



Comportamiento de fases a altas temperaturas del sistema polimérico PVOH (polialcohol de vinilo) + NaH₂PO₄ (fosfato dihidrogenado de sodio) + H₂O

Behaviour of High Temperatura Phases of the Polymeric System PVOH+NaH₂PO₄+H₂O

Y. García¹, O. Arnache¹, W. Saldarriaga², V. H. Zapata^{2*}

¹Instituto de Física, Universidad de Antioquia, Medellín, Colombia

²Laboratorio de Materiales Cerámicos y Vítreos, Universidad Nacional de Colombia, Sede Medellín, Colombia.

Recibido diciembre 12 de 2012; aceptado agosto 12 de 2013.

Resumen

Hemos realizado medidas de calorimetría diferencial de barrido (DSC), termogravimetría (TGA) y conductividad eléctrica utilizando la técnica de espectroscopia de impedancias (IS) con un barrido en frecuencias hasta 1 MHz para estudiar el comportamiento de las fases presentes en el sistema polimérico compuesto de polialcohol de vinilo (PVOH), fosfato dihidrogenado de sodio (NaH₂PO₄) y agua, en un rango alto de temperaturas comprendido entre 100 °C y 220 °C. Hemos realizado tres concentraciones relación sal/polímero: 0.05, 0.07 y 0.10. Los resultados indican un proceso de deshidratación en un previo calentamiento sobre las muestras desde 20 °C hasta 150 °C aproximadamente, detectando un corrimiento de la temperatura de transición vítrea del nuevo sistema polimérico hacia 50 °C en promedio, aproximadamente, como era de esperarse. En un segundo calentamiento llevado hasta 250 °C se observa una anomalía térmica alrededor de 160 °C la cual se atribuye a la sal fosfatada de sodio que presenta dicha anomalía alrededor de 170 °C. Las medidas de impedancia muestran que la conductividad *dc* de los electrolitos se incrementa cuando aumenta el contenido de sal alcanzando un valor máximo de $\sim 10^{-5}$ S/cm. El análisis de la flexibilidad de las cadenas poliméricas en la migración iónica fue estudiado mediante los efectos de la conductividad iónica con la temperatura, descritas por medio de la ecuación de Arrhenius.

Palabras clave: conductividad iónica, poly(vinyl alcohol), fosfato dihidrogenado de sodio.

Abstract

To study the behavior of phases presented in the polymeric system composed with poly(vinyl alcohol) (PVOH), sodium dihydrogen phosphate (NaH₂PO₄), and water, we have carried out Differential Scanning Calorimetry (DSC), Thermogravimetric Analyzer (TGA), and electrical conductivity measurements using the technique of Spectroscopy of Impedances (IS) with a scan in frequencies up to 1 MHz in a high range of temperatures between 100 °C and 220 °C. We prepared three salt/polymer concentrations, e.g. S/P : 0.05, 0.07, and 0.10. The results indicate a dehydration process in the previous heating of the samples from 20 °C to 150 °C, approximately. Hence, we detected a shift in the vitreous transition temperature around 50 °C for the new polymeric system. In a second heating until 250 °C, a thermal anomaly around 160 °C is observed, this is attributed to the sodium salt that shows this anomaly around 170 °C. The impedance measurements show that the conductivity *dc* of electrolytes is increased when the content of salt increases reaching a maximum value of $\sim 10^{-5}$ S/cm. The analysis of flexibility of the polymeric chains in the ionic migration was studied by means of the effects of the ionic conductivity with the temperature, described by means of the Arrhenius equation.

Keywords: ionic conductivity, poly(vinyl alcohol) (PVOH), sodium dihydrogen phosphate (NaH₂PO₄).

* vzapatas@unal.edu.co

Este trabajo es publicado por la Sociedad Colombiana de Física y distribuido en *open acces* según los términos de la licencia Creative Commons Attribution.

