



INFLUENCIA DEL SOLVENTE EN LA SÍNTESIS DE MEMBRANAS PIEZOELÉCTRICAS, BASADAS EN NANOFIBRAS DEL POLÍMERO POLIFLUORURO DE VINILIDENO

INFLUENCE ON THE SYNTHESIS OF PIEZOELECTRIC MEMBRANES, BASED ON POLYVINYLIDENE POLYFLUORIDE POLYMER NANOFIBERS.

María Gabriela Bryden Guerra

Universidad Autónoma de Chiriquí, David Chiriquí, Panamá.

maria.bryden@unachi.ac.pa

<https://orcid.org/0009-0007-9060-1676>

Leeyuand Oscar Cuan Miranda

Universidad Autónoma de Chiriquí, David Chiriquí, Panamá.

leeyuand.cuan@unachi.ac.pa

<https://orcid.org/0009-0006-3695-1985>

Fecha de recepción: 30 de julio de 2023

Fecha de aceptación: 6 de octubre de 2023

DOI <https://doi.org/10.48204/j.tecno.v26n1.a4652>

RESUMEN

Se compararon las características cualitativas y cuantitativas de membranas piezoeléctricas fabricadas con el polímero poli fluoruro de vinilideno, a través de la técnica de electro hilado (TEH).

Fabricamos membranas micro fibrosas del (PVDF), utilizando la técnica de electro hilado, en solución de Metiletilcetona (MEC) en una proporción de 2:1 y las comparamos con las fabricadas por otros autores, que utilizaron Dimetilformamida (DMF) como disolvente. Durante el proceso se aplicó una diferencia de potencial de 15,0 kV y se mantuvo la disolución viscoelástica del PVDF a una temperatura de 60°C. La hipótesis de trabajo se basó en analizar la influencia del soluto del polímero sobre dos propiedades específicas: (1) el diámetro de las microfibras del material polimérico PVDF, sintetizadas a través de la TEH y; (2) en la formación de la estructura cristalina rotacional del polímero, específicamente en la fase piezoeléctrica beta (β).

Para caracterizar las muestras sintetizadas se utilizaron las siguientes técnicas:

- Microscopia electrónica de barrido (SEM), con la cual logramos registrar el diámetro de las microfibras entre 85 a 113 nm.
- Difracción de rayos X (XRD), en donde las muestras generaron dispersiones en $2\theta = 18, 3^\circ, 19, 9^\circ$ y $20, 6^\circ$, lo cual nos indicó que la estructura cristalina obtenida, son propias de las fases piezoeléctricas alfa (α) y beta (β).
- Espectroscopia Raman, con la que se determinó un espectro con número de onda (k) entre 800 cm^{-1} a 840 cm^{-1} , lo cual sustentó los cambios que provocamos en la estructura interna del polímero, utilizando la mezcla DMF/MEC como solvente del polímero.

La cara caracterización de las muestras obtenidas nos permitió encontrar que las propiedades de las membranas micro fibrosas del polímero PVDF, son afectadas por el solvente utilizado en el proceso de síntesis. Al realizar comparaciones entre membranas que solo utilizaron DMF como disolvente, con nuestras membranas fabricadas con el solvente DMF/MEC, se generó una mayor concentración de fase estructural piezoeléctrica beta (β) en estas últimas, las cuales poseen mayor aplicación en dispositivos generadores de energía.

PALABRAS CLAVES

Membranas microfibras, dimetil formamida, metiletilcetona, estructuras piezoeléctricas, electro hilado.

ABSTRACT

The qualitative and quantitative characteristics of piezoelectric membranes manufactured with the polymer polyvinylidene fluoride, through the technique of electrospinning (TEH), using different synthesis processes, in particular using different solvents, were compared.

We fabricated micro fibrous (PVDF) membranes, using the electrospinning technique, in a 2:1 ratio of methyl ethyl ketone (MEC) solution and compared them with those manufactured by other authors, who used Dimethylformamide (DMF) as solvents. During the process, a potential difference of 15.0 kV was applied and the viscoelastic solution of the PVDF was maintained at a temperature of 60°C . The working hypothesis was based on analyzing the influence of the polymer solute on two specific properties: (1) the diameter of the microfibras of the PVDF polymeric material, synthesized through TEH and (2) in the formation of the rotational crystalline structure of the polymer, specifically in the beta (β) piezoelectric phase.

The following techniques were used to characterize the synthesized samples:

- Scanning electron microscopy (SEM), with which we were able to record the diameter of the microfibras between 85 and 113 nm.
- X-ray diffraction (XRD), where the samples generated dispersions at $2\theta = 18.7^\circ, 19.9^\circ$ and 20.6° , which indicated that the crystalline structure obtained is typical of the alpha (α) and beta (β) piezoelectric phases.

- Raman spectroscopy, with which a spectrum with a wave number (k) between 800 cm^{-1} to 840 cm^{-1} was determined, which supported the changes that we caused in the internal structure of the polymer, using the DMF/MEC mixture as polymer solvent.

The characterization of the samples obtained allowed us to find that the properties of the microfibrillar membranes of the PVDF polymer are affected by the solvent used in the synthesis process. When making comparisons between membranes that only used DMF as a solvent, with our membranes manufactured with the DMF/MEC solvent, a higher concentration of beta (β) piezoelectric structural phase was generated in the latter, which have a greater application in power generating devices.

