ti-O_{II}, respectivamente. La absorción característica en 1440 cm⁻¹ es asignada al estiramiento de los grupos carboxílicos que pueden encontrarse en pequeña cantidad en la muestra.

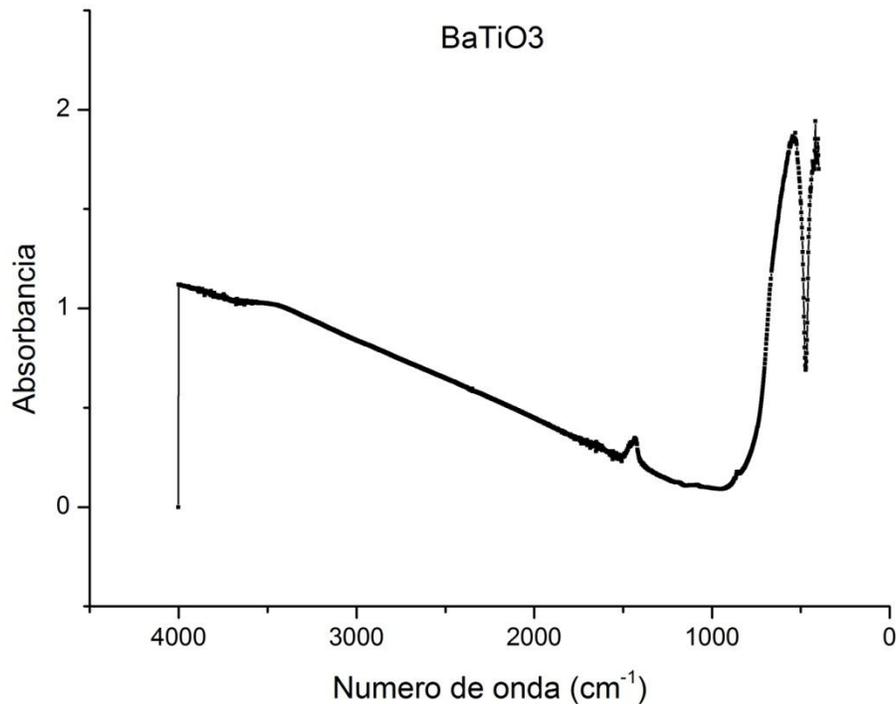


Figure 3.23. Espectro infrarrojo del BaTiO₃ utilizado.

Distribución de tamaño de partículas

Se analizó la muestra en un equipo Sedigraph 5000D obteniendo como resultado.

Muestra BaTiO₃-6 (29/12): el 90% de la muestra presenta un tamaño de partícula menor a 5,6 μm ; el 50% de la muestra presenta un tamaño de 2,2 μm y el 10% de la muestra presenta un tamaño menor a 0,5 μm .

Si bien el tamaño medio de las partículas es similar al del ZnO (2,7 μm), la distribución de tamaños de partículas para el titanato es más angosta.

Microscopía electrónica de Barrido

En la Figura 3.24 se observa una imagen obtenida mediante el microscopio electrónico de barrido de los polvos de BaTiO₃ utilizados en este trabajo. En la misma se observa que el polvo está compuesto por partículas con forma esférica únicamente.

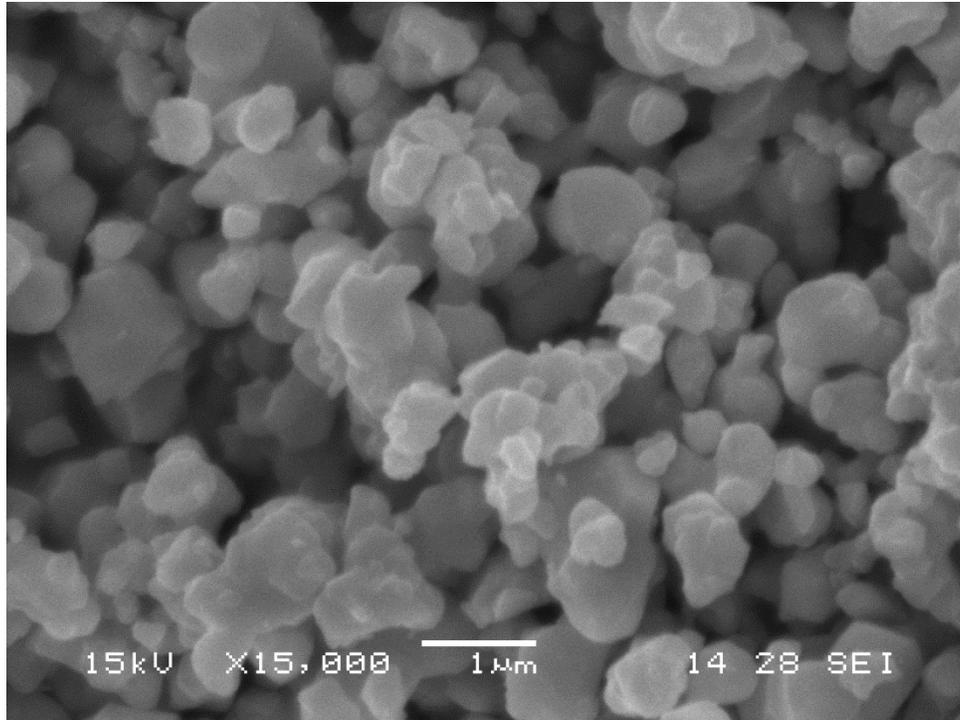


Figura 3.24. Polvo de BaTiO₃ utilizado en el trabajo.

Capítulo IV

Sistemas bifásicos: PVDF-ZnO

La dispersión de partículas cerámicas en matrices poliméricas ha despertado la atención de numerosas investigaciones en la última década debido, principalmente, a la elevada constante dieléctrica de las partículas cerámicas y a la flexibilidad de los polímeros. Sin embargo, las variables de procesamiento afectan en gran medida las propiedades finales de los materiales. Entre las principales dificultades que se pueden apreciar, se encuentran:

- Porosidad: provocada fundamentalmente por la viscosidad de la mezcla. El aire atrapado en el interior del compuesto reduce las propiedades dieléctricas en forma notable.
- Porcentaje de relleno: teóricamente, siguiendo un modelo como el de la regla de las mezclas, es posible aumentar las propiedades dieléctricas aumentando el porcentaje de relleno. Sin embargo, a medida que el mismo aumenta, la viscosidad de la mezcla y la porosidad se incrementan, disminuyendo las propiedades. Por otro lado, si el porcentaje es bajo, no existe mayor beneficio en el agregado de relleno.

Por lo tanto, la obtención de propiedades óptimas depende fundamentalmente de un equilibrio entre el porcentaje de carga del compuesto, las características dieléctricas de los mismos y la viscosidad de la mezcla.

En este capítulo se presentan los resultados obtenidos de los sistemas bifásicos PVDF-ZnO. Para la realización de estos compuestos se utilizaron dos grados de PVDF diferentes que los hemos llamado PVDF Polvo y PVDF Pellet de acuerdo con el modo en que fueron suministrados. Los compuestos de PVDF con óxido de cinc se obtuvieron mediante el método de mezclado en fundido utilizando el procedimiento explicado en el Capítulo II y luego se conformaron las probetas en forma de placas de 1 mm de espesor mediante la técnica de prensado.

Se utilizaron tres fracciones máxicas diferentes de relleno (20, 40 y 60%). Se utilizó el análisis termogravimétrico para verificar el contenido de partículas. Para caracterizar los materiales y observar si hubo alguna modificación en las fases cristalinas presentes en el PVDF se utilizaron las técnicas de DRX, FTIR y DSC.

Para la comprobación de los resultados obtenidos se realizaron y analizaron probetas por duplicado de cada mezcla realizada (para facilitar la presentación y comprensión de los resultados se expondrán los resultados para una de las probetas por mezcla y se presentarán el total de los resultados en el Anexo).

4.1 Resultados Obtenidos

Análisis Termogravimétrico (TGA)

En las tablas 4.1 y 4.2 se presentan los porcentajes de relleno reales obtenidos mediante TGA para las mezclas realizadas de PVDF Polvo y PVDF Pellet.

%m/m ZnO	%m/m real
20	19,89
40	40,87
60	58,71

Tabla 4.1. Porcentajes de relleno para las probetas de PVDF Polvo

%m/m ZnO	%m/m real
20	18,7
40	37,92
60	59,27

Tabla 4.2. Porcentajes de relleno para las probetas de PVDF Pellet

El porcentaje real de ZnO en los compuestos es muy similar al formulado en todos los casos. Las diferencias en los valores encontrados con los valores teóricos pueden deberse entre otras cosas a los siguientes factores:

- Pérdida de material en el trasvase de los polvos desde el recipiente utilizado para pesarlos al interior del mezclador.
- El PVDF presenta una gran adhesión a las superficies metálicas, es por esto que entre mezclado y mezclado puede quedar parte de la mezcla anterior adherida a la pared del mezclador lo que produce una variación en el contenido de partículas final.

Difracción de rayos X

De los espectros obtenidos por DRX para los compuestos de 40% y 60% de contenido de partículas cerámicas no puede obtenerse mucha información, ya que los picos de las partículas cerámicas enmascaran los del polímero. A continuación se muestran los espectros obtenidos para los compuestos con 20% de ZnO donde se observan los picos correspondientes al PVDF marcados en los gráficos con flechas y el resto de las señales corresponden al ZnO. En el caso del PVDF Pellet se observa que tanto la fase alfa como

la fase beta se encuentran presentes, por el contrario para PVDF Polvo sólo se observan los picos correspondientes a la fase alfa.

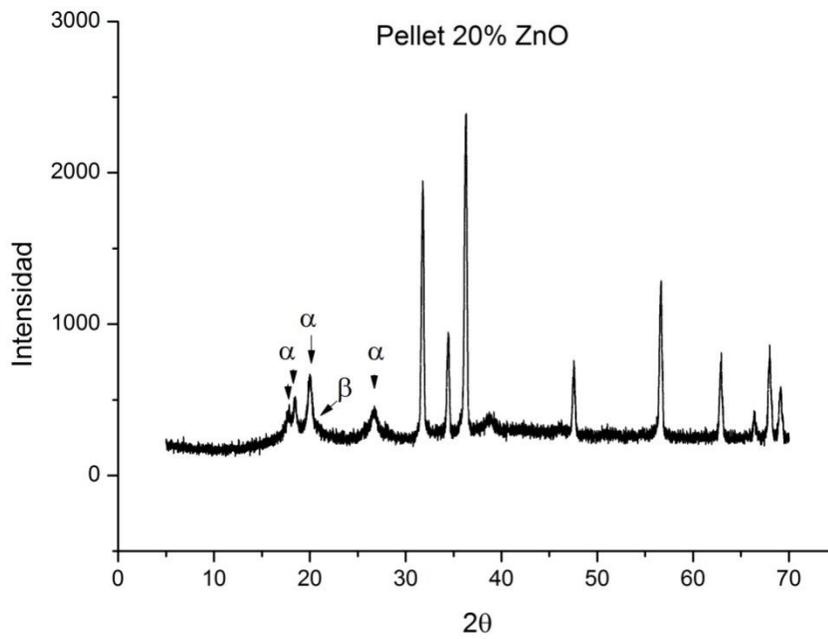


Figura 4.1 Espectro de DRX para PVDF Pellet con 20%p/p de ZnO

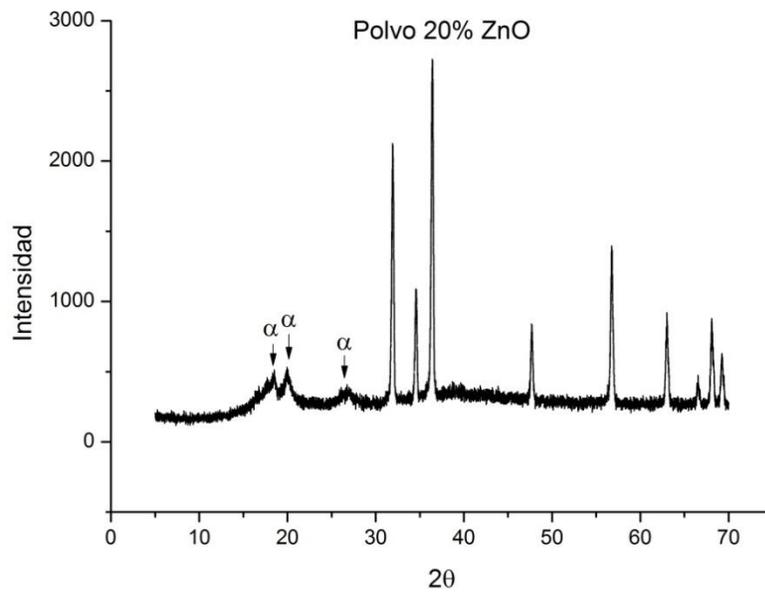


Figura 4.2 Espectro de DRX para PVDF Polvo 20% p/p de ZnO

Espectroscopia Infrarroja por Transformada de Fourier

Se observan los mismos picos que para los materiales de partida con una pequeña disminución en ambos casos en el pico correspondiente a la fase beta (840cm^{-1}).

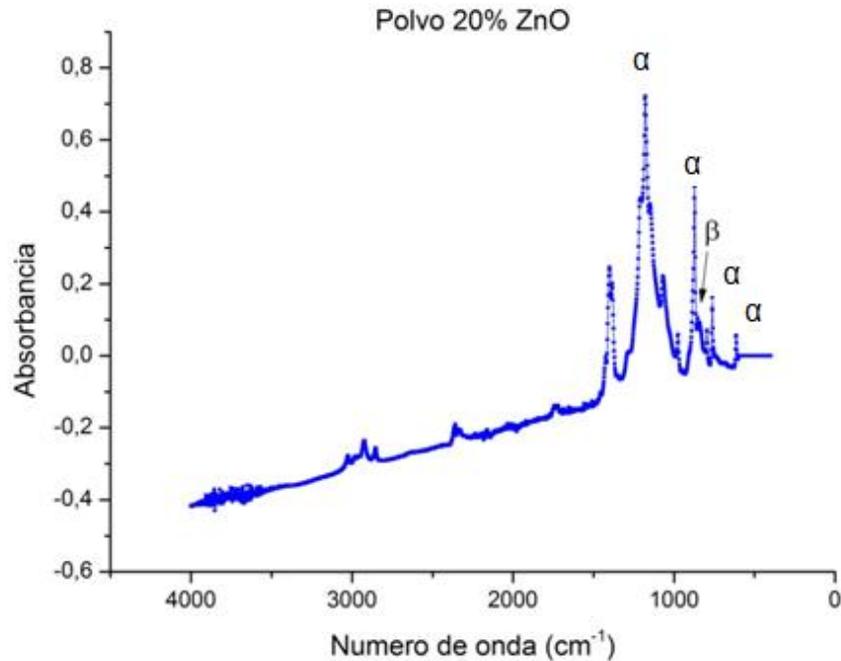


Figura 4.3. Espectro infrarrojo para PVDF Polvo 20%ZnO.

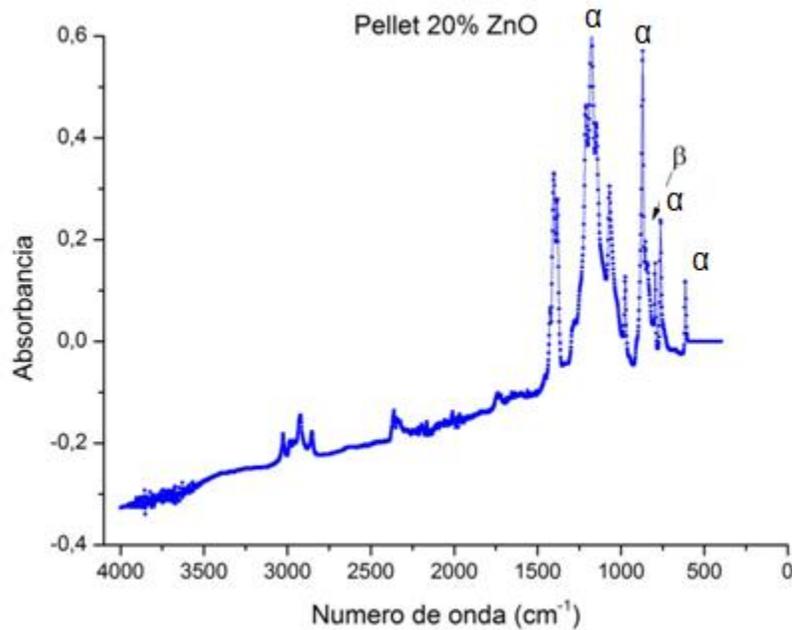


Figura 4.4. Espectro infrarrojo para PVDF Pellet 20%ZnO.

Calorimetría diferencial dinámica

Los resultados obtenidos mediante la técnica de DSC no varían en gran medida con respecto a lo obtenido para los materiales puros, la modificación más importante se observa para el compuesto con 60%p/p de ZnO en PVDF Pellet en donde se visualiza un corrimiento del pico de fusión a una temperatura levemente mayor debido a la influencia del alto contenido de partículas en el compuesto.

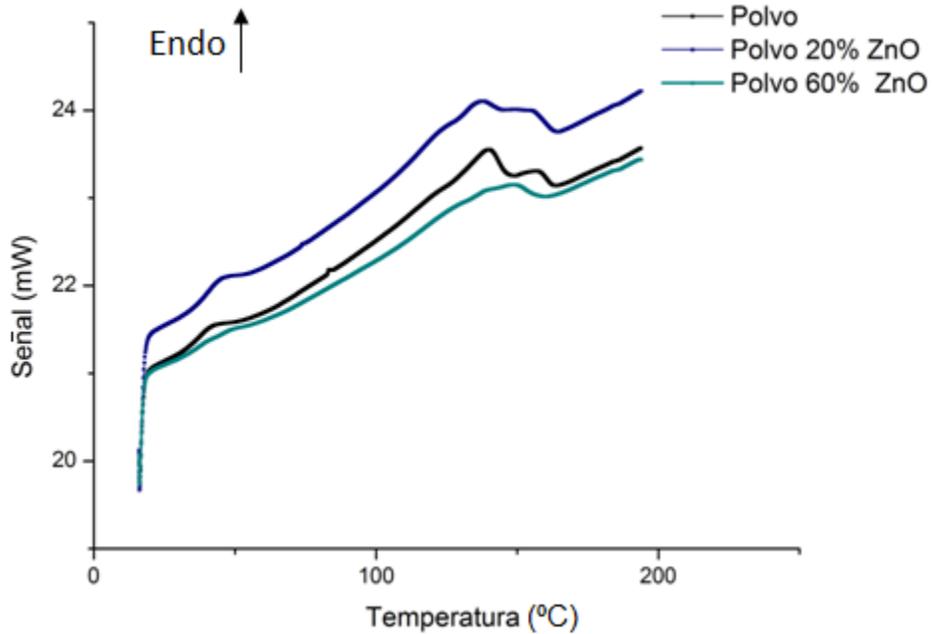


Figura 4.5.a DSC de los compuestos PVDF Polvo– ZnO.

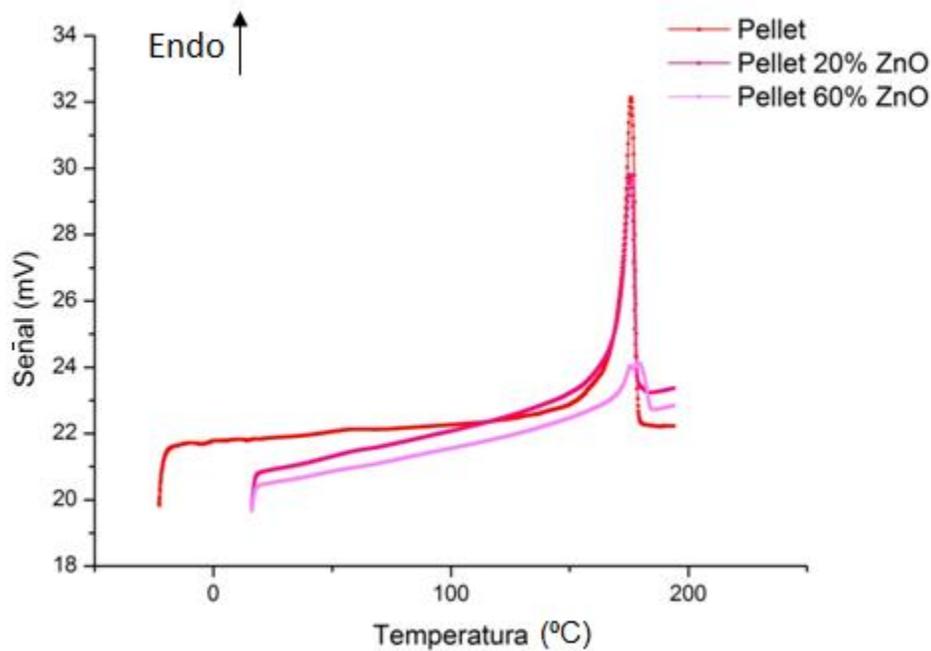


Figura 4.5.b DSC de los compuestos PVDF Pellet – ZnO.

A partir de las gráficas se determinó el porcentaje de cristalinidad para cada muestra (Tabla 4.3).

	Cristalinidad (%)
Polvo 20% ZnO	21,5
Polvo 60% ZnO	23,2
Pellet 20% ZnO	46,06
Pellet 60% ZnO	44,12

Tabla 4.3. Cristalinidad de los compuestos analizados por DSC.

Los porcentajes de cristalinidad obtenidos se mantuvieron cercanos a los valores medidos para el PVDF sin partículas cerámicas observándose una pequeña disminución en el caso del PVDF Pellet y un aumento en el caso de PVDF Polvo. Esta variación puede estar asociada a interacciones entre las partículas cerámicas y la matriz y sería necesario realizar un estudio más detallado por DSC para confirmar esta tendencia.

Determinación de la Densidad y Porosidad de los Compuestos

Se realizó el cálculo de densidad de acuerdo con lo explicado en el capítulo II. Los resultados se presentan a continuación.

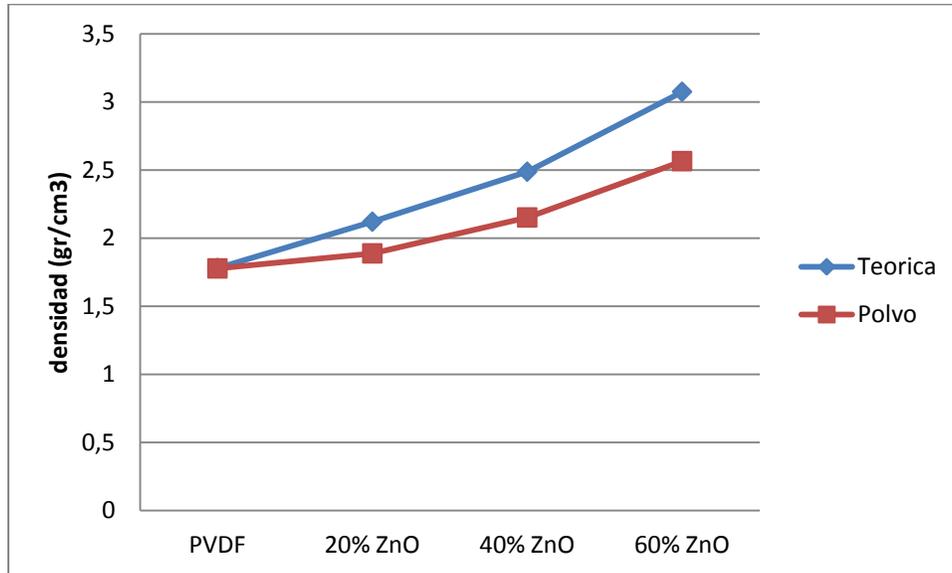


Figura 4.6 Densidad teórica vs densidad experimental de los compuestos de PVDF Polvo.

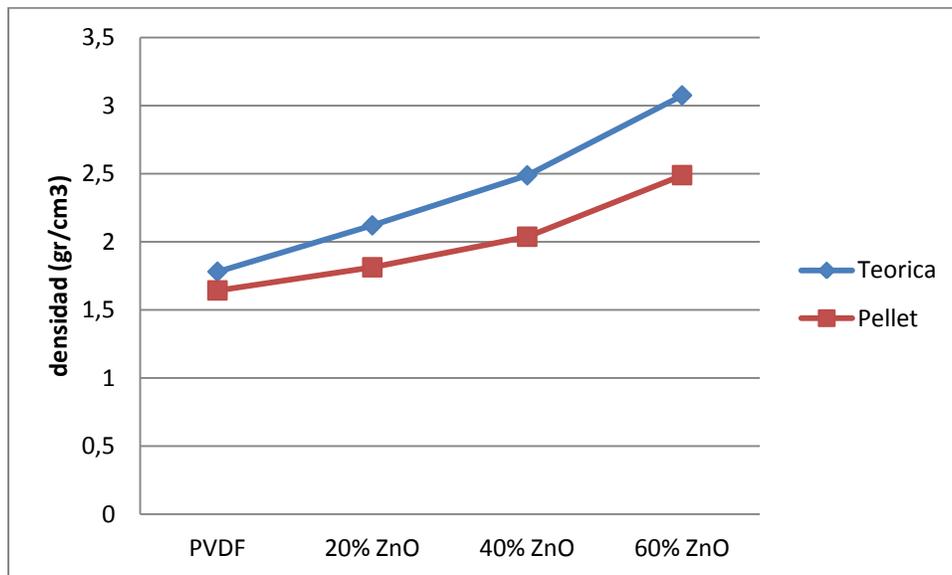


Figura 4.7 Densidad teórica vs densidad experimental de los compuestos de PVDF Pellet.

De los resultados encontrados se observa que el PVDF Polvo presentó valores de densidad mayores que para el PVDF Pellet. Para el caso de los polímeros puros los valores calculados fueron de 1,77 gr/cm³ para el PVDF Polvo y 1,64 gr/cm³ para el PVDF Pellet.

Una vez calculada la densidad se obtuvo la porosidad porcentual de los compuestos. El cálculo de porosidad se realizó tomando como base el valor teórico de 1,78 gr/cm³ presente en la ficha técnica del polímero Dyneon PVDF 6008/0001 – 3M (PVDF Pellet) y un valor de 5.606 gr/cm³ para el ZnO.

