

## **PREPARACIÓN Y CARACTERIZACIÓN DE PELÍCULAS DE ALCOHOL POLIVINÍLICO CONTENIENDO NANOPARTÍCULAS DE TiO<sub>2</sub>**

**Julieta Cabrera<sup>1,2</sup>, Carol Paredes<sup>3</sup>, Edwin Urday<sup>4</sup> y Julio Santiago<sup>1,5\*</sup>**

- 1) Investigación y Desarrollo, Instituto Peruano de Energía Nuclear, Av. Canadá 1470, Lima 41, Perú.
- 2) Facultad de Ciencias, Universidad Nacional de Ingeniería, Av. Túpac Amaru 210, Lima 25, Perú.
- 3) Escuela de Ciencias de Materiales, Universidad Nacional San Agustín, Av. Venezuela, Arequipa, Perú.
- 4) Centro de Microscopía Electrónica, Universidad Nacional San Agustín, Av. Venezuela, Arequipa, Perú.
- 5) Facultad de Química e Ingeniería Química, Universidad Nacional Mayor de San Marcos, Av. Venezuela, Lima 1, Perú. Correo electrónico: [jsantiago@ipen.gob.pe](mailto:jsantiago@ipen.gob.pe), [jsantiagoc@unmsm.edu.pe](mailto:jsantiagoc@unmsm.edu.pe)

*Recibido: Febrero de 2007; Revisado: Junio de 2007; Aceptado: Julio de 2007*

### **RESUMEN**

Se reporta la preparación y caracterización de películas de alcohol polivinílico (PVA) dopadas con nanopartículas de TiO<sub>2</sub>. Estos materiales fueron obtenidos a partir de suspensiones de nanopartículas de TiO<sub>2</sub> y PVA en solución acuosa al 10%, y estabilizadas por ultrasonido. Las películas de PVA-TiO<sub>2</sub> (10, 100 y 1.000 ppm de TiO<sub>2</sub>), de aproximadamente 100 µm de espesor, fueron preparadas rociando uniformemente la mezcla sobre placas de vidrio y secándolas a temperatura ambiente por 48 h. La caracterización de las películas se hizo por espectroscopia infrarroja de Transformada de Fourier (FTIR) y UV-vis, no encontrando ninguna evidencia de interacción entre las cadenas de PVA y TiO<sub>2</sub>. La dispersión del TiO<sub>2</sub> en la matriz polimérica fue evaluada por microscopía electrónica de barrido (SEM). A pesar del tratamiento por ultrasonido, se observaron aglomerados de diferentes tamaños. Así mismo, se evaluaron las propiedades mecánicas, observándose un aumento en el módulo de Young a medida que se incrementa la concentración de TiO<sub>2</sub>, a la vez que disminuye la elongación de rotura. Sin embargo, no se aprecian cambios significativos en la resistencia a la tracción.

**Palabras clave:** Nanocompuesto, alcohol polivinílico, películas, TiO<sub>2</sub>.

### **ABSTRACT**

TiO<sub>2</sub>-doped polyvinyl alcohol films (PVA) have been prepared from a suspension of TiO<sub>2</sub> nanoparticles in PVA 10% water solution. The suspension was stabilized by ultrasound

treatment. PVA-TiO<sub>2</sub> films (10, 100 and 1,000 ppm of TiO<sub>2</sub>) of approximately 100 µm thickness were prepared by uniformly pouring the mixture on glass plates and drying them at room temperature for 48 h. The characterization of these films was done by infrared spectroscopy (FTIR) and UV-vis. No evidence of interaction between PVA chains and TiO<sub>2</sub> was found. The dispersion of the TiO<sub>2</sub> particles in the polymeric matrix was evaluated by scanning electron microscopy (SEM). In spite of the treatment by ultrasound, agglomerates of different sizes were observed. The *Young* modulus of these films increases with TiO<sub>2</sub> concentration, and simultaneously the elongation of breakage decrease. Nevertheless, no significant changes in the tensile strength were observed.

