

Efecto de un agente compatibilizador sobre partículas de BaTiO₃ dopadas con itrio en el comportamiento dieléctrico de compósitos de hule silicón

Paredes-Olguín M., Gómez-Yáñez C.

*Departamento de Ingeniería en Metalurgia y Materiales, ESIQIE – Zacatenco
Instituto Politécnico Nacional, Ciudad de México 07738, México*

Espino-Cortés F. P.

*Departamento de Ingeniería Eléctrica, SEPI-ESIME – Zacatenco
Instituto Politécnico Nacional, Ciudad de México 07738, México*

(Recibido: 17 de diciembre de 2011; Aceptado: 12 de abril de 2012)

This paper studies the compatibilizing effect of four different carboxylic acids in the dielectric behavior of polymer/ceramic composites. Pure and yttrium doped BaTiO₃ powder is used as filler of RTV silicone rubber composites. It was found that stearic acid efficiently functionalized the ceramic surface maintaining in good level its dielectric constant and lowering its dielectric loss and electrical conductivity. The composites made with this filler also have improved dielectric properties which are desirable due to electrical insulation applications that will give the composite. Finally, simulations of the electric field in a transformer bushing whose coating is made of these composites were made. It was found that the joint action of the improved permittivity of the composites produced, the functionalization of the filler and even a slight redesign of the insulator in conflict zones could achieve much better performance for longer.

Keywords: Stearic acid; Compatibilizing agent; Doped yttrium BaTiO₃; Polymer-ceramic composite; Outdoor insulation

En este trabajo se estudia el efecto compatibilizador de cuatro diferentes ácidos carboxílicos en el comportamiento dieléctrico de compósitos polímero/cerámicos. Se utiliza polvo de BaTiO₃ puro y dopado con itrio como relleno de compósitos de hule silicón RTV. Se encontró que el ácido esteárico funcionaliza eficientemente la superficie del cerámico elevando su constante dieléctrica, manteniendo en buen nivel su pérdida dieléctrica y disminuyendo su conductividad eléctrica. Finalmente, se simuló el campo eléctrico en una boquilla de transformador cuyo recubrimiento está hecho con los compósitos elaborados. Se encontró que la acción conjunta de la permitividad mejorada del compósito, la funcionalización de su relleno e incluso un ligero rediseño del aislador en zonas conflictivas puede lograr un mejor desempeño por más tiempo.

Palabras Clave: Ácido esteárico; Agente compatibilizador; BaTiO₃ dopado con itrio; Compósitos polímero-cerámico; Aislamiento exterior

1. Introducción

Numerosas investigaciones han explorado la adición de rellenos nano y micrométricos a materiales dieléctricos sólidos para formar compósitos aplicados a aislamiento eléctrico de alta tensión. En especial, el rápido crecimiento de la industria electrónica demanda el desarrollo de materiales compósitos que combinen altos valores de constante dieléctrica (k) intrínsecos de los cerámicos ferroeléctricos, con la facilidad del procesado de los polímeros [1, 2]. Sin embargo, si las cargas de relleno de esos compósitos tienden a exceder un 50% vol., el procesado de los compósitos se torna más difícil debido a su viscosidad extremadamente alta. Una técnica para solucionar este problema es modificar la superficie del relleno mediante un surfactante o agente compatibilizador. No obstante, esta modificación del relleno puede tener efectos indeseables en las propiedades dieléctricas y mecánicas de los compósitos [3]. En pocos casos la k de un polímero puro excede un valor de 10, así que para incrementar su constante dieléctrica se adicionan polvos cerámicos de alta k tal como titanato de bario (BaTiO₃=BT). Sin embargo, aún con una carga máxima de

relleno ferroeléctrico los compósitos rara vez exceden un valor de 100 debido a que este tipo de materiales compuestos siguen una relación exponencial entre su k y la fracción volumétrica del relleno (v_r) en el cerámico. La permitividad relativa de los compósitos k_c se puede calcular con la ecuación logarítmica de Lichtenecker [4]:

$$\log k_c = \log k_p + v_r(1-c) \log \left(\frac{k_r}{k_p} \right) \quad (1)$$

Donde c es una constante ajustada y k_p y k_r son las constantes dieléctricas del polímero y del cerámico puro respectivamente. Para compósitos bien dispersos se ha reportado un valor c de 0.3 [5]. En trabajos previos [6] se reporta que los compósitos con relleno de BT cuya superficie no ha sido funcionalizada por un compatibilizador tienden a presentar bajos valores de k . Esto puede deberse a una dispersión poco homogénea del relleno cerámico en el silicón y/o a que el BT captura humedad del medio ambiente originando un efecto despolarizador del relleno dentro de la matriz de silicón. También se ha reportado que la k del compósito se incrementa secando al vacío el relleno antes de integrarlo a