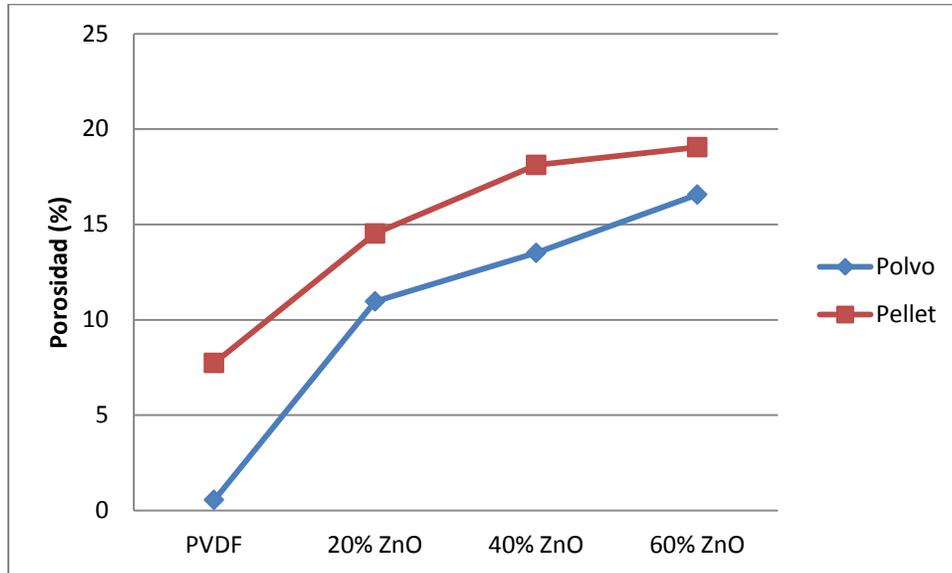


Figura 4.8 Porosidad porcentual de los compuestos

Como se observa el PVDF Pellet presentó valores de porosidad mayor. Esto puede atribuirse a que la temperatura utilizada en el procesamiento fue la misma para ambos polímeros con la diferencia de que el pico de fusión del PVDF Polvo se encuentra a una temperatura de aproximadamente 15°C menor que el PVDF Pellet, esto implica que a igual temperatura la viscosidad del PVDF Polvo será menor y el llenado del molde menos dificultoso.

Caracterización dieléctrica

Las Figuras 4.9 a 4.12 muestran la dependencia de la permitividad real y la tangente de pérdidas con la frecuencia, para los compuestos con diferentes fracciones másicas de ZnO.

Para el caso de la mezcla de PVDF Pellet 60% ZnO se presentan los resultados de ambas probetas ya que se obtuvo una mayor dispersión en los resultados de permitividad real que en el resto de las probetas.

Es remarcable que en el caso de las probetas de PVDF Pellet se obtuvo una mayor dispersión en los resultados que en la de PVDF Polvo, esto puede deberse en parte a la mayor dificultad en el mezclado en comparación con el Polvo. Más allá de esta dispersión de los resultados las tendencias en ambos grados de PVDF son similares.

En las curvas se observa el proceso de relajación a bajas y altas frecuencias similares a lo encontrado en la matriz pura.

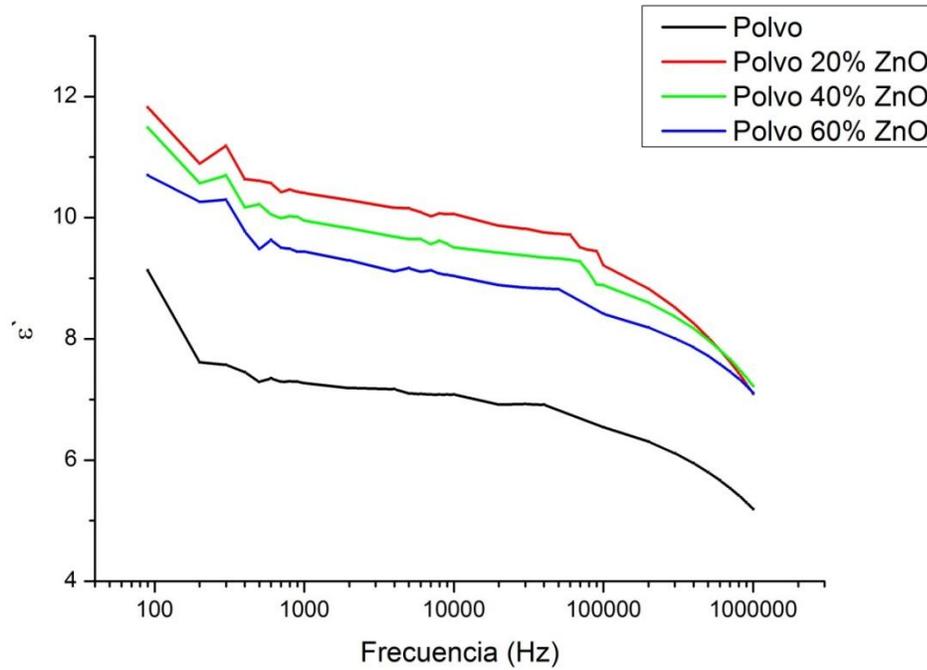


Figura 4.9. Permitividad real vs Frecuencia para los compuestos de PVDF Polvo – ZnO.

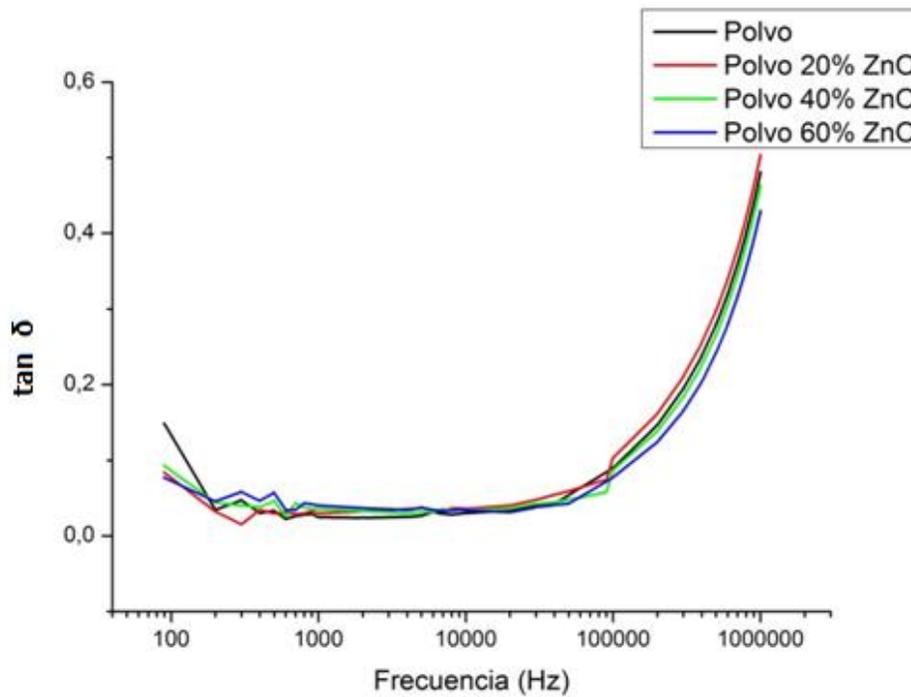


Figura 4.10. Tangente de pérdidas vs Frecuencia para los compuestos de PVDF Polvo – ZnO.

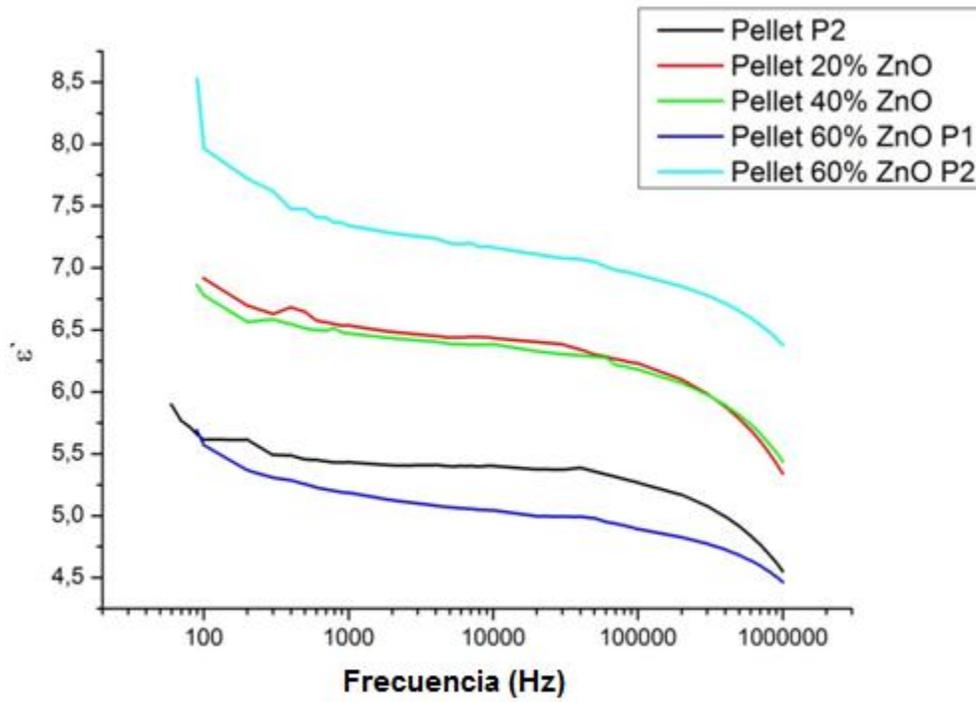


Figura 4.11. Permitividad real vs Frecuencia para los compuestos de PVDF Pellet– ZnO.

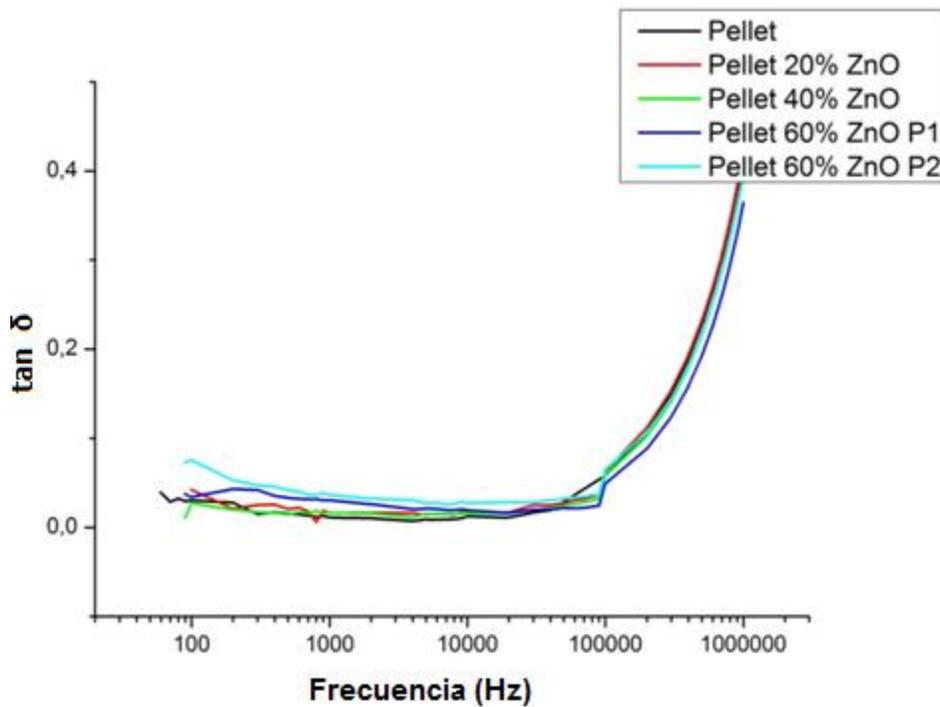


Figura 4.12. Tangente de pérdidas vs Frecuencia para los compuestos de PVDF Pellet – ZnO.

En las figuras 4.13 y 4.14 se presentan los resultados del valor de la permitividad real y la tangente de pérdida a la frecuencia de 1Khz y temperatura ambiente para todas las probetas realizadas.

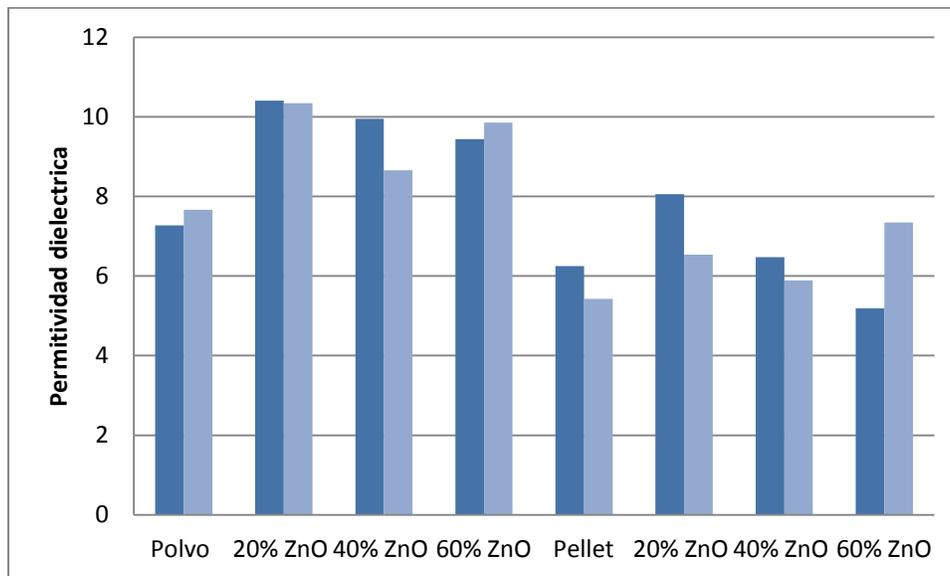


Figura 4.13. Valor de la permitividad real para frecuencia igual 1KHz.

Como se observa en el gráfico se obtuvo una buena repetitividad, en el caso de los compuestos de PVDF Polvo con 20% y 60% de ZnO. Como se mencionó anteriormente, esto se debe a que en el caso del material entregado en forma de Pellet el mezclado es más dificultoso y la dispersión de partículas observada es menor que para el PVDF Polvo.

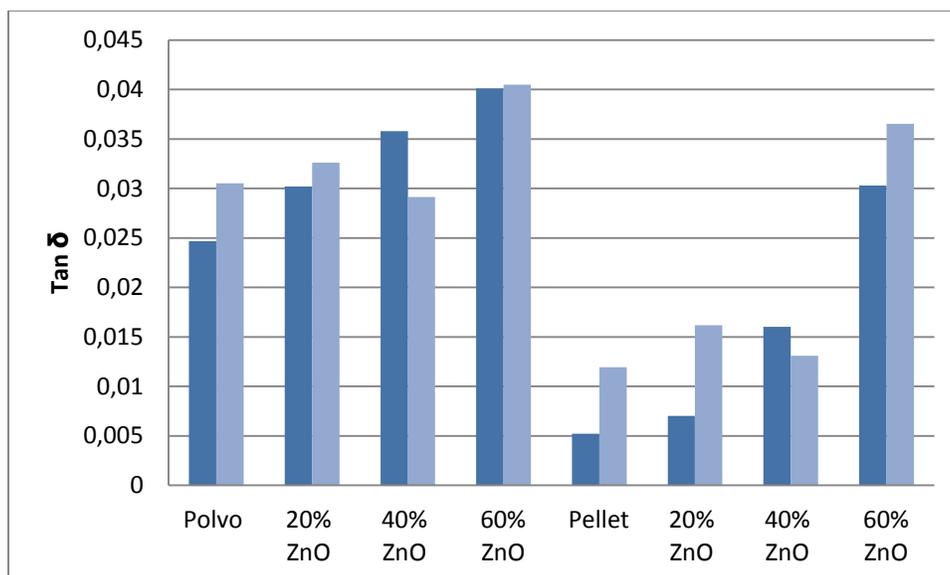


Figura 4.14. Valor de la tangente de pérdida para frecuencia igual 1KHz

La incorporación de 20 % de ZnO produce un aumento de la permitividad con respecto al polímero puro siendo este aumento más significativo para el caso del polímero en polvo.

Sin embargo, y al contrario de lo esperado, la constante dieléctrica no aumenta con el incremento en la fracción volumétrica de ZnO en todo el intervalo de frecuencias analizado. En las muestras preparadas con 40% y 60% de ZnO se registra una permitividad real menor o igual a las de 20%. Esto se explica por el efecto de porosidad en las muestras, ya que para las probetas de 60% de partículas la porosidad aumentó casi un 50% con respecto a las del 20% debido a las complicaciones en el procesamiento por aumento de la viscosidad. Los cálculos realizados pueden comprobarse en las imágenes de SEM (Figura 4.15 a 4.18). El aire atrapado en el interior reduce en gran medida la permitividad real efectiva del material.

Además, en parte el aumento de la porosidad se debe a problemas de adhesión encontrados entre la matriz y las partículas cerámicas. En las figuras 4.17, 4.18 y 4.21 se ve claramente este problema antes mencionado. Estos problemas de adhesión provocan que se encuentre presente una película de aire entre la partícula y la matriz disminuyendo la permitividad real del compuesto.

En el caso de los compuestos obtenidos con PVDF Pellet se observa una peor dispersión de partículas con respecto a las mezclas realizadas con el PVDF Polvo, esto se debe a una mayor dificultad en el proceso de mezclado.

Asimismo, de las micrografías se observa que las partículas cerámicas utilizadas en este caso presentan diferentes geometrías (varillitas, esferitas).

De los resultados se observa que el aumento de carga no garantiza en este caso una mejora en las propiedades dieléctricas del material. A su vez con elevados porcentajes de cerámico el procesamiento del material se vuelve más dificultoso y el costo final se vuelve mayor. En las mezclas con mayor contenido de carga se observó aglomeración de las partículas lo que puede ser la causa de la gran dispersión en los valores de constante dieléctrica obtenidas para la mezcla PVDF Pellet 60% ZnO. A su vez de las micrografías se observa que en el caso de la probeta que presentó un mayor valor de permitividad se encontró menor porosidad y mejor dispersión de partículas, esto confirma que el mezclado realizado para este compuesto realizado no fue homogénea.

Por otro lado se ve que las pérdidas no aumentan significativamente con el aumento de la fracción volumétrica de relleno.

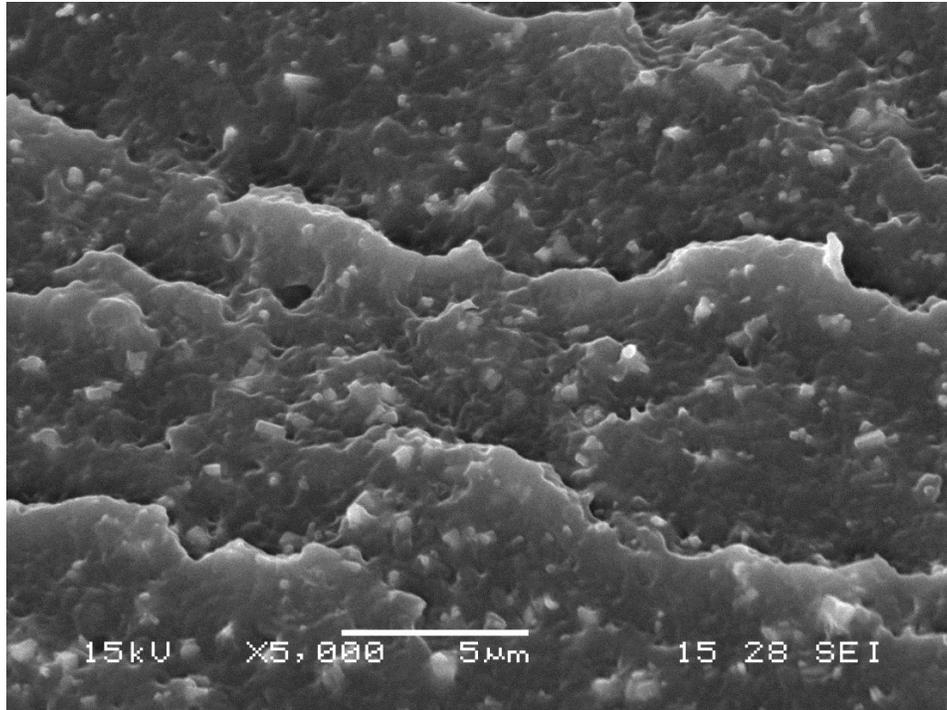


Figura 4.15. Microscopia SEM Polvo 20% ZnO. Se observa una buena dispersión de las partículas aunque se ve un aumento en la porosidad con respecto al material sin partículas cerámicas.

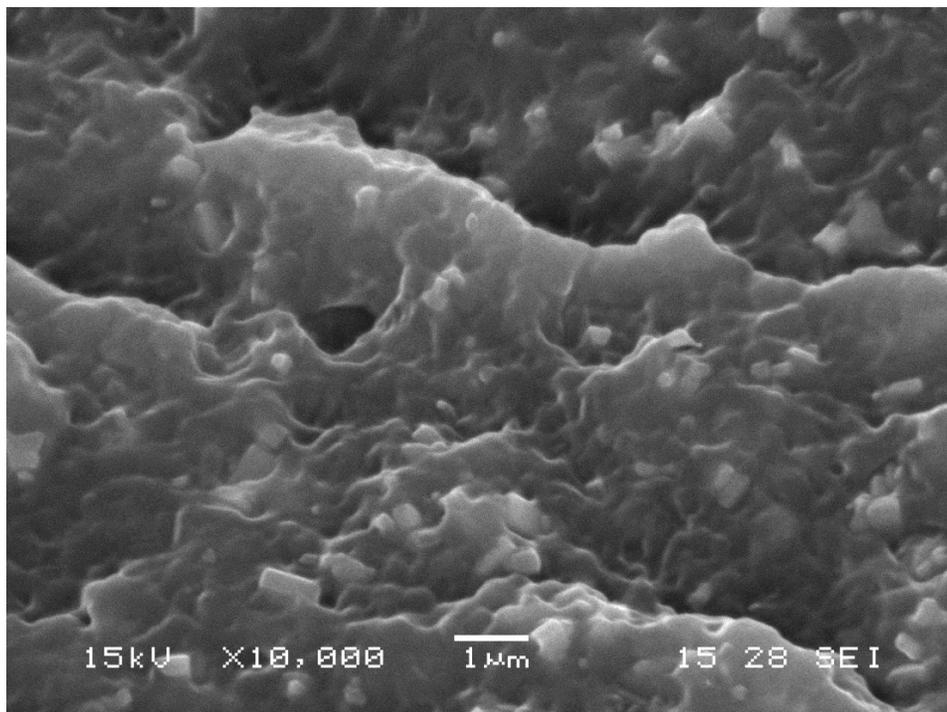


Figura 4.16. Microscopia SEM Polvo 20% ZnO. Magnificación de la porosidad observada. Se visualiza una mala adhesión entre la matriz y las partículas cerámicas.

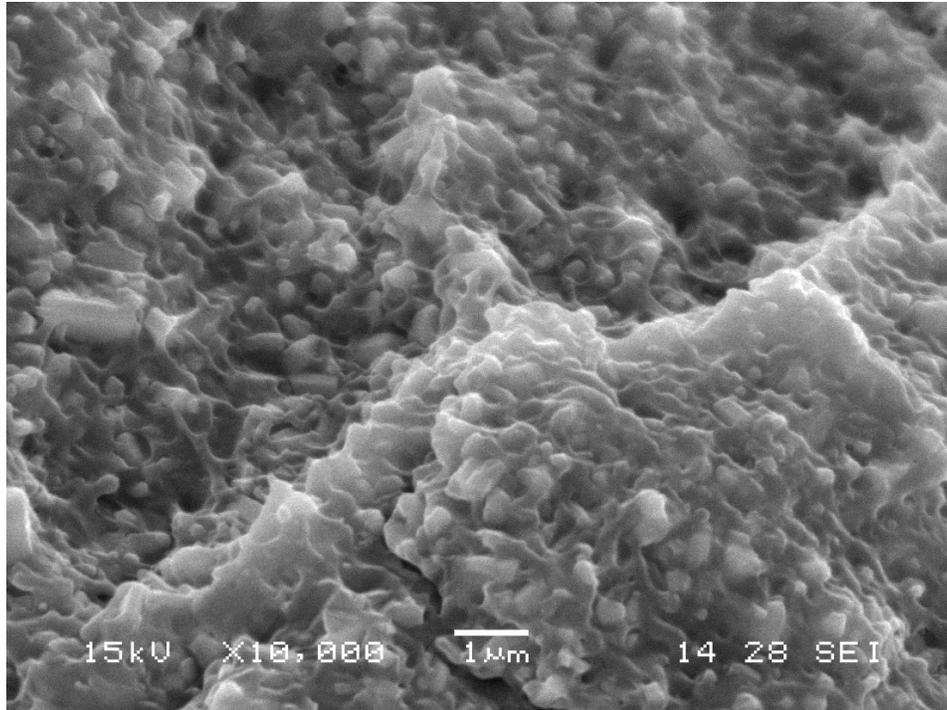


Figura 4.17. Microscopia SEM Polvo 60% ZnO se observan aglomeraciones de partículas, se aprecia una mayor cantidad de porosidad debido al problema de adhesión.

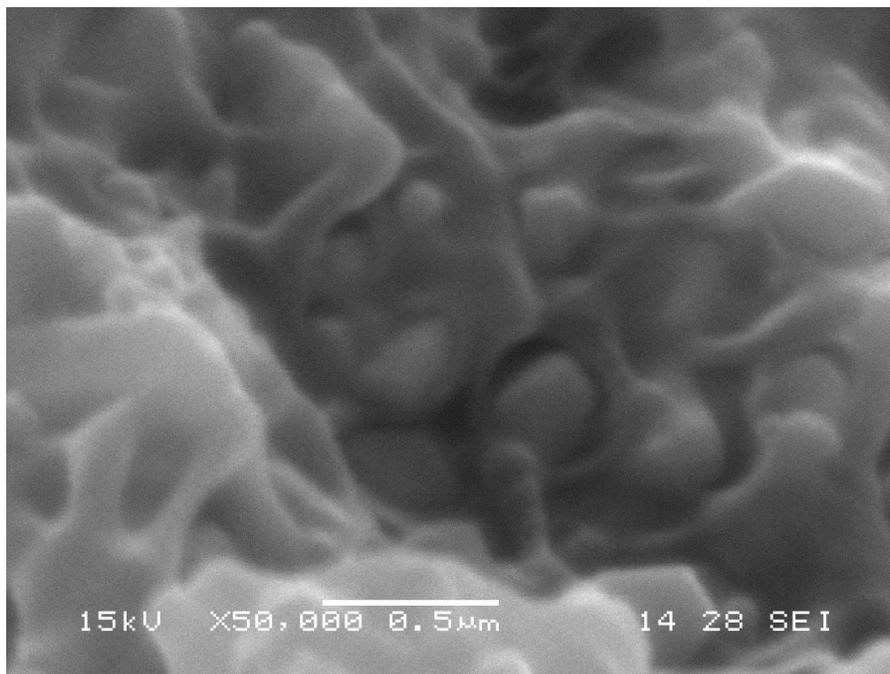


Figura 4.18. Microscopia SEM Polvo 60% ZnO. Se observa con gran claridad el problema de la existencia de aire entre las partículas y la matriz debido a problemas de adhesión y mojado entre la matriz y las partículas cerámicas..

