

Síntesis de la fase β del PVDF usando DMF y HMPA como solventes

Arimendi V. Leonardo¹, García P. Georgina¹ Munguía C. Jacobo²

¹ESIME Unidad Ticomán-IPN, Ciudad de México, México

²CNMN-IPN, Ciudad de México, México

Teléfono (55) 57296000 Ext. 56107 E-mail: larizmendiv1300@alumno.ipn.mx

Resumen –El presente trabajo muestra la obtención de la fase β en la síntesis del fluoruro de polivinilideno (PVDF) la cual ha sido investigada mediante la modificación de condiciones de temperatura y presión en el proceso de síntesis fundición-solvente. Se utilizaron dos tipos de solventes distintos, HMPA (hexametilfosforamida) y DMF (dimetilformamida), en donde a partir del análisis de los patrones de difracción de rayos x se observaron picos relativos de mayor intensidad correspondientes a la fase β , para la síntesis de PVDF con DMF a una temperatura de 60°C y presión atmosférica en comparación con los patrones de difracción de rayos X obtenidos para la síntesis de PVDF con HMPA a temperatura ambiente y una presión de vacío de 0.04 MPa.

Palabras Clave – PVDF, HMPA, DMF, fase β , síntesis.

Abstract — The present work shows the obtaining of the β phase in the synthesis of poly(vinylidene fluoride) (PVDF) which has been investigated by modifying the temperature and pressure conditions in the solvent casting synthesis process. Solvents hexamethylphosphoramide (HMPA) and dimethylformamide (DMF) were used. From X-Ray Diffraction (XRD) analysis it was obtained the relative peaks of greater intensity corresponding to the β phase, for the synthesis of PVDF with DMF at a temperature of 60 °C and atmospheric pressure in comparison with the XRD patterns obtained by the synthesis of PVDF with HMPA at room temperature and a vacuum pressure of 0.04 MPa.

Keywords — PvdF, HMPA, DMF, phase β , synthesis

I. INTRODUCCIÓN

Hoy en día con el desarrollo de la cuarta revolución industrial o industria 4.0, se planea impulsar la sostenibilidad energética para satisfacer el incremento en la demanda del consumo de energía eléctrica, mediante la implementación de las tecnologías digitales [1]. Por otro lado, con el desarrollo de la sociedad 5.0, en donde los avances tecnológicos están a disposición de la sociedad; la demanda energética a nivel mundial se está incrementado, favoreciendo la generación de energía a partir de fuentes renovables. Sin embargo, estas fuentes de generación de energía eléctrica presentan limitantes para su consumo directo, tales como la generación variable, intermitente e impredecible [2], por lo que surge la necesidad de desarrollar dispositivos tecnológicamente avanzados en los que se pueda almacenar esa energía generada para su uso

posterior de manera continua y sin interrupciones del suministro.

Existen cuatro dispositivos de almacenamiento de energía, baterías, celdas de combustible, capacitores electroquímicos y capacitores dieléctricos, siendo estos últimos los que presentan una alta densidad de potencia (entre 10^4 y 10^7 W/kg) pero una baja densidad de energía (entre 10^{-2} y 10^{-1} Wh/kg) [3] en relación con los demás dispositivos, es por esto que se tiene el área oportunidad en incrementar la densidad de energía del dispositivo. La energía almacenada en el capacitor dieléctrico estará en función de la capacitancia C , y esta a su vez del área de las placas A , de la distancia d que las separa y del material dieléctrico k , como se muestra en (1).

$$C = k \frac{A}{d} \quad (1)$$

Para una relación geométrica establecida, la capacitancia está en función de la propiedad dieléctrica del material. Por lo que la síntesis de un material con un alto grado de polarización podrá aumentar la capacitancia, y en consecuencia la capacidad de almacenamiento de energía.

El uso de compuestos poliméricos como materiales dieléctricos ha sido de interés debido a las propiedades que presentan, flexibilidad, alta resistencia a la ruptura eléctrica, fácil proceso de fabricación, entre otras [4]. El fluoruro de polivinilideno (PVDF) es un polímero termoplástico muy versátil en cuanto a las aplicaciones que puede tener debido a sus diferentes estructuras cristalinas que presenta: alfa (α), beta (β) y gamma (γ). La fase β presenta el máximo dipolo neto el cual es mayor con respecto a las demás fases. Por lo cual, el presente trabajo está enfocado a obtener la fase β mediante el proceso de fundición-solvente, empleando dos diferentes solventes.

II. METODOLOGÍA

Para los procesos de síntesis de las películas de PVDF (sigma-aldrich) se realizaron con los solventes hexametilfosforamida, HMPA (sigma-aldrich, 99.8%) y dimetilformamida, DMF (sigma-aldrich, 98.0%).

En ambos casos se sintetizaron 3 gramos de solución a una concentración de 12% en peso de PVDF con el proceso de fundición-solvente, y haciendo el depósito de las películas de PVDF por la técnica de spinner.