1. Introducción

Los electrolitos sólidos poliméricos han sido ampliamente investigados a causa de sus diversas aplicaciones potenciales como por ejemplo en las baterías de estado sólido, ventanas electrocromáticas, sensores, celdas de combustible, etc [1-4]. El polialcohol de vinilo es un polímero soluble en agua, eléctricamente neutro y sus sistemas con sales alcalinas han mostrado buena conducción de protones y aplicabilidad en el campo de las celdas combustible [1-4]. Sistemas poliméricos formados a partir del polialcohol de vinilo (PVOH) y sales ácidas fosfatadas tipo MH_2PO_4 (M: Li, K, Na, Cs) [5-8] han mostrado buenos resultados en el aumento de la conductividad en un amplio rango de temperaturas [1,3,8-11]. En particular la sal fosfato dihidrogenado de sodio (NaH_2PO_4) ha sido ampliamente estudiada [1, 7]. Recientemente hemos incorporado esta sal en una matriz polimérica formando así un nuevo sistema basado en polialcohol de vinilo, sal y agua con el objetivo de alterar las propiedades dinámicas, lo cual conlleva generalmente a un aumento en la conductividad iónica [1,2,4,7,12]. En este trabajo reportamos los resultados de la caracterización térmica y eléctrica del sistema conformado por $\text{PVOH}+\text{NaH}_2\text{PO}_4+\text{H}_2\text{O}$ mediante el uso de las técnicas de calorimetría diferencial de barrido (DSC), termogravimetría (TGA) y espectroscopia de impedancias (IS), realizando el ajuste de datos obtenidos con el modelo de Arrhenius.

2. Métodos experimentales

Previamente se han reportado detalles relacionados con la preparación de las muestras [1, 2]. Hemos usado PVOH (Aldrich) hidrolizado al 98%, con un M_w : 31000 – 50000; fosfato dihidrogenado de sodio (NaH_2PO_4) y agua. Se prepararon tres concentraciones $\text{Sal/Pol} = 0.05, 0.07$ y 0.10 . La preparación de las compositas poliméricas basadas en el sistema $\text{PVOH}+\text{NaH}_2\text{PO}_4+\text{H}_2\text{O}$, se realizó con base en una relación en peso variando el contenido de sal y obteniendo finalmente las concentraciones mencionadas. El aspecto obtenido de cada membrana muestra una coloración blanca translúcida, además de ser fuerte mecánicamente. La caracterización térmica se realizó usando la técnica de calorimetría diferencial de barrido (DSC) en un equipo DSCM 2920 de la TA Instruments con precisión en las medidas de temperatura ± 0.01 °C; también se utilizó un equipo de termogravimetría TGA 2050 con igual precisión en tempe-

ratura. Los análisis de los resultados obtenidos en los termogramas se realizaron con la ayuda de un software especializado para estos equipos (Universal Analysis TAQ Series Advantage).

La caracterización eléctrica de las diferentes muestras fue desarrollada por espectroscopia de impedancia (IS) usando una configuración de dos electrodos acero | muestra | acero. Los datos almacenados fueron obtenidos en un rango de frecuencias desde los 50 Hz hasta 1 MHz con un impedancímetro *FLUKE PM6306 Programmable Automatic RCL Meter DC-1MHz*, con un potencial entre electrodos de 500 mV sobre las membranas poliméricas de espesor promedio 0.20 mm. La temperatura fue medida con una termocupla tipo K situada en la celda, muy cerca de la muestra. Todas las medidas fueron realizadas en una atmósfera de nitrógeno. La conductividad dc , σ_0 , fue determinada de los valores de R_{bulk} obtenidos de los diagramas de impedancia. Los barridos de impedancia se desarrollaron desde 25 °C hasta 220 °C aproximadamente pero en nuestro estudio lo reportamos a partir de 100 °C, con medidas cada 10 °C, es decir, a altas temperaturas.

3. Resultados y análisis

La figura 1a muestra las curvas de calorimetría diferencial de barrido (DSC) a una rata de 10 °C/min para las diferentes membranas entre 10 °C y 150 °C en un primer calentamiento. Se pueden apreciar dos anomalías térmicas. La primera anomalía térmica en forma de un salto pronunciado atribuida a la temperatura de transición vítrea T_g , alrededor de 20 °C aproximadamente. La segunda anomalía, en forma de pico endotérmico, se atribuye a la salida de agua en las diferentes membranas entre 80 °C y 160 °C [1, 2, 13]. La Tabla No.1 muestra los diferentes valores de temperatura de cada anomalía térmica en cada concentración en el primer barrido, junto con las energías asociadas.

