

Propuesta de una metodología para medidas de propiedades ferroeléctricas en polímeros

Proposal of a methodology for the ferroelectricity properties mensuration in polymers

MSc. *Márian Pérez-Pérez*^I, Dr. C. *Ángel Tomás Pérez-Rodríguez*^{II},
Dr. C. *José María Fernández-Santín*^{III}

marian.perez@uho.edu.cu, aperez@uho.edu.cu

^I *Universidad de Holguín. Dpto. Ingeniería Industrial, Holguín, Cuba;* ^{II} *Universidad de Holguín, Grupo de Investigación de Materiales y Ambiente, Holguín, Cuba;*
^{III} *Universidad Politécnica de Cataluña, Dpto. Ing. Química, ETSIB, Barcelona, España.*

Recibido: día de mes de año

Aprobado: día de mes de año

Resumen

Se propone una metodología para la medición de propiedades eléctricas activas en materiales poliméricos, centrándose específicamente en la medida de la respuesta ferroeléctrica. Las muestras para los ensayos, se obtuvieron en forma de película a partir de poli-fluoruro de vinilideno, teniendo en cuenta el control de la cristalinidad. Los especímenes se orientaron mecánicamente en un laminador abierto de rodillos a temperaturas determinadas, siendo metalizadas en un evaporador de alto vacío. Los ensayos de ferroelectricidad se realizaron a temperatura ambiente en un equipo construido en los laboratorios del departamento de Física Aplicada de la Escuela Técnica Superior de Ingenieros en Telecomunicaciones de Barcelona (ETSITB). El equipo utilizado para las medidas de ferroelectricidad así como los métodos y procedimientos empleados, son adecuados a trabajos docentes e investigativos vinculados con la preparación y determinación de propiedades eléctricas activas en polímeros, pudiéndose aplicar a otros tipos de materiales ferroeléctricos.

Palabras clave: metodología, ferroelectricidad, polímeros, poli (fluoruro de vinilideno).

Abstract

A methodology is proposed to measure active electrical properties of polymeric materials focusing specifically ferroelectric response. The samples were obtained in the form of a film from polyvinylidene fluoride taking into account the control of the crystallinity. The specimens were mechanically oriented in an open roller mill at certain temperatures, being metallized in a high vacuum evaporator. The ferroelectricity tests were carried out at room temperature in a facility specially designed for that purpose, in the laboratories of the department of Applied Physics of the Higher Technical School of Telecommunications Engineering of Barcelona (ETSITB). The equipment used for ferroelectricity measurements, as well as the methods and procedures used, are suitable for teaching and research work related to the preparation and determination of active electrical properties in polymers, and can be applied to other types of ferroelectric materials.

Keywords: methodology, ferroelectricity, polymers, poly (vinylidene fluoride).

Introducción

Los materiales ferroeléctricos poseen propiedades cuya medida es indispensable para su aplicación en numerosos dispositivos electrónicos como sensores, detectores infrarrojos, filtros de microondas, entre otros [1, 2]. La preparación de muestras para medidas de ferroelectricidad en materiales de ingeniería en general y en particular de los polímeros, cobra especial relevancia no solo por el interés creciente que tienen para nuevas aplicaciones si no por los métodos y procedimientos que se empleen para obtenerlas ya que deben tener bajos espesores y estar debidamente orientadas.

La metodología es una parte esencial en trabajos docentes e investigativos, ya que permite sistematizar los procedimientos y técnicas que se requieren para concretar un objetivo específico, constituyendo un recurso que deriva de una posición teórica y epistemológica para la selección de técnicas específicas de investigación. Por lo tanto, puede entenderse como metodología al conjunto de procedimientos que determinan una investigación de tipo científico o marcan el rumbo de una exposición doctrinal [3].

La metodología que se propone está basada en investigaciones realizadas para la determinación de propiedades eléctricas activas en materiales poliméricos. Para ilustrar su aplicación, se ha tomado como ejemplo el trabajo investigativo realizado en la obtención de muestras del poli-fluoruro de vinilideno $(-\text{CH}_2\text{CF}_2-)_n$. El poli-fluoruro de vinilideno (PVDF) es un fluoropolímero termoplástico que presenta especial interés en diferentes ramas de la electrónica.

Este trabajo tiene como objetivo desarrollar una metodología para la preparación de muestras que se utilizan en las medidas de propiedades ferroeléctricas a escala de laboratorio y se explica el procedimiento de cada uno de los ensayos realizados. En concreto, se aporta una herramienta metodológica que sirva de guía para sistematizar conocimientos de la ciencia de los polímeros y emplearlos en la determinación de propiedades, pudiendo extrapolarse a otros tipos de materiales ferroeléctricos.

