



UNIVERSIDAD DE BUENOS AIRES

Facultad de Ciencias Exactas y Naturales
Departamento de Física

**Dependencia del comportamiento físico-químico de
compuestos elastoméricos conteniendo nanotubos de
carbono.**

Tesis presentada para optar al título de
Doctor de la Universidad de Buenos Aires
Área Ciencias Físicas

Lic. Alejandro Diego De Falco

Directoras de Tesis

Dra. Silvia Goyanes
Dra. Mirta Liliana Fascio

Consejero de Estudios

Dr. Gerardo Rubiolo

Buenos Aires, agosto de 2013

A toda mi familia, y muy especialmente

a Guadalupe y Lorenzo

DEPENDENCIA DEL COMPORTAMIENTO FÍSICO-QUÍMICO DE COMPUESTOS ELASTOMÉRICOS CONTENIENDO NANOTUBOS DE CARBONO

RESUMEN

Durante esta tesis se desarrollaron nanocompuestos de matriz elastomérica (goma de estireno-butadieno (SBR)) usando como refuerzo nanotubos de carbono sin tratamiento alguno y funcionalizados con diferentes polímeros afines a la matriz de SBR. Se evaluaron diferentes propiedades físico-químicas así como las mecánicas y discutiéndose las ventajas de emplear los nanotubos funcionalizados respecto de aquellos sin ningún tipo de tratamiento.

La tesis consta de una *introducción* donde se presentan los conceptos básicos de los temas a tratar así como los antecedentes bibliográficos que dieron lugar a los objetivos de esta tesis. A continuación se presenta el capítulo de *técnicas experimentales* en el cual se describen los diferentes materiales utilizados, las técnicas de funcionalización empleadas, el protocolo de fabricación de los nanocompuestos así como las diversas técnicas experimentales empleadas. Los resultados se presentan en dos capítulos. En el primero de ellos llamado *Resultados (Parte 1: nanotubos, purificación y funcionalización)* se presentan y discuten las características físicoquímicas de los diferentes nanorefuerzos obtenidos y la eficiencia de las reacciones de polimerización. En la segunda parte (*Resultados (Parte 2: Materiales compuestos)*), se presenta las caracterizaciones de los diferentes nanocompuestos. Por último, se describen las *conclusiones* y se detallan las publicaciones derivadas de este trabajo.

Palabras Claves: Nanocompuestos de SBR; nanotubos de carbono, funcionalización química, propiedades mecánicas, propiedades dieléctricas.

DEPENDENCE OF THE PHYSICAL-CHEMICAL BEHAVIOR OF ELASTOMERIC COMPOUNDS CONTAINING CARBON NANOTUBES

ABSTRACT

Nanocomposites with an elastomeric matrix (styrene-butadiene rubber - SBR) were developed during this thesis, using carbon nanotubes without any treatment and functionalized with different polymers with affinity to the polymer matrix as reinforcement. Many physical-chemical properties were evaluated, such as the mechanical properties and the advantages of using treated nanotubes instead of non-treated nanotubes were discussed.

This thesis consists of an *introduction* where the basic concepts of the themes and the bibliographic antecedents to be discussed are presented. Afterwards, the chapter *experimental techniques* describes the different materials used, the functionalization techniques employed, the fabrication protocols of the nanocomposites as well as the different experimental techniques used. The results are presented in two chapters. In the first one called *Results (Part 1: nanotubes, purification and functionalization)* the physical-chemical properties of the different nano-reinforcements obtained and the efficiency of the polymerization reactions are presented and discussed. The second part, *Results (Part 2: Composite Materials)* presents the characterizations of the different nanocomposites. Last, the *Conclusions* are described and the publications obtained from this work are listed.

Keywords: SBR nanocomposite, Carbon nanotubes, Chemical functionalization, mechanical properties, dielectric properties.

AGRADECIMIENTOS

Un trabajo de esta magnitud no puede realizarse sin el aporte y el apoyo de muchas personas.

Quiero agradecer ante todo a Silvia Goyanes y a Mirta Fascio, mis directoras, por haber creído en mí y en este proyecto y por la paciencia y el apoyo.

También a Gerardo Rubiolo y Ángel Marzocca, por sus consejos.

Quiero agradecer también a la gente del Laboratorio de Polímeros y Materiales Compuestos: Lucía Famá, Nancy García, Marcela Mansilla, Melisa Lamanna, Laura Ribba, Mariano Escobar, Ana Rodríguez, Marcos Vozer Felisberto, Noé Morales, José Méndez y Matías Barella y la gente que se fue sumando a un excelente grupo humano.

También a la gente del Laboratorio de Química Orgánica: Norma D'Accorso, Hernán Garate, Sebastián Barradas y María Inés Errea

A la Agencia de Promoción Científica y Técnica, por la beca otorgada durante el primer año y medio.

A mi familia, por estar siempre: mis padres, Alfredo y Renata; hermanos, Sandra y Pablo, y mi cuñada María José; mis tíos, Elsa, Mabel, Margarita, Pedro, Horacio, Gerd; mis primos, Silvana, Verónica, Romina, Facundo Thomas y Silke; suegros, Jorge y Norma; a Horacio y Teresa, y muy especialmente a Guadalupe y, desde hace muy poco, Lorenzo.

A la gente de Atucha II que me han apoyado en este trabajo y me han dado los tiempos necesarios y me tuvieron paciencia en momentos difíciles: Horacio Gruber, Eduardo Nies, Aníbal Mendoza, Franz Steckenborn y Steffen Gehrig.

Y a mis amigos, por haber cancelado y postergado reuniones y compromisos para terminar este trabajo: Pablo, Juan, Edgar, Ricardo, Diego, Arturo, Marcelo, Santiago, Alejandro, Lorenzo, Ricardo, Leonardo, Mario, Carolina, David, Iván, Ignacio, Claudio, Pablo, Pedro y Víctor.

A todos: ¡Gracias!

1.	INTRODUCCION	1
1.1	Generalidades	1
1.2	Antecedentes a este trabajo de tesis. Objetivo	2
1.3	Materiales compuestos.....	9
1.3.1	Definición	9
1.3.2	Unión en la interfase	10
1.3.3	Influencia de la escala nanométrica en la interfase.....	12
1.4	Compuestos Elastoméricos	14
1.4.1	Matriz: Elastómeros	14
1.4.2	Caucho estireno butadieno (SBR).....	15
1.5	Cargas: Nanotubos de carbono.....	16
1.6	Funcionalización de nanotubos de Carbono.	19
1.6.1	Funcionalización No-covalente. Surfactantes	19
1.6.2	Funcionalización covalente	22
1.6.3	Principios básicos	28
1.6.4	Monómeros a emplear en la técnica de ATRP	31
1.7	Referencias.....	34
2.	TÉCNICAS EXPERIMENTALES	38
2.1	Materiales.....	38
2.1.1	Material Matriz:.....	38
2.1.2	Nanotubos de carbono comerciales	39
2.2	Funcionalización.....	39
2.2.1.	Tratamiento térmico	39
2.2.2.	Tratamiento ácido	40
2.2.3.	Funcionalización con polímero.....	40
a.	Funcionalización con grupos hidroxilos (NTC-OH).....	40
b.	Funcionalización con el grupo iniciador (NTC-Cl)	41
c.	Polimerización del monómero a partir del iniciador unido al nanotubo (“ <i>grafting from</i> ”).....	41
2.2.4.	Caracterización de la eficiencia de la polimerización.....	44
2.3	Preparación de los nanocompuestos y del material matriz	44
2.3.1	Material Matriz.....	44
2.3.2	Fabricación de probetas de tracción y de hinchamiento	46
2.3.3	Proceso de vulcanización (curado).....	47
2.3.4.	Evaluación del contenido de solvente residual.....	48

2.3.5. Evaluación de la cinética de cura	48
a. Calorimetría diferencial de barrido (DSC).....	48
b. Reometría.....	49
2.4 Caracterizaciones.....	49
2.4.1 Nanotubos de carbono (sin y con funcionalización)	49
2.4.1.1 Caracterizaciones morfológicas.....	49
2.4.1.2 Caracterizaciones espectroscópicas	50
2.4.1.3. Caracterizaciones térmicas.....	50
2.4.2 Materiales compuestos.....	51
2.4.2.1 Caracterización Morfológica.....	51
2.4.2.2. Caracterización Espectroscópica	51
2.4.2.3. Caracterizaciones térmicas.....	51
2.4.2.4. Caracterizaciones del grado de entrecruzamiento	52
2.4.3 Ensayos de tracción.....	54
2.4.4 Caracterizaciones dieléctricas	55
2.5 Instrumentación	58
2.6 Bibliografía.....	60
3. RESULTADOS PARTE 1: Nanotubos. Purificación y Funcionalización	61
3.1 Nanotubos “como recibidos”	61
3.1.1 Caracterización morfológica.....	61
3.1.2 Caracterizaciones espectroscópicas.....	62
3.1.3 Caracterizaciones térmicas	63
3.2 Nanotubos purificados	65
3.2.1 Efecto de la purificación.....	65
Introducción del grupo iniciador de polimerización	68
3.3.1 Funcionalización con grupos OH	69
3.3.2 Funcionalización con el grupo iniciador	70
3.3.3 Influencia de la condición previa de los nanotubos en la eficiencia de la funcionalización	73
a) Funcionalización con Poliestireno	74
b) Espectroscopia FTIR.....	74
c) Espectroscopía UV-Vis	75
d) Análisis termogravimétrico (TGA).....	76
e) Análisis morfológico mediante microscopías electrónicas de barrido y de transmisión	78
3.3.4 Funcionalización con los diferentes polímeros	80
a) Espectroscopía FTIR	81

b) Espectroscopía UV-Vis	82
c) Análisis termogravimétrico (TGA)	83
d) Micrografías TEM.....	85
e) Estabilidad en tolueno	86
3.3 CONCLUSIONES.....	87
3.4 Referencias.....	89
4. RESULTADOS PARTE 2. Materiales Compuestos	90
4.1 Compuestos con los nanotubos “como recibidos”	90
4.1.1 Efecto de los nanotubos en los parámetros de cura de los compuestos.....	90
a) Calorimetría diferencial de barrido (DSC)	90
b) Reometría.....	91
4.1.2. Influencia del contenido de nanotubos sobre las propiedades del compuesto final	95
a) Evaluación de la eficiencia de los parámetros de curado	95
b) Hinchamiento.....	98
c) Termogravimetría (TGA)	99
d) Espectroscopía infrarroja (ATR-FTIR).....	100
e) Tracción uniaxial.....	101
f) Microscopía de barrido electrónico de las probetas fracturadas	102
g) Propiedades dieléctricas	103
4.2.1 Efecto de los nanotubos funcionalizados en los parámetros de cura de los compuestos.....	118
a) Calorimetría diferencial de barrido (DSC)	118
4.2.2. Influencia de la funcionalización de los nanotubos sobre las propiedades del compuesto final.....	123
a) Caracterización morfológica. Microscopía de barrido electrónico	123
b) Calorimetría diferencial de barrido (DSC) de bajas temperaturas. Estudio de Temperatura de transición vítrea (Tg).....	128
c) Espectroscopía infrarroja (ATR-FTIR)	130
d) Tracción uniaxial.....	135
4.2 CONCLUSIONES.....	140
4.3 Referencias.....	141
5. CONCLUSIONES.....	143
6. PUBLICACIONES LOGRADAS A PARTIR DE ESTE TRABAJO	145

GLOSARIO DE ABREVIATURAS

AFM	Microscopía de fuerza atómica
ATRP	Polimerización radicalaria de transferencia atómica
DSC	Calorimetría diferencial de barrido
FE-SEM	Microscopía electrónica de barrido por emisión de campo
FTIR	Espectroscopía infrarroja por transformada de Fourier
NH	Negro de humo
NTC	Nanotubos de carbono
NTCgPS	Nanotubos de carbono funcionalizados (injertado) con poliestireno
NTCgPVP	Nanotubos de carbono funcionalizados (injertado) con polivinilpiridina
NTCgPx	Nanotubos de carbono funcionalizados (injertado) con polímero
PAN	Poliacrilonitrilo
phr	(unidad) “por cada cien unidades de caucho”
PS	Poliestireno
PVP	Polivinilpiridina
SBR	Caucho de estireno-butadieno
SEM	Microscopía electrónica de barrido
TEM	Microscopía electrónica de transmisión
TGA	Análisis Termo-gravimétrico
UV-Vis	Espectroscopía ultravioleta-visible

1. INTRODUCCION

1.1 Generalidades

Los elastómeros son polímeros de alto peso molecular con comportamiento viscoelástico a temperatura ambiente. Esto se debe a que se trata de polímeros amorfos y a que tienen su temperatura de transición vítrea muy por debajo de la temperatura ambiente. Para aumentar o reforzar sus propiedades elásticas, se puede recurrir a un entrecruzamiento de las cadenas del polímero, un proceso denominado vulcanización. Estos poseen, actualmente, amplias áreas de aplicación, tales como hilos, cables, automóviles, debido a su peso ligero, hidrofobicidad, fácil mantenimiento y procesamiento. El uso de rellenos para reforzar estos materiales, tales como negro de humo (NH), sílice y resinas, aumentan la resistencia del caucho vulcanizado más de diez veces (1). También estos rellenos reducen el costo del producto final y modifican las propiedades eléctricas del compuesto (2).

El refuerzo de gomas por negro de humo fue estudiado intensamente (3-6). En general se acepta que el refuerzo de estos elastómeros y la mejora de las propiedades de los mismos están asociados, en gran medida, con las interacciones químicas y físicas entre la matriz del polímero y el refuerzo.

Park y colaboradores (7-9) estudiaron la relación entre la energía superficial del negro de humo y las propiedades mecánicas resultantes de los compuestos negro de humo/caucho. Llegaron a la conclusión de que un aumento de las características no polares (el componente London dispersivo de la energía superficial de los negros de humo), que es afectada por el área superficial específica, resulta en un incremento en las reacciones de vulcanización y mejoras de las propiedades mecánicas de los materiales compuestos (8). Sin embargo las propiedades mecánicas de estos materiales cambian con la modificación de negro de humo dispersado en el caucho. El grupo de Léopoldès observó módulos superiores al 100% y 300% cuando el caucho natural se reforzaba utilizando negro de humo tratado con un gas oxidativo (10).

El negro de humo altamente estructurado (NHAE) consiste en un gran número de partículas primarias exhibiendo clusters muy ramificados con una gran área superficial frente a las macromoléculas de caucho (11). Recientemente, Li et al. comparó la influencia de NHAE con el convencional NH sobre las características de curado y las propiedades mecánicas de un caucho etileno-propileno-dieno (EPDM) (12). Ellos concluyeron que la mayor área superficial de los NHAE promueve reticulaciones físicas adicionales entre el

caucho y los materiales de carga, dando lugar a mejores propiedades mecánicas tales como dureza, resistencia a la tracción y módulo de tracción.

El descubrimiento innovador de nanotubos de carbono (NTC) en 1991 por Iijima (13), ha despertado el interés de varios investigadores hacia el estudio de la estructura, las propiedades y aplicaciones de estos materiales únicos.

La producción en masa de los nanotubos de carbono ofrece la posibilidad de que se usen como rellenos de varios polímeros para la modificación y refuerzo de la matriz (14).

Los NTC resultan ser excelentes materiales de carga para la fabricación de nanocompuestos de polímeros multifuncionales debido a sus propiedades únicas tanto mecánicas como eléctricas y térmicas, entre las que podemos mencionar un alto módulo elástico, alta relación de aspecto y de alta relación resistencia-peso. Por lo tanto, es de esperar que el uso de nanotubos de carbono como refuerzo industrial ofrezca un mayor rendimiento en comparación al negro de humo, como se ha demostrado en un trabajo anterior para negro de humo y nanotubos de carbono en matriz de caucho estireno butadieno (SBR) (15).

En los últimos años, con el auge de la nanotecnología, se ha estado investigando el uso potencial de nanotubos de carbono como refuerzos en elastómeros analizándose su interacción con el polímero y distintas propiedades físicas del material compuesto (16-22).

La eficiencia del refuerzo en el compuesto va a depender de la dispersión de los NTC en la matriz y de las interacciones interfaciales entre los NTC y el polímero para mejorar la transferencia de carga a través de la interfaz de NTC-polímero de matriz. Sin embargo los átomos de carbono sobre las paredes del NTC son químicamente estables debido a la naturaleza del enlace aromático. Como resultado, los NTC usados como refuerzos son inertes y sólo pueden interactuar con la matriz que los rodea a través de fuerzas de Van der Waals. Así el relleno resulta incapaz de proveer una eficiente transferencia de carga entre la interface NTC/matriz. La funcionalización de NTC es una manera eficaz para evitar la agregación del mismo, ayudar a su mejor dispersión y estabilizar al NTC dentro una matriz polimérica, modificando simultáneamente las propiedades superficiales de los NTC.

1.2 Antecedentes a este trabajo de tesis. Objetivo

Aunque en literatura existe una gran cantidad de estudios sobre las aplicaciones de los nanotubos de carbono en polímeros, pocos son los trabajos relacionados con las aplicaciones de estos rellenos como refuerzos en cauchos. La preparación de una matriz de caucho

reforzada con nanotubos de carbono tiene que superar varios obstáculos. Por un lado, es deseable que exista una unión entre NTC y la matriz de goma, y por otro lado, la dispersión uniforme controlable de NTC en la matriz es crucial para conseguir buenas propiedades mecánicas.

La mayor parte de los trabajos realizados se han centrado en la investigación comparativa sobre la eficacia de refuerzo de los Negro de humo (NH) convencionales frente a la de NTC (23-25). Todos estos trabajos sugieren que NTC exhiben mayor mejora mecánica en el producto de goma final en comparación con cauchos convencionales con cargas de NH obtenidos por un método de mezcla dado. Brosseau et al (26) realizó un trabajo exhaustivo sobre el uso de NH o NTC como rellenos utilizando una misma matriz polimérica: SBR.

López-Manchado et al (27) estudiaron los efectos de la incorporación de los nanotubos de carbono de pared simple (NTCPS) sobre las propiedades físicas y mecánicas del caucho natural (CN) y obtuvo alguna información sobre las posibles interacciones entre ambos materiales, así como la dispersión de los nanotubos en el elastómero matriz. El análisis calorimétrico mostró que al igual que el NH, la carga convencional en la industria del caucho, los nanotubos de carbono aceleraron en forma aún más evidente la reacción de vulcanización del CN.

Sin embargo, cuando se intentó adoptar los NTC como refuerzos del caucho natural por un proceso convencional de mezclado, se observó que con el incremento gradual de NTC en matrices de caucho, las resistencias a la tracción y desgaste aumenta gradualmente y alcanza un máximo con cargas NTCs determinadas, pero luego disminuye drásticamente con mayor aumento de las cargas NTC. La microscopía electrónica de barrido reveló la presencia de muchos aglomerados de NTC en la matriz una vez que se excede de una cierta relación y por esa razón los efectos del refuerzo resultaron limitados. En un trabajo posterior, Wang et al. (28) fabricaron un caucho reforzado por el método de “secado por pulverización o aspersion” (spray drying) observando que se mejoraban las propiedades mecánicas de los materiales al conseguir una mejor dispersión de los NTC en el material matriz.

Los trabajos posteriores realizados por el grupo de Liang (29) estuvieron enfocados a mejorar la dispersión de los NTC utilizados como rellenos de cauchos. Utilizando la técnica de secado por aspersion obtuvieron compuestos de caucho en polvo modificados con NTC y mostraron que esta nueva tecnología puede ser una mejor alternativa al tradicional proceso de mezcla mecánica para la preparación de compuestos de caucho de alta viscosidad. Para igual cantidad de carga, el efecto de refuerzo de NTC resultó ser mayor que el material

reforzado con NH (29). Cabe aclarar que los nanotubos de carbono fueron previamente tratados con ácido para introducir grupos funcionales cargados en la superficie de los mismos, asegurándose de esta manera una mayor interacción entre el relleno y el polímero. La diferencia entre las propiedades de los materiales compuestos (SBR rellenos de NH o con NTC) puede explicarse en términos de la diferente morfología (tamaño de partícula y área superficial) y de la microestructuras de los rellenos (NTC y NH). Con respecto a NH, los NTC tratados con ácido presentan una relación de aspecto mayor, menor tamaño de partícula, mayor área interfacial, y una fuerte interacción polímero-carga debido a los grupos funcionales en su superficie.

La introducción de rellenos en el SBR aumenta las propiedades mecánicas del mismo. Los materiales compuestos de SBR rellenos con 20 phr (per hundred rubber) de NTC, es decir, 20 unidades de NTC por cada 100 unidades de caucho o del elastómero utilizado) exhiben una resistencia a la tracción y al desgarramiento de 5,0 MPa y 26 kN / m, respectivamente. Estos valores son aproximadamente tres y dos veces mayor que la de los compuestos puros de SBR (29). Además se comprobó que las propiedades mecánicas de estos materiales vulcanizados aumentan linealmente con el incremento de la adición NTC (30). En comparación con los compuestos puros de SBR, la dureza, resistencia a la tracción y desgaste del material compuesto con 60 phr de NTC mejoran en 73,9%, 327,7% y 191,1%, respectivamente (30). Estos valores fueron en todos los casos mejores que los obtenidos con el material relleno con NH. Mediante microscopía electrónica de barrido (SEM) se pudo observar que los NTC se encuentran bien dispersos en la matriz (figura 1.1).

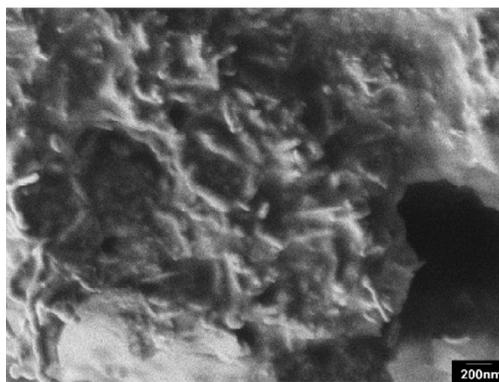


Figura 1.1 - Micrografía de fractura (SEM) de NTCs/SBR (29)

Los termogramas de SBR con distintas proporciones de NTC (30) (figura 1.2) demostraron que las temperaturas de transición vítrea de los materiales compuestos aumenta

gradualmente con el incremento de los nanotubos de carbono; se observaron picos de absorción de calor entre 30 y 40 ° C (debido principalmente a la fusión gradual y fusión de las estructuras en los materiales compuestos de goma) y picos de liberación de calor entre 170 y 190 °C podría deberse al proceso de vulcanización. Ambas áreas de estos últimos picos en las curvas de los materiales compuestos se reducen con la incorporación de una mayor cantidad de nanotubos de carbono. Una de las razones propuestas para que esto ocurra es que los NTC absorben una parte de los reactivos de vulcanización en los materiales compuestos de caucho, por lo que desaceleran la vulcanización reduciendo las áreas de liberación de calor.

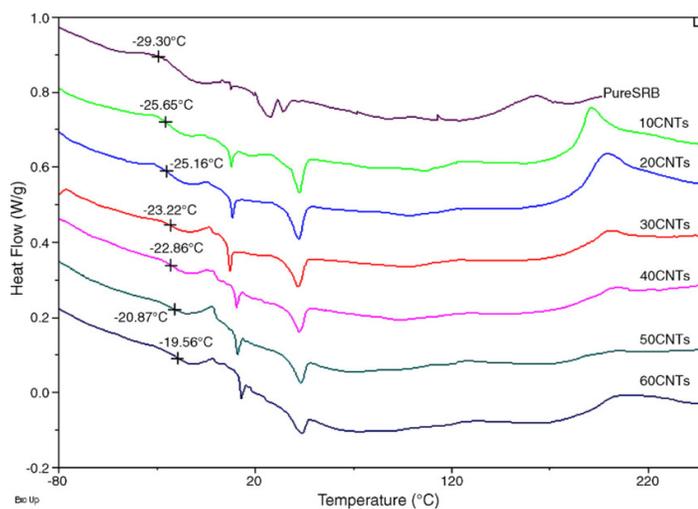


Figura 1.2 - Efecto de los NTCs sobre los materiales compuestos por análisis por DSC (30).

Zhou y colaboradores (31) encontraron que las cantidades de reactivos de vulcanización en mezclas de SBR/NTC tienen una gran influencia sobre las propiedades del material. Con el incremento de reactivos de vulcanización aumenta gradualmente la temperatura de transición vítrea de los materiales compuestos, alcanzando un máximo cuando la adición de azufre fue de 4,0 phr. La resistencia a la tracción y la dureza también alcanza un máximo con 4,0 phr de azufre y luego se mantiene constante con más agregados del mismo. Sin embargo, la resistencia al desgarro alcanza el máximo con la adición de 2,5 phr y luego disminuye con más agregado de azufre. Además, estos autores, evaluaron diferentes temperaturas de vulcanización encontrando que a 150°C la velocidad de vulcanización es óptima, pero sin embargo los tiempos de vulcanización se intensifican. Por lo tanto, el

material reforzado con nanotubos de carbono presentó un tiempo de vulcanización superior a la goma pura y superior aún a los materiales rellenos con NH.

Por otra parte, Zhou y col. (32) observaron que el grado de entrecruzamiento durante la vulcanización se incrementa gradualmente con el incremento de gradual de los NTC hasta alcanzar un máximo para una concentración de 50 phr. Con cantidades adicionales de NTCs, no sólo el grado de entrecruzamiento no aumenta sino que comienzan a formarse aglomerados de NTC. Micrografías SEM del material compuesto para cargas de 40 y 60 phr se muestran en la figura 1.25. Según los autores, se observa que los NTC se encuentran finamente dispersados en la goma matriz cuando el contenido del relleno es de 40 phr (fig. 1.3 a) pero no así cuando la carga es de 60 phr (fig. 1.3 b).

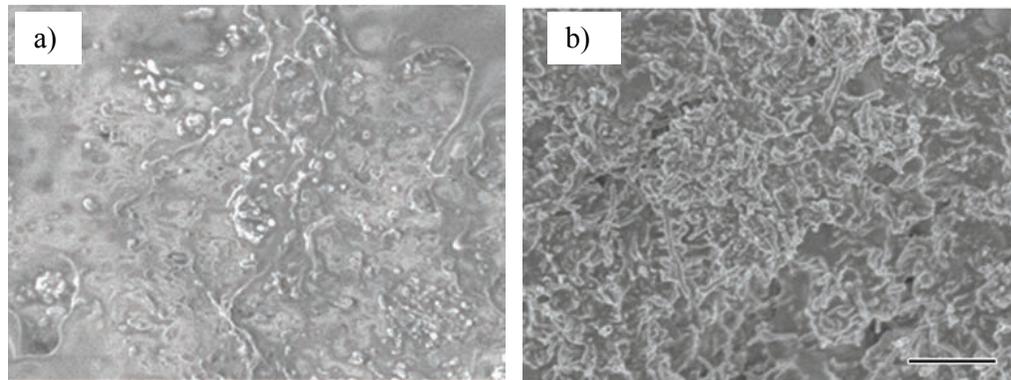


Figura 1.3 - Morfologías por SEM de cortes de los materiales compuestos reforzados con diferentes cantidades de NTC: a) 40 phr; b) 60 phr (32)

Dada la dificultad de dispersar nanotubos de carbono en gomas por métodos de agitación convencional a alta velocidad debido a la alta viscoelasticidad de la matriz, el grupo de Yajima (33) describió recientemente un nuevo método de mezclado por una técnica que denominan “rotación-revolución” que no requiere agentes dispersantes ni derivatización de NTC para una buena dispersión. La técnica consiste en aplicar una fuerza centrífuga de aproximadamente 400 G, generada por la combinación de rotación y revolución con dirección opuesta (figura 1.4). Esto provoca que materiales significativamente viscosos (1000 Pa s) puedan fluir en espiral, dando lugar a un mezclado homogéneo sobre toda la muestra sin cizallamiento mecánico. Según los autores, este tratamiento permite que los NTC mantengan su relación de aspecto. Han trabajado con concentraciones de nanotubos mucho menores que los empleados hasta la fecha, desde 0,5 phr a 5 phr.

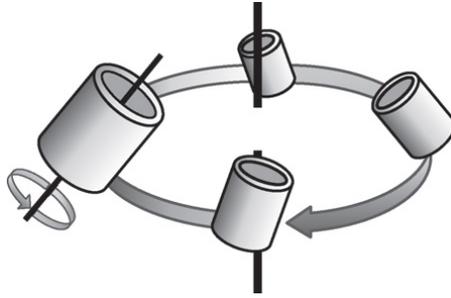


Figura 1.4 - Ilustración esquemática de la técnica de mezclado “rotación revolución”.

En la Figura 1.5 se muestra una micrografía obtenida mediante microscopía electrónica de transmisión (TEM) del material compuesto conteniendo 0,75 phr de nanotubos de carbono de pared múltiple (más que el umbral de percolación, que determinaron en 0,67 phr (33)) utilizando el método de rotación-revolución como metodología de mezclado. La micrografía mostraron que los haces de NTC fueron desenredados y que los NTC se dispersaron homogéneamente en una matriz de SBR con una carga de 0,75 phr.

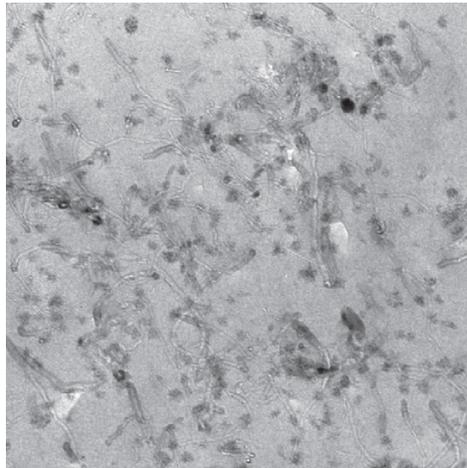


Figura 1.5. Micrografía TEM para un material compuesto SBR/0,75 phr NTC preparado por el método de mezclado “rotación-revolución”.

Los materiales preparados de esta forma presentaron un aumento de la conductividad eléctrica desde 0,5 phr a 1 phr. Por encima de 1 phr, la conductividad es independiente en un amplio intervalo de frecuencias y aumenta gradualmente con el aumento de las concentraciones de carga NTC. Esto indica que el compuesto se comporta como un conductor óhmico. Esta técnica fue probada para de nanotubos de carbono de didiferentes

características (de pared simple y pared múltiple y con distintos diámetros y longitudes y grado de pureza (90% a 99%).

Para comprender un poco más el comportamiento de estos materiales compuestos, el grupo de Ozaki (34) estudió el efecto del calentamiento por láser de un material estireno-butadieno-estireno/NTC utilizando espectroscopia Raman. Durante el calentamiento pudieron observar el cambio de intensidad y corrimiento de las bandas G (a 1580 cm^{-1} , asignada a las vibraciones del plano en la pared de grafito) y D (a 1350 cm^{-1} , originada por desórdenes en la hibridización sp^2 en la estructura grafitica, y más sensible al alineamiento de los nanotubos). Este interesante fenómeno de cambio de comportamientos diferentes de la banda G para NTCs y materiales compuestos SBR/NTC bajo el efecto de calentamiento por láser podría explicarse de dos maneras: una posible razón es que durante el aumento de la potencia del láser, el NTC se reorganizan en el material compuesto SBR/NTC, conduciendo a un mejor alineamiento de NTCs dentro del materiales reduciendo el grado de trastornos o la cantidad de defectos. Otra posible razón es que, en los materiales compuestos de SBR/NTC, la matriz de SBR induce una compresión mecánica sobre los rellenos NTCs. Esta contracción se transfiere al sistema NTCs, bloqueando la expansión de los NTCs al aumentar la temperatura.

Esta investigación abrirá nuevos caminos para futuros estudios sobre la estructura fina y propiedades de los nanocompuestos basados en NTC, tales como la expansión térmica y la conductividad térmica.

Son escasos los trabajos en la literatura en los cuales se usan bajos porcentajes de nanotubos. Si bien Yajima y Col (33) demostraron que la percolación está por debajo de 0,75 phr, lo que sería en las unidades generalmente usadas en compuestos un 0,68 p/p %, este umbral tan bajo lo obtuvieron solo con el método de rotación-revolución antes descrito, ya que con métodos tradicionales (mezclador Banbury) el límite es de 7,5 phr.

Además, dentro de nuestro conocimiento no hay antecedentes en la literatura de compuestos de SBR con NTC funcionalizados con polímeros.

En función de los antecedentes de la literatura el objetivo de esta tesis fue desarrollar nanocompuestos de matriz SBR usando como refuerzo nanotubos de carbono en bajos porcentajes de modo de modo de que sea industrialmente viable debido a los altos costos de los nanotubos de carbono. Estudiar la funcionalización de éstos con diferentes polimeros afines a la matriz de SBR y evaluar las ventajas de emplear los nanotubos funcionalizados respecto de aquellos sin ningun ningún tipo de tratamiento.

A continuación se introducirán conceptos básicos necesarios para entender los capítulos 2-4, así como los antecedentes de la literatura sobre cada uno de los temas desarrollados en esta tesis.

1.3 Materiales compuestos

1.3.1 Definición

Cuando dos materiales diferentes se combinan para formar una estructura heterogénea, se conforma lo que se denomina un material compuesto. Un material compuesto consta así de una matriz (fase continua), una carga (fase dispersa) y una interfase, ver figura 1.6

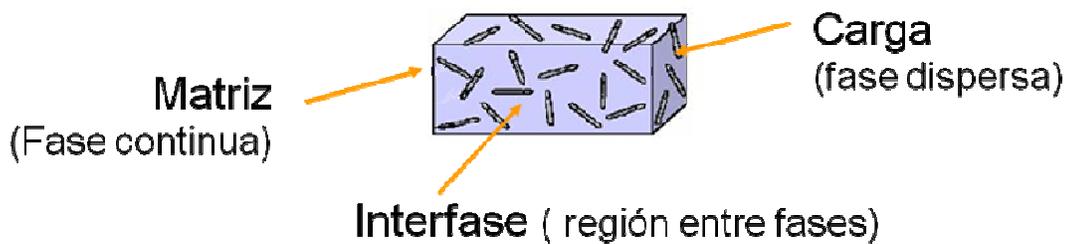


Figura 1.6 – Esquema de material compuesto.

Las propiedades de un material compuesto dependen de las propiedades de sus materiales constituyentes y de las características de la interfase.

Los materiales compuestos se clasifican de acuerdo al tipo de material constituyente de su matriz como: compuestos metálicos, cerámicos o poliméricos

Hablamos de nano-compuestos cuando nos referimos a materiales en los cuales la carga tiene una longitud característica que está en el rango nanométrico. Las cargas de tamaño nanométrico tienen una gran relación área superficial sobre volumen, o una relación de aspecto excepcionalmente alta (una de las dimensiones es mucho mayor que la/s otra/s). Los tipos de carga pueden ser partículas (fulerenos, partículas de silicio, etc.), fibras (nanotubos de carbono, nanoalambres, nanofibras de celulosa, etc) o láminas con espesor nanométrico por ejemplo los silicatos (35). Un ejemplo de los diferentes tipos de nanocargas se muestra en la figura 1.7.

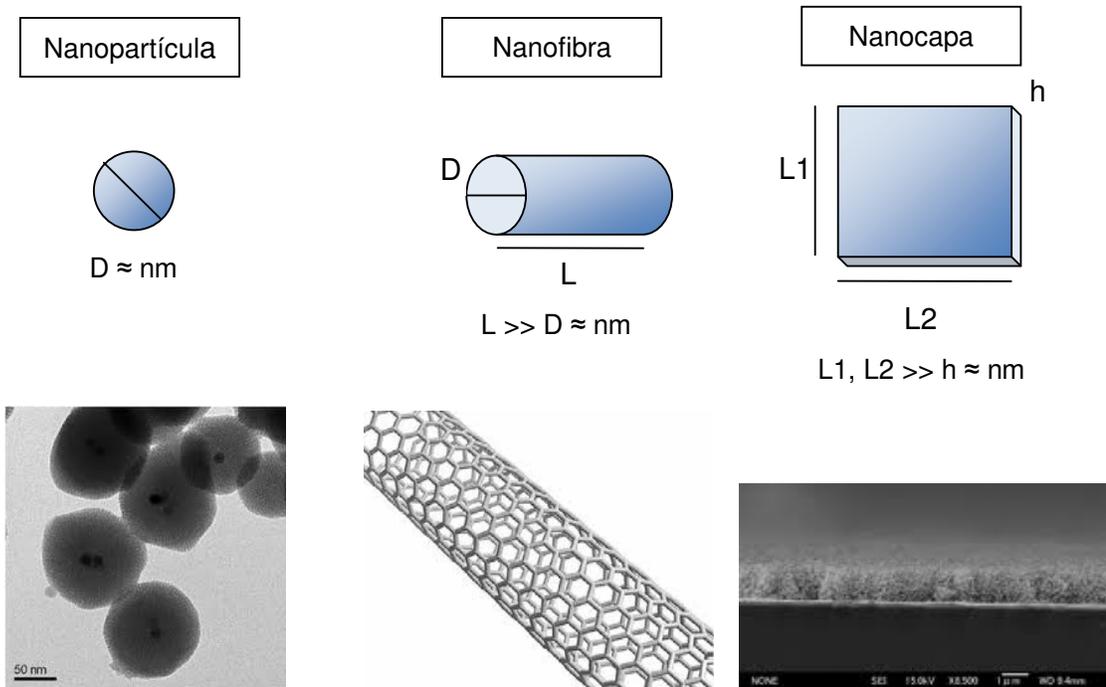


Figura 1.7 – Nanomateriales según su forma geométrica

La interfase entre la fibra (o la carga) y la matriz es crucial para la “performance” del compuesto. En particular en la tenacidad, corrosión, módulos de almacenamiento y tensiones a rotura.

Las interfaces débiles proveen buenos mecanismos de absorción de energía y generan materiales compuestos con bajos módulos y tensiones a rotura pero con alta tenacidad. Mientras que interfaces fuertes conducen a compuestos duros y con alta tensión de rotura pero frágiles.

En resumen, las propiedades mecánicas de un material compuesto dependen de las propiedades de sus componentes, fibra y matriz y de la unión entre ambas, es decir, de la interfase. Es especialmente importante:

- la unión entre fibra y matriz
- la transmisión de esfuerzos mecánicos entre ambas

1.3.2 Unión en la interfase

Existen diferentes tipos de unión en la interfase.

a) Unión mecánica

Las rugosidades entre ambas superficies dan lugar a la unión. A mayor rugosidad más efectiva es la unión en la interfase (ver figura 1.8a). Este tipo de unión es poco efectiva para esfuerzos de tracción pero efectiva para esfuerzos cortantes.

b) Unión electrostática

Este tipo de unión se da cuando una de las superficies tiene carga positiva y la otra negativa (ver figura 1.8b).

c) Unión química

Se da cuando la superficie del refuerzo tiene grupos químicos que pueden unirse covalentemente con grupos químicos de la matriz (ver figura 1.8c). La resistencia de la unión depende del número de uniones por unidad de área. En general este tipo de unión requiere de un funcionalización de la carga con un polímero que sea compatible con la matriz.

d) Unión mediante interdifusión

En este tipo de unión la superficie del refuerzo y de la matriz tienen cadenas poliméricas que se difunden entre ellas (ver figura 1.8d). La resistencia de esta unión depende del número de entrelazamientos entre cadenas y aumenta con la adición de disolventes o plastificantes. La adhesión entre la fibra y la matriz se debe como mínimo a 5 mecanismos. Este tipo de interacción, al igual que la anterior, generalmente requiere de un funcionalización de la carga con un polímero que sea compatible con la matriz.

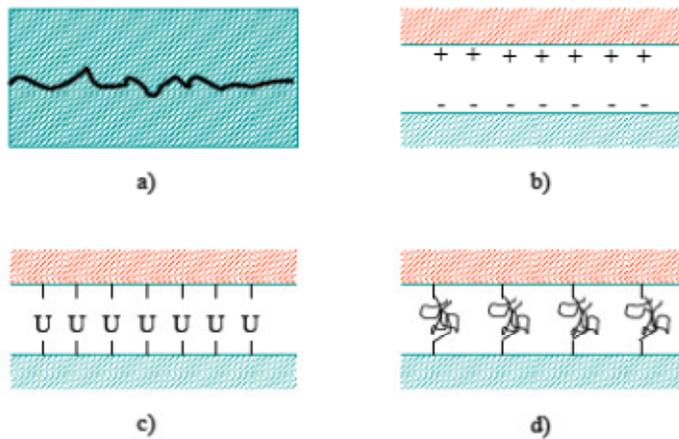


Figura 1.8 – Tipos de unión en la interfase

1.3.3 Influencia de la escala nanométrica en la interfase

Cuando la carga tiene dimensiones nanométricas la interfase se transforma en el punto más importante para las propiedades del compuesto. Al ser las dimensiones nanométricas el número de átomos reactivos en la superficie es muy alto. De acuerdo con Klabunde (36), el porcentaje de átomos en la superficie respecto al tamaño de la partícula, sigue la tendencia mostrada en la figura 1.9.

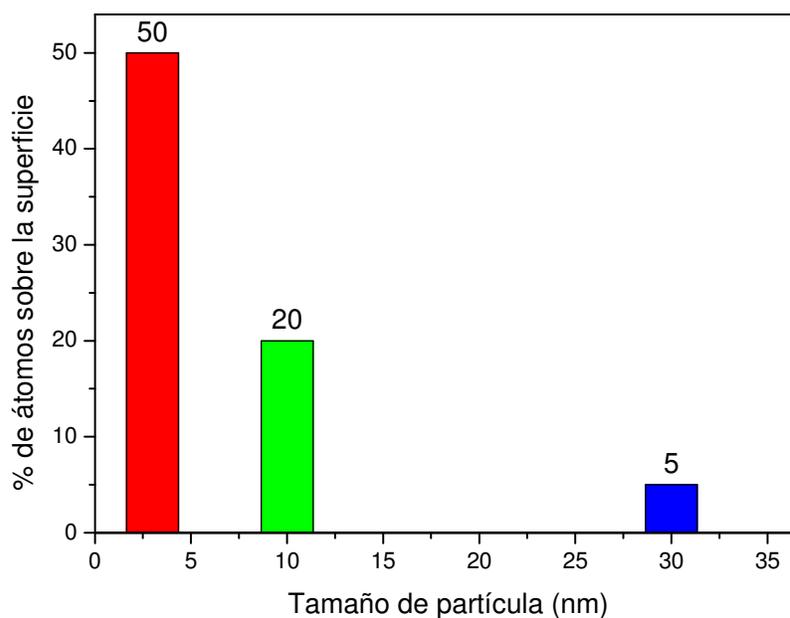


Figura 1.9 – Relación entre tamaño de partícula y átomos en superficie

Por otro lado, las cargas de tamaño nanométrico generan grandes interfases. En la figura 1.10 se muestra que si un cubo del mismo volumen es subdividido en varios cubitos de lado 1000 veces más chicos, la superficie de este último es 1000 veces más grande que la del inicial.

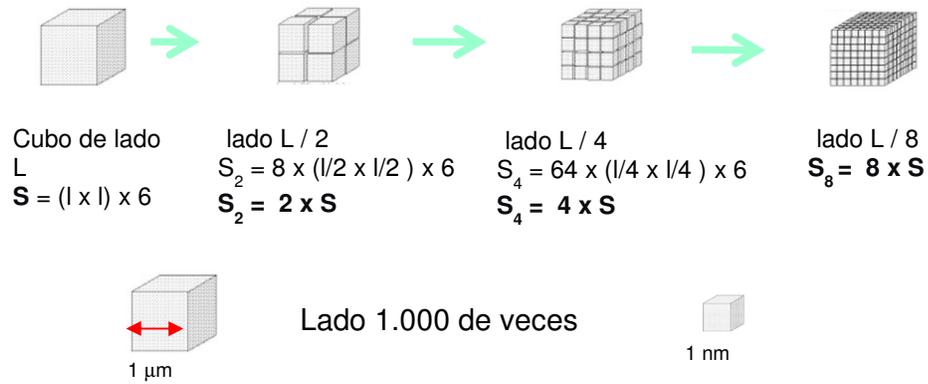


Figura 1.10 – Relación de superficie de interfase respecto a tamaño

Las consecuencias en el cambio de dimensión también pueden observarse desde el punto de vista de la distancia entre partículas (figura 1.11). Para un mismo 3 % en volumen de carga, si las partículas tienen un diámetro de 10 micrones ese 3 % lo conforman 2,8 partículas mientras que si las partículas tienen 10 nm de diámetro, el mismo 3 % está conformado por 2.8 billones de partículas.

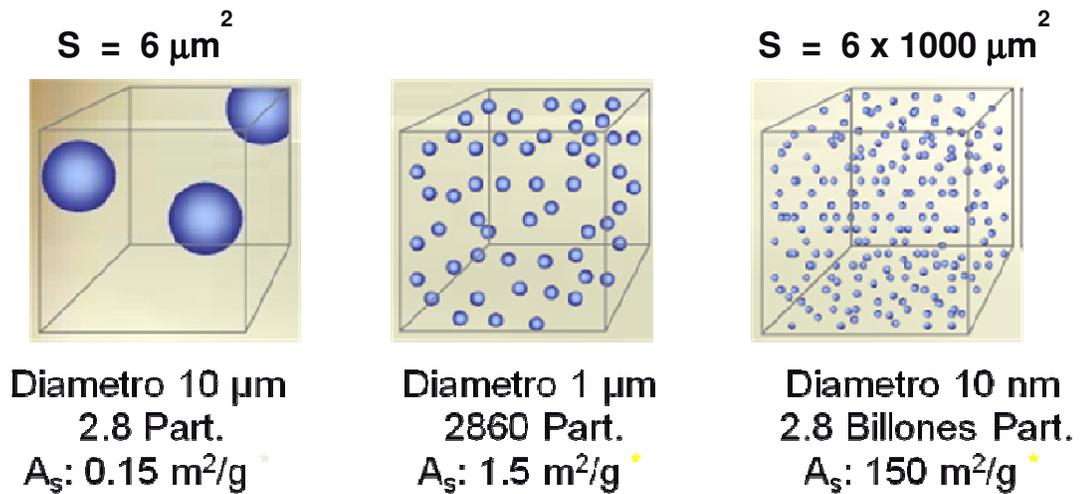


Figura 1.11 – Relación de tamaño de carga y densidad

1.4 Compuestos Elastoméricos

1.4.1 Matriz: Elastómeros

Los elastómeros, también llamados gomas, son polímeros de alto peso molecular con comportamiento viscoelástico. Esto se debe a que se trata de polímeros amorfos, por encima de su temperatura de transición vítrea.

Cuando se aplica una tensión sobre un polímero y luego se retira dicha tensión, éste tarda un tiempo en restablecer su forma original (comportamiento viscoelástico) que puede ser del orden de segundos hasta un valor infinito, en el caso de una deformación permanente. En ciertas aplicaciones técnicas se requiere que el tiempo de restitución sea pequeño. Para lograrlo se puede modificar la estructura interna mediante un proceso de curado, que consiste en la formación de una red polimérica a través de la introducción de uniones químicas covalentes entre las cadenas (puentes o *crosslinks*) con un consecuente aumento de la elasticidad y disminución de la plasticidad (ver figura 1.12)

En el caso de elastómeros, este proceso de formación de la red se denomina vulcanización, el cual utiliza las dobles ligaduras presentes en el esqueleto carbonado de este tipo de polímero. En muchas aplicaciones el proceso de vulcanización consiste en mezclar el elastómero base con agentes vulcanizadores como azufre, acelerantes, activadores y retardadores. Luego, entregando cierta cantidad de calor al compuesto se producirá la reacción que formará las uniones químicas (*crosslinks*). Distintas combinaciones de estos agentes vulcanizadores llevan a cambios en la cinética de reacción y diferentes propiedades mecánicas del material vulcanizado (37-39)

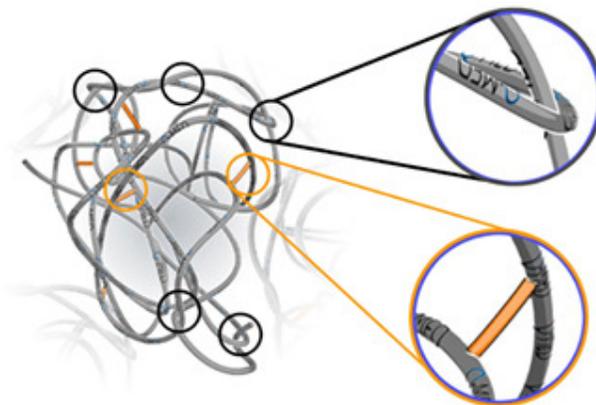


Figura 1.12 – Entrelazamiento (arriba) y puente químico (abajo)

Sin embargo, el módulo (resistencia a la tracción) y la durabilidad de los elastómeros vulcanizados son bajos y se requiere la introducción de partículas reforzantes (*fillers*) en el compuesto, normalmente negro de humo y partículas de silicio, para mejorarlo.

1.4.2 Caucho estireno butadieno (SBR)

Las gomas de estireno butadieno (SBR) son un copolímero formado por unidades de estireno ($\text{CH}_2=\text{CH}-\text{C}_6\text{H}_5$) y butadieno ($\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}=\text{CH}_2$). Miles de estas subunidades se unen en una cadena para constituir una molécula típica de SBR. La estructura química del polímero se presenta en la figura 1.13. El SBR es el caucho sintético más utilizado a nivel mundial. El caucho estireno-butadieno obtenido por emulsión se lo clasifica según su composición y fabricación con un número de cuatro cifras según el International Institute of Synthetic Rubber Producers (IISRP) de la siguiente manera:

- Serie 1000: son obtenidos por copolimerización en caliente y se utilizan en adhesivos y selladores
- Serie 1500: son obtenidos por copolimerización en frío y es el más utilizado (neumáticos, adhesivos, juntas, cintas, paneles, etc.)
- Serie 1700: obtenidos por copolimerización en frío, extendidos en aceite
- Serie 1600 y 1800: corresponden a la serie 1500 y 1700, con agregado de negro de humo

La estructura química del butadieno en el SBR 1502, por ejemplo, consiste de 55% trans-1,4, 9,5% cis-1,4 y 12% 1,2-butadieno y 23,5% de estireno.

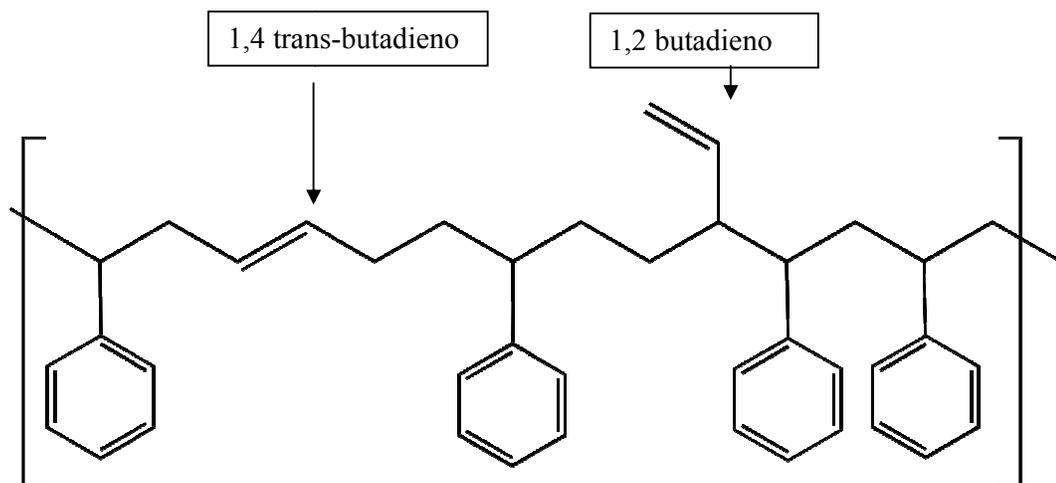


Figura 1.13: Estructura química SBR

1.5 Cargas: Nanotubos de carbono

Desde su descubrimiento en 1991 por Sumio Ijima (13), seguido del desarrollo de métodos controlados de síntesis (40), los nanotubos de carbono han sido de gran interés para la ciencia y tecnología de materiales.