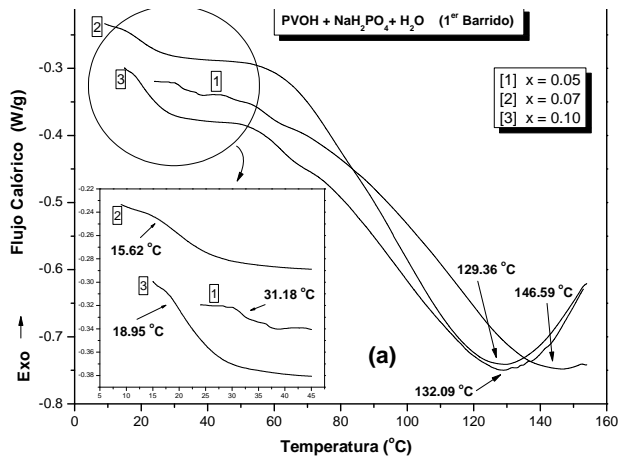


Fig. 1a. Flujo calórico vs. temperatura en un primer barrido para las tres concentraciones del sistema PVOH+NaH₂PO₄+H₂O.

Tabla No.1 Valores de temperatura y energía asociada a las diferentes concentraciones en el primer barrido.

X	T _g Onset (°C)	ΔΦ (W/g)	Onset (°C)	Pico (°C)	Entalpia ΔH (J/g)
0.05	31.18	0.015	84.67	146.59	118.54
0.07	15.62	0.042	63.18	129.36	144.52
0.10	18.95	0.064	65.38	132.09	111.32

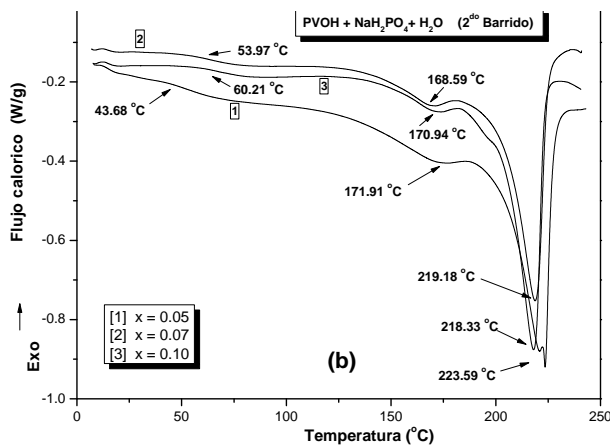


Fig. 1b. Flujo calórico vs. temperatura en un segundo barrido para las tres concentraciones del sistema PVOH+NaH₂PO₄+H₂O.

En la figura 1b se muestran tres anomalías térmicas. La primera anomalía en forma de un pequeño salto es atribuida a la temperatura de transición vítrea T_g después del calen-

tamiento previo, alrededor de 50 °C, en las diferentes membranas. Este corrimiento en temperatura de la T_g es debido a la salida de agua del sistema polimérico [1,2,13]. La segunda anomalía térmica en forma de un pico endotérmico no tan pronunciado (pico 1) se encuentra alrededor de 170 °C en todas las membranas. Este pico endotérmico es típico de los sistemas poliméricos que contienen sales de sodio tipo fosfato [1,7,12]. La tercera anomalía también en forma de pico endotérmico, muy pronunciado (pico 2) alrededor de 220 °C, es atribuido a la fusión del nuevo sistema polimérico. La Tabla No.2 muestra los diferentes valores de temperatura de cada anomalía térmica en cada concentración en el segundo barrido junto con las energías asociadas. Nótese que las energías asociadas a las tres anomalías térmicas son un poco mayores en la concentración de 0.05, esto posiblemente debido al contenido de sal en la membrana, generando efectos de coordinación entre los iones portadores de carga y las moléculas en la matriz polimérica y alterando en cierto grado las energías de enlace en el nuevo sistema.