Fundamentación teórica

En las últimas cinco décadas se han desarrollado materiales poliméricos con características eléctricas activas, centrándose sus estudios en el comportamiento ferroeléctrico. Polímeros de este tipo presentan gran interés para fabricar, por ejemplo, transductores electromecánicos porque se pueden producir en forma de películas delgadas, ligeras, resistentes y flexibles [2, 4, 5, 6]. El fenómeno de la ferroelectricidad

está relacionado con la inversión irreversible de los dipolos de un cristal sin ninguna variación de la estructura, provocada por un cambio de signo del campo externo aplicado y para que se produzca, el material tiene que cumplir con alguna de las siguientes características específicas [7, 8, 9]:

1. La cadena tiene que ser polar. Esto elimina los materiales con cadenas muy simétricas, como los polietilenos y también los polímeros asimétricos con una polaridad muy débil como los polipropilenos y poliestirenos.
2. El fenómeno de la ferroelectricidad está vinculado a la orientación del polímero y a su capacidad de exhibir un momento dipolar elevado. Es por ello que la estructura cristalina y la orientación que se logre en el material, influyen en esta propiedad.
3. En polímeros ferroeléctricos la fase cristalina retiene la polarización hasta una temperatura denominada de Curie, de modo que la temperatura de utilización debe ser inferior a ella. En polímeros cristalinos, la temperatura de transición vítrea (T_g) no representa un límite porque la polarización está encerrada en los cristales.

Para que un polímero presente características ferroeléctricas, es necesaria una deformación mecánica y una polarización eléctrica para orientar sus dipolos en la misma dirección. La manifestación experimental característica de esta, es el comportamiento de histéresis de la polarización como función del campo eléctrico aplicado. Esta aumenta con el campo, quedando un remanente cuando el campo cae a cero, necesitándose uno inverso (campo coercitivo) para despolarizar la muestra [7]. La mayor parte de los estudios de propiedades eléctricas de polímeros han estado dirigidos hacia el PVDF [8, 10, 11], sus copolímeros y mezclas [12, 13].

Desde el punto de vista estructural, el polifluoruro de vinilideno puede presentar cuatro formas de organización denominadas: I (β), II (α), III (γ) y IV δ (o α polar) [14 – 21]. Sin embargo, las que demuestran mayor respuesta ferroeléctrica son las formas I y IV. A pesar de ello, en muestras biorientadas que presentaban una mezcla de las formas I y II, se han observado valores de esta muy similares a la forma I [6]. Las formas I y IV pueden ser descritas a partir de celdas ortorrómbicas ($\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$) de parámetros $a = 8,58 \text{ \AA}$, $b = 4,91 \text{ \AA}$ y $c = 2,56 \text{ \AA}$; [19] y $a = 4,96 \text{ \AA}$, $b = 9,64 \text{ \AA}$ y $c = 4,62 \text{ \AA}$; [11] respectivamente, de ahí la importancia de la caracterización estructural para comprobar la orientación de las muestras.

Establecer una metodología para investigaciones aplicadas a cualquier material, requiere de un análisis pormenorizado de las etapas que comprende el trabajo experimental que se llevará a cabo, teniendo como premisa fundamental el cumplimiento estricto de los requisitos exigidos por las normas internacionales ASTM, ISO, UNE-EN, British Standard, para la realización de los ensayos. La metodología que se propone contiene 4 etapas, que son las siguientes:

1. Diseño de la investigación.
 - Antecedentes y estado actual de la temática.
2. Materiales y métodos empleados en la experimentación. En esta etapa se deben considerar los siguientes pasos:
 - Obtención de muestras
 - Caracterización física
3. Puesta a punto del equipamiento a utilizar.
4. Realización de los ensayos propuestos y análisis de los resultados.
 - Informe final y aspectos concluyentes de la investigación.

Métodos utilizados y condiciones experimentales

En este apartado se explican los métodos y las condiciones experimentales en base a las etapas de la metodología aplicadas a la obtención de las muestras, su caracterización y a la medida de las propiedades ferroeléctricas del PVDF.

Etapa 1: Diseño de la investigación

La planificación de la investigación científica se realiza en dos pasos: el planteamiento del problema que es donde se concibe el diseño de la investigación y la confección del proyecto [3]. El **problema** de la investigación en el presente trabajo, se puede definir de la siguiente manera: inexistencia de una metodología para la preparación de muestras de polímeros para determinar sus propiedades ferroeléctricas. El **objeto** está enmarcado en la medida de las propiedades eléctricas activas en materiales poliméricos y el campo de acción: la propuesta de una metodología para la preparación de muestras de polímeros para medidas de ferroelectricidad.