KEY WORDS

Microfibrillar membranes, dimethyl formamide, methyl ethyl ketone, piezoelectric structures, electrospinning.

INTRODUCCIÓN

Actualmente, los materiales piezoeléctricos poseen gran cantidad de aplicaciones en el área de ciencias e ingeniería. Algunos de estos materiales, se construyen a partir de polímeros, específicamente basados en la creación de fibras micro o nanométricas, mediante la técnica de electrospinning (electrohilado), la cual ofrece múltiples ventajas, con propiedades únicas, frente a otras técnicas de síntesis. Por tal razón, existe un campo de investigación enfocado en la optimización de las propiedades piezoeléctricas de estos materiales, en donde se analiza el efecto de las variables involucradas en el proceso de síntesis, las cuales usualmente están relacionadas con sus propiedades piezoeléctricas macroscópicas, lo cual conllevará un efecto en las aplicaciones que se les pueda encontrar.

La Tecnología de Membranas es una disciplina relativamente joven y dinámica que todavía tiene un componente empírico importante. Es por esta razón que en la actualidad es ciertamente difícil encontrar una definición específica de membrana, que brinde una idea clara de aquello a lo que nos referimos. Esto deriva de la gran variedad morfológica, estructural y de composición que presentan los distintos materiales o dispositivos agrupados bajo el nombre genérico de membrana. Una definición comúnmente aceptada es la siguiente: “una membrana es una región material que actúa de barrera entre dos fluidos y que restringe o favorece el movimiento de uno o más componentes de los fluidos a través de ella” (Romero, 2014).

En esta investigación se seleccionó el polímero, polifluoruro de vinilideno, por sus características piezoeléctricas. Las películas delgadas de este material tienen un coeficiente piezoeléctrico que puede ser hasta de $6,7\text{ pC/N}$ (picocoulomb por newton),

es decir, diez veces mayor que la observada en cualquier otro polímero.

Cuando el PVDF es expuesto a la influencia de un campo eléctrico, cambia su forma. Dado que los átomos de flúor son mucho más electronegativos que los de carbono, toman electrones de los átomos de carbono a los cuales están unidos. Esto significa que los grupos de enlaces carbono-flúor $-(CF_2)-$ de la cadena serán muy polares, con una carga parcial negativa sobre los átomos de flúor y una carga parcial positiva sobre los átomos de carbono (Duque Sanchez et al., 2013). Así, cuando sean colocados en un campo eléctrico, se van a alinear. Esto causa la deformación del polímero, con todos sus grupos carbono-flúor $-(CF_2)-$ tratando de alinearse.

La técnica de electrospinning o electrohilado es ampliamente utilizada para la fabricación de fibras que abarcan rangos de escala desde las micras hasta los nanómetros. Esta técnica se fundamenta en el principio de estiramiento coaxial de la solución visco elástica de un polímero, al aplicarle fuerzas electroestáticas. (Nader et al., 2018)

En la actualidad, debido al auge de los materiales a escala nanométrica, se ha popularizado la técnica gracias a su bajo costo y sencilla ejecución; cambiando el enfoque de investigación hacia aspectos como la morfología de las fibras que se producen y la comprensión de la influencia de las variables de proceso sobre las propiedades de está. La caracterización de las micro y nano fibras fabricadas es llevada a cabo por muchos investigadores, empleando técnicas como la Microscopía Electrónica de Barrido (SEM), Difracción de rayos X (XRD), espectroscopia Raman.

El desarrollo de la técnica empieza con la obtención de una solución compuesta por un polímero completamente diluido en el o los disolventes que se hayan elegido para trabajar. Los polímeros son dieléctricos, ya que, en presencia de un campo eléctrico, pueden considerarse como un arreglo de dipolos eléctricos microscópicos compuestos por cargas positivas y negativas, cuyos centros no coinciden perfectamente, se mantienen en su lugar por acción de las fuerzas atómicas y moleculares, y solo pueden cambiar su posición ligeramente en respuesta a fuertes campos eléctricos externos, lo que explica por qué ocurre el estiramiento de la solución en el proceso. (Sánchez et al., 2013)

La mezcla polimérica se coloca en la jeringa, la cual se presiona hasta que se observe una gota, llamada cono de Taylor, suspendida en la punta del tubo capilar. En este punto se aplica un alto voltaje al polímero disuelto. Si la fuerza electroestática y la tensión superficial de la solución se encuentran equilibradas, se origina un flujo de solución

constante, desde el cono de Taylor. El flujo de solución viaja una distancia lineal de 1 a 2 centímetros, conocida como longitud de flujo (Asmatulu & Khan, 2019), luego experimenta un movimiento de espiral (inestabilidad de flexión) cuyo resultado es el alargamiento (cientos de veces) y refinamiento de la fibra que se produce, debido a la deformación plástica. El final del recorrido del flujo de solución polimérica es una pantalla recolectora donde se forma la membrana fibrosa.

La caracterización de las membranas micro fibrosas de PVDF se realizó principalmente con técnicas de análisis de superficies. La caracterización estructural de las superficies típicamente incluye difracción de rayos X (XRD) y (SEM). Además, es común la utilización de métodos de caracterización física y química como la espectroscopia Raman y la espectroscopia infrarroja por transformada de Fourier (FTIR).