Tabla No.2 Valores de temperatura y energía asociada a las diferentes concentraciones en el segundo barrido.

X	0.05	0.07	0.10
T _g Onset (°C)	43.68	53.97	60.21
ΔΦ (W/g)	0.064	0.034	0.027
Onset Pico1 (°C)	131.44	142.19	157.14
Temp Pico1 (°C)	171.91	168.59	170.94
ΔH (J/g) Pico1	4.416	2.33	1.57
Onset Pico2 (°C)	205.21	205.54	205.02
Temp Pico2 (°C)	223.59	219.18	218.33
ΔH (J/g) Pico2	58.44	50.67	40.11

La figura 2a muestra las curvas de termogravimetría (TGA) para las diferentes concentraciones en un primer calentamiento entre 30 °C y 130 °C, observándose una pérdida de masa del nuevo sistema. Atribuimos esta pérdida de masa a la cantidad de agua evaporada que representa un valor alrededor del 8%. La Tabla No.3 muestra los diferentes valores de pérdida de masa para cada concentración en el primer barrido.

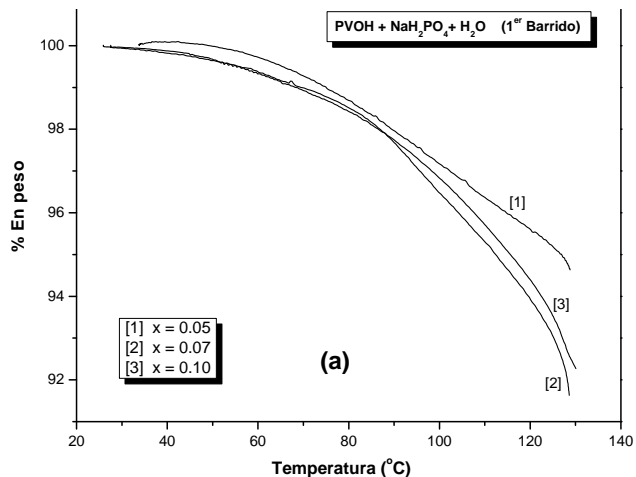


Fig. 2a. Porcentaje en peso vs. temperatura en un primer barrido para las tres concentraciones del sistema PVOH+NaH₂PO₄+H₂O.

Tabla No.3 Porcentaje en masa perdida asociada a las diferentes concentraciones en el primer barrido entre 30°C y 130°C.

X	0.05	0.07	0.10
% en masa perdida.	5.48%	8.13%	9.34%

La figura 2b muestra las curvas de TGA en un segundo calentamiento (muestras secas) entre 30 °C y 400 °C, se observa una pérdida de masa considerable iniciando en 230 °C debido a la descomposición de las muestras. La Tabla No.4 muestra los diferentes valores de pérdida de masa para cada concentración entre 30 °C y 400 °C.

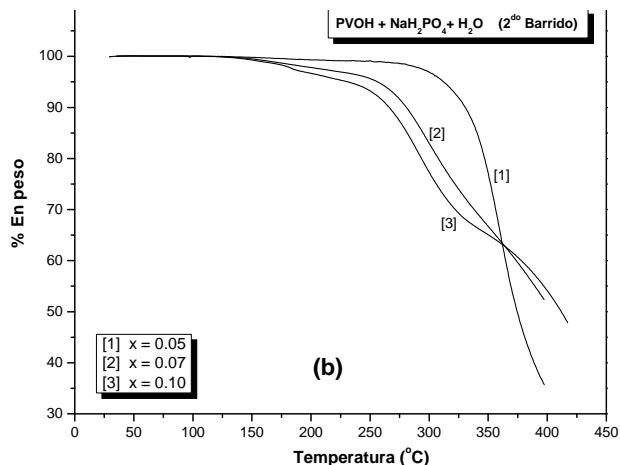


Fig. 2b. Porcentaje en peso vs. temperatura en un segundo barrido para las tres concentraciones del sistema PVOH+NaH₂PO₄+H₂O.

Tabla No.4 Porcentaje en masa perdida asociada a las diferentes concentraciones en el segundo barrido entre 30 °C y 390 °C.