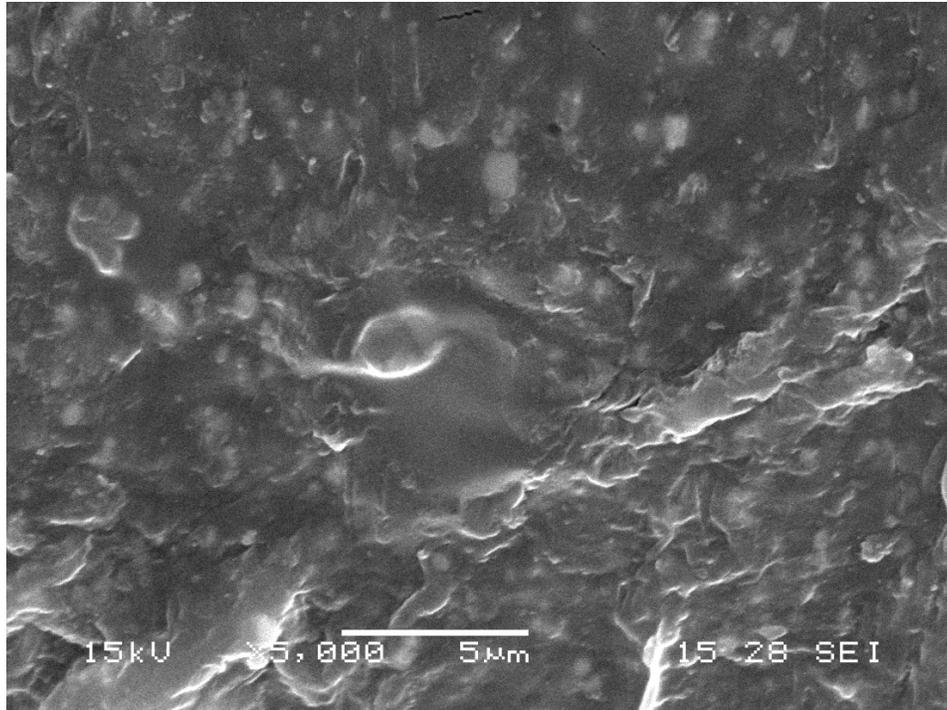


Figura 4.19. Microscopia SEM Pellet 20% ZnO Se observan zonas con menor cantidad de partículas, esto puede ser fruto de un mezclado defectuoso.

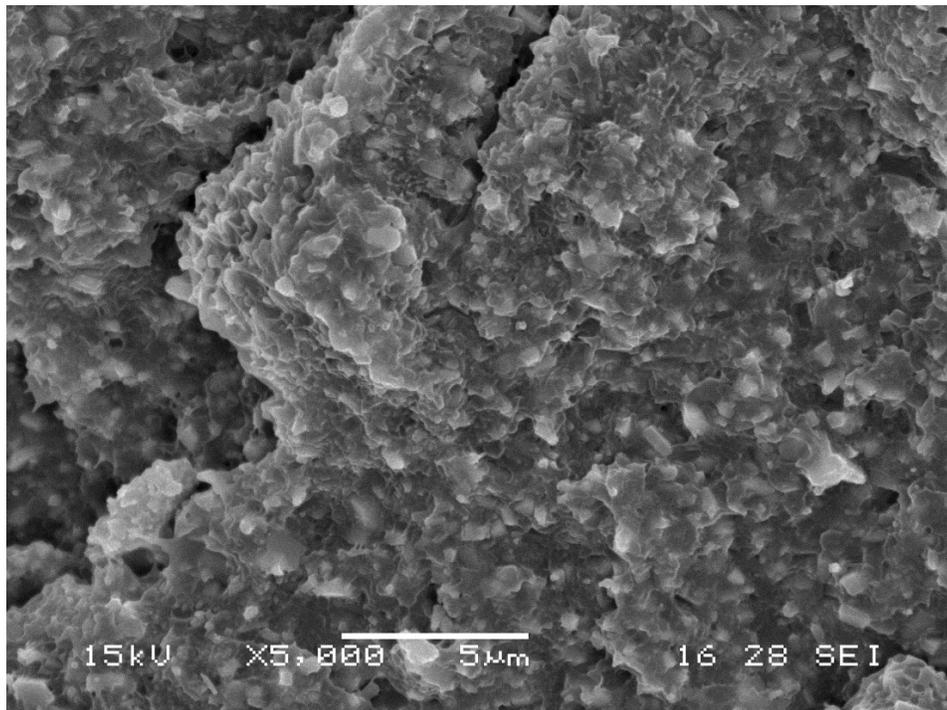


Figura 4.20. Microscopia SEM Pellet 60% ZnO. Se observan aglomerados de partículas y un aumento de la porosidad.

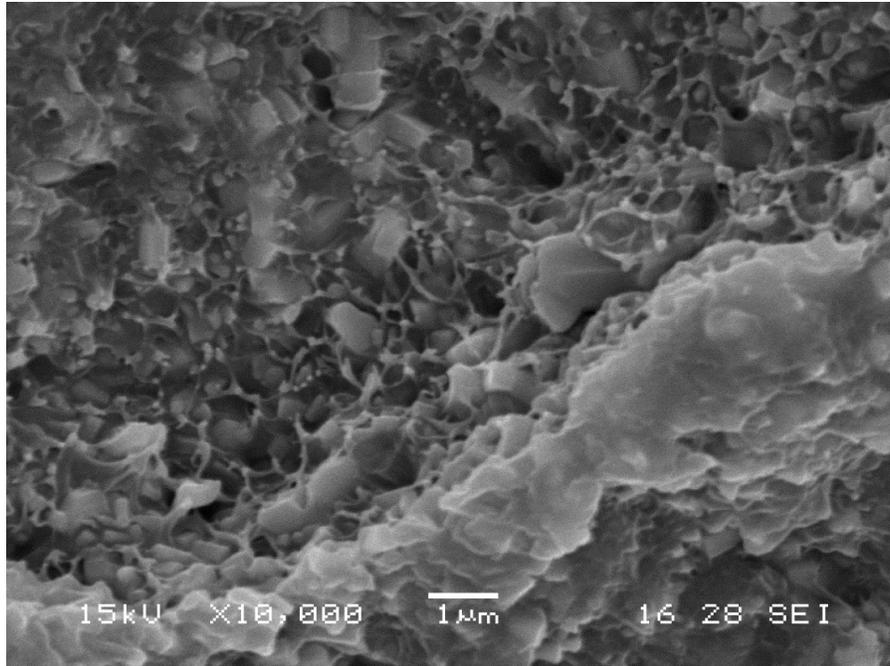


Figura 4.21. Microscopia SEM Pellet 60% ZnO. Se observa la existencia de micro cavidades que pueden ser fruto del despegue de aglomerados de partículas producto de la mala adhesión entre los componentes de la mezcla. Esta foto corresponde a la probeta número 1 que presenta una menor permitividad con respecto a la probeta 2.

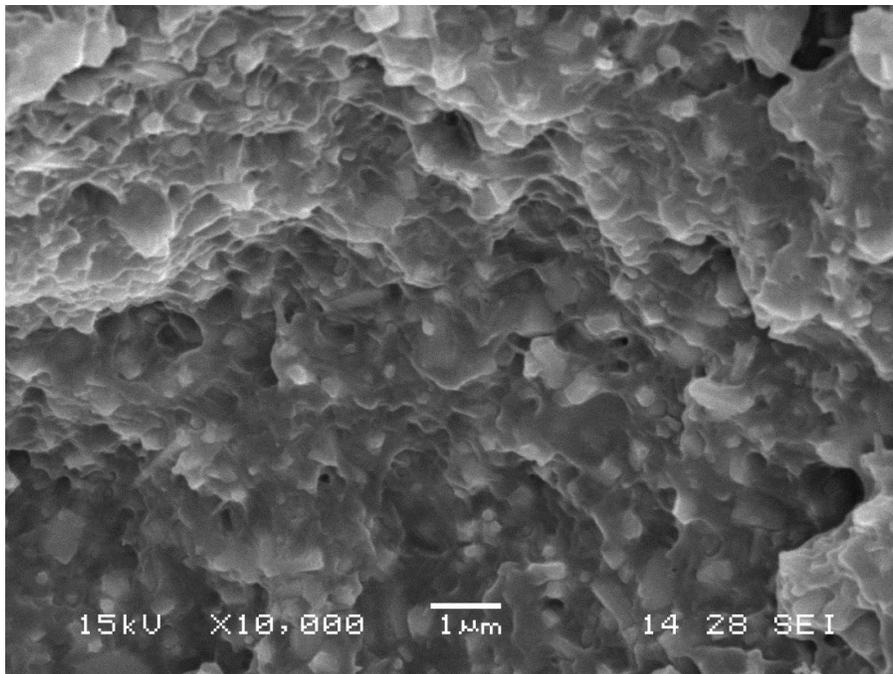


Figura 4.22. Microscopia SEM Pellet 60% ZnO. Se observa la existencia de micro cavidades que pueden ser fruto del despegue de aglomerados de partículas producto de la mala adhesión entre los componentes de la mezcla. Esta foto corresponde a la probeta numero 2.

La Figura 4.23 muestra la constante dieléctrica promedio de probetas obtenidas con ambos PVDF realizadas a temperatura ambiente y 1 kHz para distintas fracciones en volumen de ZnO tanto para PVDF Pellet y PVDF Polvo.

No se pudo utilizar un modelo de mezclas para la evaluación de los resultados debido a que el valor de permitividad de las partículas cerámicas utilizadas en los cálculos es desconocido. Por otro lado encontramos una limitación ante la posibilidad de medir este parámetro ya que en el caso de procesar una pastilla cerámica con este fin, las propiedades a medir no serían las mismas que en el polvo inicial. Sin embargo, en la figura 4.24 se presenta a modo de comparación los resultados predichos por los modelos de mezclas teóricos incluidos en el trabajo para un valor estimativo de 40 para la constante dieléctrica del polvo cerámico. En el gráfico se ve claramente que los resultados obtenidos no mantienen la tendencia de las curvas predichas por los modelos. Se presenta la curva para el PVDF Pellet, los resultados para el PVDF Polvo son similares. Aparte de esta consideración con respecto al valor teórico de las partículas, debe tenerse en cuenta que la porosidad presente en los compuestos aleja los valores experimentales de los predichos por los valores teóricos ya que ninguno de los modelos tiene en cuenta la presencia de huecos.

Además se debe recordar que en el caso de los modelos considerados una de las suposiciones que se tiene en cuenta es que las partículas sean esféricas. Como se mostró en las micrografías no sólo existe una distribución relativamente ancha de partículas (cuando se las compara con las de titanato), lo cual podría significar una ventaja a los efectos de la distribución y/o empacamiento de las mismas en el polímero, sino que también la morfología no es homogénea (varillas y esferas), lo que produciría un alejamiento de los valores calculados por los modelos

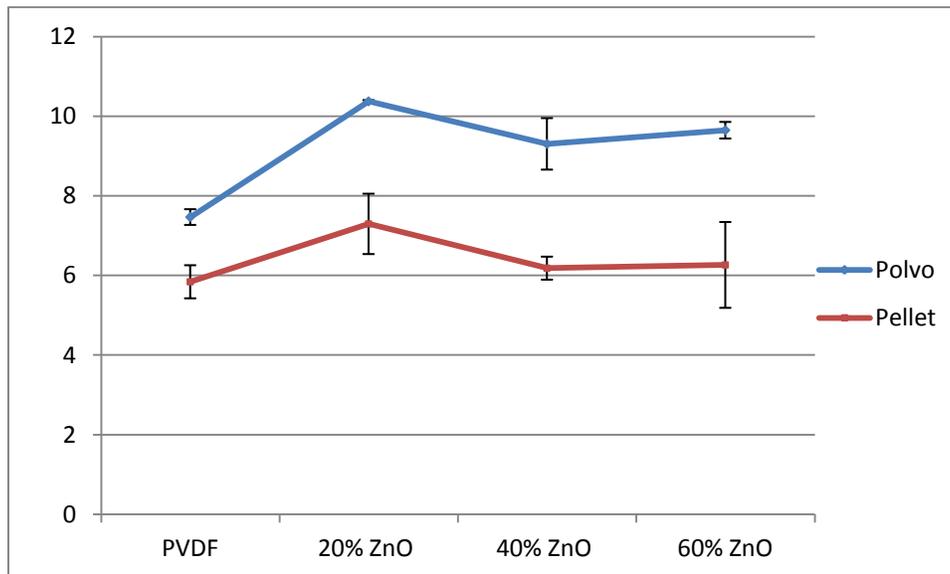


Figura 4.23. Permitividad real vs Porcentaje de carga

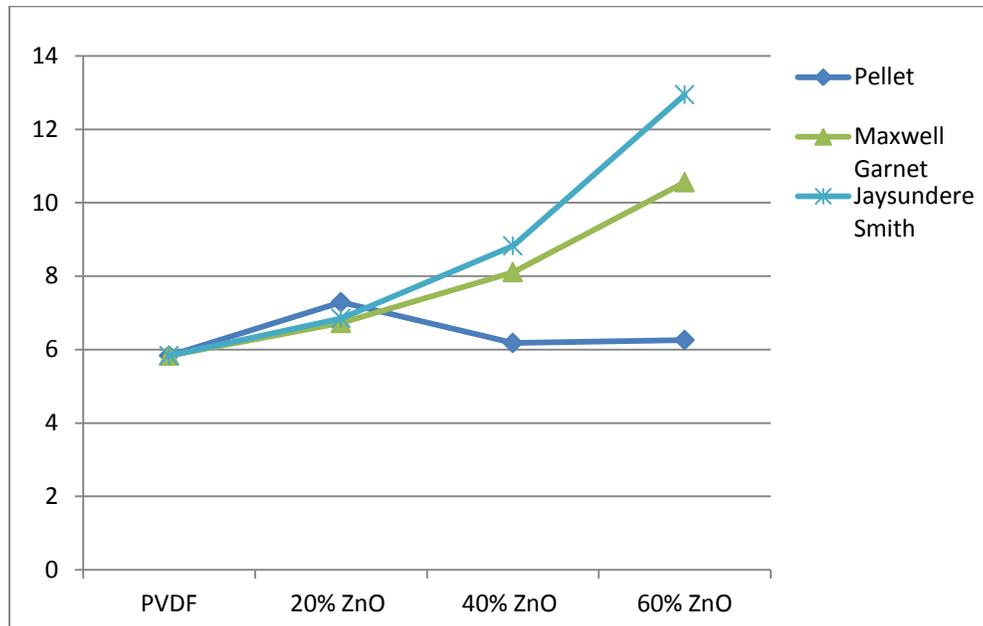


Figura 4.24. Permitividad real vs Porcentaje de carga

4.2 Conclusiones Parciales

De acuerdo a lo analizado pueden enunciarse las siguientes conclusiones:

- Con el aumento del porcentaje de carga no se produce un aumento significativo en los valores de la tangente de pérdidas de los compuestos.
- Ambos grados del polímero utilizado poseen problemas de mojado y adhesión con las partículas de ZnO lo que produce una reducción de la permitividad real cuando se aumenta la fracción de carga en el compuesto.
- Para igual porcentaje de carga se obtuvo una mejor dispersión de las partículas cerámicas en el polímero entregado en forma de polvo que en el utilizado en forma de pellets. Esto se debe a que para este tipo de procesamiento es más favorable el polvo principalmente durante la etapa de mezclado.
- Los valores de permitividad real hallados no siguen la tendencia predicha por los modelos teóricos. Esto se debe a problemas de mojado y adhesión de las partículas cerámicas en la matriz que genera una película de aire entre la matriz y las partículas disminuyendo el valor de la permitividad, No debe olvidarse el efecto negativo que produce el aumento de la porosidad en la permitividad al aumentar el contenido de partículas.
- En todos los compuestos se observan relajaciones propias de la matriz a bajas y altas frecuencias que producen un descenso en las propiedades dieléctricas de los compuestos analizadas. A su vez se observó una marcada dependencia en el valor de la permitividad real en función de la frecuencia similar a la obtenida para la matriz sin partículas cerámicas.

Capítulo V

Sistemas bifásicos: PVDF-BaTiO₃

En este capítulo se presentan los resultados obtenidos de los sistemas bifásicos PVDF-BaTiO₃. Para la realización de estos compuestos se utilizaron dos grados de PVDF diferentes que los hemos llamado PVDF Polvo y PVDF Pellet de acuerdo con el modo en que fueron suministrados. Los compuestos de PVDF con BaTiO₃ se obtuvieron mediante el método de mezclado en fundido utilizando el procedimiento explicado en el Capítulo II y luego se conformaron las probetas en forma de placas de 1 mm de espesor mediante la técnica de prensado.

Para los materiales compuestos se utilizaron tres diferentes fracciones máxicas de relleno (20, 40 y 60%) para el PVDF Polvo y una (20%) para el PVDF Pellet. El hecho de que sólo se haya realizado un compuesto con el PVDF Pellet se debe a que se produjo la rotura del mezclador y hasta la fecha no se pudo solucionar el problema, para trabajar a las temperaturas requeridas para conseguir el correcto mezclado de los materiales utilizados.

Para la comprobación de los resultados obtenidos se realizaron y analizaron probetas por duplicado de cada mezcla realizada, dado que las variaciones observadas en los valores de permitividad real medidos entre distintas muestras de una misma procedencia se encuentran dentro del orden de los errores experimentales. Para facilitar la presentación y comprensión de los resultados se expondrán los resultados para una de las probetas por mezcla y se presentarán el total de los resultados en el anexo.

5.1 Resultados obtenidos

Análisis Termogravimétrico (TGA)

En la tabla 5.1 y 5.2 se presentan los porcentajes de relleno reales obtenidos mediante TGA para las mezclas realizadas de PVDF Polvo y PVDF Pellet.

%m/m BaTiO ₃	%m/m real
20	22,15
40	40,5
60	61,2

Tabla 5.1. Porcentajes de relleno para las probetas de PVDF Polvo

%m/m BaTiO ₃	%m/m real
20	22,34

Tabla 5.2. Porcentajes de relleno para las probetas de PVDF Pellet

El porcentaje real de BaTiO₃ en los compuestos es muy similar al formulado en todos los casos. Las diferencias en los valores encontrados con los valores teóricos pueden deberse entre otras cosas a los siguientes factores:

- Pérdida de material en el trasvase de los polvos desde el recipiente utilizado para pesarlos al interior del mezclador.
- El PVDF presenta una gran adhesión a las superficies metálicas, es por esto que entre mezclado y mezclado puede quedar parte de la mezcla anterior adherida a la pared del mezclador lo que produce una variación en el contenido de partículas final.

Para caracterizar los materiales y observar si hubo alguna modificación en las fases cristalinas presentes en el PVDF se utilizaron las técnicas de DRX, FTIR y DSC. Los resultados se presentan a continuación.

Difracción de rayos X

De los espectros obtenidos mediante la técnica de DRX de 40% y 60% de contenido de partículas cerámicas no puede obtenerse mucha información, ya que los picos de las partículas cerámicas enmascaran los del material plástico. A continuación se muestran los DRX para los compuestos de 20% BaTiO₃ donde se observan los picos correspondientes al polímero marcados en los gráficos con flechas y el resto de las señales corresponden al BaTiO₃. En el caso del PVDF Pellet se observa que tanto la fase alfa como la fase beta se encuentran presentes, por el contrario para PVDF Polvo sólo se observan los picos correspondientes a la fase alfa.

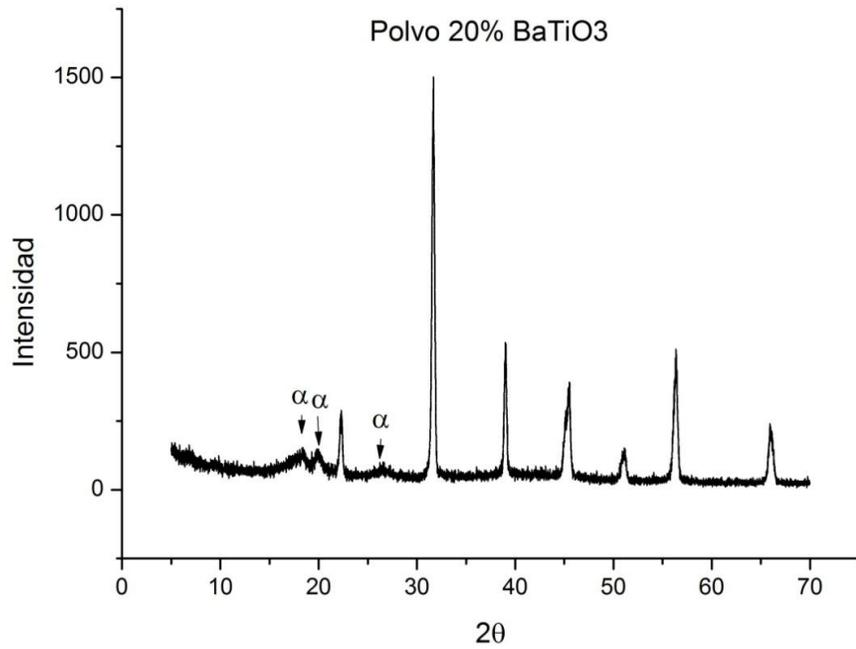


Figura 5.1. DRX PVDF Polvo 20% BaTiO₃

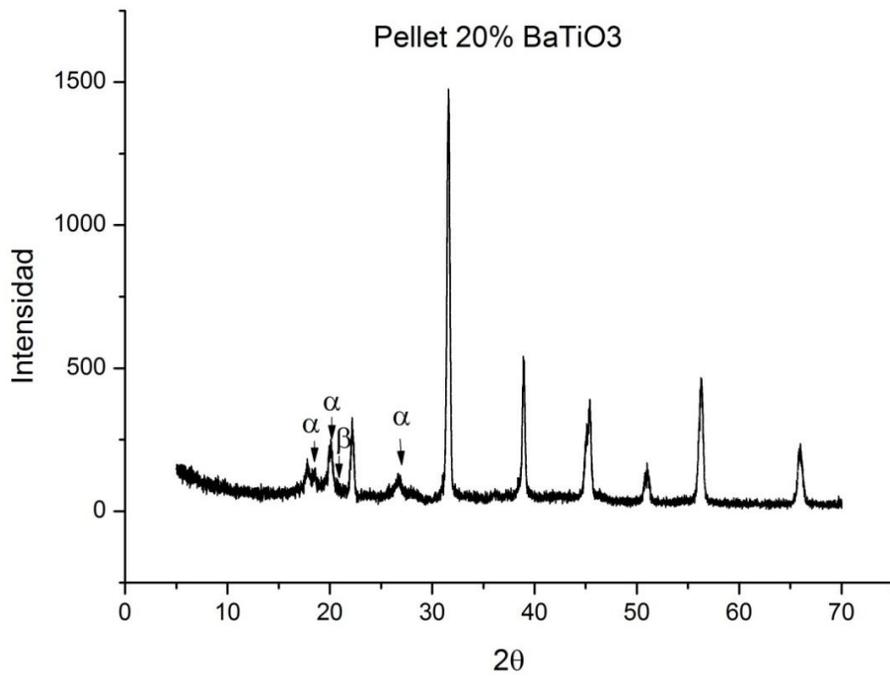


Figura 5.2. DRX PVDF Pellet 20% BaTiO₃

Espectroscopia Infrarroja por Transformada de Fourier

Se observan los mismos picos que para los materiales de partida con una pequeña disminución en ambos casos en el pico correspondiente a la fase beta. A su vez se observa un pequeño pico correspondiente al BaTiO₃. En las figuras 5.3 y 5.4 se presentan los resultados.

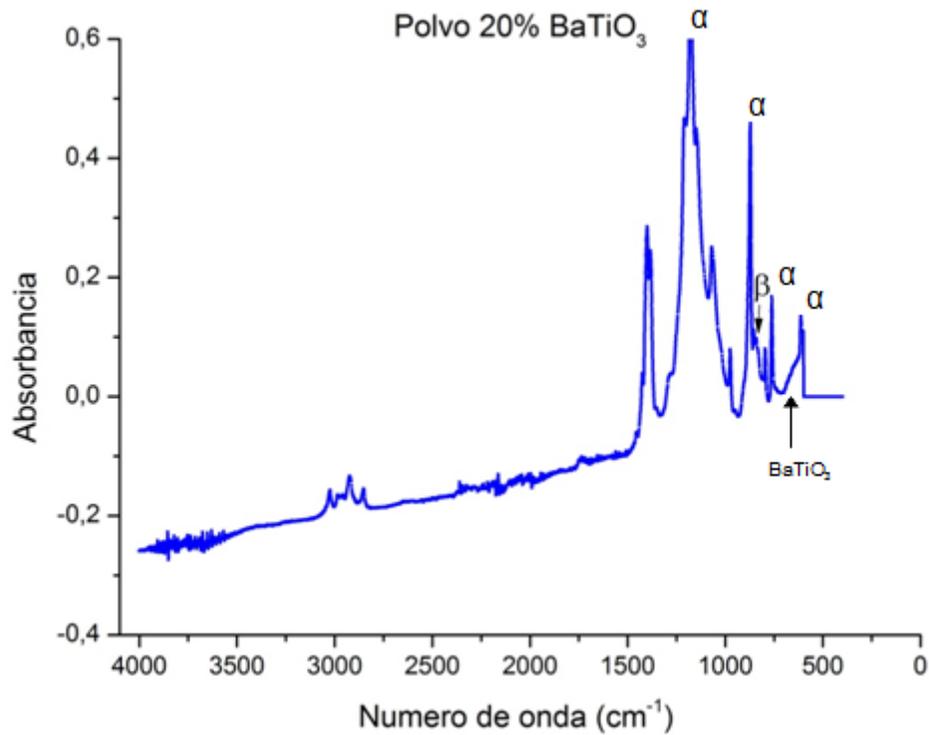


Figura 5.3. Espectro infrarrojo PVDF Polvo 20% BaTiO₃

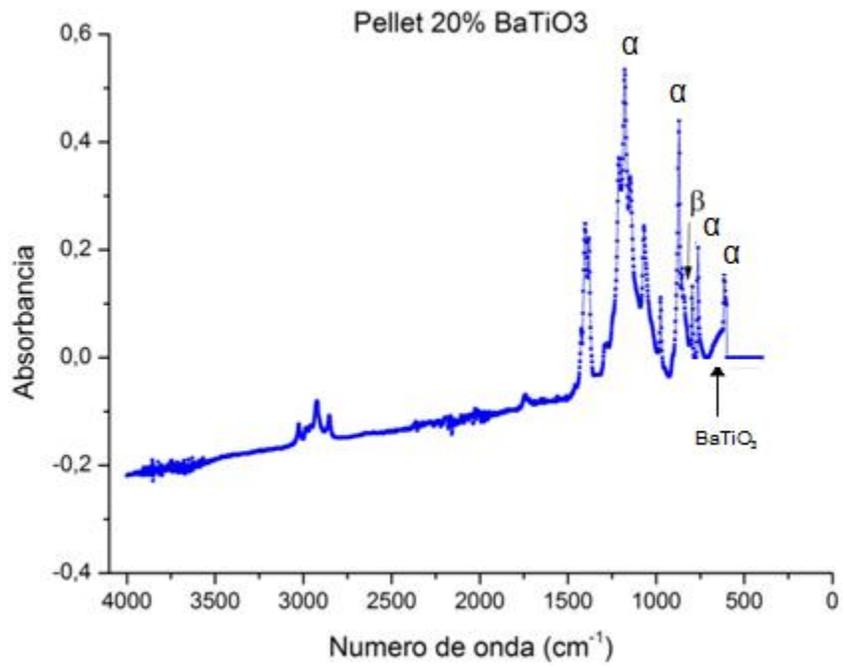


Figura 5.4. Espectro infrarrojo PVDF Pellet 20% BaTiO₃.

Calorimetría diferencial dinámica

Con respecto a la técnica de DSC los resultados no varían en gran medida con respecto a lo obtenido para los materiales puros.