**Keywords:** *Nanoparticles, poly(vinyl alcohol), films, TiO<sub>2</sub>.*

## 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 nanocomuestos 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 TiO<sub>2</sub> para impartir propiedades específicas, como filtros UV y buenas propiedades mecánicas [10]. Desafortunadamente, el reforzamiento de polímeros hidrófobos, como el polietileno, con nanopartículas de TiO<sub>2</sub> es difícil debido a la tendencia a la aglomeración [11].

El alcohol polivinílico es un polímero biodegradable e hidrófilo, 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 pH > 6 vía interacciones hidrófobas [12]. También se ha preparado materiales compuestos PVA-Cu(OH)<sub>2</sub> intercalado con óxido de grafito [13]. Otros compuestos inorgánicos mezclados con PVA son Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> [14] y óxido de litio y manganeso [15]. De otro lado, también se ha mezclado TiO<sub>2</sub> en suspensión con PVA con la intención de obtener, después de calcinación, nanopartículas de TiO<sub>2</sub> recubiertas de una capa de carbón [16]. Recientemente se ha logrado obtener matrices poliméricas de PVA con nanopartículas de TiO<sub>2</sub> preparadas *in situ* a partir de TiCl<sub>4</sub>. Con esta metodología se logró obtener una dispersión homogénea de partículas del orden de los 5 nm [17]. En este trabajo presentamos la caracterización de películas de PVA dopadas con TiO<sub>2</sub>, a partir de mezclas de TiO<sub>2</sub> nanoparticulado dispersados por ultrasonido, y discutimos el efecto que produce la inclusión de un pequeño contenido de TiO<sub>2</sub> en las propiedades mecánicas de la película.

## 2. PARTE EXPERIMENTAL

**2.1. Materiales.** El alcohol polivinílico proviene de *Sigma* ( $M_w = 60.000$  g/mol, 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<sub>2</sub>.** Se prepararon suspensiones acuosas de TiO<sub>2</sub> 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 (300 rpm) hasta disolución completa del polímero (aprox. 1,5 h). Las cantidades de TiO<sub>2</sub> y PVA fueron las necesarias para obtener suspensiones de PVA con 10, 100 y 1.000 ppm de TiO<sub>2</sub>.

**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 100 ppm de TiO<sub>2</sub> 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<sub>2</sub>.** Las películas fueron obtenidas esparciendo uniformemente un cierto volumen de la mezcla de PVA-TiO<sub>2</sub> sobre un sustrato de vidrio y dejándola secar a temperatura ambiente durante 48 horas 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. Espectroscopia infrarroja de Transformada de Fourier 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<sub>2</sub> de 10x10 cm, y se cortaron probetas de forma tipo IV de la norma ASTM D638, espesor 100±5 µm y ancho 6 mm, con un área de ensayo de 1 cm<sup>2</sup>. Se utilizó un tensiómetro *Chatillón* modelo TCM C-201, con una velocidad de ensayo de 50 mm/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 10 ppm de TiO<sub>2</sub>. En cambio, cuando estas suspensiones fueron tratadas por ultrasonido durante 30min todas las suspensiones fueron estables al menos durante un día (véase la Figura 1).

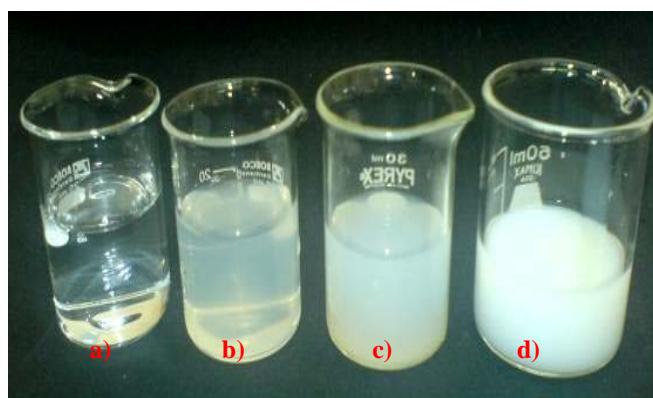


Figura 1. Mezclas de PVA-TiO<sub>2</sub>: a) solución acuosa de PVA, y suspensiones de TiO<sub>2</sub>, b) 10 ppm, c) 100 ppm y d) 1000 ppm, en PVA estabilizadas por ultrasonido.