X	0.05	0.07	0.10
% en masa perdida entre los 30°C y 230°C.	0.88%	3.25%	4.92%
% en masa perdida entre los 230°C y 390°C.	60.06%	42.01%	38.28%

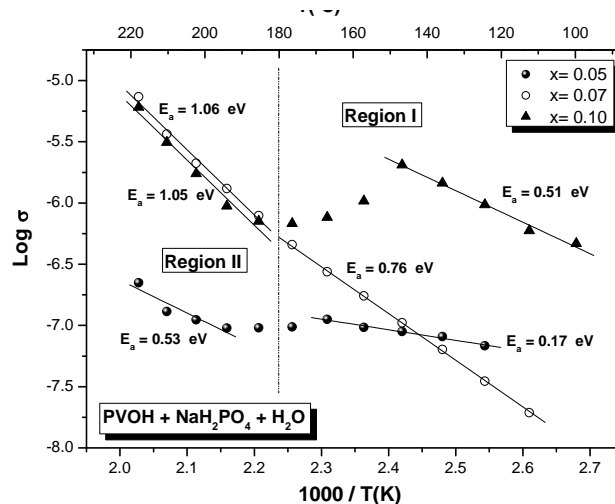


Fig. 3. Gráfica de $\log \sigma$ vs. $1000/T$ para las tres concentraciones del sistema PVOH+NaH₂PO₄+H₂O ajustando cada una al modelo Arrhenius. La línea punteada establece dos regiones de ajuste para la conductividad σ .

La figura 3 muestra la dependencia con la temperatura de la conductividad iónica en las diferentes membranas preparadas. Los valores de conductividad fueron obtenidos mediante la utilización de la técnica de espectroscopia de impedancias en un segundo barrido. Nótese que para las diferentes concentraciones existen dos regiones de ajuste (línea punteada en la figura 3), realizado con el modelo de Arrhenius, indicando una anomalía térmica alrededor de 180 °C atribuida posiblemente a la sal de sodio y observada también en las curvas de calorimetría DSC [1,7,12]. La Tabla No.5 presenta los valores de las energías de activación para cada concentración en diferentes regiones de temperatura de acuerdo con los parámetros de ajuste al modelo Arrhenius: $\ln \sigma = \ln \sigma_0 - E_a/k_B T$ [3, 4].

Tabla No.5 Valores de la energía de activación ajustados en diferentes rangos de temperatura para cada concentración de acuerdo con el modelo Arrhenius.

X	0.05	0.07	0.10
E _a en eV (ajuste entre los 50 °C y 160 °C aproxim.)	0.17	0.76	0.51
E _a en eV (ajuste entre los 180 °C y 220 °C aproxim.)	0.53	1.06	1.05

Como se había dicho anteriormente, las concentraciones de 0.05 y 0.10 permiten ajustar al modelo Arrhenius en dos regiones de temperatura: la primera región se encuentra después del valor de la T_g hasta alrededor de 160 °C, la segunda región se encuentra entre 180 °C y 220 °C. Ambas regiones permiten mostrar el aumento en la conductividad dc con el incremento en la temperatura debido posiblemente a la dinámica interna del sistema, la cual permite incrementar la movilidad de los iones libres portadores de carga [9-11] tales como los iones Na⁺, H₂PO₄⁻, OH⁻ y H⁺. Los ajustes de conductividad eléctrica en la concentración de 0.07, al igual que en las otras concentraciones, permiten mostrar que en la primera región (entre 30 °C y 180 °C) la energía de activación es menor que en la segunda región (entre 180 °C y 220 °C) indicando la importancia de los efectos de humedad en la muestra: a mayor humedad, la energía de activación de los portadores de carga se hace menor y refleja el grado de coordinación del movimiento iónico en la matriz polimérica en el rango de temperaturas establecido.