Para el caso del solvente HMPA se sintetizaron dos muestras bajo diferentes condiciones de presión y temperatura. Mientras que con el DMF se sintetizó una

muestra con un tiempo de mezclado de 20 minutos. Las condiciones para cada muestra se presentan en la Tabla I.

TABLA I.
CONDICIONES EXPERIMENTALES EN LA SÍNTESIS Y EL DEPÓSITO DE PELÍCULAS DE PVDF

Solvente	Condiciones			Secado
	Mezclado	Depósito		
	t[=]min	T[=]°C	ω [=]rpm/t[=]s	
HMPA	5	25	700/20	0.04 MPa/ 25°C/14días
	20	90	500/30	101.325 kPa/60°/24h
DMF	20	140		

La caracterización estructural de las muestras de PVDF se hizo a partir de la difracción de rayos X, empleando el difractómetro, Rigaku miniflex600, operado a 40kV y 15mA, con las condiciones de barrido indicadas en la Tabla II.

TABLA II.
CONDICIONES EXPERIMENTALES USADAS EN LA CARACTERIZACIÓN POR DRX DE LAS PELÍCULAS DE PVDF

Solvente	Condiciones		
	Tiempo de mezclado t[=]min	Velocidad de barrido ω [°]/s	Rango de barrido 2θ [=]°
HMPA	5	0.02	10-80
	20	0.01	10-45
DMF	20	0.01	10-45

III. RESULTADOS

Los patrones de difracción de rayos X obtenidos de las muestras sintetizadas de PVDF fueron analizados con las cartas de difracción 00-042-1650, 00-042-1649 y 00-038-1638, que corresponden las fases, α , β y γ , respectivamente.

En las Figuras 1 a 2 se presentan los patrones de difracción para cada una de las muestras sintetizadas con las condiciones de síntesis indicadas en la Tabla I. La Fig. 1 corresponde a la muestra de PVDF con HMPA sintetizada a una presión de vacío de 0.04 MPa, se observa que los picos de la fase α aparecen para los ángulos 15.75° y 41.48°, mientras que los picos de la fase β se identifican en 20.64° y 36.30°.

La Figura 2 corresponde a las muestras sintetizadas con HMPA y DMF, para el caso del HMPA se observa que los picos de la fase α aparecen para los ángulos 15.58°, 17.65° y 25.30°, mientras que los picos de la fase γ se identifican en 20.42° y 38.14°. Por otro lado, para la muestra de PVDF sintetizada con DMF, los picos de la fase α aparecen para los ángulos 18.60 y 27.06 grados, mientras que para la fase β se encontró a ángulos 20.47° y 36.59°. Adicionalmente, se aprecia picos de la fase γ a ángulos de 20.16° y 39.62°.

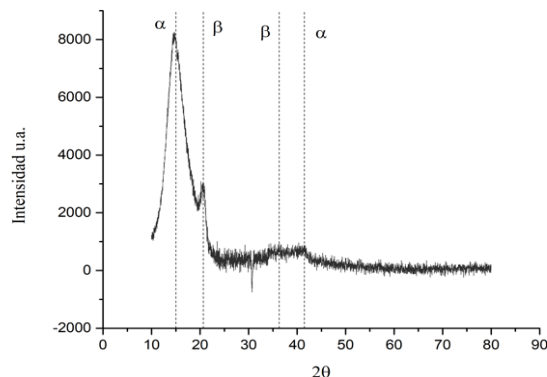


Fig. 1 Patrón de difracción de rayos X de la muestra de PVDF sometida a una presión de vacío de 0.04 MPa y temperatura ambiente durante 14 días.

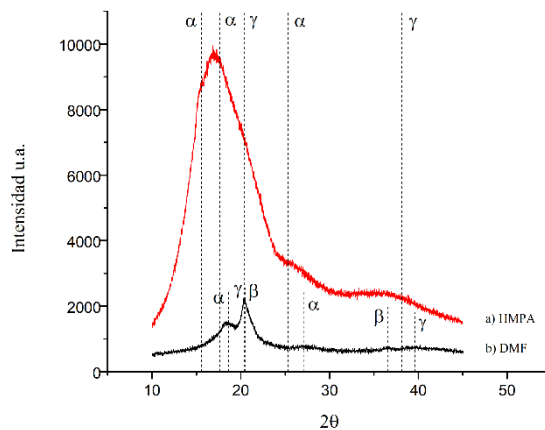


Fig. 2 Fases presentes en películas de PVDF mediante la técnica de síntesis de fundición-solvente con a) HMPA y b) DMF con tiempo de mezclado de 20 minutos.

IV. DISCUSIÓN

De acuerdo con la literatura [6] la fase estable del PVDF es la fase α . Mientras que la fase β puede ser obtenida a partir de las fases α y γ mediante procesos subsecuentes a la polimerización. Por ejemplo, se ha reportado su obtención a través de promover la transformación de fase de γ a β mediante un tratamiento térmico a 90°C durante 5 horas [7]. Así como a partir de la deformación mecánica de la fase α a

una temperatura de 80°C y una relación de estiramiento de 5 [8,9]. Entonces, la fase β puede ser obtenida bajo condiciones fuera del equilibrio termodinámico, tal es el caso, de usar presiones de vacío tan bajas como 0.04 MPa durante la etapa de secado. Así, el patrón de DRX mostrado en la Figura 1, indican la formación de la fase β . Mientras que, bajo las condiciones de presión atmosférica y temperatura ambiente, no se obtuvo, como se muestra en los patrones de DRX de la Figura 2a.