Los nanotubos de carbono son una forma elemental del carbono como lo son, por ejemplo, el grafito, el diamante o los fullerenos. Consiste en una estructura tubular compuesta de átomos de carbono en un patrón hexagonal, como si fuera una lámina de grafito enrollada sobre sí misma. A esta configuración se la denomina nanotubo de una sola pared o monocapa (SWNT, por sus siglas en inglés). Según el ángulo en que se “enrolla”, hay tres configuraciones posibles (ver figura 1.14).

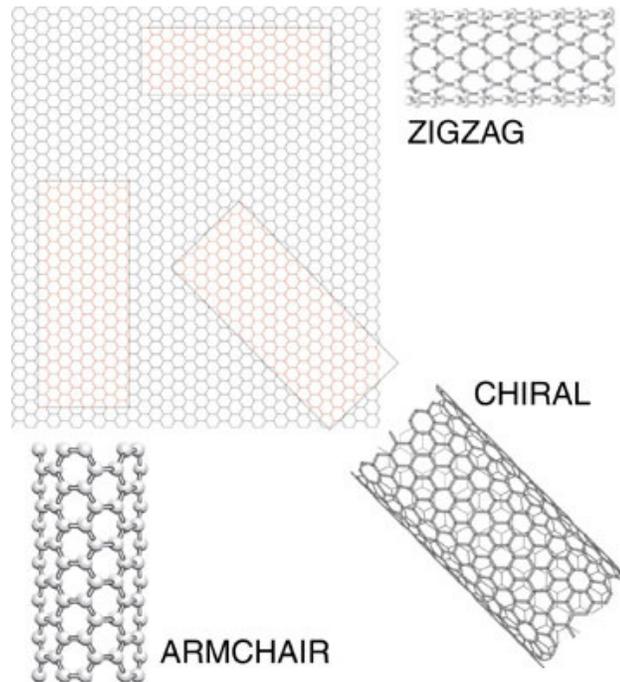


Figura 1.14 – Configuraciones de nanotubos de carbono

El lado angosto de este rectángulo pasa a definir el diámetro del tubo y por lo tanto, al tener que mantener la configuración de red, tiene una cierta “cuantización” (ver figura 1.15) tomando un vector \mathbf{c} que va desde un vértice hasta el próximo a partir del cual se repite el patrón.

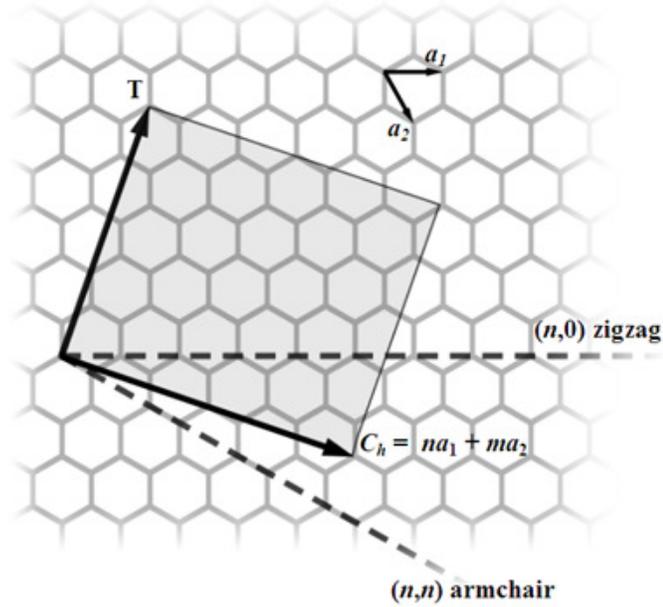


Figura 1.15 – Configuración de nanotubos de carbono (cuantización)

$$n\vec{a}_1 + m\vec{a}_2 = \vec{C}_h \Rightarrow \vec{C}_h = (m+n)a\hat{x} + (m-n)b\hat{y}$$

Esto impone una condición de contorno periódica a lo largo de la circunferencia, con lo cual las funciones de onda cambian y por lo tanto pueden ser semiconductores o conductores (metálicos), dependiendo de su diámetro y de su helicidad. De hecho, los nanotubos “respaldo de silla” (armchair) son metálicos, mientras que sólo un tercio de los zigzag lo son. La condición a cumplir es que $m-n$ sea múltiplo de 3. (41)

La estructura “casi” unidimensional de nanotubos monocapa metálicos les permite transportar corrientes altas, del orden de 10^9 A/cm², en comparación con el cobre que es de 10^6 A/cm², prácticamente sin calentamiento (42; 43).

Por otro lado, puede darse el caso de que se traten de varias láminas enrolladas una sobre otras, envolviéndose, formando un tubo dentro de otro. A esta configuración se la denomina nanotubo de paredes múltiples o multicapa (MWNT, por sus siglas en inglés), ver figura 1.16.

Una de las aplicaciones de los nanotubos está vinculada a su uso como refuerzo mecánico. Esto se debe por un lado a su relación de aspecto (*aspect ratio*, longitud/diámetro) mayor a 1000 y por otro a sus excelentes propiedades mecánicas cuando se las compara con las fibras usualmente empleadas como refuerzo en materiales compuestos (Tabla 1.1)

Propiedades	NTC	Fibra de carbono	Fibra de vidrio
Diámetro	1 ~ 100 nm	5 ~ 10 μm	10 ~ 15 μm
Densidad (g/cm^3)	~ 1	2	2,56
Módulo de Young (GPa)	> 1000	250 ~ 750	70
Resistencia a la tracción (GPa)	30 ~ 200	2 ~ 5	1,5 ~ 2,5

Tabla 1.1 – Propiedades estructurales y mecánicas de los NTC, fibras de carbono y fibras de vidrio

Las propiedades electrónicas de los nanotubos multicapa son similares a las de los nanotubos monocapa ya que la interacción entre los cilindros es débil (44), aunque se han llegado a medir módulos de Young de 0,95 TPa para estos nanotubos (45).

Por otra parte, los nanotubos de carbono tienen una muy alta conductividad de calor, de unos $3500 \text{ W}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$, (46) parecida a la del diamante o el grafito (47). En comparación, el cobre tiene una conductividad térmica de $385 \text{ W}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$.



Figura 1.16 – Nanotubo de carbono de paredes múltiples (MWCNT)

Sin embargo, su uso presenta algunas dificultades. El más importante proviene de su generación. Al ser fabricados emergen como manojos o carpetas que contienen cientos de nanotubos alineados (microscopía típica en la figura 1.17 (48)). Estos manojos además se entrelazan entre sí debido a fuerzas de atracción de Van der Waals haciéndolos insolubles en líquidos acuosos u orgánicos. Esta formación de manojos y la aglomeración a la que tienden son el mayor obstáculo para la realización de su potencial tecnológico.

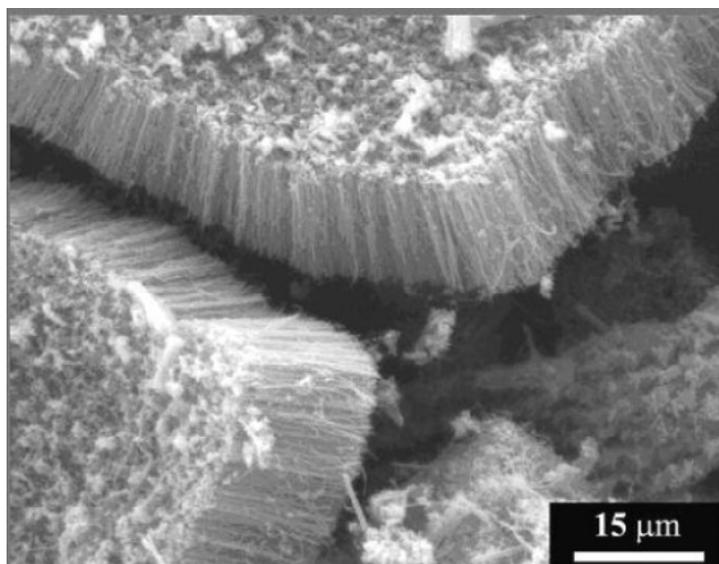


Figura 1.17 – Microscopía por barrido electrónico típica del crecimiento alineado de MWNT

Si bien es cierto que éstos logran dispersarse aplicando fuerzas de corte cuando se introducen en los compuestos, siempre quedan aglomerados de los mismos los que conducen a módulos elásticos y tensiones a rotura iguales o peores que las de la matriz (48).

En general los nanotubos de carbono han sido y siguen siendo una de las cargas mas exploradas para la realización de materiales compuestos con nuevas propiedades (15;48-54).

1.6 Funcionalización de nanotubos de Carbono.

La funcionalización de NTC mediante un polímero afín con el material matriz, es una manera eficaz para evitar la agregación del mismo, ayudar a su mejor dispersión y estabilizar al NTC dentro una matriz polimérica, modificando simultáneamente las propiedades superficiales de los NTC. Estos métodos pueden ser convencionalmente divididos en: a) funcionalización no-covalente basados en la interacción entre las moléculas activas y los átomos de carbono de los NTC y b) funcionalización covalente. Estos métodos de funcionalización se resumen a continuación.

1.6.1 Funcionalización No-covalente. Surfactantes

La funcionalización *no-covalente* de NTC es de particular interés debido a que no compromete sus propiedades físicas y mejora su solubilidad. Así, una variedad de grupos pueden absorberse sobre la superficie del NTC sin perturbar el sistema π de las láminas de grafeno. Estas modificaciones se basan en interacciones entre la parte hidrofóbica de las

más larga. La longitud y la forma de la cadena alquílica son también muy importante para la eficiencia de las interacciones de los tensioactivos con NTC: cadenas más largas y ramificadas son mejores que las lineales (60; 61).

También se han descrito dispersiones de NTC con surfactante catiónicos como el bromuro de cetiltrimetilamonio (62) y no-iónicos como el Triton X-100 (63) (figura 1.13) o el Triton X-305 (64). La carga de los tensioactivos iónicos conduce a la repulsión electrostática entre las moléculas de tensioactivo, y esto estabiliza los coloides de nanotubos. Los tensioactivos no iónicos estabilizan los nanotubos en solución principalmente por interacciones estéricas. Por lo tanto, es preferible utilizar tensioactivos no iónicos con grupos voluminosos hidrófilos para mejorar la suspensión de nanotubos suspendidos.

Polímeros anfífilicos o solubles son a menudo utilizados para solubilizar NTC. La ventaja de utilizar polímeros frente a surfactantes es que disminuye el factor entrópico por formación de micelas. El principal problema de los polímeros es que la interacción con las estructuras rígidas de los NTC podrían forzarlos a permanecer en una conformación energéticamente desfavorable. Se sugiere que para minimizar la tensión conformacional algunos polímeros puede envolverse alrededor de los nanotubos en una forma helicoidal

Smalley y colaboradores informaron la solubilización de NTC en agua por medio de una asociación no covalente de los mismos con polímeros lineales como la polivinilpirrolidona y poliestirensulfonato (65). Soluciones estables de nanotubos en agua, etanol o DMF se lograron utilizando poly(2-etil-2-oxazolina) como dispersante (66). Nanotubos funcionalizados con una polianilina sulfonada, muy soluble en agua, fueron preparados por polimerización in situ de anilina seguida por sufonación de la misma con ácido clorosulfónico. La alta solubilidad en agua que presentaron los nanotubos abre nuevas puertas para futuras aplicaciones tecnológicas (67).

Las combinación de nanotubos de carbono con moléculas biológicas es de gran interés en muchos áreas tanto químicas como bioquímicas por sus posibles aplicaciones.

Se han realizado inmovilizaciones de péptidos (68), proteínas (69) y ADN sobre NTC (70). Es importante en estos casos las regiones hidrofóbicas de las proteínas. Sin embargo, la dispersión de NTC tanto en agua como en solventes orgánicos se puede mejorar por asociación física de polímeros con NTC (71; 72). Este hecho puede explicarse por una “envoltura” física del polímero sobre el NTC (73) atribuida a interacciones específicas entre ambos. Nuevamente las interacciones π -stacking entre el polímero y la superficie del nanotubo es el factor principal para la asociación de estas estructuras.

En otros casos, copolímeros de variadas estructuras fueron utilizados como eficientes estabilizadores para dispersar NTC en una variedad de solventes por un mecanismo diferente. Nativ-Roth et al. (74) sugiere que los copolímeros de bloque se adsorben a los nanotubos y los bloques solvofílicos actúan como una barrera estérica que conduce a la formación de dispersiones estables de SWNT y MWNTs por encima de una determinada concentración de polímero.

Como ejemplo, en la figura 1.19 se muestra una simulación a partir de cálculos de dinámica molecular del estado típico de los bloques después de adsorberse sobre la superficie del NTC. La formación de una capa de polímero anclado es el origen de las interacciones de repulsión que conducen a la dispersión de los nanotubos.

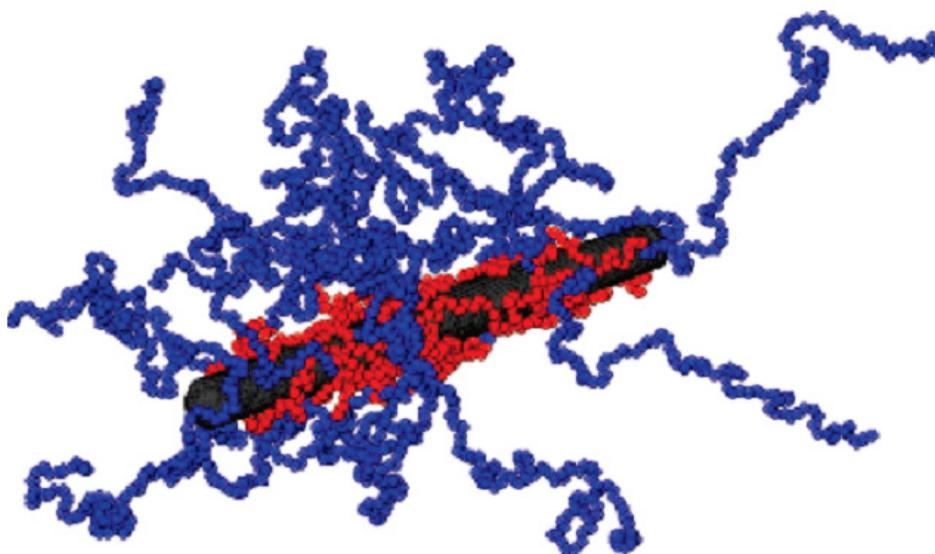


Figura 1.19 – Bloques poliméricos adsorbidos por un NTC

1.6.2 Funcionalización covalente

Los orbitales π de los átomos de carbono con hibridización sp^2 en los nanotubos de carbono son más reactivos que los de una hoja de grafeno plana y por lo tanto muestran una mayor tendencia a unirse covalentemente con especies químicas (75). Esta funcionalización covalente puede mejorar su solubilidad también como la dispersión de los NTC en solventes o polímeros. La funcionalización puede realizarse tanto modificando los grupos carboxilos presentes en las paredes de los NTC (creados generalmente por oxidación en medios ácidos) como por reacción directa de las paredes laterales del NTC. La presencia de grupos carboxilos es conveniente debido a la variedad de reacciones químicas que pueden llevarse a

cabo con dicho grupo. En la figura 1.20 se puede resumir una serie de reacciones que se encuentran descritas para modificar nanotubos de carbono.

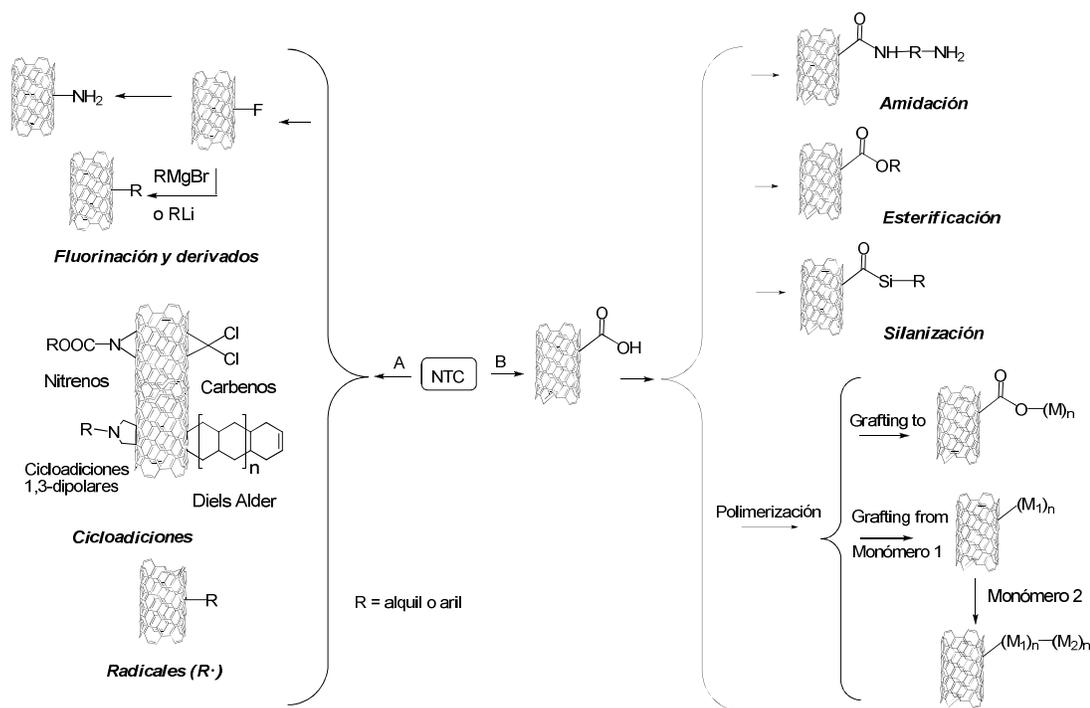


Figura 1.20 – Reacciones posibles para modificar nanotubos de carbono

A – Funcionalización directa; B – Funcionalización a partir de los defectos en la pared del nanotubo

Las funcionalizaciones covalentes directas de las paredes laterales están asociadas con el cambio de hibridación de sp^2 a sp^3 y una simultánea pérdida del sistema de conjugación π de la capa de grafeno. Así, la fluorinación ocurre por encima de $325\text{ }^\circ\text{C}$ (76). Los átomos de flúor pueden reemplazarse posteriormente por grupos amino, alquilo o hidroxilos (77). En los últimos años se emplearon satisfactoriamente en la modificación de las paredes de los nanotubos de carbono reacciones de cicloadición tales como Diels-Alder, adición de carbenos y nitrenos (78-80) e iluros de azometinos (cicloadiciones 1,3-dipolares) (81).

Otra metodología es la funcionalización covalente de los sitios defectuosos creados en los tratamientos ácidos generando grupos carboxilos (-COOH) o hidroxílicos (-OH).

Algunos defectos de los anillos de 6 miembros en la estructura, como incluir anillos de 5 o 7 miembros en la red, vienen de la formación inicial de los tubos (figura 1.21 – A). Los extremos terminales abiertos son a menudo cerrados por partículas de catalizador en el material crudo. Estas partículas pueden removerse por un tratamiento ácido oxidativo (tratamiento con nítrico) que implica que en los extremos se formen grupos carboxilos

(figura 1.21 – D). Sin embargo, también pueden introducirse defectos en las paredes laterales (figura 1.21 – C). Esto puede explicar por qué se rompe la estructura de tubo. Estos defectos son importantes en la química covalente de los tubos debido a que ellos pueden servir para su funcionalización posterior (figura 1.21 - B). Estudios demuestran que los NTC pueden tener una cantidad de defectos limitadas antes de perder sus propiedades físicas y electrónicas. Los defectos son el punto de partida para el desarrollo de una química covalente de los NTC.

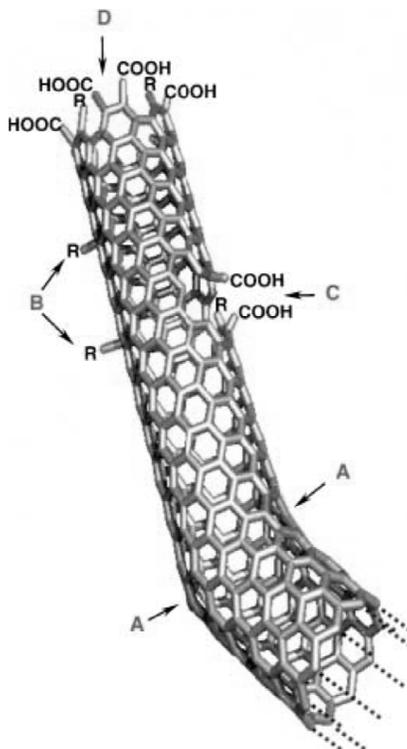


Figura 1.21 – Defectos de nanotubos y formación de grupos funcionales

Grupos reactivos pueden ser unidos a estas posiciones defectuosas. Dichos sitios fueron utilizados como precursores de reacciones químicas tales como sililación (82), esterificación (83), alquilación y arilación (84). También pudieron incorporarse azúcares sobre las paredes del NTC por tratamiento de los grupos ácidos de las paredes de los nanotubos con 2'-aminoetil β -D-galactopiranosido en presencia de una carbodiimida. Los NTC así derivatizados resultaron altamente eficientes para la captura de *E. coli* en soluciones fisiológicas (85).

Sin embargo la funcionalización de los NTC con polímeros es particularmente importante para la formación de nanocompuestos polímero/NTC. La reacción covalente de

NTC con polímeros ayuda a dispersar los nanotubos dentro de un amplio rango de solventes aún a bajo grados de funcionalización. Hay dos metodologías principales: injertos desde (*grafting from*) o injertos a (*grafting to*).

En la aproximación “*grafting to*” un polímero comercialmente accesible de un peso molecular determinado y ocasionalmente seguido por una transformación del grupo funcional se une a la superficie del NTC por reacciones químicas tales como amidación, esterificación, acoplamiento radicalario, etc. Por ejemplo el grupo de Fu y colaboradores describen la funcionalización de NTC por esta metodología refluendo previamente el NTC con grupos carboxilos con cloruro de tionilo y, posteriormente, haciéndolos reaccionar con los grupos hidroxilos de un polietilenglicol modificado (86) (figura 1.22).

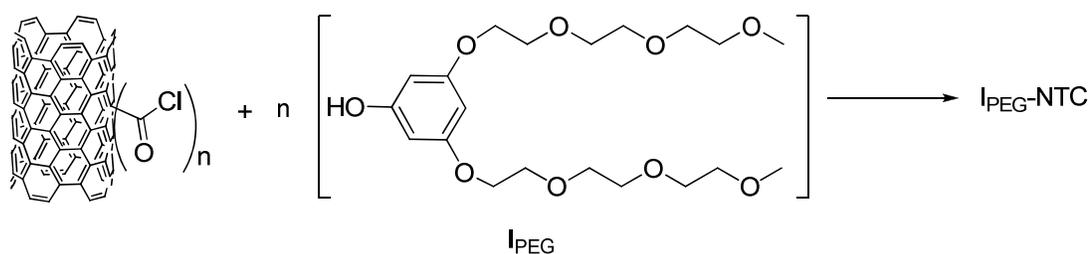


Figura 1.22 – Nanotubo funcionalizado por la metodología “Injerto a”

Qin y colaboradores injertaron poliestireno en nanotubos de pared simple utilizando poliestireno funcionalizado con grupos azido (PS-N₃) por medio de reacciones de cicloadición 1,3-dipolar (87). Una gran cantidad de polímeros lineales como poli(2-vinilpiridina) (88), poli(metacrilato de metilo) (89) tan bien como dendrímeros (90) y polímeros ramificados (91) fueron exitosamente unidos a NTC por este método.

En la aproximación “*grafting from*” el polímero se une a la superficie de NTC por polimerización “in situ” de monómeros en presencia de un iniciador colocado sobre las paredes del nanotubo. Una gran cantidad de polímeros fueron injertados en NTC por esta metodología entre los que podemos mencionar: poliestireno, poli(4-vinilpiridina), ácido poliacrílico, Nylon 6, polimetacrilato de metilo, poli(N-isopropilacrilamida) utilizando diferentes técnicas de polimerización como polimerización radicalaria, por iniciación catiónica, aniónica, por apertura de anillo o por condensación. Algunos ejemplos que podemos mencionar es el método descrito por Huaming y colaboradores para unir covalentemente ε-caprolactama, por polimerización “in situ” por apertura de anillo a la superficie de NTC (92). La polimerización fue realizada por apertura aniónica del anillo, en

presencia de caprolactamato de sodio como catalizador y un iniciador unido al NTC, obtenido por reacción de 2,4-toluendiisocianato (TDI) con NTC comerciales funcionalizados con grupos hidroxilos (figura 1.23).

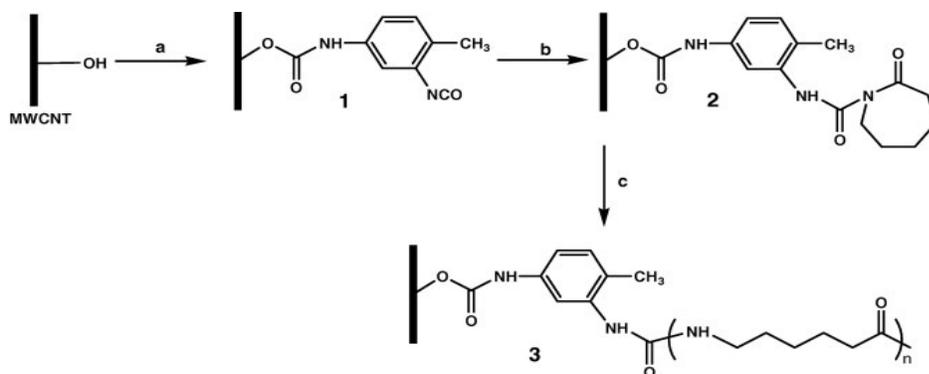


Figura 1.23 – (a) TDI, 80 °C; (b) ε-caprolactama, tolueno, 110 °C;
(c) ε-caprolactamato de sodio, 170 °C.

La técnica de polimerización aniónica también ha sido empleada para adicionar un polímero a la superficie del NTC. Así, se describe la síntesis de NT funcionalizados con poliestireno por adición de una solución de poliestirillitio (polímero viviente) a una solución desgasificada de pMS-Cp-Fe-NTC en ciclohexano (nanotubos modificados con ferroceno y posteriormente tratados con butil litio y *p*-metil estireno) (93).

Durante la última década se han desarrollado distintas técnicas de polimerización radicalaria controlada (PRC) que han demostrado ser eficaces en la síntesis de polímeros funcionales, obteniendo polímeros con distribuciones muy estrechas, tamaños controlados y arquitecturas complejas. Cabe mencionar la polimerización radicalaria de transferencia atómica (ATRP) (94)(95), la polimerización mediada por nitróxidos (NMP) (96) y la polimerización de transferencia de cadena por adición-fragmentación reversible (RAFT) (97). Debido al mecanismo de la PRC, los polímeros obtenidos por tales técnicas tienen en sus finales de cadena especies inactivas o durmientes bien definidas (un halógeno en ATRP, una alcoxiamina en NMP y un ditioéster en RAFT), los cuales pueden transformarse en diversos grupos funcionales después de la polimerización. La ATRP puede ser probablemente la técnica más práctica, pues el haluro terminal puede usarse para sustituciones nucleofílicas o reacciones de eliminación (98).

La funcionalización de NTC por ATRP, ha sido una de la más empleada para la funcionalización de NTC por la técnica “grafting from”. Esta técnica presenta al menos tres ventajas sobre la polimerización aniónica: 1) los monómeros pueden ser utilizados directamente como materias primas, 2) los sitios de iniciación en el sistema de reacción se mantienen constantes después de la polimerización y de la purificación de los productos, por lo que es posible llevar a cabo copolimerización de bloques, y 3) que por este método se pueden preparar polímeros con un grupo funcional en cada unidad repetitiva tal como poli-(metacrilato de hidroxietilo) (PHEMA).

El nombre de ATRP proviene de la etapa de transferencia atómica, la que es la etapa clave de la reacción responsable para el crecimiento uniforme de las cadenas poliméricas. ATRP fue desarrollado designando un catalizador propio (ligandos y compuesto del metal de transición), un iniciador con una estructura apropiada, y ajustando las condiciones de polimerización, tal que el polímero se incremente linealmente con la conversión y la polidispersidad. Esto permite un control sin precedentes sobre la topología de las cadenas (estrellas, panales, ramificaciones) la composición (bloque, gradiente, alternante, estadística) y la funcionalidad final para un gran número de monómeros radicalariamente polimerizables.

El mecanismo general se muestra en la figura 1.24

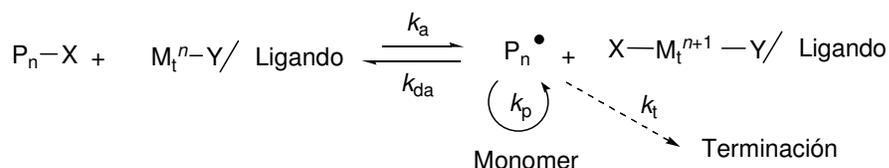


Figura 1.24 – Esquema de ATRP

ATRP es un proceso catalítico que utiliza un complejo metálico, en la que el metal de transición (Mt) puede existir en dos estados de oxidación (n) diferentes. El estado de oxidación inferior del complejo metálico Mt^n / L (L es un ligando) reacciona con el iniciador ATRP (haluro de alquilo PnX) para dar un radical $\text{Pn}\bullet$ y el correspondiente estado de oxidación más alto de complejo metálico coordinada con un anión haluro $\text{X-Mt}^{n+1} / \text{L}$, en un proceso denominado activación, con una constante de velocidad, k_a . El último complejo puede transferir el átomo de halógeno de nuevo al radical, volviendo a generar el haluro de alquilo y el complejo con el metal en el menor estado de oxidación. Los radicales pueden reaccionar con el monómero M (generación de polímero con la constante de velocidad de propagación k_p , por la adición de los radicales libres a los monómeros de manera similar a

la polimerización radicalaria convencional), uno con el otro (terminación con la constante de velocidad, k_t) o con $X-Mt^{n+1} / L$ (desactivación con la constante de velocidad, k_{da}). En el último paso, el que distingue ATRP de la polimerización radicalaria convencional, se obtiene el halógeno terminal en estado latente polimérico, que puede ser reactivado en una reacción con Mt^n / L . Si el proceso de desactivación es eficaz (es decir, un valor alto de k_{da}) y si todas las cadenas del polímero se inicia en un período corto mediante la selección apropiada del iniciador haluro de alquilo, el polímero resultante se caracteriza por una distribución de peso molecular estrecha. Además, es deseable usar un catalizador activo con un alto valor de la relación de k_a/k_{da} , denominado el equilibrio ATRP constante, k_{ATRP} , para asegurar la polimerización rápida. Las constantes de velocidad k_a y k_{da} dependerá tanto del metal de transición y el ligando. Por lo tanto, reglas para la selección racional de los catalizadores activos para la ATRP han sido desarrolladas teniendo en cuenta los diversos medios de reacción y monómeros (99). Por lo tanto, una ATRP efectiva deberá tener no sólo pequeña contribución de cadenas terminadas sino también un crecimiento uniforme de todas las cadenas; esto es acompañado por una fácil iniciación y una rápida desactivación reversible.

1.6.3 Principios básicos

ATRP incluye el monómero, un iniciador con un transferible (pseudohalógenos), y un catalizador (compuesto por un metal de transición con algún ligando conveniente). Ambos componentes activantes y desactivantes del sistema catalítico deben estar simultáneamente presentes. Para una ATRP exitosa, otros factores, como solvente, temperatura, concentraciones y solubilidad de todos los componentes, y algunas veces el orden de su adición debe ser tenido en cuenta.

Varios complejos metálicos se han empleado satisfactoriamente para ATRP incluyendo metales como Ti, Mo, Re, Ru, Fe, Rh, Ni, Pd, Co, Os y Cu. Detalles sobre los mismos pueden encontrarse en reviews y monografías (100; 101). También se describió el uso de dos metales simultáneos, como por ejemplo Sn (II) y Fe(III), observándose que la presencia de más de un complejo metálico podría ser beneficioso pues más de un proceso puede ser catalizado simultáneamente. En general se prefieren los procesos catalizado por Fe, por ser menos tóxico y los de Cu, de toxicidad media. Una desventaja de la tradicional ATRP es la cantidad relativamente grande de catalizador utilizado, típicamente del orden de 0,1-1% en moles con respecto al monómero. Igualmente varias eficientes estrategias fueron utilizadas

para remover dicho catalizador, entre los que podemos mencionar el pasaje del polímero por resinas de intercambio, absorbentes como sílica o alúmina o bien extracciones con agua o algún ligando específico. Por ejemplo, recientemente se demostró que complejos de cobre con varias aminas alifáticas lineales como la (*N,N,N',N'',N'''*-pentamethyldiethylenetriamine (PMDETA), o *N,N,N',N'',N''',N''''*-hexamethyltriethylenetetramine (HMTETA) precipitan de tolueno por adición de una cantidad suficiente de CuBr₂ formando un sólido que puede ser removido por simple filtración.

La mayoría de las publicaciones sobre polimerizaciones por la técnica ATRP son mediadas por cobre ya que parece ser la más versátil y aplicable a un gran número de monómeros. En consecuencia a continuación se mencionarán las reglas de selección para dicho metal aunque dichas reglas se aplican a otros metales. Los nuevos sistemas de catalizadores desarrollados apuntan a tener un alto valor para la constante k_{act}/k_{dact} . Estos pueden utilizarse en bajas concentraciones ya que la velocidad de polimerización está dada por:

$$R_p = K_{ATRP} k_p \frac{[RX][M][Cu^I L_m]}{[XCu^{II} L_m]}$$

Así, los primeros trabajos sobre ATRP catalizada por cobre utilizaban 2,2'-bipiridina (bpy) como ligando. Luego complejos más activos y menos costosos comenzaron a utilizarse. Aminas lineales como la PMDETA forman complejos más activos y se utilizaron para polimerizar estireno, acrilato de metilo y ácido metacrílico (102). El complejo de Cu^I con el ligando tetradentado Me₆TREN es tan activo que el acrilato de metilo polimeriza por ATRP lo suficientemente rápido aún a temperatura ambiente y con una relación molar de catalizador a iniciador de 0,1 (103). Otros tipos de ligando utilizados pueden verse en la figura 1.25.

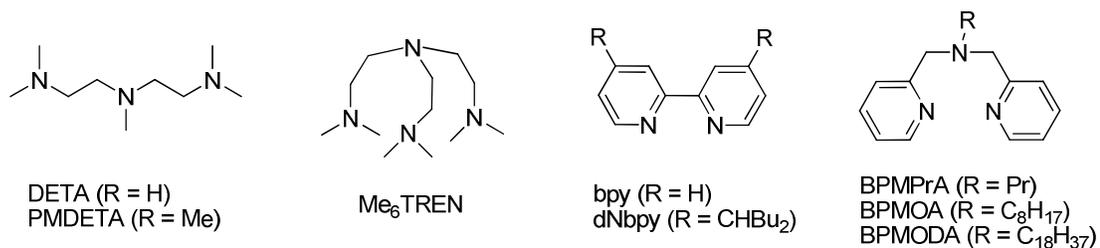


Figura 1.25 – Ejemplos de ligandos utilizados para ATRP

Numerosos estudios sobre el mecanismo de las reacciones ATRP se han llevado a cabo utilizando compuestos modelos para entender mejor los factores que determinan la actividad del catalizador, así como el control de polimerización. El objetivo de estos estudios fue determinar los valores exactos de las constantes de velocidad k_{act} y k_{deact} o su relación K_{ATRP} , que dependen fuertemente de la naturaleza tanto del catalizador como del iniciador. Alta actividad catalítica, que conduce a una alta velocidad de polimerización, se relaciona con un alto valor K_{ATRP} como se muestra por la ecuación 1, ya que el equilibrio entre la activación y desactivación de los procesos determina la concentración de radicales. Por lo general, K_{ATRP} es baja ($<10^{-6}$) esto hace que durante todo el proceso ATRP se mantenga una concentración baja de radicales, y por lo tanto una baja tasa de terminación de los mismos. En una ATRP ideal, tanto k_{act} como k_{deact} deben ser grandes para proporcionar un buen control de polimerización mientras se mantiene una velocidad de polimerización razonable.

Entre los iniciadores de la ATRP podemos mencionar una serie de compuestos halogenados que incluyen alcanos halogenados (cloroformo, tetracloruro de carbono), haluros bencílicos (cloruro de bencihidrido Ph_2CHCl), α -haloésteres o α -halocetonas (α -bromoisobutirato de etilo), haluros de sulfonilos (cloruro de tosilo, cloruro de triclorometansulfonilo) entre otros. Los valores de K_{ATRP} para el Cu^I (bromuro o cloruro, de acuerdo con el halogenuro utilizado), un bromuro o cloruro de alquilo, acetonitrilo como solvente y a una temperatura de 22 °C se presentan en la tabla 1.2 (104; 105). Las estructuras de los iniciadores utilizados se muestran en la figura 1.26:

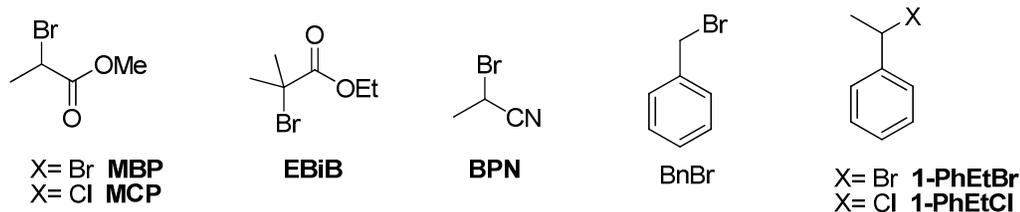


Figura 1.26 – Estructuras de iniciadores de ATRP

Podemos concluir entonces que: la actividad catalítica de los complejos de Cu^I se incrementan en orden $bpy < HMTETA < PMDETA < TPMA < Me_6-TREN$; el valor de K_{ATRP} depende del grado de sustitución del halogenuro de alquilo utilizado como iniciador (primario $<$ secundario $<$ terciario).

Ligando	Iniciador	K_{ATRP}
bpy	EBiB	3.93×10^{-9}
bpy	1-PhEtBr	8.5×10^{-10}
PMDETA	BPN	5.89×10^{-7}
PMDETA	EBiB	$(6.06-7.46) \times 10^{-8}$
PMDETA	1-PhEtBr	$(3.27-3.68) \times 10^{-8}$
PMDETA	MBP	3.95×10^{-9}
TPMA	EBiB	9.65×10^{-6}
TPMA	1-PhEtBr	4.58×10^{-6}
TPMA	1-PhEtCl	8.60×10^{-7}
TPMA	BnBr	6.78×10^{-7}
TPMA	MBP	3.25×10^{-7}
TPMA	MCP	$(4.07-4.28) \times 10^{-8}$
Me ₆ TREN	EBiB	1.54×10^{-4}
HMTETA	1-PhEtBr	2.9×10^{-9}
HMTETA	1-PhEtCl	7.9×10^{-10}

Tabla 1.2 – Valores de K_{ATRP}

Esto está relacionado con la alta estabilidad de los radicales terciarios comparados con los primarios y secundarios formados luego de la ruptura homolítica del enlace C-X. También grupos que estabilicen radicales en posición α (como el -CN) aceleran la reacción. Por otra parte, los bromuros de alquilo presentan una constante de velocidad mayor que sus correspondientes cloruros de alquilo dado que la energía de enlace C-Cl es 10 kcal más fuerte que la C-Br, aunque también debe tenerse en cuenta que el enlace $Cu^{II}-Cl$ es más estable que el homólogo $Cu^{II}-Br$.

1.6.4 Monómeros a emplear en la técnica de ATRP

Una variedad de monómeros han sido satisfactoriamente polimerizados usando ATRP; estirenos, acrilatos y metilmetacrilatos, acrilamidas, dienos y acrilonitrilos con sustituyentes que estabilicen la propagación de los radicales. También se han logrado por esta técnica polimerizaciones por apertura de anillos.

La velocidad de polimerización está regida para cada monómero por el producto entre k_p y la constante K_{ATRP} . Así para cada monómero la concentración de radicales y la velocidad

de desactivación del mismo necesita ser ajustada para mantener el control de la polimerización.

El valor de las constantes de equilibrio son menores para alquenos monosustituídos que para alquenos disustituídos (MMA >> MA). Las constantes de equilibrio además decrecen en el siguiente orden con respecto a los sustituyentes en posición α : CN>Ph>C(O)OR>C(O)NR₂>COC(O)R.

Polimerizaciones de metacrilatos fueron descritas utilizando sistemas catalíticos diferentes basados en Ru, Cu, Ni, Fe, entre otros; sin embargo, la polimerización de acrilonitrilo por esta técnica sólo ha sido descrita hasta el momento utilizando Cu como catalizador (106).

Tanto 4-vinilpiridina (4VP) y poli (4-vinilpiridina) (4PVP) puede actuar como ligandos para la coordinación de metales de transición y competir por la unión de los catalizadores metálicos en ATRP. Sin embargo, si se utiliza un ligando que coordine más fuertemente con el metal, tal como Me₆TREN, la 4PVP pudo ser sintetizada a 40 °C usando un sistema catalítico a base de cobre (107).

Existen muchos y variados trabajos en literatura que utilizan la técnica de ATRP para modificar NTC. A modo de ejemplo, podemos mencionar la estrategia general para el injerto polímeros a partir de los NTC (108), como se ve en la figura 1.27.

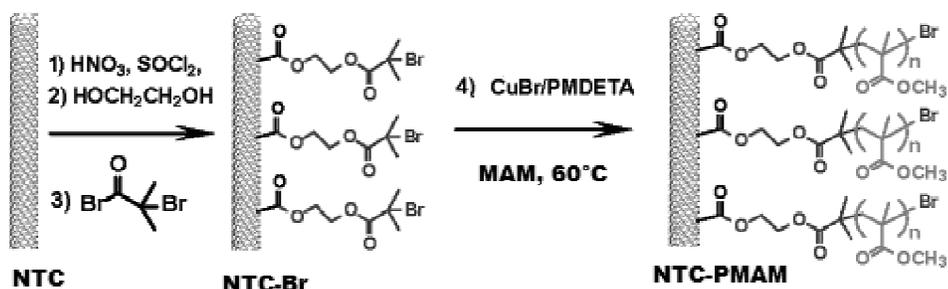


Figura 1.27 – Esquema de funcionalización de NTC por ATRP

Cuatro pasos son llevados a cabo: a) se funcionalizan los grupos carboxilos (NTC-COOH), previamente obtenidos por la oxidación de los NTC con 60% de HNO₃, mediante la reacción de cloruro de tionilo obteniéndose NTC funcionalizados con cloruros de ácido (NTC-COCl) b) se introducen grupos hidroxilos en la superficie de NTC por reacción de los NTC-COCl con etilenglicol, generando NTC-OH, c) posteriormente se incorporan los sitios

de iniciación (NTC-Br) para ATRP fueron formados por reacción de NTC-OH con bromuro de 2-bromo-2-metilpropionilo, y finalmente d) se lleva a cabo la polimerización del monómero (metacrilato de metilo, (MAM) a partir de NTC-Br por medio de ATRP, resultando NTC-PMAM. El espesor de la capa de polímero en el NTC funcionalizado puede ser bien controlado por la relación de alimentación (en peso) de MAM a NTC-Br. Los NTC-PMAM muestran una solubilidad relativamente buena en disolventes débilmente polares tales como THF y CHCl_3 .

Esta metodología permite sintetizar sobre el NTC, polímeros anfífilicos introduciendo primero un bloque de poliestireno y posteriormente un bloque de acrilato de etilo que pudo finalmente hidrolizarse (109). Esta metodología abre la puerta para poder diseñar novedosos nanomateriales basados en nanotubos de carbono o nanodispositivos con diseños a medida de las propiedades deseadas.

1.7 Referencias

1. **A. Medalia, G. Kraus.** Reinforcement of Elastomers by Particulate Fillers. [aut. libro] B. Erman J.E. Mark. *Science and Technology of Rubber*. New York : Academic Press, 1994, págs. 387-393.
2. **Balberg, I.** 2002, *Carbon*, Vol. 40, págs. 139-143.
3. **J. Donnet, A. Vidal.** 1986, *Advances in Polymer Science*, Vol. 76, págs. 103-127.
4. **A. Vidal, J. Donnet.** 1986, *Advances in Polymer Science*, Vol. 76, págs. 103-127.
5. **Edwards, D.** 1990, *Journal of Materials Science*, Vol. 25, págs. 4175-4185.
6. **G. Heinrich, T. Vilgis.** 1993, *Macromolecules*, Vol. 26, págs. 1109-1119.
7. **S. Park, J. Kim.** 2000, *Journal of Colloid and Interface Science*, Vol. 232, págs. 311-316.
8. **S. Park, M. Seo, C. Nah.** 2005, *Journal of Colloid and Interface Science*, Vol. 291, págs. 229-235.
9. **S. Park, K. Cho, S. Ryu.** 2003, *Carbon*, Vol. 41, págs. 1437-1442.
10. **J. Leopoldes, C. Barres, J. Leblanc, P. Georget.** 1, 2004, *Journal of Applied Polymer Science*, Vol. 91, págs. 577-588.
11. **D. Kohls, G. Beaucage.** 3, 2002, *Current Opinion in Solid State and Materials Science*, Vol. 6, págs. 183-194.
12. **Z. Li, J. Zhang, S. Chen.** 10, 2008, *Express Polymer Letters*, Vol. 2, págs. 695-704.
13. **Ijima, S.** 1991, *Nature*, Vol. 354, págs. 56-58.
14. **M. Dresselhaus, G. Dresselhaus, P. Eklund.** *Science of Fullerenes and Carbon Nanotubes*. San Diego : Academic Press, 1996.
15. **A. De Falco, S. Goyanes, G. Rubiolo, I. Mondragon, A. Marzocca.** 1, 2007, *Applied Surface Science*, Vol. 254, págs. 262-265.
16. **I. Szleifer, R. Yerushalmi-Rozen.** 2005, *Polymer*, Vol. 46, págs. 7803-7818.
17. **M. Frogley, D. Ravich, H. Wagner.** 2003, *Compos Sci Technol*, Vol. 63, págs. 1647.
18. **Bokobza, L.** 2007, *Polymer*, Vol. 48, págs. 4907-4920.
19. **N. Girun, F. Ahmadun, S. Rashid, M. Atieh.** 2007, *Fullerenes, Nanotubes and Carbon Nanostructures*, Vol. 15, págs. 207-214.
20. **A. Boonmahitthisud, S. Chuayjuljit.** 2012, *Advanced Materials Research*, Vols. 488-489, págs. 612-616.
21. **L. Perez, M. Zuluaga, T. Kyu, J. Mark, B. Lopez.** 5, 2009, *Polymer Engineering & Science*, Vol. 49, págs. 866-874.
22. **E. Soliman, U. Kandil, M. Reda Taha.** 6, 2012, *Materials and Structures*, Vol. 45, págs. 803-816.
23. **G. Sui, W. Zhong, X. Yang, S. Zhao.** 2007, *Macromolecular Materials and Engineering*, Vol. 292, págs. 1020-1026.
24. **F. Cataldo, O. Ursini, G. Angelini.** 2009, *Fullerenes, Nanotubes and Carbon Nanostructures*, Vol. 17, págs. 38-54.
25. **F. Cataldo, O. Ursini, G. Angelini.** 2009, *Fullerenes, Nanotubes and Carbon Nanostructures*, Vol. 17, págs. 55-66.
26. **B. Adohi, A. Mdarhri, C. Prunier, B. Haidar, C. Brosseau.** 2010, *Journal of Applied Physics*, Vol. 108, págs. 074108.
27. **M. López-Manchado, J. Biagiotti, L. Valentini, J. Kenny.** 5, 2004, *Journal of Applied Polymer Science*, Vol. 92, págs. 3394-3400.
28. **J. Wang, Y. Zhu, X. Zhou, G. Sui, J. Liang.** 6, 2006, *Journal of Applied Polymer Science*, Vol. 100, págs. 4697-4702.
29. **X. Zhou, Y. Zhu, J. Liang.** 2007, *Materials Research Bulletin*, Vol. 42, págs. 456-464.
30. **X. Zhou, Y. Zhu, Q. Gong, J. Liang.** 2006, *Materials Letters*, Vol. 60, págs. 3769-3775.

31. **X. Zhou, Y. Zhu, J. Liang.** 3, 2007, Journal of Applied Polymer Science, Vol. 106, págs. 1836-1841.
32. **X. Zhou, Y. Zhu, J. Liang, S. Yu.** 12, 2010, Journal of Materials Science and Technology, Vol. 26, págs. 1127-1132.
33. **K. Tsuchiya, A. Sakai, T. Nagaoka, K. Uchida, T. Furukawa, H. Yajima.** 2011, Composites Science and Technology, Vol. 71, págs. 1098-1104.
34. **X. Yan, Y. Kitahama, H. Sato, T. Suzuki, X. Han, T. Itoh, L. Bokobza, Y. Ozaki.** 2012, Chemical Physics Letters, Vol. 523, págs. 87-91.
35. **F. Hussain, M. Hojjati, M. Okamoto, R.E. Gorga.** 17, 2006, Journal of Composite Materials, Vol. 40, págs. 1540-1575.
36. **Klabunde, Kenneth J.** *Nanoscale Materials in Chemistry*. New York : John Wiley & Sons, 2001.
37. **G. Alliger, I.J. Sjothun.** *Vulcanization of elastomers*. New York : Robert E. Krieger Publishing Company, 1978.
38. **Coran, Y.** Vulcanization. [aut. libro] B. Erman, F.R. Eirich J.E. Mark. *Science and Technology of Rubber, 3rd ed.* New York : Elsevier, 2005.
39. **Coran, Y.** 2003, J. of Applied Pol. Sci., Vol. 87, págs. 24-30.
40. **Escobar, M.** *Síntesis de nanotubos de carbono por CVD y su aplicación a nanocompuestos*. Buenos Aires : Universidad de Buenos Aires - FCEyN - Depto de Química Inorgánica, 2009.
41. **Harris, P.J.F.** *Carbon Nanotube Science - Synthesis, Properties and Applications*. Cambridge : Cambridge University Press, 2009. pág. 107.
42. **Yao, Z., Kane, C. y Dekker, C.** 2000, Phys. Rev. Lett., Vol. 84, págs. 2941-2944.
43. **Frank, S., y otros.** 1998, Science, Vol. 280, págs. 1744-1746.
44. **Ruoff, R. y Lorents, D.** 7, 1995, Carbon, Vol. 33, págs. 925-930.
45. **M. Yu, O. Laurie, M. Dyer, K. Moloni, T. Kelly, R. Ruoff.** 5453, 2000, Science, Vol. 287, págs. 637-640.
46. **E. Pop, D. Mann, Q. Wang, K. Goodson, H. Dai.** 1, 2006, Nano Letters, Vol. 6, págs. 96-100.
47. **J. Che, T. Çagin, W.A. Goddard III.** 2, 2000, Nanotechnology, Vol. 11, págs. 65-69.
48. **D. Zilli, S. Goyanes, M. Escobar, C. Chilotte, V. Bekeris, A. Cukierman, G. Rubiolo.** 2007, Polymer Composites, Vol. 28, págs. 612-617.
49. **M. Felisberto, A. Arias-Durán, J. Ramos, I. Mondragón, R. Candal, S. Goyanes, G. Rubiolo.** 2012, Physica B: Condensed Matter, Vol. 407, págs. 3181-3183.
50. **L. Famá, V. Pettarin, S. Goyanes, C. Bernal.** 2011, Carbohydrate Polymers, Vol. 83, págs. 1226-1231.
51. **S. Goyanes, C. Bernal, L. Famá.** Application of carbon nanotubes in the development of nanocomposites based on biodegradable polymers. [aut. libro] A. Mishra. *Carbon nanotubes: Synthesis, Properties and Applications*. s.l. : Nova Sciences Publisher, 2012.
52. **A. Marconnet, N. Yamamoto, M. Panzer, B. Wardle, K. Goodson.** 6, 2011, ACS Nano, Vol. 5, págs. 4818-4825.
53. **J. Cheon, C. Ahn, D. You, C. Pak, S. Hur, J. Kim, S. Joo.** 2013, Journal of Materials Chemistry A, Vol. 1, págs. 1270-1283.
54. **K. Hayashida, H. Tanaka.** 11, 2012, Advanced Functional Materials, Vol. 22, págs. 2338-2344.
55. **V. Moore, M. Strano, E. Haroz, R. Hauge, R. Smalley.** 2003, Nano Letters, Vol. 3, págs. 1379-1382.
56. **M. Islam, E. Rojas, D. Bergey, A. Johnson, A. Yodh.** 2003, Nano Letters, Vol. 3, págs. 269-273.
57. **M. Strano, V. Moore, M. Miller, M. Allen, E. Haroz, C. Kittrell, R. Hauge, R. Smalley.** 2003, Journal of Nanoscience and Nanotechnology, Vol. 3, págs. 81-86.