El centro de investigación de física aplicada (CIFA), de la Universidad Autónoma de Chiriquí, utiliza la técnica del electrospinning (ELH), para la creación de membranas micro fibrosas piezoeléctricas, basadas en polímeros piezoeléctricos, como el fluoruro de poli vinilideno (PVDF). Por este motivo, proponemos la realización de una investigación, en la cual se compare de forma cualitativa y cuantitativa membranas piezoeléctricas, fabricadas con la técnica de electrospinning, utilizando diferentes procesos de síntesis, específicamente cambios en los disolventes. Los cuales son N-dimetilformamida (DMF) y metiletilcetona (MEC).

Sus propiedades piezoeléctricas son notorias cuando el material se estira mecánicamente para orientar las cadenas moleculares y polaridad (bajo un fuerte campo eléctrico que induce un momento dipolar neto) bajo tensión. (Billmeyer, 1975)

Existen varias formas de PVDF, las cuales dependen de cómo están conformadas las cadenas ya sean con vínculos *trans* (T) o *gauche* (G), estas formas se expresan por fases, las cuales son:

- Fase alfa (TGTG)
- Fase beta (TTT)
- Fase gamma (TTTGTGG)

MATERIALES Y MÉTODOS

Entre los componentes básicos para la fabricación de las membranas poliméricas, está el Polyk 1006 (versión comercial del PVDF), el cual es una presentación granulada del fluoruro de poli vinilideno.

Dentro del proceso se utilizaron dos solventes, los mismos fueron: N-N dimetilformamida de masa molar de 73,09 g/mol, con fórmula química $\text{HCON}(\text{CH}_3)_2$, de marca MERK (REF-Merk site) y, la acetona del mismo proveedor, de masa molecular de 58,08 g/mol, con fórmula química CH_3COCH_3 . Los materiales aquí mencionados, se utilizaron de forma directa, es decir, que no se le aplica aditivos para modificarlo.

Preparación de la membrana.

En el proceso de preparación de nuestras muestras, basadas en membranas microfibras del PVDF (MMF-PVDF), se involucran dos fases: preparación de la solución viscoelástica y aplicación de la técnica de Electrohilado, las cuales fueron realizadas en el Centro de Investigación de Física Aplicada (CIFA).

Preparación de la solución viscoelástica

Para la preparación de la disolución viscoelástica del PVDF, se agregó 2,00 g de PVDF granulado en un recipiente de vidrio con rosca, seguidamente se añadió 5,60 g de Dimetilformamida DMF y 2,50 g de Metil etil cetona MEC.

Figura 1.

Sistema compuesto por agitador magnético y termómetro, lo cual permitió homogenizar la muestra y medir su temperatura para control de la variable.



Figura 2.
Mezcla de PVDF y MEC antes de ser homogenizada.



APLICACIÓN DE LA TÉCNICA DE ELECTROHILADO

Se aplica la técnica de electrospinning o electrohilado, con un voltaje constante de salida de 15,0 kV, a temperatura ambiente. La salida del fluido de aguja se mantuvo constante durante todo el procedimiento; el inyector de motor de paso A-99 Razel fue colocado a 1,73 mL/h. Los valores de humedad y temperatura se obtuvieron con el medidor de humedad, marca Habor Hab5884Y67. El valor promedio para la humedad y temperatura fueron $(68 \pm 4) \%$ y $(28,7 \pm 1,6) ^\circ\text{C}$ respectivamente.

Esta técnica tuvo una duración de dos horas para que el proceso de electrohilado se completara, ya que el mismo debió esperar que se agotara el volumen de la disolución sometida a la técnica y esto permitió obtener mejores membranas como las mostradas en la figura 3.

Figura 3.

Muestra del PVDF, con DMF/MEC como disolvente, dentro de la jeringa y lista para iniciar la técnica de Electrohilado.

**Equipo de caracterización**

Para poder identificar las propiedades de las membranas fabricadas, se realizaron técnicas de caracterización en conjunto al Laboratorio de Ciencias de los Materiales, Ingeniería y Bioingeniería de la universidad de Texas, en Dallas (USA).

En el proceso de análisis para la estructura molecular de la muestra del PVDF, que presenta modificación y la no modificada, se utilizó el Nicolet Almega XR Raman, que posee una longitud de onda laser de 780 nm (Anexo No.10). De manera similar, el análisis de XRD se obtuvo mediante el equipo Rigaku Ultima III XRD (40 kV, 44 mA, Rigaku Co. Difraccion de Rayo X, Tokyo, Japón), con una fuente Cu α , con longitud de onda 0,15418 nm. El difractor fue grabado en un rango de $2\theta = 10^\circ$ y $2\theta = 50^\circ$, donde se realizó primeramente un escaneo de $0,1^\circ$, con razón de $20^\circ/\text{min}$ para lograr calibrar y referenciar el espectro de rayo X. Posteriormente, se midió con $0,02^\circ$, con razón de $3^\circ/\text{min}$ a temperatura ambiente.

Finalmente, para determinar la morfología de las microfibras del PVDF, se caracterizó por medio del SEM, SEISS SUPRA-40, y su diámetro fue medido utilizando el programa de procesamiento de imágenes digital ImageJ, el cual es de dominio público, desarrollado por Wayne Rasband (NIH) y programado por Java.

