

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

Mejía D. Diana<sup>1</sup>, García P. Georgina<sup>1</sup>, Munguía C. Esteban<sup>2</sup>

<sup>1</sup>Sección de Estudios de Posgrado e Investigación, ESIME Ticomán-Instituto Politécnico Nacional, Ciudad de México, México, Teléfono (55) 5729-6000 Ext. 56107

<sup>2</sup>Departamento Laboratorio de Micro y Nanotecnologías, CNMN-Instituto Politécnico Nacional, Ciudad de México, México, Teléfono (55) 5729-6000 Ext. 57513.

[dmejia1500@alumno.ipn.mx](mailto:dmejia1500@alumno.ipn.mx)

## RESUMEN/ABSTRACT

Este trabajo 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  $\beta$  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  $\beta$ .



## INTRODUCCIÓN

El desarrollo de energías sustentables a partir de energías renovables presenta limitantes debido a que no se garantiza el suministro de energía eléctrica con la potencia necesaria y sin interrupciones [1]. El almacenamiento de energía es una solución para la regulación y control en sistemas industriales. 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 las baterías y celdas de combustible que tienen una alta densidad de energía (300 Wh/kg y 1500 Wh/kg, respectivamente) [2]. Los capacitores dieléctricos tienen una alta densidad de potencia ( $10^7$  W/kg); sin embargo, su densidad de energía es baja (0.1 Wh/kg) [2]. En esta investigación se busca aumentar su densidad de energía, para que pueda ser utilizado en aplicaciones donde se requiera almacenar una gran cantidad de energía.

El PVDF es un polímero termoplástico semicristalino, y tiene una constante dieléctrica de 8.5 [3]. Presenta cinco fases cristalinas; no obstante, las más comúnmente encontradas son  $\alpha$ ,  $\beta$ , y  $\gamma$  (Fig. 1). En cada una de estas fases existen momentos dipolares ( $\mu$ ), debido a la diferencia de electronegatividades de los átomos del flúor con el carbono. El momento dipolar de la fase  $\alpha$  es cero ( $\mu=0$ ), debido al acomodo de los átomos (Fig. 1a). El acomodo de los átomos de la fase  $\beta$  (Fig. 1b) permite que el momento dipolar sea diferente de cero ( $\mu \neq 0$ ). El momento dipolar de la fase  $\gamma$  es diferente de cero ( $\mu \neq 0$ ), pero es menor al que se presenta en la fase  $\beta$  (Fig. 1c). En esta investigación, se busca obtener la mayor proporción de la fase  $\beta$  del PVDF, con la finalidad de que pueda ser utilizado como matriz polimérica para la fabricación de un material compuesto polimérico dieléctrico (CPD).

