

COMPORTAMIENTO DIELECTRICO DE HIDROGELES DE ALCOHOL POLIVINÍLICO OBTENIDOS POR LA TÉCNICA CONGELAMIENTO/DESCONGELAMIENTO

DIELECTRIC BEHAVIOR OF POLY(VINYL ALCOHOL) HYDROGELS PREPARING BY FREEZING/THAWING TECHNIQUE

MARTA ELENA LONDOÑO

Grupo de Investigación en Ingeniería Biomédica EIA-CES- GIBEC, Escuela de Ingeniería de Antioquia, pfinalon@eia.edu.co

JUAN MANUEL JARAMILLO

Grupo de Electromagnetismo Aplicado, Universidad EAFITr, jjaram44@eafit.edu.co

Recibido para revisar mayo 12 de 2009, aceptado noviembre 12 de 2009, versión final enero 3 de 2010

RESUMEN: los hidrogeles de alcohol polivinílico, PVA, presentan propiedades de gran interés para ser usadas en la industria electrónica, la microelectrónica, la optoelectrónica y la medicina. El estudio de sus propiedades dieléctricas permiten conocer su comportamiento, especialmente, como aislante y definir así sus aplicaciones específicas en las áreas anteriormente mencionadas. En este estudio se presenta el comportamiento dieléctrico de hidrogeles de alcohol polivinílico obtenidos por la técnica de congelamiento/descongelamiento, para ello se hizo uso de la espectroscopía de relajación dieléctrica, DRS. Los resultados muestran los diferentes fenómenos a que da origen el agua presente en los hidrogeles. Así, las propiedades dieléctricas de los hidrogeles de PVA son totalmente dependientes del porcentaje de agua que quede atrapada en su estructura.

PALABRAS CLAVE: hidrogeles, alcohol polivinílico, espectroscopía de relajación dieléctrica, congelamiento/descongelamiento

ABSTRACT: poly(vinyl alcohol) hydrogels have interesting properties to be used in electronic, microelectronic, optoelectronic industry and medicine. A studio of dielectric properties permit to know their behavior, specially, their capacity how electric insulator and in this way to define their applications in the areas aforementioned. This study, presents the dielectric behavior of poly(vinyl) alcohol hydrogels obtained by freezing/thawing technique chacterized by means dielectric relaxation spectroscopy, DRS. Due to presence of water inside the hydrogel, the results show the different phenomenon that this water can gives rise to them. The dielectrical properties of the PVA hydrogels are completely depend on the percentage of water trapped within their structure.

KEYWORDS: hydrogels, poly(vinyl alcohol), dielectric relxation spectroscopy, freezing/thawing

1. INTRODUCCIÓN

Las propiedades físicas y químicas de los materiales poliméricos pueden ser diseñadas de acuerdo a la aplicación que se desee [1]. Por esta razón, y dadas las propiedades aislantes de los polímeros, la relativa facilidad de obtener películas delgadas, su durabilidad, bajo costo y baja densidad han sido el centro de atracción en la industria en los últimos

años y su campo de aplicación se ha extendido a la electrónica, la micro y la optoelectrónica.

Entre los polímeros de interés empleados en la actualidad se encuentran los hidrogeles, estos son materiales hidrofílicos entrecruzados con capacidad para absorber

cantidades apreciables de agua sin disolverse en ella [2]. En particular, los hidrogeles de alcohol polivinílico, PVA, presentan una estabilidad térmica en un amplio rango de temperatura, 173 a 473 K, baja densidad y excelente durabilidad [3]. Por este motivo existen numerosas propuestas para aplicarlos en el campo de la electrónica, especialmente en sensores y materiales para interruptores (on off switching materials) [4]. Adicionalmente, estos hidrogeles son biocompatibles por tanto su uso se ha ampliado al área médica.