METODOLOGÍA PARA EL ANÁLISIS DE DATA

Para obtener los diámetros de las microfibras, se utilizaron las imágenes recabadas mediante la técnica SEM. Estas, fueron analizadas con el programa ImageJ, el cual permite calibrar sus medidas, utilizando un parámetro de referencia en la imagen que se va a procesar. Luego de adquirir las medidas de los diámetros, estos se ingresaron en el programa de análisis gráfico Origin Pro (programa es producido por OriginLab Corporation y se ejecuta en Microsoft Windows), para la elaboración del histograma de frecuencia de los diámetros. Este programa, también se empleó para la construcción de la gráfica del espectro de absorbancia y de difracción, que se obtuvo con los datos de las caracterizaciones de Raman y XRD, respectivamente.

Para determinar los índices de Miller, necesarios para identificar la configuración geométrica a la cual pertenecen los sistemas cristalinos de las fases del PVDF, se utilizó el programa Full Pro-Suite. El programa, trabaja con los datos de la caracterización XRD.

El cálculo de la cantidad de fase β , que se obtuvo con las muestras fabricadas, se llevó a cabo con el programa Fityk. Este programa realiza curvas gaussianas, a las cuales se les bloquea los picos en los ángulos de difracción, previamente identificados, de las fases cristalinas del PVDF. Con las tres curvas gaussianas, el programa realiza un ajuste, que da como resultado una curva unificada corregida. Esta curva es la que se utiliza para el cálculo del área que representa la cantidad de fase piezoeléctrica β .

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Se realizó una caracterización de las propiedades macroscópicas y microscópicas de las membranas fabricadas. A nivel macroscópico, se logró determinar las propiedades mecánicas de las mismas y a nivel microscópico su fase cristalina piezoeléctrica. Estas propiedades, se compararon con los resultados obtenidos por otros autores, los cuales utilizaron otros solventes de PVDF.

El MEC permitió obtener disoluciones viscoelásticas del PVDF (Figura 4), con características óptimas para la aplicación de la técnica de electrohilado, en donde se pudo apreciar que las gotas de la disolución polimérica se estiraban en la punta de la aguja, generando una forma geométrica cónica, propia del cono de Taylor dando lugar a fibras de PVDF, que se depositaban uniformemente en el colector electrificado del aparato de electrohilado.

Figura 4.
Disolución homogenizada.



Las membranas micro fibrosas de PVDF sintetizadas presentaron las siguientes características (Figura 5):

- Distribución uniforme de microfibras;
- Poca porosidad;
- Grosor estable en las muestras sintetizadas
- Resistencia a manipulaciones

Figura 5.
Recolección de la membrana formada en el proceso de Electrohilado.



CARACTERIZACIÓN MORFOLÓGICA SEM.

En las figuras 6 y 7, se presenta una comparación de las muestras que fabricamos con la disolución PVDF/DMF/MEC, y la realizada por el autor (Miranda, Boya, & Obaldía, 2021) con las disoluciones PVDF/DMF. Para las microfibras elaboradas con PVDF/DMF/MEC y DMF/PVDF se obtuvo un valor promedio, para su diámetro de (99 ± 31) nm y (104 ± 37) nm, respectivamente.

La figura 8 muestra las distribuciones del diámetro de las microfibras para las muestras elaboradas con las disoluciones PVDF/DMF/MEC y PVDF/DMF. Este análisis se realizó con la ayuda del programa ImageJ, que es un programa informático dedicado al procesamiento de imágenes en el cual se pueden medir distancias, calibrando los parámetros de medición con la escala que se puede observar en la figura anteriormente citada.

Las microfibras elaboradas con la disolución PVDF/DMF/MEC muestran distribuciones de diámetros menores a 150 nm, con una tendencia en el intervalo de diámetros comprendido entre 69 nm y 129 nm. Mientras que las microfibras que se realizaron con la disolución PVDF/DMF poseen distribuciones de hasta 200 nm, con una tendencia en el intervalo de menores de 150 nm. La disminución en el tamaño del diámetro de las microfibras se relaciona con la presencia de estructura rotacional β (Castkova K, 2020), ya que durante la aplicación del proceso de electrohilado, las fibras creadas en el campo eléctrico experimentan alteraciones en la estructura rotacional del polímero. Los resultados del SEM muestran que la disolución PVDF/DMF/MEC, provoca una disminución en el diámetro de las fibras.

Figura 6.

Muestra elaborada con la disolución PVDF/DMF/MEC

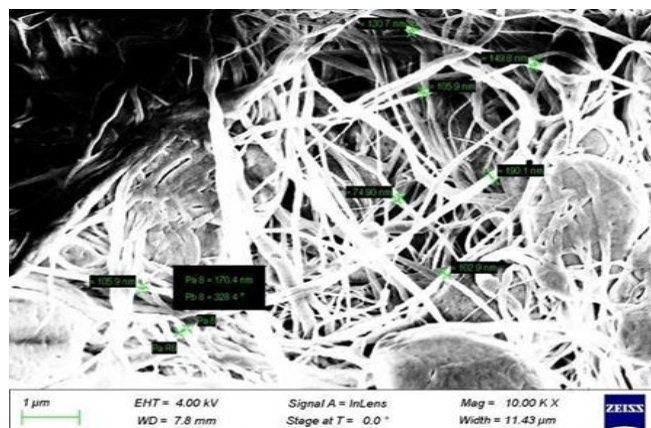


Figura 7.

Muestra elaborada con la disolución PVDF/DMF. Fuente: (Miranda, et al, 2021).