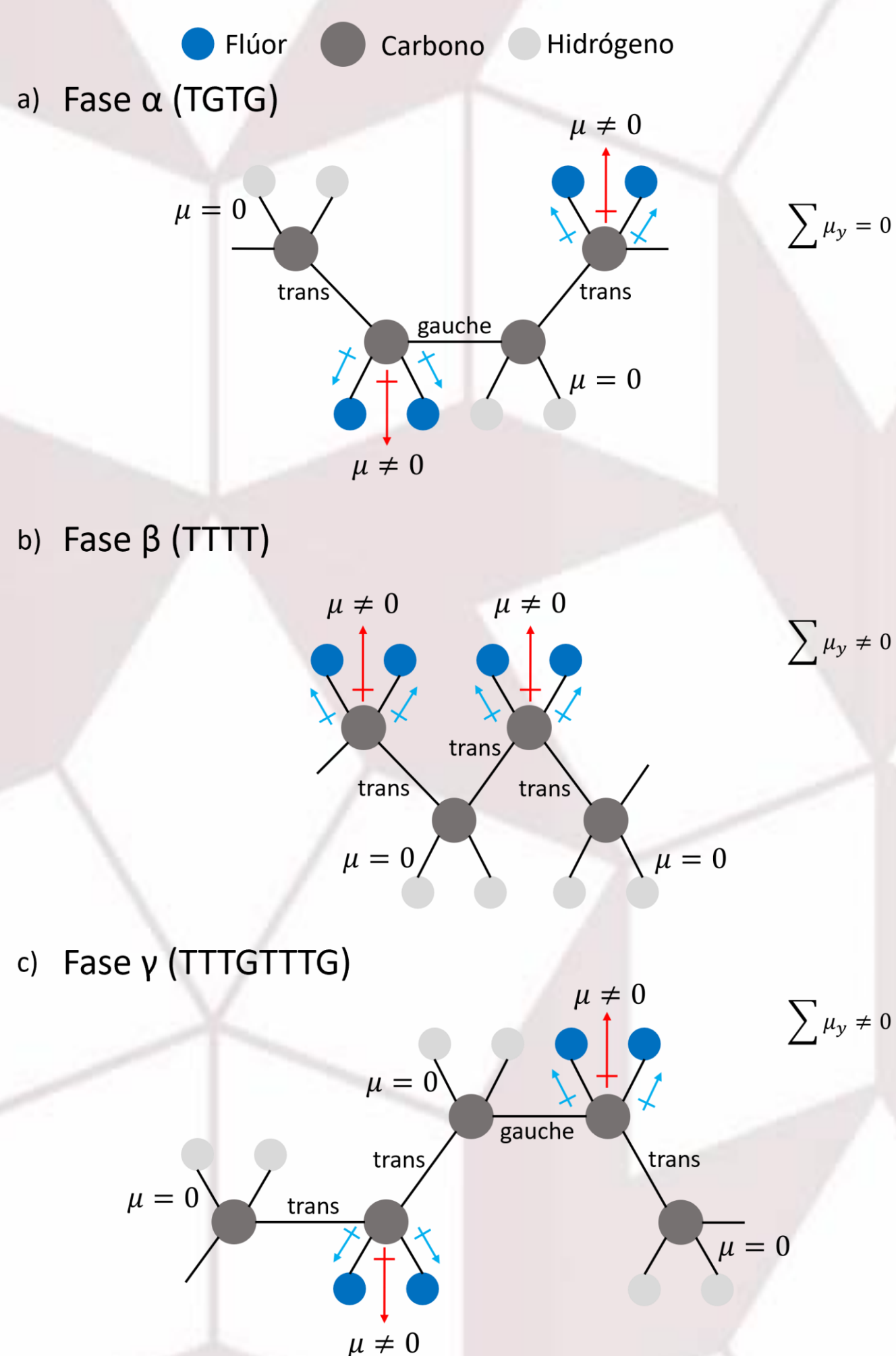


Figura 1. Estructuras cristalinas del PVDF a) fase  $\alpha$ , b) fase  $\beta$  y c) fase  $\gamma$ .

## METODOLOGÍA

La fase cristalina  $\beta$  se puede obtener mediante diferentes métodos de síntesis; tales como, transformación de fase [4] y fundición con solvente [5]. La metodología que se siguió en esta investigación se muestra en el diagrama de bloques de la Fig. 2, de la cual se puede observar que ambos procesos tienen en común los 3 pasos iniciales.