Hipótesis: la propuesta de una metodología para la medida de propiedades ferroeléctricas a partir de muestras de materiales poliméricos, potenciará el

conocimiento en esta área del conocimiento tanto en la docencia como en la investigación.

Las tareas propuestas se explicarán en cada una de las etapas de la metodología, prestando especial atención a los métodos utilizados y a la experimentación desarrollada.

Antecedentes y estado actual de la temática

Se realizará un análisis de los aspectos fundamentales que sirven de soporte para el desarrollo de la investigación, fundamentados en la revisión de diferentes fuentes bibliográficas relacionadas con el tema objeto de estudio lo que ha sido reflejado en el apartado correspondiente a la fundamentación teórica

Etapas 2: Análisis de materiales y de los métodos empleados en la experimentación

El poli (fluoruro de vinilideno) estudiado, corresponde al producto comercial Kynar 721 de Pennwalt Corp. (Sharples-Stokes Division of Pennwalt Corporation, USA) y fue suministrado en forma de resina para trabajos en el laboratorio.

Caracterización física

El PVDF se caracterizó mediante ensayos de calorimetría diferencial de barrido (DSC; ASTM D3418-15) [22] para determinar la temperatura de fusión (T_m) y la de cristalización (T_c). En el ensayo de DSC, se utilizó un calorímetro marca Perkin-Elmer DSC-4 (Differential Scanning Calorimetry (DSC) Instruments; PerkinElmer Inc. USA) con purga de nitrógeno y cápsulas cerradas de aluminio conteniendo 5 – 10 mg de muestra. La fusión se manifiesta en un pico endotérmico con subida más o menos gradual y regular, según la naturaleza e historia térmica de la muestra, y bajada brusca hasta recobrar la línea base. El área del pico es indicativa del grado de cristalinidad, por referencia al valor estimado para el polímero 100 % cristalino. Si la línea base se recobra y mantiene tras la fusión, puede decirse que el material es estable pudiéndose procesar por fusión. Lo contrario es indicio de descomposición y debe estudiarse con más detalle. En los materiales procesables por fusión puede estudiarse la cristalización por enfriamiento del fundido. Ahora se observará un pico exotérmico cuya posición y área indican el subenfriamiento necesario y la cristalización alcanzada para la velocidad de enfriamiento fijada. Las calorimetrías se llevaron a cabo con muestras en forma de película y a partir del polvo de la resina del PVDF, registrando un primer barrido a una velocidad de $20\text{ }^{\circ}\text{C min}^{-1}$. Inmediatamente después de la fusión, se procedió al enfriamiento lento de la muestra

(10 °C min⁻¹), pudiéndose observar un mínimo que se identifica con una transición exotérmica, correspondiente a la cristalización del material.

Preparación de muestras, o probetas, para ensayos

Preparación de películas. Control de la cristalinidad

Se han formado películas por enfriamiento del fundido. Controlando la velocidad de enfriamiento se puede intervenir en la morfología de la muestra enfriada, especialmente el tamaño de esferulita y el grado de cristalinidad. Para reducir la cristalinidad se ha enfriado lo más rápido posible. Para incrementarla, se han llevado a cabo tratamientos térmicos en atmósfera inerte y ocasionalmente bajo tensión, a temperaturas cercanas (20 – 30 °C) a la fusión.

Las películas se han formado en un molde preparado con hojas dobladas de papel de aluminio (la cantidad de hojas regula el espesor) de 35 x 35 mm que se sitúa entre placas metálicas recubiertas también con hojas de aluminio y untadas con una leve capa de silicona para evitar la adherencia. Las placas metálicas se colocan entre los platos de una prensa térmica de laboratorio con control de temperatura y regulación de presión. El polímero se compacta por prensado a 5 t, en forma de pastilla aplicando vacío durante 10 min. La pastilla se coloca en el centro del molde, de manera que cuando se alcance la temperatura de fusión y se aplique la presión de moldeo, fluya en todas direcciones con la misma intensidad. La compactación del polímero y una fluencia adecuada, permiten obtener películas sin microporos producidos por burbujas de aire, humedad o restos de disolvente, ni líneas de unión debidas al encuentro de flujos en direcciones opuestas que son causa de irregularidades y defectos.

