

Fabricación de películas de fluoruro de polivinilideno mediante los métodos de transformación de fase y fundición con solvente

Mejia D. Diana¹, García P. Georgina¹, Munguía C. Esteban²

¹Sección de Estudios de Posgrado e Investigación, ESIME Ticomán-IPN, Ciudad de México, México

²Laboratorio de Micro y Nanotecnologías, CNMN-IPN, Ciudad de México, México

Teléfono (55) 5729-6000 Ext. 56107

E-mail: dmejia1500@alumno.ipn.mx

Resumen — En este trabajo se presenta la metodología experimental y resultados de la fabricación de películas de fluoruro de polivinilideno (PVDF) con el solvente dimetilsulfóxido (DMSO) a partir de los métodos de transformación de fase y fundición con solvente. El primer método consiste en aplicar a las películas un tratamiento térmico de recocido a 90 °C durante 5 horas. Mientras que, el segundo método está basado en controlar una muy baja velocidad de evaporación mediante una presión de vacío de 0.04 MPa durante 14 días. La identificación de las fases cristalinas del PVDF se realizó mediante un análisis de Difracción de Rayos X (DRX), cuyo resultado indica que la fase β se puede obtener mediante estos dos métodos a ciertas condiciones de temperatura y presión, siendo el método de transformación de fase el que presenta mejores resultados debido a la intensidad de la presencia de la fase β .

Palabras Clave – DMSO, DRX, fundición con solvente, PVDF, transformación de fase

Abstract — This paper presents the experimental methodology and results of the fabrication of poly(vinylidene fluoride) (PVDF) films using dimethylsulfoxide (DMSO) as solvent, from phase transformation and solvent casting methods. The first one consists of applying an annealing treatment to the films at 90 °C for 5 hours. The second one is based on controlled an extremely low evaporation rate by at a vacuum pressure of 0.04 MPa for 14 days. From X-Ray Diffraction (XRD) analysis it was identified the crystalline structures of the PVDF, which indicates the β phase can be obtained by these two methods at certain conditions of temperature and pressure, however the phase transformation method presents better results due to the intensity of the presence of the β phase.

Keywords — DMSO, phase transformation, PVDF, solvent casting, XRD

I. INTRODUCCIÓN

Actualmente, se ha impulsado el desarrollo de alternativas energéticas sustentables a partir de energías renovables. Sin embargo, presentan limitantes debido a que no se garantiza el suministro de energía eléctrica con la potencia necesaria y sin interrupciones [1]. Así, el almacenamiento de energía es una solución para la regulación y control en sistemas industriales y portabilidad para usuarios. A este respecto, los sistemas de almacenamiento de energía se pueden clasificar en función de su densidad de energía y densidad de potencia

de acuerdo con la gráfica de Ragone [2]. Estos dispositivos son los capacitores dieléctricos, supercapacitores, baterías de ion Li y celdas de combustible. Las baterías y celdas de combustible tienen una alta densidad de energía (300 Wh/kg y 1500 Wh/kg, respectivamente), pero su densidad de potencia es menos de 1000 W/kg [2]. Los capacitores dieléctricos tienen ciclos de carga y descarga muy rápidos [3], debido a que presentan una alta densidad de potencia (10⁷ W/kg); sin embargo, su densidad de energía es baja (0.1 Wh/kg) [2]. Esto representa un área de oportunidad para esta investigación, porque se busca aumentar su densidad de energía, para que pueda ser utilizado en aplicaciones donde se requiera almacenar una gran cantidad de energía.

El capacitor dieléctrico consta de dos placas conductoras o electrodos de área A , separadas por una distancia d por un material dieléctrico, como se muestra en la Fig. 1.

Durante la carga, una de las placas queda cargada positivamente, mientras que la otra queda con carga negativa; generando entre ellas un campo eléctrico debido a la fuerza de atracción de las cargas. La carga Q que se va almacenando en el capacitor tiene un comportamiento lineal y estará en función de la diferencia de potencial ΔV . La relación entre la carga y la diferencia de potencial se le denomina capacitancia C , y representa la capacidad que tiene un capacitor para almacenar energía eléctrica entre sus placas. Esta propiedad está en función del área de las placas, la distancia de separación entre ellas y del material dieléctrico. La capacitancia del capacitor está dada por (1).

$$C = \frac{\epsilon_0 \epsilon_r A}{d} [F] \quad (1)$$

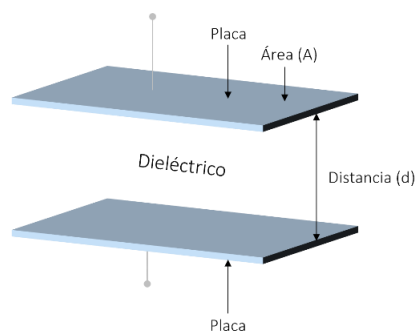


Fig. 1. Configuración básica de un capacitor dieléctrico de placas paralelas.

