

Preparación y caracterización de películas de alcohol polivinílico conteniendo nanopartículas de TiO₂

Julieta Cabrera ^{a,b}, Carol Paredes ^c, Edwin Urday ^d, Julio Santiago ^{a,d} jsantiago@ipen.gob.pe

^a Dirección de Investigación y Desarrollo, Instituto Peruano de Energía Nuclear, Lima 41, Perú

^b Escuela de Ciencias de Materiales, Universidad Nacional San Agustín, Arequipa, Perú

^c Centro de Microscopia Electrónica, Universidad Nacional San Agustín, Arequipa, Perú

^d Facultad de Química e Ing. Química, Universidad Nacional Mayor de San Marcos, Lima 1, Perú

Resumen

Se reporta la preparación y caracterización de películas de alcohol polivinílico (PVA) dopadas con nanopartículas de TiO₂. Estos materiales fueron obtenidos a partir de una suspensión de nanopartículas de TiO₂ y PVA en solución acuosa al 10% y estabilizados por ultrasonido. Las películas de PVA-TiO₂ (10, 100 y 1000ppm de TiO₂), de aproximadamente 100µm de espesor, fueron preparadas rociando uniformemente la mezcla sobre placas de vidrio y secándolas a temperatura ambiente por 48h. La caracterización de las películas se realizó por espectroscopía infrarrojo (FT-IR) y UV-visible, no encontrando ninguna evidencia de interacción entre las cadenas de PVA y TiO₂. La dispersión del TiO₂ en la matriz polimérica fue evaluada microscopía electrónica de barrido (SEM). A pesar del tratamiento por ultrasonido, se observaron aglomerados de diferentes tamaños. Así mismo, se evaluó las propiedades mecánicas, observándose un aumento en el módulo de Young a medida que se incrementa la concentración de TiO₂, a la vez que disminuye la elongación de rotura. Sin embargo, no se aprecian cambios significativos en la resistencia a la tracción.

Abstract

Polyvinyl alcohol films (PVA) doped with nanoparticles of TiO₂ were prepared and characterized. These materials were obtained from a suspension of nanoparticles of TiO₂ and PVA in 10% aqueous solution, and stabilized by ultrasound. The films of PVA-TiO₂ (10, 100 and 1000ppm of TiO₂), of approximately 100µm of thickness, were prepared by pouring the mixture on glass plates and drying at room temperature by 48h. These films were characterized by infrared spectroscopy (FT-IR) and UV-visible. No evidence of interaction between the chains of PVA and TiO₂ was found. The dispersion of the TiO₂ in the polymeric matrix was evaluated using the scanning electron microscopy (SEM). In spite of the treatment by ultrasound, the films show TiO₂ agglomerates of different sizes. These films have better mechanical properties. It was observed an increase of the Young modulus as a function of the TiO₂ concentration. Simultaneously the elongation of breakage diminishes. Nevertheless, significant changes in the tensile strength were not observed.

1 Introducción

La introducción de partículas nanométricas en una matriz polimérica es una estrategia bastante utilizada para producir nuevos materiales híbridos con mejores propiedades eléctricas [1], térmicas [2], ópticas [3], mecánicas [4], reológicas [5] y de barrera de gases [6]. La anisotropía de las partículas (fibras, cilíndricas, elípticas o laminadas) juega un rol importante en el reforzamiento de la matriz polimérica, especialmente en lo que concierne a las propiedades reológicas y comportamiento de

fase [7]. Sin embargo, las propiedades mecánicas de los nanocompuestos poliméricos dependen en gran medida de una dispersión homogénea de la carga anisotrópica [8].

Entre las cargas introducidas en los polímeros figuran principalmente las arcillas [5, 6], silicatos [2, 4], nanotubos de carbono [7, 8] y óxidos metálicos [9]. Entre estos últimos podemos resaltar la utilidad del TiO₂ para impartir propiedades específicas, como filtros UV y buenas propiedades mecánicas [10]. Desafortunadamente, el reforzamiento de polímeros hidrofóbicos, como el polietileno,

con nanopartículas de TiO_2 es difícil debido a la tendencia a la aglomeración [11].