La estructura microscópica de los hidrogeles de PVA obtenida por congelamiento/descongelamiento, cambia significativamente con los parámetros del proceso (concentración de PVA, temperatura, ciclos de congelamiento, descongelamiento, entre otros). Por medio de difracción de rayos X [5], microscopía electrónica [6], NMR [7] se ha podido establecer que la estructura de los hidrogeles de PVA está compuesta por tres fases: una fase acuosa con baja concentración de PVA, una fase amorfa y una fase cristalina que restringe algunos de los movimientos de la fase amorfa del PVA [8]. Cuando una solución de PVA se congela, cristaliza primero el solvente mientras el soluto se concentra en la fase que aún esta líquida de la muestra. Este proceso produce una interacción polímero-polímero de gran intensidad que finalmente conducen a la formación de uniones estables de la red tridimensional, criogel. Este proceso genera geles heterogéneos termorreversibles [9] con microporos y macroporos de diferente tamaño y geometría (el solvente hace las veces de agente porogénico) [10]. La estabilidad espacial de la red de criogeles de PVA se debe a las interacciones intermoleculares originadas por los múltiples vínculos de hidrogeno entre grupos OH de la cadena del polímero en zonas microcristalinas [9]. El ingreso de agua al hidrogel genera cambios en su estructura que pueden ser visualizados mediante estudios de espectroscopia dieléctrica.

Una de las características de utilidad de los polímeros en la industria electrónica, es su comportamiento dieléctrico. Este comportamiento está determinado por la distribución de cargas y por el movimiento térmico de los grupos polares del material. El estudio de los fenómenos de relajación es una aproximación muy potente para obtener información sobre la naturaleza y el tipo de

movimientos moleculares y la forma como estos se afectan por la estructura molecular, la composición química y la morfología del material [11], factores que determinan la aplicación que se le dé al polímero. La técnica de espectroscopia de impedancia dieléctrica es la más adecuada para obtener información sobre las propiedades dieléctricas de un medio, especialmente si se presume que el sistema no es homogéneo [12-13].

En el estudio de las propiedades eléctricas se usan diferentes modelos, entre ellos tenemos el de la permitividad compleja descrita como $\epsilon^*(\omega)=\epsilon'+\epsilon''$ [12], el formalismo del módulo $M(\omega)=1/\epsilon^*=M'+M''$ [14] y el formalismo de la impedancia compleja $Z^*(\omega) =1/Y(\omega)$ [15]. El primero se emplea para describir los fenómenos de relajación dieléctrica, el segundo se aplica para materiales amorfos que son conductores iónicos y además para eliminar los efectos de polarización del electrodo [13] y el último se utiliza cuando se desea separar los fenómenos de superficie de los de volumen y determinar la conductividad d.c del material bajo investigación [12, 14]. Si el fin es usar los polímeros como sensores, el conocimiento de la constante dieléctrica y el factor de disipación es un requerimiento crucial. El objetivo de este estudio es determinar el comportamiento dieléctrico de los hidrogeles de PVA, producidos por la técnica de congelamiento descongelamiento (C/D), con diferentes grados de hinchamiento.

2. MATERIALES Y MÉTODOS

Los hidrogeles de alcohol polivinílico se obtuvieron a partir de PVA de peso molecular 84000 a 94000 y grado de hidrólisis del 99% (Aldrich, USA). El PVA se disolvió en agua destilada para obtener una solución de 20% concentración peso volumen. La mezcla se colocó en agitación continua durante 3 horas, a 80°C de temperatura. Las soluciones obtenidas se vertieron en cajas de Petri y se sometieron a

dos ciclos de congelamiento y descongelamiento. El congelamiento se realizó a $-20\text{ }^{\circ}\text{C}$ durante 12 horas y el descongelamiento a una tasa de aproximadamente $1.7\text{ }^{\circ}\text{C}/\text{min}$ hasta alcanzar los $20\text{ }^{\circ}\text{C}$. Los geles así obtenidos se dejaron secar a temperatura ambiente hasta que su peso se mantuvo constante, las muestras se cortaron en discos de $2,0\text{ cm}$. Estas muestras serán consideradas como el hidrogel de referencia y se les miden sus propiedades dieléctricas; luego las muestras se hidrataron en diferentes porcentajes y se les miden las mismas propiedades dieléctricas. Para las mediciones se utilizó un sistema de electrodos 12962A (sample holder) que está dotado con anillo de guarda. Las muestras se analizaron a temperatura ambiente en un analizador de impedancia Solartron 1260, en el rango de frecuencias de 10^{-1} a 10^7 Hz .