Donde, ϵ_0 es la permitividad del vacío ($8.85 \times 10^{-12} \text{ C}^2/\text{N} \cdot \text{m}^2$), ϵ_r es la permitividad relativa, que también se conoce como constante dieléctrica κ . Por otro lado, la energía almacenada en un capacitor se puede evaluar de acuerdo con (2).

$$U = \frac{1}{2} CV^2 \quad [J] \quad (2)$$

II. ESTADO DEL ARTE

Se ha encontrado en la literatura que se puede aumentar la constante dieléctrica de los materiales dieléctricos basados en polímeros cuando son mezclados con materiales micro o nanoestructurados a base de cerámicos, semiconductores, metales o carbono [4]. De acuerdo con Dang *et al.* [5] reportaron una $\kappa = 400$ para el material compuesto polimérico dieléctrico (CPD) de PVDF con partículas de Ni. Por otro lado, para el mismo CPD, Vargas *et al.* [6], estimaron un valor teórico de κ en un rango de 1000-1600 para tamaños de partículas de Ni de 500-20 nm, respectivamente.

El PVDF es un polímero termoplástico semicristalino, y es uno de los más utilizados como material dieléctrico, además de que presenta una alta elasticidad, procesabilidad y buenas propiedades eléctricas [7], y tiene una constante dieléctrica de 8.5 [8]. Este polímero presenta cinco fases cristalinas conocidas como alfa (α), beta (β), gamma (γ), delta (δ) y épsilon (ϵ); no obstante, las más comúnmente encontradas son α , β , y γ , las cuales se muestran en la Fig. 2.

Dependiendo de las condiciones de cristalización del PVDF, se pueden formar las diferentes fases en configuraciones trans (T) y gauche (G). En cada una de las fases del PVDF existen momentos dipolares (μ), debido a la diferencia de electronegatividades de los átomos del flúor con el carbono. La fase α tiene una configuración trans-gauche (TGTG) (Fig. 2a); por lo tanto, su momento dipolar neto es cero ($\mu = 0$). La fase β tiene una configuración totalmente trans (TTTT) (Fig. 2b), el acomodo de los átomos en esta configuración permite que el momento dipolar neto sea diferente de cero ($\mu \neq 0$), esta fase es la que muestra el momento dipolar neto más alto. Finalmente, la fase γ tiene una configuración trans-gauche (TTTGTG) (Fig. 2c), pero la configuración trans es más predominante; por lo tanto, el momento dipolar neto es diferente de cero ($\mu \neq 0$), pero es menor al que se presenta en la fase β .

La fase β es de interés tecnológico, debido a sus propiedades piro y piezoeléctricas [7]. En esta investigación, se busca obtener la mayor proporción de la fase β del PVDF, con la finalidad de que pueda ser utilizado como matriz polimérica para la fabricación de un CPD.

La fase cristalina β se puede obtener mediante diferentes métodos de síntesis; tales como, transformación de fase [9], fundición con solvente [10] y electrohilado [11]. De acuerdo con Satapathy *et al.* [9], indican que es posible transformar la fase γ a la fase β a partir de un tratamiento térmico a 90 °C durante 5 horas, utilizando el solvente dimetilsulfóxido (DMSO).