Para favorecer la cristalización se rebasa la temperatura de fusión lo justo para conseguir buena fluidez (10 – 15 °C), se eleva la presión a 3 t y se controla la velocidad de enfriamiento. En la obtención de las películas con baja cristalinidad, se calentó el polímero 30 – 40 °C por encima de su punto de fusión, manteniéndolo bajo presión de 3 t durante 25 – 30 s para la formación de la película. Pasado este tiempo, el conjunto película – capas de aluminio – molde, se introduce en un baño de acetona-nieve carbónica a -80 °C. En cuanto al secado, las películas obtenidas ya están previsiblemente secas y se trata de mantenerlas así. Para ello se han mantenido en desecador bajo vacío a temperatura ambiente o inferior a 50 °C. Las medidas del espesor de las películas se realizaron con un micrómetro Mod. Uno-Check FE (Neurtek Instruments), calibrado para 50 y 295 micras.

Orientación de las muestras. Laminado

Con la orientación se modifica la distribución de propiedades del material en las diferentes direcciones, potenciándolas en la dirección de orientación a expensas de las otras. En películas la orientación puede ser uniaxial pero es muy frecuente la orientación biaxial en la que se favorecen las propiedades en el plano de la película, disminuyendo en la dirección del espesor lo que puede, en casos extremos, plantear problemas de deslaminación. La orientación está relacionada con la cristalinidad y puede ayudar a desarrollarla al imponer cierto grado de paralelismo a las cadenas. Por otra parte, en muestras ya cristalizadas, la orientación se impone a los cristales, orientando una o dos de sus aristas en la dirección del esfuerzo. El resultado puede ser una notable modificación de las propiedades respecto a las del material isótropo. Al aumentar el esfuerzo se produce deformación en los propios cristales que puede llegar a cambiar la morfología de esferulítica, con estirado laminar, a fibrilar. El cambio puede llegar al nivel de estructura cristalina, lo cual puede ser necesario para propiedades sensibles a la misma como son las eléctricas. La difracción de rayos-X es necesaria para la comprobación de la orientación de las muestras.

Para obtener las muestras orientadas, el laminado se realizó con probetas rectangulares de tamaños variables. Para la orientación de una muestra a difractar se utilizaron tiras estrechas de 30 x 1 mm; en la obtención de probetas para las medidas ferroeléctricas se utilizaron de 30 x 10 mm cortadas de las películas preparadas por fusión. La temperatura de laminado fue de unos 20 a 30 °C por debajo de la fusión del material.

Muestras orientadas biaxialmente: Mediante el laminado de las películas, es posible obtener una orientación adecuada de los polímeros. Dado que el material es sometido a esfuerzos en dos direcciones: longitudinal y transversal, se produce la biorientación del mismo. Este proceso generalmente se realiza en laminadores abiertos de rodillos cilíndricos, con control de temperatura y regulación mecánica de la holgura entre estos. En el laminador utilizado en el trabajo, el giro de los rotores se realiza mediante la manivela, debiéndose controlar en lo posible para evitar deformaciones suplementarias en la película.

Microscopía óptica

En el trabajo se ha utilizado la microscopía óptica de polarización Nikon Labophot (Nikon Instruments Inc.) con objetivos de 4, 10 y 40 aumentos para estimar la cristalinidad en películas obtenidas por fusión y valorar el grado y la uniformidad de

orientación de las muestras a ensayar. La resolución del microscopio utilizado fue de 5 – 10 micras.

Difracción de rayos-X

La difracción de rayos-X constituye uno de los métodos más ampliamente utilizado en el estudio y resolución de estructuras cristalinas de polímeros y de cualquier sustancia sólida. Las cámaras de geometría plana tienen un diseño sencillo y las que se encuentran disponibles en el laboratorio son del tipo Warhus (W. H. Warhus, Co. Willmington Delaware, USA), poseen colimadores de orificio intercambiable en función de la resolución angular deseada, permiten distancias muestra-película en un intervalo de 1,7 a 32 cm y pueden usarse en condiciones de vacío o bajo flujos de nitrógeno o helio. Para difractar muestras de las películas, se fijan al colimador orientándolas respecto al haz de rayos-X, según la difracción que se desee registrar.

Interpretación de diagramas de difracción de rayos-X

Para la caracterización estructural de polímeros mediante difracción de rayos-X son prácticamente imprescindibles muestras orientadas, pues de este modo se accede a aspectos esenciales como son la periodicidad a lo largo de las cadenas y las características del empaquetamiento de las mismas. Cuanto mejor sea la orientación y mayor la cristalinidad, más completa será la interpretación. En la orientación biaxial se impone a las cadenas un plano en vez de una dirección y los diagramas que resultan son de gran ayuda en la confirmación de la estructura supuesta, lo que permite consideraciones de simetría cristalina y asignación de índices a cada reflexión.