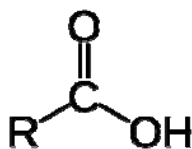


Figura 1. Estructura básica de un ácido carboxílico.

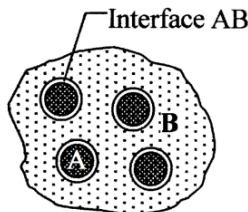


Figura 2. Monocapas de ácido AB sobre la superficie de partículas óxido-metálicas A embebidas en una matriz polimérica B^[9].

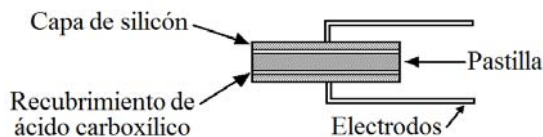


Figura 3. Esquema del recubrimiento de pastillas con AC y silicón. Finalmente se agregaron electrodos de alambre para analizarlos eléctricamente.

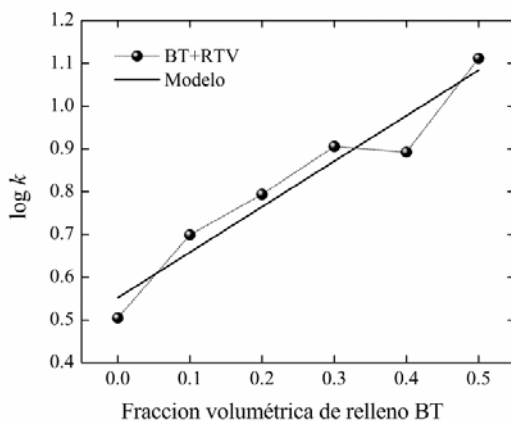


Figura 4. Gráfico logarítmico de la k de compósitos BT-RTV como función de la fracción volumétrica de relleno. La línea continua es el ajuste de Lichtenecker.

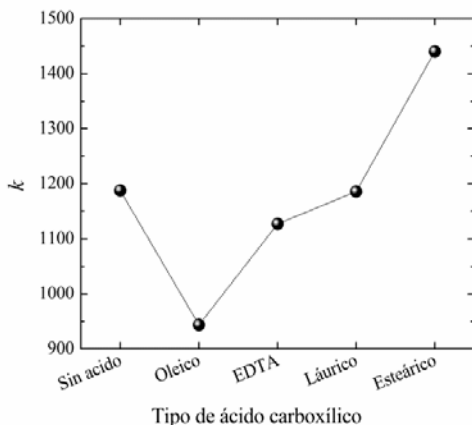


Figura 5. Efecto de diferentes ácidos carboxílicos en la k de sistemas silicón/cerámico/silicón a 1 kHz.

la matriz [3]. En este trabajo se pretende mejorar el acoplamiento entre el relleno cerámico y la matriz polimérica creando algún enlace químico o físico entre ambos mediante la funcionalización del relleno de BT con agentes surfactantes que en este caso serán 4 diferentes ácidos carboxílicos (AC) cuya estructura básica se muestra en la Fig. 1.

Este tipo de moléculas presentan en uno de sus extremos una cabeza polar constituida por un grupo carboxilo (CO_2H), que tiende a adsorberse al cerámico, y en el otro extremo una cadena hidrofóbica R de carbonos terminadas en un grupo metilo (CH_3). Estas cadenas poseen diferentes longitudes y baja polaridad (sobre todo si la cadena es larga) por lo cual son altamente afines a entrecruzarse en la red de siloxanos de la matriz de silicón [7]. Los ácidos de cadena larga favorecen la creación de monocapas altamente ordenadas que se auto-ensamblan sobre partículas metálicas y óxidos. La conveniencia de que se forme una película delgada de estos ácidos sobre una superficie (Fig. 2) es la estabilidad que origina entre las dos fases debido a fuertes enlaces físicos y químicos [8].

