

# Síntesis y caracterización de nanocompuestos tipo matriz de policloruro de vinilo aditivado con nanopartículas de cobre (PVC/NPsCu)

A. Guzmán D.<sup>1</sup>, L. Verde R.<sup>2</sup>, O. León M.<sup>3</sup>

(Recibido: 15/05/2014 / Aceptado: 23/07/2014)

## RESUMEN

En la actualidad los polímeros termoplásticos, cuentan con una gran demanda en el mercado debido a la facilidad de procesamiento y a las propiedades versátiles que presentan. Con el propósito de obtener mejoras en determinadas propiedades, las cuales no pueden ser logradas a partir de su proceso convencional, se funcionaliza la matriz polimérica con nanopartículas metálicas obteniendo los "nanocompositos poliméricos". El presente trabajo tiene como objetivo desarrollar una metodología de síntesis de nanocompuestos, que consta de una matriz termoplástica de Policloruro de Vinilo (PVC) y una dispersión de nanopartículas de cobre. La matriz termoplástica se prepara utilizando resinas de PVC mezclado con aditivos que faciliten su transformación, obteniendo una mezcla pastosa llamada plastisol. Las nanopartículas de cobre fueron sintetizadas utilizando el método de reducción química de una sal de cobre, ácido ascórbico (A.A) como agente reductor y la Polivinilpirrolidona (PVP) como estabilizante, la reducción de la sal se dio dentro de la matriz termoplástica de PVC. Diferentes concentraciones de plastificante y temperatura se evaluaron durante el proceso de curado de las pasta. Las láminas fueron preparadas con el fin de producir un material que pueda desarrollar actividad bactericida. La caracterización se realizó mediante el análisis de Espectroscopia de Fluorescencia de Rayos X (FRX) y Difracción de Rayos X (DRX).

**Palabras clave:** Policloruro de vinilo, Nanocobre, reducción química, bactericida.

## Synthesis and characterization of type matrix nanocomposites polyvinyl chloride additive with copper nanoparticles (PVC/NPsCu)

### ABSTRACT

Today thermoplastic polymers, have a great demand in the market due to the ease of processing and presenting versatile properties. In order to obtain improvements in certain properties which can not be achieved from the conventional process, the polymer matrix is functionalized with metal nanoparticles obtaining the "polymeric nanocomposites". This paper aims to develop a methodology for synthesis of nanocomposites, consisting of a thermoplastic matrix of polyvinyl chloride (PVC) and copper nanoparticle dispersion. The thermoplastic matrix is prepared using PVC resins blended with additives to facilitate its processing, obtaining a slurry called plastisol. The copper nanoparticles were synthesized using the method of chemical reduction of a copper salt, ascorbic acid as reducing agent (AA) and Polivinilpirrolidona (PVP) as a stabilizer, reducing the salt within the thermoplastic matrix of PVC. Different concentrations of plasticizer and temperature were evaluated during the curing process of the paste. The sheets were prepared in order to produce a material which can develop bactericidal activity. The characterization was performed by analyzing Spectroscopy X-Ray Fluorescence (XRF) and X-ray diffraction (XRD).

**Keywords:** PVC, nanocopper, chemical reduction, bactericide.

1 Dpto. de Fisiología, FQIQ-UNMSM, aldo.guzman@unmsm.edu.pe

2 Facultad de Química e Ing. Química UNMSM, lizverde\_7@hotmail.com

3 Facultad de Química e Ing. Química. UNSMS, oleonm57@gmail.com

## I. INTRODUCCIÓN

Desde los mediados del siglo XX, diferentes tipos de nanocompuestos poliméricos han sido ampliamente utilizados debido a sus propiedades únicas que pueden lograrse con estos materiales <sup>[1,2]</sup>.

Existen diferentes polímeros que pueden ser usados como matriz dispersante. Entre ellos los termoplásticos cuentan con una gran demanda en el mercado debido a la facilidad de procesamiento y a las propiedades versátiles que presentan durante y después de su elaboración. Además, presentan ventajas como facilidad de reciclado y post-moldeado con respecto a sus competidores cercanos, los termofijos.

