

Tesis Doctoral

Síntesis, caracterización y propiedades de materiales compuestos nanoestructurados reforzados con nanotubos de carbono

Garate, Hernán

2014-03-27

Este documento forma parte de la colección de tesis doctorales y de maestría de la Biblioteca Central Dr. Luis Federico Leloir, disponible en digital.bl.fcen.uba.ar. Su utilización debe ser acompañada por la cita bibliográfica con reconocimiento de la fuente.

This document is part of the doctoral theses collection of the Central Library Dr. Luis Federico Leloir, available in digital.bl.fcen.uba.ar. It should be used accompanied by the corresponding citation acknowledging the source.

Cita tipo APA:

Garate, Hernán. (2014-03-27). Síntesis, caracterización y propiedades de materiales compuestos nanoestructurados reforzados con nanotubos de carbono. Facultad de Ciencias Exactas y Naturales. Universidad de Buenos Aires.

Cita tipo Chicago:

Garate, Hernán. "Síntesis, caracterización y propiedades de materiales compuestos nanoestructurados reforzados con nanotubos de carbono". Facultad de Ciencias Exactas y Naturales. Universidad de Buenos Aires. 2014-03-27.

EXACTAS UBA

Facultad de Ciencias Exactas y Naturales



UBA

Universidad de Buenos Aires



UNIVERSIDAD DE BUENOS AIRES

Facultad de Ciencias Exactas y Naturales

Departamento de Química Orgánica

**Síntesis, caracterización y propiedades de materiales
compuestos nanoestructurados reforzados con nanotubos de
carbono**

Tesis presentada para optar al título de
Doctor de la Universidad de Buenos Aires
Área Química Orgánica

Hernán Garate

Directoras de tesis: **Dra. Norma Beatriz D'Accorso**

Dra. Silvia Nair Goyanes

Consejera de estudios: **Dra. Norma Beatriz D'Accorso**

Buenos Aires, febrero de 2014

Síntesis, caracterización y propiedades de materiales compuestos nanoestructurados reforzados con nanotubos de carbono.

La presente tesis tiene como objetivo desarrollar nuevos materiales compuestos nanoestructurados basados en matrices epoxi y reforzados con nanotubos de carbono (NTC) altamente dispersos. Los NTC son considerados como el refuerzo ideal para materiales compuestos de base polimérica, debido a sus excelentes propiedades mecánicas y eléctricas. Pese a esto, existe una gran dificultad para poder emplearlos satisfactoriamente como refuerzo debido a la gran tendencia que presentan a la formación de aglomerados. Para tal finalidad, se exploraron metodologías para funcionalizar covalentemente los NTC con poliestireno, mediante las que se lograron obtener dispersiones altamente estables en solventes orgánicos de interés. La metodología de funcionalización y dispersión fue exitosa para incorporar NTC en matrices poliméricas sin formación de aglomerados. Posteriormente, se implementaron diversas estrategias de epoxidación de copolímeros de bloque poli(estireno-*b*-isopreno-*b*-estireno) (SIS) de modo tal de obtener copolímeros con un bloque miscible con los precursores del sistema epoxi y otro bloque inmisible. La mejor estrategia fue la epoxidación con dimetildioxirano, permitiendo lograr grados de epoxidación de hasta 100 % sin formación de subproductos ni alterando la integridad de la cadena polimérica. Estos copolímeros epoxidados fueron empleados para obtener matrices epoxi nanoestructuradas, estudiándose la secuencia de eventos que dieron origen a los nanodomios poliméricos. Se encontró que los copolímeros epoxidados reaccionaron parcialmente durante el curado de la resina epoxi y este hecho alteró la morfología final de los nanodominios obtenidos. Por este motivo, se diseñaron y sintetizaron nuevos copolímeros de bloque obtenidos a partir de SIS epoxidado, que presentaron reactividad frente al componente epoxi de la resina utilizada. El empleo de estos nuevos copolímeros en la modificación del sistema termoestable, permitió obtener un control morfológico sobre el nanodominio final. Finalmente, se determinaron propiedades mecánicas tales como módulo de Young y desgaste y las propiedades eléctricas de los materiales nanoestructurados termorrígidos reforzados con NTC.

Palabras clave: Nanotubos de carbono, funcionalización covalente, poliestireno, copolímeros de bloque, epoxidación, microseparación de fases, materiales compuestos, sistemas termorrígidos.

Synthesis, characterization and properties of nanostructured composite materials reinforced with carbon nanotubes.

Carbon nanotubes (CNT) are considered to be the ideal reinforcement to polymeric based composite materials due to their excellent mechanical and electrical properties. However, in order to be used as such, the high tendency of CNT to form agglomerates should be avoided. In this field, the present thesis objective is to develop novel nanostructured epoxy based composite materials reinforced with highly dispersed CNT. To achieve this goal, different strategies to covalently functionalize CNT with polystyrene were explored by which highly stable dispersions in organic solvents were obtained. The functionalization and dispersion methodology allowed the successful incorporation of CNT in polymeric matrices without agglomerate formation. In the next stage of the thesis, different epoxidation procedures were employed to epoxidize poly(styrene-*b*-isoprene-*b*-styrene) block copolymers (SIS), in order to obtain a product having an epoxy miscible block, and an epoxy immiscible block. The best strategy was the epoxidation with dimethyldioxirane, by which epoxidation degrees of up to 100 % were obtained avoiding the formation of undesirable subproducts and at the same time, preserving the initial polymer chain architecture. These epoxidized copolymers were employed to develop nanostructured epoxy matrices and the sequence of events that conducted to the final nanodomain morphology were investigated. Moreover, it was found that the epoxidized copolymers were able to react partially during the epoxy curing reaction leading to a morphological effect on the final nanodomains. In order to overcome the lack of reactivity of epoxidized SIS, novel block copolymers were designed and synthesized from epoxidized SIS having reactivity towards the epoxy precursor of the used epoxy system. The use of these block copolymers to modify the epoxy thermoset allowed a morphological control in the obtained nanodomains. Finally, mechanical properties such as Young modulus and wear and the electrical properties of the final nanostructured epoxy thermosets reinforced with CNT were measured.

Key words: carbon nanotubes, covalent functionalization, polystyrene, block copolymers, epoxidation, micro-phase separation, composite materials, thermosetting system.

A mi familia y amigos

“Algunos hombres ven el mundo como es
y se preguntan por qué,
otros sueñan mundos que nunca fueron
y se preguntan por qué no.”

Bernard Shaw

Agradecimientos

A la Universidad de Buenos Aires, a la Facultad de Ciencias Exactas y Naturales, al Departamento de Química Orgánica y al Departamento de Física por brindarme la posibilidad de realizar mi trabajo de tesis Doctoral. A la Universidad de Buenos Aires y CONICET por las Becas otorgadas para la realización de este trabajo. Asimismo a UBA, CONICET, Agencia Nacional de Promoción Científica y Tecnológica (ANPCyT) y a la Comunidad Europea (POCO project, 7th FP, NMP-213939) por financiar este trabajo a través de los subsidios otorgados.

A la Dra. Norma B. D'Accorso por haberme permitido realizar este doctorado. Por haber confiado en mí, haberme enseñado y guiado profesionalmente. Por su compromiso constante con este proyecto, proponiendo ideas y soluciones a los diversos obstáculos que se fueron presentando a lo largo de estos años. En especial agradezco su gran generosidad, entusiasmo y apoyo, los cuales fueron indispensables para este proyecto.

A la Dra. Silvia Goyanes por todo lo que me enseñó a lo largo de esta tesis. Por estar siempre muy involucrada con el trabajo proponiendo alternativas y soluciones siempre que fue necesario. Por su espíritu crítico y por dejarme expresar mis ideas. En especial quiero agradecerle por haber confiado en mí durante este proyecto y por las grandes oportunidades que me brindó.

Al Dr. Iñaki Vixinxo Mondragon Egaña, por haber sido fuente de inspiración.

A mis amigos del Laboratorio 5 del Departamento de Química Orgánica, Mirta, Romi, Guille, Melisa, Mery, Sebastián, Nancy, Miriam y María Inés. Por todos los momentos compartidos, las charlas, las risas, los consejos, el apoyo. Aprendí mucho de cada uno de ustedes y agradezco mucho haberlos conocido.

A todos mis amigos y compañeros del Laboratorio de Polímeros y Materiales Compuestos del Departamento de Física, Ana, Marcos, Noé, , Lucía, Laura, , Leandro, Marian, Mariano, Matías, Andrés, Paula. Muchas gracias por el apoyo, la ayuda y los muy buenos momentos compartidos.

Al Dr. Gerardo Rubiolo por su participación directa e indirecta en este proyecto.

A los miembros del Centro de Microscopías Avanzadas: Dra. Lía Pietrasanta y Micaela Bianchi por la caracterización de los materiales nanoestructurados por espectroscopía de fuerza; Silvio Ludueña, por el empeño y dedicación en la caracterización por AFM; Dra. Claudia Marchi por las imágenes de SEM.

Al Dr. Sergio Moreno del Centro Atómico Bariloche, por los TEM de alta resolución.

A la empresa D'Amico SA, por haberme permitido realizar ensayos de DSC cuando nuestro equipo no estaba operable. Por solucionar nuestros problemas con los equipos. Agradecimiento especial a Walter Atencio por su amabilidad y ayuda cada vez que fue necesario.

Al Dr. Roberto Candal por su colaboración en el manejo del TGA y la Dra. Lidia Herrera por su colaboración y ayuda en la caracterización de las dispersiones de nanotubos de carbono.

Al Dr. Gerardo Burton y al personal de UMYMFOR, por permitirnos utilizar el espectrómetro IR cuando fue necesario.

Un especial reconocimiento al Dr. Oscar Varela por todo el apoyo brindado y a todos los miembros de su laboratorio de investigación (María Laura, Adriana, Vero, Ale, Dani, Chili, Eva, Juan Pablo y Marcos), que siempre estuvieron presentes en discusiones y dispuestos a colaborar en el trabajo diario.

A todos los profesores y compañeros del Dpto. de Química Orgánica por el acompañamiento durante estos años.

A Maripi, Nancy, Mabel, Sergio, Hernán, Micaela y a todo el personal no docente del Departamento de Química Orgánica por su predisposición y ayuda.

A mis amigos Eze, Gon, Adrian, Juanjo, Martin, Juan, Fede, Facu, Joaquin, Marce, por todos estos años compartidos

Especialmente quiero agradecer a mis padres, a mi hermana y toda mi familia por el gran apoyo, comprensión y cariño.

Muchas Gracias!

Lista de Abreviaturas y Acrónimos

α	<i>largo de cadena relativo</i>
AEP	<i>1-(2-aminoetil)piperazina</i>
AFM	<i>microscopía de fuerza atómica</i>
ATRP	<i>polimerización radicalaria por transferencia de átomo</i>
BCP	<i>copolímeros de bloque</i>
C//	<i>cilindros paralelos al sustrato</i>
C$\perp$	<i>cilindros perpendiculares al sustrato</i>
ΔH	<i>delta de entalpía</i>
δ_{NTC}	<i>densidad de nanotubos de carbono</i>
δ_{graf}	<i>densidad del carbono grafito</i>
δ_i	<i>parámetro de solubilidad i</i>
CHCl₃	<i>cloroformo</i>
m-CPBA	<i>ácido meta-cloroperbenzoico</i>
DABCO	<i>1,4- diazabicyclo[2.2.2]octano</i>
o-DCB	<i>o-diclorobenceno</i>
DSC	<i>calorimetría de barrido diferencial</i>
DGEBA	<i>diglicidileter de bisfenol A</i>
DMDO	<i>dimetildioxirano</i>
DT	<i>dodecanotiol</i>
epoxi(x;y)	<i>sistema epoxi con x % de SIS85 y y % de NTCs</i>
1i (ep69)	<i>SIS epoxidado 69 % por H₂O₂ a 70 °C, 3 h</i>
1ii(ep60)	<i>SIS epoxidado 60 % por H₂O₂ a 25 °C, 20 h</i>
2i(ep45)	<i>SIS epoxidado 45 % por DMDO a 70 °C, 3 h</i>
2ii(ep85)	<i>SIS epoxidado 85 % por DMDO a 25 °C, 20 h</i>

Lista de Abreviaturas y Acrónimos

3i(ep50)	<i>SIS epoxidado 50 % por m-CPBA a 70 °C, 3h</i>
3ii(ep62)	<i>SIS epoxidado 62 % por m-CPBA a 25 °C, 20h</i>
ER	<i>resina epoxi</i>
f_i	<i>fracción volumétrica del bloque i</i>
GPa	<i>gigapascuales</i>
HR-TEM	<i>microscopías electrónicas de transmisión de alta resolución</i>
I_{12}	<i>parámetro de interacción binario</i>
IR-FT	<i>espectroscopía infrarroja de transformada de Fourier</i>
k	<i>coeficiente de desgaste</i>
MWCNT	<i>nanotubos de carbono de capa múltiple</i>
nm	<i>nanómetros</i>
nN	<i>nanonewtons</i>
N_i	<i>grado de polimerización polímero i</i>
NTC	<i>nanotubo de carbono</i>
NTCs	<i>nanotubos de carbono</i>
NTC-COOH	<i>NTCs funcionalizados con grupos ácidos carboxílicos</i>
NTC-FI	<i>NTCs funcionalizados con macroiniciador (Fenton+ATRP)</i>
NTC-FPS	<i>NTCs funcionalizados con cadenas de PS (Fenton+ATRP)</i>
NTC-I	<i>NTCs funcionalizados con macroiniciador (sales de diazonio+ATRP)</i>
NTC-OHt	<i>NTCs conteniendo grupos hidroxilos terminales</i>
NTC-PAN	<i>NTCs funcionalizados con poli(acrilonitrilo)</i>
NTC-P4VP	<i>NTCs funcionalizados con poli(4-vinilpiridina)</i>
NTC-PS	<i>NTCs funcionalizados con cadenas de PS (sales diazonio+ATRP)</i>
ODT	<i>transición de orden-desorden</i>
Ω	<i>ohm</i>
OXONE	<i>nombre comercial de peroxomonosulfato de potasio</i>
Mw	<i>peso molecular medio másico</i>

Lista de Abreviaturas y Acrónimos

Mn	<i>peso molecular medio numérico</i>
PI	<i>poli(isopreno)</i>
PIe	<i>poli(isopreno) epoxidado</i>
PS	<i>poliestireno</i>
ρ	<i>resistividad</i>
RIMPS	<i>microseparación de fases inducida por reacción</i>
RMN-¹H	<i>resonancia magnética nuclear protónica</i>
RMN-¹³C	<i>resonancia magnética nuclear de ¹³C</i>
σ	<i>conductividad</i>
σ_0	<i>conductividad eléctrica en el límite de percolación</i>
S	<i>siemens</i>
SEC	<i>cromatografía de exclusión por tamaño</i>
SEM	<i>microscopía electrónica de barrido</i>
SIS	<i>poli(estireno-<i>b</i>-isopreno-<i>b</i>-estireno)</i>
SISe	<i>poli(estireno-<i>b</i>-isopreno-<i>b</i>-estireno) epoxidado</i>
SIS65	<i>copolímero SIS epoxidado 65 %</i>
SIS85	<i>copolímero SIS epoxidado 85 %</i>
SIS100	<i>copolímero epoxidado 100 %</i>
SISe-AEP#	<i>copolímero SISe modificado en #% con AEP</i>
SISe-mXDA#	<i>copolímero SISe modificado en #% con m-XDA</i>
SWCNT	<i>nanotubos de carbono de capa única</i>
TEA	<i>triethylamina</i>
TEM	<i>microscopía electrónica de transmisión</i>
T_g	<i>temperatura de transición vítrea</i>
TGA	<i>análisis termogravimétrico</i>
THF	<i>tetrahidrofurano</i>

Lista de Abreviaturas y Acrónimos

t_{ret}	<i>tiempo de retención</i>
UV-vis	<i>espectroscopía ultravioleta-visible</i>
χ	<i>parámetro de interacción de Flory-Huggins</i>
<i>m</i>-XDA	<i>1,3-bis(aminometil)benceno</i>

ÍNDICE

1. Contexto y Motivación	1
2. Capítulo I: Introducción	11
Nanotubos de Carbono	10
Copolímeros de Bloque	12
Resinas Epoxi termoestables	15
3. Capítulo II: Funcionalización de Nanotubos de Carbono	22
Funcionalización de NTCs	24
Polimerización radicalaria por transferencia de átomo	26
Funcionalización de NTCs mediante Fenton	32
Funcionalización de NTCs mediante sales de diazonio	33
Resultados y discusión	35
Conclusiones	63
4. Capítulo III: Epoxidación de Copolímeros de bloque SIS y Nanoestructuración	67
Métodos de epoxidación de alqueno	69
Resultados y discusión	75
Conclusiones	103
5. Capítulo IV: Nanoestructuración de Copolímeros de Bloque SIS epoxidados en Sistemas Epoxi	108
Mecanismos de formación de sistemas nanoestructurados	110
Selección del sistema epoxi	113

Resultados y discusión	115
Conclusiones	142
6. Capítulo V: Propiedades Tribológicas, Eléctricas y Mecánicas de Sistemas Nanoestructurados Epoxi-SiSe Reforzados con Nanotubos de Carbono	145
Determinación de desgaste superficial	147
Determinación de conductividad eléctrica	149
Espectroscopía de fuerzas por AFM	152
Resultados y discusión	152
Conclusiones	175
7. Capítulo VI: Copolímeros de Bloque Conteniendo Grupos Reactivos Amino: Síntesis y Control de la Nanoestructuración de Sistemas Epoxi	179
Modificación química	181
Condiciones de reacción	182
Resultados y discusión	183
Conclusiones	205
8. Capítulo VII: Parte Experimental	207
Métodos generales	208
Métodos particulares	213
9. Anexo I: Funcionalización de Nanotubos de Carbono con Poli(acrilonitrilo) y Poli(4-vinilpiridina)	230
10. Resumen Extendido	236

Contexto y motivación:

Los materiales estructurados jerárquicamente son aquellos que presentan autoensamblados de unidades moleculares o sus agregados embebidos en otras fases de unidades de mayor tamaño, que a su vez presentan diferentes niveles de organización (1). Dichas arquitecturas con organización en distintos niveles, son capaces de conferir propiedades únicas al material. Muchos materiales presentes en la naturaleza, como tendones, madera, huesos, etc. exhiben una combinación de propiedades únicas que corresponden a su estructuración jerárquica de una manera sorprendentemente controlada a escalas características que varían desde el nivel molecular hasta el macroscópico, las cuales no se han conseguido actualmente en materiales sintéticos.