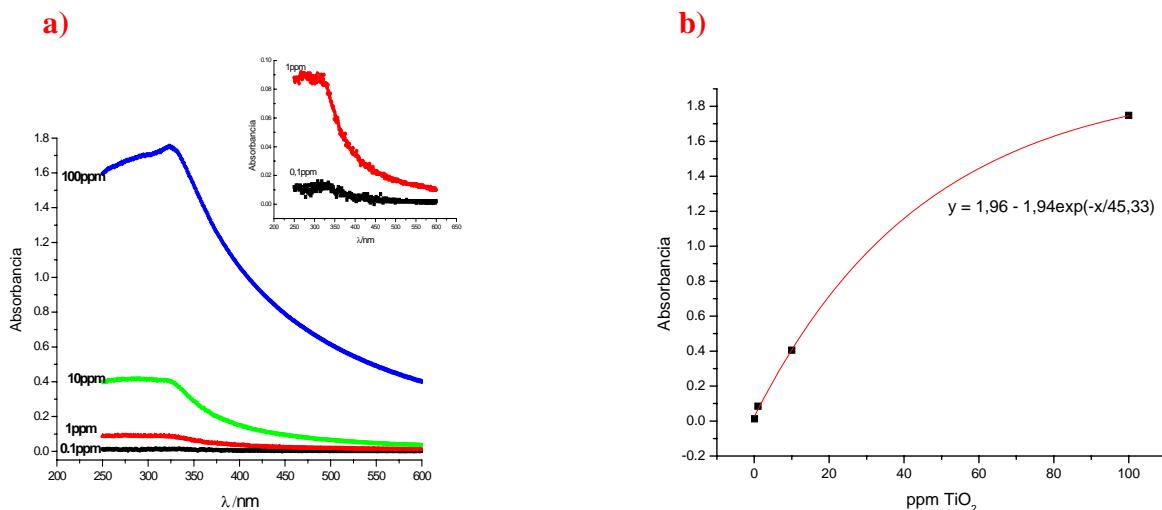


Figura 2. a) Espectros de absorción del TiO<sub>2</sub> en suspensión acuosa. b) Concentración de las suspensiones acuosas de TiO<sub>2</sub> en función de la absorbancia para las suspensiones acuosas de TiO<sub>2</sub> a 325 nm.

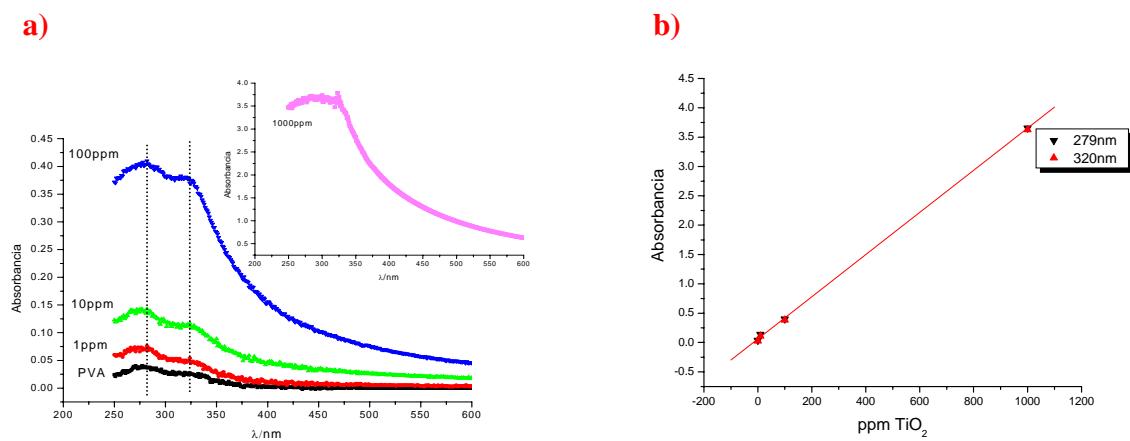


Figura 3. a) Espectros de absorción del TiO<sub>2</sub> en suspensión en PVA. b) variación de la absorbancia en función de la concentración de TiO<sub>2</sub> a 279 y 320 nm para mezclas de PVA-TiO<sub>2</sub>.