Recientemente se ha informado la síntesis de varios nanocompuestos, tales como; Policloruro de Vinilo cargado con nanopartículas de cobre (PVC/NPsCu)<sup>[3]</sup>, Polietileno de alta densidad con nanopartículas de cobre PEHD/NPsCu<sup>[4]</sup> y Polipropileno con nanopartículas de cobre PP/NPsCu<sup>[5]</sup> sintetizados mediante el método en estado fundido e incorporando las nanopartículas de cobre. También se ha informado sobre la síntesis "in situ" Poliestireno cargado con nanopartículas de cobre (PS/NPsCu) a partir de la polimerización de los monómeros de estireno<sup>[6]</sup>. El PVC a diferencia de los polímeros mencionados; pues además de ser termoplástica (bajo la acción del calor se reblandece, y puede moldearse fácilmente; al enfriarse recupera la consistencia inicial y conserva la nueva forma), se pueden obtener productos rígidos y flexibles dependiendo de su formulación y su proceso de transformación<sup>[7]</sup>. Es por ello, que el Policloruro de vinilo es uno de los materiales sintéticos más importantes del mercado mundial después del polietileno (PE).

Los termoplásticos funcionalizados con nanopartículas de cobre son de gran interés por variadas aplicaciones tales como en artículos médicos y de limpieza, antisépticos, textiles bactericidas, pinturas antifouling, revestimientos intrahospitalarios, recubrimientos de pasamanos en transporte público, etc. El efecto

antibacteriano de nanopartículas de cobre han sido reportados por Yoon<sup>[8]</sup> y Cioffi<sup>[9]</sup>.

El PVC no se transforma tal como sale de fábrica (polvo fino), por sí solo no presenta buenas propiedades. El PVC es la resina sintética más compleja y difícil de formular y procesar, pues requiere de un número importante de ingredientes y un balance adecuado de estos para poder transformarlo al producto final deseado.

El principal problema del PVC, es su baja estabilidad térmica (degradación ocasionada por la formación de HCl), hasta el punto de que en muchas ocasiones esto ha impedido el desarrollo de nuevos productos con este polímero<sup>[7]</sup>. Las condiciones (temperatura y tiempo) de curado deben ser las adecuadas para lograr un óptimo desarrollo de las propiedades mecánicas de los compuestos de PVC.

El objetivo de este trabajo es proponer una metodología de síntesis "in situ" de las nanopartículas de cobre (NPsCu) en una matriz termoplástica de PVC que permita desarrollar una película con propiedades antibacterianas.

## II. PARTE EXPERIMENTAL

### REACTIVOS

Resina: PVC G-68 (Ecolvin); Plastificante: Ftalato de dioctilo (DOP, viscosidad a 25°C: 75 mPas; densidad: 0.98g cm<sup>-3</sup>; p.e.: 230°C); Estabilizante: Compuesto líquido de Ba-Zn-Cd (CIAQUISTAB-Compañía Química); Plastificante secundario y coestabilizante aceite vegetal epoxidado de soya (Compañía Química); Carboxilato de cobre(+2) anhidro (Grado técnico); Ácido ascórbico (AA, Sigma-Aldrich); Polivinil pirrolidona (PVP, 10 000 g/mol, Sigma-Aldrich).

### PROCEDIMIENTO

La metodología consiste en la síntesis de nanocompositos en solución, que consta de la síntesis "in situ" de nanopartículas de cobre dentro del seno de la matriz de PVC durante el curado.

La síntesis “in situ” de las nanopartículas se realiza mediante la descomposición térmica del carboxilato de cobre y la reducción química de esta sal por acción de un agente químico reductor suave como el A.A, además se incluye el PVP como agente estabilizante y antiaglomerante de las nanopartículas.

Para formar el plastisol se mezcló las resinas de PVC con el plastificante y los de más aditivos. La mezcla se realizó en un reactor de síntesis acoplado a una Línea Schlenk para aplicar vacío y atmosfera inerte que tiene en su interior un mezclador de inmersión.

El plastisol es de estado líquido a temperatura ambiente, con propiedades viscoelásticas y pseudoplásticas. La mezcla formada bajo la acción del calor cambia su comportamiento mecánico notándose un aumento en la viscosidad a temperaturas mayores a los 43 °C y deja su estado líquido inicial para pasar a un estado sólido después del proceso de curado.