El alcohol polivinílico es un polímero biodegradable e hidrofílico, que tiene múltiples usos en la preparación de materiales plásticos, en la industria textil y en la industria farmacéutica. En esta última se emplea como excipiente, como adhesivo, como formador de películas y como matriz. Sus propiedades son influenciadas por su grado de hidrólisis y su peso molecular. Soluciones acuosas de PVA pueden solubilizar el hidróxido de cobre(II) a $\text{pH} > 6$ vía interacciones hidrofóbicas [12]. También se ha preparado materiales compuestos PVA- $\text{Cu}(\text{OH})_2$ intercalado con óxido de grafito [13]. Otros compuestos inorgánicos mezclados con PVA son Fe_2O_3 [14] y óxido de litio y manganeso [15]. De otro lado, también se ha mezclado TiO_2 en suspensión con PVA con la intención de obtener, después de calcinación, nanopartículas de TiO_2 recubiertas de una capa de carbón [16]. Recientemente se ha logrado obtener matrices poliméricas de PVA con nanopartículas de TiO_2 preparadas *in situ* a partir de TiCl_4 . Con esta metodología se logró obtener una dispersión homogénea de partículas del orden de los 5nm [17]. En este trabajo presentamos la caracterización de películas de PVA dopadas con TiO_2 , a partir de mezclas de TiO_2 nanoparticulado dispersados por ultrasonido, y discutimos el efecto que produce la inclusión de un pequeño contenido de TiO_2 en las propiedades mecánicas de la película.

2 Parte Experimental

2.1 Materiales

El Alcohol Polivinílico proviene de Sigma ($M_w=60$ kDa, grado de hidrólisis 80-90%) y el dióxido de titanio de Degussa (P25, mezcla de aproximadamente 4:1 anatasa a rutilo, área superficial $50.0\text{m}^2\cdot\text{g}^{-1}$).

2.2 Preparación de las suspensiones de PVA- TiO_2

Se prepararon suspensiones acuosas de TiO_2 y se les colocó en un baño de ultrasonido (Branson, modelo 1510E-DTH) por 30 minutos para obtener una buena dispersión. Luego se

añadió PVA y se calentó la mezcla final a 80°C bajo agitación magnética (300rpm) hasta disolución completa del polímero (aprox. 1,5h). Las cantidades de TiO_2 y PVA fueron las necesarias para obtener suspensiones de PVA con 10, 100 y 1000 ppm de TiO_2 .

2.3 Absorbancia de las suspensiones

Las soluciones preparadas anteriormente fueron diluidas 10 veces, de tal manera que las concentraciones medidas fueron de 1, 10 y 100ppm de TiO_2 en PVA. La absorbancia de estas suspensiones fue medida con un espectrofotómetro Biochrom, modelo Libra S22, con lámpara de xenón.

2.4 Preparación de las películas de PVA y PVA- TiO_2

Las películas fueron obtenidas esparciendo uniformemente un cierto volumen de la mezcla de PVA- TiO_2 sobre un sustrato de vidrio. Luego se deja secar a temperatura ambiente durante 48h hasta obtener una película seca que pueda despegarse fácilmente sin romperse. Finalmente, las películas fueron almacenadas en bolsas de polietileno para evitar que absorban humedad del medio.

2.5 Espectroscopía infrarrojo (FTIR) de las películas

Se utilizó un espectrofotómetro infrarrojo marca NICOLET, modelo IMPACT-410. Las muestras fueron analizadas en forma de películas delgadas.

2.6 Análisis morfológico de las películas por SEM

El material a analizar fue preparado cortando una pequeña sección de las películas secas y metalizándolas con oro. El análisis morfológico fue realizado con un equipo SEM XL-20 de Phillips.

2.7 Propiedades mecánicas de las películas

Se prepararon películas de PVA- TiO_2 de $10\times 10\text{cm}$, y se cortaron probetas de forma tipo IV de la norma ASTM D638, espesor $100 \pm 5\mu\text{m}$ y ancho 6mm, con un área de ensayo de 1cm^2 . Se utilizó un Tensiómetro Chatillon

modelo TCM C-201, con una velocidad de ensayo de 50mm/s. Todos los resultados reportados son promedios de al menos 3 medidas para cada muestra. Los ensayos se realizaron a una temperatura ambiente de 23.5°C y humedad relativa de 64%.

3 Resultados y Discusión

3.1 Preparación y caracterización de las suspensiones

Las suspensiones preparadas por mezcla simple y agitación mecánica no fueron estables. Luego de dejarlas reposar por una noche se observó la formación de un precipitado, a la excepción de la que contenía 10ppm de TiO₂. En cambio, cuando estas suspensiones fueron tratadas por ultrasonido durante 30 minutos todas las suspensiones fueron estables al menos durante un día, figura 1.