3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

La figura 1 muestra una representación log – log de la permitividad real versus la frecuencia. De la figura se puede observar que la constante dieléctrica tiene una disminución continua con el aumento de la frecuencia en el rango comprendido entre 10^2 y 10^4 Hz , dicha disminución se inicia antes para la muestra de referencia. Se aprecia de la figura que las muestras más hidratadas tienen una permitividad, ϵ' , mayor.

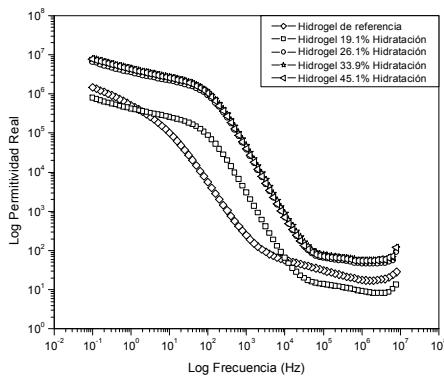


Figura 1. Parte real de la permitividad ϵ' , en función de la frecuencia para hidrogeles de PVA de 20% concentración y 2 ciclos C/D

Figure 1. Real part of permittivity ϵ' , depending of the frequency for PVA hydrogels 20% concentration and 2 cycles C/D

El comportamiento representado en la figura 1, en la cual se observa una constante dieléctrica alta, puede

ser atribuido a la tendencia de los dipolos en las macromoléculas a autoorientarse en la dirección del campo eléctrico externo aplicado, en el rango de bajas frecuencias, y a la conductividad iónica debido a la presencia de agua atrapada en la matriz polimérica. Una mayor cantidad de agua en la matriz polimérica facilita la orientación de los dipolos en el dieléctrico polar formado por los hidrogeles de PVA lo que conlleva por tanto, al aumento de la constante dieléctrica [16]. No obstante, en el rango de las altas frecuencias los dipolos difícilmente son capaces de autoorientarse en la dirección del campo aplicado, lo cual genera un retraso entre la frecuencia de oscilación de los dipolos y la del campo [10] y en consecuencia se presenta una disminución del valor de la constante dieléctrica [17]. Los valores más bajos de ϵ' a las más altas frecuencias, también pueden deberse a la polarización de la carga espacial y a la polarización interfacial que se origina como resultado de defectos y de la heterogeneidad presente en la matriz del polímero [11]. De otro lado, la figura muestra que el paso en ϵ' de los hidrogeles presentan un corrimiento hacia las altas frecuencias, este paso corresponde a la relajación de la corriente conductiva [14].

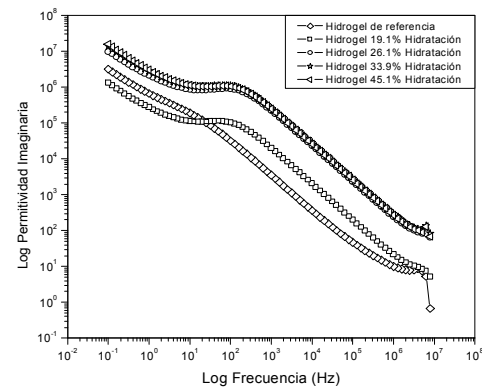


Figura 2. Parte imaginaria de la permitividad ϵ'' en función de la frecuencia para hidrogeles de PVA

Figure 2. Imaginary part of permittivity ϵ'' , depending of the frequency for PVA hydrogels 20% concentration and 2 cycles C/D

La figura 2 muestra la gráfica log-log de la permitividad imaginaria versus la frecuencia para los hidrogeles de PVA con diferente grado de hidratación y para la muestra de referencia. De la figura se observa que el valor de la pérdida dieléctrica disminuye con el aumento de la frecuencia. También se evidencia como alrededor de los 10^1 Hz y 10^2 Hz la muestra de referencia y los hidrogeles con diferente grado de hidratación, respectivamente, muestran un proceso de relajación (relajación β), el cual puede atribuirse a algún movimiento local de los dipolos [17].

