

29628

**UNIVERSIDAD COMPLUTENSE DE MADRID
FACULTAD DE CIENCIAS QUÍMICAS**



* 5 3 0 9 5 4 9 3 3 1 *

UNIVERSIDAD COMPLUTENSE

TESIS DOCTORAL

**COMPOSITES POLIMÉRICOS SUPERCONDUCTORES
BASADOS EN $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$
ESTRUCTURA Y PROPIEDADES**

CARMEN DEL RÍO BUENO

**Director: Dr. José Luis Acosta Luque
Profesor de Investigación C.S.I.C.**

**INSTITUTO DE CIENCIA Y TECNOLOGÍA DE POLÍMEROS (C.S.I.C.)
Madrid 1994**

Este trabajo ha sido realizado en el Laboratorio de Materiales Compuestos Electroactivos del Instituto de Ciencia y Tecnología de Polímeros del CSIC, bajo la dirección del doctor José Luis Acosta Luque a quien expreso mi más sincero agradecimiento.

Quiero agradecer especialmente a los Drs. Pedro Durán, Carlos Moure y José Ramón Jurado del Instituto de Cerámica y Vidrio del C.S.I.C. la ayuda prestada en todo momento.

Asimismo agradezco al Plan Nacional de Investigación y Desarrollo Tecnológico la concesión de la beca predoctoral y la financiación del proyecto MAT 91-0719 que han permitido la realización de este trabajo.

Por último también deseo agradecer la colaboración y el apoyo de los Drs. Amelia Linares, Enrique Morales y Chelo Rodríguez, así como de María del Carmen Ojeda, todos ellos compañeros de laboratorio durante estos años.

1.- INTRODUCCIÓN

1.1.- Antecedentes	3
1.2.- Objetivos	11
1.3.- Bibliografía	15

2.- MICROESTRUCTURA Y COMPATIBILIDAD

2.1.- Consideraciones generales acerca de mezclas y composites poliméricos	21
2.2.- Efecto del PVA, N, Cu e YBaCuO en la microestructura y la compatibilidad del sistema PVDF/PS	32
2.2.1.- Temperatura de transición vítrea	
Fundamentos teóricos	33
Resultados y discusión	39
2.2.2.- Cinética de cristalización isoterma	
Fundamentos teóricos	64
Resultados y discusión	67
2.2.3.- Crecimiento esferulítico	
Fundamentos teóricos	91
Resultados y discusión	95
2.2.4.- Parámetro de interacción termodinámico	
Fundamentos teóricos	104
Resultados y discusión	107
2.2.5.- Propiedades mecánicas	
Fundamentos teóricos	124
Resultados y discusión	127
2.2.6.- Experimental	
Materiales	135
Procedimiento de mezclado	135
Técnicas analíticas	136
2.3.- Conclusiones	139
2.4.- Bibliografía	144

3.- PROPIEDADES CONDUCTORAS Y SUPERCONDUCTORAS

3.1.- <i>Sistemas poliméricos conductores eléctricos</i>	155
3.2.- <i>Efecto del Cu, N e YBaCuO en las propiedades conductoras y superconductoras de los sistemas PVDF/PS no sinterizados</i>	163
3.2.1.- <i>Espectroscopía de impedancia compleja</i> <i>Consideraciones teóricas</i>	164
3.2.2.- <i>Conductividad y circuitos equivalentes</i> <i>Resultados y discusión</i>	175
3.2.3.- <i>Superconductividad</i> <i>Temperatura crítica</i> <i>Susceptibilidad magnética</i>	193 203
3.3.- <i>Efecto de Cu y N en las propiedades conductoras y superconductoras de los sistemas sinterizados</i>	210
3.3.1.- <i>Sinterización</i> <i>Consideraciones teóricas</i>	211
3.3.2.- <i>Sistemas PVDF/PS/YBaCuO</i> <i>Resultados y discusión</i>	221
3.3.3.- <i>Sistemas PP/YBaCuO</i> <i>Resultados y discusión</i>	224
3.4.- <i>Experimental</i> <i>Materiales</i> <i>Procedimiento de mezclado</i> <i>Técnicas analíticas</i>	232 232 233
3.5.- <i>Conclusiones</i>	241
3.6.- <i>Bibliografía</i>	245
4.- CONCLUSIONES GENERALES	247

1.- INTRODUCCIÓN

1.1.- ANTECEDENTES

La historia de la superconductividad empieza en 1911 en Leiden, Países Bajos, donde H. Kamerlingh Onnes se encontraba desarrollando técnicas criogénicas para enfriar materiales hasta valores próximos al cero absoluto (0 K). En el curso de sus investigaciones consiguió llevar al helio por debajo de su punto de licuefacción (4.2 K) abriéndose con ello el campo de las bajas temperaturas a los procesos industriales.

En aquella época ya se sabía que la resistividad de los metales disminuye de una manera prácticamente lineal con la temperatura hasta 20 K y se quería saber que ocurriría con esta resistividad en las proximidades del cero absoluto. Kamerlingh Onnes eligió el mercurio, elemento que puede conseguirse con un alto grado de

pureza mediante sucesivas destilaciones y que además es conductor en estado metálico. De este modo, y enfriando el mercurio a muy baja temperatura, pudo observarse un fenómeno nuevo y totalmente inesperado: a una temperatura de 4.2 K el mercurio pasaba bruscamente a un estado en el que no ofrecía resistencia alguna al paso de la corriente eléctrica, manifestándose esta transición por una caída muy brusca de la resistividad. Kamerlingh Onnes había descubierto la superconductividad¹.

Poco tiempo después se observó que la misma transición al estado superconductor se producía en otros metales como el plomo y el niobio a temperaturas críticas (T_c) ligeramente más altas. En los años 1930 se observó superconductividad en cuerpos compuestos, principalmente en aleaciones intermetálicas; con estos compuestos el aumento de la temperatura crítica fue prosiguiendo a lo largo de los años en un proceso lento pero bastante regular; hubo que esperar a 1973 para conseguir la temperatura crítica más elevada (23.3 K) con una aleación de niobio y germanio (Nb_3Ge), no consiguiéndose progresos importantes en los años inmediatamente posteriores, razón por la cual los físicos llegaron a temer que no pudiera llegarse mucho más lejos.

Entre tanto se fueron desarrollando numerosas aplicaciones de la superconductividad utilizando la criogenia del helio líquido, especialmente dirigidas a la producción de electroimanes como los que se utilizan tanto en física de las partículas (grandes aceleradores, fusión por confinamiento magnético, etc) como en ingeniería médica (NMR, etc).

Después de los primeros 75 años (1911-1986) de experiencia con estos materiales se empezó a tener un conocimiento más exacto de lo que representa la superconductividad y de las características que acompañan a este tipo de materiales, características que podríamos resumir en tres:

- 1) Son materiales que por debajo de una determinada temperatura no ofrecen resistencia al paso de corriente. Al aumentar la temperatura por encima de ese valor crítico se produce el efecto contrario y el material retorna a un estado resistivo.
- 2) Se comportan como materiales diamagnéticos por debajo de su temperatura crítica cuando se aplican campos magnéticos bajos, es decir, cualquier flujo magnético que se aplique es excluido del material superconductor (efecto Meissner). No obstante si el campo aplicado es suficientemente intenso penetra en el material, desapareciendo la superconductividad cuando la penetración del campo aplicado es total. Al campo magnético que destruye la superconductividad se le denomina campo magnético crítico (H_c).
- 3) La tercera característica está relacionada con la densidad de corriente crítica que es aquella a partir de la cual el material comienza a tener un comportamiento resistivo.

En 1986 el panorama de la superconductividad sufrió una descomunal revolución con el descubrimiento por parte de Bednorz y Müller² de los superconductores de alta temperatura crítica. Este hecho permitió ampliar el campo de aplicación de estos materiales, al ser capaces de soportar elevados campos magnéticos sin que sufran sus propiedades superconductoras.

A partir de este descubrimiento numerosos equipos de investigación han logrado sintetizar nuevos materiales superconductores basados en óxidos³⁻⁵ y con temperaturas críticas cada vez más elevadas. Sin embargo fue en el año 1987 cuando Wu et al.⁶ encontraron, mediante la sustitución de lantano por ytrio en la hasta

entonces mezcla de óxidos más poderosa que se conocía (LaBaCuO), que la temperatura de transición superconductor T_c de la mezcla resultante aumentaba extraordinariamente hasta 93 K. Esto supuso la superación de una barrera tecnológica impuesta por la temperatura de ebullición del nitrógeno líquido (77 K), abriéndose las puertas a un gran número de aplicaciones que anteriormente estaban limitadas por la temperatura de ebullición del helio líquido (4 K). No olvidemos que desde el punto de vista tecnológico y económico la refrigeración a 77 K con nitrógeno líquido es más asequible que la del helio (4 K).

Así pues, a partir del año 1987 se dispone de un material $YBa_2Cu_3O_7$, (en adelante YBaCuO) con un potencial de aplicación enorme dentro de campos tan amplios como: producción, almacenamiento y transporte de energía eléctrica, trenes de alta velocidad por levitación magnética, imanes de alto campo, instrumentación de alta precisión, interconexiones en computadoras, pantallas magnéticas, etc. Sin embargo en la mayoría de las aplicaciones comentadas no ha sido posible todavía emplear el YBaCuO con un cien por cien de efectividad, debido a una serie de inconvenientes relacionados, bien con sus propiedades superconductoras o bien con sus propiedades mecánicas y de estabilidad, de cuya solución depende el futuro del material. Dichos inconvenientes los podemos englobar en tres apartados:

- 1.- Deficiencias en las propiedades intrínsecas del material en su vertiente eléctrica y más concretamente las referidas a las pérdidas a alta frecuencia y sobre todo a la densidad de corriente crítica. Los bajos valores de intensidad de corriente crítica a bajos campos, encontrados en el YBaCuO y sus pérdidas de alta frecuencia le excluirían de la mayoría de las aplicaciones antes comentadas; sin embargo los

esfuerzos realizados en este sentido por los grupos que lideran P. Durán⁹, M. Carreras⁸ y otros, están dando su fruto.

- 2.- Deficiencias en sus propiedades mecánicas^{9,10}. En efecto se trata de materiales muy frágiles con propiedades mecánicas sensiblemente inferiores a los superconductores metálicos convencionales (Nb_3Sn y $NbTi$) lo que ocasiona problemas insolubles en la fabricación de piezas (hilos u otros perfiles) con este material; ante la imposibilidad de conformar piezas simples o complejas por cualquiera de los procedimientos convencionales utilizados en cerámica, algunas veces se opta por la posibilidad de soportarlos en matrices metálicas de elevada conductividad (habitualmente cobre), lo cual origina nuevos problemas en la transformación de perfiles por su elevado peso y coste.
- 3.- El tercer aspecto se refiere a su escasa estabilidad en ambientes contaminados (especialmente humedad y CO_2) que hacen que el material se degrade con relativa facilidad.

Para hacer del $YBaCuO$ un material competitivo las carencias observadas deben superarse. El primer aspecto al que nos hemos referido antes está en vías de solución y los que se refieren a los problemas de manufactura, propiedades mecánicas y estabilidad químico-ambiental comienzan tímidamente a abordarse por la incorporación o impregnación de las cerámicas superconductoras a matrices poliméricas. En este sentido se han descrito varios desarrollos, por ejemplo la impregnación de la cerámica con resina epoxi inhibe la reacción con agua¹¹; el polimetacrilato de metilo (PMMA) mejora algo las propiedades de fractura de la cerámica¹²; la impregnación con metacrilato de cerámicas superconductoras por

compactación seca a partir de grano de YBaCuO de diferente estructura porosa, mejora sus propiedades en flexión y queda estabilizada frente a agresivos externos¹³; la incorporación de YBaCuO a un copolímero de metacrilato de tetrahidro furfural/oligoureano mejora en términos generales las propiedades mecánicas de la cerámica superconductora¹⁴, pero afecta sensiblemente a sus propiedades superconductoras, no porque el YBaCuO las hubiera perdido sino por deficiencias en la conectividad entre partículas; la incorporación de hasta un 80% de YBaCuO a policloruro de vinilo (PVC)^{15,16} consigue filmes que tienen una buena plasticidad a temperatura ambiente pero no presentan signos claros de percolación; polímeros conductores tales como politiofenos y sus derivados, polianilinas, polipirroles, etc.¹⁷ han sido utilizados para estabilizar filmes de YBaCuO depositados sobre sustratos de MgO vía láser; también se ha tratado de estabilizar mediante la polimerización vía plasma de tetrafluoreteno¹⁸ (CF₂-CF₂) pero los materiales resultantes siguen sin poderse conformar claramente en perfiles simples y complejos con ciertas garantías mecánicas.

Además de los trabajos comentados que como se ve no logran mejorar las propiedades mecánicas y de estabilización manteniendo las características superconductoras de la cerámica, no se ha encontrado ningún otro en la bibliografía científica especializada aunque se sabe que numerosos grupos persiguen este objetivo.

La obtención con éxito de sistemas poliméricos electroactivos extrínsecos, esto es, partículas electroactivas conductoras, superconductoras, etc., finamente divididas e incorporadas por cualquier método físico a una matriz polimérica, pasa por una correcta elección del sistema polimérico que va a contener las mencionadas partículas en contra de lo que se pensaba hace unos años, ya que la matriz polimérica

no actúa como un soporte inerte de la carga sino que juega un papel decisivo en el proceso de conducción a varios niveles:

- a) Favorecer la interconectividad (percolación) de las partículas.
- b) Facilitar la posible conducción eléctrica a través de un mecanismo túnel (tunneling effect) en el caso de que las partículas no estén percoladas.
- c) Permitir la incorporación de grandes cantidades de material electroactivo en forma de polvo o fibras, manteniendo unas propiedades mecánicas razonables del composite final.

En efecto, el sistema polimérico debe favorecer la interconectividad de las partículas con la formación de una red continua más o menos ordenada en el interior del polímero, puesto que la conducción electrónica de este tipo de sistemas se efectúa fundamentalmente a través de un multicontacto continuo (percolación entre las partículas).

Cuando éste no se logra con un cien por cien de efectividad el sistema polimérico debe favorecer la conducción electrónica a través de un mecanismo túnel^{15,16} que como sabemos aparece cuando la matriz polimérica aislante que separa dos partículas conductoras permite el paso de la corriente a su través mediante un proceso que implica la disminución de su resistividad volumétrica. Para que se produzca este fenómeno se deben cumplir varias condiciones, entre ellas las de estar situadas las partículas a una distancia inferior a 10 nm; en caso contrario la probabilidad de que se produzca el efecto túnel decrece exponencialmente con la distancia.

Por último el polímero en un sistema conductor extrínseco debe permitir

incorporar la mayor cantidad posible de carga, siempre y cuando se mantengan las propiedades mecánicas en un nivel razonable. Entre otras ventajas esta circunstancia favorece la percolación y el efecto túnel, ya que por una parte aumenta la probabilidad de que dos partículas adyacentes se toquen y por otra acorta la distancia entre ellas. Pues bien, la capacidad de incorporar cantidades elevadas de carga a un sistema polimérico depende de la mojabilidad de la carga (wettability) por la matriz polimérica, siendo esta mojabilidad muy sensible tanto a las interacciones específicas que puedan existir entre la partícula y la matriz polimérica, como a determinadas magnitudes físicas dependientes de la interacción, entre las que destacan la tensión superficial. En algunos sistemas conductores extrínsecos se ha podido comprobar^{19,20} que cuando la diferencia de tensión superficial entre polímero y carga es grande, las partículas tienden a agregarse y cuando es pequeña tienden a homogeneizarse en la matriz. En el primer caso se consiguen conductividades elevadas a bajos porcentajes de carga ($\approx 5\%$) mientras que en el segundo caso hay que incorporar mayores contenidos ($> 25\%$) para obtener la misma conductividad.

Para desarrollar pues con éxito un composite polimérico superconductor que cumpla los requisitos comentados, la ciencia de polímeros dispone en la actualidad de recursos eficaces para lograrlo entre los que destacamos la correcta elección del sistema polimérico.

1.2.-OBJETIVOS

El objetivo principal y último del trabajo que se expone en la presente Memoria es la obtención de composites poliméricos superconductores estables mediante la incorporación de YBaCuO (cerámica superconductora) a una matriz polimérica, para lo cual se hace necesario además de disponer de una cerámica superconductora con buenas propiedades intrínsecas, seleccionar una matriz polimérica adecuada tanto desde el punto de vista mecánico como eléctrico.

En este orden de cosas el primer problema que se nos planteó fue la elección del sistema polimérico adecuado, elección que no resultó fácil en principio por no haber mucha experiencia al respecto. Sin embargo parecía lógico pensar que un sistema adecuado sería un sistema polimérico conductor porque aunque en el supuesto de que no se llegase a una interconectividad total entre las partículas superconductoras, la libre circulación de carga estaría garantizada, a imagen y semejanza de lo que le ocurre al YBaCuO cuando se embute en cobre metálico por los motivos anteriormente comentados.

Dentro de los polímeros conductores disponibles por síntesis física y química nos decantamos por los sistemas extrínsecos, debido a las pésimas propiedades mecánicas que presentan los sistemas conductores intrínsecos (poliacetilenos, polipirroles, etc); así como su deficiente estabilidad ambiental y nula procesabilidad a través de cualquier vía térmica. Concretamente nos decidimos por un sistema polimérico conductor extrínseco formado por una mezcla polimérica incompatible (polifluoruro de vinilideno (PVDF) y poliestireno (PS)) a la que incorporamos negro de carbono (N) o cobre metálico finamente dividido (Cu) en las proporciones adecuadas.

Las razones por la que nos inclinamos por estos sistemas han sido fundamentalmente dos:

- 1.- Ambos polímeros por separado nos habían dado buenos resultados desde el punto de vista eléctrico y mecánico en estudios previos.
- 2.- Este sistema nos permitiría profundizar en la compatibilización de sistemas poliméricos incompatibles a través de cargas u otros polímeros como una de las vías más eficaces para diseñar y desarrollar materiales poliméricos avanzados, además de ser un campo al que nos venimos dedicando desde hace algún tiempo²³⁻²⁹.

En este sentido en la primera parte del trabajo se estudia el efecto que aditivos conductores tales como negro de carbono, cobre metálico e YBaCuO, u otro polímero como el poliacetato de vinilo (PVA) tienen en la microestructura, en la compatibilidad y en las propiedades mecánicas del sistema PVDF/PS, lo cual se realiza mediante el análisis de :

- la temperatura de transición vítrea (T_g) de los componentes obtenida vía mecanodinámica (DMTA) y térmica (DSC).
- la cinética de cristalización isoterma del PVDF en los diferentes sistemas.
- el crecimiento esferulítico del PVDF contenido en los diferentes sistemas utilizando microscopía óptica de transmisión (MOT).
- el parámetro de interacción termodinámico de Flory-Huggins (χ_{12}) obtenido a través de medidas térmicas (DSC).

- el módulo de rigidez obtenido por vía mecanodinámica (DMTA).
- y la microscopía electrónica de barrido (SEM).

En la segunda parte de la memoria se aborda la caracterización eléctrica (conductora y superconductora) de los diferentes sistemas desde dos ópticas diferentes:

- analizando los sistemas de partida sin sinterizar
- analizando los sistemas sinterizados

La sinterización es un procedimiento muy utilizado en el campo de los materiales cerámicos mediante el cual el material se densifica y mejora sensiblemente sus propiedades mecánicas sin perder su forma previa. Aplicar este procedimiento a los materiales que estamos estudiando supone un gran avance, sobre todo en aquellos compuestos de YBaCuO que no presentan transición superconductora lo cual es un síntoma claro de que las partículas de YBaCuO no están interconectadas; con este método se puede conseguir un material superconductor con la forma precisa y con unas propiedades mecánicas relativamente buenas. Supongamos que queremos construir un hilo superconductor de YBaCuO; para ello partiríamos del composite polimérico de composición adecuada, lo conformaríamos térmicamente en forma de hilo del grosor requerido y lo sinterizaríamos; el material resultante tendría la forma prefijada, unas propiedades mecánicas muy superiores al YBaCuO en su estado puro y las propiedades superconductoras inherentes a la propia cerámica, ya que al sinterizar el material densifica y las partículas se percolan perfectamente.

En este orden de cosas en la primera parte del tercer capítulo se aborda el

estudio de las propiedades eléctricas de los diferentes sistemas, básicamente a través de la espectroscopía de impedancia compleja y el análisis de la susceptibilidad magnética. En la segunda parte del capítulo se detallan los resultados obtenidos en la caracterización eléctrica de los materiales resultantes de sinterizar los compuestos de YBaCuO estudiados en la primera parte del capítulo. Por último se recogen los resultados obtenidos en el análisis estructural y eléctrico de los sistemas PP/N/YBaCuO y PP/Cu/YBaCuO como sistemas alternativos a PVDF/PS/N/YBaCuO y PVDF/PS/Cu/YBaCuO.

1.3.- BIBLIOGRAFÍA

- 1.- H.K. Onnes, Commun. Phys. Lab., Univ. Leiden, **120b** (1911) 3.
- 2.- J.G. Bednorz y K.A. Müller, Z. Phys., **B64** (1986) 189.
- 3.- D.C. Johnston, H. Prakash, W.H. Zachariasen y R. Visvanathan, R. Mater. Res. Bull., **8** (1973) 777.
- 4.- A.W. Sleight, J.K. Gillson y P.E. Biersteor, Solid State Commun., **17** (1979) 299.
- 5.- G. Takagi, S. Uchida, K. Kitazawa y S. Tanaka, Japan J. Appl., **26** (1987) L123.
- 6.- M.K. Wu, J.R. Ashburn, C.J. Torng, P.H. Hor, R.L. Gao, Z.J. Huang, Y.Q. Wang y C.W. Cull, Phys. Rev. Lett., **58** (1987) 908.
- 7.- P. Durán, J.L. Acosta, C. Moure, J. Rincón, J.R. Jurado, C. Pascual, P. Recio, J.F. Fernández y J. Tartaj, Midas Prog., "Superconductivity in Spain", (1990) 93.
- 8.- M. Carrera, M.A. Crusellas et al., Midas Prog., "Superconductivity in Spain", (1990) 61.
- 9.- S. Block, G.J. Piermarini, R.G. Munro y W. Wongng, Adv. Ceram. Mater., **2(3B)** (1987) 388.
- 10.- B. Bidge y R. Round, J. Mat. Sci. Lett., **7** (1988) 63.
- 11.- R. L. Barnes y R.A. Laudise, Appl. Phys. Lett., **51(17)** (1987) 1373.
- 12.- S. Yalvac y J.H. Hand, J. Am. Ceram. Soc., **67(3)** (1984) 155.
- 13.- S. Salib y C. Vipulanandan, J. Am Ceram. Soc., **73(8)** (1990) 2323.
- 14.- N. McN Alford, J.D. Birchall, W.J. Clegg, M.A. Harmer y K. Endall,

- "Polymer Composite Comprising Superconducting $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$ Particles", ICI Advanced Materials P.O. BOX II, Runconn Heath UK, 1990.
- 15.- P. Valko, A. Gruskova y M. Michalikova, *J. Appl. Phys.*, **73(10)** (1993) 6867.
- 16.- J. Unsworth, J. Du, B.J. Crosby y P. Bryant, *Mat. Res. Bull.*, **26** (1991) 1041.
- 17.- S.G. Haupt, D.R. Riley y J.T. McDevitt, *Adv. Mater.*, **5(10)** (1993) 755.
- 18.- K. Sato, S. Omae, K. Kojima, T. Hashimoto y H. Koinuma, *Japan. J. Appl. Phys.*, **27(11)** (1988) L2088.
- 19.- T.A. Skotheim, "Handbook of Conducting Polymers", Marcel Dekker Inc., NY p.205 (1986).
- 20.- K. Misayama, K. Vatanabe, E. Jojima, H. Aida, M. Sumita y K. Ishikawa, *J. Mater. Sci.*, **17** (1982) 1610.
- 21.- A.T. Ponomarenko, V.G. Sheuchenko, I.A. Tchmotin, A.A. Ouchinnikov y N.S. Enikolopyan, "Polymer Composites", Walter Guyter y COo., Berlin, NY (1986).
- 22.- G. Olabisi, L.M. Robenson y M.T. Shaw, "Polymer-Polymer Miscibility", Academic Press, (1979).
- 23.- J.W. Barlow y D.R. Paul, *Polym. Eng. Sci.*, **27(20)** (1987) 1482.
- 24.- J.L. Acosta, C.R. Herrero y E. Morales, *Angew. Makromol. Chem.*, **175** (1990) 129.
- 25.- A. Linares, C. del Rfo y J.L. Acosta, *J. Non-Crys. Solids*, **131-133** (1991) 1149.

- 26.- E. Morales, C.R. Herrero y J.L. Acosta, Polym. Networks Blends, **2(3)**
(1992) 153.

2.- MICROESTRUCTURA Y COMPATIBILIDAD

2.1.- CONSIDERACIONES GENERALES ACERCA DE MEZCLAS Y COMPOSITES POLIMÉRICOS.

Las mezclas de polímeros comerciales se conocen desde antiguo¹⁻³. Sin embargo el estudio sistemático de las mismas no comienza hasta principio de los años 70 con unos objetivos científicos y económicos muy claros: sentar las bases para diseñar materiales avanzados más económicos y con propiedades especiales o mejores que los ya existentes, sin olvidarnos de la incidencia que un estudio de esta naturaleza puede tener en la resolución de un problema de gran repercusión ecológica como es la eliminación de los residuos plásticos procedentes de las basuras urbanas e industriales mediante la fabricación de otros productos alternativos.

Uno de los factores determinantes en el diseño de cualquier material basado en una mezcla de dos polímeros es el grado de miscibilidad, compatibilidad o solubilidad de un componente en el otro, ya que dicha compatibilidad afecta a la mayoría de las propiedades del producto final.

Desde un punto de vista exclusivamente termodinámico las mezclas se pueden clasificar en miscibles, parcialmente miscibles e inmiscibles. La miscibilidad está ligada al concepto termodinámico de homogeneidad, a la existencia de una fase única y a la isotropía de sus propiedades; en definitiva, una mezcla miscible es una auténtica disolución de un polímero en otro, entendiéndose por tanto que el grado íntimo de mezcla es similar al que se pueda dar entre dos líquidos orgánicos miscibles. Cuando esto no es así, las mezclas inmiscibles y parcialmente miscibles aparecen como una dispersión de fases de uno y otro polímero, con unas interfases claramente diferenciadas y que son en general puntos débiles en cuanto al material lo sometemos a tensiones o deformaciones.

Sin embargo desde un punto de vista tecnológico la visión de la miscibilidad es totalmente diferente; basta con que el material se comporte como si estuviera constituido por una sola fase (una única transición vítrea, propiedades mecánicas mejoradas respecto a los polímeros de partida, etc) para que el sistema sea catalogado como compatible, aunque realmente se trate de una mezcla inmiscible o parcialmente miscible desde el punto de vista termodinámico pero con un alto grado de homogeneidad y dispersidad entre las fases.

La magnitud termodinámica que gobierna la miscibilidad es la energía libre de mezcla (ΔG_m) que viene relacionada con la entalpía de mezcla (ΔH_m), la entropía de mezcla (ΔS_m) y la temperatura (T) por la expresión:

El primer requisito que tiene que cumplir una mezcla compatible es que la

$$\Delta G_m = \Delta H_m - T\Delta S_m \quad /2.1.1./$$

energía libre de mezcla sea negativa ($\Delta G_m < 0$) aunque no es el único; en efecto, si representamos la energía libre de Gibbs en función de la composición (Figura 2.1.1.) se presentan tres casos extremos en experiencias isotermales:

- 1.- Curva I. Cuando ΔG_m es positivo en todo el rango de composiciones los dos polímeros se separan en fases que son composicionalmente puras en cada componente.
- 2.- Curva II. Cuando ΔG_m es negativo y además se cumple como segundo requisito:

$$\left(\frac{\delta^2 \Delta G_m}{\delta \phi_A^2}\right)_{T,p} > 0 \quad /2.1.2./$$

entonces la mezcla es totalmente compatible independientemente de su composición.

- 3.- Curva III. Una mezcla cuya energía libre varía según la mencionada curva representa un sistema que cumple el primer requisito de miscibilidad pero no cumple el segundo requisito, es decir, la derivada segunda de la energía libre de mezcla con respecto a la composición no es mayor que cero, con lo cual el sistema se separa en dos fases cuyas composiciones vendrían fijadas por los dos mínimos de la curva.

Sin embargo muchos polímeros presentan variaciones de miscibilidad con la temperatura, razón por la cual es de gran trascendencia conocer el diagrama de fases. Este se puede obtener a partir de la variación de la energía libre frente a la composición, si conocemos estas curvas a diferentes temperaturas. En efecto, trasladando los mínimos y los puntos de inflexión de estas curvas (Figura 2.1.2.a.)

a un diagrama de temperatura-composición, obtenemos el correspondiente diagrama de fases (Figura 2.1.2.b.). La curva que une en esta figura los mínimos se llama Binodal y la curva que une los puntos de inflexión se llama Espinodal. El área entre ambas curvas nos señala la zona metaestable del sistema que se puede definir como la zona en la cual la mezcla es estable cuando se producen pequeños cambios de composición pero inestable cuando estos cambios son suficientemente grandes; la espinodal es por tanto el límite de la metaestabilidad. El área interna de la espinodal nos señala el rango de composiciones y temperaturas en el que la mezcla es inestable, lo cual quiere decir que en cualquier punto de esta zona tiene lugar la separación de fases como un mecanismo que pone en juego el sistema para reducir su energía libre; en este caso se obtienen dos fases con las composiciones que nos señala la binodal a la temperatura de ensayo; en estos puntos el sistema está en equilibrio termodinámico, es decir:

$$\frac{\delta(\Delta G_m)_B}{\delta\phi_A} = \frac{\delta(\Delta G_m)_B'}{\delta\phi_A} \quad /2.1.3./$$

El área externa a la binodal en el diagrama de fases nos indica las temperaturas y las composiciones en las que el sistema es miscible, ya que en cualquier punto se cumple el segundo requisito de miscibilidad (ecuación 2.1.2.).

Hay un punto del diagrama (el punto A) en el que se cumple:

$$\frac{\delta^2(\Delta G_m)}{\delta\phi_A^2} = \frac{\delta^3(\Delta G_m)}{\delta\phi_A^3} = 0 \quad /2.1.4./$$

a este punto se le llama (en el caso que nos ocupa) UCST "upper critical solution temperature" o temperatura de solución consoluta superior. Hay otros sistemas que presentan un punto llamado LCST "lower critical solution temperature" o temperatura

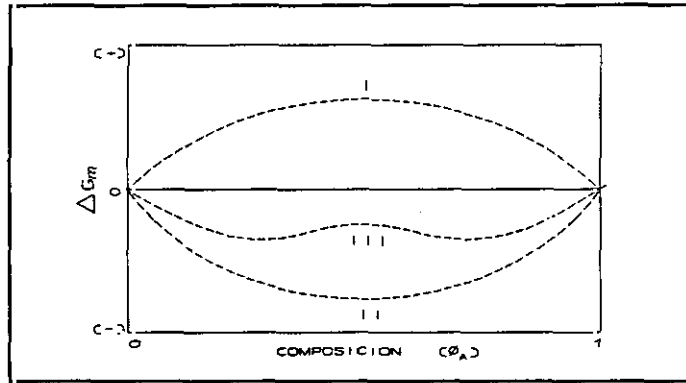


Figura 2.1.1.- Representación gráfica de la energía libre de Gibbs en función de la composición de la mezcla.

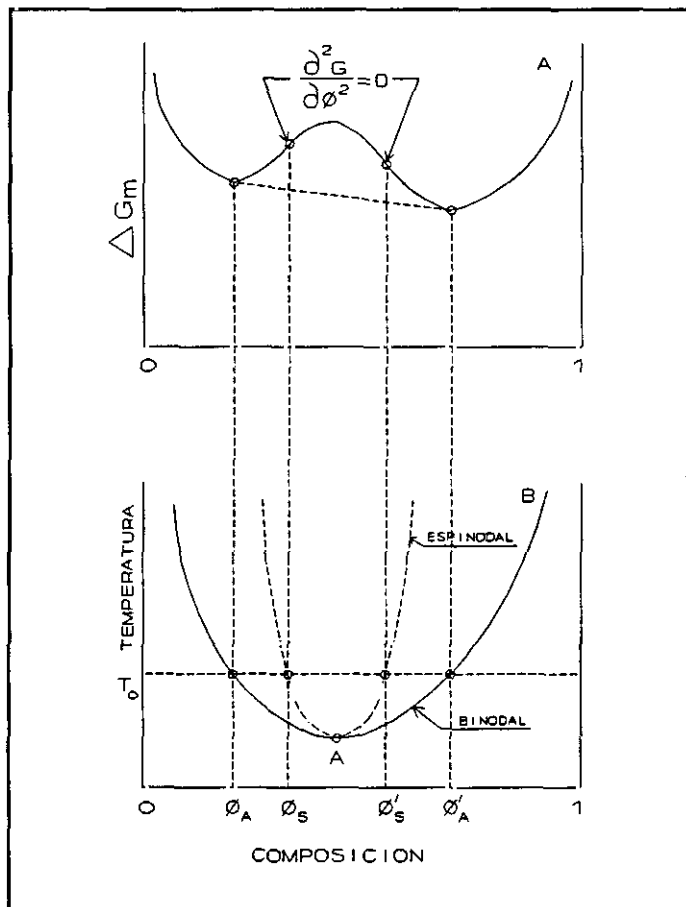


Figura 2.1.2.- Representación gráfica de un diagrama de fases.

de solución consoluta inferior. Estos puntos se utilizan en la práctica para definir el tipo de comportamiento que tiene el sistema, en el sentido que sistemas con comprobada LCST se asocian a mezclados de tipo exotérmico y aquellos sistemas que poseen UCST se asocian a mezclas que se mezclan endotérmicamente⁴. Los comportamientos UCST son bastante raros; se atribuyen a la circunstancia de que se producen a temperaturas en las que la mezcla está "congelada" al estar por debajo de su temperatura de transición vítrea, por lo que se supone que no tiene lugar la separación de fases por puros impedimentos cinéticos⁴.

Si queremos pues conocer la miscibilidad de una mezcla binaria debemos ser capaces de determinar la energía libre de mezcla y sus variaciones con la composición y la temperatura; sin embargo la energía libre de mezcla no puede ser determinada experimentalmente de forma directa, por lo que tenemos que recurrir a otras magnitudes relacionadas con ella, por ejemplo la entropía (ΔS_m) y la entalpía (ΔH_m) de mezcla; a través de estas magnitudes sabemos que la mayoría de las mezclas poliméricas son inmiscibles debido al extraordinariamente pequeño cambio entrópico que se produce cuando se mezclan dos polímeros; para la mayoría de los polímeros el término $T\Delta S_m$ de la ecuación /2.1.1./ alcanza un valor de $T\Delta S_m \approx 0.005 \text{ cal}\cdot\text{g}^{-1}$; en base a este valor y para que la energía libre de mezcla de un sistema polimérico se haga negativa, la entalpía de mezcla (ΔH_m) debe ser menor que $T\Delta S_m$ (ligeramente endotérmica) o negativa (exotérmica). Para que esto ocurra deben existir interacciones fuertes entre los dos polímeros que se intentan mezclar. Estas interacciones pueden ser del tipo ácido-base, puentes de hidrógeno, complejos de transferencia de carga, etc). De esta forma se produce un estado favorable que facilita la miscibilidad, pero esta circunstancia se da en muy pocos polímeros. Teorías recientes⁵ señalan que la miscibilidad de dos polímeros es el resultado del balance energético entre

interacciones dispersivas y específicas, todas ellas englobadas en el parámetro de interacción termodinámico deducido de la teoría de Flory-Hüggins, del que hablaremos más adelante.

Según comentábamos antes, no existen demasiadas mezclas miscibles. Sin embargo es posible mejorar la compatibilidad o miscibilidad de los sistemas inmiscibles a través de diferentes mecanismos químicos y físicos que en la actualidad están teniendo un interés enorme por razones obvias. De entre los métodos químicos podemos destacar:

- a) Pequeñas modificaciones de la estructura. Si dos polímeros forman un sistema incompatible pero se sospecha que su energía libre de mezcla no es excesivamente positiva, es posible mejorar su compatibilidad mediante una pequeña modificación de su estructura (por ejemplo halogenando la cadena polimérica), por copolimerización^{6,7} o también modificando la tacticidad⁸.
- b) Formación de copolímeros de bloque o injerto. Varias teorías predicen que el enlace covalente (incluso un solo enlace covalente) incrementa significativamente el grado de compatibilidad de los componentes^{9,10}.
- c) Formación de redes interpenetrantes. La formación de redes interpenetrantes a partir de la polimerización in situ de los componentes y posterior entrecruzamiento, ha demostrado ser uno de los métodos más eficaces para compatibilizar polímeros^{11,12}.
- d) Entrecruzamiento. Uno de los últimos resortes que posee por el momento la química macromolecular para compatibilizar dos polímeros inmiscibles es el entrecruzamiento, restringido claro está, para aquellas

*cadena polimérica susceptible de ser entrecruzadas*¹³.

- e) Introducción de grupos interactantes. Es uno de los métodos químicos de mayor proyección de futuro y que se basa en la introducción química de grupos que sean capaces de desarrollar interacciones muy fuertes: puentes de hidrógeno, ácido-base, etc^{14,15}.

De entre los métodos físicos podemos destacar los que se refieren a la incorporación a sistemas poliméricos incompatibles de otros polímeros o aditivos inorgánicos finamente divididos. En estos casos la compatibilización tiene lugar en la interfase, zona compleja en la que entran en juego multitud de procesos, por ejemplo:

- Es un espacio donde se genera una gran concentración de tensiones que se desarrollan por la diferente expansión térmica de los componentes.
- Sirven como lugares preferenciales de adsorción o desorción de determinados segmentos macromoleculares.
- Es un lugar donde se producen reacciones químicas por efecto de la actividad superficial de la carga, pudiendo en determinadas ocasiones catalizar degradaciones térmicas localizadas.
- Entran en juego fenómenos de adhesión relacionados íntimamente con los fenómenos de compatibilidad.
- En polímeros cristalizables es una región especialmente predispuesta a fenómenos de cristalización preferencial alrededor de las partículas de carga produciéndose microordenamientos diferenciados a los de la propia matriz¹⁶.
- Afecta o puede afectar a la microviscosidad circundante a la carga¹⁷, etc.

Dejando a un lado de momento los procesos propios y característicos de la interfase y circunscribiéndonos al espacio físico que ocupa, su concepción ha variado a lo largo de los tiempos. En un principio la concepción de la interfase estaba basada en el concepto de Hashin y Rosen¹⁸ (Figura 2.1.3.a.), según el cual la interfase estaba restringida a la zona de contacto entre el polímero y la carga y sus características específicas iban a repercutir de forma especial en las propiedades tecnológicas del material resultante. En este sentido una buena adhesión induciría una mejora en las propiedades mecánicas y una mala adhesión afectaría negativamente a las propiedades.

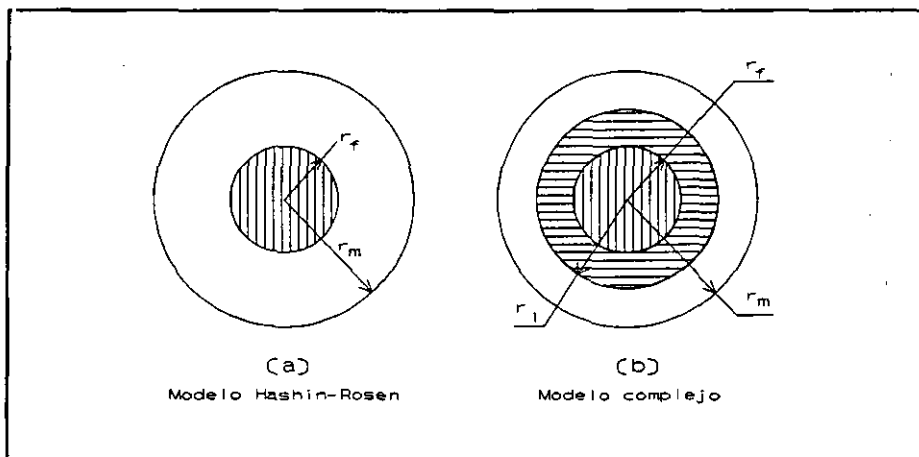


Figura 2.1.3.- Modelos de interfase partícula-matriz polimérica.

Teorías más recientes¹⁹⁻²⁴ señalan que no sólo la adhesión entre los polímeros y las cargas es la responsable de las mejoras que se producen en las propiedades, sino que interviene de forma decisiva una zona intermedia a la que se denomina mesofase y cuya representación gráfica aparece idealizada en la Figura 2.1.3.b.. En función del tipo de carga, polímero y grado de interacción del polímero con la

superficie del sólido se forma una capa superficial de espesor variable en la periferia de la partícula, cuyas propiedades morfológicas y estructurales difieren de las del polímero base aunque su composición química sea la misma.

La formación de la mencionada interfase se materializa a través de un proceso muy similar al de formación de estructuras cristalinas a partir del fundido en materiales poliméricos cristalizables, y que no es más que un empaquetamiento denso en determinadas regiones ordenadas como consecuencia de la transferencia de masa hacia esa región, siempre y cuando se cumplan una serie de condicionamientos químicos, cinéticos y termodinámicos²⁵ y además exista libertad relativa de movimientos de cadena.

La transferencia de masa es resultado de saltos sucesivos de segmentos poliméricos y no tiene una dirección preferente en ningún sentido, sino que se rige por leyes estadísticas. Sin embargo cerca de la interfase y cuando existe flexibilidad de cadena, la transferencia de masa tiene un gradiente direccional que es función de la composición de fuerzas entre:

- la energía cohesiva del polímero (W_c) y
- el trabajo termodinámico de adhesión entre el polímero y el sólido (W_a), magnitud que está relacionada con la energía libre superficial del sólido.

Si la energía cohesiva (W_c) es más débil que el trabajo termodinámico de adhesión (W_a), el gradiente resultante se dirigirá hacia la superficie y comenzará la formación de una estructura nueva (mesofase). Por esta razón desde el punto de vista termodinámico podemos considerar que una carga es activa, es decir, con capacidad para formar la mesofase cuando $W_a > W_c$ y no activa cuando $W_a = W_c$; el caso $W_a < W_c$

no tiene significado termodinámico pero no se puede descartar en los sistemas reales.

La transferencia de masa que conduce a la adsorción de cadenas poliméricas en la superficie de las partículas y por tanto a la formación de estructuras ordenadas (mesofase), es un hecho que se ha comprobado en las soluciones concentradas de polímeros con cargas²⁶ y en la mayoría de los compuestos macromoleculares a base de polímeros amorfos y termoendurecibles^{27,28}. Los estudios llevados a cabo con dichos compuestos han establecido que las características de la mencionada mesofase dependen en primer lugar de la energía libre superficial del sólido, además de otros factores como los cinéticos (por ejemplo la velocidad de enfriamiento) y los térmicos, como la capacidad calorífica y/o los coeficientes de expansión térmica del polímero y la carga, cuya desigualdad provoca un efecto de compresión o expansión de la mesofase, ocasionando lógicamente cambios en la densidad de empaquetamiento, grietas, defectos, etc en la mesofase. Todo esto nos confirma la dificultad que supone estudiar y relacionar de una forma simple las propiedades macroscópicas de los sistemas compuestos a base de polímeros amorfos con las características de sus regiones interfásicas.

Aún resulta más complicado el estudio de los composites plásticos a base de polímeros cristalinos, ya que en ellos aparece una nueva complicación, cual es la perturbación que ocasiona la partícula inorgánica en la estructura cristalina del polímero a varios niveles. La conjunción de todos estos factores lleva consigo el establecimiento de un nuevo orden estructural (si se compara con la estructura original) que dependerá tanto de las características físicas de las partículas como de su energía libre superficial. En este tipo de compuestos cristalinos no se ha confirmado todavía la aparición de la mesofase en los términos que se conocen, pero sí se ha comprobado que muchas cargas actúan como agentes nucleantes y que en

su superficie tiene lugar la formación de estructuras diferentes a las que se originan en la matriz polimérica; estas estructuras diferentes que envuelven las partículas se pueden asimilar a una mesofase en términos muy parecidos a los ya enunciados.

Como comentábamos anteriormente, una de las vías que en la actualidad se utilizan para compatibilizar o mejorar la compatibilidad de los sistemas poliméricos incompatibles es la incorporación de partículas inorgánicas finamente divididas a la mezcla; dicha compatibilización ha sido confirmada en diversos sistemas²⁹⁻⁴⁴ y atribuida al empaquetamiento conjunto de ambos polímeros en la mesofase de las partículas.

2.2.- EFECTO DEL PVA, N, Cu e YBACUO EN LA MICROESTRUCTURA Y LA COMPATIBILIDAD DEL SISTEMA PVDF/PS.

Como acabamos de ver cargas y polímeros afectan sin excepción a todas las propiedades de los sistemas poliméricos en los que se incorporan; merece especial atención el efecto que ejercen sobre la compatibilidad y la microestructura de sistemas binarios incompatibles, máxime cuando uno de ellos es semicristalino.

A continuación se detallan los efectos que ocasionan PVA, N, Cu e YBaCuO en la microestructura y la compatibilidad del sistema PVDF/PS según diversas teorías y criterios de análisis.

2.2.1.-TEMPERATURA DE TRANSICIÓN VÍTREA

Fundamentos teóricos

La temperatura de transición vítrea es, sin duda, una de las propiedades más importantes en un material polimérico. Determina la transición desde un comportamiento tipo sólido (elástico) a un comportamiento tipo caucho (viscoelástico), de tal manera que por debajo de ella las cadenas están congeladas ocupando posiciones fijas y en la transición vítrea comienzan a producirse *movimientos conjuntos y localizados de ciertos segmentos macromoleculares*, al alcanzarse la energía térmica necesaria para superar las barreras energéticas correspondientes a sus movimientos traslacionales y rotacionales.

La determinación de la temperatura de transición vítrea en una mezcla polimérica es el método más usado para establecer la miscibilidad entre sus componentes, entendiéndose por mezcla miscible aquella que presenta propiedades análogas a las esperadas en un material constituido por una única fase^{45,46}. En la mayoría de los casos, esa propiedad es la temperatura de transición vítrea y la miscibilidad implicará homogeneidad a escalas similares al tamaño de los segmentos responsables de la misma. Una mezcla con una temperatura de transición vítrea intermedia a las de los componentes individuales se considera miscible; cuando nos encontramos en los límites de miscibilidad (miscibilidad parcial) puede ocurrir bien que se detecten las dos temperaturas de transición vítrea correspondientes a los componentes de la mezcla, las cuales se desplazan en función de la composición de la misma, o bien que se registre una sola temperatura de transición vítrea pero ensanchada; por último, cuando no existe miscibilidad se observan dos transiciones vítreas que representan a las fases ricas en cada uno de los respectivos integrantes

del sistema.

En las proximidades de la temperatura de transición vítrea (T_g) las propiedades mecánicas de los polímeros cambian, el módulo dinámico decrece rápidamente y el módulo de pérdidas y el amortiguamiento muestran un máximo⁴⁷. También hay otras propiedades físicas que cambian cerca de la transición vítrea (índice de refracción⁴⁸, coeficientes de expansión térmica⁴⁹, capacidad calorífica⁵⁰, constante dieléctrica en polímeros polares⁵¹, etc); tales cambios se emplean para determinar T_g y, por tanto, establecer la existencia de miscibilidad en mezclas. Es conveniente señalar que los valores de T_g para el mismo sistema pueden ser diferentes dependiendo del método analítico empleado; incluso utilizando el mismo método de medida los valores de T_g pueden ser diferentes en función de la escala de tiempos empleada. Así, a tiempos cortos se registran T_g aparentes superiores que a tiempos largos. Por tanto, si se desean comparar resultados de T_g se han de considerar tanto el método empleado como la velocidad de la medida.

En este trabajo se han empleado dos técnicas analíticas: el análisis termomecanodinámico (DMTA) y la calorimetría diferencial de barrido (DSC).

Análisis termomecanodinámico

Las técnicas mecanodinámicas consisten en medir las variaciones de tensión de un material en respuesta a una deformación constante y periódica, generalmente sinusoidal. La tensión producida también es sinusoidal pero está desfasada respecto a la causa que la origina un cierto ángulo δ (Figura 2.2.1.1.). Este desfase es consecuencia de que la respuesta del material no es instantánea sino que se produce en un intervalo de tiempo que es el necesario para que las moléculas se reordenen, y que se conoce como tiempo de relajación. El término relajación representa el

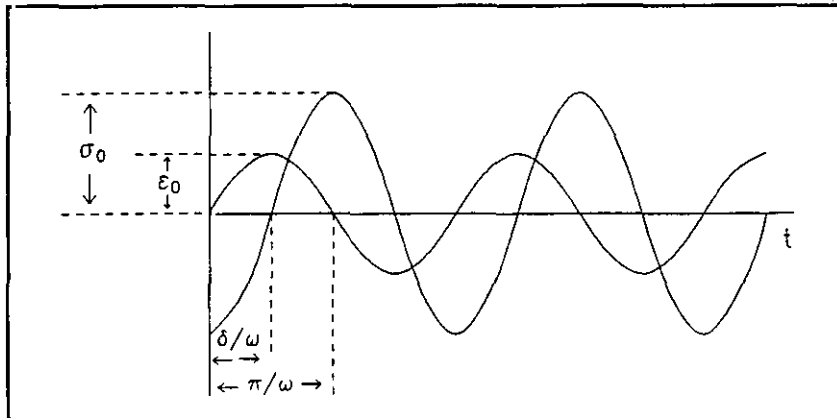


Figura 2.2.1.1.- Representación de los parámetros que afectan a las medidas mecanodinámicas: deformación ϵ , esfuerzo σ , desfase δ y pulsación ω .

intervalo de temperatura en el que se produce un descenso acusado del módulo dinámico y está directamente relacionado con un movimiento a escala molecular^{47,51-}

53.

Los ensayos mecanodinámicos pueden realizarse sobre un rango de frecuencias manteniendo la temperatura constante, o lo que suele ser más común, a una frecuencia constante y variando la temperatura. Según va aumentando la temperatura se van activando diferentes tipos de movimientos moleculares que abarcan desde la rotación de un simple enlace hasta movimientos conjuntos de toda la cadena polimérica⁵⁴⁻⁵⁷. Los resultados que se obtienen en un rango de temperaturas suficientemente amplio conforman el espectro de relajaciones mecanodinámicas del polímero a la frecuencia ensayada y pueden ser empleados para conocer la respuesta molecular de un polímero, ya sea en solitario, en su mezcla con otros polímeros^{43,58-64} o en presencia de cargas^{43,65,66}.

Las relajaciones del polifluoruro de vinilideno (PVDF) han sido estudiadas por diferentes métodos, no sólo mecanodinámicos⁶⁷⁻⁷¹ sino también dieléctricos^{72,73},

resonancia magnética nuclear^{74,75}, dilatometría⁷⁶⁻⁷⁸ y medidas piezoeléctricas^{69,71,79}. En la Figura 2.2.1.2. aparece el espectro de relajaciones mecanodinámicas del PVDF registrado a 10 Hz de frecuencia. En orden creciente de temperatura se observan las siguientes relajaciones⁸⁰:

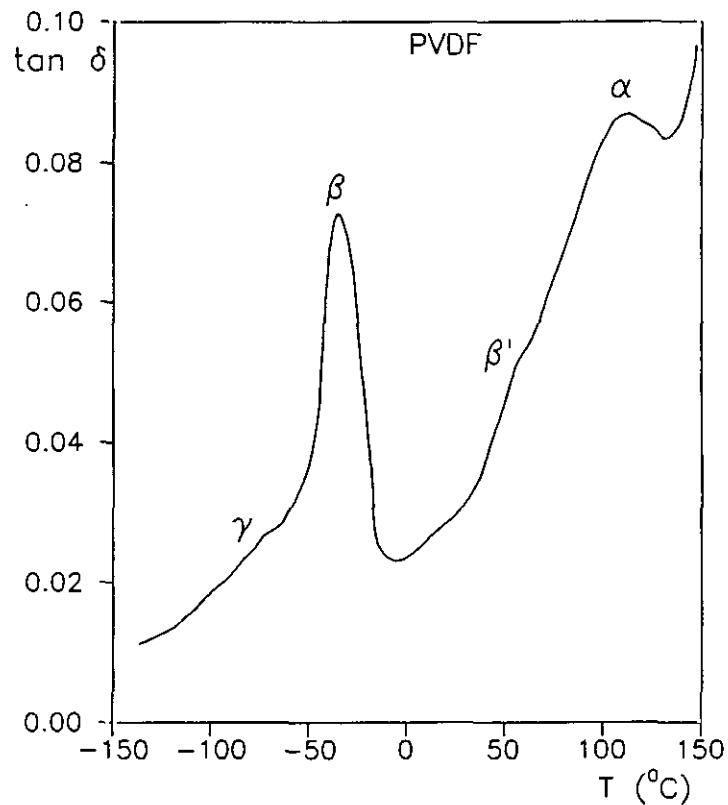


Figura 2.2.1.2.- Espectro de relajaciones mecanodinámicas del PVDF registrado a 10 Hz de frecuencia.

- Relajación γ : ($\approx -70^{\circ}\text{C}$), se atribuye a movimientos restringidos de la fase amorfa, más concretamente a movimientos de cadena de tipo rotacional en las regiones amorfas⁷⁴.
- Relajación β : ($\approx -40^{\circ}\text{C}$), se corresponde con la transición vítrea y por tanto, con movimientos micro-Brownianos de la cadena principal en las

regiones amorfas^{72,74}.

- Relajación β' : ($\approx 50^\circ\text{C}$), esta relajación también se produce en la fase amorfa, en concreto se atribuye a movimientos de plegamiento⁷⁴.

- Relajación α : ($\approx 100^\circ\text{C}$), en la literatura se encuentran discrepancias en cuanto a las causas que la originan. Según unos autores^{81,82} se debe a movimientos de la fase amorfa y sin embargo, otros muchos^{83,84}, han demostrado que es la fase cristalina la responsable de su aparición. Se relaciona con movimientos moleculares que alteran la dirección del dipolo a lo largo del eje de la cadena y no perpendicularmente a él.

El poliestireno y el poliacetato de vinilo son amorfos y muestran una importante relajación correspondiente a su transición vítrea⁸⁵⁻⁸⁷ (PS $\approx 100^\circ\text{C}$ y PVA $\approx 40^\circ\text{C}$). En las proximidades de esta transición parte de los segmentos de la cadena comienzan a tener libertad de movimiento mientras que el resto por el contrario, no la tiene. Son precisamente estos segmentos "congelados" los que

almacenan más energía a una deformación dada. Cuando les llega el momento de poder moverse la energía almacenada se disipa en forma de calor, registrándose los máximos en $\tan \delta$ y en el módulo de pérdidas E'' ; en este último se produce la mayor disipación de calor por unidad de deformación. Los espectros mecanodinámicos de

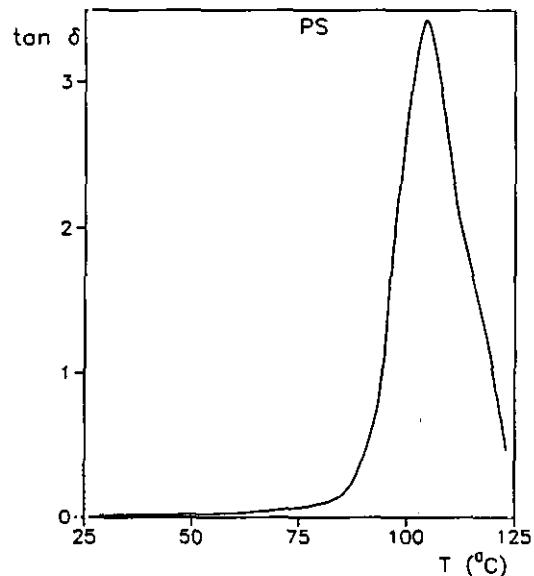


Figura 2.2.1.3.- Espectro de relajaciones mecanodinámicas del PS registrado a 10 Hz de frecuencia.

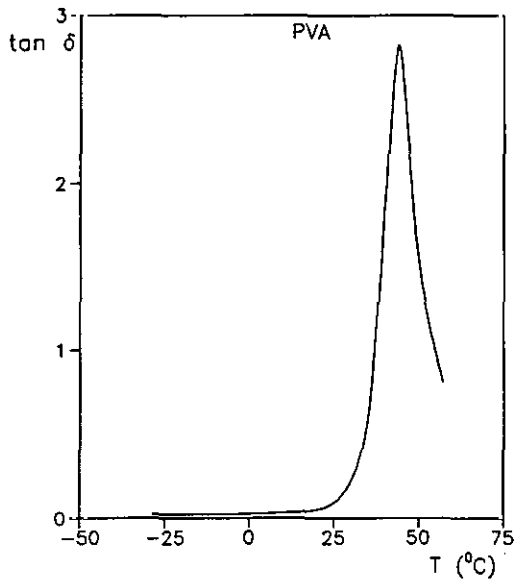


Figura 2.2.1.4.- Espectro de relajaciones mecanodinámicas del PVA registrado a 10 Hz de frecuencia.

PS y PVA a 10 Hz se representan en las Figuras 2.2.1.3. y 4. respectivamente.

Calorimetría diferencial de barrido

El fenómeno de la transición vítrea es un proceso de no equilibrio y, como ya se comentó anteriormente, en su determinación juega un papel primordial la historia térmica de la muestra, no sólo la velocidad de enfriamiento que es la que determina el estado vítreo inicial, sino también la velocidad de calentamiento durante la obtención del termograma.

En los termogramas obtenidos la ordenada es directamente proporcional a dH/dT ; el calor específico viene dado por $C_p = (dH/dT)_p$ y por tanto, para una velocidad de calentamiento dada, la ordenada es proporcional a C_p y la transición vítrea puede determinarse a partir de los cambios que se producen en los calores específicos del sistema⁸⁸ (Figura 2.2.1.5.). La T_g se puede definir de varias formas siendo las más comunes: T_g el punto de corte de la línea extrapolada desde la zona vítrea con la bisectriz de la transición trazada por su punto medio; $T(\Delta C_p/2)$ la temperatura

correspondiente a la mitad del incremento en el calor específico durante la transición y por último, T_{inf} la temperatura del punto de inflexión del termograma.

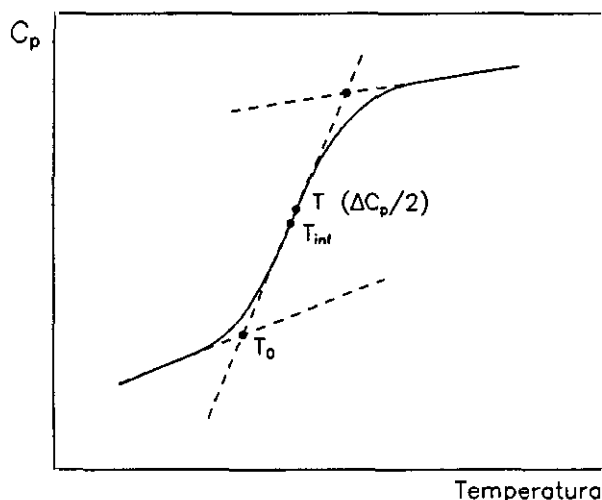


Figura 2.2.1.5.- Curva teórica de T_g obtenida a través de DSC.

Resultados y discusión

La compatibilidad total, parcial o por el contrario, la incompatibilidad de las mezclas estudiadas se determinó a través del análisis de los desplazamientos sufridos por las temperaturas de transición vítrea de los componentes, aplicando el criterio universal antes comentado por el que una mezcla puede considerarse totalmente compatible, si las T_g de los componentes originales se transforman en una única T_g intermedia a aquellas y cuyo valor dependa de la composición de la mezcla; *parcialmente compatible*, cuando las T_g de los componentes se desplazan siendo dicho desplazamiento una función del grado de interacción y de la composición de la mezcla; o totalmente incompatible, cuando las T_g de cada polímero permanecen invariables independientemente de cual sea la composición de la mezcla.

Las T_g fueron calculadas empleando dos técnicas analíticas: la calorimetría diferencial de barrido (DSC) y la espectroscopía termomecanodinámica (DMTA). Esta última es una técnica que permite asimismo el estudio de la estructura de fase y constituye una herramienta muy eficaz para conocer el efecto que ejerce una carga sobre una matriz polimérica, efecto que lleva implícito una modificación en la posición y anchura de los picos del espectro de relajación como consecuencia de la interacción carga-polímero.

Análisis mecanodinámico

En primer lugar nos ocuparemos de las mezclas binarias PVDF/PS y PVDF/PVA, así como del efecto que el PVA tiene en la compatibilización del sistema inmiscible PVDF/PS. En la Tabla 2.2.1.1. se recogen las T_g de cada polímero en las mezclas FA, FS y FSA, registradas a las tres frecuencias de experimentación. Como puede observarse en la Figura 2.2.1.6. correspondiente a los sistemas binarios FA y FS, el análisis mecanodinámico de estas mezclas detecta dos transiciones vítreas fácilmente asignables a cada componente. En la mezcla FA las T_g varían notablemente en función de la composición de la mezcla, lo cual revela su carácter parcialmente miscible en clara oposición a los resultados encontrados en la literatura⁸⁹⁻⁹¹ que definen a este sistema como compatible en todo el rango de composiciones y temperaturas. Sin embargo y como se verá más adelante, a través de la calorimetría diferencial de barrido nuestros resultados experimentales se muestran concordantes con los de Belke y Cabasso⁹¹. Esta discordancia encontrada entre las medidas mecanodinámicas y las térmicas puede ser atribuida a la propia naturaleza de la técnica experimental utilizada.

Tabla 2.2.1.1.- Temperaturas de transición vítrea determinadas por DMTA a distintas frecuencias de las muestras indicadas.

MUESTRA	COMPOSICIÓN (%φ _v)		D.M.T.A. 3Hz (K)			D.M.T.A. 10Hz (K)			D.M.T.A. 30Hz (K)		
	PVDF/PS	PVA	T _g ^{PS}	T _g ^{PVA}	T _g ^{PVDF}	T _g ^{PS}	T _g ^{PVA}	T _g ^{PVDF}	T _g ^{PS}	T _g ^{PVA}	T _g ^{PVDF}
F	100/0	0	---	---	236	---	---	239	---	---	240
FA1		30	---	301	203	---	306	207	---	310	211
FA2		50	---	308	188	---	311	193	---	315	200
FA3		70	---	313	178	---	319	183	---	321	188
FS1	70/30	0	372	---	231	374	---	233	377	---	235
FSA11		10	372	302	230	374	305	232	377	310	235
FSA13		30	372	309	203	375	312	205	379	315	212
FS2	50/50	0	370	---	225	373	---	227	376	---	229
FSA21		10	369	300	217	372	304	223	375	307	224
FSA23		30	371	309	201	374	311	204	377	314	210
FS3	30/70	0	374	---	235	379	---	236	381	---	239
FSA31		10	374	303	215	377	305	216	380	309	219
FSA33		30	371	313	185	374	316	190	378	319	195
S	0/100	0	374	---	---	378	---	---	380	---	---
A	0/0	100	---	314	---	---	317	---	---	320	---

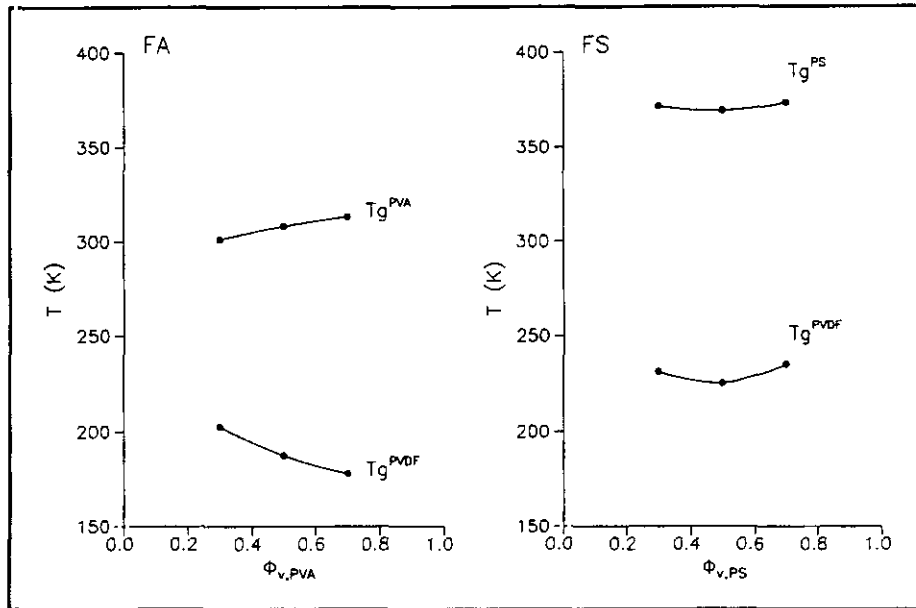


Figura 2.2.1.6.- Variación de las temperaturas de transición vítrea determinadas por DMTA en función de la composición de las mezclas FA y FS.

Las T_g del sistema FS no varían con la composición de la mezcla; este comportamiento es el típico de un sistema totalmente incompatible, como se ha podido confirmar en el análisis mecanodinámico y calorimétrico de las muestras correspondientes.

Como ya se ha comentado anteriormente el espectro mecanodinámico del PVDF está formado por cuatro relajaciones que se corresponden con diferentes tipos de movimientos internos de la cadena macromolecular⁸⁰ (Figura 2.2.1.2.). Las transiciones secundarias dejan de detectarse cuando el PVDF se mezcla con PVA o PS. La transición vítrea de estos polímeros amorfos se manifiesta a través de una importante transición que oculta a las relajaciones β' ($\approx 50^\circ\text{C}$) y α ($\approx 100^\circ\text{C}$) del PVDF (Figuras 2.2.1.7. y 8.). En cuanto a la transición γ , que tiene lugar a bajas

temperaturas ($\approx -70^{\circ}\text{C}$), también queda enmascarada en las mezclas FA, debido a la disminución de $T_g^{\beta}_{\text{PVDF}}$ que se produce en función de la concentración de PVA (Figura 2.2.1.7.).

El estudio de la compatibilización del sistema PVDF/PS a través de PVA ha sido realizado incorporando un 10 y un 30% en volumen de PVA. La Tabla 2.2.1.1. recoge las composiciones porcentuales de las mezclas ternarias y las T_g obtenidas por análisis mecanodinámico. Los resultados obtenidos se han plasmado en la Figura 2.2.1.9. representando las variaciones que experimentan T_g^{PVDF} y T_g^{PS} al aumentar la concentración de PVA desde 0% a 30%. Por un lado, T_g^{PS} no varía, permanece prácticamente constante a

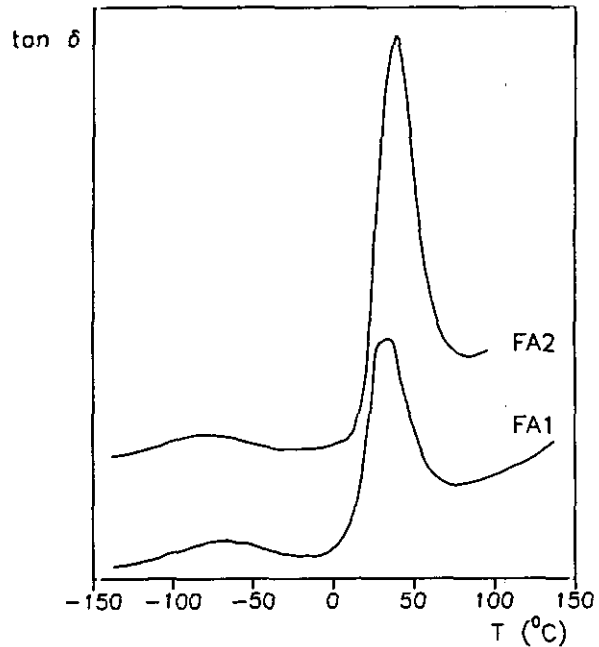


Figura 2.2.1.7.- Espectros de relajaciones mecanodinámicas de las mezclas FA registrados a 10 Hz de frecuencia.