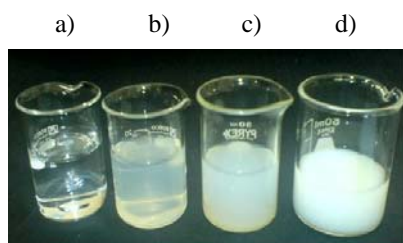


Figura 1. Mezclas de PVA-TiO₂: a) solución acuosa de PVA, y suspensiones de TiO₂, b) 10ppm, c) 100ppm y d) 1000ppm, en PVA estabilizadas por ultrasonido.

Los espectros de absorción de las suspensiones acuosas de TiO₂ obtenidas por ultrasonido se caracterizan por presentar una banda ancha aplanada entre 250 y 400nm, figura 2a. A medida que se incrementa la concentración de la suspensión, el hombro que se observa a 330nm se va pronunciando hasta que se convierte en una banda con un máximo alrededor de 250nm (ver recuadro de la figura 2a), en concordancia con lo observado en la literatura [18,19]. En cambio, los espectros de absorción de las suspensiones de TiO₂ en PVA siguen la forma de la curva de absorción del PVA, el cual presenta dos máximos de absorción, a 279 y 320nm, figura 3a. El TiO₂ simplemente incrementa la absorbancia mostrada por el PVA en este rango, que es justamente donde también absorbe el polímero.

Sin embargo, a altas concentraciones de TiO₂, la absorbancia del semiconductor prevalece sobre la del PVA y se empieza a obtener nuevamente la forma del espectro de absorción del TiO₂, ver recuadro de la figura 3a.

El hecho de que no se observe ningún desplazamiento de las bandas de absorción del PVA es una evidencia de la ausencia de interacción entre las cadenas de PVA y TiO₂, a diferencia de lo observado en otros estudios en los que se observaron corrimientos de las bandas C-OH [12, 17].

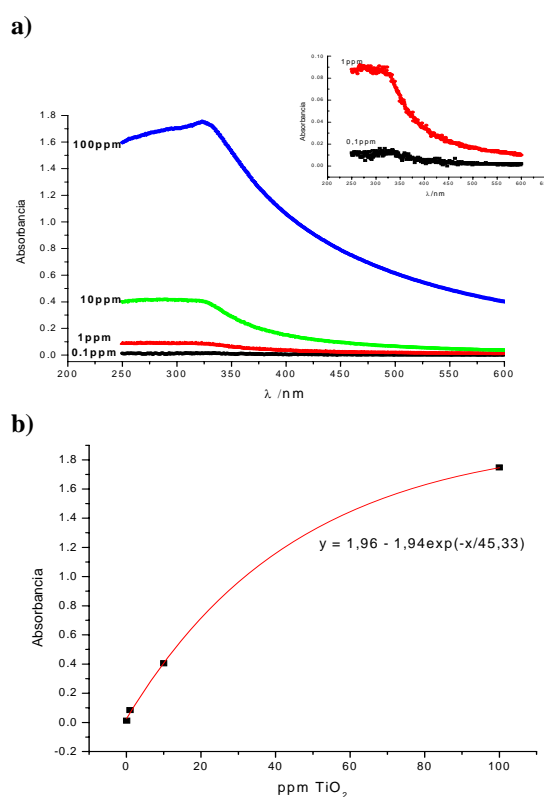


Figura 2. a) Espectros de absorción del TiO₂ en suspensión acuosa. b) Concentración vs absorbancia para las suspensiones acuosas de TiO₂, a 325nm.

La figura 2b muestra que existe una correlación exponencial ($R^2=0,9997$) entre la concentración de las suspensiones acuosas de TiO₂ y la absorbancia de las mismas. La no linealidad de esta curva puede explicarse por la formación de aglomerados conforme se incrementa la concentración de TiO₂ en las suspensiones. En cambio, en el caso de las películas de PVA-TiO₂ sí se observa una relación lineal entre la concentración de TiO₂ y la absorbancia, figura

3b. Esta linealidad es observada tanto a 279nm como a 320nm, y evidencia de una mejor dispersión de las partículas del TiO₂ en el alcohol polivinílico que en agua. La mejor dispersión de las partículas de TiO₂ en alcohol polivinílico puede ser explicada mediante el modelo de interacciones hidrofóbicas [12], en el cual las partículas de TiO₂ (partículas neutras) son rodeadas de los grupos CH₂ y CH del PVA, mientras que los grupos OH del PVA se encuentran rodeados por las moléculas de agua. Es decir, no hay interacción entre los grupos OH del PVA y los átomos de oxígeno del TiO₂, tal como ha sido descrito para el sistema PVA-Cu(OH)₂ [13].