En este contexto, e inspirados en los sistemas biológicos, se están desarrollando disciplinas tales como la Nanociencia y Nanotecnología, las cuales ofrecen oportunidades únicas para generar combinaciones revolucionarias de materiales, en los que se pueden controlar las condiciones de procesado/morfología y propiedades finales desde la nanoescala. La Nanotecnología es un concepto genérico empleado para describir todo tipo de estructuras/materiales con dimensiones características del orden máximo de 1000 nm (2).

En las últimas décadas, la demanda de materiales orgánicos avanzados con nuevas propiedades ha marcado el desarrollo de innovadores métodos de síntesis que permitan alcanzar la funcionalidad deseada de manera controlable. Pese a que materiales tales como los copolímeros de bloque o los cristales líquidos son capaces de autoensamblarse por sí mismos en la escala nanométrica, la mayoría de estos materiales funcionales son materiales compuestos. Los materiales denominados nanocompuestos se caracterizan por poseer en su composición estructuras del orden de nanómetros mediante la incorporación de nanopartículas, nanotubos de carbono (NTCs), grafeno, entre otras cargas inorgánicas o bien un copolímero de bloque. Es decir en un nanomaterial existe una fase continua mayoritaria, una fase discontinua de tamaño nanométrico y una interfase. En estos materiales, usualmente se requiere cierto grado de organización estructural para el desarrollo de la aplicación requerida. Dicha organización puede variar, desde una dispersión con un tamaño de fases adecuado, hasta una orientación preferencial, simetría, periodicidad, etc. Para la creación de un orden estructural, con elementos estructurales que cubran un amplio rango de longitud de

escalas, es necesaria la aplicación de conceptos de química orgánica supramolecular, así como también mediante esfuerzos mecánicos, campos eléctricos o magnéticos.

Con respecto a los copolímeros de bloque (BCP), estos son polímeros constituidos por al menos dos polímeros químicamente diferentes, formando bloques que están unidos covalentemente. Cuando cada uno de los bloques presentes en el BCP son físicamente incompatibles, éstos se separan en fases dando como resultado la formación espontánea, en las condiciones adecuadas, de una estructura periódica (la cual dada la conectividad de los bloques se sitúa en la escala del radio de giro de las macromoléculas, de 10-50 nm), que potencialmente forma la base para varias aplicaciones tecnológicas. Este fenómeno conocido como de microseparación de fases o nanoestructuración también puede ocurrir cuando los copolímeros de bloques son combinados con otros polímeros, formando materiales compuestos.

Por otro lado, el concepto “*diseño a nanoescala*” ha permitido, en los últimos años, la búsqueda de nuevos materiales compuestos incorporando nanocargas de forma organizada capaces de conferir propiedades únicas. En este sentido, los nanotubos de carbono se han posicionado en los últimos años como el refuerzo ideal para materiales nanocompuestos poliméricos debido a sus excelentes propiedades mecánicas, eléctricas y térmicas, lo cual se ve reflejado en el aumento considerable del número de publicaciones científicas referidos a estos materiales, como se presenta en la Figura I para el período comprendido entre los años 2004-2011.

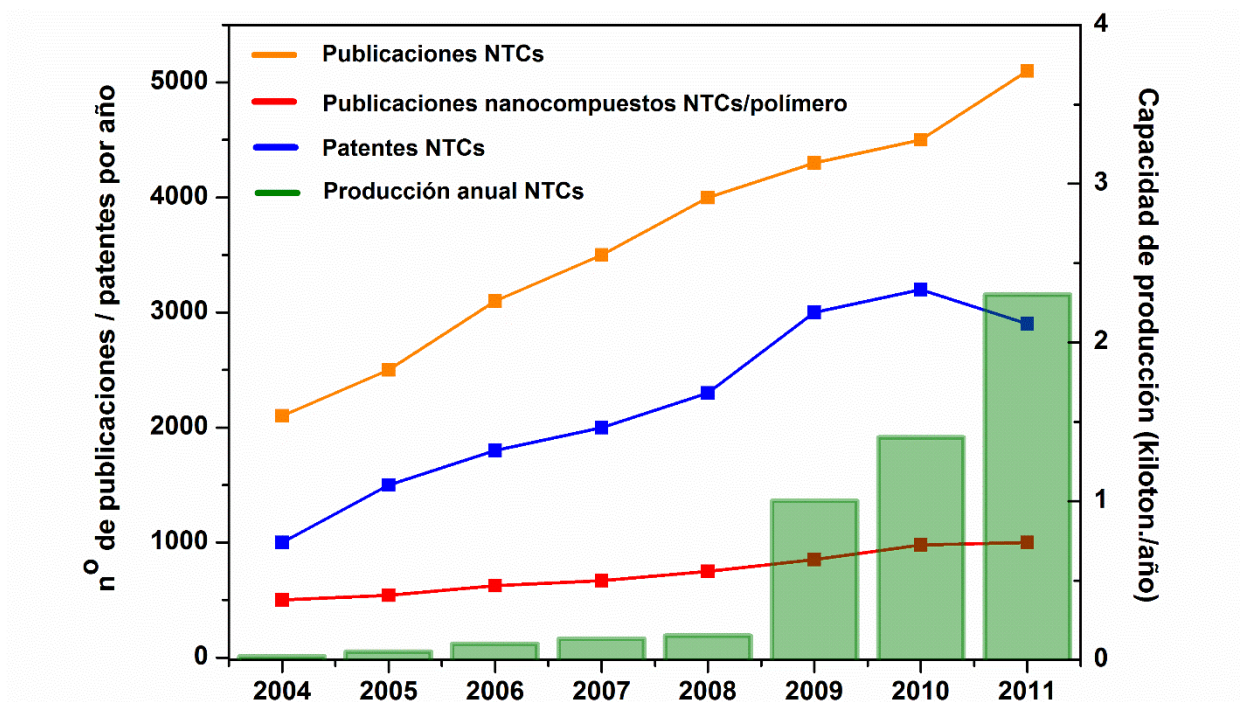


Figura I. Evolución en la investigación y producción de NTCs. Número de publicaciones científicas de: NTCs (naranja), nanocompuestos NTCs/polímero (rojo), patentes NTCs (azul) y capacidad de producción anual de NTCs en el período comprendido entre los años 2004-2011 (verde). De Volder, M.F.L.; Tawfick, S.H.; Baughman, R.H.; Hart, A.J.; *Science*, **2013**, 339, 535-539.

Por otro lado, el aumento significativo del interés en los NTCs vino acompañado de una reducción de los precios de producción en gran escala de los mismos, lo cual fue posible por el desarrollo de procesos productivos de NTCs por empresas productoras tales como ARKEMA o BAYER. La disminución de los precios de producción se produce simultáneamente al incremento de la demanda mundial de NTCs, y en este sentido se espera que la tendencia se acelere aún más en los próximos años.

A modo de ejemplo, en la industria automotriz cada año aumentan las exigencias en cuanto a la seguridad estructural de los vehículos, lo cual implica un aumento en el peso final de las unidades. En este caso, el interés por desarrollar nuevos materiales nanocompuestos poliméricos que mantengan las propiedades mecánicas de las autopartes

pero que al mismo tiempo sean más livianas se basa en la necesidad de compensar el aumento de peso generado por los elementos de seguridad. En este sentido los NTCs presentan la ventaja de que se necesitan bajas proporciones de los mismos (0,01 - 3 % en masa) para mejorar significativamente las propiedades del material (3). Una situación similar ocurre en la industria aeronáutica, donde se requieren componentes estructurales así como también recubrimientos más livianos con conductividades eléctricas que permitan disipar cargas electrostáticas que normalmente se acumulan en las alas de los aviones y en las líneas de combustible.

Desafíos:

Más allá de las ventajas tecnológicas que podrían obtenerse al incorporar NTCs como refuerzo en materiales nanocompuestos poliméricos, su aplicación real se ve fuertemente limitada por dos problemas principales:

Por un lado, la gran tendencia que presentan los NTCs a formar aglomerados por interacciones de van der Waals. En el estado aglomerado o agregado, las propiedades mecánicas, eléctricas y térmicas se reducen considerablemente (3). Por este motivo, el desarrollo de estrategias que permitan incorporar NTCs de forma dispersa, y con algún grado de orientación preferencial es uno de los mayores desafíos en este campo de la ciencia de los materiales. Uno de las metodologías más estudiadas que permiten obtener dispersiones estables de NTCs en diversos solventes es la funcionalización de los mismos con cadenas poliméricas (4).

El segundo aspecto importante que se debe abordar en el diseño de un material nanocompuesto formado por elementos de naturalezas tan diversas como lo son NTCs y una matriz polimérica es la baja adhesión que existe en la interfase entre los NTCs y polímero, lo cual afecta considerablemente la transferencia de esfuerzos entre la matriz y los NTCs.

Planificación de la tesis:

En este contexto, la presente investigación se orientó al diseño, estudio y desarrollo de nuevas estrategias para obtener materiales nanocompuestos reforzados con NTCs que permitan simultáneamente abordar y superar los problemas mencionados de formación de aglomerados de los NTCs así como también su baja adhesión a las matrices poliméricas. Para tal finalidad, se exploraron estrategias de funcionalización de NTCs con cadenas de diferentes polímeros en particular poliestireno (PS) que permitieran obtener dispersiones estables en solventes orgánicos evitando la formación de aglomerados.

La matriz polimérica seleccionada consistió en una resina epoxi comercial especialmente formulada para recubrimientos de superficies metálicas, tales como aluminio. Los nuevos materiales así obtenidos fueron caracterizados en cuanto a sus propiedades mecánicas y eléctricas

Por otro lado, se utilizaron copolímeros de bloque poli(estireno-*b*-isopreno-*b*-estireno) (SIS), convenientemente modificados (compatibilización), que permitieran generar, dentro de la matriz epoxi, nanoestructuras poliméricas ordenadas o no ordenadas de PS compatibles con los NTCs funcionalizados. Los copolímeros de bloque SIS, fueron seleccionados entre otros copolímeros de bloque debido a su bajo costo y por presentar bloques de PS compatibles con las cadenas de PS con las que se funcionalizarían los NTCs.

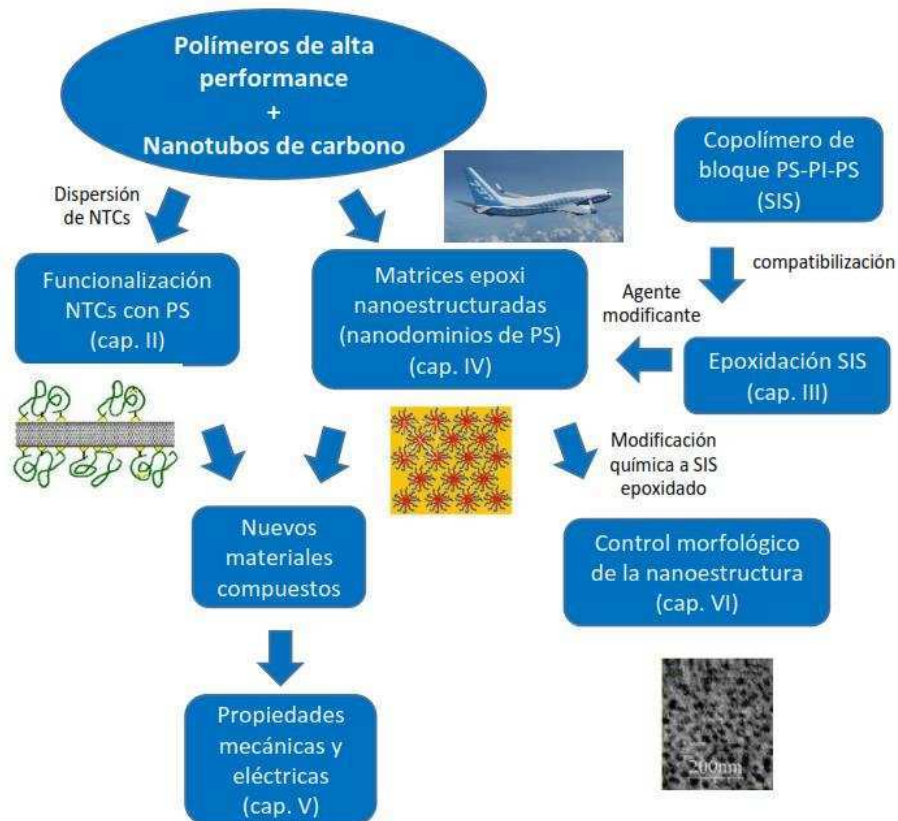


Figura II. Esquema del planeamiento de la presente investigación.

Objetivos:

Objetivo general:

El objetivo general de la presente investigación es obtener nuevos sistemas termoestables nanoestructurados reforzadas con nanotubos de carbono, a partir de la modificación de resinas epoxi con copolímeros de bloque de tipo poli(estireno-*b*-isopreno-*b*-estireno) epoxidados, para lo cual se plantearon los siguientes objetivos específicos:

Objetivos específicos:

- Desarrollar una metodología general que permita funcionalizar covalentemente NTCs de pared múltiple con cadenas de diferentes polímeros, en especial poli(estireno) para obtener dispersiones estables de los mismos, en solventes orgánicos, adecuados para la preparación de los sistemas epoxi termoestables.
- Estudiar la interacción entre los nanotubos funcionalizados con PS y copolímeros de bloque SIS comerciales.
- Estudiar diferentes condiciones de epoxidación de copolímeros de bloque SIS, que permitan altos grados de epoxidación preservando la estructura del copolímero de bloque.
- Obtener y caracterizar copolímeros de bloque SIS epoxidados para compatibilizarlos química o físicamente con la resina epoxi.
- Estudiar la condiciones que permitan generar nanoestructuras en matrices epoxi mediante la incorporación de los copolímeros SIS epoxidados como agentes modificadores.
- Estudiar y analizar los principios que sirven de base para la formación de las morfologías obtenidas en la nanoescala.
- Evaluar las propiedades mecánicas de los materiales epoxi nanoestructurados reforzados con NTCs, tales como módulo de Young y adhesión, así como también el desgaste superficial, propiedades eléctricas, térmicas y disipación de energía de los mismos, con la finalidad de evaluar su posible aplicación como pinturas para blindaje electrostático en, por ejemplo, aviones.
- Adicionalmente, realizar modificaciones químicas a los copolímeros de bloque SIS epoxidados tendientes a aumentar la reactividad de los mismos frente al sistema epoxi, con la finalidad de controlar la morfología final de la nanoestructura obtenida.

Referencias:

- 1- *Hierarchical Structures in Biology as a Guide for new Materials Technology*. Committee on Synthetic Hierarchical Structures, national Research Council, National Academy Press, 1994.
- 2- Nap, R.J.; PhD Dissertation, University of Groningen, the Netherlands, 2003.
- 3- De Volder, M.F.L.; Tawfick, S.H.; Baughman, R.H.; Hart, A.J.; *Science*, **2013**, 339, 535-539.
- 4- Vaisman, L.; Wagner, H.D.; Marom, G.; *Adv. Coll. Int. Sci.*, **2006**, 128, 37-46-

CAPÍTULO I

INTRODUCCIÓN

En este capítulo y previo al desarrollo de los resultados obtenidos en la presente investigación, se presenta una breve descripción de los aspectos más relevantes referidos a nanotubos de carbono, copolímeros de bloque y sistemas epoxi termoestables, indicando además los antecedentes más relevantes en el tema.

I. Breve descripción y resumen de antecedentes

I.1 Nanotubos de carbono

Los nanotubos de carbono (NTCs) son una variedad alotrópica del carbono que fueron caracterizados por microscopía electrónica de alta resolución en 1991 por Iijima (1). En esta nueva forma alotrópica la morfología del material se considera que deriva del plegamiento de una lámina de grafeno formando un cilindro que puede estar cerrado en las puntas. La Figura I.1 esquematiza las distintas variedades alotrópicas del carbono.