Los valores altos para las pérdidas dieléctricas pueden corresponder a la conductividad eléctrica, que está asociada con la pérdida dieléctrica. En efecto, los hidrogeles de PVA presentan grupos polares flexibles con las uniones polares como uniones de rotación que tienen una transición dieléctrica α de carácter fuerte [17]. Así, la formación de los enlaces de hidrogeno con los grupos OH en el proceso de introducción del agua vuelve las cadenas poliméricas más flexibles y por tanto la conductividad aumenta. En la figura 2 también se observa como la pérdida dieléctrica se ve afectada por el contenido de agua, las muestras más hidratadas presentan mayores pérdidas.

El comportamiento de la $\tan \delta$ como una función de la frecuencia para los hidrogeles con diferente grado de hidratación y la muestra de referencia se ilustra en la figura 3.

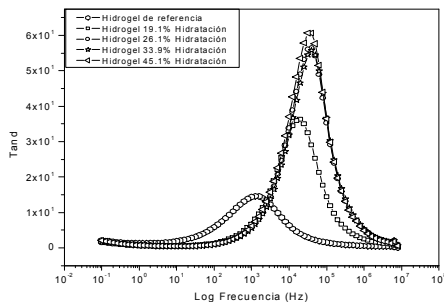


Figura. 3. $\tan \delta$ en función de la frecuencia para hidrogeles de PVA

Figure 3. $\tan \delta$ depending of frequency for PVA hydrogels

El valor más alto de la $\tan \delta$ para los hidrogeles respecto de la muestra de referencia se debe a que ellos tienen una conductividad más alta. En la figura se evidencia como con el aumento del contenido de agua el pico de $\tan \delta$ se desvía hacia las altas

frecuencias, lo cual sugiere que la frecuencia de relajación aumenta con el contenido de agua, este efecto es equivalente al que se presentaría si se variara la temperatura [17].

A todas las muestras con diferentes grados de hidratación, se les calculo la impedancia real e imaginaria. En la gráfica 4a se pueden distinguir dos regiones de acuerdo a la frecuencia:

- i) Intervalo en el cual la impedancia es independiente de la frecuencia, representa el rango de frecuencias en el cual los iones pueden moverse sobre largas distancias, realizando saltos de un sitio a sitios vecinos;
- ii) Intervalo en el cual la impedancia es dependiente de la frecuencia, representa el rango de frecuencias en el cual los iones están estrictamente confinados a sus pozos de potencial y los iones solo pueden hacer movimientos localizados dentro del pozo.

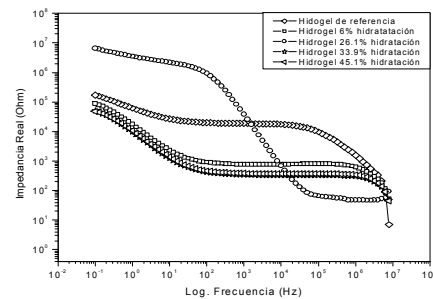


Figura. 4. a) Gráfica de Bode para hidrogeles de PVA

Figure 4. a) Bode graph for PVA hydrogels

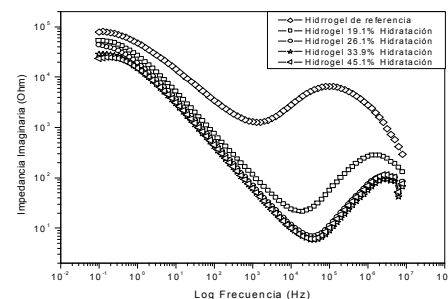


Figura 4. b) Gráfica de Bode para hidrogeles de PVA

Figure 4. b) Bode graph. For PVA hydrogels

A partir de las relaciones de Kramers-Kroning, la impedancia real e imaginaria, figuras 4a y 4b, están relacionadas y la

transición entre las dos regiones, como se describió antes, se obtiene en la parte imaginaria de la impedancia como una frecuencia crítica llamada frecuencia de relajación [18].