Los espectros de absorción de las suspensiones acuosas de TiO<sub>2</sub> obtenidas por ultrasonido se caracterizan por presentar una banda ancha entre 250 y 400 nm, Figura 2a. A medida que se incrementa la concentración de la suspensión, el hombro que se observa a 330 nm se va pronunciando, en concordancia con lo observado en la literatura [18, 19]. En cambio, los espectros de absorción de las suspensiones de TiO<sub>2</sub> en PVA siguen la forma de la curva de absorción del PVA, el cual presenta dos máximos de absorción, a 279 y 320 nm, Figura 3a. El TiO<sub>2</sub> 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 TiO<sub>2</sub>, la absorbancia del semiconductor prevalece sobre la del PVA y se empieza a obtener nuevamente la

forma del espectro de absorción del TiO<sub>2</sub> (véase el 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 TiO<sub>2</sub>, a diferencia de lo observado en otros estudios [12, 17].

La Figura 2b muestra que existe una correlación exponencial ( $R^2 = 0,9997$ ) entre la concentración de las suspensiones acuosas de TiO<sub>2</sub> 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 TiO<sub>2</sub> en las suspensiones. En cambio, en el caso de las películas de polialcohol vinílico-TiO<sub>2</sub> sí se observa una relación lineal entre la concentración de TiO<sub>2</sub> y la absorbancia, Figura 3b. Esta linealidad es observada tanto a 279 nm como a 320 nm, y evidencia de una mejor dispersión de las partículas del TiO<sub>2</sub> en el alcohol polivinílico que en agua. La dispersión de las partículas de TiO<sub>2</sub> puede ser explicada mediante el modelo de interacciones hidrófobas, en el cual las partículas de TiO<sub>2</sub> (partículas neutras) se encuentran rodeadas por los grupos CH<sub>2</sub> y CH del polialcohol vinílico, mientras que los grupos OH del polialcohol vinílico se encuentran rodeados por las moléculas de agua. Es decir, no hay interacción entre los grupos OH del polialcohol vinílico y los átomos de oxígeno del TiO<sub>2</sub>, tal como ha sido descrito para el sistema polialcohol vinílico-Cu(OH)<sub>2</sub> [13].

**3.2. Preparación y caracterización de las películas de PVA y PVA-TiO<sub>2</sub>.** El color de las películas de polialcohol vinílico-TiO<sub>2</sub> va tomando una tonalidad blanca conforme se incrementa el contenido de TiO<sub>2</sub> en las películas (véase la Figura 4).

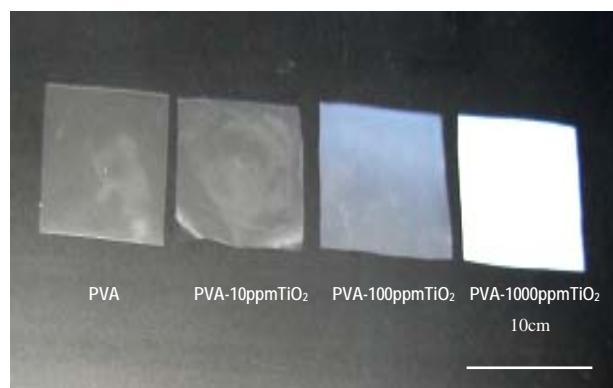


Figura 4. Películas obtenidas con la mezcla polivinil alcohol-TiO<sub>2</sub>.