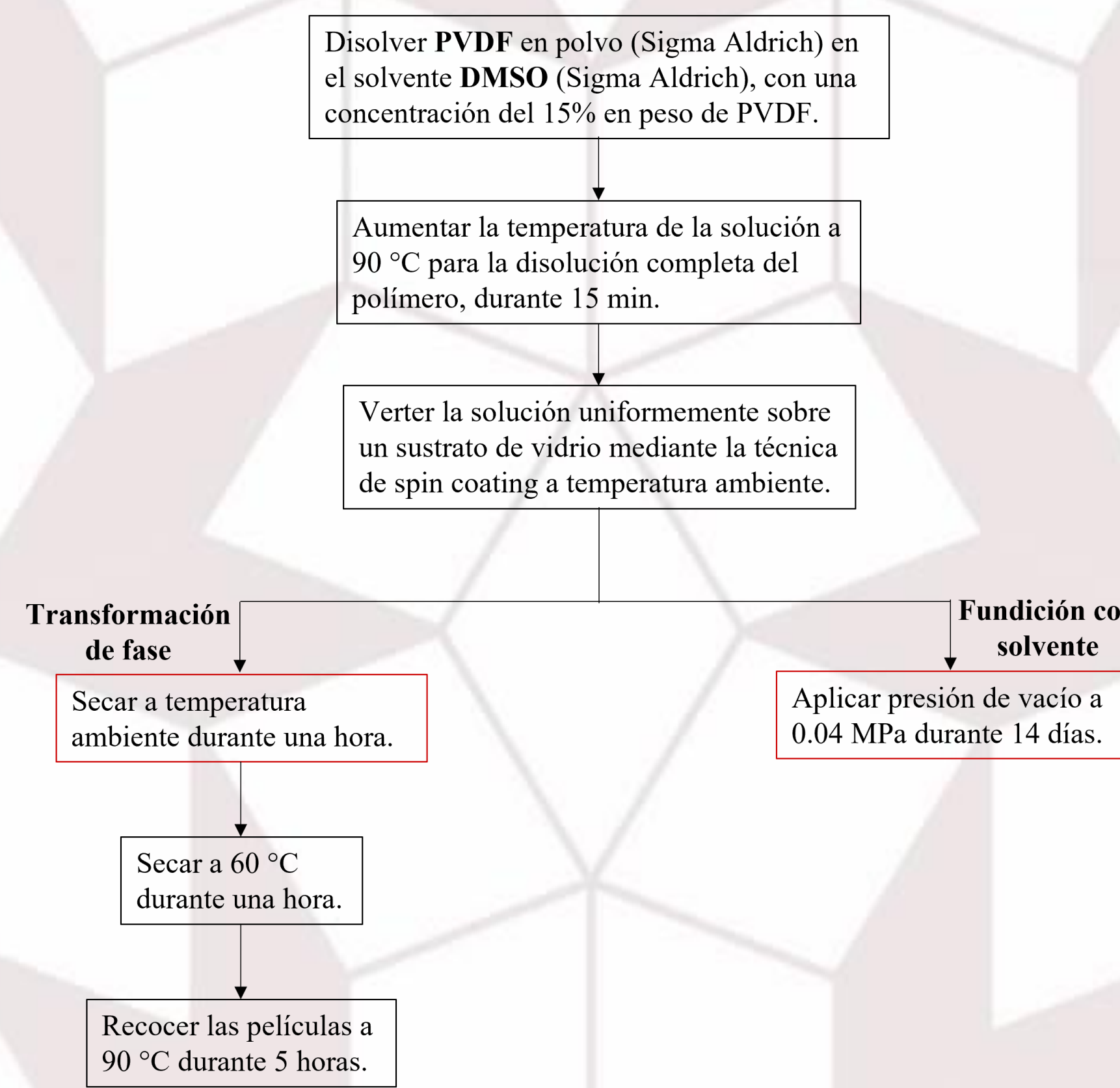


Figura 2. Metodología experimental para los procesos de transformación de fase y fundición con solvente.

## RESULTADOS

En la Fig. 3 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. Por otro lado, en la Fig. 4 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.

En la Tabla I, se muestran los valores de intensidad normalizada correspondientes a las fases  $\alpha$ ,  $\beta$  y  $\gamma$ , 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  $\alpha$ ,  $\beta$  y  $\gamma$ , respectivamente.