En este trabajo se fabricaron compósitos poliméricos de hule silicón RTV con diferentes cargas de relleno cerámico de BT con conectividad de tipo 0-3 (i.e. compósitos donde las partículas de relleno están distribuidas aleatoriamente en la matriz de polímero). Posteriormente este relleno de BT fue modificado superficialmente por cuatro diferentes ácidos carboxílicos: ácido esteárico $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{16}\text{COOH}$, (AE), ácido láurico $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{10}\text{COOH}$ (AL), ácido oleico $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_7\text{CH}=\text{CH}(\text{CH}_2)_7\text{COOH}$ (AO) y ácido etilendiaminotetraacético (EDTA) $(\text{CH}_2\text{N})_2(\text{CH}_2)_4(\text{COOH})_4$. El AO tiene sólo un doble enlace en su cadena y el EDTA es un caso especial pues presenta una estructura más compleja que los demás AC ya que posee cuatro grupos carboxilo y dos grupos amino. Se estudiaron los efectos en las propiedades dieléctricas de los compósitos al modificar la superficie del BT. En este trabajo también se reporta el efecto que produce introducir partículas de BT dopadas con itrio (BTY) las cuales son materiales con una k extremadamente alta. Se espera que la acción conjunta del relleno cerámico de alta permitividad y la funcionalización de su superficie permita obtener compósitos con una k alta pero bajo porcentaje en volumen de relleno.

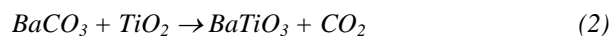
2. Procedimiento experimental

Se elaboraron compósitos con un contenido de relleno de BT ($k=1470$) desde 0% vol. hasta 50% vol. para hacer un estudio de la k final del material obtenido según la carga de BT adicionada. Los compósitos se prepararon con hule silicón RTV-615 de dos partes (viscosidad de 43 poises, $k=2.7$ y $\rho=1.8 \times 10^{15} \Omega\text{cm}$). La parte A (RTV-A) corresponde al monómero y la parte B (RTV-B) al agente entrecruzante. Se utilizó n-hexano (C_6H_{14} A.C.S. Fermont, 95%) como solvente para retrasar la polimerización y lograr un mezclado óptimo. Los cerámicos precursores son BaTiO_3 (Merck, >99%, $k=1470$), BaCO_3 (Sigma, >99%), TiO_2

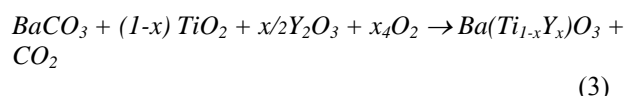
(Merck, >99%) e Y_2O_3 (Aldrich, 99.99%). Como compatibilizadores se utilizaron cuatro diferentes AC: AE Sigma $\geq 98.5\%$, AL Aldrich $\geq 98\%$, AO Sigma-Aldrich $\geq 99\%$ y EDTA Sigma-Aldrich $\geq 99\%$.

2.1. Elaboración de $BaTiO_3$ puro y dopado con Y

Se utilizaron polvos de $BaCO_3$ y TiO_2 como precursores para obtener $BaTiO_3$ mediante el método de activación térmica, el cual consiste en mezclar ambos precursores según la reacción:



Para fabricar BTY se agrega además Y_2O_3 para conseguir la sustitución de átomos de Ti por átomos de Y según la siguiente reacción:



Donde x se encuentra entre 0.001 y 0.02. Para elaborar los polvos de BT y BTY los precursores ya pesados se colocan en recipientes de polietileno a los cuales se les agrega agua desionizada y balines de zirconia. Cada una de estas mezclas se homogeniza durante 24 horas mediante rotación. Luego la mezcla se recupera y se seca a $80^\circ C$. Una porción del polvo se compacta uniaxialmente en forma de pastillas de 1 cm de diámetro y espesor promedio de 2 mm. Pastillas y polvo se sinterizan durante 1 hora a $1500^\circ C$ en un horno CARBOLITE RHF 17/3E ($10^\circ C/min$). Se pule la superficie de las pastillas obtenidas y se les colocan electrodos para su caracterización eléctrica. En la sinterización se forman aglomerados de polvo de hasta 20 μm , por lo que se utilizó un molino SPEX 8000 durante media hora para obtener polvo de tamaño de grano promedio de 450 nm utilizando balines de zirconia de 3 mm de diámetro en una razón en masa balines/polvo de 5:1. Este polvo se utilizará como relleno para los compósitos de silicón.