Preparación de muestras para medidas eléctricas. Orientación. Metalizado

Para las medidas ferroeléctricas las muestras se prepararon en forma de película, se orientaron por laminado, metalizándose por evaporación en alto vacío. Las películas se formaron a partir del fundido de la resina de PVDF. Se partió de películas de espesor 0,1 mm cortadas en tiras rectangulares de 30 x 10 mm, sometándose a laminado y a una temperatura de 90 – 110 °C. Antes de efectuar el corte, se desechó la parte correspondiente al perímetro de la película, eliminando unos 2 mm de cada lado. Para obtener el espesor adecuado en la muestra orientada, la holgura entre los cilindros se reguló de forma mecánica mediante tornillos manteniendo la velocidad de giro constante. Para evitar la deformación superficial de la película por el efecto simultáneo de la temperatura y el calandrado, se tiró del extremo saliente de la lámina con pinzas. A la muestra obtenida se le eliminó, por corte, 1 mm de cada lado y 5 de ambos

extremos, comprobando la uniformidad de la superficie con el micrómetro, así como la orientación y la no existencia de poros y grietas, mediante microscopía óptica de luz polarizada. Finalmente, la probeta orientada se cortó en trozos con un área aproximada de 1 cm^2 .

Entre el total de muestras calandradas se seleccionaron las que estaban más orientadas, procediendo a metalizar una superficie circular, por ambas caras, que no excedió los 25 mm^2 , constituyendo los electrodos de la muestra. Para ello se depositó oro utilizando un equipo de pulverización catódica Balzers Union FL-9496 de German Corporate Office & ASC, Oerlikon Balzers Coating Germany GmbH. Las probetas metalizadas se guardaron en desecador con vacío a temperatura ambiente, hasta el momento del uso.

Puesta a punto de equipos e instalaciones. Medida de ferroelectricidad

En el trabajo se utilizó una instalación experimental diseñada y construida en el departamento de Física Aplicada de la Escuela Técnica Superior de Ingenieros de Telecomunicaciones de Barcelona (ETSITB), por lo que fue necesario probar su correcto funcionamiento, midiendo la respuesta ferroeléctrica de muestras de cerámica PZT. En la figura 1 se muestra el esquema de la instalación utilizada en la medida de ferroelectricidad.

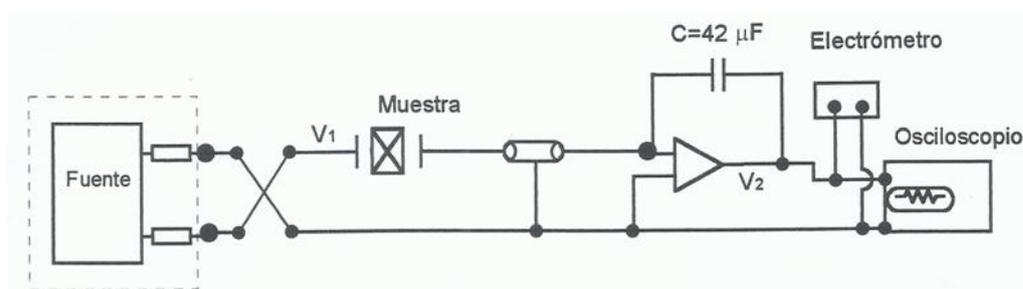


Fig 1. Esquema de la instalación experimental utilizada en la medida de ferroelectricidad

La probeta, colocada convenientemente entre los electrodos metálicos del portamuestras, se somete a un campo manualmente ajustable generado por una fuente de alta tensión, con capacidad de regulación desde 0,1 a 6 kV. La tensión V_1 es proporcional al campo E , V_2 permite medir la carga ($Q = C V_2$) proporcional a la polarización D . Así, se pueden obtener lazos de histéresis en función del desplazamiento (D , en mC m^{-2}) y el campo aplicado (E , en MV m^{-1}). El periodo fue de 640 s y el campo máximo aplicado de 200 MV/m.

Los resultados que se explican a continuación, constituyen un ejemplo de la aplicación de la metodología propuesta para la medición de las propiedades ferroeléctricas en general para polímeros y en particular para el polifluoruro de vinilideno.

Resultados y discusión

Se explican los resultados obtenidos en la obtención de las muestras para las medidas ferroeléctricas a escala de laboratorio, con el correspondiente análisis adaptando estos a la etapa 3 de la metodología.