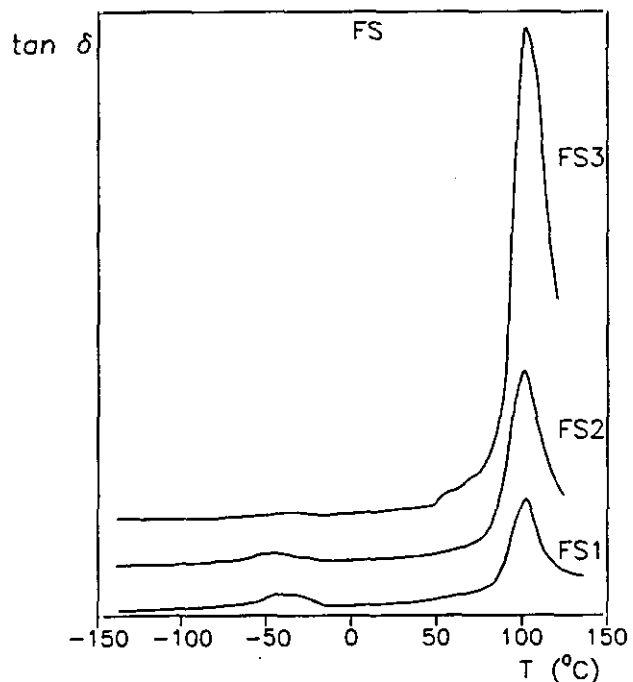


Figura 2.2.1.8.- Espectros de relajaciones mecanodinámicas de las mezclas FS registrados a 10 Hz de frecuencia.

todas las composiciones siendo este comportamiento signo de incompatibilidad, al menos desde el punto de vista de un análisis mecanodinámico. Destaca la importante disminución de T_g^{PVDF} , la cual es inversamente proporcional a la fracción de PVA y es indicativa de compatibilidad si no total al menos parcial. Los espectros de algunas de las mezclas ternarias aparecen en las Figuras 2.2.1.10. y 2.2.1.11.. En ellos se detectan tres importantes picos correspondientes a las T_g de los polímeros integrantes de las mezclas y cuya intensidad se ve muy influida por la composición, sobre todo en lo que a las T_g de los polímeros amorfos se refiere quedando nuevamente enmascaradas las relaciones secundarias del PVDF.

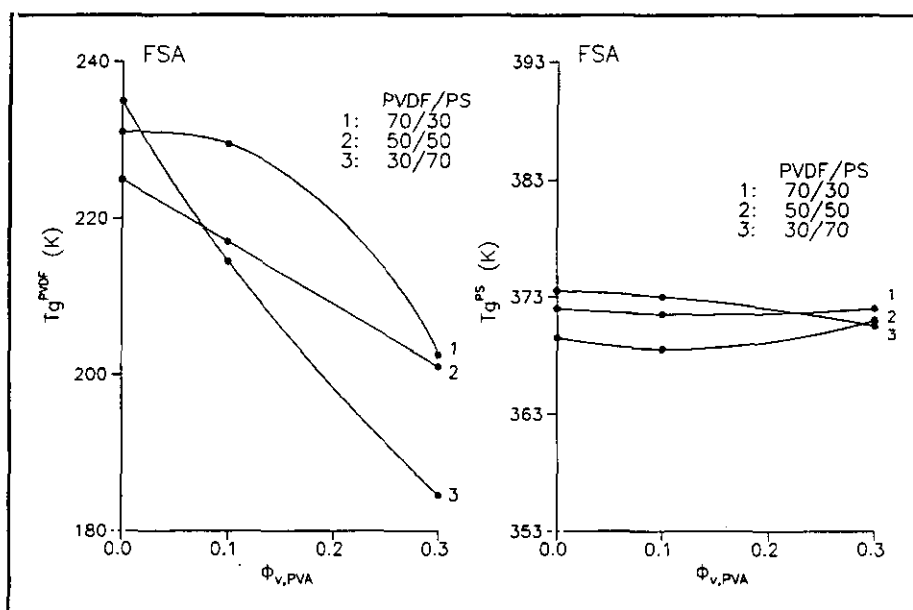


Figura 2.2.1.9.- Variación de las temperaturas de transición vítrea determinadas por DMTA en función de la composición de las mezclas ternarias FSA.

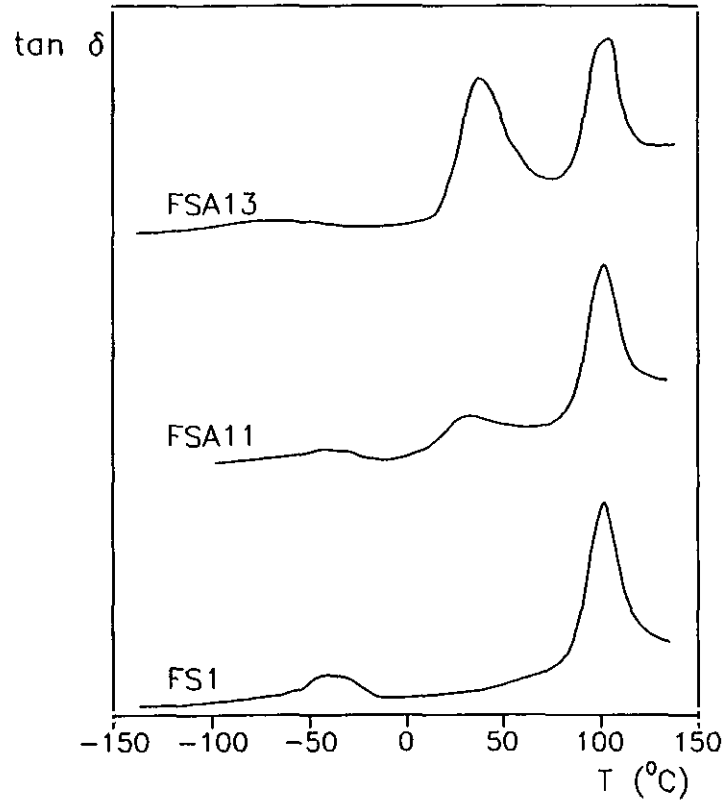


Figura 2.2.1.10.-Espectros de relajaciones mecanodinámicas de mezclas PVDF/PS 70/30 con 0, 10 y 30% de PVA.

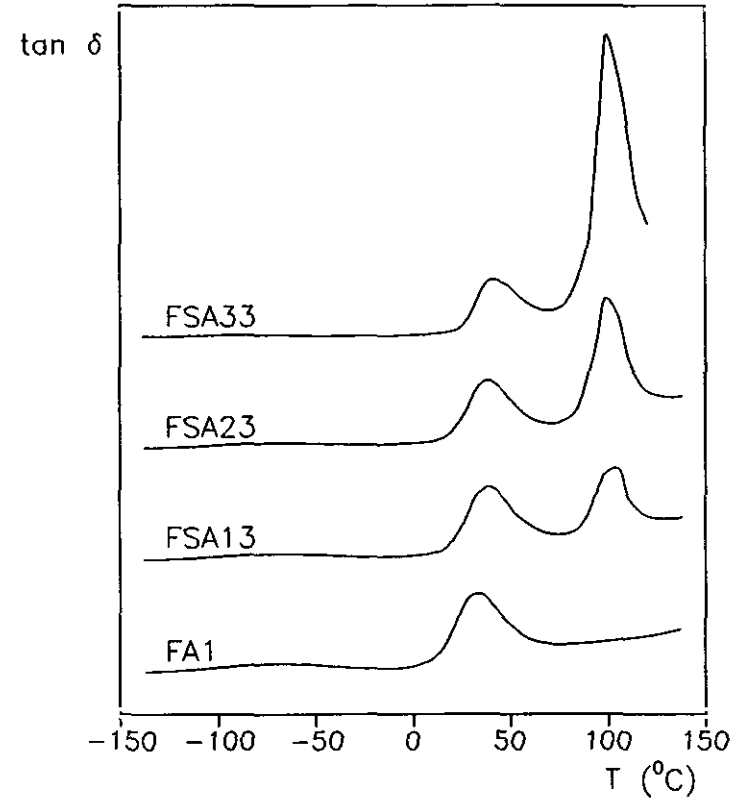


Figura 2.2.1.11.-Espectros de relajaciones mecanodinámicas de mezclas con 30% PVA y diferentes relaciones PVDF/PS.

El resultado de los ensayos mecanodinámicos realizados con el fin de estudiar el efecto que tres cargas inorgánicas del tipo negro de carbono, cobre e YBaCuO ejercen sobre la compatibilidad de nuestro sistema básico PVDF/PS, se recopilan en las Tablas 2.2.1.II.-2.2.1.IV.

En primer lugar se han estudiado los cambios sufridos por el PVDF al incorporar cada carga por separado: sistemas FN, FC y FY. La Figura 2.2.1.12. muestra la variación de T_g^{PVDF} frente a la concentración de negro de carbono, cobre e YBaCuO para las tres frecuencias experimentadas, observándose comportamientos diferentes. En los composites de cobre la tendencia de T_g^{PVDF} es la de aumentar a medida que crece la concentración de carga; en los compuestos de negro de carbono T_g^{PVDF} disminuye hasta concentraciones de carga del 30%, aumentando a partir de esta concentración de forma considerable, llegando a alcanzar e incluso superar en algún caso los valores iniciales. En los sistemas FY se detectan tan solo leves variaciones de apenas uno o dos grados al variar la concentración de YBaCuO, pudiendo considerar que se mantiene constante.

La temperatura de transición vítrea representa la temperatura a la cual son posibles los movimientos traslacionales de segmentos importantes de la cadena, que para el caso de un polímero semicristalino se limitan a las regiones amorfas. Puede ser entendida como un balance energético, en la medida en que en ese punto las energías vibracional, rotacional y traslacional de los enlaces se igualan a las fuerzas de atracción, ya sean fuerzas dispersivas, interacciones polares o específicas, etc. La presencia de una carga provoca la aparición de una interfase (mesofase) carga-polímero que puede alterar ese balance energético, lo cual se traduce en un desplazamiento de la T_g del polímero. Así, conforme aumenta la concentración de

Tabla 2.2.1.II.- Temperaturas de transición vítrea determinadas por DMTA a diferentes frecuencias de las muestras indicadas.

MUESTRA	COMPOSICIÓN (% ϕ_v)		D.M.T.A 3Hz (K)		D.M.T.A. 10Hz (K)		D.M.T.A. 30Hz (K)	
	PVDF/PS	N	T _g ^{PS}	T _g ^{PVDF}	T _g ^{PS}	T _g ^{PVDF}	T _g ^{PS}	T _g ^{PVDF}
FN0	100/0	2	---	237	---	241	---	241
FN1		10	---	236	---	239	---	242
FN3		30	---	232	---	234	---	236
FN4		35	---	237	---	238	---	243
FSN10	70/30	2	369	229	373	231	375	231
FSN11		10	374	231	378	233	380	234
FSN13		30	380	240	384	241	387	244
FSN14		33	380	240	384	242	388	244
FSN20	50/50	2	369	233	373	237	376	240
FSN21		10	375	233	377	236	381	237
FSN23		30	378	235	382	237	383	240
FSN24		38	-	-	-	-	-	-
FSN30	30/70	2	-	242	-	243	-	247
FSN31		10	375	239	377	242	381	246
FSN33		30	376	238	378	239	383	244
FSN34		38	-	-	-	-	-	-

Tabla 2.2.1.III.- Temperaturas de transición vítrea determinadas por DMTA a diferentes frecuencias de las muestras indicadas.

MUESTRA	COMPOSICIÓN (%φ _v)		D.M.T.A 3Hz (K)		D.M.T.A. 10Hz (K)		D.M.T.A 30Hz (K)	
	PVDF/PS	Cu	T _g ^{PS}	T _g ^{PVDF}	T _g ^{PS}	T _g ^{PVDF}	T _g ^{PS}	T _g ^{PVDF}
FC0	100/0	2	---	232	---	234	---	239
FC1		10	---	235	---	238	---	241
FC3		30	---	237	---	240	---	242
FC4		40	---	240	---	244	---	246
FSC10	70/30	2	370	236	373	238	377	240
FSC11		10	368	238	372	240	374	242
FSC13		30	371	243	373	245	376	246
FSC14		35	370	241	373	243	376	245
FSC20	50/50	2	369	235	374	237	376	239
FSC21		10	368	238	371	240	375	242
FSC23		30	370	239	374	242	378	244
FSC24		35	361	239	374	242	378	243
FSC30	30/70	2	371	234	374	236	376	238
FSC31		10	373	237	374	239	379	243
FSC33		30	374	236	377	239	379	240
FSC34		35	373	246	376	249	379	251

Tabla 2.2.1.IV.- Temperaturas de transición vítrea determinadas por DMTA a diferentes frecuencias de las muestras indicadas.

MUESTRA	COMPOSICIÓN (% ϕ_v)		D.M.T.A 3Hz (K)		D.M.T.A. 10Hz (K)		D.M.T.A. 30Hz (K)	
	PVDF/PS	YBaCuO	T _g ^{PS}	T _g ^{PVDF}	T _g ^{PS}	T _g ^{PVDF}	T _g ^{PS}	T _g ^{PVDF}
FY0	100/0	2	---	237	---	240	---	242
FY1		10	---	235	---	239	---	242
FY4		40	---	236	---	238	---	241
FSY10	70/30	2	369	236	371	239	374	240
FSY11		10	373	236	376	238	379	241
FSY14		40	374	236	377	238	381	240
FSY20	50/50	2	372	237	376	240	380	241
FSY21		10	375	237	377	240	379	241
FSY24		40	374	234	377	237	380	238
FSY30	30/70	2	-	-	-	-	-	-
FSY31		10	377	236	384	236	386	239
FSY34		40	-	-	-	-	-	-

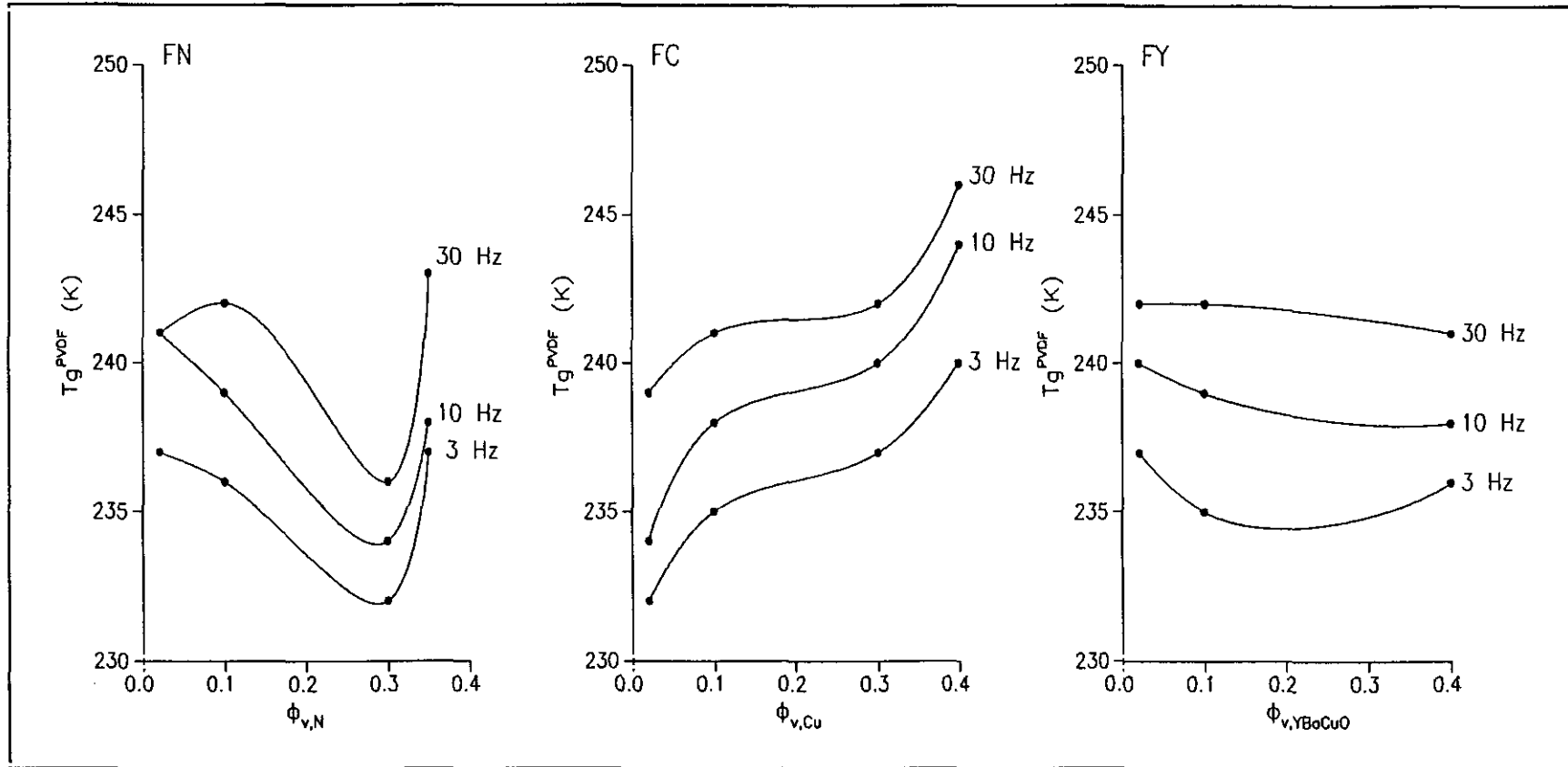


Figura 2.2.1.12.- Variación de las temperaturas de transición vítrea del PVDF determinadas por DMTA, en función de la composición de los composites PVDF/carga.

cobre la energía térmica necesaria para vencer esas barreras energéticas correspondientes a segmentos macromoleculares de las regiones amorfas, va siendo también superior y, por tanto, T_g^{PVDF} va aumentando. El efecto contrario se observa con el negro de carbono, excepto a concentraciones elevadas para las que nuevamente la carga dificulta los movimientos de las regiones amorfas del PVDF. La cerámica YBaCuO no provoca alteraciones de mención sobre la T_g^{PVDF} .

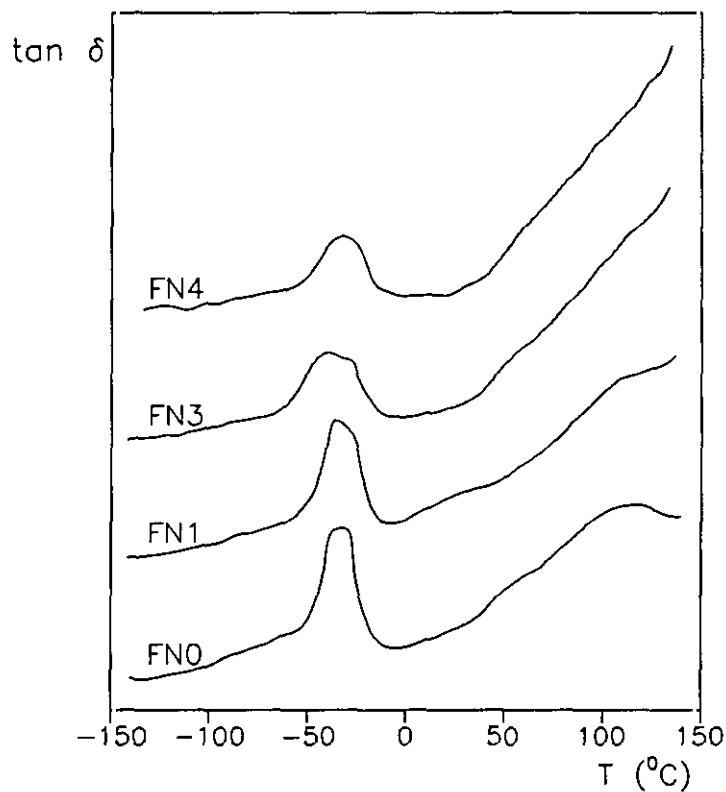


Figura 2.2.1.13.-Espectros de relajaciones mecanodinámicas de los composites FN registrados a 10 Hz de frecuencia.

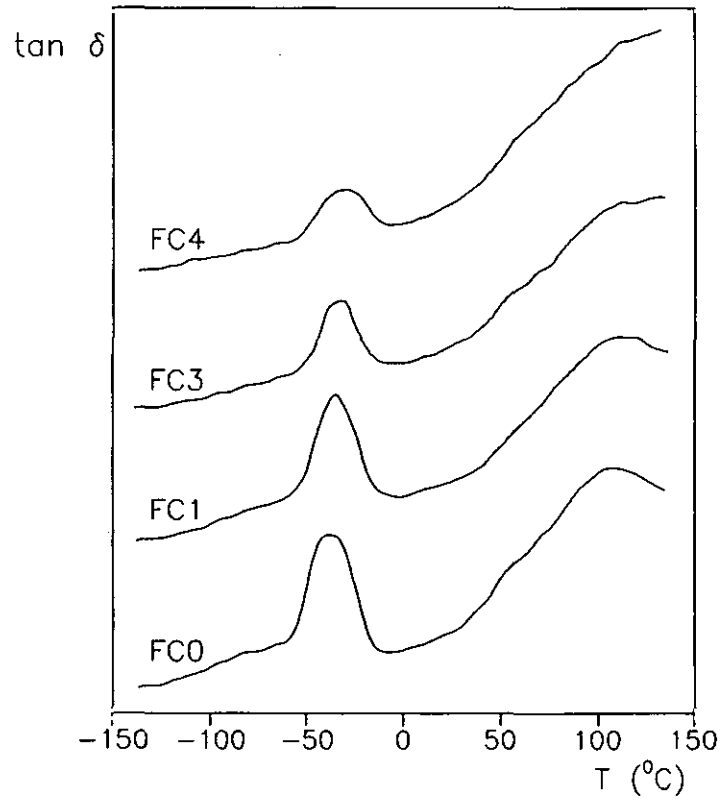


Figura 2.2.1.14.-Espectros de relajaciones mecanodinámicas de los composites FC registrados a 10 Hz de frecuencia.

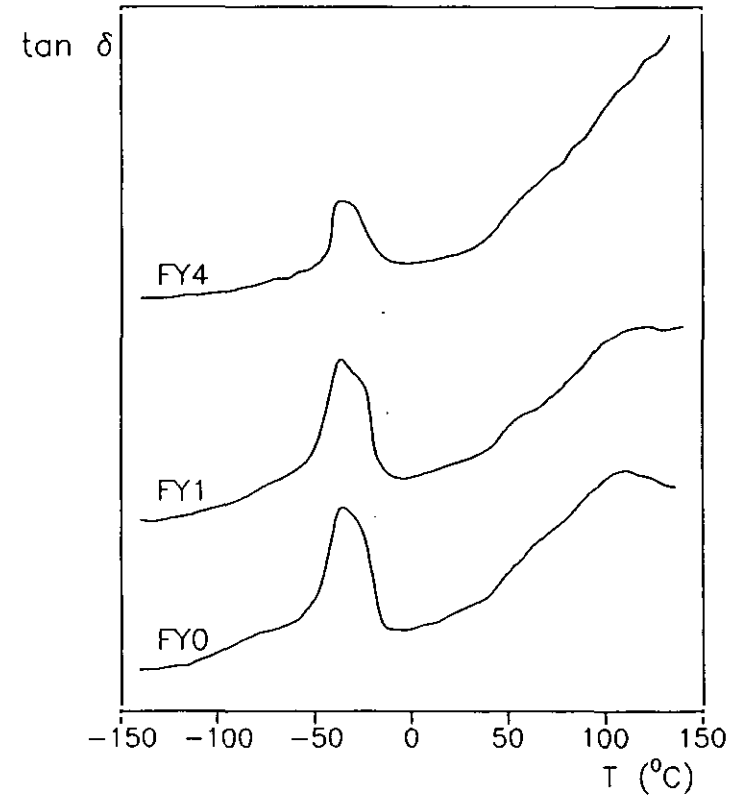


Figura 2.2.1.15.-Espectros de relajaciones mecanodinámicas de los composites FY registrados a 10Hz de frecuencia.

En las Figuras 2.2.1.13.-15. aparecen los espectros de los composites FN, FC y FY en los cuales además de la relajación β asociada con la transición vítrea, aparecen las relajaciones α , β' y γ en orden decreciente de temperatura. La relajación α correspondiente a la fase cristalina va perdiendo intensidad al aumentar la concentración de carga, hasta que finalmente desaparece cuando ésta es máxima. Este comportamiento se observa para las tres cargas: negro de carbono, cobre e YBaCuO. El resto de las relajaciones secundarias del PVDF prácticamente no muestra variaciones importantes.

La incorporación de negro de carbono, cobre e YBaCuO al sistema binario PVDF/PS produce efectos diferentes a los observados para los compuestos PVDF/carga tal y como puede ser observado en las Figuras 2.2.1.16.-2.2.1.19..

En las mezclas FSN se observa como, partiendo del mismo punto la T_g^{PS} aumenta a medida que lo hace la concentración de negro alcanzando los valores superiores para las fracciones PVDF/PS 70/30. Si nos fijamos en la T_g^{PVDF} los comportamientos registrados al aumentar el contenido de carga varían en función de la composición PVDF/PS. Para 70/30 la T_g^{PVDF} aumenta significativamente mientras que para contenidos medios (50/50) y altos de PS (30/70) permanece casi constante o disminuye respectivamente al crecer el contenido de negro de carbono.

Cuando la carga es cobre (sistemas FSC), T_g^{PS} no varía ni con la concentración de cobre ni con la relación PVDF/PS. En cuanto a T_g^{PVDF} se puede considerar en términos generales una ligera tendencia a aumentar con la concentración de cobre metálico, sobre todo en las mezclas con mayores contenidos en PS y cobre, para las que este aumento es el más llamativo.

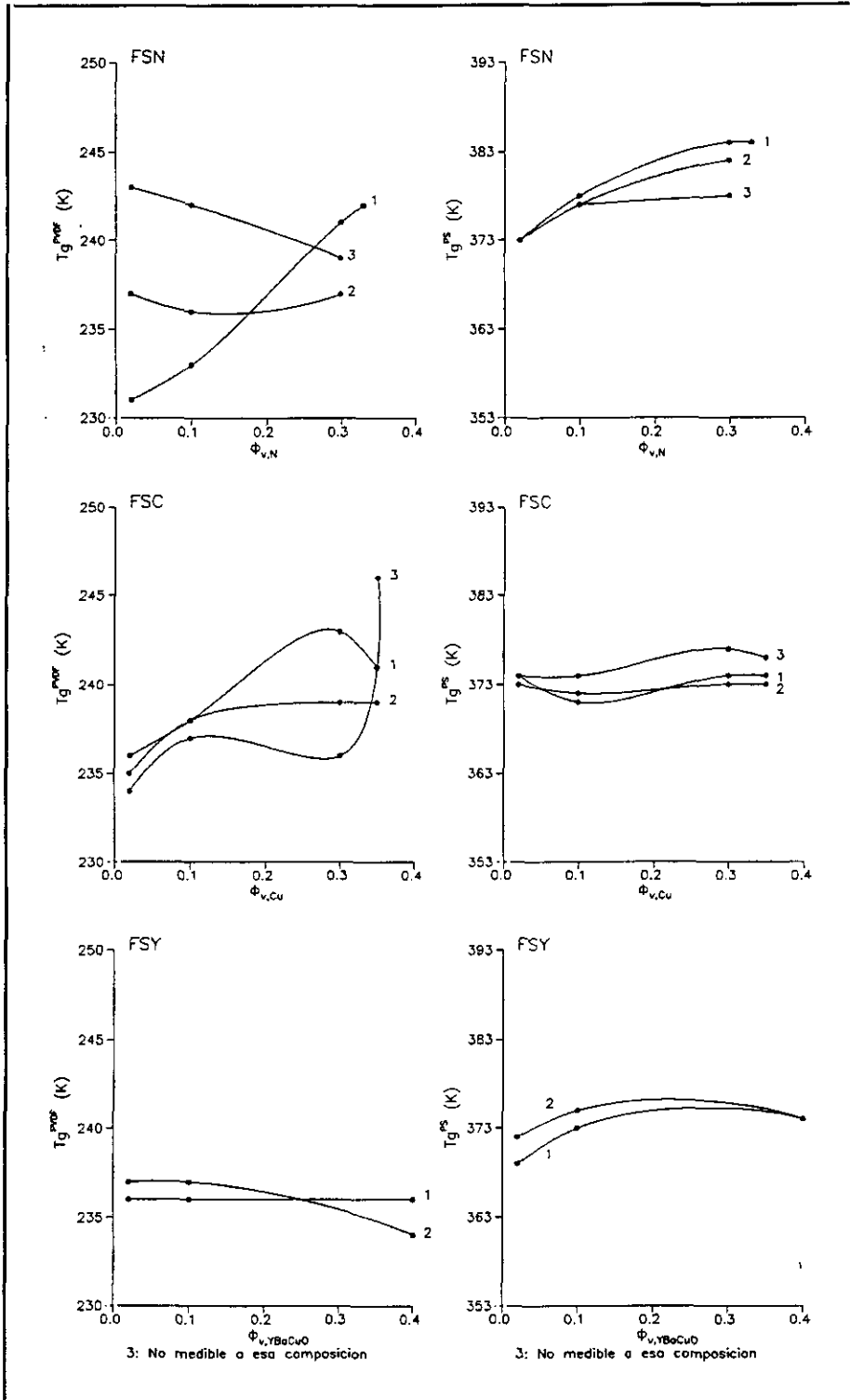


Figura 2.2.1.16.- Variación de las T_g determinadas por DMTA, frente a la concentración de carga para los sistemas (1: PVDF/PS 70/30, 2: 50/50 y 3: 30/70).

Por último, en el caso de las mezclas FSY y a la vista de las representaciones gráficas de T_g^{PS} y T_g^{PVDF} , nuevamente se pone de manifiesto que la cerámica superconductora YBaCuO no afecta a las propiedades mecanodinámicas de este sistema.

Los cambios que experimentan las T_g de los componentes de las mezclas FSN y FSC, más significativos y apreciables en el caso de las primeras, son en principio atribuibles a una compatibilización parcial del sistema polimérico como consecuencia de la presencia de la carga; dicha compatibilización parcial está directamente relacionada tanto con la interacción carga-polímero como con una homogeneización de las diferentes fases poliméricas a medida que la concentración de carga aumenta.

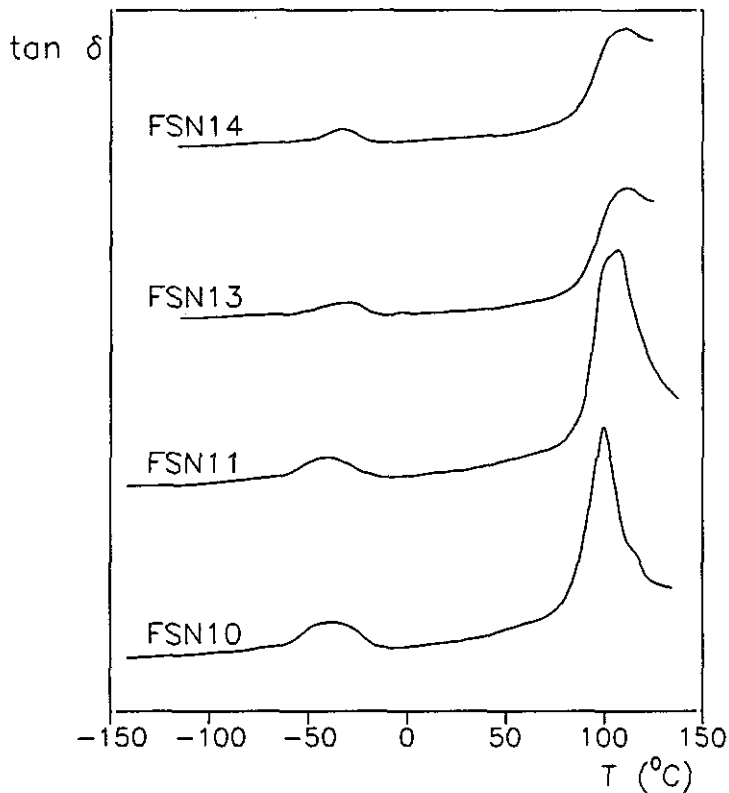


Figura 2.2.1.17.-Espectros de relajaciones mecanodinámicas de mezclas FSN (PVDF/PS:70/30) con diferentes proporciones de negro de carbono.

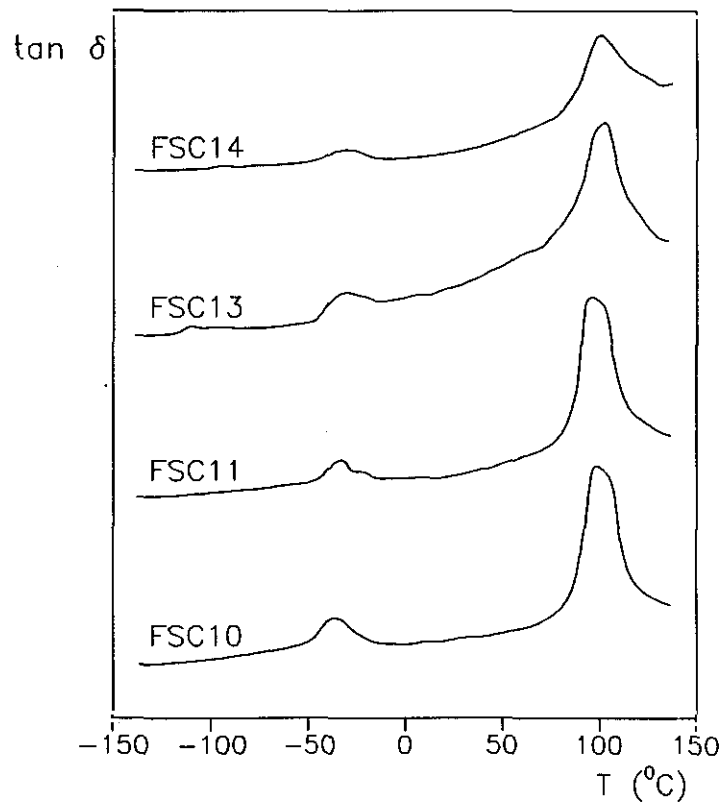


Figura 2.2.1.18.- Espectros de relajaciones mecanodinámicas de las mezclas FSC (PVDF/PS:70/30) con diferentes proporciones de cobre.

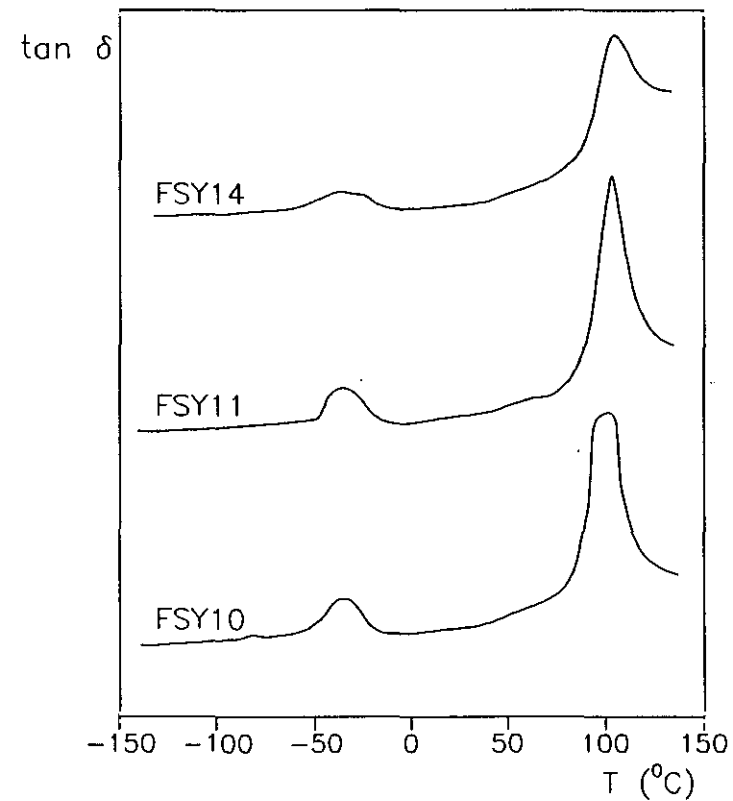


Figura 2.2.1.19.- Espectros de relajaciones mecanodinámicas de mezclas FSY (PVDF/PS: 70/30) con diferentes proporciones de YBaCuO.

Análisis calorimétrico

La obtención experimental de la T_g se ha llevado a cabo determinando el punto medio del salto en el calor específico. En la Tabla 2.2.1.V. se recogen las T_g de los homopolímeros y de las mezclas binarias y ternarias FA, FS y FSA. La representación gráfica de dichos valores se puede ver en la Figura 2.2.1.20.. En ella se observa, en primer lugar y a diferencia de los resultados obtenidos por DMTA, que la mezcla binaria FA exhibe una única T_g intermedia a las de los componentes individuales, resultados que confirman su carácter de mezcla compatible en todo el rango de composiciones⁸⁹⁻⁹¹.

Tabla 2.2.1.V.- Temperaturas de transición vítrea determinadas por DSC de las muestras indicadas.

MUESTRA	COMPOSICIÓN (% ϕ_v)		D.S.C (K)			
	PVDF/PS	PVA	T_g^{PS}	T_g^{PVA}	T_g^{FA}	T_g^{PVDF}
F	100/0	0	---	---	---	228.5
FA1		30	---		290.1	
FA2		50	---		300.3	
FA3		70	---		293.9	
FS1	70/30	0	361.9	---		229.0
FSA11		10	362.6			
FSA13		30	357.5		287.5	
FS2	50/50	0	360.7	---		228.6
FSA21		10	358.6			
FSA23		30	360.0		295.9	
FS3	30/70	0	359.8	---		231.7
FSA31		10	357.9			
FSA33		30	359.5		298.6	
S	0/100	0	358.5	---		---
A	0/0	100	---	307.2		---

El análisis calorimétrico de la mezcla FS da lugar a la aparición de dos temperaturas de transición vítrea claramente asignables a los componentes

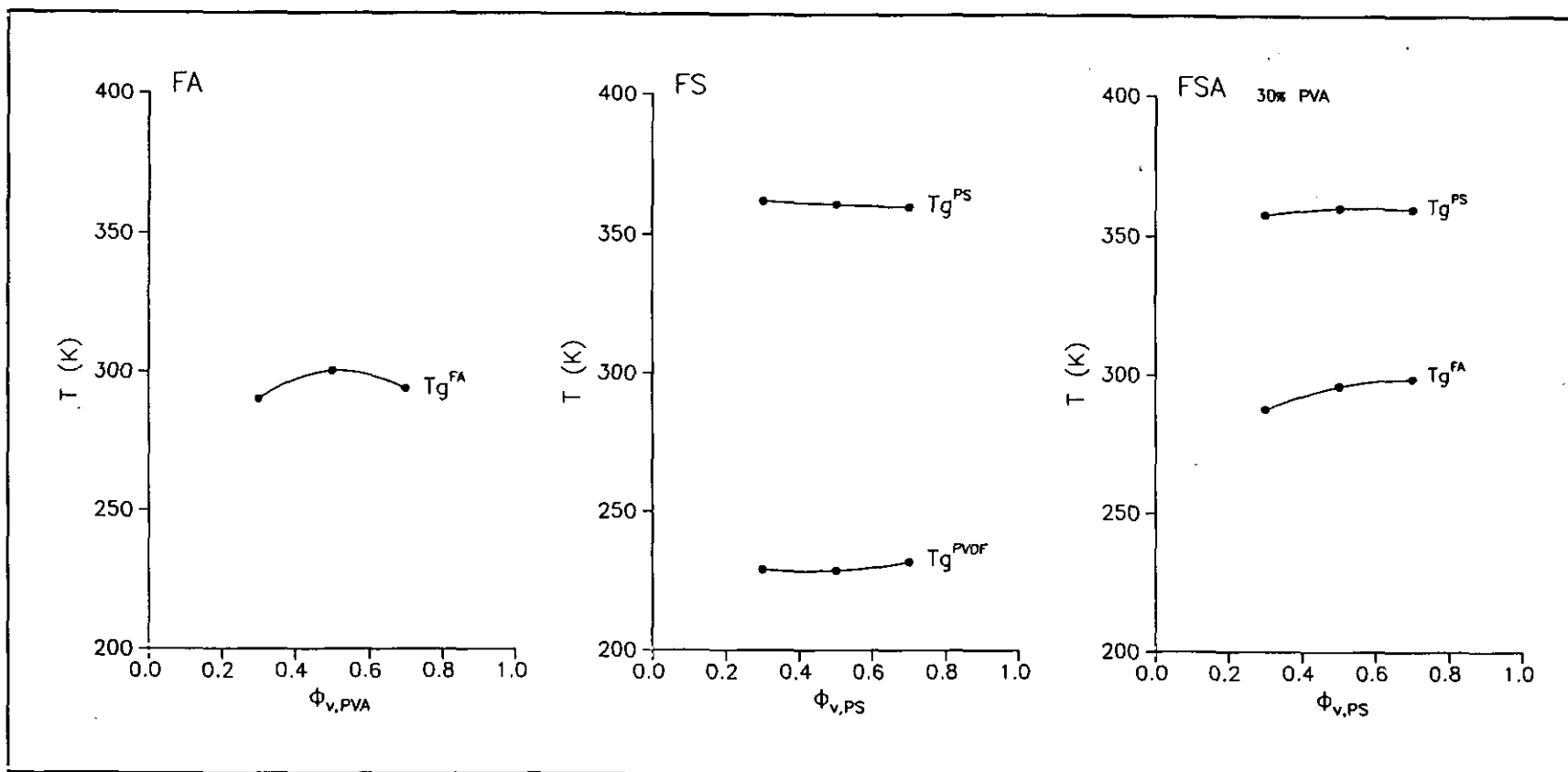


Figura 2.2.1.20.- Variación de las temperaturas de transición vítrea determinadas por DSC en función de la composición de las mezclas FA, FS y FSA.

individuales del sistema, transiciones que permanecen invariables con la composición de la mezcla (Figura 2.2.1.20.). En este caso los resultados mecanodinámicos y calorimétricos coinciden en definir a la mezcla FS como totalmente incompatible en todo el rango de composiciones.

En lo que se refiere a las mezclas ternarias FSA, hay que decir que cuando el porcentaje de PVA es del 10%, no se han detectado cambios en el calor específico correspondientes a las transiciones vítreas de PVDF, PVA o bien a la mezcla de ambos. Tan sólo se registra la T_g del PS, la cual disminuye ligeramente al aumentar la concentración de este mismo polímero. En las mezclas FSA con 30% de PVA se observan dos T_g ; la correspondiente al PS se mantiene invariable y la otra, intermedia a las T_g de PVDF y PVA puros, tiene su origen en la comprobada compatibilidad entre ambos; esta T_g que hemos denominado T_g^{FA} aumenta conforme lo hace la concentración de PS.

Las T_g de los sistemas poliméricos cargados están recopiladas en las Tablas 2.2.1.VI.-VIII.. La Figura 2.2.1.21. representa la variación de las T_g de los composites PVDF/carga frente a la concentración de carga. En los composites de negro de carbono y cobre (sistemas FN y FC) no se observan variaciones al ir aumentando la concentración de carga, permaneciendo T_g^{PVDF} casi constante. Tan sólo en los compuestos FY disminuye cuando el contenido de Ybacuo pasa de 2 a 10%, manteniéndose constante a partir de ese momento. A la vista de los resultados se puede afirmar que la T_g^{PVDF} obtenida por DSC no se ve influida por la cantidad de carga que acompañe al polímero aunque sí por la naturaleza de la misma, puesto que según la Figura 2.2.1.21., los valores de T_g^{PVDF} más altos se obtienen cuando la carga es cobre metálico. Nuevamente el cobre es el aditivo que dificulta y retarda en mayor

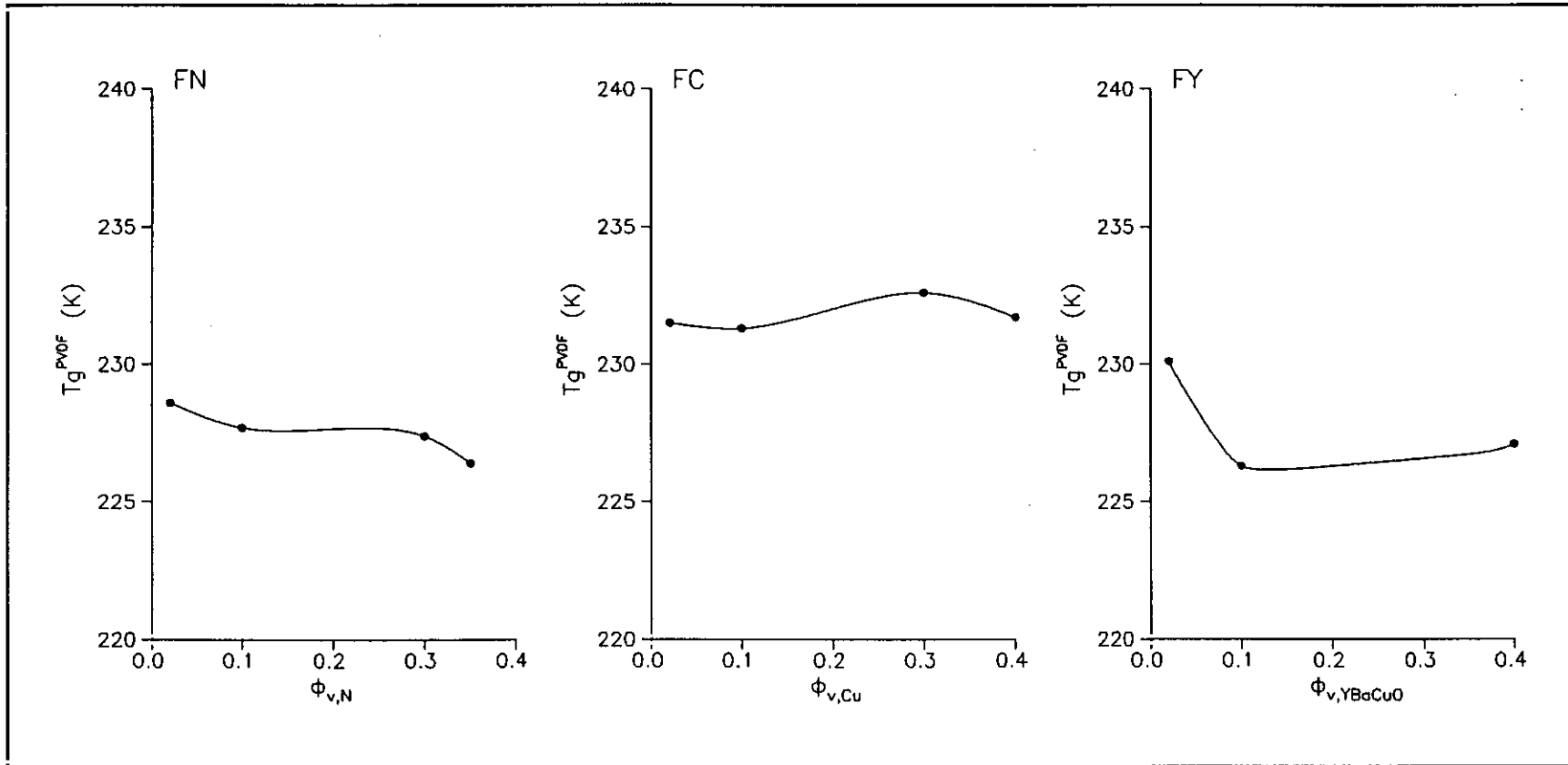


Figura 2.2.1.21.- Variación de las temperaturas de transición vítrea determinadas por DSC en función de la composición de los composites PVDF/carga.

grado la posibilidad de que segmentos importantes de las cadenas amorfas del PVDF comiencen a efectuar movimientos conjuntos y localizados, aumentando la temperatura de transición vítrea.

Tabla 2.2.1.VI.- Temperaturas de transición vítrea determinadas por DSC de las muestras indicadas.

MUESTRA	COMPOSICIÓN (%φ _v)		D.S.C (K)	
	PVDF/PS	N	T _g ^{PS}	T _g ^{PVDF}
FN0	100/0	2	---	228.6
FN1		10	---	227.7
FN3		30	---	227.4
FN4		35	---	226.4
FSN10	70/30	2	360.9	228.2
FSN11		10	360.5	229.4
FSN13		30	363.2	-
FSN14		33	362.9	225.4
FSN20	50/50	2	359.0	228.6
FSN21		10	360.6	226.6
FSN23		30	361.6	-
FSN24		38	362.2	-
FSN30	30/70	2	358.4	-
FSN31		10	359.5	-
FSN33		30	361.2	-
FSN34		38	361.5	-

Tabla 2.2.1.VII.- Temperaturas de transición vítrea determinadas por DSC de las muestras indicadas.

MUESTRA	COMPOSICIÓN (%φ _v)		D.S.C (K)	
	PVDF/PS	Cu	T _g ^{PS}	T _g ^{PVDF}
FC0	100/0	2	---	231.5
FC1		10	---	231.3
FC3		30	---	232.6
FC4		40	---	231.7
FSC10	70/30	2	360.0	230.1
FSC11		10	360.6	229.1
FSC13		30	361.8	232.7
FSC14		35	358.2	231.1
FSC20	50/50	2	359.6	231.2
FSC21		10	358.4	229.1
FSC23		30	360.8	232.8
FSC24		35	361.3	-
FSC30	30/70	2	358.8	231.6
FSC31		10	358.6	228.7
FSC33		30	357.5	233.8
FSC34		35	359.5	-

Tabla 2.2.1.VIII.- Temperaturas de transición vítrea determinadas por DSC de las muestras indicadas.

MUESTRA	COMPOSICIÓN (% ϕ_v)		D.S.C (K)	
	PVDF/PS	YBaCuO	T_g^{PS}	T_g^{PVDF}
FY0	100/0	2	---	230.1
FY1		10	---	225.4
FY4		40	---	227.1
FSY10	70/30	2	359.7	228.4
FSY11		10	362.6	230.2
FSY14		40	364.3	236.4
FSY20	50/50	2	359.6	227.8
FSY21		10	361.0	230.1
FSY24		40	361.5	232.1
FSY30	30/70	2	359.5	-
FSY31		10	360.6	230.2
FSY34		40	361.2	-

En la Figura 2.2.1.22.. se representa la variación de T_g^{PVDF} y T_g^{PS} frente a la concentración de carga para diversas composiciones de mezcla.

En las muestras FSN sólo se ha podido determinar la T_g^{PVDF} de la mezcla PVDF/PS 70/30. Las dos composiciones restantes 50/50 y 30/70 no muestran un salto apreciable en el calor específico que permita dar un valor de T_g . Hay que tener en cuenta que la variación de C_p en los polímeros semicristalinos es mucho menor que en los amorfos; esto unido al hecho de que su proporción en la mezcla va disminuyendo justifican la ausencia de estos resultados.

En los sistemas FSC, T_g^{PVDF} disminuye cuando los contenidos de cobre son bajos y luego aumenta de forma continuada hasta contenidos de cobre máximos, excepto para la composición PVDF/PS 70/30 en la que a partir del 30%, T_g^{PVDF} disminuye ligeramente.

En los sistemas FSY T_g^{PVDF} experimenta un aumento continuado al crecer la

proporción de YBaCuO.

Estos resultados indican que las cargas únicamente afectan a la T_g del polímero semicristalino, probablemente porque sienten mayor afinidad por éste que por el amorfo dando lugar a una interfase PVDF/carga responsable de este comportamiento.

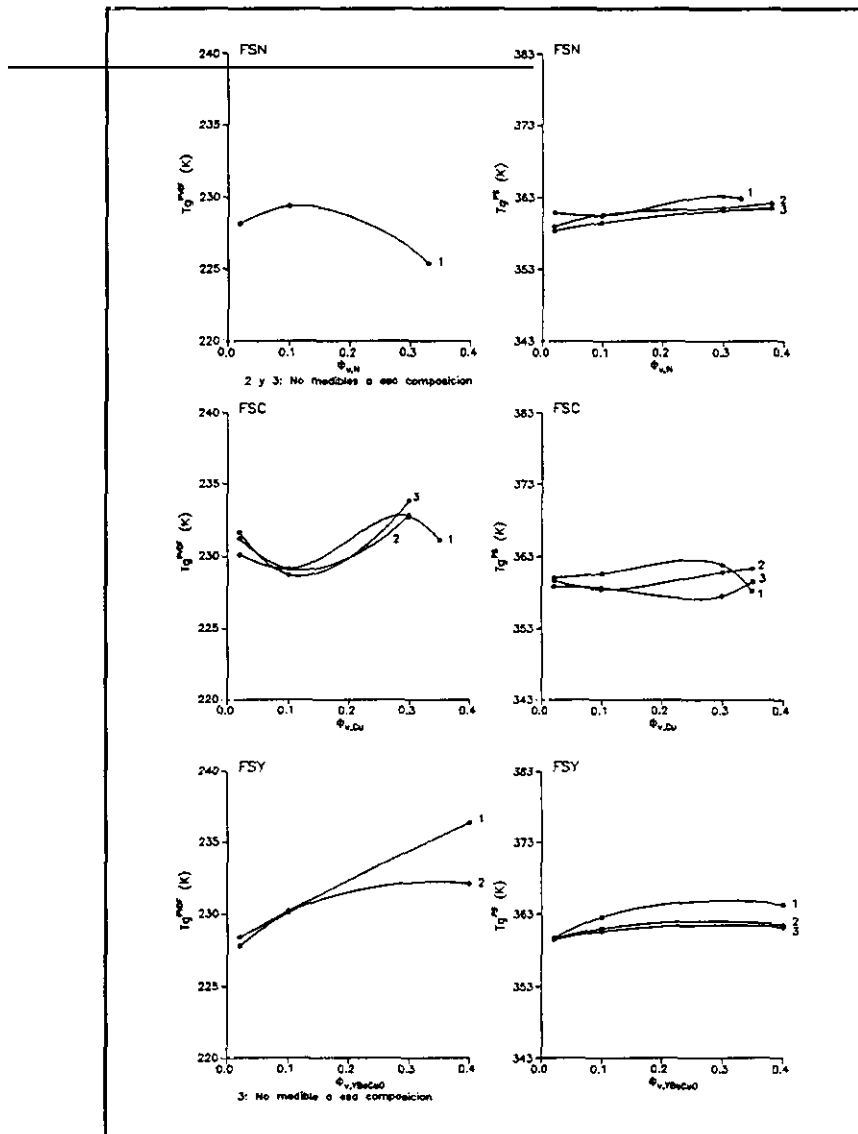


Figura 2.2.1.22.- Variación de las T_g determinadas por DSC frente a la composición de los diferentes sistemas PVDF/PS/carga (1: PVDF/PS 70/30, 2: 50/50 y 3: 30/70).

2.2.2.- CINÉTICA DE CRISTALIZACIÓN ISOTERMA

Fundamentos teóricos

En general las propiedades de los polímeros semicristalinos dependen fundamentalmente de la estructura química, de la distribución de pesos moleculares y de su estructura cristalina. Sin embargo es posible modificar las propiedades de un polímero cristalino determinado variando sus condiciones de cristalización, ya que dichos cambios alteran: el tamaño y la estructura de los cristales, el grado de cristalinidad y la morfología de las regiones interfaciales, con lo que la superestructura resultante cambia y con ella todas sus propiedades⁹².

Bajo determinadas condiciones de temperatura, presión, esfuerzo o bajo la influencia de disolventes puede tener lugar una ordenación espontánea de las macromoléculas o parte de ellas. En dicha ordenación las cadenas poliméricas se organizan regularmente en estructuras tridimensionales formando la fase cristalina^{25,93}. La cristalización de polímeros es una transformación de fase no instantánea en la que concurren dos procesos básicos: la iniciación o **nucleación** por la cual una nueva fase se forma dentro de una fase matriz y el subsiguiente **crecimiento** de la nueva fase a expensas de la inicial. Son dos procesos concurrentes; la nucleación puede tener lugar homogéneamente por fluctuaciones estadísticas en el fundido o bien heterogéneamente formándose los núcleos a partir de impurezas o heterogeneidades presentes en el mismo. En este último caso la energía libre necesaria para la formación de un núcleo se ve reducida con respecto a la nucleación homogénea.

La morfología cristalina final puede estar constituida por cristales de idéntico tamaño o bien por cristales de tamaños diferentes. En el primer caso se produce un crecimiento simultáneo de todos los núcleos, es decir, todos los cristales comienzan

a crecer al mismo tiempo, lo cual se denomina nucleación atérmica o simultánea. En el segundo caso los cristales comienzan a crecer de forma esporádica a lo largo de todo el proceso de cristalización y a este tipo de nucleación se le llama nucleación térmica o esporádica. Así como la nucleación homogénea se relaciona con la nucleación térmica, por el contrario la nucleación heterogénea puede ser térmica o atérmica^{25,93-95}.

La velocidad global de cristalización isoterma de un polímero fundido subenfriado se puede calcular a partir de la velocidad de formación de núcleos o bien de la velocidad de crecimiento de éstos hasta formar el compuesto cristalino final. Si la nucleación y el crecimiento no pueden ser estudiados de forma independiente se recurre a alguna técnica experimental capaz de medir el grado de cristalinidad en función del tiempo. Las observaciones experimentales se basan en cambios sufridos por determinadas propiedades físicas que se ven afectadas por la cristalinidad. Así por ejemplo cuando la cristalización del polímero va acompañada de una variación del calor latente, la calorimetría diferencial de barrido resulta una técnica muy útil para seguir el curso de la cristalización⁹⁶.

El desarrollo de la cristalinidad con el tiempo ha sido descrito por tratamientos y teorías diferentes. En la llamada aproximación del crecimiento libre⁹⁷ la evolución de un núcleo individual en crecimiento es independiente de la cantidad de materia ya transformada así como del crecimiento de otros núcleos;

$$1 - \lambda(t) = Kt^n \quad /2.2.2.1./$$

donde $1 - \lambda(t)$ es la cristalinidad al tiempo t , K es una constante y n un parámetro relacionado con la geometría de crecimiento.

Sin embargo, una descripción más adecuada y real es aquella que tiene en

cuenta la presencia de otras unidades en crecimiento y el hecho de que dicha presencia dificulta el proceso de cristalización. En este caso la cinética viene descrita por la ecuación de Avrami⁹⁸⁻¹⁰⁰ que nos aporta información acerca de la variación del contenido cristalino con el tiempo a una temperatura de cristalización constante de una muestra fundida:

$$X_T = 1 - \exp(-Kt^n) \quad /2.2.2.2./$$

donde X_T es la fracción en peso del material cristalizado al tiempo t , K es la constante de velocidad del proceso de cristalización y n es el exponente de Avrami que depende del tipo de nucleación y de la geometría de crecimiento. La representación gráfica de $\log(-\ln(1-X_T))$ frente a $\log t$ para cada T_c da lugar a una línea recta cuya ordenada en el origen y pendiente son $\log K$ y n respectivamente.

Debido a las simplificaciones introducidas en la ecuación de Avrami la geometría de crecimiento y el tipo de nucleación no pueden ser elucidados con precisión especificando el valor de n obtenido a partir de las isothermas de cristalización. Dichas simplificaciones son por ejemplo: suponer una velocidad de crecimiento radial y constante, asumir que los núcleos en crecimiento tienen densidad y forma constante, considerar un único tipo de nucleación, y por último, suponer que no se producen cristalizaciones secundarias ni cambios de volumen durante el proceso de cristalización. Sin embargo, los resultados experimentales de multitud de polímeros muestran una buena concordancia con la ecuación de Avrami¹⁰¹⁻¹⁰⁶.

Resultados y discusión

Las medidas experimentales se han realizado de manera que la muestra se encuentre completamente fundida y evitando posibles procesos degradativos debidos a un deficiente control de la temperatura del sistema. La Tabla 2.2.2.I. muestra las composiciones, las condiciones iniciales y los resultados obtenidos en la cinética de cristalización isoterma de los sistemas binarios PVDF/PVA y PVDF/PS. En las Figuras 2.2.2.1. - 2.2.2.4. se muestra el comportamiento de la conversión frente al tiempo, así como las representaciones de Avrami de algunas muestras seleccionadas; estos gráficos nos permiten confirmar que la cinética de cristalización de estos sistemas cumple la ecuación de Avrami en un intervalo amplio de conversiones.

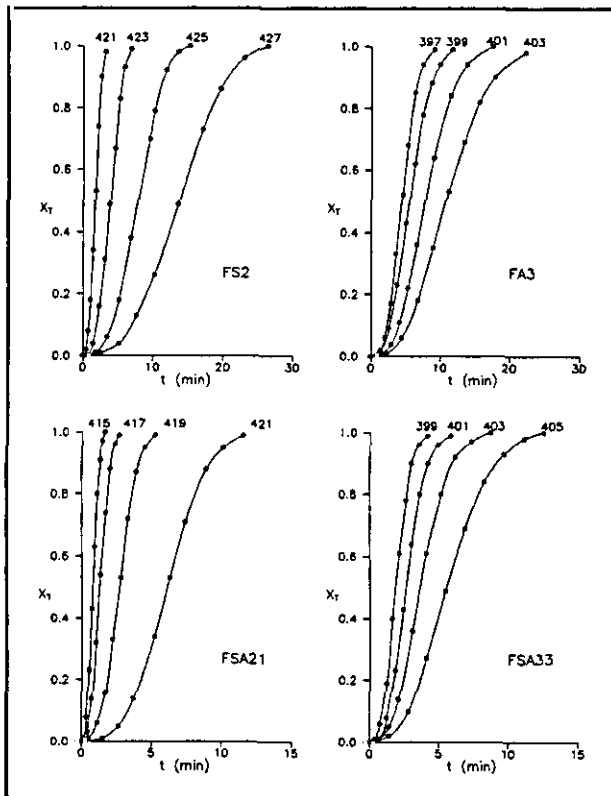


Figura 2.2.2.1.- Variación de la conversión frente al tiempo de las muestras indicadas a diferentes temperaturas de cristalización.

Con el fin de conocer el efecto que ejercen PS y PVA sobre la cristalización del PVDF, en las figuras 2.2.2.5. y 2.2.2.6. se han representado T_m^{PVDF} y los parámetros cinéticos $\log K^{PVDF}$ y n^{PVDF} en función de la concentración del segundo componente en la mezcla.

En los sistemas PVDF/PVA, se observa como la temperatura de fusión del PVDF disminuye a medida que aumenta el contenido de PVA (Figura 2.2.2.5.a.), lo cual prueba la compatibilidad de esta mezcla según

los criterios de Flory¹⁰⁷ y Nishi-Wang¹⁰⁸. Según dichas teorías, un polímero amorfo es miscible con un polímero semicristalino cuando es capaz de reducir significativamente su temperatura de fusión, siendo esta reducción función de la composición de la mezcla. Por el contrario, este efecto no se observa en el sistema PVDF/PS; la T_m^{PVDF} no varía con el contenido de PS dada la naturaleza incompatible de esta mezcla polimérica (Figura 2.2.2.6.a).

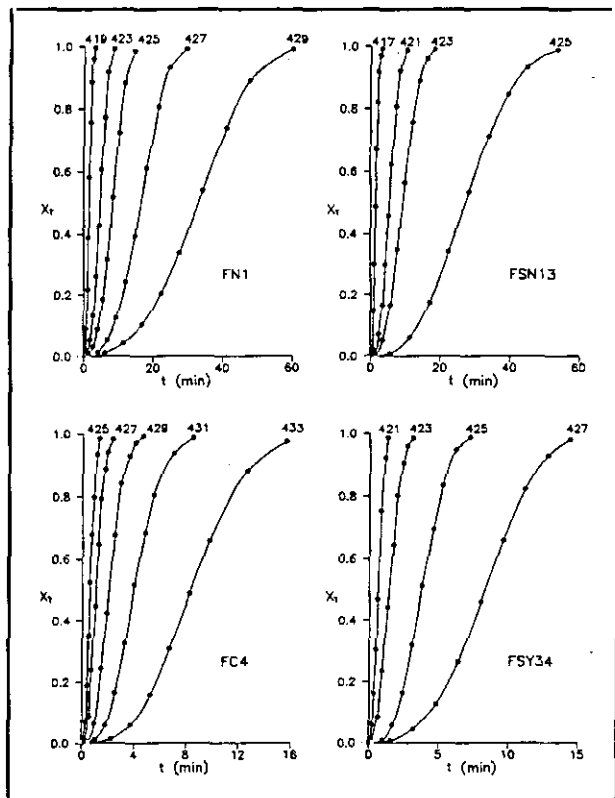


Figura 2.2.2.2.- Variación de la conversión frente al tiempo de las muestras indicadas a diferentes temperaturas de cristalización.

Nuevamente se encuentran resultados opuestos entre ambos sistemas en lo que se refiere a la constante de velocidad del proceso de cristalización K . En la mezcla PVDF/PVA, K^{PVDF} disminuye al aumentar la concentración de PVA (Figura 2.2.2.5.b.), mientras que en el sistema PVDF/PS permanece constante independientemente de cual sea la composición de la mezcla (figura 2.2.2.6.b.). Estos comportamientos son los esperados para mezclas poliméricas miscibles e inmiscibles respectivamente.

El valor del exponente n de Avrami indica la geometría que adopta el cristal en crecimiento. Así, la geometría adoptada por el PVDF es diferente si el crecimiento se produce en presencia de PVA (sistema compatible) o PS (sistema incompatible), tal y como puede observarse en las figuras 2.2.2.5.c. y 2.2.2.6.c.. En las mezclas

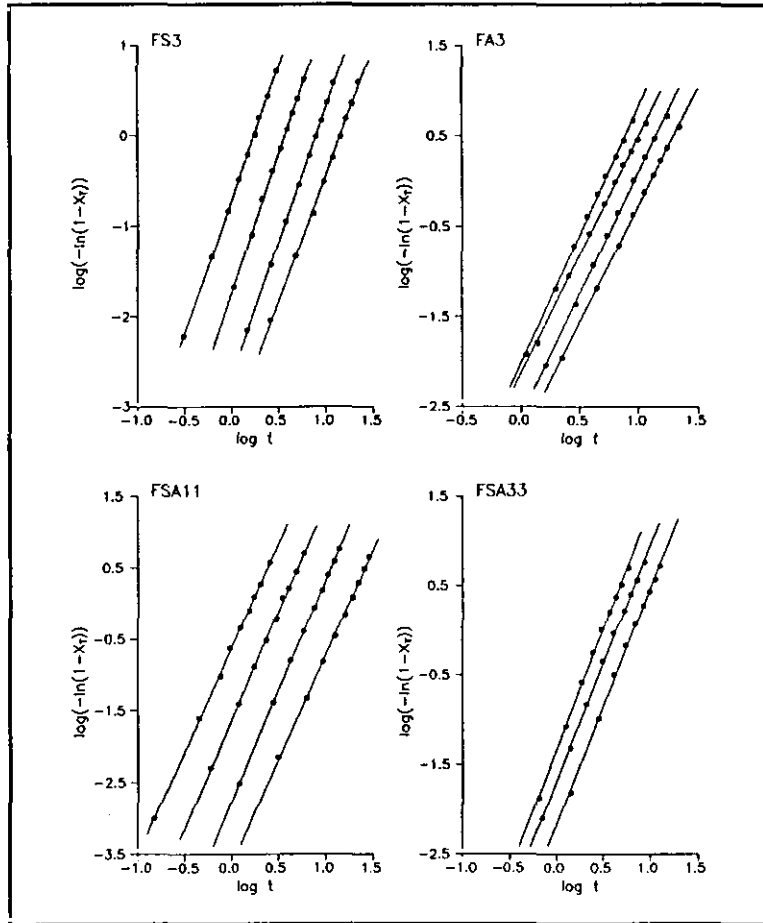


Figura 2.2.2.3.- Representaciones gráficas de la ecuación de Avrami para las muestras indicadas.