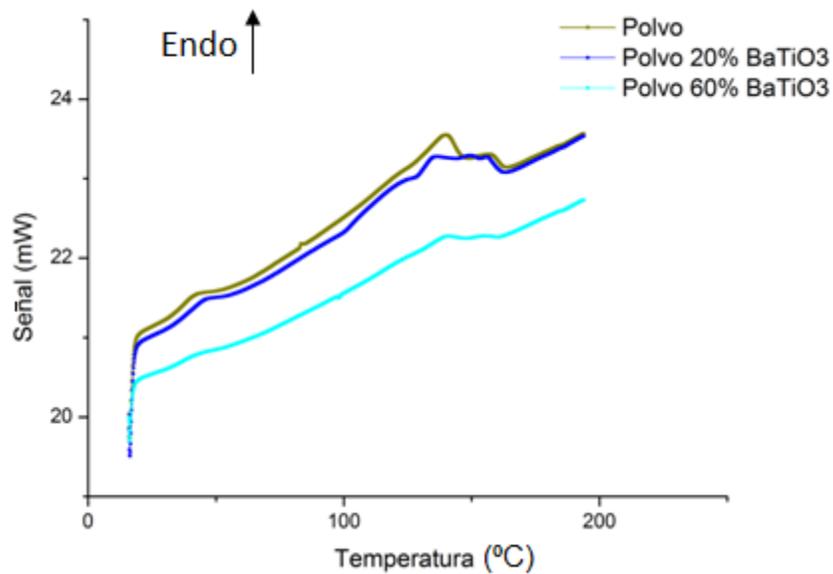


Figura 5.5.a. DSC Mezclas PVDF Polvo – BaTiO₃.

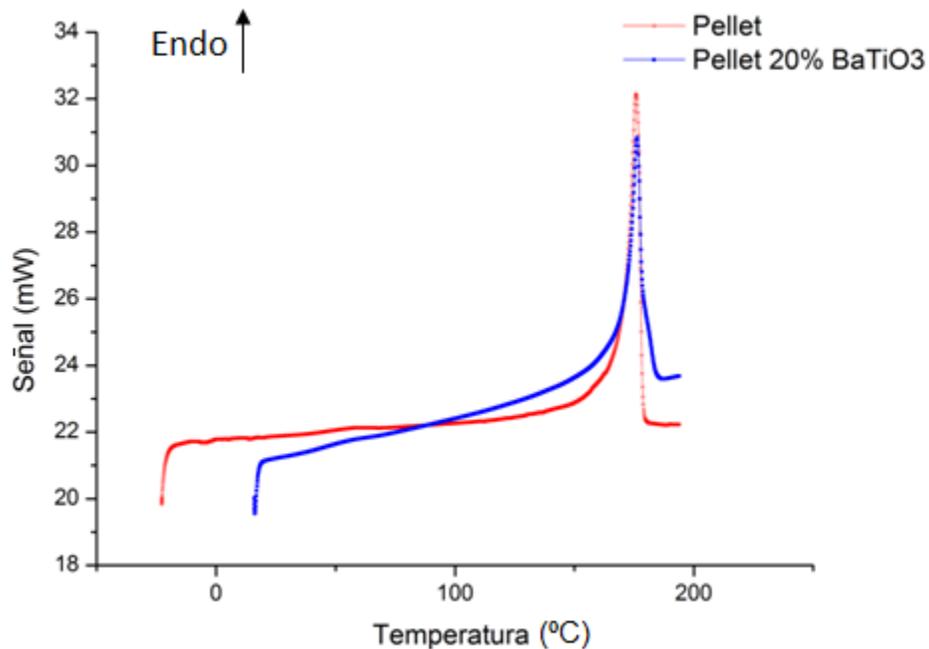


Figura 5.5.b. DSC Mezclas PVDF Pellet – BaTiO₃.

A partir de las Figura 5.5 se calculó el porcentaje de cristalinidad para cada muestra que se presenta en la Tabla 5.3.

	Cristalinidad (%)
Polvo 20% BaTiO ₃	20,2
Polvo 60% BaTiO ₃	19,25
Pellet 20% BaTiO ₃	52,45

Tabla 5.3. Porcentajes de relleno para las probetas de PVDF con el agregado de BaTiO₃.

Los porcentajes de cristalinidad obtenidos se mantuvieron cercanos a los valores medidos para el PVDF sin partículas cerámicas. Para el caso de los compuestos con BaTiO₃ no se observa la misma tendencia encontrada para el ZnO aunque sería necesario realizar un estudio más profundo para confirmar los resultados.

Determinación de la Densidad y Porosidad de los Compuestos

Se realizó el cálculo de densidad de acuerdo con lo explicado en el capítulo II. Los resultados se presentan a continuación.

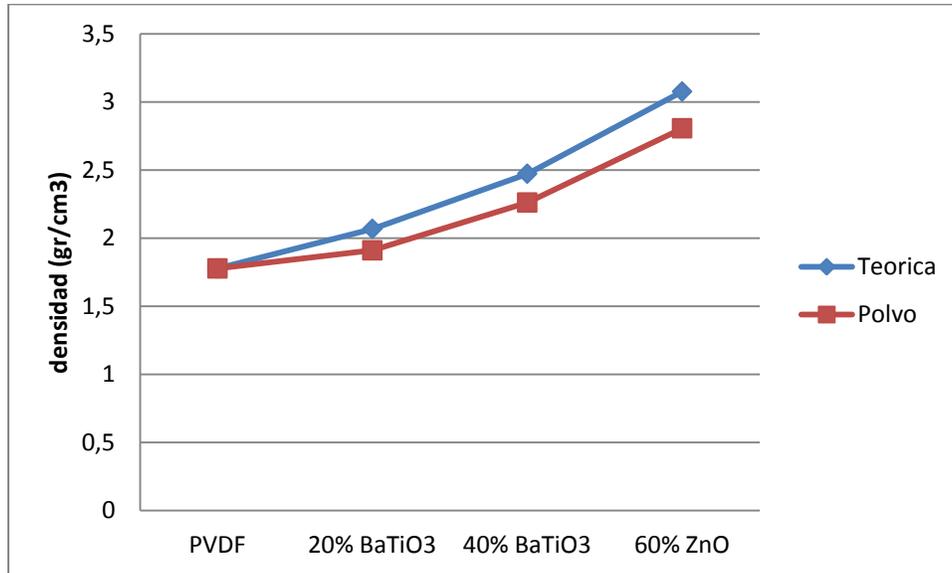


Figura 5.6 Densidad teórica vs densidad experimental de los compuestos de PVDF Polvo.

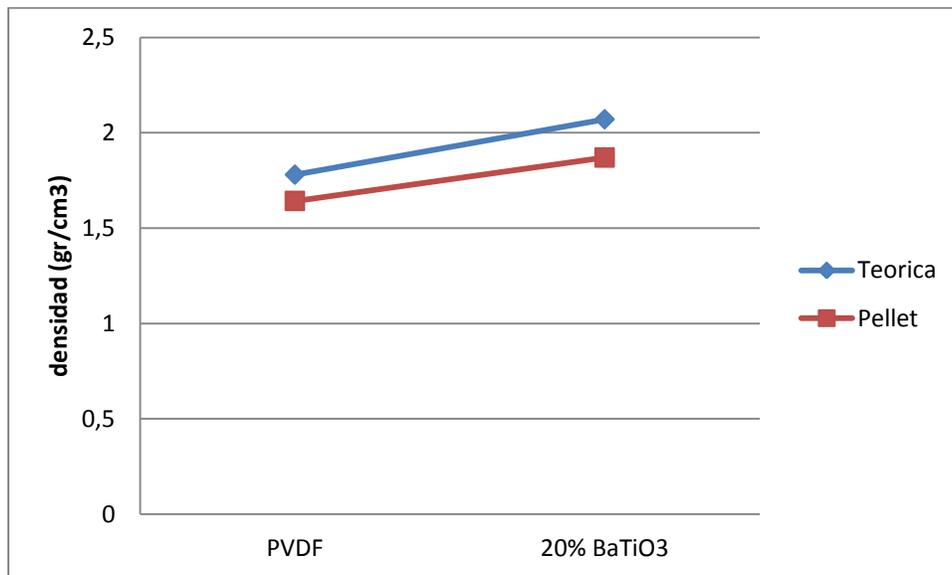


Figura 5.7 Densidad teórica vs densidad experimental de los compuestos de PVDF Pellet.

De los resultados encontrados se observa que el PVDF Polvo presentó valores de densidad mayores que para el PVDF Pellet. Si se comparan los resultados con los compuestos con ZnO, también se aprecia que las densidades obtenidas son ligeramente más cercanas a las teóricas.

Una vez calculada la densidad se obtuvo la porosidad porcentual de los compuestos. El cálculo de porosidad se realizó tomando como base el valor teórico de 1,78 gr/cm³ presente en la ficha técnica del polímero Dyneon PVDF 6008/0001 – 3M (PVDF Pellet), y un valor de 6.02 gr/cm³ para el BaTiO₃.

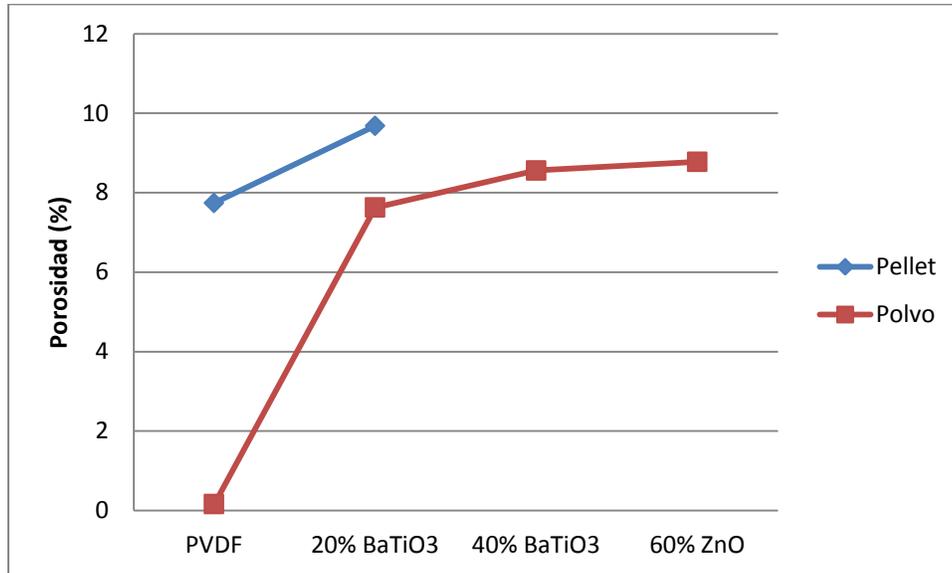


Figura 5.8 Porosidad porcentual de los compuestos

Como vemos el PVDF Pellet presentó un valor de porosidad mayor para el caso de 20% de carga de partículas que en las muestras procesadas a partir del polvo. Esta observación puede relacionarse, como vimos anteriormente, con las dificultades propias del procesamiento de los materiales en forma de pellets. Por otro lado se observa que la porosidad de los compuestos realizados con titanato de bario presentan una menor porosidad que los compuestos realizados con óxido de cinc. A su vez, en el caso de los compuestos con el agregado de partículas de BaTiO₃, no se observa un aumento significativo de la porosidad con el aumento de la carga cerámica, lo cual indica la existencia de una buena compatibilidad partícula-matriz.

Caracterización dieléctrica

Las Figuras 5.9 a 5.12 muestran la dependencia de la permitividad real y la tangente de pérdidas con la frecuencia, para los compuestos con diferentes fracciones másicas de BaTiO₃. En ellas se observa un comportamiento con la frecuencia similar al observado en la matriz pura.

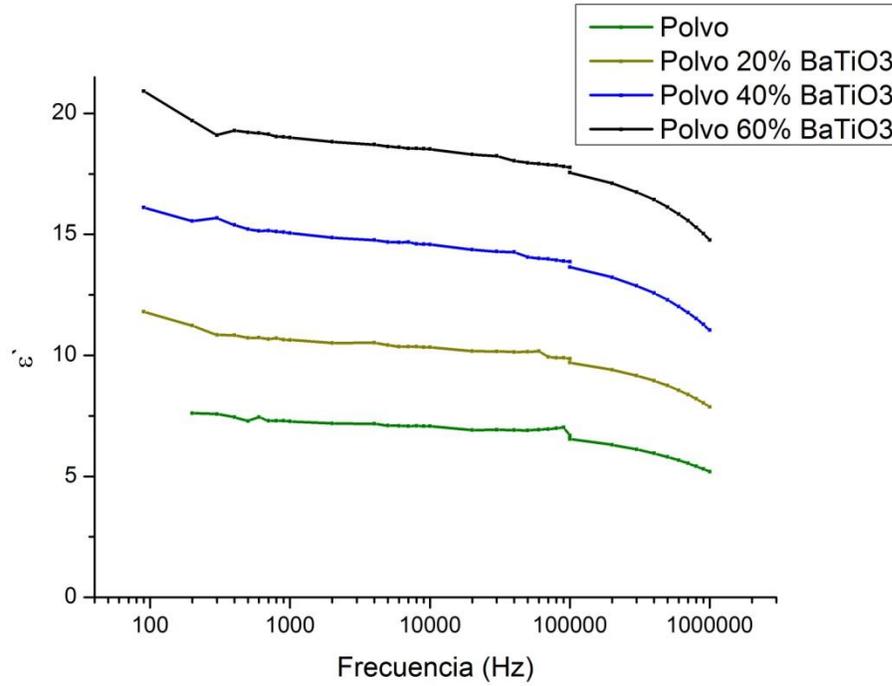


Figura 5.9. Permitividad real vs frecuencia PVDF Polvo – BaTiO₃.

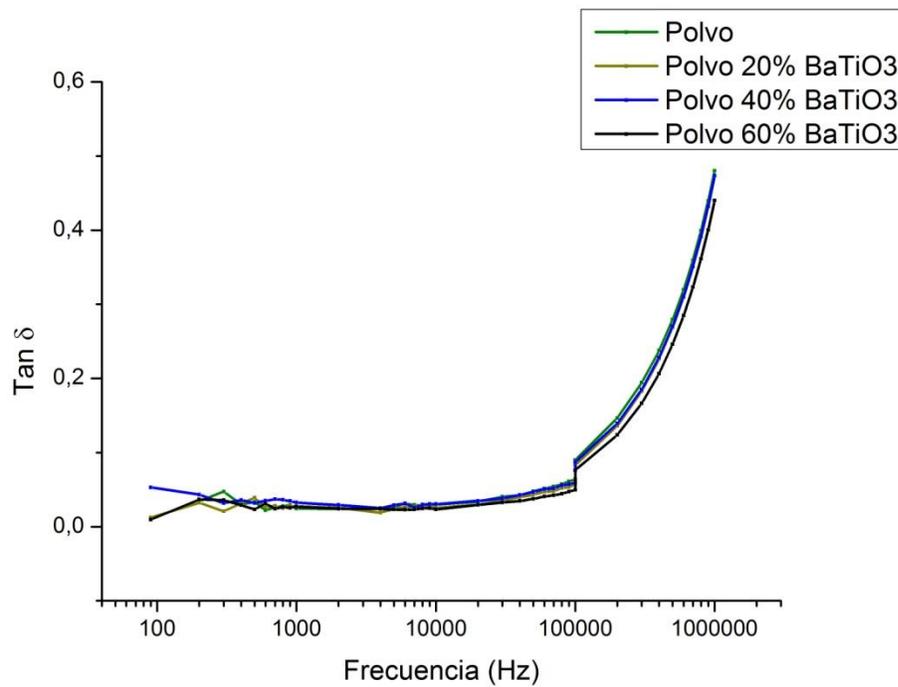


Figura 5.10. Tangente de pérdidas vs frecuencia PVDF Polvo – BaTiO₃.

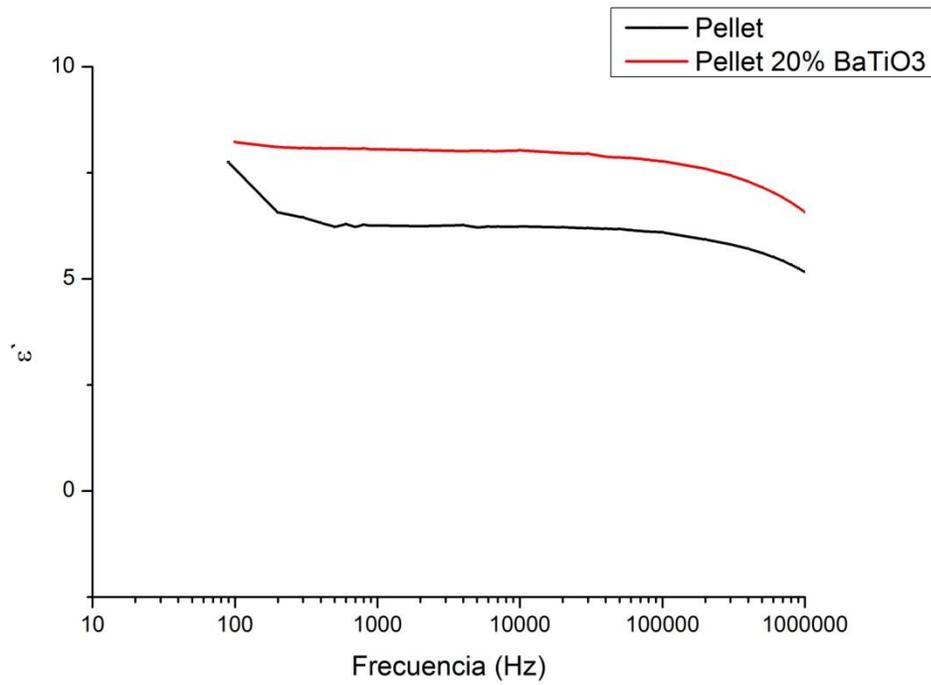


Figura 5.11. Permitividad real vs frecuencia PVDF Polvo – BaTiO₃.

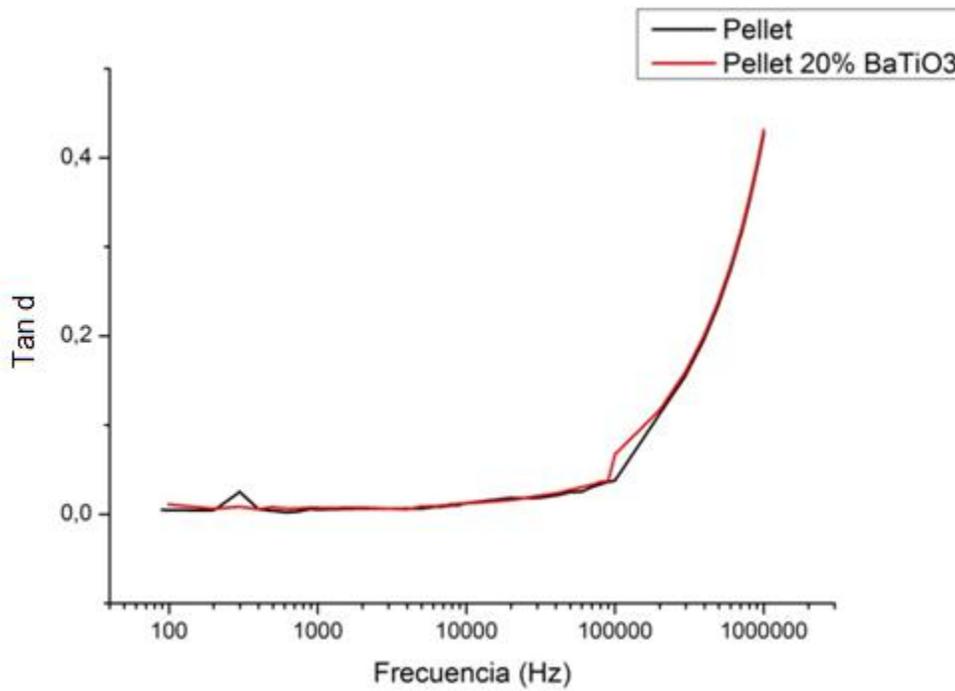


Figura 5.12. Tangente de pérdidas vs frecuencia PVDF Pellet – BaTiO₃.

En las figuras 5.13 y 5.14 se presentan los resultados del valor de la permitividad real y la tangente de pérdida a la frecuencia de 1Khz y temperatura ambiente para todas las probetas realizadas.

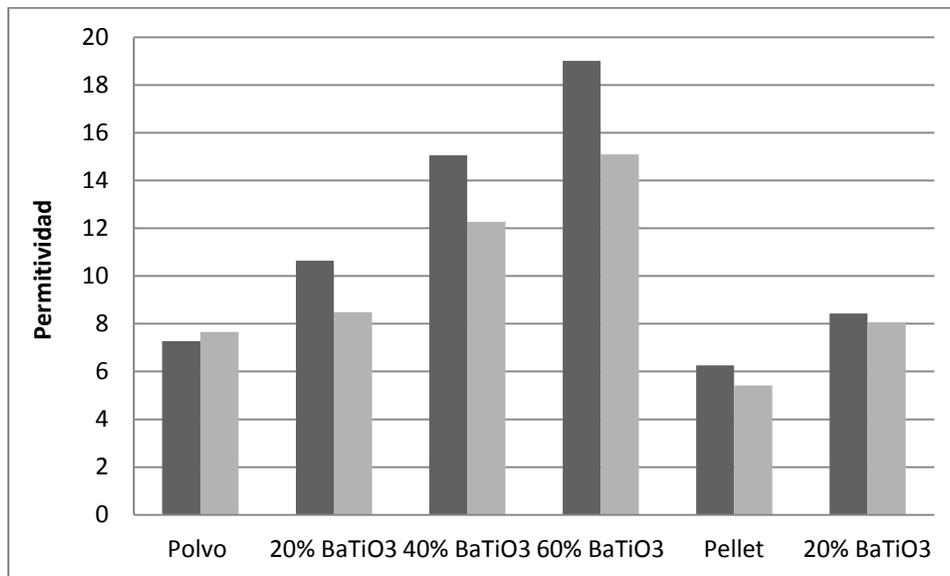


Figura 5.13. Valor de la permitividad real para frecuencia igual a 1KHz.

Como se observa en el gráfico se obtuvo una buena repetitividad, aunque la dispersión encontrada en los resultados es mayor que para los compuestos analizados en el capítulo IV. Esto puede deberse a problemas en el mezclado, que resulta en un contenido de partículas diferente entre probetas. Es importante aclarar que todas las probetas de igual contenido de partículas fueron preparadas y medidas en una misma secuencia.

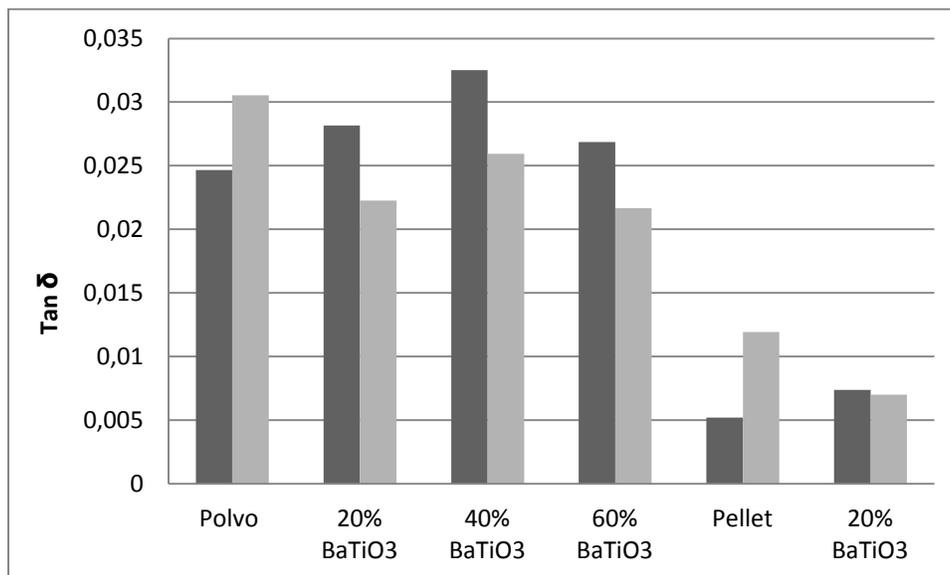


Figura 5.14. Valor de la tangente de pérdidas para frecuencia igual a 1KHz

Se observa un incremento en la permitividad real sin un aumento significativo en las pérdidas de los compuestos con el aumento de la carga. En las micrografías realizadas (Figuras 5.15 a 5.20) se observa una muy buena adhesión matriz-partícula. En el compuesto que posee un mayor porcentaje de carga se observan algunas aglomeraciones de partículas fruto de un mezclado defectuoso. La porosidad observada en las micrografías es en parte producto del arranque de las partículas cerámicas y en parte porosidad real del compuesto.

En las micrografías se observa un tamaño de partícula homogéneo con una geometría esférica en todos los casos.

En el caso del compuesto realizado con PVDF Pellet y 20% de Titanato de Bario se observa una buena dispersión de partículas con un aumento de la porosidad con respecto al PVDF Pellet sin carga.

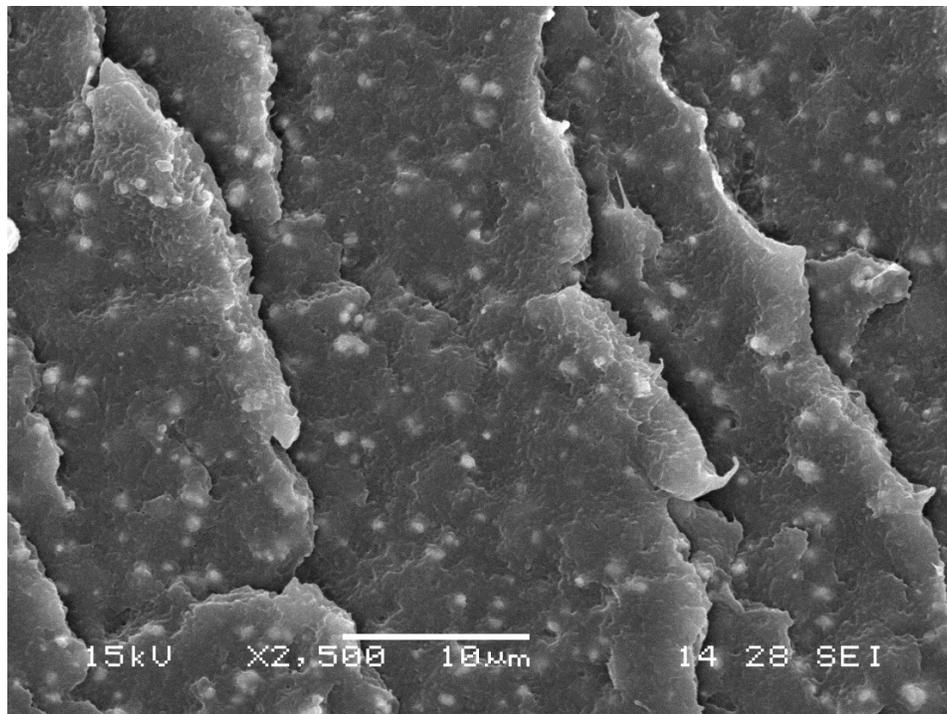


Figura 5.15. Micrografía SEM PVDF Polvo 20% BaTiO₃. Se observa una buena dispersión de las partículas, se observa un pequeño aumento de la porosidad con respecto al material sin carga.