3.2 Preparación y caracterización de las películas de PVA y PVA-TiO₂

El color de las películas de PVA-TiO₂ va tomando una tonalidad blanca conforme se incrementa el contenido de TiO₂ en las películas, figura 4.

El espectro infrarrojo de las películas de PVA-TiO₂, figura 5, son muy similares al del PVA y no muestran ningún desplazamiento de las bandas de los enlaces O-H ó C-OH del PVA. Por lo tanto, podemos asumir que no hay interacción tipo enlace de hidrógeno entre las nanopartículas del TiO₂ y el polímero, lo que sugiere que las interacciones hidrofóbicas son las responsables para la estabilidad de las suspensiones [13]. Los espectros muestran una banda ancha centrada a 3332 cm⁻¹ correspondiente a los grupos O-H del PVA y a las moléculas de agua absorbidas. Los picos entre 2939-2912cm⁻¹ corresponden a los grupos CH y CH₂. Así mismo, se aprecia un pico de gran intensidad en 1724cm⁻¹ que corresponde a la tensión del grupo C=O de los grupos acetato residuales. Las bandas a 1429 cm⁻¹ y 1370-1332cm⁻¹ corresponden a las flexiones de los grupos -CH₂ y -CH₃ respectivamente. Finalmente el pico en 1270cm⁻¹, relacionado con el O-C(O)-C confirma la presencia de grupos acetatos, lo que concuerda con un PVA parcialmente hidrolizado.

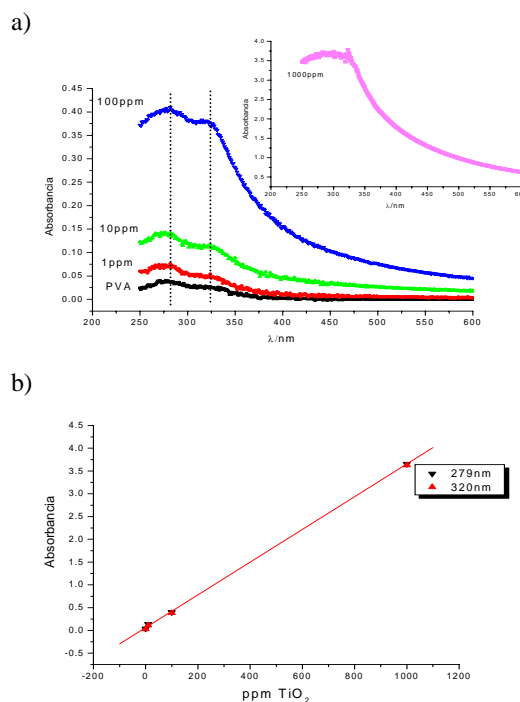


Figura 3. a) Espectros de absorción del TiO₂ en suspensión en PVA. b) Absorbancia vs concentración de TiO₂ a 279 y 320nm para mezclas de PVA-TiO₂.



Figura 4. Películas obtenidas con la mezcla PVA-TiO₂.

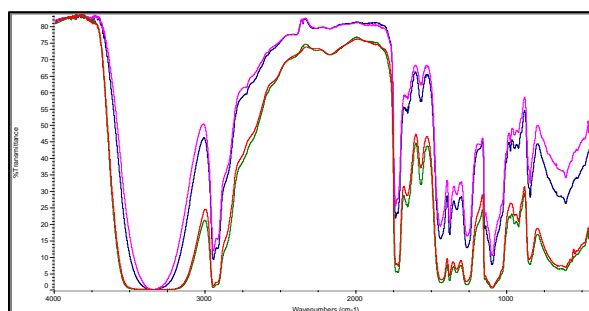


Figura 5. Espectros FT-IR de las películas de PVA (rojo) y PVA dopadas con 10ppm (verde), 100ppm (violeta) y 1000ppm (azul) de TiO₂.

La dispersión y el tamaño de las partículas de TiO_2 en las películas de PVA- TiO_2 fueron estudiadas por SEM, figura 6. De manera general, se observa que el contenido de TiO_2 en las películas se va incrementando, como era de esperarse por las condiciones de preparación de las películas, pero las partículas no están uniformemente distribuidas en las películas, y el tamaño de los aglomerados es muy variado.