58. **K. Yurekli, C. Mitchell, R. Krishnamoorti.** 2004, *Journal of American Chemical Society*, Vol. 126, págs. 9902-9903.
59. **G. Safar, H. Ribeiro, L. Malard, F. Plentz, C. Fantini, A. Santos, G. de Freitas Silva, Y. Idemon.** 2008, *Chemical Physics Letters*, Vol. 462, págs. 109-111.
60. **C. Hu, H. Liao, F. Li, J. Xiang, W. Li, S. Duo, M. Li.** 2008, *Materials Letters*, Vol. 62, págs. 2585-2588.
61. **B. Priya, H. Byrne.** 2008, *Journal of Physical Chemistry C*, Vol. 112, págs. 332-337.
62. **J. Shin, T. Premkumar, K. Geckeler.** 20, 2008, *Chemistry A European Journal*, Vol. 14, págs. 6044-6048.
63. **H Kim, W. Park, M. Kang, H. Jin.** 2008, *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, Vol. 69, págs. 1209-1212.
64. **M. Lisunova, N. Lebovka, O. Melezhyk, Y. Boiko.** 2, 2006, *Journal of Colloid and Interface Science*, Vol. 299, págs. 740-746.
65. **M. O'Connell, P. Boul, L. Ericson, C. Huffman, Y. Wang, E. Haroz, C. Kuper, J. Tour, K. Ausman, R. Smalley.** 2001, *Chemical Physics Letters*, Vol. 342, págs. 265-271.
66. **S. Tan, J. Goak, N. Lee, J. Kim, S. Hong.** 2007, *Macromolecular Symposia*, Vols. 249-250, págs. 270-275.
67. **H. Zhang, H. Li, H. Cheng.** 2006, *Journal of Physical Chemistry B*, Vol. 110, págs. 9095-9099.
68. **V. Zorbas, A. Ortiz-Acevedo, A. Dalton, M. Yoshida, G. Dieckmann, R. Draper, R. Baughman, M. Jose-Yacamán, I. Musselman.** 23, 2004, *Journal of the American Chemical Society*, Vol. 126, págs. 7222-7227.
69. **S. Karajanagi, H. Yang, P. Asuri, E. Sellitto, J. Dordick, R. Kane.** 4, 2006, *Langmuir*, Vol. 22, págs. 1392-1395.
70. **S. Daniel, T. Rao, K. Rao, S. Rani, G. Naidu, H. Lee, T. Kawai.** 2007, *Sensors and Actuators B*, Vol. 122, págs. 672-682.
71. **H. Wu, X. Qiu, W. Cao, Y. Lin, R. Cai, S. Qian.** 15, 2007, *Carbon*, Vol. 45, págs. 2866-2872.
72. **R. Bandyopadhyaya, E. Nativ-Roth, O. Regev, R. Yerushalmi-Rozen.** 2002, *Nano Letters*, Vol. 2, págs. 25-28.
73. **X. Pei, L. Hu, W. Liu, J. Hao.** 2008, *European Polymer Journal*, Vol. 44, págs. 2458-2464.
74. **E. Nativ-Roth, R. Shvartzman-Cohen, C. Bounioux, M. Florent, D. Zhang, I. Szleifer, R. Yerushalmi-Rozen.** 10, 2007, *Macromolecules*, Vol. 40, págs. 3676-3685.
75. **S. Niyogi, M. Hamon, H. Hu, B. Zhao, P. Bhowmik, R. Sen, M. Itkis, R. Haddon.** 12, 2002, *Accounts of Chemical Research*, Vol. 35, págs. 1105-1113.
76. **E. Mickelson, C. Huffman, A. Rinzler, R. Smalley, R. Hauge, J. Margrave.** 1998, *Chemical Physics Letters*, Vol. 296, págs. 188-194.
77. **J. Stevens, A. Huang, H. Peng, I. Chiang, V. Khabashesku, J. Margrave.** 3, 2003, *Nano Letters*, Vol. 3, págs. 331-336.
78. **J. Chen, M. Hamon, H. Hu, Y. Chen, A. Rao, P. Eklund, R. Haddon.** 1998, *Science*, Vol. 282, págs. 95-98.
79. **H. Hu, B. Zhao, M. Hamon, K. Kamaras, M. Itkis, R. Haddon.** 2003, *Journal of the American Chemistry Society*, Vol. 125, págs. 14893-14900.
80. **M. Holzinger, J. Steinmetz, D. Semaille, M. Glerup, M. Paillet, P. Bernier, L. Ley, R. Graupner.** 2004, *Carbon*, Vol. 42, págs. 941-947.
81. **N. Tagmatarchis, M. Prato.** 2004, *Journal of Materials Chemistry*, Vol. 14, págs. 437-439.
82. **P. Ma, J. Kim, B. Tang.** 2006, *Carbon*, Vol. 44, págs. 3232-3238.
83. **M. Hamon, H. Hui, P. Bhowmik, H. Itkis, R. Haddon.** 3, 2002, *Applied Physics A*, Vol. 74, págs. 333-338.

84. **J. Stephenson, A. Sadana, A. Higginbotham, J. Tour.** 19, 2006, *Chemistry of Materials*, Vol. 18, págs. 4658-4661.
85. **L. Gu, T. Elkin, X. Jiang, H. Li, Y. Lin, L. Qu, T. Tzeng, R. Joseph, Y. Sun.** 7, 2005, *Chemical Communications*, págs. 874-876.
86. **K. Fu, W. Huang, Y. Lin, L. Riddle, D. Carroll, Y. Sun.** 8, 2001, *Nano Letters*, Vol. 1, págs. 439-441.
87. **S. Qin, D. Din, T. Ford, D. Resasco, J. Herrera.** 2004, *Macromolecules*, Vol. 37, págs. 752-757.
88. **X. Lou, C. Detrembleur, C. Pagnouille, R. Jerome, V. Bocharova, A. Kiriya, M. Stamm.** 2004, *Advanced Materials*, Vol. 16, págs. 2123-2127.
89. **A. Koshio, M. Yudasaka, M. Zhang, S. Iijima.** 7, 2001, *Nano Letters*, Vol. 1, págs. 361-363.
90. **M. Sano, A. Kamino, S. Shinkai.** 24, 2001, *Angewandte Chemie*, Vol. 113, págs. 4797-4799.
91. **L. Cao, W. Yang, J. Yang, C. Wang, S. Fu.** 5, 2004, *Chemistry Letters*, Vol. 33, págs. 490-491.
92. **M. Yang, Y. Gao, H. Li, A. Adronov.** 12, 2007, *Carbon*, Vol. 45, págs. 2327-2333.
93. **I. Liu, H. Huang, C. Chang, H. Tsai, C. Hsu, R. Tsiang.** 2, 2004, *Macromolecules*, Vol. 37, págs. 283-287.
94. **M. Kamigaito, T. Ando, M. Sawamoto.** 12, 2001, *Chemical Reviews*, Vol. 101, págs. 3689-3746.
95. **K. Matyjaszewski, J. Xia.** 2001, *Chemical Reviews*, Vol. 101, págs. 2921-2990.
96. **C. Hawker, A. Bosman, E. Harth.** 2001, *Chemical Reviews*, Vol. 101, págs. 3661-3688.
97. **J. Chiefari, E. Rizzardo.** Control of Free Radical Polymerization by Chain Transfer Methods. [aut. libro] K. Matyjaszewski. T. Davis. *Handbook of Radical Polymerization*. Hoboken : John Wiley & Sons, 2002.
98. **V. Coessens, T. Pintauer, K. Matyjaszewski.** 2001, *Progress in Polymer Science*, Vol. 26, págs. 337-377.
99. **N. Tsarevsky, K. Matyjaszewski.** 2007, *Chemical Reviews*, Vol. 107, págs. 2270-2299.
100. **Matyjaszewski, K.** 11, 1999, *Chemistry A European Journal*, Vol. 5, págs. 3095-3102.
101. **W. Braunecker, K. Matyjaszewski.** 2006, *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, Vol. 254, págs. 155-164.
102. **J. Xia, K. Matyjaszewski.** 1997, *Macromolecules*, Vol. 30, págs. 7697-7700.
103. **J. Queffelec, S. Gaynor, K. Matyjaszewski.** 23, 2000, *Macromolecules*, Vol. 33, págs. 8629-8639.
104. **W. Tang, N. Tsarevsky, K. Matyjaszewski.** 5, 2006, *Journal of the American Chemical Society*, Vol. 128, págs. 1598-1604.
105. **N. Tsarevsky, W. Braunecker, S. Brooks, K. Matyjaszewski.** 20, 2006, *Macromolecules*, Vol. 39, págs. 6817-6824.
106. **K. Matyjaszewski, S. Jo, H. Paik, D. Shipp.** 20, 1999, *Macromolecules*, Vol. 32, págs. 6431-6438.
107. **J. Xia, X. Zhang, K. Matyjaszewski.** 10, 1999, *Macromolecules*, Vol. 32, págs. 3531-3533.
108. **H. Kong, C. Gao, D. Yan.** 2, 2004, *Journal of the American Chemical Society*, Vol. 126, págs. 412-413.
109. **H. Kong, C. Gao, D. Yan.** 2004, *Journal of Materials Chemistry*, Vol. 14, págs. 1401-1405.

2. TÉCNICAS EXPERIMENTALES

2.1 Materiales

2.1.1 Material Matriz:

Como material matriz se utilizó el copolímero de estireno-butadieno (SBR, código 1502), provisto por la empresa FATE. Se trata de una variante de uso industrial que contiene 23,5 % de estireno ligado, lo que implica una proporción molecular en las cadenas de un estireno por cada seis o siete butadienos. La estructura química del butadieno en el copolímero SBR es 55 % trans-1,4, 9,5 % cis-1,4 y 12 % 1,2-butadieno. Un esquema del copolímero de SBR se muestra en la Fig. 2.1

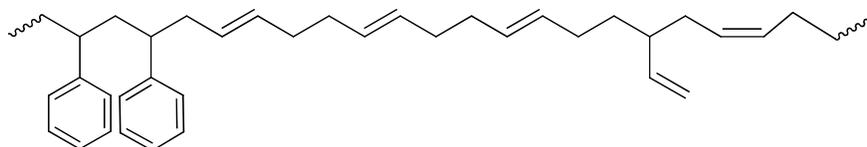


Fig. 2.1: Esquema del copolímero SBR 1502

El SBR empleado a lo largo de esta tesis tiene peso molecular promedio de $M_n = 91.350$ g/mol y un $M_w = 328.650$ g/mol determinado por cromatografía de permeación de geles, lo que significa una polidispersión $D = 3,5978$. La densidad del SBR empleado es de $\rho_{SBR} = 0,935$ g/cm³.

Debe notarse que el material a emplear como matriz, a lo largo de esta tesis, además del copolímero de estireno-butadieno se le agregan diferentes aditivos (en partes por ciento del copolímero “phr”) necesarios para que entrecruce por temperatura generando el elastómero. La composición del material a emplear como matriz es la que presenta una minoría de puentes polisulfídicos con respecto a puentes mono y disulfídicos si se la cura a 160 °C durante 1 h, (1) y esta descrita en la tabla 2.1.

Los aditivos, salvo el polímero SBR, estaban finamente molidos en forma de polvo.

Los nanotubos empleados para la preparación de los nuevos materiales fueron caracterizados y funcionalizados con diferentes polímeros. Los materiales preparados utilizando dichos nanotubos como cargas fueron caracterizados y se determinaron sus propiedades reométricas, eléctricas y de resistencia a la tracción. Los reactivos utilizados para la derivatización de nanotubos fueron adquiridos a Sigma-Aldrich y eran de calidad analítica.

Material	Partes (phr)
SBR 1502	100
Azufre	2
TBBS	1
Óxido de Zinc	5
Ácido Esteárico	2
Antioxidante	1,2

Tabla 2.1 – Fórmula del compuesto a emplear como matriz
(TBBS: *N-t*-butilbenzotiazol-2-sulfenamida)

2.1.2 Nanotubos de carbono comerciales

Se emplearon nanotubos de carbono de paredes múltiples provistos por la firma Nanocyl, (NTC-3100), con una densidad de 1,82 g/cm³. Éstos fueron emplearon “como recibidos”, y “funcionalizados con diferentes polímeros”

Los NTC empleados fueron caracterizados mediante diversas técnicas: microscopía electrónica de barrido por emisión de campo (FE-SEM), microscopía electrónica de transmisión (TEM), microscopía de fuerza atómica (AFM), espectroscopía infrarroja (IR), espectroscopía ultravioleta-visible (UV-Vis) y análisis termogravimétrico.

2.2 Funcionalización

2.2.1. Tratamiento térmico

Con el objeto de eliminar las impurezas de carbono que pudiera haber sobre las paredes de los nanotubos o mezclados con ellos, tales como: carbono amorfo, nanopartículas de carbono o fullerenos, los nanotubos se colocaron en un crisol cerámico y se calentaron en un horno tubular, en presencia de aire como agente oxidante. Se empleó una rampa de 35 °C hasta llegar a 400 °C (2-4) y se mantuvo a esa temperatura durante media hora. Una vez terminado el tratamiento, se enfriaron a temperatura ambiente y finalmente se calentaron a 120 °C en horno de vacío por 3 horas y se mantuvieron en vacío hasta su uso. Este último tratamiento se realiza para evitar contenidos de humedad en los nanotubos que pudiesen perjudicar tanto la caracterización correcta como cualquier tipo de reacción que se deseara realizar (3).

2.2.2. Tratamiento ácido

Con el objeto de eliminar el contenido de hierro (2-5) presente en la cabeza de los NTC, se trató los nanotubos libres de carbono amorfo con una solución de ácido clorhídrico (HCl) 5M según el siguiente procedimiento: se colocaron 60 mg de nanotubos en un balón y se agregaron 5 mL de agua destilada y 5 mL de HCl fumante Merck al 37%. Se sonicó por 30 minutos y luego se lavó con agua destilada y se filtró con vacío varias veces hasta cerciorarse la completa remoción del ácido, midiendo el pH luego de cada lavado. Los nanotubos así tratados se secaron en estufa de vacío a 130 °C por 3 horas y se mantuvieron en vacío hasta su uso.

2.2.3. Funcionalización con polímero

Para la funcionalización de los nanotubos con un polímero se procedió en forma similar a lo descrito en literatura (6), pero tratándolos previamente con ácido, tal como se describió previamente, y utilizando cloruro de 2-cloropropionilo en vez de bromuro de 2-bromo-2-metilpropionilo. Esta primera etapa del esquema del camino de síntesis empleado es el que se muestra en la figura 2.2

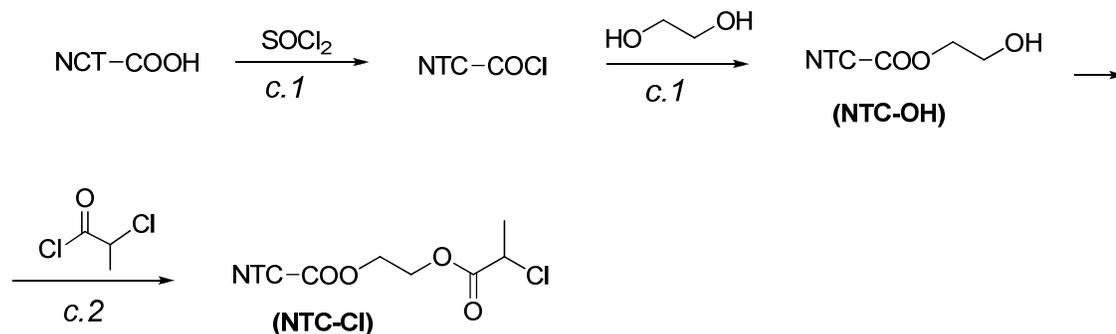


Figura 2.2 – Funcionalización de nanotubos. Introducción del iniciador de polimerización.

A continuación se describe cada una de los pasos seguidos para llevar a cabo la funcionalización.

a. Funcionalización con grupos hidroxilos (NTC-OH)

En un balón se colocaron los nanotubos (previamente tratados con horno y con ácido clorhídrico) en presencia de cloruro de tionilo (SOCl_2), a razón de 1 mL por cada 10 mg de nanotubos. La suspensión se calentó a reflujo (utilizando un baño termostaticado a 100 °C) durante 2 horas, con agitación magnética. Luego la mezcla de reacción se enfrió a temperatura ambiente y se agregó lentamente etilenglicol, a razón de 1,5 moles por cada mol

de SOCl_2 empleado. La mezcla se calentó nuevamente y con agitación, en un baño a $60\text{ }^\circ\text{C}$ durante 2 horas. La reacción se dejó llegar a temperatura ambiente y finalmente los NTC-OH sintetizados se filtraron con la ayuda de una bomba mecánica, se lavaron 3 veces con etanol, se filtraron luego de cada lavado, y finalmente se secaron en estufa de vacío a $120\text{ }^\circ\text{C}$ por 3 horas. Los NTC-OH fueron caracterizados por FT-IR, espectroscopía UV-VIS y termogravimetría (ver sección 2.2 A).

b. Funcionalización con el grupo iniciador (NTC-Cl)

Con el objetivo de incorporar un grupo α -halocarbonílico, que actuará como iniciador de la polimerización, los nanotubos de carbono antes tratados (NTC-OH) se colocaron en un balón y se agregó cloruro de α -cloropropionilo, a razón de 1 mL por cada 10 mg de NTC, bajo atmósfera de Argón. La mezcla de reacción se dejó agitando 72 h a temperatura ambiente. Finalmente, se agregó etanol lentamente, para eliminar el exceso del cloruro de ácido. Los NTC-Cl sintetizados se filtraron a vacío, se lavaron 3 veces con etanol, se filtraron a vacío luego de cada lavado, y finalmente se secaron en estufa de vacío a $130\text{ }^\circ\text{C}$ por 3 horas. Los NTC-Cl fueron caracterizados por FT-IR, espectroscopía UV-Vis y termogravimetría (ver sección 2.2 A).

c. Polimerización del monómero a partir del iniciador unido al nanotubo (“*grafting from*”)

En la figura 2.3 se muestra la reacción de funcionalización por polimerización radicalaria por transferencia atómica (ATPR)

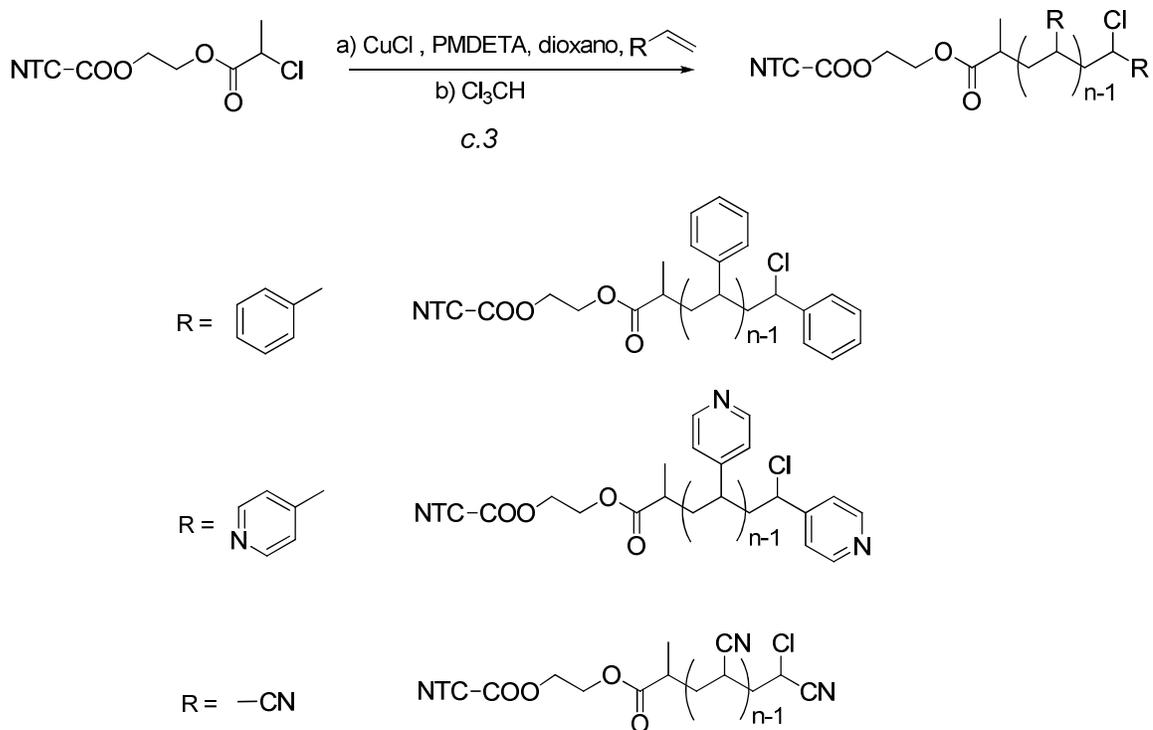
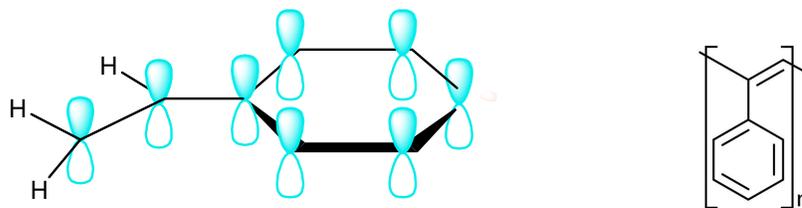


Figura 2.3. – Funcionalización de nanotubos con polímero.

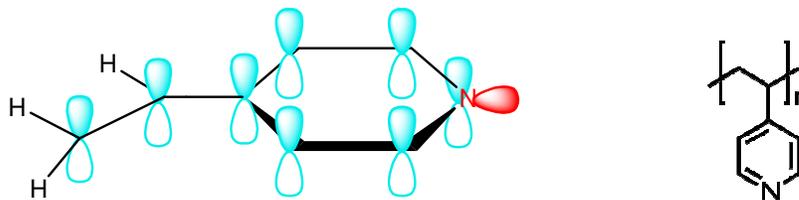
Los monómeros elegidos para este ensayo fueron:

- Estireno. Este monómero fue seleccionado debido a que el polímero resultante es uno de los componentes que presenta el sistema matriz (SBR) por lo cual será compatible con la matriz. Por otro lado el estireno presenta un sistema de los orbitales π (anillo bencénico) con lo cual es esperable que interactúe electrónicamente con la nube electrónica π de los nanotubos de carbono.

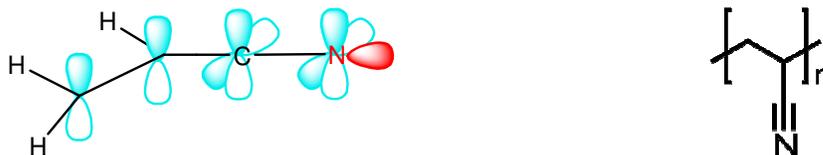


- 4-Vinil-piridina. Este monómero fue seleccionado debido a que la piridina presenta un sistema de orbitales π similares al benceno pero la presencia de un átomo de nitrógeno más electronegativo en reemplazo de un átomo de carbono le otorga un carácter nucleofílico, debido a que el par de electrones sobre el nitrógeno se

encuentran en un orbital sp^2 ortogonal a los orbitales π del anillo. La poli-4-vinilpiridina (PVP) es, además, un polímero atractivo para la inmovilización de las nanopartículas, debido a la fuerte afinidad de anillo piridínico hacia los metales y a su capacidad para formar enlaces hidrógeno con especies polares (7).



- Acrilonitrilo. El nitrilo presenta una estructura lineal pues tanto el C como el N presentan una hibridación sp , lo que deja el par solitario del nitrógeno en un orbital sp también.



En todos los casos, los monómeros fueron previamente destilados y pasados por columna de alúmina básica para evitar la presencia de agua e inhibidores de polimerización.

Para la obtención de los nanotubos de carbono funcionalizados con polímero (NTCgPx), se procedió de la siguiente manera: en un balón de 5 mL y bajo atmósfera de Ar, se colocaron 20 mg de nanotubos funcionalizados con el iniciador (NTC-Cl), 7,2 mg de bromuro de cobre y 11 μ L de N,N,N',N'',N'''-pentametildietiltriamina (PMDETA). Se agrega 1 mL de *o*-diclorobenceno, previamente destilado y secado utilizando “molecular sieves” de 4 Å, y 100 μ L del monómero a emplear. El procedimiento fue el mismo para todos los monómeros utilizados.

El balón se recubre con papel aluminio, para evitar la entrada de luz, y se calienta a 100 °C por 24 h. Finalizado el calentamiento, se agregó 2 mL de cloroformo para cortar la reacción y los NTCgPx se filtraron al vacío. Los nanotubos derivatizados se volvieron a suspender en cloroformo, sonicándose la solución por 5 minutos y volviendo a filtrar al vacío, repitiendo dicha operación 3 veces. Esto se realiza para asegurarse que restos de polímero que no estuviesen químicamente unido a los NTCgPx o restos de reactivos permanezcan en el producto de reacción. A su vez, para confirmar que esto ocurra, las aguas

de lavado se precipitaron con metanol observando la presencia o no de turbidez. Finalmente, los NTCgPx se secaron en estufa de vacío a 130 °C por 3 horas.

Para una última comparación entre los nanotubos tratados y los “como recibidos”, se realizó el ensayo de polimerización con estireno (NTCgPS) para nanotubos tratados como se ha descrito más arriba, y para nanotubos usados tal como fueron recibidos.

2.2.4. Caracterización de la eficiencia de la polimerización

Los cambios en la morfología de los nanotubos de carbono ocasionados por la polimerización, se evaluaron mediante microscopía TEM. La efectividad de cada paso sintético fue determinado mediante espectroscopía UV-Vis y FT-IR. El grado de funcionalización se obtuvo a partir de estudios termogravimétricos (TGA). Para las caracterizaciones por FT-IR, UV-Vis y TEM, se diluyeron 0,5 mg de nanotubos funcionalizados en 8 mL de tolueno, se centrifugó a 3.500 rpm por 10 minutos y se tomó el sobrenadante con una pipeta Pasteur. Se colocó la solución sobre una cápsula de Petrie y se secó en la estufa de vacío a 120 °C por 2 horas. Para determinaciones de TGA se emplearon 3 mg de la muestra funcionalizada. En todos los casos los ensayos fueron realizados por triplicado. Las muestras utilizadas, en cada caso, resultaron ser mezclas homogéneas de diferentes lotes (“*batch*”) de reacción.

2.3 Preparación de los nanocompuestos y del material matriz

2.3.1 Material Matriz

La preparación del material matriz se realizó de la siguiente manera: se disolvieron 2 g de SBR en 50 mL de tolueno (la disolución es total luego de aproximadamente 48 h) obteniéndose un líquido viscoso de apariencia homogénea y transparente (ver figura 2.4a). Luego se agregó el resto de los componentes, según la relación que figura en la tabla 1. Los distintos componentes se agregaron en forma de polvo, de a uno por vez, mezclando con agitador mecánico luego de cada agregado.

Al material matriz así preparado se agregó la carga de nanotubos (funcionalizados o no), se mezclaron los componentes mecánicamente durante 30 minutos a 170 rpm y, finalmente, se sonicó por 10 minutos obteniéndose una mezcla oscura y opaca (figura 2.4b). Esta mezcla se vertió sobre una superficie de vidrio (fuente) (figura 2.4c). Posteriormente se colocó la fuente bajo una campana extractora para la evaporación del tolueno, durante al menos 72 h,

de manera que se forme una lámina. Este tiempo se eligió siguiendo la metodología ya aplicada en el laboratorio por el grupo del Dr. Marzocca (8).

Una vez evaporado el tolueno, se sacó la mezcla de la fuente de vidrio con una espátula y se procedió a un mezclado adicional a mano (figura 2.4d).



Figura 2.4a – SBR diluido



Figura 2.4b – mezcla con nanotubos



Figura 2.4c – Mezcla vertida



Figura 2.4d – Film de la mezcla

A partir de los materiales preparados como se describió anteriormente se fabricaron compuestos con diferentes concentraciones de nanotubos:

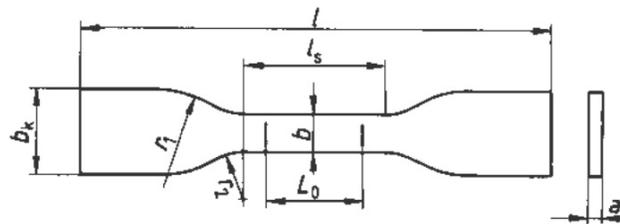
- Para los compuestos con nanotubos de carbono sin funcionalizar, las concentraciones preparadas fueron de 0,33 %p/p y 0,66 %p/p (%p/p = porcentaje en peso = $(\text{peso de nanotubos} / \text{peso de la matriz}) * 100$)
- Para los compuestos con nanotubos funcionalizados con poliestireno (NTCgPS) se prepararon concentraciones de carga de 0,33 %p/p y 0,66 %p/p.
- Para los compuestos con nanotubos funcionalizados con polivinilpiridina (NTCgPVP) se prepararon mezclas con concentraciones de carga de 0,33 %p/p, 0,66 %p/p.

- Con los nanotubos funcionalizados con poliacrilonitrilo no se realizaron compuestos debido a que la eficiencia en la polimerización con este último polímero fue muy baja.

Finalmente, los compuestos se vulcanizaron en moldes configurados para fabricar probetas con la geometría óptima para ensayos de tracción (ver ítem c.2).

2.3.2 Fabricación de probetas de tracción y de hinchamiento

Debido a que el factor limitante en el presente trabajo es la cantidad de nanotubos disponible para fabricar los compuestos, sobre todo los nanotubos funcionalizados, se decidió preparar las probetas que requieran la menor cantidad posible para el ensayo de tracción. Por este motivo se eligió la microprobeta para ensayos de tracción S3 según normas DIN 53504 (9). Las dimensiones de la misma se observan en la figura 2.5.



largo	b_k	b_s	B	r_1	r_2	A	L_0
35	6	12	2	3	3	1	10

Figura 2.5 – Dimensiones probeta DIN 53504 S3 (medidas en mm)

Los moldes para la probeta se realizaron sobre planchas de 60 mm x 30 mm x 1,5 mm de bronce por medio de la técnica de electroerosión, recubierta de teflón en la parte interna. Para la eliminación de gases que puedan hallarse en el material (aire) y del material sobrante, se diseñaron unas canaletas de drenaje. El molde final puede verse en la figura 2.6.

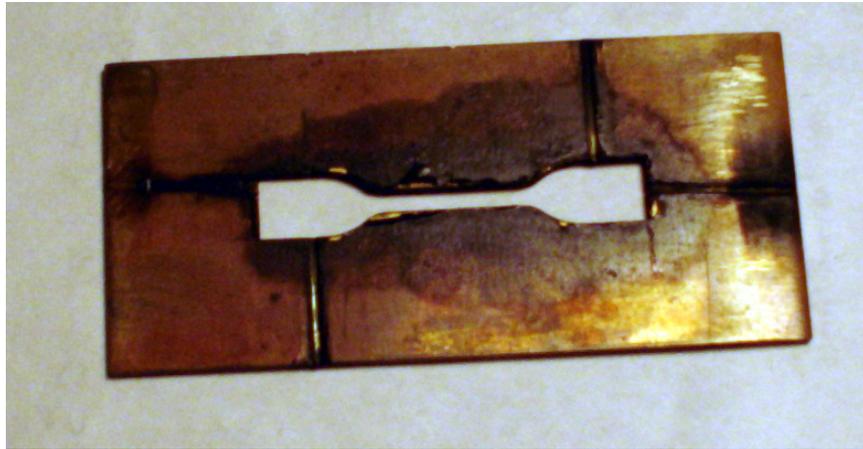


Figura 2.6 – Molde para vulcanización de probetas de tracción

2.3.3 Proceso de vulcanización (curado).

Para el proceso de vulcanización, se colocó el compuesto, una vez sacado de la fuente como se muestra en la figura 2.4d, dentro del molde de bronce (figura 2.6) y sobre cada lado del molde se coloca una lámina de teflón de 1 mm de espesor. Al conjunto se lo encerró entre dos bloques de bronce de 60 mm x 30 mm x 5 mm y se aseguró con dos mordazas, según puede apreciarse en la figura 2.7. Las mismas se van apretando de forma alternada para que la presión sea pareja. Para cada probeta se utilizó aproximadamente 210 mg del compuesto.

Las probetas así preparadas, se vulcanizaron en un horno San-Jor de 45 x 42 x 28 cm con regulador de temperatura a 160 °C durante el tiempo determinado por los ensayos de DSC para cada compuesto. El dispositivo armado para vulcanizar la probeta se colocó en su interior, en el medio y sobre una rejilla.

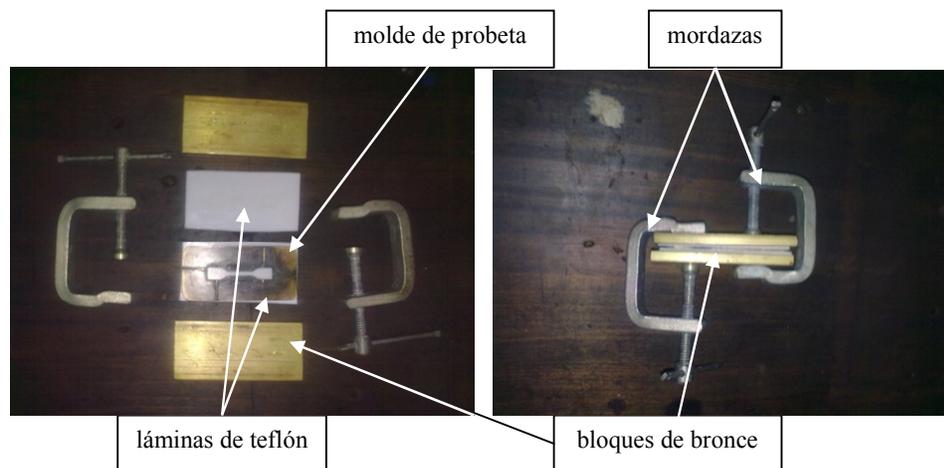


Figura 2.7 – Esquema del dispositivo para vulcanizar la muestra

Finalizado el tiempo de vulcanización, la probeta se retiró lo más rápidamente posible del molde y se enfrió en agua a temperatura ambiente.

Para comprobar la efectividad del curado se realizó para cada muestra una calorimetría diferencial de barrido (DSC).

También se vulcanizaron discos de 25 mm de diámetro y 2 mm de espesor. En este caso, el molde se fabricó en una plancha de teflón de 60 mm x 30 mm x 2 mm con un sacabocados de 25 mm y luego se le practicaron también las canaletas para la eliminación de gases. Las probetas para ensayos de hinchamiento se fabricaron cortando estos discos con un sacabocados de 17 mm de diámetro.

2.3.4. Evaluación del contenido de solvente residual

Tanto en las muestras del material matriz (SBR) así como en los compuestos finales se constató, previo a la cura y posterior a la misma, la presencia de solvente en el material el cuál podría actuar como un plastificante. Estos ensayos se realizaron mediante calorimetría diferencial de barrido visualizando los restos de tolueno como un pico endotérmico en la región cercana a 110 °C correspondiente al punto de ebullición del mismo. Se pudo observar que, en todos los casos, permanecía un resto de solvente antes de la cura aún luego de 72 h de evaporación pero, posteriormente a la misma, no se observó este pico en ningún caso, confirmando la eliminación total del solvente en el material final.

2.3.5. Evaluación de la cinética de cura

Para comprobar el efecto de la adición de nanotubos de carbono sobre la cura de los compuestos se utilizaron como muestras la matriz, la matriz con 0,33 %p/p de nanotubos sin ningún tratamiento químico y la matriz con 0,66 %p/p de nanotubos sin ningún químico. La cinética de cura fue estudiada mediante calorimetría diferencial de barrido y reometría.

a. Calorimetría diferencial de barrido (DSC)

Para analizar si el agregado de nanotubos pudiera tener incidencia sobre la vulcanización del compuesto, se realizaron dos mediciones de DSC, haciendo un barrido de temperatura de 10 °C/min en atmósfera de nitrógeno con un flujo de 20 cm³/min.

Los parámetros de la cura se determinaron a partir del análisis del pico exotérmico en la región de 160 °C a 225 °C asociado con el proceso de vulcanización (curado) de la goma.

b. Reometría

Para determinar el tiempo de cura para el cual la formación de puentes elásticos fuese la óptima, a la temperatura previamente determinada por DSC, se realizaron ensayos de reometría. Se estudió la influencia de la adición de nanotubos sobre el tiempo de curado. Se empleó un reómetro Rheometric Scientific RDA ARES usando discos de 1 cm de diámetro y un espaciado de 1 mm entre ellos. La temperatura a la que se realizó el ensayo fue de 160°C, dada por el resultado del ensayo de DSC como la temperatura a la cual comienza el pico exotérmico asociado a la cura. En este ensayo se mide el torque en función del tiempo a medida que se va curando la muestra a la temperatura predeterminada.

La ventaja de realizar este ensayo adicional es que permite determinar cuál es el tiempo que conduce a la máxima formación de puentes elásticos lo cual no tiene por qué coincidir con el tiempo necesario para completar la reacción, que suele ser levemente mayor.

2.4 Caracterizaciones.

En todos los casos las caracterizaciones se realizaron con el instrumental descrito al final del capítulo.

2.4.1 Nanotubos de carbono (sin y con funcionalización)

2.4.1.1 Caracterizaciones morfológicas

En todos los casos fue necesario preparar dispersiones de los nanotubos en etanol. Se dispersaron 0,1 mg de nanotubos en 10 mL de etanol y se sonicó hasta que el contenido fuese traslúcido, no observándose a simple vista aglomerados.

a. Microscopía electrónica de barrido por emisión de campo (FE-SEM)

Se realizó una microscopía electrónica para determinar las características morfológicas de los nanotubos de carbono. Las muestras fueron preparadas vertiendo una gota de 30 μ l, de la dispersión descrita en el ítem previo, sobre un taco de acero pulido recubierto de cinta de carbono.

En todos los casos, las imágenes fueron tomadas con un aumento de x50.000, con una tensión de 5 kV.

b. Microscopía de fuerza atómica (AFM)

Las muestras fueron preparadas recubriendo una superficie de mica con una gota de la dispersión de NTC en etanol (ver microscopía SEM). Los ensayos de AFM fueron

realizados en modo intermitente (“tapping mode”) a temperatura ambiente. La velocidad de barrido fue de 1 línea/s. Se grabaron imágenes topográficas y de fase simultáneamente durante el barrido.

c. Microscopía electrónica de transmisión (TEM)

Las fotos sacadas sobre negativos fueron reveladas y escaneadas para su estudio. Para la preparación de la muestra se vertió con una micropipeta una gota de 5 μl sobre una grilla de TEM de Formvar/Carbono, de 400 cuadrículas, con cobre, con un diámetro aproximado de cuadrícula de 42 micrones.

2.4.1.2 Caracterizaciones espectroscópicas

a. Espectroscopia infrarroja

Las pastillas para FT-IR se prepararon mezclando 0,03 %p/p NTC con bromuro de potasio. Esta baja concentración es necesaria debido a la alta absorción de los nanotubos.

En el caso de los nanotubos sin derivatizar el espectro se realizó 120 °C en el modo de transmisión a una resolución de 2 cm^{-1} y una integración de 20 barridos. Esta caracterización a temperatura garantiza que no hay agua durante el ensayo.

En el caso de los nanotubos derivatizados los espectros infrarrojos se realizaron a temperatura ambiente secándose las pastillas previamente a 130 °C en estufa de vacío durante 3 horas, antes de la realización del espectro. Se realizó con la misma resolución de 2 cm^{-1} e integrando sobre 32 barridos.

b. Espectroscopia UV-Vis

Los nanotubos dispersos en etanol fueron vertidos en una cubeta de cuarzo de aproximadamente 3 mL.

Para los nanotubos funcionalizados se utilizó 0,1 mg de los mismos disueltos en 5 mL de N,N-dimetilformamida (DMF).

2.4.1.3. Caracterizaciones térmicas

a. Análisis termogravimétrico (TGA)

El estudio de la funcionalización con estireno para nanotubos con y sin tratamiento térmico, tanto como el de los nanotubos comerciales, fueron realizados mediante un análisis termogravimétrico (TGA) en aire y en nitrógeno con un flujo de 40 mL/min. La rampa de

calentamiento fue de 3 °C/min utilizándose masa entre 4 y 6 mg. Previo a este estudio, los nanotubos se secaron a 120 °C por 3 h para eliminar cualquier contenido de humedad.

El análisis térmico de los nanotubos funcionalizados se realizó con un crisol de platino y bajo un flujo de nitrógeno de 40 mL/min, con una rampa de calentamiento de 5 °C/min, y una espera de 20 minutos en 120 °C, es decir manteniéndose durante 20 min a 120° una vez alcanzada dicha temperatura.

2.4.2 Materiales compuestos

2.4.2.1 Caracterización Morfológica

La dispersión de los nanotubos en las muestras se determinó a partir de una fractura criogénica de las probetas y posterior análisis de las superficies de fractura mediante microscopía electrónica de emisión de campo (FE-SEM, DSM 982 GEMINI), con aumentos de x50000

2.4.2.2. Caracterización Espectroscópica

a. Espectroscopia Infrarroja

Las muestras de la matriz y de los compuestos curados con y sin cargas se realizaron con un accesorio de reflexión total atenuada (ATR). Los espectros se midieron con una resolución de 2 cm⁻¹ promediando 32 barridos.

2.4.2.3. Caracterizaciones térmicas

a. Análisis termogravimétrico (TGA)

Para el caso de los materiales compuestos las muestras fueron de 16,42 mg de matriz SBR, dos muestras (promediadas) de 5,25 mg y de 6,75 mg de matriz con 0,33 %p/p de nanotubos, y dos muestras (promediadas) de 7,21 mg y 17,12 mg de matriz con 0,66 %p/p de nanotubos.

b. Calorimetría diferencial de barrido (DSC)

Se colocó una masa entre aproximadamente 5-12 mg en una celda de aluminio y la rampa de calentamiento utilizada fue de 5 K/min, bajo un flujo de nitrógeno de 20 mL/min, desde temperatura ambiente hasta los 250 °C.

2.4.2.4. Caracterizaciones del grado de entrecruzamiento

a. Extracto acetónico

Para extraer del material curado aquellos reactivos que no formaron parte del proceso de entrecruzamiento, se emplearon muestras en forma de discos de 17 mm de diámetro y 2 mm de espesor vulcanizadas previamente a 160 °C por 1 hora. Éstas fueron colocadas en 15 mL de piridina (C₅H₅N) por 20 h. El residuo se secó y se calentó en un horno al vacío a 50 °C durante 48 h. Finalmente, las muestra fueron sometidas a un ensayo de extracto acetónico.

Para obtener el extracto acetónico se pesaron los discos de la muestra previamente tratada (aprox. 235 mg) y se los colocó en un papel de filtro dentro de un Soxhlet. Los ensayos se realizaron según la norma ASTM D 296-90 de la siguiente manera: en un matraz de 500 mL se colocaron 250 mL acetona para análisis, y se calentó con una manta conectada a un Variac seteado a 175 V. De esta manera, cada ciclo (evaporación-condensación de la acetona) duraba entre 9 y 10 minutos. El ensayo se realizó durante 16 horas.

Las muestras extraídas se secaron nuevamente en una estufa al vacío a 50 °C hasta peso constante. Una vez secas, se determinó la fracción soluble w_s como:

$$w_s = \left(1 - \frac{P_i}{P_0}\right) \cdot 100 \quad (2.1)$$

siendo P_0 el peso determinado antes del ensayo, P_i el peso una vez seco tras el ensayo.

Las muestras así tratadas fueron usadas para el ensayo de hinchamiento (*swelling*). P previo a este estudio se determinó la densidad de cada muestra debido a que éste es uno de los parámetros en la determinación del hinchamiento.

b. Medición de densidad en el compuesto curado

Se midió la densidad por medio del principio de Arquímedes, utilizando la siguiente relación:

$$\rho = \frac{W(a) \cdot [\rho(liq) - \rho(a)]}{[W(a) - W(liq)]} + \rho(a) \quad (2.2)$$

siendo $W(a)$ el peso de la muestra en aire, $W(liq)$ el peso de la muestra sumergido en el líquido), $\rho(a)$ la densidad del aire, que se tomó por 0,0012 g/cm³ y $\rho(liq)$ la densidad del líquido.

Debido a que la densidad del SBR 1502 es menor que uno, se utilizó alcohol etílico ($\rho = 0,7876$ g/cm³ a T=25 °C) en vez de agua destilada.

Para cada muestra se realizaron al menos 5 mediciones con el propósito de tener un dato estadístico.

c. Hinchamiento (swelling)

La característica principal de un polímero vulcanizado es, precisamente, la formación de puentes químicos entre las distintas cadenas, formando una estructura tipo red (*network*). Una forma de caracterizarlo es por medio de un ensayo de hinchamiento (*swelling*) por solvente. Se basa en el principio que una red se hincha cuando se la embebe en un solvente de bajo peso molecular, produciendo una presión osmótica (10) que hace que se expanda a la red. Por otro lado, la red al estirarse ejerce, en contraposición, una fuerza restitutiva generando una presión elástica. El grado de hinchamiento en el equilibrio depende de factores como la temperatura, la longitud de las cadenas de la red, el tamaño de las moléculas del solvente y la intensidad de la interacción termodinámica entre las cadenas y las moléculas del solvente. Para estimar la concentración de entrecruzamientos químicos (*crosslinks*), se realizaron ensayos de hinchamiento (*swelling*) en tolueno (11) con muestras fabricadas con material matriz sin refuerzo, y con concentraciones de nanotubos de carbono de 0,33 %p/p y 0,66 %p/p . En todos los casos se usaron los nanotubos denominados “como recibido”.

El ensayo de hinchamiento o *swelling* consistió en sumergir las probetas secas y de peso (P_i) conocido en 20 mL de tolueno. La probeta absorbió el solvente hasta alcanzar su saturación lo que se logró en aproximadamente 48 h (1). Entonces, se determinó su peso P_h . Para realizar esta determinación se secó muy rápidamente con un papel absorbente el tolueno remanente en la superficie y se colocó la probeta inmediatamente en la balanza, para evitar evaporaciones. Para asegurar una lectura correcta, las muestras se vuelven a sumergir en tolueno y se repite la medición a las 2 y 24 h, para corroborar que no haya habido cambios en el peso. Finalmente se determina un valor promedio. Se calcula entonces el volumen de la muestra como

$$V_r = \frac{P_i}{\rho_r} \quad (2.3)$$

Dónde ρ_r es la densidad de la muestra, que se midió con anterioridad.

Se calcula luego el volumen de tolueno en la muestra hinchada:

$$V_t = \frac{P_h - P_i}{\rho_t} \quad (2.4)$$

Siendo ρ_t la densidad del tolueno ($\rho_t = 0,8669 \text{ g/cm}^3$), podemos así obtener la fracción en volumen de la muestra:

$$v_{2m} = \frac{V_r}{V_r + V_t} \quad (2.5)$$

De esta manera se puede determinar el peso molecular M_c de la cadena de polímero entre puentes químicos (12) mediante la ecuación de Flory y Rehner (13), que desarrollaron una fórmula para medirlo basándose en la entropía de configuración: a medida que la red va absorbiendo solvente y se expande, ésta toma una configuración cada vez menos probable, bajando la entropía de la configuración de la red, en contraposición al aumento de entropía por la mezcla de solvente con el polímero. El equilibrio se logra cuando la entropía total llega a su máximo. Se obtiene así la siguiente expresión:

$$M_c = -\frac{\rho(1-2/\phi)V_1v_{2m}^{1/3}}{\ln(1-v_{2m}) + \chi v_{2m}^2 + v_{2m}} \quad (2.6)$$

dónde M_c es el peso molecular de la cadena de polímero entre puentes, ρ es la densidad del polímero, ϕ es la funcionalidad (como y cuántas son las uniones), v_{2m} la fracción de volumen del polímero en el equilibrio al máximo grado de hinchamiento (a menor v_{2m} , más hinchamiento), V_1 el volumen molar del solvente y χ el parámetro de interacción entre el polímero y el solvente (parámetro de Flory-Huggins). En este caso tomó como 0,446 (14). A menor M_c , las cadenas son más cortas entre puntos de unión, lo que implica una mayor densidad de puentes. Se define el parámetro:

$$\nu_c = \frac{1}{2M_c} \quad (2.7)$$

como la cantidad de moles de puentes elásticos por unidad de volumen. Para una red con una funcionalidad de 4, se define la densidad de *crosslinks* (15) como:

$$\mu_c = \frac{\rho}{2} \left(\frac{1}{M_c} - \frac{1}{M_n} \right) \quad (2.8)$$

dónde ρ es la densidad del polímero, M_c es la densidad de cadenas libres según (2.6) y M_n es el peso molecular medio en número del polímero.

2.4.3 Ensayos de tracción

Las propiedades mecánicas estáticas se refieren a las respuestas generadas por una deformación aplicada constante. Se define entonces:

$$E(t) = \frac{\sigma_{zz}(t)}{e_{zz}^0} \quad (2.9)$$

dónde $E(t)$ es el módulo elástico, $\sigma_{zz}(t)$ es la tensión medida y e_{zz}^0 es la deformación aplicada. Para estos ensayos se utiliza la deformación definida por:

$$\varepsilon = \frac{e_{xx}(t) - e_{zz}^0}{e_{zz}^0} \quad (2.10)$$

En un ensayo cuasi-estático, se cambia lentamente la deformación aplicada, de manera que el elastómero pueda tener un pequeño tiempo de relajación antes de seguir siendo estirado. Así, se obtiene una curva como la que se muestra en la figura 2.8. A partir de esta curva se obtienen características como el Módulo de Young (la pendiente en la parte lineal de la curva, correspondiente al comportamiento elástico) y la elongación y tensión de rotura (la abscisa y la ordenada, respectivamente, en el punto de rotura de la probeta)

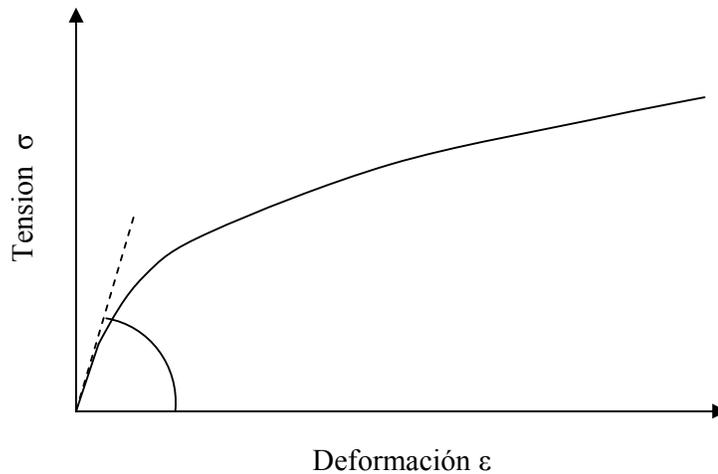


Figura 2.8 – Curva de tensión-deformación típica de elastómeros

Se realizaron ensayos de tracción a temperatura ambiente utilizando las probetas obtenidas según lo descrito en el ítem 2.3.2.

Los ensayos se realizaron a temperatura ambiente y a una velocidad de deformación de de 0,2 in/min ($8,4667 \times 10^{-5}$ m/s).

2.4.4 Caracterizaciones dieléctricas (*)

Las moléculas que componen un polímero (monómeros) suelen tener un momento dipolar propio.