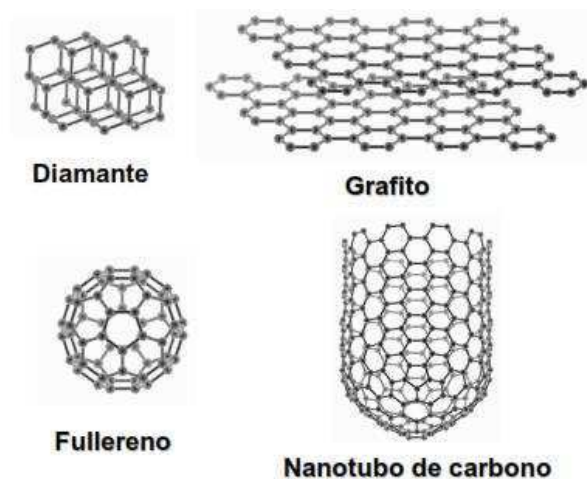


Figura I.1. Variedades alotrópicas del carbono.

Los nanotubos de carbono se pueden clasificar en dos tipos diferentes según sea el número de capas, los nanotubos de carbono de capa múltiple (MWCNT), que son formados por capas concéntricas las cuales están separadas aproximadamente a una distancia similar a la distancia interplanar del grafito y los nanotubos de carbono de capa única (SWCNT), que se puede describir

como una capa bidimensional de grafito “enrollada” formando un cilindro de diámetros nanométrico, en la Figura I.2 se muestran los ejemplos representativos.

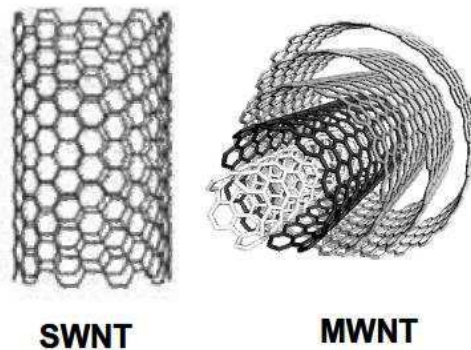


Figura I.2. Tipos de nanotubos de carbono según el número de capas.

La morfología de los NTCs se caracteriza por ser cilíndrica de diámetros entre 1 a 3 nm (SWNTC) y 5 a 20 nm (MWNTC), aunque para estos últimos pueden ser de hasta 100 nm. El largo de los NTCs varía entre 100 nm hasta varios micrones por lo que poseen alta relación de aspecto (longitud/diámetro). De acuerdo con el método de síntesis la nanopartícula metálica empleada como catalizadora puede quedar en el extremo de los NTCs.

Las excelentes propiedades mecánicas, eléctricas y térmicas de los NTCs han despertado un gran interés para usarlos en formulaciones en el campo de los materiales compuestos, recubrimientos y films, microelectrónica, biotecnología, medioambiente y almacenamiento de energía. (9).

Entre las propiedades de los NTCs que más se destacan se encuentran su elevado módulo de Young de hasta 100 GPa que hace que estos materiales se encuentren entre los materiales más elásticos conocidos, con una constante de elasticidad seis veces superior a la del acero de altas prestaciones. Por otra parte, es destacable su resistencia a la tracción, que puede alcanzar más de diez veces la de las fibras más resistentes como el kevlar. Esta propiedad de soportar altas deformaciones y tensiones a rotura ha hecho que los nanotubos de carbono encuentren aplicación como puntas de microscopio de fuerza atómica y de efecto túnel (14,15) y como refuerzo de

materiales tanto metálicos como cerámicos o poliméricos. Los NTCs pueden ser conductores o semiconductores dependiendo de su quiralidad. En el caso de los NTC conductores, su conductividad eléctrica puede llegar a valores tan altos como 10^9 A/cm^2 (16). Este hecho sumado a su gran relación de aspecto hace que los NTC conductores puedan considerarse como “cables moleculares”. Por otro lado, los NTCs de tipo semiconductor son muy interesantes para desarrollar transistores de efecto campo de escala nanométrica (17-21) con los cuales recientemente se desarrolló la primer computadora con procesador de NTCs. (22) Otra propiedad importante de los NTCs es su conductividad térmica, habiéndose determinado para SWNTC aislados un valor de 3500 W m a temperatura ambiente (23), lo cual excede el valor correspondiente al diamante. Esta propiedad puede ser utilizada para el desarrollo de recubrimientos poliméricos inteligentes que permitan descongelar ventanas y senderos (23).

Las múltiples posibilidades que ofrecen los NTCs en Nanotecnología incluyen el desarrollo “*a medida*” de nuevos materiales con propiedades diseñadas desde la nanoescala incluyendo en concepto de estructuración jerárquica. Para ello, es necesario poder incorporar los NTCs de forma dispersa e incluso con alguna orientación determinada. Sin embargo, debido a la morfología de los NTCs y, a su alta relación de aspecto, donde el material expone gran área superficial con enlaces π conjugados, los NTCs presentan una gran tendencia a sufrir aglomeración formando “manojos” de nanotubos que se encuentran interaccionando fuertemente a través de fuerzas de van de Waals (24). La aglomeración de los NTCs en manojos plantea problemas cuando se quieren estudiar las propiedades de un único nanotubo o cuando se los quiere incorporar en un dado material. El problema de la elevada tendencia de los NTCs a sufrir aglomeración ha sido tratado mediante diversas metodologías entre las que se incluyen adición de surfactantes, técnicas de sonicación, funcionalización covalente o no covalente con pequeñas moléculas o macromoléculas (25-28).

1.2 Copolímeros de bloque

Los copolímeros de bloque (BCP) son macromoléculas híbridas construidas a partir de la unión covalente de dos o más cadenas poliméricas químicamente diferentes, las cuales constituyen los bloques del BCP y están, a su vez, formadas por un gran número de unidades monoméricas enlazadas covalentemente. Polímeros químicamente diferentes habitualmente se separan en

macrofases, debido a la asimetría en la contribución energética y entrópica. La entropía translacional es proporcional al número de moléculas, mientras que la interacción es proporcional al número de monómeros o unidades repetitivas. Si bien las interacciones son débiles entre las diferentes unidades monoméricas, debido al elevado número de estas unidades en un polímero las interacciones se magnifican. Como consecuencia, el producto χN , donde χ es el parámetro de interacción de Flory-Huggins y N es la longitud característica de la cadena del polímero o grado de polimerización, es el parámetro que esencialmente controla la termodinámica de la mezcla. Dado que muchos tipos de monómeros son químicamente incompatibles, existe una fuerte tendencia a que χN sea positivo conduciendo a la macroseparación de fases. Sin embargo, cuando dos polímeros químicamente diferentes están unidos covalentemente por un enlace, se forma un BCP en el cual la separación a escala macroscópica está impedida, por lo que la incompatibilidad entre ambos conduce a una separación a nivel local. Como resultado se da la formación espontánea, en las condiciones adecuadas, de materiales ordenados en la escala nanométrica. Esta característica, permite una gran variedad de aplicaciones prácticas en el campo de materiales microelectrónicos, polímeros avanzados y administración de fármacos (*drug delivery*). Mediante la combinación de diversos bloques químicamente diferentes surge la posibilidad de diseñar materiales nanoestructurados con mejores propiedades y funciones, lo cual es posible gracias a las metodologías modernas de síntesis de polímeros, que permiten acceder a una amplia variedad de arquitecturas moleculares como se ilustra en la Figura I.4.

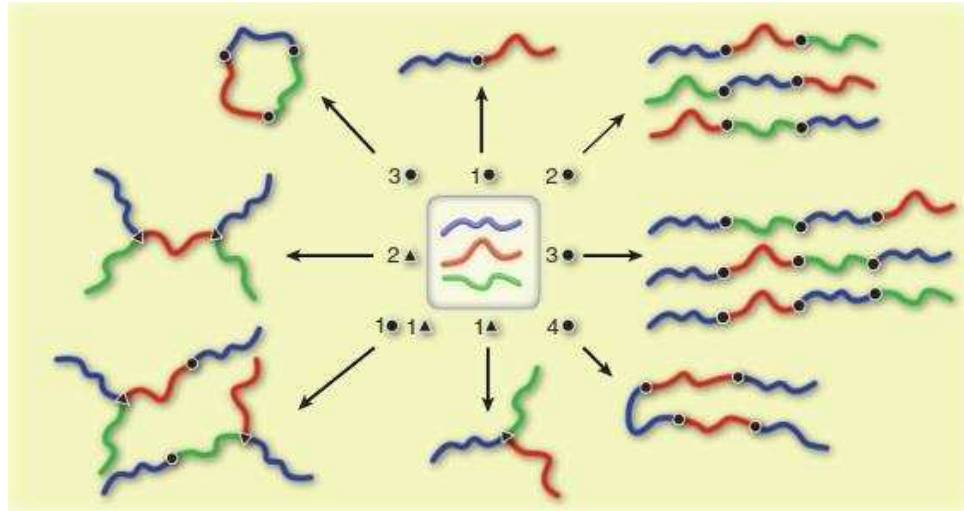


Figura I.4. Estructuras de copolímeros de bloque conteniendo 2 o 3 bloques y conectores en la unión de cada bloque con funcionalidad 2 (círculos), 3 (triángulos). El número y tipo de conector se presenta para cada estructura.

Los copolímeros dibloque lineales AB han sido extensivamente investigados lo cual permitió desarrollar un conocimiento teórico y experimental profundo sobre su comportamiento de separación de fases (29). Al extender el carácter alternante del BCP se obtienen arquitecturas ABA o ABABA que pueden conducir a variaciones importantes en las propiedades físicas de dichos materiales, como por ejemplo un aumento de la elasticidad y la tenacidad, sin afectar apreciablemente el comportamiento de separación de fases.

Los copolímeros de bloque de arquitectura AB y ABA adoptan cuatro posibles familias de nanoestructuras, las cuales se esquematizan en la Figura I.5: lamelas (L), giroides (G), cilindros (C) y esferas (S), las cuales dependen de factores tales como el grado de polimerización, los parámetros de interacción entre bloques y la composición de cada uno de los bloques.

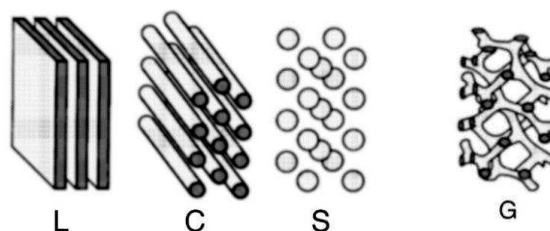


Figura I.5. Esquema de las distintas nanoestructuras que adoptan los copolímeros de bloque AB y ABA.

El diseño molecular de los BCP tiene un impulso muy importante cuando se buscan aplicaciones específicas. Por ejemplo, una membrana térmica y mecánicamente estable que posea nanoporos de tamaño controlado requiere una combinación de bloques rígidos, dúctiles y que puedan ser químicamente escindidos (33).

Por otro lado, las modificaciones químicas a copolímeros de bloque tales como epoxidación de bloques olefínicos (34) o sulfonación de anillos aromáticos (35) han demostrado un gran potencial para otorgar valor agregado a copolímeros de bloque de bajo costo, sintetizados a escala industrial, como por ejemplo el poli(estireno-*b*-isopreno) (36) o poli(estireno-*b*-butadieno-*b*-estireno) (37). Estas estrategias permiten obtener nuevos copolímeros de bloque con diversas propiedades y aplicaciones.

I.2.2 Separación de fases

El comportamiento de fase de los copolímeros de bloque puede representarse en diagrama de fases donde se grafica χN en función de f , donde f es la fracción volumétrica de un bloque y χ es el parámetro de interacción de Flory-Huggins, que es inversamente proporcional a la temperatura y representa la energía de interacción los bloques. La contribución de la entropía configuracional a la energía de Gibbs es proporcional al grado de polimerización (N). Cuando el producto χN excede un valor crítico, $(\chi N)_{\text{ODT}}$ (ODT= transición orden-desorden) el copolímero de

bloque microsepara en una estructura ordenada con periodicidades que pueden estar comprendidas entre 5-500 nm. La estructura resultante depende de la arquitectura del copolímero y de la composición. Por ejemplo, para el caso de un copolímero tribloque simétrico con $f = 0,5$, la morfología obtenida es lamelar como se puede observar en el diagrama de fases correspondiente para un copolímero tribloque simétrico (38) presentado en la Figura I.6. El grado de segregación de los copolímeros de bloque depende de la magnitud de χN . Para valores pequeños de χN (hasta 12), cercanos a la transición de orden-desorden, el perfil de composiciones es aproximadamente sinusoidal y se lo conoce como límite de segregación débil. Para valores mucho mayores de χN (≥ 100), el copolímero de bloque se sitúa en un régimen de segregación fuerte en el que los bloques se encuentran fuertemente segregados y cada dominio es prácticamente puro, con una pequeña interfase entre ellos.

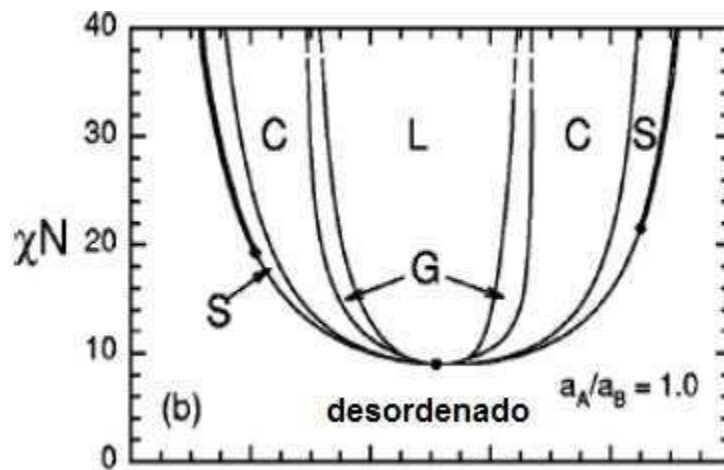


Figura I.6. Diagrama de fases para copolímeros tribloque simétricos donde se presentan las regiones que conducen a esferas (S), cilindros (C), giroides (G) y lamelas (L).

I.3 Resinas epoxi termoestables

Las resinas epoxi termoestables son una de las resinas termoestables más ampliamente utilizadas debido a que presentan excelentes prestaciones mecánicas y muy variadas propiedades físicas. Su nombre proviene del grupo funcional epoxi o anillo oxirano que presentan. La gran

reactividad que tiene este grupo funcional comparado con otros éteres cíclicos, se debe fundamentalmente a las tensiones generadas por la geometría del anillo de tres átomos, hecho que hace que reaccione con nucleófilos, en general aminas que actúan como agentes de curado o endurecedores, dando lugar a un polímero entrecruzado que forma una red termoestable tridimensional. Las resinas entrecruzadas, es decir, curadas, se conocen como matrices epoxi a pesar de que hayan reaccionado todos los grupos reactivos, no habiendo, por lo tanto, anillos oxiránicos restantes en la estructura final (39,40).

La primera resina epoxi comercializada fue el producto de la reacción de bisfenol A con epiclorhidrina conduciendo a la formación de la resina diglicidil éter de bisfenol A (DGEBA), cuya estructura química se presenta en la Figura I.7. Esta resina consta de una unidad de repetición que contiene grupos hidroxilos pendientes en la cadena polimérica y los grupos epoxi, responsables de dar lugar a la reticulación al añadir un endurecedor o catalizador, en los extremos de dicha cadena (41,42).

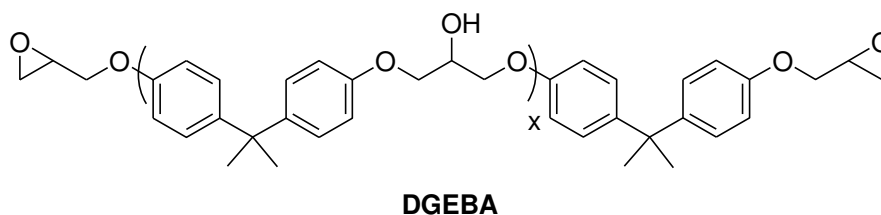


Figura I.7. Estructura química del monómero diglicidil éter de bisfenol A.

El curado de las resinas epoxi se basa en la reacción del grupo epoxi con grupos funcionales externos (endurecedor) o de la misma molécula, pudiéndose utilizar catalizador en ambos casos (39,40). El primer caso recibe el nombre de condensación y la segunda de homopolimerización. Así, durante el proceso de curado se pueden dar tanto la reacción de condensación como la de homopolimerización, siendo la primera la que normalmente prevalece en el caso de uso de endurecedores. El principal grupo de endurecedores utilizados lo constituyen aquellos que poseen grupos donores de electrones que contengan hidrógeno como aminas, ácidos, mercaptanos,

amidas, anhídridos y fenoles, siendo las aminas los endurecedores más usados. En este caso, luego de la reacción de condensación epoxi/amina se generan los correspondientes β -aminoalcoholes.

El proceso de curado de un sistema epoxi-diamina se puede explicar planteando un modelo cinético según el cual la disminución de hidrógenos de la amina se debe a la reacción con los grupos epóxidos. En la Figura I.8 se presentan las reacciones implicadas en el proceso de curado de un sistema epoxi-diamina: reacción de condensación epoxi/amina con aminas primarias (1) como con aminas secundarias (2), ambas estando catalizadas por los grupos $-OH$ formados durante el proceso de curado. Las constantes de velocidad correspondientes son k_1 y k_2 para las reacciones catalizadas con aminas primarias y secundarias, respectivamente, y k_1' y k_2' para las correspondientes reacciones no catalizadas.