Sin detener la agitación, se adiciona la sal de cobre, agente reductor y agente antiaglomerante, durante un tiempo necesario hasta homogenizar la mezcla a temperatura ambiente y atmosfera de nitrógeno controlando. La relación molar entre  $[Cu (Ac)_2/PVP]=5$  y  $[A.A/Cu(Ac)_2]=5$  al 1% Cu (W/W).

Para la obtención de películas de PVC/NPsCu se utiliza la técnica de recubrimiento

sobre un sustrato, aplicando una cierta cantidad de la pasta sobre un papel transfer (ver figura 1a). Seguidamente se realiza el curado de la pasta a una temperatura entre 180-205 °C con un tiempo de residencia entre 2-3 min y se desmolda del papel (ver figura. 1b).

### III. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Se lleva a cabo ensayos preliminares con el fin de poder apreciar cuales son las variables más influyentes en el aspecto final de plastificación. Las formulaciones de plastisol se evaluaron mediante un diseño experimental de dos factores Se consideró evaluar la variación de dos factores, porcentaje de plastificación y temperatura de curado, que consta a su vez de tres niveles (Ver Tabla 1).

Tabla 1. Temperatura de procesamiento para las diferentes aplicaciones estudiadas.

Cantidad de plastificante por cien de resina (pcr)	Temperatura (°C)
40	205
50	195
60	180

Durante el procesamiento, por cualquier ruta, del PVC flexible la mezcla inicial de partículas de PVC en el plastificante líquido, pasa por dos procesos, la gelificación y la fusión. Durante el proceso de gelificación, el plastificante es absorbido por las partículas de PVC y se difunde a través de ellas, hinchándose. En el reactor este es un proceso complejo donde la velocidad de cizalla desarrollada por la mezcladora afecta el comportamiento reológico del plastisol. La velocidad de cizalla desarrollada por la mezcladora y el orden en que se añaden los ingredientes puede además afectar al comportamiento reológico del plastisol.

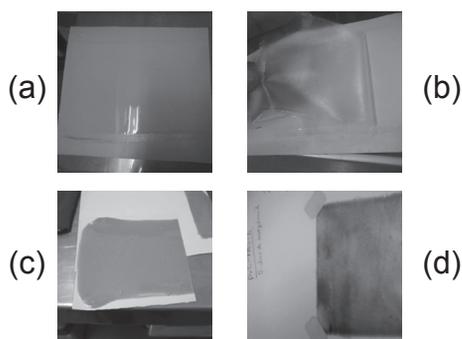


Figura 1. Películas sintetizadas: a) PVC (50pcr), b) PVC (50 pcr) después del curado, c) Cu(+2)/PVC y d) PVC/NPsCu después del curado.

Las interacciones que tienen lugar entre el plastificante y la resina son las responsables del comportamiento de gelificación y fusión, por lo que es fundamental el conocimiento de la naturaleza de estas interacciones.

La fusión es el proceso donde como resultado de un calentamiento (generalmente alrededor de 160 °C), las partículas de PVC y el plastificante se mezclan completamente, fundiendo juntas para formar un material homogéneo. Este material es capaz de desarrollar por completo sus propiedades mecánicas. La cantidad de plastificante reduce la temperatura de curado de los plastisoles.

Al aumentar la cantidad de plastificante aumentan la cantidad de movimiento de las cadenas de PVC, debido a que tiene en su estructura dos grupos fuertemente polarizantes (éster) y un núcleo fuertemente polarizable por inducción (benceno) son capaces de introducirse entre dos cadenas de PVC para constituir una especie de bisagra, por tanto habrá mayor flexibilidad en el PVC y menor temperatura de transición vítrea, como se refleja en los valores de temperatura y curado de la Tabla 1.

Para la formación de las nanopartículas de cobre el A.A cumple un papel importante como agente reductor de la sal de cobre(+2), y en exceso, es esencial para evitar la oxidación de las nanopartículas de cobre(0)<sup>[10]</sup>.

La propiedad antioxidante del A.A proviene de su capacidad para capturar radicales libres por medio de la donación de electrones.