(*) Las mediciones de las propiedades dieléctricas fueron realizadas por el Dr. Galder Kortaberria de la Universidad del País Vasco, España.

Estos dipolos pueden estar orientados en el sentido de la cadena, o perpendiculares a ella. Si bien el momento dipolar total es cero, al aplicar un campo eléctrico \mathbf{E} las moléculas se alinean y se polariza. El tiempo que tardan en ordenarse estas moléculas es un tiempo característico denominado τ .

Si se aplica un campo eléctrico variable en el tiempo con frecuencia ω , tendremos que la polarización resultante es:

$$\vec{P} = (\varepsilon^*(\omega) - 1) \cdot \varepsilon_0 \vec{E}(\omega) \quad (2.11)$$

siendo el número complejo $\varepsilon^*(\omega) = \varepsilon'(\omega) - i\varepsilon''(\omega)$ la constante dieléctrica. Asumiendo un único tiempo de relajación τ , la dependencia de la constante dieléctrica con la frecuencia angular está dada por (16):

$$\varepsilon^* = \varepsilon_u + \frac{(\varepsilon_r - \varepsilon_u)}{(1 + i\omega\tau)} \quad (2.12)$$

siendo ε_u la constante dieléctrica no relajada (la constante dieléctrica obtenida a una frecuencia tan alta que no se producen relajaciones dipolares) y ε_r la constante dieléctrica relajada, que es el valor que toma la constante dieléctrica a frecuencias tan bajas que todos los dipolos se mueven con el campo. La diferencia entre ambas se denomina fuerza dieléctrica. La parte real e imaginaria de la constante dieléctrica queda expresada entonces como:

$$\varepsilon' = \varepsilon_u + \frac{(\varepsilon_r - \varepsilon_u)}{(1 + \omega^2\tau^2)} \quad (2.13)$$

$$\varepsilon'' = \frac{(\varepsilon_r - \varepsilon_u)\omega\tau}{(1 + \omega^2\tau^2)} \quad (2.14)$$

Si se grafican ambas en función de $\log \omega\tau$ se obtiene un gráfico como el de la figura 2.9

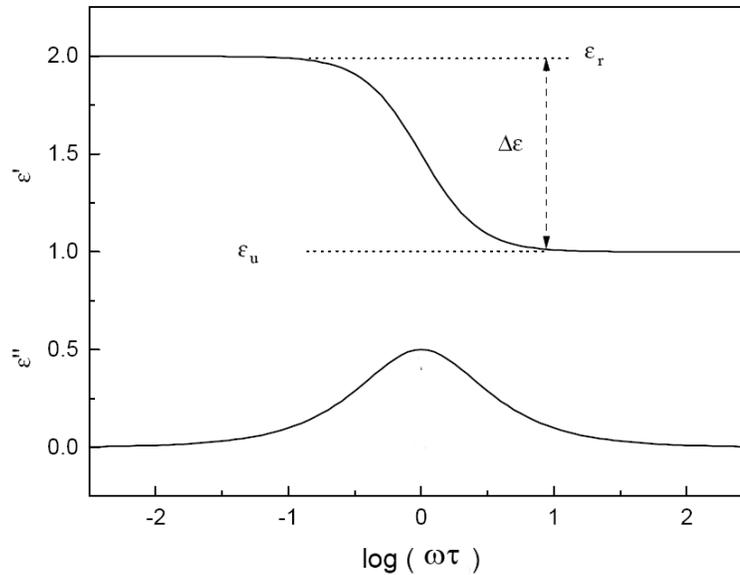


Figura 2.9 – Constante dieléctrica en función de la frecuencia

Debido a que es muy poco probable que se dé sólo una relajación, la ecuación (2.12) se ha modificado empíricamente con factores de ensanchamiento simétrico β y uno asimétrico γ , dando lugar a la siguiente ecuación:

$$\epsilon^* = \epsilon_u + \frac{(\epsilon_r - \epsilon_u)}{(1 + (i\omega\tau_0)^\beta)^\gamma} \quad (2.15)$$

Dónde τ_0 es el tiempo de relajación central. Esta ecuación se denomina ecuación de Havriliak-Negami. Esta ecuación comprende otras dos ecuaciones en los casos particulares en que $\beta=1$ (Cole-Davidson) o que $\gamma=1$ (Cole-Cole).

Estos ensayos se realizan para distintas temperaturas, obteniéndose distintos τ_0 para cada una de estas temperaturas a medida que se producen distintos efectos de relajación. Graficando los valores de estos picos en un gráfico de $\log \tau_{\max}$ sobre $1000/T$ se puede obtener una recta si se trata de una relación tipo Arrhenius (tratándose de una relajación secundaria o sub-vítrea):

$$\tau_\beta = A \exp \frac{\Delta E}{RT} \quad (2.16)$$

donde A es una constante, ΔE la energía de activación y R la constante de gas.

Si no es lineal, se trata de una relajación primaria o vítrea, y sigue una ley de tipo:

$$\tau_\alpha = A \exp \frac{B}{T - T_0} \quad (2.17)$$

donde A y B son constantes y T_0 una constante de temperatura (recordemos que T es la variable.)

2.5 Instrumentación

Las masas fueron pesadas en una balanza Denver Instrument APX 200 de 0,1 mg de precisión.

Para sonicar los materiales se utilizó un sonicador de batea TestLab tb02.

Los espectros de UV-Vis se realizaron en un equipo HP 8453 y en el caso de los nanotubos “como recibidos” se utilizó un Espectrofotómetro UV/VIS 6505 de Jenway.

Los espectros infrarrojos fueron realizados con un equipo Nicolet 510P mientras que los realizados a temperaturas superiores a la ambiente se hicieron en un espectrómetro FT-IR Nexus de Nicolet. Los espectros de reflexión total atenuada (ATR) de la matriz y de los compuestos curados se midieron con un equipo de espectrometría infrarroja Genesis II mientras que los espectros de los materiales con nanotubos derivatizados se utilizó un equipo FT IR Nicolet 6700*).

El equipo utilizado para la microscopía electrónica (FE-SEM) es un microscopio electrónico de barrido de emisión de campo SEM Zeiss DSM 982 Gemini. El equipo utilizado para microscopía de transmisión electrónica de alta resolución (HR-TEM) fue un Phillips CM200 UT operado a 200 kV, realizado por el Dr. Moreno en Bariloche.

El equipo utilizado para el TEM estándar fue un TEM EM 301, de Philips.

Para la microscopía de fuerza atómica se utilizó un AFM Nanoscope IIIa Multimode™ de Digital Instruments con un cantiléver de una sola barra de 225 µm de longitud con un sensor de sílice nitroso con una punta con un radio de curvatura de 5 a 10 nm.

Los análisis termogravimétricos (TGA) de los nanotubos comerciales fueron realizados con un equipo SDTA 851 de Mettler Toledo en aire y en nitrógeno con un flujo de 40 mL/min y con un equipo con un equipo TGA 92-12 Setaram, con una rampa de 10 °C/min para la comparación de los nanotubos funcionalizados con estireno con y sin tratamiento previo.

Los termogramas por calorimetría diferencial de barrido (DSC) fueron realizados en un equipo TA Instruments, Serie Q, Q20-1041.

Los ensayos de tracción se realizaron a temperatura ambiente en una Instron TM adaptada con una celda de carga de 50 N tipo Single Point, modelo PCR de Lasarte Hnos.

() Las mediciones de espectroscopía infrarroja con ATR con el equipo Nicolet 6700 fueron realizadas por la Dra. María Inés Errea de la Universidad Tecnológica de Buenos Aires (ITBA).*

La medición de la tensión realizada por la celda durante la tracción se midió por medio de un multímetro digital de 4 vías Hewlett Packard HP 34401A, midiéndose la resistencia de 4 vías. La resistencia tiene una respuesta lineal, lo cual se ha comprobado colgándole objetos previamente pesados con una balanza Denver Instrument APX200 – ver Figura 2.10.

Para verificar la cinética de cura con el agregado de nanotubos de carbono, se utilizó un reómetro Rheometric Scientific RDA ARES usando un ancho de 1 mm entre placas paralelas.

Para realizar los ensayos de propiedades dieléctricas se utilizó un equipo de análisis dieléctrico de alta resolución Novocontrol Alpha, con un equipo Novocontrol Novocool acoplado para control de temperatura. La medición se realizó desde 0,1 Hz a 3 MHz, de -80 °C a 30 °C. Se midió la permitividad ϵ' , el factor de pérdida ϵ'' y la conductividad σ . También se midió estas variables con barrido de temperatura de 5 °C/min dejando fija la frecuencia en 1 kHz.

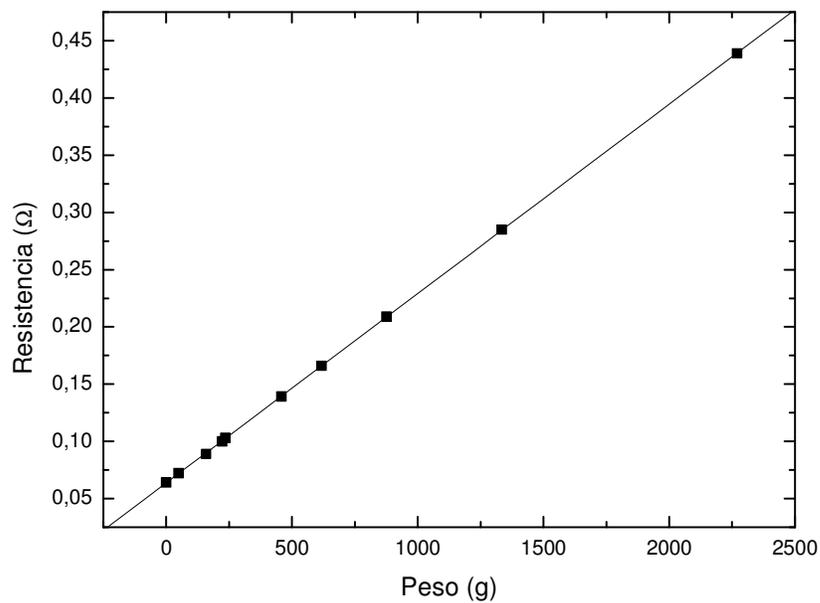


Figura 2.10 – Dependencia entre el peso colgado y la resistencia de la celda de carga

2.6 Bibliografía

1. **A. Marzocca, M. Mansilla.** 2, 2006, Journal Appl Polym Sci, Vol. 103, págs. 1105-1112.
2. **P. Hou, C. Liu, H. Cheng.** 2008, Carbon, Vol. 46, págs. 2003-2025.
3. **Escobar, M.** *Síntesis de nanotubos de carbono por CVD y su aplicación a nanocompuestos.* Buenos Aires : Universidad de Buenos Aires - FCEyN - Depto de Química Inorgánica, 2009.
4. **A. Fallah, Y. Nakayama.** 2012, Carbon, Vol. 50, págs. 1879-1887.
5. **E. Edwards, E. Antunes, E. Botelho, M. Baldan, E. Corat.** 2011, Applied Surface Science, Vol. 258, págs. 641-648.
6. **H. Kong, C. Gao, D. Yan.** 2004, Journal of Materials Chemistry, Vol. 14, págs. 1401-1405.
7. **S. Malynych, I. Luzinov, G. Chumanov.** 2002, J. Phys. Chem. B, Vol. 106, pág. 1280.
8. **M. Mansilla, L. Silva, W. Salgueiro, A. Marzocca, A. Somoza.** 2012, J. Appl. Polymer Sci., Vol. 125, págs. 992-999.
9. **DIN 53504.** *Testing of rubber; determination of tensile strength at break, tensile stress at yield, elongation at break and stress values in a tensile test.* Berlin : Beuth Verlag GmbH, 1994.
10. **Graessley, W.W.** *Polymer Liquids and Networks: Structure and Properties.* New York : Garland Science, 2004.
11. **J. Cunneen, R. Russel.** 1970, Rubber Chem Tech, Vol. 43, pág. 1215.
12. **P. Flory, J. Rehner.** 1943, Journal Chem Phys, Vol. 11, pág. 521.
13. **P. Flory, J. Rehner.** 1943, Journal of Chemical Physics, Vol. 11, págs. 521-526.
14. **W. Salgueiro, A. Marzocca, A. Somoza, G. Consolatti, S. Cerveny, F. Quasso.** 2004, Polymer, Vol. 45, págs. 6037-6044.
15. **W. Gronski, V. Hoffmann, G. Simon, A. Wutzler, E. Straube.** 1, 1991, Rubber Chemistry and Technology, Vol. 65, págs. 63-77.
16. **Gedde, U.W.** *Polymer Physics.* Londres : Chapman & Hall, 1995.

3. RESULTADOS

PARTE 1: Nanotubos. Purificación y Funcionalización

3.1 Nanotubos “como recibidos”

3.1.1 Caracterización morfológica

En la figura 3.1 se muestra una micrografía FE-SEM de los nanotubos de carbono comerciales “como recibidos” o sea sin ningún tipo de tratamiento.

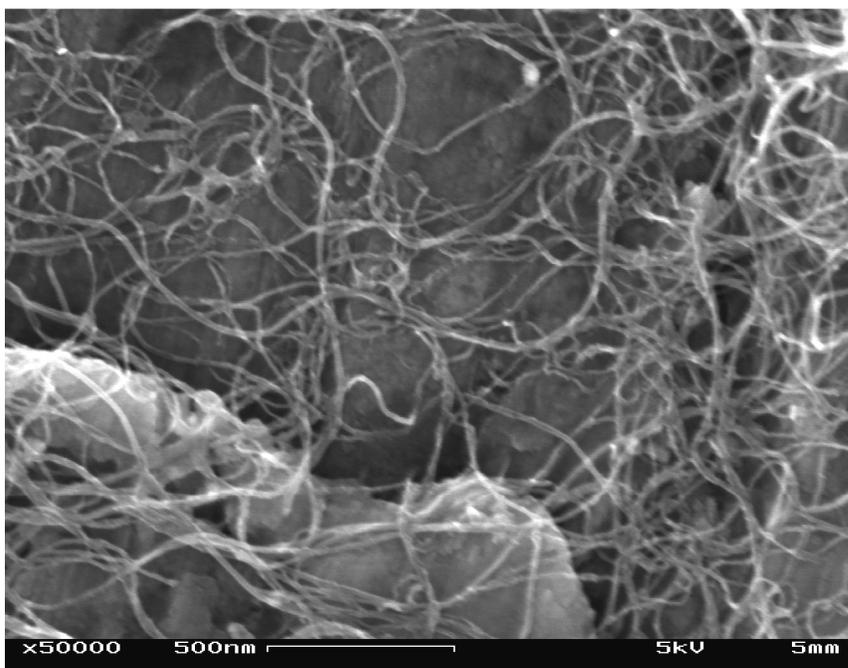


Figura 3.1 – Micrografías FE -SEM de nanotubos dispersos en etanol

En la figura 3.2 se muestra una caracterización de los mismos nanotubos de carbono (NTC) de la figura 3.1 pero realizada por AFM. Las figuras 3.3 muestran una caracterización mediante microscopía electrónica de transmisión de alta resolución (HR-TEM), dónde puede verse que efectivamente se trata de nanotubos y no nanofibras pudiendo distinguirse claramente el canal interno de los mismos. En particular, en la figura 3.3 b, se muestra el canal y las paredes cristalinas de los nanotubos.

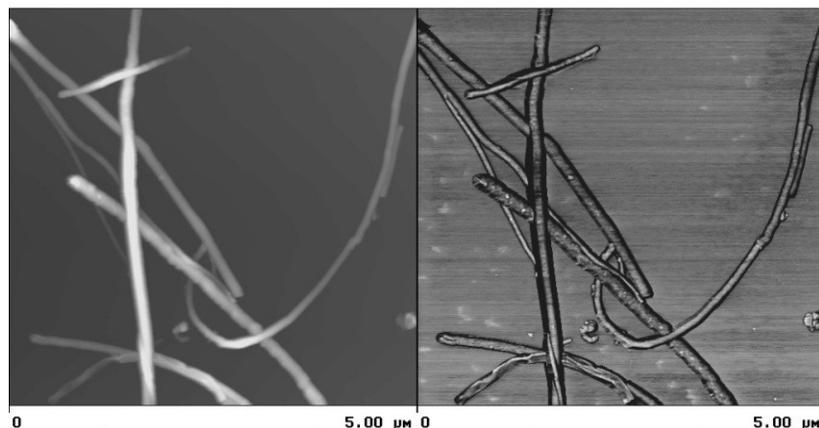


Figura 3.2 – Microscopía de fuerza atómica (AFM) de los nanotubos

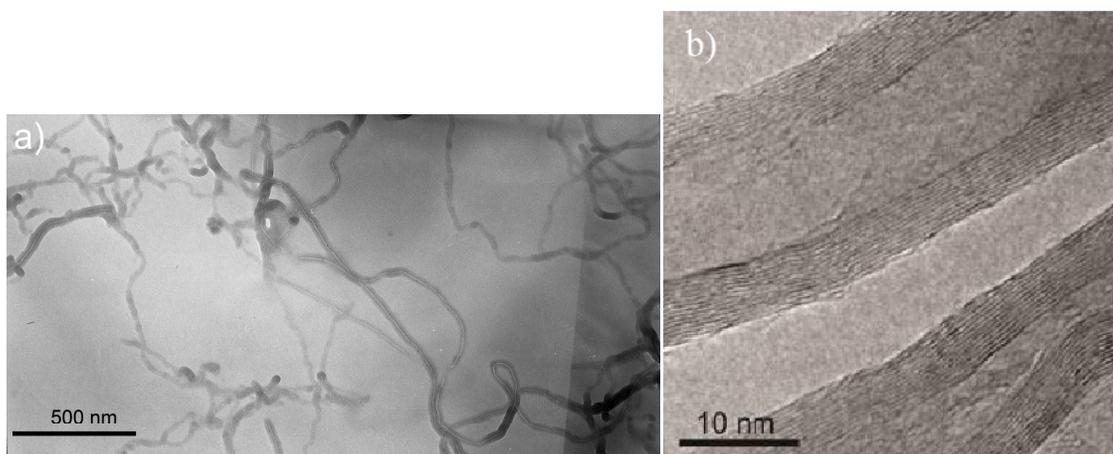


Figura 3.3 – Micrografía TEM de los nanotubos comerciales “como recibidos”.

De las figuras 3.1 a 3.3 puede concluirse que los nanotubos tienen una distribución en su diámetro, que va desde los 5 nm hasta 30 nm, con un valor promedio de 15 nm. Los nanotubos presentan una gran dispersión en su longitud siendo su valores mínimos y máximos de 1 μm y 15 μm siendo el valor más probable de 3 μm . Es decir la relaciones de aspecto (longitud / diámetro) más probable de los nanotubos empleados es 200.

De acuerdo con la figura 3.3 b) la capas cristalinas de la pared de los nanotubos muestran la típica separación de 0,34 nm (1).

3.1.2 Caracterizaciones espectroscópicas

En la figura 3.4 se muestra el espectro infrarrojo obtenido mediante la técnica de reflexión atenuada (ATR). Sólo se muestra la región de interés a fin de amplificar las bandas correspondientes a los nanotubos

El espectro muestra las bandas de baja intensidad típicas de los nanotubos de carbono (2). La banda a 1540 está asociado al estiramiento del enlace C=C correspondiente al esqueleto de los nanotubos. La banda a 1725 cm^{-1} es debido al estiramiento de los grupos carbonilo (C=O) y la banda a 1200 cm^{-1} al estiramiento del enlace C-O.

En la figura 3.5 puede verse el espectro UV-Vis de los nanotubos de carbono tal como fueron recibidos.

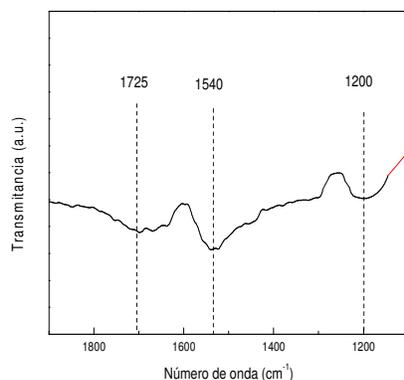


Figura 3.4 – Espectro ATR de los nanotubos “como recibidos”

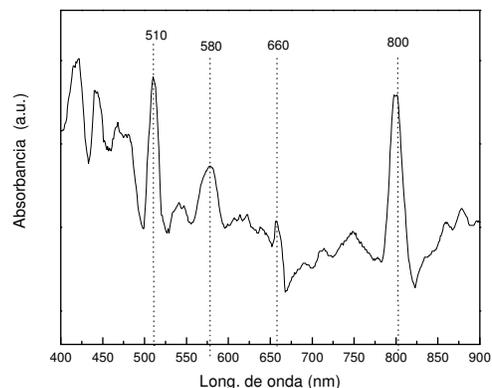


Figura 3.5 – Espectro UV-VIS de los nanotubos “Como recibidos”

En el espectro pueden verse las transiciones electrónicas de valencia a conducción ($\nu_n \rightarrow c_n$, donde n es el índice de la banda) de $\nu_1 \rightarrow c_1$ de las transiciones metálicas y semimetálicas de los nanotubos en la zona de 400 a 600 nm, y las transiciones $\nu_2 \rightarrow c_2$ de los nanotubos semiconductores en la banda de 600 a 900 nm (3).

3.1.3 Caracterizaciones térmicas

La degradación térmica de los nanotubos como recibidos tanto en una atmósfera inerte como en aire se muestra en la figura 3.6

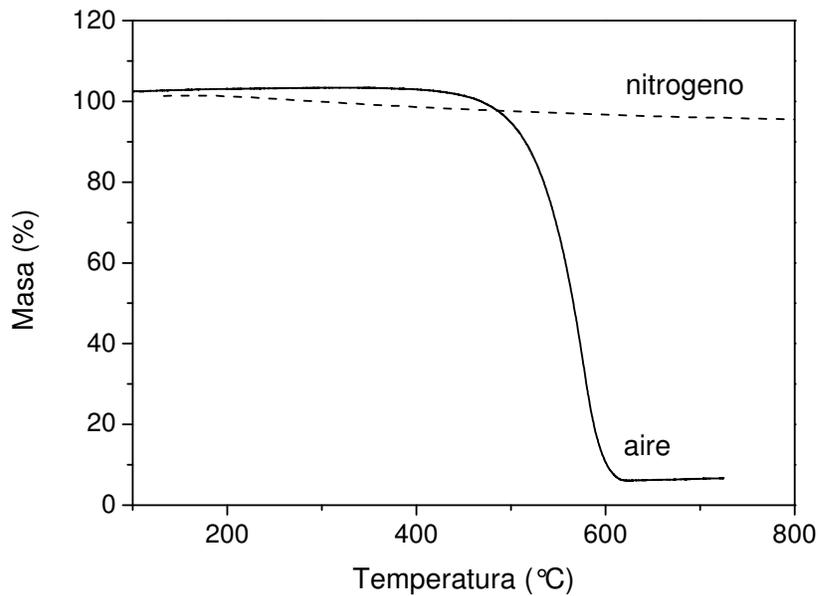


Figura 3.6 – TGA de los nanotubos comerciales. La línea punteada corresponde a las mediciones en atmósfera de nitrógeno mientras que la línea continua a mediciones realizadas en aire.

En la figura 3.6 se observa la abrupta pérdida de masa de los nanotubos en aire alrededor de los 600 °C debido a la degradación por oxidación. La pequeña ganancia inicial de masa puede asociarse con la oxidación de las nanopartículas de hierro incluidas en los nanotubos. En los nanotubos comerciales, siempre existen impurezas como las nanopartículas metálicas y de carbono y carbono amorfo los cuales suelen tener una mayor actividad de oxidación que los nanotubos. La alta actividad oxidativa demostrada por el carbono amorfo es debido a la presencia de enlaces “colgantes” y defectos estructurales que lo hacen fácilmente oxidable; por otra parte, la alta reactividad de los nanopartículas de carbono (NPC) se puede atribuir a su gran curvatura y anillos pentagonales de carbono. Es decir la degradación en aire comienza a través de las impurezas y de la cabeza de los nanotubos y sigue por las paredes del mismo una vez iniciada la degradación. El rango de temperatura de degradación en aire (Fig. 3.6), es similar al reportado por otros autores (4).

Por otro lado, en atmósfera de nitrógeno, donde la degradación por oxidación no ocurre, la pérdida de peso es muy pequeña, perdiendo sólo aproximadamente un 5% de su masa inicial, la cual podría atribuirse a la degradación térmica de las impurezas antes mencionadas.

3.2 Nanotubos purificados

Los nanotubos tratados térmicamente y posteriormente con ácido clorhídrico los denominaremos Nanotubos Purificados.

3.2.1 Efecto de la purificación

La eficiencia de la purificación con tratamiento térmico y posterior tratamiento con ácido (nanotubos purificados) fue determinada mediante un estudio termogravimétrico. En la figura 3.7 se muestran las curvas de degradación térmica (TGA) antes y después del mismo. Los estudios fueron realizados en atmósfera de aire.

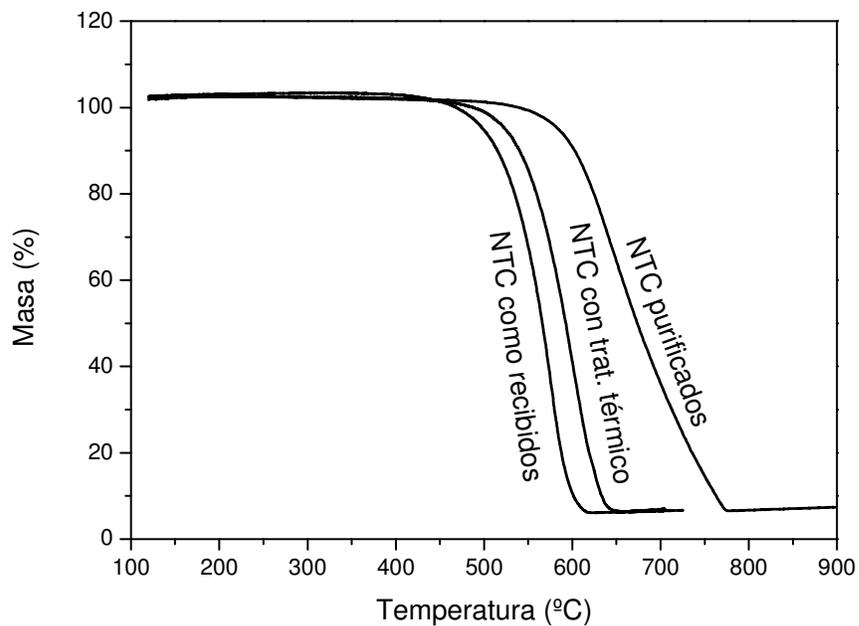


Figura 3.7 – Curvas de TGA de los NTC con y sin tratamiento (térmico y ácido) en atmósfera de aire

En la figura 3.7 puede verse que los nanotubos sin tratamiento empiezan a perder peso a los 500 °C, mientras que los que recibieron algún tratamiento decaen a mayor temperatura, 530 °C para los nanotubos con tratamiento térmico y 590°C para los purificados, mostrando la eliminación de los residuos carbonosos.

El espectro infrarrojo de los NTC purificados (figura 3.8) muestra un espectro similar pero con señales más intensas, comparado con el espectro de los NTC como recibidos.

Asociadas a las vibraciones del esqueleto de los nanotubos se observan señales a 1514 cm^{-1} y 1463 cm^{-1} , que se atribuye a estiramientos C=C de los grupos aromáticos.

Las bandas entre 1745 cm^{-1} y 1650 cm^{-1} están asociadas a la oscilación del grupo carbonilo de los ácidos carboxílicos (5; 6), mientras que la banda a 1400 cm^{-1} se atribuye a la deformación de los grupos O-H en grupos ácidos carboxílicos (7). Podemos concluir que el tratamiento de purificación, contribuyó a la creación de grupos químicos reactivos.

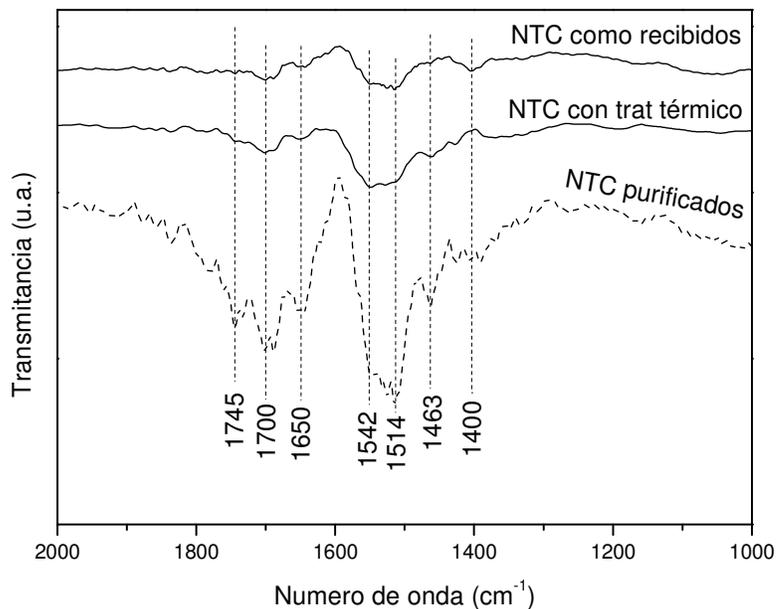


Figura 3.8. Espectro de FTIR de los NTC purificados y “como recibidos”.

En la figura 3.9a puede verse una micrografía SEM de los nanotubos después del tratamiento en horno y en la figura 3.9b una micrografía SEM de los nanotubos purificados. En la figura 3.10 se ve una micrografía TEM de los nanotubos purificados. En las mismas puede apreciarse que el tratamiento de purificación no dañó los nanotubos, manteniendo su relación de aspecto.

Con el tratamiento ácido se quitaba el hierro que era el catalizador para la fabricación de los nanotubos, lo que se notaba con un tinte ligeramente rojo en el residuo del lavado de los nanotubos. Por otro lado, previamente al tratamiento ácido, los nanotubos quedaban adheridos al imán del agitador magnético (figura 3.11 a), mientras que esto no ocurría luego de los tratamientos realizados (figura 3.11 b).

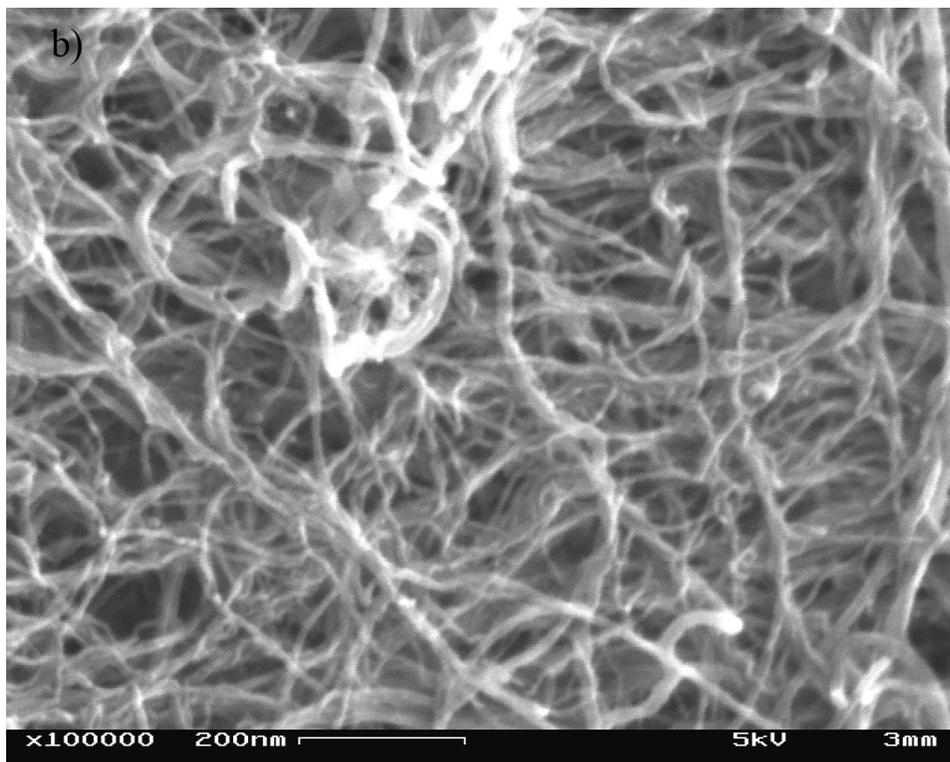
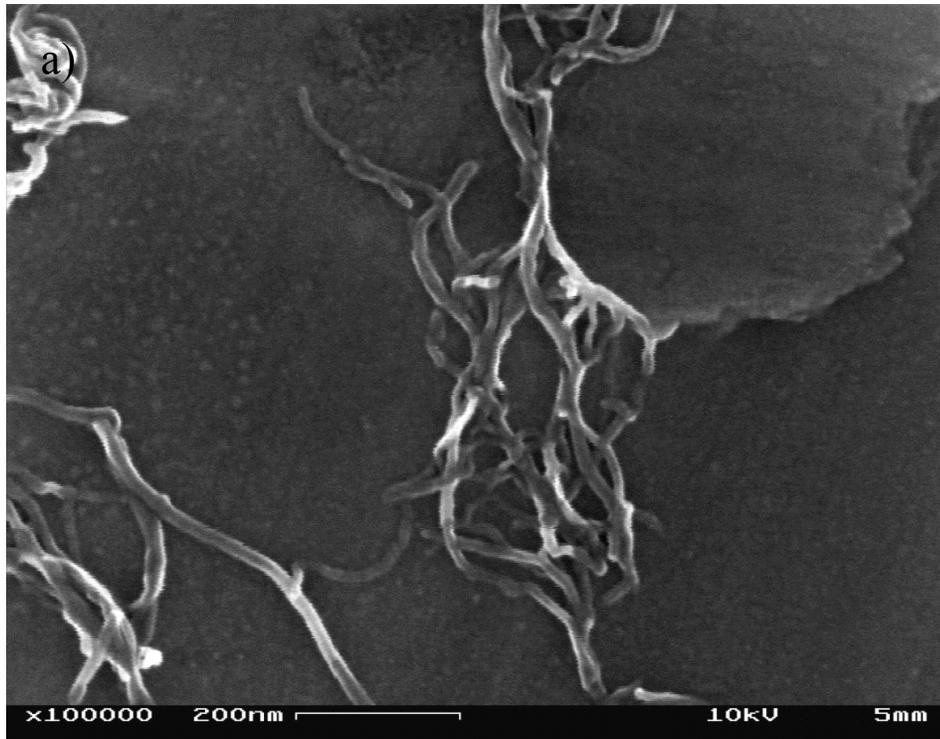


Figura 3.9 – a) NTC con tratamiento térmico, b) NTC purificado.

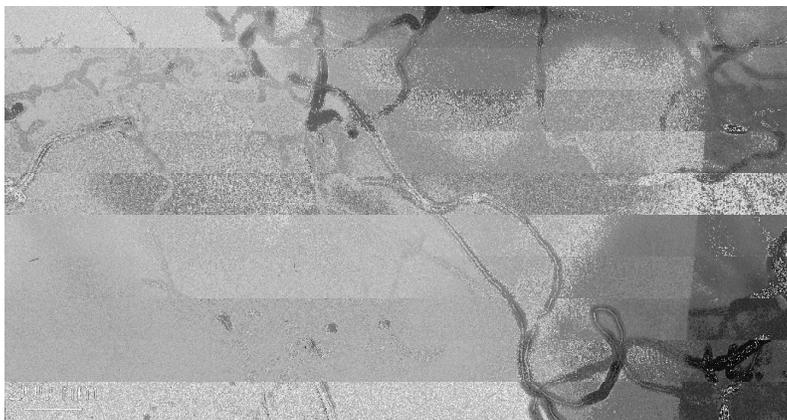


Figura 3.10 – Micrografía TEM de nanotubos purificados

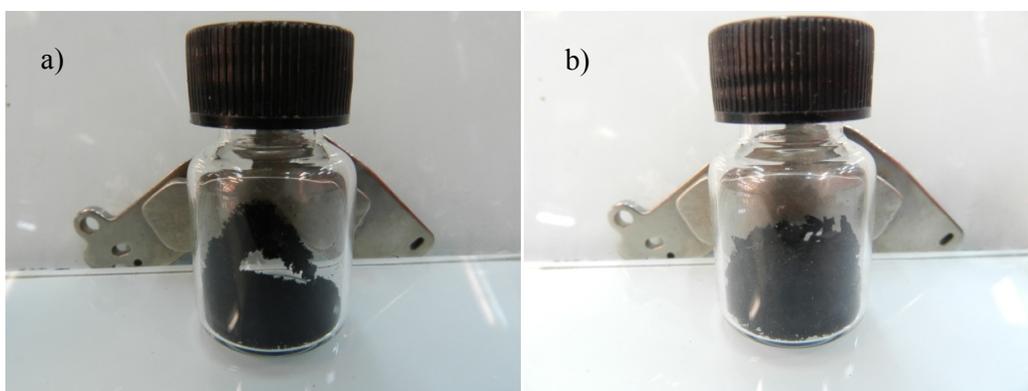


Figura 3.11 – Fotografía mostrando el efecto del imán en los (a) NTC como recibidos y (b) NTC purificados

3.3 Funcionalización de los nanotubos purificados

Introducción del grupo iniciador de polimerización

Los NTC purificados contienen átomos de carbonos oxidados en forma de grupos carboxilos. La técnica de polimerización denominada injerto desde o “grafting from” implica la polimerización *in situ* del monómero con un iniciador unido a la pared del NTC. Dicho iniciador se incorpora utilizando la versátil reactividad de los grupos carboxilos. Una secuencia conocida consiste en la introducción en primera instancia de grupos hidroxilos por medio de un diol que reacciona con los grupos carboxílicos derivatizados como cloruros de ácidos. En una segunda etapa sintética los grupos hidroxilos se derivatizan para incorporar el grupo iniciador de radicales para la polimerización.

3.3.1 Funcionalización con grupos OH

Como se describió en la parte experimental, los NTC purificados fueron tratados con cloruro de tionilo, con la finalidad de convertir los grupos carboxilos que presentan los NTC en cloruros de ácido. La reacción con un exceso de etilenglicol produce los ésteres correspondientes incorporando simultáneamente grupos hidroxilos capaces de reaccionar con el iniciador de polimerización. La secuencia de reacción se puede resumir en la figura 3.12.

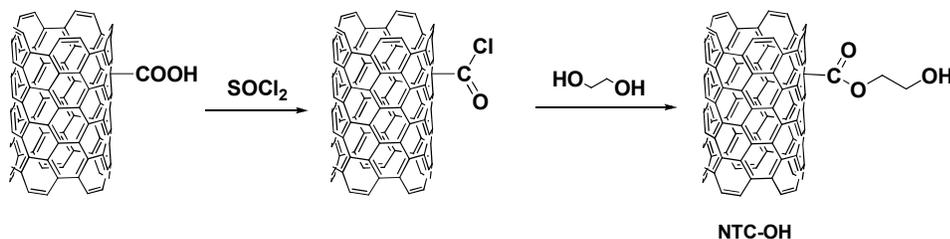


Figura 3.12. Esquema de la funcionalización con grupos OH

La eficiencia de la funcionalización con grupos hidroxilos (NTC-OH) fue analizada por espectroscopía infrarroja. Cabe aclarar que las pasillas una vez fabricadas fueron secadas a 120 °C en horno de vacío y se mantuvieron así hasta el momento justo anterior a la medición. El espectro de IR de los NTC-OH se muestra en la figura 3.13, comparado con el espectro de los NTC purificados (paso previo)

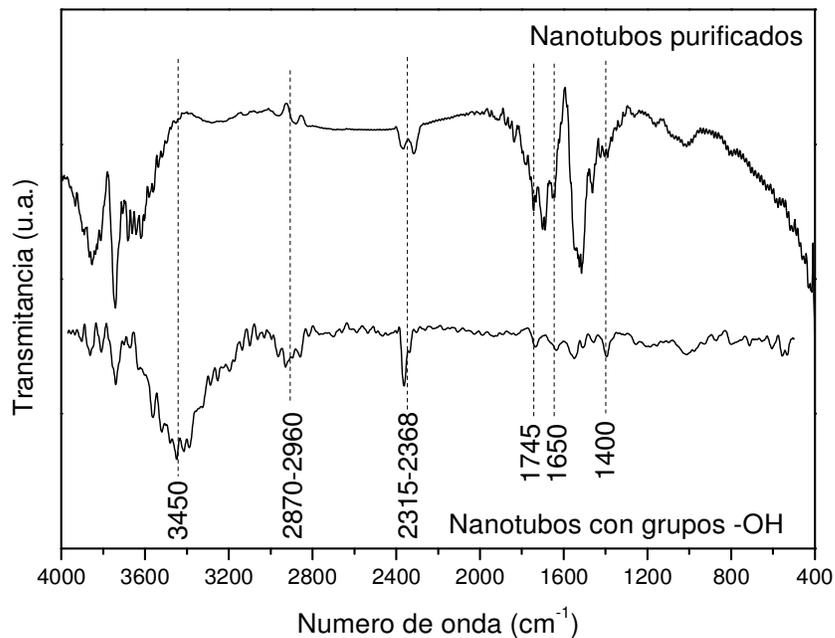


Figura 3.13. Espectro de FTIR de los NTC purificados y con grupos OH

La banda ancha que se observa entre 3300 a 3500 cm^{-1} corresponde al estiramiento O-H, confirmando la incorporación de grupos hidroxilos. Se observa además un desplazamiento de la banda de mayor absorción asociada al grupo carbonilo, indicando la reacción de los grupos carboxilos con los hidroxilos para formar ésteres. La doble banda a 2870 cm^{-1} y 2960 cm^{-1} corresponde a estiramientos del grupo C-H_x (8).

Debe mencionarse que la doble banda a 2315 cm^{-1} y 2368 cm^{-1} corresponde a los estiramientos asimétricos del CO_2 y aparece en todas las muestras dado que es inevitable la presencia de CO_2 durante todas las mediciones.

3.3.2 Funcionalización con el grupo iniciador

Los NTC previamente funcionalizados con grupos hidroxilos fueron tratados con cloruro de α -cloropropionilo según el siguiente esquema de reacción (figura 3.14):

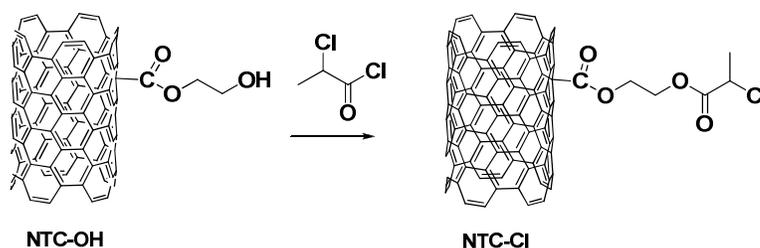


Figura 3.14 Esquema de la introducción del grupo iniciador de la polimerización

Este α -haloéster es un iniciador adecuado para la polimerización por ATRP (según lo mencionado en la sección 2.2.3 del capítulo Experimental). Para comprobar la eficiencia de la reacción sobre los grupos funcionales del NTC, los NTC-Cl fueron estudiados espectroscópicamente y térmicamente.

El espectro de IR de los NTC-Cl que se muestra en la figura 3.15, presenta una notoria disminución de la señal entre 3300 y 3500 cm^{-1} como consecuencia de la disminución de grupos hidroxilos.

La absorción del C-Cl alifático se debería ver entre 850-550 cm^{-1} como también podría verse una banda C-H entre 1300-1150, aunque ambas son de baja intensidad. Además, la proporción de estos grupos es baja respecto de los grupos que están vibrando en la zona de interés (aromáticos) por lo que estas bandas son difíciles de asignar.

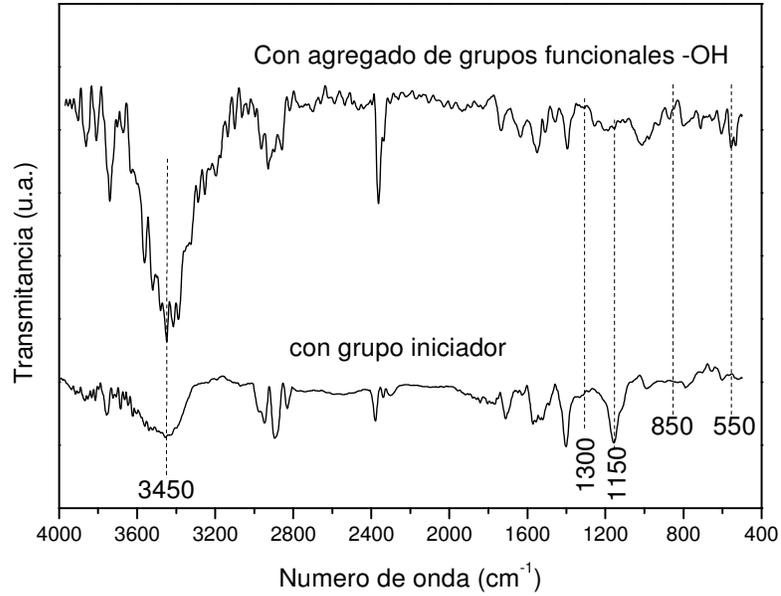


Figura 3.15 - Espectro de FTIR de los NTC con grupos -OH y con el iniciador

En el termograma de la figura 3.16 se observa que la muestra que contiene el grupo -OH y la que contiene el grupo iniciador presentan una disminución de la temperatura de descomposición, respecto de la muestra purificada indicando que la introducción de la cadena con grupo iniciador fue efectiva.

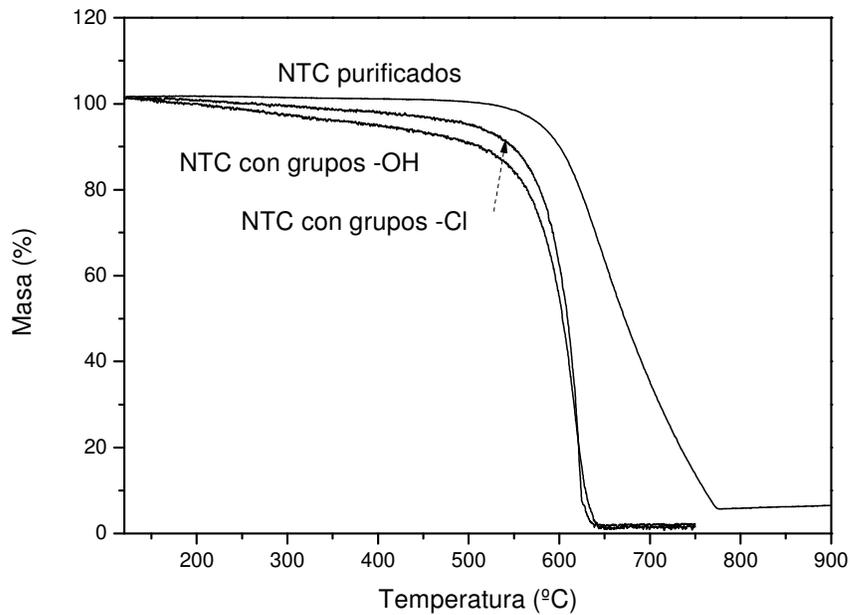


Figura 3.16 – TGA de los nanotubos con tratamiento térmico y con iniciador

En las figuras 3.17 a 3.20 pueden verse las micrografías SEM y TEM de los nanotubos tras el tratamiento con el etilenglicol (NTC-OH) y tras el tratamiento con cloruro de

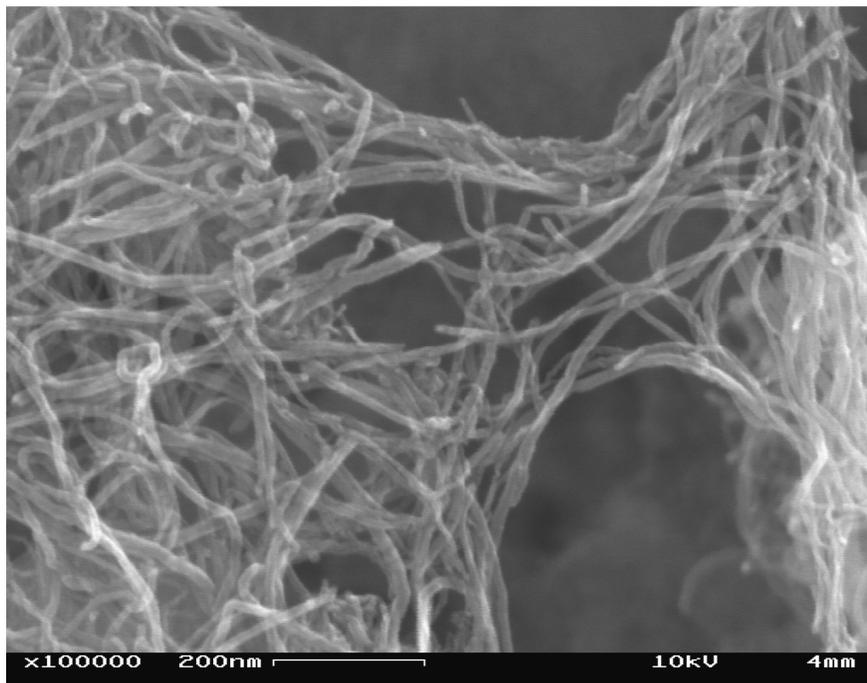


Figura 3.17 – SEM de nanotubos tratados con etilenglicol (NTC-OH)

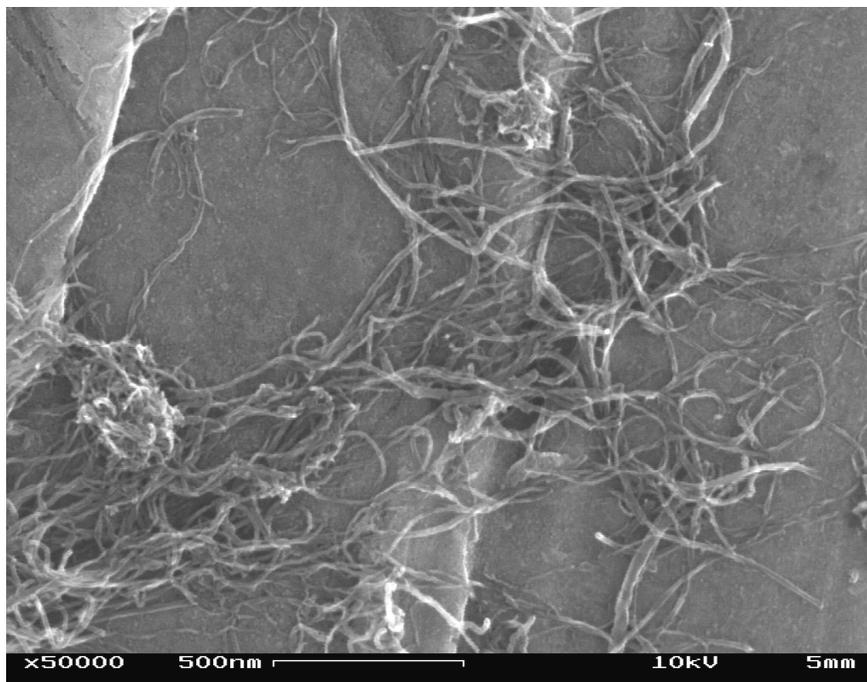


Figura 3.18 – SEM de nanotubos tratados con cloruro α -cloropropionilo (NTC-Cl)

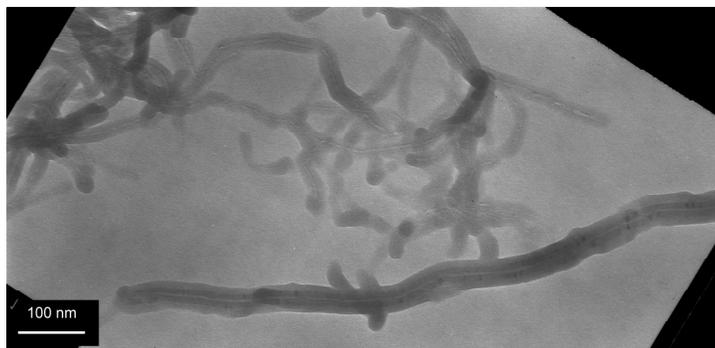


Figura 3.19 – TEM de nanotubos con grupos –OH (NTC-OH)



Figura 3.20 – TEM de nanotubos con iniciador (NTC-Cl)

α -cloropropionilo (NTC-Cl). En las mismas puede notarse que no hay cambios morfológicos en los nanotubos debidos a los tratamientos, manteniendo su relación de aspecto tras la funcionalización.