Etapa 3: Realización de los ensayos propuestos y análisis de los resultados

Caracterización física

Mediante DSC se determinó la temperatura de fusión del PVDF ($T_m = 170\text{ °C}$) y la de cristalización ($T_c = 134\text{ °C}$). El comportamiento térmico que caracteriza a este material, permite su procesamiento por fusión.

Obtención de muestras, o probetas, para ensayos

Preparación de películas. Control de la cristalinidad: Las películas se prepararon por fusión y enfriamiento lento. De esta manera se obtienen muestras cristalinas, caracterizadas por una alta densidad esferulítica observable a través del microscopio con luz polarizada.

Orientación de las muestras. Laminado:

Una vez obtenidas las películas cristalinas, las tiras cortadas de éstas se sometieron a laminado, a temperaturas que oscilaron entre 90 y 110 °C . Como resultado se obtuvieron muestras orientadas de espesores comprendidos entre 20 y $45\text{ }\mu\text{m}$.

Difracción de rayos-X. Interpretación de diagramas: el cálculo de los espaciados y el realizado en base a la celda ortorrómbica (tabla 1) mostró el predominio de la forma I, aunque existen restos de la IV como indica un espaciado a $3,35\text{ \AA}$, que se corresponde con la celda ortorrómbica propuesta para esta forma [11]. La correlación entre los espaciados observados y calculados es buena, por lo que podemos concluir que estamos en presencia de muestras orientadas en las que predomina la forma I del PVDF.

TABLA 1. ESPACIADOS OBSERVADOS Y CALCULADOS (Å) PARA EL PVDF. CELDA ORTORRÓMBICA (A = 8,58 Å, B = 4,91 Å Y C = 2,56 Å; $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$)

Polvo ^a	Fibra observados ^b	Calculados	hkl
4,95 (f)	4,93 (mf)	4,91	(100)
4,28 (mf)	4,29 (f)	4,29	(020)
2,46 (d)	2,48 (m)	2,47	(130)
2,55 (d)	2,59 (f)	2,56	(001)
2,33 (d)	2,31 (d)	2,27	(101)
-	2,23 (d)	2,20	(111)

^a Correspondiente a una película obtenida por fusión y enfriamiento lento

^b Espaciados observados en la muestra orientada por laminado donde predomina la forma I.

md: muy débil; d: débil; m: medio; f: fuerte; mf: muy fuerte

Puesta a punto de equipos e instalaciones. Medida de ferroelectricidad

Las medidas de ferroelectricidad, realizadas primero con una muestra de cerámica (PZT) y después con PVDF, demostraron la funcionalidad de la instalación utilizada y las amplias posibilidades que presenta en este campo. En la figura 2 se muestra el ciclo de histéresis obtenido para la muestra de cerámica.

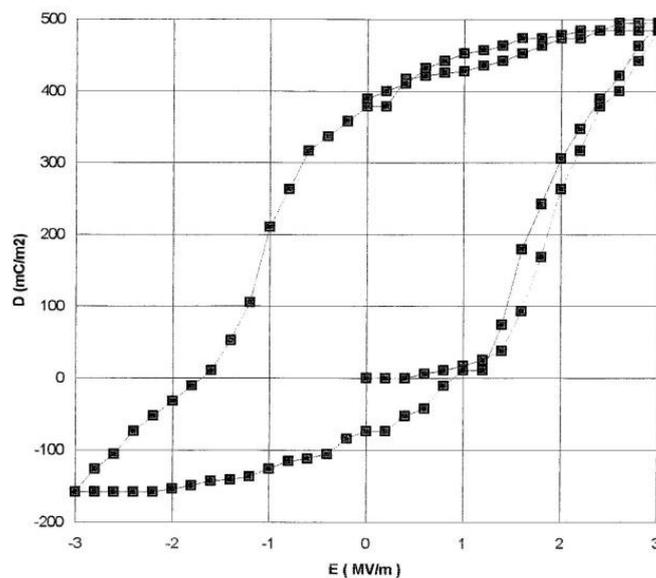


Fig. 2. Ciclo de histéresis obtenido para la muestra de cerámica PZT

El ciclo de histéresis obtenido para las muestras laminadas de PVDF (fig. 3) se caracteriza por una polarización remanente de 48 mC m⁻² y un campo coercitivo de 65 MV m⁻¹. En la tabla 2 se muestran los resultados comparativos de ciclos de histéresis, obtenidos por otros autores con el PVDF [6] y con el nylon 11 [7, 9]. Entre paréntesis aparecen las formas cristalinas del polifluoruro de vinilideno.