El espectro infrarrojo de las películas de polialcohol vinílico-TiO<sub>2</sub> (véase la Figura 5) son muy similares al del polialcohol vinílico y no muestran ningún desplazamiento de las bandas de los enlaces O-H ó C-OH del polialcohol vinílico. Por lo tanto, podemos asumir que no hay interacción tipo enlace de hidrógeno entre las nanopartículas del TiO<sub>2</sub> y el polímero, lo que sugiere que las interacciones hidrófobas son las responsables para la estabilidad de las suspensiones [13]. Los espectros muestran una banda ancha centrada a 3.332 cm<sup>-1</sup> correspondiente a los grupos O-H del alcohol polivinílico y a las moléculas de agua absorbidas. Los picos entre 2.939-2.912 cm<sup>-1</sup> corresponden a los grupos CH y CH<sub>2</sub>. Así mismo, se aprecia un pico de gran intensidad en 1.724 cm<sup>-1</sup> que corresponde a la tensión del grupo C=O de los grupos acetato residuales. Las bandas localizadas a las frecuencias 1.429 cm<sup>-1</sup> y 1.370-1.332 cm<sup>-1</sup> corresponden a las flexiones de los grupos -CH<sub>2</sub> y -CH<sub>3</sub>, respectivamente. Finalmente, el pico en 1.270 cm<sup>-1</sup>, relacionado con el O-C(O)-C confirma la presencia de grupos acetatos, lo que concuerda con un polialcohol vinílico parcialmente hidrolizado.

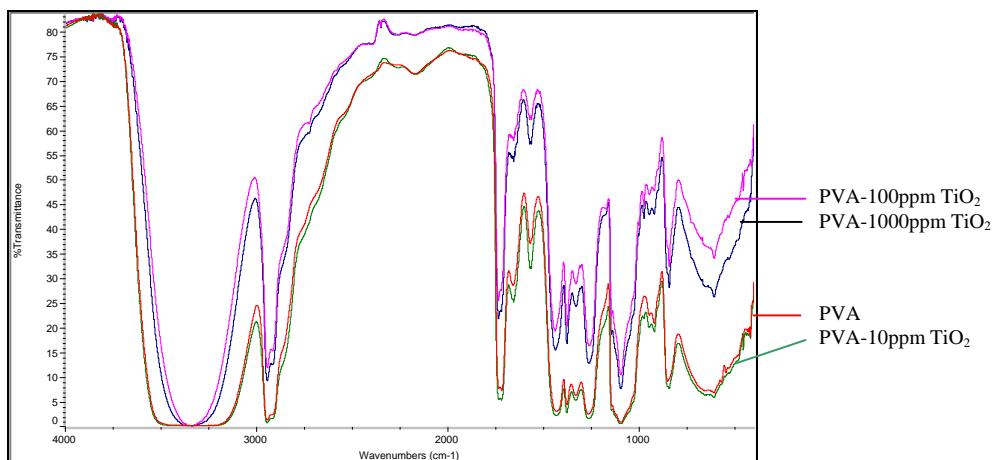


Figura 5. Espectros FTIR de las películas de polialcohol vinílico-TiO<sub>2</sub>.

La dispersión y el tamaño de las partículas de TiO<sub>2</sub> en las películas de polialcohol vinílico-TiO<sub>2</sub> fueron estudiadas por SEM, Figura 6. De manera general, se observa que el contenido de TiO<sub>2</sub> 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 un mayor aumento debido a que las películas se deterioraban por efecto de la energía del haz de

electrones requeridos para un mayor aumento.