2.2. Preparación de los compósitos de silicón

En un frasco de vidrio ámbar de 50 mL se pesa la cantidad necesaria del polvo elaborado anteriormente (BT o BTY) y se vierten 15 mL de n-hexano. Se dispersan los aglomerados de polvo mediante agitación con una punta ultrasónica SONICS Vibra-Cell VCX 500. Luego se vierte en el mismo frasco la cantidad adecuada de RTV-A para elaborar compósitos a un 30% vol. de relleno y se vuelve a agitar la mezcla por 20 minutos a fin homogenizarla. Luego se vierte el RTV-B para iniciar el proceso de polimerización y se agita 20 minutos más. La mezcla se vierte en moldes de Teflón (diámetro 4.5 cm, profundidad 3 mm) y las muestras así obtenidas se desgasifican en una campana de vacío. Se dejan polimerizar a temperatura ambiente por 48 h.

Finalmente los compósitos fabricados tienen forma de discos flexibles de 4.5 cm de diámetro y espesor de aproximadamente 1 mm.

2.3. Escalamiento del efecto surfactante sobre el cerámico

Los compósitos con más de 30% vol. de BT presentan dificultades mecánicas de mezclado. Esto motivó a utilizar un agente surfactante para propiciar la dispersión del BT en la matriz de silicón esperando mejorar las propiedades mecánicas y los valores de k del compósito final. Se estudió el efecto de cuatro diferentes AC esperando que su grupo carboxilo tienda a adsorberse en la superficie del cerámico y su cadena de carbonos se integre a la cadena de siloxanos del silicón. Para lograr este objetivo se “escaló” el sistema cerámico/polímero usando pastillas de BT ($k=1188$, diámetro=8mm, espesor=1mm) recubiertas con una capa de hule silicón RTV-615. Dichas pastillas se sumergieron en recipientes con hexano en el cual se disolvió previamente cada uno de los AC estudiados. La ocupación molecular de los AC se estimó revisando los valores reportados en literatura relacionada [3] y comparándolos con las dimensiones arrojadas por el software de simulación molecular ACD/ChemSketch. Las ocupaciones moleculares son muy similares para los AC empleados (0.2087 nm^2 para el AE, 0.2086 nm^2 para el AL, 0.2085 nm^2 para el AO) excepto para el EDTA cuya ocupación es de 1.2337 nm^2 . Pasadas 16 horas las pastillas se retiraron de esa solución y se evaporó el exceso de hexano. Se les colocó una capa de silicón de 10 μm aprox. de espesor en ambas superficies planas. Se pretende que el AC enlace químicamente ambas fases logrando un mejor acoplamiento entre el cerámico (hidrofílico) y la matriz de silicón (hidrofóbica). Ya polimerizado el silicón se les colocaron electrodos para caracterizar estos sistemas capacitores. Un esquema del recubrimiento de estas pastillas se muestra en la Fig. 3.

2.4. Elaboración de compósitos con relleno de $BaTiO_3$ funcionalizado

Después del estudio descrito en la sección 2.C se seleccionó el mejor AC y se calculó la cantidad necesaria para recubrir la superficie del polvo de BT utilizado como relleno de los compósitos. Para ello se consideró su ocupación molecular y el tamaño de la superficie de los polvos de BT ocupados como relleno que se consideran esféricos y con un diámetro de 450 nm). El AC seleccionado se disuelve en n-hexano mediante agitación ultrasónica. Luego se coloca el BT en esta solución y se agrega 1 balín de Zr por cada mL de solvente. Durante 16 horas y mediante rotación se promueve la funcionalización del BT. Al final se extrae el exceso de hexano y se compensa con 15 mL de hexano limpio. Posteriormente se lleva a cabo la adición del silicón RTV como se describe en la sección 2.B.