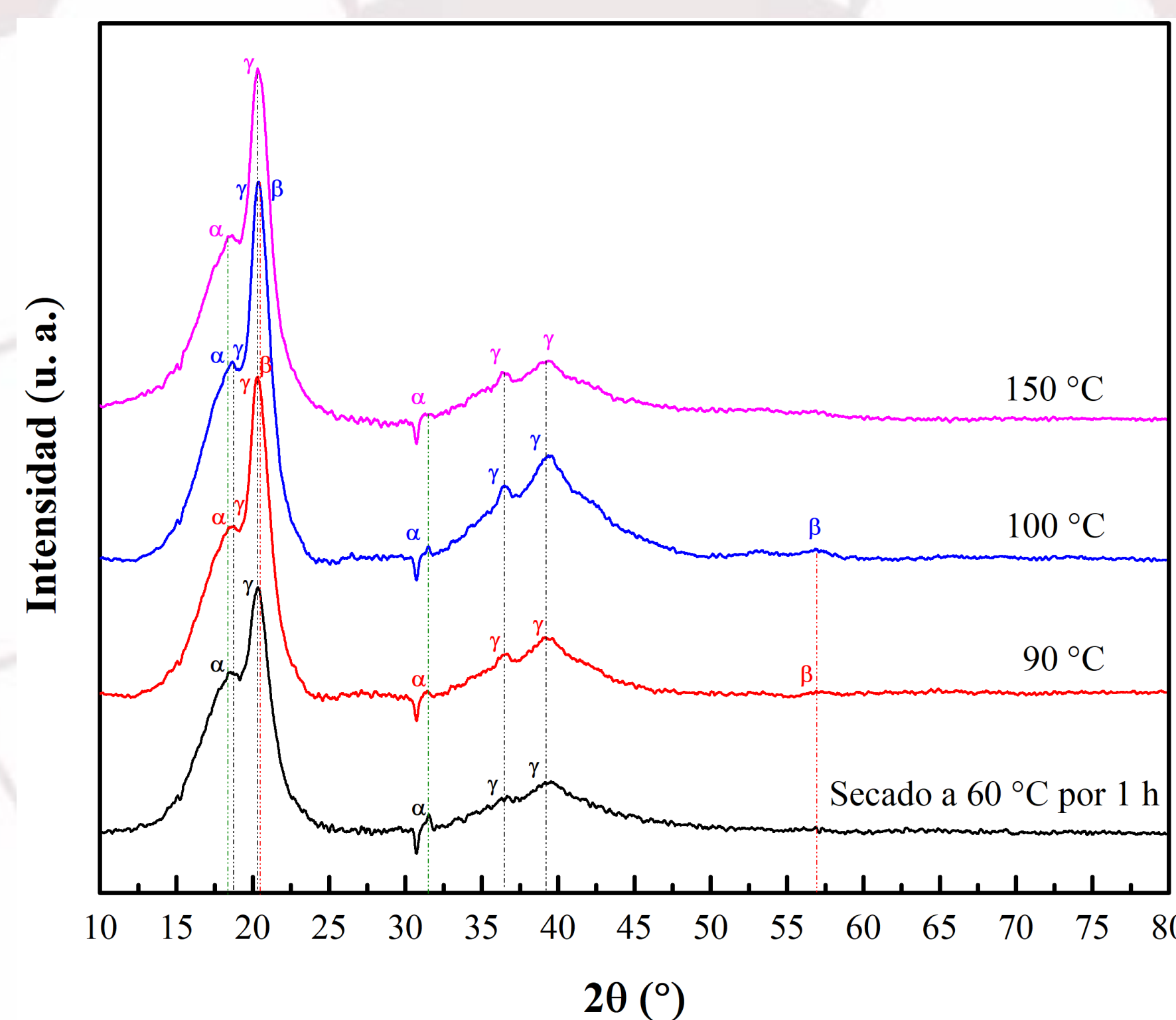


Figura 3. Patrones de difracción de películas de PVDF a partir de un proceso de secado a 60 °C durante 1 hora. Posteriormente, las muestras fueron recocidas durante 5 h para cada una de las temperaturas indicadas.