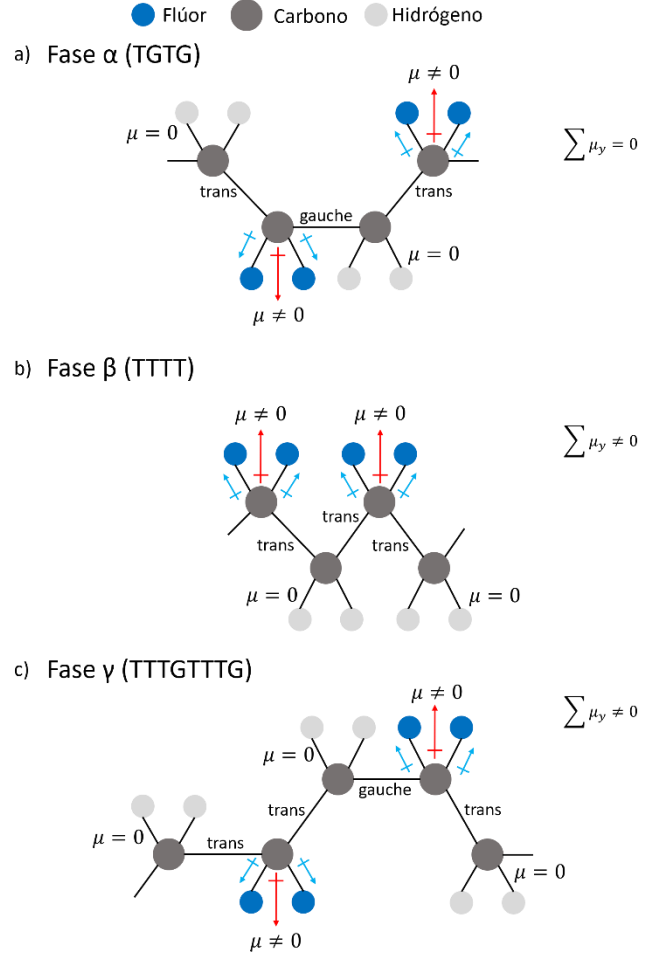


Fig. 2. Estructuras cristalinas del PVDF a) fase α , b) fase β y c) fase γ .

A partir de sus resultados obtenidos, reportaron que el contenido máximo de la fase β presente en películas de PVDF es del 95%. Por otro lado, Horibe *et al.* [10], utilizaron el método de fundición con solvente para fabricar películas de PVDF a partir de diferentes solventes: acetona, dimetilacetamida (DMAc) y hexametilfosforamida (HMPA).

Las condiciones de evaporación de solvente de las películas preparadas con acetona fueron a 25 °C a 0.1 MPa, mientras que para el DMAc fueron a 40 °C y 60 °C a 0.1 MPa, y por último para el HMPA fueron a 25, 80, 100 y 160 °C a 0.1 MPa, y también a 25 °C a 0.01, 0.05 y 0.08 MPa.

Sus resultados indican que se puede obtener la fase β con el solvente HMPA a temperatura ambiente (25 °C) a presiones de secado de 0.08 – 0.1 MPa, lo que se traduce en un rango de velocidades bajas de evaporación del solvente de 0.0001 – 0.00002 g/min.

En esta investigación, se presentan los resultados obtenidos en la fabricación de películas de PVDF a partir de los métodos de transformación de fase y fundición con solvente, utilizando el DMSO como solvente. Las estructuras cristalinas fueron identificadas mediante un análisis de Difracción de Rayos X (DRX).

III. METODOLOGÍA

La metodología que se siguió en esta investigación se muestra en el diagrama de bloques de la Fig. 3, de la cual se puede observar que ambos procesos tienen en común los 3 pasos iniciales.

Se disolvió el PVDF en polvo (Sigma Aldrich), en el solvente DMSO (Sigma Aldrich 99.9%) a temperatura ambiente con una concentración del 15% en peso de PVDF. Se aumentó la temperatura de la solución a 90 °C durante 15 minutos. Posteriormente, se depositó la solución en un sustrato de vidrio mediante la técnica de spin coating a 700 r.p.m. durante 30 segundos a temperatura ambiente, utilizando un spinner. Estas etapas se muestran en las imágenes de la Fig. 4.

Posteriormente, después del depósito de las películas, las siguientes etapas de los procesos son diferentes. Para el proceso de transformación de fase, después del primer proceso de secado a temperatura ambiente, la muestra de la película de PVDF se colocó en una parrilla de calentamiento para realizar un segundo proceso de secado a 60 °C durante una hora. Para finalizar, se procedió a realizar un tratamiento térmico, a 90 °C, 100 °C y 150 °C. Para lo cual, la muestra se introdujo a una mufla (Fig. 5a) y permaneció durante 5 horas para cada temperatura. Al finalizar cada tratamiento, la muestra se analizó por DRX con la finalidad de tener un seguimiento de transformación. Por otro lado, en el proceso de fundición con solvente, posterior al depósito de la película, la muestra se colocó dentro de un desecador de vacío, como se muestra en la Fig. 5b, a una presión de vacío de 0.04 MPa durante 14 días.