Los resultados obtenidos nos permiten concluir que la funcionalización con el procedimiento aplicado fue exitosa, y no altera la relación de aspecto de los nanotubos.

Nos cabe preguntar si el proceso de purificación favorece el proceso de funcionalización, o si esta etapa puede ser omitida. Por ello, hemos realizado la funcionalización previamente descrita y posterior polimerización con estireno utilizando además de los nanotubos purificados, nanotubos tal como fueron recibidos, para comparar los resultados.

3.3.3 Influencia de la condición previa de los nanotubos en la eficiencia de la funcionalización

A fin de evaluar la influencia de la condición previa de los nanotubos en la eficiencia de la funcionalización, se empleó poliestireno como polímero.

a) Funcionalización con Poliestireno

Los nanotubos con el iniciador de polimerización incorporado se hacen reaccionar con el monómero, estireno es este caso, en presencia de Cu(I) y una triamina (PMDETA, figura 3.21) en dioxano. El cambio de color de la solución, se torna color marrón, confirma la formación del complejo entre la PMDETA y el Cu (I) en solución.

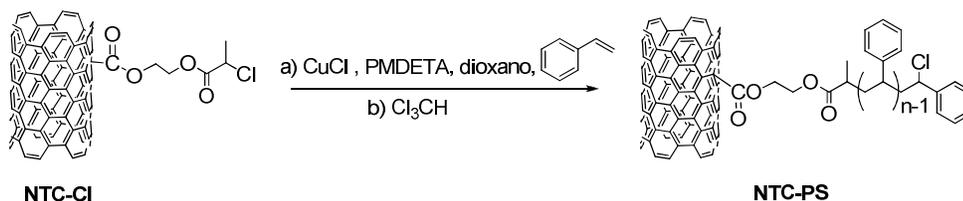


Fig. 3.21 Esquema de la polimerización por ATRP

La reacción se corta con cloroformo, que mantiene el polímero viviente. La formación del polímero se verifica agregando metanol a las aguas madres de la primera filtración de los nanotubos. La precipitación de un sólido blanco indica la formación de poliestireno en la solución.

Las reacciones descripta hasta aquí se aplicaron tanto a NTC purificados como en NTC “como recibidos”, para poder comprobar la eficiencia o no de la etapa previa de purificación en la calidad de los NTC-PS final. A continuación se presentan los ensayos realizados sobre ambos NTC funcionalizados con poliestireno.

b) Espectroscopia FTIR

La diferencia entre usar nanotubos de bote y nanotubos purificados puede verse en un FTIR (figura 3.22)

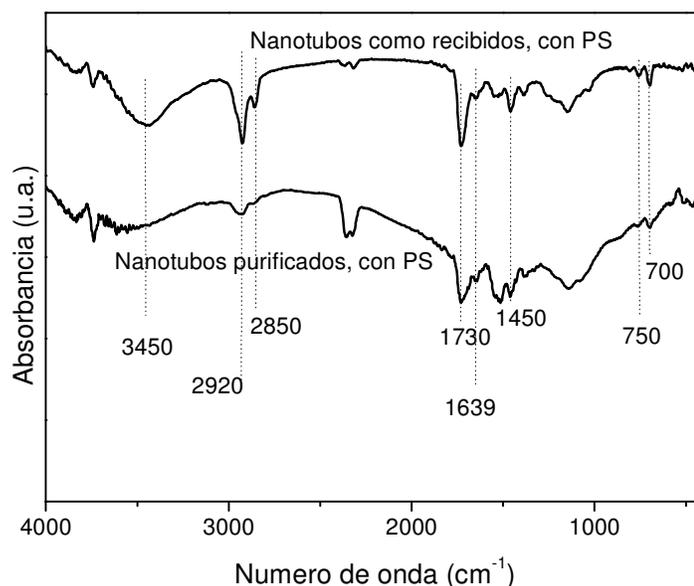


Figura 3.22 – FTIR de nanotubos como recibidos y purificados, funcionalizados con PS

Los espectros infrarrojos para ambos casos muestran un pico en 2850 cm^{-1} y en 2920 cm^{-1} , y un pequeño hombro en 2950 cm^{-1} , asociados al *stretching* de C-H del estireno, superpuesto al de los nanotubos (9; 10). En ambos casos hay también un pico en 1639 cm^{-1} asociado al *stretching* C=C. Pueden observarse además dos pequeños picos en 700 cm^{-1} y 750 cm^{-1} , asociados a los anillos aromáticos monosustituidos, típicos del poliestireno (11). Otro pico muy fuerte característico del poliestireno es el 1451 cm^{-1} , asociado a las vibraciones de *stretching* del carbono en el anillo aromático.

Un pico ancho a 1730 cm^{-1} (12) asociado a las uniones C=O, puede deberse a los grupos carboxilos en las paredes del nanotubo (7) tanto como a los grupos ésteres, provenientes de las reacciones del cloruro de cloropropinilo con el etilén glicol previamente introducido y a los provenientes de los cloruros de ácidos unidos a paredes de los nanotubos con etilén glicol. En la muestra de nanotubos “como recibidos” puede verse un pico ancho alrededor de 3450 cm^{-1} , asociado a grupos –OH (10; 11), lo que confirma la presencia de glicol, concordando con la degradación alrededor de los 200 °C observados en el TGA.

c) Espectroscopía UV-Vis

En la figura 3.23 puede observarse los espectros UV de los nanotubos funcionalizados con estireno, comparados con los nanotubos comerciales.

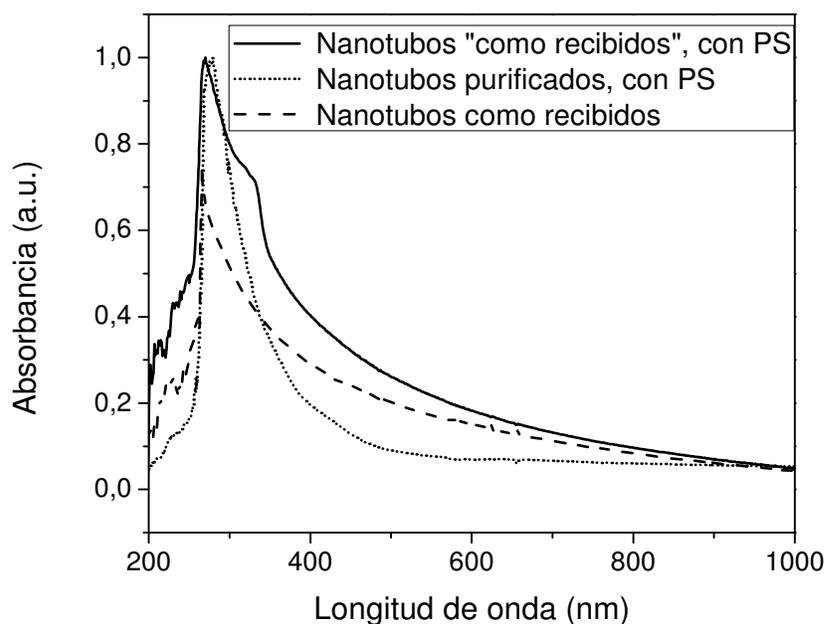


Figura 3.23 – Espectros UV-Vis funcionalizados con PS

En ambas muestras se ve un pico en 280 nm, asociado a las transiciones $\pi \rightarrow \pi^*$, característico de los anillos aromáticos (13), confirmando la presencia de poliestireno. En la muestra de nanotubos como recibidos funcionalizados con PS puede verse un hombro en 330 nm, asociado este a las transiciones $n \rightarrow \pi^*$ de grupos carboxilos, concordando con lo visto en los resultados de TGA y de FTIR.

d) Análisis termogravimétrico (TGA)

En el TGA (figura 3.24) realizado en aire puede verse una pérdida de aproximadamente el 80% de masa para ambos casos, pudiendo llegar a suponerse que la funcionalización con estireno fue muy exitosa, en el TGA en nitrógeno (figura 3.25) puede verse que no es así. Si bien los nanotubos como recibidos tienen una mayor pérdida de masa, esta no se debe al polímero ya que el poliestireno degrada en nitrógeno recién a los 400°C, como demuestran Peterson et al (14) para PS, o Isfahani et al (15) para nanocompuestos de arcillas con estireno de alto impacto. Para el TGA en aire, los nanotubos “como recibidos” muestran tres procesos de degradación. Los primeros dos, a 220°C y 350°C, están asociadas a la degradación del nanotubo, parcialmente funcionalizado con la cadena terminada en alcohol, y del poliestireno, respectivamente, que fueron adsorbidos (unión física) por el carbón

amorfo de los nanotubos de bote. La tercera degradación, que ocurre a 450°C, parecería indicar que los nanotubos de carbono sufrieron modificaciones durante el proceso de reacción, ya que los mismos se degradan a menor temperatura.

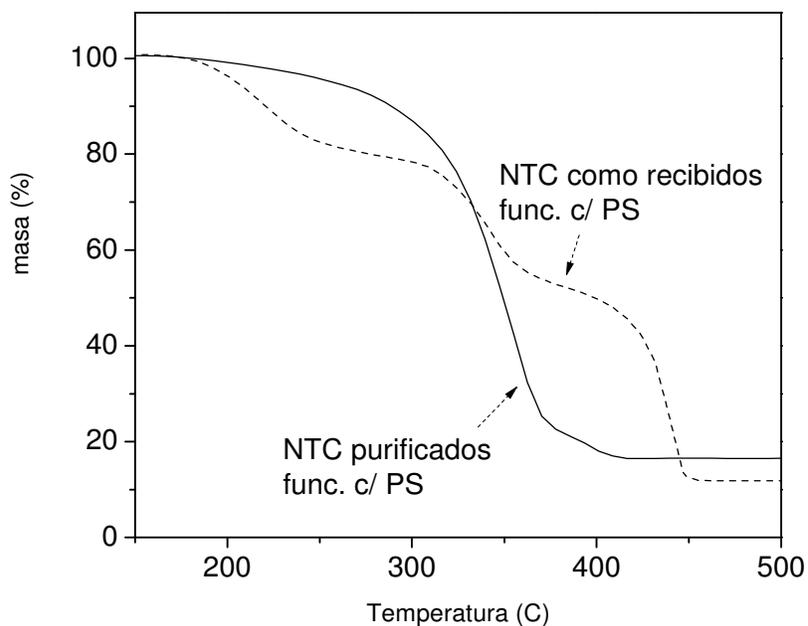


Figura 3.24 – TGA en aire de NTC como recibidos y purificados funcionalizados con PS

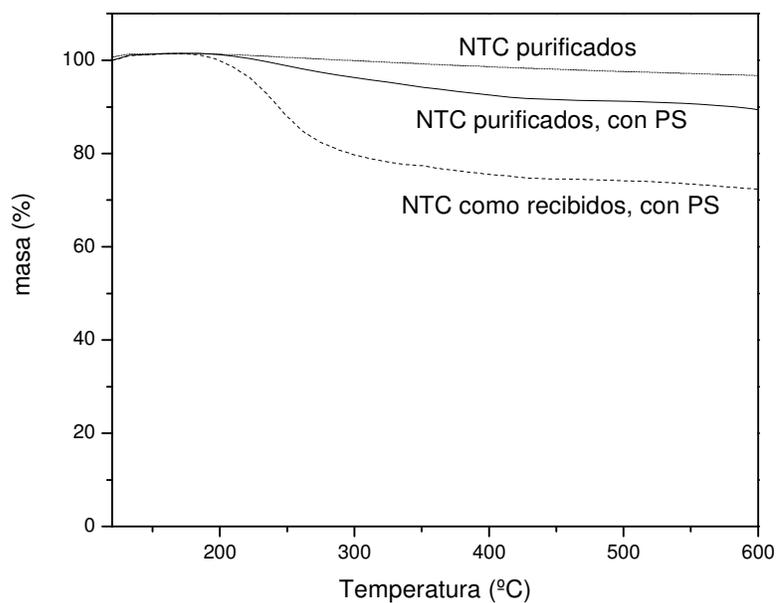


Figura 3.25 – TGA en N₂ de NTC como recibidos y purificados funcionalizados con PS

Sin embargo, estas modificaciones podrían deberse a que, en el primer paso de la derivatización, los NTC se someten a un calentamiento con cloruro de tionilo, el cual genera

ácido clorhídrico en el medio de reacción. La presencia de ácido podría eliminar parte del carbono amorfo durante este proceso y luego alterar las paredes del NTC en las siguientes reacciones, aunque probablemente completando en forma parcial el procedimiento de funcionalización.

e) Análisis morfológico mediante microscopías electrónicas de barrido y de transmisión

SEM

En las figuras 3.26 y 3.27 se pueden ver micrografías SEM de nanotubos como recibidos y nanotubos purificados, funcionalizados con estireno. De las micrografías puede verse que con ambos procesos se mantienen las características morfológicas de los nanotubos.

Es decir, en este caso no se aprecian diferencias entre los dos métodos. Lo que si puede apreciarse con los nanotubos “como recibidos” es que mantienen el núcleo de hierro de la cabeza, lo que se evidencia por los puntos blancos de los extremos. Esto demuestra también la necesidad y eficiencia de la purificación de los nanotubos para su funcionalización

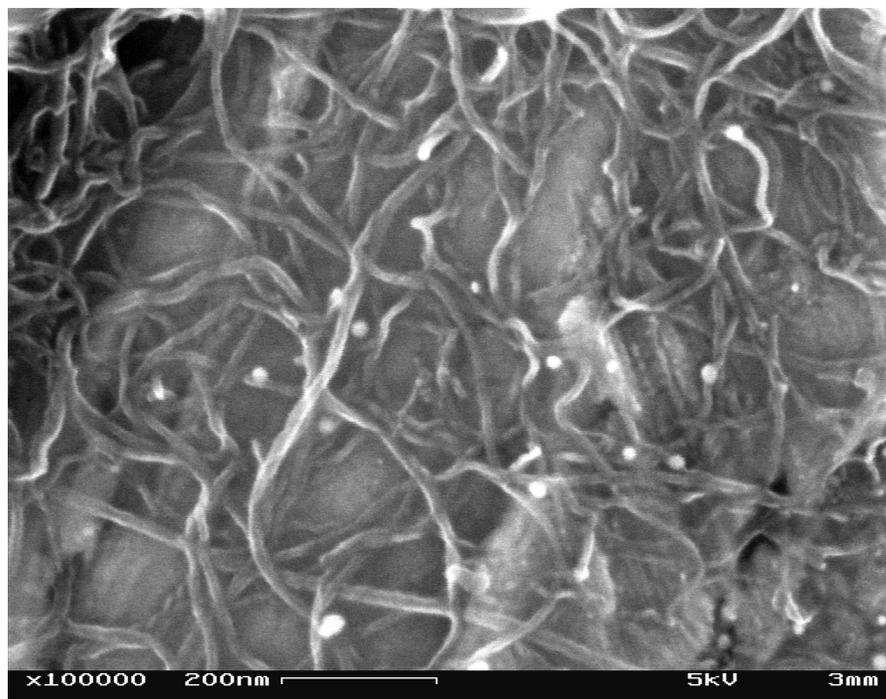


Figura 3.26 – SEM de NTC como recibidos funcionalizados con poliestireno

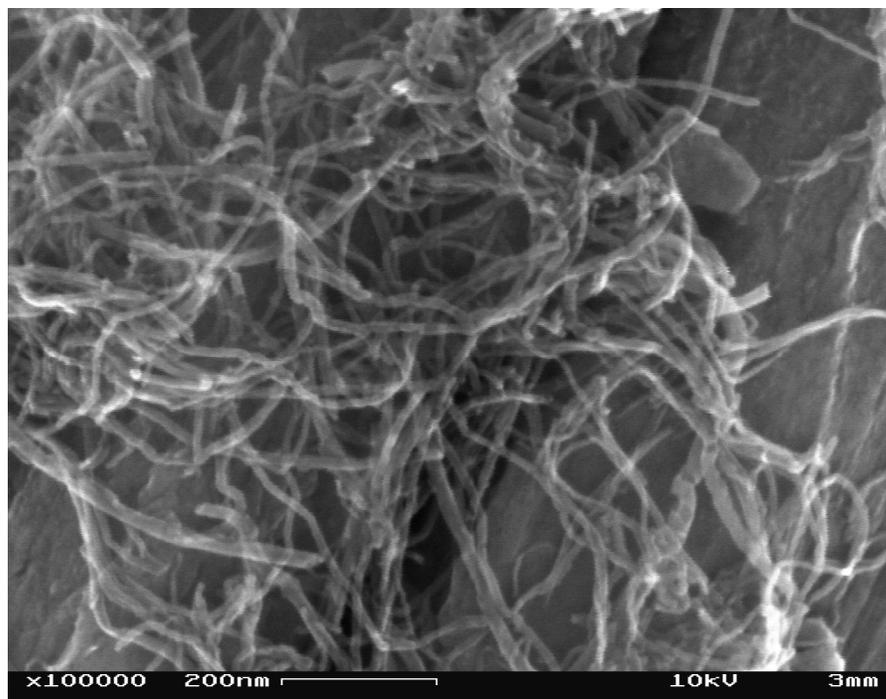


Figura 3.27 – SEM de NTC purificados funcionalizados con poliestireno

TEM

En las figuras 3.28 y 3.29 pueden verse las microscopías TEM de las muestras de nanotubos funcionalizados como recibidos y purificados. La muestra de nanotubos como recibidos (figura 3.28a) muestra polímero poliestireno alrededor de protuberancias en las paredes de los nanotubos, mientras que la muestra de nanotubos purificados (figuras 3.29 a y b) pareciera que el polímero envuelve de forma homogénea al nanotubo, sugiriendo que el polímero injertado (*grafted*) envuelve también a la pared del nanotubo por medio de uniones π - π (13).

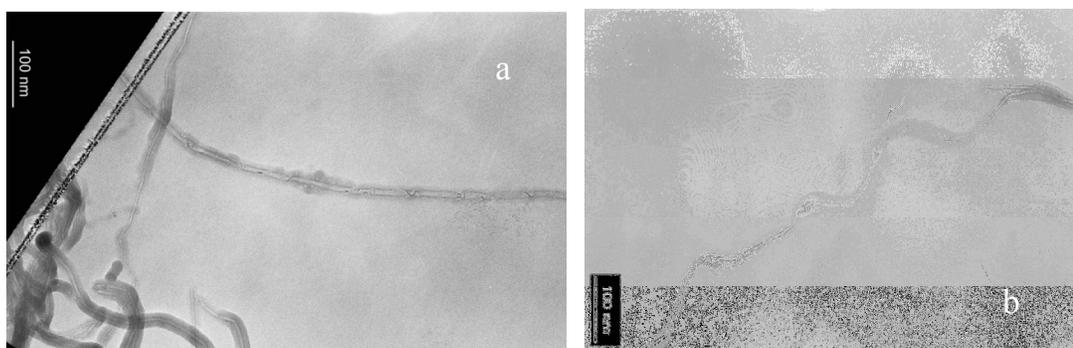


Figura 3.28 – NTC como recibidos funcionalizados con estireno

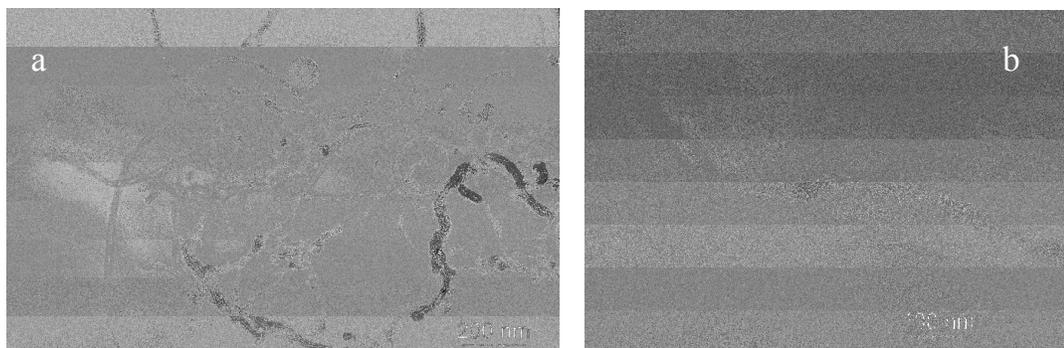


Figura 3.29 – NTC purificados funcionalizados con estireno

Resumiendo, en función de los resultados obtenidos se concluyó la necesidad de realizar la etapa de purificación previo a la funcionalización debido a que:

- Elimina el hierro de la cabeza de los nanotubos,
- Asegura la unión física del polímero a la pared del nanotubo,
- No modifica la relación de aspecto de los nanotubos.

3.3.4 Funcionalización con los diferentes polímeros

Los nanotubos con el grupo iniciador se sometieron a una reacción de polimerización por transferencia atómica utilizando como monómeros estireno (como ya se describió, figura 3.21), vinilpiridina y acrilonitrilo (figura 3.30).

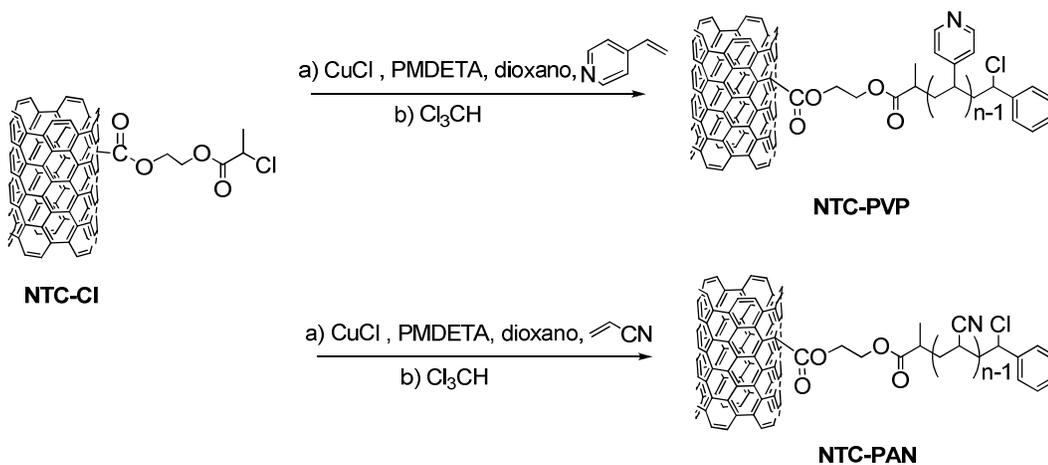


Figura 3.30 – Esquema de obtención de NTC-PVP y NYC-PAN

Los NTC funcionalizados con los diferentes polímeros se analizaron espectroscópicamente y térmicamente.

a) Espectroscopía FTIR

En la figura 3.31 se muestran los espectros infrarrojos para los nanotubos funcionalizados con los tres polímeros empleados.

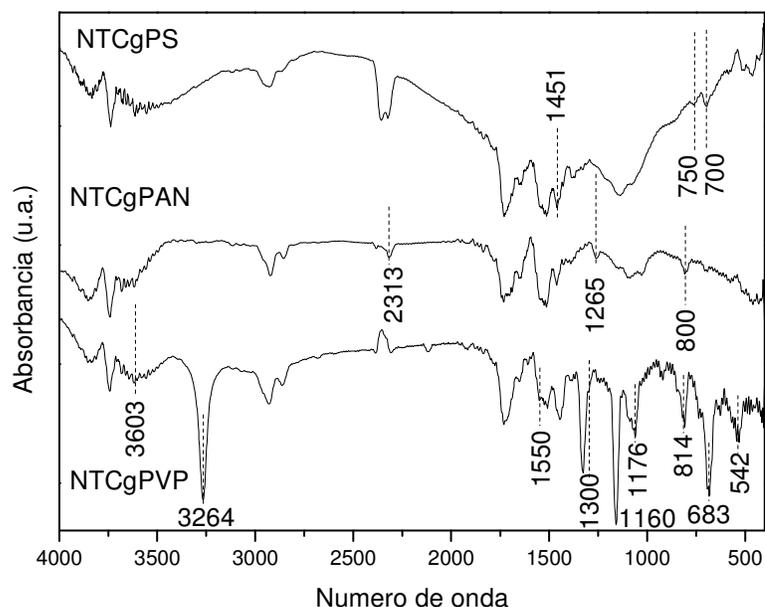


Figura 3.31 – FTIR de nanotubos funcionalizados con PS, PVP y PAN.

El espectro de nanotubos funcionalizados con PAN muestra picos entre 1265 cm^{-1} y 800 cm^{-1} que corresponden al estiramiento C–N. Además, puede observarse la banda en 2313 cm^{-1} , característico de $\text{C}\equiv\text{N}$, confirma la funcionalización con PAN(16). Se ve muy atenuada ya que la intensidad de las vibraciones y estiramientos de los aromáticos la enmascara. Para los nanotubos funcionalizados con PS observamos nuevamente los dos picos en 700 cm^{-1} y 750 cm^{-1} , asociados a los anillos aromáticos monosustituidos, típicos del poliestireno (11) y el de 1451 cm^{-1} , asociado a las vibraciones de *stretching* del carbono en el anillo aromático.

En el caso del espectro de los nanotubos injertados con polivinilpiridina, se observan dos bandas asociadas al estiramiento O–H. Esto podría explicarse considerando que, por un lado quedan grupos OH libres que no tienen fuertes uniones H cuyas vibraciones generarían la banda alrededor de 3603 cm^{-1} y por otro lado OH próximos al polivinilpiridina, que está envolviendo los nanotubos, estarían interactuando formando uniones hidrógeno con el nitrógeno piridínico. De este modo, estos enlaces O–H se debilitan desplazándose hacia menor número de onda (banda a 3264 cm^{-1}). Las bandas entre 1550 y 1300 cm^{-1} están asociadas a estiramientos C=N y C=C. La banda a 1160 cm^{-1} podría atribuirse a estiramientos C–O de la cadena del etilenglicol. Esta misma banda se ve en el PS y en el

PAN con diferentes intensidades y menos definidas. Las bandas a 1076, 814, 683 y 542 cm^{-1} son debidas a la presencia de polivinilpiridina. Las bandas a menor número de onda (814 683 y 542 cm^{-1}) están asociadas al estiramiento fuera del plano de C-H del anillo aromático y de la cadena alifática. Mientras que la banda a 1070 cm^{-1} se debe al estiramiento asimétrico de los C-C de las cadenas alifáticas (17).

b) Espectroscopía UV-Vis

En la figura 3.32 puede verse por otro lado el espectro UV-VIS de los nanotubos funcionalizados con PS, con PVP y con PAN.

En la muestra de nanotubos funcionalizados con PS el pico en 280 nm, asociado a las transiciones $\pi \rightarrow \pi^*$, característico de los anillos aromáticos (13), confirmando la presencia de poliestireno. Para los nanotubos funcionalizados con PVP, el pico se corre de 275 nm a 268 nm, probablemente debido a interacciones entre las cadenas de PVP y la superficie del nanotubos. Esto no se observa con los nanotubos funcionalizados con PAN.

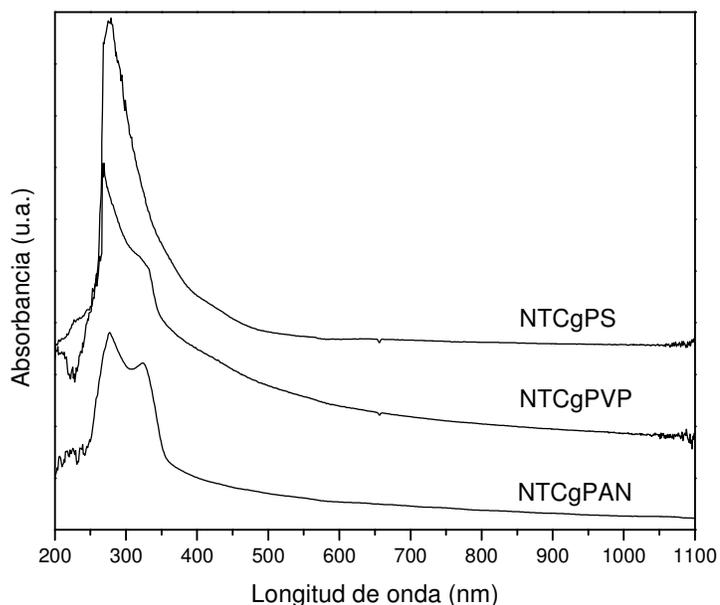


Figura 3.32 – UV-Vis de nanotubos funcionalizados con PS, PAN y PVP

Para los nanotubos funcionalizados con PAN y PVP se observa también un hombro a 330 nm para la transición $n \rightarrow \pi^*$, debida a la presencia del par electrónico libre del nitrógeno, lo que confirma ambas funcionalizaciones.

c) Análisis termogravimétrico (TGA)

En la figura 3.33 se presentan los termogramas correspondientes a los nanotubos modificados con los distintos polímeros además de la curva de los nanotubos purificados a fines comparativos. En la figura 3.34 se muestra la derivada de estas curvas para las distintas temperaturas con más detalle.

En la figura 3.33 puede verse que los nanotubos purificados se mantienen estables hasta llegar a los 500 °C y presentan el máximo de degradación a 680 °C.

Para los nanotubos funcionalizados con los tres polímeros, la primera pérdida de masa comienza alrededor de los 200 °C y puede deberse a la degradación de las cadenas hidroxiladas introducidas en los pasos previos a la funcionalización con el polímero y que no reaccionaron (ver Fig. 3.16 y 3.24) (9; 18; 19).

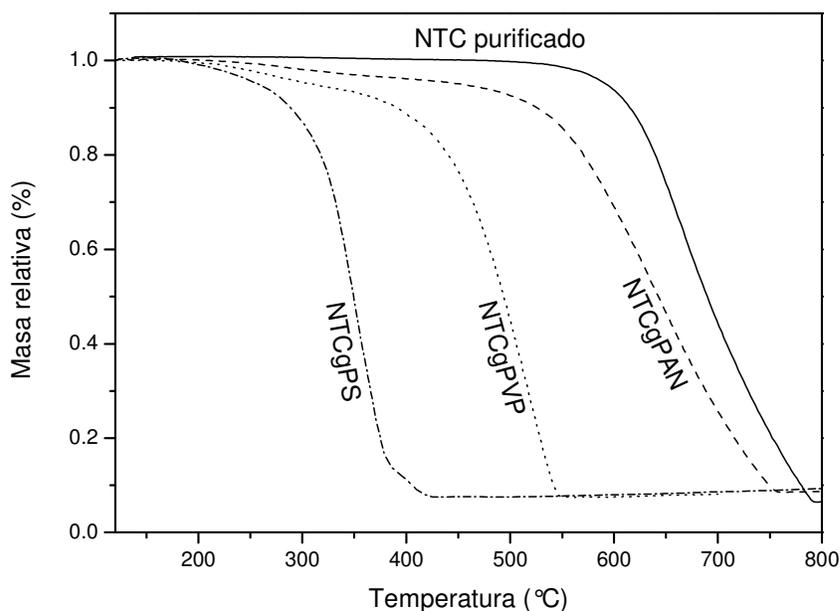


Figura 3.33 – TGA de nanotubos purificados y funcionalizados con polímeros en atmósfera de nitrógeno

Para los nanotubos funcionalizados con estireno, la pérdida de masa entre 280 °C – 480 °C (con pico de derivada en 351 °C) puede deberse a la degradación del poliestireno (9)(18). Peterson et al (14) muestran que la degradación del poliestireno en aire se da en un solo paso en un rango de temperatura de 250 °C a 450 °C.

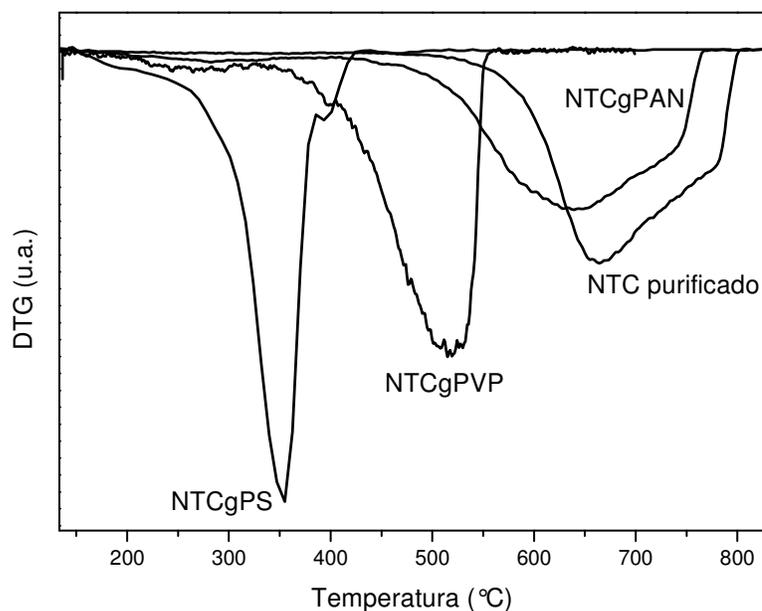


Fig 3.34 – Derivada de TGA de nanotubos purificados y funcionalizados con polímeros

En el caso de los nanotubos funcionalizados con polivinilpiridina se observa una pérdida de masa del 9% en la región entre temperatura ambiente y 380 °C y luego se observa una degradación abrupta hasta 540 °C, con un máximo en 480 °C (figura 3.33). De acuerdo a la literatura, la máxima degradación de la P4VP se encuentra en 439 °C (20).

Debe notarse que en caso del injerto con PS y con PVP se observa un corrimiento de rango de degradación hacia mayores temperaturas que las reportadas para los polímeros puros. Esto puede deberse a que el nanotubo actúa como agente retardante, gracias a su gran capacidad para capturar agentes oxidantes derivados de la degradación (21-23).

Para nanotubos funcionalizados con PAN se aprecia una pérdida de masa suave del 10% hasta 520 °C y luego se observa una degradación abrupta. De acuerdo a Wang et al (24) una mezcla de nanotubos funcionalizados con grupos aminos y PAN degrada entre 287 °C y 315 °C. La degradación a mayor temperatura observada en nuestro caso sugiere que el injerto fue poco efectivo. Sin embargo, puede notarse una ligera pérdida de masa, tanto en la curva de TGA como en su derivada, en la zona que correspondería a la degradación de PAN, lo que indica una escasa presencia de polímero. Esto puede indicar que los monómeros de acrilonitrilo se adhieren a la superficie del nanotubo, ya que los nanotubos tienen una fuerte afinidad a captar las moléculas de acrilonitrilo en las paredes (25), lo que evitaría que polimericen desde los grupos funcionales. Por otro lado, comparando la degradación de la muestra NTCgPAN con la de los nanotubos purificados, se observa que la de NTCgPAN está desplazada a menores temperaturas, indicando que si bien el injerto del PAN no fue

efectivo este paso sumado a los pasos previos involucrados en la funcionalización produjeron defectos en los nanotubos.

En síntesis, podemos concluir que la polimerización fue más efectiva con los monómeros de estireno y de vinilpiridina que con los de acrilonitrilo.

d) Micrografías TEM

En las figuras 3.35 a 3.37 pueden verse los TEM y los HR-TEM de los nanotubos funcionalizados con los distintos polímeros (PS, PVP y PAN).

En los nanotubos funcionalizados con PS, la micrografía TEM (ver figura 3.35, a) muestra un grosor parejo de las paredes, que en la HR-TEM (figura 3.35, b) demuestra ser una distribución pareja de cadenas poliméricas. Para los nanotubos funcionalizados con PVP, se ve en el TEM (figura 3.36, a) un cambio en el grosor de las paredes de los nanotubos, pero en el HR-TEM (figura 3.36, b) puede verse que se trata de cadenas de PVP enrolladas alrededor de los nanotubos. En cambio, para los nanotubos funcionalizados con PAN, ya en el TEM (figura 3.37, a) puede verse protuberancias en las paredes de los nanotubos, que en el HR-TEM (figura 3.37, b) se ve que son entrelazamientos amorfos de cadenas de PAN. Las diferencias en la conformación de las cadenas de polímero injertado dependen fuertemente de sus interacciones con la pared del nanotubo. Mientras que el PS y el PVP envuelven al nanotubo, con el PS en forma más pareja que el PVP, el acrilonitrilo se amontona sobre las paredes de los nanotubos formando protuberancias, según lo visto en el TGA.

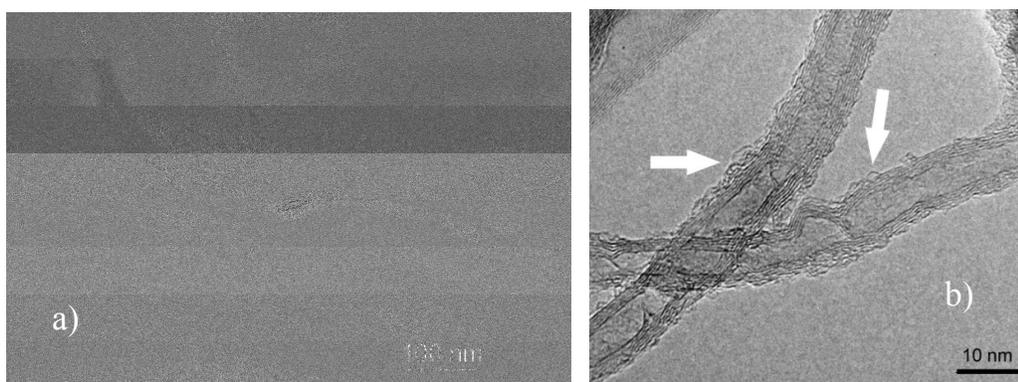


Figura 3.35 – TEM (a) y HR-TEM (b) de nanotubos funcionalizados con PS

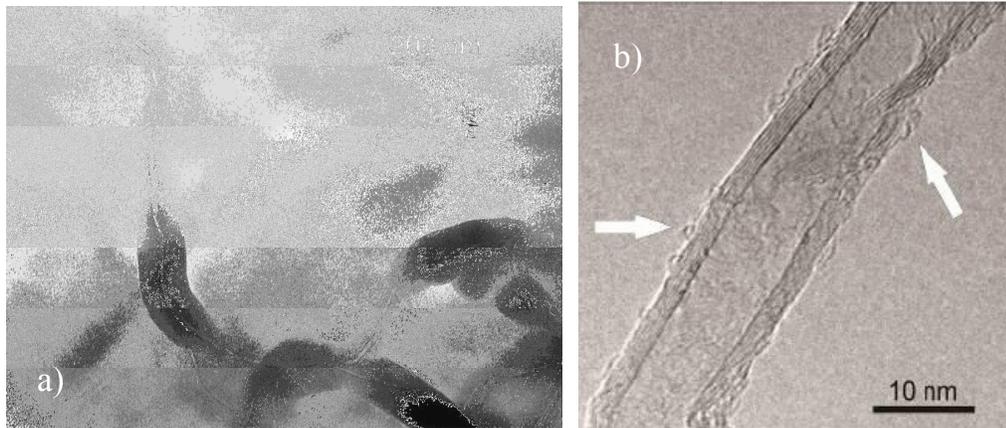


Figura 3.36 – TEM (a) y HR-TEM (b) de nanotubos funcionalizados con PVP

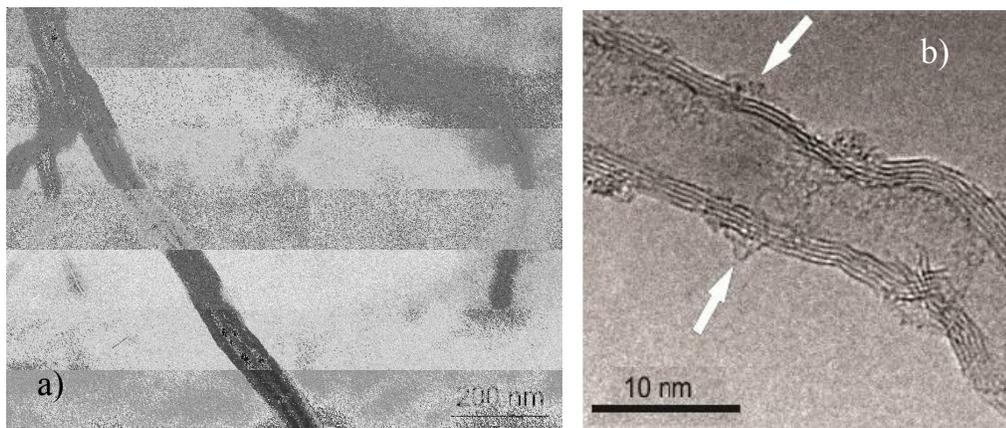


Figura 3.37 – TEM (a) y HR-TEM (b) de nanotubos funcionalizados con PAN

e) Estabilidad en tolueno

A fin de evaluar si el proceso de funcionalización resultó efectivo a la hora de dispersar los nanotubos en el solvente orgánico a emplear en la realización de los nanocompuestos con SBR se realizó la prueba de estabilidad de los nanotubos funcionalizados en tolueno. En la figura 3.38 puede verse una serie de fotografías de comparación de los nanotubos funcionalizados con poliestireno y los nanotubos como recibidos con el paso del tiempo.

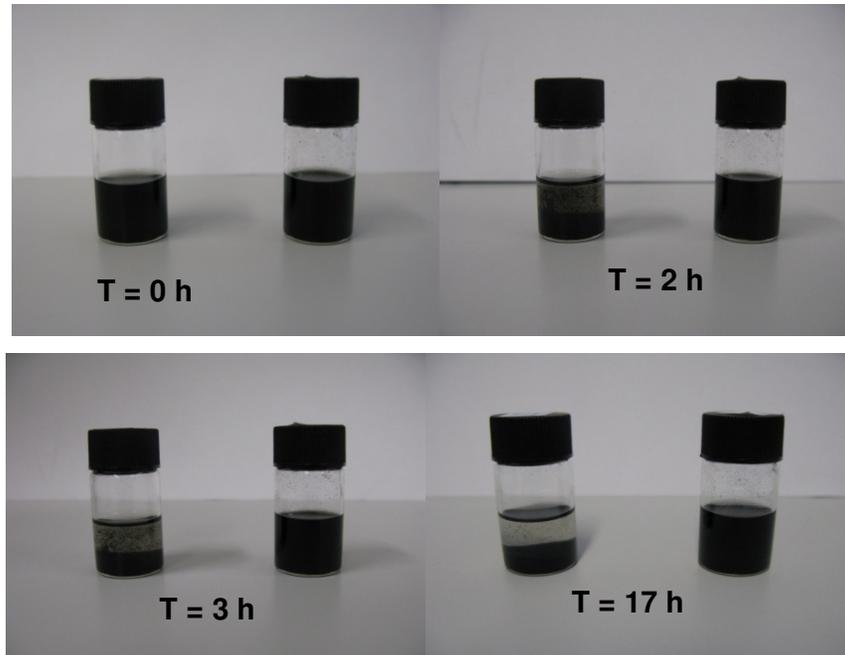


Figura 3.38 – Comparación de NTCgPS y NTC como recibidos, en tolueno

En el mismo puede verse que los nanotubos como recibidos decantan con el paso del tiempo, mientras que los nanotubos funcionalizados con estireno se mantienen disueltos en el solvente.

Con los nanotubos funcionalizados con PVP se también se obtuvo una dispersión estable; en cambio los nanotubos funcionalizados con PAN decantaban, mostrando una vez más que fueron escasamente funcionalizados.

3.3 CONCLUSIONES

- Se demostró la necesidad de realizar una purificación en base a tratamiento térmico y posterior tratamiento con ácido clorhídrico de los nanotubos previo a iniciar los tratamientos de funcionalización.
- El proceso de purificación no condujo a rotura de los nanotubos, manteniendo su factor de forma.
- Con el método de funcionalización propuesto se logró con éxito la funcionalización de los nanotubos de carbono con poliestireno y con poli(4-vinilpiridina).

- La metodología aplicada no resultó eficiente para obtener nanotubos funcionalizados con poliacrilonitrilo, probablemente debido a que la cinética de reacción no es de primer orden como en el caso del poliestireno.
- La funcionalización con poliestireno y con poli(4-vinilpiridina) fue eficiente para lograr una suspensión estable de los nanotubos en solvente.

3.4 Referencias

1. **Harris, P.J.F.** *Carbon Nanotube Science - Synthesis, Properties and Applications*. Cambridge : Cambridge University Press, 2009. pág. 107.
2. **H. Garate, M. Fascio, I. Mondragón, N. D'Accorso, S. Goyanes.** 2011, *Polymer*, Vol. 52, págs. 2214-2220.
3. **M. Strano, C. Dyke, M. Usrey, P. Barone, M. Allen, H. Shan, C. Kittrell, R. Hauge, J. Tour, R. Smalley.** 2003, *Science*, Vol. 301, págs. 1519-1522.
4. **Escobar, M.** *Síntesis de nanotubos de carbono por CVD y su aplicación a nanocompuestos*. Buenos Aires : Universidad de Buenos Aires - FCEyN - Depto de Química Inorgánica, 2009.
5. **J. Zhang, H. Zou, Q. Qing, Y. Yang, Q. Li, Z. Liu, X. Guo y Z. Du.** 2003, *J. Phys. Chem. B*, Vol. 107, págs. 3712-3718.
6. **R. Lee, W. Chen, J. Lin.** 10, 2011, *Polymer*, Vol. 52, págs. 2180-2188.
7. **S. Goyanes, G. Rubiolo, A. Salazar, A. Jimeno, M. Corcuera, I. Mondragón.** 2007, *Diamond and Related Materials*, Vol. 16, págs. 412-417.
8. **A. Misra, P. Tyagi, M. Singh, D. Misra.** 2-3, 2006, *Diamond and Related Materials*, Vol. 15, págs. 385-388.
9. **D. Baskaran, J. Mays, M. Bratcher.** 2004, *Angew Chem Int*, Vol. 43, pág. 2138.
10. **H. Kong, C. Gao, D. Yan.** 2004, *Journal of Materials Chemistry*, Vol. 14, págs. 1401-1405.
11. **S. Munteanu, C.J. Vasile.** 2005, *Optoelectron Adv Mater*, Vol. 7, pág. 3135.
12. **H. Kong, C. Gao, D. Yan.** 2004, *Macromolecules*, Vol. 37, págs. 4022-4030.
13. **Z. Zhang, J. Zhang, P. Chen, B. Zhang, J. He, G. Hu.** 2006, *Carbon*, Vol. 44, pág. 692.
14. **J. Peterson, S. Vyazovkin, C. Wight.** 2001, *Macromolecular Chemistry and Physics*, Vol. 202, págs. 775-784.
15. **A. Isfahani, M. Mehrabzadeh, J. Morshedian.** 11 de julio de 2012, *Polymer Journal*, pág. publicado online.
16. **J. Sutasinpromprae, S. Jitjaicham, M. Nithitanakul, C. Meechaisue, P. Supaphol.** 2006, *Polym Int*, Vol. 55, pág. 825.
17. **T. Atvars, D. Dibbern, E. Sabadini.** 1987, *Spectroscopy Letters*, Vol. 20, págs. 1-15.
18. **S. Qin, D. Din, T. Ford, D. Resasco, J. Herrera.** 2004, *Macromolecules*, Vol. 37, págs. 752-757.
19. **S. Aravind, P. Baskar, T. Baby, R. Sabareesh, S. Das, S. Ramaprabhu.** 34, 2011, *Journal of Physical Chemistry C*, Vol. 115, págs. 16737-16744.
20. **A. Elmaci, J. Hecaloglu.** 4, 2009, *Polymer Degradation and Stability*, Vol. 94, págs. 738-743.
21. **F. Laoutid, L. Bonnaud, M. Alexandre, J. Lopez-Cuesta, P. Dubois.** 3, 2009, *Materials Science and Engineering: R: Reports*, Vol. 63, págs. 100-125.
22. **K. Pielichowski, A. Leszczynska, J. Njuguna.** *Mechanisms of Thermal Stability Enhancement in Polymer Nanocomposites*. [aut. libro] Vikas Mittal. *Optimization of Polymer Nanocomposite*. s.l. : John Wiley & Sons, 2010, págs. 195-210.
23. **P. Watts, P. Fearon, W. Hsu, N. Billingham, H. Kroto, D. Walton.** 2003, *Journal of Materials Chemistry*, Vol. 13, págs. 491-495.
24. **K. Wang, M. Gu, J. Wang, C. Qin, L. Dai.** 2012, *Polymers for Advanced Technologies*, Vol. 23, págs. 262-271.
25. **P. Verge, S. Peeterbroeck, L. Bonnaud, P. Dubois.** 2010, *Composites Science and Technology*, Vol. 70, págs. 1453-1459.
26. **Bellamy, L.** *The Infra-red Spectra of Complex Molecules*. Londres : Chapman, 1975. Vol. 1.

4. RESULTADOS

PARTE 2. Materiales Compuestos

4.1 Compuestos con los nanotubos “como recibidos”

4.1.1 Efecto de los nanotubos en los parámetros de cura de los compuestos

a) Calorimetría diferencial de barrido (DSC)

La influencia del contenido de nanotubos sobre los parámetros a usar en la cura fueron determinados por DSC. En la figura 4.1 se muestran los termogramas para la matriz de SBR y los compuestos con 0,33 y 0,66 % p/p de nanotubos como recibidos previo al proceso de curado (vulcanización).

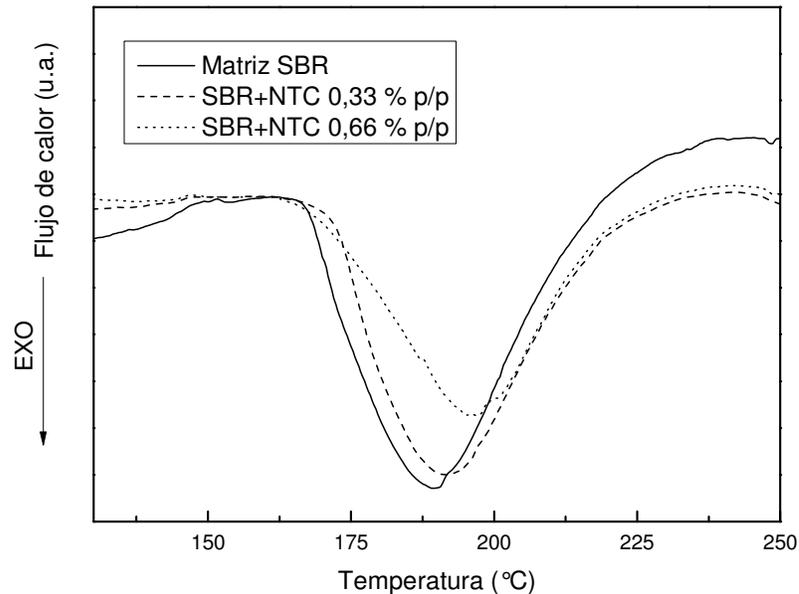


Figura 4.1 – Influencia del contenido de nanotubos en la temperatura y calor de reacción.

El calor de reacción (ΔH) y la temperatura del pico exotérmico (T_p) se muestran en la Tabla 4.1. En esta tabla puede verse una reducción del calor de reacción y un corrimiento a temperaturas más altas de la temperatura de pico a medida que aumenta el contenido de nanotubos, indicando que la presencia de los mismos afecta la reacción de vulcanización. Resultados similares fueron reportados por Zhou y col. (1) en compuestos fabricados con contenidos de nanotubos entre 10 y 60 phr, lo que sería equivalente a 8,25 % p/p y 35 % p/p.

Debe notarse que si bien los contenidos utilizados por estos autores son enormes, el resultado por ellos obtenido es similar al aquí reportado.

Por otro lado, el comienzo de la reacción ocurre, en todos los casos, a una temperatura de alrededor de 160 °C. Debido a esto, la temperatura seleccionada para la reacción de vulcanización fue de 160 °C.