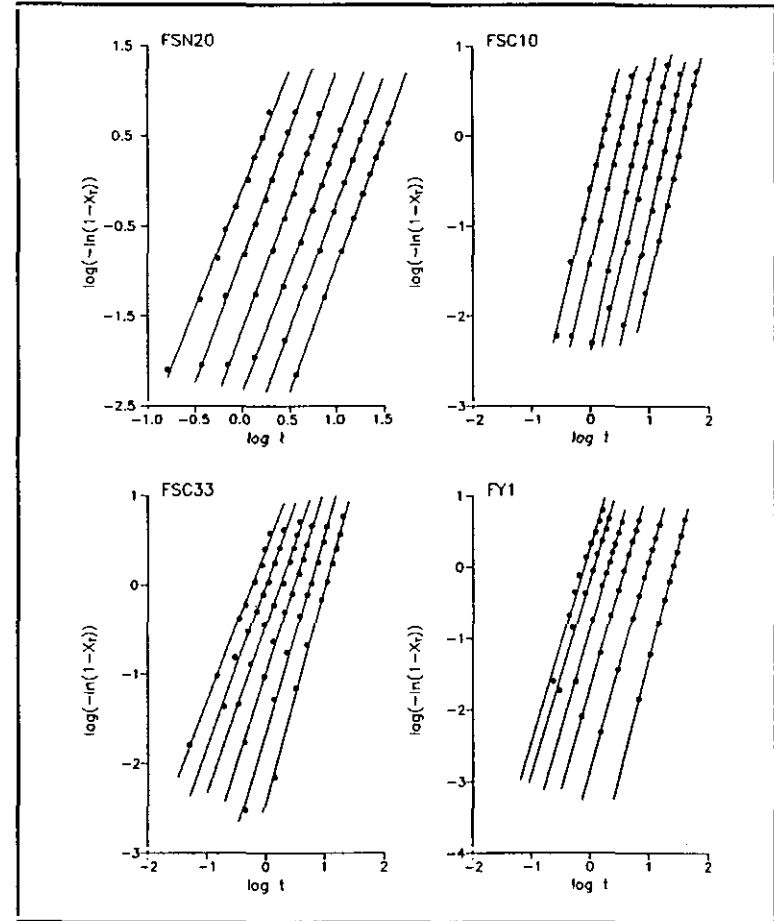


Figura 2.2.2.4.- Representaciones gráficas de la ecuación de Avrami para las muestras indicadas.

PVDF/PVA los valores de n indican crecimientos bi y tridimensionales, estando más favorecido uno u otro en función de la cantidad de PVA presente en la mezcla, mientras que en el sistema PVDF/PS, los valores de n se sitúan todos ellos próximos a 3, lo que indica un tipo de crecimiento tridimensional.

Tabla 2.2.2.I.- Cristalización isoterma del PVDF y de las muestras indicadas.

MUESTRA	COMPOSICIÓN (% ϕ_v)		CRISTALIZACIÓN ISOTERMA			
	PVDF/PS	PVA	T _c (K)	T _m ' (K)	n	log K
F	100/0	0	419	443.1	2.8	-0.996
			421	443.6	3.2	-2.187
			423	443.7	2.9	-2.807
FA1	100/0	30	403	443.9	2.3	0.740
			413	444.2	2.9	0.093
			415	444.4	2.7	-0.367
			417	444.8	2.6	-0.870
			419	445.1	2.8	-1.703
FA2	100/0	50	403	439.1	2.6	0.142
			407	439.6	2.7	-0.059
			409	440.2	2.6	-0.535
			411	440.7	2.7	-1.048
			413	441.2	2.7	-1.601
FA3	100/0	70	397	429.0	2.8	-2.011
			399	429.0	2.6	-2.119
			401	431.0	2.7	-2.590
			403	432.0	2.6	-2.850
FS1	70/30	0	421	446.7	2.8	-0.845
			423	446.9	2.9	-1.899
			425	447.1	3.0	-2.818
			427	447.4	2.9	-3.452
FS2	50/50	0	421	447.0	2.6	-0.779
			423	447.1	2.8	-1.804
			425	447.4	2.9	-2.759
			427	447.7	2.8	-3.284
FS3	30/70	0	421	446.6	2.9	-0.721
			423	446.9	3.0	-1.749
			425	447.0	3.0	-2.679
			427	447.5	2.8	-3.270

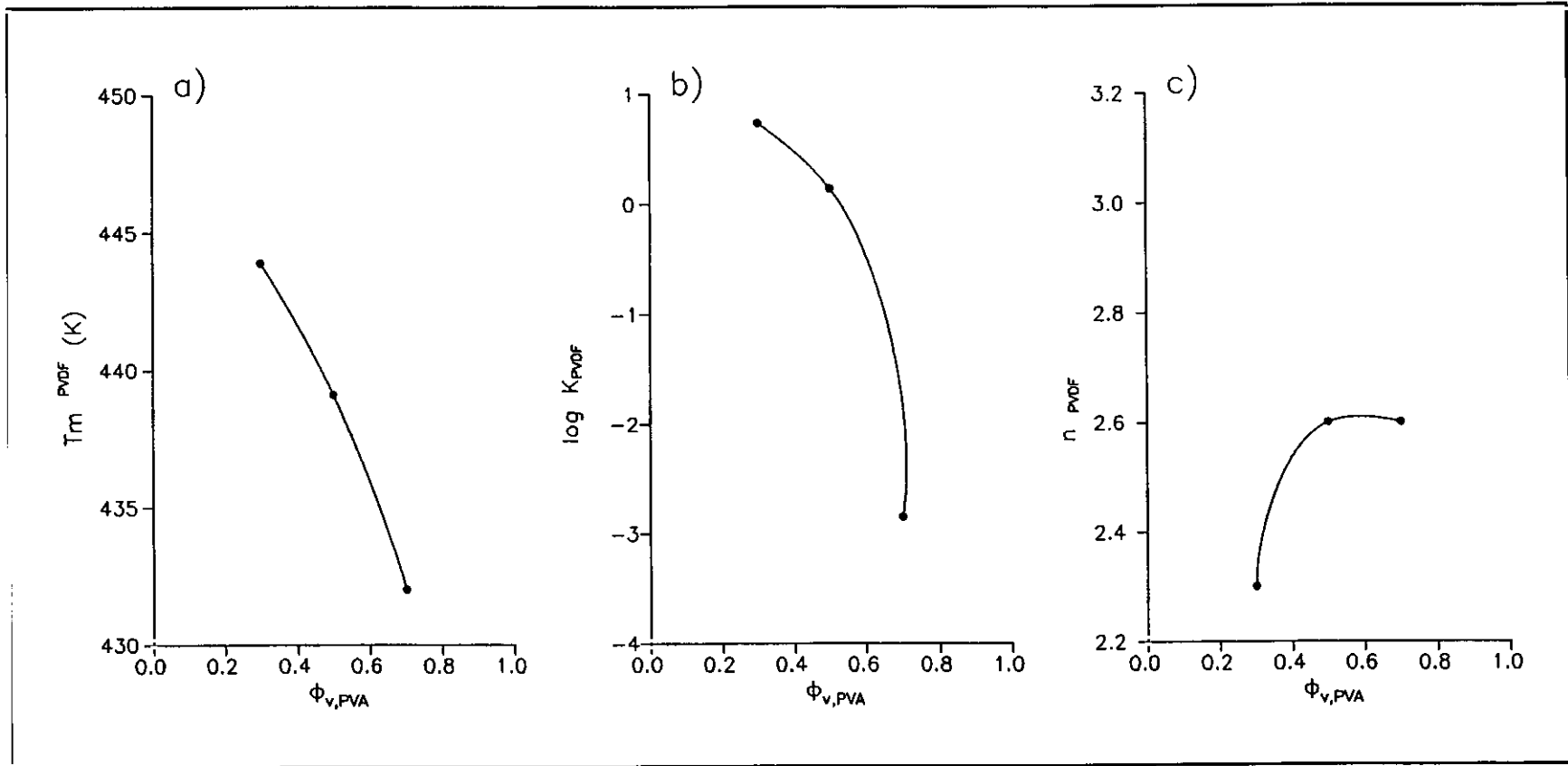


Figura 2.2.2.5.- Variación de T_m^{PVDf} , $\log K^{PVDf}$ y n^{PVDf} en función de la concentración de PVA en las mezclas FA $T_c = 403$ K.

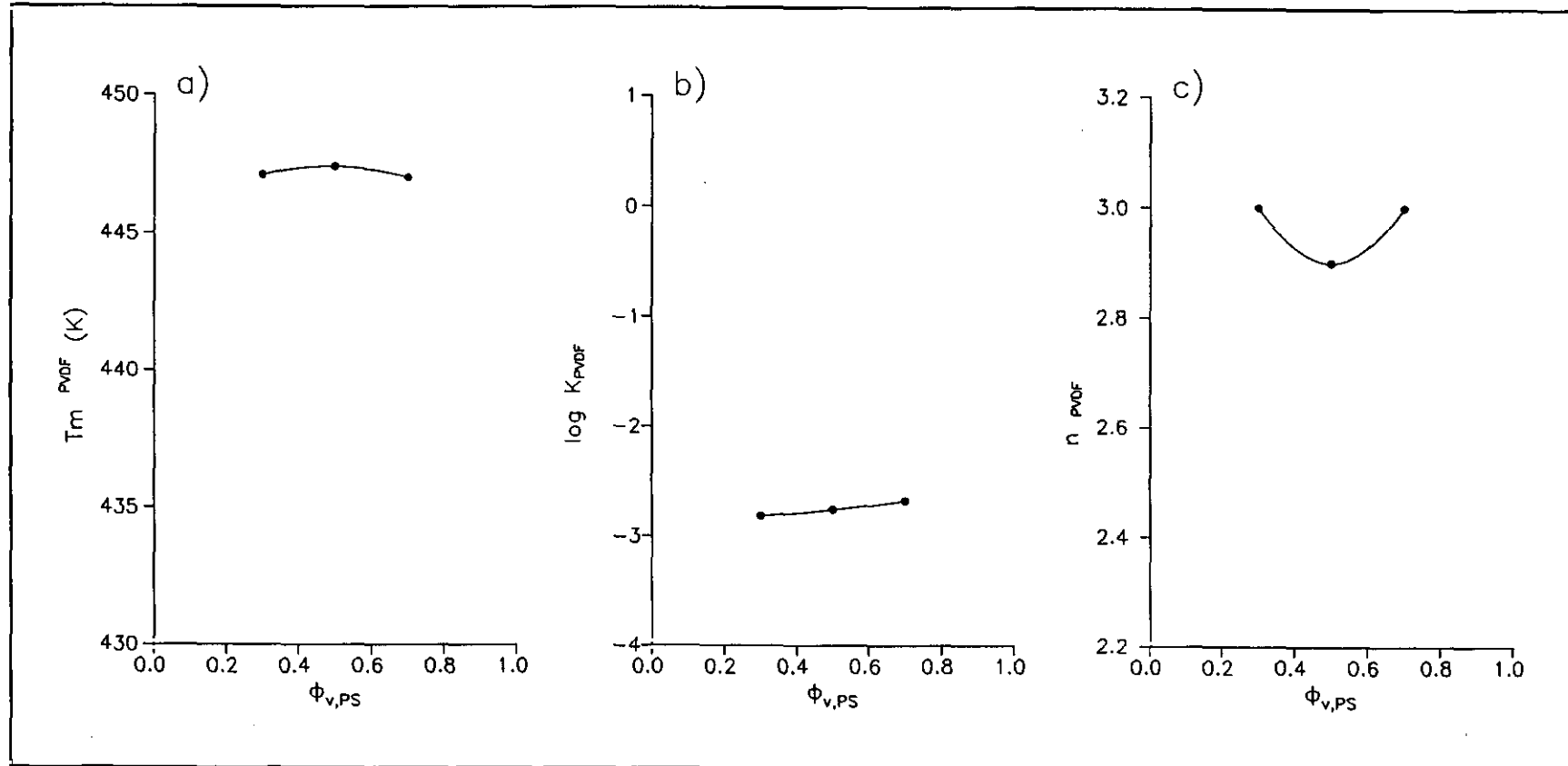


Figura 2.2.2.6.- Variación de T_m^{PVDF} , $\log K^{PVDF}$ y n^{PVDF} en función de la concentración de PS en las mezclas FS $T_c = 425$ K.

En la tabla 2.2.2.II. aparecen los resultados obtenidos en la cinética de cristalización isoterma de las mezclas poliméricas ternarias FSA. Basada en estos datos la figura 2.2.2.7. muestra las variaciones de T_m^{PVDF} , $\log K^{PVDF}$ y n^{PVDF} en función del contenido de PS para los sistemas con 10% y 30% de PVA.

Tabla 2.2.2.II.- Cristalización isoterma de las muestras indicadas.

MUESTRA	COMPOSICIÓN (% ϕ_v)		CRISTALIZACIÓN ISOTERMA			
	PVDF/PS	PVA	Tc (K)	Tm* (K)	n	log K
FSA11	70/30	10	417	443.3	2.9	-0.624
			419	443.6	3.0	-1.633
			421	443.9	3.1	-2.767
			423	444.3	2.9	-3.664
FSA21	50/50	10	415	444.0	2.5	0.091
			417	444.4	2.9	-0.532
			419	444.6	2.8	-1.365
			421	444.9	3.1	-2.591
FSA31	30/70	10	415	444.2	2.4	-0.184
			417	444.7	2.5	-0.754
			419	444.8	2.8	-1.750
			421	445.1	2.7	-3.702
FSA13	70/30	30	409	439.4	3.0	0.193
			411	440.0	2.5	-0.167
			413	440.5	2.7	-0.815
			415	440.9	2.7	-1.538
FSA23	50/50	30	407	438.6	2.5	-0.244
			409	439.0	2.6	-0.734
			411	439.6	2.6	-1.300
FSA33	30/70	30	399	430.8	2.7	-0.962
			401	431.6	2.7	-1.336
			403	432.6	2.6	-1.387
			405	433.4	2.6	-2.174

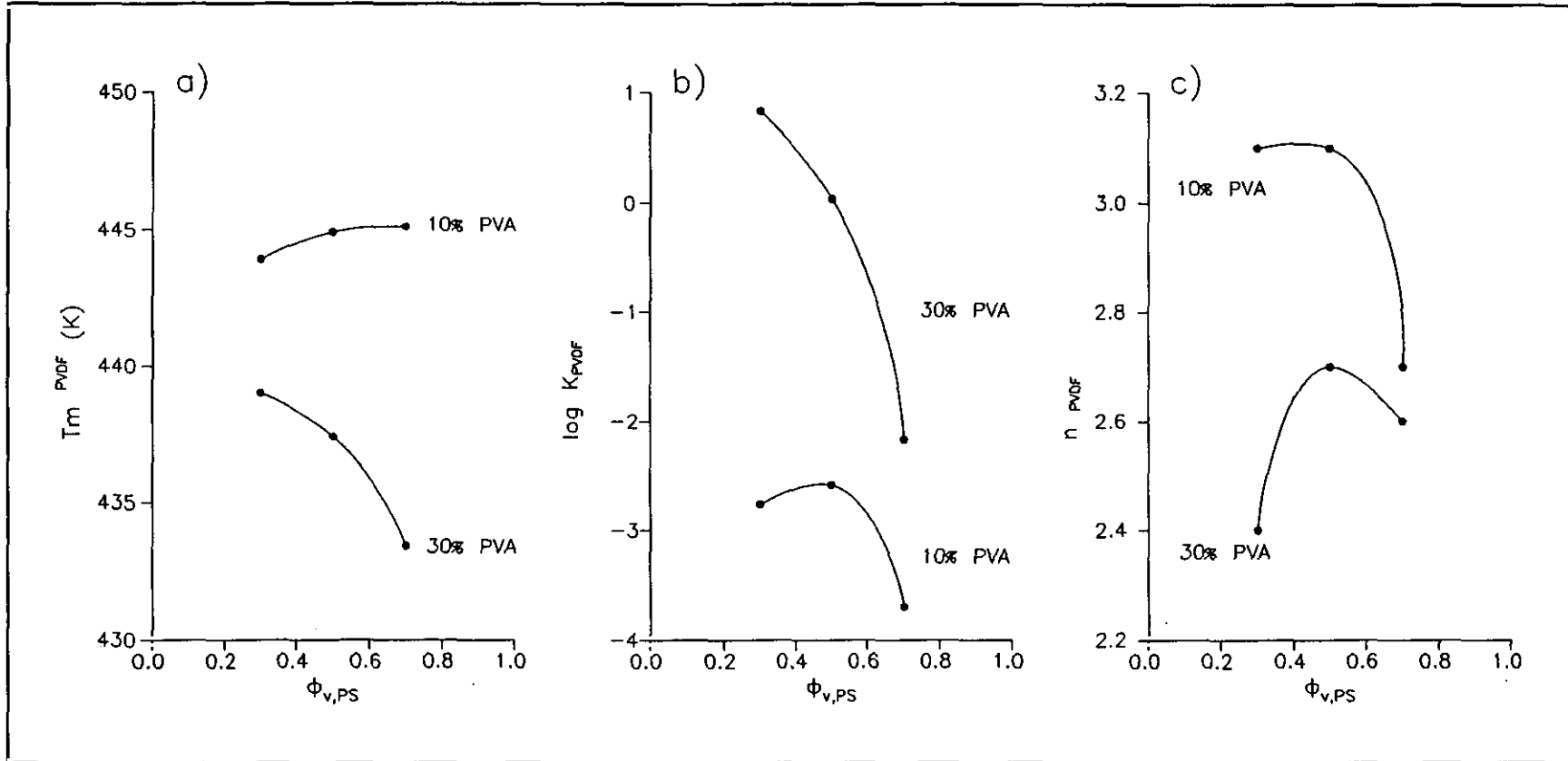


Figura 2.2.2.7.- Variación de T_m , $\log K$ y n en función de la concentración de PS en las mezclas PVDF/PS/10%PVA $T_c=421K$ y PVDF/PS/30%PVA $T_c=405 K$.

La temperatura de fusión del PVDF en las mezclas con 10% de PVA permanece invariable al aumentar el contenido de PS, mientras que en aquellas con un 30% de PVA la disminución con la composición es significativa, lo que permite argumentar positivamente la compatibilización del sistema PVDF/PS a través de contenidos elevados de PVA.

La constante de velocidad muestra un comportamiento similar, en el sentido de que K^{PVDF} de las mezclas con 30% de PVA disminuye drásticamente con la composición mientras que las mezclas con un 10% de PVA no presentan el mismo comportamiento. Por otra parte, para una misma concentración de PS la constante de velocidad es superior para los sistemas con mayor proporción de PVA.

Por último la compatibilización implica una variación en la geometría de crecimiento, como lo demuestra que al incorporar un 10% de PVA el exponente n de Avrami se sitúa alrededor de 3.1, es decir, un crecimiento prácticamente tridimensional puro (excepto para las composiciones con un alto contenido en PS). Cuando el sistema contiene 30% en PVA el exponente n toma valores próximos a 2.6 indicando una mezcla de crecimientos bi y tridimensionales.

El efecto que tienen las diferentes cargas conductoras empleadas (N, Cu e YBaCuO) en los parámetros cinéticos de cristalización isoterma del PVDF en solitario y en sus mezclas con PS vamos a analizarlo a continuación. En las Tablas 2.2.2.III.- 2.2.2.V. se recogen los parámetros cinéticos extraídos de la cristalización isoterma de los sistemas FN, FC y FY; la representación gráfica de T_m^{PVDF} , $\log K^{PVDF}$ y n^{PVDF} en función de la concentración de la carga correspondiente en cada caso se puede observar en las Figuras 2.2.2.8.- 2.2.2.10..

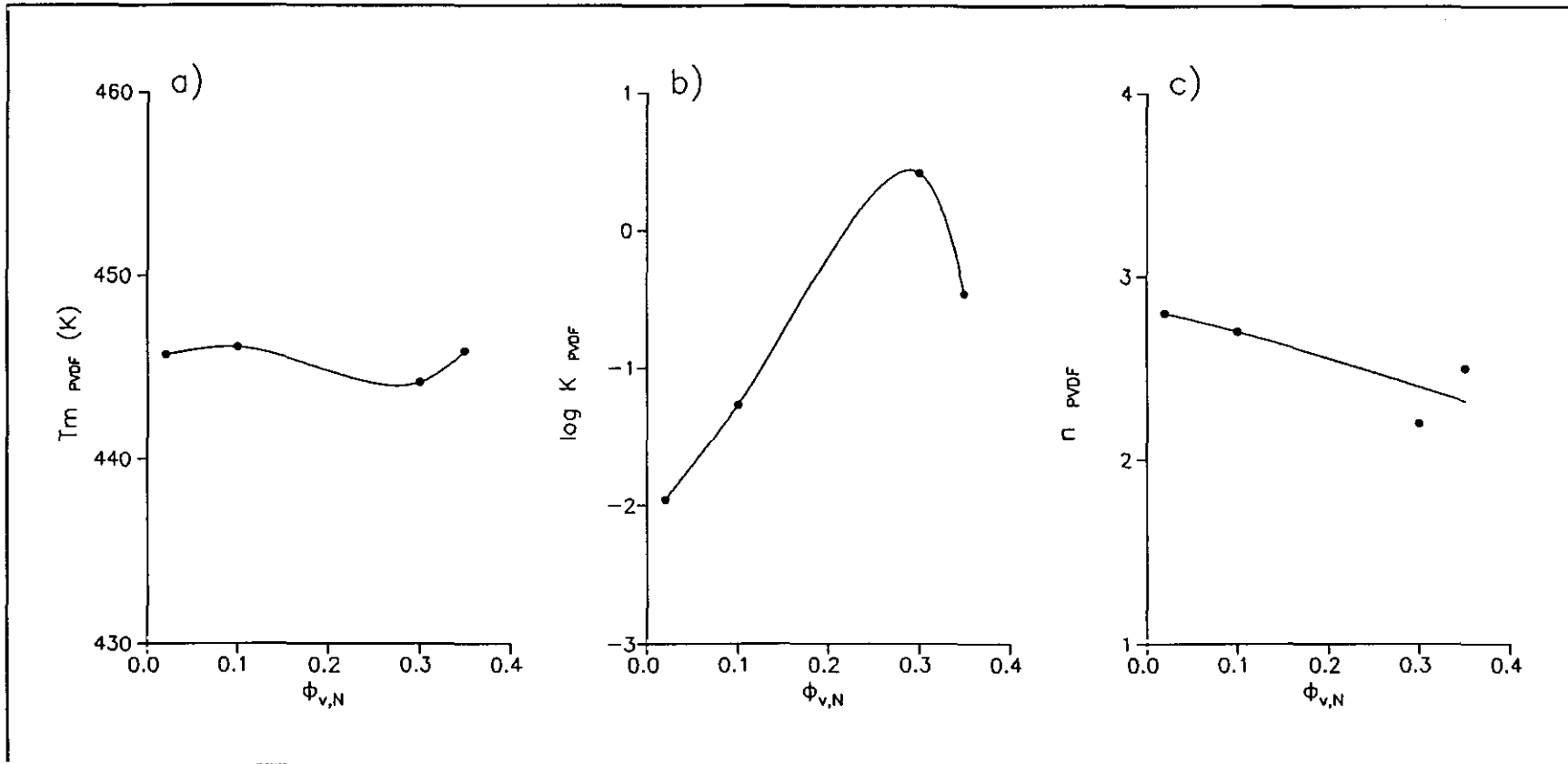


Figura 2.2.2.8.- Variación de T_m , $\log K$ y n en función de la concentración de negro para los composites FN a $T_c = 427K$.

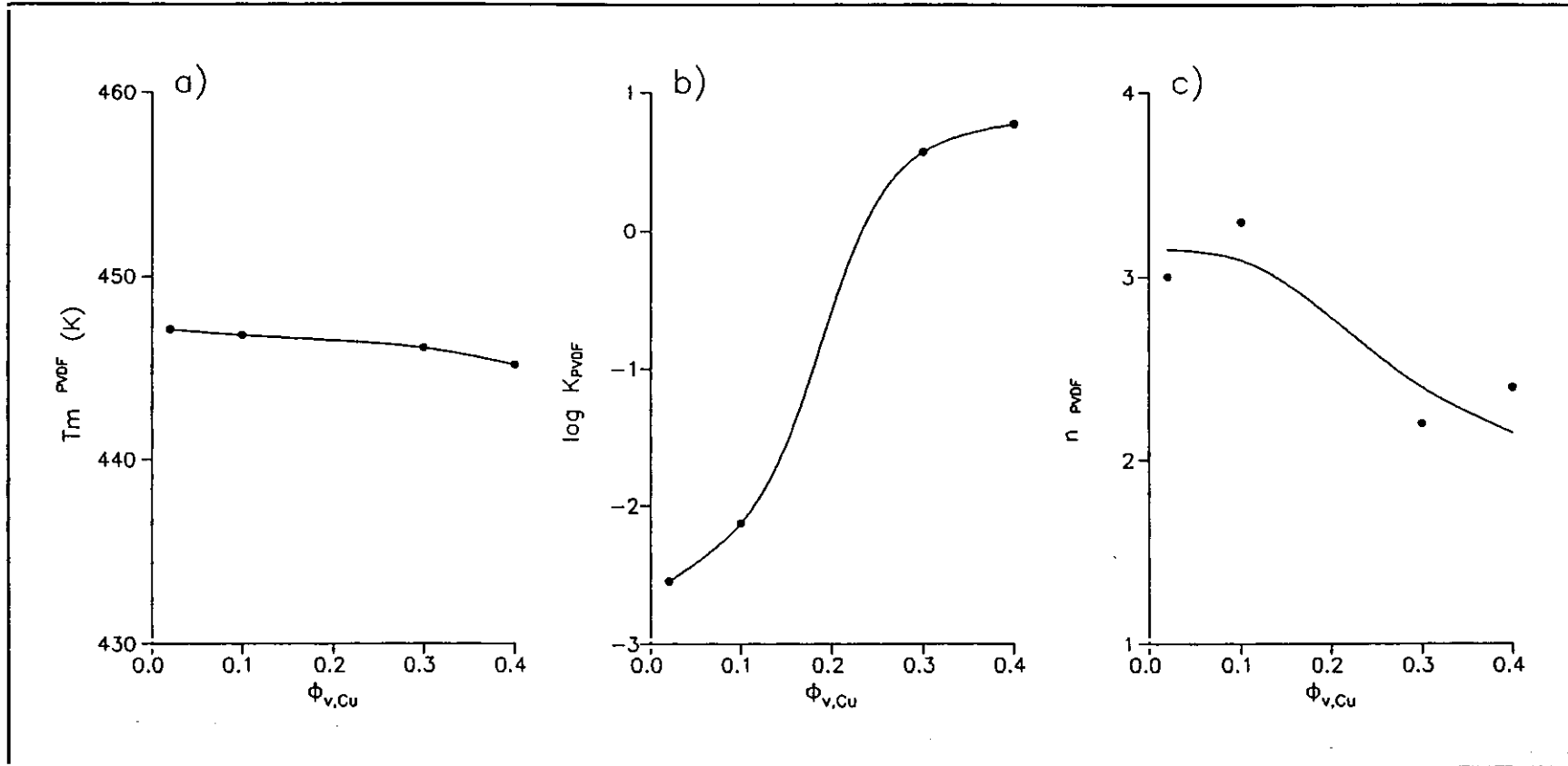


Figura 2.2.2.9.- Variación de T_m , $\log K$ y n en función de la concentración de cobre para los composites FC a $T_c=427K$.

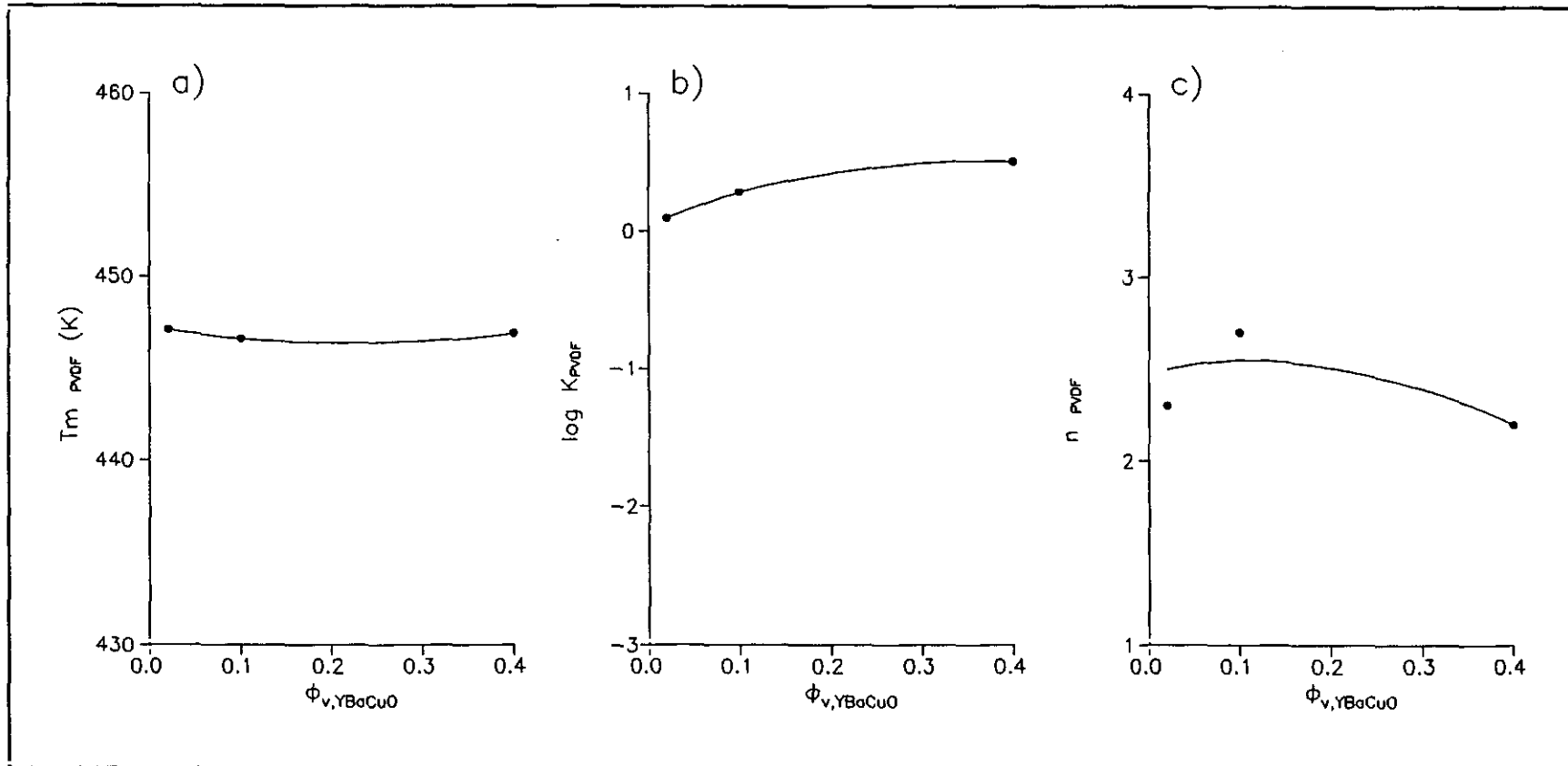


Figura 2.2.2.10.- Variación de T_m , $\log K$ y n en función de la concentración de YBaCuO para los composites FY a $T_c = 427K$.

Tabla 2.2.2.III.- Cristalización isoterma de las muestras indicadas.

MUESTRA	COMPOSICIÓN (% ϕ_c)		CRISTALIZACIÓN ISOTERMA			
	PVDF/PS	N	T _c (K)	T _m ' (K)	n	log K
FN0	100/0	2	419	445.5	2.8	-1.171
			421	445.7	2.8	-1.959
			423	445.9	2.9	-2.732
			425	446.4	3.0	-3.570
			427	447.1	2.9	-4.850
			429	448.0	3.0	-5.016
FN1	100/0	10	419	446.0	2.8	-0.638
			421	446.1	2.7	-1.270
			423	446.3	2.8	-2.016
			425	446.8	2.8	-2.676
			427	447.0	3.0	-3.741
			429	447.6	2.6	-4.035
FN3	100/0	30	419	443.9	2.3	0.820
			421	444.2	2.2	0.417
			423	444.5	2.6	-0.028
			425	444.7	2.3	-0.464
			427	444.9	2.5	-1.075
			429	445.1	2.8	-2.029
FN4	100/0	35	421	445.9	2.5	-0.463
			423	446.1	2.4	-0.925
			425	446.4	2.3	-1.266
			427	446.6	2.1	-1.689
			429	446.9	2.4	-2.492

Tabla 2.2.2.IV.- Cristalización isoterma de las muestras indicadas.

MUESTRA	COMPOSICIÓN (% ϕ_c)		CRISTALIZACIÓN ISOTERMA			
	PVDF/PS	Cu	T _c (K)	T _m ' (K)	n	log K
FC0	100/0	2	419	446.8	2.7	-0.665
			421	446.8	2.9	-1.460
			423	447.1	3.0	-2.545
			425	447.5	2.9	-3.006
			427	447.8	2.8	-3.536
			FC1	100/0	10	421
423	446.8	3.3	-2.125			
425	447.1	3.4	-2.931			
427	447.5	3.2	-3.508			
FC3	100/0	30	423	446.1	2.2	0.575
			425	446.4		
			427	446.8	2.0	-0.337
			429	447.1	2.4	-1.064
			431	447.5	2.5	-1.799
			FC4	100/0	40	423
425	445.5	2.6	0.392			
427	445.8	2.4	-0.211			
431	446.6	2.8	-1.885			
433	447.0	2.9	-2.856			

Tabla 2.2.2.V.- *Cristalización isoterma de las muestras indicadas.*

MUESTRA	COMPOSICIÓN (%φ.)		CRISTALIZACIÓN ISOTERMA			
	PVDF/PS	Cu	T _c (K)	T _m ' (K)	n	log K
FY0	100/0	2	421	447.1	2.3	0.093
			423	447.4	2.7	-0.536
			425	447.6	2.7	-1.247
			427	447.9	3.0	-2.497
			429	448.4	3.0	-3.446
FY1	100/0	10	421	446.6	2.7	0.283
			423	447.1	2.7	-0.170
			425	447.6	2.8	-0.867
			427	447.7	2.9	-1.686
			429	448.2	2.9	-2.828
FY4	100/0	40	423	447.0	2.9	-0.050
			425	447.3	2.9	-0.718
			427	447.7	2.8	-1.507
			429	448.3	3.2	-2.784
			431	448.7	3.0	-3.579

En ellas se observa que ninguna de las tres cargas afecta al punto de fusión del PVDF independientemente del contenido en que se encuentre en el sistema.

Contrariamente la tendencia de la constante de velocidad es diferente según sea la naturaleza de la carga añadida. Así, K^{PVDF} aumenta a medida que lo hace el contenido de cobre en todo el rango de concentraciones estudiadas (figura 2.2.2.9.b.); con los composites de negro de carbono ocurre exactamente lo mismo que con el cobre, excepto que a partir de una concentración de negro del 30% la velocidad de cristalización disminuye (figura 2.2.2.8.b.). Por último, en los sistemas FY la constante de velocidad permanece prácticamente constante en todo el rango de composiciones lo cual indica que la cerámica superconductora YBaCuO no afecta a la velocidad de cristalización del PVDF (figura 2.1.2.8.b.). El aumento de la velocidad de cristalización puede ser interpretado en un principio en base al efecto nucleante ejercido por cobre y negro de carbono sobre el PVDF; la disminución que experimenta la K de los composites de negro a partir de una concentración de 30%

y que no experimentan los composites de cobre a la misma concentración, está relacionada con dos circunstancias diferentes que concurren en el proceso: la primera, el elevado número de partículas de negro si se compara con las que tiene el cobre a la misma concentración, lo cual puede ocasionar un impedimento en la cristalización y la segunda, la distinta actividad superficial del cobre y del negro lo que puede producir interacciones de diferente naturaleza, como por ejemplo las de tipo inhibitorio del proceso de nucleación esferulítica, lo que explicaría el descenso de la velocidad de cristalización del PVDF a concentraciones elevadas de negro de carbono.

La geometría de crecimiento cristalino derivada de la interpretación del exponente n en nuestros sistemas FN y FC, nos indica que a medida que aumenta el contenido de carga el valor de n disminuye desde valores aproximados a 3 (bajos contenidos) hasta 2.3-2.4 (altos contenidos). Esto nos indica que el PVDF cristaliza tridimensionalmente cuando tiene bajos contenidos de carga y a elevados contenidos el crecimiento es una mezcla entre bidimensional y tridimensional. En el caso de los composites FY los valores de n se encuentran comprendidos entre 2 y 3 y prácticamente no varían con la concentración de cerámica.

En las Tablas 2.2.2.VI.-2.2.2.XIV. se encuentran recopilados los parámetros cinéticos obtenidos para los sistemas PVDF/PS/carga; las Figuras 2.2.2.11.-2.2.2.13. están basadas en estos resultados y en ellas se representan T_m^{PVDF} , $\log K^{PVDF}$ y n^{PVDF} en función de la concentración de carga utilizada en cada caso. Estas figuras nos permiten deducir lo siguiente. La temperatura de fusión del PVDF es función no sólo de la composición de la mezcla sino también de la naturaleza de la carga empleada. Cuando ésta es negro de carbono (Figura 2.2.2.11.a.) T_m^{PVDF} disminuye hasta contenidos de carga medios (10%) y aumenta cuando son elevados. Con el cobre ocurre exactamente lo contrario (Figura 2.2.2.12.a.), es decir, T_m^{PVDF} sufre un ligero

aumento a contenidos medios de carga para volver luego a su temperatura de origen. Por último, con el YBaCuO T_m^{PVDF} disminuye hasta concentraciones medias de carga al igual que ocurría con el negro, y después se mantiene casi constante al aumentar el porcentaje de cerámica en la mezcla (Figura 2.2.2.13.a.). Hemos de hacer notar que las variaciones de temperatura observadas no superan los cuatro grados Kelvin en los casos más extremos por lo que no podemos atribuir los mencionados cambios a un efecto compatibilizante de las cargas sino mas bien a una homogeneización de las fases del sistema PVDF/PS.

Tabla 2.2.2.VI.- Cristalización isoterma de las muestras indicadas.

MUESTRA	COMPOSICIÓN (%φ _v)		CRISTALIZACIÓN ISOTERMA			
	PVF ₂ /PS	N	T _c (K)	T _m ' (K)	n	log K
FSN10	70/30	2	419	447.6	2.5	0.074
			421	447.7	2.7	-0.514
			423	447.9	2.9	-1.198
			425	448.3	2.8	-1.802
			427	448.6	2.8	-2.438
			429	448.9	2.7	-2.926
FSN11	70/30	10	419	444.5	2.9	-1.400
			421	444.7	3.1	-2.351
			423	445.0	3.1	-3.172
			425	445.1	3.1	-4.036
			427	446.1	2.5	-4.500
FSN13	70/30	30	417	443.7	2.9	-0.722
			419	443.9	2.8	-1.503
			421	444.3	2.7	-2.153
			423	445.1	2.6	-2.667
			425	445.3	2.7	-4.105
FSN14	70/30	33	417	445.0	3.0	-0.516
			419	445.3	2.8	-1.104
			421	445.6	3.2	-2.225
			423	445.7	3.4	-3.199
			425	446.0	3.1	-3.597
			427	446.3	3.0	-4.354

Tabla 2.2.2.VII.- Cristalización isoterma de las muestras indicadas.

MUESTRA	COMPOSICIÓN (%φ)		CRISTALIZACIÓN ISOTERMA			
	PVDF/PS	N	T _c (K)	T _m [*] (K)	n	log K
FSN20	50/50	2	419	446.0	2.6	-0.098
			421	446.3	2.8	-0.849
			423	446.6	2.9	-1.656
			425	446.6	2.8	-2.351
			427	447.0	2.8	-3.039
			429	447.3	2.8	-3.764
FSN21	50/50	10	419	443.0	2.8	-1.802
			421	443.3	2.9	-2.770
			423	443.5	3.0	-3.686
			425	444.0	3.1	-4.708
			427	444.1	2.6	-4.497
			429	445.0	2.4	-5.152
FSN23	50/50	30	419	444.2	3.1	-0.049
			421	444.5	2.9	-0.947
			425	445.1	3.0	-2.766
			427	445.4	2.7	-3.353
FSN24	50/50	38	417	445.8	2.7	0.155
			419	446.1	2.3	-0.331
			421	446.5	2.3	-0.868
			425	446.8	2.2	-1.907
			427	447.0	2.2	-2.401

Tabla 2.2.2.VIII.- Cristalización isoterma de las muestras indicadas.

MUESTRA	COMPOSICIÓN (%φ)		CRISTALIZACIÓN ISOTERMA			
	PVDF/PS	N	T _c (K)	T _m [*] (K)	n	log K
FSN30	30/70	2	419	443.5	2.7	-1.544
			421	443.7	2.9	-2.479
			423	444.0	3.0	-3.494
FSN31	30/70	10	411	441.1	2.2	0.620
			413	441.4	2.3	0.051
			415	441.7	2.2	-0.575
			417	442.3	2.2	-1.186
			419	442.6	2.3	-2.058
			421	442.8	2.5	-3.014
FSN33	30/70	30	419	442.9	3.1	-1.297
			421	443.4	3.2	-2.198
			423	443.9	2.8	-2.444
FSN34	30/70	38	421	445.7	2.0	-1.066
			423	445.9	2.2	-1.607
			425	446.1	2.1	-2.048
			427	446.5	2.1	-2.445

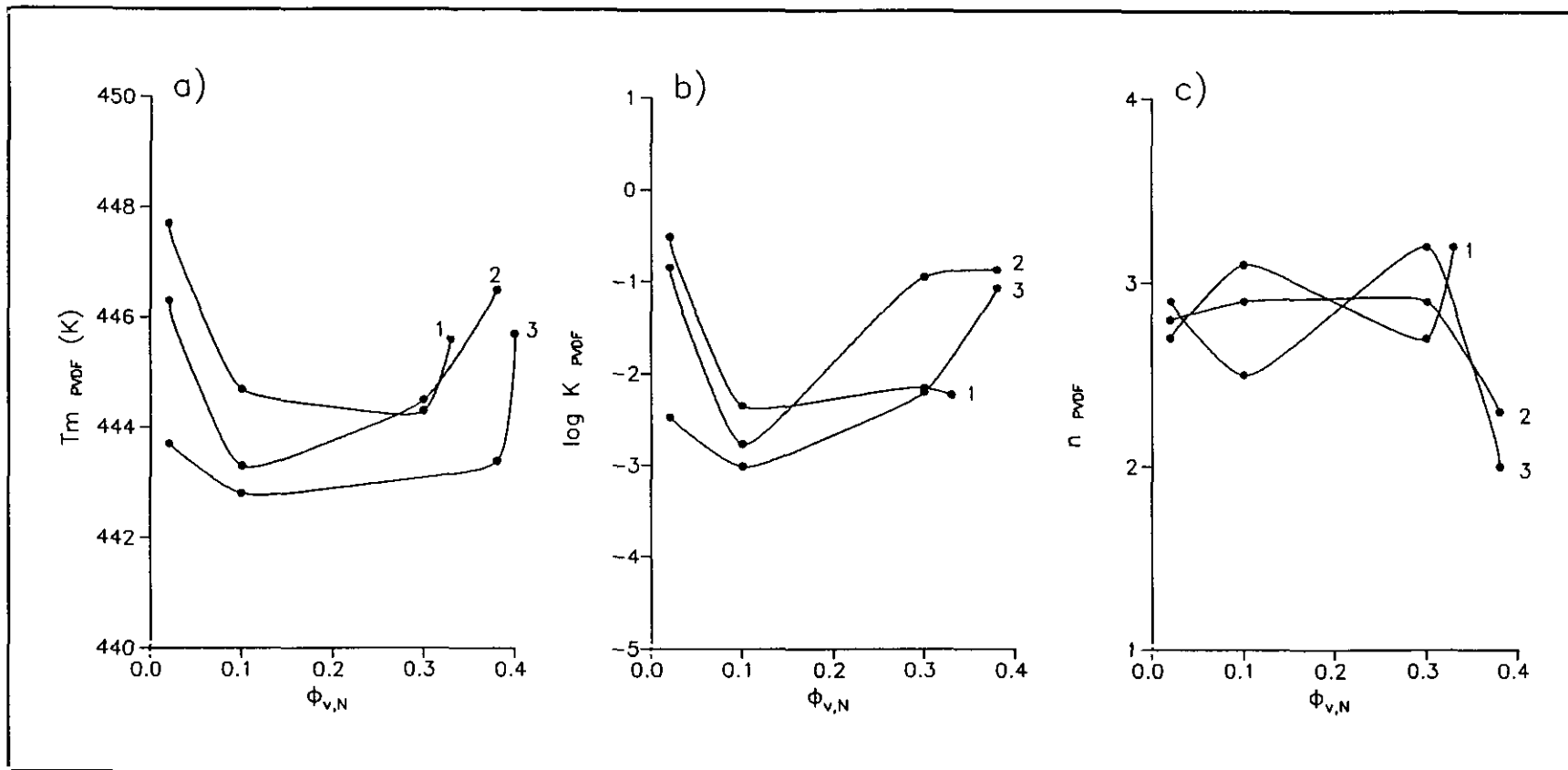


Figura 2.2.2.11.- Variación de T_m , $\log K$ y n en función de la concentración de negro para las composiciones de mezcla PVDF/PS: 1:70/30, 2:50/50 y 3:30/70.

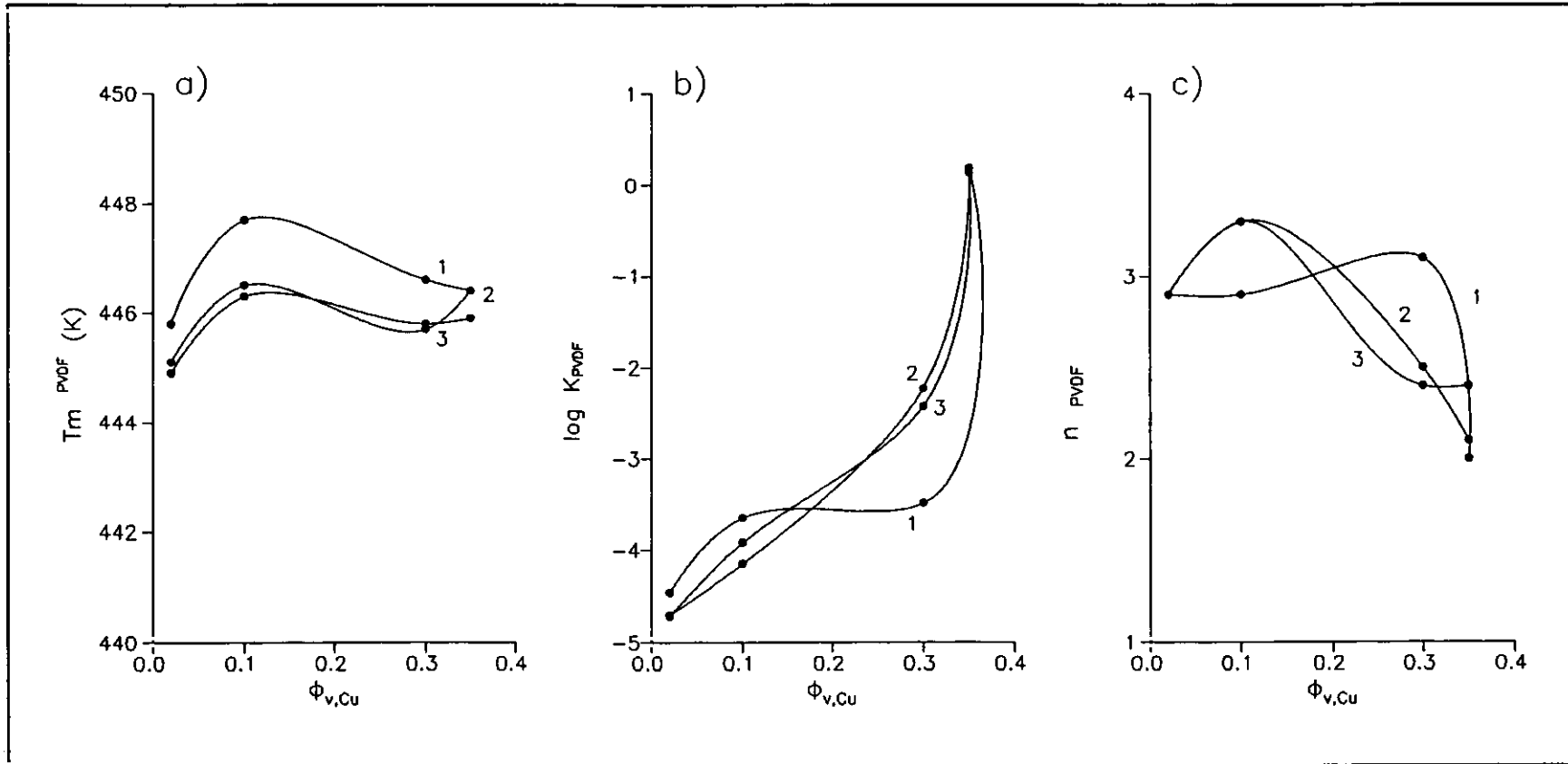


Figura 2.2.2.12.- Variación de T_m , $\log K$ y n en función de la concentración de cobre para las composiciones de mezcla PVDF/PS: 1:70/30, 2:50/50 y 3:30/70.

Tabla 2.2.2.IX.- Cristalización isoterma de las muestras indicadas.

MUESTRA	COMPOSICIÓN (% ϕ_c)		CRISTALIZACIÓN ISOTERMA			
	PVF ₂ /PS	Cu	T _c (K)	T _m ' (K)	n	log K
FSC10	70/30	2	419	444.4	2.7	-1.388
			421	444.6	3.0	-2.411
			423	445.0	2.8	-2.891
			425	445.5	2.9	-3.792
			427	445.8	2.9	-4.461
FSC11	70/30	10	417	445.5	2.4	-0.176
			419	445.9	2.9	-0.894
			421	446.2	2.9	-1.611
			423	446.7	2.8	-2.198
			425	447.2	2.9	-2.920
FSC13	70/30	30	417	445.2	2.8	0.265
			419	445.5	2.7	-0.262
			421	445.6	2.9	-0.952
			425	446.2	3.1	-2.584
			427	446.6	3.1	-3.488
FSC14	70/30	35	427	446.4	2.0	0.190
			429	446.6	1.9	-0.405
			431	447.1	2.4	-1.111
			433	447.4	2.6	-1.970

Tabla 2.2.2.X.- Cristalización isoterma de las muestras indicadas.

MUESTRA	COMPOSICIÓN (% ϕ_c)		CRISTALIZACIÓN ISOTERMA			
	PVDF/PS	Cu	T _c (K)	T _m ' (K)	n	log K
FSC20	50/50	2	419	443.5	2.8	-1.409
			421	443.8	2.9	-2.312
			423	444.2	2.9	-3.160
			425	444.8	2.6	-3.609
			427	445.1	2.9	-4.700
FSC21	50/50	10	421	445.5	2.7	-1.383
			423	445.8	2.9	-2.187
			425	446.3	3.2	-3.114
			427	446.5	3.3	-4.145
FSC23	50/50	30	417	444.3	2.4	0.643
			419	444.7	2.3	0.135
			421	444.9	2.4	-0.381
			423	445.0	2.3	-0.966
			425	445.4	2.6	-1.766
FSC24	50/50	35	427	446.4	2.1	0.181
			431	447.2	2.5	-1.166
			433	447.6	2.5	-1.971

Tabla 2.2.2.XI.- *Cristalización isoterma de las muestras indicadas.*

MUESTRA	COMPOSICIÓN (%φ _c)		CRISTALIZACIÓN ISOTERMA			
	PVDF/PS	Cu	T _c (K)	T _m ' (K)	n	log K
FSC30	30/70	2	417	442.9	2.6	-0.465
			419	443.2	2.9	-1.400
			421	443.6	3.0	-2.343
			425	444.4	2.6	-3.250
			427	444.9	2.9	-4.717
			429	445.2	2.7	-5.249
FSC31	30/70	10	417	444.1	2.7	0.312
			419	444.6	2.7	-0.223
			421	445.0	3.0	-1.006
			423	445.5	2.9	-1.661
			427	446.3	3.3	-3.917
FSC33	30/70	30	417	444.0	1.7	0.397
			419	444.4	1.8	0.003
			421	444.8	1.9	-0.451
			423	444.9	2.1	-0.983
			425	445.1	2.2	-1.657
FSC34	30/70	35	425	445.5	2.9	1.035
			427	445.9	2.4	0.135
			429	446.1	2.6	-0.522
			431	446.6	2.6	-1.278
			433	447.1	2.8	-2.230

Tabla 2.2.2.XII.- *Cristalización isoterma de las muestras indicadas.*

MUESTRA	COMPOSICIÓN (%φ _c)		CRISTALIZACIÓN ISOTERMA			
	PVDF/PS	YBaCuO	T _c (K)	T _m ' (K)	n	log K
FSY10	70/30	2	423	447.0	2.8	-0.251
			425	447.1	3.1	-1.280
			427	447.4	3.0	-2.172
			429	447.7	3.0	-3.496
			431	448.3	2.9	-4.481
FSY11	70/30	10	419	444.8	3.0	0.085
			421	445.1	3.4	-0.536
			423	445.5	3.4	-1.132
			425	445.9	2.9	-1.619
			427	446.6	2.9	-2.659
FSY14	70/30	40	425	447.1	3.3	-1.117
			427	447.3	3.1	-1.929
			429	447.8	2.9	-2.817
			431	448.4	2.8	-3.686

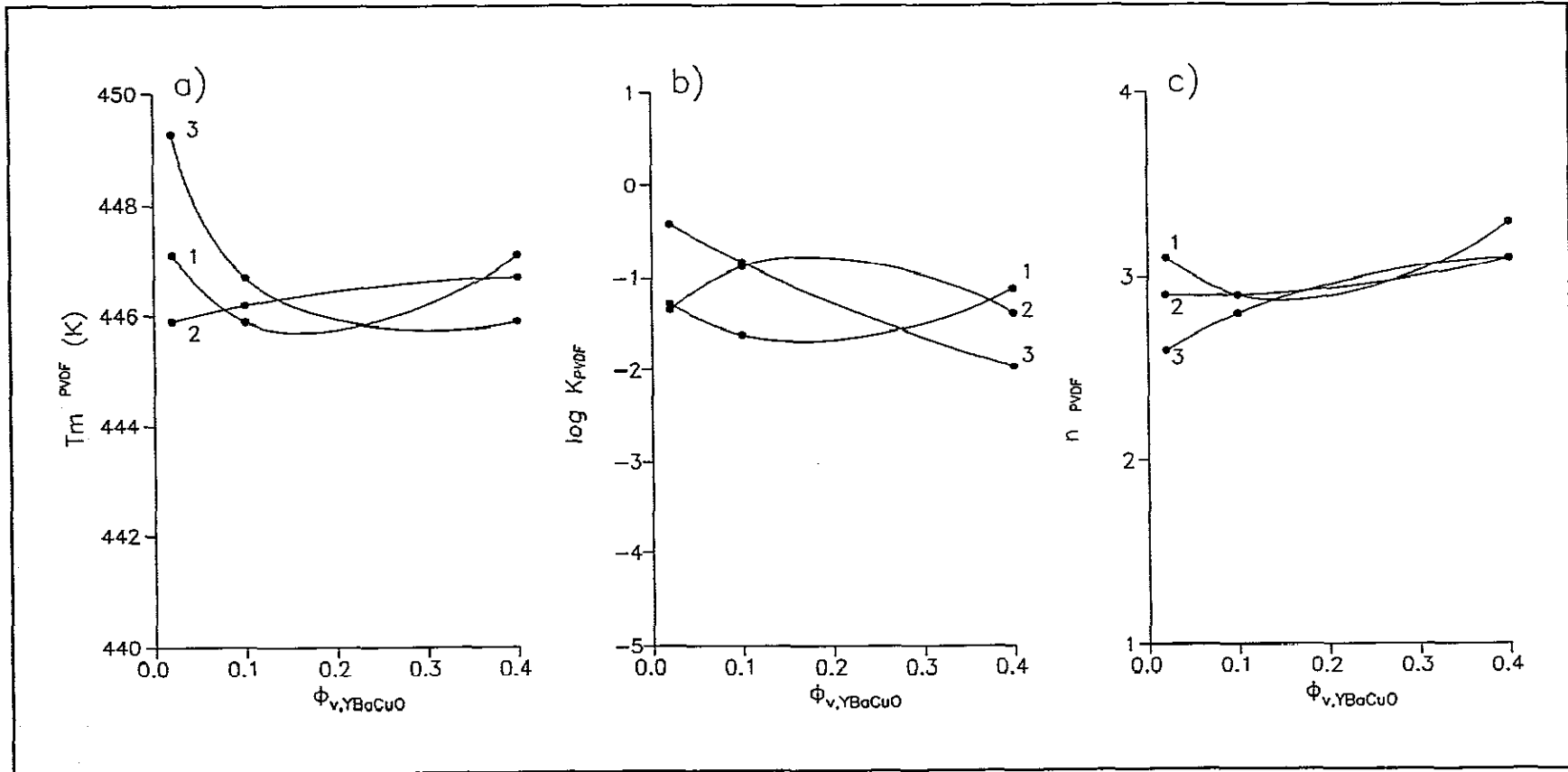


Figura 2.2.2.13.- Variación de T_m , $\log K$ y n en función de la concentración de YBaCuO para las composiciones de mezcla PVDF/PS: 1:70/30, 2:50/50 y 3:30/70.

El efecto nucleante del cobre en la cristalización del PVDF se sigue observando de forma clara en todas las mezclas (figura 2.2.2.12.b.); el valor de la constante de velocidad aumenta cuando lo hace la concentración de cobre lo que no ocurre en las mezclas con negro de carbono; en estos casos (figura 2.2.2.11.b.) a medida que la concentración de negro aumenta K^{PVDF} disminuye hasta contenidos medios de negro para luego aumentar sin sobrepasar excesivamente la velocidad de los sistemas con menor proporción de negro de carbono; la razón de este comportamiento hay que buscarla en dos tipos de interacciones contrapuestas: por una parte en el carácter nucleante que posee el negro sobre la cristalización del PVDF como se ha demostrado anteriormente y por otra en el carácter inhibidor que puede provocar la presencia de complejos intermedios fruto de la interacción del negro de carbono con el poliestireno¹⁰⁹. Por lo que se refiere a las mezclas con YBaCuO (Figura 2.2.2.13.b.) la constante de velocidad no experimenta variaciones importantes salvo un ligero descenso al aumentar la concentración de carga en aquellas mezclas con mayor concentración de PS.

Por lo que respecta a la geometría de crecimiento del PVDF en presencia de PS y carga podemos decir lo siguiente. Según se puede observar en la figura 2.2.2.11.c., independientemente del contenido de PS o negro, la n alcanza un valor constante de 3 mientras la concentración de negro de carbono no supere una fracción en volumen de 0.3; cuando se supera este valor la n cae hasta aproximadamente un valor de 2.3, lo que nos indica que se está produciendo una cocrystalización de sistemas tridimensionales y bidimensionales. La geometría de crecimiento del PVDF en presencia de PS y Cu presenta rasgos diferentes de los comentados con el sistema a base de negro de carbono puesto que en este caso le afecta tanto el contenido de PS como el de Cu. Así, para bajos contenidos de PS (Figura 2.2.2.12.c.) a medida

Tabla 2.2.2.XIII.- *Cristalización isoterma de las muestras indicadas.*

MUESTRA	COMPOSICIÓN (%φ _s)		CRISTALIZACIÓN ISOTERMA			
	PVDF/PS	YBaCuO	T _c (K)	T _m ' (K)	n	log K
FSY20	50/50	2	421	445.5	2.4	0.210
			423	445.6	2.6	-0.384
			425	445.9	2.9	-1.346
			427	446.3	2.9	-2.296
			429	446.8	3.0	-3.493
FSY21	50/50	10	423	446.2	2.5	0.017
			425	446.2	2.9	-0.879
			427	446.8	2.8	-1.800
			429	447.4	3.1	-3.102
FSY24	50/50	40	421	446.4	2.6	0.400
			425	446.7	3.1	-1.388
			427	447.1	3.0	-2.313
			429	447.8	3.3	-3.689

Tabla 2.2.2.XIV.- *Cristalización isoterma de las muestras indicadas.*

MUESTRA	COMPOSICIÓN (%φ _s)		CRISTALIZACIÓN ISOTERMA			
	PVDF/PS	YBaCuO	T _c (K)	T _m ' (K)	n	log K
FSY30	30/70	2	423	448.8	2.4	0.123
			425	449.3	2.6	-0.419
			427	449.5	2.7	-1.202
			429	450.1	2.8	-2.162
			431	450.5	2.8	-3.197
FSY31	30/70	10	421	446.0	2.3	0.624
			423	446.3	2.7	0.013
			425	446.7	2.8	-0.834
			427	447.0	3.0	-1.856
			431	447.7	2.4	-3.383
FSY34	30/70	40	421	445.5	2.4	0.332
			423	445.7	2.3	-0.509
			425	445.9	3.1	-1.968
			427	446.3	2.8	-2.733

que aumenta la concentración de cobre la n permanece constante para luego disminuir a elevados contenidos de cobre, de forma similar al mismo sistema conteniendo negro de carbono. Sin embargo cuando el contenido de PS es medio o elevado, el aumentar el contenido de cobre n primero aumenta y después disminuye drásticamente hasta valores próximos a 2.3. Es precisamente a altas concentraciones de cobre cuando tiene lugar la cocrystalización de sistemas bidimensionales y tridimensionales. Cuando

se emplea como carga la cerámica YBaCuO el exponente n no sufre cambios significativos ni con la composición de mezcla ni con la concentración de carga (figura 2.2.2.13.c.). Así la n toma valores cercanos a 3 correspondientes a un tipo de crecimiento tridimensional.

2.2.3.- CRECIMIENTO ESFERULÍTICO

Fundamentos teóricos

La teoría de Lauritzen y Hoffman^{110,111} ha sido ampliamente empleada para estudiar la cinética de cristalización de polímeros en el fundido, y a diferencia de otras teorías cinéticas no se centra únicamente en el proceso de formación de núcleos sino también en su posterior crecimiento. Aunque en un principio fue concebida para homopolímeros se ha empleado también en el caso de sistemas polímero-diluyente¹¹⁰⁻¹¹⁴ y de mezclas poliméricas¹¹⁵⁻¹¹⁷, no siendo la única teoría al respecto ya que existen otras anteriores e incluso posteriores, si bien no tan ampliamente empleadas¹¹⁸⁻¹²⁰.

En circunstancias normales, las macromoléculas cristalizan en forma de delgadas laminillas de espesores variables comprendidos entre 100 y 200 Å, las cuales se disponen bajo una estructura plegada. Estas estructuras plegadas se conocen como lamelas y al crecer se ordenan en forma radial con simetría esférica y con un alto grado de organización intercrystalina, formando esferulitas.

La teoría de Lauritzen y Hoffman⁹⁵ indica que la cristalización puede tener lugar bajo tres diferentes regímenes, los cuales dependen de la temperatura de cristalización, o lo que es lo mismo, del subenfriamiento ΔT definido como $T_m^0 - T_c$, donde T_m^0 es la temperatura de fusión en equilibrio termodinámico.

-Para subenfriamientos pequeños el crecimiento de la lamela se inicia cuando se deposita un único núcleo. El crecimiento lateral se completa a lo largo de una cara del cristal y ocurre una pausa antes de que comience la nucleación de la siguiente capa y, por tanto, la velocidad de crecimiento lateral es mucho más rápida que la de nucleación. En esta situación la cristalización tiene lugar bajo el régimen I.

-En el régimen II la velocidad de nucleación es mayor que la de crecimiento lateral, ocurriendo nucleaciones múltiples; la velocidad de crecimiento depende, por tanto, de la velocidad de nucleación y de la velocidad de crecimiento lateral.

-Cuando el subenfriamiento aumenta, se forman varios núcleos sobre una misma capa y la cristalización tiene lugar sobre ambos lados del núcleo en los espacios que permanecen entre ellos. Cuando éstos tienen una longitud comparable a la anchura molecular el crecimiento lateral se ve retardado. A este modo de crecimiento se le ha llamado régimen III.

La ecuación de Lauritzen y Hoffman que describe la velocidad de crecimiento esferulítico G es la siguiente:

$$G = G_0 \exp\left[-\frac{U^*}{R(T_c - T_\infty)}\right] \exp\left[-\frac{k_g}{T_c(\Delta T)f}\right] \quad /2.2.3.1./$$

donde:

G_0 es el factor preexponencial que incluye aquellos factores independientes de la temperatura

U^* es una constante universal relacionada con la energía de activación necesaria para

que se muevan las cadenas en el fundido (kcal/mol)

T_{∞} es una temperatura hipotética a la cual todos los movimientos moleculares asociados al flujo viscoso cesan; viene definida por $T_{\infty} = T_g - C$ (K), siendo C una constante y T_g la temperatura de transición vítrea de la mezcla

R es la constante de los gases (kcal/Kmol)

T_c es la temperatura de cristalización (K)

ΔT es el subenfriamiento $\Delta T = T_m^0 - T_c$ (K)

f es un factor de corrección que tiene en cuenta la dependencia del calor de fusión termodinámico (ΔH^0) con la temperatura de cristalización. Se expresa como $f = 2T_c / (T_m^0 + T_c)$ donde T_m^0 es la temperatura de fusión en equilibrio termodinámico

k_g es el factor de nucleación definido por:

$$k_g = \frac{nb_0\sigma\sigma_e T_m}{\Delta H^0 k} \quad /2.2.3.2./$$

donde σ y σ_e son las energías libres interfaciales lateral y basal respectivamente (erg/cm²)

n es un parámetro cuyo valor depende del régimen de cristalización. Su valor es 4 para los regímenes I y III y 2 para el régimen II

ΔH^0 es el calor de fusión termodinámico (erg/cm³)

b_0 espesor de la capa en crecimiento (cm)

k es la constante de Boltzman (erg/Kmol)

En el caso de sistemas polímero cristalino-polímero amorfo diluyente, la especie no cristizable es expulsada de los cristales en crecimiento dando lugar a una interfase cristal-fundido con una concentración de diluyente elevada. En tales

condiciones el diluyente intentará difundirse hacia la región amorfa; sin embargo, si el proceso de difusión es pobre su concentración en la interfase seguirá siendo alta, la velocidad de crecimiento esferulítico disminuirá y el proceso de crecimiento estará controlado por fenómenos de transporte.

Por éste y otros motivos la teoría de Lauritzen y Hoffman ha sido modificada y redefinida recientemente por el propio Hoffman¹²¹ para el caso de sistemas polímero-diluyente, teniendo en cuenta los siguientes aspectos:

- La contribución entrópica de la energía libre de formación de núcleos de dimensiones críticas, que representa la probabilidad de seleccionar un número requerido de secuencias cristalinas desde una mezcla con una fracción en volumen ϕ_2 del polímero cristalizabile.

- La energía para el transporte del componente amorfo desde el frente en crecimiento hacia las regiones interlaminares.

- La influencia del diluyente sobre la temperatura de transición vítrea y sobre la temperatura de fusión.

Así, la ecuación que describe la velocidad de crecimiento de las esferulitas de un polímero cristalizabile en una fase fundida, que contiene un segundo polímero que actúa como diluyente, puede expresarse de la siguiente forma:

$$\ln G - \ln \phi_2 + \frac{U^*}{R(T_c - T_\infty)} - \frac{0.2 T_m \ln \phi_2}{\Delta T} = \alpha = \ln G_0 - \frac{k_g}{T_c (\Delta T) f}$$

/2.2.3.3./

donde ϕ_2 es la fracción en volumen del polímero cristalino.

Resultados y discusión

Cinética de crecimiento esferulítico

Debido a las limitaciones propias de la técnica, en este capítulo sólo ha sido posible estudiar el efecto del PVA y/o PS en el crecimiento esferulítico del PVDF como vía para conocer la compatibilidad y la estructura de estas mezclas. Los sistemas binarios y ternarios conteniendo N, Cu o YBaCuO no han producido resultados fidedignos debido a las dificultades que presenta su observación microscópica.