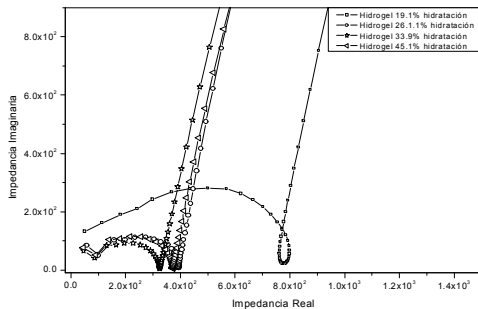


Figura 5. Gráfica de Nyquist para hidrogeles de PVA
Figure 5. Nyquist graph for PVA hydrogels

Las gráficas de la parte imaginaria contra la parte real de la impedancia compleja (gráficas Z) permiten la separación de los efectos de resistencia del electrodo y del volumen. La figura 5 muestra tales gráficas lineales para los hidrogeles de PVA en estado hidrogel a temperatura ambiente. La resistencia del volumen, obtenida de la extrapolación a $Z''=0$ del semicírculo, es mayor para la muestra de referencia (no mostrada) que para las demás muestras. En los hidrogeles un aumento del contenido de agua disminuye dicha resistencia. La respuesta del volumen de la muestra se puede considerar descrita por la combinación de dos procesos, uno es el mecanismo β [8], el cual se genera por las fluctuaciones rotacionales localizadas de los dipolos [19]. La relajación α corresponde a un fenómeno cooperativo donde hay movimiento de segmentos de la cadena polimérica y los alrededores [19].

A altas frecuencias el semicírculo puede ser relacionado a los procesos de conducción iónica en el volumen del hidrogel y a bajas frecuencias la pendiente se puede atribuir al efecto de los electrodos bloqueantes. Ya que los electrodos bloqueantes se han usado en el análisis de impedancia, la interface electrodo/hidrogel se puede mirar como una capacitancia. Si la capacitancia es ideal, en la grafica se observa una pendiente muy pronunciada. Sin embargo, si se encuentra una pendiente inclinada a un ángulo (θ) menor que 90° esto se puede atribuir a la no homogeneidad o rugosidad de la interface hidrogel/electrodo [20].

4. CONCLUSIONES

Las propiedades dieléctricas de los hidrogeles de PVA elaborados por las técnicas C/D, sometidos a dos ciclos de proceso, fueron obtenidas por el método de espectroscopía dieléctrica utilizando el formalismo de la permitividad y la impedancia.

En los hidrogeles de PVA el agua atrapada dentro de la estructura determina su comportamiento dieléctrico así, los dipolos se reorientan más fácilmente al aumentar la cantidad de agua en la estructura del polímero. De igual manera, las pérdidas dieléctricas se ven influenciadas por la conductividad debida al aumento de agua en el gel. El efecto del agua en los hidrogeles de PVA permite disminuir su resistencia eléctrica y por tanto aumentar la conductividad del sistema. Así, a medida que se tienen geles más suaves y blandos (hidrogeles) se facilita el movimiento de los transportadores de carga a través de estas secciones del material. El grado de hidratación de los hidrogeles se puede controlar y así modular las propiedades dieléctricas de estos materiales poliméricos con el fin de usarlos en diferentes aplicaciones tecnológicas.

AGRADECIMIENTOS

Los autores dan los agradecimientos al laboratorio de Materiales Funcionales y Nanoestructurados de la Universidad Nacional de Colombia, sede Manizales, a la Escuela de Ingeniería de Antioquia y a la Universidad CES por el apoyo para la realización del presente estudio.

REFERENCIAS

- [1] ADHIKARI, B., MAJUMDAR S. Polymer in Sensor Applications, Progress in Polymer Science, 29, 699-766, 2004.