Material	ΔH (J/g)	T_p (°C)
Matriz SBR	29 ± 1	$189,6 \pm 0,5$
SBR+NTC 0,33 % p/p	26 ± 1	$191,7 \pm 0,5$
SBR+NTC 0,66 % p/p	23 ± 1	$196,8 \pm 0,5$

Tabla 4.1 – Dependencia de la entalpía de reacción y de la temperatura de pico exotérmico en función del contenido de nanotubos

El tiempo necesario para que se produzcan el mayor número de puentes elásticos se obtuvo de los ensayos de reometría, a partir de la determinación del tiempo para el cual el torque es máximo.

b) Reometría

El ensayo de reometría se hizo a una temperatura de 160 °C.

La figura 4.2 muestra las curvas reométricas obtenidas para los diferentes compuestos y el material matriz. En éstas puede verse una reducción del *scorch time*, el tiempo t_0 en que se inicia el efecto de entrecruzamiento (*crosslinking*), con el aumento de la cantidad de nanotubos. También puede verse que la velocidad de formación de entrecruzamientos (pendiente del torque con respecto al tiempo, desde el *scorch time* hasta aprox. 20 minutos) disminuye al aumentar el contenido de NTC en el compuesto, indicando que la reacción de vulcanización se retrasa con el agregado de NTC. Sin embargo, se aprecia un aumento del torque máximo con el incremento de la carga. Este incremento es de un 14% para el compuesto con 0,33 % p/p y de un 17% para el compuesto con 0,66 % p/p. Debe notarse que en la matriz se llega a un valor estacionario a los 40 min, en el compuesto con 0.33 % p/p a los 50 min y en la muestra con 0.66 % p/p no se llega a un valor estacionario para el torque en el rango estudiado. Sin embargo, en todos los casos, puede decirse que a 1 h el torque ha alcanzado el valor máximo o se encuentra muy próximo al mismo.

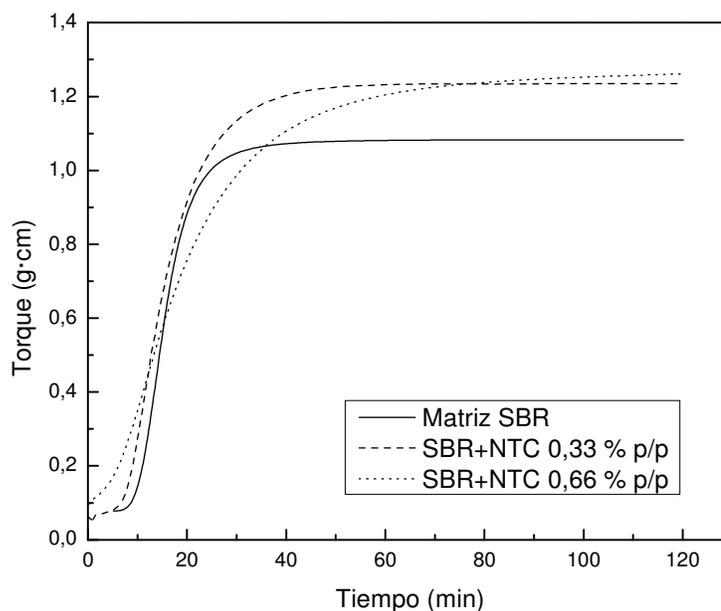


Figura 4.2 – Evolución del torque con el tiempo para los diferentes compuestos preparados.

Para poder cuantificar los parámetros involucrados en cura, se normalizaron las curvas de torque según el modelo de Kamal y Sourour (2), obteniendo los parámetros cinéticos a partir del torque normalizado θ , que se obtiene a partir de:

$$\theta = (\tau_t - \tau_l) / (\tau_h - \tau_l) \quad (4.1)$$

siendo τ_t el torque a tiempo t , τ_h el torque máximo y τ_l el torque mínimo. Este modelo fue usado con anterioridad exitosamente para describir las cinéticas de cura de compuestos de SBR con TBBS como acelerante (3;4).

Este modelo propone que para una cura isotérmica el torque puede expresarse como:

$$\theta = \frac{[k_r(t-t_0)]^n}{1+[k_r(t-t_0)]^n} \quad (4.2)$$

dónde k_r es la velocidad de reacción y n el orden de la ecuación cinética.

La curva normalizada puede verse en la figura 4.3, y los parámetros resultantes del ajuste en la tabla 4.2.

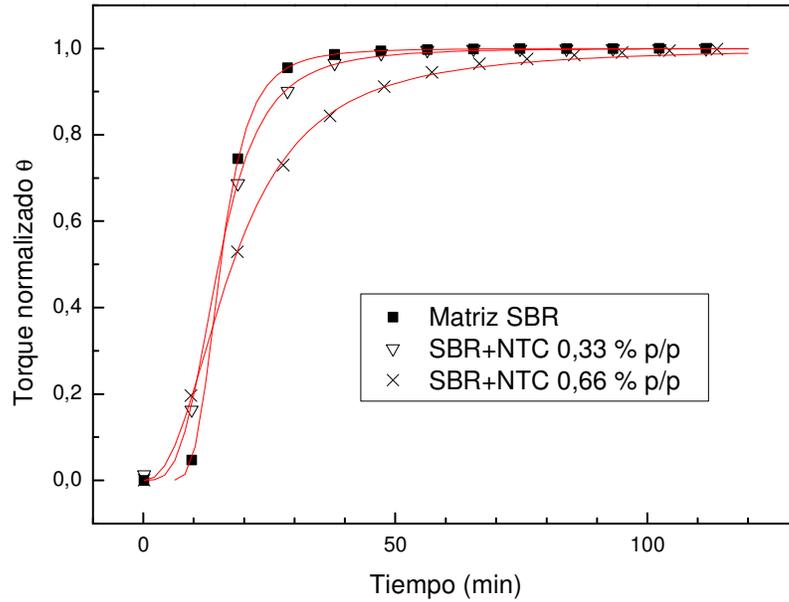


Figura 4.3 – Curvas de reometría con torque normalizado

Material	$k_r (10^{-2} \text{ min}^{-1})$	n	t_0 (min)	R^2	χ^2
Matriz SBR	$9,52 \pm 0,03$	$3,77 \pm 0,01$	$4,83 \pm 0,03$	0,99878	0,00003
SBR+NTC 0,33% p/p	$7,58 \pm 0,09$	$3,19 \pm 0,03$	$1,80 \pm 0,10$	0,99954	0,00004
SBR+NTC 0,66% p/p	$5,59 \pm 0,06$	$2,37 \pm 0,02$	0	0,99909	0,00007

Tabla 4.2 – Parámetros resultantes del ajuste de los datos por la ecuación (4.2)

La tabla 4.2 muestra que el agregado de nanotubos disminuye tanto la velocidad de reacción k_r , el orden de la reacción n y el scorch time t_0 .

Para analizar los valores de los torques máximos obtenidos de las curvas reométricas, hay que realizar algunas consideraciones. En el ensayo de reometría, el módulo de corte y el torque están asociados de la siguiente manera:

$$\frac{\tau_{comp}}{\tau_0} = \frac{G_{comp}}{G_0} \quad (4.3)$$

dónde τ_0 , τ_{comp} , G_0 , G_{comp} son el torque de la matriz y del material compuesto y el módulo de corte de la matriz y del material compuesto, respectivamente. Asumiendo que los nanotubos están orientados aleatoriamente en tres dimensiones en la matriz, teniendo en

cuenta la distancia entre las placas paralelas del reómetro, la longitud promedio de los nanotubos (aproximadamente 3 μm) y el bajo porcentaje de nanotubos en los compuestos, se puede obtener una aproximación de la ecuación (4.3):

$$\frac{\tau_{comp}}{\tau_0} = \frac{G_{comp}}{G_0} = \frac{E_{comp}(1+2\nu_0)}{E_0(1+2\nu_{comp})} \geq \frac{E_{comp}}{E_0} \quad (4.4)$$

dónde ahora E_0 , E_{comp} , ν_0 , ν_{comp} son el módulo de Young de la matriz y del compuesto y el módulo de Poisson de la matriz y del compuesto, respectivamente, y se supone que $\nu_{comp} \geq \nu_0$. Como el factor de forma es de aproximadamente 200, el término derecho de la ecuación anterior puede ser aproximado usando el modelo simplificado de Halpin-Tsai para compuestos con bajo contenido de refuerzo y orientados al azar (5) como:

$$E_L = E_0 \left(\frac{1+2fc}{1-c} \right) \quad (4.5)$$

$$E_T = E_0 \left(\frac{1+0,5c}{1-c} \right) \quad (4.6)$$

$$E_{azar} = \frac{1}{5}E_L + \frac{4}{5}E_T \quad (4.7)$$

dónde E_L y E_T son los módulos de Young para un compuesto con los nanotubos alineados en forma paralela (longitudinal) y para un compuesto con el refuerzo alineado en forma perpendicular (transversal) a la tensión aplicada, f es el factor de forma y c es la concentración, en volumen, del refuerzo. Esta estimación predice un incremento del módulo (y por tanto del torque) del 14% para el compuesto con 0,33 % p/p de nanotubos, y un incremento del 28% para el compuesto con 0,66 % p/p.

Si bien el resultado concuerda para el compuesto con 0,33 % p/p de nanotubos, discrepa para el de 0,66 % p/p. Esto podría ser consecuencia de que, de acuerdo al ensayo de reometría, el compuesto con 0,66 % p/p parecería no haber alcanzado el máximo torque a lo largo del ensayo, por lo cual su torque máximo podría ser levemente superior al empleado en los cálculos. Es decir durante el ensayo de reometría podría no haberse alcanzado el máximo número de entrecruzamientos posibles para la muestra de 0,66 % p/p.

4.1.2. Influencia del contenido de nanotubos sobre las propiedades del compuesto final

a) Evaluación de la eficiencia de los parámetros de curado

Como mencionamos anteriormente, dado los resultados obtenidos, se decidió curar los materiales compuestos a 160 °C durante una hora.

Una vez curadas las muestras se realizó sobre el material una calorimetría de barrido diferencial con el fin de observar si continuaban apareciendo reacciones exotérmicas vinculadas a las reacciones de cura. Los resultados se muestran en la figura 4.4

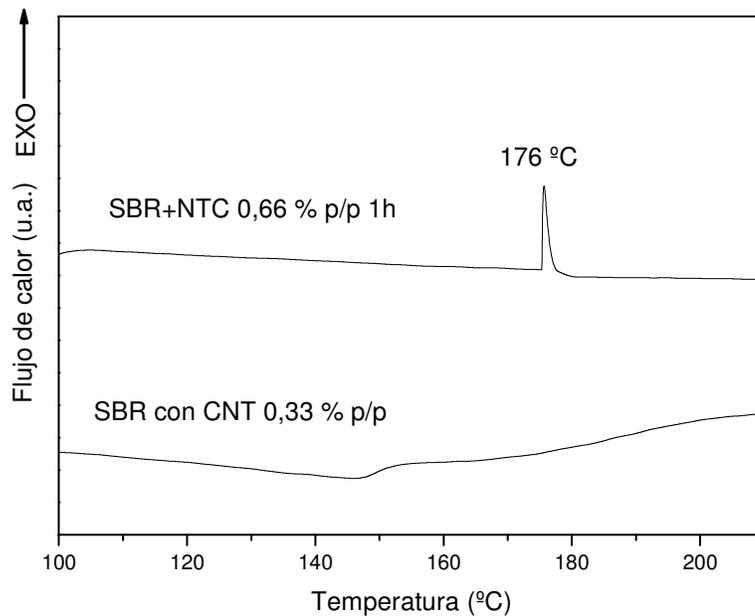


Figura 4.4 – DSC de las probetas curadas a 160°C por 1 hora.

En la figura 4.4 puede verse que, si bien en la muestra de 0,33 % p/p no se observa ningún pico exotérmico, si se observa un pico en la muestra de 0,66 % p/p indicando que ésta no ha quedado completamente curada, en concordancia con los resultados obtenidos a partir de las mediciones reométricas. Por lo tanto, se decidió realizar una nueva cura empleando un tiempo de 75 minutos.

Luego de 75 minutos de curado no se observó ningún pico exotérmico indicando que el proceso fue completo (Figura 4.5). Sin embargo, debe notarse que el tiempo empleado en el reómetro fue de 120 minutos y aun así no saturaba la curva. La combinación de estos dos resultados sugiere que la adición de 0,66 % p/p de NTC inhibe algunas de las posibles reacciones de entrecruzamiento.

En función de los resultados de DSC, se decidió curar a 160 °C durante 1 hora todas las muestras, o el tiempo necesario para que la cura sea completa, es decir hasta que desaparezca el pico exotérmico.

A su vez los ensayos de DSC nos permitieron asegurar no sólo la cura completa del material sino también la ausencia de tolueno remanente en el mismo (no se observó ningún pico endotérmico en la curva termocalorimétrica alrededor de 110 °C, temperatura de ebullición del mismo.)

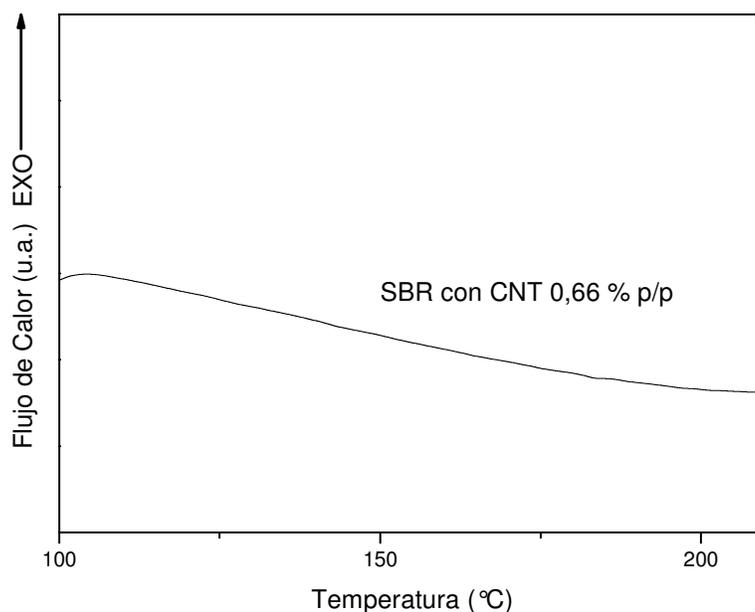


Figura 4.5 – DSC de la probeta curada por 75 minutos.

En la figura 4.6 se observa el DSC de bajas temperaturas. De estas curvas se obtuvieron los valores de las temperaturas de transición vítrea y de la variación de flujo de calor involucrada en la transición. Los resultados se detallan en la tabla 4.3.

Material	Δ Flujo de calor (W/g)	Tg (°C)
Matriz SBR	0,040 ± 0,002	- 54,0 ± 0,5
SBR+NTC 0,33 % p/p	0,025 ± 0,002	- 48,5 ± 0,5
SBR+NTC 0,66 % p/p	0,020 ± 0,002	- 56,0 ± 0,5

Tabla 4.3 – DSC a bajas temperaturas de matriz y compuestos con NTC

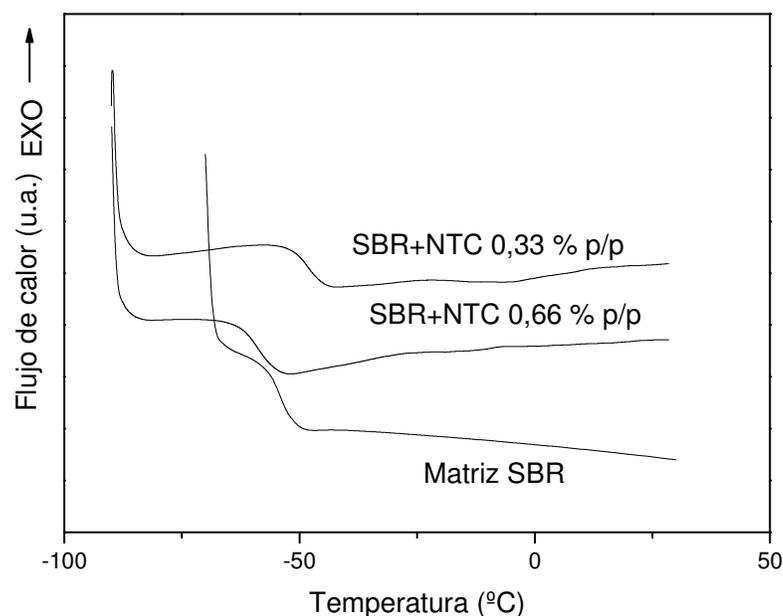


Figura 4.6 – DSC de bajas temperaturas de matriz y compuestos con NTC.

De los resultados de la Tabla 4.3 puede notarse que en el caso de nanocompuestos con una carga de 0,33 % p/p produce un desplazamiento de 5,5 grados hacia mayores temperaturas. En cambio, el empleo de nanocompuestos con un 0,66% p/p de nanotubos conduce a un decremento de 2 grados en la Tg. Un incremento de la Tg debe entenderse como una mayor inmovilización de las cadenas poliméricas posiblemente debido a la interacción de la matriz con el refuerzo o a una eficiente dispersión de los mismos incrementando la fricción con la interfase de estos. Un aglutinamiento de los nanotubos inhibirá el efecto inmovilizador de éstos y hace disminuir la Tg (6). Por otro lado, Perez, Mark y col. (7) no detectan variación en la Tg con el agregado de nanotubos, argumentando que la conductividad térmica de los nanotubos altera la lectura del DSC. En cambio, Zhou y col. (1) observaron un incremento de la Tg, debido a la inmovilización de cadenas poliméricas. De acuerdo a las micrografías SEM de las superficies de fractura (fig. 4.10) en el compuesto con 0,33 % p/p de nanotubos, éstos están bien dispersos mientras que en el de 0,66% p/p se ven algunos aglomerados. Además si se tienen en cuenta los resultados de reometría se sabe que la vulcanización (cura) se completo en el caso del compuesto con 0,33% p/p y fue incompleta en el caso del de 0,66%p/p. Cuanto mayor es el grado de vulcanización, mayor es la restricción molecular y por lo tanto la Tg se desplaza a mayores

temperaturas. Es por ello que puede ser que la muestra que contiene un 0,66%p/p de nanotubos muestre una Tg menor que la del material matriz.

b) Hinchamiento

Para determinar la influencia del contenido de nanotubos en la densidad de puentes formados en el compuesto, se realizaron los ensayos de hinchamiento. Primero se determinó la densidad de las muestras realizadas con el mismo lote de material con que se hicieron las probetas de hinchamiento. Para eso, se midió el peso en aire y en alcohol por triplicado para tener un dato estadístico ($\rho_{\text{alcohol}} = 0,7876$ a 25°C). Los resultados pueden verse en la tabla 4.4:

Material	Densidad (g/cm^3)
Matriz SBR	$0,977 \pm 0,003$
SBR+NTC 0,33 % p/p	$0,980 \pm 0,001$
SBR+NTC 0,66 % p/p	$0,983 \pm 0,001$

Tabla 4.4: Resultados de la medición de densidad

Se realizaron luego los ensayos de hinchamiento de acuerdo a lo reportado en *caracterizaciones del grado de entrecruzamiento* (ver sección 2.4.2.4), determinándose su peso seco y posteriormente a su almacenamiento en tolueno por 4 días para determinar la densidad de puentes (error de 0,0001 g).

Los resultados se muestran en la tabla 4.5.

Material	Peso seco ($\text{g})(\pm 0,0001)$	Peso hinchado ($\text{g})(\pm 0,0001)$
Matriz SBR	0,2042	1,1765
	0,2120	1,2180
	0,2075	1,1494
	0,2122	1,1890
SBR+NTC 0,33 % p/p	0,1988	1,1336
	0,2000	1,1480
	0,1962	1,1160
	0,1998	1,1340
SBR+NTC 0,66 % p/p	0,2057	1,1045
	0,2063	1,1108
	0,2080	1,1127
	0,2065	1,1150

Tabla 4.5: Resultados de las mediciones de peso en seco y en tolueno.

En la tabla 4.6 puede verse que los errores en la determinación de los parámetros son del orden del 20% por lo cual se hace imposible observar diferencias significativas en la densidad de puentes entre los distintos materiales.

Debido a esto, y a la cantidad de material que requeriría repetir este ensayo, en el material realizado con nanotubos funcionalizados con los diferentes polímeros, esta determinación no se llevó a cabo.

Material	M_{cs} (10^3 g mol $^{-1}$)	μ (10^{-6} mol cm $^{-3}$)
Matriz SBR	$9,2 \pm 0,4$	$48,0 \pm 8,8$
SBR con NTC 0,33 % p/p	$10,2 \pm 0,1$	$42,5 \pm 8,5$
SBR con NTC 0,66 % p/p	$9,9 \pm 0,1$	$44,0 \pm 8,6$

Tabla 4.6 – Parámetros resultantes del ensayo de hinchamiento

c) Termogravimetría (TGA)

La figura 4.7 muestra los termogramas para los diferentes compuestos fabricados

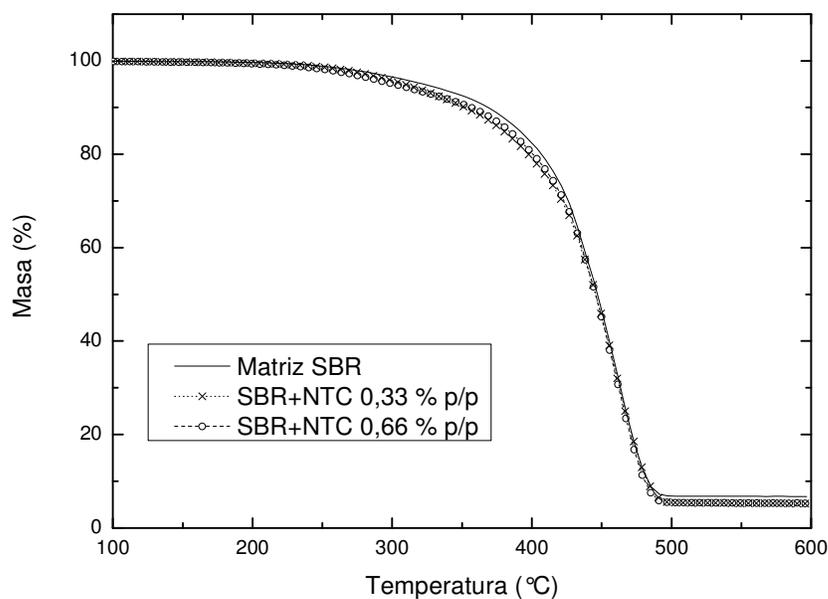


Figura 4.7 –Curvas termogravimétricas para la matriz y los compuestos con NTC

Los termogramas de la figura 4.7 muestran que el agregado de nanotubos modifica sólo levemente la temperatura a la que comienza a observarse la degradación térmica. Esto concuerda con un estudio realizado acerca de la flamabilidad y degradación térmica de

compuestos poliméricos (8) y en particular con los reportado por Zhou y col. (9) en compuestos de matriz epoxi y nanotubos de carbono.

d) Espectroscopía infrarroja (ATR-FTIR)

Los espectros ATR-FTIR de la matriz y de los compuestos pueden verse en la figura 4.8.

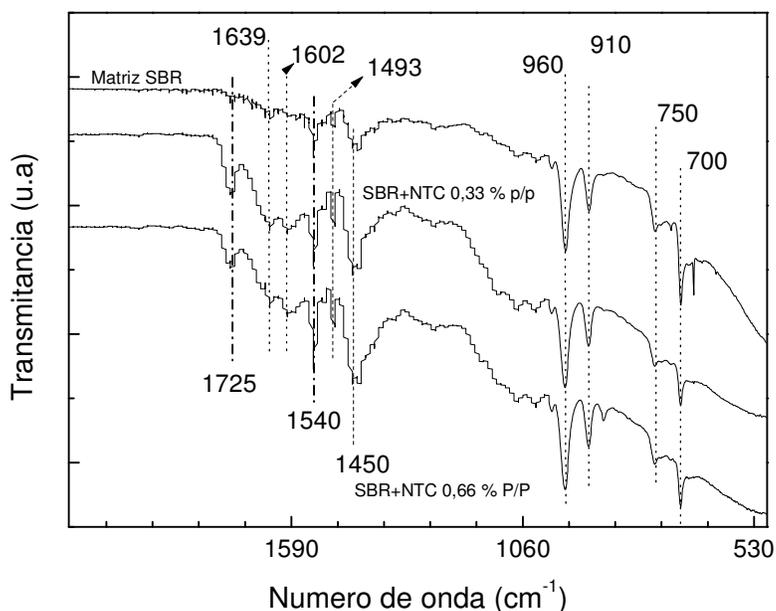


Figura 4.8: Espectroscopía infrarroja por reflectancia atenuada (ATR) de la matriz y los materiales compuestos.

Según las referencias (10-12) hay varias bandas que pueden usarse para reconocer los componentes del SBR vulcanizado (indicadas con línea de puntos en la Fig. 4.8). Así en el espectro de la matriz podemos asignar las bandas de 700 cm^{-1} y 750 cm^{-1} a las deformaciones fuera del plano de los grupos aromáticos $=\text{C}-\text{H}$ del poliestireno. La banda a 960 cm^{-1} está asociada igualmente a la deformación fuera del plano de $=\text{C}-\text{H}$ pero correspondiente a los dobles enlaces *trans* del polibutadieno. Las deformaciones fuera del plano del enlace $=\text{C}-\text{H}$ pero de los grupos vinilos terminales del butadieno $>\text{C}=\text{CH}_2$ adsorben a 910 y 993 cm^{-1} (10;11). La banda a 1602 , 1493 y 1450 cm^{-1} están asociadas al estiramiento $\text{C}=\text{C}$ del anillo aromático del poliestireno. La vibración a 1639 cm^{-1} está asociada al estiramiento $\text{C}=\text{C}$ de la parte olefínica del elastómero (12).

Además de las bandas correspondientes al SBR, aparecen en el espectro de la matriz otras bandas asociadas al resto de los componentes. La banda a 1540 cm^{-1} , corresponde al

estiramiento simétrico de los carboxilatos del estearato de zinc (13). La banda a 1725 cm^{-1} puede asociarse al estiramiento del $\text{C}=\text{O}$ del ácido esteárico (14)

Cuando se observa los espectros de los materiales obtenidos por agregado de nanotubos de carbono “tal como recibidos” no se encuentran diferencias significativas. Se observa básicamente el aumento de la banda a 1725 cm^{-1} asociada al ácido esteárico y de las bandas a 1639 y 1602 cm^{-1} debidas al estiramiento $\text{C}=\text{C}$. También se observa un aumento de la transmitancia en la zona entre $1030 - 1200\text{ cm}^{-1}$. Sin embargo no puede observarse ninguna banda definida. Las bandas en dicha zona suelen estar relacionadas con los compuestos utilizados en la vulcanización, más específicamente estiramientos C-S-C y C=S .

e) Tracción uniaxial

La dependencia de la tensión con la deformación para los compuestos fabricados y el material matriz se muestra en la Figura 4.9. Los valores del módulo de Young, calculados de las pendientes de la curva, se muestran en la Tabla 4.7.

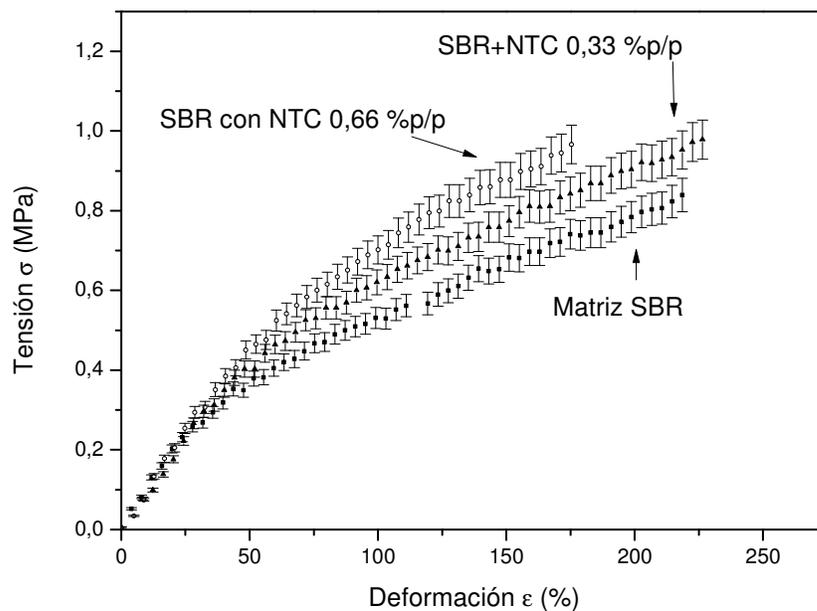


Figura 4.9 –Influencia del contenido de nanotubos en la dependencia de la tensión con la deformación

Compuesto	Módulo de Young (MPa)	R ²	ε _{rotura} %	σ _{rotura} (MPa)
Matriz SBR	1,08 ± 0,05	0,96086	220 ± 5	0,85 ± 0,04
SBR+NTC 0,33 % p/p	1,16 ± 0,04	0,97720	242 ± 9	1,02 ± 0,05
SBR+NTC 0,66 % p/p	1,14 ± 0,03	0,98427	187 ± 12	0,97 ± 0,05

Tabla 4.7: Dependencia del Módulo de Young con el contenido de nanotubos.

La Tabla 4.7 muestra que el agregado de un de 0,33 % p/p de nanotubos aumenta el Módulo de Young en aproximadamente un 10% en acuerdo con la predicción teórica por el modelo de Halpin-Tsai (ver 3.3.2 – ensayo de reometría) (5). Sin embargo, en la muestra con una carga de 0,66 % p/p, si bien se muestra una mejora con respecto a la matriz de SBR, ésta es indistinguible de la muestra con una carga de 0,33 % p/p, concordando con el resultado del ensayo de reometría, reforzando el hecho de que, en esta muestra posiblemente los nanotubos estén aglutinados. La aglutinación de los nanotubos hace que no sea correcto el factor de forma que se introdujo en la ecuación (4.5) y por lo tanto resulte incorrecto el resultado predicho por la teoría.

Debe notarse que la adición de nanotubos de carbono incrementa la tensión a rotura respecto del material matriz. Sin embargo, no se observan mejoras con la adición de un 0,66%p/p respecto del 0,33%p/p, probablemente debido a la presencia de nanotubos aglutinados. Esto también explicaría la disminución en la deformación a rotura. Es interesante remarcar que la adición de un 0,33 % incrementa la tensión a rotura y también la deformación a rotura incrementando la tenacidad tensil. Esto es la respuesta típica de una nanocarga bien distribuida y que actúe como refuerzo (15).

f) Microscopía de barrido electrónico de las probetas fracturadas

Para estudiar el grado de dispersión de los nanotubos dentro de la matriz, se realizaron microscopías de barrido electrónico de las probetas fracturadas criogénicamente. La figura 4.10 muestra las micrografías para dos compuestos estudiados.

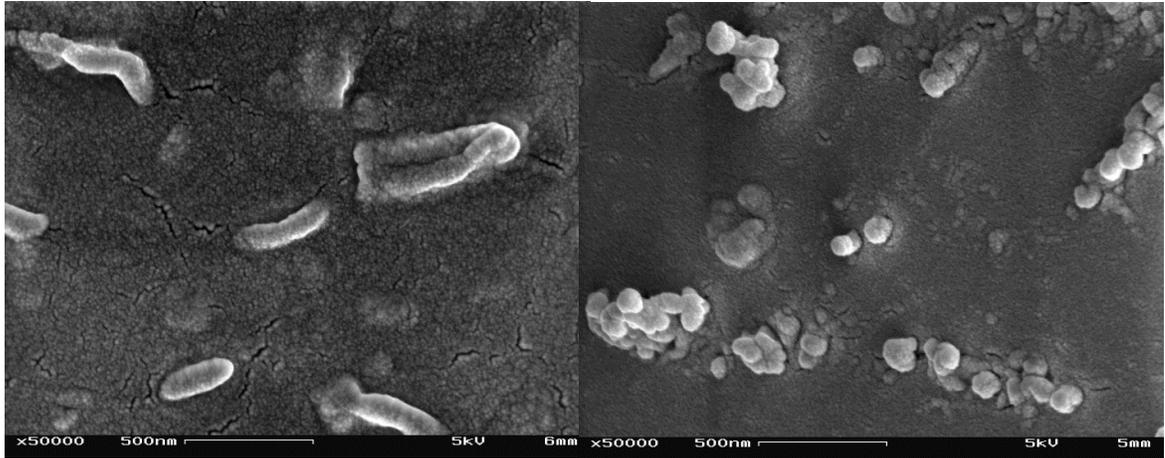


Figura 4.10 –Micrografías de probetas fracturadas de 0,33 % p/p (izq) y 0,66 % p/p (der)

En las micrografías SEM puede observarse que en los nanocompuestos con 0,33 % p/p, los nanotubos parecen estar bien distribuidos en la matriz, no observándose aglutinamientos, mientras que en la de 0,66 % p/p se ven aglomerados, perdiendo parcialmente los nanotubos su factor de forma y su característica como refuerzo.

g) Propiedades dieléctricas

En las figuras 4.11 a 4.13 se muestran la dependencia de la permitividad (ϵ'), la pérdida dieléctrica (ϵ'') y la conductividad (σ) en función de la frecuencia, para distintas temperaturas, y el ajuste según el modelo de Havriliak-Negami (HN) para la matriz de SBR curada (figura 4.11), matriz SBR con una carga de NTC de 0,33 % p/p (figura 4.12) y matriz SBR con una carga de NTC de 0,66 % p/p (figura 4.13). En este modelo la constante dieléctrica compleja para una dada frecuencia ω se define como:

$$\epsilon^* = \epsilon_u + \frac{\Delta\epsilon}{(1+(i\omega\tau_0)^\beta)^\gamma} \quad (4.8)$$

Dónde $\epsilon^* = \epsilon' - i\epsilon''$ es la constante dieléctrica, ϵ_u es la constante dieléctrica no relajada (*unrelaxed*), que es la que se obtiene a una frecuencia muy alta como para que no haya relajación dipolar, $\Delta\epsilon = \epsilon_r - \epsilon_u$ es la fuerza de relajación, con ϵ_r la constante dieléctrica relajada (*relaxed*) que es a tan baja frecuencia que todos los dipolos se mueven con el campo eléctrico, τ_0 es el tiempo de relajación, ω es la frecuencia del campo aplicado, β un factor de ensanchamiento simétrico y γ uno de ensanchamiento asimétrico. En particular, con $\gamma = 1$ y $\beta = 1$ se obtiene la relajación de Debye, con $\gamma = 1$ la ecuación de Cole-Cole, y con $\beta = 1$ la ecuación de Cole-Davidson.

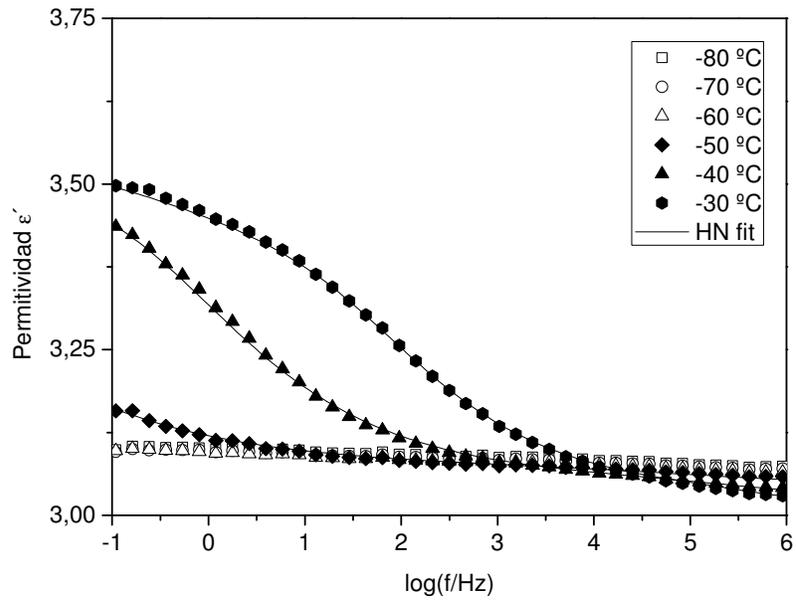


Figura 4.11 a – Permitividad dieléctrica de matriz SBR, de -80°C a -30°C. Nótese que no se observan relajaciones debajo de la temperatura de transición vítrea ($T_g = -53,7^\circ\text{C}$)

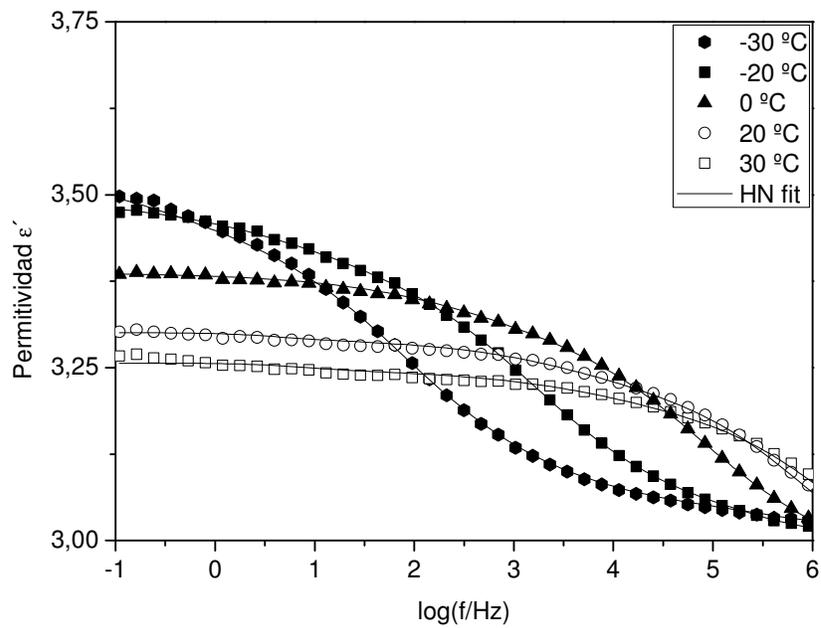


Figura 4.11 b – Permitividad dieléctrica de matriz SBR, de -30°C a +30°C

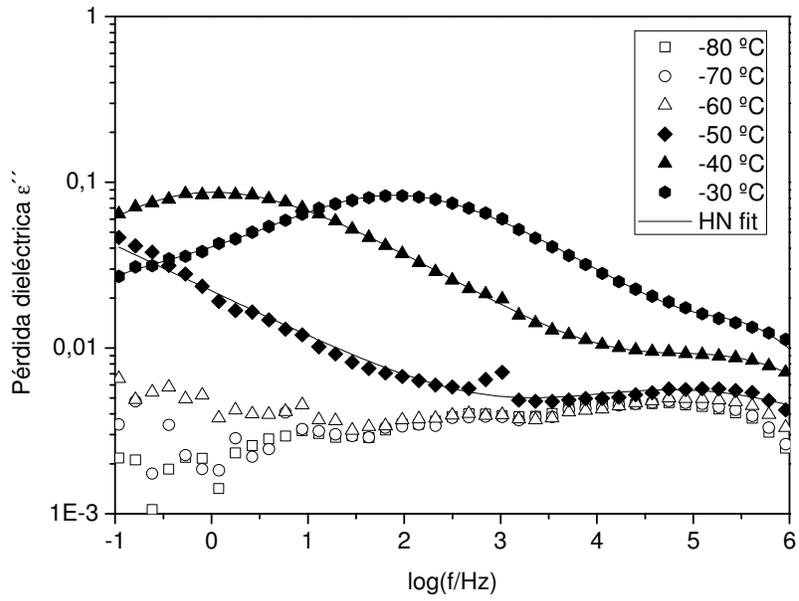


Figura 4.11 c – Pérdida dieléctrica de matriz SBR, de -80°C a -30°C

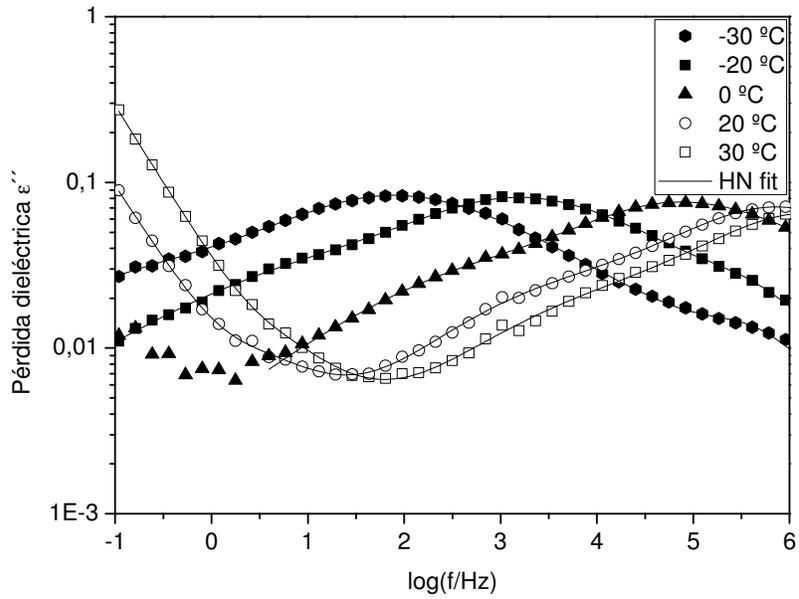


Figura 4.11 d – Pérdida dieléctrica de matriz SBR, de -30°C a $+30^\circ\text{C}$

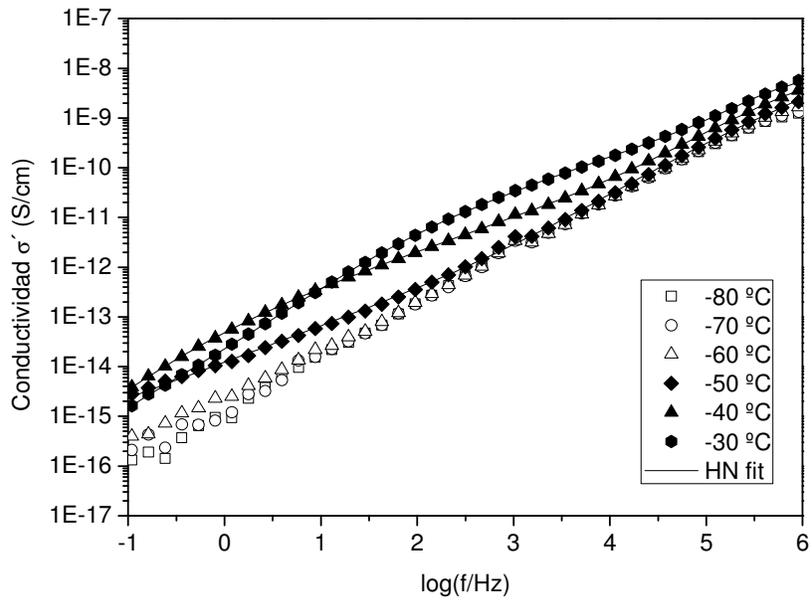


Figura 4.11 e – Conductividad de matriz SBR, de -80°C a -30°C

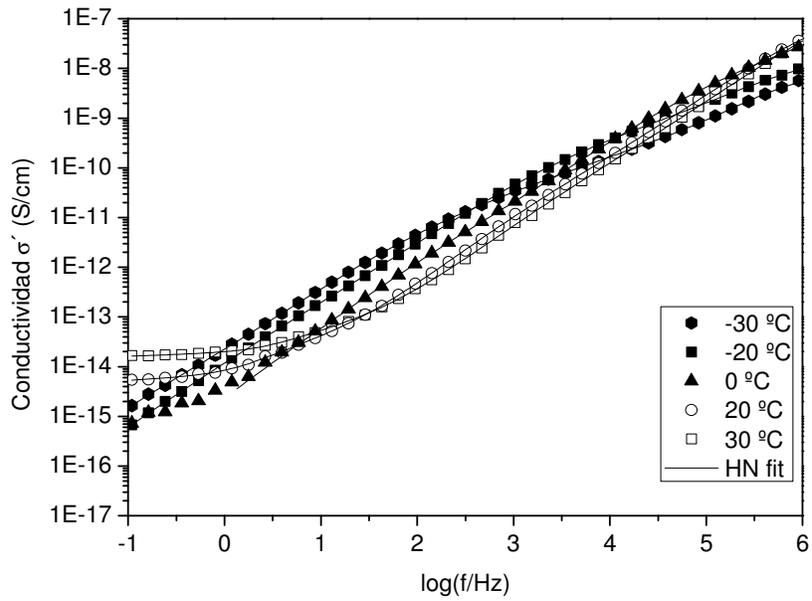


Figura 4.11 f – Conductividad de matriz SBR, de -30°C a +30°C

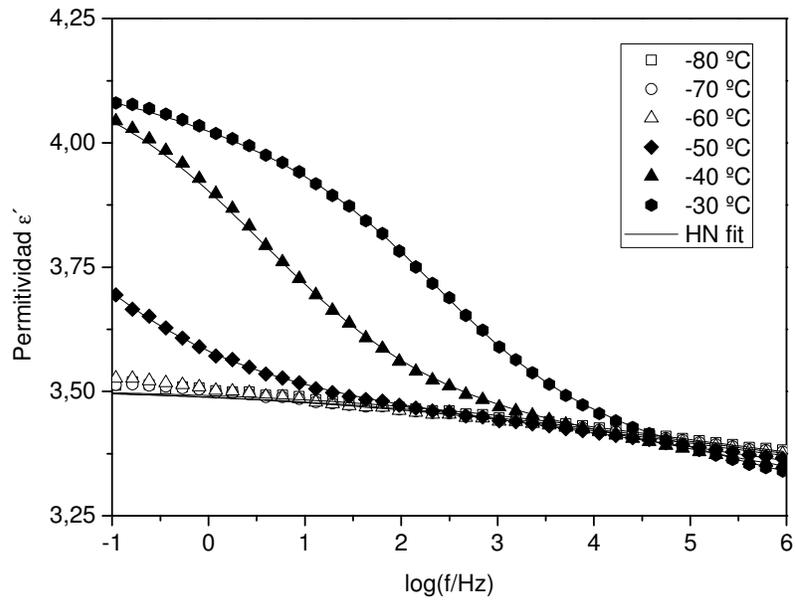


Figura 4.12 a – Permittividad dieléctrica de SBR+NTC 0,33 %p/p, de -80°C a -30°C

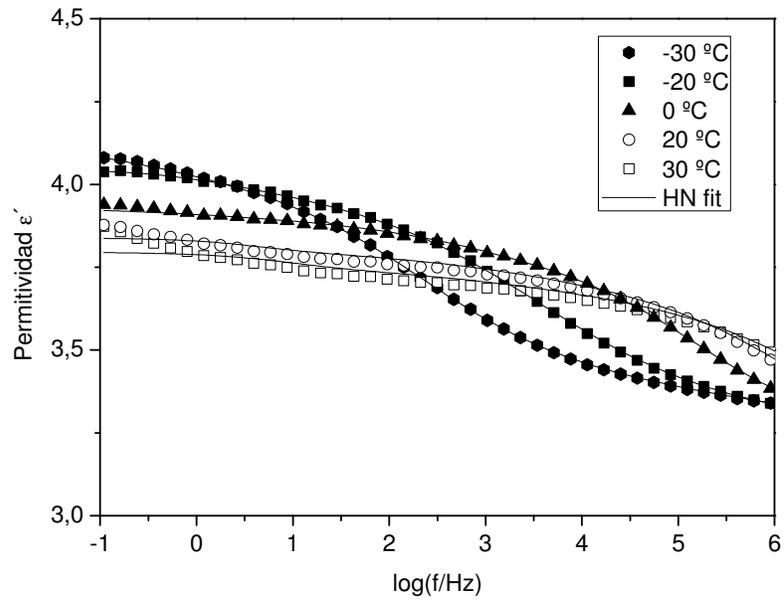


Figura 4.12 b – Permittividad dieléctrica de SBR+NTC 0,33 %p/p, de -30°C a +30°C

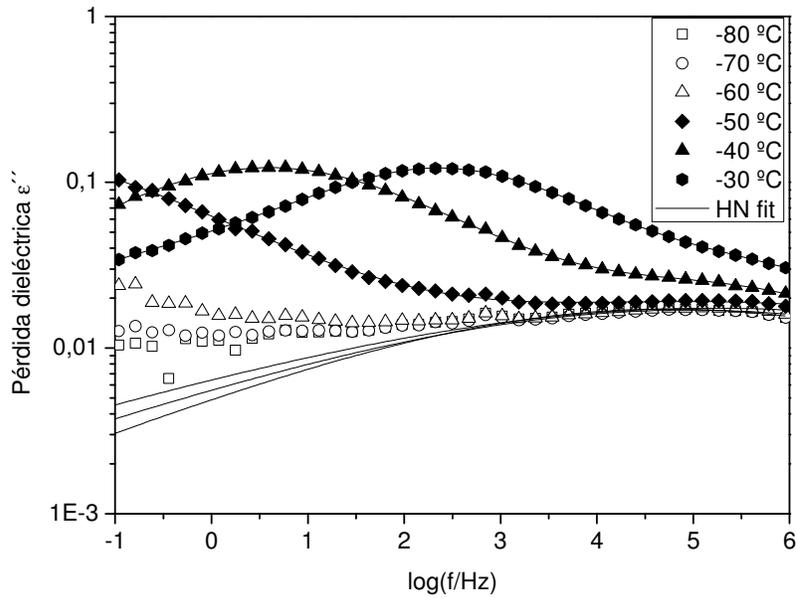


Figura 4.12 c – Pérdida dieléctrica de SBR+NTC 0,33 %p/p, de -80°C a -30°C. Nótese como para las temperaturas debajo de la Tg (-60°C; -70°C y -80°C) no se observan relajaciones y no es posible encontrar parámetros para los cuales el ajuste representa los datos experimentales

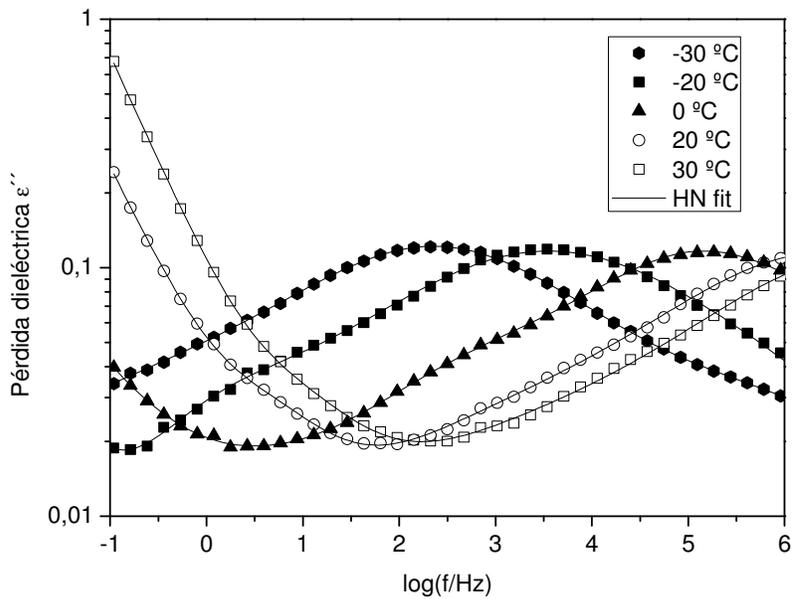


Figura 4.12 d – Pérdida dieléctrica de SBR+NTC 0,33 %p/p, de -30°C a +30°C

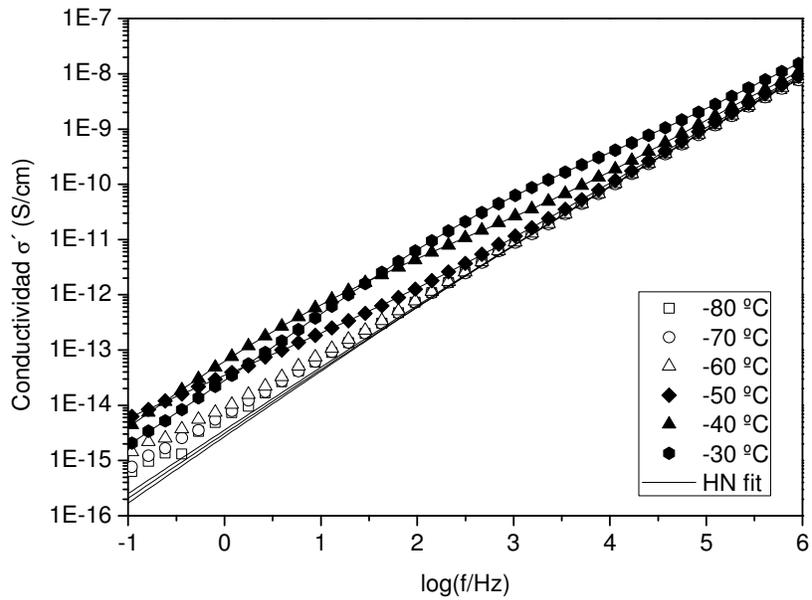


Figura 4.12 e – Conductividad de SBR+NTC 0,33 %p/p, de -80°C a -30°C. Nótese nuevamente que para las temperaturas de -80 °C; -70 °C y -60 °C no es posible encontrar parámetros para los cuales el ajuste representa los datos experimentales