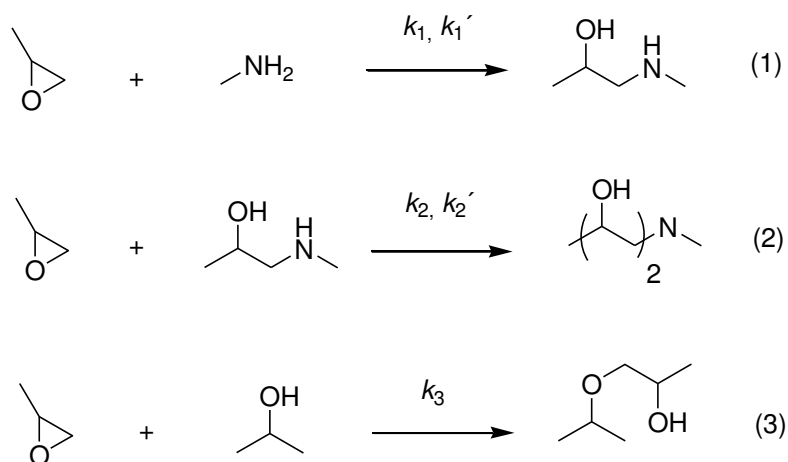


Figura I.8. Reacciones del proceso de curado del sistema epoxi diamina.

Por su parte, se plantea la posibilidad de la reacción de homopolimerización/eterificación (reacción 3), cuya constante de velocidad se ha representado como k_3 , la cual podría ocurrir en el sistema epoxi empleado en la presente investigación y será motivo de estudio y se discutirá en el Capítulo IV.

Durante el proceso de curado de una mezcla resina-endurecedor, se pasa de un estado líquido o fluido a un estado sólido. En función de la temperatura y el grado de reacción se pueden

observar cuatro estados físicos, los cuales están relacionados con el comportamiento reológico del sistema: estado líquido, estado vítreo no gelificado, estado gomoso y estado vítreo gelificado. (40). El paso de un estado a otro da lugar a las transiciones conocidas como gelificación y vitrificación. La gelificación, a nivel molecular, corresponde a la formación de moléculas ramificadas y reticuladas cuyas masas moleculares tienden a infinito, insolubles e imposibles de fundir. A nivel macroscópico este fenómeno se corresponde con un brusco aumento de la viscosidad. Carothers (43,44) realizó los primeros estudios para la determinación del punto de gel, mientras que Flory (45) trabajó en el tratamiento estadístico. Según la teoría de Flory el punto de gel se alcanza cuando la cadena molecular alcanza una masa molecular infinita, a una determinada conversión. El punto de gel se puede calcular a partir de las funcionalidades y las fracciones molares de los componentes. La vitrificación, por su parte, ocurre cuando la temperatura de transición vítrea, T_g , del sistema iguala a la temperatura de curado, momento en el que el material pasa al estado vítreo, encontrándose muy dificultada la movilidad de las cadenas moleculares. A partir de este punto factores físicos como la difusión son los que controlan la reacción.

A partir de los tiempos de gelificación y vitrificación a diferentes temperaturas, se puede construir el diagrama transformación-temperatura-tiempo (*TTT*) (46). Los diagramas *TTT*, característicos de cada sistema resina-endurecedor, son muy adecuados para entender el proceso de curado de un polímero termoestable, permitiendo establecer relaciones entre curado, estructura y propiedades.

Referencias

- 1- Iijima, S.; *Nature*, **1991**, 354, 56.
- 2- De Volder, M.F.L.; Tawfick, S.H.; Baughman, R.H.; Hart, A.J.; *Science*, **2013**, 339, 535.
- 3- Lu, J.P.; *Phys. Rev. Lett.*, **1997**, 79, 1297.
- 4- Treacy, M.M.J.; Ebbesen, T.W.; Gibson, J.M.; *Nature*, **1996**, 381, 678.
- 5- Wong, E.W.; Sheehan, P.E.; Lieber, C.M.; *Science*, **1997**, 277, 1971.
- 6- Krishnan, A.; Dujardin, E.; Ebbesen, T.W.; Yianilos, P.N.; Treacy, M.M.J.; *Phys. Rev. B*, **1998**, 58, 14013.
- 7- Odom, T.W.; Huang, J.L.; Kim, P.; Lieber, C.M.; *Nature*, **1998**, 391, 62.
- 8- Wildöer, J.W.G.; Venema, L.C.; Rinzler, A.G.; Smalley, R.E.; Dekker, C.; *Nature*, **1998**, 391, 59.
- 9- Wei, B.Q.; Vajtai, R.; Ajayan, P.M.; *Appl. Phys. Lett.*, **2001**, 79, 1172.

- 10- Javey, A.; Guo, J.; Wang, Q.; Lundstrom, M.; Dai, H.; *Nature*, **2003**, 424, 654.
- 11- Javey, A.; Kim, H.; Brink, M.; Wang, Q.; Ural, A.; Guo, J.; McIntyre, P.; McEuen, P.; Lundstrom, M.; Dai, H.; *Nat. Mater.*, **2002**, 1, 241.
- 12- Wind, S.J.; Appenzeller, J.; Martel, R.; Derycke, V.; Avouris, P.; *Journal of Vacuum Science & Technology, B: Microelectronics and Nanometer Structures*, **2002**, 20, 2798.
- 13- Kruger, M.; Buitelaar, M.R.; Nussbaumer, T.; Schonenberger, C.; Forro, L.; *Applied Physics Letters*, **2001**, 78, 1291.
- 14- Zhao, J.; Xie, R.-H.; *Journal of Nanoscience and Nanotechnology*, **2003**, 3, 459.
- 15- Shulaker, M.M.; Hills, G.; Patil, N.; Wei, H.; Che, H.-Y.; Phillip Wong, H.-S.; Mitra, S.; *Nature*, **2013**, 501, 526.
- 16- Pop, E.; Mann, D.; Wang, Q.; Goodson, K.; Dai, H.J.; *Nano Lett.*, **2006**, 6, 96.
- 17- Henrard, L.; Hernandez, E.; Bernier, P.; Rubio, A.; *Physical Review B: Condensed Matter and Materials Physics*, **1999**, 60, 8521.
- 18- Cotiuga, I.; Picchioni, F.; Agarwal, U.S.; Wouters, D.; Loos, J.; Lemstra, P.J.; *Macromolecular Rapid Communications*, **2006**, 27, 1073.
- 19- Qiao, R.; Ke, P.C.; *Journal of the American Chemical Society*, **2006**, 128, 13656.
- 20- Tasis, D.; Tagmatarchis, N.; Georgakilas, V.; Prato, M.; *Chemistry-A European Journal*, **2003**, 9, 4000.
- 21- Sinani, V.A.; Gheith, M.K.; Yaroslavov, A.A.; Rakhnyanskaya, A.A.; Sun, K.; Mamedov, A.A.; Wicksted, J.P.; Kotov, N.A.; *Journal of the American Chemical Society*, **2005**, 127, 3463.
- 22- Bates, F.S.; Hillmyer, M.A.; Lodge, T.P.; Bates, C.M.; Delaney, K.T.; Fredrickson, G.H.; *Science*, **2012**, 336, 434.
- 23- Jackson, E.A.; Hillmyer, M.A.; *ACS Nano*, **2010**, 4, 3548.
- 24- Serrano, E.; Larrañaga, M.; Remiro, P.; Carrasco, P.M.; Pomposo, J.A.; Mecerreyes, D.; Mondragón, I.; *Macromol. Chem. Phys.*, **2004**, 205, 987.
- 25- Wu, S.; Peng, S.; Hameed, N.; Guo, Q.; Mai, Y.-W.; *Soft Matter*, **2012**, 8, 688.
- 26- Kim, S.; Nealey, P.F.; Bates, F.S.; *ACS Macro Lett.*, **2012**, 1, 11.
- 27- Serrano, E.; Tercjak, A.; Kortaberria, G.; Martin, M.D.; Pomposo, J.A.; Mecerreyes, D.; Zafeiropoulos, N.; Stamm, M.; Mondragon, I.; *Macromolecules*, **2006**, 39, 2254.
- 28- Matsen, M.W.; Thomson, R.B.; *J. Chem. Phys.*, **1999**, 111, 7139.
- 29- *Handbook of Adhesive Technology*. Pizzi, A.; Mittal, K.L.; Eds.; Dekker, M.: New York, **1994**.
- 30- *Chemistry and Technology of Epoxy Resins*. Ellies, B.; Ed.; Cahpman and Hall: London, **1993**.
- 31- *Epoxy Resins*. Potter, W.G.; Ed.; Iliffe Book: London, **1970**.
- 32- *Chemistry and Technology of thermosetting Polymers in Construction Applications*. Irfan, M.H.; Ed.; Kluwer Academic Publishers: Norwell, **1998**.
- 33- Carothers, W.H.; *Trans. Farad. Soc.* **1936**, 32, 39.
- 34- Carothers, W.H.; *J.Am.Chem.Soc.*, **1929**, 51, 2548.

- 35- *Principles of Polymer Chemistry*. Flory, P.J.; Ed.; Cornell University Press: Ithaca, New York, **1953**.
- 36- Aronhime, M.T.; Gillham, J.K.; *In: Advances in polymer Science. Part IV*. Dusek, K.; Ed.; Springer Verlag: Berlin, **1986**.

CAPÍTULO II

FUNCIONALIZACIÓN DE NANOTUBOS DE CARBONO

II.1 Introducción

Tal como se indicó en el capítulo introductorio, las excelentes propiedades mecánicas, térmicas y electrónicas de los nanotubos de carbono (NTCs), así como su elevada relación de aspecto, han permitido que éstos se consideren como el refuerzo ideal para materiales compuestos. Sin embargo, independientemente del tipo de polímero, los problemas en la actualidad siguen siendo los mismos que hace algunos años atrás: lograr dispersar los nanotubos en la matriz para que puedan actuar efectivamente como tales y conseguir la adhesión adecuada con la matriz de modo de obtener las propiedades requeridas. Las fuertes interacciones de Van der Waals que existen entre los nanotubos de carbono, producen que éstos tengan una gran tendencia a formar aglomerados, lo cual empobrece sus propiedades y además, por su conformación físico química son poco reactivos por lo que generalmente conducen a interfaces débiles. Esta situación motivó, en los últimos años, grandes esfuerzos orientados al desarrollo de diversas estrategias que evitasen ó disminuyeran la formación de aglomerados y permitiesen mejorar la adhesión de los nanotubos a las diferentes matrices poliméricas. En este contexto, se ha planteado que la funcionalización química o física de los nanotubos de carbono con polímeros adecuados permitiría resolver ambos problemas (1).

El objetivo del presente capítulo es desarrollar estrategias para funcionalizar nanotubos de carbono comerciales covalentemente con cadenas de poli(estireno), dado que, como se expresó en el contexto y motivación, el objetivo general consiste en obtener materiales compuestos nanoestructurados empleando un copolímero de bloque poli(estireno-*b*-isopreno-*b*-estireno) y por lo tanto la funcionalización de los NTCs debe coincidir con alguno de los bloques del copolímero. Además, los productos obtenidos fueron caracterizados exhaustivamente para determinar la eficiencia de la funcionalización así como también la posibilidad de obtener dispersiones estables en solventes orgánicos de interés como tolueno. Finalmente, se incorporaron los nanotubos funcionalizados con cadenas de poli(estireno) en materiales compuestos empleando un copolímero de bloque poli(estireno-*b*-isopreno-*b*-estireno) como matriz polimérica, con la finalidad de analizar el grado de dispersión de los nanotubos así como también diversos aspectos morfológicos del material obtenido.

A continuación se presentan las posibles metodologías correspondientes a la funcionalización de nanotubos de carbono.

II.1.1 Funcionalización de nanotubos de carbono

La funcionalización de nanotubos de carbono ha surgido como una excelente estrategia para poder dispersar nanotubos de carbono y mejorar la interacción con la matriz. En general las estrategias a nivel de laboratorio para fabricar materiales compuestos, emplean una buena dispersión de las nanocargas en un solvente que sea afín al material matriz.

La funcionalización de nanotubos de carbono se divide en dos grandes grupos: funcionalización no covalente y funcionalización covalente, dependiendo de que exista o no unión química entre la pared del nanotubo y la funcionalidad. La funcionalización no covalente se basa en adsorber diversos grupos en la superficie de los NTCs sin afectar la conjugación π de los mismos, que es fundamental cuando se requieren materiales con altas conductividades eléctricas. La desventaja que presenta esta estrategia es que se requieren grandes cantidades de funcionalidad para lograr dispersiones estables y que la unión NTCs/matriz es débil y por lo tanto la transmisión de esfuerzos en la interfase es pobre. Por su parte, la funcionalización covalente se base en la unión química entre las paredes de los nanotubos y la funcionalidad. Si bien cada unión química que se establece entra la superficie de los NTCs y la funcionalidad implica la ruptura de un enlace C-C de los NTCs, y por consiguiente pérdida de la extensión de la conjugación, esto puede ser regulado de modo tal de obtener una funcionalización que permita dispersar nanotubos minimizando la ruptura de enlaces propios del nanotubo.

II.1.2 Selección de la funcionalidad

Con respecto a la funcionalidad empleada, el uso polímeros como poli(estireno) capaces de interactuar por π - π *stacking* con las paredes de los NTCs tiene como principal ventaja, frente a la funcionalización con moléculas pequeñas, que los mismos pueden recubrir

los NTCs de forma más íntegra ya que pueden establecer muchos más sitios de interacción con los nanotubos. Además, cuando las cadenas poliméricas están extendidas, lo cual se logra cuando la interacción polímero/solvente es más favorable que polímero/NTCs, éstas pueden proveer suficiente impedimento estérico para repeler los nanotubos entre sí y de este modo lograr estabilizar el sistema.

En virtud de lo previamente comentado, se optó por realizar una funcionalización covalente de los nanotubos de carbono con cadenas de poliestireno por considerarse que en las condiciones que permitieran obtener grados de funcionalización adecuados, se podrían obtener nanotubos de carbono dispersables en solventes orgánicos sin necesidad de utilizar grandes cantidades de polímero. Por otro lado, tal como se comentó en el capítulo introductorio, la funcionalización con cadenas de poliestireno permitiría compatibilizar a los nanotubos de carbono funcionalizados con los nanodominios de poli(estireno) que se generarían a partir del copolímero de bloque poli(estireno-*b*-isopreno-*b*-estireno) seleccionado.

II.1.3 Funcionalización covalente

La funcionalización covalente con polímeros se divide en dos grandes grupos. Por un lado, la denominada “funcionalización desde” en la cual el polímero crece a partir de la superficie del nanotubo previamente modificado con un iniciador adecuado, y la llamada “funcionalización hacia” en la cual el polímero se genera primero en solución y finalmente se produce el acoplamiento de las cadenas poliméricas sobre las paredes de los nanotubos, en la etapa de terminación.

La “funcionalización hacia” tiene como principal ventaja que permite un gran control de la distribución de pesos moleculares del polímero formado, ya que se pueden emplear las técnicas convencionales de polimerización en solución, como por ejemplo polimerizaciones iónicas. La principal desventaja de esta técnica es que la eficiencia de funcionalización (en la etapa de terminación) es generalmente baja ya que las primeras cadenas poliméricas que se unen a la superficie de los NTCs impiden la difusión de otras macromoléculas hacia las paredes de los NTCs, conduciendo a una baja densidad de funcionalización (1).

Por su parte, la “funcionalización desde”, implica introducir primero el iniciador de polimerización en la superficie de los nanotubos y posteriormente realizar la polimerización. Esta tiene la ventaja de poder regularse el grado de funcionalización pero tiene la desventaja de que la polimerización se produce en fase heterogénea (iniciador sobre un soporte sólido) y por lo tanto es más complicado controlar el índice de polidispersión. En la Figura II.1 se representan ambas estrategias de funcionalización.

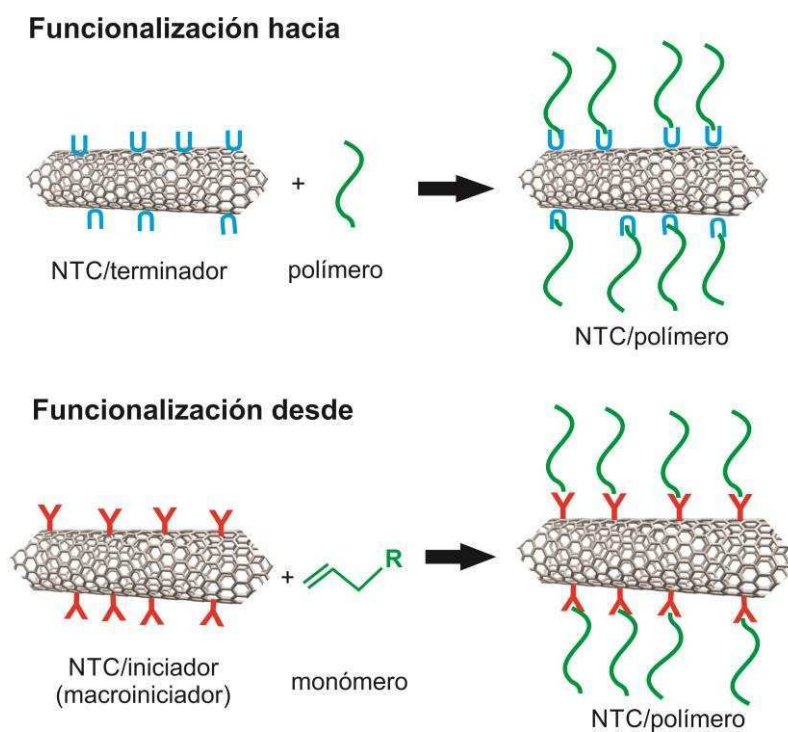


Figura II.1. Funcionalización covalente de NTC con polímeros.