La velocidad de crecimiento esferulítico G ($\mu\text{m/s}$) se calculó a partir de la pendiente de las rectas que se obtienen al representar el radio esferulítico experimental frente al tiempo para cada temperatura de cristalización (Figuras 2.2.3.1. y 2.2.3.2.).

En las Tablas 2.2.3.I.- 2.2.3.IV. se recogen los valores de G y T_c , así como la composición de las mezclas estudiadas. En las Figuras se observa que el radio esferulítico aumenta linealmente con el tiempo para todas las temperaturas de cristalización y composiciones investigadas. Asimismo, no se detectan variaciones importantes en la pendiente de las rectas a tiempos de cristalización elevados para los sistemas PVDF/PS, lo cual indica que la concentración del polímero amorfo dentro de la lamela no varía durante el crecimiento. En el caso de las mezclas PVDF/PVA y PVDF/PS/30%PVA se observa una ligera disminución en la pendiente de las rectas correspondientes a T_c elevadas y por tanto, a altos tiempos de cristalización. Este tipo de comportamiento refleja cambios locales de composición en el fundido que afectan a la velocidad de crecimiento esferulítico.

Con respecto a los sistemas PVDF/PS, en la figura 2.2.3.3. se representa la velocidad de crecimiento esferulítico en función de la concentración de PS a las diferentes T_c experimentadas. En ella se observa que G permanece prácticamente

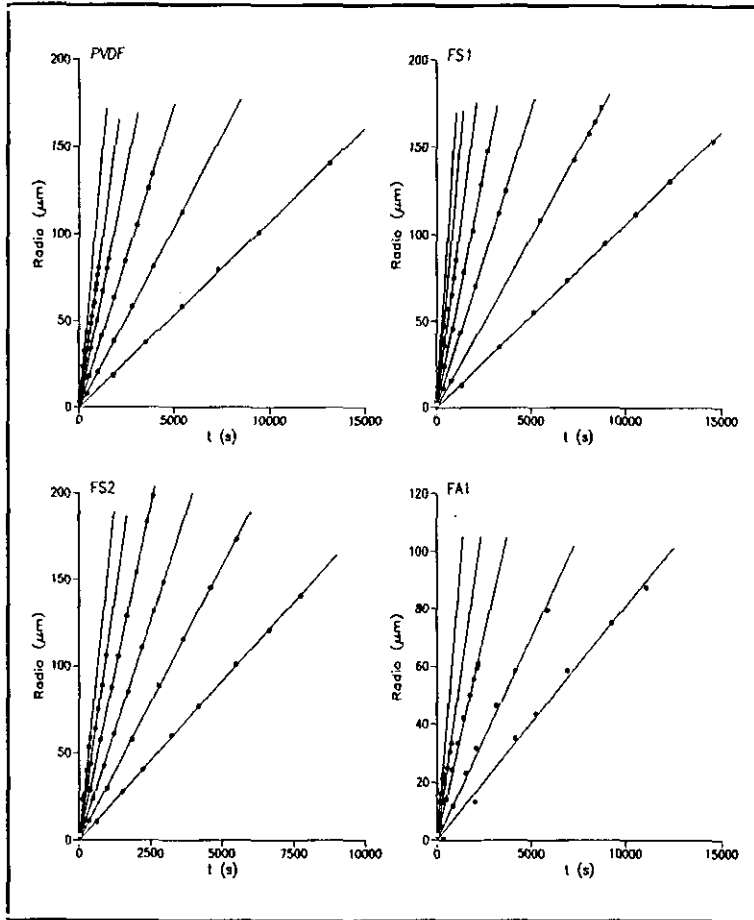


Figura 2.2.3.1.- Representaciones gráficas del radio esferrúltico en función del tiempo.

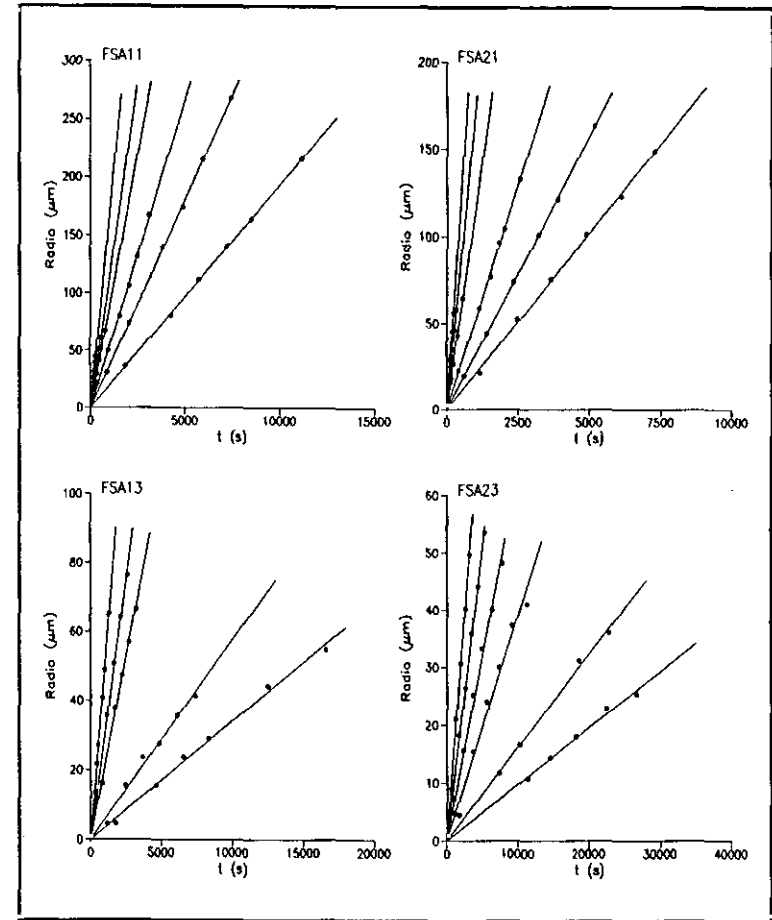


Figura 2.2.3.2.- Representaciones gráficas del radio esferrúltico en función del tiempo.

Tabla 2.2.3.I.- Temperaturas de cristalización y velocidades de crecimiento esferulítico de las muestras indicadas.

MUESTRA	COMPOSICIÓN (% ϕ_v)		Tc	G
	PVDF/PS	PVA	(K)	($\mu\text{m/s}$)
F	100/0	0	425	0.124
			427	0.081
			429	0.056
			431	0.035
			433	0.021
			435	0.011
			437	0.005
FA1	100/0	30	421	0.071
			423	0.045
			425	0.028
			427	0.014
			429	0.008
			431	0.005
FA2	100/0	50	433	0.002
			417	0.028
			419	0.020
			421	0.015
			423	0.011
FA3	100/0	70	425	0.003
			411	0.016
			413	0.008
			415	0.006
			417	0.004
			419	0.003
			421	0.002
			423	0.001
425	0.0008			
427	0.0006			

Tabla 2.2.3.II.- Temperaturas de cristalización y velocidades de crecimiento esferulítico de las muestras indicadas.

MUESTRA	COMPOSICIÓN (% ϕ_v)		T _c	G
	PVDF/PS	PVA	(K)	($\mu\text{m/s}$)
FS1	70/30	0	423	0.165
			425	0.122
			427	0.084
			429	0.055
			431	0.034
			433	0.020
			435	0.011
			437	0.005
FSA11	70/30	10	419	0.169
			421	0.113
			423	0.088
			425	0.053
			427	0.036
			429	0.019
			431	0.012
			433	0.002
FSA13	70/30	30	417	0.050
			419	0.030
			421	0.021
			423	0.009
			425	0.006
			427	0.003
			429	0.002

Tabla 2.2.3.III.- Temperaturas de cristalización y velocidades de crecimiento esferulítico de las muestras indicadas.

MUESTRA	COMPOSICIÓN (% ϕ_v)		T _c	G
	PVDF/PS	PVA	(K)	($\mu\text{m/s}$)
FS2	50/50	0	423	0.155
			425	0.112
			427	0.077
			429	0.050
			431	0.032
			433	0.018
FSA21	50/50	10	417	0.243
			419	0.170
			421	0.114
			425	0.052
			427	0.031
FSA23	50/50	30	419	0.016
			421	0.010
			423	0.006
			425	0.004
			427	0.002
			429	0.001

Tabla 2.1.4.IV.- Temperaturas de cristalización y velocidades de crecimiento esferulítico de los sistemas PVDF/PS/PVA.

MUESTRA	COMPOSICIÓN (%φ _c)		T _c	G
	PVDF/PS	PVA	(K)	(μm/s)
FS3	30/70	0	423	0.230
			425	0.102
			427	0.080
			429	0.053
			431	0.033
			433	0.019
			435	0.010
			437	0.002
FSA31	30/70	10	419	0.092
			421	0.058
			423	0.036
			425	0.024
			427	0.020
			429	0.010
			431	0.001
			433	0.0007
FSA33	30/70	30	413	0.014
			415	0.013
			417	0.006
			419	0.004
			421	0.002
			423	0.0017
			425	0.0003

constante al variar la composición de la mezcla, de lo que se deduce que el PS no afecta a la velocidad de crecimiento del PVDF como cabe esperar en mezclas incompatibles.

Con el fin de conocer la influencia que ejerce la adición de PVA al sistema PVDF/PS se ha representado la G en función de la concentración de PS para los sistemas con 0%, 10% y 30% de PVA a T_c = 425K (Figura 2.2.3.4.). En primer lugar se observa que la G disminuye fuertemente al aumentar la concentración de PVA. En segundo lugar y para una misma proporción de PVA, la G disminuye al aumentar la concentración de PS. El hecho de que G disminuya a medida que aumenta la concentración de PVA en la mezcla es un indicio de que se produce una

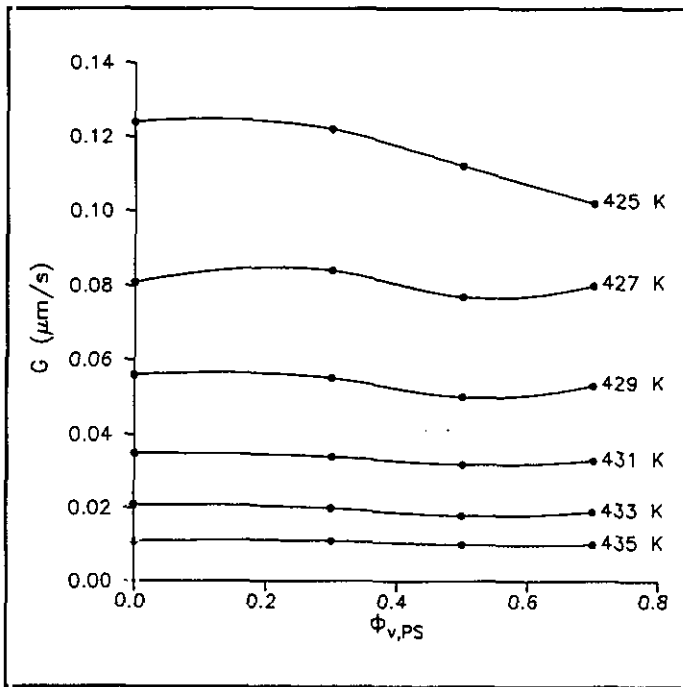


Figura 2.2.3.3.- Variación de G en función de la concentración de PS para los sistemas binarios PVDF/PS.

compatibilidad a nivel molecular de ambos polímeros en el estado fundido, compatibilidad que entre otras razones puede ser debida a cambios en la viscosidad producidos por el rechazo que sufren las especies no cristalizables desde los cristales en crecimiento¹²². Este tipo de comportamiento es característico de mezclas compatibles en el estado

fundido y que muestran una amplia variación de T_g con la composición. Como es bien conocido, el proceso de cristalización es solamente posible en el intervalo de temperaturas comprendido entre T_m y T_g ; al añadir un polímero diluyente, en nuestro caso el PVA, el intervalo T_m-T_g se reduce y el proceso de

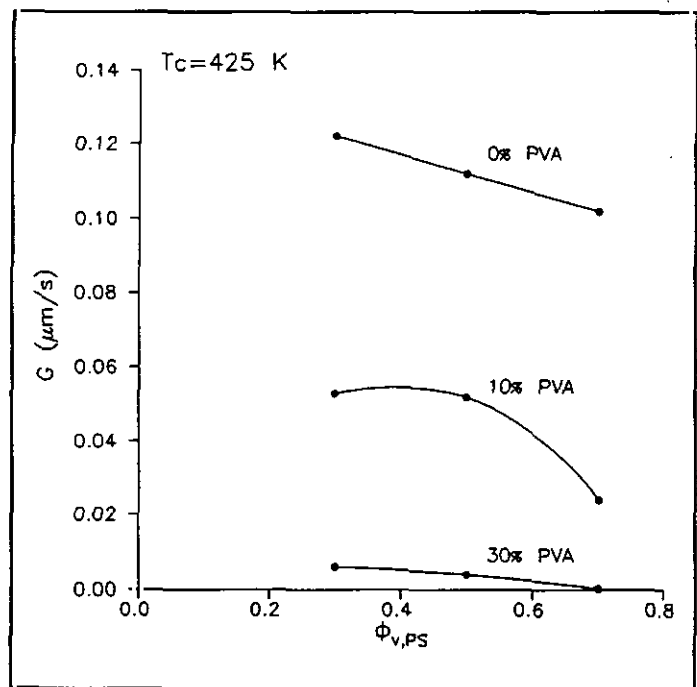


Figura 2.2.3.4.- Variación de G en función de la concentración de PS para los sistemas PVDF/PS/PVA.

consecuencia de que disminuye la concentración del polímero cuya esferulita crece.

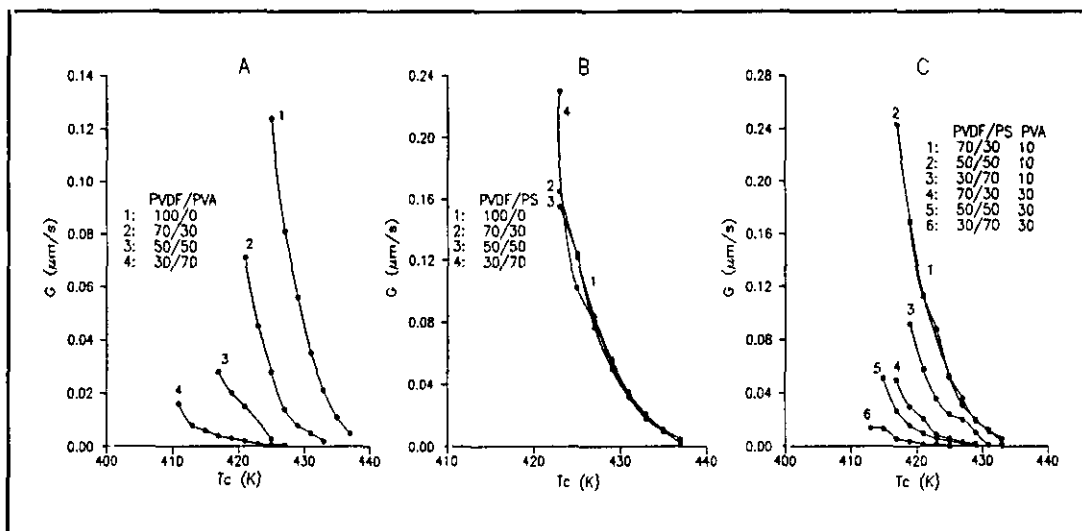


Figura 2.2.3.5.-Variación de G en función de la temperatura de cristalización para los sistemas A: PVDF/PVA, B: PVDF/PS y C: PVDF/PS/PVA.

Estos mismos resultados se corroboran con la interpretación de la Figura 2.2.3.5, en la que se representa la G frente a la temperatura de cristalización. En la representación A que corresponde a las mezclas binarias PVDF/PVA se observa como la G disminuye tanto al aumentar T_c como al aumentar la concentración de PVA para una misma T_c . En el sistema PVDF/PS (Figura B) la G disminuye al aumentar T_c pero las curvas para cada composición de mezcla aparecen superpuestas, lo cual indica que la G no se ve afectada por la presencia de PS. En la Figura C, correspondiente a los sistemas ternarios, se observa una mezcla de los comportamientos anteriormente descritos. Cuando el contenido de PVA es del 10% y a bajos porcentajes de PS, las curvas se superponen, es decir, la G no varía con la composición de la mezcla. Sin embargo, cuando el PVA está presente en un 30%, G disminuye claramente al aumentar la concentración de PS.

Factor de nucleación

El factor de nucleación k_g , ya definido en la ecuación /2.2.3.2./, representa fundamentalmente la energía libre necesaria para formar un núcleo de tamaño crítico. Su valor se determina a partir de la pendiente de la recta que se obtiene al representar α frente a $1/T_c(\Delta T)^f$ (ecuación /2.2.3.3./, tomando $U^* = 1500$ cal/mol y $C = 30$ K)¹² (Figura 2.2.3.6.). Los valores de T_g son los experimentales obtenidos por DSC y recogidos en la Tabla 2.2.3.V.

Tabla 2.2.3.V.- Temperaturas de transición vítrea, factores de nucleación y factores pre-exponenciales de los sistemas estudiados.

MUESTRA	COMPOSICIÓN (%φ _v)		T _g (K)	K _g (K ²)	lnG ₀
	PVDF/PS	PVA			
F	100/0	---	228.5	31449	8.609
FS1	70/30	---	229.0	29750	9.815
FS2	50/50	---	228.6	21566	10.425
FS3	30/70	---	231.7	9978	11.864
FA1	100/0	30	290.1	70130	13.491
FA2	100/0	50	300.3	56105	12.179
FA3	100/0	70	293.9	30138	11.106
FSA11	70/30	10	228.5	40671	10.964
FSA21	50/50	10	228.5	32432	11.597
FSA31	30/70	10	228.5	25597	12.403
FSA13	70/30	30	287.5	74479	14.137
FSA23	50/50	30	295.9	40550	12.325
FSA33	30/70	30	298.6	37133	13.054

Los resultados de k_g y $\ln G_0$ se encuentran recogidos en la Tabla 2.2.3.V.. En el caso del sistema incompatible PVDF/PS, el factor de nucleación disminuye drásticamente al aumentar la concentración de PS. En el sistema compatible PVDF/PVA, también se observa una disminución de k_g al aumentar el contenido de PVA si bien hay que destacar que los valores de k_g son mucho mayores que en el

sistema PVDF/PS. Estos resultados indican si se comparan con el valor de k_g obtenido para el PVDF puro, que el PS reduce la energía necesaria para la formación de un núcleo de PVDF de tamaño crítico, tanto más cuanto mayor es su proporción en la mezcla. Por el contrario, el PVA aumenta la k_g con respecto a la del homopolímero puro, igualándose prácticamente cuando la concentración de PVA es del 70%¹⁴.

En las mezclas ternarias nuevamente se observa como decrece k_g al aumentar la concentración de PS para una misma proporción de PVA. Sin embargo, para una proporción fija de PVDF/PS la k_g aumenta al aumentar la concentración de PVA.

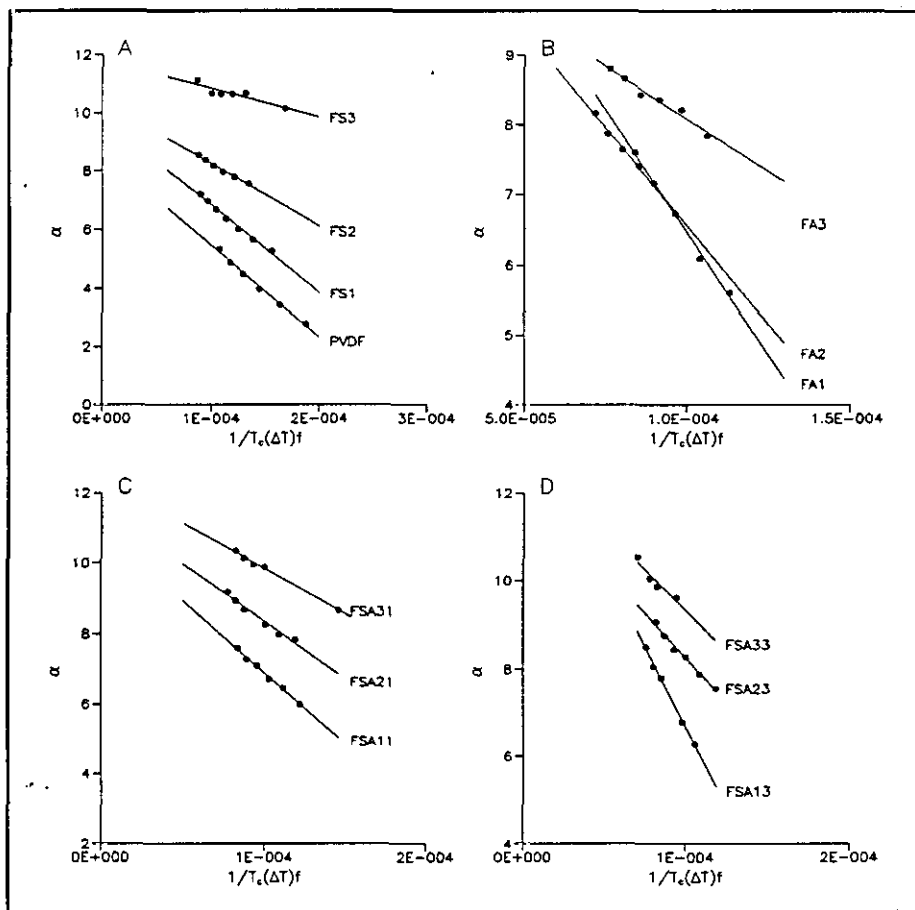


Figura 2.2.3.6.- Representaciones gráficas de α versus $1/T_c(\Delta T)f$ para los sistemas A: PVDF/PS, B: PVDF/PVA, C: PVDF/PS/10%PVA y D: PVDF/PS/30%PVA.

2.2.4. PARÁMETRO DE INTERACCIÓN DE FLORY-HÜGGINS

Fundamentos teóricos

Una de las vías más directas para conocer la miscibilidad o compatibilidad de dos polímeros es la determinación del parámetro de interacción termodinámico de Flory-Hüggins χ_{12} , y si uno de los polímeros es cristalino, la depresión que sufre su punto de fusión en presencia de un diluyente es el método más usado.

Según consideraciones termodinámicas previstas en la teoría de Flory¹⁰⁷, el potencial químico de un polímero disminuirá al adicionarle un diluyente miscible con él. Si el polímero es cristalino dicha disminución del potencial químico vendrá acompañada por una disminución de su temperatura de fusión en equilibrio termodinámico (T_m^0). A partir de aquí Scott¹²³ desarrolló una ecuación para determinar el parámetro de interacción de un sistema polímero cristalino-polímero amorfo por analogía con sistemas polímero cristalino-diluyente.

El potencial químico por mol de las unidades repetitivas de cualquier sistema polimérico miscible viene dado por:

$$\mu_{2u} - \mu_{2u}^o = \frac{RT_m V_{2u}}{V_{1u}} \left[\frac{\ln \phi_2}{x_2} + \left(\frac{1}{x_2} - \frac{1}{x_1} \right) (1 - \phi_2) + \chi_{12} (1 - \phi_2)^2 \right]$$

/2.2.4.1./

donde el subíndice 1 se refiere al polímero amorfo y el subíndice 2 al polímero cristalino, V_u es el volumen molar de las unidades repetitivas, x representa el número de segmentos por molécula de cada cadena, ϕ_2 es la fracción en volumen del componente cristalizable en la mezcla y χ_{12} es el parámetro de interacción polímero-polímero. El primer término de la ecuación representa la entropía de la mezcla mientras

que el término que incluye el parámetro de interacción contiene ambas contribuciones, la entálpica y la entrópica.

La diferencia de potencial químico se puede escribir de la forma:

$$\mu_{2u} - \mu_{2u}^{\circ} = -(\Delta H_{2u} - T_m \Delta S_{2u}) \quad /2.2.4.2./$$

o lo que es lo mismo:

$$\mu_{2u} - \mu_{2u}^{\circ} = -\Delta H_{2u} \left(1 - T_m \frac{\Delta S_{2u}}{\Delta H_{2u}}\right) \quad /2.2.4.3./$$

donde ΔH_{2u} y ΔS_{2u} son la entalpía y la entropía de fusión por mol respectivamente.

El cociente $\Delta H_{2u}/\Delta S_{2u}$ es igual a la temperatura de fusión en equilibrio termodinámico T_m° , por lo que se puede escribir:

$$\mu_{2u} - \mu_{2u}^{\circ} = -\Delta H_{2u} \left(1 - \frac{T_m}{T_m^{\circ}}\right) \quad /2.2.4.4./$$

y sustituyendo en /2.1.5.1./ llegamos a la expresión:

$$\frac{1}{T_m} - \frac{1}{T_m^{\circ}} = -\frac{RV_{2u}}{\Delta H_{2u}V_{1u}} \left[\frac{\ln \phi_2}{x_2} + \left(\frac{1}{x_2} - \frac{1}{x_1}\right)(1 - \phi_2) + \chi_{12}(1 - \phi_2)^2 \right] \quad /2.2.4.5./$$

Para el caso de diluyentes poliméricos el término entrópico es despreciable, con lo que la depresión del punto de fusión es de naturaleza entálpica y se puede expresar de la siguiente forma:

$$\frac{1}{T_m} - \frac{1}{T_m^{\circ}} = -\frac{RV_{2u}}{\Delta H_{2u}V_{1u}} \chi_{12} \phi_1^2 \quad /2.2.4.6./$$

ecuación empleada por Nishi-Wang¹⁰⁸ y otros autores^{34,124-130} para la determinación de

$\chi_{1,2}$. La representación gráfica de $(1/T_m - 1/T_m^0)$ frente a ϕ_1^2 da lugar a líneas rectas de cuyas pendiente se calcula el parámetro de interacción de Flory-Hüggins polímero-polímero.

Las temperaturas de fusión en equilibrio termodinámico T_m^0 y T_m se pueden determinar a partir de las representaciones Hoffman-Weeks¹³¹ T_m^* versus T_c , donde T_m^0 es la intersección de T_m^* (temperatura de fusión experimental) con la recta $T_m^* = T_c$, según la expresión:

$$T_m^* = \left(\frac{1}{\eta}\right)T_c + \left(1 - \frac{1}{\eta}\right)T_m \quad /2.2.4.7./$$

la cual es cierta asumiendo que los cristales son perfectos y de tamaño finito y que no existe recristalización durante la fusión. $1/\eta$ es el parámetro de estabilidad o también llamado parámetro morfológico¹³², el cual es prácticamente constante e independiente de la composición de la mezcla; su valor está comprendido entre 0 y 1, lo cual implica según la ecuación /2.2.4.7./ que si $1/\eta = 0$, $T_m^* = T_m$ para toda T_c , mientras que si $1/\eta = 1$, $T_m^* = T_c$. Según lo dicho, los cristales serán más estables si el valor de $1/\eta$ es próximo a 0.

La compatibilidad de una mezcla polimérica viene regida por el signo del parámetro de interacción. Si $\chi_{1,2}$ es positivo significa que los polímeros son incompatibles, mientras que si $\chi_{1,2}$ es negativo los polímeros son compatibles en estado fundido.

Resultados y discusión

En las Tablas 2.2.4.I.-2.2.4.XIII. se encuentran recogidas las composiciones de todos los sistemas en estudio así como las temperaturas experimentales (T_m'), temperaturas de cristalización empleadas en los análisis (T_c), temperaturas de fusión en equilibrio termodinámico (T_m^0) y los parámetros morfológicos ($1/\eta$) calculados a partir de las representaciones Hoffman-Weeks (Figuras 2.2.4.1. y 2.2.4.2.).

Las representaciones gráficas de la ecuación /2.2.4.6./ ($1/T_m - 1/T_m^0$) frente a ϕ_1^2 , usando $\Delta H_{2u} = 1.6$ Kcal/mol, $V_{2u} = 36.4$ cm³/mol, $V_{1u}^{PS} = 99.0$ cm³/mol y $V_{1u}^{PVA} = 81$ cm³/mol (Figura 2.2.4.3.), nos han permitido determinar los parámetros de interacción polímero-polímero χ_{12} . Los resultados se encuentran recogidos en la Tabla 2.2.4.XIV. junto con las ordenadas en el origen.

Tabla 2.2.4.I.- Temperaturas de fusión en equilibrio termodinámico y parámetros morfológicos de las muestras indicadas.

COMPOSICIÓN			CRISTALIZACIÓN ISOTERMA			
MUESTRA	PVDF/PS (% ϕ_v)	PVA (% ϕ_v)	T_c (K)	T_m' (K)	T_m^0 (K)	$1/\eta$
F	100/0	0	419.0	443.1	447.4	0.15
			421.0	443.6		
			423.0	443.7		
FA0	100/0	10	413.0	446.7	449.7	0.08
			415.0	446.8		
			417.0	446.8		
			419.0	447.2		
			421.0	447.4		
FA1	100/0	30	413.0	444.2	450.1	0.15
			415.0	444.4		
			417.0	444.8		
			419.0	445.1		
FA2	100/0	50	407.0	439.6	451.6	0.27
			409.0	440.2		
			411.0	440.7		
			413.0	441.2		
FA3	100/0	70	397.0	430.0	445.8	0.33
			399.0	430.5		
			401.0	431.0		
			403.0	432.0		

Tabla 2.2.4.II.- Temperaturas de fusión en equilibrio termodinámico y parámetros morfológicos de las muestras indicadas.

MUESTRA	COMPOSICIÓN		CRISTALIZACIÓN ISOTERMA			
	PVDF/PS (% ϕ_v)	PVA (% ϕ_v)	T _c (K)	T _m [*] (K)	T _m ^o (K)	1/ η
FS1	70/30	0	421.0	446.7	450.0	0.12
			423.0	446.9		
			425.0	447.1		
			427.0	447.4		
FS2	50/50	0	421.0	447.0	450.5	0.12
			423.0	447.1		
			425.0	447.4		
			427.0	447.7		
FS3	30/70	0	421.0	446.6	450.8	0.14
			423.0	446.9		
			425.0	447.0		
			427.0	447.5		
FSA11	70/30	10	417.0	443.3	448.5	0.17
			419.0	443.6		
			421.0	443.9		
			423.0	444.3		
FSA21	50/50	10	415.0	444.0	449.0	0.15
			417.0	444.4		
			419.0	444.6		
			421.0	444.9		
FSA31	30/70	10	415.0	444.2	449.1	0.14
			417.0	444.7		
			419.0	444.8		
			421.0	445.1		
FSA13	70/30	30	409.0	439.4	449.7	0.25
			411.0	440.0		
			413.0	440.5		
			415.0	440.9		
FSA23	50/50	30	407.0	438.6	449.1	0.25
			409.0	439.0		
			411.0	439.6		
FSA33	30/70	30	399.0	430.8	448.7	0.36
			401.0	431.6		
			403.0	432.2		
			405.0	433.0		

Tabla 2.2.4.III.- Temperaturas de fusión en equilibrio termodinámico y parámetros morfológicos de las muestras indicadas.

MUESTRA	COMPOSICIÓN		CRISTALIZACIÓN ISOTERMA			
	PVDF/PS (%φ _v)	N (%φ _v)	T _c (K)	T _m [*] (K)	T _m ⁰ (K)	1/η
FN0	100/0	2	419.0	445.5	453.5	0.25
			421.0	445.7		
			423.0	445.9		
			425.0	446.4		
			427.0	447.1		
			429.0	448.0		
FSN10	70/30	2	419.0	447.6	451.8	0.14
			421.0	447.7		
			423.0	447.9		
			425.0	448.3		
			427.0	448.6		
			429.0	448.9		
FSN20	50/50	2	419.0	446.0	449.7	0.12
			421.0	446.3		
			423.0	446.6		
			425.0	446.6		
			427.0	447.0		
			429.0	447.3		
FSN30	30/70	2	419.0	443.5	446.8	0.13
			421.0	443.7		
			423.0	444.0		

Tabla 2.2.4.IV.- Temperaturas de fusión en equilibrio termodinámico y parámetros morfológicos de las muestras indicadas.

MUESTRA	COMPOSICIÓN		CRISTALIZACIÓN ISOTERMA			
	PVDF/PS (%φ _v)	N (%φ _v)	T _c (K)	T _m [*] (K)	T _m ⁰ (K)	1/η
FN1	100/0	10	419.0	446.0	450.8	0.16
			421.0	446.1		
			423.0	446.3		
			425.0	446.8		
			427.0	447.0		
			429.0	447.6		
FSN11	70/30	10	419.0	444.5	449.8	0.18
			421.0	444.7		
			423.0	445.0		
			425.0	445.1		
			427.0	446.1		
FSN21	50/50	10	419.0	443.0	448.2	0.18
			421.0	443.3		
			423.0	443.5		
			425.0	444.0		
			427.0	444.1		
			429.0	445.0		
FSN31	30/70	10	411.0	441.1	447.6	0.18
			413.0	441.4		
			415.0	441.7		
			417.0	442.3		
			419.0	442.6		
			421.0	442.8		

Tabla 2.2.4.V.- Temperaturas de fusión en equilibrio termodinámico y parámetros morfológicos de las muestras indicadas.

MUESTRA	COMPOSICIÓN		CRISTALIZACIÓN ISOTERMA			
	PVDF/PS (%φ _v)	N (%φ _v)	T _c (K)	T _m [*] (K)	T _m ⁰ (K)	1/η
FN3	100/0	30	419.0	443.9	447.2	0.12
			421.0	444.2		
			423.0	444.5		
			425.0	444.7		
			427.0	444.9		
429.0	445.1					
FSN13	70/30	30	417.0	443.7	450.9	0.22
			419.0	443.9		
			421.0	444.3		
			423.0	445.1		
			425.0	445.3		
FSN23	50/50	30	419.0	444.2	448.3	0.15
			421.0	444.5		
			425.0	445.1		
			427.0	445.4		
FSN33	30/70	30	419.0	442.9	450.6	0.25
			421.0	443.4		
			423.0	443.9		

Tabla 2.2.4.VI.- Temperaturas de fusión en equilibrio termodinámico y parámetros morfológicos de las muestras indicadas.

MUESTRA	COMPOSICIÓN		CRISTALIZACIÓN ISOTERMA			
	PVDF/PS (%φ _v)	N (%φ _v)	T _c (K)	T _m [*] (K)	T _m ⁰ (K)	1/η
FN4	100/0	35	421.0	445.9	449.4	0.13
			423.0	446.1		
			425.0	446.4		
			427.0	446.6		
			429.0	446.9		
FSN14	70/30	33	417.0	445.0	448.9	0.12
			419.0	445.3		
			421.0	445.6		
			423.0	445.7		
			425.0	446.0		
427.0	446.3					
FSN24	50/50	38	417.0	445.8	449.7	0.12
			419.0	446.1		
			425.0	446.8		
			427.0	447.0		
FSN34	30/70	38	421.0	445.7	449.3	0.13
			423.0	445.9		
			425.0	446.1		
			427.0	446.5		

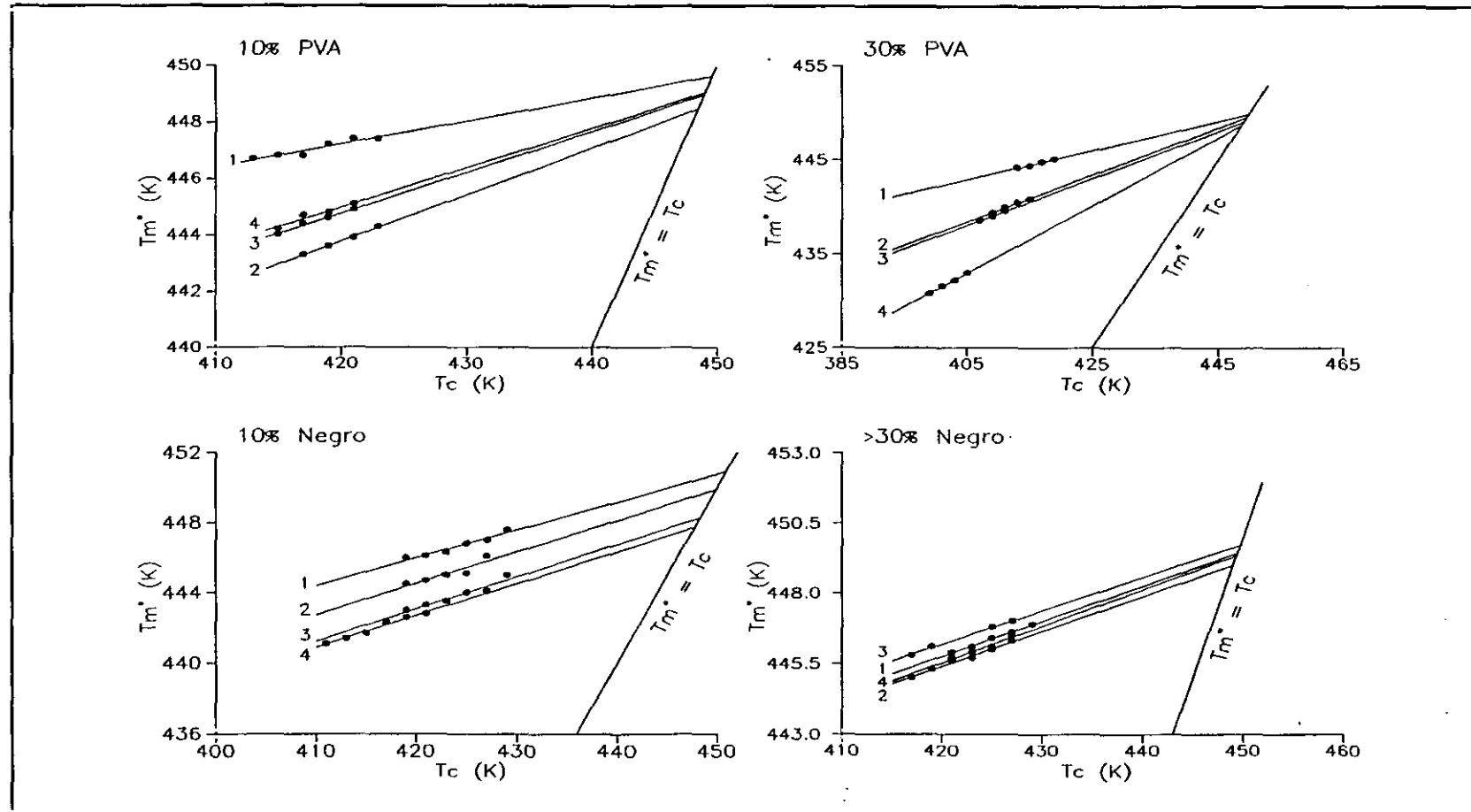


Figura 2.2.4.1.- Representaciones de Hoffman-Weeks a diferentes porcentajes de PVA y N para las siguientes proporciones de mezcla PVDF/PS: 1:100/0, 2:70/30, 3:50/50 y 4:30/70.

Tabla 2.2.4. VII.- Temperaturas de fusión en equilibrio termodinámico y parámetros morfológicos de las muestras indicadas.

MUESTRA	COMPOSICIÓN		CRISTALIZACIÓN ISOTERMA			
	PVDF/PS (% ϕ_p)	Cu (% ϕ_p)	T _c (K)	T _m [*] (K)	T _m ⁰ (K)	1/ η
FC0	100/0	2	419.0	446.8	450.8	0.14
			421.0	446.8		
			423.0	447.1		
			425.0	447.5		
			427.0	447.8		
FSC10	70/30	2	419.0	444.4	449.9	0.18
			421.0	444.6		
			423.0	445.0		
			425.0	445.5		
			427.0	445.8		
FSC20	50/50	2	419.0	443.5	449.6	0.21
			421.0	443.8		
			423.0	444.2		
			425.0	444.8		
			427.0	445.1		
FSC30	30/70	2	417.0	442.9	449.2	0.20
			419.0	443.2		
			421.0	443.6		
			425.0	444.4		
			427.0	444.9		
			429.0	445.2		

Tabla 2.2.4. VIII.- Temperaturas de fusión en equilibrio termodinámico y parámetros morfológicos de las muestras indicadas.

MUESTRA	COMPOSICIÓN		CRISTALIZACIÓN ISOTERMA			
	PVDF/PS (% ϕ_p)	Cu (% ϕ_p)	T _c (K)	T _m [*] (K)	T _m ⁰ (K)	1/ η
FC1	100/0	10	421.0	446.3	457.5	0.20
			423.0	446.8		
			425.0	447.1		
			427.0	447.5		
FSC11	70/30	10	417.0	445.5	453.5	0.22
			419.0	445.9		
			421.0	446.2		
			423.0	446.7		
			425.0	447.2		
			427.0	447.7		
FSC21	50/50	10	421.0	445.5	450.7	0.14
			423.0	445.8		
			425.0	446.3		
			427.0	446.5		
FSC31	30/70	10	417.0	444.1	451.7	0.22
			419.0	444.6		
			421.0	445.0		
			423.0	445.5		
			425.0	445.9		
			427.0	446.3		

Tabla 2.2.4.IX.- Temperaturas de fusión en equilibrio termodinámico y parámetros morfológicos de las muestras indicadas.

MUESTRA	COMPOSICIÓN		CRISTALIZACIÓN ISOTERMA			
	PVDF/PS (% ϕ_p)	Cu (% ϕ_p)	Tc (K)	Tm [*] (K)	Tm ^o (K)	1/ η
FC3	100/0	30	423.0	446.1	450.9	0.18
			425.0	446.4		
			427.0	446.8		
			429.0	447.1		
			431.0	447.5		
FSC13	70/30	30	417.0	445.2	449.5	0.13
			419.0	445.5		
			421.0	445.6		
			425.0	446.2		
			427.0	446.6		
FSC23	50/50	30	417.0	444.3	448.5	0.13
			419.0	444.7		
			421.0	444.9		
			423.0	445.0		
			425.0	445.4		
FSC33	30/70	30	417.0	444.0	448.2	0.16
			419.0	444.4		
			421.0	444.8		
			423.0	444.9		
			425.0	445.1		

Tabla 2.2.4.X.- Temperaturas de fusión en equilibrio termodinámico y parámetros morfológicos de las muestras indicadas.

MUESTRA	COMPOSICIÓN		CRISTALIZACIÓN ISOTERMA			
	PVDF/PS (% ϕ_p)	Cu (% ϕ_p)	Tc (K)	Tm [*] (K)	Tm ^o (K)	1/ η
FC4	100/0	40	423.0	445.2	450.0	0.18
			425.0	445.5		
			427.0	445.8		
			431.0	446.6		
			433.0	447.0		
FSC14	70/30	35	427.0	446.4	450.5	0.18
			429.0	446.6		
			431.0	447.1		
			433.0	447.4		
FSC24	50/50	35	427.0	446.4	451.2	0.20
			431.0	447.2		
			433.0	447.6		
FSC34	30/70	35	425.0	445.5	450.4	0.20
			427.0	445.9		
			429.0	446.1		
			431.0	446.6		
			433.0	447.1		

Tabla 2.2.4.XI.- Temperaturas de fusión en equilibrio termodinámico y parámetros morfológicos de las muestras indicadas.

MUESTRA	COMPOSICIÓN		CRISTALIZACIÓN ISOTERMA			
	PVDF/PS (%φ _v)	YBaCuO (%φ _v)	T _c (K)	T _m [*] (K)	T _m ^o (K)	1/η
FY0	100/0	2	421.0	447.1	452.0	0.16
			423.0	447.4		
			425.0	447.6		
			427.0	447.9		
			429.0	448.4		
FSY10	70/30	2	423.0	447.0	451.3	0.16
			425.0	447.1		
			427.0	447.4		
			429.0	447.7		
			431.0	448.3		
FSY20	50/50	2	421.0	445.5	450.2	0.17
			423.0	445.6		
			425.0	445.9		
			427.0	446.3		
			429.0	446.8		
FSY30	30/70	2	423.0	448.8	455.7	0.21
			425.0	449.3		
			427.0	449.5		
			429.0	450.1		
			431.0	450.5		

Tabla 2.2.4.XII.- Temperaturas de fusión en equilibrio termodinámico y parámetros morfológicos de las muestras indicadas.

MUESTRA	COMPOSICIÓN		CRISTALIZACIÓN ISOTERMA			
	PVDF/PS (%φ _v)	YBaCuO (%φ _v)	T _c (K)	T _m [*] (K)	T _m ^o (K)	1/η
FY1	100/0	10	421.0	446.6	452.7	0.19
			423.0	447.1		
			425.0	447.6		
			427.0	447.7		
			429.0	448.2		
FSY11	70/30	10	419.0	448.8	451.8	0.22
			421.0	445.1		
			423.0	445.5		
			425.0	445.9		
			427.0	446.6		
FSY21	50/50	10	423.0	446.2	452.0	0.21
			425.0	446.2		
			427.0	446.8		
			429.0	447.4		
FSY31	30/70	10	421.0	446.0	451.1	0.17
			423.0	446.3		
			425.0	446.7		
			427.0	447.0		
			431.0	447.7		

Tabla 2.2.4.XIII.- Temperaturas de fusión en equilibrio termodinámico y parámetros morfológicos de las muestras indicadas.

MUESTRA	COMPOSICIÓN		CRISTALIZACIÓN ISOTERMA			
	PVDF/PS (%φ _v)	YBaCuO (%φ _v)	T _c (K)	T _m [*] (K)	T _m ^o (K)	1/η
FY4	100/0	40	423.0	447.0	453.6	0.22
			425.0	447.3		
			427.0	447.7		
			429.0	448.3		
			431.0	448.7		
FSY14	70/30	40	425.0	447.1	453.1	0.22
			427.0	447.3		
			429.0	447.8		
			431.0	448.4		
FSY24	50/50	40	421.0	446.4	451.2	0.17
			425.0	446.7		
			427.0	447.1		
			429.0	447.8		
FSY34	30/70	40	421.0	445.5	449.1	0.13
			423.0	445.7		
			425.0	445.9		
			427.0	446.3		

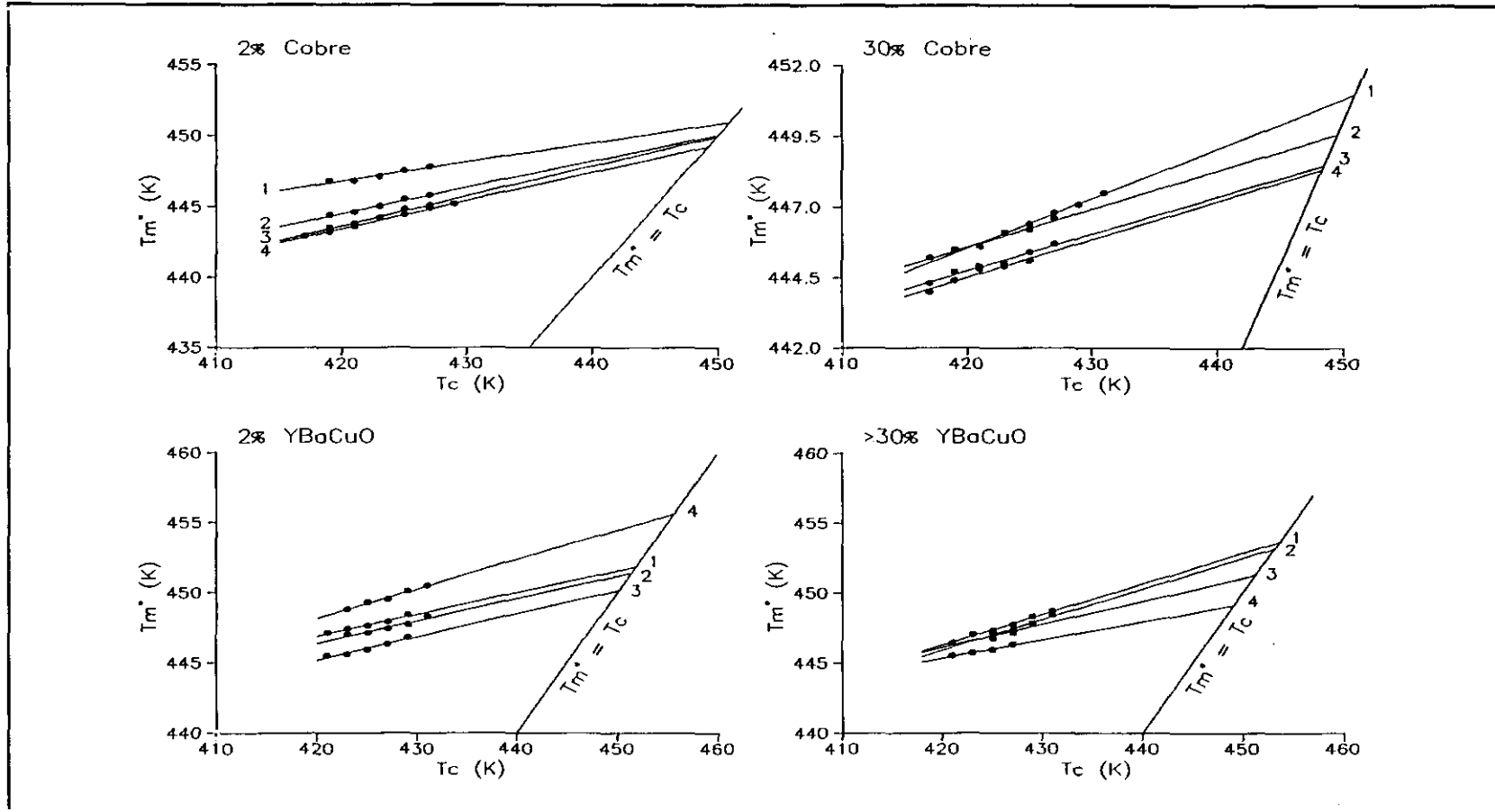


Figura 2.2.4.2.- Representaciones de Hoffman-Weeks a diferentes porcentajes de cobre e YBaCuO para las siguientes proporciones de mezcla PVDF/PS: 1:100/0, 2:70/30, 3:50/50 y 4:30/70.

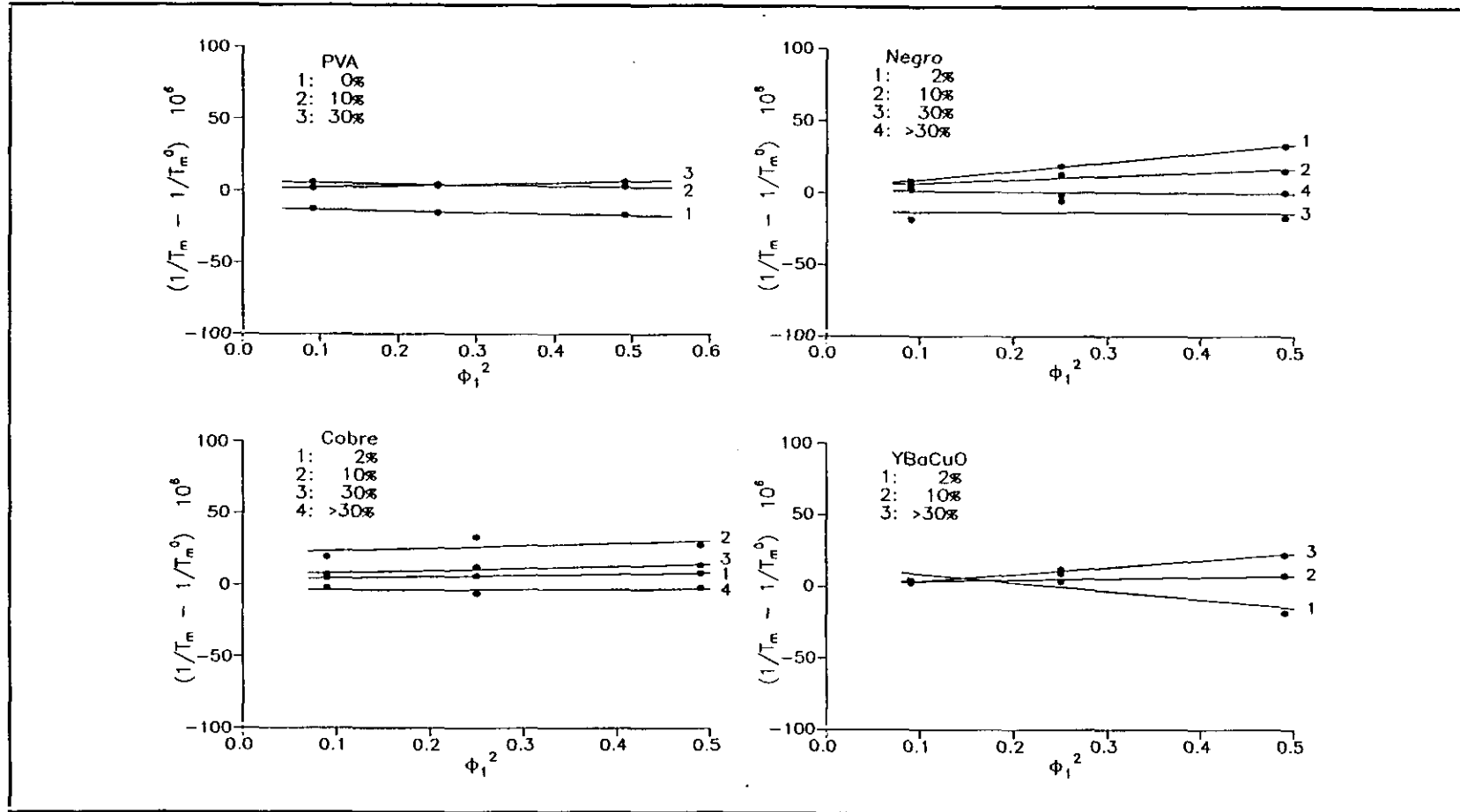


Figura 2.2.4.3.- Representaciones $(1/T_m - 1/T_m^0)$ versus ϕ_1^2 para los diferentes sistemas estudiados.

Tabla 2.2.4.XIV.- Parámetros de interacción polímero-polímero $\chi_{1,2}$ a 433K.

SISTEMA		$\chi_{1,2}$	ord. origen 10^6
PVDF/PVA		-0.071	-17.5
PVDF/PS		0.021	-11.9
PVDF/PS	10% PVA	0.013	6.3
	30% PVA	-0.020	1.3
PVDF/PS	2% N	-0.135	-2.9
	10% N	-0.056	4.2
	30% N	0.002	-13.4
	> 30% N	0.009	1.6
PVDF/PS	2% Cu	-0.019	3.7
	10% Cu	-0.039	21.8
	30% Cu	-0.033	6.6
	> 30% Cu	-0.004	-4.0
PVDF/PS	2% YBaCuO	0.127	14.2
	10% YBaCuO	-0.020	2.6
	> 30% YBaCuO	-0.107	1.4

Como puede observarse las Tablas 2.2.4.I. y 2.2.4.II. corresponden a los sistemas binarios FS y FA, y ternarios FSA. El parámetro morfológico $1/\eta$ oscila entre valores de 0.08 y 0.36 detectándose un ligero ascenso al aumentar la concentración de PVA en la mezcla. Según se desprende de los datos recogidos en la Tabla 2.2.4.XIV., el parámetro de interacción del sistema FS es positivo ($\chi_{1,2} = 0.021$) como corresponde a su conocido carácter incompatible^{35,105}. Además no se observa depresión en el punto de fusión del PVDF sino que por el contrario aumenta con la concentración de PS. Por lo que respecta al sistema FA, la presencia del polímero amorfo provoca una depresión del punto de fusión del PVDF a altas concentraciones de PVA. El parámetro de interacción polímero-polímero es negativo ($\chi_{1,2} = -0.071$) característico de una mezcla compatible¹²², lo cual se puede confirmar a través de la observación de las microfotografías tomadas por microscopía electrónica de barrido (SEM) (Figura 2.2.4.4.). En ellas se muestran los sistemas binarios FS (A) y FA (B).

En la primera se observa claramente la separación de fases existente entre PVDF y PS, mientras que en la segunda se aprecia una sóla fase constituida por la mezcla compatible del PVDF y PVA.

El estudio de los resultados de las mezclas ternarias formadas por PVDF/PS/PVA revelan que a bajas concentraciones de PVA (10%) el sistema PVDF/PS sigue siendo incompatible tal y como lo demuestra el valor positivo de $\chi_{1,2}$ (aunque menor que para el sistema PVDF/PS) y la constancia de T_m en todo el intervalo de composiciones. Sin embargo cuando la proporción de PVA es del 30% se produce la compatibilización de la mezcla, y como consecuencia de ello $\chi_{1,2}$ se hace negativo. Estos resultados concuerdan con los obtenidos a

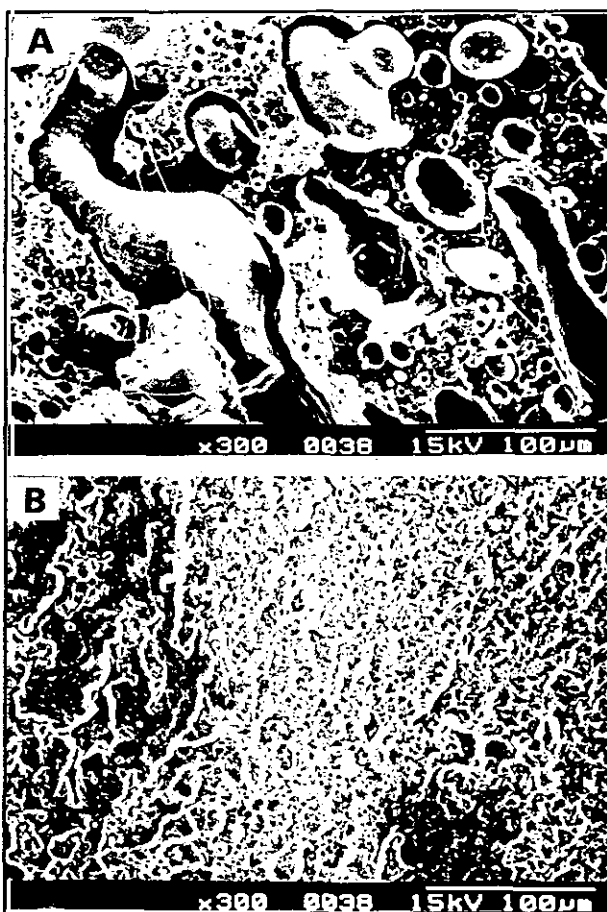


Figura 2.2.4.4.- Microfotografías SEM de las mezclas binarias FS (A) y FA (B) con composición 70/30.

través de SEM (Figura 2.2.4.5.), donde se muestran dos microfotografías correspondientes a sistemas PVDF/PS (70/30) con 10% (A) y 30% de PVA (B) respectivamente. Se observa una disminución del tamaño de las fases a medida que aumenta la concentración de PVA, debida al efecto compatibilizante y homogeneizante que ejerce el PVA sobre el sistema PVDF/PS.

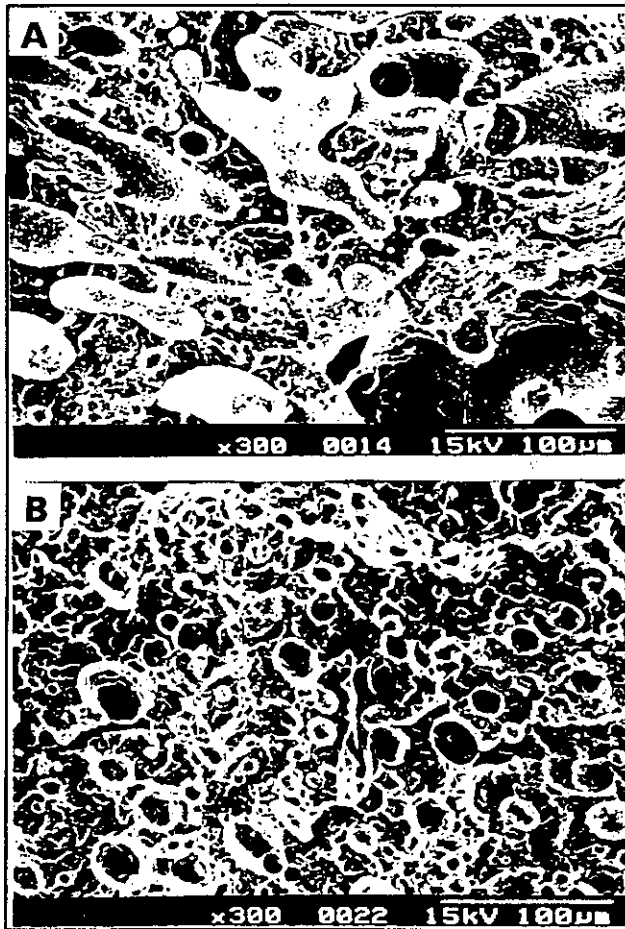


Figura 2.2.4.5.- Microfotografías SEM de las mezclas ternarias FSA con 10% (A) y 30% (B) de PVA.

La depresión del punto de fusión que sufre el PVDF en sus mezclas con PVA y en el sistema ternario con 30% de PVA, no se debe únicamente a la disminución del potencial químico por efecto del mezclado (efecto diluyente del polímero amorfo) sino como apuntan diversos autores^{108,124-130,122-134} se debe a ciertos cambios de tipo morfológico, como nos lo confirma en nuestro caso la ligera variación ascendente del parámetro morfológico $1/\eta$, en función de la concentración de PVA. Asimismo es importante hacer constar que

además de la comentada depresión en T_m también se observa una disminución en T_c al aumentar la proporción de PVA (Tablas 2.2.4.I. y 2.2.4.II.). Ambos hechos confirman la compatibilidad de los sistemas PVDF/PVA y PVDF/PS/30%PVA que se atribuyen tanto a la capacidad de migración de los segmentos de PVDF hacia las regiones donde se encuentra el PVA, como a los cambios morfológicos y de composición que se producen durante la cristalización.

En los sistemas que contienen negro de carbono se puede decir que la adición hasta un 10% en volumen produce un descenso en el punto de fusión del PVDF y

conduce a valores negativos del parámetro de interacción polímero-polímero. Sin embargo, a concentraciones de negro de carbono superiores, la mezcla PVDF/PS es incompatible según se desprende de los valores positivos de χ_{12} (aunque menores que para el sistema sin carga) y la constancia de la T_m en función de la composición de la mezcla. Estos resultados indican que el negro de carbono únicamente compatibiliza el sistema PVDF/PS cuando se encuentra en bajas concentraciones.

Por lo que respecta a los complejos de cobre se puede decir que esta carga compatibiliza a ambos polímeros como se deduce de los valores negativos de $\chi_{1,2}$ en todos los casos y del descenso del punto de fusión del PVDF con la composición de la mezcla a una concentración de carga fija.

Al igual que ocurría con el negro de carbono, a contenidos de cobre máximos se observa una disminución de la compatibilidad (el valor de $\chi_{1,2}$ a pesar de ser negativo está próximo a cero); además, y de la misma forma que sucedía para el sistema análogo cargado con negro, el punto de fusión del PVDF en función de la composición de la mezcla permanece prácticamente constante. El hecho de que a concentraciones elevadas de carga se dificulte la compatibilidad entre ambos polímeros se puede explicar a partir de la propia teoría de Nishi-Wang¹⁰⁸, según la cual la depresión del punto de fusión de sistemas polímero cristalino/polímero amorfo se debe entre otras causas a la capacidad de migración de los segmentos del polímero cristalino hacia las regiones donde se encuentra el polímero amorfo que actúa como diluyente; en los sistemas que estamos estudiando y cuando los contenidos de carga son elevados se puede dificultar dicha migración, conduciendo a la desaparición o disminución de la compatibilidad, como así ocurre cuando empleamos negro de carbono o cobre. En cualquier caso, salvo para concentraciones de carga elevadas se puede afirmar que tanto el negro de carbono como el cobre compatibilizan el sistema

polimérico PVDF/PS como lo demuestran los valores negativos del parámetro de interacción polímero-polímero $\chi_{1,2}$ ¹³⁵.

Hemos obtenido resultados totalmente diferentes cuando la carga utilizada es la cerámica superconductora YBaCuO; a bajos contenidos el sistema PVDF/PS presenta un χ_{12} positivo, contrariamente a lo que ocurría en los sistemas con negro de carbono y cobre. A porcentajes de YBaCuO superiores la mezcla PVDF/PS se compatibiliza presentando valores negativos del parámetro χ_{12} y apreciándose asimismo una disminución del punto de fusión del PVDF cuando la concentración de YBaCuO es máxima. La explicación a este comportamiento hay que buscarla en los efectos de tipo morfológico que produce el YBaCuO sobre el sistema polimérico cuando se encuentra en elevados porcentajes; efectos tales como imperfección en los cristales o disminución del espesor de la lamela son los probables responsables de la disminución en el punto de fusión del PVDF.

El estudio por SEM de los sistemas cargados confirma lo dicho anteriormente. En la Figura 2.1.5.6. aparecen las microfotografías de tres mezclas PVDF/PS (70/30) en presencia de 30% de negro de carbono (A), 30% de cobre metálico (B) y 40% de YBaCuO (C). En ellas se observan mezclas bastante homogéneas desde el punto de vista físico si se comparan con aquella de la misma composición PVDF/PS (70/30) pero en ausencia de carga (Figura 2.2.4.4.A.). La presencia de la carga provoca una disminución del tamaño de las fases como consecuencia de la homogeneización del sistema PVDF/PS.

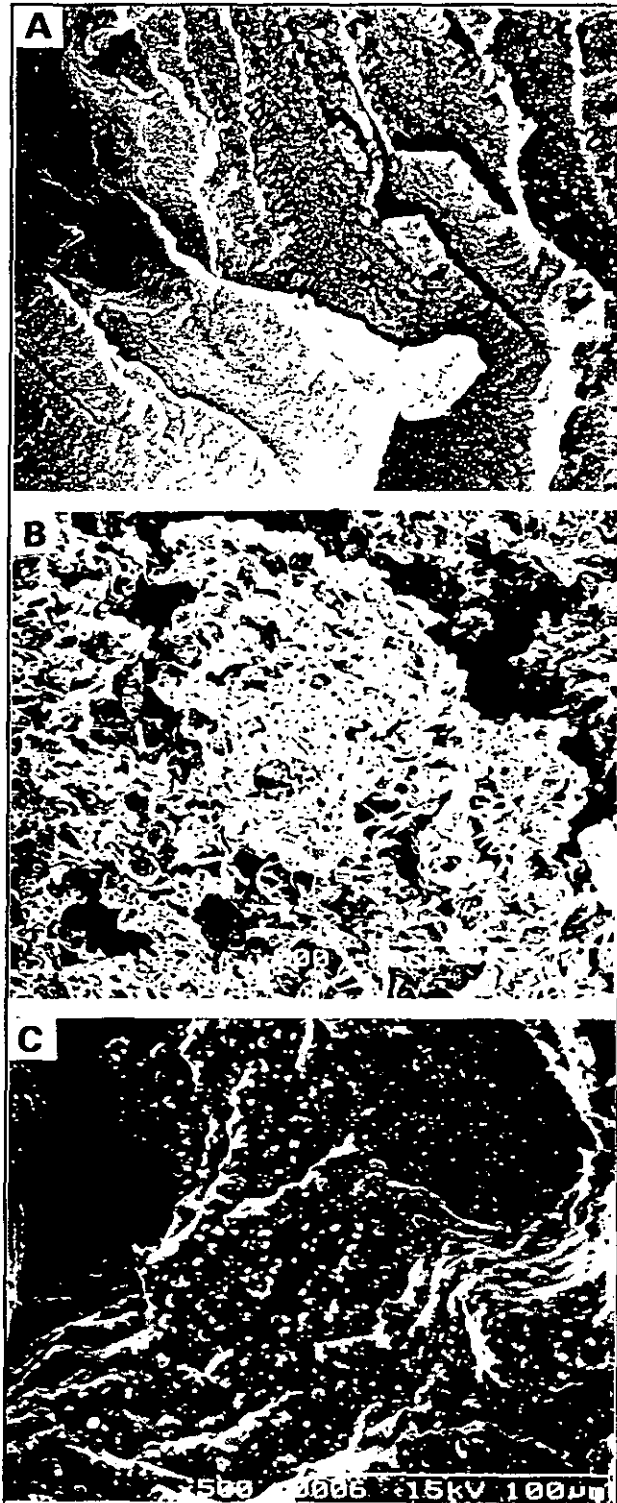


Figura 2.2.4.6.- Microfotografías SEM de las mezclas PVDF/PS 70/30 con 30% de N (A), 30% de Cu (B) y 40% de YBaCuO.