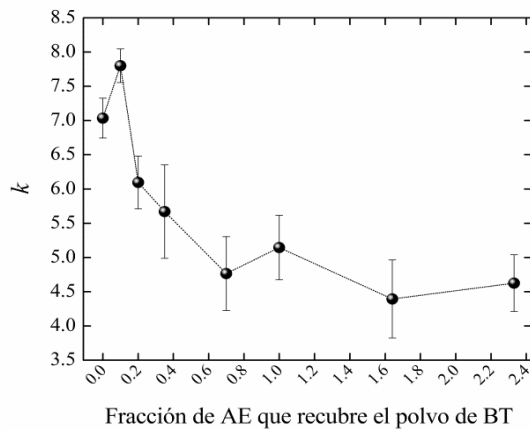


Figura 6. Modificación de la k de los compósitos a 30% vol. de relleno según la cantidad del AE que recubre la superficie del polvo de BT.

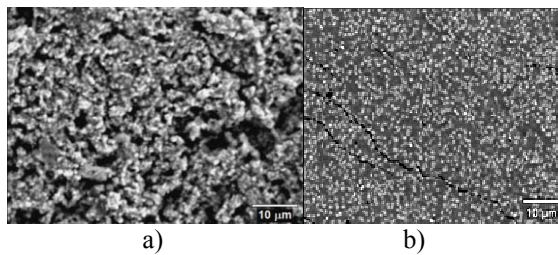


Figura 7. Compósitos de silicón RTV con 30% vol. de relleno de a) BT sin recubrimiento de AE y b) BT con un recubrimiento al 10% teórico de AE.



Figura 8. Boquilla para transformador de potencial tomado como modelo para simular el desempeño de los compósitos.

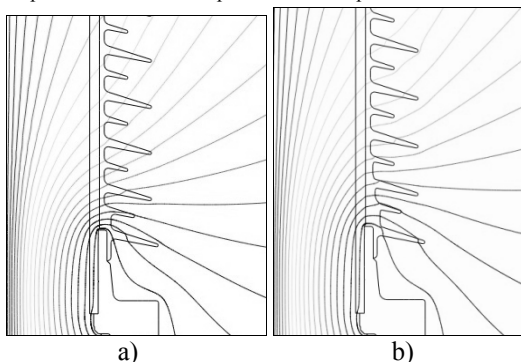


Figura 9. Líneas equipotenciales sobre la boquilla elaborada con a) recubrimiento BT/RTV $k=2.7$ y b) recubrimiento BTY+AE/RTV $k=9.17$.

2.5. Caracterización eléctrica de pastillas y compósitos

Se usa un puente universal de impedancias LCR Meter Modelo Z9216 para medir la capacitancia. Los compósitos se deben colocar en un sistema de placas paralelas para su caracterización eléctrica. Con estas medidas se determinaron los valores de k y del factor de pérdida dieléctrica ($\tan \delta$) de pastillas y compósitos a 1 kHz. La conductividad (σ) se determinó utilizando un electrómetro Keytley Modelo 6487.

3. Resultados y discusión

Los valores k (a 1 kHz) de los compósitos con diferentes cargas de relleno se muestra en Fig. 4.

En la Fig. 4 se observa que el $\log k$ de los compósitos sigue un comportamiento lineal tipo Lichtenecker con una $c=0.6$ lo que podría indicar una dispersión de polvo no homogénea. Del estudio de la compatibilización polímero/cerámico descrito en la sección 2.C se obtuvieron los valores de k mostrados en la Fig. 5. En esta figura se observa que el AE eleva por sí sólo la k del sistema silicón/cerámico/silicón lo cual concuerda con trabajos previos [3] donde se ha encontrado que ácidos carboxílicos con cadenas más largas mejoran la constante dieléctrica de los compósitos más eficientemente y proveen una mejor dispersión del cerámico en la matriz polimérica.

En este caso, el AE posee la cadena de carbonos más larga (16 carbonos) e incrementa apreciablemente la k del compósito, por lo cual es el AC elegido para elaborar los siguientes compósitos. La carga óptima de BT para preservar las propiedades aislantes y mecánicas del silicón es de 30% vol. por tanto, los compósitos se hicieron con esa cantidad de relleno. Se calculó la cantidad teórica de AE que debe disolverse en el hexano para funcionalizar al 100% la superficie de este polvo. Adicionalmente, para estudiar el efecto del AE en la k del polvo, se disolvieron en hexano cantidades menores y mayores (desde 0 hasta 2.33 veces la cantidad teórica para recubrir el polvo). Estos resultados se muestran en la Fig. 6.