- [2] KYRITSIS, A., PISSIS, P., GÓMEZ R. J. L., MONLEÓN, P. M. Dielectric relaxation spectroscopy in PHEA hydrogels, *Journal of Non-Crystalline Solids*, 172-174, Part 2, 1041-1046, 1994.
- [3] CHANDAR S. B., VEERAVAZHUTHI, V., SAKTHIVEL, S., MANGALARAJ, D., NARAYANDASS, Sa. K. Grow, structure, dielectric and AC conduction properties of solution grown PVA films, *Thin Solid Films*, 348, 122-129, 1999.
- [4] MALLIK, H., SARKAR A. Electrical characterization of ion conducting biopolymeric gel complexes *Journal of Non-crystalline Solids*, 352, 795-800, 2006.
- [5] RICCIARDI, R., AURIEMMA, F., DE ROSA, C., y LAUPRÊTRE, F. X ray Diffraction Analysis of Poly(vinyl alcohol) hydrogels, Obtained by Freezing and Thawing Techniques, *Macromolecules*, 37, 1921-1927, 2004.
- [6] WILLCOX, P. J., et al. Microstructure of Poly(vinyl alcohol) Hydrogels Produced by Freeze/Thaw Cycling, *J. of Poly. Sci: Part B: Poly. Phy.*, 37, 3438-3454, 1999.
- [7] VALENTÍN, J. L., LÓPEZ, D. HERNÁNDEZ, R., MIJANGOS, C., SAALWÄCHTER, K. Structure of Poly(vinyl alcohol) Cryo-Hydrogels as studied by Proton Low-Field NMR Spectroscopy, *Macromolecules*, 42, 263-272, 2009.
- [8] HASSAN, C. M. Y PEPPAS, N. Structure and Morphology of Freeze/Thawed PVA Hydrogels, *Macromolecules*, 33, 2472-2479, 2000.
- [9] Lozinsky, V. I., Domotenko, L.V., Zubov, A. L., Siemel, I.A. Study of Cryostructure of Polymer Systems. XII. Poly(vinyl alcohol) Cryogels: Influence of Low-Molecular Electrolytes, *J. of Applied Sci.* 61, 1991-1998, 1996
- [10] TRIEU, H. H. and QUTUBUDDIN, S. Polyvinyl Alcohol Hydrogels I. Microscopic Structure by Freeze-etching and Critical Point Drying Technique, *Colloid Polym Sci*, 272, 301-309, 1994.
- [11] ABD EL-KADER, F.H., OSMAN, W.H., MAHMOUD, K.H., BASHA, M.A.F. Dielectric investigations and ac conductivity of polyvinyl alcohol films doped with europium and terbium chloride, *Physica B: Condensed Matter*, 403, 3473-3484, 2008.
- [12] JONSCHER, A. K. Presentation and interpretation of dielectric data, *Thin Solid Films*, 50, 187-204, 1978.
- [13] MISHRA, R., RAO, K. J. Electrical conductivity studies of poly(ethyleneoxide)-poly(ninylalcohol) blends, *Solid State Ionics*, 106, 113-127, 1998.
- [14] PISSIS, P., KYRITSIS A. Electrical conductivity studies in hydrogels, *Solid State Ionics*, 97, 105-113, 1997.
- [15] Sengwa, R.J., Sankhla S. Dielectric dispersion study of coexisting phases of aqueous polymeric solution: Poly(vinyl alcohol)+(poly(vinyl pyrrolinone))two phase systems, *Polymer*, 48, 2737-2744, 2007.
- [16] AWADHIA, A., PATEL, S.K., AGRAWAL, S.L. Dielectric investigation in PVA based gel electrolytes *Progress in Crystal Growth and Characterization of Materials*, 52, 61-68, 2006.
- [17] SINGH, K. P., GUPTA, P. N. Study of dielectric relaxation in polymer electrolytes, *European Polymer Journal*, 34, 1023-1029, 1998.
- [18] DE OLIVEIRA, H.P., ALBUQUERQUE JR., J. J. F., NOGUEIRAS, C., RIEUMONT, J. Physical chemical behavior of enteric polymer in drug release systems, *International Journal of Pharmaceutics*, 366, 185-189, 2009
- [19] Novocontrol, Dielectric Spectroscopy on the Dynamics of Amorphous Polymeric Systems: applications Note Dielectric 1, Sechönhals, Germany.
- [20] Hema, M., Selvasekerapandian, S., Sakunthala, A., Arunkumar, D., Nithya, H. Structural, vibrational and electrical characterization of PVA-NH₄Br polymer electrolyte system, *Physica B: Condensed Matter*, 403, 2740-2747, 2008