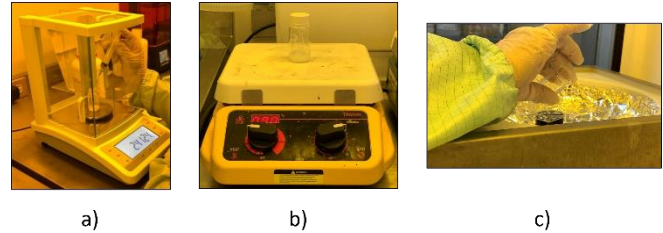


Fig. 4. Proceso de polimerización de PVDF, a) preparación de los reactivos, b) disolución de la muestra a 90°C durante 15 minutos y c) depósito de las películas mediante la técnica de spin coating.

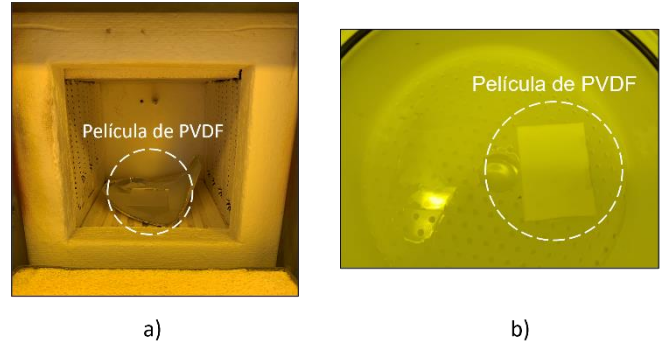


Fig. 5. Películas de PVDF, a) proceso de transformación de fase y b) proceso de fundición con solvente.

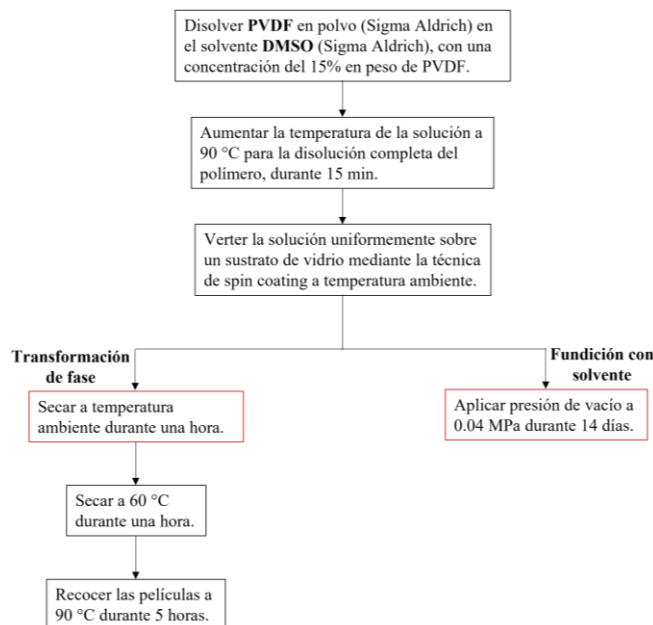


Fig. 3. Metodología experimental para los procesos de transformación de fase y fundición con solvente.

La identificación de las estructuras cristalinas de las películas de PVDF preparadas a partir del solvente DMSO, fueron evaluadas a partir de un análisis de DRX utilizando un difractor marca Rigaku, modelo MiniFlex 600, operado a 40 kV, 15 mA.

IV. RESULTADOS

En la Fig. 6 se muestran los patrones de difracción de las películas de PVDF fabricadas mediante el proceso de transformación de fase a partir del solvente DMSO y muestra la evolución de las fases cristalinas en la película de PVDF recocidas a diferentes temperaturas. A 60 °C se presentó un pico con mayor intensidad en 20.3° y de menor intensidad a 36.4° y 39.5° que corresponden a la fase γ . Mientras que, a temperaturas de recocido de 90 °C y 100 °C se presentaron picos de mayor intensidad en 20.4° y 20.5° correspondientes a la fase γ y β , respectivamente. Así como picos de menor intensidad de la fase γ a 18.5°, 36.4° y 39.5°, picos correspondientes a la fase β en 56.7°, y picos de la fase α en 18.4° y 31.5°. Finalmente, a temperatura de recocido de 150 °C, se presentan las fases cristalinas α y γ , identificadas a 18.4° y 20.4°, respectivamente.