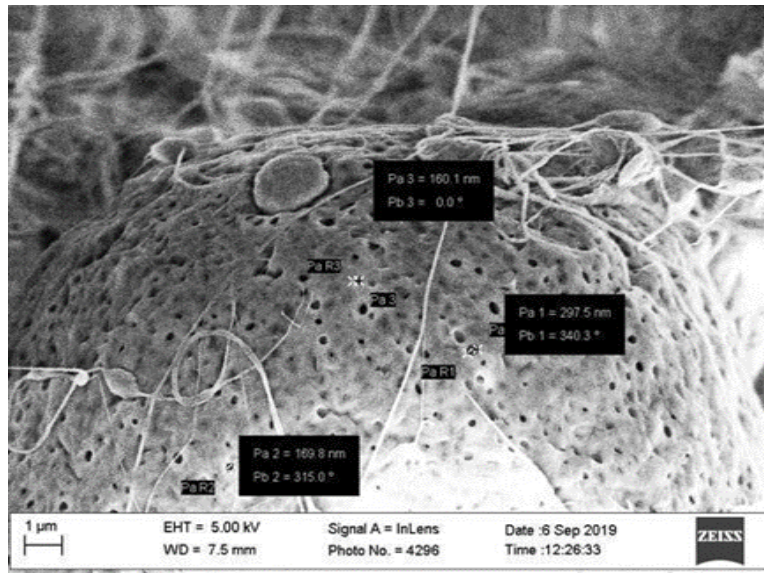
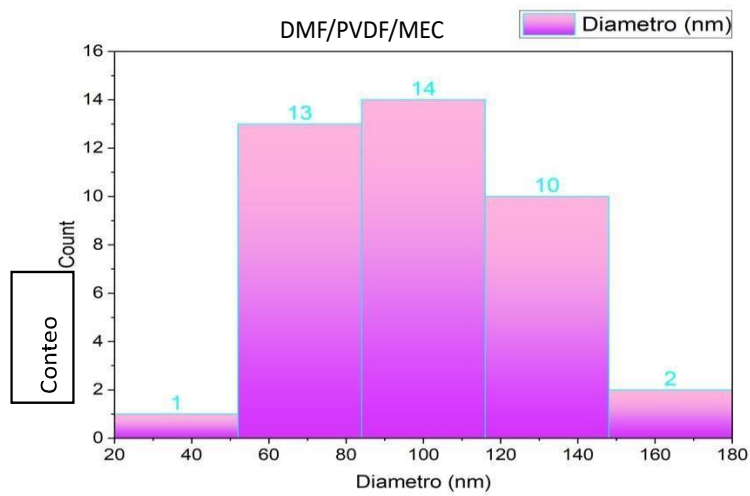


Figura 8.

Distribución de frecuencia del diámetro de las fibras (Bryden & Cuan, 2021)



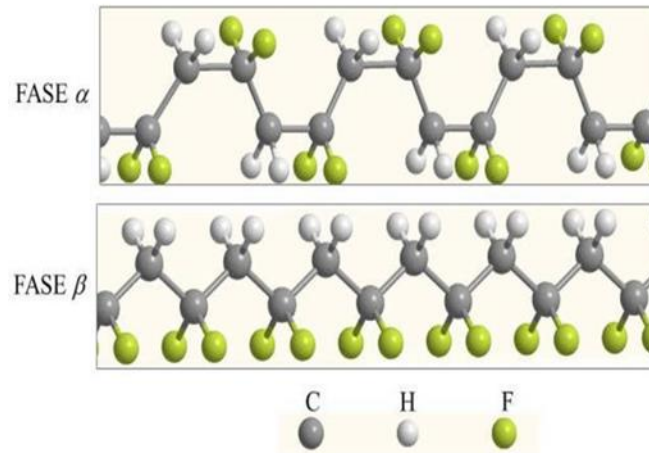
Se puede indicar que las microfibras elaboradas con la disolución PVDF/DMF/MEC muestran distribuciones de diámetros menores a 150 nm, con una tendencia en el intervalo de diámetros comprendido entre 69 nm y 129 nm. Mientras que las microfibras que se realizaron con la disolución PVDF/DMF poseen distribuciones de hasta 200 nm, con una tendencia en el intervalo de menores de 150 nm. La disminución en el tamaño del diámetro de las microfibras se relaciona con la presencia de estructura rotacional β (Castkova, 2020), ya que durante la aplicación del proceso de electrohilado, las fibras creadas en el campo eléctrico experimentan alteraciones en la estructura rotacional del polímero. Los resultados del SEM muestran que la disolución PVDF/DMF/MEC, provoca una disminución en el diámetro de las fibras.

CARACTERIZACIÓN ESTRUCTURAL POR ESPECTROSCOPIA DE RAMAN

Como se mencionó anteriormente, el PVDF se puede encontrar en cuatro diferentes fases cristalinas, α , β , γ y δ . La formación de cadenas para las fases α y β se muestran en la figura 9. La fase más común es la α , al ser la que se obtiene directamente al fundir el cristal. La conformación planar en zigzag, de la fase β , puede inducir un momento dipolar significativo (Liuxia, 2018). Las diferencias estructurales entre las fases α y β son ocasionadas por la rotación de los monómeros. Esta rotación se asocia con las distintas polaridades que distinguen a ambas fases del polímero. El espectro de Raman permite identificar las regiones que muestran los cambios en la polaridad, que son característicos de cada fase.

Figura 9.

Formación de cadenas para las fases α y β (Miranda, Boya, & Obaldía, 2021).



Los espectros de absorción para las muestras preparadas con ambas disoluciones se muestran en la figura 10 y la figura 11. Las cuales, seguimos comparándolas con las realizadas por el autor (Obaldía, Miranda, Boya, 2021)

Figura 10.