Con relación a los solventes empleados, ambos son apróticos y aportan al electrófilo que ataca al enlace π , de alta densidad electrónica para producir el desdoblamiento del doble enlace y generar los radicales libres como se observa en la Figura 3. No obstante, el grado de polarización del DMF es mayor que el HMPA, observado a través de sus constantes dieléctricas, de 36.71 y 30.0, respectivamente [10]. Adicionalmente, la molécula de DMF tiene menos ramificaciones que la molécula de HMPA, por lo que es más pequeña, y produce un ataque más eficiente con las moléculas del monómero. Aunado a lo anterior, las condiciones de secado a $T = 60^\circ\text{C}$ y presión atmosférica favorecieron la formación de la fase β para la muestra sintetizada con DMF en relación con la muestra sinterizada con HMPA a las mismas condiciones, tal como se observa en los patrones de difracción de la Figura 1.

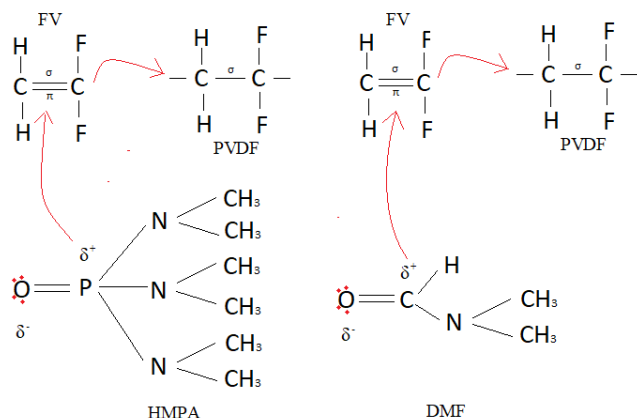


Fig. 3 El electrófilo aportado por las cargas positivas de las moléculas del HMPA y DMF para el desdoblamiento del doble enlace en la molécula del FV generando radicales libres en el monómero del PVDF.

Los resultados indican que el uso del solvente DMF, genera relativamente, picos de mayor intensidad para la fase β en comparación al solvente HMPA.

V. CONCLUSIONES

A partir de lo encontrado experimentalmente, es viable la utilización del DMF como solvente principal para la síntesis de las películas de PVDF, debido a que se identificó la fase β en los patrones de difracción de rayos X a un tiempo de secado menor (24 h) en relación con el tiempo de secado de la muestra sintetizada con HMPA (14 días).

Adicionalmente, el DMF presenta un mayor grado de polarización que el HMPA, por lo que favorece la formación de la fase β .

AGRADECIMIENTOS

Este trabajo fue financiado con los proyectos SIP 20221423 y SIP 20220377 del IPN. Leonardo Arizmendi Vasconcelos es becario CONACyT y BEIFI del IPN, Georgina García Pacheco es becaria de COFAA Y EDD y Jacobo Esteban Munguía Cervantes es becario de COFAA, EDI y SNI.

REFERENCIAS

- [1] A. Roozbeh Nia, A. Awasthi, y N. Bhuiyan, "Industry 4.0 and demand forecasting of the energy supply chain: A literature review", *Computers & Industrial Engineering*, vol. 154, p. 107128, 2021.
- [2] Escobar Mejía, A. y Holguín Londoño, M. Sistemas de almacenamiento de energía y su aplicación en energías renovables. *Scientia Et Technica*, vol. 17, pp.12–16, 2011.
- [3] Raza, W. Ali, F. Raza, N. Kwon. Luo, Y. Yang, J. . (10 de agosto de 2018). Recent advancements in supercapacitor technology. *Nano energy*, 52, 442.
- [4] P. Martins, A. C. Lopes, and S. Lanceros-Mendez, "Electroactive phases of poly(vinylidene fluoride): Determination, processing and applications", *Progress in Polymer Science*, vol. 39, no. 4, pp. 683–706, 2014.
- [5] 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 ESIME Ticomán, Ciudad de México, 2021.
- [6] 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.
- [7] 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.
- [8] V. Sencadas, R. Gregorio Jr. and S. Lanceros-Méndez J. *Macromol. Sci. Part B- Phys.*, 48 (2009), pp. 514-525, [10.1080/0022340902837527](https://doi.org/10.1080/0022340902837527)
- [9] D. Yang and E. L. Thomas, "Effect of PMMA on the morphology and $\alpha \rightarrow \beta$ phase transition of oriented PVF2/PMMA blends", *Journal of Materials Science Letters*, vol. 6, no. 5, pp. 593–598, 1987.
- [10] "Solubility Factors When Choosing a Solvent". Cayman chemical. <https://www.caymanchem.com/news/solubility-factors-when-choosing-a-solvent> (accedido el 20 de junio de 2022).