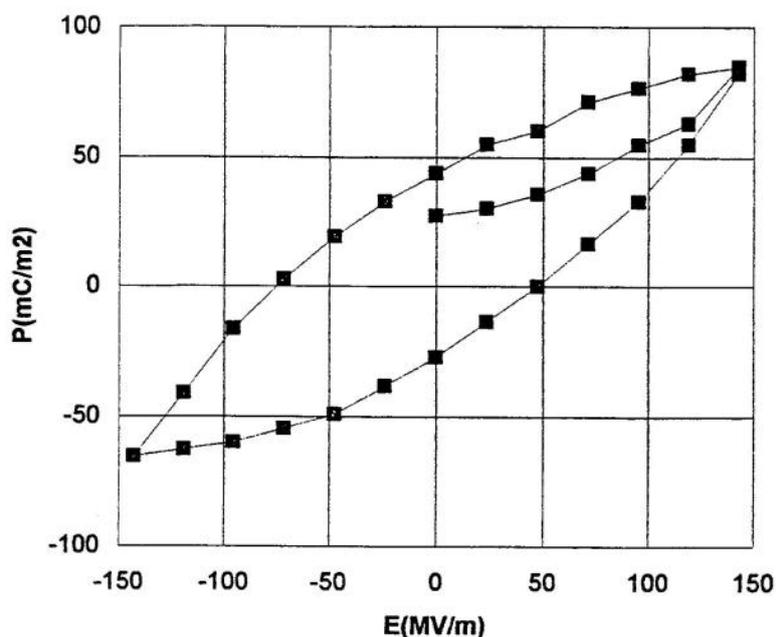


Fig. 3. Ciclo de histéresis obtenido para las muestras laminadas de PVDF.
Espesor de la muestra: 42 µm

TABLA 2. RESULTADOS COMPARATIVOS DE MEDIDAS FERROELÉCTRICAS

Polímero	Pr (mC m ⁻²)	Ec (MV m ⁻¹)	Temperatura ^a
PVDF (I + IV)	48	70	25
PVDF (I) ^b	58	90	25
PVDF (I + II) ^c	63	90	25
Nylon 11 ^d	58	56	25

^aTemperatura de realización de las medidas ferroeléctricas

^{b, c}Nalwa, 1985

^dScheinbeim, 1992; 1993

Con respecto a la instalación utilizada en las medidas de ferroelectricidad, consideramos que es apropiada para estos fines y que tanto la metodología como los métodos y procedimientos empleados, son adecuados a trabajos docentes e investigativos

vinculados con la preparación y determinación de propiedades en polímeros, pudiéndose aplicar a otros tipos de materiales ferroeléctricos.

Etapas 4: Informe final de la investigación.

El informe final debe contener todos los aspectos del protocolo, los descubrimientos, las conclusiones y las recomendaciones (en caso de que se desee recomendar algún aspecto que se considere importante).

Conclusiones

Se propone una metodología para la preparación de muestras de polímeros que se utilizan en las medidas de propiedades ferroeléctricas, explicándose el procedimiento de cada uno de los ensayos realizados en especímenes obtenidos a partir de poli-fluoruro de vinilideno. Se analizan las 4 etapas de la metodología y los pasos a seguir para el desarrollo de la investigación. La metodología propuesta, la instalación experimental utilizada para las medidas de ferroelectricidad así como los métodos y procedimientos empleados, son adecuados a trabajos docentes e investigativos vinculados con la preparación y determinación de propiedades eléctricas activas en polímeros, pudiéndose aplicar a otros tipos de materiales ferroeléctricos.

Agradecimientos

Los autores agradecen la colaboración prestada por el Dr. C. Rafael Pérez Pérez, Catedrático del Departamento de Física Aplicada de la ETSITB, por su disposición y colaboración durante la medición de las propiedades ferroeléctricas.

Referencias bibliográficas

1. NEWMAN, B. A. *et al.* "Piezoelectric activity and field-induced crystal structure transitions in poled poly(vinylidene fluoride) films". *J. Appl. Phys.* 1979, **50** (10), 6095 – 6100. ISSN 0021-8979
2. LOVINGER, J. A. "Ferroelectric polymers". *Science*. 1983, **220** (4602), 1115 – 1121. ISSN 0036-8075
3. HERNÁNDEZ SAMPIERI, R.; FERNÁNDEZ COLLADO, C.; BAPTISTA LUCIO, M. P. *Metodología de la investigación*. 5ta. Edición. México: Ed. McGRAW-HILL/ INTERAMERICANA EDITORES, S.A. de C.V., 2010. ISBN 978-607-15-0291-9.