2.2.5.- PROPIEDADES MECÁNICAS

Fundamentos teóricos

A falta de un estudio de las propiedades mecánicas entendidas como el análisis en tracción, flexión, impacto, etc, la obtención de los módulos por técnicas mecanodinámicas nos da una idea bastante ajustada de su comportamiento.

Como materiales viscoelásticos que son, los polímeros presentan propiedades intermedias a las de los líquidos viscosos y los sólidos elásticos. Estos últimos son materiales capaces de almacenar energía mecánica pero no de disiparla, mientras que un fluido viscoso puede disipar energía pero no es capaz de almacenarla. Cuando un material polimérico se deforma, parte de la energía es almacenada como energía potencial y el resto se disipa en forma de calor⁴⁷.

Como ya hemos visto anteriormente, al aplicar una deformación sinusoidal a un polímero la respuesta que se obtiene también es sinusoidal y está desplazada un cierto ángulo δ . Deformación (ϵ) y esfuerzo (σ) se pueden expresar como sigue:

$$\epsilon = \epsilon_0 \text{sen } \omega t \quad /2.2.5.1./$$

$$\sigma = \sigma_0 \text{sen}(\omega t + \delta) \quad /2.2.5.2./$$

donde ω es la frecuencia angular y δ el ángulo de desfase. Tanto el esfuerzo como la deformación se pueden expresar en forma compleja como sigue:

$$\epsilon = \epsilon_0 \text{exp } i\omega t \quad /2.2.5.3./$$

$$\sigma = \sigma_0 \text{exp } i(\omega t + \delta) \quad /2.2.5.4./$$

Si dividimos la tensión por la deformación obtendremos el módulo, el cual se puede separar asimismo en dos componentes, una real y otra imaginaria.

$$\frac{\sigma}{\varepsilon} = E^* = \frac{\sigma_0}{\varepsilon_0} e^{i\delta} = \frac{\sigma_0}{\varepsilon_0} (\cos\delta + i\sin\delta) = E' + iE'' \quad /2.2.5.5./$$

donde E' es la parte real del módulo y E'' la parte imaginaria; a E' se le conoce como módulo dinámico o módulo de almacenamiento por estar relacionado con la energía almacenada en forma de energía potencial durante la deformación periódica. La parte imaginaria E'' o módulo de pérdidas se asocia con la energía disipada como calor cuando el material se deforma. La representación compleja del módulo se representa en la Figura 2.2.5.1..

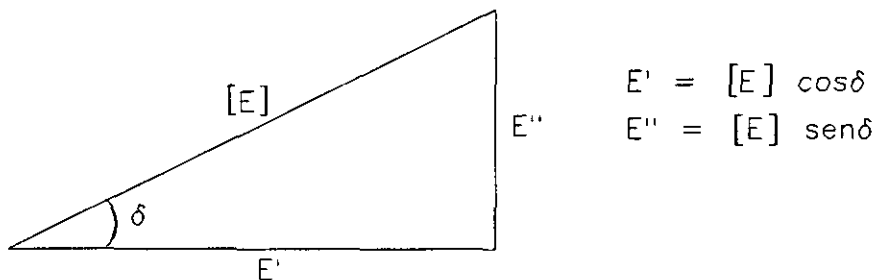


Figura 2.2.5.1.- Representación gráfica del módulo complejo.

El cociente de dividir E'' por E' nos da la $\tan \delta$ o factor de disipación, propiedad mecanodinámica que relaciona la energía disipada por ciclo con la máxima energía potencial almacenada durante el ciclo. Se expresa como:

$$\tan\delta = \frac{E''}{E'} \quad /2.2.5.6./$$

El análisis mecanodinámico es una técnica que se utiliza frecuentemente para estudiar materiales multicomponentes¹³⁶, entendiéndose por tales los formados bien por el mezclado físico de una fase dispersa (carga) en una fase continua (polímero), o bien por mezclas o aleaciones en las que además se puede producir una inversión de fases según sea la composición relativa de cada componente.

El comportamiento mecánico de un material compuesto es el fiel reflejo de la interacción entre las fases que lo forman. Las interfases pueden aparecer por dos motivos: pueden ser la separación entre dos fases químicamente diferentes e insolubles que están en equilibrio una respecto a la otra, o bien pueden originarse entre dos componentes miscibles pero que no se encuentran en equilibrio, ya sea porque los materiales tengan una alta viscosidad o porque se difundan pobremente^{136,137}.

Es bien sabido que la presencia de una carga modifica las propiedades mecánicas intrínsecas de un polímero^{43,138-140}. Son varias las características de las cargas que influyen en este sentido¹⁴¹: concentración, tamaño y forma de las partículas, distribución del tamaño de las partículas, dispersión de éstas en la matriz polimérica, etc.

El módulo de un material nos informa acerca de su rigidez ya que mide la resistencia que opone éste a deformarse cuando se le aplica una fuerza externa; para amortiguamientos pequeños o medios el módulo dinámico E' se corresponde con un módulo medido por otros métodos a una escala de tiempos comparable¹⁴² (fluencia, relajación de esfuerzos, etc).

Resultados y discusión

En la Tabla 2.2.5.1. se recogen los valores de los módulos E' , E'' y $\tan \delta$ de las mezclas poliméricas binarias FS y FA y ternarias FSA, obtenidas a 298 K para las tres frecuencias de experimentación.

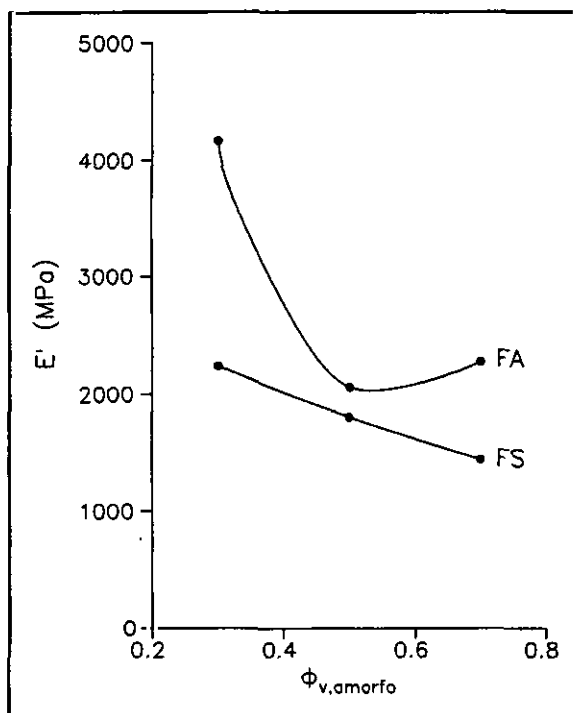


Figura 2.2.5.2.- Variación del módulo dinámico a 298 K y 10 Hz, en función de la concentración de polímero amorfo.

La Figura 2.2.5.2. representa el valor del módulo dinámico E' en función de la composición para las mezclas FA y FS, y en ella se observan comportamientos diferentes entre ambos sistemas. En las mezclas FA el valor del módulo siempre es superior al del PVDF puro, especialmente cuando la composición PVDF/PVA es 70/30. Al ir aumentando la concentración de PVA, E' disminuye pero se mantiene siempre por encima del valor observado en el homopolímero. Por el contrario en las

mezclas FS, únicamente aquella con composición 70/30 muestra un valor de E' superior al del PVDF sin mezclar, disminuyendo de forma continuada al incrementarse la concentración de PS. El valor del módulo de una mezcla polimérica a una temperatura intermedia a las temperaturas de transición vítrea de sus componentes (298 K), depende de la relación composicional entre ellos, la cual determina qué fase polímero forma la fase continua y cual la fase dispersa^{143,144}. En nuestro caso aquellas mezclas en las que el PVDF es el componente mayoritario son las que presentan mejores propiedades mecánicas a esa temperatura.

Tabla 2.2.5.I.- Propiedades mecánicas a 298 K de las muestras indicadas.

MUESTRA	COMPOSICIÓN (%φ _v)		D.M.T.A. 3Hz			D.M.T.A. 10Hz			D.M.T.A. 30Hz		
	PVDF/PS	PVA	E'(MPa)	E''(MPa)	tan δ	E'(MPa)	E''(MPa)	tan δ	E'(MPa)	E''(MPa)	tan δ
F	100/0	0	1968	60	0.031	2014	60	0.030	2061	58	0.028
FA1		30	3483	664	0.191	4169	685	0.164	4742	628	0.132
FA2		50	1694	382	0.225	2061	339	0.165	2366	272	0.115
FA3		70	2028	371	0.183	2275	285	0.125	2410	237	0.098
FS1	70/30	0	2198	61	0.028	2239	61	0.027	2259	59	0.026
FSA11		10	2254	163	0.072	2323	165	0.071	2449	161	0.066
FSA13		30	2042	253	0.124	2254	219	0.097	2415	179	0.074
FS2	50/50	0	1786	65	0.037	1803	62	0.034	1828	61	0.033
FSA21		10	2366	166	0.070	2512	169	0.067	2636	159	0.060
FSA23		30	2188	240	0.110	2382	196	0.082	2432	180	0.074
FS3	30/70	0	1422	64	0.045	1442	64	0.044	1459	63	0.043
FSA31		10	2576	141	0.055	2624	142	0.054	2729	129	0.047
FSA33		30	2576	126	0.049	2667	102	0.038	2742	83	0.030
S	0/100	0	2754	37	0.010	2780	38	0.010	2799	35	0.010
A	0/0	100	2535	308	0.120	2672	272	0.105	2799	242	0.090

La Figura 2.2.5.3. se corresponde con las mezclas ternarias FSA y representa la variación seguida por E' en función de la concentración de PVA para las distintas relaciones PVDF/PS. La adición de un 10% de PVA mejora el módulo dinámico de estos sistemas con respecto a los binarios FS (0% de PVA), con la excepción de las mezclas de composición PVDF/PS 70/30 para las que no varía. Sin embargo, entre las mezclas con 10% y 30% de PVA no se observan diferencias importantes puesto que E' permanece prácticamente constante. En general la presencia de PVA aumenta la rigidez del sistema PVDF/PS.

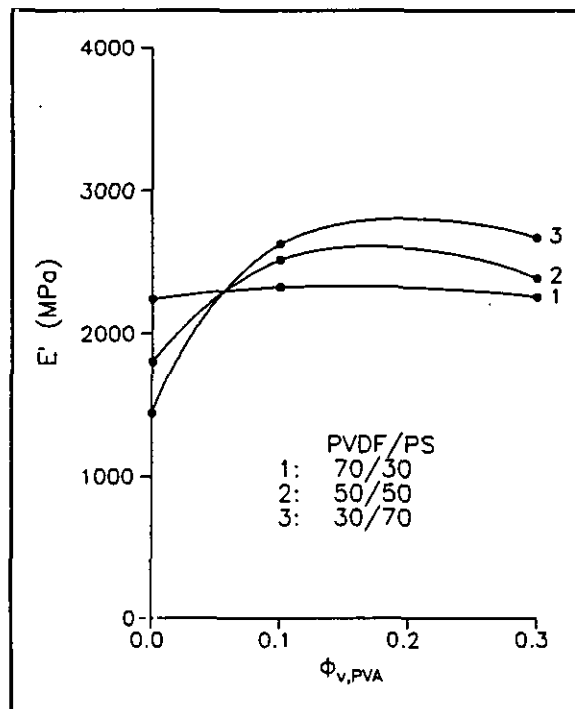


Figura 2.2.5.3.- Variación del módulo dinámico E' medido a 298 K y 10 Hz, en función de la concentración de PVA.

Es en los sistemas poliméricos con cargas donde se observan aumentos más significativos de los módulos. En las Tablas 2.2.5.II. - 2.2.5.IV. aparecen las propiedades mecánicas de los sistemas PVDF/carga y PVDF/PS/carga.

Tabla 2.2.5.III.- Propiedades mecánicas medidas a 298 K de las muestras indicadas.

MUESTRA	COMPOSICIÓN (% ϕ_v)		D.M.T.A 3Hz			D.M.T.A. 10Hz			D.M.T.A 30Hz		
	PVDF/PS	Cu	E'(MPa)	E''(MPa)	tan δ	E'(MPa)	E''(MPa)	tan δ	E'(MPa)	E''(MPa)	tan δ
FC0	100/0	2	1986	59	0.030	2032	58	0.029	2046	55	0.027
FC1		10	2070	70	0.034	2118	68	0.032	2153	66	0.031
FC3		30	3597	117	0.033	3622	112	0.031	3690	107	0.029
FC4		40	3767	125	0.033	3811	120	0.032	3873	113	0.029
FSC10	70/30	2	1603	72	0.045	1618	72	0.045	1656	71	0.043
FSC11		10	1936	85	0.044	1954	84	0.043	1991	82	0.041
FSC13		30	2767	193	0.070	2877	199	0.069	2951	203	0.069
FSC14		35	4385	144	0.033	4467	139	0.031	4529	131	0.029
FSC20	50/50	2	1836	55	0.030	1862	55	0.029	1875	52	0.028
FSC21		10	1841	72	0.039	1854	72	0.039	1879	70	0.037
FSC23		30	2427	198	0.082	2495	201	0.081	2553	200	0.079
FSC24		35	2300	92	0.040	2338	91	0.039	2374	89	0.038
FSC30	30/70	2	2028	68	0.033	2046	68	0.033	2070	65	0.032
FSC31		10	1945	98	0.051	1982	99	0.050	2000	96	0.048
FSC33		30	2529	230	0.091	2630	237	0.090	2698	241	0.089
FSC34		35	2711	132	0.049	2757	134	0.049	2816	132	0.047

Tabla 2.2.5.IV.- Propiedades mecánicas medidas a 298 K de las muestras indicadas.

MUESTRA	COMPOSICIÓN (% ϕ_v)		D.M.T.A. 3Hz			D.M.T.A. 10Hz			D.M.T.A. 30Hz		
	PVDF/PS	YBaCuO	E' (MPa)	E'' (MPa)	tan δ	E' (MPa)	E'' (MPa)	tan δ	E' (MPa)	E'' (MPa)	tan δ
FY0	100/0	2	1974	69	0.035	2024	68	0.034	2033	67	0.033
FY1		10	2458	89	0.036	2520	87	0.034	2572	85	0.033
FY4		40	5161	140	0.027	5259	137	0.026	5261	125	0.024
FSY10	70/30	2	1940	61	0.032	1979	62	0.031	1998	61	0.031
FSY11		10	2400	69	0.029	2449	100	0.028	2492	66	0.026
FSY14		40	5798	130	0.022	5883	130	0.022	5910	125	0.021
FSY20	50/50	2	1560	102	0.065	1610	108	0.067	1652	109	0.066
FSY21		10	2745	83	0.030	2799	87	0.031	2826	87	0.031
FSY24		40	5841	147	0.025	5909	147	0.025	5963	141	0.024
FSY30	30/70	2	1467	110	0.075	1501	111	0.074	1528	109	0.071
FSY31		10	2074	100	0.048	2125	98	0.046	2151	118	0.055
FSY34		40	1974	69	0.035	-	-	-	2033	67	-

La Figura 2.2.5.4. corresponde a los composites PVDF/carga. En todos los casos se observa una mejora de las propiedades mecánicas, aumentando E' conforme crece la proporción de carga, ya sea N, Cu o YBaCuO. Los valores superiores corresponden a los composites FY en los que además el aumento de E' con la fracción de YBaCuO es continuo en todo el intervalo de composición. La actividad superficial de la carga modifica la orientación de los segmentos de la cadena macromolecular

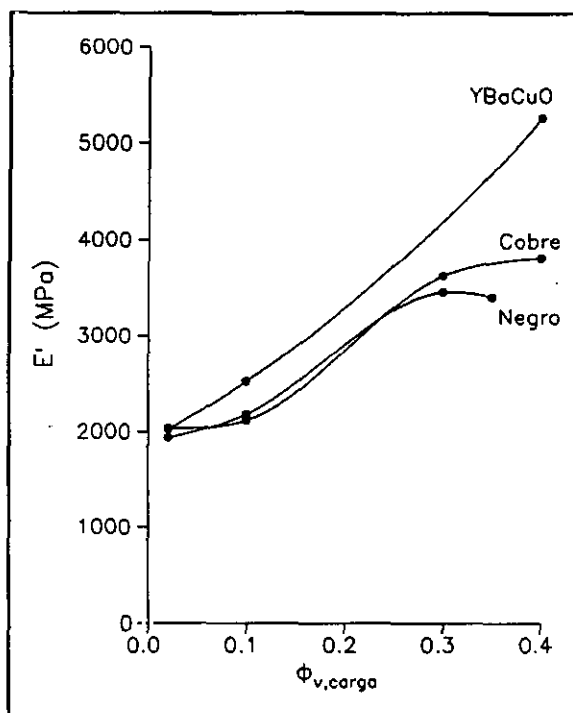


Figura 2.2.5.4.- Variación del módulo dinámico E' medido a 298 K y 10 Hz, en función de la concentración de carga.

cercanos a la superficie de la carga, produciéndose como consecuencia un aumento de la rigidez que es el responsable del incremento del módulo al crecer la concentración de carga.

Por último en la Figura 2.2.5.5. se representa la variación de E' frente a la fracción de carga para las diferentes composiciones de mezcla PVDF/PS. Las propiedades mecánicas se ven mejoradas por la incorporación de la carga y nuevamente los valores más altos se registran cuando ésta es la cerámica YBaCuO. La relación PVDF/PS influye ligeramente en los resultados, obteniéndose los valores de E' superiores en el caso PVDF/PS 70/30 y con la fracción de carga máxima.

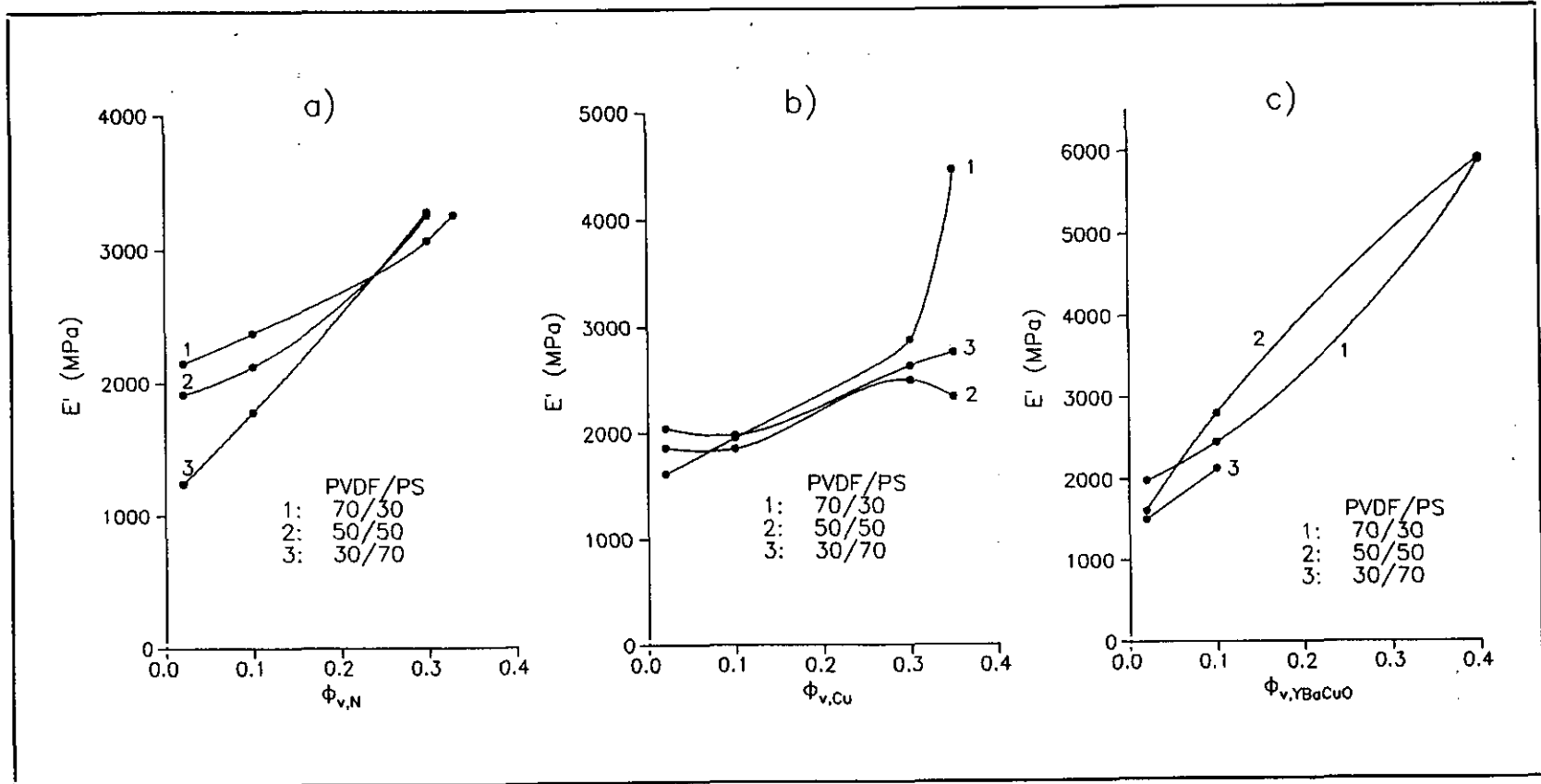


Figura 2.2.5.5.- Variación del módulo dinámico E' medido a 298 K y 10 Hz, en función de la concentración de carga: a) negro de carbono, b) cobre y c) YBaCuO

2.2.6- EXPERIMENTAL

Materiales

Los materiales empleados fueron tres polímeros convencionales: polifluoruro de vinilideno (PVDF) suministrado por Solvay con el nombre comercial Solef 6010 ($M_w/M_n = 4.5$), poliestireno (PS) Polystyrol 143E de la casa Basf ($M_w = 200000$) y poliacetato de vinilo (PVA) Möwilitz 50 ($M_w = 260000$) de Hoechst. Como cargas conductoras se utilizaron negro de carbono (N) Isaf N200 de Laboratorios Cabot en forma de polvo (20nm) y con densidad 1.8 g/cm^3 , y cobre metálico (Cu) de Merck también en forma de polvo con un tamaño de partícula de $63 \mu\text{m}$ y densidad 8.9 g/cm^3 . La cerámica superconductora empleada fue $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$ Superamic Y200 de Rhone Poulenc con un tamaño de partícula inferior a $35 \mu\text{m}$ y densidad 6.3 g/cm^3 .

Procedimiento de mezclado

El mezclado de los componentes se llevó a cabo en un mezclador interno tipo réómetro de par de torsión Brabender, consiguiéndose para todas las mezclas una dispersión homogénea de los materiales.

Con el fin de facilitar dicha dispersión se tuvieron en cuenta varios factores: un volumen total de mezcla suficiente para llenar la cámara, una temperatura de esta última adecuada para conseguir el reblandecimiento y fusión de la mezcla sin llegar a degradación y una velocidad de los rotores tal, que dé lugar a un cizallamiento óptimo.

La cámara de mezclado utilizada fue tipo W-60, la temperatura se fijó inicialmente en 195°C y la velocidad de los rotores empleada fue de 55 rpm, permaneciendo la mezcla en la cámara unos 10 minutos una vez estabilizado el par.

Técnicas analíticas

Análisis mecanodinámico.

La determinación de las propiedades mecanodinámicas se ha llevado a cabo mediante un analizador termomecanodinámico de Polymer Laboratory DMTA MKII diseñado para la medida del módulo elástico complejo de polímeros en función de la temperatura a varias frecuencias.

La operación del instrumento se basa en el principio general de medidas mecánicas de oscilación forzosa en tracción. La muestra se coloca en la cámara de calentamiento/enfriamiento entre mordazas, las cuales están unidas a un transductor de desplazamiento y a un generador de ondas sinusoidales. El sensor de temperatura es un termopar de platino colocado junto a la muestra. Por debajo de la temperatura ambiente se controlan mediante una corriente de N₂ líquido.

Tanto el transductor de desplazamiento como el generador de ondas están colocados sobre una unidad móvil, controlada por un motor, cuya función es mantener a la probeta con una fuerza estática predeterminada.

Las probetas se mecanizaron a partir de filmes obtenidos con una prensa de termoplásticos COLLIN y las medidas mecanodinámicas se realizaron a 3, 10 y 30 Hz de frecuencia, en un rango de temperaturas comprendido entre 133 y 413 K y a una velocidad de calentamiento de 2 K/min.

Calorimetría diferencial de barrido

Esta técnica mide los efectos térmicos asociados a los cambios físicos o químicos de una sustancia al aumentar o disminuir la temperatura a una velocidad constante. El registro consiste en la representación, en función del tiempo, de la

diferencia de energía que es necesario suministrar a la muestra problema y la de referencia para mantenerlas a la misma temperatura. Esta diferencia de energía es equivalente a la energía térmica absorbida o disipada en el curso de una transición por el material considerado, obteniéndose máximos o mínimos para los diferentes cambios físicos cuya área es proporcional al cambio entálpico asociado a la transición.

Temperatura de transición vítrea

Los resultados se obtuvieron en un calorímetro Mettler TA 4000. Las muestras se calentaron por encima de su temperatura de fusión (493 K) durante 10 minutos con el fin de eliminar su historial térmico; a continuación se enfriaron rápidamente hasta 173 K a la máxima velocidad permitida por el aparato (373 K/min) y se mantuvieron a esta temperatura durante 10 minutos.

El termograma se registró a una velocidad de 5 K/min y la temperatura de transición vítrea se definió como la temperatura correspondiente a la mitad del incremento en el calor específico durante la transición.

Cristalización isoterma y fusión

Los resultados se obtuvieron en un calorímetro Perkin Elmer DSC7. Las muestras se calentaron a una temperatura superior a la de fusión (493 K) y se mantuvieron a dicha temperatura durante 10 minutos con el fin de eliminar su historia térmica anterior; transcurrido ese tiempo se enfriaron rápidamente (350 K/min) hasta la temperatura de cristalización elegida, registrándose el correspondiente termograma de cristalización isoterma. Posteriormente las muestras se sometieron a un programa de calentamiento controlado (5 K/min) hasta 493 K, registrándose el correspondiente *termograma de fusión*.

Microscopía óptica

La velocidad de crecimiento esferulítico G se estudió sobre filmes obtenidos por fundido de aproximadamente $10\mu\text{m}$ de espesor, usando un microscopio óptico Jenaval equipado con un hot-stage Mettler FP82. Primeramente los filmes fueron fundidos a 493 K durante 5 minutos con el fin de eliminar su historial térmico y después se enfriaron rápidamente hasta la temperatura de cristalización elegida. Durante la cristalización se tomaron microfotografías a intervalos de tiempo apropiados con una cámara Pentacon B 100 M.

Microscopía electrónica de barrido

La microscopía electrónica de barrido se llevó a cabo sobre muestras fracturadas en impacto. Las superficies de rotura se montaron sobre un portamuestras de aluminio y fueron recubiertas con aleación Au/Pd ($30\mu\text{m}$) utilizando un metalizador Bio-Rad SC-515, y observadas en un microscopio Hitachi 52100 bajo un potencial de aceleración de 15 kV.

2.3.- CONCLUSIONES

De los resultados obtenidos acerca del efecto producido por la presencia de PVA, N, Cu e YBaCuO en la microestructura y la compatibilidad del sistema PVDF/PS en presencia de PVA, N, Cu e YBaCuO se pueden extraer las siguientes conclusiones:

El sistema polimérico básico PVDF/PS es incompatible en todo el rango de composiciones estudiadas tal y como lo demuestra el análisis de todos los datos obtenidos:

- a.- el análisis mecanodinámico y la calorimetría diferencial de barrido detectan dos T_g correspondientes a los componentes individuales de la mezcla, las cuales no varían con la composición de la misma.
- b.- Los parámetros cinéticos del PVDF contenido en las mezclas, K y n , calculados a partir de la ecuación de Avrami, permanecen constantes en función de la composición del sistema.
- c.- La velocidad de crecimiento esferulítico del PVDF permanece invariable a todas las T_c experimentadas lo cual significa que se deduce que el PS no afecta a su crecimiento.
- d.- No se produce depresión del punto de fusión del PVDF sino que por el contrario aumenta con la concentración de PS; el parámetro de interacción termodinámico de Flory-Hüggins χ_{12} de estas mezclas es positivo.
- e.- En las microfotografías tomadas por SEM se observa claramente la separación de fases existente entre PVDF y PS.
- f.- El módulo dinámico E' medido a 298 K disminuye de forma continua al aumentar la concentración de PS.

La mezcla binaria PVDF/PVA es compatible en todo el intervalo de composiciones como se deduce de los datos obtenidos:

- a.- La determinación de T_g por análisis mecanodinámico es la excepción a lo dicho anteriormente ya que por esta técnica se detectan dos T_g que varían notablemente en función de la composición de la mezcla, lo cual califica a esta sistema como parcialmente miscible. Sin embargo a través de la calorimetría diferencial de barrido se observa una única T_g intermedia a las de los componentes individuales y que confirma su carácter de mezcla compatible en todo el rango de composiciones.
- b.- La constante de velocidad del proceso de cristalización K^{PVDF} disminuye al aumentar la concentración de PVA; los valores de \underline{n} indican que el crecimiento del PVDF es bi y tridimensional, resultados que sugieren que la geometría adoptada por el PVDF es ligeramente diferente si el crecimiento se produce en un sistema compatible (PVDF/PVA) o incompatible (PVDF/PS).
- c.- La velocidad de crecimiento esferulítico del PVDF (G) disminuye al aumentar la proporción de PVA.
- d.- La presencia de PVA provoca la depresión del punto de fusión del PVDF a altas concentraciones del polímero amorfo y además el parámetro de interacción χ_{12} de la mezcla es negativo.
- e.- La microscopía electrónica de barrido (SEM) muestra al sistema PVDF/PVA constituido por una sola fase.
- f.- El módulo dinámico E' medido a 298 K siempre es superior al del PVDF puro, especialmente cuando la composición es 70/30. Al ir aumentando la concentración de PVA la rigidez del sistema disminuye pero se mantiene siempre por encima de la del homopolímero.

Sistema PVDF/PS/PVA. La compatibilidad de este sistema es función del porcentaje de PVA que contenga:

- a.- El análisis mecanodinámico detecta tres T_g correspondientes a los polímeros integrantes de las mezclas y cuya intensidad es función de la composición. Destaca la importante disminución de T_g^{PVDF} , la cual es inversamente proporcional al contenido de PVA y es indicativa de compatibilidad, si no total al menos parcial. A través de DSC se observan dos T_g ; la correspondiente al PS se mantiene constante y la otra, intermedia a las de PVDF y PVA puros, tiene su origen en la compatibilidad entre ambos.
- b.- Los parámetros cinéticos del PVDF K y n muestran comportamientos diferentes en función de la cantidad de PVA presente en la mezcla. K^{PVDF} de las mezclas con 30% de PVA disminuye de forma importante con la composición. El exponente n de las mezclas con 10% de PVA indica que el crecimiento del PVDF es tridimensional puro y en aquellas con un 30% de PVA se producen conjuntamente crecimientos bi y tridimensionales. Estos resultados indican que la adición de un 30% de PVA compatibiliza el sistema PVDF/PS.
- c.- La velocidad de crecimiento esferulítico del PVDF (G) disminuye fuertemente al aumentar la concentración de PVA. Además para una misma proporción de PVA la G disminuye al aumentar la concentración de PS. Estos hechos son indicativos de que se produce una compatibilización del sistema en el estado fundido a altas concentraciones de PVA.
- d.- Las mezclas ternarias con 10% de PVA siguen siendo incompatibles encontrándose un valor positivo del parámetro de interacción χ_{12} y una constancia de T_m^0 en todo el rango de composiciones. Cuando la proporción

de PVA es del 30% se produce la compatibilización de la mezcla, obteniéndose un χ_{12} negativo.

- e.- La microscopía electrónica de barrido detecta una disminución del tamaño de las fases a medida que aumenta la concentración de PVA, debida al efecto compatibilizante y homogeneizante que ejerce el PVA sobre el sistema PVDF/PS.
- f.- En general la adición de PVA como tercer componente en la mezcla PVDF/PS mejora el módulo dinámico de estos sistemas en relación a los binarios de la misma composición.

Sistemas PVDF/PS/carga. La presencia de N, Cu ó YBaCuO afecta de forma diversa a la compatibilidad y la microestructura del sistema básico PVDF/PS:

- a.- El análisis mecanodinámico detecta dos transiciones vítreas correspondientes a los dos componentes del sistema que en el caso de las mezclas con N y Cu varían con la composición. Estas variaciones, más significativas en el caso de las primeras, son en principio atribuibles a una ligera compatibilización parcial del sistema polimérico como consecuencia de la presencia de la carga y están directamente relacionadas con la interacción carga-polímero. Las T_g de las mezclas cargadas con YBaCuO no se ven afectadas por la presencia de la cerámica. Por lo que se refiere a las T_g calculadas por DSC, los resultados indican que las cargas únicamente afectan a la T_g del PVDF, presumiblemente debido a la formación de una interfase PVDF/carga responsable de este comportamiento.
- b.- La constante de velocidad del proceso de cristalización del PVDF K sigue diferentes tendencias en función de la naturaleza de la carga añadida. Así,

K^{PVDF} aumenta a medida que crece el contenido de Cu; con las mezclas de N K^{PVDF} disminuye hasta contenidos medios de carga para luego aumentar ligeramente. Este comportamiento es debido por una parte, al carácter nucleante que posee el Cu sobre la cristalización del PVDF, y por otra, al carácter inhibitor que puede provocar la presencia de complejos intermedios fruto de la interacción del N con el PS. En las mezclas de YBaCuO K^{PVDF} no experimenta variaciones importantes. En general la geometría de crecimiento del PVDF de las mezclas con N y Cu es tridimensional hasta concentraciones de carga del 30%, mientras que al superarse este valor tiene lugar la cocrystalización de sistemas bi y tridimensionales. Si la carga es la cerámica YBaCuO μ toma valores próximos a 3 correspondientes a un tipo de crecimiento tridimensional.

- c.- Salvo para concentraciones de carga elevadas de N y Cu se puede afirmar que las tres cargas conductoras compatibilizan el sistema polimérico PVDF/PS, como lo demuestran los valores negativos del parámetro de interacción polímero-polímero χ_{12} obtenidos.
- d.- El estudio por SEM revela que las mezclas PVDF/PS/carga son bastante homogéneas desde el punto de vista físico si se comparan con aquella de la misma composición en ausencia de carga.
- e.- Las propiedades mecánicas de estos sistemas se ven mejoradas al incorporar la carga, obteniéndose los módulos dinámicos más altos en las familias del YBaCuO para la composición PVDF/PS 70/30 y la concentración máxima de carga.

2.4.- BIBLIOGRAFÍA

- 1.- R.A. Emmet, *Ind. Eng. Chem.*, **36** (1944) 730.
- 2.- M.C. Reed, *Mod. Plast.*, **27** (1949) 117.
- 3.- E.P. Cizek, U.S. Patente, 3.383.435., General Electric Co., (1968).
- 4.- D.J. Walsh y J.G. Mac Keown, *Polymer*, **21** (1980) 1330.
- 5.- P.C. Painter, Y. Park y M.M. Coleman, *Macromolecules*, **21** (1988) 66.
- 6.- R. Koningsveld, L.A. Kleintjens y G. Markert, *Macromolecules*, **10** (1977) 1105.
- 7.- L.M. Robeson y J.E. McGrath, *Polym. Eng. Sci.*, **17** (1977) 300.
- 8.- J.H.G.M. Lohn, G. Kransen, Y.Y. Tan y G. Challa, *J. Polym. Sci., Polym. Letter*, **13** (1975) 725.
- 9.- D. Suong y M. Shen, *Macromolecules*, **10** (1977) 357.
- 10.- S. Krause, D.J. Dunn, A.S. Mozzaffori y A.M. Biswas, *Macromolecules*, **10** (1977) 787.
- 11.- A.A. Donatelli, L.H. Sperling y D.A. Thomas, *J. Appl. Polym. Sci.*, **21** (1977) 1189.
- 12.- L.H. Sperling, T.W. Chiu, C.P. Hartman y D.A. Thomas, *Int. J. Polym. Mater.*, **1** (1972) 331.
- 13.- L.M. Robeson y A.B. Furtek, *Am. Chem. Soc., Div. Org. Coat. Plast. Chem. Pap.*, **37** (1977) 136.
- 14.- M. Matzner, L.M. Robeson, E.W. Wise y J.E. McGrath, *Am. Chem. Soc., Div. Org. Coat. Plast. Chem. Pap.*, **37** (1977) 123.
- 15.- O. Olabisi, *Macromolecules*, **8** (1975) 123.
- 16.- F.S. Cheng, J.L. Kardos y T.L. Tolbert, *Soc. Plast. Eng.*, **26** (1970) 62.

- 17.- M.A. Kennedy, G.R. Brown y L.E. St-Pierre, *Polym. Comp.*, **5(4)** (1984) 307.
- 18.- Z. Hashin y B.W. Rosen, *J. Appl. Mech.*, **31(3)** (1964) 223.
- 19.- Yu.S. Lipatov, V.F. Babich y V.F. Rosowizky, *J. Appl. Polym. Sci.*, **20** (1976) 1787.
- 20.- Yu.S. Lipatov, *Int. Polym. Sci. Tech.*, **8(8)** (1985) T/77.
- 21.- G.C. Papanicolau y P.S. Theocaris, *Coll. Polym. Sci.*, **257** (1979) 239.
- 22.- G.C. Papanicolau, P.S. Theocaris y G.S. Spathis, *Coll. Polym. Sci.*, **258** (1980) 1231.
- 23.- P.S. Theocaris, B. Kefalas y G.D. Spathis, *J. Appl. Polym. Sci.*, **28(12)** (1983) 3641.
- 24.- P.S. Theocaris, *J. Reinf. Plast. Comp.*, **3** (1984) 204.
- 25.- L. Mandelkern, "Crystallization of Polymers", McGraw-Hill Book Co., Londres (1964).
- 26.- D. Belton y S.I. Stupp, *Macromolecules*, **16** (1983) 1143.
- 27.- S.I. Stupp y S.C. Weldert, *Polym. Comp.*, **7(3)** (1984) 224.
- 28.- A. Garton, *Polym. Comp.*, **5(4)** (1984) 258.
- 29.- T. Pazonyi y M. Dimitrov, *Rubber Chem. Technol.*, **40** (1967) 1119.
- 30.- V.N. Koleznev, Yu.S. Maloshchuk, G.I. Grigorya y B.A. Dogadkin, *Polym. Sci. USSR*, **13** (1971) 62.
- 31.- N.G. Gaylord, *Chem. Tech.*, **6** (1976) 392.
- 32.- K.K. Kalfoglou, *J. Appl. Polym. Sci.*, **32** (1986) 5247.
- 33.- D.C. McCarthy, PhD. Thesis, University of Lehigh, Lehigh, P.A. (1984).
- 34.- J.L. Acosta, C.R. Herrero y E. Morales, *Die Angew. Makromol. Chem.*, **175** (1990) 129.

- 35.- C. del Río y J.L. Acosta, *Rev. Plast. Mod.*, **412** (1990) 575.
- 36.- J.L. Acosta, C.R. Herrero y E. Morales, *Eur. Polym. J.*, **27(1)** (1991) 11.
- 37.- E. Morales, C.R. Herrero y J.L. Acosta, *Polym. Bull.*, **25** (1991) 391.
- 38.- M.C. Ojeda y J.L. Acosta, *Rev. Plast. Mod.*, **422** (1991) 186.
- 39.- C. del Río y J.L. Acosta, *Rev. Plast. Mod.*, **430** (1992) 441.
- 40.- E. Morales, C.R. Herrero y J.L. Acosta, *Polym. Networks Blends*, **2(3)** (1992) 153.
- 41.- E. Morales, C.R. Herrero y J.L. Acosta, *Polym. Bull.*, **29** (1992) 401.
- 42.- C.R. Herrero, E. Morales y J.L. Acosta, *Polym. Int.*, **30** (1993) 351.
- 43.- C.R. Herrero, E. Morales y J.L. Acosta, *Die Angew. Makromol. Chem.*, **205** (1993) 97.
- 44.- C.R. Herrero, E. Morales y J.L. Acosta, *J. Appl. Polym. Sci.*, **51** (1994) 1189.
- 45.- O. Olabisi, "Polymer-Polymer Miscibility", Academic Press, New York, (1979).
- 46.- D.R. Paul y S. Newman, "Polymer Blends", Academic Press, New York, (1978).
- 47.- T. Murayama, "Dynamic Mechanical Analysis of Polymeric Materials", Elsevier Publishers, Amsterdam, (1982).
- 48.- R.H. Wiley y G.M. Brauer, *J. Polym. Sci.*, **3** (1948) 647.
- 49.- J.D. Ferry, "Viscoelastic Properties of Polymers", Wiley Ed., New York, (1961).
- 50.- B. Ke, "Newer Methods of Polymer Characterization", Interscience, New York, (1964).

- 51.- N.G. McCrum, B.E. Read y G. Williams, "Anelastic and Dielectric Effects in Polymeric Solids", Wiley Ed., New York, (1967).
- 52.- J.M. Pereña, Rev. Plast. Mod., **234** (1975) 3.
- 53.- G. Allen, "Molecular Basis on Transitions and Relaxations", Gordon and Breach Science Publishers, Pag. 1, London, (1978).
- 54.- J. Heijboer, "Molecular Basis on Transitions and Relaxations", Gordon and Breach Science Publishers, Pag. 75, London, (1978).
- 55.- M. Takayanagi, "Molecular Basis on Transitions and Relaxations", Gordon and Breach Science Publishers, Pag. 117, London, (1978).
- 56.- T. Alfrey Jr. y R.F. Boyer, "Molecular Basis on Transitions and Relaxations", Gordon and Breach Science Publishers, Pag. 193, London, (1978).
- 57.- R.F. Boyer, "Molecular Basis on Transitions and Relaxations", Gordon and Breach Science Publishers, Pag. 329, London, (1978).
- 58.- M. Paillet, J.Y. Cavaille, J. Desbrieres, D. Dupeyre y A. Peguy, Coll. Polym. Sci., **271** (1993) 311.
- 59.- S.J. Kim, B.K. Kim y H.M. Heong, J. Appl. Polym. Sci., **51** (1994) 2187.
- 60.- I. Ray, D. Khastgir, Polymer, **34** (1993) 2030.
- 61.- P.P. Huo, P. Cebe y M. Capel, Macromolecules, **26** (1993) 4275.
- 62.- A.K. Kalkar y N.K. Roy, Eur. Polym. J., **29** (1993) 1391.
- 63.- S.H. Ahn, J.H. An, D.S. Lee y S.C. Kim, J. Polym. Sci. Polym. Phys. Ed., **31** (1993) 1627.
- 64.- G. Demma, D. Acierno y E. Martuscelli, Macromol. Symp., **78** (1994) 203.

- 65.- N. Scherbakoff y H. Ishida, Makromol. Chem.- Macromol. Symp., **70** (1993) 459.
- 66.- P.K. Sengupta y D. Mukhopadhyay, J. Appl. Polym. Sci., **51** (1994) 831.
- 67.- A.J. Lovinger y T.T. Wang, Polymer, **20** (1979) 725.
- 68.- H. Kakutani, J. Polym. Sci., A-2 **8** (1970) 1177.
- 69.- T. Furukawa, J. Aiba y E. Fukada, J. Appl. Phys., **50** (1979) 3615.
- 70.- E.J. Parry y D. Tabor, Polymer, **14** (1973) 623.
- 71.- E. Fukada y T. Sakurai, Polym. J., **2** (1971) 656.
- 72.- Y. Ishida, M. Watanabe y K. Yamafuji, Kolloid Z., **200** (1964) 48.
- 73.- Y. Miyamoto, H. Miyaji y K. Asai, J. Polym. Sci. Polym. Phys. Ed., **18** (1980) 597.
- 74.- V.J. McBrierty, D.C. Douglass y T.A. Weber, J. Polym. Sci. Polym. Phys. Ed., **14** (1976) 1271.
- 75.- V.J. McBrierty y D.C. Douglass, Macromolecules, **10** (1977) 855.
- 76.- J.B. Enns y R. Simha, J. Macromol. Sci. Phys., **B13** (1977) 11.
- 77.- M. Fujii, V. Stannett y H.B. Hopfenberg, J. Macromol. Sci. Phys., **B15** (1978) 421.
- 78.- L. Mandelkern, G.M. Martin y F.A. Jr. Quinn, J. Res. Nat. Bur. Std., **58** (1957) 137.
- 79.- M. Oshiki y E. Fukada, Jap. J. Appl. Phys., **15** (1976) 43.
- 80.- A.J. Lovinger, "Developments in Crystalline Polymers-1", Ed. D.C. Bassett, Applied Science Publishers, London, (1982).
- 81.- A. Peterlin y J.D. Hollbrook, Kolloid Z., **203** (1965) 68.
- 82.- A. Peterlin y J.D. Hollbrook, J. Mater. Sci., **2** (1967) 1.

- 83.- S. Yano, *J. Polym. Sci., A-2* **8** (1970) 1057.
- 84.- K. Nakagawa y Y. Ishida, *J. Polym. Sci. Polym. Phys. Ed.*, **11** (1973) 1503.
- 85.- R.F. Boyer, *Rubber Chem. Technol.*, **36** (1963) 1303.
- 86.- R.F. Boyer, *J. Polym. Sci.*, **C14** (1966) 267.
- 87.- G. Luengo, F. Ortega, R.G. Rubio, A. Rey, M.G. Prolongo y R.M. Masegosa, *J. Chem. Phys.*, **100** (1994) 3258.
- 88.- M. Reading, D. Elliott y V.L. Hill, *J. Thermal Anal.*, **40** (1993) 949.
- 89.- D.R. Paul, J.W. Barlow, R.E. Bernstein y D.C. Wahrmund, *Polym. Eng. Sci.*, **18** (1978) 1225.
- 90.- R.E. Bernstein, D.R. Paul, J.W. Barlow, C.A. Cruz, R.N. Mohn, T.R. Wassar y D.C. Wahrmund, *Am. Chem. Soc., Div. Org. Coat. Plast. Chem.*, Pap. **37(1)** (1977) 130.
- 91.- R.E. Belke y I. Cabasso, *Polymer*, **29** (1988) 1831.
- 92.- *Encyclopedia of Polymer Science and Engineering, Supplement Volume*, John Wiley & Sons Inc., 1989.
- 93.- B. Wunderlich, "Macromolecular Physics", Volume 2, Academic Press, 1976.
- 94.- I.A. Katime, "Introducción a la Química Macromolecular", Espasa-Calpe S.A., Madrid, 1973.
- 95.- J.D. Hoffman, G.T. Davis y J.I. Lauritzen, "Treatise on Solid State Chemistry", Ed. Hannay, Plenum Press, New York-London, 1976.
- 96.- G. Kämpf, "Characterization of Plastics by Physical Methods", Hanser Publishers, München, 1986.
- 97.- V. Goler, F. Sachs y G. Sachs, *Z. Phys.*, **77** (1932) 281.

- 98.- M. Avrami, *J. Chem. Phys.*, **7** (1939) 1103.
- 99.- M. Avrami, *J. Chem. Phys.*, **8** (1940) 212.
- 100.- M. Avrami, *J. Chem. Phys.*, **9** (1941) 177.
- 101.- K. Ravindranath y J.P. Jog, *J. Appl. Polym. Sci.*, **49** (1993) 1395.
- 102.- J.P. Jog, V.L. Shingankuli y V.M. Nadkarni, *Polymer*, **34** (1993) 1966.
- 103.- Z.Y. Zhang y H. Zeng, *Polymer*, **34** (1993) 4032.
- 104.- P. Maiti, J. Chatterjee, D. Rana y A.K. Nandi, *Polymer*, **34** (1993) 4273.
- 105.- C. del Rífo y J.L. Acosta, *Polymer International*, **30** (1993) 47.
- 106.- C. del Rífo y J.L. Acosta, *Polymer*, (en prensa).
- 107.- P.J. Flory, "Principles of Polymer Chemistry", Cornell University Press, New York, 1953.
- 108.- T. Nishi y T.T. Wang, *Macromolecules*, **8** (1975) 909.
- 109.- I. Pliskin y N. Tokita, *J. Appl. Polym. Sci.*, **16** (1972) 473.
- 110.- J.I. Lauritzen y and J.D. Hoffman, *J. Res. Natl Bur. Std.*, **64A** (1960) 73.
- 111.- J.I. Lauritzen y E. Passaglia, *J. Res. Natl Bur. Std.* **71A** (1967) 261.
- 112.- Yu.F. Wang y D.R. Lloyd, *Polymer*, **34** (1993) 2324.
- 113.- G.B.A. Lim y D.R. Lloyd, *Polym. Eng. Sci.*, **33** (1993) 513.
- 114.- G.B.A. Lim y D.R. Lloyd, *Polym. Eng. Sci.*, **33** (1993) 522.
- 115.- E. Martuscelli, F. Riva, C. Sellitti y C. Silvestre, *Polymer*, **26** (1985) 270.
- 116.- A. Galeski, Z. Barczak y M. Pracella, *Polymer*, **27** (1986) 537.
- 117.- C.J. Ong y F.P. Price, *J. Polym. Sci. Polym. Symp. Edn.* **63** (1978) 4559.
- 118.- F.C. Frank y M. Tosi, *Proc. R. Soc.: SerA*, **263** (1961) 323.

- 119.- I.C. Sánchez y E.A. DiMarzio, *J. Chem. Phys.*, **55** (1971) 893.
- 120.- I.C. Sánchez y E.A. DiMarzio, *Macromolecules*, **4** (1971) 677.
- 121.- J.D. Hoffman, *Polymer*, **24** (1982) 3.
- 122.- C. del Río y J.L. Acosta, *Polymer International*, (en prensa).
- 123.- Scott R.L., *J. Chem. Phys.*, 1949, **17**, 279.
- 124.- Imken R.L., Paul D.R. y Barlow J.W., *Polym. Eng. Sci.*, 1976, **16**, 593.
- 125.- Martuscelli E., Pracella M. y Wang P.Y, *Polymer*, 1985, **25**, 1097.
- 126.- Kwei T.K. Patterson G.D. y Wang T.T., *Macromolecules*, 1976, **9**(5), 780.
- 127.- K.J. Kim, G.B. Kim y S.H. Han, *J. Appl. Polym. Sci.*, **49** (1993) 7.
- 128.- H. Chen y R.S. Porter, *J. Appl. Polym. Sci.*, **31** (1993) 1845.
- 129.- H. Feng, Z. Feng y L. Shen, *Polymer*, **34** (1993) 2516.
- 130.- C.S. Ha, W.K. Lee, T.W. Roe y W.J. Cho, *Polymer Bulletin*, **31** (1993) 359.
- 131.- Hoffman J.D. y Weeks J.J., *J. Res. Natl. Bur. Sty.*, 1962, **Sect A66**, 13.
- 132.- Hoffman J.D., Davis G.T. y Tautitzen J.I., "Treatise of Solid State Chemistry", Hannay Ed., Plenum Press, NY, 1976, Vol.3, Chap. 7.
- 133.- Cortázar, M.M., Calahorra, M.E. y Guzmán, G.M., *Eur. Polym. J.*, 1982, **18**, 165.
- 134.- Liberman, S.A., Gomes, A. y Macchi, E.M., *J. Polym. Sci.*, 1984, **22**, 2809.
- 135.- C. del Río y J.L. Acosta, *Eur. Polym. J.*, (en prensa).
- 136.- R.P. Sheldon, "Composite Polymeric Materials", Applied Science Publishers, Londres, NY 1982.

- 137.- N.S. Enikolopian, M.L. Fridman, I.O. Stalnova y V.L. Popov, *Adv. Polym. Sci.*, **96** (1990) 3.
- 138.- Z.S. Petrovic, B. Martinovic, V. Divjakovic y J. Budinski-Simendic, *J. Appl. Polym. Sci.*, **49** (1993) 1659.
- 139.- E. Morales, M.C. Ojeda, A. Linares y J.L. Acosta, *Polym. Eng. Sci.*, **32** (1992) 769.
- 140.- A. Linares, E. Morales, M.C. Ojeda y J.L. Acosta, *Die Angew. Makromol. Chem.*, **147** (1987) 41.
- 141.- A.A. Berlin, S.A. Volfson, N.S. Enikolopian y S.S. Negmatov, "Principles of Polymer Composites", Springer-Verlag, Berlin 1986.
- 142.- L.E. Nielsen, "Mechanical Properties of Polymer and Composites", vol. 1, Marcel Dekker Inc., NY 1974.
- 143.- L.E. Nielsen, *Appl. Polym. Symp.*, **12** (1969) 249.
- 144.- D.H. Kaelble, *Trans. Soc. Rheol.*, **15** (1971) 235.

***3.- PROPIEDADES CONDUCTORAS
Y SUPERCONDUCTORAS***

3.1.- SISTEMAS POLIMÉRICOS CONDUCTORES ELÉCTRICOS

Los polímeros han supuesto para la humanidad una de las revoluciones más importantes del siglo XX. Con una resistencia y una plasticidad generalmente comparables a los metales, los polímeros presentan sobre éstos las ventajas de ser más ligeros, más fáciles de preparar y más baratos.

Sin embargo desde mucho tiempo atrás una propiedad fundamental distinguía a los metales de los polímeros: su conductividad eléctrica; así, mientras los metales presentaban conductividades entre 10^4 - 10^6 S·cm⁻¹ los polímeros alcanzaban valores inferiores a 10^{-4} S·cm⁻¹, por lo que siempre se les ha considerado como aislantes

perfectos. Por este motivo los metales eran los preferidos en las industrias eléctrica y electrónica, limitándose el uso de los plásticos a servir como aislantes.

En esta situación se produjo una primera evolución en los años 50 cuando se logró sintetizar polímeros conductores por incorporación de cargas conductoras (polvos o fibrillas metálicas, negro de carbono...) a una gama diversa de polímeros^{1,2}. Con ello se conseguía una conductividad eléctrica por transferencia de carga a través de los islotes conductores dispersos en la matriz huésped. Estos polímeros constituyeron los llamados conductores extrínsecos ya que son los electrones de las partículas conductoras ocluidas los responsables de la conducción. A pesar de la modesta conductividad que alcanzaban estos sistemas ($\approx 10 \text{ S}\cdot\text{cm}^{-1}$) se han encontrado numerosas aplicaciones para ellos.

La segunda evolución se produjo a finales de los años 70 cuando en la universidad de Pennsylvania se descubrió el primer polímero intrínsecamente conductor, el poliacetileno (PA) que obtenido por vía química presenta una conductividad del orden de un semiconductor clásico (10^{-9} - $10^{-2} \text{ S}\cdot\text{cm}^{-1}$) como el silicio o el arseniuro de galio (componentes electrónicos básicos) y cuando se le dopa alcanza conductividades típicas de los metales ($\approx 10^4 \text{ S}\cdot\text{cm}^{-1}$). Estos resultados despertaron grandes esperanzas sobre todo por el hecho de que el dopado y desdopado del PA fuera reversible y pudiera hacerse electroquímicamente; de esta manera el PA podría desempeñar el papel de un electrodo orgánico y así sustituir los electrodos de plomo en los dispositivos de almacenamiento de energía.

A partir de aquí se han ido descubriendo en los laboratorios una gran cantidad de estructuras poliméricas conductoras como: polifenilenos, polipirroles, polianilinas, etc^{3,4}, abriéndose con ellos unas expectativas de aplicación muy interesantes.

Polímeros conductores extrínsecos

Como hemos dicho antes un polímero conductor extrínseco se consigue por inclusión de cargas conductoras en polímeros convencionales, habiéndose utilizado hasta el momento gran cantidad de cargas (Fe, Ni, Cu, Al, etc) y diversos tipos de polímeros.

Las conductividades varían en función de la cantidad de carga incluida en el polímero; sin embargo hay que resaltar que no se debe sobrepasar determinada concentración de carga, dado que por encima de ella se pierden las propiedades mecánicas del polímero y con ellas todo el interés de uso.

A pesar de todo ello e independientemente de las propiedades mecánicas la conductividad de estos polímeros no es una función lineal de la concentración de carga sino que presenta un comportamiento como el de la Figura 3.1.1.. Inicialmente

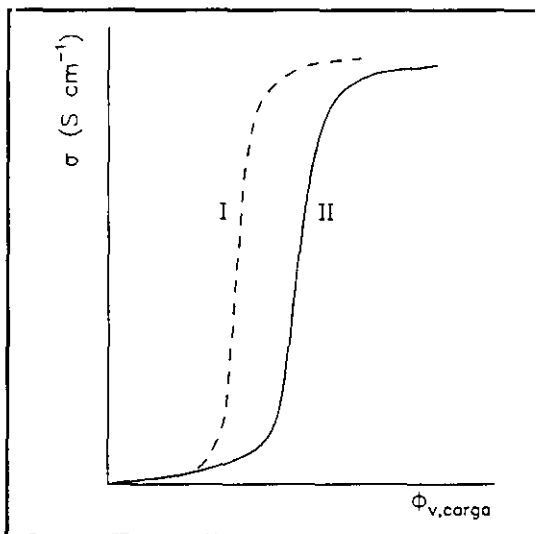


Figura 3.1.1.- Efecto de fibras conductoras (I) y partículas irregulares conductoras (II) en la percolación de composites.

la conductividad es insensible a la carga aumentando drásticamente en el llamado umbral de percolación (percolation threshold), llamado así porque las partículas entran en íntimo contacto a través de la formación de una red conductora continua. Sin embargo esto es una concepción demasiado simplista del problema por cuanto se ha comprobado

que en el caso del sistema PVC-N se

aprecia conductividad a concentraciones de

carga en las que no hay contacto entre partículas, como se demuestra a través de SEM. Esta observación, así como otros datos entre los que se encuentra la

dependencia de la conductividad con la temperatura o la relación existente entre voltaje e intensidad de corriente, han descubierto un nuevo mecanismo de conducción llamado efecto túnel⁵ que ha resultado ser uno de los principales mecanismos en estos sistemas, siempre y cuando las partículas no estén separadas más de 100 Å de distancia.

Cuando en estos sistemas se quiere conseguir la máxima conductividad con la mínima concentración de carga se tienen que tener en cuenta tres características de la carga:

- 1.- Cargas con una alta conductividad intrínseca.
- 2.- Forma de la carga. Las cargas fibrilares rendirán umbrales de percolación a contenidos de carga más bajos si se les compara con partículas irregulares, puesto que las primeras permitirán mayor número de contactos.
- 3.- Mojabilidad de la carga por la matriz polimérica. Se ha demostrado recientemente que el umbral de percolación es muy sensible a la tensión superficial del polímero⁶ (γ_p) en el sentido que cuando la diferencia en tensión superficial ($\Delta\gamma$) entre el polímero y la carga es grande la carga tiende a agregarse, y cuando $\Delta\gamma$ es pequeña la carga tiende a homogeneizarse en la matriz. En el primer caso se consigue conductividad elevada a bajos porcentajes de carga (5%) mientras que en el segundo caso hay que incorporar mayores cantidades de carga (25%).

Los sistemas conductores extrínsecos han tenido y siguen teniendo una gran importancia en la industria eléctrica y electrónica porque resuelven dos tipos de

problemas, el primero relacionado con la miniaturización de los circuitos electrónicos, y con la multiplicación de la circuitería en cualquier tipo de aparatos; esta multiplicación hace que aparezcan emisiones electromagnéticas parásitas en toda la gama de frecuencias hertzianas, que interfieren electromagnéticamente el sistema de forma que no circula correctamente la información por los canales electrónicos habituales. Uno de los campos más afectados por este problema es el de las computadoras en el que la protección de los datos y la confidencialidad son imprescindibles. La supresión de estas emisiones electromagnéticas puede realizarse revistiendo componentes y circuitos con materiales capaces de absorber estas ondas, para lo cual se mostraban especialmente apropiados los polímeros conductores extrínsecos puesto que se necesitan conductividades bajas (10^{-2} - 10 S·cm⁻¹). El segundo problema se deriva de la disipación de las cargas electrostáticas que pueden aparecer en las proximidades de los componentes, bien durante su manipulación bien durante su funcionamiento. Estas cargas crean campos magnéticos lo bastante intensos como para hacer inservible el componente. Para disipar estas cargas hay que disponer de materiales de revestimiento protector cuya conductividad esté comprendida entre 10^{-4} y 10^{-1} S·cm⁻¹.

Además de las aplicaciones comentadas hay otras de naturaleza estratégica consecuencia de la propiedad que tienen estos materiales para absorber microondas. Los materiales que tienen una conductividad comprendida entre 10^{-1} y 10^1 S·cm⁻¹ son capaces de absorber ondas dentro del campo de frecuencias de gigahertzio que son precisamente las frecuencias empleadas en los radares. Por ejemplo los polímeros cargados con ciertos óxidos de hierro constituyen una de las soluciones actualmente en estudio a fin de garantizar la invisibilidad frente al radar de aparatos militares.

Polímeros conductores intrínsecos

La capacidad de cualquier material (conductor, semiconductor o aislante) para conducir o no la corriente eléctrica se puede explicar fácilmente a partir de la teoría de bandas que de forma elemental se basa en que cualquier material (Figura 3.1.2.) dispone de dos tipos de bandas, una banda de valencia donde los electrones se encuentran situados en diferentes niveles de energía y una banda de conducción en la que los niveles de energía están generalmente vacíos. La conducción eléctrica

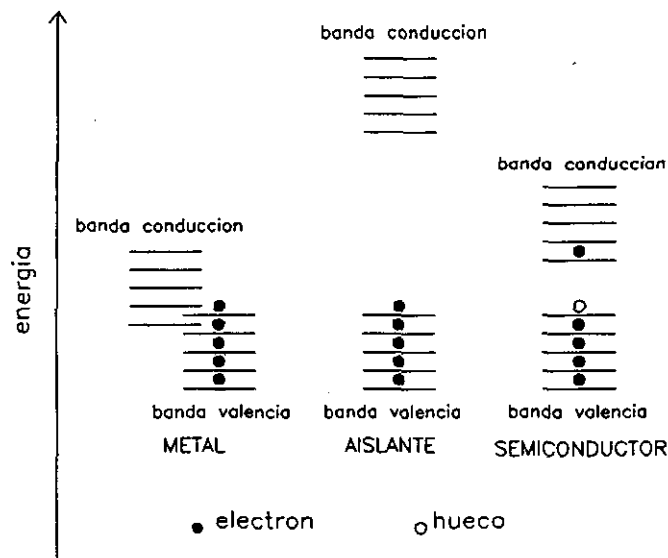


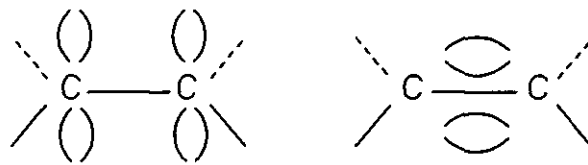
Figura 3.1.2.- Representación de las bandas de energía de un material conductor, aislante y semiconductor.

se produce cuando hay electrones provenientes de la banda de valencia en la banda de conducción. Para que esto suceda hay que suministrarle a los electrones la energía necesaria para que salten y libren el espacio vacío prohibido. La diferencia de energía entre ambas bandas es la que determina el que un material sea conductor, semiconductor o aislante. En un material conductor el nivel más alto de la banda de

valencia y los más bajos de la banda de conducción son similares, están situados a niveles energéticos semejantes por lo que los electrones pasan fácilmente de una a otra banda. En un sistema aislante la diferencia entre la banda de valencia y la conductora es tan grande que resulta imposible que un electrón salte. Cuando el material es semiconductor la diferencia de energía entre ambas bandas no es excesiva y si se le suministra la energía suficiente los electrones pueden saltar, por lo que el material tiene una conductividad limitada.

En polímeros conductores intrínsecos el mecanismo de conducción es función en primera instancia de las características conformacionales y químicas de las cadenas poliméricas. Sin embargo todos los polímeros conductores que se conocen hasta el momento (si exceptuamos los extrínsecos y los CTC) poseen dobles enlaces conjugados, es decir, todos ellos poseen un esqueleto de átomos de carbono unidos por dobles enlaces

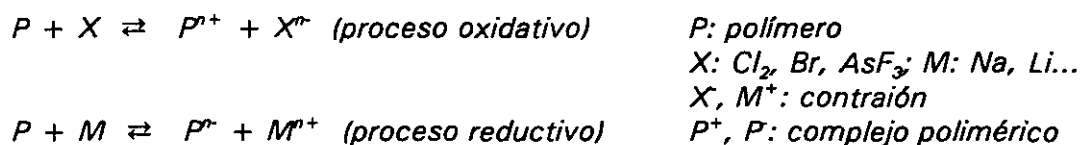
conjugados que como se sabe están formados por un enlace covalente σ en el que los electrones están fuertemente



retenidos y, por tanto, se necesita una elevada energía para arrancarlos y un enlace π en el que los electrones están muy débilmente retenidos. Cuando los enlaces π están alternados en una cadena polimérica tienen la propiedad de conjugarse entre sí dando lugar a un orbital que recubre la totalidad de la cadena polimérica formado lo que se llama un orbital supramolecular totalmente deslocalizado en el que los electrones son susceptibles de desplazarse.

En estas condiciones estos polímeros son semiconductores; para convertirlos

en conductores metálicos es necesario doparlos lo que supone una reorganización de la estructura electrónica del polímero a través de un mecanismo de oxidación-reducción según el esquema:



Polímeros conductores híbridos

Los polímeros conductores intrínsecos tienen unas excelentes propiedades conductoras pero unas pésimas propiedades mecánicas, razón por la cual se están intentando obtener materiales compuestos de polímeros orgánicos conductores y polímeros convencionales a fin de asociar las propiedades conductoras con las propiedades ópticas y mecánicas. Estos trabajos han permitido hasta el momento la obtención de verdaderas aleaciones de polímeros como por ejemplo polipirrol o politiofeno en forma de fibrillas submicrométricas en matrices como PVC o policarbonato registrándose valores de conductividad del orden de $\sigma = 1-20 \text{ S}\cdot\text{cm}^{-1}$ para índices de carga entre 0.5-3%. En el sector de la Aeronáutica estos compuestos ofrecen unas características bastante mejores que los polímeros conductores extrínsecos en la fabricación de revestimientos invisibles al radar.

3.2- EFECTO DEL N, Cu e YBaCuO EN LAS PROPIEDADES CONDUCTORAS Y SUPERCONDUCTORAS DE LOS SISTEMAS PVDF/PS NO SINTERIZADOS

Las propiedades eléctricas de los materiales compuestos sintetizados según se describe en el capítulo precedente de esta Memoria dependerán no sólo de las características propias del aditivo conductor (forma, tamaño, mojabilidad, etc) sino también de las de la matriz polimérica a la que se incorpora el aditivo, entendiéndose como tales la naturaleza química de los componentes y su composición relativa, puesto que utilizamos mezclas de polímeros.

En este primer apartado vamos a caracterizar y optimizar desde el punto de vista eléctrico los sistemas resultantes de incorporar un único aditivo conductor al polímero o mezclas de polímeros de partida, estudio que realizaremos a través de la espectroscopía de impedancia compleja, técnica a la que dedicamos una introducción teórica y unos comentarios acerca de las posibilidades de aplicación que tiene en el campo de los polímeros; este primer estudio nos servirá de base a otro posterior en el que se investigará el efecto del YBaCuO en las propiedades superconductoras de una serie de composites obtenidos al incorporar diversas concentraciones de YBaCuO a una selección de sistemas conductores PVDF/PS/N o PVDF/PS/Cu.