Espectro de absorción de las muestras.

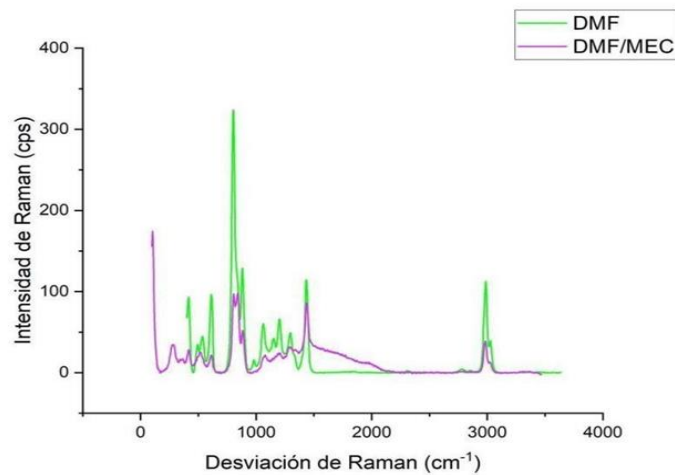
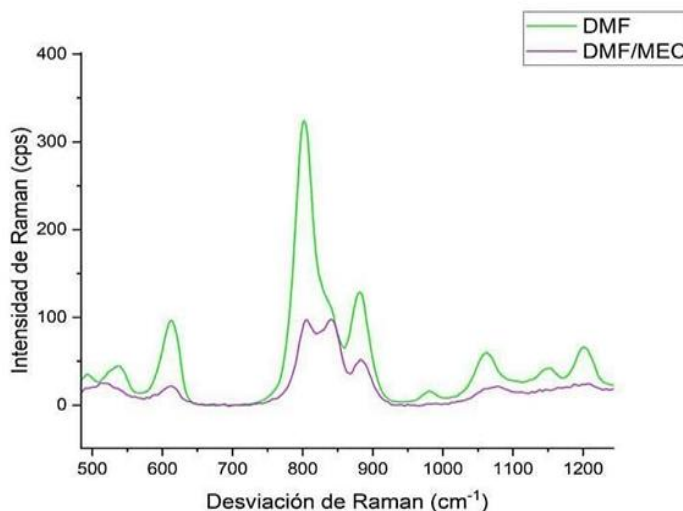


Figura 11.
Espectro ampliado de la absorbanca.



La figura 10 muestra la región de vibraciones específicas (2940 cm^{-1} a 3020 cm^{-1}) para los compuestos hidrocarburos $C = H$ (Adamo, 2021). Se presentaron bandas para las dos muestras en la región de la vecindad de 2985 cm^{-1} . La muestra de DMF/MEC comprende una banda de intensidad moderada en la región de 1600 cm^{-1} a 1710 cm^{-1} (Adamo, 2021), característica de grupo cetona. La figura 10 muestra la banda sin normalizar. Los espectros normalizados de Raman se registran en la figura 11. Se pueden identificar las bandas características de la fase α y β , 794 cm^{-1} y 839 cm^{-1} (Constantino', 2005), respectivamente. Para la muestra elaborada con DMF/MEC no tenemos una fase dominante, ya que las intensidades presentadas para la fase α y β del polímero, son similares. Las diferencias de intensidades de Raman entre ambas muestras, puede ser producto de que las concentraciones de las muestras no son las mismas, ya que este es uno de los factores que afecta este parámetro (Adamo, 2021). Estos resultados muestran que la conformación de cadenas de PVDF pasó de una fase α con formación TransGauche-Trans-Gauche (TGTG), a una fase β de formación Trans-Trans donde los átomos de hidrógeno y flúor se encuentran en lados opuestos de la columna vertebral del PVDF.

Caracterización estructural por XRD

La figura 12 muestra el espectro de difracción para la membrana fabricada con la disolución DMF/MEC. Se observan los picos difractados en $2\theta = 18, 3^\circ$ y

característicos de la fase cristalina. Mientras que el pico difractado en $20,6^\circ$ corresponde a la presencia de la fase cristalina.

Figura 12.

Espectro de difracción de la muestra con disolución DMF/MEC

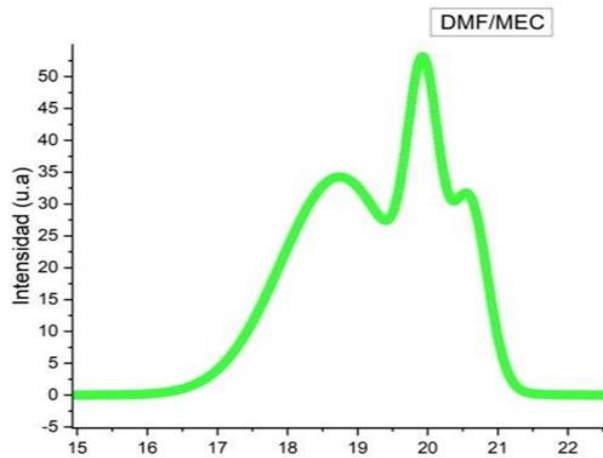


Figura 13.