Por otro lado, en la Fig. 7 se muestran los patrones de difracción de las películas de PVDF, obtenidos a partir del tratamiento térmico a 100 °C y otro a partir de una presión de vacío de 0.04 MPa durante 14 días, esto con la finalidad de comparar los resultados de los procesos de acuerdo con las condiciones de temperatura y presión.

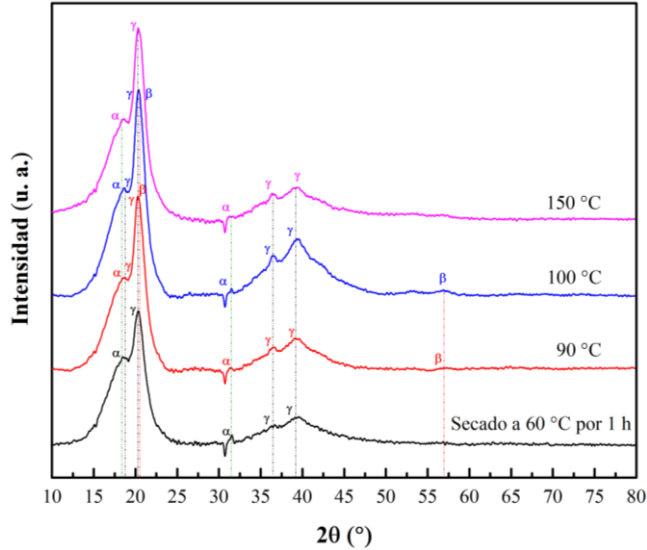


Fig. 6. Patrones de difracción de películas de PVDF a partir de un proceso de secado a 60 °C durante 1 hora. Posteriormente, las muestras fueron recocidas durante 5 h para cada una de las temperaturas indicadas.

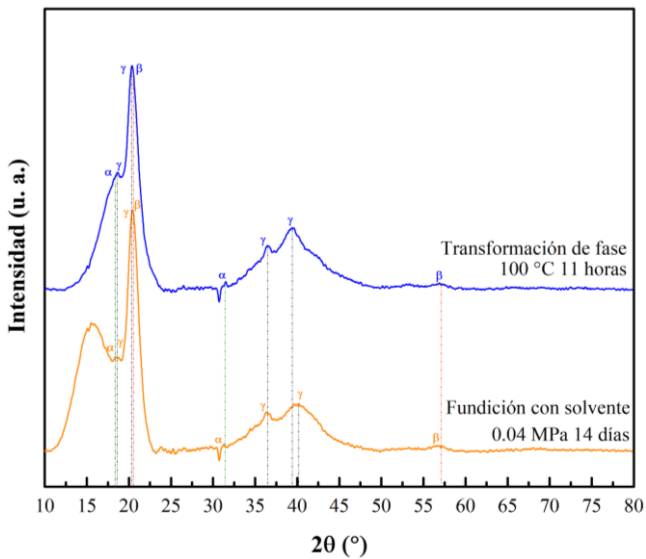


Fig. 7. Comparación de los patrones de difracción de las películas de PVDF polimerizado bajo dos procesos diferentes.

La película de PVDF tratada a una presión de vacío presenta picos de mayor intensidad en 20.4° y 20.5°, correspondientes a las fases γ y β , respectivamente. Así como picos de la fase α en 18.4° y 31.3°, y de la fase γ en 18.5°, 36.4° y 40.1°. Un pico de menor intensidad de la fase β se encontró en 56.7°. En la Tabla I, se muestran los valores de intensidad normalizada correspondientes a las fases α , β y γ , para cada uno de los métodos de fabricación. Las intensidades experimentales se obtuvieron a través de un análisis de deconvolución utilizando el software Origin, así como tomando como referencia las intensidades teóricas de las cartas de difracción 00-042-1650, 00-042-1649, 00-038-1638, correspondientes a las fases α , β y γ , respectivamente.

TABLA I.
INTENSIDAD NORMALIZADA DE LAS FASES α , β Y γ CORRESPONDIENTES A LOS MÉTODOS DE TRANSFORMACIÓN DE FASE Y FUNDICIÓN CON SOLVENTE.