4. Conclusión

Los resultados obtenidos con la técnica DSC permiten identificar tres anomalías térmicas: la primera atribuida a la transición vítrea típica en los sistemas poliméricos, la cual muestra un corrimiento hacia valores mayores de esta temperatura debido a la salida de agua [2,13]. La segunda anomalía observada es identificada como una anomalía típica de los sistemas poliméricos fosfatados que contienen sodio [1,7,12]. La tercera anomalía permite identificar la temperatura de fusión del nuevo sistema polimérico formado alrededor de 205 °C, en promedio. Los resultados mostrados con la técnica de termogravimetría TGA presentan efectivamente dos regiones de pérdida de masa siendo la más relevante la primera región, en donde este hecho se debe efectivamente a la pérdida de las diferentes clases de agua del nuevo sistema polimérico [13]. En cuanto a los resultados obtenidos mediante la técnica de impedancias IS, ellos permiten mostrar dos regiones de ajuste en las concentraciones de 0.05 y 0.10 exhibiendo una anomalía alrededor de 170 °C, que se identifica con la temperatura de transición obtenida de la sal fosfatada de sodio [1, 7, 12]. Estos resultados también muestran comportamientos similares de la conductividad en su dependencia con el inverso de la temperatura en todas las concentraciones (modelo Arrhenius)

indicando mecanismos similares para los procesos de conducción y una posible relajación eléctrica [1, 2, 8, 14-16].

Agradecimientos Deseamos expresar nuestros agradecimientos por el soporte financiero a la Universidad Nacional de Colombia sede Medellín que con su apoyo nos permitió presentar este trabajo en el XXIV Congreso Nacional de Física 2011.

Referencias

- [1] Y. M. García, *Membranas de polímeros conductores iónicos de PVOH+NaH₂PO₄: fabricación y caracterización térmica, mecánica y eléctrica*. Medellín 2010, Tesis de Pregrado (Físico), Departamento de Física, Universidad de Antioquia.
- [2] V. H. Zapata; *Estudio térmico y eléctrico del sistema polimérico formado con polialcohol de vinilo, fosfato dihidrogenado de litio, alúmina y agua*, Cali, 2008. Tesis de Doctorado (Físico), Departamento de Física Universidad del Valle
- [3] M. Armand; *Solid State Ionics*, **69**, 1994, pp. 309-319
- [4] M. A. Ratner, D. F. Shriver, *Chemical Reviews*, **88**, 1988, pp. 109-124.
- [5] K.-S. Lee, J. Moon, J. Lee, M. Jeon, *Solid State Communications*, **147**, 2008, pp. 74-77.
- [6] K.-S. Lee, J.-H. Ko, J. Moon, S. Lee, M. Jeon, *Solid State Communications*, **145**, 2008, pp. 487-492.
- [7] K.-S. Lee, *J. Phys. Chem. Solids.*, **57**, 1996, pp. 333-342.
- [8] V. H. Zapata, W. A. Castro, R. A. Vargas, B.-E. Mellander, *Electrochimica Acta*, **53**, 2007, pp. 1476-1480.
- [9] V. V. Martsinkevich, V. G. Ponomareva, *Solid State Ionics*, **225**, 2012, pp. 236-240.
- [10] A. I. Baranov, *Crystallography Reports*, **48**, 2003, pp. 1012-1037.
- [11] J. J. Kweon, K. W. Lee, C. E. Lee, K.-S. Lee, Y. J. Jo, *Applied Physics Letters*, **101**, 2012, pp. 012905.
- [12] Y. L. Gaitán, *Estudio de las transiciones de fase en fosfato diácido de sodio NaH₂PO₄ a altas temperaturas*. Cali, 2000. Tesis de Pregrado (Físico), Departamento de Física, Universidad del Valle.
- [13] R. M. Hodge, G. H. Edward, G. P. Simon; *Polymer*, **37**, 1996, pp. 1371-1376.
- [14] V. H. Zapata, W. A. Castro, R. A. Vargas; *Revista Colombiana de Física*, **40**, 2008, pp. 611-614.
- [15] W. A. Castro, V. H. Zapata, R. A. Vargas, B.-E. Mellander; *Electrochimica Acta*, **53**, 2007, pp. 1422-1426.
- [16] W. A. Castro, V. H. Zapata y R. A. Vargas; *Revista Colombiana de Física*; **38**, 2006, pp. 1491-1494.