II.1.4 Polimerización radicalaria por transferencia de átomo

La polimerización radicalaria por transferencia de átomo (ATRP) es una de las polimerizaciones radicalarias controladas más poderosas y versátiles que existen. Esta reacción permite un control preciso del peso molecular medio másico (M_w) en una gran variedad de solventes y puede ser empleado en presencia de una gran diversidad grupos

funcionales, alcanzándose valores de índice de polidispersión bajos. Además de permitir realizar polimerizaciones en fase homogénea y heterogénea, los polímeros pueden crecer desde superficies tales como proteínas, materiales orgánicos e inorgánicos, incluyendo nanopartículas (2).

II.1.4.1 Metodología y mecanismo de ATRP

La técnica de ATRP fue publicada por primera vez en el año 1995 (2). Desde ese momento ha influenciado fuertemente el desarrollo de la ciencia de los polímeros, despertando especial interés en las polimerizaciones controladas. La técnica de ATRP, cuyo esquema se presenta en la Figura II.2, se basa esencialmente en el equilibrio que se establece entre una baja concentración de una especie que se propaga (especie activa) y una mayor concentración de una especie latente, mediante un proceso de transferencia electrónico de esfera interna promovido por un complejo de un metal de transición. Tal como ocurre en las polimerizaciones radicalarias convencionales, los radicales generados se propagan y terminan con una constante de velocidad de propagación (K_p) y terminación (K_t). Sin embargo, en la técnica de ATRP los radicales se generan mediante un proceso redox reversible catalizado por un complejo de un metal de transición (M_t^n -Y/Ligando, donde Y puede ser otro ligando o el contraión) que sufre un proceso de oxidación por pérdida de un electrón y la concomitante abstracción de un átomo de halógeno, X, desde una especie latente, R-X. Este proceso ocurre con constantes de velocidad de activación (K_{act}) y desactivación (K_{deact}). La cadena de polímero crece a una velocidad constante de propagación. Por su parte, las reacciones de terminación, ocurren en ATRP por acoplamiento de radicales y desproporción. Sin embargo, sólo un pequeño porcentaje de cadenas poliméricas sufren terminación en ATRP debido a la baja concentración de radicales en crecimiento y mayor concentración de especies latentes, lo que permite lograr índices de polidispersión bajos (cerca de 1).

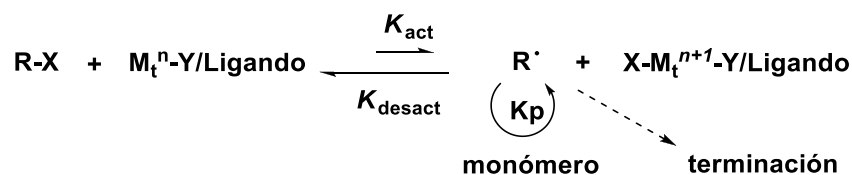


Figura II.2 Esquema general de la técnica de polimerización radicalaria por transferencia de átomo (ATRP).

II.1.4.2 Iniciadores

La función principal del iniciador es determinar el número de cadenas en crecimiento. En la técnica de ATRP, típicamente se utilizan haluros de alquilo (RX) como iniciadores. Para obtener polímeros con una distribución de pesos moleculares estrecha, el haluro X debe migrar entre la cadena en crecimiento y el complejo del metal de transición de forma rápida y selectiva. Por este motivo, cuando X es cloruro o bromuro, se obtiene un mejor control en la distribución de pesos moleculares. Con respecto al grupo R, diversos haluros de alquilo con sustituyentes activantes en el carbono alfa, tales como arilo, carbonilo o alilo pueden ser empleados como iniciadores de ATRP. Existe una gran diversidad de posibles iniciadores de ATRP comprendiendo alcanos halogenados, haluros bencílicos, alfa-haloésteres, alfa-halocetonas, alfa-halonitrilos, entre otros.

II.1.4.3 Catalizadores

El catalizador empleado en ATRP cumple una función fundamental ya que determina la posición del equilibrio de la transferencia de átomo y la dinámica de intercambio entre las especies latentes y activas. Existen varios requisitos que debe cumplir el catalizador para ser efectivo en ATRP:

- 1- El centro metálico debe tener por lo menos dos estados de oxidación accesibles que difieran en un electrón.
- 2- El centro metálico debe tener una afinidad razonable por el halógeno.

- 3- La esfera de coordinación del metal debe expandirse al ocurrir la oxidación para acomodar selectivamente el halógeno.
- 4- El ligando debe complejar el metal relativamente fuerte.
- 5- Para inducir el control de la distribución de pesos moleculares, el metal de transición en el estado oxidado debe desactivar rápidamente las cadenas poliméricas que se propagan para formar las especies latentes.

Una gran variedad de complejos de metales de transición con diversos ligandos han sido estudiados como catalizadores de ATRP (3). De todos ellos, los catalizadores de hierro y cobre son los más frecuentemente empleados, siendo los de cobre los más versátiles y de menor costo.

Dado que el cobre (I) prefiere adoptar una configuración tetraédrica o cuadrada plana, esto se puede lograr mediante la formación de complejos catiónicos utilizando ligandos tetradentados o dos ligandos bidentados.

II.1.4.4 Ligandos

Las funciones principales del ligando en la técnica ATRP comprenden disolver la sal del metal de transición en el medio orgánico, ajustar el potencial redox del sistema así como también la afinidad por el halógeno del centro metálico. El ligando debe complejar fuertemente al metal de transición. Además, éste debe permitir, por un lado, la expansión de la esfera de coordinación del centro metálico y, por otro, la transferencia de átomo selectiva sin promover otras reacciones.

Los ligandos nitrogenados son muy utilizados para formar complejos de hierro o cobre, y por lo tanto son los ligandos más utilizados en ATRP.

Por las características esbozadas previamente, en este capítulo se seleccionó la funcionalización covalente desde la superficie de los nanotubos de carbono como estrategia de funcionalización. Por otro lado, se decidió funcionalizar con cadenas de poliestireno con la finalidad de obtener dispersiones estables de NTCs de pared múltiple comerciales.

Una vez definido el polímero con el cual funcionalizar covalentemente la superficie de los NTCs, se procedió a seleccionar el sistema de iniciación, catalizador y ligandos apropiados para la técnica de ATRP, que permitieran posteriormente realizar la polimerización de estireno desde las paredes de los NTCs. Dicha selección se detalla a continuación y fue basada en los trabajos previos de Matyazevsky (3).

Como iniciador de la polimerización se seleccionó un alfa-bromoéster como el que se muestra en la Figura II.3.

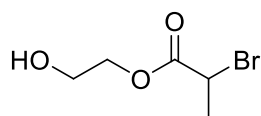
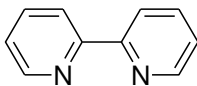


Figura II.3. Estructura química del iniciador de ATRP seleccionado.

Por otro lado, se decidió utilizar como catalizador complejos de cobre(I) y con ligandos nitrogenados adecuados bipyridina, cuya estructura química se presenta en la Figura II.4.



2,2'-bipiridina

Figura II.4. Estructura química del catalizador de ATRP utilizado.

II.1.5 Síntesis del macroiniciador

Una vez seleccionado el sistema de iniciación para la técnica de ATRP, se analizaron las alternativas posibles para unir covalentemente el iniciador a la superficie de los NTCs, transformándolo de esta manera en un macroiniciador. Dado que las superficies de los NTCs, tal como se comentó previamente, están constituidas por átomos de carbono con hibridación sp^2 de baja reactividad química, y por lo tanto es necesario incorporar primero algún grupo

funcional de mayor reactividad que permita posteriormente incorporar el sistema iniciador covalentemente. En este sentido, se analizaron varias alternativas que permitieran introducir grupos carboxilos ($-\text{COOH}$) o hidroxilos ($-\text{OH}$) a partir de los cuales unir covalentemente, mediante uniones éster, el sistema iniciador de ATRP seleccionado.

El proceso de purificación de NTCs requiere de un tratamiento térmico a $390\text{ }^{\circ}\text{C}$ en atmósfera de aire, que comúnmente se utiliza para eliminar el carbón amorfo que se deposita en las paredes de los NTCs durante el proceso de síntesis (4). Durante dicho tratamiento térmico de purificación de los NTCs, además de eliminarse el carbón amorfo, se producen eventos de oxidación mediante los cuales se incorporan grupos $-\text{COOH}$ a las paredes de los NTCs. (4). Este tipo grupos reactivos fue empleado por De Falco y col. (5) para incorporar un sistema iniciador de ATRP. Más allá de que el objetivo principal del presente capítulo consiste en la funcionalización de NTCs con poli(estireno), se implementaron los grupos reactivos $-\text{COOH}$ para poder extender la metodología y que permitiese incorporar a la pared de los NTCs un sistema iniciador de ATRP a partir del cual polimerizar otros monómeros como acrilonitrilo y 4-vinilpiridina. Los resultados de dichas funcionalizaciones se presentan en el Anexo 1.

Otra de las alternativas más empleadas para incorporar grupos $-\text{COOH}$ y $-\text{OH}$ sobre la superficie de los NTCs consiste en el tratamiento con ácidos a elevada temperatura. Estudios de Hu et al. (6) y Martinez et al. (7) revelaron que el tratamiento de NTCs con ácido nítrico caliente permite eliminar las impurezas metálicas, generalmente provenientes de los catalizadores empleados para la síntesis de NTCs, así como también los restos de carbono amorfo que se producen durante la síntesis de NTCs. Como producto de este tratamiento, se logra exfoliar a los NTCs reduciendo significativamente la longitud de los mismos. En nuestro grupo de investigación existían antecedentes de incorporar funcionalidades $-\text{COOH}$ mediante tratamiento con ácido nítrico concentrado, y de acuerdo a esa experiencia previa, se decidió no emplear dicha estrategia ya que la reducción de la longitud de los NTCs empobrece sus propiedades como refuerzo (8).

Con respecto a la reacción de oxidación de los NTCs con mezclas de ácido sulfúrico y peróxido de hidrógeno, los estudios de Ziegler et al. (9) mostraron que bajo condiciones específicas se puede controlar la reducción de la longitud de los NTCs. Sin embargo,

mediante este procedimiento se obtienen NTCs con muchos defectos, lo cual limita sus potenciales aplicaciones como refuerzo. Por estos motivos, se decidió no utilizar esta estrategia.

Más allá de los procesos oxidativos que ocurren durante los tratamientos térmicos o con ácidos empleados para la purificación de los NTCs, existen otras reacciones que permitan incorporar grupos reactivos -COOH y/o -OH de forma más controlada, sin afectar apreciablemente la relación de aspecto (longitud/diámetro) de los mismos. A continuación se describe la reacción de Fenton y la reacción con sales de diazonio utilizadas en este capítulo para funcionalizar los NTCs.

II.1.6 Reacción de Fenton

La superficie de los NTCs puede oxidarse empleando el reactivo de Fenton que está formado por sales de hierro (II) y peróxido de hidrógeno (10). El proceso Fenton involucra las reacciones presentadas en la Figura II.5:

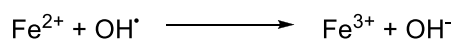
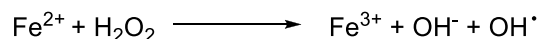


Figura II. 5. Reacciones químicas del proceso Fenton

A un pH menor que 3, la reacción es autocatalítica ya que la especie hierro (III) descompone al agua oxigenada en agua y oxígeno mediante la reacción en cadena presentada en la Figura II.6.

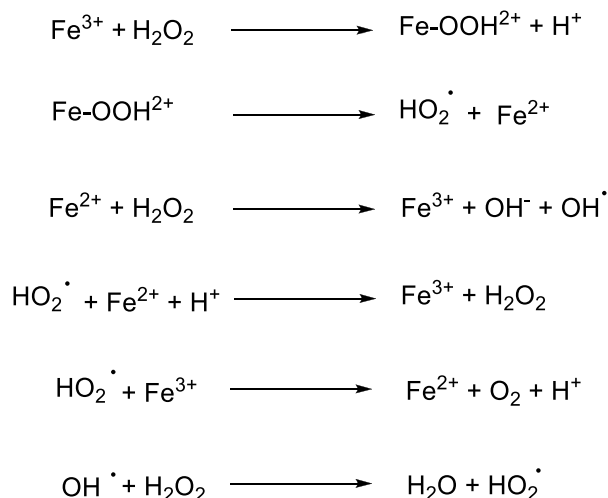


Figura II.6. Reacción autocatalítica del proceso Fenton que ocurren a pH menor a 3.

Dado que la especie oxidante en esta reacción es el radical hidroxilo, esta metodología permite incorporar grupos –OH en las paredes de los nanotubos, a partir de los cuales se pueden incorporar el sistema de iniciación de ATRP para generar el macroiniciador correspondiente.

II.1.7 Reacción con sales de diazonio

Esta reacción, ampliamente estudiada por Dike et al. (11), consiste en la reacción de los NTCs con nitrito de isoamilo y una anilina convenientemente sustituida. Al reaccionar el nitrito y la anilina sustituida, se genera la sal de diazonio correspondiente que posteriormente reacciona con los dobles enlaces de los NTCs incorporando grupos arílicos en la superficie de los mismos, como se observa en la Figura II.7.

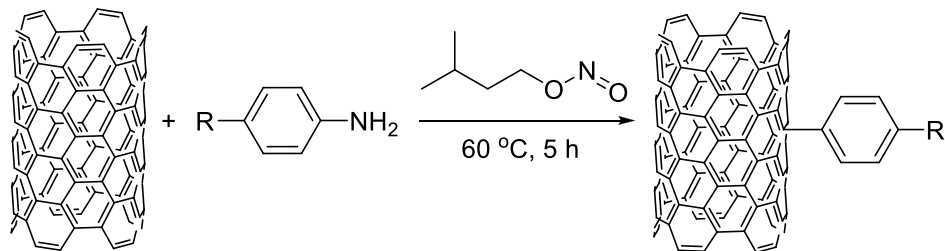


Figura II.7. Reacción de Funcionalización de NTCs mediante sales de diazonio.

donde R puede ser $-\text{Cl}$; *tert*-butilo; $-\text{CO}_2\text{CH}_3$; $-\text{NO}_2$; $-\text{COOH}$ (12). Según lo descrito por Dike y col. (11) realizaron estudios que permitieran determinar el mecanismo involucrado en esta reacción y luego de un análisis exhaustivo propusieron la secuencia de pasos que se presenta en la Figura II.8. Este mecanismo propone que durante la reacción se generan radicales arílicos que por acoplamiento a los dobles enlaces de los NTCs generan un nuevo radical, que luego de trasponer da origen a un radical más estable, se acopla con un segundo radical arílico. De esta forma, se obtienen NTCs funcionalizados con grupos arílicos sustituidos.

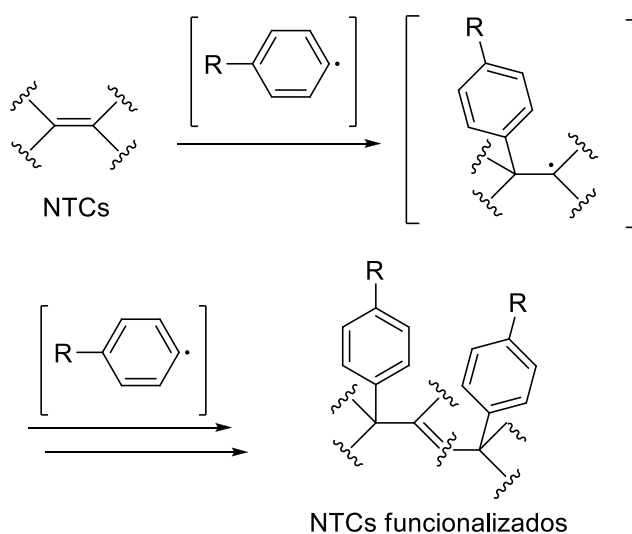


Figura II.8. Mecanismo propuesto para la funcionalización de NTCs en el proceso de sales de diazonio.

II.1.8 Métodos de caracterización

La eficiencia de la funcionalización se estudió mediante diversas técnicas de caracterización entre las que se destacan la espectroscopía infrarroja de transformada de Fourier (IR-FT), mediante la cual se caracterizaron los diversos productos obtenidos luego de la funcionalización covalente con cadenas de poli(estireno); análisis termogravimétrico (TGA), mediante el cual se analizó la estabilidad térmica de los productos obtenidos así como también se cuantificó el contenido de poli(estireno) en los nanotubos funcionalizados; cromatografía de exclusión por tamaño, técnica que permitió determinar la distribución de pesos moleculares de las cadenas de poliestireno incorporadas covalentemente a la superficie de los NTCs; microscopía electrónica de transmisión (TEM), la cual permitió analizar las características morfológicas que presentaron los NTCs luego de la funcionalización; espectroscopía ultravioleta-visible (UV-vis), mediante la cual fue posible determinar efectos propios de la interacción entre las cadenas de poli(estireno) incorporadas a los NTCs y el solvente empleado para obtener dispersiones estables; microscopía de fuerza atómica (AFM) con la cual se estudiaron las características morfológicas de los materiales compuestos preparados con NTCs funcionalizados y un copolímero SIS como matriz polimérica.

II.2 Resultados y discusión

Para llevar a cabo la funcionalización de los nanotubos, fue necesario primero dispersarlos en los solventes correspondientes para cada reacción. Esto se llevó a cabo con tratamientos secuenciales de agitación mecánica y tratamiento con ultrasónico lo cual permitió obtener dispersiones de NTCs con baja estabilidad a partir de las cuales se llevaron a cabo las diversas reacciones de funcionalización.