3.2.1.- ESPECTROSCOPIA DE IMPEDANCIA COMPLEJA

Consideraciones teóricas

Tradicionalmente la caracterización eléctrica de cualquier tipo de material se realiza mediante la aplicación de técnicas en corriente continua que aportan una información válida sobre los procesos de conducción y electroquímicos en general, pero bastante incierta en aspectos más complejos, como por ejemplo en el estudio de las interfases. La espectroscopía de impedancia compleja es capaz de resolver estos problemas a pesar de que hasta ahora no sea una técnica muy utilizada en el campo de los polímeros si bien las expectativas son muy interesantes ya que permite utilizar señales más bajas sin afectar otras propiedades del material.

La impedancia se define como la relación entre la tensión alterna aplicada entre los extremos y la corriente eléctrica resultante. Si se aplica una tensión dependiente del tiempo ($V = V_m e^{i\omega t}$) entre los electrodos y se mide la corriente que atraviesa el circuito ($I = I_m e^{i(\omega t + \phi)}$), la impedancia se calcula ^{10,11} de acuerdo con la fórmula:

$$Z = \frac{V_m e^{i\omega t}}{I_m e^{i(\omega t + \phi)}} = Z_m e^{-i\phi} = Z_m \cos\phi - iZ_m \sin\phi \quad /3.2.1.1./$$

que es el resultado de aplicar la ley de Ohm a circuitos de corriente alterna.

La última expresión permite representar la magnitud impedancia como un vector en el plano complejo Z'' Z' cuyo módulo Z_m corresponde al valor de V/I para un determinado tiempo t y frecuencia ω y que presenta un ángulo de desfase ϕ . La secuencia de puntos resultante sobre el plano complejo Z'' Z' se conoce como diagrama de Nyquist (Figura 3.2.1.1.).

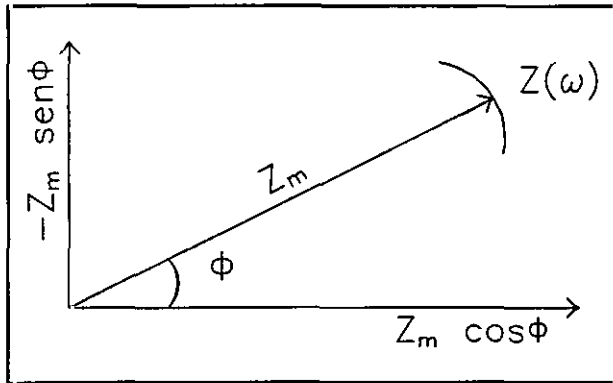


Figura 3.2.1.1.- Diagrama de Nyquist.

Se considera que el diagrama resultante para un rango de frecuencias es la respuesta del sistema eléctrico, cuyo circuito puede ser descrito por una combinación de elementos resistivos y capacitivos, en serie y/o en paralelo. Antes de

describir sistemas complejos vamos a repasar los circuitos equivalentes más sencillos, por ejemplo una resistencia o un condensador, y ver como pueden ser descritos por las funciones de respuesta, que como sabemos son las siguientes:

IMPEDANCIA	$Z(\omega) = Z' - iZ''$	
Resistencia:	$Z' = R$	$Z'' = 0$
Condensador:	$Z' = 0$	$Z'' = 1/\omega C$

ADMITANCIA	$Y(\omega) = Y' + iY''$	
Resistencia:	$Y' = 1/R = C$	$Y'' = 0$
Condensador:	$Y' = 0$	$Y'' = \omega C$

FUNCIÓN DIELECTRICA O PERMITIVIDAD	$\epsilon(\omega) = \epsilon' - i\epsilon''$	
Resistencia:	$\epsilon' = 0$	$\epsilon'' = 1/\omega RC_0$
Condensador:	$\epsilon' = C/C_0$	$\epsilon'' = 0$

siendo $C_0 = \epsilon_0 e/S$; e el espesor, S el área del condensador y ϵ_0 la permitividad del vacío ($\epsilon_0 = 8.854 \cdot 10^{-14} \text{ F} \cdot \text{cm}^{-1}$)

MÓDULO DIELECTRICO	$M(\omega) = M' + iM''$	
Resistencia:	$M' = 0$	$M'' = \omega RC_0$
Condensador:	$M' = C_0/C$	$M'' = 0$

A continuación pasaremos a revisar algunos circuitos equivalentes sencillos:

Resistencia

La respuesta en corriente alterna de un circuito constituido por un solo elemento puramente resistivo puede ser expresado del siguiente modo:

$$\begin{aligned} Z = Z' = R & & Y = Y' = 1/R = G \\ \epsilon = \epsilon'' = G/\omega\epsilon_0 & & M = M'' = \omega\epsilon_0/G \end{aligned}$$

La representación en el plano complejo de Z'' en función de Z' se muestra en la Figura 3.2.1.2.; el circuito equivalente es una resistencia.

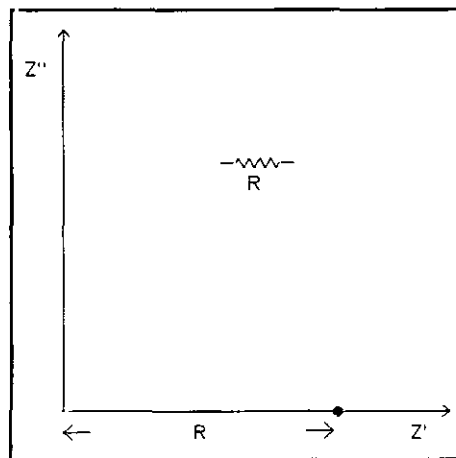


Figura 3.2.1.2.

Condensador

La respuesta obtenida en corriente alterna cuando el circuito se ha constituido por un elemento puramente capacitivo viene descrito por las ecuaciones siguientes:

$$\begin{aligned} Z = Z'' = 1/\omega C & & Y = Y'' = \omega C \\ \epsilon = \epsilon' = C/\epsilon_0 & & M = M' = \epsilon_0/C \end{aligned}$$

y la representación gráfica sobre el plano complejo Z'' Z' en función de la frecuencia viene dada en la Figura 3.2.1.3.; el circuito equivalente es un condensador.

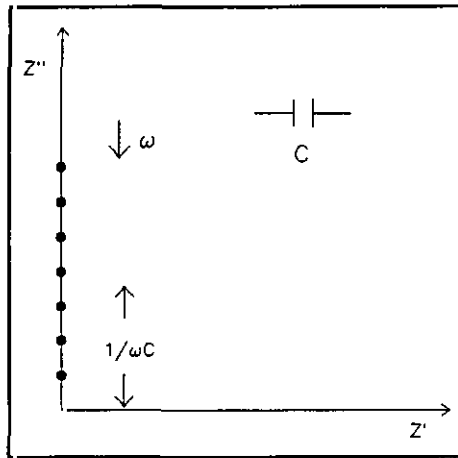


Figura 3.2.1.3.

Circuito RC en serie

La respuesta en corriente alterna de un circuito constituido por una resistencia (R_s) y un condensador (C_s) en serie puede ser expresado por las siguientes ecuaciones. La representación en el plano complejo de Z'' en función de Z' se puede ver en la Figura 3.2.1.4., siendo su circuito equivalente una resistencia y un condensador colocados en serie.

$$Z' = R_s$$

$$Z'' = 1/\omega C_s$$

$$\epsilon' = C_s/\epsilon_0$$

$$\epsilon'' = G_s/\omega\epsilon_0$$

$$Y' = 1/R_s = G$$

$$Y'' = \omega C_s$$

$$M' = \epsilon_0/C_s$$

$$M'' = \omega\epsilon_0/G_s$$

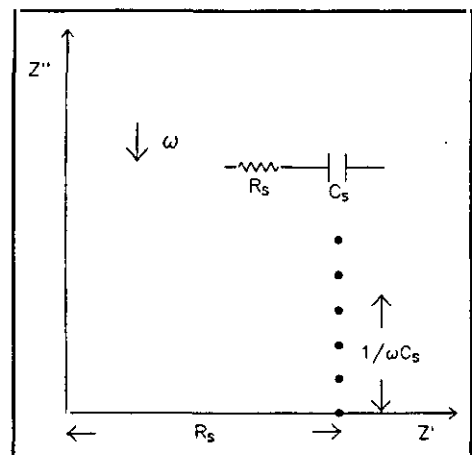


Figura 3.2.1.4.

La impedancia compleja será, por tanto:

$$Z^* = R_s - i \frac{1}{\omega C_s} \quad /3.2.1.2./$$

siendo $Z' = R_s$, $Z'' = 1/\omega C_s$ y el módulo $[Z^*]^2 = (Z')^2 + (Z'')^2$, es decir:

$$(Z^*)^2 = (R_s)^2 + \left(\frac{1}{\omega C_s}\right)^2 \quad /3.2.1.3./$$

Circuito RC en paralelo

La respuesta en corriente alterna de un circuito constituido por una resistencia (R_p) y un condensador (C_p) en paralelo puede expresarse como:

$$Y = Y_1 + Y_2$$

donde Y indica la admitancia total del circuito e Y_1 e Y_2 la admitancia de la resistencia R_p y la del condensador C_p respectivamente. Cuando se usa una combinación de elementos en paralelo, la capacidad del circuito es aditiva por lo que resulta más útil usar el diagrama de admitancias:

$$Y = Y_1 + Y_2 = \frac{1}{Z^*} = \frac{1}{R_p} + i\omega C_p \quad /3.2.1.4./$$

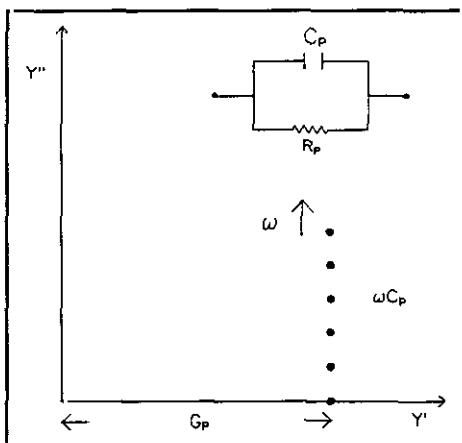


Figura 3.2.1.5.

El primer término de la igualdad de la derecha es la componente real (Y') y el segundo término la componente imaginaria (Y'') de la admitancia.

La componente imaginaria en función de la real sigue una evolución de puntos a lo largo del margen de frecuencias según la Figura 3.2.1.5.. Representa el circuito equivalente

formado por una resistencia y un condensador en paralelo en el plano de las admitancias.

Ahora bien, si consideramos la impedancia total (Z) del circuito RC en paralelo como:

$$\frac{1}{Z} = \frac{1}{Z_1} + \frac{1}{Z_2} \quad /3.2.1.5./$$

$$Z = \left(\frac{1}{Z_1} + \frac{1}{Z_2} \right)^{-1} \quad /3.2.1.6./$$

donde Z_1 y Z_2 son las impedancias relativas a la resistencia y al condensador. Si sustituimos en la ecuación /3.2.1.4./ los valores de la resistencia y la capacidad puras, el resultado es:

$$Z^* = \left(\frac{1}{R_p} + i\omega C_p \right)^{-1} = \left(\frac{1 + i\omega C_p R_p}{R_p} \right)^{-1} \quad /3.2.1.7./$$

$$Z^* = \frac{R_p}{1 + i\omega C_p R_p} \quad /3.2.1.8./$$

y al multiplicar numerador y denominador por $(1 - i\omega C_p R_p)$ se obtiene:

$$Z^* = \frac{R_p}{1 + \omega^2 C_p^2 R_p^2} - i \frac{\omega C_p R_p^2}{1 + \omega^2 C_p^2 R_p^2} \quad /3.2.1.9./$$

siendo

$$Z' = \frac{R_p}{1 + \omega^2 C_p^2 R_p^2} \quad /3.2.1.10./$$

$$Z'' = \frac{\omega C_p R_p^2}{1 + \omega^2 C_p^2 R_p^2} \quad /3.2.1.11./$$

El circuito en estudio puede ser caracterizado de otra forma por una constante de tiempo τ que representa la caída exponencial hasta cero de una corriente que circula a través de un circuito RC en paralelo cuando los dos componentes se sitúan con el condensador cortocircuitado. La magnitud temporal viene definida por la siguiente igualdad:

$$\tau = R_p C_p = \epsilon_0 \epsilon' R_p \quad /3.2.1.12./$$

que al introducir su equivalencia en las ecuaciones /3.2.1.10./ y /3.2.1.11./:

$$Z' = \frac{R_p}{1 + (\omega\tau)^2} \quad /3.2.1.13./$$

$$Z'' = \frac{R_p \omega \tau}{1 + (\omega\tau)^2} \quad /3.2.1.14./$$

despejando ω de la ecuación /3.2.1.10./:

$$\omega = \frac{1}{C_p R_p} \sqrt{\frac{R_p - Z'}{Z'}} \quad /3.2.1.15./$$

Al introducir este valor en la ecuación /3.2.1.11./, operando y agrupando términos, obtenemos la siguiente igualdad:

$$Z'' = \sqrt{(R_p - Z')Z'} \quad /3.2.1.16./$$

o lo que es lo mismo:

$$(Z'')^2 + (Z')^2 - R_p Z' = 0 \quad /3.2.1.17./$$

que es la ecuación de un semicírculo en el plano complejo, con centro de coordenadas $(R_p/2, 0)$ y radio igual a $R_p/2$.

Por consiguiente la representación gráfica de Z'' en función de Z' para un

circuito de las características que venimos estudiando corresponde a un semicírculo como el de la Figura 3.2.1.6.

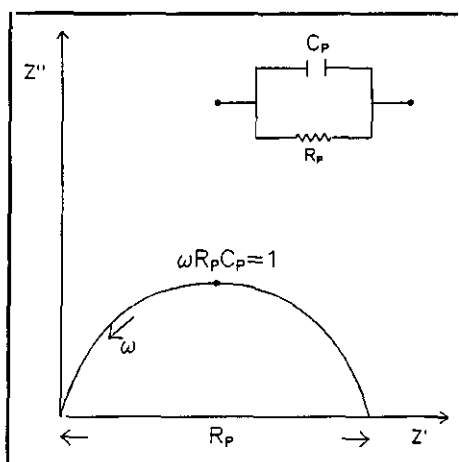


Figura 3.2.1.6.

El paso siguiente a la obtención de datos de impedancia compleja o admitancia en función de la frecuencia es hacer corresponder esta respuesta con un circuito eléctrico cuyos elementos manifiesten los procesos que tienen lugar en cualquier punto del material al aplicar el estímulo (transporte de carga, difusión, orientaciones dipolares...). Si bien generalmente es un proceso sencillo se vuelve complicado cuando los arcos semicirculares se superponen, resultando un arco experimental con su centro localizado por debajo del eje real. En estos casos es necesario un método de análisis más sofisticado. En la bibliografía se reflejan varios métodos de ajuste que, como se verá brevemente a continuación, conllevan el uso de algoritmos matemáticos iterativos. Kleitz y Kennedy¹¹ desarrollaron un método de ajuste para la resolución de semiarcos solapados basados en iteraciones sustractivas que posteriormente fue automatizado y mejorado por Tsai y Whitmore¹², MacDonald y col.¹³. Demostraron la versatilidad de un desarrollo más general basado en el algoritmo de Marquardt, el cual lo aplicaron sobre espectros de inmitancia obtenidos experimentalmente. Un programa

similar fue propuesto por Boukamp¹⁴ para la adecuación de un circuito equivalente a medidas de inmitancia obtenidas en un sistema electroquímico real. Finalmente Romero y col.^{15,16} aplican un nuevo método de ajuste para la caracterización eléctrica de células electroquímicas de electrolito sólido. A partir de diagramas de Bode determinan el orden de una función de transferencia cuyos coeficientes definirán el circuito equivalente asociado al sistema condicionando que la función cuadrática de error sea mínima.

La espectroscopía de impedancia compleja ha sido escasamente empleada en el campo de los polímeros especialmente cuando los abordamos como materiales dieléctricos. Sin embargo su uso resulta muy útil en aquellos casos en que necesitamos separar las diferentes contribuciones polares (electrónica, iónica, dipolar o de orientación y por carga espacial) que se obtienen al someter al dieléctrico polimérico a un campo eléctrico con el fin de conocer su estructura. Según sabemos, cuando un material polimérico es sometido a un campo eléctrico se polariza, es decir, adquiere un campo eléctrico y adopta un estado que se puede describir mediante dos magnitudes vectoriales: campo eléctrico (E) y polarización (P). P o el vector intensidad de la polarización es una magnitud que caracteriza numéricamente el fenómeno de polarización en un campo eléctrico exterior.

$$P = \lim_{V \rightarrow 0} \sum \frac{p}{V} \quad /3.2.1.18./$$

Además de estas magnitudes vectoriales P y E se introduce con frecuencia la magnitud desplazamiento eléctrico D, de tal forma que:

$$D = \epsilon_0 E + P \quad /3.2.1.19./$$

donde ϵ_0 es la permitividad en el vacío.

Finalmente diremos que la espectroscopía de impedancia compleja ha encontrado muy buena acogida dentro de los sistemas electroquímicos (especialmente poliméricos) debido a los inconvenientes que presenta su estudio mediante corriente continua. En particular las interfases entre electrodo y electrolito se polarizan cuando se trabaja en corriente continua enmascarándose la respuesta del sistema.

Sin embargo este efecto puede minimizarse estudiando el sistema bajo campos alternos. La técnica de impedancia consiste en aplicar una tensión de frecuencia variable en los extremos de una célula constituida por dos electrodos separados por el sólido y determinar el desfase con el que atraviesa la señal de respuesta. Para su óptima aplicación se asume que las propiedades del sistema son constantes en el tiempo. De esta manera el retraso pondrá de manifiesto la existencia de elementos eléctricamente activos pudiendo asociarse el sistema a un circuito eléctrico equivalente.

En la mayoría de los casos los sistemas electroquímicos se comportan como circuitos constituidos por elementos resistivos y capacitivos análogos a los comentados antes, ya que por un lado el transporte de carga eléctrica es un proceso limitante del flujo de la corriente, equivalente al concepto de resistencia, y por otro lado, las interfases se comportan como condensadores o depósitos de carga oponiéndose a la entrada de más portadores.

Junto a esto, mediante la técnica de impedancia se puede distinguir entre los diferentes procesos que tienen lugar en el seno del material o en las interfases, ya que la polarización resultante dependerá de la naturaleza y velocidad de cambio de las regiones influidas por el campo eléctrico variable. Cuando el estímulo eléctrico es de alta frecuencia los procesos que se revelan se caracterizan por su rapidez de respuesta (orientación dipolar, salto de partículas cargadas, etc). Por el contrario,

cuando la señal es de baja frecuencia también se manifiestan los procesos más lentos (difusión, transferencia de carga en las interfases, orientación de grandes dipolos, etc). El único requisito para que estos procesos aparezcan individualizados es una diferencia apreciable en el tiempo necesario (tiempo de relajación) para que las cargas perturbadas recuperen su situación de equilibrio.

La aplicación de la técnica de espectroscopía de impedancia al estudio de sistemas electroquímicos sólidos surge como mejor solución a la necesidad de resolver las distintas polarizaciones que tienen lugar en la célula evitando al mismo tiempo que se produzcan calentamientos y cambios irreversibles en los electrodos. Fue Bauerle¹⁷ quien utilizó este método por primera vez para el estudio de los fenómenos de polarización que tienen lugar en un electrolito sólido policristalino. En su trabajo analiza el comportamiento de muestras de circonita-ítria en función de una serie de variables externas (temperatura, presión parcial de oxígeno,...) mediante medidas de admitancia en un amplio rango de frecuencias, representándolas en el plano complejo. Con anterioridad Cole y Cole¹⁸ habían sentado las bases de la metodología, si bien su campo de aplicación no era el estudio de fenómenos electroquímicos. Sin embargo otros autores habían abordado el estudio de la polarización de interfases en células electroquímicas con electrolitos líquidos mediante el análisis en el plano complejo de la impedancia del sistema no habiendo en principio ningún impedimento para que dicho estudio pueda llevarse a cabo con electrolitos poliméricos, como así se ha podido constatar¹⁹.

3.2.2.- CONDUCTIVIDAD Y CIRCUITOS EQUIVALENTES

Una de las finalidades que perseguimos con la caracterización eléctrica de los sistemas PVDF/PS/Cu, PVDF/PS/N y PVDF/PS/YBaCuO es la de optimizar desde el punto de vista conductor los diferentes sistemas obtenidos, seleccionando los que posean mejores características conductoras para que sirvan de matriz receptora a nuestra cerámica superconductora. No olvidemos que uno de los objetivos prioritarios de este trabajo es obtener sistemas poliméricos altamente conductores para que, una vez incorporado el YBaCuO, se facilite el transporte de carga eléctrica por debajo de su temperatura de transición crítica. Además de la finalidad comentada, la caracterización eléctrica de estos materiales tiene un doble interés: por una parte analizar sistemas nuevos y, por otra, estudiar las posibilidades que tiene la espectroscopía de impedancia compleja como técnica rutinaria de caracterización de sistemas poliméricos conductores extrínsecos, tanto a temperatura ambiente como en función de la temperatura.

Resultados y discusión

Aplicando la espectroscopía de impedancia compleja a las diferentes muestras del sistema PVDF/PS/Cu hemos obtenido los arcos de impedancia en el plano complejo que aparecen representados en las Figuras 3.2.2.1.-3.2.2.4.; cada Figura recoge los arcos a una composición de mezcla determinada y a su vez dentro de cada Figura se puede apreciar la evolución del arco de impedancia en función de la concentración del aditivo conductor. A partir de estos arcos y empleando las diferentes relaciones matemáticas entre funciones es posible determinar todas las características eléctricas; como hemos explicado antes, una de las propiedades del

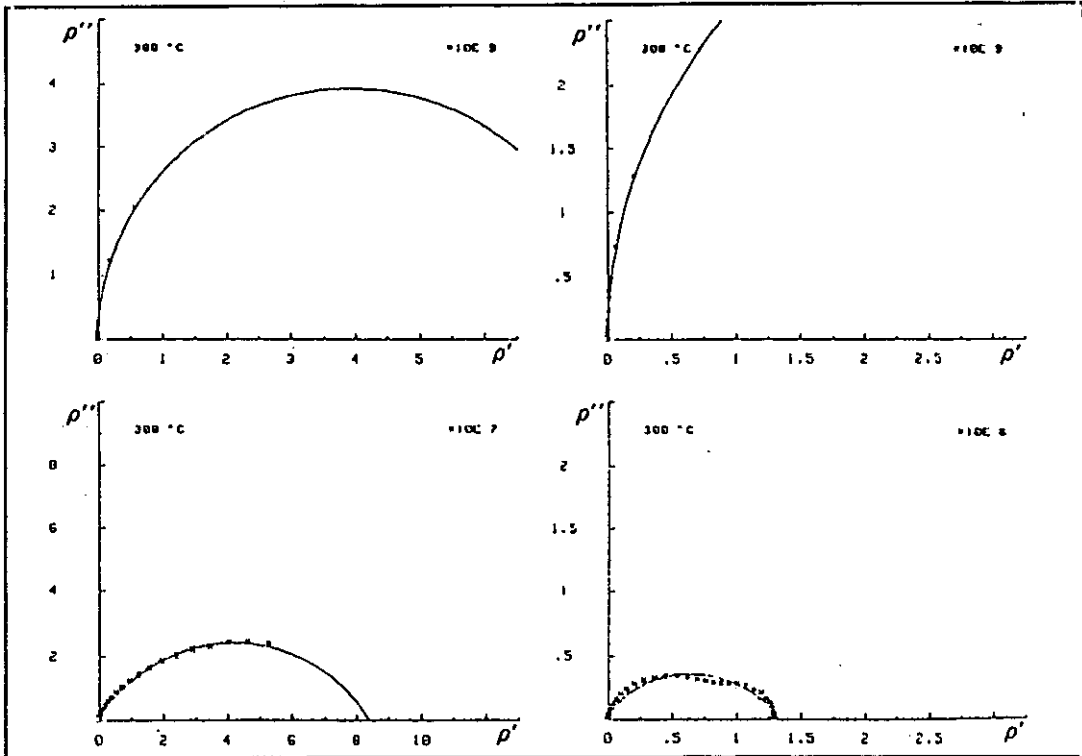


Figura 3.2.2.1.- Arcos de impedancia de las muestras FC0, FC1, FC3 y FC4.

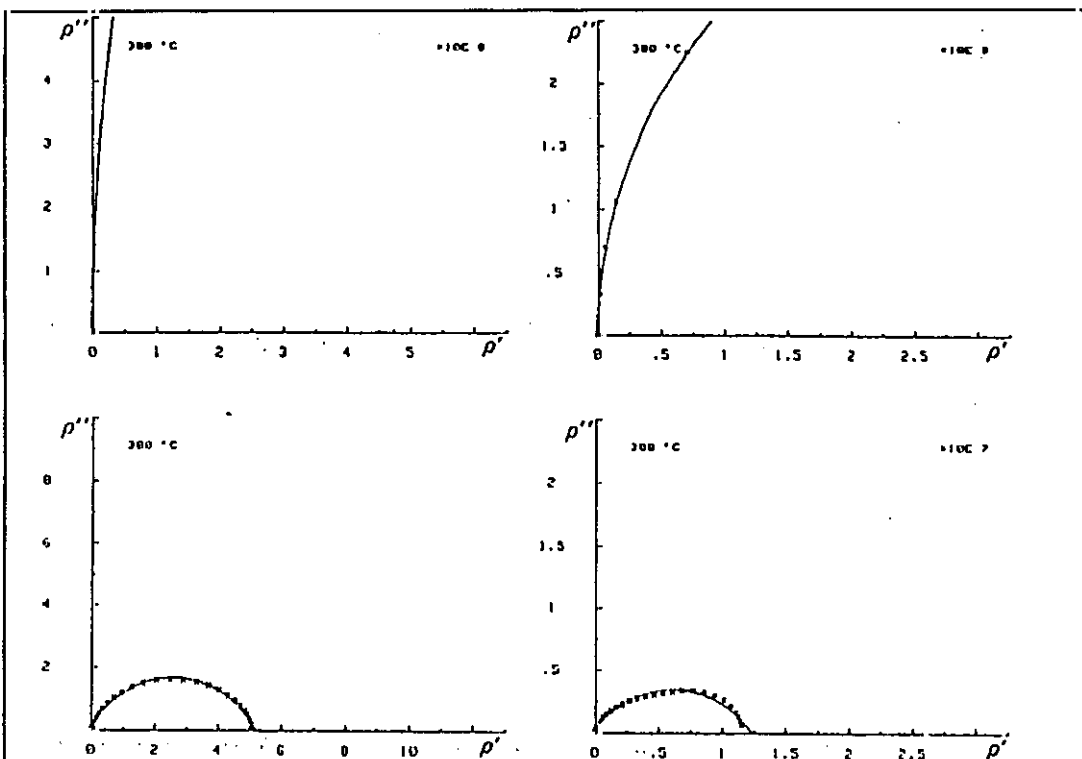


Figura 3.2.2.2.- Arcos de impedancia de las muestras FSC10, FSC11, FSC13 y FSC14.

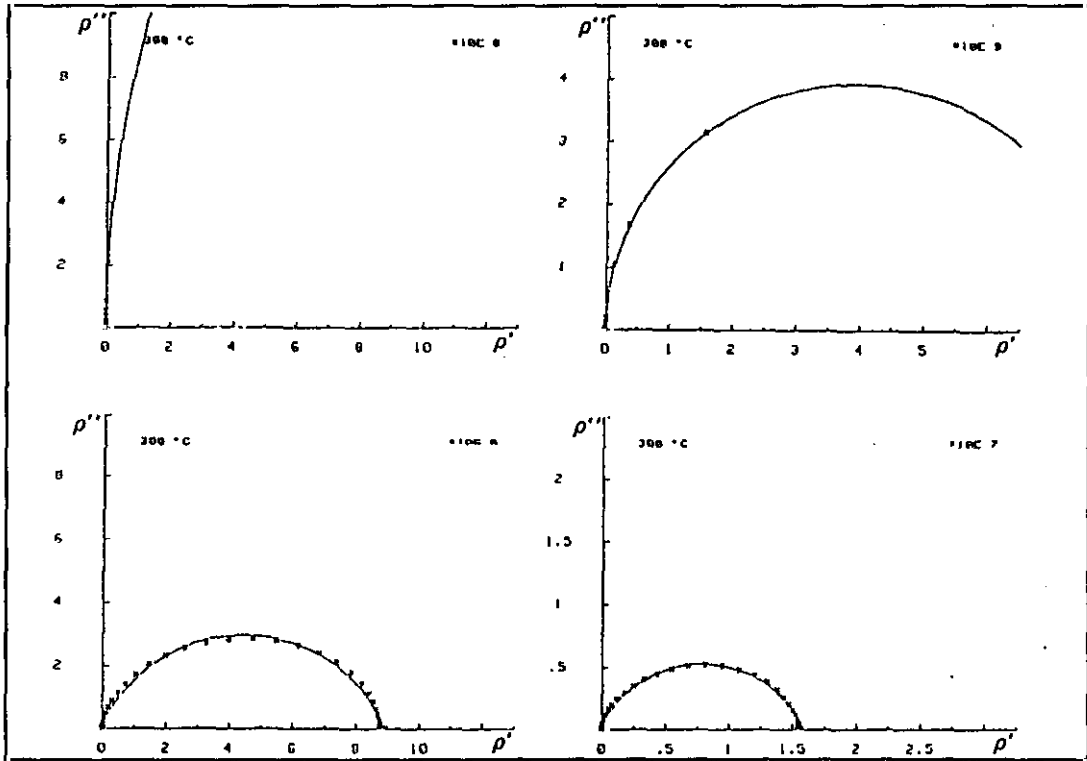


Figura 3.2.2.3.- Arcos de impedancia de las muestras FSC20, FSC21, FSC23 y FSC24.

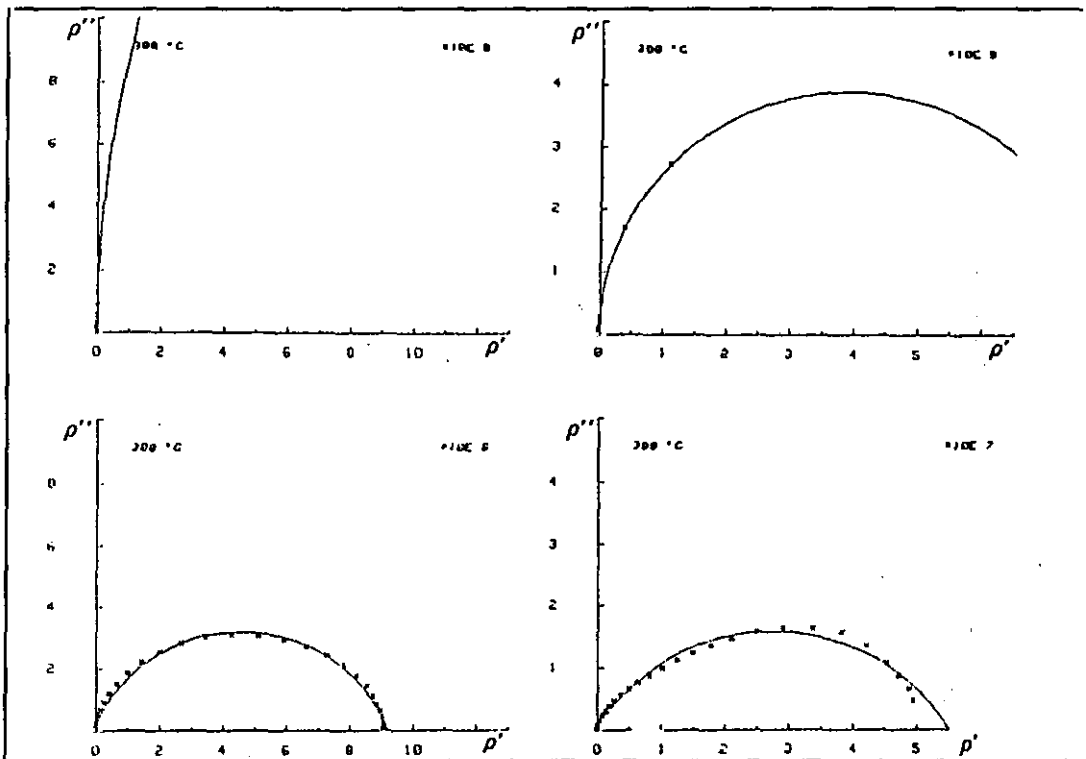


Figura 3.2.2.4.- Arcos de impedancia de las muestras FSC30, FSC31, FSC33 y FSC34.

arco de impedancia es que a partir de su intersección con el eje de abscisas es posible determinar la conductividad del material a frecuencia cero y, a partir del máximo del arco, calcular la capacidad del material en estudio. Así pues los datos más inmediatos referentes a la conductividad aparecen, para este sistema, en la Tabla 3.2.2.I. acompañados de los valores correspondientes a la parte real de la permitividad (que normalmente se conoce como constante dieléctrica) y de la $\tan \delta$ (tangente de pérdidas) a una frecuencia determinada; sin embargo a partir de los datos reales obtenidos con la espectroscopía de impedancia compleja es posible obtener estos datos a cualquier frecuencia (habida cuenta que la técnica hace un barrido en frecuencias) e incluso a frecuencia cero (corriente continua) por extrapolación de los datos experimentales.

Tabla 3.2.2.I.- Propiedades eléctricas de las muestras indicadas.

MUESTRA	COMPOSICIÓN % ϕ_v		σ (S cm ⁻¹)	ϵ' $\omega = 10^5$ Hz	$\tan \delta$ $\omega = 10^5$ Hz
	PVDF/PS	Cu			
FC0	100/0	2	1.273 E-10	11.3	0.080
FC1		10	1.271 E-10	15.5	0.052
FC3		30	1.189 E-08	46.0	0.143
FC4		40	7.456 E-07	67.5	0.580
FSC10	70/30	2	1.270 E-10	9.0	0.030
FSC11		10	1.269 E-10	12.9	0.053
FSC13		30	1.944 E-07	45.0	0.480
FSC14		35	8.088 E-08	61.2	0.231
FSC20	50/50	2	1.281 E-10	6.54	0.014
FSC21		10	1.274 E-10	9.3	0.044
FSC23		30	1.117 E-07	41.8	0.299
FSC24		35	6.278 E-08	43.1	0.193
FSC30	30/70	2	1.281 E-10	6.2	0.009
FSC31		10	1.272 E-10	8.6	0.048
FSC33		30	1.080 E-07	30.4	0.229
FSC34		35	1.812 E-08	35.0	0.176

Centrándonos en el sistema que nos ocupa (PVDF/PS/Cu) se observa que en general para cada composición de mezcla el arco se va cerrando a medida que la concentración de cobre aumenta, lo que es indicativo de un sensible aumento de la conductividad como nos lo confirma el valor absoluto de ésta que recoge la Tabla 3.2.2.1.. Hay sin embargo un aspecto que merece destacarse; nos referimos a que en general cuando existe una sola fase conductora homogénea, el arco que se obtiene es un semicírculo perfecto con su centro, bien sobre el eje de abscisas o bien fuera de éste; sin embargo hay muestras en el sistema que estamos estudiando en las que a la concentración de cobre más alta aparecen dos arcos más o menos solapados, indicio de dos fases conductoras diferentes; como en general esta circunstancia se da a la concentración de carga más alta, suponemos que será fruto de un reparto no homogéneo de la carga en la matriz polimérica que da como resultado dos contribuciones a la conductividad total: una procedente de los aglomerados de cobre que sin duda deben existir y otra de las partículas menos aglomeradas.

A partir de los datos obtenidos con cada una de las muestras hemos elaborado la Figura 3.2.2.5. en la que aparece representada la variación de la constante dieléctrica, la tangente de pérdidas y la conductividad en función de la concentración de cobre. A partir de ella se puede deducir que ϵ' y $\tan \delta$ son bastante sensibles tanto a la concentración de cobre como a la composición de la mezcla; por ejemplo la constante dieléctrica del material siempre aumenta a medida que lo hace la concentración de cobre. Sin embargo para una misma concentración de cobre la constante dieléctrica disminuye a medida que aumenta el PS en la matriz polimérica. A la tangente de pérdidas le ocurre algo parecido ya que va siendo superior a medida que crece la concentración de cobre hasta un determinado valor de ésta a partir del cual $\tan \delta$ cae drásticamente fruto de las heterogeneidades del material. Con respecto

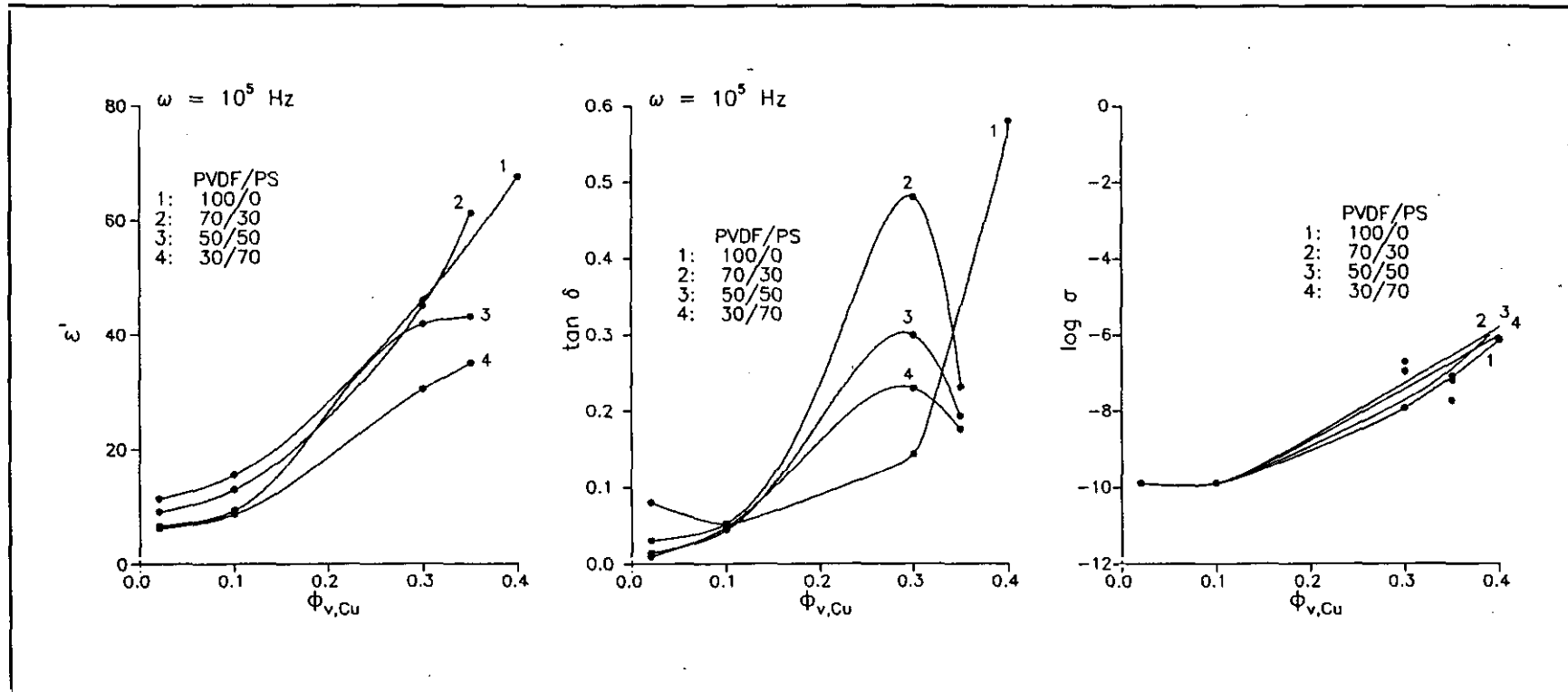
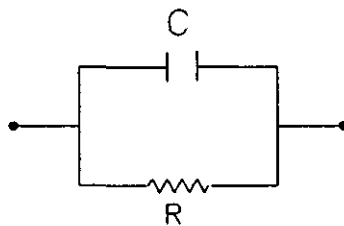


Figura 3.2.2.5.- Variación de las propiedades eléctricas ϵ' , $\tan \delta$ y σ en función de la concentración de cobre.

a la conductividad, ésta aumenta a medida que lo hace la concentración de cobre; el valor máximo alcanzado no es muy alto y es independiente de la composición polimérica de la mezcla, razón por la cual a todos estos materiales se les puede considerar en la frontera entre los materiales aislantes y los semiconductores. Su circuito equivalente responde a una resistencia y un condensador en paralelo en el plano de las impedancias tal y como nos lo confirma



el programa de ajustes de circuitos equivalentes de Boukamp¹⁴ empleado. En estas condiciones el mecanismo de conducción de todos los composites de cobre tiene lugar a través de un efecto túnel y nunca a través de un mecanismo percolativo, como cabría esperar teniendo en cuenta la alta conductividad del cobre y la elevada concentración en que se encuentra en algunas de las muestras. El origen de este comportamiento reside en un problema de mojabilidad de la carga por el polímero que impide la interconexión de las partículas.

El panorama cambia sustancialmente cuando analizamos el sistema PVDF/PS/N cuyos resultados se encuentran en la Tabla 3.2.2.II.; se han analizado las diferentes muestras por espectroscopía de impedancia compleja y hemos obtenido los arcos que aparecen en las Figuras 3.2.2.6.-3.2.2.9.. En ellas se puede apreciar como la concentración de negro de carbono es la variable que produce mayores cambios no sólo en la forma de los arcos sino también en los valores de conductividad; la composición del sistema polimérico juega aparentemente un papel menos importante.

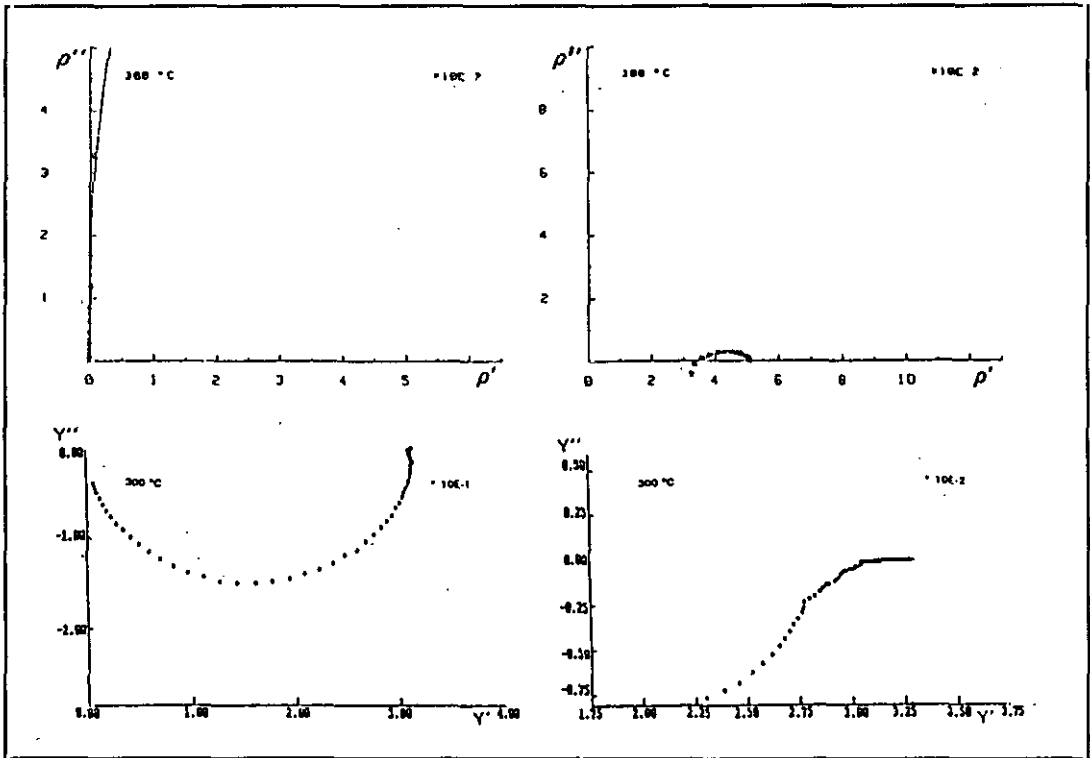


Figura 3.2.2.6.- Arcos de impedancia de las muestras FN0, FN1, FN3 y FN4.

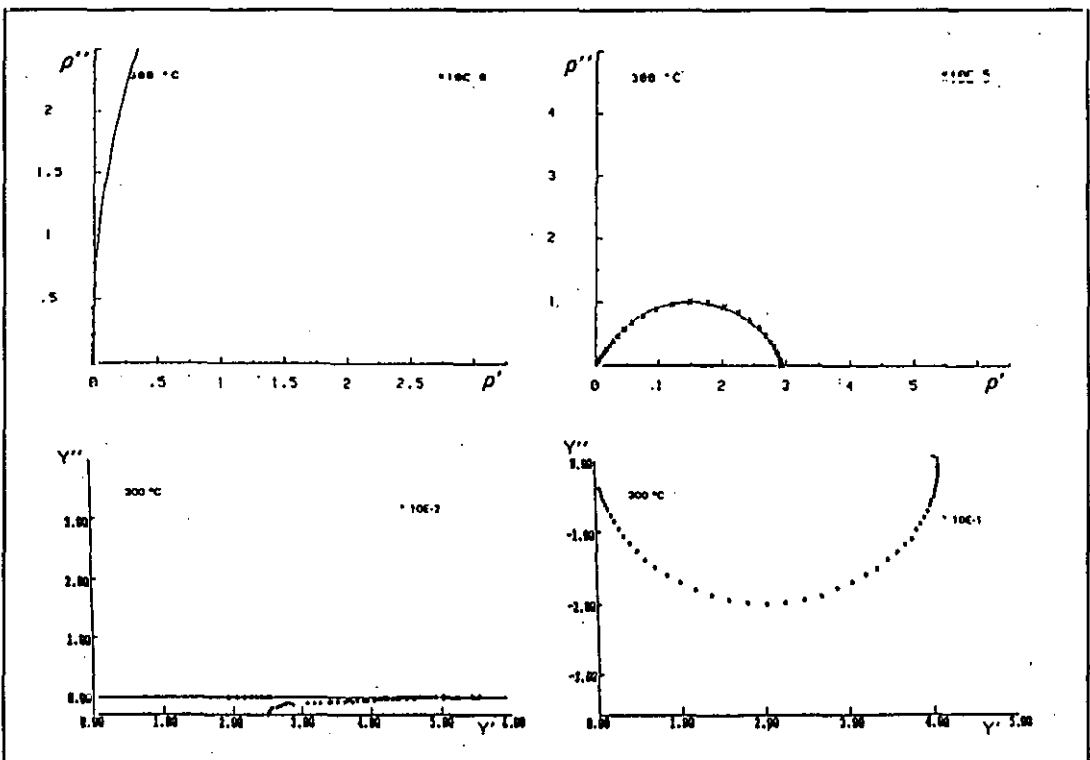


Figura 3.2.2.7.- Arcos de impedancia de las muestras FSN10, FSN11, FSN13 y FSN14.

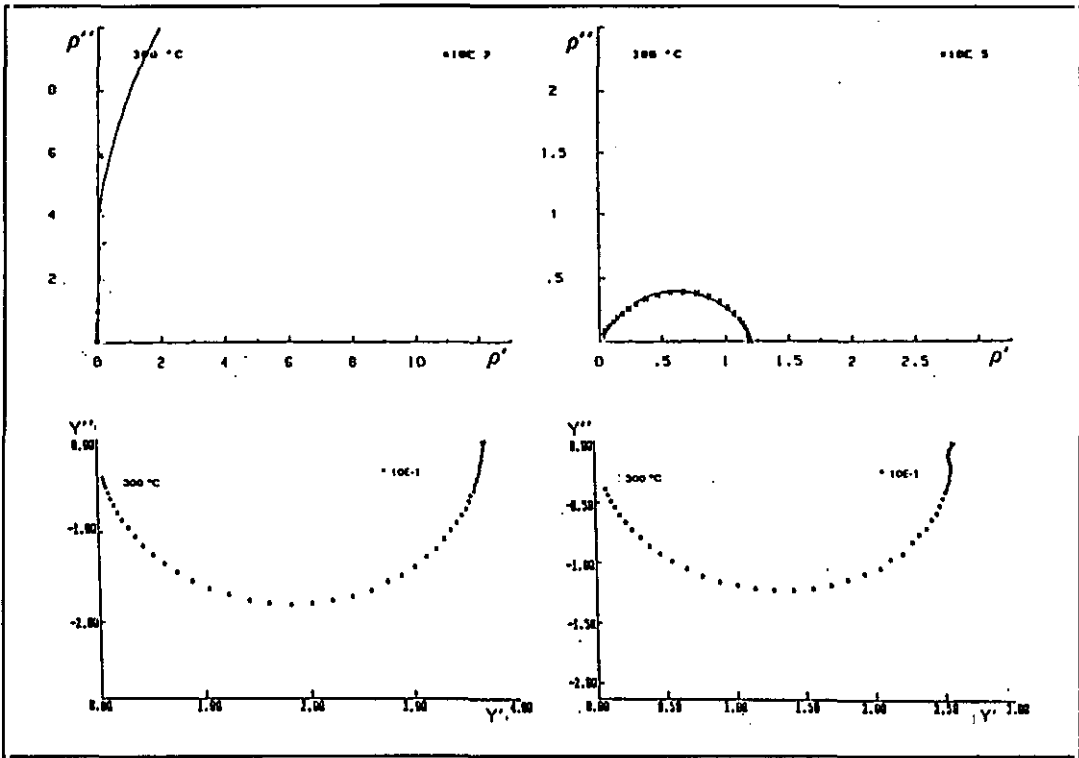


Figura 3.2.2.8.- Arcos de impedancia de las muestras FSC20, FSC21, FSC23 y FSC24.

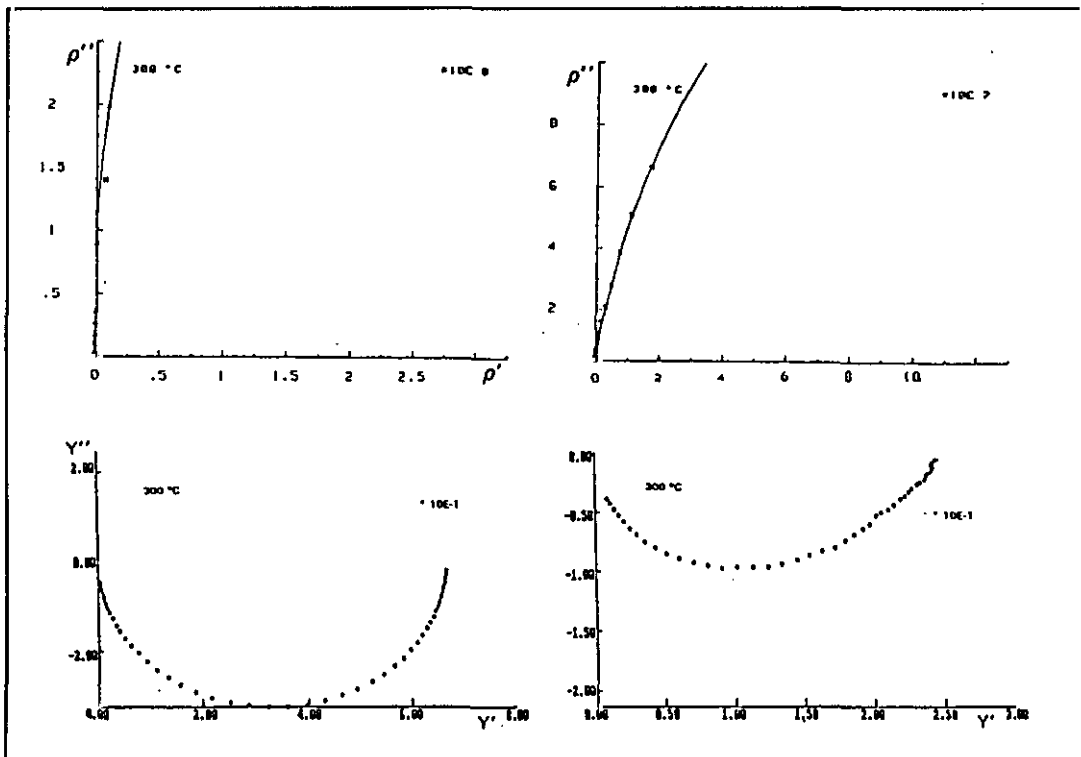
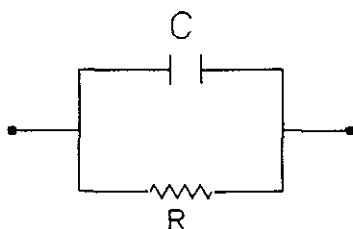


Figura 3.2.2.9.- Arcos de impedancia de las muestras FSC30, FSC31, FSC33 y FSC34.

Tabla 3.2.2.II.- Propiedades eléctricas de las muestras indicadas.

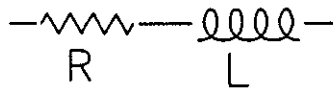
MUESTRA	COMPOSICIÓN % ϕ_v		σ (S cm ⁻¹)	ϵ' $\omega = 10^5$ Hz	tan δ $\omega = 10^5$ Hz
	PVDF/PS	N			
FN0	100/0	2	1.773 E-09	13.9	0.041
FN1		10	1.960 E-03	802.5	68.0
FN3		30	4.000 E-02	---	---
FN4		35	4.180 E-03	---	---
FSN10	70/30	2	6.402 E-10	10.3	0.037
FSN11		10	3.454 E-06	112.4	1.0
FSN13		30	7.100 E-03	---	---
FSN14		33	5.180 E-02	---	---
FSN20	50/50	2	2.940 E-09	8.4	0.022
FSN21		10	8.478 E-06	107.0	1.9
FSN23		30	4.720 E-02	---	---
FSN24		38	3.280 E-02	---	---
FSN30	30/70	2	4.664 E-10	6.2	0.009
FSN31		10	2.045 E-09	13.1	0.088
FSN33		30	8.560 E-02	---	---
FSN34		38	3.300 E-02	---	---

Todas las familias del sistema PVDF/PS/N pasan por las mismas etapas: cuando la concentración de negro es muy baja (2%) el material se comporta prácticamente como un aislante, con un circuito equivalente formado por una resistencia y un condensador en paralelo en el plano de las impedancias.



Cuando el sistema PVDF/PS contiene un 10% de negro de carbono la conductividad aumenta extraordinariamente (en algunos casos hasta un millón de

veces) excepto para la muestra FSN31 que es la que tiene el mayor contenido de PS. Estas muestras con 10% de negro presentan un circuito equivalente similar al anterior, excepción hecha de los valores de R y C que son apreciablemente más pequeños. En las muestras que contienen a partir del 30% de negro de carbono es en las que se aprecian cambios más drásticos; los materiales ensayados presentan un arco en el plano de las admitancias, lo que nos está indicando una elevada conductividad y un efecto inductivo importante. Por tanto se trata de materiales que desde el punto de vista conductor son semejantes a los metales y presentan un circuito equivalente constituido por una resistencia y una bobina colocadas en serie en el plano de las admitancias, según hemos podido comprobar a través del programa de ajuste.



La representación de la conductividad con la concentración de negro de carbono se puede ver en la Figura 3.2.2.10.; podemos deducir que a partir de una determinada concentración de carga se produce la interconexión de las partículas de negro de carbono, concentración que dependerá fundamentalmente del contenido de PS en la mezcla. Así, a mayor contenido de PS se eleva el umbral de percolación y disminuye la conductividad para la misma concentración de carga. El mecanismo de conducción será función de la concentración de negro de carbono, pero en general y a partir de un 10% el mecanismo es claramente percolativo como consecuencia de que el sistema polimérico empleado no dificulta la interconectividad de las partículas

como ocurría en los composites de cobre.

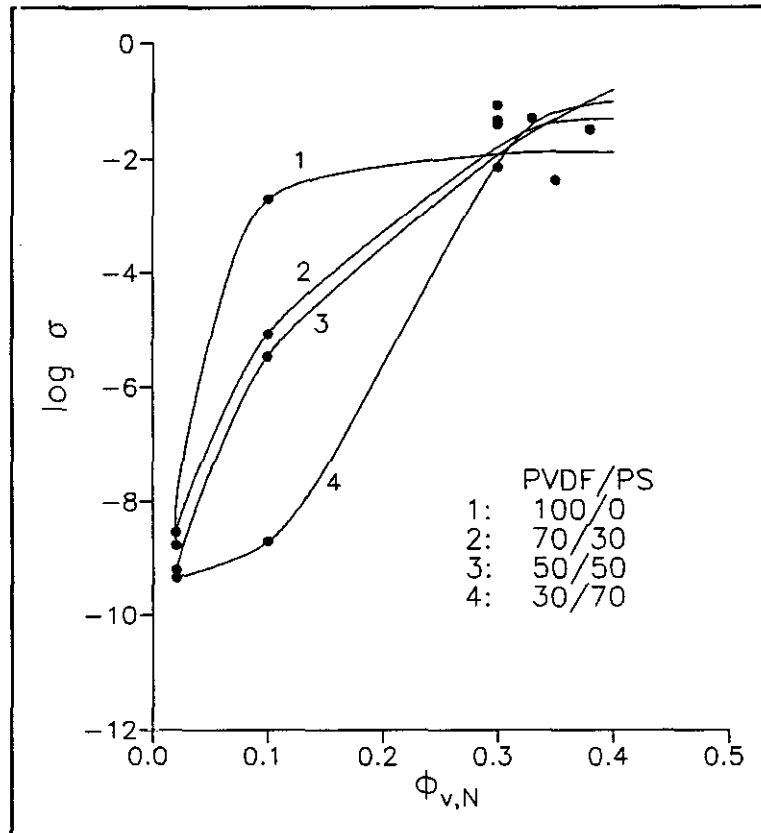


Figura 3.2.2.5.10.- Variación de la conductividad en función de la concentración de negro de carbono.

Un caso diferente a los comentados lo presenta la respuesta eléctrica del sistema PVDF/PS/YBaCuO. A partir de estos sistemas cuyas composiciones están recogidas en la Tabla 3.2.2.III., se ha analizado su respuesta eléctrica por espectroscopía de impedancia compleja, lo que ha dado como resultado los arcos que aparecen en las Figuras 3.2.2.11.-3.2.2.14.. Como podemos apreciar estos arcos no son cerrados indicando en primera aproximación que son materiales fundamentalmente aislantes, resultados que quedan confirmados a partir de los datos

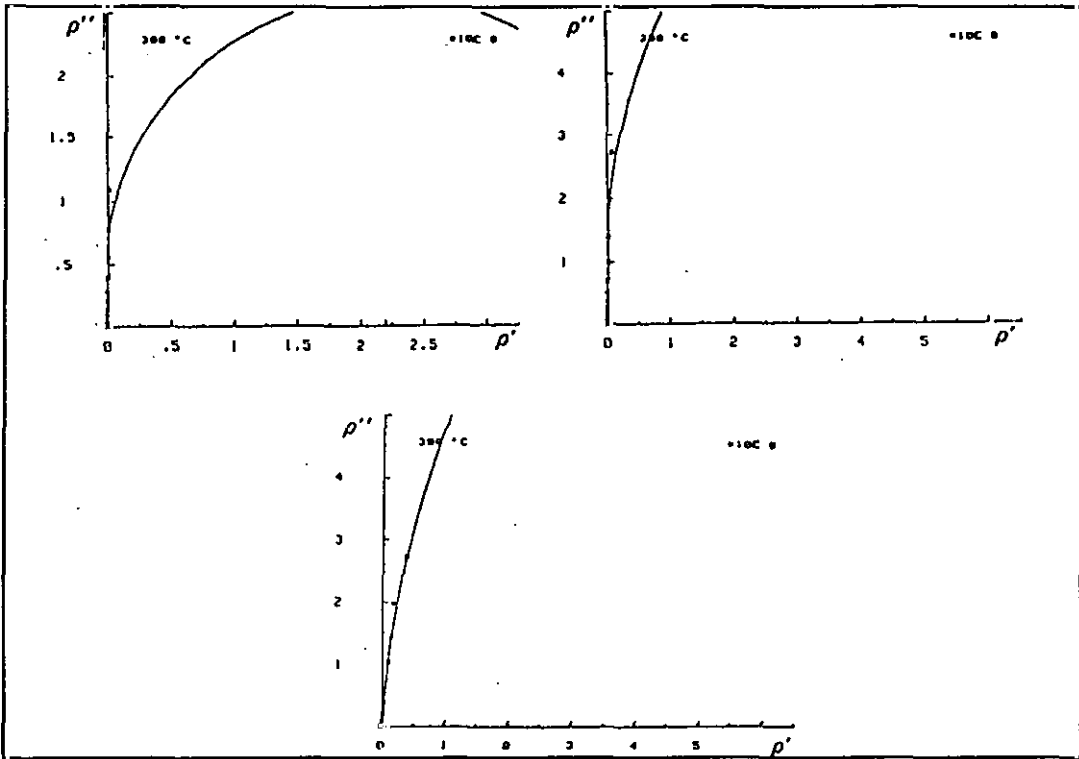


Figura 3.2.2.11.- Arcos de impedancia de las muestras FY0, FY1 y FY4.

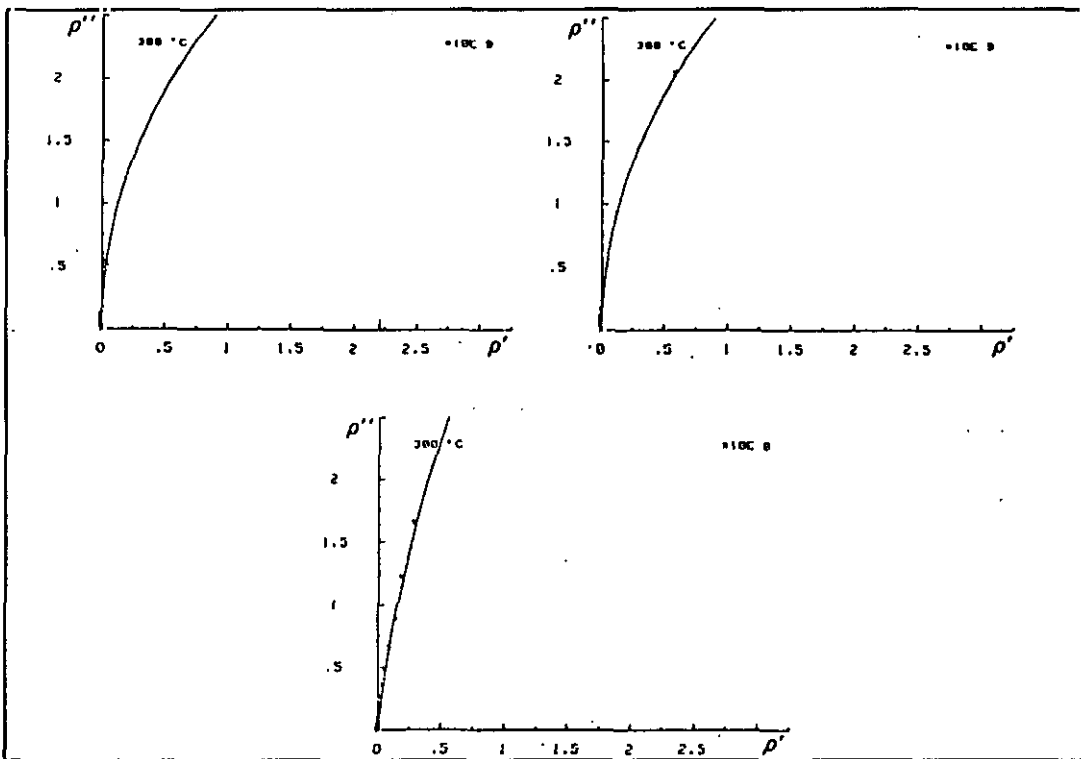


Figura 3.2.2.12.- Arcos de impedancia de las muestras FSY10, FSY11 y FSY14.

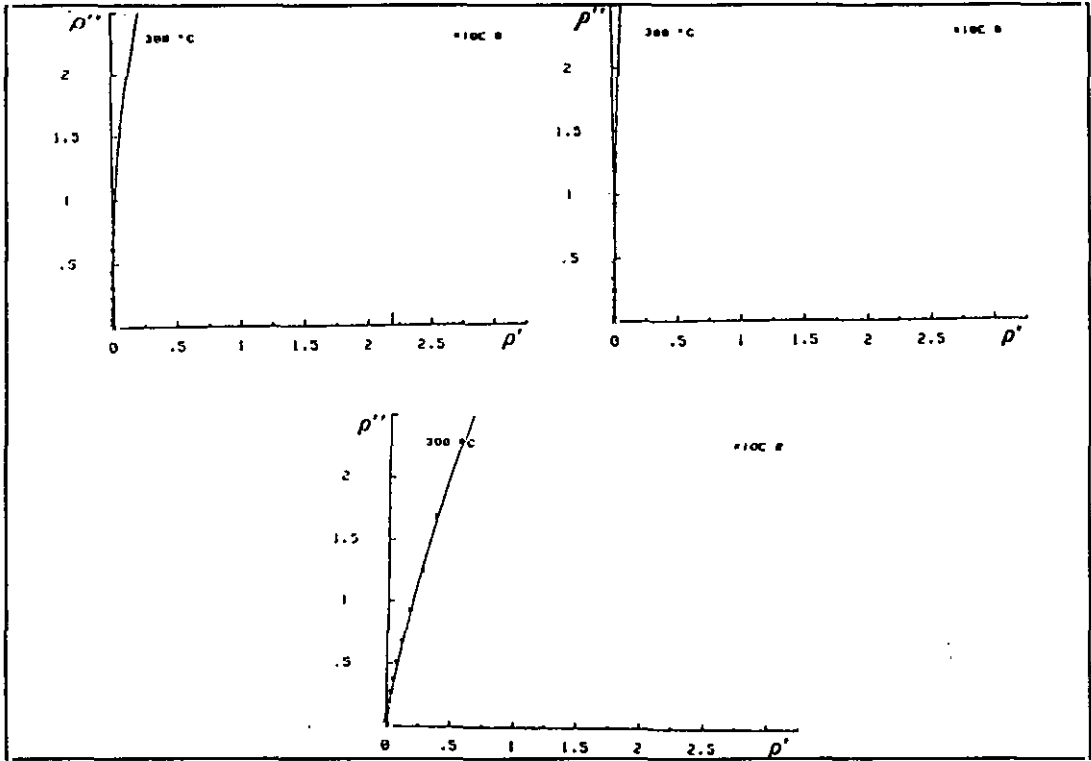


Figura 3.2.2.13.- Arcos de impedancia de las muestras FSY20, FSY21 y FSY24.