No se pudo obtener una mayor magnificación debido a que las películas se deterioraban por efecto de la energía del haz de electrones requeridos para una mayor magnificación.

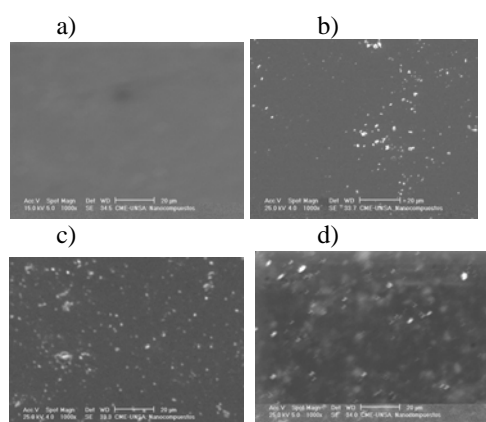


Figura 6. Micrografías SEM de las películas de PVA- TiO_2 . a) PVA, y PVA dopado con b) 10, c) 100 y d) 1000ppm de TiO_2 .

3.3 Propiedades mecánicas de las películas de PVA- TiO_2

Se determinó el módulo de Young, la resistencia a la tracción y la elongación de rotura tanto para las películas de PVA como para las de PVA- TiO_2 . Se observó un aumento en el módulo de Young a medida que se incrementa la concentración de TiO_2 en la matriz polimérica (figura 7a) y, en consecuencia, la elongación a la rotura disminuye (figura 7b). El incremento del módulo de Young fue de 30 veces para la suspensión con 1000ppm de TiO_2 , lo cual es importante comparado con el incremento (dos veces) obtenido para una película de polivinilbutiral con 10% de TiO_2 [10]. En cuanto a la resistencia a la tracción, se obtuvieron valores que fluctúan alrededor de

33MPa, pero no se logró obtener resultados reproducibles a pesar que los ensayos se repitieron más de tres veces.

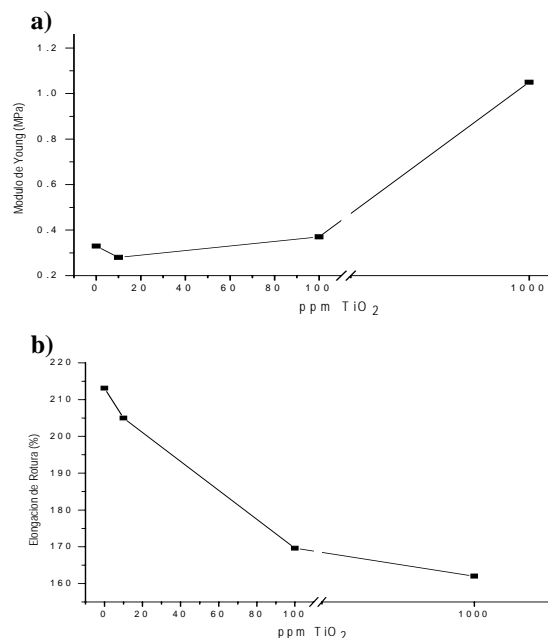


Figura 7. a) Módulo de Young y b) Elongación de rotura para las películas de PVA- TiO_2 , en función de la concentración de TiO_2

4 Conclusiones

Se ha preparado películas de PVA dopadas con TiO_2 por mezcla simple. La utilización de ultrasonido fue muy importante para estabilizar las suspensiones. Sin embargo, las micrografías SEM muestran que las partículas de TiO_2 no están uniformemente distribuidas en las películas, observándose la presencia de pequeños aglomerados. No se ha encontrado evidencias de interacción química entre las nanopartículas del TiO_2 y el PVA, ni por UV-visible ni por IR.

A pesar de la falta de uniformidad de las películas, las propiedades físicas y mecánicas de los polímeros fueron modificadas favorablemente. El módulo de Young aumenta con la concentración del TiO_2 en la matriz polimérica, a la vez que disminuye el porcentaje de elongación de rotura. Por otro lado, no se observan cambios significativos en cuanto a la resistencia a la tracción.

5 Agradecimientos

A la Quím. Anita Robles por su colaboración en la obtención de los espectros infrarrojo. Al Dr. Alcides López por sus comentarios sobre las micrografías SEM.