XRD. Áreas calculadas de los ángulos 2θ de difracción en $18,7^\circ$, $19,9^\circ$, $20,6^\circ$ de la muestra modificada de la membrana micro fibrosa del PVDF utilizando DMF/MEC. (Bryden & Cuan, 2021)

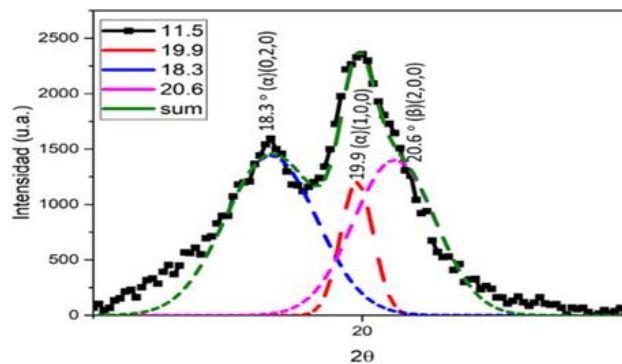
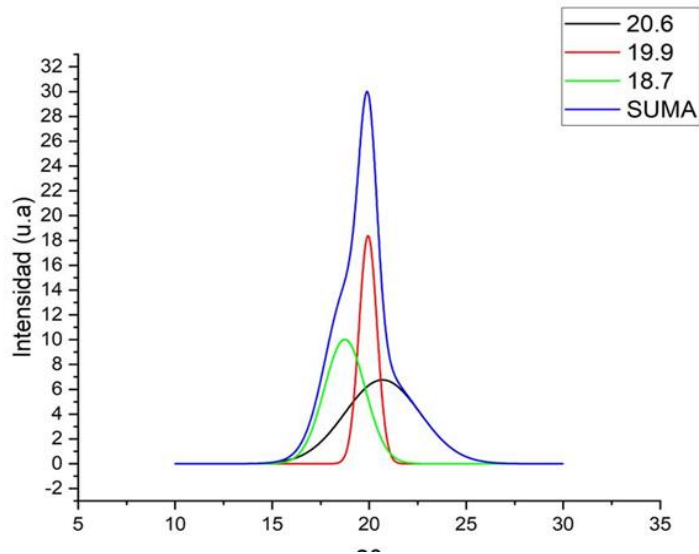


Figura 14.

XRD. Áreas calculadas de los ángulos de difracción $18,3^\circ$, $19,9^\circ$, $20,6^\circ$ de la muestra modificada de la membrana micro fibrosa del PVDF utilizando DMF/PVDF. (Obaldía, Miranda, Boya, 2021)



Para determinar geoméricamente el estado cristalino del PVDF, es usual, relacionar los parámetros de celda de unidad con el espacio de separación entre los planos de red, mediante las expresiones que se muestran la tabla 1 (Pérez, 2015).

Donde d es el espaciado entre los planos, a , b y c son los parámetros de celda de unidad, y h , k , l son los índices de Miller, β es al ángulo de la celda de unidad.

Tabla 1.

Expresiones de los sistemas cristalinos.

Tabla 1

Expresiones de los sistemas cristalinos.

Sistema cristalino	Expresión para
Monoclínico	$\frac{1}{d^2} = \frac{h^2}{a^2} + \frac{k^2}{b^2} + \frac{l^2}{c^2}$
Ortorrómbico	$\frac{1}{d^2} = \frac{1}{\text{sen}^2\beta} \left(\frac{h^2}{a^2} + \frac{k^2 \text{sen}^2\beta}{b^2} + \frac{l^2}{c^2} + \frac{2hlc\cos\beta}{ac} \right)$

Donde d es el espaciado entre los planos, a , b y c son los parámetros de celda de unidad, y h , k , l son los índices de Miller, β es al ángulo de la celda de unidad.

Así se determinó mediante el software FullPro Suite los índices de Miller, los parámetros de celda de unidad y el ángulo de celda de unidad, para los sistemas cristalinos monoclínicos y ortorrómbicos. Los valores de los parámetros de celda de unidades además se comprobaron a través de su cálculo. El espaciado entre los planos se obtuvo con la ecuación de la ley de Bragg. Los resultados mostrados en la tabla muestran la presencia reflexiones en plano (200), propios de las unidades de celdas ortorrómbicas en fase β para el pico en $2\theta = 20,6^\circ$, y las reflexiones en los planos (020) y (100) que corresponden a las unidades de celdas monoclínicas de la fase α para los picos en $2\theta = 18,3^\circ$ y $19,9^\circ$. Estos resultados coinciden con los obtenidos del análisis de las muestras elaboradas con el DMF como disolvente (Obaldía, 2021).

El contenido de fase β presente en la muestra, se determinó, con el programa Fityk, al realizar ajustes a la región en donde se encuentran los picos de difracción de $18,7^\circ$,

$19,9^\circ$ y $20,6^\circ$. Este análisis se realizó en las membranas preparadas con la disolución DMF/MEC. El ajuste, con este programa, permitía manipular el ancho e intensidad de las curvas gaussianas, una vez fueran bloqueados los picos.

Como se pudo constatar en las figuras 13 y figura 14, se obtuvo un área de $80,6 \text{ u}^2$, para la muestra fabricada con la disolución DMF/MEC. Mientras que el resultado del área para el análisis de la muestra realizada con DMF como disolvente, fue de 4300 u^2 y $80,6 \text{ u}^2$ (Obaldía, 2021). Este resultado permite señalar que se obtuvo mayor

cantidad de estructura rotacional beta para la muestra realizada con DMF como disolvente.