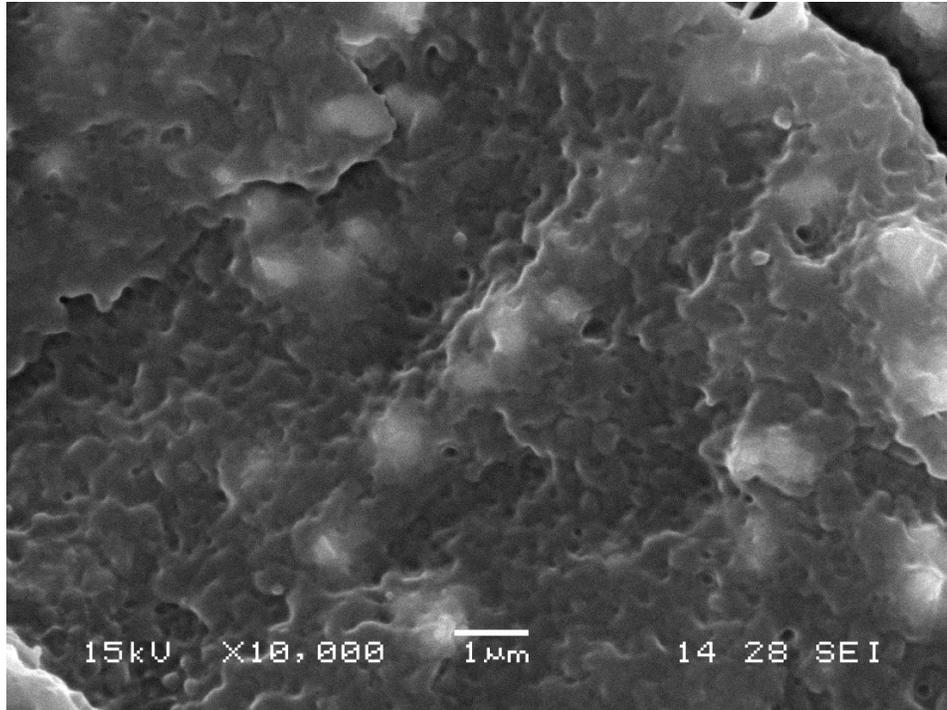


Figura 5.16. Micrografía SEM. PVDF Polvo 20% BaTiO₃. Magnificación de la porosidad observada, se puede ver que existe una muy buena adhesión y mojado de las partículas cerámicas en el polímero.

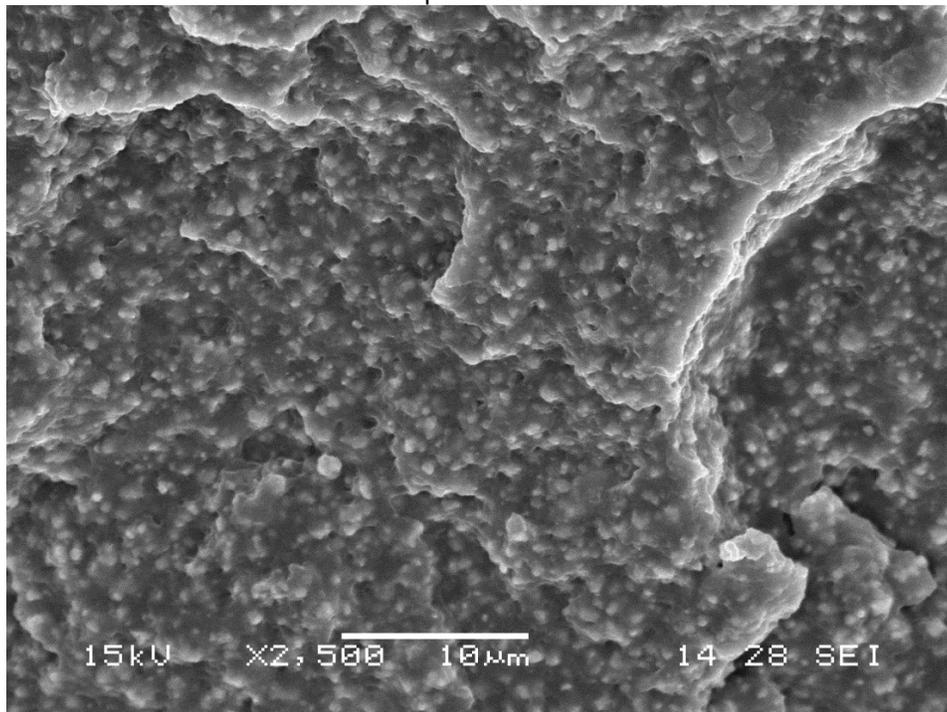


Figura 5.17. Micrografía SEM PVDF Polvo 60% BaTiO₃. Se observan algunas aglomeraciones de partículas, a su vez se aprecia una gran cantidad de huecos que parecerían ser de arranque de las partículas cerámicas.

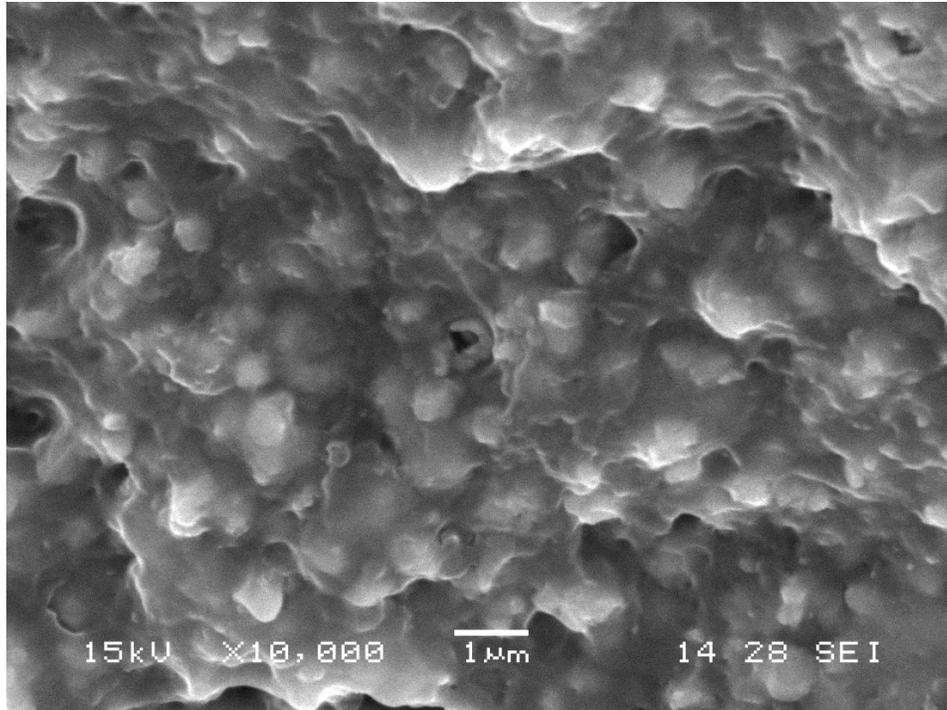


Figura 5.18. Micrografía SEM PVDF Polvo 60% BaTiO₃. Se observa un buen mojado del PVDF en las partículas cerámicas, se observa porosidad debido al arranque de las partículas cerámicas.

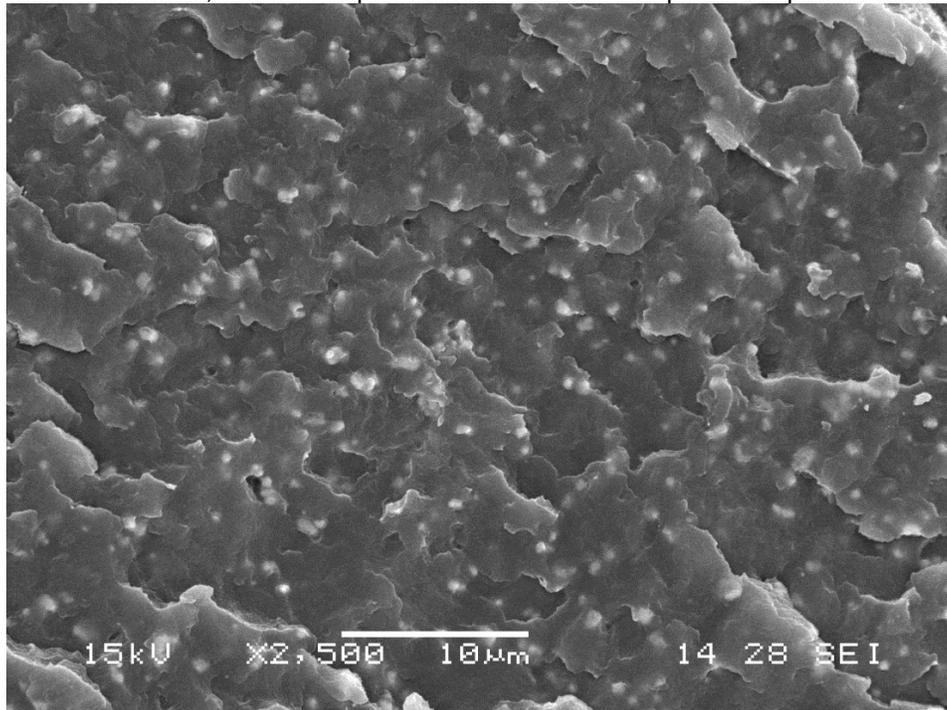


Figura 5.19. Micrografía SEM PVDF Pellet 20% BaTiO₃. Se observa una buena dispersión de partículas y la existencia de porosidad.

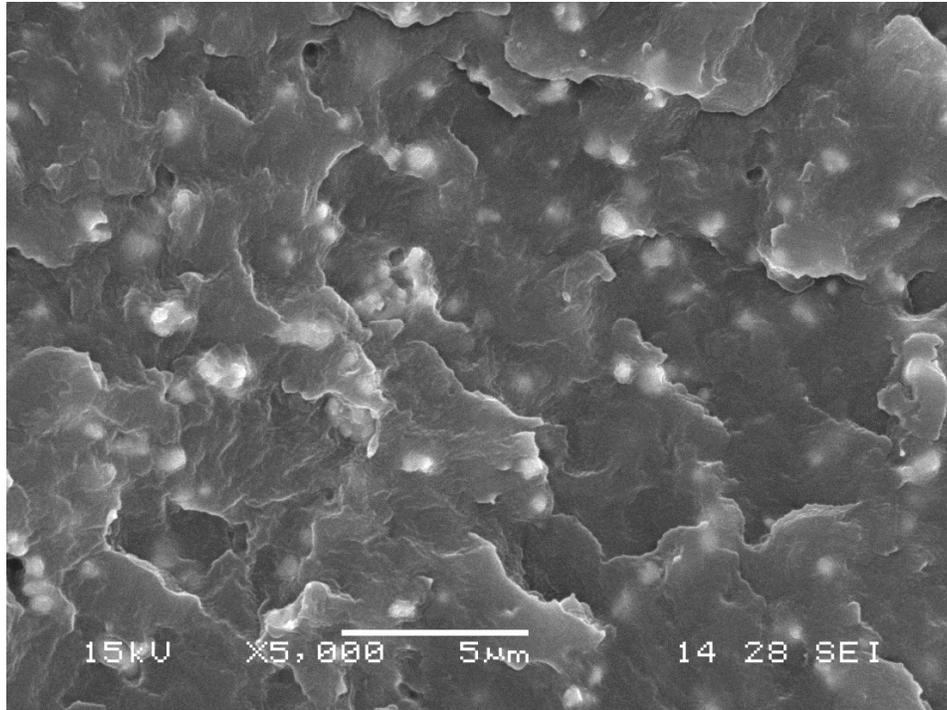


Figura 5.20. Micrografía SEM PVDF Pellet 20% BaTiO₃. Se observan algunas aglomeraciones de partículas y porosidad.

La Figura 5.21 muestra la constante dieléctrica promedio de ambas probetas realizadas de los compuestos a temperatura ambiente y 1 kHz para distintas fracciones en volumen de BaTiO₃.

No se pudo utilizar un modelo de mezclas para la evaluación de los resultados debido a que el valor de permitividad de las partículas cerámicas utilizadas en los cálculos es desconocida. Por otro lado encontramos una limitación ante la posibilidad de medir este parámetro ya que en el caso de procesar una pastilla cerámica con este fin, las propiedades a medir no serían las mismas que en el polvo inicial. Sin embargo en la figura 5.22 se presentan los resultados obtenidos para PVDF Polvo en comparación con dos modelos teóricos con un valor estimativo de 500 para la permitividad de las partículas. De este gráfico, y a diferencia de lo observado con el agregado de partículas de ZnO, se puede visualizar que la curva que expresa los resultados experimentales posee la misma tendencia que lo predicho por los modelos teóricos. Seguramente este mejor ajuste de los datos experimentales a los modelos se deba, además de a la mejor interacción partícula-matriz, a la distribución más angosta de partículas y a su morfología esférica

Estudio de la influencia del tipo y contenido de partículas cerámicas en las propiedades dieléctricas de materiales compuestos de matriz polimérica

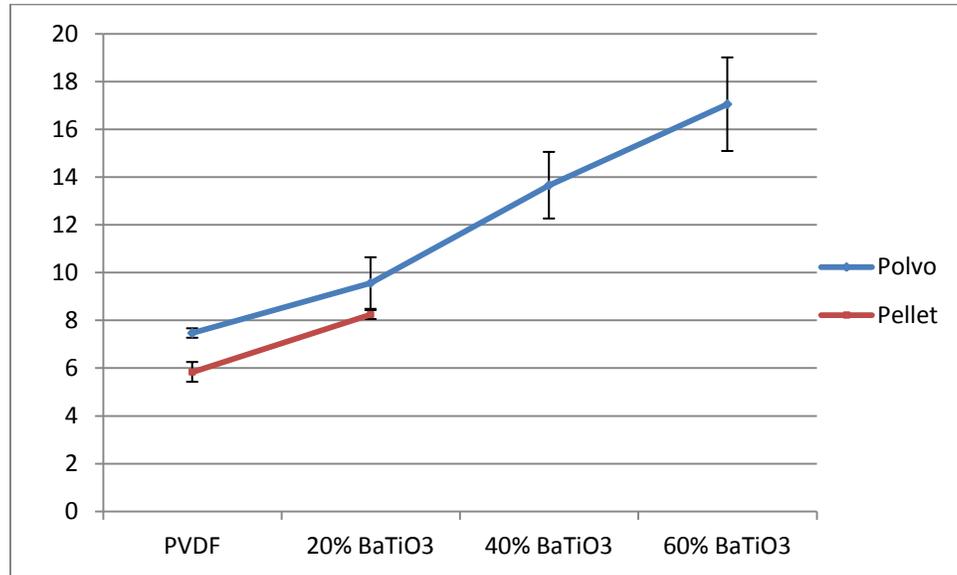


Figura 5.21. Permitividad real vs Porcentaje de carga

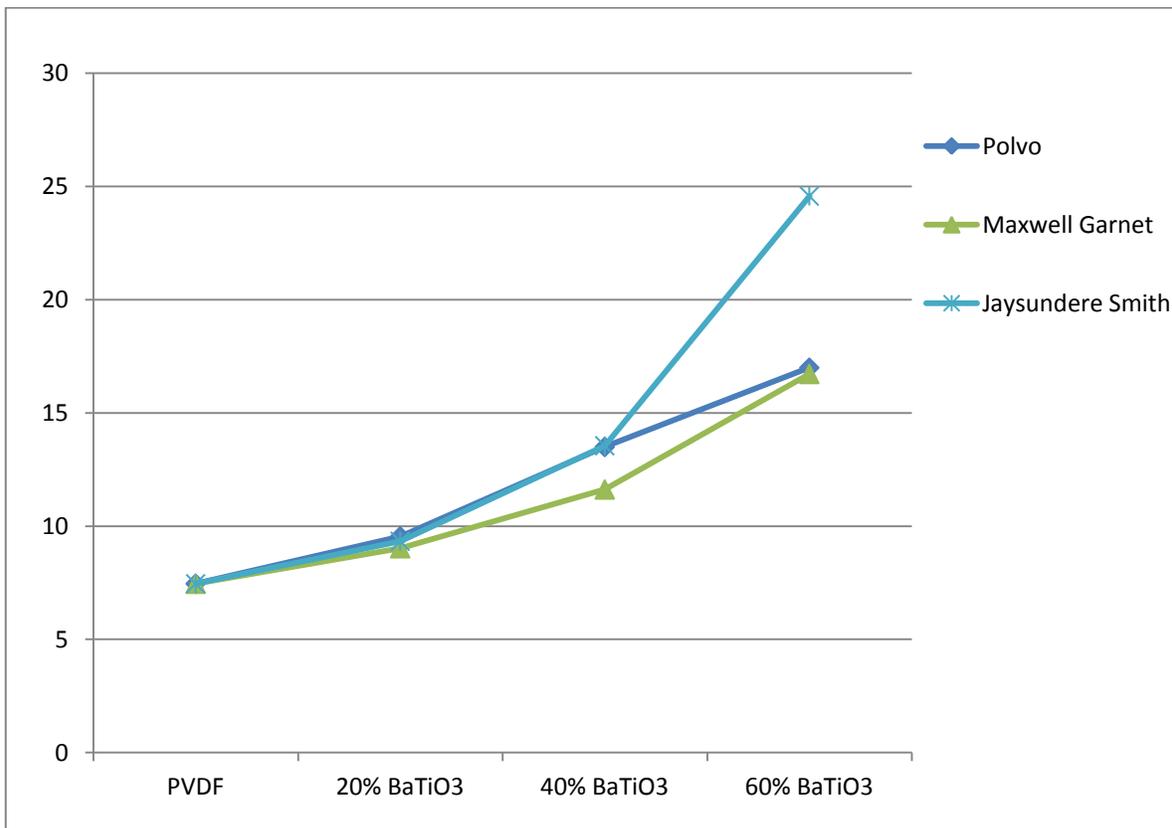


Figura 5.22. Permitividad real vs Porcentaje de carga

5.4 Conclusiones Parciales

De acuerdo a lo analizado pueden obtenerse las siguientes conclusiones:

- El grado de polímero definido como PVDF Polvo presentó un valor de permitividad real y pérdidas mayores que el PVDF Pellet para el compuesto con 20% de carga cerámica.
- Para igual porcentaje de carga se obtuvo una mejor dispersión de las partículas cerámicas en el polímero entregado en forma de polvo que en el utilizado en forma de pellets. Esto se debe a que para este tipo de procesamiento es más favorable el polvo principalmente durante la etapa de mezclado.
- Se observa una muy buena adhesión y mojado de las partículas cerámicas embebidas en la matriz polimérica.
- Con el aumento del porcentaje de carga no se produce un aumento significativo en los valores de la tangente de pérdidas de los compuestos.
- En todos los compuestos se observan relajaciones propias de la matriz a bajas y altas frecuencias que producen un descenso en las propiedades dieléctricas de los compuestos analizadas. A su vez se observó una marcada dependencia en el valor de la permitividad real en función de la frecuencia.
- Los resultados obtenidos siguen la tendencia predicha por los modelos teóricos.

Capítulo VI

CONSIDERACIONES FINALES

6.1 Conclusiones

Se pudo determinar que los compuestos elaborados en base a PVDF Polvo con el agregado de partículas de BaTiO₃ son, de los compuestos estudiados, los que presentan propiedades dieléctricas más atractivas para su uso en la industria electrónica. Se comprobó que debido a la presencia de un mayor contenido de fase amorfa y debido a una menor porosidad las propiedades obtenidas fueron superiores. A su vez estos resultados se correlacionan con una mayor facilidad en el procesamiento del polvo con respecto al Pellet.

En los compuestos realizados en base a Pellet se observó un mayor contenido de porosidad así como una dificultad mayor para lograr una adecuada dispersión de las partículas.

Para el caso de los compuestos PVDF con el agregado de partículas de ZnO se encontraron problemas de adhesión y mojado de la matriz con las partículas cerámicas en oposición a lo observado para el caso de PVDF con BaTiO₃ en donde se observa un buen acoplamiento entre ambas fases del compuesto.

En todos los compuestos se observaron relajaciones propias de la matriz a altas y a bajas frecuencias. A su vez se comprobó la existencia de una marcada dependencia de la permitividad real con la frecuencia.

6.2 Acciones pendientes

A continuación se detallan los temas pendientes a fin de poder desarrollar un concepto más acabado del tema:

- Estudiar el comportamiento dieléctrico de compuestos trifásicos PVDF, ZnO y BaTiO₃.
- Utilización de agentes de acoplamiento entre partículas de ZnO y una matriz de PVDF.
- Estudiar la adhesión del compuesto a sustratos, y otras propiedades mecánicas que simulen condiciones reales de uso.
- Completar la serie de muestras BaTiO₃-PVDF en Pellet.
- Realizar un estudio detallado mediante DSC para analizar las interacciones entre las partículas cerámicas y la matriz.
- Realizar un estudio del comportamiento piezoeléctrico de los compuestos con distinto contenido y tipo de carga.

6.3 Dificultades encontradas

Durante el desarrollo del trabajo se encontraron dificultades que se enumeran a continuación:

- La totalidad de las mezclas que se iban a realizar en un comienzo no pudieron completarse debido a la rotura de la resistencia plana que utiliza el mezclador mecánico. Esta resistencia se intento comprar en dos oportunidades a un proveedor de la ciudad de Mar del Plata pero en ambas ocasiones las resistencias adquiridas fallaron al alcanzar la temperatura de trabajo de 200°C. Es por esto que se propone para trabajos futuros la previa planificación y averiguación de posibles proveedores que diseñen resistencias planas que se ajusten a las condiciones de trabajo.
- El PVDF presenta una gran adhesión a las superficies metálicas, es por esto que fue muy dificultoso limpiar el mezclador entre cada batch lo que produjo en gran medida la variación de los porcentajes de carga encontrados mediante TGA. Para solucionar este problema se propone investigar o desarrollar métodos que optimicen y faciliten la limpieza del equipo, evitando de este modo la contaminación de las mezclas.

Bibliografía

- [1] Tummala RR, 1999. Electronic packaging for high reliability, low cost electronics. Kluwer Academic Publishers.
- [2] Lau J., 1994. Chip on board technologies for multichip modules. Kluwer Academic Publishers.
- [3] Kakimoto M, Takahashi A, Tsurumi T, Hao J, Li L, Kikuchi R, 2006. Polymer–ceramic nanocomposites based on new concepts for embedded capacitor. Mater Sci Eng B 132:74–8.
- [4] Kapadia H, Cole H, Saia R, Durocher K., 1999. Evaluating the need for integrated passive substrates. Adv Microelectron 26:12–6.
- [5] Bar-Cohen Y., 2002. Electroactive polymers as artificial muscles: a review. J Spacecraft Rockets 39:822–7.
- [6] Uchino K., 1997. Piezoelectric actuators and ultrasonic motors. Smart Mater. Struct. 7 273–285.
- [7] Rethon R. N., Hancock M., 1995. Particulate-Filled Polymer Composites, Longman pp. 1.
- [8] Bhupendra K. Sharma, Ajai K. Gupta, Neeraj Khare, Dhawan S.K., Gupta H.C., 2009. Synthesis and characterization of polyaniline–ZnO composite and its dielectric behaviour. Synthetic Metals 159: 391–395.
- [9] Thomas P., Satapathy S., Dwarakanath K., Varma K. B. R., 2010. Dielectric properties of poly(vinylidene fluoride)/ $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ nanocrystal composite thick films. eXPRESS Polymer Letters Vol.4, No.10: 632–643
- [10] Jackson M, Pecht M, Bok Lee S, Sandborn P, 2004. Integral, Embedded, and Buried Passive Technologies, Chapman & Hall.
- [11] Daniel Lu, Wong C. P., 2009. Materials for Advanced Packaging, Springer, USA.
- [12] Kuo D-H, Chang C-C, Su T-Y, Wang W-K, Lin B-Y, 2001. Dielectric behaviour of multi-doped BaTiO_3 epoxy composites. Journal European of Ceramic Society 21(9): 1171-1177.
- [13] Curran SA, Zhang D, Wondmagegn WT, Ellis AM, Cech J, Roth S, Carroll DL, 2006. Dynamic electrical properties of polymer-carbon nanotube composites. Journal of Materials Research, 21-1071.
- [14] Cai Wen-Zhong, Tu Shan-Tung, Gong Jian-Ming, 2006. Compos Mater, A physically based percolation model of the effective eElectrical conductivity of particle filled composites 40- 2131.
- [15] Zak A.K., Gan W.C., Abd. W.H. Majid, Darroudi Majid, Velayutham T.S, 2011. Experimental and theoretical dielectric studies of PVDF/PZT nanocomposite thin films. Ceramics International 37: 1653–1660.

- [16] Moulson A.J., Herbert J.M, 1990. *Electroceramics*. Chapman & Hall, Londres UK.
- [17] Ramajo L., Reboredo M.M., Castro M.S., 2005. Influencia del Método de Procesamiento en las Propiedades Dieléctricas de Compuestos Epoxi-BaTiO₃, *Revista Matéria*, 10(4)-556.
- [18] Van Beek LKH, 1967. Dielectric behaviour of heterogeneous systems. *Prog Dielect* 7:69–114.
- [19] Sillars RW, 1937. The properties of a dielectric containing semi-conducting particles of various shapes. *J Inst Elect Eng* 378–94.
- [20] Landauer R, 1952. The electrical resistance of binary metallic mixtures. *J Appl Phys* 23:779–84.
- [21] Maxwell-Garnett JC, 1904. Colours in metal glasses and in metallic films. *Philos Trans Roy Soc Lond* 203:385–9.
- [22] Shalev VM, 1996. Electromagnetic properties of small-particle composites. *Phys Rep* 272:61–137.
- [23] Zhou W. 2012. Thermal conductivity and dielectric properties of Al/PVDF composites. *Composites: Part A* 43 658–664
- [24] Kai Ke, Yu Wang, Wei Yang, Bang-Hu Xie, Ming-Bo Yang, 2012. Crystallization and reinforcement of poly (vinylidene fluoride) nanocomposites: Role of high molecular weight resin and carbon nanotubes. *Polymer Testing* 31 117–126.
- [25] Jeong-Hyeon Seol, Jae Shin Lee, Han-Na Ji, Yun-Po Ok, Gyoung Pyo Kong, Ki-Soo Kim, Chang Yoon Kim, Weon-Pil Tai, 2012. Piezoelectric and dielectric properties of (K_{0.44}Na_{0.52}Li_{0.04}) (Nb_{0.86}Ta_{0.10}Sb_{0.04})O₃ PVDF composites, *Ceramics International*, Vol. 38, Suppl. 1, S263-S266
- [26] William F. Pickering, 1980. *Modern Analytical Chemistry*, Marcel Dekker, New York, USA.
- [27] Cruz, Marili, Tesis de grado, 2010. Estudio de la Influencia de la Morfología de Nanopartículas de ZnO en las Propiedades Finales de Materiales Compuestos Universidad Nacional de Mar del Plata, Facultad de Ingeniería, Instituto de Investigaciones en Ciencia y Tecnología en Materiales.
- [28] Gomez de Ferraris E., Campos Muños A., 2008. *Histologia, Embriologia E Ingenieria Tisular*, editorial panamericana
- [29] West Anthony R., 1984. *Solid State Chemistry and its Applications*. Department of Chemistry, University of Aberdeen, UK.
- [30] Kotlar, Nicolás, Tesis de grado, 2009. Desarrollo y caracterización de materiales compuestos de elevada constante dieléctrica. Universidad Nacional de Mar del Plata, Facultad de Ingeniería, Instituto de Investigaciones en Ciencia y Tecnología en Materiales.