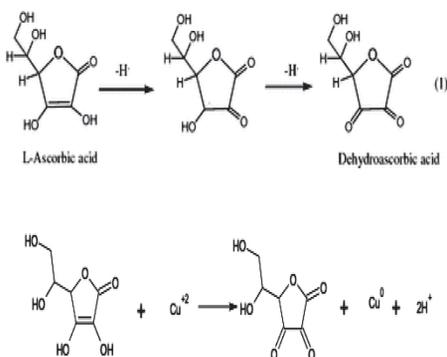


Figura 2. Esquemización de las reacciones del AA con el Cu (+2).

El PVP se utiliza como antiaglomerante o dispersante que estabilizan las nanopartículas de cobre(0), y el tamaño y la forma de las nanopartículas van a depender fuertemente de la concentración de la solución de PVP.

El PVP tiene la estructura de un esqueleto de polivinilo con grupos polares de oxígeno y nitrógeno, que tienen pares de electrones libres para donar y forman una interacción coordinada con los iones de cobre, creando así el compuesto de PVP-Cu(+2) en solución.

Este hecho indica que el complejo de PVP-Cu(+2) se reduce a PVP-Cu(+1) en primer lugar, y luego Cu(+1) reacciona con OH- para formar Cu<sub>2</sub>O, debido a la existencia de suficiente OH-, por lo que el color celeste (ver figura 1c) del sistema de reacción pasa a color amarillo y luego a rojo después de una mayor reducción de Cu(+1) a Cu (0) con ayuda de la temperatura como se observa en la figura 1 (d). La acción de coordinación entre PVP y Cu(+1) impide la aglomeración de las NPsCu<sup>[3]</sup>.

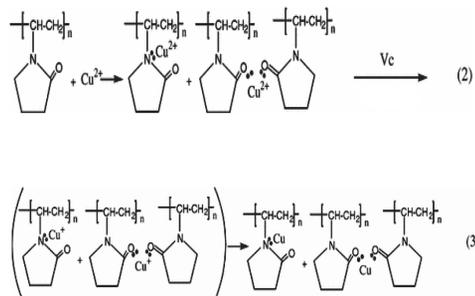


Figura 3. Esquemización de las reacciones del PVP con el Cu (+2).

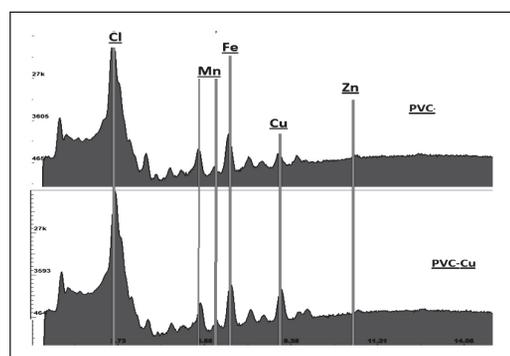


Figura 4. FRX del nanocompuesto PVC/NPsCu.

La Figura 4 muestra el Espectro de bandas de energías de Fluorescencia de Rayos X (FRX), el equipo utilizado fue un FRX-Mini-X con un detector 123 SDD. Se identificaron las líneas de energía características de los metales en las películas de PVC sin nanopartículas de cobre (espectro superior) y con nanopartículas de cobre (espectro inferior). La concentración de cobre aumenta en el nanocompuesto PVC/NPsCu con 50 pcr sintetizado en comparación con el film sin NPsCu.

En la Figura 5 se observan los patrones de DRX de películas de PVC/NPsCu obtenidas por impregnación de NPs Cu en PVC<sup>[10]</sup>, DRX homólogos fueron obtenidos a través de un equipo Bruker modelo D8-Focus, geometría  $\theta$ - $2\theta$ , radiación Cu ( $K\alpha$ ), "slit" receptor 0,1 mm, "slit" de divergencia 1mm, "soller" de  $2,5^\circ$ , detector de centelleo usando un voltaje de 40 kV y corriente de 40 mA. Donde se identificó un pico ancho centrado en  $12,92^\circ$ , que corresponde a la matriz de PVC amorfo y el porcentaje de cristalinidad del PVC es como máximo el 12 %<sup>[7]</sup>. También se identificaron dos picos a  $2\theta = 43,13^\circ$  y  $50,28^\circ$  correspondientes a las reflexiones de Bragg de (111) y (200) del Cu (0) para caras cubicas centradas.