En la Fig 6 se observa que al agregar el equivalente a un 10% de la cantidad de AE que teóricamente recubriría la superficie total del polvo se produce una elevación en la k del compósito. Esto puede deberse a alguna imprecisión en el cálculo de la cantidad de surfactante ya que se ha considerado que el polvo de BT posee una morfología esférica y que no se forman aglomerados. En este caso, el área superficial sería menor y la cantidad agregada de surfactante excesiva. En la Fig. 7 se aprecia la calidad de la dispersión del BT en los compósitos cuando se utiliza cerámico sin modificar y cuando se ha funcionalizado su superficie. Se observa que la introducción de AE mejoró la dispersión del relleno y disminuyó la porosidad del compósito.

Posteriormente se elaboró BTY con 1% at. Y mediante el procedimiento descrito en la sección 2.A. Se seleccionó esa concentración de dopante debido a su k elevada y bajas $\tan \delta$ y σ , determinados en experimentos previos. Los valores

Tabla 1. Propiedades del BT y BTY (1% at. Y, 1kHz).

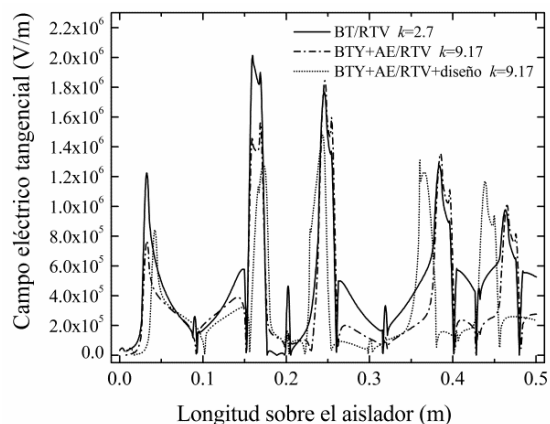
| Cerámico | k | $\tan \delta$ | $\sigma(\Omega m)^{-1}$ |
|-----------|------|---------------|-------------------------|
| BT puro | 1470 | 0.0367 | 1.338×10^{-6} |
| BT dopado | 3523 | 0.0594 | 7.134×10^{-7} |

característicos del BT y BTY así preparado se muestran en la Tabla 1: Estos polvos se modificaron con AE y con ellos se elaboraron compósitos de silicón RTV-615 con un 30% vol. de relleno obteniéndose los resultados de la Tabla 2.

En esta Tabla se observa una mejoría en la k de los compósitos cuando se modifica el tratamiento del cerámico. Existe un cierto aumento en la $\tan \delta$ cuando se introducen el AE y el dopante aunque no es tan considerable respecto a los compósitos elaborados con BT puro sin funcionalizar. En trabajos previos se ha determinado que este incremento de la pérdida dieléctrica no es dependiente de la longitud de la cadena del surfactante [3]. Por otra parte, la introducción del AE y el dopante de Y no incrementan considerablemente la σ de los compósitos, lo cual es ventajoso debido a la aplicación como aislante que se les pretende dar a los compósitos.

4. Ejemplo de aplicación de los compósitos en una boquilla de transformador

Las boquillas son componentes de los transformadores que aíslan el conductor que lleva corriente desde las líneas del sistema de potencia en alta tensión hacia los devanados en el interior, atravesando la cubierta metálica (tanque) conectada al potencial de tierra (Fig. 8). Son elementos muy importantes para el buen desempeño de los transformadores ya que requieren un sistema de atenuación de campo eléctrico para evitar la presencia de descargas superficiales. Por ello, cualquier mejora en el material de las boquillas, e incluso en su diseño, que reduzca al máximo la probabilidad de fallo una vez instaladas, resulta interesante.

**Figura 10.** Campo eléctrico tangencial sobre el aislador cerca del extremo aterrizado.**Tabla 2.** Propiedades de compósitos elaborados con BT, BTY y AE (1% at. Y, 1kHz).

| Compósito | k | $\tan \delta$ | $\sigma(\Omega m)^{-1}$ |
|------------|------|---------------|-------------------------|
| BT/RTV | 6.91 | 0.0140 | 6.25×10^{-9} |
| BT+AE/RTV | 8.74 | 0.0157 | 7.64×10^{-9} |
| BTY/RTV | 9.00 | 0.0162 | 6.36×10^{-9} |
| BTY+AE/RTV | 9.17 | 0.0157 | 5.32×10^{-9} |

Para evitar el problema de las descargas eléctricas superficiales se pueden usar materiales compósitos de k alta que controlen el campo eléctrico (E) en la boquilla. Para ejemplificar la aplicación de los materiales obtenidos en este trabajo se modeló el E en una boquilla de un transformador de potencial de 345 kV.