- [31] Furukawa T, Seo N., 1990. Electrostriction as the origin of piezoelectricity in ferroelectric polymers. *Japanese Journal Applied Physics* 29, 675.
- [32] Wenzhong Ma, Jun Zhang, Shuangjun Chen, Xiaolin Wang, 2008. *Applied Surface Science*, 254, 5635.
- [33] Masahiro Inoue, Yasunori Tada, Katsuaki Suganuma, Hiroshi Ishiguro, 2007. β -Phase of poly(vinylidene fluoride) formation in poly(vinylidene fluoride)/poly(methyl methacrylate) blend from solutions. *Polymer Degradation and Stability*, 92 1833.
- [34] Kawai, Heiji (1969). "The Piezoelectricity of Poly (vinylidene Fluoride)". *Japanese Journal of Applied Physics* 8 (7): 975. DOI:10.1143/JJAP.8.975.
- [35] Stephen Ducharme, 2000. *Physics of Two-Dimensional Ferroelectric Polymers*, <https://www.gl.ciw.edu/static/users/rcohen/meetings/ferro2000/proceedings/ducharme.pdf>.
Ultima visita 07-08-12.
- [36] http://www.plasticos-mecanizables.com/plasticos_pvdf.html Ultima visita 07-08-12.
- [37] Mano J. F., Costa A. M., Schmidt V. H. Lanceros-Méndez, 2001. FTIR and DSC Studies of Mechanically Deformed beta- PVDF Films *S.J. Macromol. Sci – Physics*, B40: 517 -527.
- [38] Guptaa Archana, Agarwala Parag, Beea Saba, Tandonb Poonam, Guptab V. D., 2011. Heat Capacity and Vibrational Dynamics of Polyvinylidene Fluoride (β Form) *Polymer Science Volume 53, Number 5: 375-384*
- [39] Satapathy S., Gupta P. K., Pawar Santosh, Varma K. B. R., 2008. Crystallization of β -phase Poly (vinylidene fluoride) films using dimethyl sulfoxide (DMSO) solvent and at suitable annealing condition. <http://arxiv.org/ftp/arxiv/papers/0808/0808.0419.pdf> Ultima visita 07-08-12.
- [40] Marega C., Marigo A., 2003. Influence of annealing and chain defects on the melting behaviour of poly(vinylidene fluoride). *European Polymer Journal Volume 39 1713-1720*.
- [41] Chanmal C.V., Jog J.P.. 2008. Dielectric relaxations in PVDF/BaTiO₃ nanocomposites, http://www.expresspolymlett.com/articles/EPL-0000589_article.pdf
Ultima visita 07-08-12.
- [42] Karasawa Naoki, Goddard William A.. 1995. Dielectric properties of Poly(vinylidene fluoride) from Molecular Dynamics Simulations. *Macromolecules* 28: 6765-6772
- [43] Victor Ramón Orante Barrón, 2009. Termoluminiscencia y luminiscencia ópticamente estimulada de nuevos fósforos de ZnO y derivados. Universidad de Sonora, División de Ingeniería, Departamento de Investigación en Polímeros y Materiales.
- [44] Wu L., Wu Y., Lü W., 2005. Preparation of ZnO nanorods and optical characterizations, *Physica E* 28: 76-82.
- [45] Rodríguez-Páez Jorge Enrique, Tesis de doctorado, 1999. Estudio de los mecanismos de formación de partículas de ZnO con diseño morfológico y dimensional

obtenidas por el método de precipitación controlada. Instituto de Cerámica y Vidrio CSIC. 28800 Arganda del Rey - Madrid. Dpto. Física Universidad del Cauca. Popayan. Colombia.

[46] Blattner H., Matthias B., Merz W. Y., 1947. Single Crystals of Barium Titanate Compounds. *Helv. Phys. Acta*, 20, 225.

[47] Blattne, Kanzig, Merz, 1949. Preparation and Investigación of Barium Titanate Single Crystals. *Helv. Phys. Acta*, 22, 35.

[48] Bunget, Popescu, 1984. *Physics of Solid Dielectrics. Material Science Monographs.*

[49] Mc Quarrie, 1955. Barium Titanate and Other Ceramic Ferroelectrics: II Properties of Barium Titanate. *Am. Ceram. Soc. Bull.* 34, 7, 225-230.

[50] Sheppard L., 1993. Progress Continues in Capacitor Technology. *Am. Ceram. Soc. Bull.* 72, 3, 45-57.

ANEXO

En el presente anexo se encuentran los gráficos completos correspondientes a las mediciones de permitividad real (constante dieléctrica) y tangente de pérdidas vs frecuencias para todas las probetas realizadas.

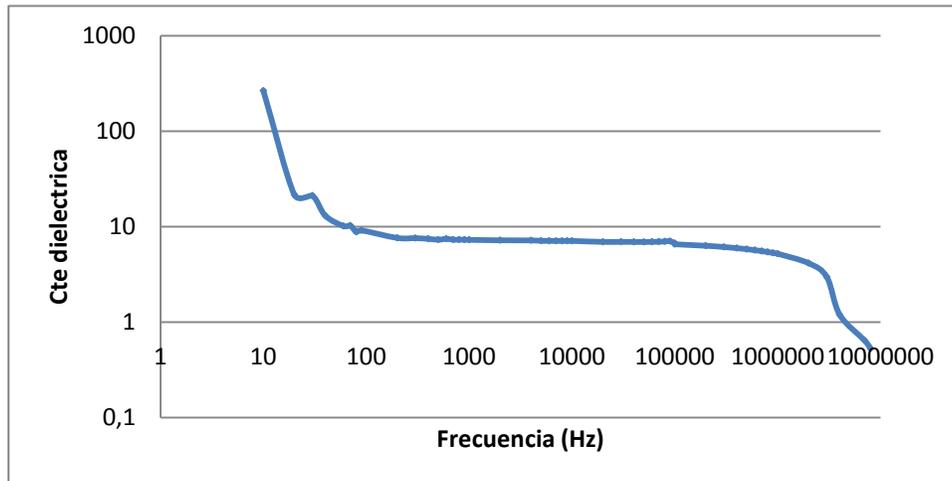


Figura 1. Permitividad real vs Frecuencia PVDF Polvo Probeta 1.

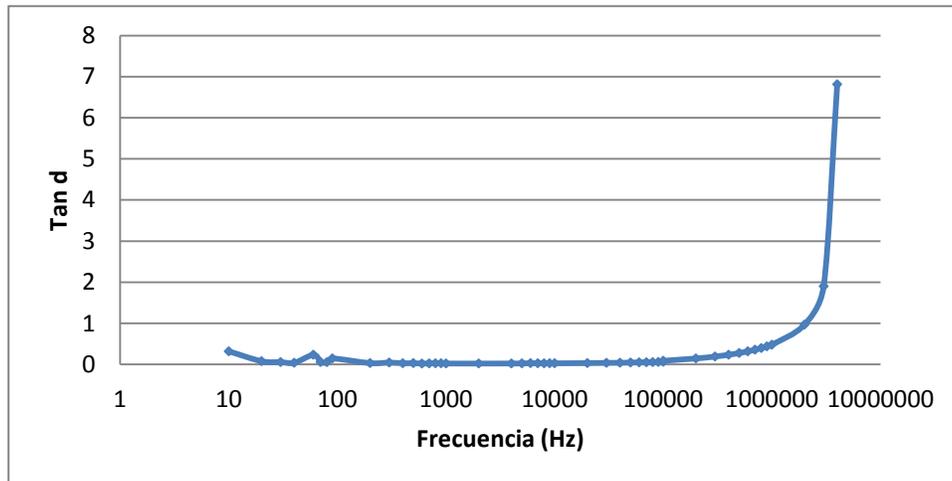


Figura 2. Tangente de pérdidas vs Frecuencia PVDF Polvo Probeta 1.

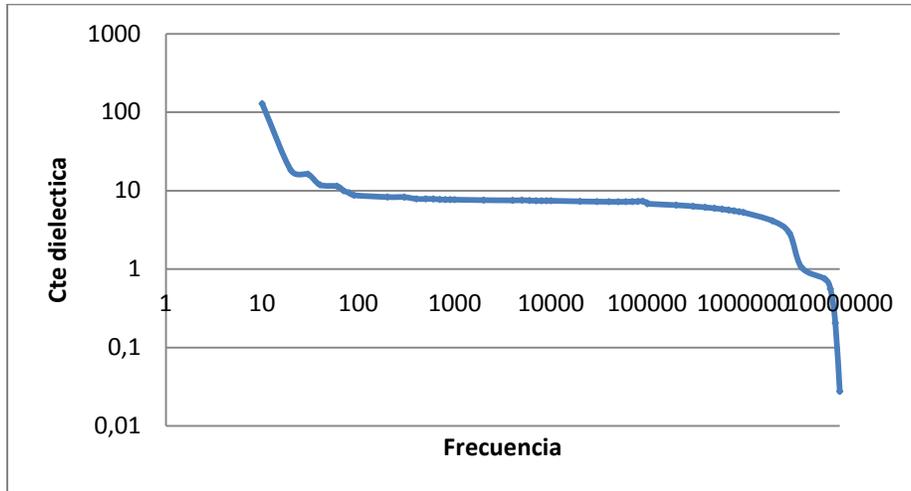


Figura 3. Permitividad real vs Frecuencia PVDF Polvo Probeta 2.

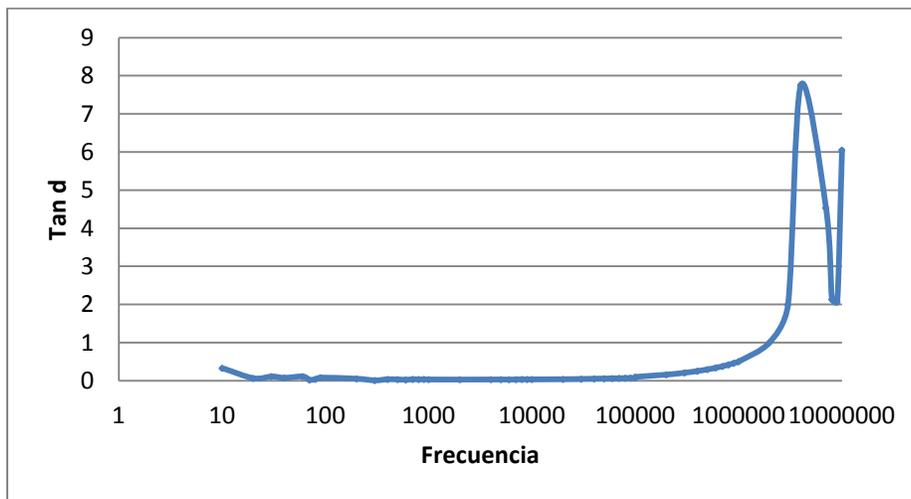


Figura 4. Tangente de pérdidas vs Frecuencia PVDF Polvo Probeta 2.

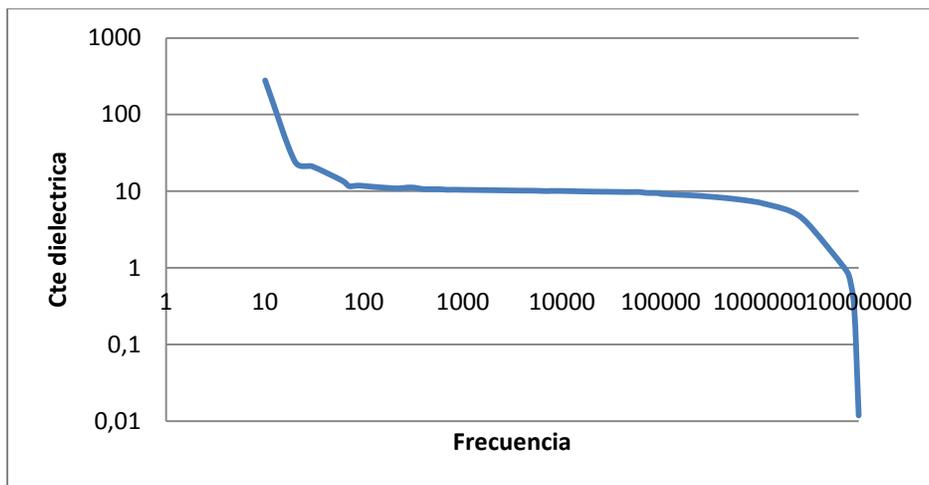


Figura 5. Permitividad real vs Frecuencia PVDF Polvo 20% ZnO Probeta 1.

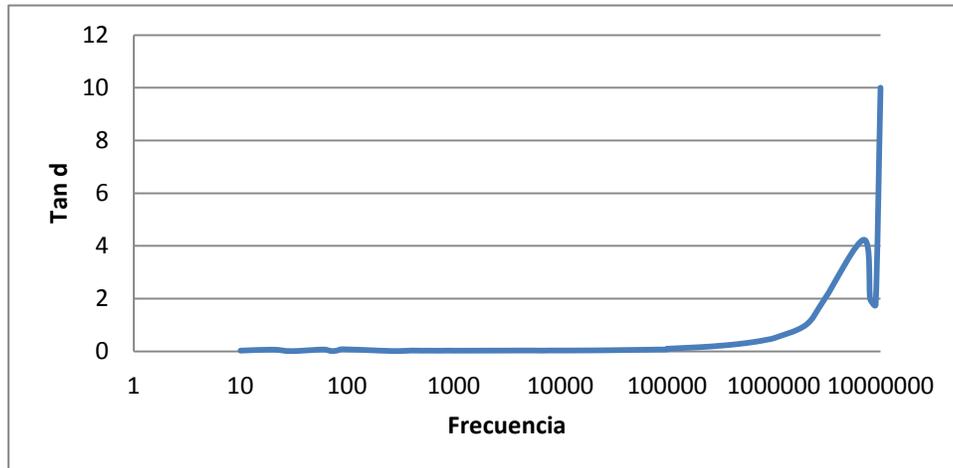


Figura 6. Tangente de pérdidas vs Frecuencia PVDF Polvo 20% ZnO Probeta 1.

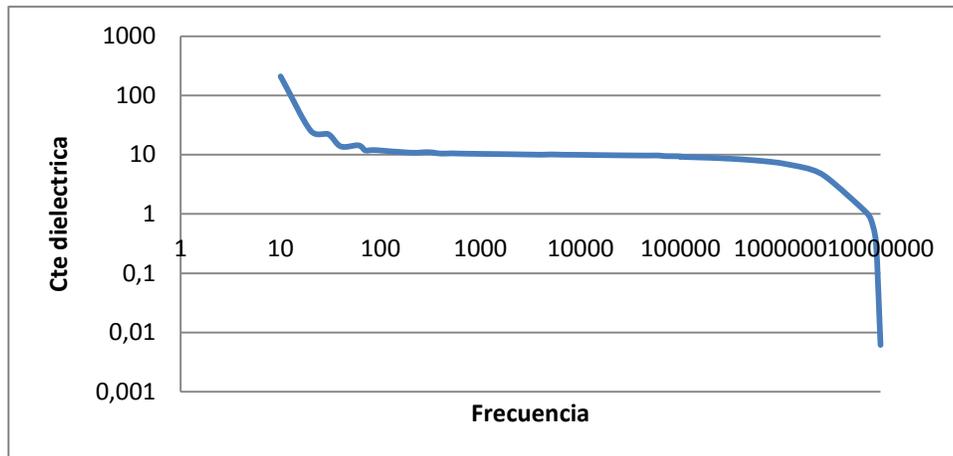


Figura 7. Permitividad real vs Frecuencia PVDF Polvo 20% ZnO Probeta 2.

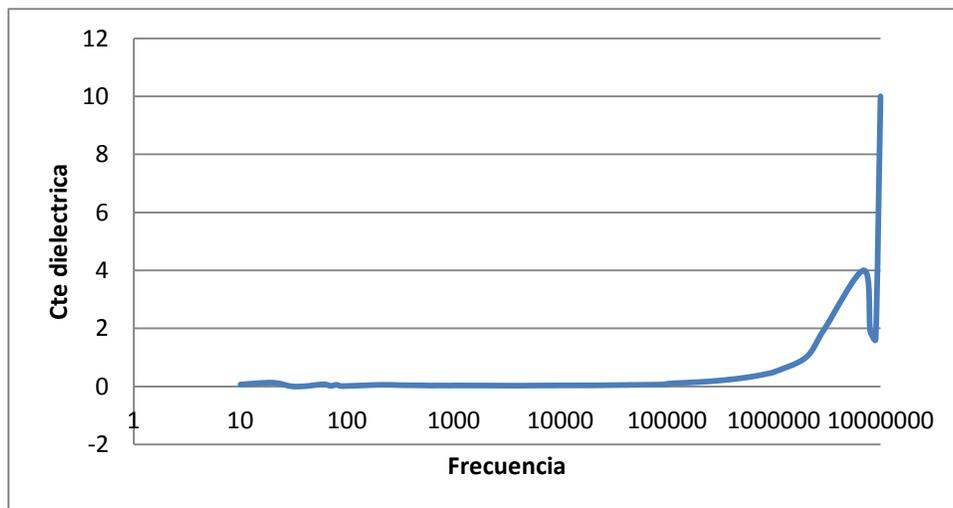


Figura 8. Tangente de pérdidas vs Frecuencia PVDF Polvo 20% ZnO Probeta 2.

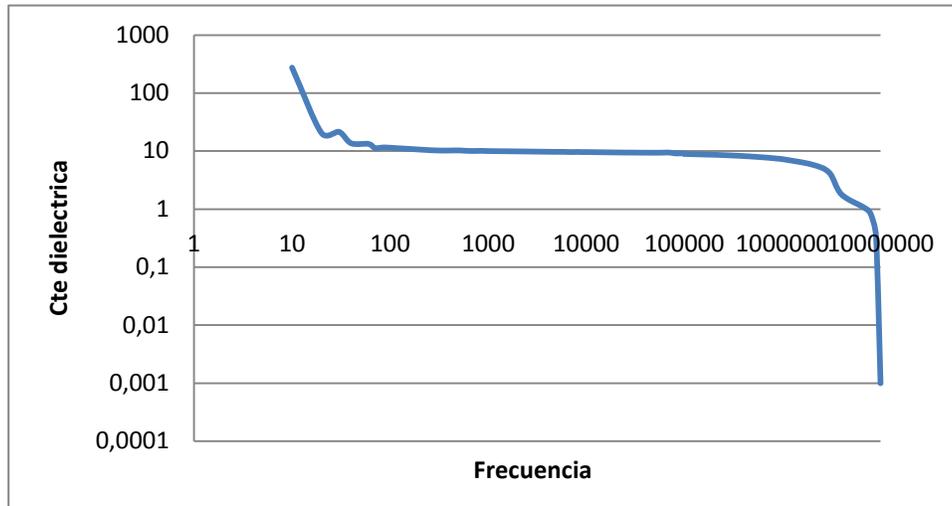


Figura 9. Permitividad real vs Frecuencia PVDF Polvo 40% ZnO Probeta 1.

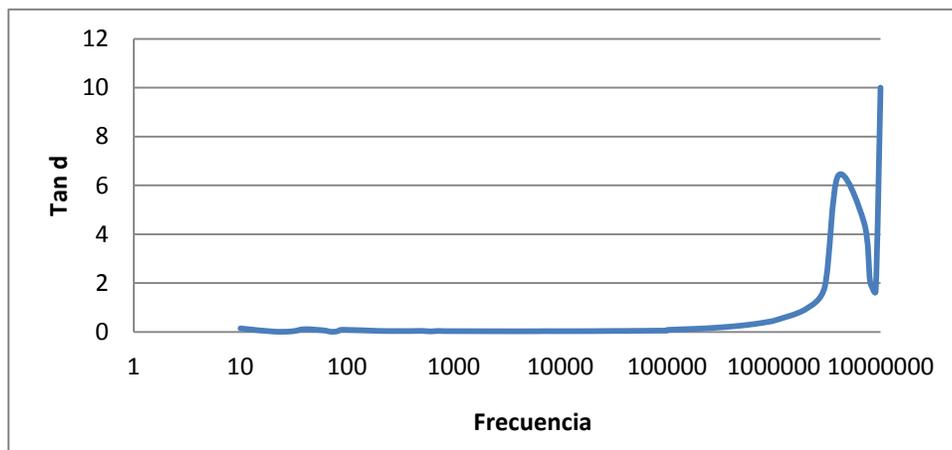


Figura 10. Tangente de pérdidas vs Frecuencia PVDF Polvo 40% ZnO Probeta 1.

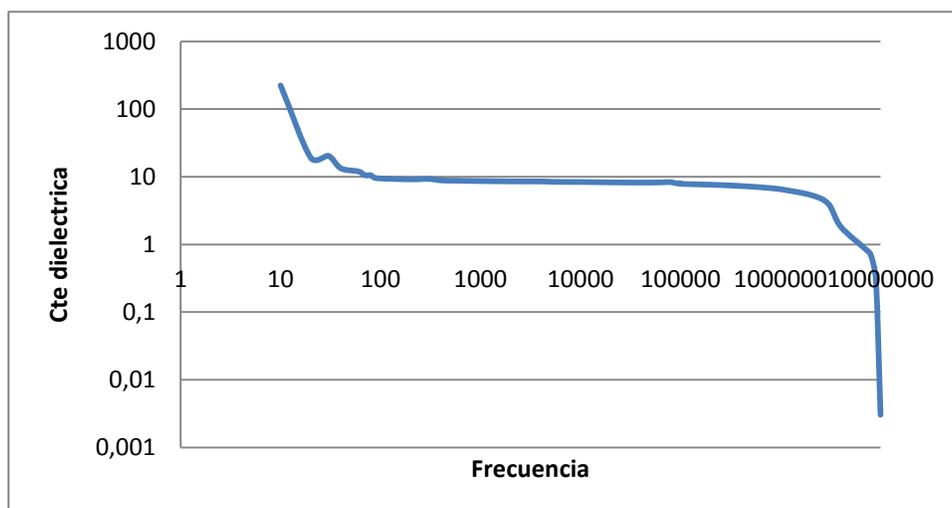


Figura 11. Permitividad real vs Frecuencia PVDF Polvo 40% ZnO Probeta 2.

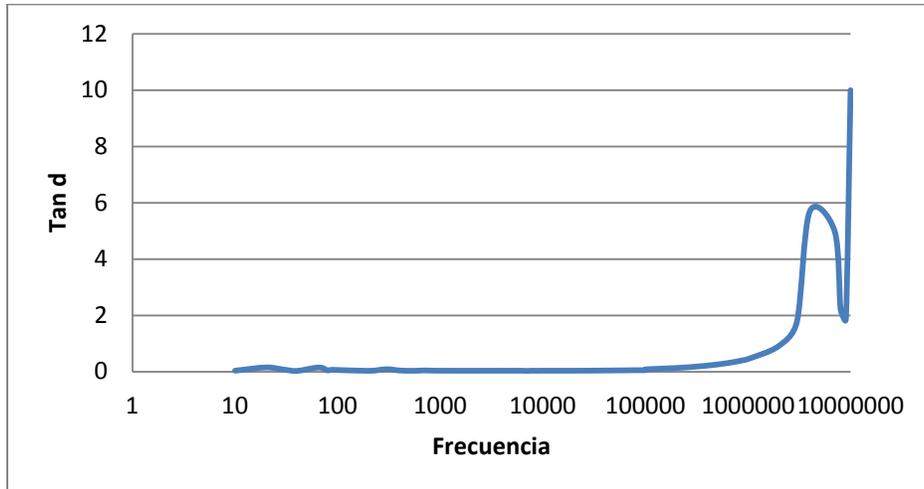


Figura 12. Tangente de pérdidas vs Frecuencia PVDF Polvo 40% ZnO Probeta 2

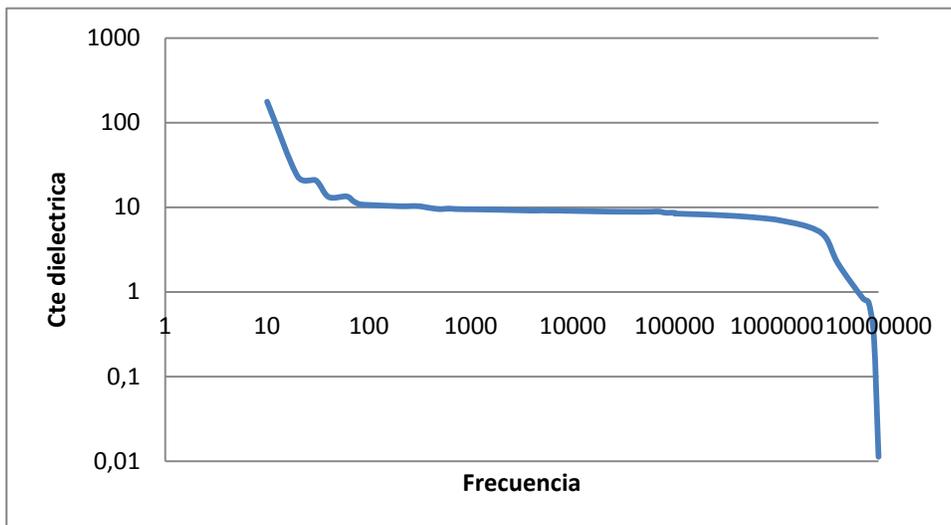


Figura 13. Permitividad real vs Frecuencia PVDF Polvo 60% ZnO Probeta 1.

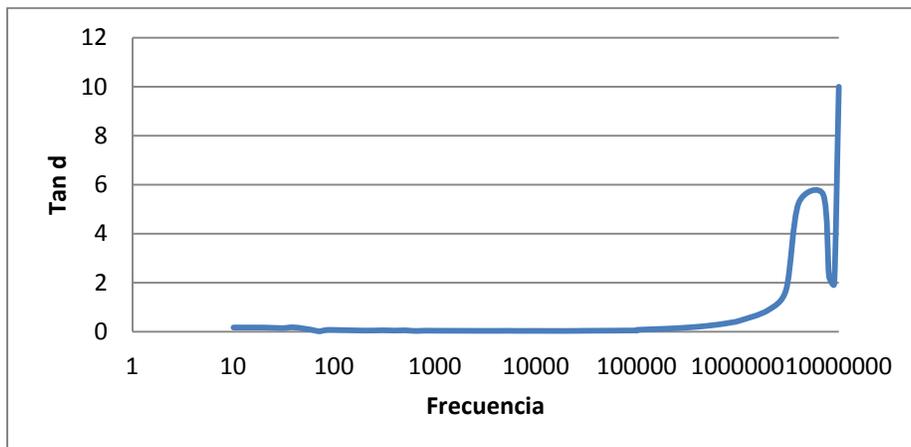


Figura 14. Tangente de pérdidas vs Frecuencia PVDF Polvo 60% ZnO Probeta 1.