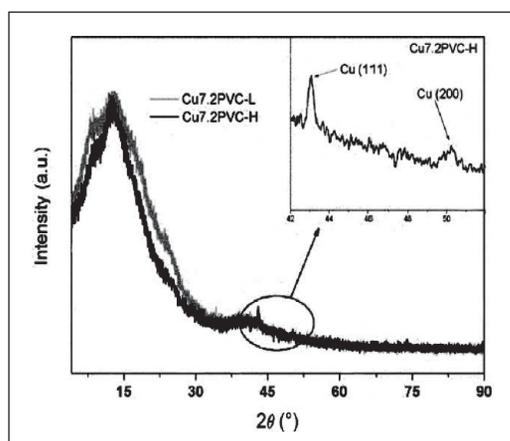


Figura 5. DRX de las láminas de PVC/NPsCu [10]

#### IV. CONCLUSIONES

La reducción del cobre (+2) a cobre (0) se ha logrado obtener por la adición del Ácido Ascórbico, el cual se identificaron por la fase única de Cu (0) en la DRX.

La flexibilidad de las películas es directamente proporcional a la concentración del plastificante (pcr).

Este método tiene ventajas tecnológicas sobre otros métodos, debido a que se mantiene el proceso actual de transformación del PVC lo cual facilitaría una posible transferencia de tecnología.

#### V. AGRADECIMIENTOS

Los autores expresan su agradecimiento al Ministerio de la Producción a través del financiamiento del Proyecto N°135-FINCYT-IB-2013.

#### VI. REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- [1] Almanza M., Almendarez G., Martinez J., Louvier F., Fierro J. Synthesis, characterization and applications of nanomaterials in catalysis and polymers, Ideas CONCYTEG. 2011, 6: 693-713.
- [2] Jeyaraman R., Kadarkaraithangam J., Arumugam M., Govindasamy R., Abdul R. Synthesis and antimicrobial activity of copper nanoparticles, Materials Letters. 2012, 71:114-116.
- [3] Becerra A., Rodriguez S., Duaz J., Riffo C. Preparación de nanocompuestos poli (cloruro de vinilo)/ cobre con una reducción de la adhesión bacteriana, Polímeros de Alto Rendimiento. 2013, 25: 51-60.
- [4] Molefi, J., Luyt, A., Krupa, I. (2010) Comparison of micro- and nano-Cu particles influence on the thermal properties of composites of polyethylene/Cu, Letter polymers. 2010; 3: 639-64.
- [5] Pinochet I., Optimización de la dispersión de nanopartículas de cobre en un matriz de polipropileno - [Tesis] Universidad de Chile; 2012.
- [6] Konghu T., Cailin L., Haijun Y., Xianyan R. In situ synthesis of copper nanoparticles/polystyrene composite, Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects. 2012; 397: 12-15.

- [7] Rodolfo A.; Helena L., (2007) Mecanismo de degradação e a estabilização térmica do PVC. *Polímeros Redalyc: Ciência e Tecnologia*. 2007; 17:263-275.
- [8] Yoon K, Byeon JH, Park J, Hwang J. Susceptibility constants of *Escherichia coli* and *Bacillus subtilis* to silver and copper nanoparticles. *SCI Total Environ*. 2007; 373:572–575.
- [9] Cioffi N., Torsi L., Ditaranto N., Tantillo G., Ghibelli L., Sabbatini L. Copper nanoparticle/ polymer composites with antifungal and bacteriostatic properties, *Chemical Mater*. 2005; 17:5255–62.
- [10] Songping W. Preparation of fine copper powder with ascorbic acid as an agent and its application in the reduction MLCC, *Materials Letters*. 2007, 61: 1125-1129.
- [11] Becerra, A., Rodríguez, S., Carrasco, C. Preparation of poly(vinyl chloride)/ copper nanocomposite films with reduced bacterial adhesion. *High Performance Polymers*. 2012; 25(1) 51–60.