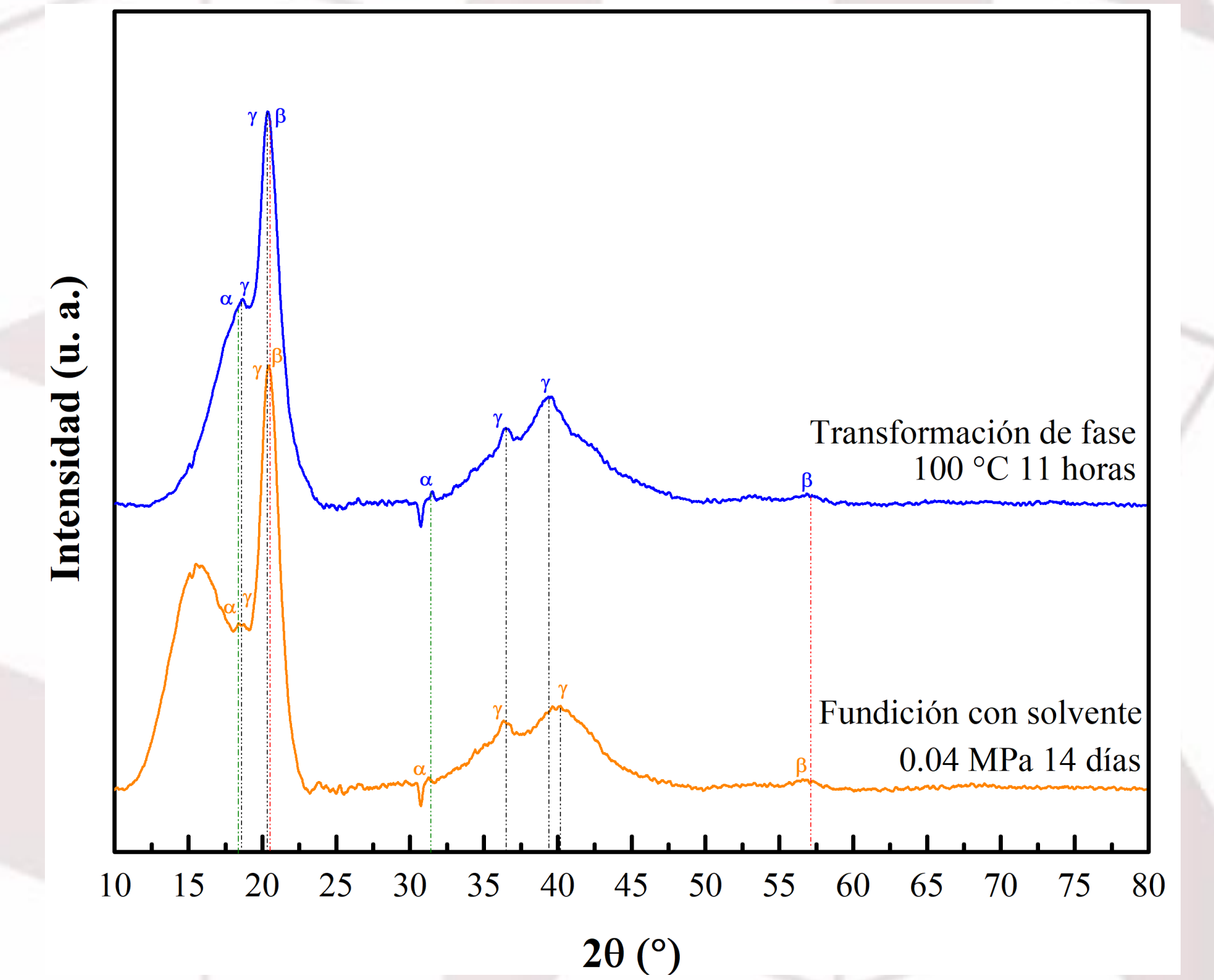


Figura 4. Comparación de los patrones de difracción de las películas de PVDF polimerizado bajo dos procesos diferentes.

TABLA I. INTENSIDAD NORMALIZADA DE LAS FASES  $\alpha$ ,  $\beta$  Y  $\gamma$  CORRESPONDIENTES A LOS MÉTODOS DE TRANSFORMACIÓN DE FASE Y FUNDICIÓN CON SOLVENTE.

Fase	Transformación de fase		Fundición con solvente	
	2θ (°)	I/I <sub>100</sub>	2θ (°)	I/I <sub>100</sub>
$\alpha$	18.4	0.410	18.4	0.440
$\alpha$	20.12	1.000	20.12	1.000
$\alpha$	31.5	0.180	31.3	0.186
$\beta$	20.5	1.000	20.5	1.000
$\beta$	56.7	0.023	56.7	0.016
$\gamma$	18.5	0.390	18.5	0.436
$\gamma$	20.4	1.000	20.4	1.000
$\gamma$	36.4	0.140	36.4	0.153
$\gamma$	39.5	0.200	40.1	0.190

## DISCUSIÓN

La evolución de las fases cristalinas observada en la Fig. 3, 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. Cuando la temperatura de recocido aumenta entre 90 °C y 100 °C, el pico de la fase  $\gamma$  en 20.3° aumenta su intensidad con la presencia de la fase  $\beta$  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  $\alpha$  y  $\gamma$ . Así, se considera que la configuración trans (T) que da lugar a la fase  $\beta$  es termodinámicamente inestable.

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  $\beta$  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  $\beta$  y  $\gamma$  que contribuyen al momento dipolar neto, cualitativamente presenta una disminución de la fase  $\alpha$ .

## CONCLUSIONES

>De los resultados obtenidos para la obtención de la fase  $\beta$  en películas de PVDF, en el proceso de transformación de fase, la fase  $\beta$  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.

>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  $\beta$ , fuera del equilibrio termodinámico.

>De acuerdo con la comparación de ambos procesos, el método de fundición con solvente presenta picos bien definidos de la fase  $\alpha$ , la cual no favorece la propiedad dieléctrica.

>El tiempo de fabricación para la obtención de la fase  $\beta$  es de 14 días por el método de fundición con solvente. Mientras que, en el proceso de transformación de fase el tiempo del proceso es de 11 horas, considerablemente menor.

>En el proceso de transformación de fase se obtuvieron picos de mayor intensidad de las fases  $\beta$  y  $\gamma$ , las cuales sí aportan un momento dipolar, que favorecen la propiedad dieléctrica.

## 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] Z.-M. Dang, Y. Shen, and C.-W. Nan, "Dielectric behavior of three phase percolative Ni-BaTiO<sub>3</sub>/polyvinylidene fluoride composites", Applied Physics Letters, vol. 81, no. 25, pp. 4814-4816, 2002.
- [4] 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.
- [5] 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.