6 Referencias

- [1] Xu J, Wong C. Characterization and properties of an organic–inorganic dielectric nanocomposite for embedded decoupling capacitor applications. *Composites: Part A Appl. Sci. Manufac.* 2007; 38: 13-19.
- [2] Zhang Y, Li Y, Fu S, Xin J, Daoud W, Li L. Synthesis and cryogenic properties of polyimide–silica hybrid films by sol–gel process. *Polymer.* 2005; 46: 8373-78.
- [3] Ushakov N, Kochubei V, Zapsis K, Kosobudskii I. Optical properties of metal-polymer nanocomposites based on iron and high-pressure polyethylene. *Opt. Spectrosc.* 2003; 96: 798-803.
- [4] Li Y, Pan Q, Li M, Fu S. Preparation and mechanical properties of novel polyimide/T-silica hybrid films. *Comp. Sci. Technol.* 2007; 67: 54-60.
- [5] Swain S, Isayev A. Effect of ultrasound on HDPE/clay nanocomposites: Rheology, structure and properties. *Polymer.* 2007; 48: 281-89.
- [6] Dumont M, Reyna-Valencia A, Emond J, Bousmina M. Barrier Properties of Polypropylene/Organoclay Nanocomposites. *Appl. Polym. Sci.* 2007; 103: 618-25.
- [7] Lee H, Mall S, He P, Shi D, Narasimhadevara S, Yeo-Heung Y, Shanov V, Schulz M. Characterization of carbon nanotube/nanofiber-reinforced polymer composites using an instrumented indentation technique. *Composites: Part B Engineering.* 2007; 38: 58-65.
- [8] Schadler L, Giannaris S, Ajayan P. Load transfer in carbon nanotube epoxy composites. *Appl. Phys. Lett.* 1998; 73: 3842-44.
- [9] Reddy K, Lee K, Gopalan A, Showkat A. Synthesis and properties of magnetite/poly(aniline-co-8-amino-2-naphthalenesulfonic acid) (SPAN) nanocomposites. *Polym. Adv. Technol.* 2007; 18: 38-43.
- [10] Nakane K, Kurita T, Ogihara T, Ogata N. Properties of poly(vinyl butyral)/TiO₂ nanocomposites formed by sol–gel process. *Composites Part B: Engineering,* 2004; 35: 219-22.
- [11] Supaphol P, Thanomkiat P, Junkasem J, Dangtungee R. Non-isothermal melt-crystallization and mechanical properties of titanium(IV) oxide nanoparticle-filled isotactic polypropylene. *Polym. Test.* 2007; 26: 20-37.
- [12] Yokoi H, Kawata S, Iwaizumi M. Interaction modes between heavy metal ions and water-soluble polymers. 1. Spectroscopic and magnetic reexamination of the aqueous solutions of cupric ions and poly(vinyl alcohol). *J. Am. Chem. Soc.* 1986; 108: 3358-61.
- [13] Matsuo Y, Hatase K, Sugie Y. Preparation and Characterization of Poly(vinyl alcohol)-and Cu(OH)₂-Poly(vinyl alcohol)-Intercalated Graphite Oxides. *Chem. Mater.* 1998; 10: 2266-69.
- [14] Novakova A, Smirnov E, Gendler T. Magnetic anisotropy in Fe₃O₄–PVA nanocomposites as a result of Fe₃O₄-nanoparticles chains formation. *J. Magn. Mater.* 2006; 300: e354-e358.
- [15] Lu CH, Saha S. Low Temperature Synthesis of Nano-Sized Lithium Manganese Oxide Powder by the Sol-Gel Process Using PVA. *J. Sol-Gel Sc. Techn.* 2001; 20: 27-34.
- [16] Inagaki M, Hirose Y, Matsunaga T, Tsumura T, Toyoda M. Carbon coating of anatase-type TiO₂ through their precipitation in PVA aqueous solution. *Carbon.* 2003; 41: 2619-24.
- [17] Chen X. Preparation and property of TiO₂ nanoparticle dispersed polyvinyl alcohol composite materials. *J. Mater. Sci. Lett.* 2002; 21: 1637-39.
- [18] Li Y, Fan Y, Chen Y. A novel method for preparation of nanocrystalline rutile TiO₂ powders by liquid hydrolysis of TiCl₄. *J. Chem. Mater.* 2002; 12: 1387-90.
- [19] Jwo CS, Tien DC, Teng TP, Chang H, Tsung TT, Liao CY, Lin CH. Preparation and UV characterization of TiO₂ nanoparticles synthesized by SANSS. *Rev. Adv. Mater. Sci.* 2005 ; 10 : 283-88.