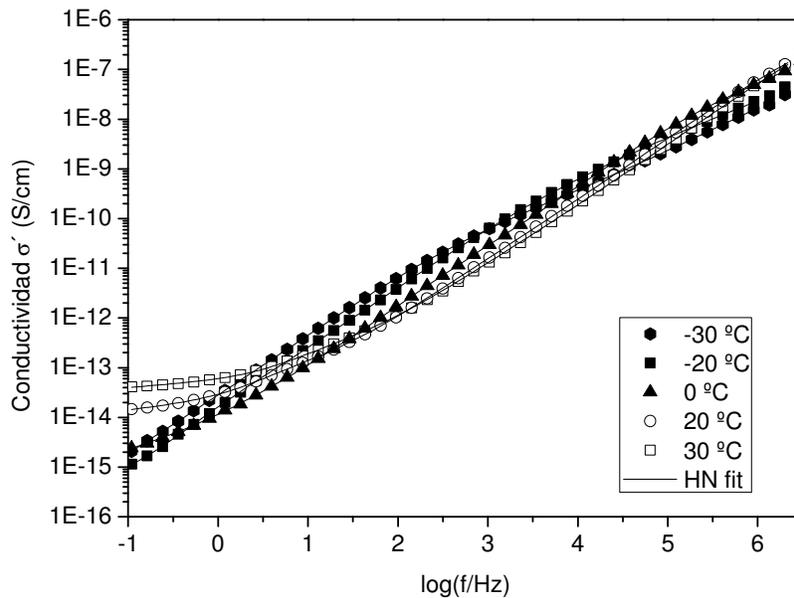


Figura 4.12 f – Conductividad de SBR+NTC 0,33 %p/p, de -30°C a +30°C

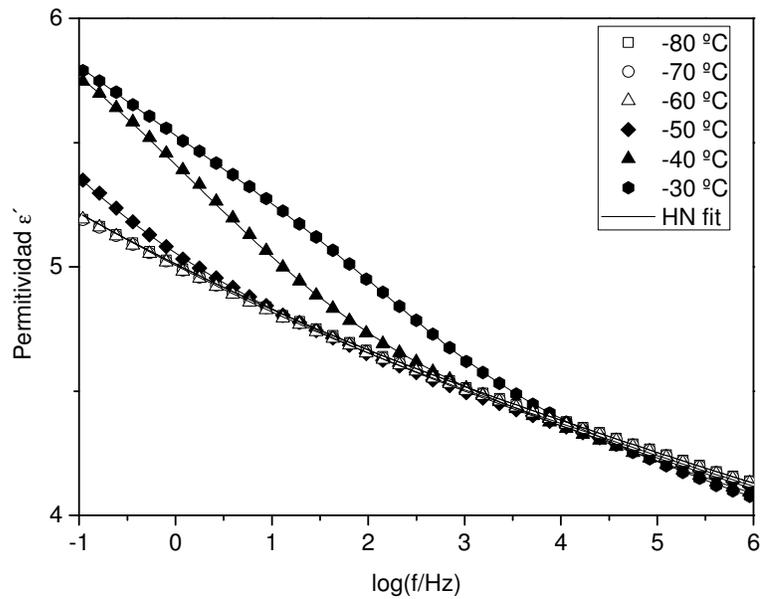


Figura 4.13 a – Permitividad dieléctrica de SBR+NTC 0,66 %p/p, de -80°C a -30°C

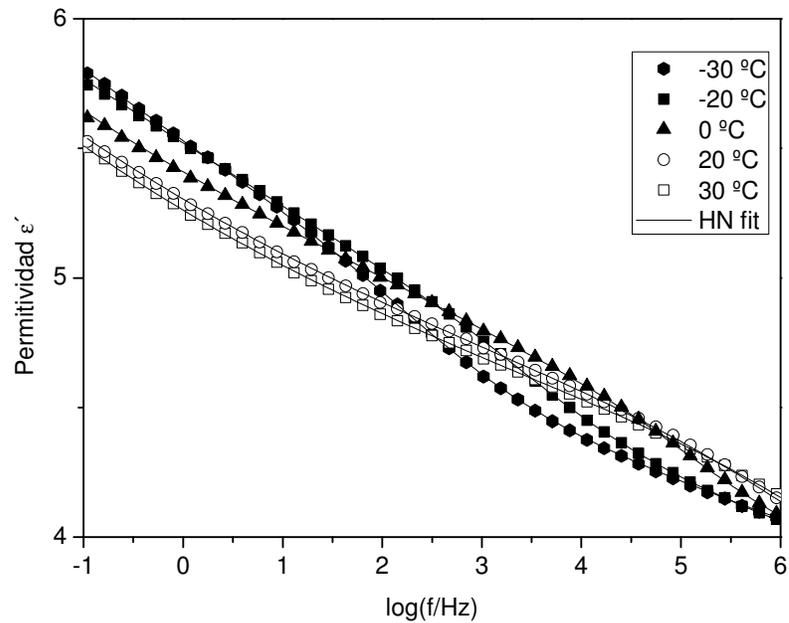


Figura 4.13 b – Permitividad dieléctrica de SBR+NTC 0,66 %p/p, de -30°C a +30°C

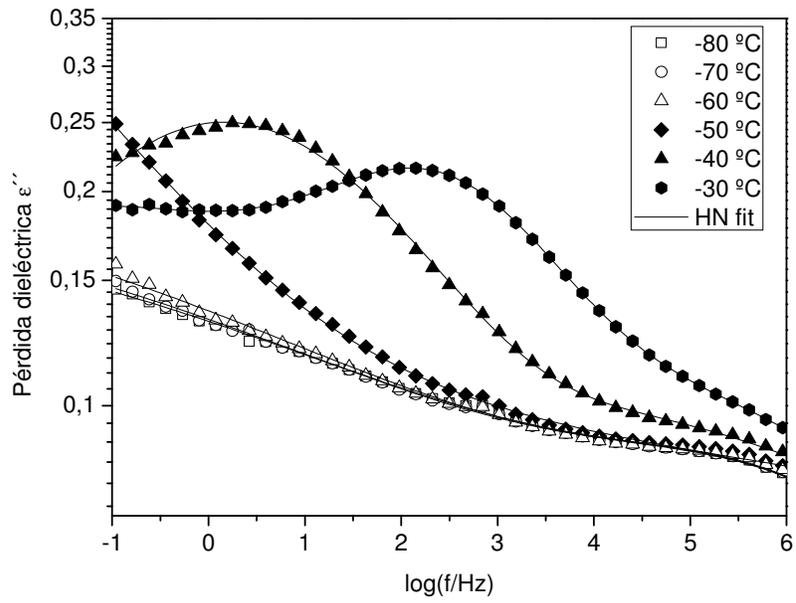


Figura 4.13 c – Pérdida dieléctrica de SBR+NTC 0,66 %p/p, de -80°C a -30°C

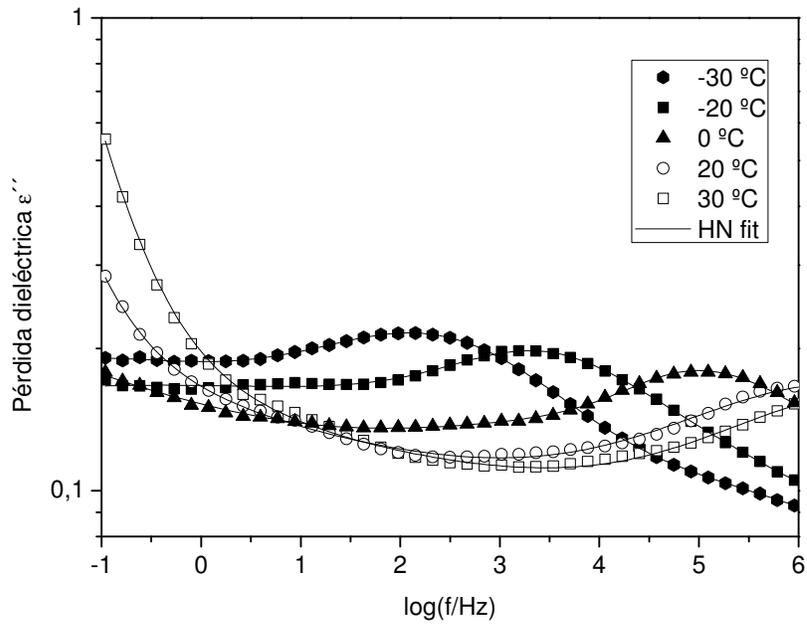


Figura 4.13 d – Pérdida dieléctrica de SBR+NTC 0,66 %p/p, de -30°C a +30°C

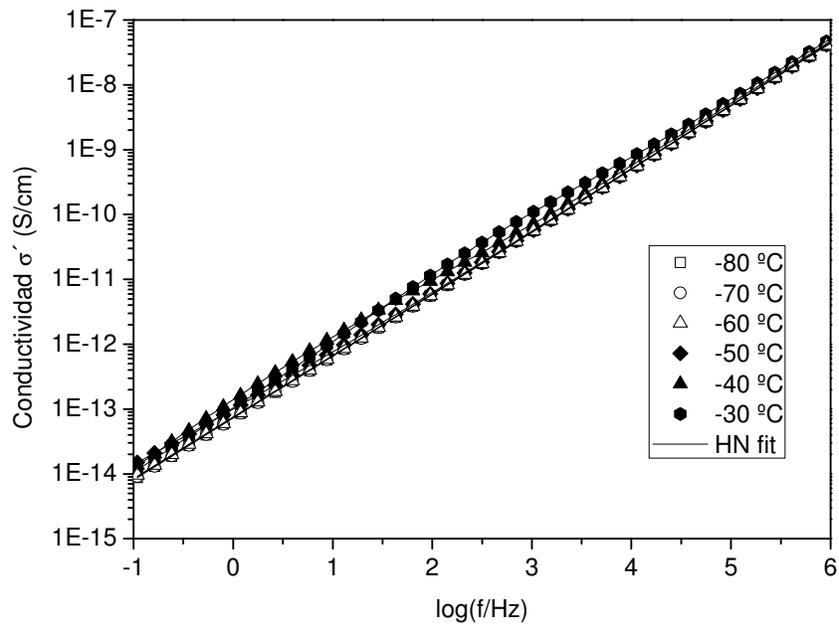


Figura 4.13 e – Conductividad de SBR+NTC 0,66 %p/p, de -80°C a -30°C

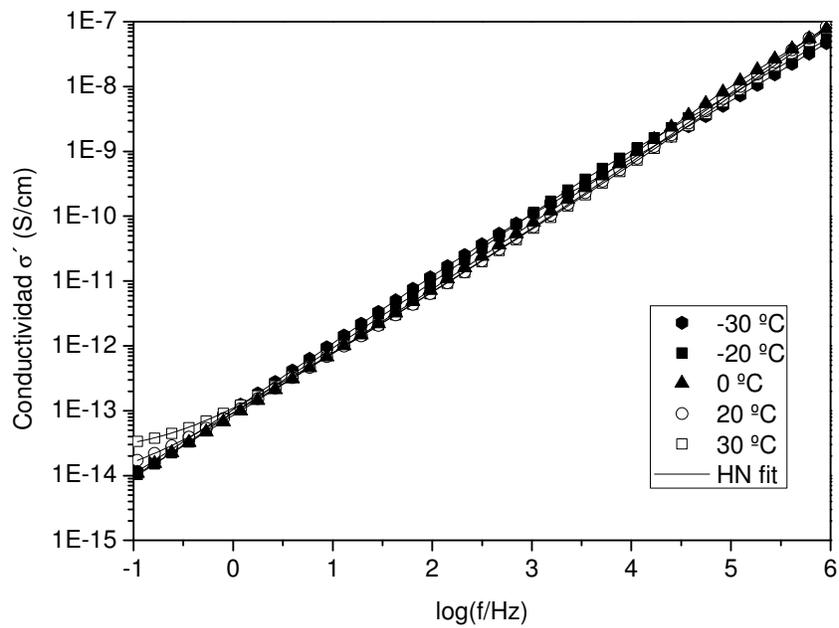


Figura 4.13 f – Conductividad de SBR+NTC 0,66 %p/p, de -30°C a $+30^\circ\text{C}$

Nótese que para la conductividad de SBR+NTC 0,66 % p/p (figura 4.13 e y f) se solapan las curvas sin importar la temperatura: la conductividad de los nanotubos es superior y enmascara la del material, aunque aún mantiene la forma típica de un material aislante, que crece con la frecuencia, con lo cual estamos aún debajo del límite de percolación, que es alrededor de 2 phr (16) (aproximadamente 1,77 % p/p).

Analizando las curvas para ϵ' y ϵ'' obtenidas (parte real e imaginaria, respectivamente de ϵ^*), se ajusta con ecuaciones de HN obteniéndose tiempos de relajación para cada muestra, (normalmente suelen ser dos y se las llama alfa y beta). Graficando estos tiempos de relajación en escala logarítmica en función de $1000/T$ se determina si estas relajaciones son primarias (siguen una curva de Vogel-Fulcher):

$$\tau_{\alpha} = \tau_{\alpha\infty} e^{\left(\frac{D}{T-T_V}\right)} \quad (4.9)$$

Con $\tau_{\beta\infty}$ la frecuencia para T muy altas, T_V la temperatura de Vogel y D una constante. Kortaberria y col. (17) usan por ejemplo $D = E_{\alpha}/k$ con E_{α} haciendo las veces de energía de activación (no confundir con la energía de activación de un proceso tipo Arrhenius, ver debajo) y k la constante de Boltzmann.

Si son secundarias seguirán un proceso de Arrhenius y se ajustaran mediante la siguiente ecuación:

$$\tau_{\beta} = \tau_{\beta\infty} e^{\left(\frac{E_{\beta}}{kT}\right)} \quad (4.10)$$

Con $\tau_{\beta\infty}$ la frecuencia para T muy altas, E_{β} la energía de activación y k la constante de Boltzmann. Comúnmente se afirma en la literatura que la relajación dieléctrica β de polímeros amorfos se origina en fluctuaciones rotacionales localizadas de los dipolos. La energía de activación E_{β} depende de las barreras de rotación interna, así como del entorno de una unidad molecular en movimiento. (18)

Las curvas de ajuste de los datos de las figuras 4.11 a 4.13, a,b,c y d se pueden ver en las figura 4.14 y 4.15 y los resultados obtenidos pueden verse en las tablas 4.8 y 4.9

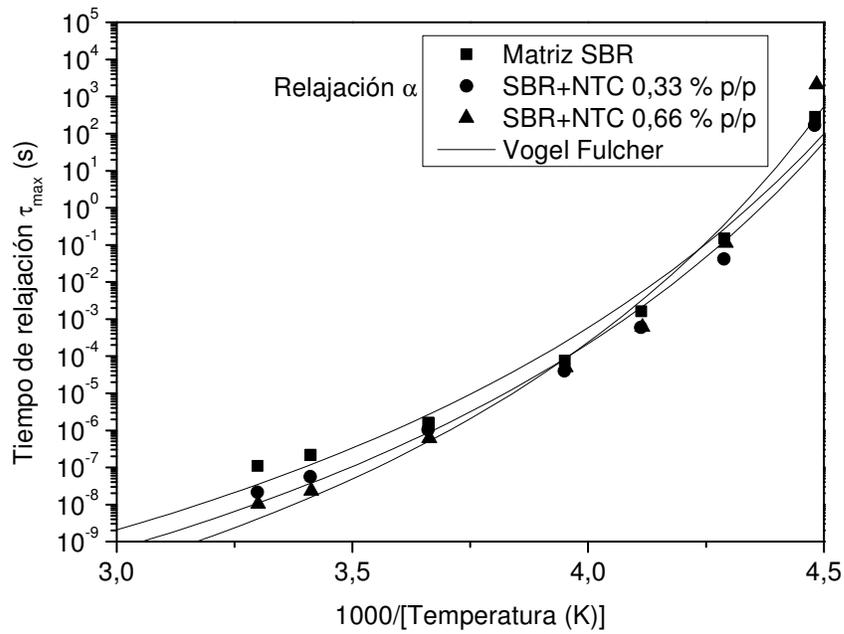


Figura 4.14 – Ajuste de curvas de relajación alfa

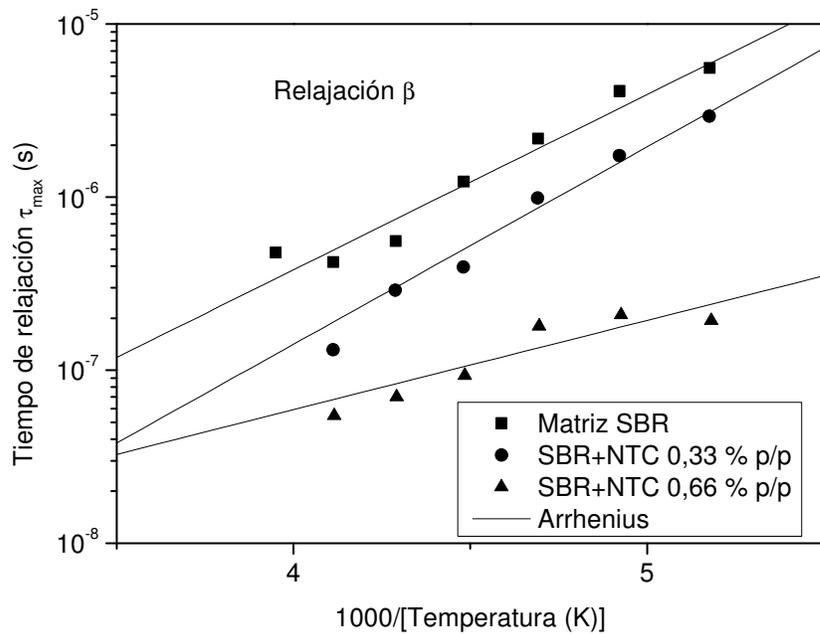


Figura 4.15 – Ajuste de curvas de relajación beta

Material	$\tau_{\alpha\infty}$ (s)	E_{α} (eV)	T_v (K)
Matriz SBR	$4,2 \cdot 10^{-15} \pm 3,6 \cdot 10^{-15}$	$0,192254273 \pm 3 \cdot 10^{-9}$	$163,00 \pm 0,07$
SBR+NTC 0,33 % p/p	$1,4 \cdot 10^{-15} \pm 1,2 \cdot 10^{-15}$	$0,188600302 \pm 3 \cdot 10^{-9}$	$164,99 \pm 0,07$
SBR+NTC 0,66 % p/p	$2,7 \cdot 10^{-16} \pm 2,3 \cdot 10^{-16}$	$0,189574824 \pm 3 \cdot 10^{-9}$	170 ± 2

Tabla 4.8 – Parámetros obtenidos para la relajación alfa

Material	$\tau_{\beta\infty}$ (s)	E_{β} (eV)	MSD
Matriz SBR	$3,9 \cdot 10^{-11} \pm 3,5 \cdot 10^{-11}$	$2,02 \cdot 10^{-1} \pm 1,9 \cdot 10^{-2}$	$8,955332 \cdot 10^{-2}$
SBR+NTC 0,33 % p/p	$3,4 \cdot 10^{-12} \pm 8,2 \cdot 10^{-12}$	$2,2 \cdot 10^{-1} \pm 4,0 \cdot 10^{-1}$	$1,445152 \cdot 10^{-1}$
SBR+NTC 0,66 % p/p	$5,1 \cdot 10^{-10} \pm 1,2 \cdot 10^{-10}$	$1,03 \cdot 10^{-1} \pm 4,1 \cdot 10^{-2}$	$9,469861 \cdot 10^{-2}$

Tabla 4.9 – Parámetros obtenidos para la relajación beta

Puede verse que en el caso de la relajación alfa, la E_{α} descendió muy poco por el agregado de nanotubos, pero la temperatura de Vogel, asociada a la temperatura de transición vítrea, se incrementa con el agregado de los mismos. Esto puede deberse a interacciones favorables entre la matriz y el refuerzo (19), lo que indica que hay afinidad entre los nanotubos y el SBR. De hecho, Psarras y Gatos (19) explican que el hecho de que se mueva a mayores temperaturas indica que el polímero perteneciente a la interface se ve retenido por el nanotubo y le cuesta moverse más, retrasando la transición. Temperaturas T_v similares fueron obtenidas además por Cervený y col. (20) para SBR. Sin embargo, aún no hay una teoría aceptada que explique la dinámica de la temperatura de transición vítrea (21). Para la relajación beta, no puede apreciarse diferencia en la energía de activación entre la matriz y la matriz reforzada con nanotubos de carbono en 0,33 % p/p, pero si se aprecia el descenso de energía de activación con la matriz reforzada con 0,66 % p/p. Esto está relacionado a la interface entre el polímero y el nanotubo (22). Un descenso en la energía de activación implica que la carga incrementa la movilidad de las fluctuaciones locales a su alrededor. Es decir se incrementa la movilidad de las cadenas poliméricas en el entorno del nanotubo (interfase) (23). Debe recordarse que aumentar el porcentaje de carga conduce a una disminución de una distancia entre las mismas. Resultados similares se obtuvieron para otros nanocompuestos de SBR (24). En las figuras 4.16 a 4.18, se muestran los resultados obtenidos cuando se somete los diferentes compuestos a un barrido de temperaturas dejando la frecuencia fija en 1 kHz. Puede verse que tanto la permitividad, como el factor de pérdida y la conductividad aumentan con la cantidad de nanotubos. Esto se debe a que la presencia de los nanotubos genera un incremento del campo interno (25;26). Además, presentan una

figura en forma de onda: la variable crece hasta alcanzar un pico en las temperaturas negativas, asociado a la transición vítrea, y luego decrece para volver a crecer a altas temperaturas. Esto se asocia a que además de la transición vítrea hay un efecto de relajación que puede asociarse a la interface entre el nanotubo y el polímero, y las cadenas de polímero de la interface ganan movilidad a temperaturas mayores a la transición vítrea (27). Como se ve en la figura el efecto del incremento final es más notorio en la de 0,66 % p/p que en la de 0,33 % p/p mostrando que hay una mayor interfase en acuerdo con lo sugerido de los resultados de la T_v para la relajación α y de la energía de activación para la relajación β . Además, si bien como se mencionó previamente, en 0,66 % p/p hay aglomerados los resultados parecen sugerir que también hay muchos bien dispersos que hacen que el área superficial sea mayor en este caso que en el de 0,33 % p/p.

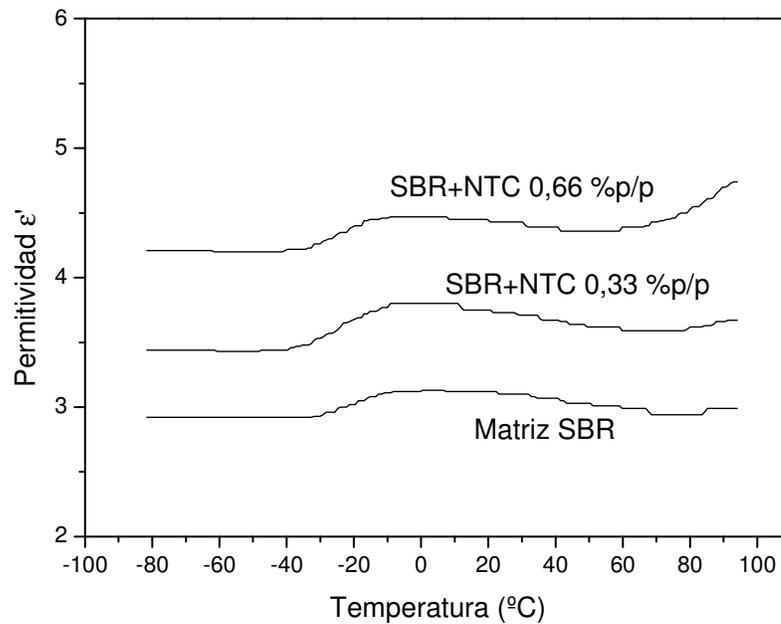


Figura 4.16 – Permittividad de los compuestos a 1kHz

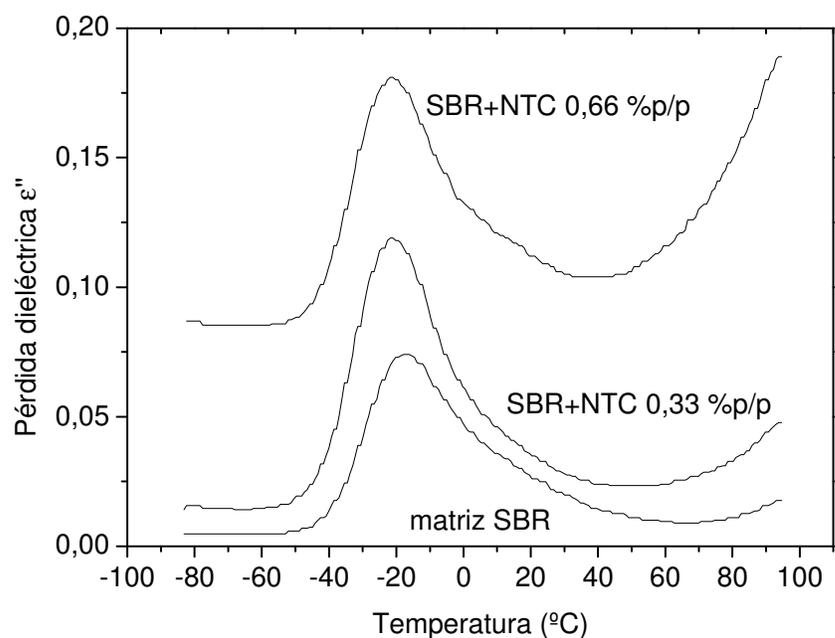


Figura 4.17 – Pérdida dieléctrica de los compuestos a 1kHz

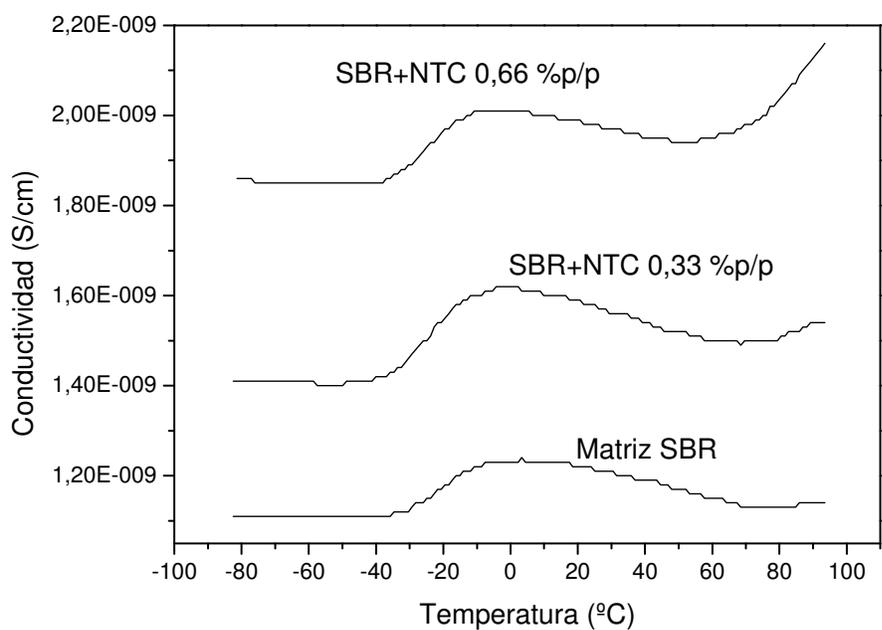


Figura 4.18 – Conductividad de los compuestos a 1kHz

Además Vo y col. (28) mostraron para SBR con nanopartículas de sílica y nanoarcillas que las moléculas responsables de esta interacción en la interfase entre la carga y el

polímero son las de poliestireno para la arcilla Cloisite 20A, con poco momento dipolar pero que influyen fuertemente en la relajación dieléctrica precisamente por esta interacción con la nanocarga. Por otro lado, para la arcilla Cloisite 93A es al revés. En el caso de utilizar negro de humo, Vo y col. (28) observaron una relajación tan pequeña que no les permitía obtener datos cuantitativos concluyentes.

4.2 Compuestos con los nanotubos “funcionalizados”.

4.2.1 Efecto de los nanotubos funcionalizados en los parámetros de cura de los compuestos

a) Calorimetría diferencial de barrido (DSC)

Nuevos materiales compuestos fueron realizados usando ahora distintas proporciones de nanotubos de carbono funcionalizados con estireno (CNTgPS). Los DSC realizados para estimar las condiciones de la cura de estos materiales se muestran en la figura 4.19 y los resultados de temperaturas características de la reacción de vulcanización así como de la energía involucrada en la misma se reporta en la tabla 4.10

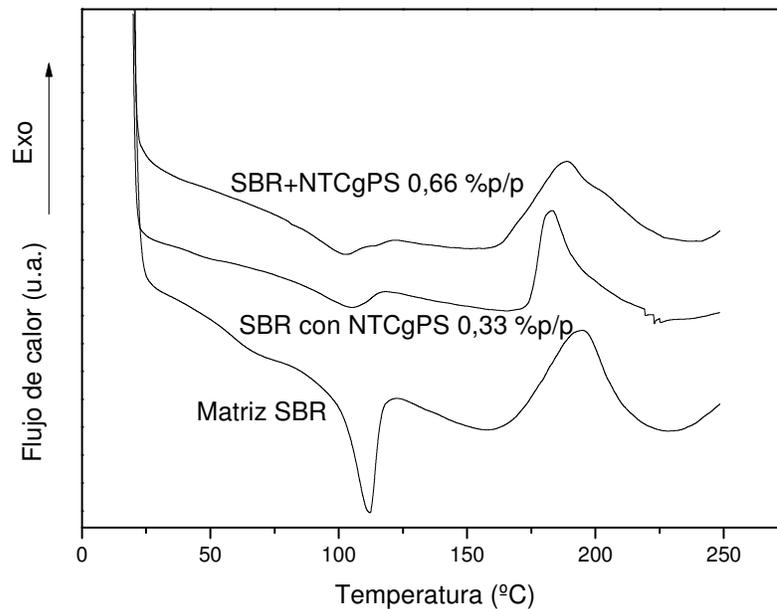


Figura 4.19 – DSC de los compuestos conteniendo nanotubos funcionalizados con PS.

Material	Inicio (°C)	Pico (°C)	Final (°C)	Calor (J/g)
Matriz	158,0±0,5	194,9±0,1	227,0±0,5	30 ± 2
SBR+NTCgPS 0,33%p/p	167,5±0,5	183,2±0,1	228,0±0,5	23 ± 1
SBR+NTCgPS 0,66%p/p	157,5±0,5	188,9±0,1	237,5±1,0	30 ± 2

Tabla 4.10 – Datos de los picos exotérmicos de las curvas de DSC.

Como puede verse en la Tabla 4.10, la adición de un 0,33 %p/p de nanotubos funcionalizados reduce el calor de reacción en forma similar a lo que sucede con la adición de nanotubos “como recibidos”. En cambio, la incorporación de un 0,66 % p/p de nanotubos funcionalizados muestra un valor similar al del material matriz aunque amplía el rango de temperaturas en el que la reacción ocurre.

Debe notarse que el calor de reacción para la muestra que contiene un 0,66 % p/ p de nanotubos, es equivalente al del material matriz sugiriendo que los NTC podrían estar aglutinados. Sin embargo, nótese que la forma de la curva es diferente, más ancha y con un leve hombro a más altas temperaturas indicando la presencia de reacciones más energéticas que las que ocurren en el material matriz.

Similarmente a lo realizado con las muestras reforzadas con nanotubos sin funcionalizar, se realizó un estudio mediante calorimetría diferencial de barrido de las muestras curadas por 1 hora, con el objeto de comprobar si efectivamente todo el solvente empleado en la realización del compuesto se eliminó y si la cura se realizó completamente. Los resultados pueden verse en la figura 4.20.

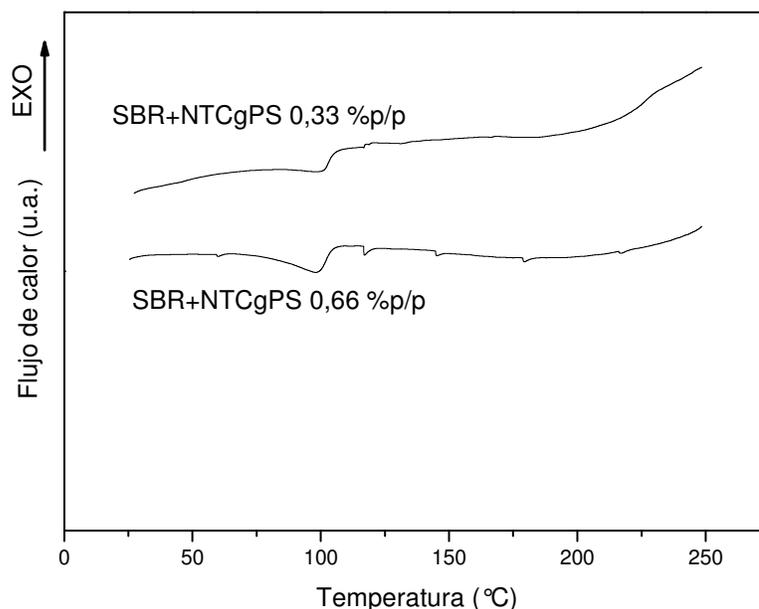


Figura 4.20 – DSC de los compuestos con NTC funcionalizados con PS curados

En los termogramas mostrados en la figura 4.20 puede verse que en ninguno de los dos compuestos fabricados con los nanotubos funcionalizados con poliestireno se observa un pico exotérmico en la zona de 180°C – 190°C indicando que, a diferencia de lo que sucedía en el compuesto con los nanotubos sin funcionalizar con una carga de 0,66 %p/p, con 1 hora de curado se realizaron todas las reacciones posibles. Sin embargo, puede apreciarse la presencia de picos endotérmicos, lo que indica que la funcionalización con estireno lleva a retener el solvente durante el proceso de cura, evitando en este caso que se evapore.

Una posible explicación para esto es que el tolueno podría interactuar por interacciones $\pi-\pi$ con el anillo aromático del poliestireno anclado al nanotubo.

En el caso de los compuestos realizados con los nanotubos funcionalizados con PVP (NTCgPVP) los ensayos de DSC pueden verse en la figura 4.21, junto a la curva correspondiente del material matriz para su comparación. Los resultados relevantes del DSC para ser tenidos en cuenta en el diseño de la cura se reportan en la tabla 4.11:

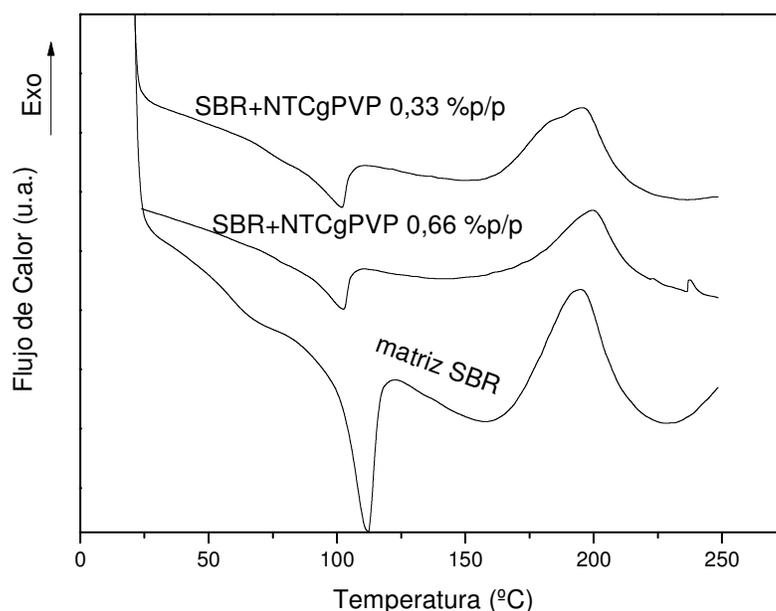


Figura 4.21 – DSC de los materiales compuestos con NTC funcionalizados con PVP sin curar.

Material	Inicio (°C)	Pico (°C)	Final (°C)	Calor (J/g)
Matriz	158,0±0,5	194,9±0,1	227,0±0,5	30 ± 2
SBR+NTCgPVP 0,33%p/p	153,5±1,0	195,4±0,1	234,0±1,0	21 ± 2
SBR+NTCgPVP 0,66%p/p	144,5±1,0	199,5±0,1	235,5±1,0	19 ± 1

Tabla 4.11 – DSC de los compuestos de SBR con NTC funcionalizados con PVP, sin curar.

Nótese que con la presencia de los NTC funcionalizados con PVP, la reacción exotérmica comienza a menores temperaturas a medida que aumenta la carga, y termina a temperaturas mayores. Inclusive en el caso de la adición de 0,33%p/p pareciese que hay un doble pico exotérmico en la zona menos energética de las temperaturas de cura. O sea el proceso de cura empieza antes y termina levemente después aunque el proceso total libera menos energía que en el caso del material matriz. En el caso del compuesto con 0,66 %p/p, la curva de cura no presenta el hombro en la zona menos energética pero se amplía el rango de temperaturas en el que ésta se produce. Sin embargo el calor de reacción sigue siendo menor que el del material matriz. Esto sugiere que hay reacciones diferentes de las que ocurren en el material matriz. Por ejemplo la piridina como base podría interactuar con el

ácido esteárico disminuyendo la formación del estearato de zinc (catalizador de la inserción del azufre en el 2-mercaptobenzotiazol-disulfuro (MBTS)).

Dado que no se corría el inicio del pico a mayores temperaturas, y como el tiempo empleado por los picos no supera los 20 minutos para las muestras (con una rampa de 5°C/min), se decidió seguir curando a 160°C y por 1 hora para comparar con las muestras con nanotubos no funcionalizados, salvo que el DSC de las muestras curadas indicase que aún quedaron reacciones pendientes (es decir, que hay aun pico exotérmico en las muestras curadas).

Los DSC de los compuestos ya curados pueden verse en la figura 4.22

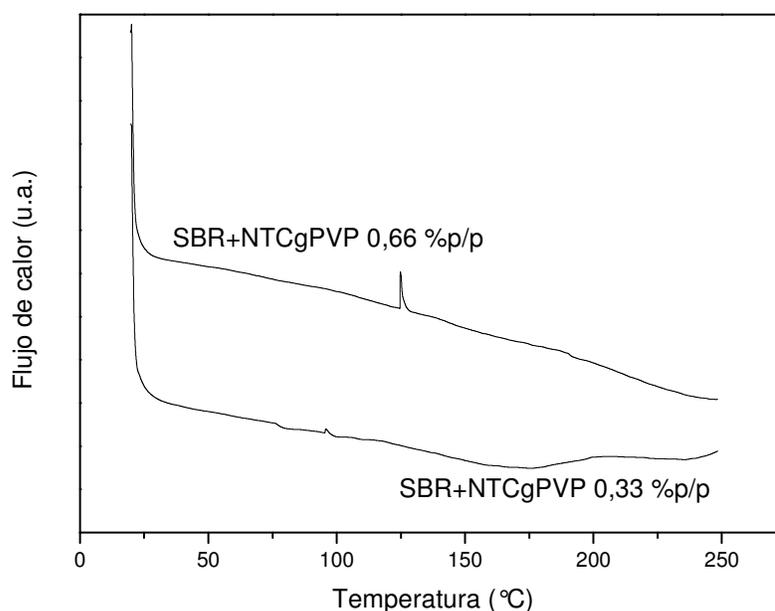


Figura 4.22 – DSC de los compuestos curados (CNTgPVP)

Nótese que desapareció el pico endotérmico asociado al tolueno. Sin embargo, se ve un pequeño pico en 124°C, que no parece corresponderse al proceso de cura convencional por la zona de temperaturas en la que ocurre. Este pico posiblemente este asociado a algún tipo de reacción de la PVP con alguno de los reactivos residuales del proceso de polimerización del SBR.

Por otro lado. Debe notarse que a diferencia con la funcionalización con PS en este caso no hay tolueno residual en las muestras luego de la cura.

4.2.2. Influencia de la funcionalización de los nanotubos sobre las propiedades del compuesto final.

a) Caracterización morfológica. Microscopía de barrido electrónico

En las figuras 4.23 y 4.24 se observan las micrografías SEM (aumento de 50.000X) de las superficies de fracturas criogénicas de las probetas curadas, con refuerzos de nanotubos de carbono funcionalizados con poliestireno.

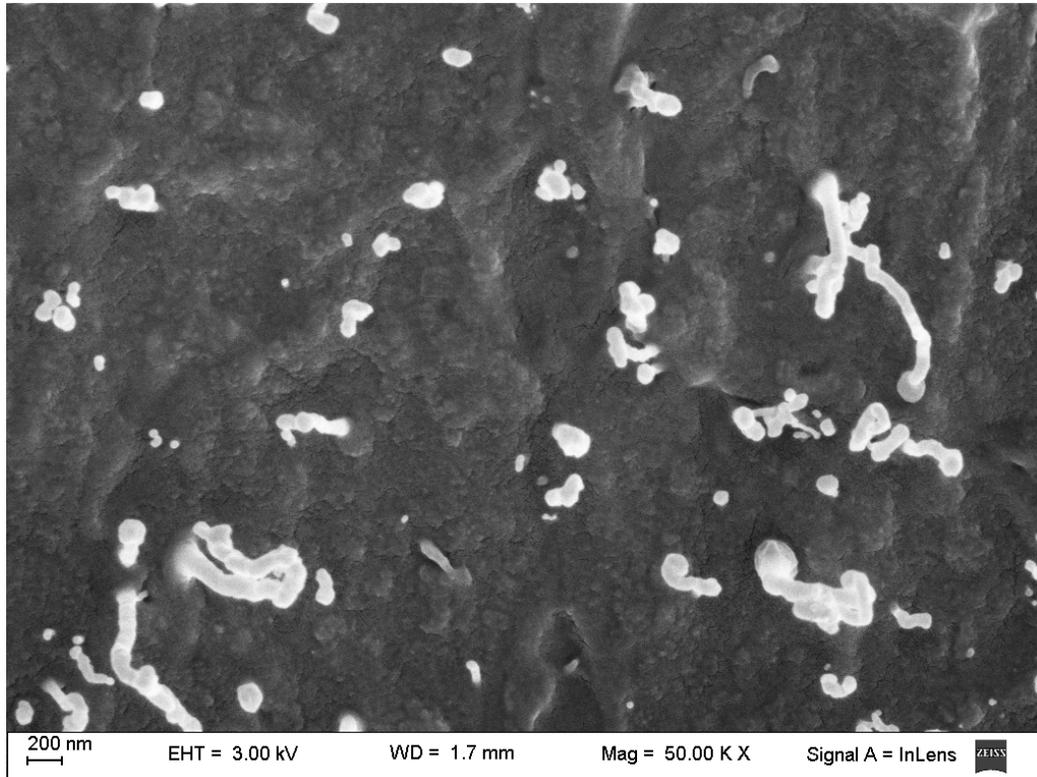


Figura 4.23 – SEM de compuestos curados con NTCgPS (0,33 % p/p)

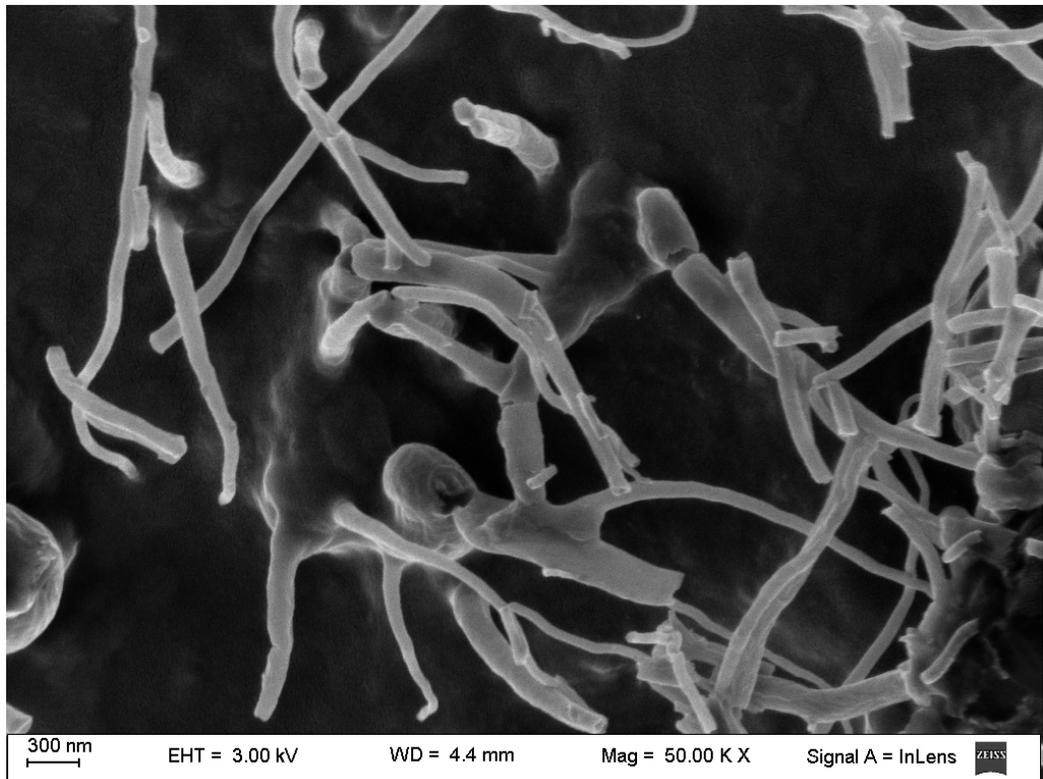


Figura 4.24a – SEM de compuestos curados con NTCgPS (0,66 % p/p)

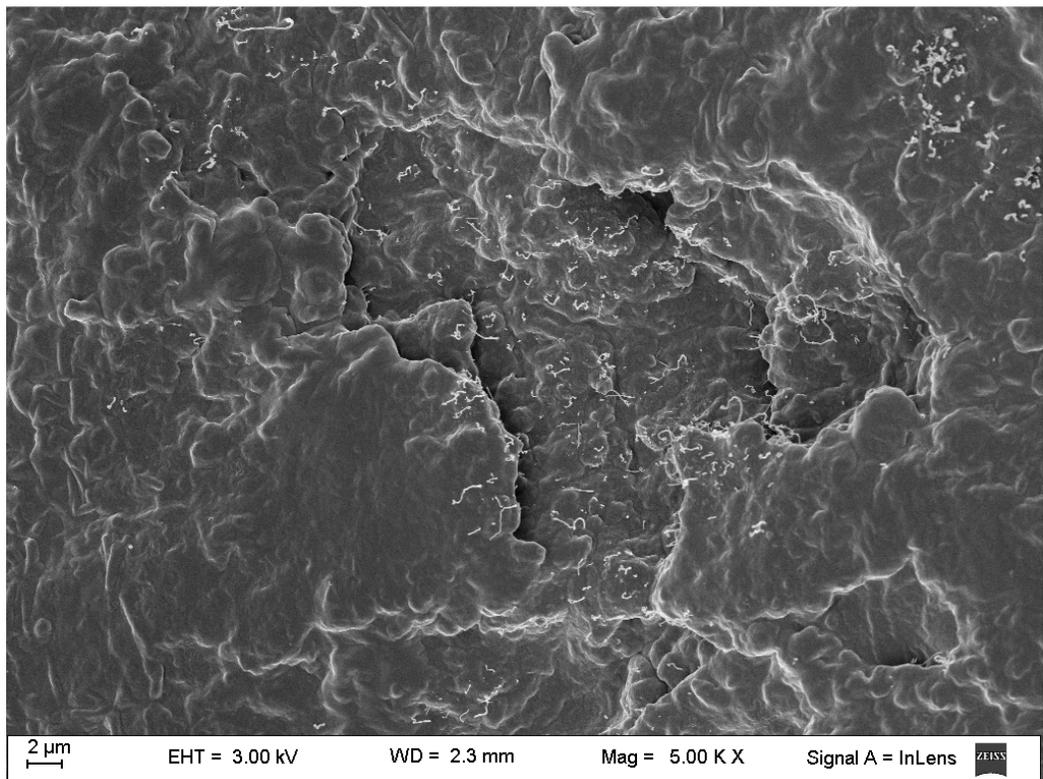


Figura 4.24b – SEM de compuestos curados con NTCgPS (0,66 % p/p)

En este caso puede verse para un refuerzo del 0,33 %p/p (figura 4.23) una excelente dispersión de los nanotubos en la matriz, con unas muy pocas aglomeraciones, mientras que para 0,66 %p/p (figura 4.24a) se observa una distribución un poco más irregular, con algunas partes más aglomeradas. Sin embargo, con una microscopía con menor aumento (figura 4.24b) no se observan aglomeraciones muy localizadas. Obsérvese que el ancho de los nanotubos supera en promedio los 80 nm (figuras 4.23 y 4.24), sugiriendo que hay una capa de polímero que lo envuelve aumentando su grosor, como pudo verse en las micrografías de alta resolución.

Las micrografías SEM de la fractura de las probetas curadas con nanotubos funcionalizados con PVP pueden verse en las figuras 4.25 y 4.26.

Aquí se ve una aglomeración más notoria de las muestras, tanto con 0,33 %p/p (figura 4.25) como para 0,66 %p/p (figura 4.26). En particular, en las figuras 4.25 y 4.26 los nanotubos parecen estar envueltos en una sustancia. Esto podría ser la PVP de los nanotubos funcionalizados que podría estar aglomerando o confinando los nanotubos. Esto se observa claramente para 0,66 %p/p en dos micrografías con menor aumento (figura 4.26b y figura 4.26c). Debido a esta aglomeración, no se espera un efecto reforzante de los mismos. De la figura 4.25 se observa que el diámetro de los nanotubos es del orden de 40 a 50 nm.

Es importante notar que ésta distribución de NTC aglomerados se distribuye en forma homogénea a lo largo de todo el material es como si tuviese agregados micrométricos.