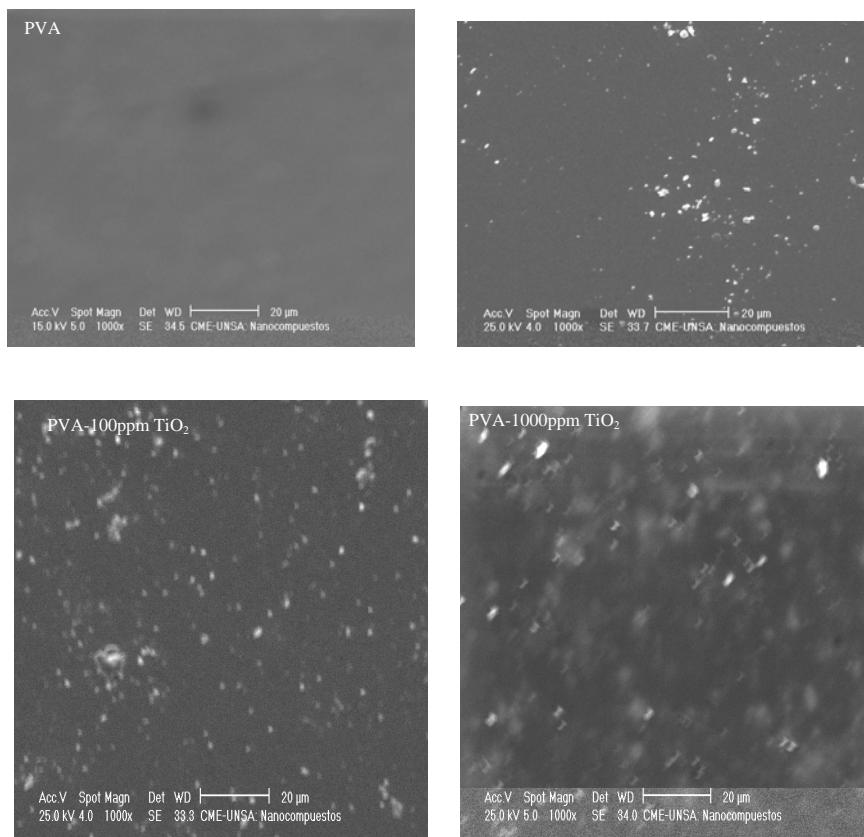


Figura 6. Micrografías SEM de las películas de polialcohol vinílico-TiO<sub>2</sub>.

**3.3. Propiedades mecánicas de las películas de polialcohol vinílico-TiO<sub>2</sub>.** Se determinó el módulo de *Young*, la resistencia a la tracción y la elongación de rotura tanto para las películas de polialcohol vinílico como para las de polialcohol vinílico-TiO<sub>2</sub>. Se observó un aumento en el módulo de *Young* a medida que se incrementa la concentración de TiO<sub>2</sub> en la matriz polimérica (véase la Figura 7a) y, en consecuencia, la elongación a la rotura disminuye (véase la Figura 7b). El incremento del módulo de *Young* fue de 30 veces para la suspensión con 1.000 ppm de TiO<sub>2</sub>, lo cual es importante comparado con el incremento (dos veces) obtenido para una película de polivinilbutiral con 10% de TiO<sub>2</sub> [10]. En cuanto a la resistencia a la tracción, se obtuvieron valores que fluctúan alrededor de 33 MPa, pero no se logró obtener resultados reproducibles a pesar que los ensayos se repitieron más de tres veces.