El sistema se resolvió por el método del elemento finito usando COMSOL® considerándolo un problema cuasiestacionario de geometría axial-simétrica. Para simular el efecto de las fronteras abiertas se utilizó un dominio con elementos infinitos que reduce las dimensiones del sistema a resolver. El efecto de los compósitos elaborados en el potencial eléctrico cerca de del extremo a tierra se simula en la Fig. 9 (a) y (b). En la Fig. 9.b se puede observar que la aplicación del compósito elaborado en el recubrimiento de la boquilla en lugar de silicón puro, alivia en gran medida el esfuerzo dieléctrico al que es sometido el aislador. Esto se puede apreciar mejor cerca del extremo a tierra donde las líneas equipotenciales no se aglomeran tanto como en la Fig. 9.a. En la Fig. 10 se muestra la distribución de la componente tangencial del campo eléctrico (E_t) a lo largo de la superficie del aislador (distancia de fuga) cercana a su extremo a tierra. La curva de líneas y puntos, que representa el campo producido cuando la boquilla se recubre con el compósito elaborado, queda por debajo de la línea continua que representa el E_t generado con un recubrimiento de silicón puro. Esta disminución de E_t es benéfica ya que este tipo de campo es el que más esfuerzos produce sobre la superficie del material. También se estudió que con una ligera modificación en la geometría del primer faldón de la boquilla elaborada con ese mismo compósito, se puede disminuir el E_t hasta casi en un 20% más (línea punteada).

5. Conclusiones

Se encontró que la modificación de la superficie de $BaTiO_3$ utilizando ácido esteárico permite obtener compósitos con una dispersión más homogénea y mayor k sin incrementar grandemente la conductividad eléctrica de los materiales elaborados. Por otra parte, la aplicación de estos compósitos a la cobertura de una boquilla de transformador ha conseguido disminuir el E_t en la cercanía del extremo aterrizado que es el más propenso a sufrir daños debido a descargas superficiales. El introducir polvo de $BaTiO_3$ dopado con itrio como relleno, eleva aún más la permitividad del compósito disminuyendo hasta en un 8.5% el E_t . Por ello se concluye que la acción conjunta de la permitividad del compósito elaborado, la funcionalización

de su relleno y un eventual rediseño del aislador en zonas conflictivas puede lograr que el aislador tenga un mucho mejor desempeño por más tiempo.

Referencias

[1]. I. Ramirez, E.A. Cherney, S. Jayaram and M. Gauthier, IEEE Transactions on Dielectrics and Electrical Insulation, **15**, 228 (2008).
[2]. R. Popielarz and C.K. Chiang, Materials Science and Engineering: B, **139**, 48 (2007).
[3]. K. Sonoda, J. Juuti, Y. Moriya and H. Jantunen, Composite Structures, **92**, 1052 (2010).

[4]. T. Hu, J. Juuti, H. Jantunen and T. Vikman, Journal of the European Ceramic Society, **27**, 3997 (2007).
[5]. Y. Rao, C.P. Wong, J. Qu and T. Marinis, Proceedings of International Symposium on Advanced Packaging Materials, 2000, pp. 44-49.
[6]. M. Paredes-Olguín, F.P. Espino-Cortés and C. Gómez-Yáñez, Científica, **14**, 197 (2010).
[7]. L.G. Wade Jr., Organic Chemistry, (5th Edition, Whitman College, Walla Walla, WA., 1999)
[8]. A.W. Adamson and A.P. Gast, Physical Chemistry of Surfaces, (6th Edition, John Willey & Sons, Inc., E.U., 1997).
[9]. S.J. Gregg and K.S. Sing, Adsorption, Surface area, and porosity. (London: Acad. Press; England, 1967).
[10]. Farzaneh, M. (2009), IEEE Electrical Insulation Conference , 542-550.