4. SHARMA, T. *et al.* "Patterning piezoelectric thin film PVDF-TrFE based pressure sensor for catheter application. Sensors and Actuators". A: *Physical*. 2012, **177**, 87 – 92. ISSN 1089-5639
5. SENCADAS, V.; GREGORIO FILHO, R.; LANCEROS MENDEZ, S. "Processing and characterization of a novel nonporous poly(vinylidene fluoride) films in the β phase". *Journal of Non-Crystalline Solids*. 2006, **352**, 2226 – 2229. ISSN 0022-3093
6. NALWA, H. S. *Ferroelectric polymers: chemistry, physics and applications*. New York: Hari Singh Nalwa, 1985. ISBN 0824794680.
7. SCHEINBEIM, J. I.; LEE, J. W.; NEWMAN, B. A. "Ferroelectric polarization mechanism in nylon 11". *Macromolecules*. 1992, **25**, 3729 – 3732. ISSN 0024-9297
8. BRANDRUP, J.; INMERGUT, E. H.; GRULKE, E. A. *Polymer Handbook*. 4th Edition. New York: Edit Wiley, 1999. ISBN 0-471-16628-6
9. SCHEINBEIM, J. I.; NEWMAN, B. A. "Electric field induced changes in odd-numbered nylons". *TRIP*. 1993, **1** (12), 394 – 400. ISSN 0966-4793
10. KOBAYASHI, M.; TASHIRO, K.; TADOKORO, H. "Molecular vibrations of three crystal forms of poly (vinylidene fluoride)". *Macromolecules*. 1975, **8** (2), 158 – 171. ISSN 0024-9297
11. BACHMAN, M. *et al.* "The crystal structure of phase IV of poly(vinylidene fluoride)". *Journal of Applied Physics*. 1980, **51** (10), 5095 – 5099. ISSN 0021-8979
12. YIWEN, T. Y. *et al.* "Effect of electron irradiation on poly(vinylidene fluoride-trifluoroethylene) copolymers". *Applied Physics Letters*. 2000, **77** (11), 1713 – 1715. ISSN 0003-6951
13. LI, B. *et al.* "Intrinsic electrocaloric effects in ferroelectric poly(vinylidene fluoride-trifluoroethylene) copolymers: Roles of order of phase transition and stresses". *Applied Physics Letters*. 2010, **96**, 102903. DOI: 10.1063/1.3353989
14. BANIK, N. C.; BOYLE, F. P.; SLUCKIN, T. J. "Theory of structural phase transitions in crystalline poly(vinylidene fluoride)". *J. Chem. Phys.* 1980, **72** (5), 3191 – 3196. ISSN 0021-9606

15. WEINHOLD, S.; LITT, M. H.; LANDO, J. B. “The effect of surface nucleation on the crystallization of the α phase of poly(vinylidene fluoride)”. *Journal of Applied Physics*. 1980, **51** (10) 5145 – 5155. ISSN 0021-8979
16. LI, J. *et al.* “Vibrational mode analysis of β -phase poly(vinylidene fluoride)”. *Appl. Phys. Lett.*, 2002, **81** (12), 2223 – 2225. ISSN 0003-6951
17. CLARK, J. D.; TAYLOR, P. L.; HOPFINGER, A. J. “Longitudinal polarization of α -poly(vinylidene fluoride) by kink propagation”. *Journal of Applied Physics*. 1981, **52**, 5903. ISSN 0021-8979
18. TAKAHASHI, Y.; TADOKORO, H. “Crystal Structure of Form III of Poly(Vinylidene Fluoride)”. *Macromolecules*. 1980, **13** (5), 1317 – 1318. ISSN 0024-9297
19. KINGA, J. K. *et al.* “Orientation of PVDF α and γ crystals in nanolayered films”. *Colloid Polym. Sci.* 2015, **293**, 1289 – 1297. DOI 10.1007/s00396-015-3542-7.
20. LI, M. *et al.* “Revisiting the δ -phase of poly(vinylidene fluoride) for solution-processed ferroelectric thin films”. *Nature Materials*. 2013, **12**, 433 – 438. ISSN 1476-1122
21. TAKAHASHI, I.; MATSUBARA, Y.; TADOKORO, H. “Mechanism for crystal phase transformations by heat treatment and molecular motion in Poly(vinylidene fluoride)”. *Macromolecules*. 1982, **15**, 334 – 338. ISSN 0024-9297
22. ASTM International. ASTM D3418-15: Standard Test Method for Transition Temperatures and Enthalpies of Fusion and Crystallization of Polymers by Differential Scanning Calorimetry. West Conshohocken, PA, 2015.