CONCLUSIONES

Utilizando la técnica de electrohilado con una disolución viscoelástica constituida por DMF y MEC, con una concentración de 2,5 g de MEC por cada 5,6 g de DMF, se logró la fabricación de membranas microfibras de PVDF.

Los resultados obtenidos mediante diversas técnicas de caracterización muestran que:

1. Las membranas microfibras fabricadas poseen fase cristalina β del polímero PVDF.
2. La micrografía (SEM) de las membranas reveló formación de microfibras. Se presentaron dentro de la estructura de la microfibra algunas irregularidades que la literatura describe como *beads*.
3. El histograma de distribución de los diámetros, obtenidos mediante el análisis de imagen, mostró un diámetro de fibra de (99 ± 31) nm para la muestra elaborada con DMF y MEC como solvente; mientras que el diámetro de fibra obtenido con DMF fue de (104 ± 37) nm.
4. Mediante la técnica de espectroscopia Raman fueron detectadas vibraciones específicas de la región de los compuestos hidrocarburos, ya que se presentaron bandas en la región de vecindad de 2985 cm^{-1} , lo cual se mantiene constante en las muestras preparadas con los solventes de DMF y DMF/MEC.
5. Para la muestra elaborada con DMF/MEC se identificó una banda moderada en la región que corresponde al grupo cetona en un rango comprendido entre 1600 cm^{-1} a 1710 cm^{-1} .
6. En la muestra de DMF/MEC se observaron bandas de intensidad que permitieron la identificación de fases cristalinas α y β del polímero.
7. Las bandas de intensidad características de fases α y β en las muestras con DMF/MEC, no permitieron identificar una fase dominante debido a que registraron intensidades similares.
8. El XRD permitió identificar las formaciones geométricas del estado cristalino del polímero, Monoclínica y Ortorrómbica, en las muestras que contienen DMF y DMF/MEC.
9. La cantidad de la estructura rotacional β del polímero que se obtuvo para la muestra elaborada con DMF fue una proporción mayor a la obtenida de la muestra de DMF/MEC.

AGRADECIMIENTO

Agradecemos por su colaboración al Laboratorio de Ciencias de los Materiales, Ingeniería y Bioingeniería de la universidad de Texas, en Dallas (USA) en donde se realizaron técnicas de caracterización. Esto gracias a la Dra. Elida De Obaldía y al MSc. Daniel Villareal quienes poseen el acceso a dichos equipos. Además de a la Universidad Autónoma de Chiriquí por prestar sus instalaciones del Centro de Investigación de Física Aplicada, con el apoyo del Doctor Pablo Weigandt.

REFERENCIAS

- Adamo, T. (5 de Abril de 2021). Understanding Raman Spectroscopy Principles and Theory. Obtenido de Traces Centre: https://www.uts.utoronto.ca/~traceslab/PDFs/raman_understanding.pdf
- Asmatulu, R., & Khan, W. S. (2019). Synthesis and Applications of Electrospun Nanofibers. Radarweg, Holanda: Elsevier.
- Billmeyer F, J. (1975). Ciencias de los polímeros. Reverté
- Castkova K, Kastyl J, Sobola D, Petrus J, Stastna E, Riha D., & Tofel P. (2020). Structure-Properties Relationship of Electrospun PVDF Fibers. *Nanomaterials (Basel)*.10(6):1221. <https://doi.org/10.3390/nano10061221>
- Duque Sánchez, L., Rodríguez, L., López M. (2013). Electrospinning: La era de las Nanofibras. *Revista Iberoamericana de Polimeros*, 14(1). <https://reviverpol.files.wordpress.com/2019/07/2013-duque.pdf>
- Liuxia Ruan, X. Y. (2018). Properties and Applications of the β Phase Poly(vinylidene fluoride) . *Polymers*, 5-32.
- Lorán, I. J. (2004). Síntesis y Caracterización de Nanofibras de Carbono para su Aplicación en la absorción de Gases Tóxicos. México: Universidad Autónoma Metropolitana.
- Nader, S., Abu Alhassan, Z., Burezq, Y., & Remya, N. (2018). Polyvinylidene Difluoride Piezoelectric Electrospun Nanofibers: Review in Synthesis, Fabrication, Characterizations,. *Journal of Nanomaterials*, 2018(1), 1-12.

- Obaldia, E., Miranda, A., & Boya, A. (2021). Síntesis y caracterización de membranas piezoeléctricas en base al polímero polifluoruro de vinilideno, utilizando la técnica de electrospinning. *I+D Tecnológico*, 17(1), 122-131. <https://doi.org/10.33412/idt.v17.1.2989>
- Pérez, J. (2015). Difracción de rayos X. Cartagena: Universidad Politécnica de Cartagena.
- Romero, J. M. (2013). Transformación de materiales termoplásticos. Editorial IC. ISBN: 978-84-15942-20-7. <https://www.iceditorial.com/operac-de-transf-de-polimeros-termoplasticos-quit0209/6088-transformacion-de-materiales-termoplasticos-uf0726-9788415942207.html>
- Ruan, L., Yao, X., Chang, Y., Zhou, L., Qin, G., & Zhang, X. (2018). Properties and Applications of the β Phase Poly(vinylidene fluoride). *Polymers*, 10(3), 228. MDPI AG. <http://doi.org/10.3390/polym10030228>
- Sánchez, L. M., Rodríguez, L., & López, M. (2013). Electrospinning: La era de las nanofibras. *Revista Iberoamericana de Polímeros*, 14(1), 10-27.