II.2.1 Síntesis de nanotubos de carbono funcionalizados covalentemente con poli(estireno)

En el presente capítulo se exploraron dos estrategias de funcionalización de NTCs basadas en la técnica de ATRP para funcionalizar covalentemente los NTCs con cadenas de poli(estireno). Tal como se comentó previamente, las diferencias entre ambas estrategias de funcionalización consistieron en que en la primera de ellas se empleó la reacción de Fenton con la finalidad de incorporar grupos –OH reactivos a partir de los cuales se pudiera introducir el sistema de iniciación de ATRP (Fenton+ATRP), mientras que en la segunda metodología se emplearon sales de diazonio para incorporar grupos –COOH reactivos a la superficie de los NTCs, a partir de los cuales se pudiera introducir el sistema de iniciación de ATRP (sales de diazonio+ATRP) seleccionado.

II.2.1.1 Funcionalización empleando la reacción de Fenton+ATRP

II.2.1.1.1 Análisis Retrosintético

En el análisis retrosintético se anticipó que los nanotubos de carbono funcionalizados con cadenas de PS (NTC-FPS) podrían obtenerse a partir del macroniciador que se esquematiza en la Figura II.9, lo cual implicaría la polimerización por la técnica de ATRP. El siguiente análisis retrosintético consistió en la desconexión del enlace éster de dicho macroiniciador, el cual podría obtenerse a partir de los los NTCs conteniendo grupos –OH (NTC-OH) y α -bromo bromuro de propionilo. Finalmente, tal como se comentó previamente, los NTC-OH podrían obtenerse a partir de NTCs efectuando la reacción de Fenton.

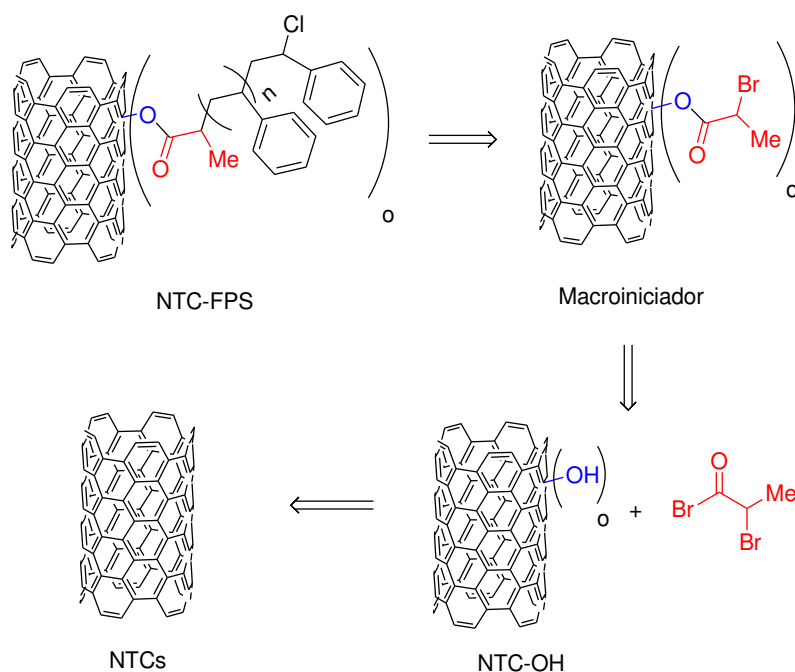


Figura II.9 Análisis retrosintético para la estrategia Fenton+ATRP.

II.2.1.1.2 Síntesis

La reacción de Fenton fue llevada a cabo durante 8 h según las condiciones descriptas en literatura (10). Luego de la reacción, el producto obtenido se filtró y purificó mediante sucesivos lavados con agua y etanol. Posteriormente, se realizó el tratamiento de secado a 120 °C durante 3 h en entufa de vacío, para obtener los nanotubos con grupos –OH. (NTC-OH). Según el esquema sintético planteado previamente, los NTC-OH se hicieron reaccionar con α -bromuro de bromopropionilo para dar el correspondiente macroiniciador NTC-FI. Posteriormente, se purificó y caracterizó el nuevo producto para luego realizar la polimerización de estireno mediante ATRP, obteniendo de este modo los nanotubos funcionalizados con poli(estireno) (NTC-FPS) como se indica en la Figura II.10.

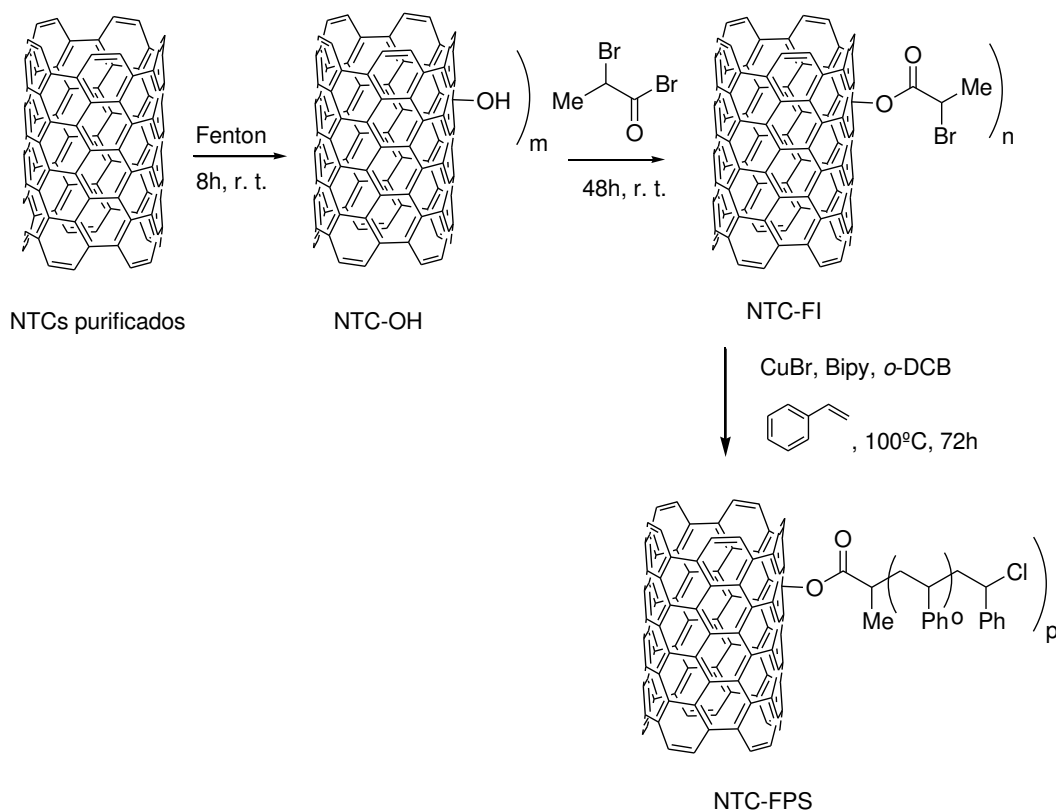


Figura II.10 Esquema de síntesis de NTC-FPS mediante la estrategia de Fenton+ATRP.

Los rendimientos de las sucesivas reacciones realizadas sobre los NTCs fueron bajos debido a la considerable pérdida de masa en los sucesivos pasos de purificación y filtración así como también a la concomitante formación de PS homopolímero producto de la iniciación térmica. En general, partiendo de 73 mg NTCs se lograron obtener 76 mg de NTC-FPS.

II.2.1.1.3 Caracterización por espectroscopía infrarroja por transformada de Fourier (IR-FT)

Las sucesivas reacciones para obtener NTC-FPS fueron analizadas mediante IR-FT, cuyos espectros se presentan en la Figura II.11. Como puede observarse, en el espectro de NTC-OH se aprecia la aparición de una señal débil a 3400 cm^{-1} característica de la vibración del enlace O-H, el cual no se observó en el espectro correspondiente a NTCs-purificados. Es

muy importante destacar que el espectro de IR-FT de los NTC-OH presentó además una nueva señal en la región de 1100 cm^{-1} la cual es atribuible a los nuevos enlaces C-O generados en el proceso oxidativo. Por otro lado, es destacable que el proceso Fenton tal como fue realizado no conduce a la formación de grupos carbonilos, lo cual es consistente con los resultados previamente obtenidos por Escobar y col. (10). El espectro de IR-FT correspondiente a NTC-FI presentó como señales características bandas a 1730 cm^{-1} , atribuible al grupo carbonilo del macroiniciador, así como también a 2925 cm^{-1} , típica del estiramiento C-H del macroiniciador. Luego de la reacción de polimerización de estireno desde las paredes de los NTCs, se obtuvo el producto final NTC-FPS cuyo espectro infrarrojo presentó algunas señales atribuibles a las cadenas de poli(estireno) (PS). Por un lado, se observó una banda de baja intensidad centrada en 3000 cm^{-1} , la cual estaría relacionada con el estiramiento $Csp^2\text{-H}$ (mayor a 3000 cm^{-1}) y $Csp^3\text{-H}$ (menor a 3000 cm^{-1}). Por otro lado, también se asignó el doblete a 1458 y 1427 cm^{-1} , como señal característica de la presencia de las cadenas de PS.

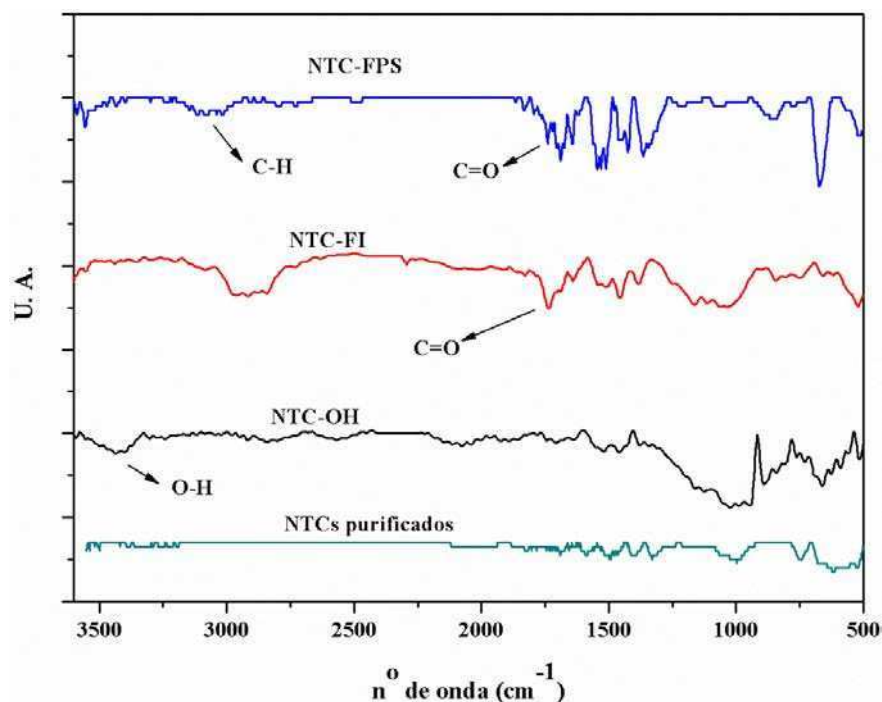


Figura II.11 Espectros IR-FT de los distintos productos involucrados en la síntesis de NTC-FPS por la estrategia Fenton+ATRP.

Sin embargo, tal como puede apreciarse en el espectro IR-FT de NTC-FPS, la baja intensidad de la señal a 3000 cm^{-1} y 1500 cm^{-1} indicó que la reacción de funcionalización con cadenas de PS ocurrió con un bajo rendimiento, lo cual se confirmó por el análisis termogravimétrico.

II.2.1.1.4 Análisis Termogravimétrico

Las termogravimetrías de las muestras NTCs purificados, NTC-FI, NTC-FPS y PS homopolímero se llevaron a cabo desde temperatura ambiente hasta $800\text{ }^{\circ}\text{C}$ como se muestra en la Figura II.12. El análisis termogravimétrico de este tipo de muestras brinda información muy importante porque en base a las diferencias en las estabilidades térmicas de la funcionalidad orgánica y los nanotubos, se puede determinar el contenido aproximado de polímero incorporado a los nanotubos. Esta información es de gran relevancia a la hora de utilizar dicho material como refuerzo de un material compuesto, tal como se planteó en los objetivos de la presente tesis.

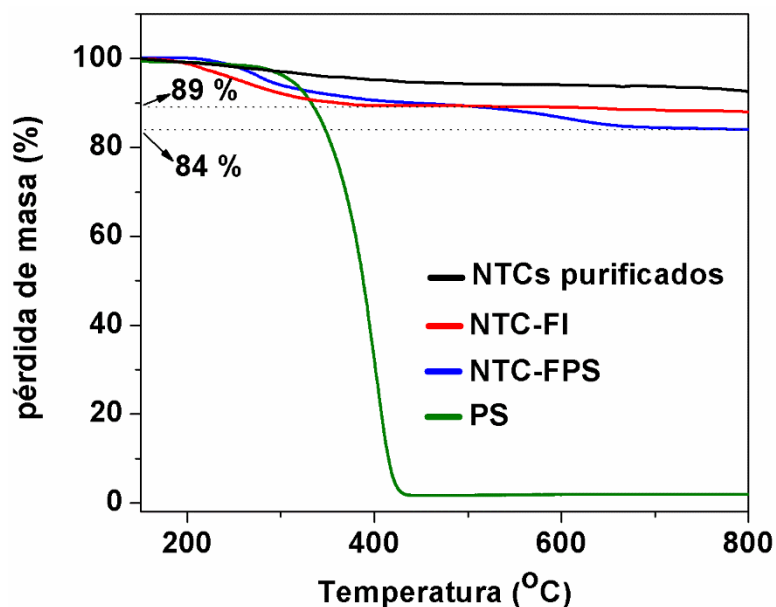


Figura II.12 Termogramas de NTC-FPS, NTC-FI, NTC purificados y PS homopolímero realizados en atmósfera de nitrógeno.

La primera observación que puede realizarse a partir de estos resultados, es que todas las muestras conteniendo nanotubos de carbono son estables térmicamente hasta al menos 800 °C. Este hecho es muy importante, ya que indica que la funcionalización covalente realizada a los nanotubos no afectó considerablemente la estabilidad de los mismos. Por el contrario, el poli(estireno) presenta una pérdida de masa principal alrededor de 400 °C, correspondiente a la degradación del mismo.

En el rango de temperaturas analizado, se puede observar que los NTCs purificados, presentan una leve pérdida de masa de un total de 6 %, las cuales puede deberse a una pequeña fracción de nanotubos con una mayor densidad de defectos y por lo tanto, de menor estabilidad térmica.

Por su parte, la muestra NTC-FI presentó una pérdida de masa total de 11 % entre 200 y 350 °C, atribuible principalmente al material orgánico incorporado en el macroiniciador. Es importante destacar que dicho material orgánico descompone a menores temperaturas que la correspondiente al poli(estireno), indicando una menor estabilidad térmica.

Por último, la muestra NTC-FPS presentó una pérdida de masa total en el rango de temperaturas analizado de 16 %, el cual es el máximo valor de todas las muestras conteniendo nanotubos. Dicha pérdida de masa se produjo entre 225 y 620 °C y se atribuye a la descomposición del material orgánico incorporado, tanto en las reacciones para obtener el macroiniciador, como en la reacción de polimerización de estireno. Más allá de que la pérdida de masa del material orgánico de NTC-FPS ocurrió en un rango amplio de temperaturas pueden apreciarse al menos dos mecanismos de descomposición (dos saltos en la curva azul de la Figura II.12). Esto podría deberse probablemente a la presencia de grupos macroiniciadores que no reaccionaron durante el proceso de ATRP y por lo tanto presentan un mecanismo de degradación diferente al de las cadenas de PS incorporadas a los nanotubos. De todas formas, esta situación no es evidente y debe aclararse que las cadenas poliméricas de PS podrían modificar localmente la conductividad térmica del material y esto a su vez producir cambios en los mecanismos de degradación de la muestra.

Con la finalidad de estimar el contenido de PS en la muestra NTC-FPS, se tomaron en cuenta los valores de pérdida de masa hasta 620 °C para la muestra NTC-FPS (16 %) y NTC-I (11 %), temperatura a partir de la cual se consideró que todo el material orgánico se encontró completamente degradado. A partir de esos valores, se obtuvo que el porcentaje de PS incorporado en el proceso de funcionalización fue de alrededor de 5 %. Debido al bajo rendimiento de la funcionalización se decidió analizar otra estrategia de funcionalización. Un aspecto muy importante que podría justificar el bajo rendimiento de la polimerización es la gran proximidad existente entre el macroiniciador y la superficie de los NTCs.

II.2.1.2 Funcionalización empleando sales de diazonio+ATRP

II.2.1.2.1 Análisis retrosintético

En el análisis retrosintético se anticipó que los nanotubos de carbono funcionalizados con cadenas de PS (NTC-PS) mediante la metodología sales de diazonio+ATRP podrían obtenerse a partir del macroiniciador (NTC-I) que se esquematiza en la Figura II.13, lo cual implicaría la polimerización por la técnica de ATRP en forma análoga a lo previamente analizado para la técnica Fenton+ATRP. El siguiente análisis retrosintético consistió en la desconexión del enlace éster de dicho macroiniciador, el cual podría obtenerse a partir de los NTCs conteniendo grupos –OH terminales (NTC-OHt) y α -bromo bromuro de propionilo. Posteriormente, desconectando la unión éster de NTC-OHt se anticipó que éstos podrían ser accesibles a partir de NTCs conteniendo grupos –COOH (NTC-COOH) y etilenglicol. Finalmente, los NTC-COOH por su parte, podrían obtenerse a partir de NTCs efectuando la reacción de sales de diazonio, previamente analizada.