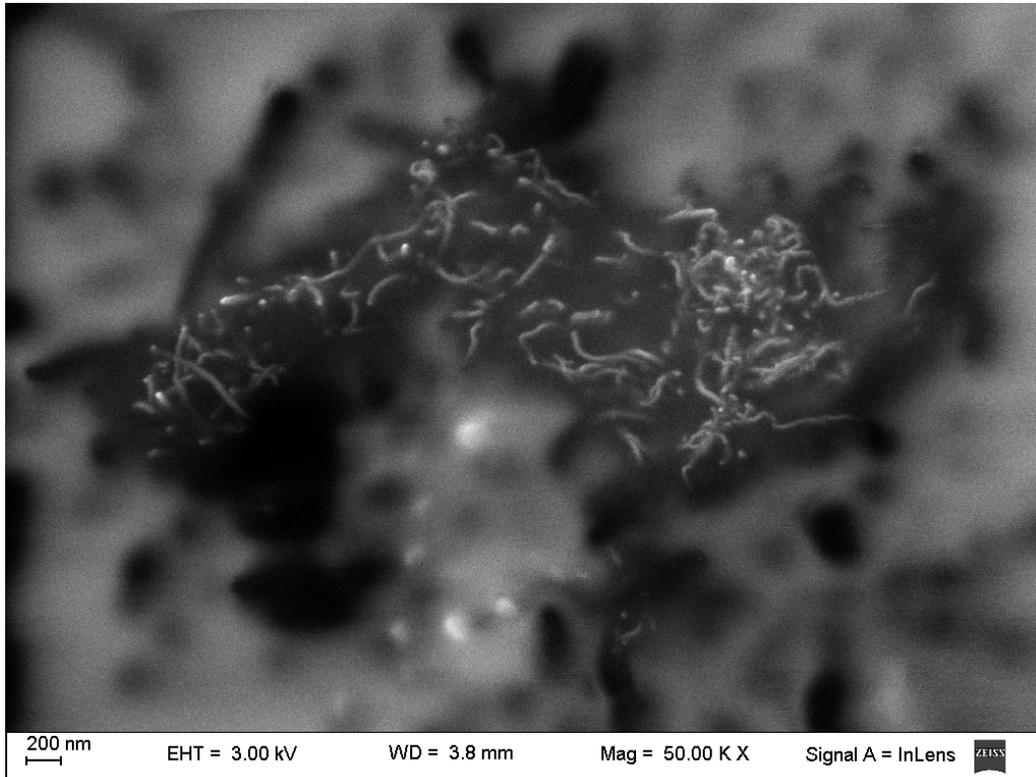


Figura 4.25 – SEM de compuestos con NTC funcionalizados con PVP (0,33 % P/P)

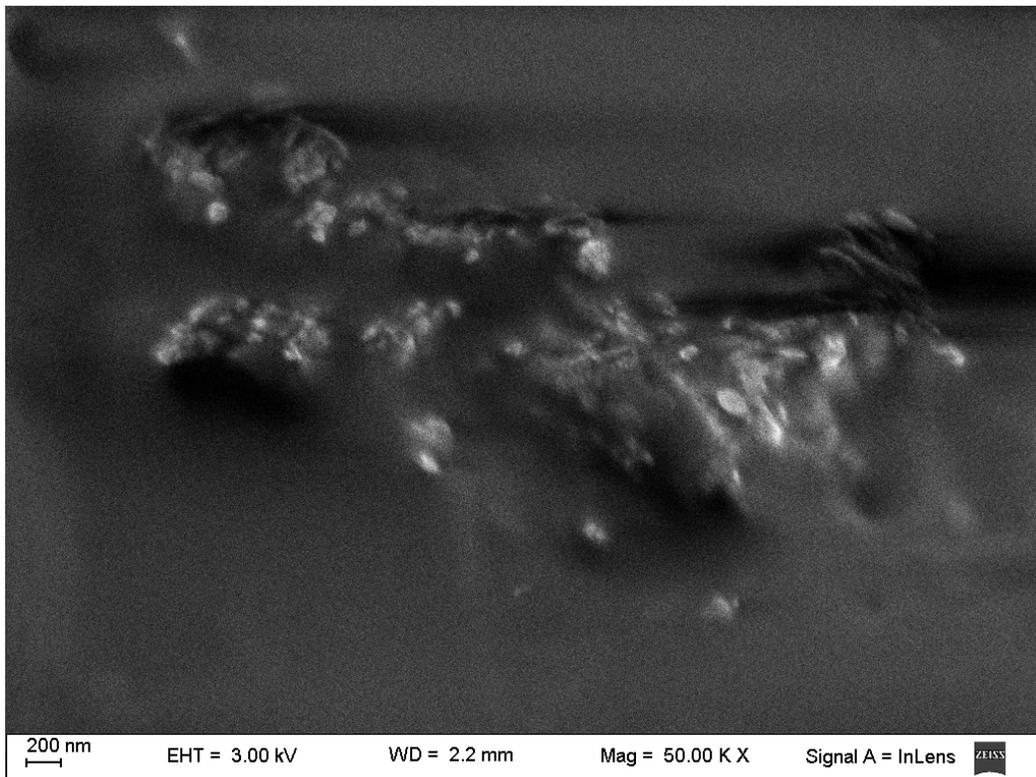


Figura 4.26a – SEM de compuestos con NTC funcionalizados con PVP (0,66 % P/P)

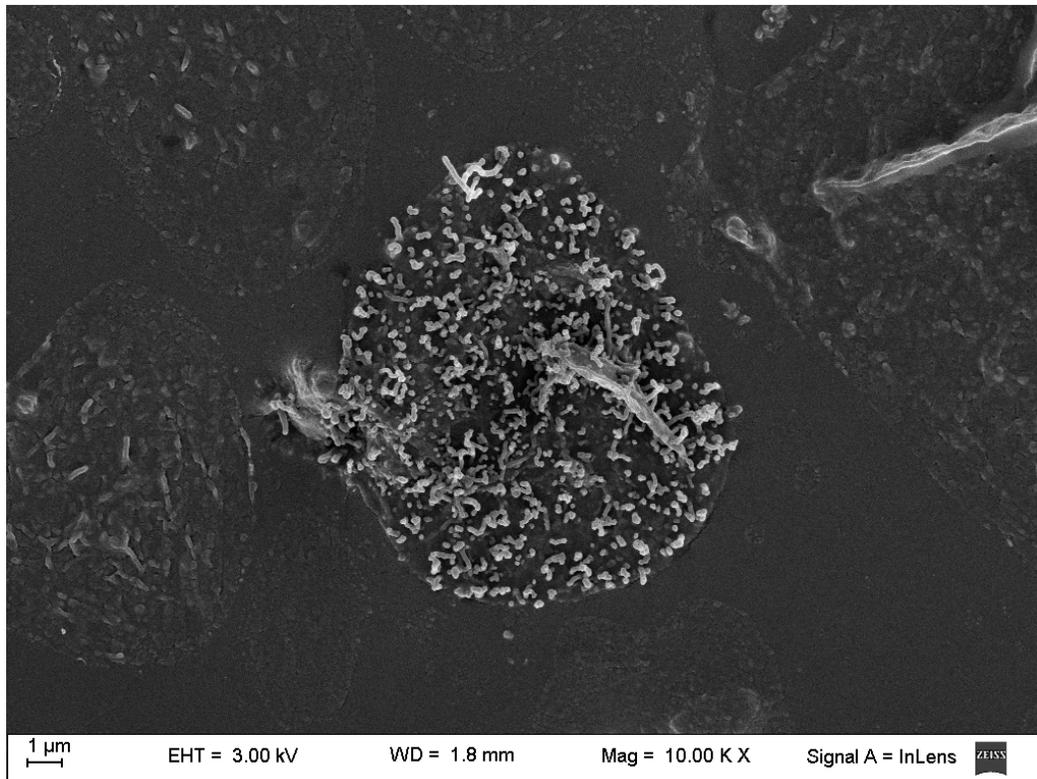


Figura 4.26b – SEM de compuestos con NTC funcionalizados con PVP (0,66 % P/P)

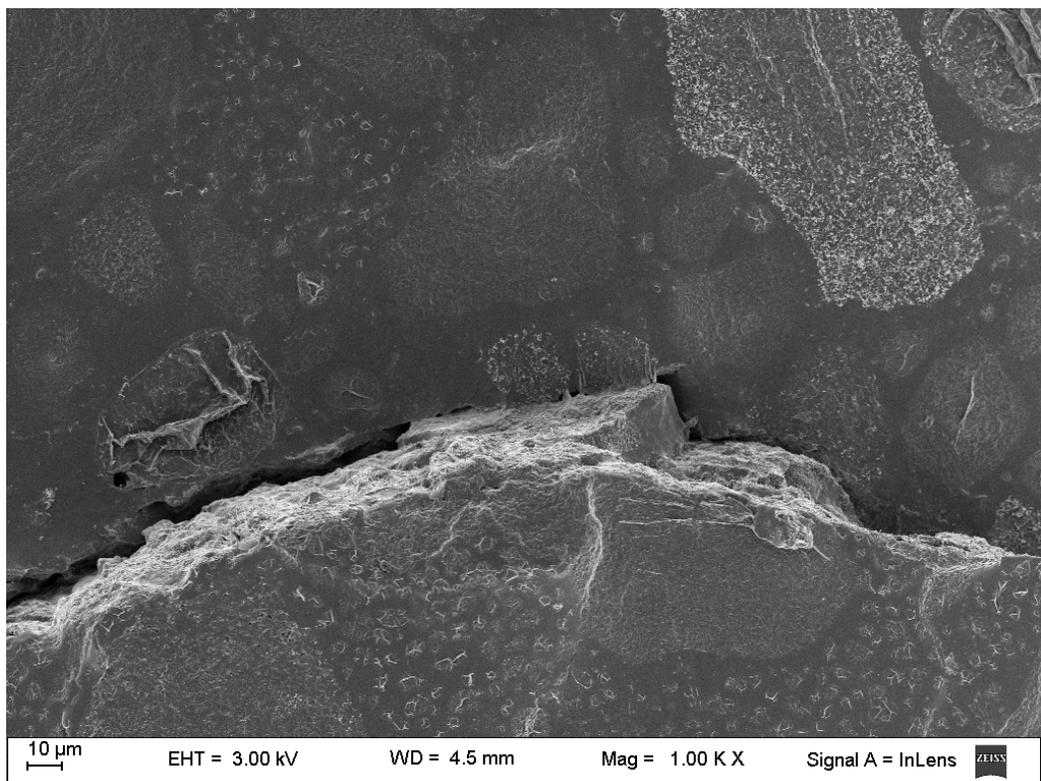


Figura 4.26c – SEM de compuestos con NTC funcionalizados con PVP (0,66 % P/P)

b) Calorimetría diferencial de barrido (DSC) de bajas temperaturas. Estudio de Temperatura de transición vítrea (T_g)

Las curvas de DSC desde bajas temperaturas para los materiales compuestos con NTC, ya vulcanizados (curados), funcionalizados con PVP, después de la cura por temperatura, se muestran en la figura 4.27 mientras que en la figura 4.28 se presentan los DSC para los compuestos con NTC funcionalizados con PS.

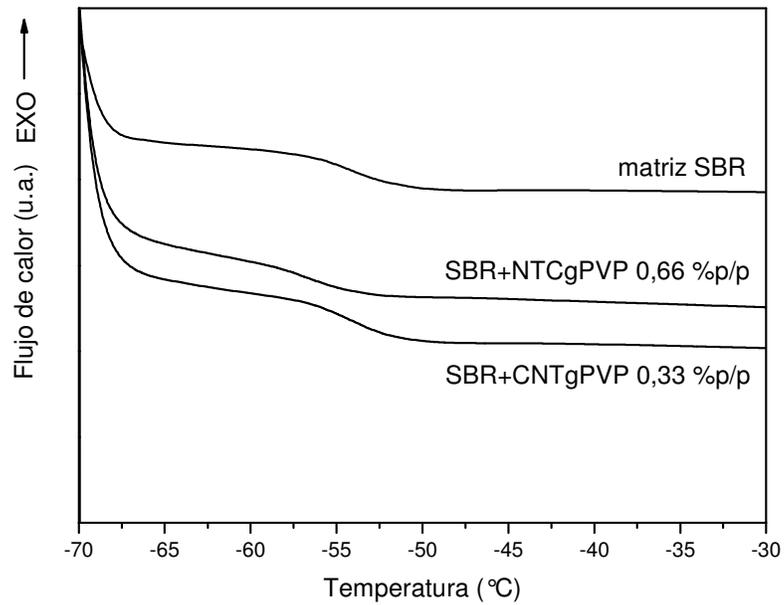


Figura 4.27 – DSC a bajas temperaturas para la matriz y materiales compuestos con NTCgPVP.

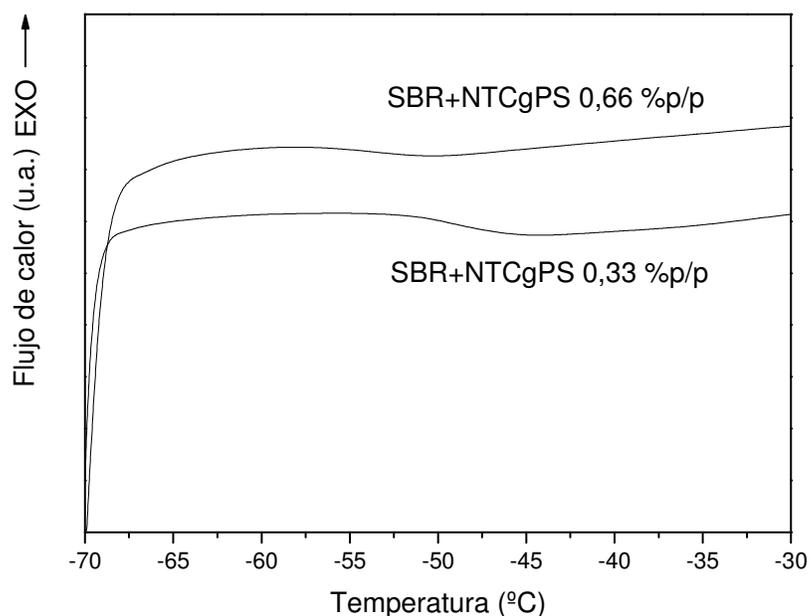


Figura 4.28 – DSC de bajas temperaturas para compuestos con NTCgPS

De las Figuras 4.27 y 4.28 es posible determinar la temperatura de transición vítrea de cada compuesto y la variación en el flujo de calor involucrada en la transición.

Los resultados pueden verse en la tabla 4.12.

Material	Δ Flujo de calor (W/g)	T _g (°C)
Matriz SBR	$0,040 \pm 0,002$	$-54,0 \pm 0,5$
SBR+NTCgPVP 0,33 % p/p	$0,042 \pm 0,002$	$-54,0 \pm 0,5$
SBR+NTCgPVP 0,66 % p/p	$0,054 \pm 0,003$	$-57,0 \pm 0,5$
SBR+NTCgPS 0,33 % p/p	$0,020 \pm 0,002$	$-49,0 \pm 0,5$
SBR+NTCgPS 0,66 % p/p	$0,008 \pm 0,003$	$-53,5 \pm 0,5$

Tabla 4.12 – Resultados del DSC a bajas temperaturas para los compuestos con NTC funcionalizado con PS y con PVP.

De los resultados de la Tabla 4.12 puede notarse que en el caso de la funcionalización con PVP, una adición de un 0,33 % p/p no conduce a diferencias significativas en la T_g mientras que la adición de un 0,66 % p/p produce un desplazamiento hacia menores temperaturas. En cambio, el empleo de un 0,33% p/p de nanotubos funcionalizados con PS

conduce a un incremento en 4 grados de la Tg y la adición de 0,66 % p/p conduce a una reversión de este efecto probablemente debido al aglutinamiento de los nanotubos que se observaron en las micrografías SEM de la figura. Es decir, en los compuestos desarrollados con los nanotubos funcionalizados con PS se observa para un contenido de carga de 0,33 %p/p un comportamiento similar al obtenido en los compuestos con los nanotubos sin funcionalizar (ver figura 4.6 y tabla 4.3) mientras que la adición de 0,66 %p/p, si bien revierte el comportamiento respecto de la de 0,33 %p/p no conduce a un compuesto con Tg menor que la del material matriz. En cambio, en el caso de los compuestos con nanotubos funcionalizados con PVP, la adición de un 0,33 %p/p no produce cambios significativos respecto del material matriz mientras que la adición de un 0,66 % p/p de nanotubos funcionalizados con PVP provoca una disminución en la Tg con respecto a la del material matriz, similar a la observada para el compuesto con un 0,66 %p/p de nanotubos sin funcionalizar.

c) Espectroscopía infrarroja (ATR-FTIR)

Dado que el equipo empleado para caracterizar los compuestos con los nanotubos funcionalizados con los diferentes polímeros, como se explicó en el ítem experimental, tiene una mejor resolución que el empleado para caracterizar los compuestos con los nanotubos sin ningún tratamiento, se realizó con este nuevo equipo el espectro del material matriz

En la figura 4.29 se presenta el espectro del SBR vulcanizado sin nanotubos.

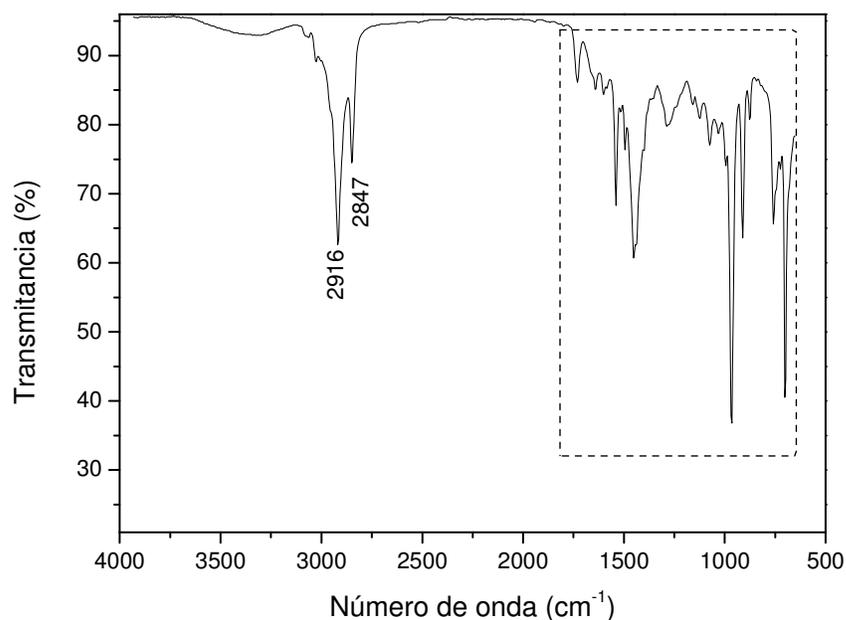


Figura 4.29 – Espectroscopía ATR de la matriz SBR

En el espectro obtenido en el rango entre $4000 - 500 \text{ cm}^{-1}$ se observan bandas muy débiles en la región que se encuentra entre los 4000 y 3000 cm^{-1} . Dado que en dicha zona se encuentran los estiramientos correspondientes al grupo O-H de ácidos carboxílicos, alcoholes o fenoles, se puede considerar que la mayor parte del ácido esteárico, como tal, reaccionó durante la vulcanización. Las bandas a 2916 y 2847 cm^{-1} corresponden a estiramientos asimétricos y simétricos de C-H de los metilenos de la cadena polimérica (29). Para observar más claramente las bandas que se encuentran en la región entre 1800 a 600 cm^{-1} , se presenta una ampliación del espectro en dicho rango (ver figura 4.30)

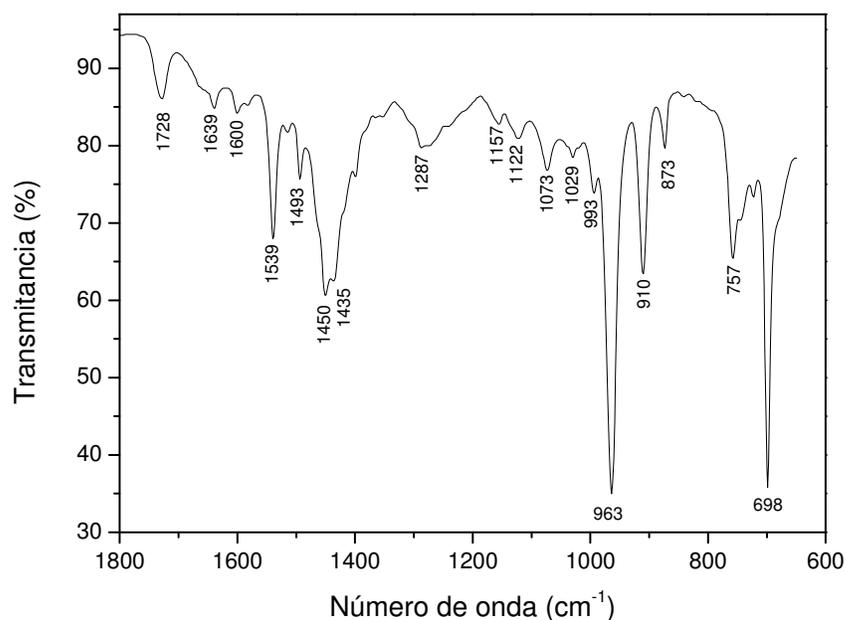


Figura 4.30 – ampliación del espectro de SBR (600-1800 cm^{-1})

En este caso, además de las bandas ya asignadas en el ítem 4.1.2 d) (1728, 1600, 1539, 1493 y 1450, 993, 963, 910, 757 y 698 cm^{-1}), se observan bandas perfectamente definidas en la zona de la “huella digital” del espectro que suelen ser más dificultosas de asignar.

La banda a 1073 cm^{-1} se asocia al estiramiento C-S-C y se adjudica a la presencia de los aceleradores de vulcanización (30).

Los estiramientos del enlace C=S aparecen en esta región. Así, Feng asigna a estiramientos correspondientes al enlace C=S (no unidas a nitrógeno) las bandas que se observan a 1129 y 1200 cm^{-1} , mientras que la banda 1242 cm^{-1} corresponde también al estiramiento C=S pero en este caso unido a nitrógeno (N-C=S) (31). Kala y colaboradores (11) describen que los agentes de cura como thiazoles y dithiocarbamatos dan bandas de absorción en el IR, características del grupo N-C=S, en las regiones 1570-1395, 1420-1266 cm^{-1} con intensidades variables y una más débil a 1140-940 cm^{-1} . Estos autores estudiaron diferentes blends de polietileno y el terpolímero etilenpropilendieno, tratados con diferentes agentes de cura. La conclusión de dicho estudio es que la ausencia en el espectro de estas bandas atribuidas a los aditivos del polímero, debe correlacionarse con su buena incorporación de los mismos en el nanomaterial vulcanizado.

En nuestro caso, se pueden observar en el espectro del SBR vulcanizado bandas a 1073, 1122 y 1287 cm^{-1} correspondientes a los reactivos de vulcanización, pero dada su baja intensidad puede concluirse que los reactivos de vulcanización fueron incorporados al material.

Cuando se realizó el espectro correspondiente a los materiales compuesto que contenían nanotubos modificados con poliestireno en distinta proporción, se observaron los siguientes espectros (figuras 4.31):

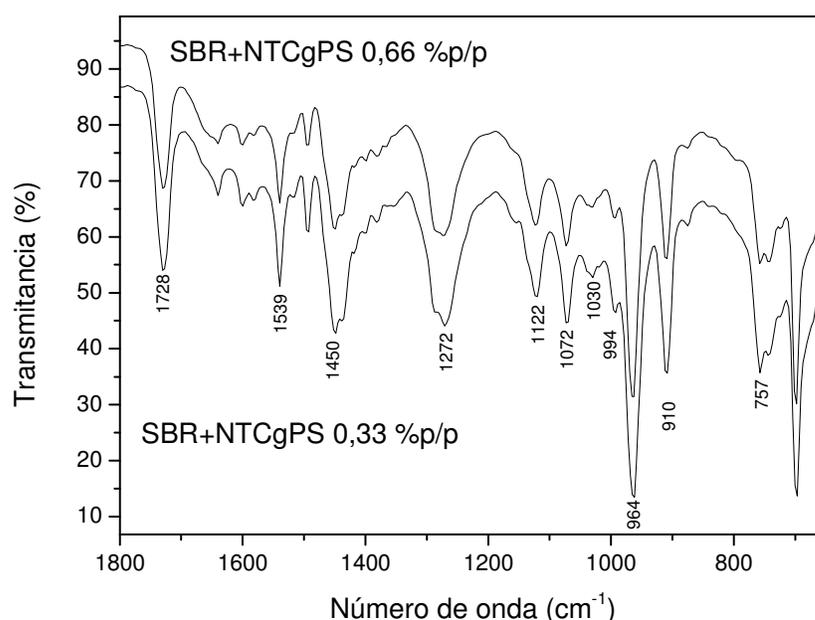


Figura 4.31 – FTIR-ATR de SBR reforzado con NTCgPS 0,33 %p/p y NTCgPS 0,66 %p/p

Podemos ver que independientemente del contenido de carga, ambos espectros son muy similares. Cuando comparamos dichos espectros con el del SBR sin nanotubos se puede observar claramente la presencia de dos bandas más intensas alrededor de 1122 y 1272 cm^{-1} , que no eran tan notorias sin las nanocargas.

Dado que estas bandas se adjudican principalmente a la presencia del grupo C=S esto podría indicar que parte de los reactivos de vulcanización que se incorporaban a la matriz sin nanotubos parecería no haberse ahora incorporado a la matriz en presencia de NT funcionalizados con PS. Es decir es probable que la red que se haya formado sea diferente a la que se formó con los nanotubos sin funcionalizar, debido a que hay reactivos sin reaccionar. Por otro lado el hecho de que la Tg del compuesto con un contenido de

nanotubos de 0,66 %p/p funcionalizados con PS, sea mayor a la obtenida para el compuesto con mismo porcentaje de nanotubos pero sin funcionalizar sugiere que en este caso hay una mayor restricción estérica para el movimiento que podría estar causada tanto por una buena dispersión de los nanotubos como por la formación de una red más compacta como consecuencia de una incorporación diferente de los reactivos de vulcanización.

Bandas similares presentan los espectros de los materiales compuestos con nanotubos funcionalizados con poli(4-vinilpiridina) (figura 4.32). Como puede verse, estos espectros son similares entre sí, pero difieren de los que contienen nanotubos funcionalizados con poliestireno precisamente en las bandas anteriormente mencionadas.

Es decir nuevamente se observan dos bandas muy marcadas pero ahora desplazadas a 1250 y 1155 cm^{-1} , aproximadamente (recordar que en el caso de los compuestos con los nanotubos funcionalizados con PS estaban a 1122 y 1272 cm^{-1}). Si bien estas bandas deben adjudicarse también a la menor incorporación de los agentes de vulcanización al material, se puede observar un corrimiento de las mismas probablemente debido a la presencia de poli(4-vinilpiridina), que podría interactuar de manera diferente con estos reactivos (la piridina es un aceptor de uniones hidrógeno) produciendo el corrimiento de las mismas. Además la piridina podría interactuar con el ácido esteárico, ya que es una base, en una reacción tipo ácido base formando la sal estearato de piridonio. De esta forma, podría evitar que parte del ácido esteárico interactuara con el óxido zinc formando el estearato de zinc que es el catalizador de la formación de los puentes disulfuro. Este tipo de reacción no sería posible en el caso de los compuestos con los nanotubos funcionalizados con poliestireno. Es decir en ambos casos parecería modificarse la forma en la que se produce la vulcanización. Sin embargo, es claro que en el caso de los nanotubos funcionalizados con PVP la cantidad de puentes formados debe ser menor porque, por efecto de la PVP hay menos catalizador activo.

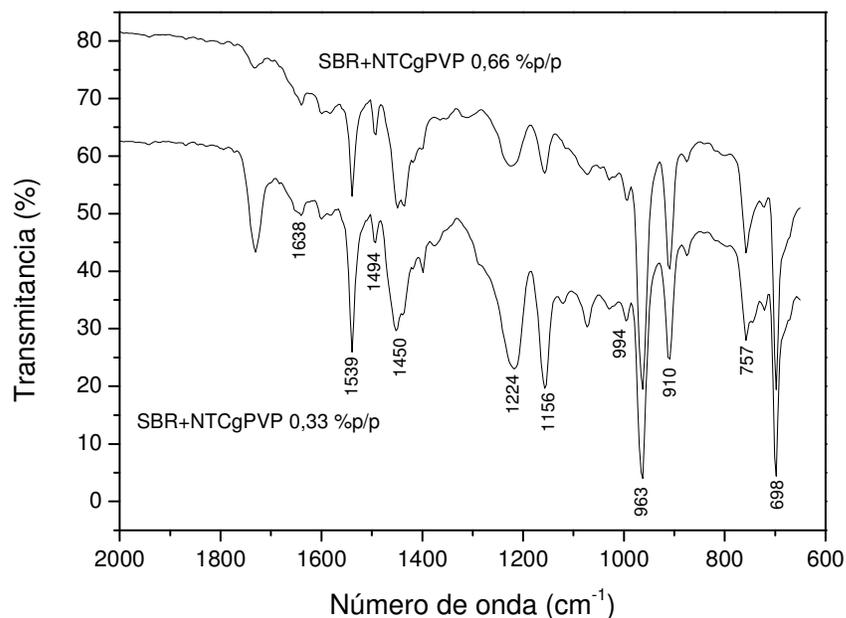


Figura 4.32 – Espectroscopía ATR de SBR reforzado con NTCgPVP 0,33 %p/p y NTCgPVP 0,66 %p/p

Por otro lado debe notarse que en el caso de los compuestos con nanotubos con PVP las T_g son levemente menores que la del material matriz; siendo la de la que contiene un 0,33% de nanotubos aproximadamente igual que la de la matriz, mientras que la que contiene 0,66% es unos pocos grados menor. Teniendo que los nanotubos están bien distribuidos o sea que presentaría una restricción al movimiento, el resultado sugiere o bien que hay reactivos que quedaron como plastificantes, disminuyendo la T_g , o bien que la densidad de puentes es menor conformando la matriz una estructura menos rígida.

d) Tracción uniaxial

Las curvas del ensayo de tracción uniaxial pueden verse en la figura 4.33. Los valores de módulo de Young y tensión a rotura se informan en la tabla 4.13.

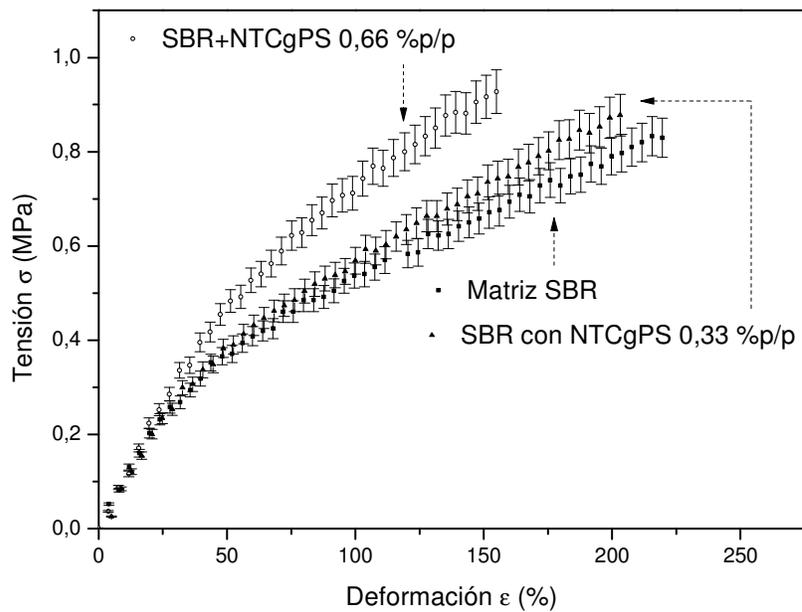


Figura 4.33 – Ensayos de tracción de compuestos con NTC funcionalizados con PS.

Compuesto	Módulo de Young (MPa)	R ²	ε _{rotura} %	σ _{rotura} (MPa)
Matriz SBR	1,08 ± 0,05	0,96086	220 ± 5	0,85 ± 0,04
SBR+NTCgPS 0,33 % p/p	1,20 ± 0,07	0,95001	218 ± 11	0,92 ± 0,05
SBR+NTCgPS 0,66 % p/p	1,44 ± 0,07	0,96588	171 ± 9	1,00 ± 0,05

Tabla 4.13 – Módulos de Young de probetas con NTC funcionalizados traccionadas

Como puede verse en la tabla 4.13, el nanocompuesto con 0,66 %p/p presenta un claro incremento del módulo de Young con respecto al compuesto con nanotubos sin funcionalizar (1,44 MPa vs. 1,14 MPa). Este aumento del 26% es cercano a la predicción realizada con el modelo de Halpin-Tsei. O sea, a pesar de que tiene un cierto grado de aglomeración según visto en las micrografías SEM (figura 4.24), no se alteran las propiedades mecánicas. Sin embargo, este resultado debería tomarse con cuidado porque para poder aplicar este modelo el tipo de entrecruzamientos que se producen en el material matriz deberían ser los mismos independientemente de la adición de NTC o de NTC funcionalizados. Es interesante notar que para el compuesto con una carga de 0,33 %p/p, el módulo de Young no presenta diferencias significativas con el del compuesto con una carga de 0,33 %p/p de NTC sin funcionalizar (figura 4.9 y tabla 4.7), sin embargo en éste último

caso se lograban tensiones y elongaciones a rotura más altas que el material matriz. En el caso del compuesto conteniendo los nanotubos funcionalizados con PS, si bien la tensión a rotura es levemente mayor que la del material matriz, la deformación a rotura es similar en ambos casos. Si sumada a este hecho, se tiene en cuenta que en los compuestos SBR+NTCgPS 0,33 % p/p quedaba retenido tolueno (Ver Fig. 4.24) este resultado sugiere que el tipo de puentes que se formaron en la matriz fue diferente, probablemente una estructura más rígida con puentes más cortos. La idea de una reticulación diferente está sustentada por los resultados de FTIR.

Por otro lado debe notarse que para la muestra conteniendo un 0,66%p/p de nanotubos con PS la cura fue completa; o al menos se produjeron todas las reacciones posibles. Es decir, a diferencia de lo que sucedía en los compuestos con los nanotubos sin funcionalizar, en este caso, los NTC no parecen funcionar como un inhibidor del acelerante, probablemente debido a que estos están recubiertos con PS. De cualquier modo, que la cura sea completa no significa que el tipo de puentes que se hayan formado sean los mismos que en el material matriz.

Tomando en cuenta los resultados de todas las caracterizaciones es posible que los incrementos en el módulo de Young y en la tensión de rotura sean consecuencia de un refuerzo efectivo de NTC bien dispersos como consecuencia de la funcionalización sumado a modificaciones en la red generada durante la vulcanización.

El comportamiento mecánico para el compuesto con los nanotubos funcionalizados con P4VP, el resultado es totalmente distinto a los casos discutidos previamente, como puede verse en la figura 4.34.

En la tabla 4.14 se reportan los valores de módulo de Young, tensión y deformación a rotura.

El comportamiento a la tracción del material conteniendo los nanotubos funcionalizados con PVP es sumamente interesante. Nótese que en el caso del compuesto SBR+NTCgPVP 0,66 % p/p no hay diferencias significativas en la tensión a ruptura respecto del SBR mientras que la deformación a rotura es del orden de 2 veces mayor (ver figura 4.35) y el módulo de Young se reduce en un 10%. En el caso del compuesto SBR+NTCgPVP 0,33%p/p, mientras que el módulo de Young y la tensión a rotura son levemente menores que el del material matriz, la deformación a rotura se incrementa más de 3 veces.

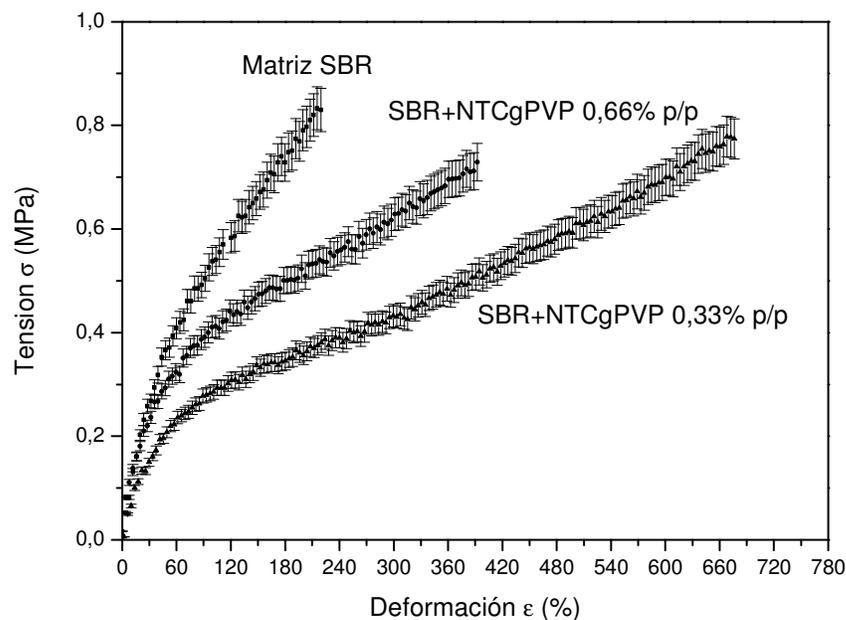


Figura 4.34 – Ensayos de tracción de compuestos funcionalizados con PVP

Otro punto a remarcar es que en los compuestos se observa, a partir de aproximadamente el 100% de deformación, un comportamiento elasto-plástico. Las probetas no recuperaban su longitud inicial observando luego de los estudios incrementos en más del 100% con respecto a la longitud inicial al momento de iniciarse el estudio de tracción (figura 4.34).

Compuesto	Módulo de Young (MPa)	R ²	ε _{rotura} %	σ _{rotura} (MPa)
Matriz SBR	1,08 ± 0,05	0,96086	220 ± 5	0,85 ± 0,04
SBR+NTCgPVP 0,33 % p/p	0,89 ± 0,05	0,95268	418 ± 13	0,79 ± 0,04
SBR+NTCgPVP 0,66 % p/p	0,64 ± 0,02	0,98003	700 ± 13	0,80 ± 0,04

Tabla 4.14 – Resultados de ensayo de tracción de los compuestos SBR+ NTCgPVP.



Figura 4.35 – Ensayo de tracción de compuestos funcionalizados con PVP (0,66 %p/p)

Los resultados de estos ensayos sugieren dos cosas: Por un lado, podría suceder que la reticulación del material sea diferente a la del material matriz sin NTC o que la reticulación sea similar a la del material sin nanotubos, pero el polímero utilizado para la funcionalización de los nanotubos actúa como plastificante.

Lamentablemente, como se explicó en el capítulo de experimental, no se pudieron realizar estudios de reometría sobre este material debido a las grandes cantidades que se necesitaban lo que impide medir los valores de torque. Es decir podrían haber reaccionado todos los reactivos que le son posibles reaccionar pero no la totalidad de ellos inhibidos por la acción de la PVP. Por otro lado si se supone que la reticulación es similar a la del material sin nanotubos, los resultados de la figura 4.34 indican que el polímero utilizado para la funcionalización de los nanotubos actúa como plastificante. Esto puede deberse a que las cadenas de PVP se enrollan alrededor de los nanotubos, y por tanto actúa como capa intermedia entre los nanotubos y la matriz curada de SBR. De los ensayos de DSC (véase 4.2.1a) se veía que con mayor carga descendía la Tg acordando con la idea de que la PVP podría comportarse como un plastificante o que el entrecruzamiento es más abierto.

Una mirada integral de todos los resultados, en particular el hecho que, como se mencionó en el análisis del FTIR, la piridina podría interactuar con el ácido esteárico,

formando estearato de piridonio, evitando que parte del ácido esteárico interactuara con el óxido zinc formando el estearato de zinc que es el catalizador de la formación de los puentes disulfuro, sugiere que una reticulación diferente de la matriz por acción de los NTC funcionalizados con PVP es la causante de los resultados obtenidos en estos compuestos.

Debe mencionarse que los resultados encontrados muestran la enorme relevancia tecnológica que tiene el funcionalizar con diferentes polímeros dado que se puede lograr desde un aumento de la tensión a rotura hasta un aumento de 300% en la elongación a rotura.

Los resultados de DSC, FTIR y mecánicos muestran que las reacciones involucradas en el proceso de cura son dependientes de la presencia de nanotubos y del polímero con el cual éstos están funcionalizados.

4.2 CONCLUSIONES

- Los nanotubos de carbono sin funcionalizar afectan la cinética de cura, ralentizándola, por adsorción del acelerante
- El nanocompuesto con nanotubos sin funcionalizar presentó valores modulo de Young y la tensión a rotura levemente superiores a los del material matriz. La deformación a rotura se incremento en un 22% en el caso del compuesto SBR+NTC 0,33%p/p mientras que se redujo en un 37% en el compuesto SBR+NTC 0,66%p/p.
- El uso de nanotubos sin funcionalizar como refuerzo incrementa las propiedades dieléctricas del material matriz. A mayor carga, mayor es la interfase con el polímero, aún a pesar de los pequeños aglomerados en el caso del SBR+NTC 0,66 %p/p.
- El uso de nanotubos funcionalizados con poliestireno como refuerzo permite una mejor dispersión en la matriz comparado con el uso de nanotubos sin funcionalizar, incrementando el módulo de Young. Sin embargo, con 0,66%p/p de carga aún se observan algunas zonas con aglomeración
- La funcionalización con PVP, por otro lado, afecta a la cura posiblemente por las reacciones que puedan ocurrir entre la PVP con los reactivos de cura (ácido esteárico).
- El uso de nanotubos funcionalizados con PVP funciona como plastificante en el material compuesto, ya sea por una acción directa como plastificante o porque el tipo de puentes formados durante la cura es distinta. También provoca una aglomeración de nanotubos en la matriz, dando lugar a una segregación en cargas micrométricas y a un fuerte aumento de la elongación a rotura.

4.3 Referencias

1. **X. Zhou, Y. Zhu, Q. Gong, J. Liang.** 2006, Mater Lett, Vol. 60, págs. 3769-3775.
2. **H. Kamal, S. Sourour.** 1973, Polym Eng Sci, Vol. 13, pág. 59.
3. **S. Goyanes, A. Marzocca.** 2004, J Appl Polym Sci, Vol. 91, pág. 2601.
4. **M. Mansilla, A. Marzocca.** 2007, Vol. 103, pág. 1105.
5. **M. Frogley, D. Ravich, H. Wagner.** 2003, Compos Sci Technol, Vol. 63, pág. 1647.
6. **A. Allaoui, N. El Bounia.** 2009, Express Polymer Letters, Vol. 9, págs. 588-594.
7. **L. Perez, M. Zuluaga, T. Kyu, J.E. Mark, B. Lopez.** 5, 2009, Polymer Engineering & Science, Vol. 49, págs. 866-874.
8. **T. Kashiwagi, F. Du, K. Winey, K. Groth, J. Shields, S. Bellayer, H. Kim, J. Douglas.** 2005, Polymer, Vol. 46, pág. 471.
9. **Y. Zhou, F. Pervin, L. Lewis, S. Jeelani.** 2007, Mater Sci Eng A, Vol. 452, pág. 657.
10. **M. Fernandez-Berridi, N. Gonzalez, A. Mugica, C. Bernicot.** 2006, Thermochim Acta, Vol. 444, pág. 65.
11. **S. Gunasekaran, R. Natarajan, A. Kala.** 2007, Spectrochimica Acta Part A, Vol. 68, págs. 323-330.
12. **S. Shield, G. Ghebremeskel.** 2003, J Appl Polym Sci, Vol. 88, pág. 1653.
13. **H. Sakai, J. Umemura.** 2002, Colloid Polym Sci, Vol. 280, pág. 316.
14. **C. Xiong, Z. Zhou, W. Hu, H. Hu, Y. Zhang, L. Dong.** 2005, Carbon, Vol. 43, pág. 1788.
15. **L.M. Famá, V. Pettarin, S.N. Goyanes, C.R. Bernal.** 2011, Carbohydrate Polymers, Vol. 83, págs. 1226-1231.
16. **Bokobza, L.** 2007, Polymer, Vol. 48, págs. 4907-4920.
17. **E. Serrano, G. Kortaberria, P. Arruti, A. Tercjak, I. Mondragón.** 2009, European Polymer Journal, Vol. 45, págs. 1046-1057.
18. *Dielectric Spectroscopy on the Dynamics of Amorphous Polymeric Systems.* **Schönhals, A.** s.l. : Novocontrol, 1998.
19. **G. Psarras, K. Gatos.** Relaxation Phenomena in Elastomeric Nanocomposites. [aut. libro] J. Kim, K. Pal V. Mittal. *Recent Advances in Elastomeric Nanocomposites.* Berlin Heidelberg : Springer Verlag Berlin Heidelberg, 2011, págs. 89-118.
20. **S. Cerveny, R. Bergman, G. Schwartz, P. Jacobsson.** 2002, Macromolecules, Vol. 35, págs. 4337-4342.
21. **V. Boucher, D. Cangialosi, H. Yin, A. Schönhals, A. Alegría, J. Colmenero.** 2012, Soft Matter Communications, Vol. 8, págs. 5119-5122.
22. **A. Jimeno, G. Kortaberria, P. Arruti, A. Tercjak, M. Blanco, I. Mondragon.** Dynamics and dielectric properties of polymer/nanoparticle nanocomposites by dielectric spectroscopy. [aut. libro] G. Kortaberria. *Biopolymers and Nanocomposites as Studied by Dielectric Spectroscopy.* Kerala : Transworld Research Network, 2009, págs. 31-67.
23. **M. Böhning, H. Goering, N. Hao, R. Mach, F. Oleszak, A. Schönhals.** 2003, Reviews on Advanced Materials Science, Vol. 5, págs. 155-159.
24. **P. Pissis, D. Fragiadakis, A. Kanapitsas, K. Delides.** 1, 2008, Macromolecular Symposia, Vol. 265, págs. 12-20.
25. **E. Logakis, Ch. Pandis, V. Peoglos, P. Pissis, J. Pionteck, P. Pötschke, M. Micusik. M. Omastova.** 2009, Polymer, Vol. 50, págs. 5103-5111.
26. **E. Logakis, Ch. Pandis, P. Pissis, J. Pionteck, P. Pötschke.** 2011, Composites Science and Technology, Vol. 71, págs. 854-862.
27. **Q. Li, Q. Xue, X. Gao, Q. Zheng.** 12, 2009, Express Polymer Letters, Vol. 3, págs. 769-777.
28. **L. Vo, A. Anastasiadis, E. Giannelis.** 2011, Macromolecules, Vol. 44, págs. 6162-6171.

29. **Z. Moldovan, F. Ionescu, S. Litescu, I. Vasilescu, G. Radu.** 1, 2008, Journal of Applied Sciences, Vol. 8, págs. 86-94.
30. **A. Rai, R. Singh, K. Singh, V. Sing.** 2006, Spectrochim Acta, Vol. 63, pág. 483.
31. **W. Feng, A. Isayev.** 11, 2004, Polymer Engineering & Science, Vol. 44, págs. 2019-2028.
32. **Y. Tanaka, Y. Tanaka.** 1965, Chem Pharm Bull, Vol. 13, pág. 399.
33. **H. Shang, C. Liu, F. Wei.** 2004, J of Gas Nat Chem, Vol. 13, pág. 95.

5. CONCLUSIONES

Se desarrollaron nuevos materiales de matriz SBR y nanotubos de carbono funcionalizados con diferentes polímeros. Estos nanocompuestos mostraron novedosas propiedades físico químicas

Se demostró que las características del polímero empleado en la funcionalización son determinantes en las propiedades finales del nanocompuestos; dado que se pueden obtener desde compuestos cuya elongación a rotura sea similar a la del material matriz hasta compuestos que soporten deformaciones de un 300 % mayor a la deformación a rotura del SBR, manteniendo valores similares de la tensión a rotura. Este resultado podría tener una enorme relevancia tecnológica dado que estos importantes cambios en las propiedades del material se consiguen con la adición de pequeñas cantidades de nanotubos funcionalizados

Los estudios que se realizaron en los nanocompuestos fabricados con los nanotubos sin funcionalizar permitieron desarrollar las metodologías a emplear en la obtención y caracterización de los nuevos materiales. En particular se demostró la utilidad de realizar estudios de calorimetría diferencial de barrido a la hora de seleccionar los parámetros de cura (vulcanización) a emplear y comprobar la efectividad de los mismos. Esta técnica no es habitualmente empleada en la literatura de elastómeros.

Se demostró la capacidad de extrapolar una técnica descrita en la literatura para funcionalizar nanotubos de carbono con PS a otros polímeros: PVP y PAN. Se demostró, además, la necesidad de realizar una purificación en base a tratamiento térmico y posterior tratamiento con ácido clorhídrico de los nanotubos previo a iniciar los tratamientos de funcionalización. Durante todas las etapas de síntesis aplicadas no se observó una rotura significativa de los nanotubos de carbono, manteniendo su relación de aspecto.

Con el método de funcionalización propuesto se logró con éxito la funcionalización de los nanotubos de carbono con poliestireno y con poli(4-vinil-piridina). Sin embargo, la metodología aplicada no resultó eficiente para obtener nanotubos funcionalizados con poli(acrilonitrilo) probablemente debido a que la cinética de reacción no es de primer orden como en el caso del poliestireno. Además, la funcionalización con poliestireno y con poli(4-vinilpiridina) fue eficiente para lograr una suspensión estable de los nanotubos en solvente lo cual es necesario para lograr una buena dispersión de éstos dentro del material matriz.

Se demostró que la presencia de nanotubos sin funcionalizar afecta la cinética de cura, ralentizándola, probablemente por adsorción del acelerante. Los nanocompuestos con este tipo de nanotubos incrementan levemente el módulo de Young y la tensión a rotura, mientras que la deformación a rotura aumenta en un 22% en el caso del nanocompuesto SBR+NTC 0,33 %p/p y disminuye en un 37% en el nanocompuesto SBR+NTC 0,66 %p/p

Además, el refuerzo con nanotubos sin funcionalizar incrementa las propiedades dieléctricas del material matriz. A mayor carga, mayor es la interfase con el polímero, aún a pesar de los pequeños aglomerados en el caso del SBR+NTC 0,66 %p/p

La funcionalización de los nanotubos con poliestireno condujo a una mejor dispersión de éstos en la matriz comparada con el uso de aquella obtenida para los nanotubos sin funcionalizar. Además se incrementó el módulo de Young y la tensión a rotura manteniendo la deformación a rotura para el caso de SBR+NTCgPS 0,33 %p/p y disminuyendo en un 9 % para el caso de SBR+NTCgPS 0,66 %p/p

El empleo de nanotubos funcionalización con PS condujo a un compuesto en donde se observaban reactivos de la vulcanización sin reaccionar. Los resultados calorimétricos así como los mecánicos podrían sugerir que el tipo de puentes formados sean diferentes al del material matriz

Por otro lado cuando se emplearon nanotubos funcionalización con PVP, si bien al igual que en el PS, se observan reactivos sin reaccionar, las propiedades térmicas y mecánicas sugieren un comportamiento diferente. En este caso podrían ocurrir reacciones entre la PVP y los reactivos de cura (en particular con el ácido esteárico). Estos nanotubos pareciesen actuar como plastificante en el material compuesto, ya sea por una acción directa del PVP como plastificante o porque el tipo de puentes formados durante la cura es distinta generándose una matriz con un comportamiento más ductil. Este tipo de funcionalización condujo a un compuesto que presenta zonas micrométricas, homogéneamente dispersas, en las cuales se encuentran confinados los nanotubos funcionalizados.

Los resultados de esta tesis demuestran la potencialidad de emplear pequeñas cantidades de nanotubos de carbono funcionalizados químicamente por diferentes polímeros para modificar las propiedades físico químicas de un material matriz. Además es interesante notar como las pequeñas cantidades de polímero sobre las paredes de los nanotubos, al estar estos bien dispersos, actúan como un modificador de la reticulación del material matriz. Un punto a futuro sería poder determinar los tipos de puentes presentes en cada nanocompuesto afín de dilucidar el efecto sobre la vulcanización de cada tipo de polímero.

6. PUBLICACIONES LOGRADAS A PARTIR DE ESTE TRABAJO

Título: “Accelerator adsorption onto carbon nanotubes surface affects the vulcanization process of styrene-butadiene rubber composites”

Autores: A. De Falco, G. Rubiolo, A. Marzocca, I. Mondragón, M. Corcuera, E. Eceiza, S. Goyanes.

Journal of Applied Polymer Science, 116 (2009) 2851-2857.

Título: “Thermal treatment of the carbon nanotubes and their functionalization with styrene”

Autores: A. De Falco, M. Fascio, M. Lamanna, M. Corcuera, I. Mondragón, G. Rubiolo, N. D’Accorso, S. Goyanes.

Physica B: Condensed Matter, 404 (2009) 2780-2783

Título: “Influence of the electronic distribution of polymers in the spatial conformation of polymer grafted carbon nanotubes composites”

Autores: H. Garate, A. De Falco, M. Moreno, M. Fascio, S. Goyanes, N. D’Accorso

Physica B: Condensed Matter, 416 (2012) 3184-3187

Título: “Thermomechanical behavior of SBR reinforced with nanotubes functionalized with polyvinylpyridine”

Autores: A. De Falco, M. Lamanna, S. Goyanes, N. D’accorso, M.L. Fascio

Physica B: Condensed Matter, 407 (2012) 3175-3177