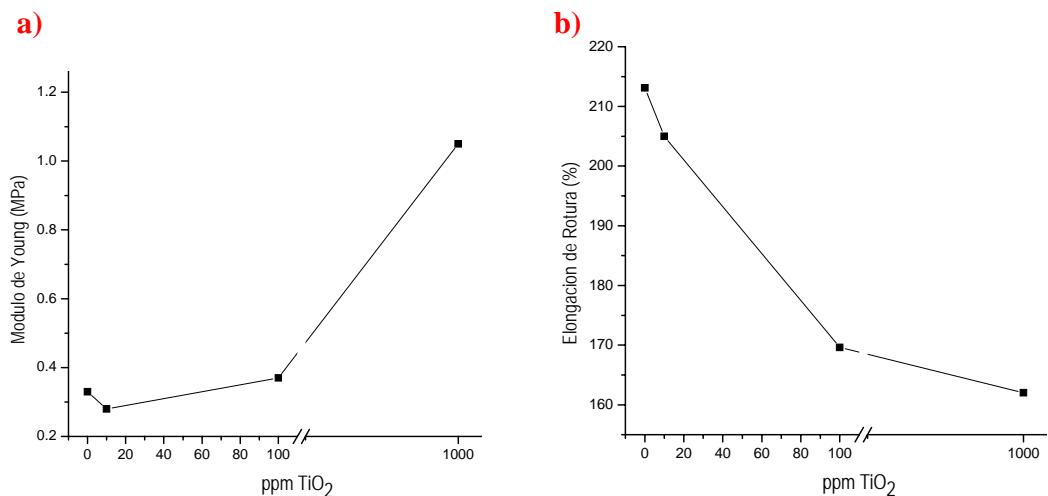


Figura 7. a) Módulo de *Young* y b) Elongación de rotura para las películas de polialcohol vinílico-TiO<sub>2</sub>, en función de la concentración de TiO<sub>2</sub>.

#### 4. CONCLUSIONES

Se ha preparado películas de polialcohol vinílico dopadas con TiO<sub>2</sub> 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<sub>2</sub> 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<sub>2</sub> y el polialcohol vinílico, ni por UV-Vis 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<sub>2</sub> 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.

**Agradecimientos.** Agradecemos a la Lic. Anita Robles por su colaboración en la obtención de los espectros de infrarrojo y al Dr. A. López por sus comentarios sobre las micrografías SEM.

## 5. BIBLIOGRAFÍA

1. Xu J, Wong C.P, *Composites: Part A*, **38**, 13 (2007)
2. Zhang Y, Li Y, Fu S, Xin J, Daoud W, Li L, *Polymer*, **46**, 8373 (2005)
3. Ushakov N, Kochubei V, Zapsis K, Kosobudskii I, *Opt. spectrosc.*, **96**, 798 (2003)
4. Li Y, Pan Q, Li M, Fu S, *Comp. Sci. Technol.*, **67**, 54 (2007)
5. Swain S, Isayev A, *Polymer*, **48**, 281(2007)
6. Dumont M, Reyna-Valencia A, Emond J, Bousmina M, *J. Appl. Polym. Sci.*, **103**, 618 (2007)
7. Lee H, Mall S, He P, Shi D, Narasimhadvara S, Yeo-Heung Y, Shanov V, Schulz M, *Composites: Part B* **38**, 58 (2007)
8. Schadler L, Giannaris S, Ajayan P, *Appl. Phys. Lett.*, **73**, 3842 (1998)
9. Reddy K, Lee K, Gopalan A, Showkat A, *Polym. Adv. Technol.*, **18**, 38 (2007)
10. Nakane K, Kurita T, Ogihara T, Ogata N, *Composites Part B: Engineering*, **35**, 219 (2004)
11. Supaphol P, Thanomkiat P, Junkasem J, Dangtungee R, *Polym. Test.*, **26**, 20 (2007)
12. Yokoi H, Kawata S, Iwaizumi M, *J. Am. Chem. Soc.*, **108**, 3358 (1986)
13. Matsuo Y, Hatase K, Sugie Y, *Chem. Mater.*, **10**, 2266 (1998)
14. Novakova A, Smirnov E, Gendler T, *J. Magn. Magn. Mater.*, **300**, 354 (2006)
15. Lu C-H, Saha S, *J. Sol-Gel Sc. Techn.*, **20**, 27(2001)
16. Inagaki M, Hirose Y, Matsunaga T, Tsumura T, Toyoda M., *Carbon*, **41**, 2619(2003)
17. Chen X, *J. Mater. Sci. Lett.*, 1637(2002)
18. Li Y, Fan Y, Chen Y, *J. Chem. Mater.*, **12**, 1387(2002)
19. Jwo C-S, Tien D-C, Teng T-P, Chang H, Tsung T.-T, Liao C-Y, Lin C-H, *Rev. Adv. Mater. Sci.*, **10**, 283(2005)