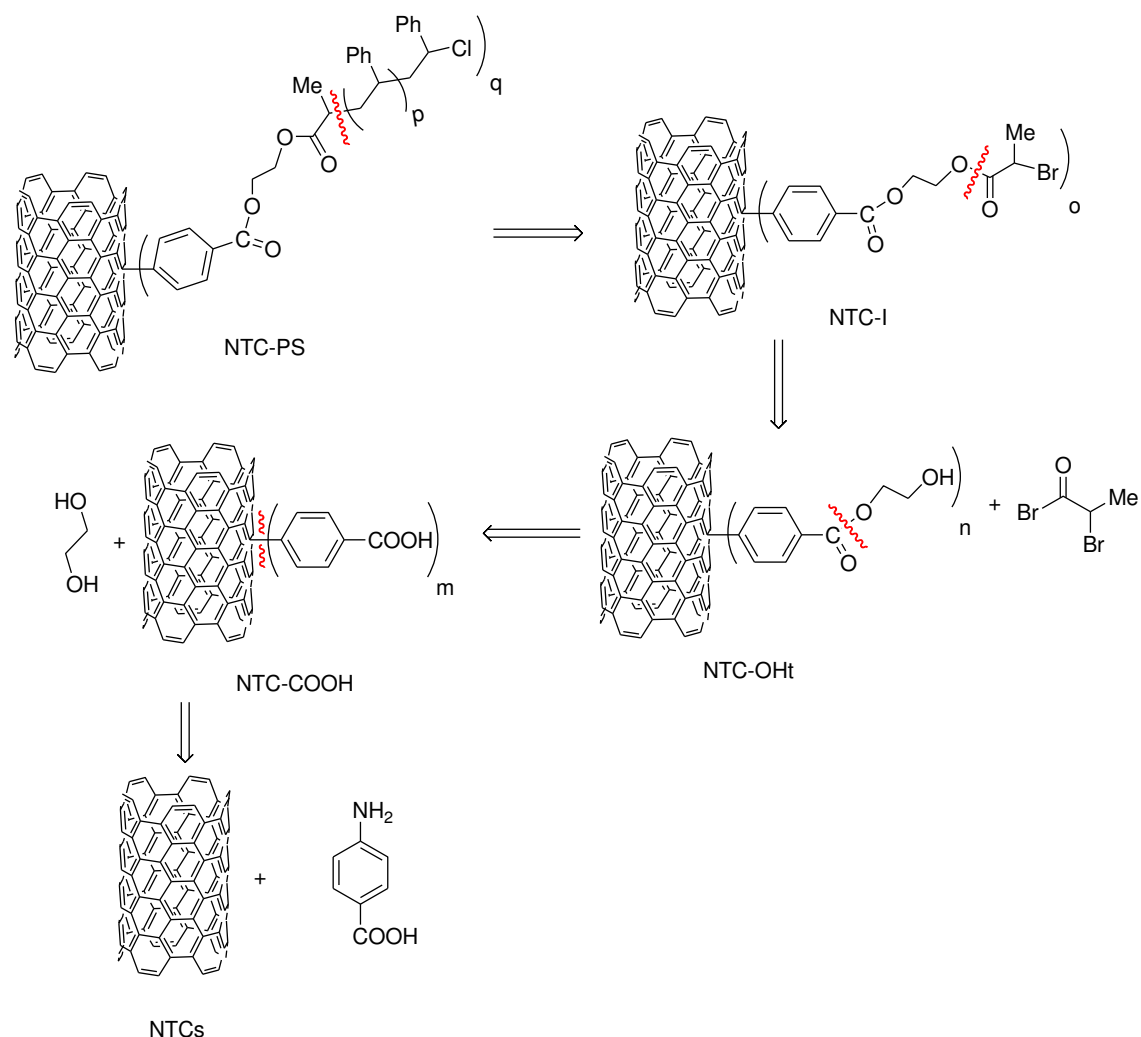


Figura II.13 Esquema del análisis retrosintético de la estrategia sales de diazonio+ATRP.

II.2.1.2.2 Síntesis

El esquema sintético propuesto para esta metodología se presenta en la Figura II.14. Como puede apreciarse, en la primer reacción se incorporaron grupos --COOH reactivos a la superficie de los NTCs. Dicha reacción se realizó tal como fue descrito previamente por Bahr y col. (12) mezclándose los NTCs purificados con ácido *p*-aminobenzoico en *o*-diclorobenceno (*o*-DCB) para luego incorporar nitrito de isoamilo. Al cabo de 5 h a 60 °C, el producto obtenido se suspendió y dispersó en dimetilformamida aplicando ultrasonido,

para luego ser filtrado y lavado sucesivas veces (12). Posteriormente, los grupos –COOH obtenidos se hicieron reaccionar con exceso de cloruro de tionilo durante 2 h a reflujo, para obtener el correspondiente cloruro de ácido más reactivo. Luego de ello, y sin purificación intermedia, se adicionó al medio de reacción exceso de etilenglicol, de forma de obtener NTCs incorporando grupos alcoholes terminales. A partir de este paso, se prosiguió con una secuencia de dos reacciones para obtener el macroiniciador de ATRP y posteriormente la polimerización de estireno, de forma análoga al caso de la funcionalización utilizando el método de Fenton previamente descripto.

Los rendimientos de la reacciones fueron bajos, principalmente por la pérdida de una cantidad significativa de masa en los sucesivos pasos de purificación, y filtración así como también a la concomitante formación de PS homopolímero producto de la iniciación térmica. En general, partiendo de 73 mg NTCs se lograron obtener 90 mg de NTC-PS, siendo el aumento de masa significativamente superior que en el caso de la técnica de Fenton+ATRP. Este hecho puede deberse a los distintos procesos químicos involucrados en ambas metodologías de funcionalización, así como también a la utilización de etilenglicol como extendedor de cadena en la estrategia sales de diazonio+ATRP, lo cual podría favorecer el proceso de polimerización de estireno aumentando la distancia entre el iniciador y la superficie de los NTCs.

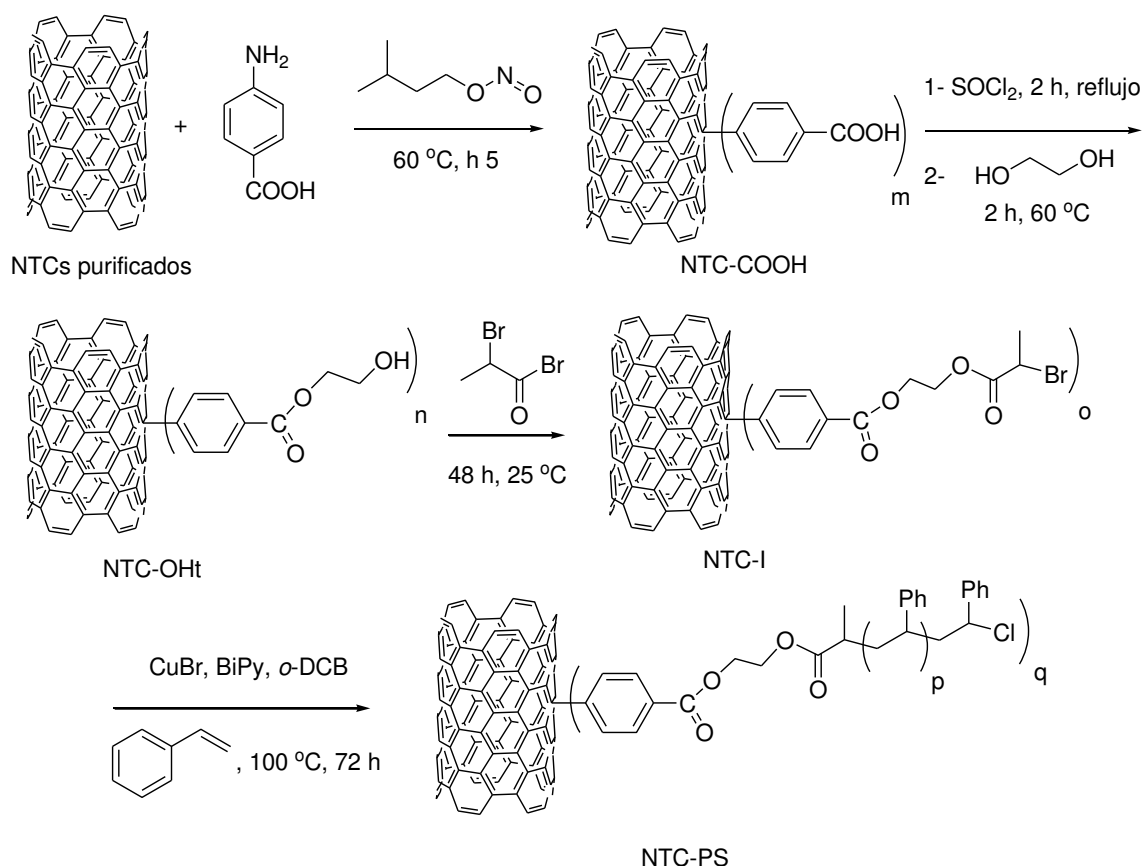


Figura II.14. Esquema de la síntesis de NTC-PS mediante la estrategia de sales de diazonio+ATRP.

II.2.1.2.3 Análisis de espectroscopía infrarroja por transformada de Fourier

Con la finalidad de evaluar los sucesivos pasos de reacción del esquema de síntesis de nanotubos funcionalizados con PS por la estrategia de sales de diazonio+ATRP en la Figura II.15 se presentan, con fines comparativos, los espectros de IR-FT de los NTCs purificados empleados como material de partida en la síntesis, los nanotubos funcionalizados con el macroiniciador (NTC-I), los nanotubos funcionalizados con PS (NTC-PS) y el espectro del correspondiente homopolímero de poli(estireno).

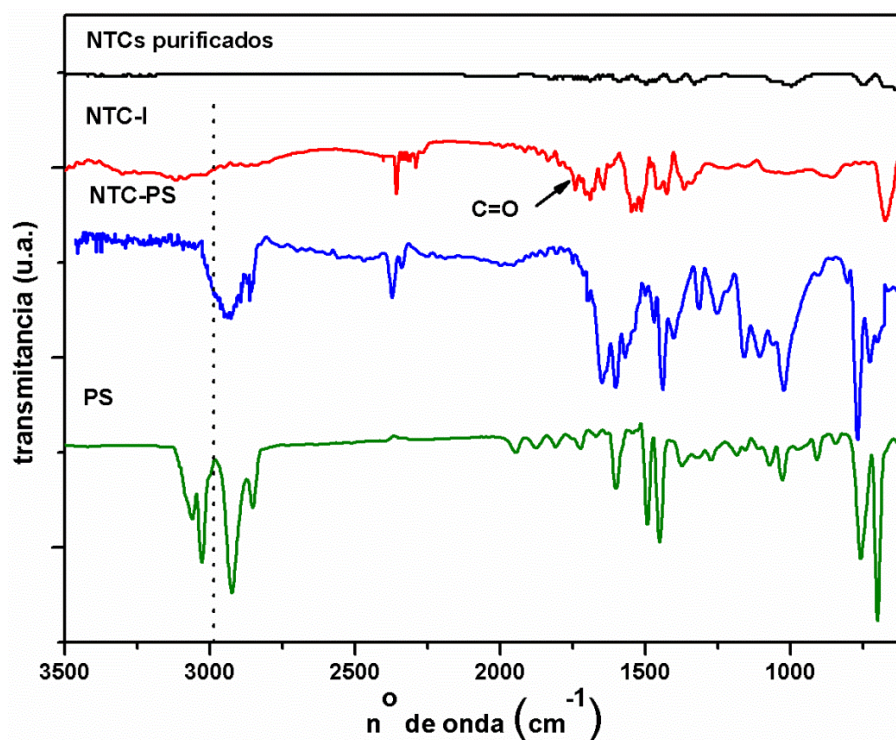


Figura II.15 Espectros IR-FT de NTC-PS; NTC-I; NTCs purificados y poli(estireno) homopolímero.

A diferencia de los NTCs purificados, los cuales presentan las típicas señales de baja intensidad de los nanotubos de carbono (13), en el espectro de NTC-I pueden observarse alrededor de 1740 cm^{-1} las señales características de los grupos carbonilos presentes en el macroiniciador, así como también una señal ancha comprendida entre 2750 y 3120 cm^{-1} correspondiente a los estiramientos C-H de carbonos sp^3 y sp^2 , respectivamente. Estas señales se consideraron como señales diagnóstico de la formación del macroiniciador.

Por su parte, en el espectro de NTC-PS se pueden destacar las señales características de PS: bandas fuertes a 2850 y 2920 cm^{-1} y un hombro pequeño a 2950 cm^{-1} asociado al estiramiento C-H de las cadenas de PS (14,15). Además, en la región entre 1420 cm^{-1} y 1500 cm^{-1} se observan las señales características del anillo aromático de poli(estireno) debidas a estiramientos C=C. Además, se pueden observar bandas intensas a 700 cm^{-1} y 750 cm^{-1} , asociadas al modo de deformación fuera del plano característico de anillos aromáticos monosustituídos correspondientes a los anillos fenilos de las cadenas de poli(estireno) (16).

Por otro lado, como puede verse en la Figura II.15, el espectro de NTC-PS presentó diferencias en cuanto a las intensidades relativas de las bandas a 1420 cm^{-1} y 1500 cm^{-1} respecto a las mismas bandas en el PS original, lo cual es consistente con los resultados obtenidos por Wu y col. para nanotubos de carbono funcionalizados covalentemente con poli(estireno) (13).

Según el análisis previo de los espectros infrarrojos, los resultados obtenidos mediante la estrategia de funcionalización con sales de diazonio+ATRP fueron más satisfactorios que los correspondientes a los de la estrategia de funcionalización Fenton+ATRP, y por lo tanto se decidió hacer una caracterización exhaustiva del producto NTC-PS así obtenido que permitiera determinar el grado de funcionalización y las características morfológicas de los NTCs con cadenas de PS así como también analizar la posibilidad de dispersarlos en solventes orgánicos tales como tolueno.

II.2.1.2.4 Análisis Termogravimétrico

Las termogravimetrías de las muestras NTCs purificados, NTC-I, NTC-PS y PS homopolímero se llevaron a cabo desde temperatura ambiente hasta $800\text{ }^{\circ}\text{C}$ tal como se muestra en la Figura II.16.

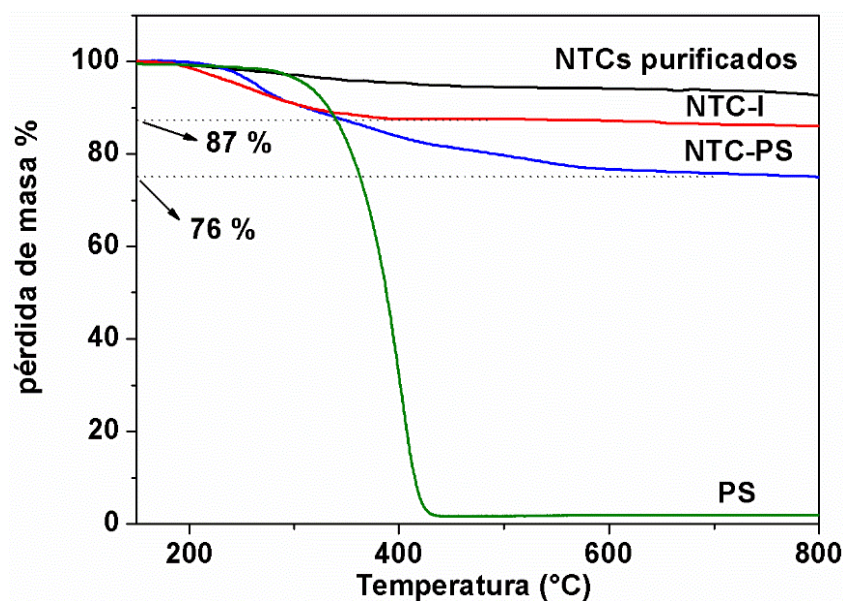


Figura II.16. Termogramas de NTC-PS, NTC-I, NTC purificados y PS homopolímero realizados en atmósfera de nitrógeno.

La muestra NTC-I presentó una pérdida de masa total de 13 % entre 200 °C y 350 °C, mientras que la muestra NTC-PS presentó una pérdida de masa total de 24 %. En forma análoga al análisis realizado para la estrategia de funcionalización Fenton+ATRP, se determinó que el porcentaje de PS incorporado en el proceso de funcionalización sales de diazonio+ATRP fue de alrededor de 11 %, el cual es significativamente superior al obtenido para la estrategia Fenton+ATRP. Si bien este resultado de funcionalización podría considerarse como un valor relativamente bajo respecto de trabajos previamente publicados (15), es importante considerar que cuanto mayor sea el grado de funcionalización, mayor será el número de defectos incorporados en las paredes de los NTCs, lo cual deterioraría sus propiedades. Por otro lado, tampoco sería deseable obtener nanotubos conteniendo cadenas poliméricas de alto peso molecular, debido a que esta situación podría dificultar la posterior disolución de dichas cadenas poliméricas en solventes de interés.