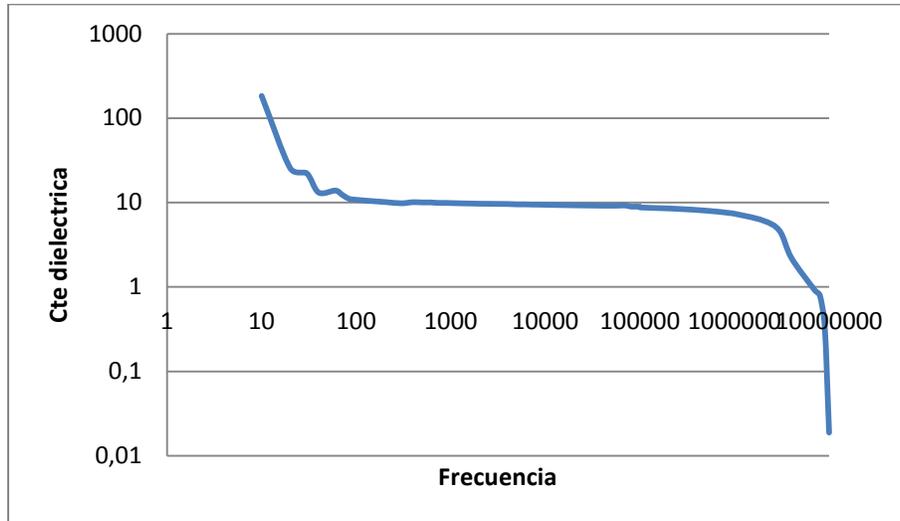


Figura 15. Permitividad real vs Frecuencia PVDF Polvo 60% ZnO Probeta 2.

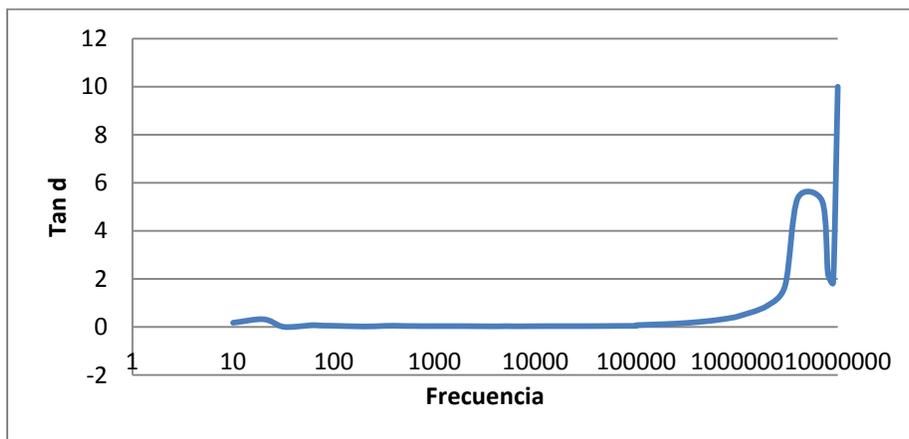


Figura 16. Tangente de pérdidas vs Frecuencia PVDF Polvo 60% ZnO Probeta 2.

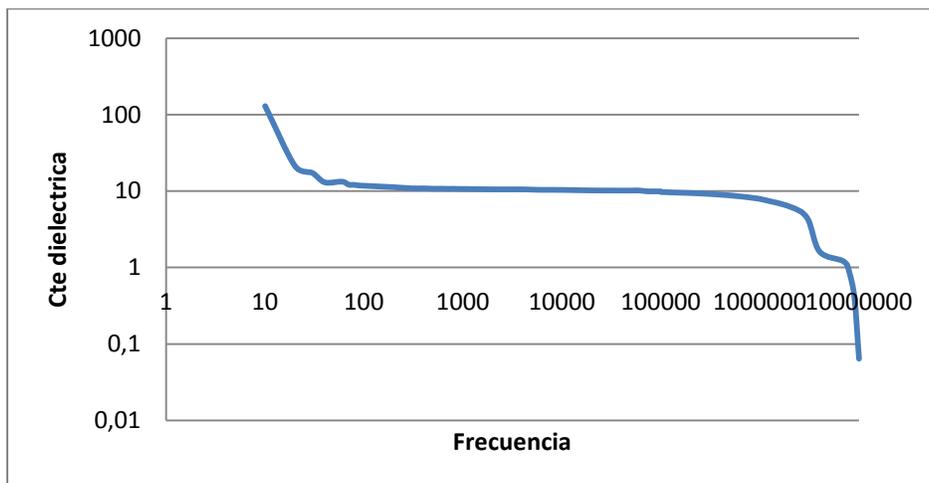


Figura 17. Permitividad real vs Frecuencia PVDF Polvo 20% BaTiO₃ Probeta 1.

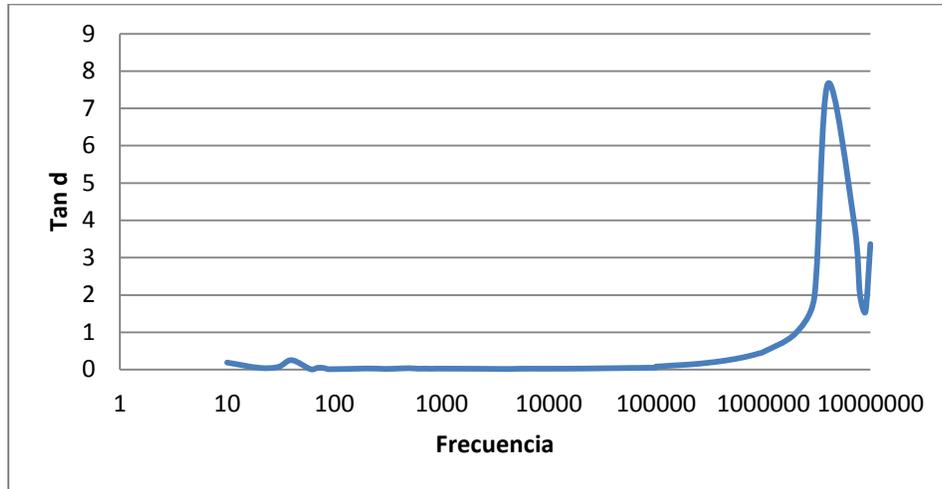


Figura 18. Tangente de pérdidas vs Frecuencia PVDF Polvo 20% BaTiO₃ Probeta 1.

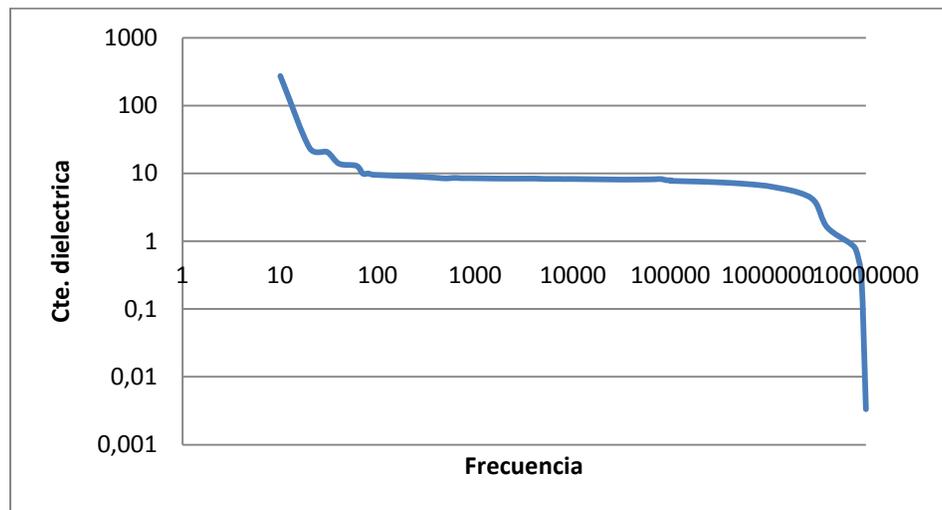


Figura 19. Permitividad real vs Frecuencia PVDF Polvo 20% BaTiO₃ Probeta 2.

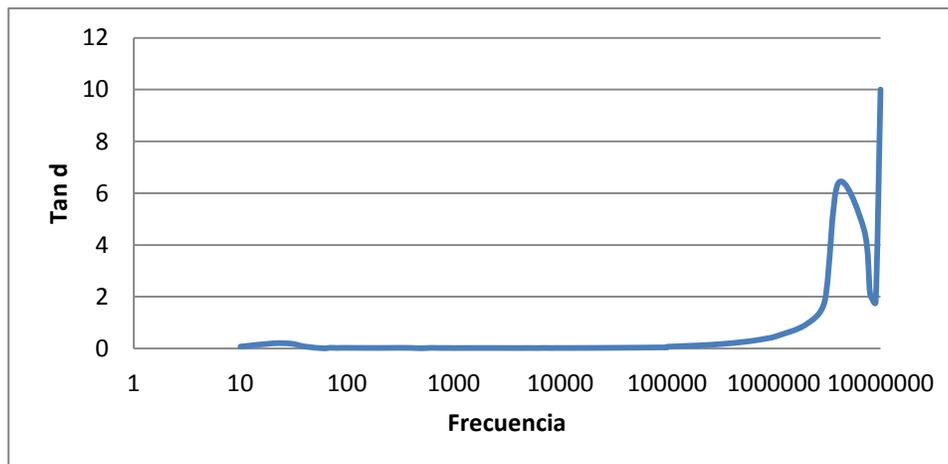


Figura 20. Tangente de pérdidas vs Frecuencia PVDF Polvo 20% BaTiO₃ Probeta 2.

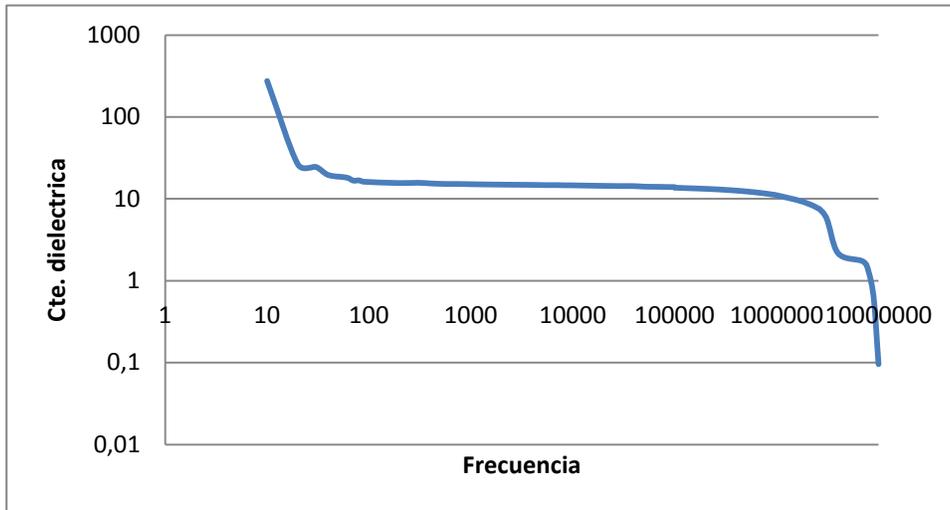


Figura 21. Permitividad real vs Frecuencia PVDF Polvo 40% BaTiO₃ Probeta 1.

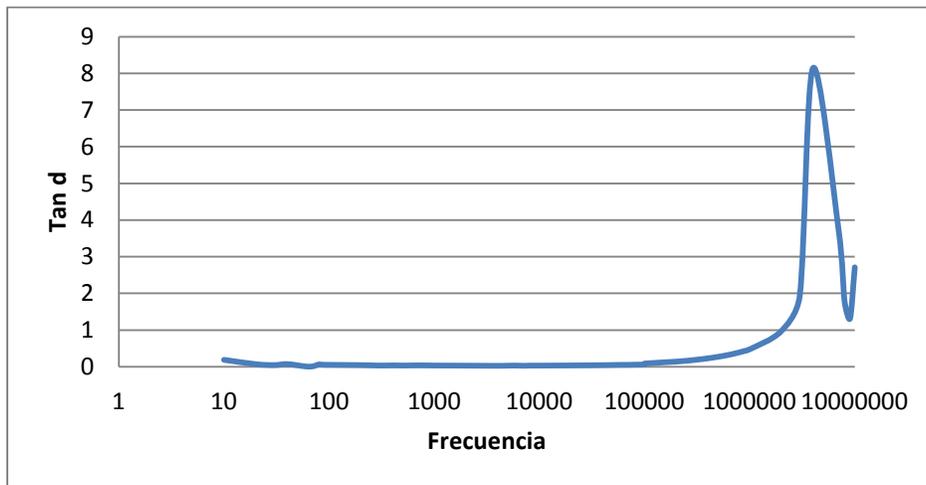


Figura 22. Tangente de pérdidas vs Frecuencia PVDF Polvo 40% BaTiO₃ Probeta 1.

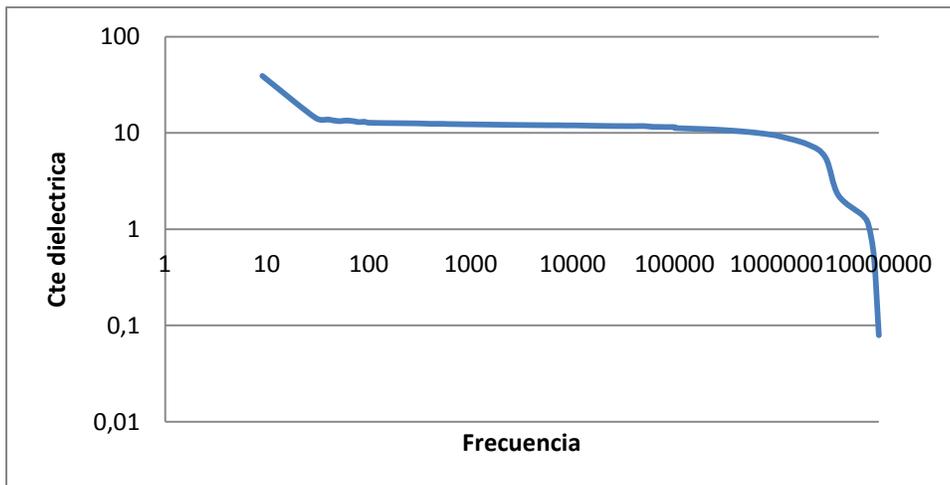


Figura 23. Permitividad real vs Frecuencia PVDF Polvo 40% BaTiO₃ Probeta 2.

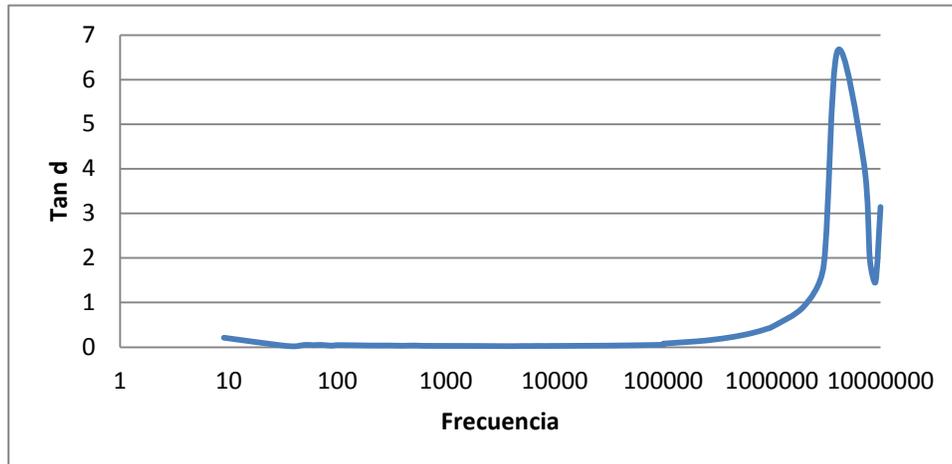


Figura 24. Tangente de pérdidas vs Frecuencia PVDF Polvo 40% BaTiO₃ Probeta 2.

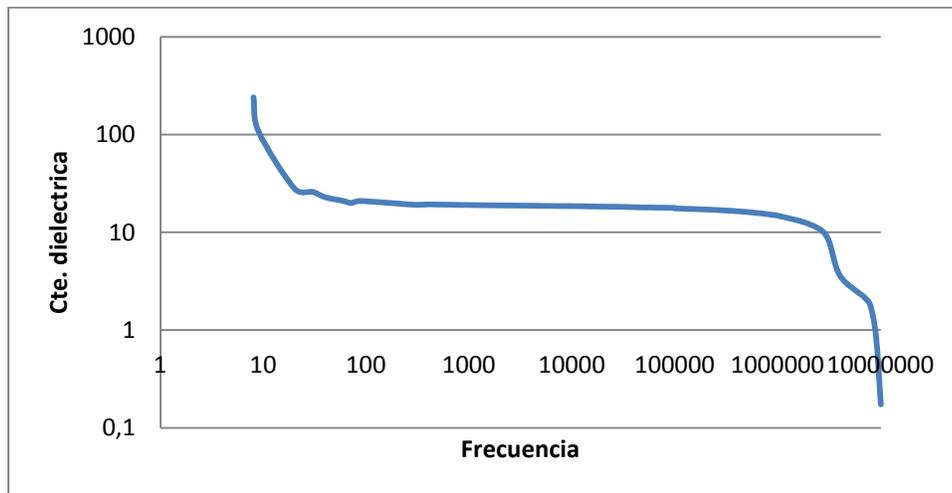


Figura 25. Permitividad real vs Frecuencia PVDF Polvo 60% BaTiO₃ Probeta 1.

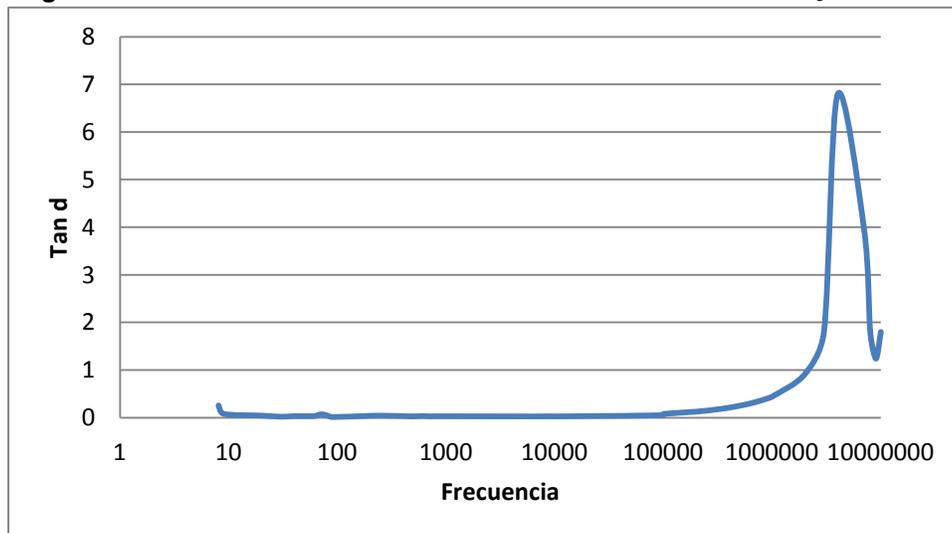


Figura 26. Tangente de pérdidas vs Frecuencia PVDF Polvo 60% BaTiO₃ Probeta 1

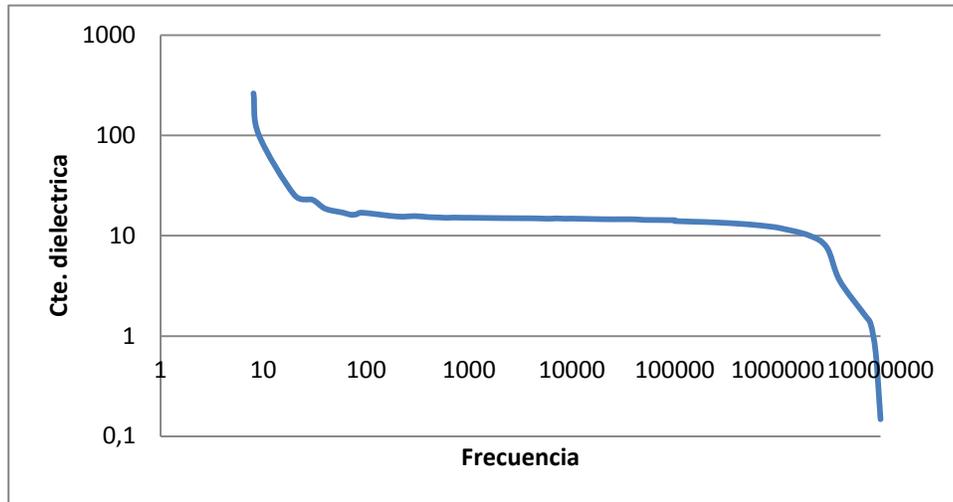


Figura 27. Permitividad real vs Frecuencia PVDF Polvo 60% BaTiO₃ Probeta 2.

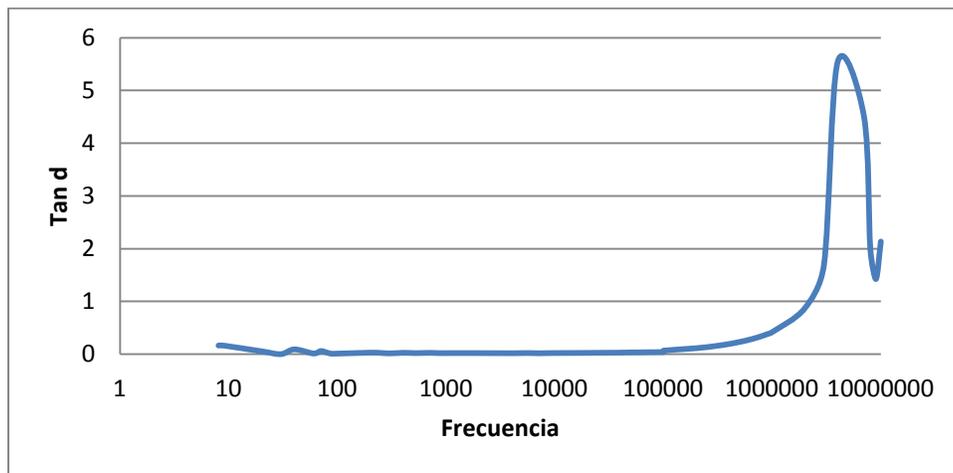


Figura 28. Tangente de pérdidas vs Frecuencia PVDF Polvo 60% BaTiO₃ Probeta 2.

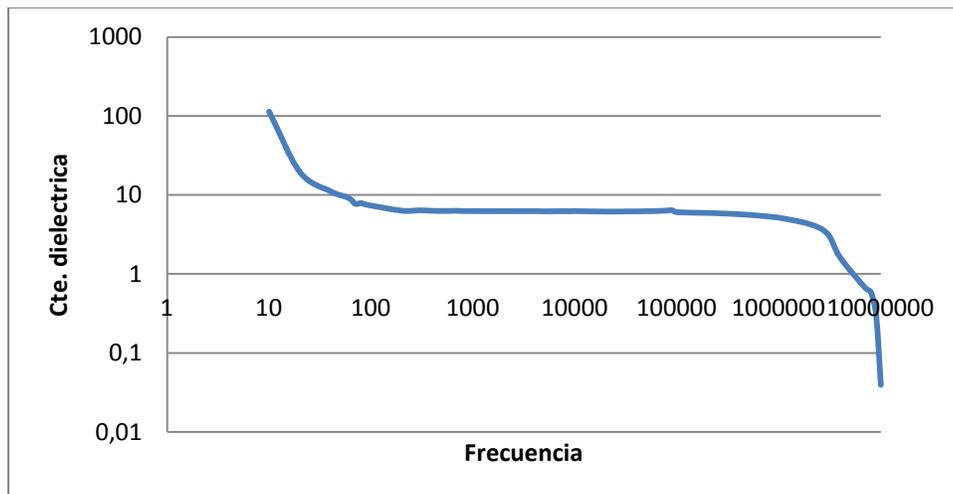


Figura 29. Permitividad real vs Frecuencia PVDF Pellet Probeta 1.

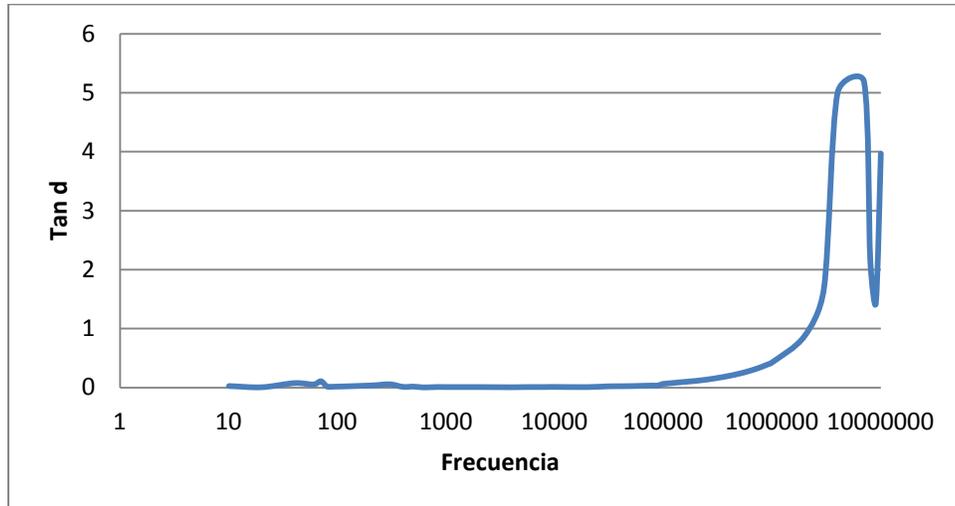


Figura 30. Tangente de pérdidas vs Frecuencia PVDF Pellet Probeta 1.

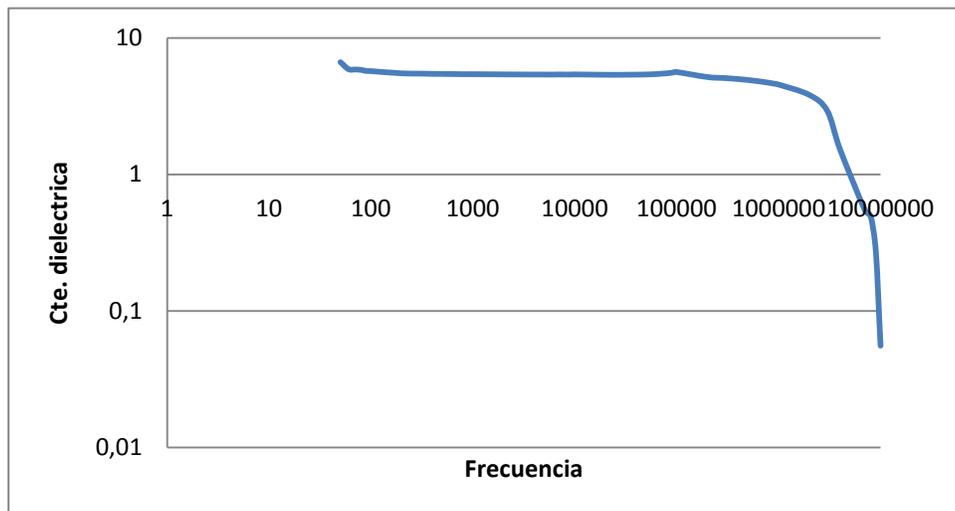


Figura 31. Permitividad real vs Frecuencia PVDF Pellet Probeta 2.