Fase	Transformación de fase		Fundición con solvente	
	2 θ (°)	I/I ₁₀₀	2 θ (°)	I/I ₁₀₀
α	18.4	0.410	18.4	0.440
α	20.12	1.000	20.12	1.000
α	31.5	0.180	31.3	0.186
β	20.5	1.000	20.5	1.000
β	56.7	0.023	56.7	0.016
γ	18.5	0.390	18.5	0.436
γ	20.4	1.000	20.4	1.000
γ	36.4	0.140	36.4	0.153
γ	39.5	0.200	40.1	0.190

V. DISCUSIÓN

La evolución de las fases cristalinas observada en la Fig. 6, inicialmente indica que, durante el secado a 60 °C, la energía térmica proporcionada no es suficiente para rotar los dipolos provenientes del enlace C-F; entonces, la configuración de la cadena es trans (T) y gauche (G), que corresponden a las fases α y γ . Cuando la temperatura de recocido aumenta entre 90 °C y 100 °C, el pico de la fase γ en 20.3° aumenta su intensidad con la presencia de la fase β en 20.5°, debido a que los dipolos de C-F giran y la energía térmica hace que la cadena se mueva a una configuración trans (T). Para la temperatura de 150 °C, nuevamente se observan solo las fases α y γ , cuyas configuraciones trans (T) y gauche (G) se ven favorecidas. Así, se considera que la configuración trans (T) que da lugar a la fase β es termodinámicamente inestable. Adicionalmente, su formación también tiene una influencia directa con el solvente usado, el DMSO es un solvente polar y de acuerdo con Salimi *et al.* [12], los grupos polares de este tipo de solventes favorecen la rotación del enlace C-F, mientras que solventes con menor momento dipolar, favorecen la configuración trans (T) y gauche (G).

Entre 90 °C y 100 °C también ocurre el movimiento de cadenas a partir de que el PVDF es un polímero termoplástico. De tal manera que, se favorece su acomodo y aumenta el grado de cristalinidad, lo cual explicaría el aumento de intensidad de la fase β de 90 °C a 100 °C. Cuando el sistema es sometido a 150 °C, esta temperatura está cercana a la temperatura de fusión, $T_{f-PVDF} = 170$ °C [7]. Por lo tanto, la energía térmica produce una mayor movilidad y separación de las cadenas, de tal forma, que se pierde el grado de cristalinidad

logrado a temperaturas más bajas, tal como se observa en los patrones de difracción correspondientes de la Fig. 6.

Por otro lado, en el patrón de difracción de la muestra obtenida por el proceso de fundición con solvente (Fig. 7) se observa que, la velocidad de evaporación del solvente favorece la presencia de la fase β ; sin embargo, nuevamente con la presencia de la fase γ . De acuerdo con Horibe et al. [10], indican que la presión influye en la velocidad de evaporación del solvente y en consecuencia en las fases cristalinas. A partir de las intensidades de los patrones de difracción mostrados en la Fig. 7, se calcularon las intensidades normalizadas que se muestran en la Tabla I, para las tres fases. De la inspección de los datos, se observa que la película tratada térmicamente a 100 °C presenta intensidades normalizadas ligeramente mayores; además de que los picos de la fase α , no se resuelven como los que se observan en el patrón de difracción de la película proveniente de fundición con solvente. Por lo tanto, el método de transformación de fase, además de obtener resultados favorables a la obtención de las fases β y γ que contribuyen al momento dipolar neto, cualitativamente presenta una disminución de la fase α . Además, el tiempo del proceso es de 11 h, considerablemente menor a los 336 h que equivalen a los 14 días invertidos en el método de fundición con solvente.

VI. CONCLUSIONES

A partir de los resultados obtenidos para la obtención de la fase β en películas de PVDF, en el proceso de transformación de fase, la fase β que es la de interés para la aplicación como material dieléctrico, se puede obtener mediante este proceso a temperaturas de recocido de 90 °C y 100 °C; presentándose el pico de mayor intensidad cuando la temperatura de recocido es de 100 °C. Sin embargo, a temperaturas inferiores a 90 °C y por arriba de 100 °C, no hay presencia de la fase β .