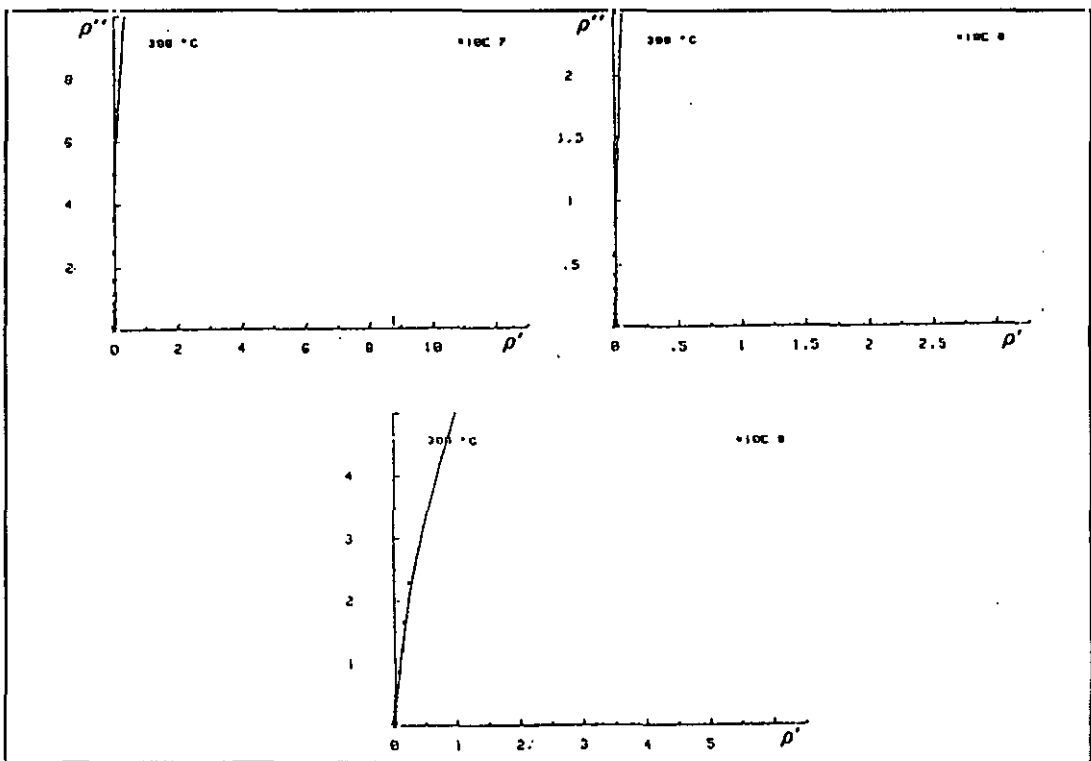


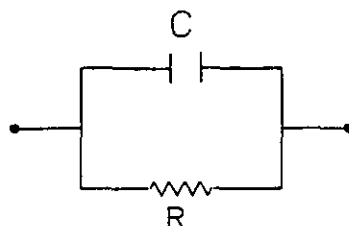
Figura 3.2.2.14.- Arcos de impedancia de las muestras FSY30, FSY31 y FSY34.

de conductividad , constante dieléctrica y $\tan \delta$ recopilados en la Tabla 3.2.2.III..

Tabla 3.2.2.III.- Propiedades eléctricas de las muestras indicadas.

MUESTRA	COMPOSICIÓN % ϕ_v		σ (S cm ⁻¹)	ϵ' $w_2 = 10^5$	$\tan \delta$ $w_2 = 10^5$
	PVDF/PS	Y			
FY0	100/0	2	2.261 E-09	11.8	0.040
FY1		10	5.138 E-10	13.0	0.044
FY4		40	2.871 E-10	39.4	0.106
FSY10	70/30	2	1.273 E-10	8.3	0.025
FSY11		10	1.212 E-10	12.7	0.040
FSY14		35	4.019 E-10	42.0	0.106
FSY20	50/50	2	4.375 E-10	7.0	0.015
FSY21		10	1.293 E-10	9.6	0.024
FSY24		35	3.930 E-10	36.2	0.124
FSY30	30/70	2	5.979 E-10	7.0	0.011
FSY31		10	1.183 E-10	7.7	0.013
FSY34		35	2.449 E-10	24.9	0.071

La representación gráfica de estas variables en función de la concentración de YBaCuO se representa en la Figura 3.2.2.15.. Se aprecian ligeras variaciones en función del contenido de cerámica (la constante dieléctrica aumenta a medida que lo hace la concentración de YBaCuO, así como la tangente de pérdidas) y de la composición de la mezcla polimérica (a medida que aumenta el contenido de PS disminuyen la constante dieléctrica y la tangente de pérdidas para un mismo contenido de YBaCuO). Todos estos materiales se corresponden pues con un circuito equivalente formado por una resistencia y un condensador en paralelo en el plano de las impedancias y con valores muy elevados tanto de R como de C.



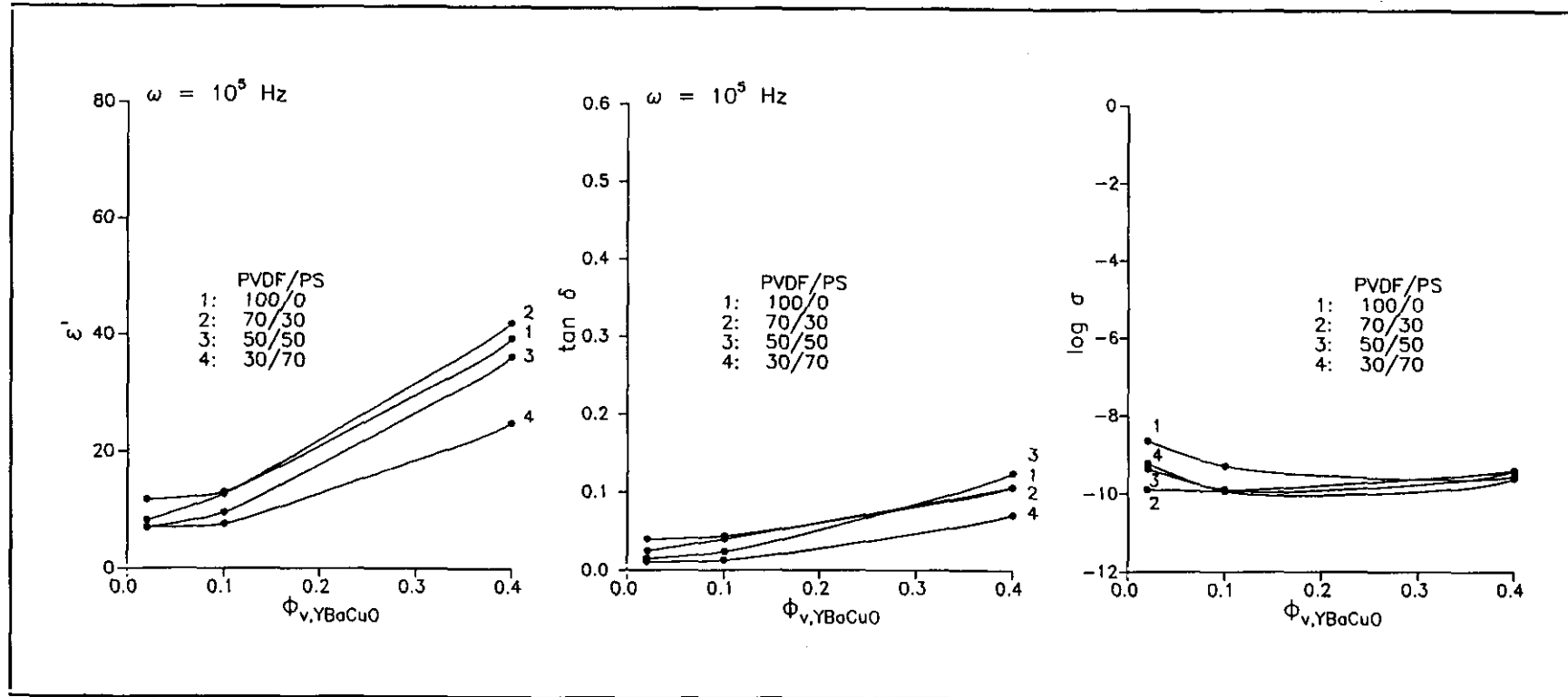


Figura 3.2.2.15.- Variación de las propiedades eléctricas en función de la concentración de YBaCuO.

La razón que explica el que una cerámica superconductora del tipo del YBaCuO con unas excelentes propiedades conductoras a temperatura ambiente presente unos valores de conductividad más próximos a los de un material aislante cuando se encuentra incorporada y formando parte de un sistema polimérico, hay que buscarla en su interacción con éste y más concretamente en el aspecto de la mojabilidad, propiedad que va a permitir que las partículas se interconecten unas con otras. Así pues analizadas las muestras a través de

SEM, uno de cuyos ejemplos se puede ver en la Figura 3.2.2.16., observamos que las partículas de YBaCuO se encuentran completamente rodeadas por el polímero, impidiéndose la interconexión entre ellas debido a la gran apetencia (mojabilidad) que tiene la cerámica superconductora por el polímero. Esta circunstancia impide que

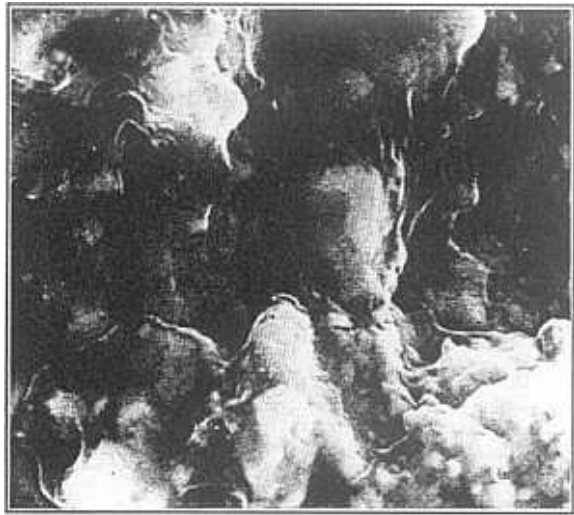


Figura 3.2.2.16.- Microfotografía SEM de la muestra con composición PVDF/PS (70/30) y 40% de YBaCuO.

entre en funcionamiento un mecanismo percolativo e incluso un efecto túnel, ya que para que se produzca este último mecanismo de conducción la distancia entre partículas no debe sobrepasar los 100 \AA , hecho que en nuestras muestras no se da. Por tanto todas las muestras, independientemente de cual sea la concentración de YBaCuO, son aislantes desde el punto de vista conductor.

3.2.3.- SUPERCONDUCTIVIDAD

Dos son como sabemos las características que distinguen fundamentalmente a un material superconductor de un conductor normal: a) la de poseer una temperatura por debajo de la cual no ofrece resistencia al paso de corriente, aunque cuando la temperatura aumenta por encima de un valor crítico se produce el efecto *contrario* y el material retorna al estado resistivo y b) el hecho de que por debajo de la mencionada temperatura crítica el material se comporta como diamagnético, es decir, cualquier flujo magnético que se aplique es excluido del material superconductor.

Pues bien, a partir de cualquier tipo de análisis que permita detectar la temperatura crítica y su diamagnetismo podremos conocer la naturaleza conductora o superconductora del material en estudio. En nuestro caso nos hemos decantado por el análisis de la conductividad frente a la temperatura a efectos de conocer la *temperatura crítica de la muestra (si es que la tiene)* así como su susceptibilidad, resultados que vamos a exponer a continuación. Sin embargo antes de comentar los resultados obtenidos diremos que se llevó a cabo una selección previa de muestras en base a los datos de conductividad obtenidos previamente que nos permitirá abordar con mayores garantías de éxito la incorporación de la cerámica superconductora. Dos fueron los compromisos que tuvimos que tener en cuenta: el primero que la concentración total de carga no superara el 40 ó 45% en volumen puesto que a partir de dicha concentración no se lograban mezclar los componentes para formar el composite y el segundo, *intentar incorporar la mayor concentración de YBaCuO a sistemas con una conductividad lo más elevada posible*. Estas condiciones sólo las cumplían algunos sistemas de negro de carbono; sin embargo para hacer un

estudio comparativo mucho más completo decidimos analizar también muestras de los sistemas de cobre a las que se incorporaron diversas cantidades de YBaCuO. En definitiva las muestras ensayadas, así como su composición, se recogen en la Tabla 3.2.3.1..

Tabla 3.2.3.1.- Composición de las muestras indicadas.

MUESTRA	COMPOSICIÓN (% ϕ_v)			
	PVDF/PS	YBaCuO	N	Cu
FYN1	100/0	40	10	
FYN2	100/0	30	20	
FYC1	100/0	40		10
FYC2	100/0	30		20
YN11	70/30	40	10	
YN12	70/30	30	20	
YC11	70/30	40		10
YC12	70/30	30		20
YN21	50/50	40	10	
YN22	50/50	30	20	
YC21	50/50	40		10
YC22	50/50	30		20
YN31	30/70	40	10	
YN32	30/70	30	20	
YC31	30/70	40		10
YC32	30/70	30		20

Temperatura crítica. Resultados y discusión.

El objetivo principal de este estudio es el de examinar la existencia de temperatura crítica de cada muestra sintetizada como prueba fehaciente de la interconectividad de las partículas de YBaCuO dentro de la matriz polimérica, y por tanto de su superconductividad. Dicho examen se realiza normalmente a partir del salto brusco que se produce en la conductividad del material cuando se analiza en función de la temperatura si realmente estamos ante un material superconductor. No obstante y a efectos de ampliar los datos, hemos analizado también otras características eléctricas.

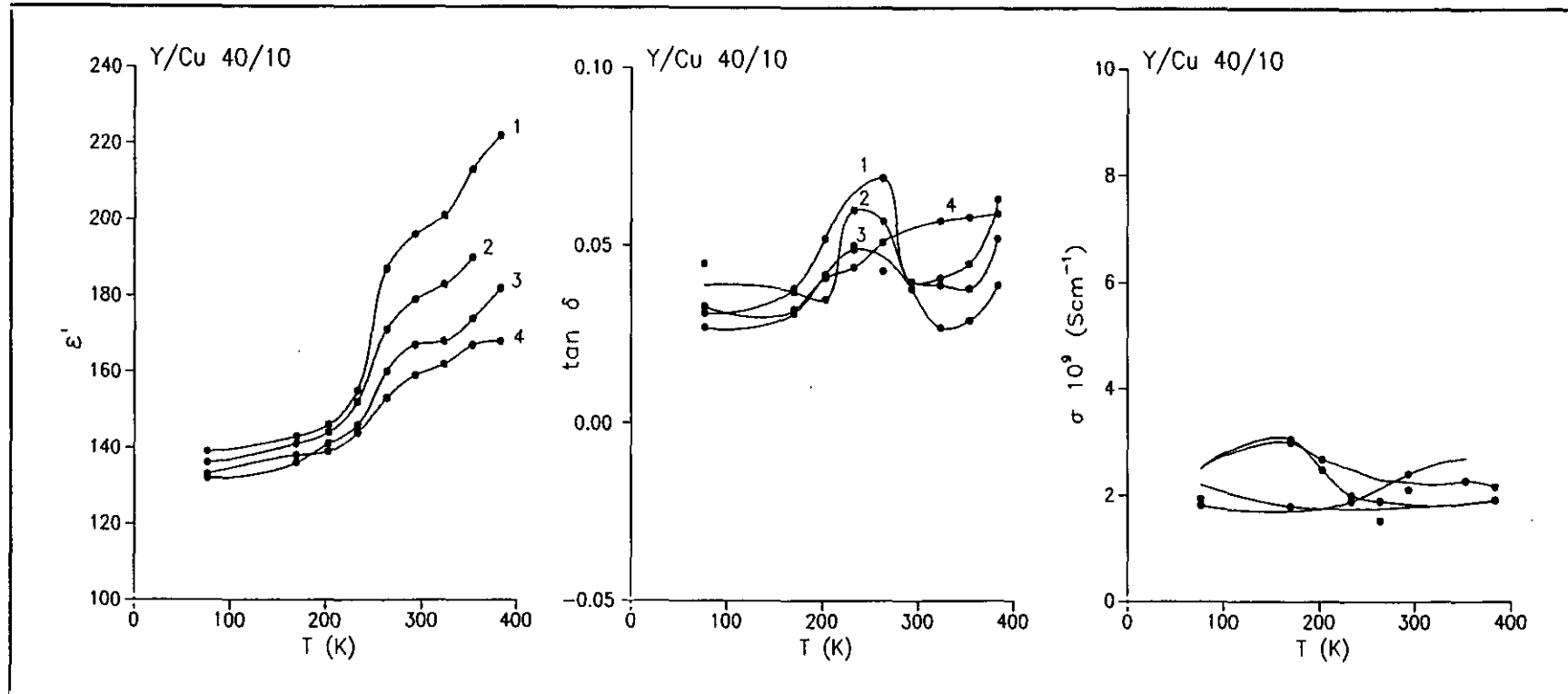


Figura 3.2.3.1.- Variación de las propiedades eléctricas en función de la temperatura de los composites YBaCuO/Cu 40/10.

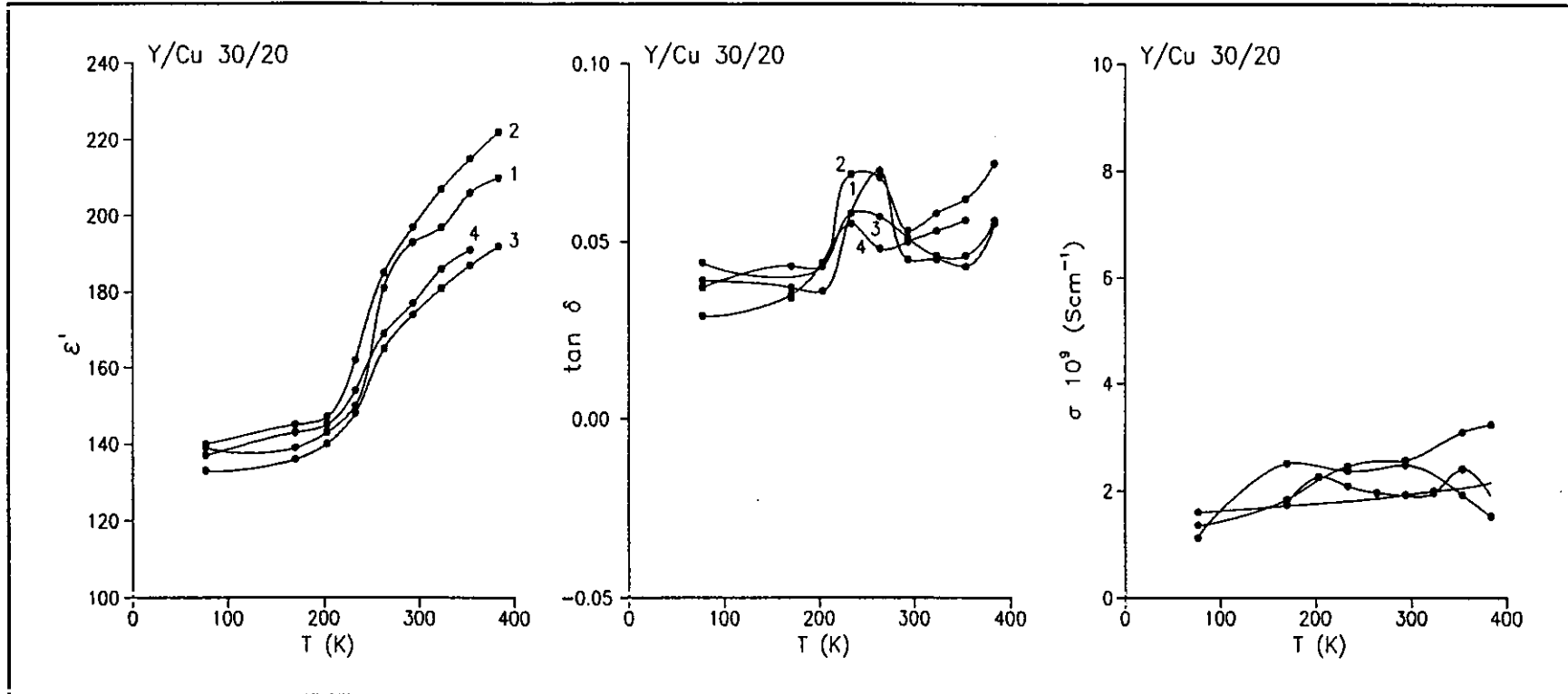


Figura 3.2.3.2.- Variación de las propiedades eléctricas en función de la temperatura de los composites YBaCuO/Cu 30/20.

En las Tablas 3.2.3.II. y 3.2.3.III. aparecen los valores de la conductividad, constante dieléctrica y tangente de pérdidas de los composites de YBaCuO/Cu a cada temperatura ensayada. En las Figuras 3.2.3.1. y 3.2.3.2. se representan los valores mencionados en función de la temperatura. Se puede deducir que independientemente

Tabla 3.2.3.II.- Propiedades eléctricas de las muestras indicadas.

MUESTRA	COMPOSICIÓN % ϕ_v			T	$\sigma \cdot 10^9$	ϵ'	$\tan \delta$
	PVDF/PS	Y	Cu	(K)	(S·cm ⁻¹)	$\omega = 10^3$	
FYC1	100/0	40	10	76.5	1.81	139	0.031
				170	3.20	143	0.038
				203	1.38	146	0.052
				233	1.89	155	0.050
				263	3.45	187	0.069
				293	2.40	196	0.040
				323	3.14	201	0.041
				353	1.71	213	0.045
			383	4.42	222	0.063	
YC11	70/30	40	10	76.5	1.42	136	0.045
				170	3.06	141	0.037
				203	2.48	144	0.035
				233	2.00	152	0.060
				263	1.89	171	0.057
				293	6.00	179	0.040
				323	1.50	183	0.039
				353	2.43	190	0.038
			383	5.07	--	0.052	
YC21	50/50	40	10	76.5	6.42	132	0.027
				170	1.79	136	0.031
				203	5.05	141	0.042
				233	2.99	146	0.049
				263	1.52	160	0.043
				293	2.10	167	0.038
				323	1.54	168	0.027
				353	3.53	174	0.029
			383	1.91	182	0.039	
YC31	30/70	40	10	76.5	1.93	133	0.033
				170	2.99	138	0.032
				203	2.68	139	0.041
				233	1.87	144	0.044
				263	2.60	153	0.051
				293	1.58	159	0.022
				323	3.10	162	0.057
				353	2.27	167	0.058
			383	2.16	168	0.059	

Tabla 3.2.3.III.- Propiedades eléctricas de las muestras indicadas.

MUESTRA	COMPOSICIÓN % ϕ_v			T	$\sigma \cdot 10^9$	ϵ'	$\tan \delta$
	PVDF/PS	Y	Cu	(K)	(S·cm ⁻¹)	$\omega = 10^3$	
FYC2	100/0	30	20	76.5	1.59	139	0.039
				170		139	0.037
				203	5.06	143	0.036
				233	1.09	150	0.058
				263	2.80	181	0.070
				293	1.92	193	0.045
				323	1.99	197	0.045
				353	2.88	206	0.043
YC12	70/30	30	20	76.5	4.41	140	0.044
				170	1.73	145	0.034
				203	2.25	147	0.043
				233	2.08	162	0.069
				263	1.96	185	0.068
				293	1.61	197	0.053
				323	1.96	207	0.058
				353	2.40	215	0.062
YC22	50/50	30	20	76.5	1.11	133	0.037
				170	2.50	136	0.043
				203	6.64	140	0.043
				233	2.36	148	0.058
				263	1.55	165	0.057
				293	2.47	174	0.051
				323	2.93	181	0.046
				353	1.92	187	0.046
YC32	30/70	30	20	76.5	1.35	137	0.029
				170	1.83	143	0.035
				203	2.92	145	0.044
				233	2.45	154	0.055
				263	2.26	169	0.048
				293	2.56	177	0.050
				323	1.75	186	0.053
				353	3.09	191	0.056
			383	3.23	185	0.045	

de la relación YBaCuO/Cu el material, como era de esperar, no presenta ni salto brusco en la conductividad ni salto alguno, sino que por el contrario tanto los valores de conductividad alcanzados como su tendencia frente a la temperatura nos confirman que se trata de materiales aislantes en los que no se ha podido conseguir

la percolación de las partículas de YBaCuO. El resto de las características eléctricas presentan rasgos similares para todas las muestras; por una parte la constante dieléctrica aumenta con la temperatura y la tangente de pérdidas alcanza un máximo a temperaturas inferiores a 273 K, máximo que es atribuible a una relajación dieléctrica asociada al polímero. El efecto de la composición del sistema polimérico es mínimo, tanto en la conductividad como en las demás propiedades eléctricas aunque se observa en general una ligera disminución del valor de cualquier propiedad a medida que el PS se encuentra en mayor proporción.

En las Tablas 3.2.3.IV. y 3.2.3.V. aparecen los valores de conductividad, constante dieléctrica y tangente de pérdidas de los composites YBaCuO/N obtenidos para cada temperatura ensayada. La representación gráfica de dichos valores se recoge en las Figuras 3.2.3.3. y 3.2.3.4.. En ellas vemos que el comportamiento es *diferente dependiendo de la concentración de negro de carbono*; cuando ésta es baja (Y/N 40/10) las muestras presentan valores de conductividad típicos de materiales semiconductores en la frontera con los conductores, cuya variación con la temperatura depende de la composición de la mezcla de polímeros utilizada; cuando la muestra tiene el contenido de PS más elevado los valores de conductividad se hacen mucho mayores y aparece un máximo a temperaturas próximas a la ambiente que es típico de este tipo de materiales en los que la conducción se produce a través de un mecanismo híbrido percolativo y túnel y por tanto muy influenciado por la temperatura como consecuencia de las diferentes dilataciones térmicas que se producen entre los componentes; estas dilataciones hacen que se acerquen más o menos las partículas en función de la temperatura, favoreciéndose o entorpeciendo el mecanismo de conducción tipo túnel o percolativo. El efecto de la temperatura en las restantes propiedades eléctricas es similar al de los composites de cobre: la

Tabla 3.2.3.V.- *Propiedades eléctricas de las muestras indicadas.*

MUESTRA	COMPOSICIÓN % ϕ_v			T	$\sigma \cdot 10^4$	ϵ'	$\tan \delta$
	PVDF/PS	Y	N	(K)	(S \cdot cm $^{-1}$)	$\omega = 10^3$ Hz	
FYN1*	100/0	40	10	76.5	6.94	1205	363
				170	9.23	1205	444
				203	11.17	1314	421
				233	8.49	1789	319
				263	9.15	2482	221
				293	10.97	2774	162
				323	6.37	3358	88
				353	2.60	4307	49
				383	0.74	—	15
YN11*	70/30	40	10	76.5	1.66	1560	84
				170	2.63	1824	109
				203	2.76	1896	110
				233	2.58	2280	91
				263	2.45	3024	66
				293	2.18	3264	57
				323	1.84	3600	39
				353	1.06	4608	22
				383	0.64	4848	14
YN21	50/50	40	10	76.5	3.27	585	936
				170	5.62	585	1235
				203	6.08	585	1300
				233	6.16	585	1307
				263	5.94	728	917
				293	5.59	878	878
				323	4.90	878	800
				353	3.71	878	553
				383	2.78	1320	234
YN31	30/70	40	10	76.5	36.90	761	86
				170	57.60	839	131
				203	64.00	884	138
				233	68.00	956	136
				263	69.20	1105	120
				293	69.90	1151	116
				323	68.60	1164	113
				353	60.90	1079	109
				383	39.10	1300	60

constante dieléctrica aumenta medida que aumenta la temperatura y la tangente de pérdidas presenta un máximo a temperaturas inferiores a la ambiente como consecuencia de la relajación dieléctrica asociada al sistema polimérico. Cuando el contenido de negro es más alto (Y/N 30/20) el material se hace mucho más

conductor, presenta inducción y se le puede considerar a efectos eléctricos como un metal; la conductividad disminuye a medida que aumenta la temperatura lo cual es una característica de los conductores de tipo metálico. Sin embargo no se produce ningún salto brusco en la conductividad en el rango de temperaturas estudiado, razón

Tabla 3.2.3.IV.- Propiedades eléctricas de las muestras indicadas.

MUESTRA	COMPOSICIÓN % ϕ_v			T	$\sigma \cdot 10^2$
	PVDF/PS	Y	N	(K)	(S \cdot cm $^{-1}$)
FYN2	100/0	30	20	76.5	2.20
				170	2.35
				203	2.30
				233	2.24
				263	2.17
				293	2.09
				323	1.94
				353	1.67
				383	1.32
YN12	70/30	30	20	76.5	2.57
				170	2.93
				203	2.87
				233	2.77
				263	2.65
				293	2.53
				323	2.37
				353	2.10
				383	1.59
YN22	50/50	30	20	76.5	1.35
				170	1.64
				203	1.65
				233	1.61
				263	1.55
				293	1.47
				323	1.35
				353	1.22
				383	0.83
YN32	30/70	30	20	76.5	1.10
				170	1.27
				203	1.31
				233	1.28
				263	1.27
				293	1.18
				323	1.10
				353	0.91
				383	0.46

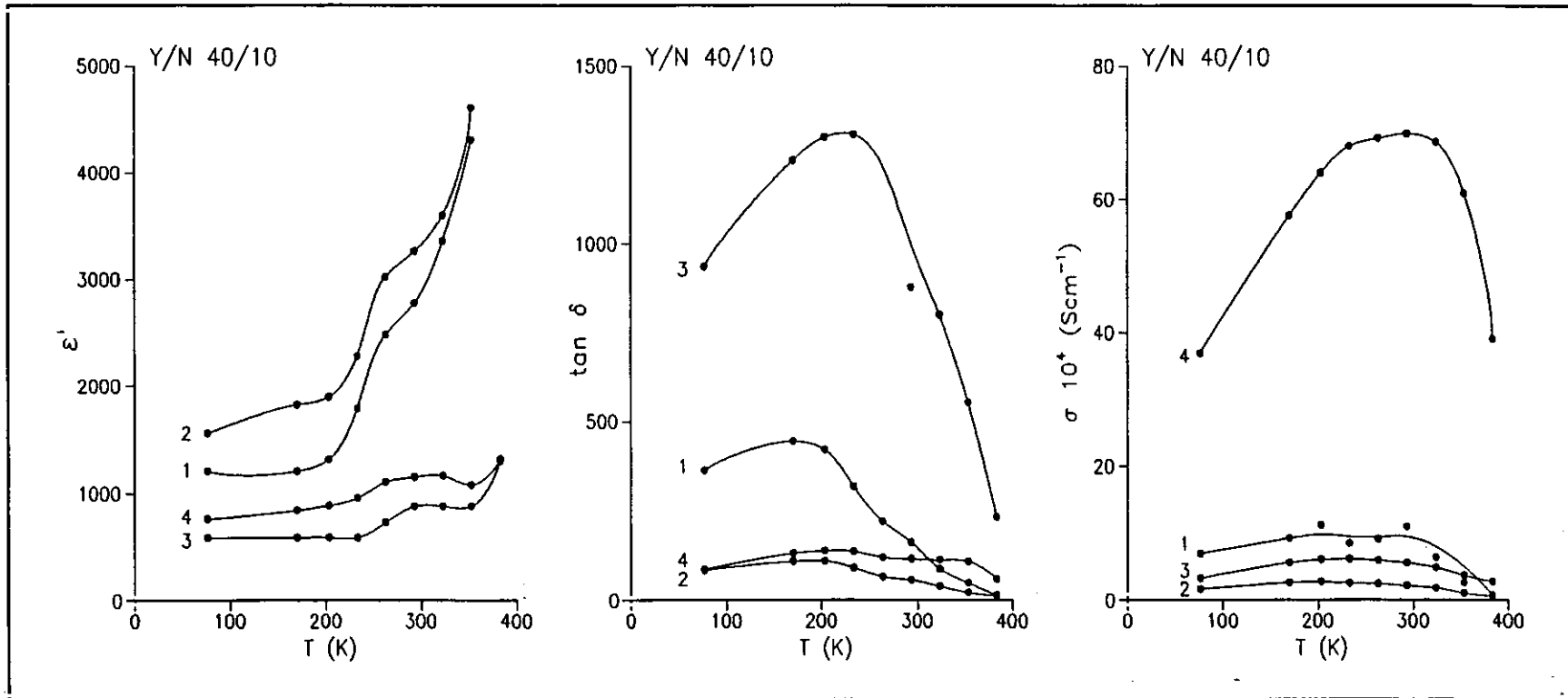


Figura 3.2.3.3.- Variación de las propiedades eléctricas en función de la temperatura de los composites YBaCuO/N 40/10.

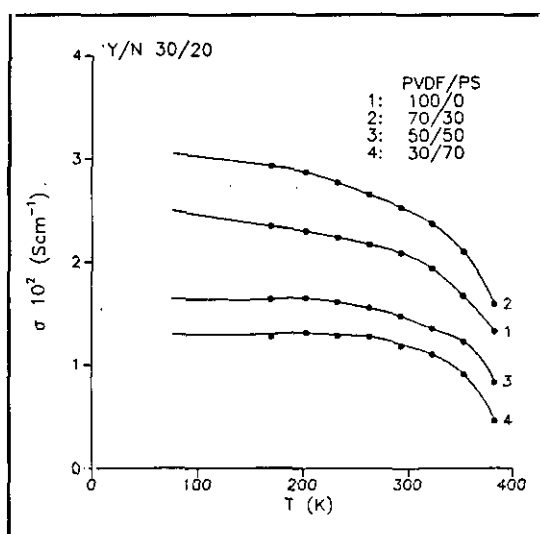


Figura 3.2.3.4.- Variación de la conductividad en función de la temperatura de los composites YBaCuO/N 30/20.

del material a 293 K. En ella se puede observar que los composites de YBaCuO son aislantes en todo el intervalo de concentraciones empleado; los composites de Cu dejan de ser aislantes a concentraciones elevadas pasando al segmento de los semiconductores bajos y los composites de negro son conductores de tipo metálico a concentraciones superiores al 10%. Cuando se añade la

cerámica superconductora a los composites de cobre, la conductividad para la misma concentración de carga aumenta un orden de magnitud dentro del intervalo de concentraciones ensayadas pero no consigue pasar la barrera de los semiconductores. En el caso de los composites de negro la presencia de YBaCuO logra aumentar la

por la cual podemos afirmar que el YBaCuO no está percolado y por tanto no conduce la electricidad con resistencia cero por debajo de su temperatura crítica, por el simple hecho de que no la tiene.

A modo de resumen y de forma comparativa hemos representado en la Figura 3.2.3.5. el efecto que tiene cada carga individual (N ó Cu) o asociada con el YBaCuO (YB/N YB/Cu) en la conductividad

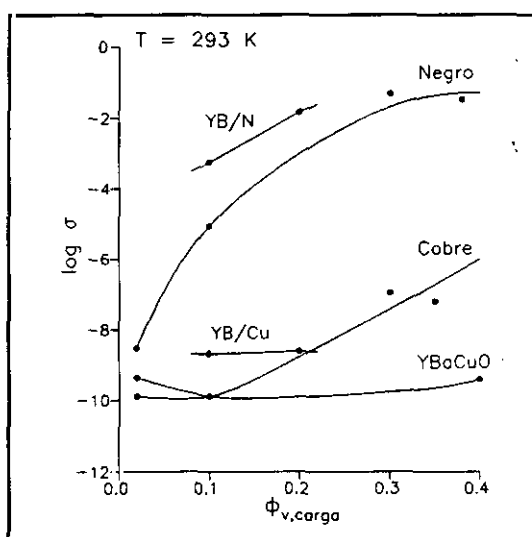


Figura 3.2.3.5.- Variación de la conductividad en función de la concentración de carga.

conductividad entre 10 y 100 veces respecto a los composites sin YBaCuO pero no logra percolar las partículas de cerámica.

De la misma forma en la Figura 3.2.3.6. hemos representado la conductividad en función de la concentración de PS a 293 K, a fin de conocer el efecto que tiene la composición de la mezcla polimérica original. Según podemos apreciar la variación en la composición no afecta sensiblemente a la conductividad del material.

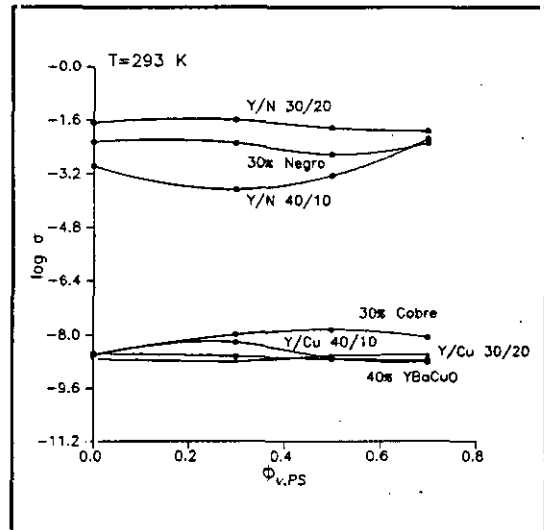


Figura 3.2.3.6.- Variación de la conductividad en función de la composición de mezcla.

Susceptibilidad magnética. Resultados y discusión.

Una de las pruebas más concluyentes del carácter superconductor de un material es conocer si excluye el campo magnético (efecto Meissner) y la temperatura a la que esto ocurre (temperatura crítica), prueba que hemos llevado a cabo con todos nuestros composites de YBaCuO sintetizados mediante medidas de susceptibilidad magnética en función de la temperatura empleando el método de Faraday.

Como es de todos bien conocido cuando una sustancia se somete a la acción de un campo magnético de intensidad H se induce en la misma un campo magnético B y la sustancia adquiere una magnetización M donde la relación existente entre B y H viene dada por:

$$B = H + 4\pi M$$

/3.2.3.1./

Dicha magnetización está relacionada con el campo externo aplicado H mediante:

$$M = \chi H \quad /3.2.3.2./$$

donde χ es la susceptibilidad magnética por unidad de volumen.

La magnetización M puede ser debida a distintos tipos de contribuciones que tienen su origen en las diferentes interacciones del campo magnético con la materia; éstas pueden clasificarse en tres grupos:

a) Diamagnéticas, propiedad universal de la materia y una consecuencia de la ley de Lenz del electromagnetismo. Toda carga eléctrica en movimiento crea un campo magnético y dentro de un campo magnético externo el campo inducido es de sentido contrario al aplicado. Este tipo de contribuciones se caracteriza porque la magnetización es negativa y proporcional al campo aplicado.

b) Paramagnéticas, propiedad debida a la existencia de electrones desapareados en un material. El mecanismo de interacción es el de un dipolo magnético dentro de un campo magnético que tiende a ordenarlo en su misma dirección y sentido. La magnetización debida a este fenómeno es positiva y proporcional al campo aplicado.

c) Contribuciones debidas a efectos cooperativos: ferromagnetismo y antiferromagnetismo. Los materiales que muestran estos efectos se caracterizan por presentar una fuerte interacción con el campo magnético aplicado, en el que la magnetización es una función compleja del mismo.

Teniendo en cuenta lo expuesto, la magnetización M puede escribirse como suma de dichas contribuciones:

$$M = \chi H = \chi_d H + \chi_p H + M_c \quad /3.2.3.3./$$

A partir de aquí y haciendo una serie de consideraciones previas se puede determinar la susceptibilidad por gramo observada que viene dada por:

$$\chi_{obs} = \frac{F_x}{mH\nabla H} = \chi_d + \chi_p + \frac{1}{2} \frac{M_c}{H} \quad /3.2.3.4./$$

donde F_x es la fuerza que experimenta la muestra en presencia del campo magnético, y su determinación, aún utilizando el método de Faraday, puede tener lugar de diferentes maneras; el método más utilizado es la medida del incremento de masa que experimenta la muestra en presencia del campo magnético, medida que se realiza con una balanza. El valor de $H \cdot \nabla H$ es una cantidad que debe ser conocida previamente a la realización de la medida y su estimación se lleva a cabo utilizando una sustancia patrón de susceptibilidad conocida. El valor de m representa la cantidad de muestra sobre la que se realiza la medida.

Tabla 3.2.3.VI.- Composición y temperatura crítica de las muestras indicadas.

MUESTRA	COMPOSICIÓN (%φ _v)				T _c (K)
	PVDF/PS	YBaCuO	N	Cu	
FYN1	100/0	40	10		94.5
FYN2	100/0	30	20		95.3
FYC1	100/0	40		10	98.3
FYC2	100/0	30		20	101.2
YN11	70/30	40	10		95.5
YN12	70/30	30	20		91.3
YC11	70/30	40		10	95.8
YC12	70/30	30		20	98.6
YN21	50/50	40	10		97.1
YN22	50/50	30	20		—
YC21	50/50	40		10	95.7
YC22	50/50	30		20	93.7
YN31	30/70	40	10		92.7
YN32	30/70	30	20		95.4
YC31	30/70	40		10	95.7
YC32	30/70	30		20	93.0

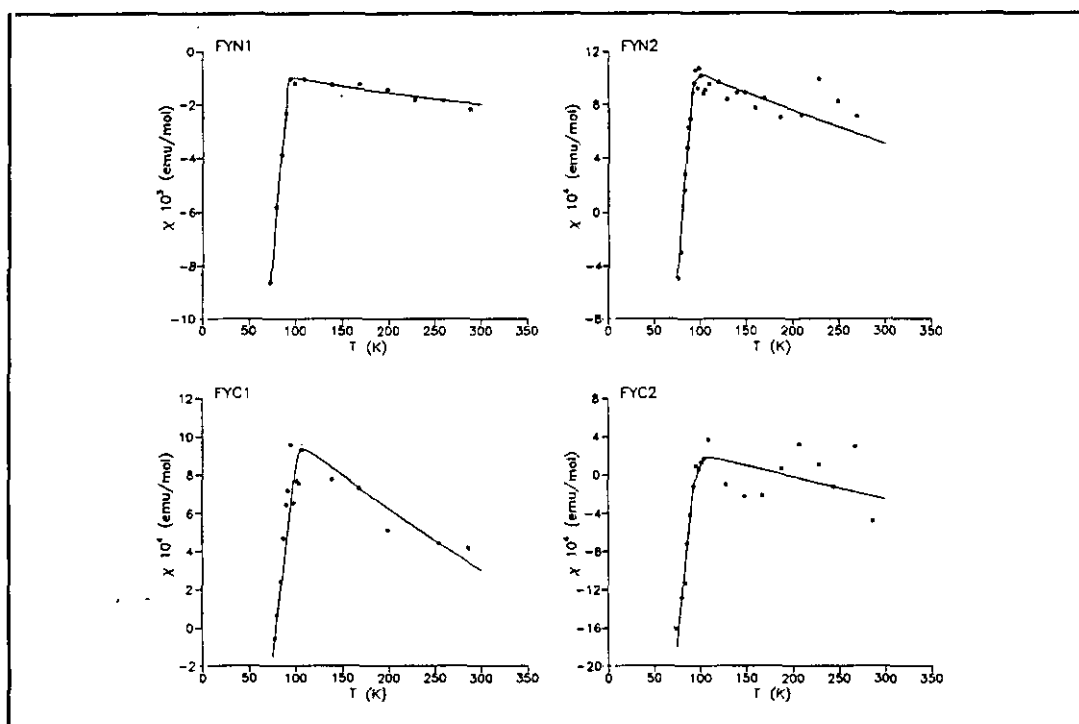


Figura 3.2.3.7.- Variación de la susceptibilidad magnética en función de la temperatura.

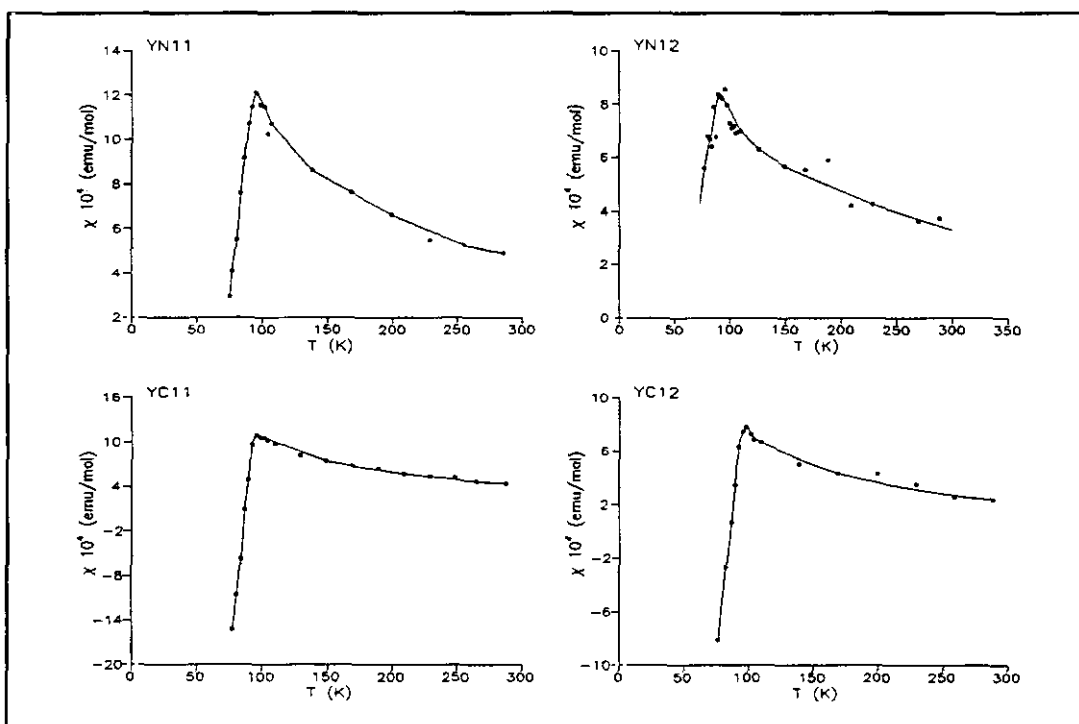


Figura 3.2.3.8.- Variación de la susceptibilidad magnética en función de la temperatura.

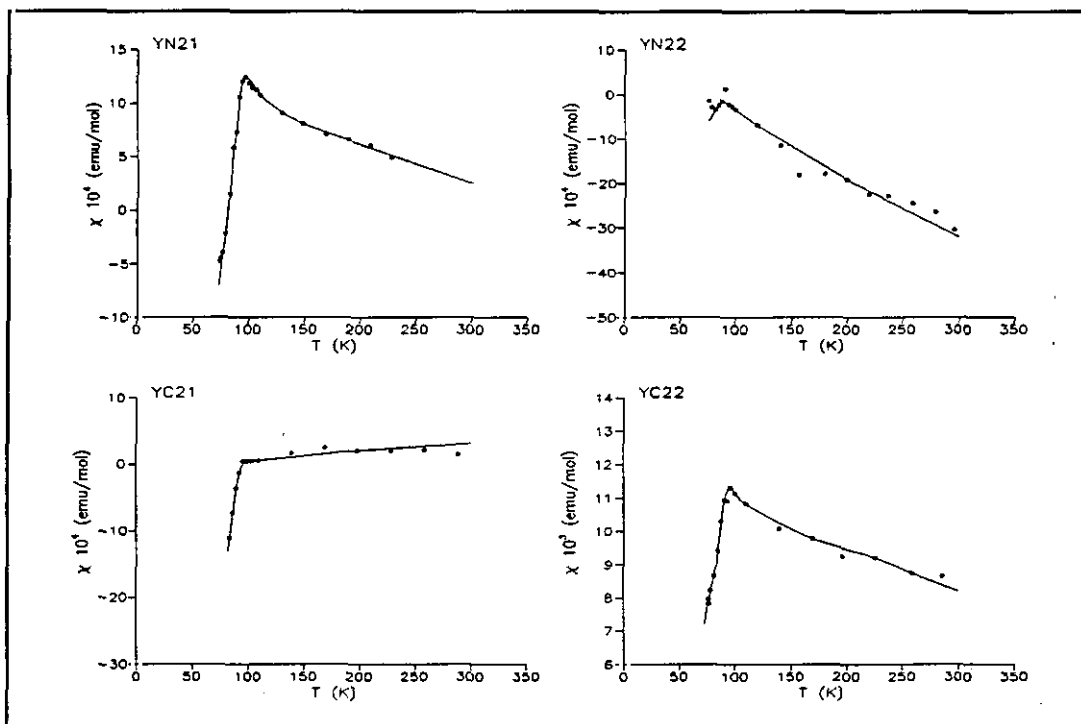


Figura 3.2.3.9.- Variación de la susceptibilidad magnética en función de la temperatura.

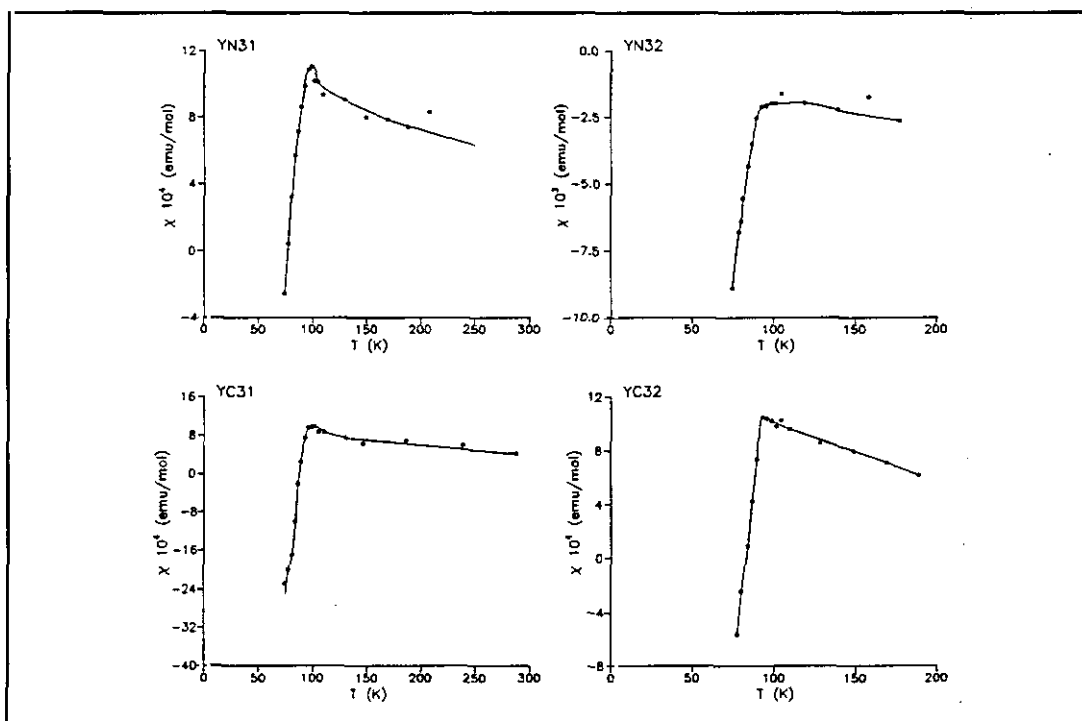


Figura 3.2.3.10.- Variación de la susceptibilidad magnética en función de la temperatura.

Como comentábamos antes la transición entre un estado conductor y superconductor se puede averiguar determinando la susceptibilidad magnética en función de la temperatura, ensayos que hemos llevado a cabo con las muestras que aparecen en la Tabla 3.2.3.VI.. A partir de los susceptogramas obtenidos (Figuras 3.2.3.7.-3.2.3.10.) se puede destacar el hecho de que todas las muestras presentan un salto brusco de la susceptibilidad a temperaturas críticas próximas a la que lo hace el YBaCuO puro (100 K), hecho que se interpreta como que todas las muestras son superconductoras independientemente del contenido de negro de carbono, cobre o de la composición de polímeros. Sin embargo se han encontrado diferencias en las

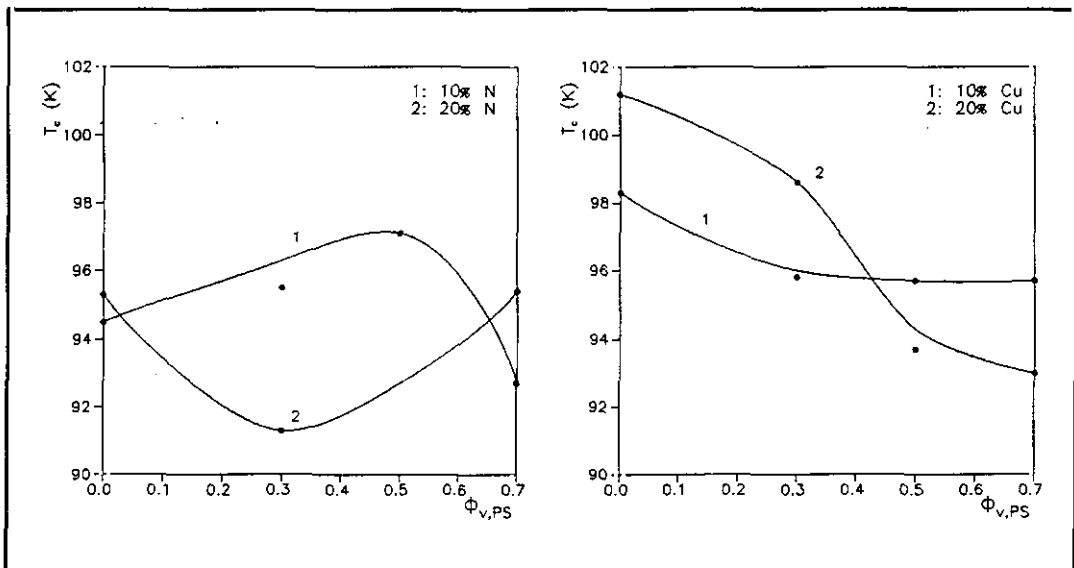


Figura 3.2.3.11.- Variación de la temperatura crítica en función de la concentración de PS para los composites de negro de carbono y cobre.

temperaturas críticas de transición superconductoras, no sólo por efecto de la presencia de negro de carbono o cobre sino también por la composición del sistema polimérico que actúa como matriz soporte a las partículas de YBaCuO. En la Figura

3.2.3.11. aparecen representados ambos efectos. En términos generales son destacables los valores algo superiores encontrados para los composites de cobre respecto a los de negro de carbono, así como el efecto más negativo que tiene la presencia de PS en la T_c de los composites de cobre; a mayor contenido de PS menor temperatura crítica, hecho que no se produce en los composites que contienen negro de carbono donde las diferencias se encuentran más compensadas.

A modo de conclusión podemos decir que a partir de los ensayos de susceptibilidad magnética realizados los composites poliméricos sintetizados que contienen YBaCuO en una proporción igual o superior al 30% en volumen son superconductores desde el punto de vista magnético y que tanto el proceso de elaboración de los materiales (temperaturas de procesado de 200 °C) como la presencia de negro o de cobre no han inducido la destrucción del material desde el punto de vista superconductor.

3.3.- EFECTO DE Cu y N EN LAS PROPIEDADES CONDUCTORAS Y SUPERCONDUCTORAS DE LOS SISTEMAS SINTERIZADOS

Según se pudo demostrar en el capítulo precedente tanto el YBaCuO soportado en matrices poliméricas aislantes de polifluoruro de vinilideno y/o sus mezclas con poliestireno o en matrices poliméricas conductoras basadas en mezclas de diversa composición del mencionado sistema PVDF/PS y negro de carbono o cobre, no alcanzan el estado percolativo y por tanto, cualquiera de los sistemas sintetizados con los polímeros mencionados no son superconductores desde el punto de vista eléctrico, es decir, no tienen transición superconductor a una temperatura próxima a la temperatura crítica del YBaCuO, aunque sí lo son desde el punto de vista magnético ya que excluyen el campo magnético por debajo de su temperatura crítica.

Sin embargo este comportamiento suele ser corriente entre los escasos composites superconductores descritos en la bibliografía científica²⁰⁻²². La vía que se ha seguido para solventar el problema ha sido la sinterización de las muestras con resultados francamente positivos al lograrse no sólo la interconectividad de las partículas a través de la densificación del sólido, sino unas propiedades mecánicas interesantes en la mayoría de las ocasiones. En este sentido hemos realizado la sinterización de todas las muestras sintetizadas a partir del sistema polimérico PVDF/PS, así como diversos sistemas basados en polipropileno (PP) a efectos de comparar eficacias y resultados, los cuales describimos a continuación.

3.3.1.- SINTERIZACIÓN

Fundamentos teóricos

El término sinterización²³ se usa para describir el proceso por el cual a partir de un polvo inorgánico compacto se obtiene un producto sólido. Es una etapa importante en la fabricación de cerámicas y metales que consiste fundamentalmente en el calentamiento del polvo compacto hasta una determinada temperatura a la cual los mecanismos de transporte de masa son operativos. Como resultado del desplazamiento inicial de las partículas, los poros del polvo compacto disminuyen conforme el volumen libre desaparece.

La sinterización tiene lugar porque se produce una disminución de la energía total lo que conduce a un estado energético inferior. Los sistemas ideales alcanzan su densidad teórica a la temperatura y tiempo de cocción idóneos. Sin embargo, este no es el estado de mínima energía y los límites de grano continúan migrando hasta lograr una configuración de monocristal. En los sistemas reales no siempre se consigue alcanzar la densidad teórica .

Durante muchos años científicos y tecnólogos se han interesado por el fenómeno de la sinterización. Desde un punto de vista científico el objetivo era establecer la fuerza conductora del proceso, el mecanismo de transporte de masa, así como la cinética de las diferentes etapas que conducen a la unión de las partículas con la consiguiente eliminación de la porosidad. Han sido muchos los modelos teóricos diseñados para explicar la distribución ideal de las partículas. Sin embargo cuando se aplican a sistemas reales se superponen diferentes procesos que complican el análisis.

Originalmente se pensaba que era necesaria la presencia de una fase líquida

para lograr la consolidación del material. En la actualidad se sabe que las partículas sólidas se pueden unir por sinterizado y así el término sinterización se usa en ambos procesos indistintamente, en ausencia (sinterización en estado sólido) y en presencia de una fase líquida.

Siguiendo el modo convencional de sinterización, el polvo se prensa y cuece a la temperatura adecuada (sinterización despresurizada); sin embargo el efecto combinado de temperatura y presión también conduce a la obtención de materiales densificados. Además por este segundo método los defectos relativos al tamaño y al crecimiento de grano se ven enormemente disminuidos.

Una nueva alternativa consiste en la combinación de los procesos de reacción y sinterización para obtener materiales totalmente densos. Según este procedimiento una mezcla homogénea formada por dos o más reactantes reacciona durante el proceso de calentamiento y sinteriza para dar lugar a un compuesto densificado y constituido por los productos de la reacción.

Sinterización en estado sólido

El proceso de sinterización por el cual el polvo compacto cuece a una temperatura inferior a la temperatura de fusión de cualquiera de las fases constituyentes se denomina sinterización en estado sólido. Durante este proceso tiene lugar una disminución de la energía libre total del sistema debida a la reducción de la energía libre interfacial. Este cambio energético viene dado por la suma de dos términos:

$$\delta G_{sist} = \delta \int \gamma_{SV} dA_{SV} + \delta \int \gamma_{SS} dA_{SS} \quad /3.3.1.1./$$

donde A_{SV} y A_{SS} son las áreas de las interfases sólido-vapor y sólido-sólido y γ_{SV} y γ_{SS}

son las energías superficiales.

El primer término es negativo y representa el cambio de la energía libre del cuerpo debido a la disminución del área interfacial total sólido-vapor. El segundo término es positivo y representa el aumento del área interfacial total sólido-sólido (creación del límite de grano). En sistemas ideales γ_{sv} y γ_{ss} son constantes y toman un único valor. En sistemas reales pueden tomar varios valores debido a su naturaleza anisotrópica o a la dependencia de las orientaciones cristalográficas. Además de esta fuerza conductora que desemboca en la densificación existe otra que da lugar a un aumento en el tamaño de grano promedio, puesto que tiene como resultado una reducción del área interfacial total sólido-sólido. Desde un punto de vista termodinámico un cristal único libre de poros sería la configuración más estable.

Cuando las partículas entran en contacto pueden existir dos mecanismos de transporte de masa diferentes: aquel en el que no se produce una reducción de la distancia a los centros de las partículas porque el transporte de masa tiene lugar desde la superficie de las partículas hasta el cuello entre ellas, y aquel en el cual el transporte de masa se produce desde la totalidad de la partícula o desde el límite entre ellas hasta el cuello (Figura 3.3.1.1.). Este último caso conduce a una disminución

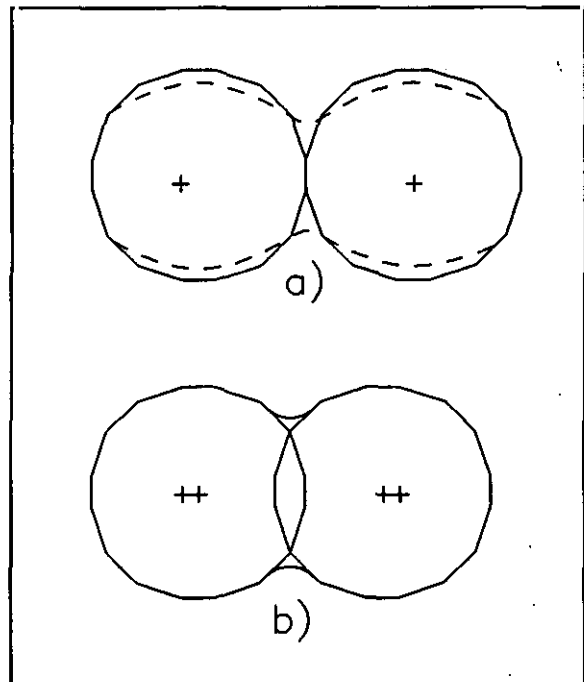


Figura 3.3.1.1.- Esquema de la formación del cuello entre dos partículas: (a) sin estrechamiento y (b) con estrechamiento.

de la distancia al centro de las partículas y a un estrechamiento del compacto.

Los mecanismos que conllevan a la unión de las partículas y al crecimiento del cuello son la difusión superficial y la evaporación-condensación. Afectan a la cinética de densificación y al crecimiento de grano pero no son los responsables de la

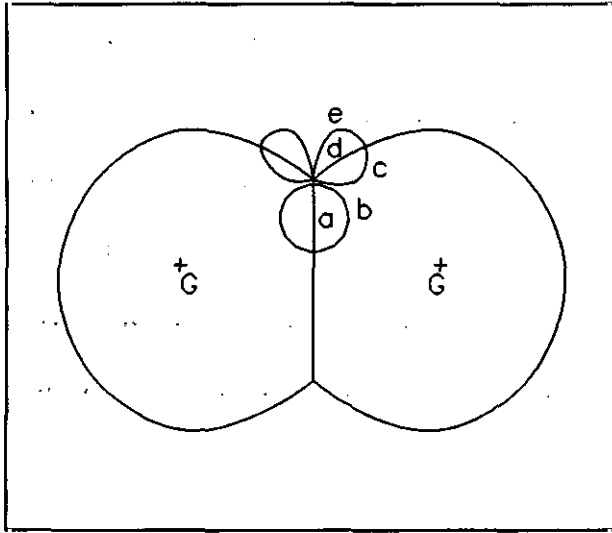


Figura 3.3.1.2.- Mecanismos de transporte de masa: (a) difusión de límite de grano, (b), (c) difusión de volumen, (d) difusión superficial y (e) evaporación-condensación.

densificación. Esta última está relacionada con otros mecanismos tales como la difusión del límite de grano, la difusión de volumen y el flujo plástico (mecanismos de dislocación) (Figura 3.3.1.2.).

El proceso de sinterización en estado sólido se compone de dos etapas basadas en los cambios geométricos que ocurren durante la

evolución microestructural desde un conjunto de partículas individuales hasta una estructura densa y policristalina. El cambio en la microestructura durante la sinterización se divide en tres etapas. La etapa inicial se define como el intervalo comprendido entre el comienzo del calentamiento y el punto en el cual los cuellos entre las partículas comienzan a chocar unos con otros. Conforme prosigue la sinterización los cuellos en crecimiento se unen y comienza la etapa intermedia. En esta etapa la fase porosa es continua y está cruzada por límites de grano. Varios fenómenos concurrentes gobiernan la evolución microestructural. La migración de límites de grano, es decir, el crecimiento de grano comienza cuando la porosidad es suficientemente baja. Los poros pueden migrar con los límites de grano y por esta razón el tamaño de poro promedio puede aumentar a través de la fusión de los poros. La difusión de la superficie puede incrementar el tamaño de poro promedio por una

redistribución del material desde regiones de curvatura convexa a regiones de curvatura cóncava. Por último durante la etapa final de sinterización el espacio de poro se deshace en poros aislados los cuales pueden permanecer sobre los límites de grano y teóricamente desaparecer después de un tratamiento térmico lo suficientemente largo, o bien pueden permanecer aislados desde el límite de grano durante crecimientos de grano discontinuos. Con el fin de estudiar este proceso se han seguido dos aproximaciones generales: una de ellas se basa en el estudio de sistemas de modelo simple, generalmente una esfera sobre un plano o dos esferas en contacto, y una segunda aproximación que se basa en el estudio de polvos compactos.

Estudios de sinterización sobre modelos

Fue Kuczynski²⁴ el pionero de los estudios de sistemas modelo teóricos y experimentales. Ya en 1949 consideró el caso de un cilindro sinterizado a un plano como muestra la Figura 3.3.1.3. y el caso equivalente de dos esferas.

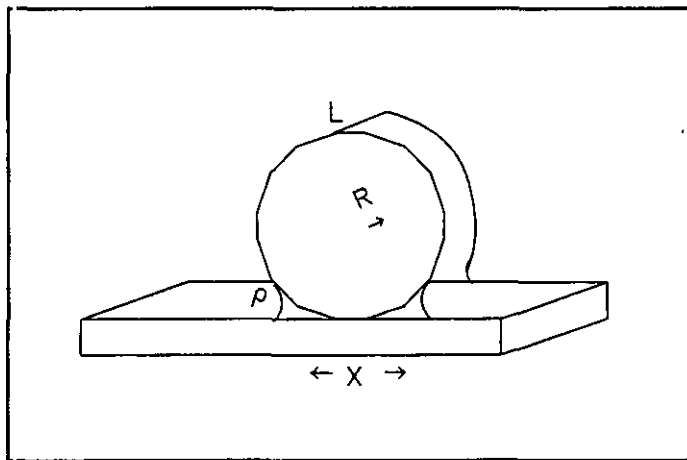


Figura 3.3.1.3.- Geometría del modelo de Kuczynski.

Analizó la velocidad de crecimiento del cuello para varios mecanismos de transporte de masa y obtuvo la siguiente ecuación general:

$$\left(\frac{X}{R}\right)^n = \frac{Kt}{R^m} \quad /3.3.1.2./$$

donde K es una constante dependiente de la temperatura, t es el tiempo, X el radio del cuello, R el radio de la partícula esférica y n y m son unos exponentes cuyo valor depende del mecanismo de transporte de masa:

Flujo viscoso o plástico	n = 2	m = 1
Difusión de volumen	n = 5	m = 3
Difusión de superficie	n = 7	m = 4
Evaporación-Condensación	n = 3	m = 2

Kuczynski midió experimentalmente la velocidad del cuello entre esferas sobre láminas de cobre y plata y llegó a la conclusión de que el mecanismo de transporte de masa dominante en estos materiales es la difusión de volumen.

Estudios de sinterización de polvos compactos

Estos modelos que consideran al polvo compacto como un todo han sido desarrollados de forma independiente para las tres etapas de sinterización.

1.- Etapa inicial de sinterización.

Kingery, Coble y Johnson obtuvieron diferentes ecuaciones para describir la etapa inicial de sinterización y que pueden ser resumidas en la siguiente ecuación general:

$$\frac{\Delta L}{L_0} = \left(\frac{K\gamma_{sv}\Omega D}{KTR^m}\right)^y t^y \quad /3.3.1.3./$$

donde y, m y K son constantes, D es el volumen o coeficiente de difusión del límite

de grano, Ω es el volumen atómico, γ_{sv} es la tensión interfacial sólido-vapor, T es la temperatura absoluta y R el radio de la partícula.

Para el caso de difusión de volumen \underline{y} está comprendido entre 0.4 y 0.5 dependiendo de la geometría considerada; para difusión de límite de grano \underline{y} se mueve entre 0.31 y 0.33. El exponente \underline{m} es 3 para difusión de volumen y 4 para difusión de límite de grano.

Debido a las irregularidades en la forma de las partículas y en la distribución de tamaños que existen en polvos compactos reales, los datos cinéticos en la etapa inicial de sinterización coinciden cualitativamente sólo en algunos casos.

Teniendo en cuenta las posibilidades de forma de las partículas y la distribución de tamaños, varios autores como Cable o Bannister han propuesto modificaciones.