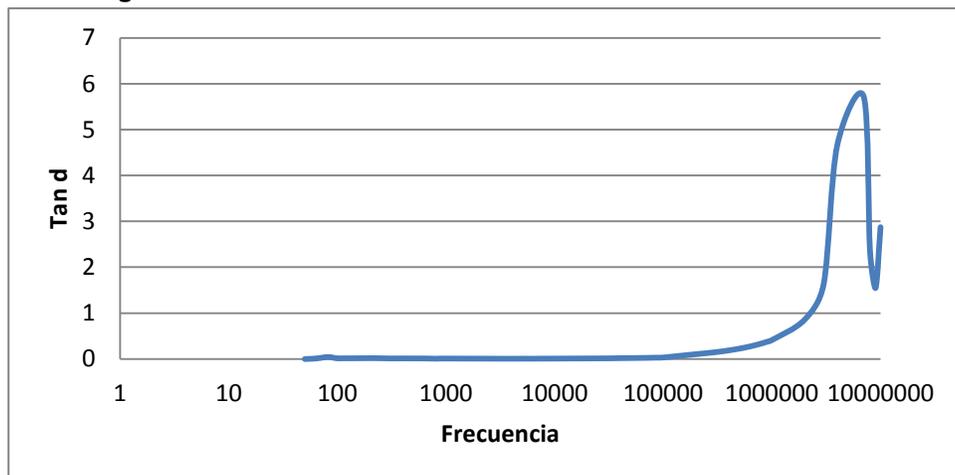


Figura 32. Tangente de pérdidas vs Frecuencia PVDF Pellet Probeta 2.

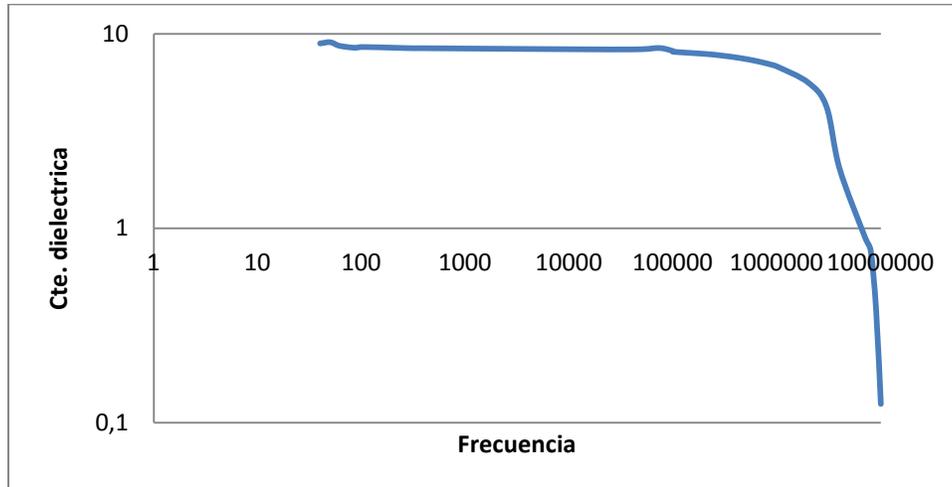


Figura 33. Permittividad real vs Frecuencia PVDF Pellet 20% BaTiO₃ Probeta 1.

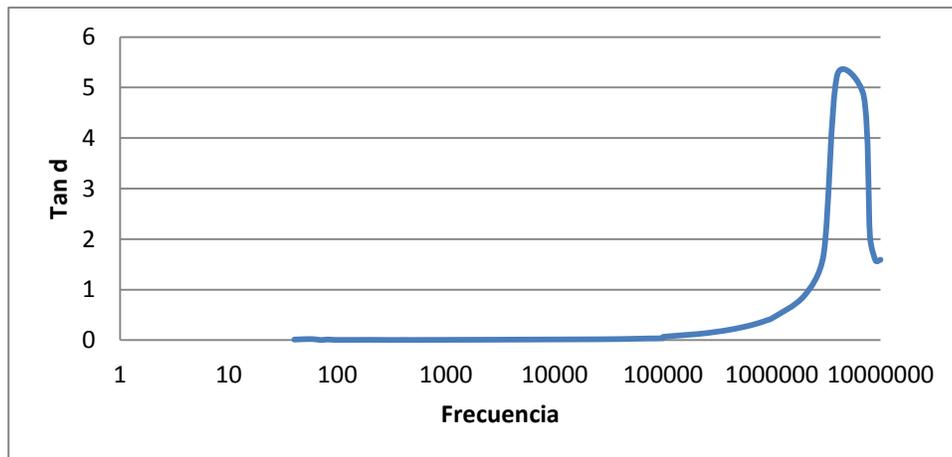


Figura 34. Tangente de pérdidas vs Frecuencia PVDF Pellet 20% BaTiO₃ Probeta 1

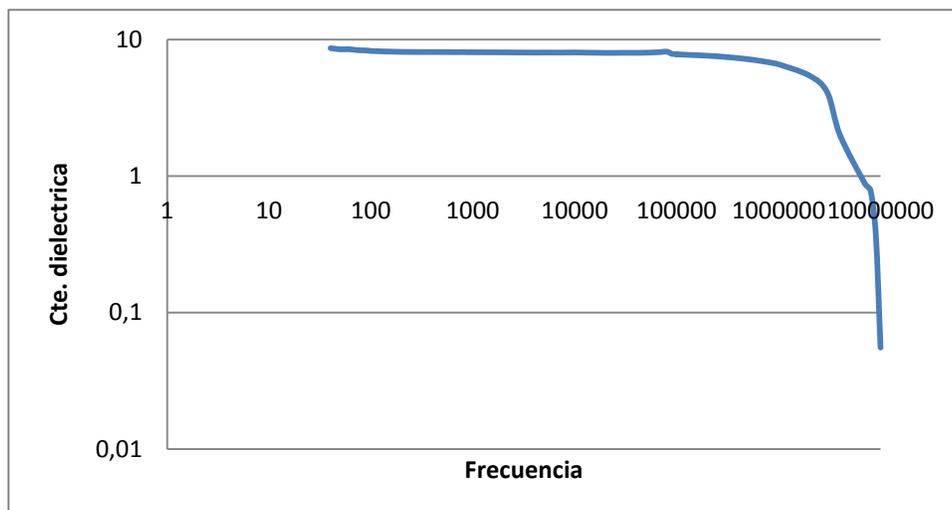


Figura 35. Permittividad real vs Frecuencia Pellet 20% BaTiO₃ Probeta 2.

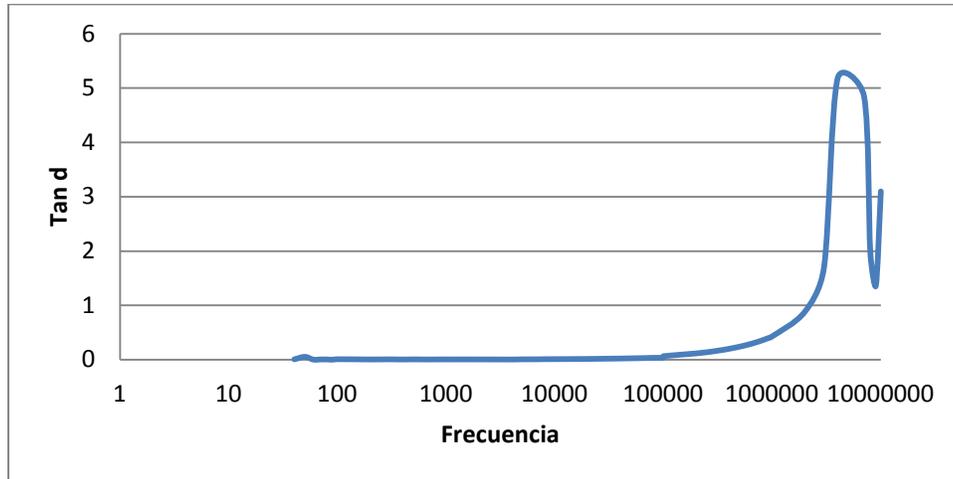


Figura 36. Tangente de pérdidas vs Frecuencia Pellet 20% BaTiO₃ Probeta 2.

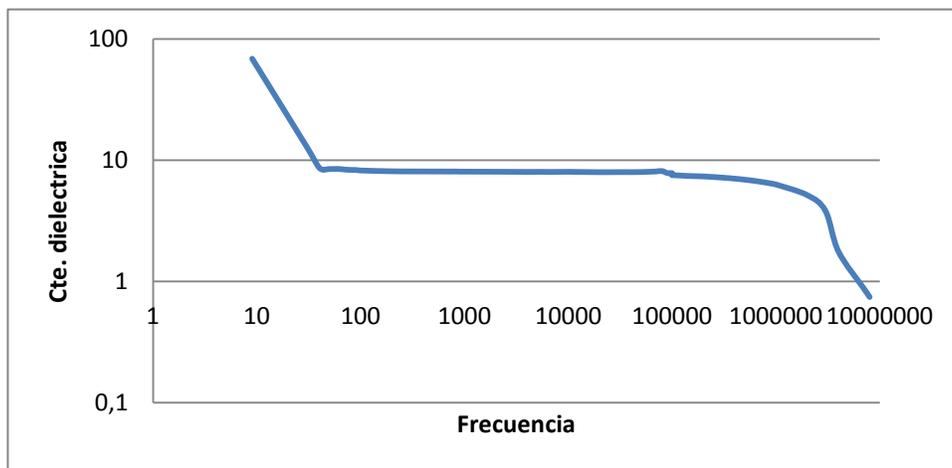


Figura 37. Permitividad real vs Frecuencia PVDF Pellet 20% ZnO Probeta 1.

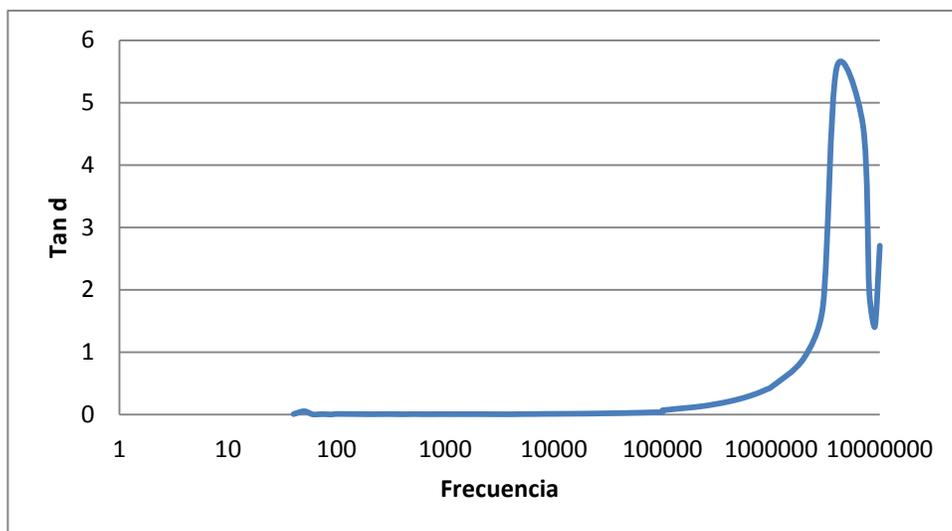


Figura 38. Tangente de pérdidas vs Frecuencia PVDF Pellet 20% ZnO Probeta 1

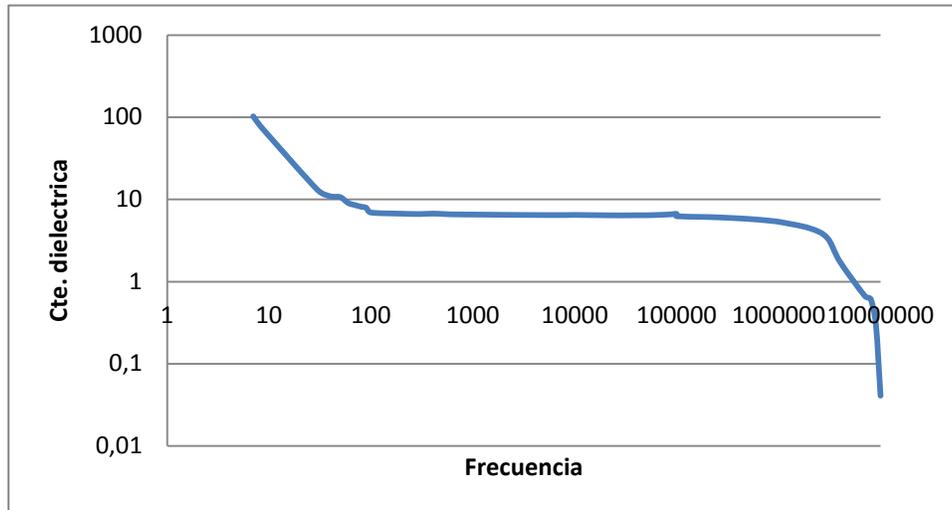


Figura 39. Permitividad real vs Frecuencia PVDF Pellet 20% ZnO Probeta 2.

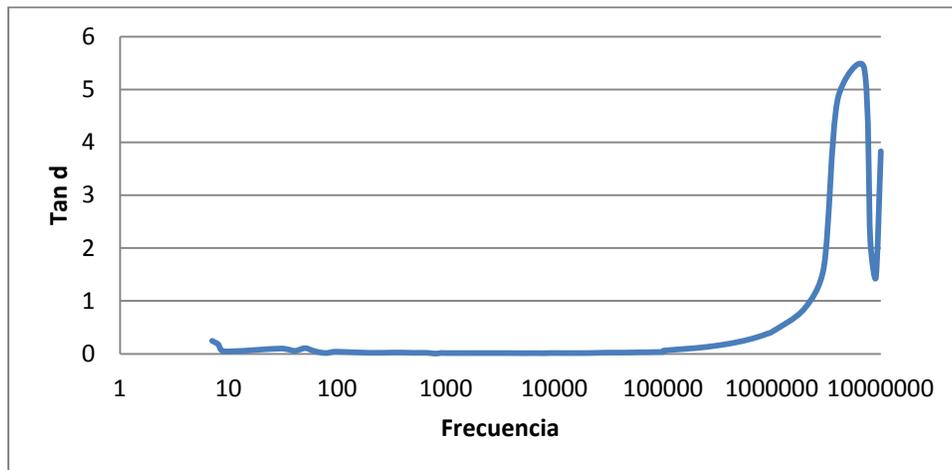


Figura 40 Tangente de pérdidas vs Frecuencia PVDF Pellet 20% ZnO Probeta 2.

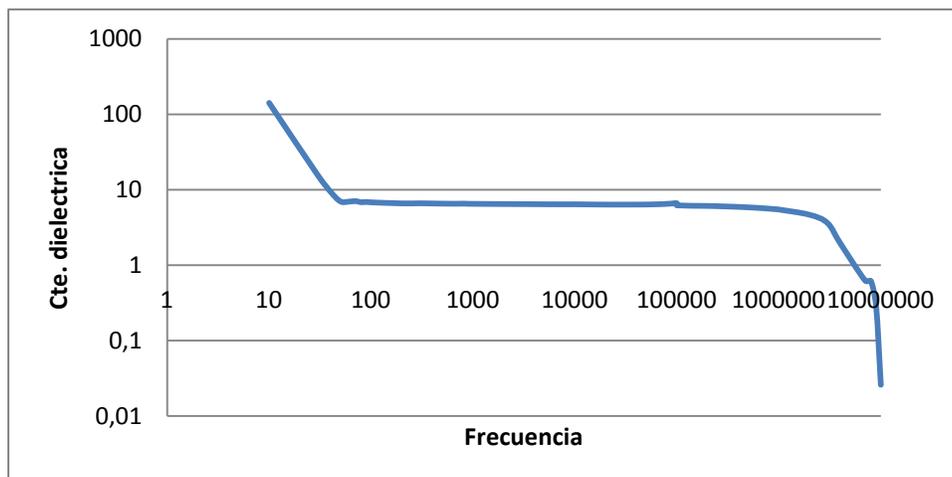


Figura 41. Permitividad real vs Frecuencia PVDF Pellet 40% ZnO Probeta 1.

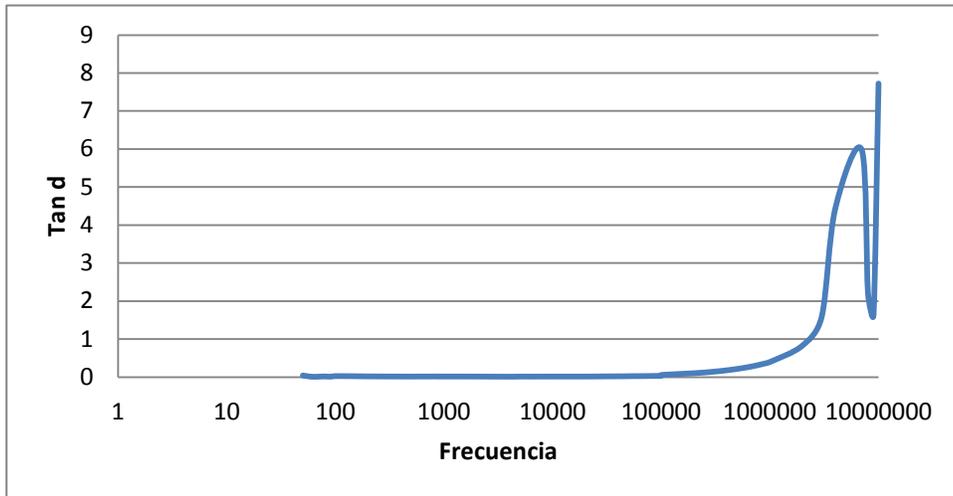


Figura 42. Tangente de pérdidas vs Frecuencia PVDF Pellet 40% ZnO Probeta 1.

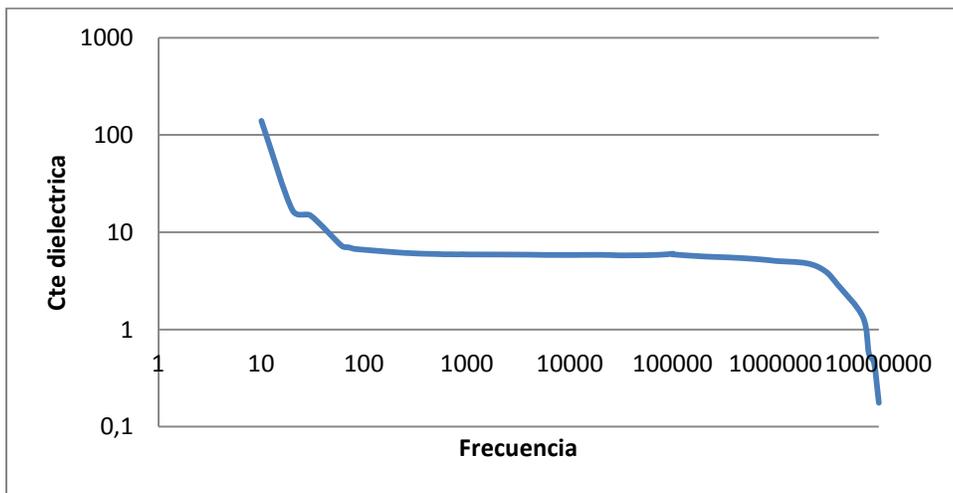


Figura 43. Permitividad real vs Frecuencia PVDF Pellet 20% ZnO Probeta 2.

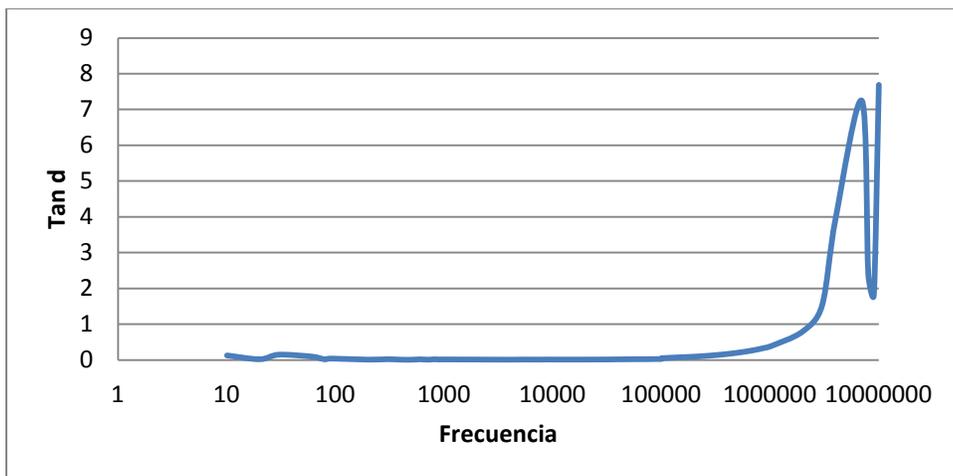


Figura 44. Tangente de pérdidas vs Frecuencia PVDF Pellet 20% ZnO Probeta 2.

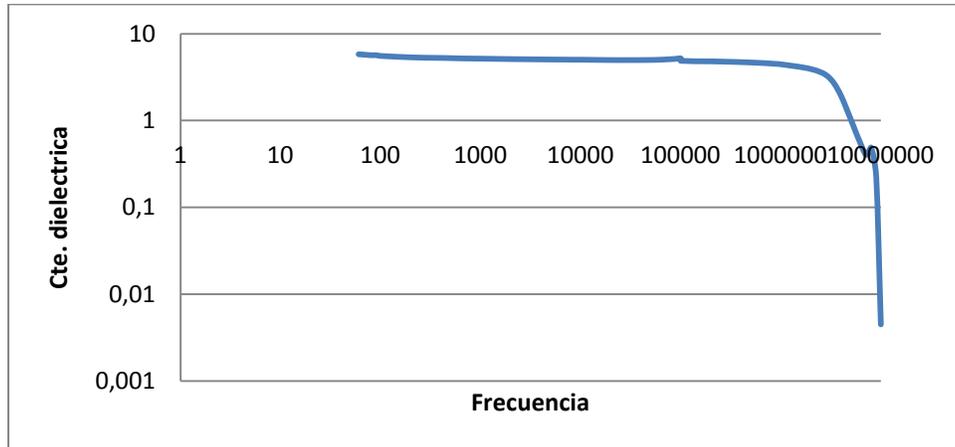


Figura 45. Permitividad real vs Frecuencia PVDF Pellet 60% ZnO Probeta 1.

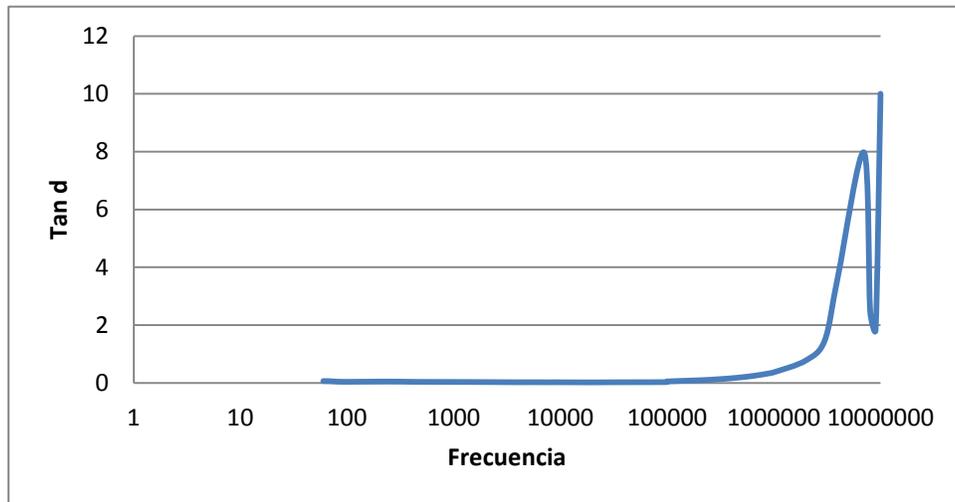


Figura 46. Tangente de pérdidas vs Frecuencia PVDF Pellet 60% ZnO Probeta 1.

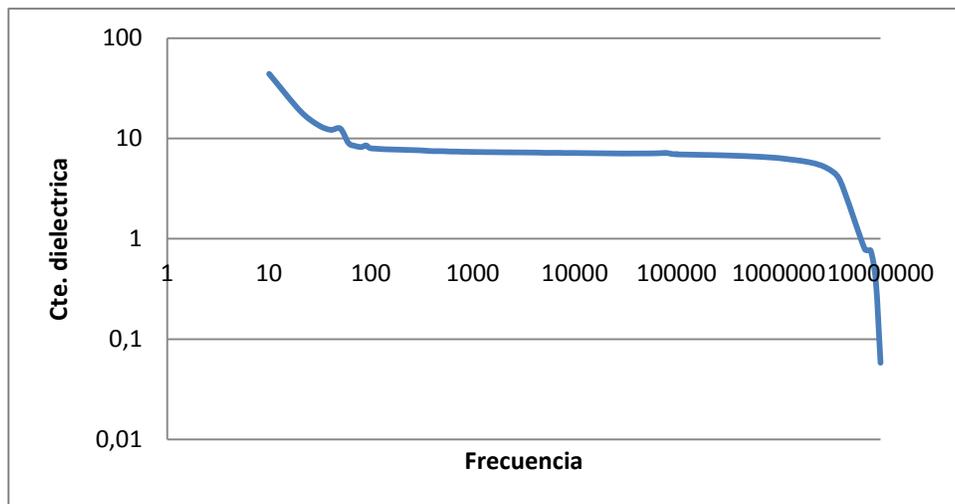


Figura 47. Permitividad real vs Frecuencia PVDF Pellet 60% ZnO Probeta 2.

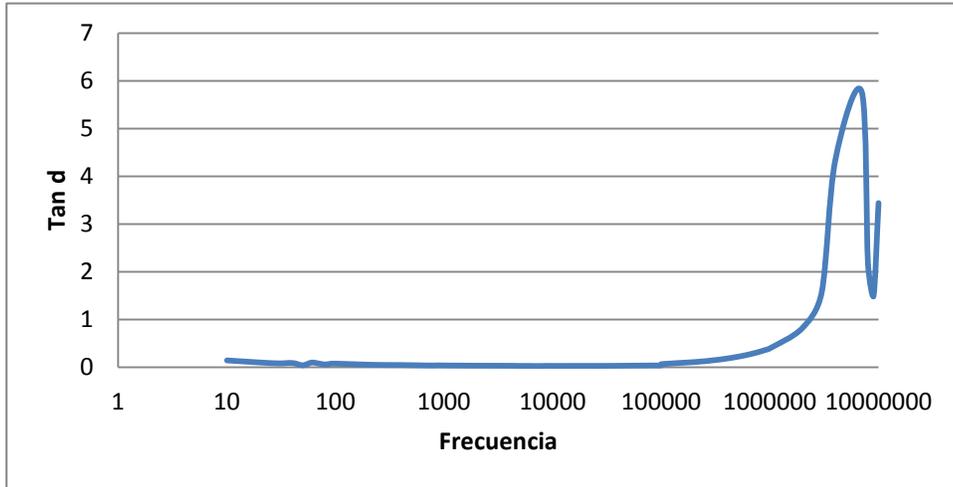


Figura 48. Tangente de pérdidas vs Frecuencia PVDF Pellet 60% ZnO Probeta 2