Por otro lado, en el proceso de fundición con solvente, bajo la condición de presión de vacío de 0.04 MPa y temperatura ambiente, la tasa de evaporación del solvente es tan baja que también se puede obtener la fase β , fuera del equilibrio termodinámico. Sin embargo, de acuerdo con la comparación de ambos procesos, el método de fundición con solvente presenta picos bien definidos de la fase α , la cual no favorece la propiedad dieléctrica, además de que el tiempo de fabricación para la obtención de la fase β es de 14 días. Mientras que, en el proceso de transformación de fase se obtuvieron picos de mayor intensidad de las fases β y γ , las cuales sí aportan un momento dipolar, que favorecen la propiedad dieléctrica.

AGRADECIMIENTOS

Este trabajo fue financiado con los proyectos SIP 20220377 y 20221423 del IPN. Diana Laura Mejía Duran es becaria CONACyT y BEIFI del IPN, Georgina García Pacheco es becaria COFAA Y EDD; y Jacobo Esteban Munguía Cervantes es becario SNI, COFAA Y EDI. Los autores agradecen al Centro de Nanociencias y Micro y Nanotecnologías del IPN por las facilidades de uso de sus laboratorios.

REFERENCIAS

- [1] A. Escobar, and M. Holguín, "Sistemas de almacenamiento de energía y su aplicación en energías renovables", *Scientia Et Technica*, vol. XVII, pp. 12-16, 2011.
- [2] W. Raza, F. Ali, N. Raza, Y. Luo, K.-H. Kim, J. Yang, S. Kumar, A. Mehmood, and E. E. Kwon, "Recent advancements in supercapacitor technology", *Nano Energy*, vol. 52, pp. 441-473, 2018.
- [3] J. Baas, "Síntesis y caracterización de un material híbrido triple a base de óxido grafeno para su aplicación en capacitores electroquímicos", tesis de maestría, Centro de Investigación Científica de Yucatán, A.C., 2015.
- [4] J.-W. Zha, M.-S. Zheng, B.-H. Fan, and Z.-M. Dang, "Polymer-based dielectrics with high permittivity for electric energy storage: A review", *Nano Energy*, vol. 89, p. 106438, 2021.
- [5] Z.-M. Dang, Y.-H. Lin, and C.-W. Nan, "Novel ferroelectric polymer composites with high dielectric constants", *Advanced Materials*, vol. 15, no.19, pp. 1625-1629, 2003.
- [6] A. Ruiz Vargas, "Desarrollo e implementación de un algoritmo para determinar el umbral de percolación de un nanocompuesto PVDF/Ni para su uso en dispositivos de almacenamiento de energía", tesis de maestría, Instituto Politécnico Nacional, Ciudad de México, 2021.
- [7] R. Gregorio, and M. Cestari, "Effect of crystallization temperature on the crystalline phase content and morphology of poly(vinylidene fluoride)", *Journal of Polymer Science: Part B: Polymer Physics*, Vol. 32, pp. 859-870, 1994.
- [8] Z.-M. Dang, Y. Shen, and C.-W. Nan, "Dielectric behavior of three-phase percolative Ni-BaTiO₃/polyvinylidene fluoride composites", *Applied Physics Letters*, vol. 81, no. 25, pp. 4814-4816, 2002.
- [9] S. Satapathy, S. Pawar, P. K. Gupta, and K. B. R. Varma, "Effect of annealing on phase transition in poly(vinylidene fluoride) films prepared using polar solvent", *Bulletin of Materials Science*, vol. 34, no. 4, pp. 727-733, 2011.
- [10] H. Horibe, Y. Sasaki, H. Oshiro, Y. Hosokawa, A. Kono, S. Takahashi, and T. Nishiyama, "Quantification of the solvent evaporation rate during the production of three PVDF crystalline structure types by solvent casting" *Polymer Journal*, vol. 46, no. 2, pp.104-110, 2014.
- [11] N. A. Shepelin, A. M. Glushenkov, V. C. Lussini, P. J. Fox, G. W. Dicinoski, J. G. Shapter, and A. V. Ellis, "New developments in composites, copolymer technologies and processing techniques for flexible fluoropolymer piezoelectric generators for efficient energy harvesting", *Energy & Environmental Science*, vol. 12, no. 4, pp. 1143-1176, 2019.
- [12] A. Salimi, and A. A. Yousefi, "Conformational changes and phase transformation mechanisms in PVDF solution-cast films", *Journal of Polymer Science: Part B: Polymer Physics*, Vol. 42, pp. 3487-3495, 2004.