La ecuación 3.3.1.3. se refiere a la etapa inicial de sinterización a temperatura constante (isoterma), es decir, el compacto se lleva a una temperatura determinada y la dependencia del estrechamiento con el tiempo se estudia midiendo los cambios dimensionales lineales. Este tipo de experimentos origina varios problemas siendo el más importante la imposibilidad de estudiar la etapa inicial de la sinterización, donde el estrechamiento más rápido ocurre mientras se establece el equilibrio térmico. Un problema adicional lo constituyen los esfuerzos que acompañan al rápido calentamiento necesario para los estudios isotermos. Para evitar estos problemas se ha propuesto realizar el proceso de sinterización utilizando una velocidad de calentamiento constante. A partir de la ecuación diferencial de la etapa inicial de sinterización:

$$\frac{d(\Delta L/L_0)}{dt} = \frac{K}{(\Delta L/L_0)^{n-1}} \quad /3.3.1.4./$$

y asumiendo que a cualquier condición de estrechamiento y temperatura las

velocidades de estrechamiento isoterma y no isoterma son iguales, y sustituyendo la velocidad de calentamiento constante $a = dT/dt$ se obtiene la siguiente ecuación:

$$T^2 \frac{d(\Delta L/L_0)}{dt} / a = \left(\frac{Q}{nR} \right) \frac{\Delta L}{L_0} \quad /3.3.1.5./$$

Si se usa una única velocidad de calentamiento se puede determinar la energía de activación efectiva Q/nR . Si por el contrario, se emplean varias velocidades de calentamiento el mecanismo de transporte de masa se puede conocer obteniendo el coeficiente n .

2.- Etapa posterior de sinterización

El modelo más importante para las etapas de sinterización intermedia y final fue desarrollado por Coble basándose en mecanismos de difusión y asumiendo una geometría idónea para poros y granos. Se puede resumir a través de la ecuación:

$$P - P_0 = - \left(\frac{ND_{gb}\gamma_{gb}\Omega}{kT} \right) \ln \left(\frac{t}{t_0} \right) \quad /3.3.1.6./$$

donde P es la porosidad, P_0 la porosidad inicial, D_{gb} el coeficiente de difusión del límite de grano (grain boundary) y t_0 el tiempo inicial al principio de la etapa de sinterización. Según esta ecuación la porosidad disminuye linealmente con el logaritmo del tiempo; esta ecuación se ha probado con polvos compactos de muchos materiales tales como Al_2O_3 , MgO , CaO , Cu , Fe , Ni y Co .

Todos los modelos de sinterización asumen que el polvo compacto está formado por partículas cristalinas de tamaño uniforme en empaquetamiento regular o irregular y que forman límites de grano en cada punto de contacto. Una consideración más amplia es aquella que considera que las energías superficial y de

límite de grano son isotrópicas. Aunque estos sistemas no son reales su comportamiento es más fácil de estudiar. La dificultad a la hora de formular una relación entre las características del polvo y su sinterización se debe a la gran variedad de parámetros involucrados en la preparación del polvo. Los principales factores que afectan a la microestructura del sinterizado son:

Tamaño de cristal, área superficial y reactividad del polvo.

La sinterización se produce a temperaturas más bajas (o más rápidamente a una temperatura dada) cuanto menor es el tamaño del cristal. Por otra parte para un tamaño de cristal dado la reactividad del polvo será superior cuanto mayor sea la superficie. Así, el tamaño del cristal y el área superficial son medidas indicativas del grado de reactividad que posee el polvo frente a la sinterización.

Partículas, agregados y empaquetamiento del polvo.

El polvo compacto debe cumplir dos requisitos para obtener materiales de microestructura homogénea. En primer lugar el polvo debe estar distribuido uniformemente y en segundo lugar su densidad debe ser lo más elevada posible.

Los agregados pueden ser fuertes o suaves, densos o porosos. En general un agregado fuerte y poroso supone un polvo compacto no homogéneo que tras la sinterización dará lugar a una microestructura heterogénea.

La obtención de un empaquetamiento denso se consigue aplicando presión.

Crecimiento de grano y gases atrapados.

Debido a la curvatura del límite de grano la concentración de vacantes a lo largo del mismo es diferente; este hecho es el responsable del movimiento de los

átomos a través del límite de grano en dirección opuesta al centro de curvatura. Los granos crecen a la misma velocidad cuando tienen una curvatura similar.

Si existe cierta cantidad de granos mayores crecerán a expensas de los más pequeños originando un crecimiento de grano anormal y la aparición de poros.

Si el gas que queda atrapado en un poro es soluble en el material matriz entonces el poro puede ser eliminado; si es insoluble el poro se estrechará hasta que la presión del gas sea igual a $2\gamma_{sv}/r$ donde r es el radio del poro y γ_{sv} la energía superficial.

Efecto de adiciones.

Otra vía para controlar un crecimiento de grano excesivo consiste en la adición de pequeñas cantidades de una fase secundaria (MgO , Al_2O_3). De esta manera se produce una disminución de la movilidad del límite de grano debido a la segregación de la fase secundaria en dicho límite, lo cual aumenta la energía de activación de este movimiento. También es posible la adición de dopantes.

Atmósfera de sinterización.

La mayoría de los resultados publicados en este sentido son empíricos. Sin embargo un desarrollo teórico termodinámico del sólido sinterizado indica que cuanto menor sea un cierto radio crítico igual a γ_{ss}/γ_{sv} (donde γ_{ss} es la energía del límite de grano) más favorables serán las condiciones del proceso de sinterización.

Presencia de materiales orgánicos

3.3.2.- SISTEMAS PVDF/PS/YBaCuO

Resultados y discusión

Las muestras cuya composición aparece en la Tabla 3.3.3.I. han sido sometidas al proceso de sinterización siguiendo el perfil temperatura-tiempo optimizado para el YBaCuO puro²⁵ y que básicamente consiste en un calentamiento muy lento del material (1 °C/min) hasta 500 °C a fin de que la combustión de los componentes orgánicos no produzca una gran evolución de los gases procedentes de la oxidación sino que se eliminen lentamente; una subida lenta (3 °C/min) hasta 940 °C y una etapa de mantenimiento a esta temperatura durante 4 horas para lograr la densificación; se realiza un descenso muy lento de la temperatura hasta 500 °C donde se mantiene por espacio de 8 horas para oxigenar la muestra. El proceso termina disminuyendo la temperatura hasta temperatura ambiente a 1 °C/min.

Previamente a la sinterización las muestras se mecanizaron con forma de paralelepípedos (2 cm de largo, 0.7 de ancho y 0.1 de espesor), los cuales una vez sinterizados mantuvieron su forma y en general unas propiedades mecánicas aceptables independientemente de la composición del sistema polimérico inicial y del contenido de negro de carbono o cobre.

Las muestras así sinterizadas fueron analizadas a través de la técnica de cuatro puntas, técnica que nos permite determinar la temperatura de transición superconductora mediante la representación de la resistividad en función de la temperatura. Los análisis efectuados dieron resultados negativos al no detectarse la temperatura de transición superconductora, aunque sí presentaban unas conductividades bastante altas. Analizadas a través de rayos X pudimos comprobar que la sinterización producía básicamente tres tipos de estructuras (Figuras 3.3.2.1.-

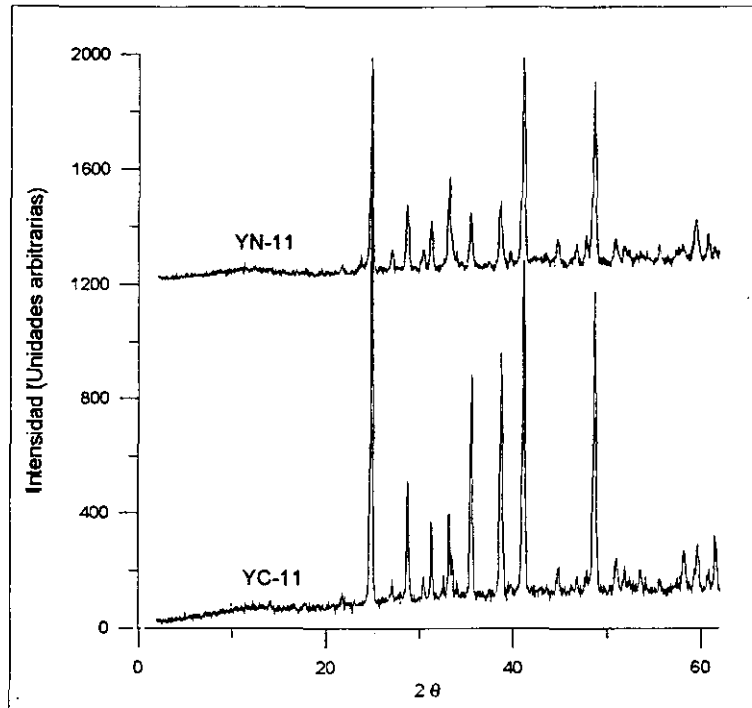


Figura 3.3.2.1.- Difractogramas de rayos X de las muestras indicadas.

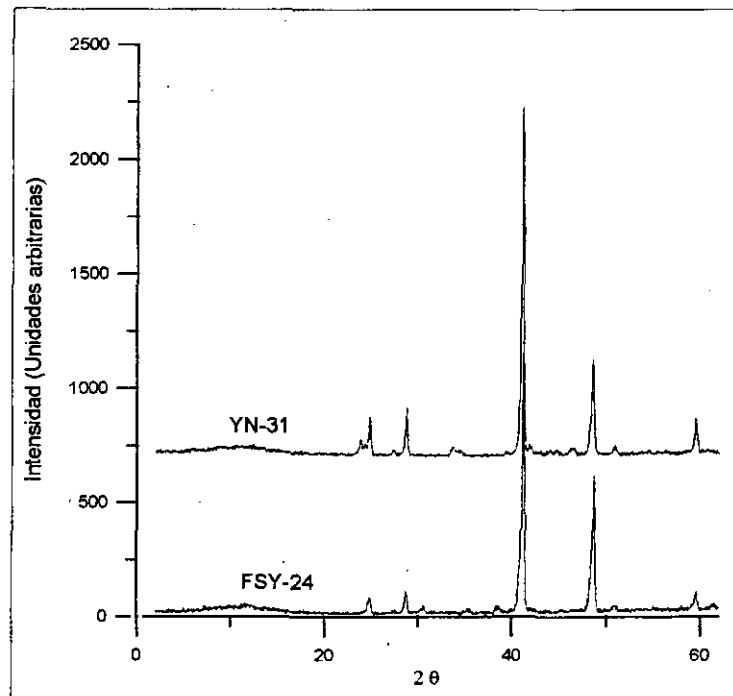


Figura 3.3.2.2.- Difractogramas de rayos X de las muestras indicadas.

3.3.2.3.). La estructura mayoritaria responde a los difractogramas de la Figura 3.3.2.1. en la que a pesar de su complejidad se intuye la presencia de una mezcla de óxidos complejos de los elementos de partida. Sólo dos muestras han dado los difractogramas que aparecen en la Figura

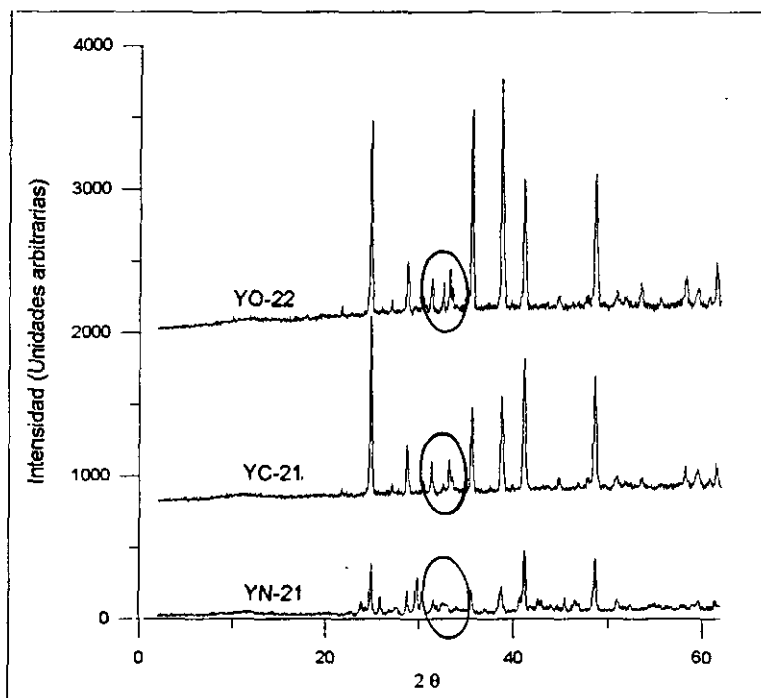


Figura 3.3.2.3.- Difractogramas de rayos X de las muestras indicadas.

3.3.2.2., en los cuales es muy difícil interpretar una estructura, aunque parece que algunos elementos originales se han reducido a sus correspondientes metales. Por último únicamente en las tres muestras que se indican en la Figura 3.3.2.3. se ha producido una pequeña fase de YBaCuO superconductor durante el proceso de sinterización, detectable por la refracción que se produce a los ángulos enmarcados en dicha Figura.

La destrucción del carácter superconductor del YBaCuO en la sinterización de los composites es atribuible a que la combustión de los polímeros presentes hace disminuir drásticamente el contenido de oxígeno de la cerámica superconductora destruyéndose por consiguiente la fase ortorrómbica que es precisamente la fase superconductora. Por tanto los resultados presentados hasta ahora indican que el proceso de sinterización de los composites basados en el sistema polimérico PVDF/PS no genera materiales superconductores.

3.3.3.- SISTEMA PP/YBaCuO

La imposibilidad de interconectar el YBaCuO en una matriz polimérica constituida bien por el sistema aislante PVDF/PS o por cualquiera de los sistemas conductores extrínsecos PVDF/PS/N o PVDF/PS/Cu, así como la destrucción de la estructura ortorrómbica superconductora del YBaCuO en el proceso de sinterización de todas las muestras investigadas, nos llevó a ensayar otros sistemas poliméricos en cuyo proceso de combustión no se viera afectado o lo menos posible, el oxígeno procedente de la forma ortorrómbica de la cerámica cuyo contenido y disposición estructural es esencial para que se conserven sus propiedades superconductoras.

No se tenían precedentes bibliográficos al respecto, pero sí teníamos cierta experiencia en composites tanto conductores como no conductores a base de polipropileno (PP) y hacia ellos nos dirigimos. Sintetizamos diversos sistemas de PP a base de cobre o negro de carbono y YBaCuO y analizamos sus características conductoras y superconductoras, resultados que presentamos a continuación.

Resultados y discusión

Se han sintetizado una serie de sistemas cuya composición se muestra en la Tabla 3.3.3.I. junto a los valores de constante dieléctrica y conductividad que hemos obtenido a través de la espectroscopía de impedancia compleja a temperatura ambiente. Estos datos nos dibujan un panorama similar a aquellos sistemas en los que la matriz polimérica era PVDF/PS. Cuando el YBaCuO es el componente único en la matriz del PP el material resultante no es capaz de traspasar la barrera de los aislantes por mucha concentración de YBaCuO que contenga; cuando se le añade cobre, la conductividad no cambia excesivamente y el material complejo resultante sigue siendo

aislante; sin embargo al sustituir el cobre por negro de carbono la conductividad

Tabla 3.3.3.1.- Composición y propiedades eléctricas de las muestras indicadas.

MUESTRA	COMPOSICIÓN (% ϕ_v)				ϵ' ($\omega=0$)	$\log \sigma$
	PP	YBaCuO	N	Cu		
PY20	80	20			305.6	-8.058
PY40	60	40			530.1	-7.861
PY55	45	55			142.7	-7.991
PYN1	50	40	10		2604800	-3.793
PYN2	50	30	20		(inducción)	-0.767
PYC1	50	40		10	130.2	-8.302
PYC2	50	30		20	118.6	-8.057

aumenta seis o siete órdenes de magnitud a las concentraciones más elevadas de negro de carbono, produciéndose con ello la percolación de las partículas de negro de carbono. La representación gráfica de la conductividad en función de la concentración de YBaCuO recoge lo anteriormente comentado (Figura 3.3.3.1.).

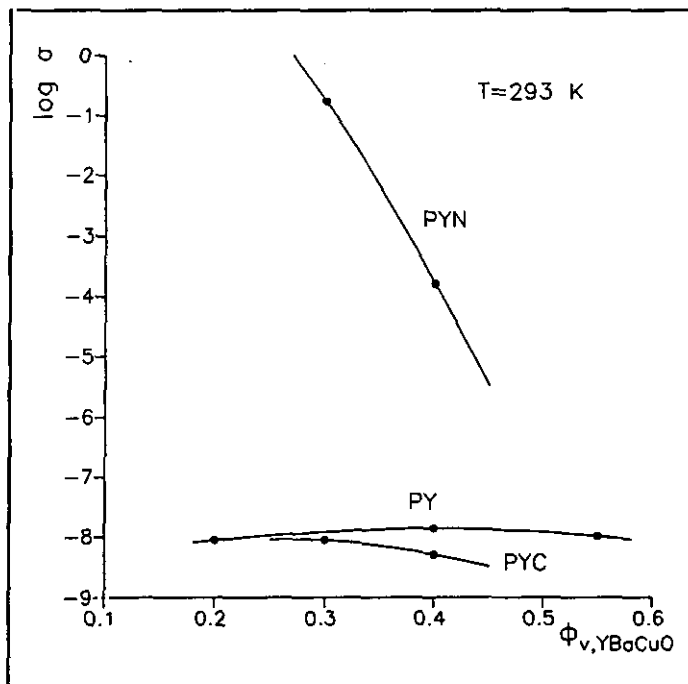


Figura 3.3.3.1.- Variación de la conductividad en función de la concentración de YBaCuO para los sistemas indicados.

De nuevo se observa el mismo comportamiento que el encontrado en el sistema PVDF/PS, es decir, a pesar de las excelentes propiedades conductoras de la cerámica y del cobre a temperatura ambiente, los composites que contienen estos aditivos no presentan esas mismas características eléctricas, debido sin duda a la escasa interconectividad alcanzada

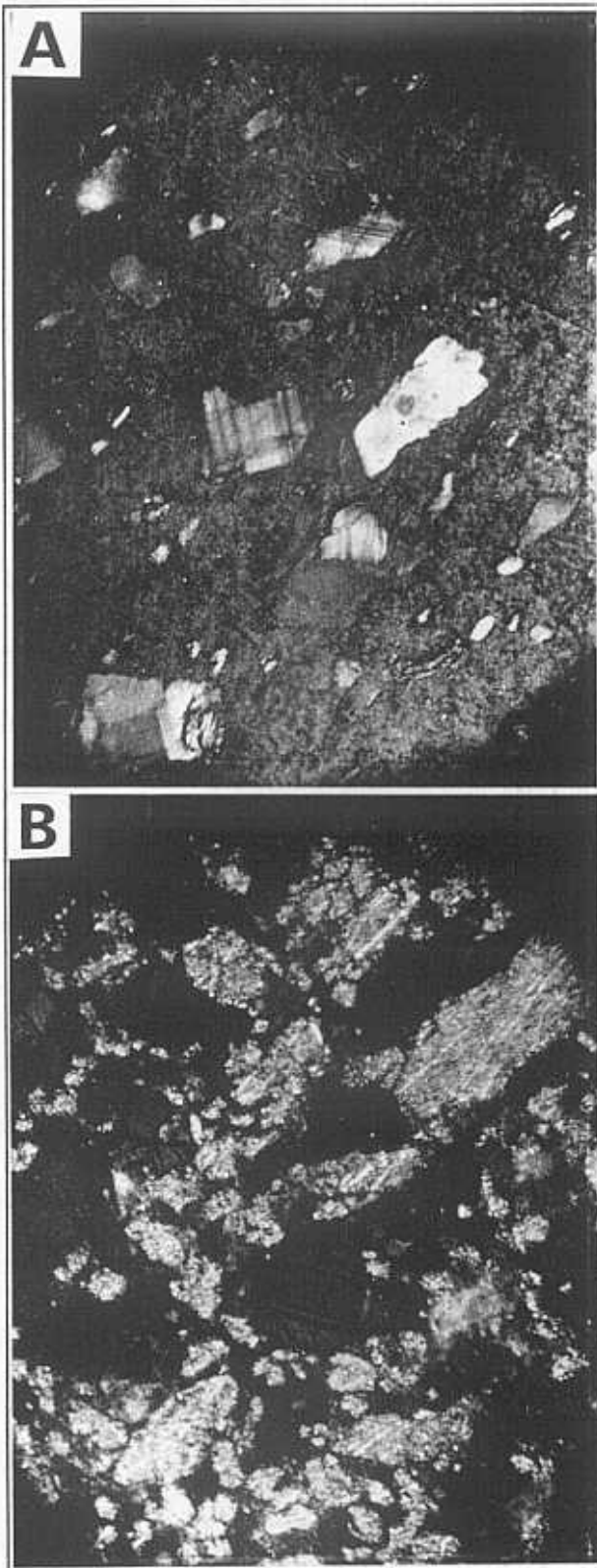


Figura 3.3.3.2.- Microscopía óptica de reflexión (ROM): a) PYN2 y b) PYC2.

fruto de la excelente mojabilidad que tiene la cerámica superconductora por el PP, del mismo orden a la que tenía, como vimos en apartados precedentes, por el sistema PVDF/PS. Sin embargo la baja o nula conductividad detectada en todos los composites de YBaCuO que no contienen negro de carbono también podría ser debida a que el YBaCuO hubiera perdido la estructura ortorrómbica (superconductora) para adoptar una estructura tetragonal (no superconductora) como consecuencia del proceso de síntesis que como se sabe requiere temperaturas del orden de 200 °C. A través de la microscopía óptica de reflexión (ROM) hemos analizado estos supuestos y mediante las microfotografías obtenidas, dos de cuyas muestras más representativas aparecen en la Figura 3.3.3.2., podemos confirmar dos cosas; la primera que las partículas de

YBaCuO son ortorrómbicas y por tanto superconductoras como lo demuestra la presencia de "twinning" (entramado) en los cristales de YBaCuO ocluidos en la matriz polimérica y la segunda, que las partículas de cobre (zona más brillante de la Figura 3.3.3.2.b.) no están bien interconectadas, razón por la cual no presentan buenas características conductoras, a diferencia de las de negro de carbono (Figura 3.3.3.2.a.) en la que se ve una excelente homogeneidad y por tanto interconexión entre las partículas, razón por la cual tienen una excelente conductividad. Las medidas de susceptibilidad magnética realizadas sobre ellas dan en todos los casos y como era de esperar una transición crítica a una temperatura próxima a 100 K. El análisis de la conductividad con la temperatura no muestra un salto brusco de la conductividad a temperaturas próximas a la crítica del YBaCuO, por lo que podemos afirmar que todas las muestras son superconductoras desde el punto de vista magnético pero no eléctrico.

La sinterización de las muestras empleando el mismo perfil tiempo-temperatura empleado en los sistemas PVDF/PS nos rinde unos materiales con unas propiedades mecánicas que dependen del contenido de cobre o negro de carbono de partida, pero en general son buenas y mantienen su forma paralelepípedica de partida después del proceso de cocción.

En el análisis de rayos X de todas las muestras obtenemos siempre el mismo difractograma (Figura 3.3.3.3.) que se corresponde exactamente con el que presenta la forma ortorrómbica del YBaCuO, lo que es una prueba muy importante de que hemos logrado sintetizar composites poliméricos de YBaCuO sin destruir su forma ortorrómbica, excepción hecha de cantidades despreciables de BaCuO_2 y Y_2BaCuO_5 (fase verde) que se forman en el proceso de cocción y que se recogen en los difractogramas.

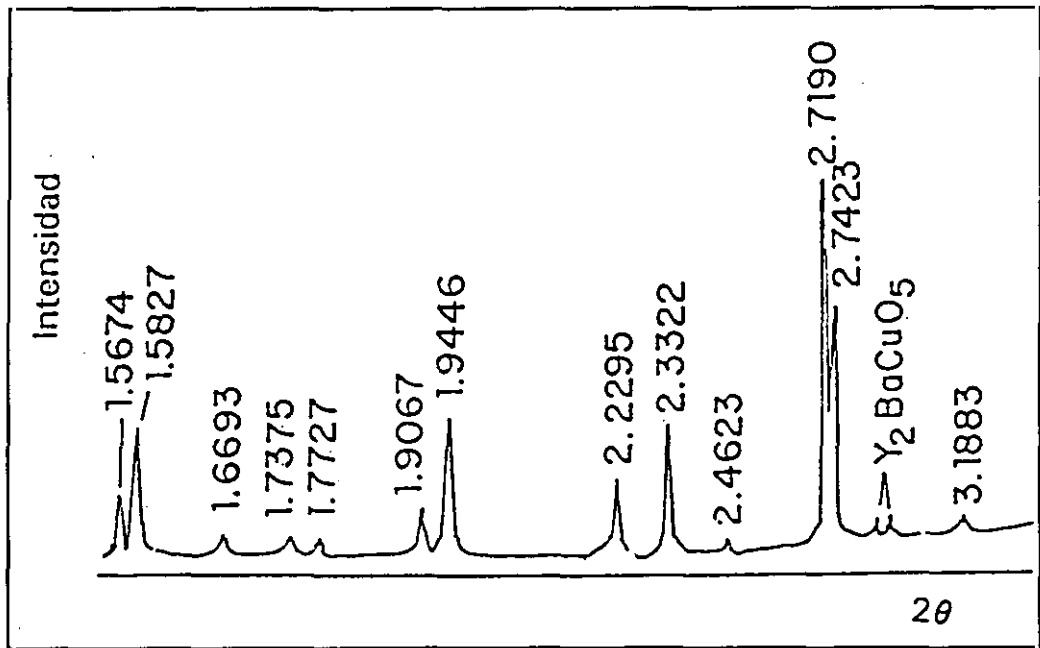


Figura 3.3.3.3.- Difractograma de rayos X correspondiente a la fase ortorrómbica del YBaCuO.

Para confirmar la presencia única de la fase ortorrómbica superconductor en todas las muestras sinterizadas hemos llevado a cabo diversos análisis que detallamos a continuación:

Determinación del parámetro de ortorrómbicidad²⁶:

$$\sigma = 100 \left[\frac{2(b_0 - a_0)}{(b_0 + a_0)} \right] \quad /3.3.3.1./$$

y del contenido de oxígeno²⁷:

$$X = 76.4 - 5.95 c_0 \quad /3.3.3.2./$$

à partir de los parámetros de red que nos suministra los rayos X de cada muestra. Para que un YBaCuO sea superconductor el parámetro de ortorrómbicidad debe estar comprendido entre 2 y 1.3 y el contenido de oxígeno entre 7 y 6.8. Las diferentes muestras sinterizadas tienen unos parámetros de ortorrómbicidad y unos contenidos

de oxígeno que se muestran en la Tabla 3.3.3.II..

Tabla 3.3.3.II.- Parámetros de red, ortorrómbica y contenido de oxígeno de las muestras indicadas.

MUESTRA	PARÁMETROS DE RED			σ	X
	a_0	b_0	c_0		
PYN1	3.827	3.893	11.679	1.71	6.91
PYN2	3.814	3.893	11.653	2.02	7.00
PYC1	3.820	3.896	11.673	1.97	6.95
PYC2	3.817	3.891	11.654	1.92	6.99

Se confirma pues en todas las muestras la simetría ortorrómbica del YBaCuO con grados parecidos de asimetría.

La microscopía SEM nos presenta rasgos característicos del YBaCuO ortorrómbico sinterizado en ausencia de sistemas orgánicos; los sinterizados procedentes de sistemas poliméricos compuestos que contienen negro de carbono (Figura 3.3.3.4.a.) nos muestran un material de granos acidulares con regiones de crecimiento muy exageradas (cristales de

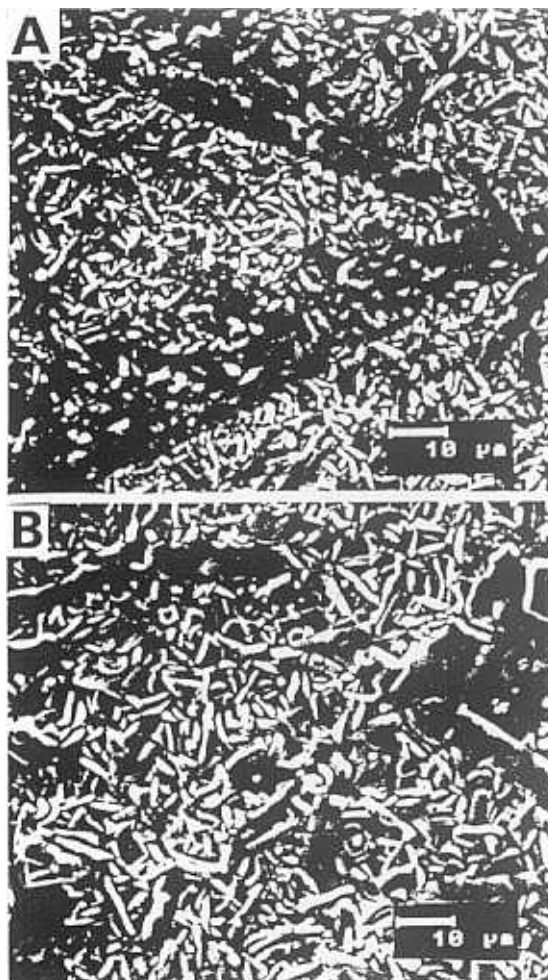


Figura 3.3.3.4.- Microscopía electrónica de barrido SEM: a) PP/YBaCuO/N y b) PP/YBaCuO/Cu.

varias decenas de μm de longitud), así como otras regiones con cierto grado de orientación preferencial. Los sinterizados procedentes de sistemas poliméricos que contienen cobre presentan una microestructura semejante, excepto que el grano ha crecido menos.

La determinación de la temperatura crítica se realizó empleando la técnica de cuatro puntas; se utilizó una fuente de corriente continua constante para inyectar una señal de 1 mA y un microvoltímetro digital de elevada resistencia interna para la medida de tensión de los electrodos internos. Todas las muestras sintetizadas fueron ensayadas y todas presentan un salto brusco en la resistividad en el entorno de 100 K, tal y como recoge la Figura 3.3.3.5. donde se representa el sinterizado procedente del sistema PYC1 como muestra representativa.

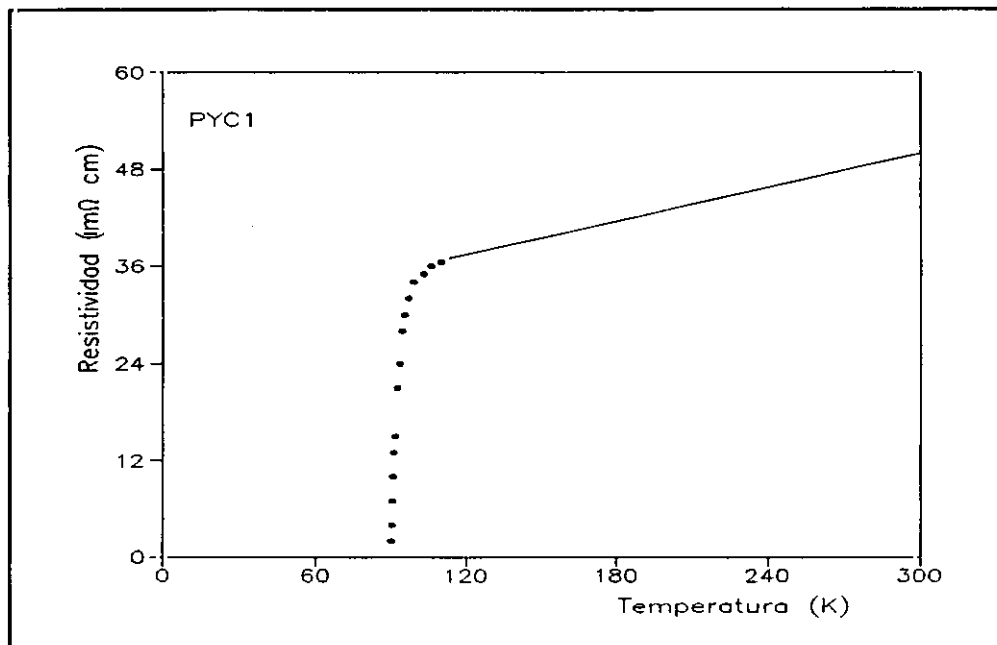


Figura 3.3.3.5.- Variación de la resistividad en función de la temperatura para la muestra PYC1.

Las medidas de susceptibilidad magnética muestran un salto brusco en el entorno de los 100 K independientemente de si el sinterizado procedía de un material

que contenía cobre o negro de carbono.

Todos los ensayos comentados nos confirman que los materiales sinterizados son superconductores desde el punto de vista eléctrico y magnético y que la ventaja que presentan si se los compara con los sinterizados procedentes de la cocción del YBaCuO en ausencia de otros aditivos orgánicos y/o conductores es que se les puede dar la forma que se desee manteniendo unas propiedades mecánicas aceptables.

3.4.- EXPERIMENTAL

Materiales

Los materiales empleados fueron tres polímeros convencionales: polifluoruro de vinilideno (PVDF) suministrado por Solvay con el nombre comercial Solef 6010 ($M_w/M_n = 4.5$), poliestireno (PS) Polystyrol 143E de la casa Basf ($M_w = 200000$) y polipropileno (PP) . Como cargas conductoras se utilizaron negro de carbono (N) Isaf N200 de Laboratorios Cabot en forma de polvo (20nm) con densidad 1.8 g/cm^3 , y cobre metálico (Cu) de Merck también en forma de polvo con un tamaño de partícula de $63 \mu\text{m}$ y densidad de 8.9 g/cm^3 . La cerámica superconductora empleada fue $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$ Superamic Y200 de Rhone Poulenc con un tamaño de partícula inferior a $35 \mu\text{m}$ y una densidad de 6.3 g/cm^3 .

Procedimiento de mezclado

El mezclado de los componentes se llevó a cabo en un mezclador interno tipo reómetro de par de torsión Brabender, consiguiéndose para todas las mezclas una dispersión homogénea de los materiales.

Con el fin de facilitar dicha dispersión se tuvieron en cuenta varios factores: un volumen total de mezcla suficiente para llenar la cámara, una temperatura de esta última adecuada para conseguir el reblandecimiento y fusión de la mezcla sin llegar a degradación y una velocidad de los rotores tal, que dé lugar a un cizallamiento óptimo.

La cámara de mezclado utilizada fue tipo W-60, la temperatura se fijó inicialmente en 195°C y la velocidad de los rotores empleada fue de 55 rpm, permaneciendo la mezcla en la cámara unos 10 minutos una vez estabilizado el par.

Técnicas analíticas

Medidas en corriente alterna

Temperatura ambiente. Se prepararon probetas en forma de pastillas cilíndricas (1 cm de diámetro, 0.1 cm de espesor) en una prensa Collin. A continuación ambas caras de estas pastillas fueron recubiertas con una fina capa de pintura de Ag (Lustre Cerámico 200, suministrado por Emetron) con el fin de asegurar un buen contacto de la superficie de la muestra con los electrodos de medida. Una vez electrodada la pastilla se coloca en un portamuestras debidamente conectado al analizador de impedancias utilizado que en este caso fue un Hewlett Packard HP 4192A LF; el rango de frecuencias fue de 0.01 a 10000 KHz y la temperatura 298 K. La tensión aplicada en cada medida es constante y depende del tipo de material oscilando entre 0.1 y 1 V. El esquema del aparato de medida se muestra en la Figura 3.4.1..

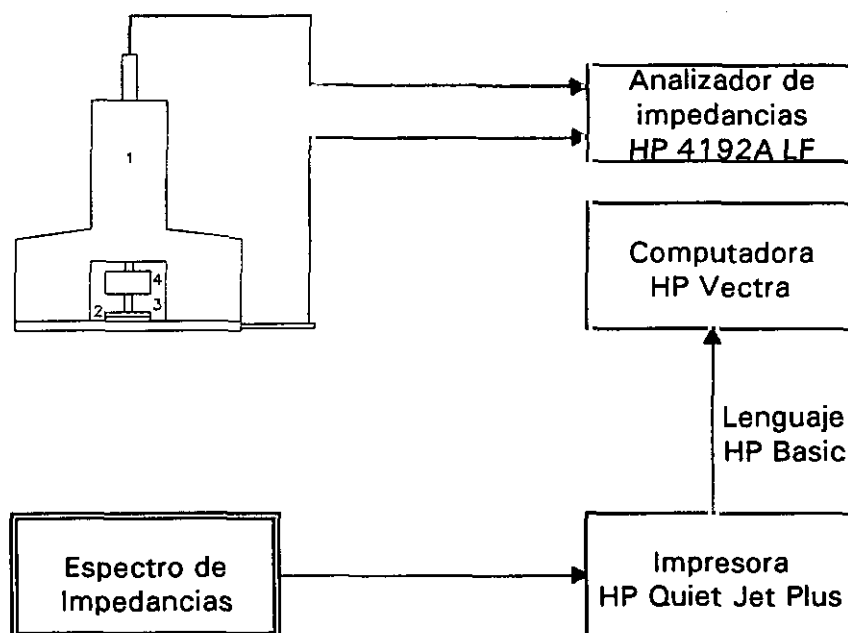


Figura 3.4.1.- Esquema del procedimiento de medida en corriente alterna a temperatura ambiente.

donde:

- 1: Material aislante
- 2: Disco de Cu de las mismas dimensiones que la muestra y que actúa como primer electrodo
- 3: Muestra
- 4: Pistón metálico que aplica una ligera presión sobre la muestra y que actúa como segundo electrodo.

Temperatura variable

La preparación de las probetas es análoga a la descrita en el apartado anterior. Las medidas eléctricas se realizaron a diferentes temperaturas comprendidas entre 76.5 y 383 K utilizando un programa de calentamiento dirigido por un controlador de temperatura Oxford Instruments ITC 4. La muestra se coloca en un criostato Oxford Instruments DN 1710 equipado con una cámara para nitrógeno líquido y diseñado especialmente para medidas a temperatura variable, cuyo esquema se representa en la Figura 3.4.2. El funcionamiento de este criostato se basa principalmente en la transferencia continua y controlada de nitrógeno líquido al llamado intercambiador de calor que es una pequeña cámara que rodea a aquella en la que se encuentra la muestra. El control de la temperatura lo realiza un sensor de Pt conectado eléctricamente al controlador de temperatura exterior.

La superficie de las pastillas fue recubierta de una fina capa de pintura de Ag (Lustre Cerámico 200 suministrado por Emetron) con el fin de asegurar un buen contacto de la superficie de la muestra con los electrodos de medida, que en este caso fueron dos hilos de Ag soldados uno a cada lado de la pastilla, unidos a dos de las terminales eléctricas que posee el criostato, las cuales terminan en el analizador de impedancias. El esquema de trabajo está representado en la Figura 3.4.3.

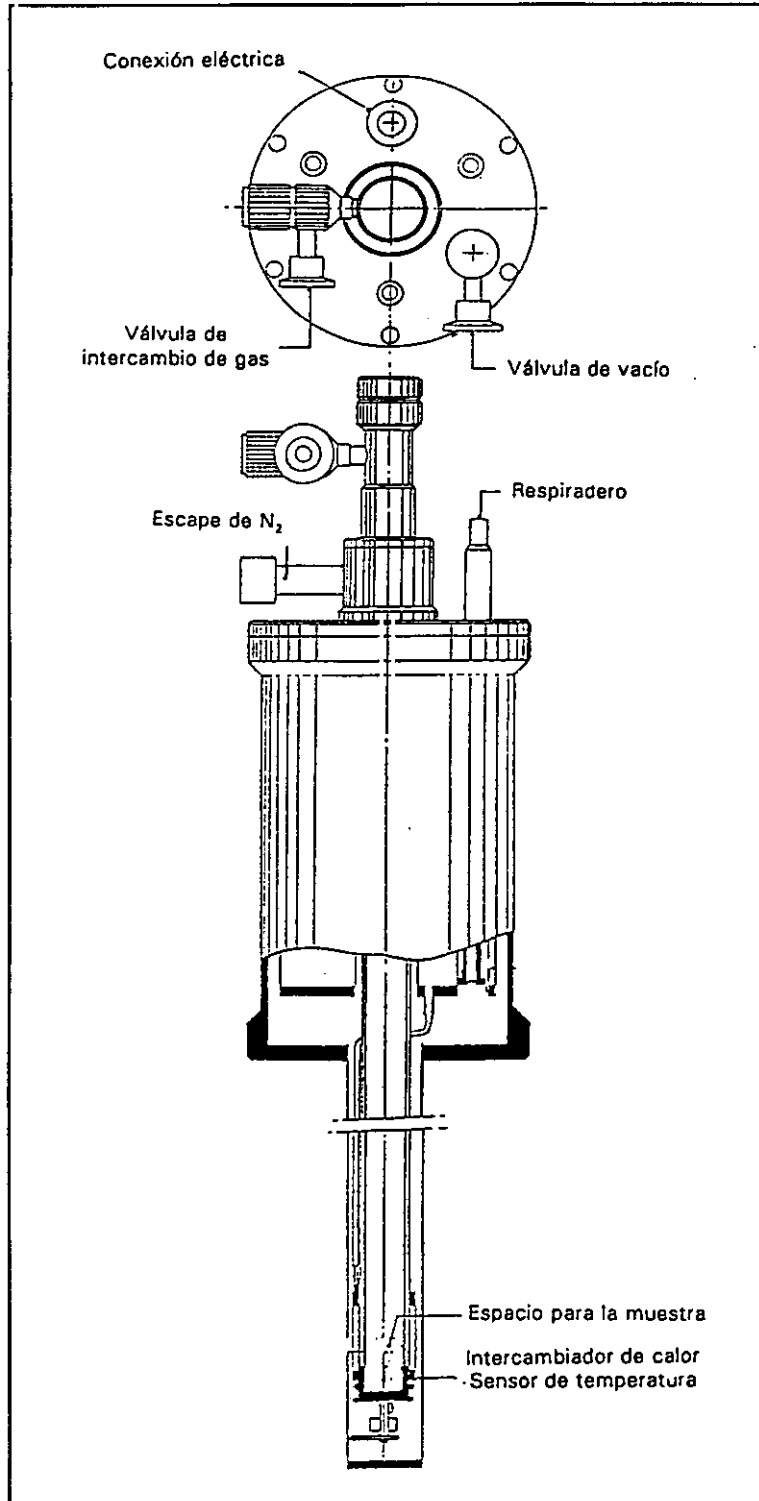


Figura 3.4.2.- Esquema del criostato Oxford Instruments DN 1710.

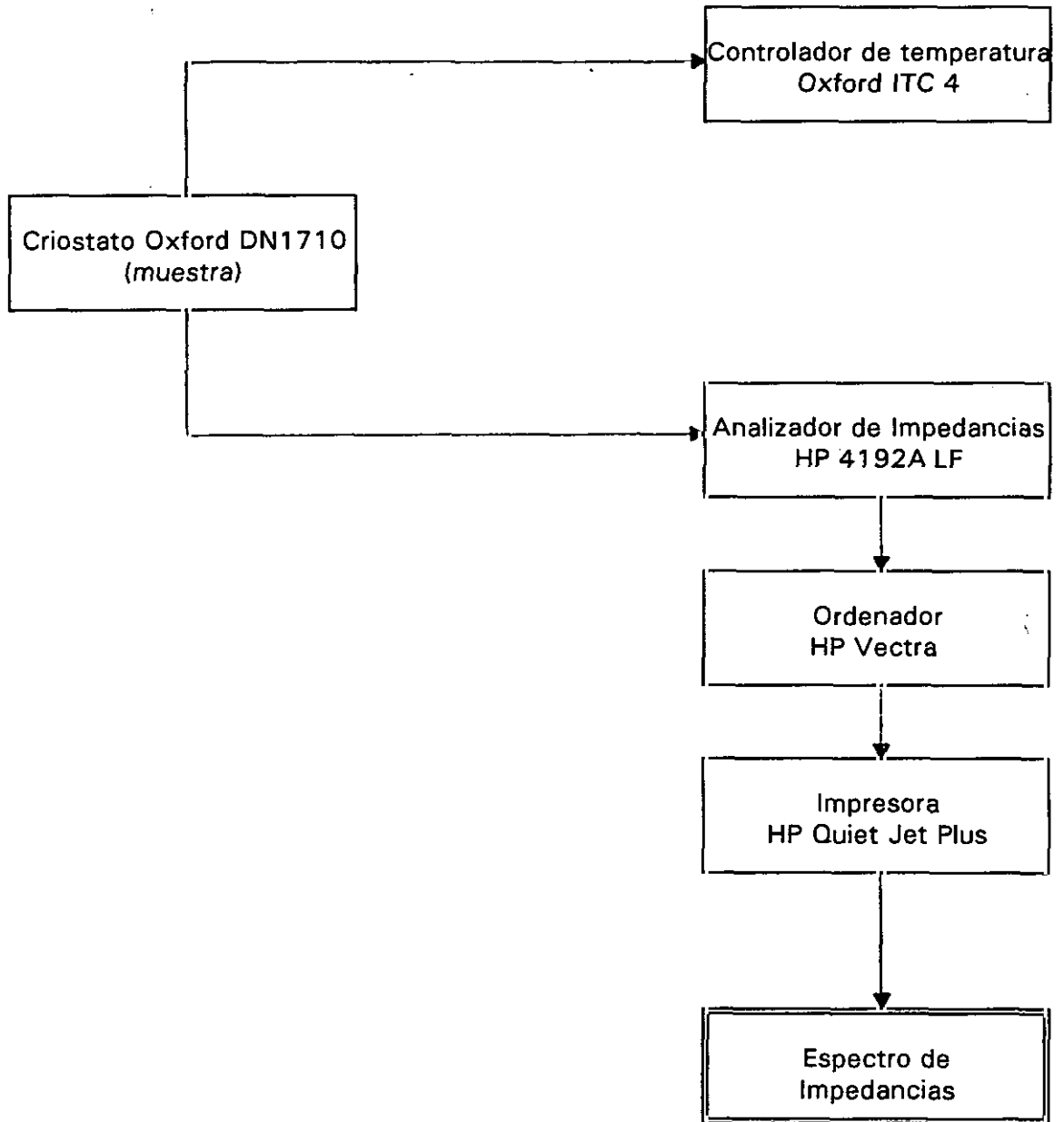
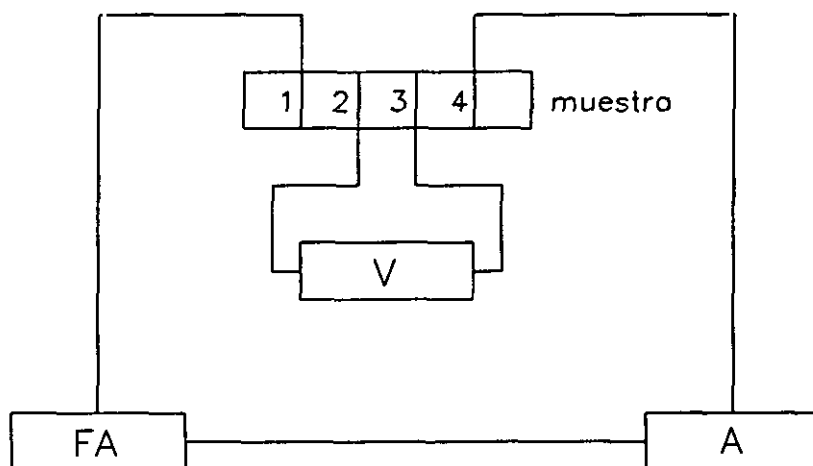


Figura 3.4.3.- Esquema del procedimiento de medida en corriente alterna a temperatura variable.

Medidas en corriente continua

Las medidas en corriente continua se realizaron empleando la técnica de cuatro puntas para lo cual se prepararon probetas con forma de paralelepípedos de dimensiones 2 cm de largo, 0.7 cm de ancho y 0.1 cm de espesor. Las probetas se electrodaron en cuatro puntas con pintura de Ag (Lustre Cerámico 200 suministrado por Emetron) como muestra la Figura 3.4.4.. Se utilizó una fuente de corriente continua Tektronix PS280 y dos multímetros HP 34401A de elevada resistencia interna, funcionando uno de ellos como amperímetro y el otro como voltímetro. El esquema del circuito está representado en la Figura 3.4.4.. El control de la temperatura se realizó de forma análoga a las medidas en corriente alterna.



*Figura 3.4.4.- Esquema del procedimiento de medida en corriente continua;
FA: fuente de alimentación, V: voltímetro, A: amperímetro.*

Susceptibilidad magnética

Las medidas de susceptibilidad magnética se realizaron con un magnetosusceptómetro DSM-8 Manics diseñado para la medida de momentos magnéticos permanentes o inducidos de cantidades pequeñas de muestras: polvos, cristales o películas, en unos amplios márgenes de temperatura y campos magnéticos aplicados. Su funcionamiento se basa en el principio de anulación de la fuerza; en este método el diseño de las piezas polares del electroimán está realizado de tal modo que sólo existe gradiente de campo en la dirección horizontal X mientras que las componentes del campo magnético en el plano vertical YZ son uniformes, por lo que su gradiente es nulo.

La muestra está situada al final de una varilla rígida que está introducida en un campo magnético inhomogéneo en la dirección del eje X. El gradiente de campo es perpendicular al eje de la varilla, de modo que tiende a empujar a la muestra fuera de la situación de equilibrio. Dependiendo de que la muestra estudiada sea paramagnética o diamagnética la fuerza F_x que experimenta se dirige, respectivamente, hacia valores mayores o menores del gradiente de campo $H \cdot \nabla H$. En estas condiciones un dispositivo de servocontrol mide la fuerza de compensación F_c necesaria para que la muestra vuelva a su posición inicial.

Las partes fundamentales que componen es magnetosusceptómetro son:

- Un electroimán Drusch conectado a una fuente de alimentación bipolar de intensidad constante que posee las piezas polares talladas de tal modo que el producto $H \cdot \nabla H$ es constante en la dirección X.

- Un criostato Oxford Instruments CF 1200 colocado entre las piezas polares del electroimán que permite realizar las medidas de susceptibilidad magnética entre 4.2 y 500 K. Las medidas a temperaturas inferiores a la ambiente se realizan mediante

el paso de una corriente de helio cercana a su temperatura de ebullición (4.2 K). El flujo de helio gas se controla con una consola VTC-30 Oxford Instruments y el arrastre se lleva a cabo con una bomba rotatoria especial.

-Una cabeza de medida realizada de una aleación no magnética y que se compone de una parte móvil (un cilindro al final del cual se encuentra la muestra) y un dispositivo magneto-óptico para controlar automáticamente la posición de la muestra.

-Es necesario que exista un buen sistema de vacío tanto en el interior del criostato, para evitar la condensación, como en la cámara externa del mismo con el fin de conseguir un buen aislamiento térmico. Dichas condiciones de vacío se consiguen mediante una bomba rotatoria conectada en serie con una difusora de silicona.

-Un ordenador que controle todas las variables del sistema.

-Un gaussímetro (sonda Hall) con objeto de determinar el campo magnético en la posición de la muestra. La medida se basa en que el campo en la zona donde se encuentran el gaussímetro y el campo efectivo aplicado a la muestra están relacionados linealmente.

El equipo permite detectar cambios en la susceptibilidad de $2 \cdot 10^{-10}$ emu/g. En relación al momento magnético la sensibilidad resulta ser de 10^{-6} emu para un campo aplicado de 1.5 T. El rango de señal que corresponde a la fuerza F_x en unidades arbitrarias está comprendido entre 1 y $2 \cdot 10^5$ lo que hace que el equipo sea muy versátil y adecuado para la medida de compuestos de características muy diferentes.

El calibrado del aparato tiene por objeto conocer el valor de $H \cdot \nabla H$ en la zona útil que está situada entre las piezas polares del electroimán. Se realiza con una sustancia patrón que debe ser estable y presentar valores de susceptibilidad

conocidos y reproducibles.

Procedimiento de sinterización

El proceso de sinterización se llevó a cabo en un horno Chesa siguiendo un programa de calentamiento cuyo esquema se representa en la Figura 3.4.5.. Las muestras se colocaron sobre navecillas de alúmina cubiertas de lechos de YBaCuO sinterizado.

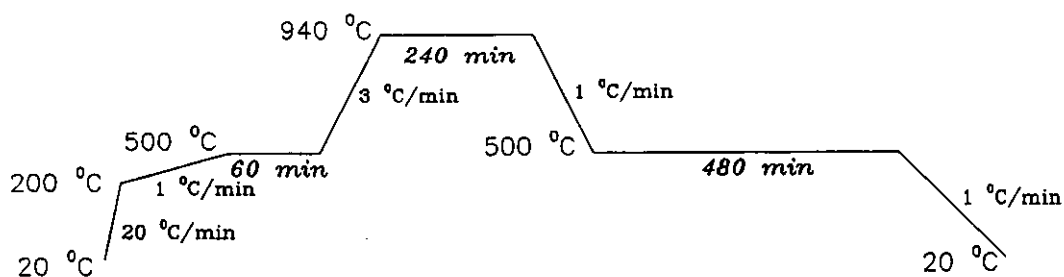


Figura 3.4.5.- Esquema del programa térmico seguido en el proceso de sinterización.

Microscopía electrónica de barrido

La microscopía electrónica de barrido (SEM) se llevó a cabo sobre muestras fracturadas en impacto. Las superficies de rotura se montaron sobre un portamuestras de aluminio y fueron recubiertas con aleación Au/Pd (30 μ m) utilizando un metalizador Bio-Rad SC-515, y observadas en un microscopio Hitachi 52100 bajo un potencial de aceleración de 15 kV.

Microscopía óptica de reflexión

La microscopía óptica de reflexión (ROM) se realizó en un microscopio óptico Jenaval equipado con una cámara fotográfica Pentacon B 100 M.

Rayos X

La difracción de las muestras se realizó con un difractómetro Sieman's D-500 using Ni-filtered CuK α X ray beam excited at 40 kV.

3.5.- CONCLUSIONES

- En función de los resultados obtenidos en la caracterización eléctrica de los sistemas PVDF/PS/Cu, PVDF/PS/N y PVDF/PS/YBaCuO es posible extraer las siguientes conclusiones:

Sistema PVDF/PS/Cu. Aplicando la espectroscopía de impedancia compleja se han obtenido arcos de impedancia que se van cerrando a medida que la concentración de cobre aumenta. A partir de los datos de conductividad (no muy altos e independientes de la composición polimérica) se puede considerar a estos materiales ubicados en la frontera entre los aislantes y los semiconductores; su circuito equivalente responde a una resistencia y un condensador en paralelo en el plano de las impedancias y el mecanismo de conducción tiene lugar por efecto túnel debido a la mojabilidad de la carga por el polímero que impide la interconexión de las partículas.

Sistema PVDF/PS/N. La forma de los arcos registrados por espectroscopía de impedancia compleja de estas muestras así como los datos de conductividad varían enormemente con la concentración de negro de carbono. Cuando la concentración de negro de carbono es baja (2%) el material se comporta como un aislante; a partir de un 10% la conductividad aumenta de forma considerable adoptándose un mecanismo de conducción tipo percolativo; las muestras que contienen porcentajes de negro del 30% o superiores presentan arcos en el plano de las admitancias y un efecto inductivo importante y por tanto se trata de materiales que desde el punto de vista conductor son semejantes a los metales, con un circuito equivalente constituido por una resistencia y una bobina colocadas en serie en el plano de las admitancias.

Sistemas PVDF/PS/YBaCuO. No se obtienen arcos cerrados lo cual indica que son materiales aislantes, como así lo confirman los bajos valores de conductividad

obtenidos que además son independientes de la concentración de carga y de la composición polimérica. Este comportamiento se debe a la gran adhesión que existe entre la cerámica y el polímero que impide la interconexión de las partículas necesaria para que tenga lugar un mecanismo de conducción percolativo e incluso un efecto túnel, ya que las partículas no están lo suficientemente próximas.

- El análisis eléctrico en función de la temperatura de las muestras PVDF/PS/YB/Cu y PVDF/PS/YB/N aportó los resultados que resumimos a continuación:

Los sistemas PVDF/PS/YB/Cu, independientemente de cual sea su composición, no muestran un salto brusco de la conductividad en función de la temperatura; este hecho, unido a los bajos valores de conductividad obtenidos, nos confirma a estos materiales como aislantes en los que no ha sido posible conseguir la percolación de las partículas de YBaCuO y que por tanto no poseen propiedades superconductoras desde el punto de vista eléctrico.

La conductividad de los composites PVDF/PS/YB/N es función de la concentración de negro de carbono; para las mezclas YB/N 40/10 los valores de la conductividad son los característicos de materiales semiconductores en la frontera con los conductores, cuya variación con la temperatura depende de la composición polimérica del sistema; cuando la fracción de negro de carbono es superior (YB/N 30/20) las muestras presentan inducción y se las puede considerar como un metal en cuanto a los valores de conductividad se refiere; la conductividad disminuye en función de la temperatura lo cual es una característica de los conductores de tipo metálico. Sin embargo en ningún caso se produce el esperado aumento brusco de la conductividad a las temperaturas estudiadas. Nuevamente podemos afirmar que entre

las partículas de YBaCuO no existe interconexión, no hay percolación y por tanto estos compuestos no tienen temperatura crítica.

- Los datos obtenidos en la determinación de la susceptibilidad magnética en función de la temperatura nos permiten extraer las siguientes conclusiones:

Todas las muestras PVDF/PS/YB/Cu y PVDF/PS/YB/N registran un salto en la susceptibilidad magnética a temperaturas críticas próximas a la temperatura crítica del YBaCuO puro (≈ 100 K). Por tanto todas las muestras son superconductoras desde el punto de vista magnético independientemente del contenido de Cu, N o de la composición polimérica.

- El estudio eléctrico de las muestras sinterizadas a través de la técnica de cuatro puntas nos permite afirmar que ninguna de ellas (PVDF/PS/YB/Cu y PVDF/PS/YB/N) presenta transición superconductor. Analizadas por rayos X se descubre que el proceso de sinterización destruye la estructura superconductor del YBaCuO, debido probablemente a que la combustión de los polímeros reduce el contenido de oxígeno de la cerámica desapareciendo su fase ortorrómbica, responsable del comportamiento superconductor.

- El análisis eléctrico y magnético de los sistemas PP/YB, PP/YB/Cu y PP/YB/N nos ha permitido extraer las siguientes conclusiones:

La espectroscopía de impedancia compleja a temperatura ambiente nos indica que los composites PP/YB son aislantes a todas las concentraciones; cuando se les añade cobre (PP/YB/Cu) el panorama no varía y sin embargo al sustituir el cobre por negro de carbono (PP/YB/N) la conductividad aumenta 6 o 7 órdenes de magnitud

como consecuencia de la percolación de las partículas de negro.

La microscopía óptica de reflexión (ROM) demuestra que la baja conductividad de los composites que no contienen negro no se debe a que el YBaCuO haya perdido la estructura ortorrómbica en el proceso de síntesis sino a la falta de interconexión entre las partículas fruto de la excelente adhesión (mojabilidad) de las cargas por el PP.

Las medidas de susceptibilidad magnética confirman una transición crítica a una temperatura próxima a 100 K, pero en las medidas de conductividad en función de la temperatura no aparece el salto brusco esperado a temperaturas próximas a la crítica del YBaCuO, por lo que podemos afirmar que todas las muestras son superconductoras desde el punto de vista magnético pero no eléctrico.

- Tras el proceso de sinterización las muestras PP/YB, PP/YB/Cu y PP/YB/N mantienen su forma original con unas propiedades mecánicas en general buenas.

En el análisis de rayos X de las muestras sinterizadas se obtiene siempre el mismo tipo de difractograma correspondiente a la forma ortorrómbica del YBaCuO, lo cual es una prueba muy importante de que hemos logrado sintetizar composites *poliméricos superconductores de YBaCuO*.

Estos resultados fueron confirmados mediante la determinación del parámetro de ortorrómbicidad, el contenido de oxígeno de todas las muestras y la microscopía electrónica de barrido (SEM).

La determinación de la temperatura crítica se realizó empleando la técnica de cuatro puntas y todas las muestras experimentan un salto en la resistividad en el entorno de los 100 K.

Los ensayos de susceptibilidad magnética muestran asimismo un salto en este

mismo rango de temperatura en todos los casos.

Estos resultados confirman la naturaleza superconductora de estos materiales tanto desde el punto de vista eléctrico como magnético.

3.6.- BIBLIOGRAFÍA

- 1.- Z.S. Petrovic, B. Martinovic, V. Divjacovik y J. Bumdinski, J. Appl. Polym. Sci., **49** (1993) 1659.
- 2.- A.K. Sharma, V. Adinarayana y D.S. Sagar, Polym. Int., **25** (1991) 167.
- 3.- R.H. Baughman, Makromol. Chem., Makromol. Symp., **51** (1991) 193.
- 4.- B. Srosati, Mat. Sci. Forum., **42** (1989) 207.
- 5.- R.D. Sherman, L.M. Middleman y S.M. Jacobs, Polym. Eng. Sci., **23(1)** (1983) 36.
- 6.- K. Miyasaka, K. Watanabe, E. Jojima, H. Aida, M. Sumita y K. Ishikawa, J. Mater. Sci., **17** (1982) 1610.
- 7.- J.E. Fromer, R.L. Eisenbauer y P.R. Chance, Proc. Org. Coat Appl. Polym. Sci., **48** (1983) 551.
- 8.- T. Inabe, J.F. Lomax, T.J. Marks, J.W. Lyding, C.R. Kannewurf y K.J. Wynne, Macromolecules, **17** (1984) 260.
- 9.- S.E. Tunney, J. Suenaga y J.K. Stille, Macromolecules, **16** (1983) 1398.
- 10.- R.M. Whitner Ed. "Electromagnetism", Prentice-Hall Inc., NY (1952) Pags 171-180.
- 11.- M Kleitz y J.H. Kennedy, "Fast ion transport in solid", Ed. P. Vaghighta, North Holland, Amsterdam (1979) Pag 185.
- 12.- Y.T. Tasai y D.H. Whitmore, Solid State Ionics, **7** (1982) 129.
- 13.- J.R. MacDonald, A. Hooper y A.P. Lehnen, Solid State Ionics, **6** (1982) 65.

- 14.- B.A. Boukamp, *Solid State Ionics*, **20** (1986) 31.
- 15.- M. Romero, V. Feliu y J.R. Jurado, "Third Euro-Ceramic", Ed. P. Durán y J.F. Fernández, Faenza Editrice Ibérica SL, Madrid (1993).
- 16.- M. Romero, Trabajo Fin de Carrera, Ingenieros Industriales, UNED (1992).
- 17.- J.E. Bauerle, *J. Phys. Chem. Solids*, **30** (1969) 2657.
- 18.- K.S. Cole y R.H. Cole, *J. Chem. Phys.*, **9** (1941) 341.
- 19.- T. Otero y E. Angulo, Reunión de Materiales Poliméricos, Valencia (1991) Preprints Pag 285.
- 20.- D. Ponnusamy y K. Raul Chandar, "HTS Materials Bulk Processing and Bulk Applications", Eds. C.W. Chu, W.K. Chu, P.H. Hor y K. Salama, World Scientific, Singapore (1992) Pag 389.
- 21.- A. Benlhachemi, S. Golec y J.R. Gavarri, *Physica*, **C209** (1993) 353.
- 22.- J.C.W. Chien, *Polym. Bull.*, **21** (1989) 1.
- 23.- J.S. Moya, C. Baudin y P. Miranzo, "Encyclopedia of Physical Science and Technology", Academic Press Inc., NY (1987) Vol2 Pag 669.
- 24.- G.C. Kuczynski, "Sintering and related phenomena", *Material Science Research*, Plenum Press (1973) Vol2.
- 25.- P. Durán, J.L. Acosta, C. Moure, J. Rincón, J.R. Jurado, C. Pascual, P. Recio, J.F. Fernández y J. Tartaj, "Superconductivity in Spain", Ed. Programa Midas (1990) 93.
- 26.- M. Ain, J.M. Delrieu y A. Menelle, V. Orsay: High T_c Superconductor Preprint, Vol.8 (1988).
- 27.- T. Wolf, *Physica*, **C153** (1988) 351.

4.- CONCLUSIONES GENERALES

En la primera parte de esta memoria se ha llevado a cabo el estudio de la microestructura y la compatibilidad del sistema PVDF/PS en presencia de un polímero (PVA), dos cargas conductoras (N y Cu) y una cerámica superconductora (YBaCuO). Este análisis ha dado lugar a los resultados que de forma resumida exponemos a continuación:

- La mezcla binaria PVDF/PS es incompatible en todo el rango de composiciones estudiadas.
- La mezcla binaria PVDF/PVA es compatible en todo el intervalo de composiciones.

- La compatibilidad del sistema ternario PVDF/PS/PVA es función del porcentaje de PVA que contenga. Así, en general el análisis de los resultados obtenidos indica que la incorporación de un 30% en volumen de PVA consigue compatibilizar a la mezcla PVDF/PS.

- La presencia de N, Cu o YBaCuO en los sistemas PVDF/PS/carga afecta de forma diversa a la compatibilidad y a la microestructura del sistema básico PVDF/PS. En general son mezclas bastante homogéneas con sus propiedades mecánicas mejoradas respecto a los sistemas sin carga de la misma composición y en los que se observa que estas últimas son capaces de modificar la microestructura y mejorar la compatibilidad entre los dos polímeros.

En la segunda parte del trabajo se realiza el estudio de las propiedades eléctricas y magnéticas de los composites sintetizados, que esquemáticamente han dado como resultado las conclusiones que se detallan a continuación:

- Las mezclas PVDF/PS/carga tienen características eléctricas muy diferentes dependiendo de la naturaleza de la carga añadida; cuando es cobre metálico se trata de materiales con conductividades intermedias a las de los aislantes y los semiconductores; si es negro de carbono en concentraciones superiores al 10% los composites pueden ser considerados semejantes a los metales desde el punto de vista de su conductividad y por último, si la carga es la cerámica YBaCuO los bajos valores de conductividad indican que son materiales aislantes independientemente de la composición.

La conductividad de los sistemas PVDF/PS/YB/carga sigue las mismas pautas que se han comentado en el apartado anterior en relación a que la carga incorporada sea negro de carbono o cobre metálico. Estos últimos son materiales aislantes y

aquellos con la concentración más elevada de negro de carbono llegan a alcanzar conductividades de tipo metálico. Sin embargo en ningún caso se produce un salto brusco de la conductividad en función de la temperatura que indique el carácter superconductor de estos sistemas desde el punto de vista eléctrico. Por el contrario las medidas realizadas para la determinación de la susceptibilidad magnética en función de la temperatura detectan en todos los casos un salto a temperaturas críticas próximas a la del YBaCuO puro (≈ 100 K). Por tanto todas las muestras son superconductoras desde el punto de vista magnético.

Todos los composites PVDF/PS/YB/carga se sometieron a un proceso de sinterización, después de cual las probetas mantuvieron su forma original así como unas propiedades mecánicas sumamente aceptables. A continuación se realizó su estudio eléctrico que nuevamente confirmó la ausencia de superconductividad en estos sistemas, debido a la desaparición de la fase ortorrómbica del YBaCuO, responsable de la superconductividad, durante la combustión polimérica en la sinterización, como queda demostrado por rayos X.

Composites a base de compuestos de PP no sinterizados

- El análisis eléctrico de los sistemas PP/YB, PP/YB/N y PP/YB/Cu no sinterizados mediante espectroscopía de impedancia compleja a temperatura ambiente no aporta resultados novedosos con respecto a los compuestos en que la matriz polimérica era PVDF/PS.

- El análisis de las propiedades magnéticas de los composites basados en PP no sinterizados confirma una transición crítica, es decir, un salto en la susceptibilidad magnética a una temperatura cercana a 100 K.

- No ocurre lo mismo con las medidas de conductividad en función de la temperatura ya que no se observa un salto indicativo de que estos compuestos transmitan la corriente eléctrica a su través con resistencia cero por debajo de una determinada temperatura crítica.

Composites a base de compuestos de PP sinterizados

- Tanto los ensayos magnéticos como los eléctricos demuestran el carácter superconductor de los sistemas PP/YB, PP/YB/N y PP/YB/Cu sinterizados, detectándose temperaturas críticas en el entorno de los 100 K.

- Los difractogramas de rayos X de todas las muestras se corresponden con la forma ortorrómbica del YBaCuO, prueba indiscutible de nos encontramos ante composites poliméricos superconductores.

- Estos resultados se confirmaron mediante la determinación del parámetro de ortorrómbicidad y el contenido de oxígeno de todos los composites, que nuevamente demostraron la naturaleza superconductora de estos materiales, con la ventaja añadida de ser materiales fácilmente conformables y con unas propiedades mecánicas más que aceptables.