II.2.1.2.5 Cromatografía de Exclusión por Tamaño

Una de las grandes ventajas que posee la técnica de ATRP frente a las polimerizaciones aniónicas en cuanto a la funcionalización covalente con cadenas poliméricas desde la superficie de los nanotubos de carbono, es el hecho de que es una técnica compatible con grupos funcionales, tales como ésteres. Estos pueden ser hidrolizados en etapas posteriores con la finalidad de separar las cadenas poliméricas de los nanotubos y determinar la distribución de pesos moleculares de las mismas. Esta información es muy relevante debido a que en caso de que los NTC-PS fueran incorporados como refuerzo de materiales compuestos de matriz polimérica, es necesario conocer el peso molecular medio másico/numérico de las cadenas poliméricas incorporadas. Además, esta información en combinación con el resultado extraído del análisis termogravimétrico, puede emplearse para estimar la densidad de funcionalización de las cadenas poliméricas.

Por lo tanto, con la finalidad de determinar el peso molecular medio másico y numérico de las cadenas de PS incorporadas covalentemente en la superficie de los NTCs, se procedió a efectuar una reacción de hidrólisis de las uniones éster presentes en el macroiniciador empleando un medio básico según la metodología publicada por Kong y col. (14), como se muestra en la Figura II.17. Mediante dicha reacción, se logró separar las cadenas de PS de los NTCs para luego realizar una cromatografía de exclusión por tamaño del polímero resultante. De esta manera, se pudo determinar de forma relativa el peso molecular medio numérico de las cadenas de PS injertadas, siendo éste de 9200 g/mol con un índice de polidispersidad de 1,3. El índice de polidispersidad resultó ser inferior a los valores esperados para este tipo de polimerización iniciada desde un soporte sólido (17). Si bien la técnica de ATRP empleada en este trabajo generalmente permite obtener índices de polidispersidad bajos, se atribuyó este resultado principalmente al efecto que tuvo la purificación por reprecipitación del polímero resultante. En dicho procedimiento, es común perder oligómeros y cadenas poliméricas de bajo peso molecular, que permanecen en solución, y de esta forma contribuyen a la disminución del índice de polidispersidad.

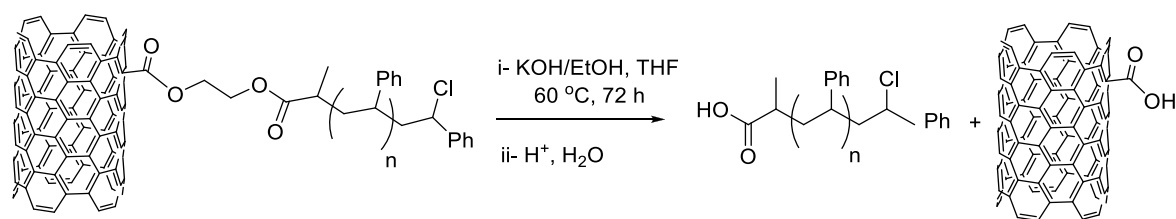


Figura II.17. Esquema de la reacción de hidrólisis en medio básico de las uniones éster de NTC-PS

A partir de los resultados de TGA y GPC fue posible calcular de manera aproximada el número de cadenas incorporadas por cada nanotubo en el proceso de funcionalización. Para ello fue necesario calcular la densidad de los NTCs según la ecuación I.1 (18).

$$\delta_{NTC} = \frac{M_{NTC}}{V_{NTC}} = \delta_{graf} \left[1 - \left(\frac{d_{int}}{d_{ext}} \right)^2 \right] \quad (II.1)$$

siendo δ_{NTC} la densidad de los NTCs, M_{NTC} la masa de los NTCs, V_{NTC} el volumen de los NTCs, δ_{graf} la densidad del carbono grafito, d_{int} y d_{ext} los diámetros interno y externo de los NTCs, respectivamente. Los diámetros externos e internos fueron determinados a partir de los valores promedios que se obtuvieron de las imágenes de microscopía electrónica de transmisión (TEM) resultando ser de 15 y 7 nm, respectivamente. Tomando como valor de la densidad del carbono grafito (18), se obtuvo una densidad de NTCs de 1,8 g/cm³. Asumiendo una distribución homogénea de cadenas de PS a lo largo de NTC-PS y un largo promedio de 3 μm, tal como se publicó previamente para los mismo nanotubos purificados a partir de imágenes de microscopía electrónica de transmisión, (19) el número de cadenas de PS por nanotubo fue calculado aproximadamente en 5,2 x 10³. Este resultado también puede expresarse como que tan sólo un átomo de carbono de la pared externa de los NTCs fue funcionalizado con PS cada 1047 átomos de carbono de la pared externa de los NTCs (considerando una masa de 0,77 mg por cada m² de pared externa de los NTCs).

Con la finalidad de realizar una comparación con otros resultados previamente publicados sobre funcionalización de NTCs con cadenas de PS, se calculó que se introdujeron $1,22 \times 10^{-5}$ moles de cadenas de PS por cada gramo de NTC-PS. Este valor es un orden de magnitud menor a los resultados reportados por Baskaran y col. (15), quienes obtuvieron nanotubos funcionalizados covalentemente con cadenas de PS conteniendo un 23 % p/p de polímero con un valor de Mn de 858 g/mol, lo cual es equivalente a introducir $2 \cdot 10^{-4}$ moles de cadenas de PS por cada gramo de nanotubos funcionalizados. Con respecto a esto, cabe recordar que cuanto mayor es el grado de funcionalización de los NTCs, mayor es el número de enlaces C-C de la pared de los mismos que se rompen. Esto, como consecuencia, deteriora las propiedades de los NTCs.

II.2.1.2.6 Microscopía Electrónica de Transmisión

Para analizar los cambios morfológicos que ocurrieran sobre las paredes de los NTCs luego de la funcionalización con cadenas de poli(estireno), se colectaron imágenes de microscopía electrónica de transmisión (TEM), técnica ampliamente utilizada para observar directamente la forma en que se disponen las cadenas poliméricas alrededor de los NTCs (1). La Figura II.18 muestra las imágenes TEM de baja y alta resolución correspondientes a los NTCs purificados, lo cual es importante para determinar el estado inicial de los nanotubos empleados. Como puede verse en la imagen a, de baja resolución, la muestra NTCs consiste en nanotubos con diámetros variables presentando, la mayoría de ellos, regiones curvadas producto de la existencia de defectos. Además se observan con buena definición dos regiones en cada uno de los nanotubos. Por un lado, una zona más oscura en los bordes de los nanotubos correspondiente a las paredes de los mismos y por otro, una región interna más clara asociada al canal de los NTCs. Esto se puede apreciar con más claridad en las imágenes b y c de alta resolución de la Figura II.18. En estas últimas imágenes pueden observarse las múltiples paredes que poseen los nanotubos. Como observación general, las paredes externas de los NTCs purificados resultaron bien definidas, sin presencia de carbón amorfo producto del proceso de purificación al que fueron sometidos.

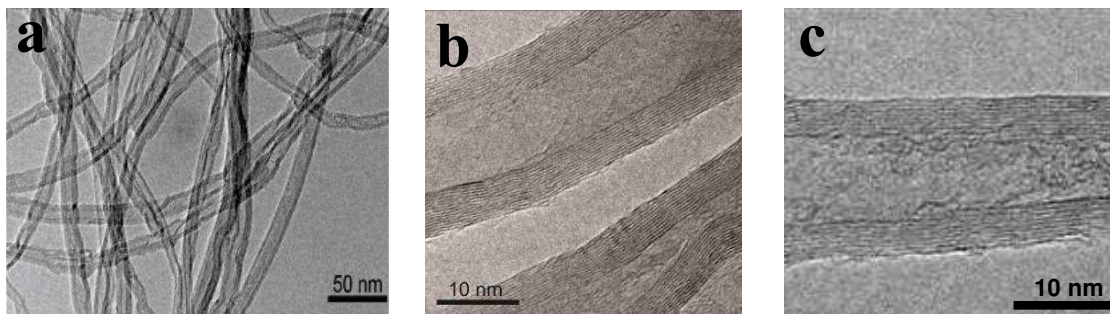


Figura II.18 Imágenes de TEM de baja y alta resolución para la muestra NTCs purificados

La Figura II.19 presenta las imágenes TEM correspondientes a la muestra NTC-PS. En las imágenes de baja resolución se observó que los nanotubos preservaron sus relaciones de aspecto, lo cual indicó que el proceso de funcionalización no redujo mayormente sus dimensiones. En las imágenes de alta resolución de NTC-PS puede observarse una capa más externa de característica amorfa, tal como cabe esperarse por la presencia de polímeros (13). En este caso, dicha capa exterior se atribuyó a la presencia de las cadenas de poli(estireno) incorporadas en el proceso de funcionalización. Si bien no toda la superficie de los NTCs fue recubierta por las cadenas poliméricas, resulta interesante notar que las mismas se dispusieron enrollando a los nanotubos y no en forma de agregados aislados. Este hecho probablemente se relacione con que las cadenas de PS podrían encontrarse asociadas a las paredes de los NTCs mediante interacciones π - π *stacking* entre los grupos fenilos de las cadenas de PS y el sistema π -conjugado de la superficie de los nanotubos. Este escenario es consistente con los resultados que se obtuvieron en esta tesis mediante funcionalización de los NTCs con otros polímeros con propiedades electrónicas diferentes tales como poli(acrilonitrilo) y poli(4-vinilpiridina), los cuales se presentan en el Anexo I.

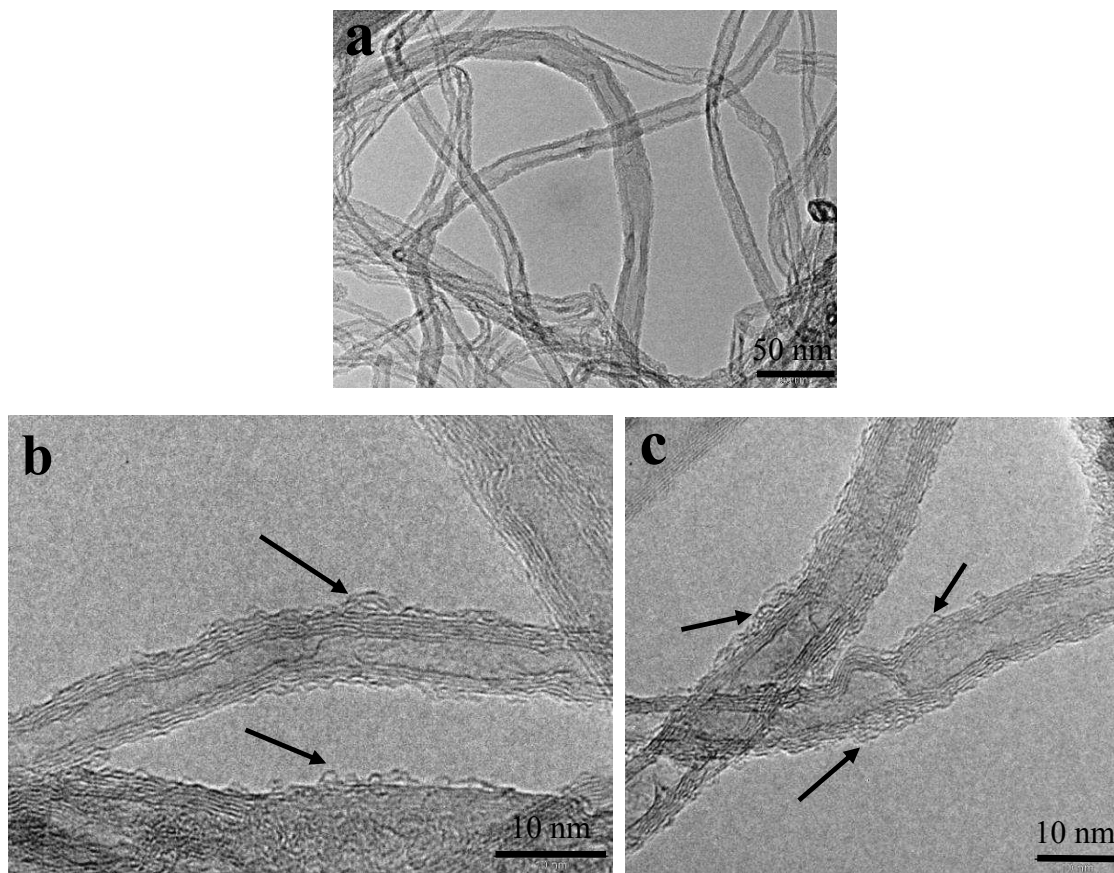


Figura II.19 Imágenes de TEM de baja y alta resolución para la muestra NTC-PS. Las flechas de las imágenes de alta resolución destacan las cadenas poliméricas del material.

II.2.1.2.7 Dispersiones de NTC-PS

Una vez sintetizados y caracterizados los NTC-PS, se buscaron las condiciones adecuadas para poder dispersarlos en solventes orgánicos de interés como tolueno, THF, xileno, así como también mezclas de xileno/alcohol isobutílico con proporciones variables. Los ensayos consistieron en incorporar 0,1 mg de NTC-PS a 10 mL del solvente en estudio y sonicar durante 60 min. Al cabo de ese tiempo, la estabilidad de las dispersiones obtenidas se analizó visualmente en función del tiempo. Desafortunadamente, todas las condiciones estudiadas no condujeron a dispersiones estables por más de 2 min, observándose en todas ellas la formación de aglomerados que rápidamente decantaban, al igual que los nanotubos no funcionalizados.

En este punto, y en base a los resultados de TEM previamente presentados, se consideró la posibilidad de que las cadenas de poli(estireno) incorporadas a los NTCs estuviesen lo suficientemente adsorbidas sobre las superficies de los mismos (interacciones de π - π *stacking*) que no pudieran disolverse adecuadamente en el solvente y por lo tanto no ejercieran su efecto estabilizante en las dispersiones obtenidas. Bajo esta hipótesis, sería necesario incorporar algún solvente o cosolvente para formar las dispersiones de NTC-PS en el cual las cadenas de PS fuesen altamente solubles. Por este motivo, se decidió incorporar dodecanotiol como cosolvente debido al alto parámetro de solubilidad que presenta el poliestireno en dicho solvente (20). De esta manera se realizaron nuevamente los ensayos de dispersión, empleando tolueno como solvente y dodecanotiol (DT) como cosolvente. Luego del tratamiento con ultrasonido por 60 min, se volvió a analizar la estabilidad de la dispersión, y afortunadamente ésta aumentó notablemente. En la Figura II.20 se presentan las fotografías de las dispersiones de los nanotubos de carbono empleando tolueno como solvente. Los frascos de la izquierda corresponden a las dispersiones de NTC-PS en presencia del cosolvente DT, los frascos en el medio corresponden a las dispersiones de NTC-PS en ausencia de DT y los frascos de la derecha corresponden a las dispersiones de NTCs purificados en presencia de DT. A su vez la imágenes a, b y c fueron tomadas a tiempos 2, 10 y 40 min, respectivamente, a partir del momento en que finalizó la preparación de las dispersiones por ultrasonido.



Figura II.20. Fotografías de las dispersiones de NTCs en tolueno: NTC-PS/DT (izquierda); NTC-PS sin DT (medio); NTCs purificados/DT (derecha). Las imágenes a,b y c corresponden a las fotografías de cada dispersión tomadas luego de 2, 10, y 40 min después de su preparación, respectivamente.

Como puede observarse en la Figura II.20, las dispersiones de NTC-PS en presencia de DT resultaron altamente estables, sin observarse formación de aglomerados. Por el contrario, como se había comentado previamente, las dispersiones de NTC-PS en tolueno sin emplear DT resultaron inestables, presentando aglomerados a los 2 min de su preparación y que decantaron antes de los 10 min posteriores a su preparación. Asimismo, y con la finalidad de descartar algún efecto del cosolvente, las dispersiones de NTCs purificados en presencia de DT resultaron altamente inestables, como era de esperar según la gran tendencia a formar aglomerados que presentan los NTCs.

A partir de estos resultados, resultaría posible emplear mezclas de tolueno/DT como sistema de solventes para obtener dispersiones de NTC-PS altamente estables a partir de las cuales se podrían preparar materiales compuestos con NTCs como refuerzo.

Es válido destacar que, más allá de que no se muestre, también se observó un aumento considerable en la estabilidad de las dispersiones de NTC-PS empleando como sistema de solventes mezclas THF/DT, por lo cual este tratamiento podría resultar general.

El aumento de la estabilidad de las dispersiones de NTC-PS en presencia de DT (NTC-PS/DT) respecto de las correspondientes a NTC-PS en ausencia de DT y NTCs purificados en presencia de DT (NTCs purificados/PS), puede interpretarse por el efecto de las interacciones dipolo-dipolo entre las moléculas de DT y las cadenas de PS incorporadas en la superficie de los NTCs. Estas interacciones podrían permitir que las cadenas de PS, fuertemente asociadas a la superficie de los NTCs en un estado inicial, se desplegaran total o parcialmente quedando disueltas en el sistema de solventes empleado.

II.2.1.2.8 Espectroscopía UV-vis

Con la finalidad de obtener alguna evidencia experimental que diera cuenta de las interacciones entre las cadenas de PS y las moléculas de DT, las cuales ocurrirían cuando las cadenas estuvieran parcial o totalmente disueltas, se realizaron los espectros UV-vis de las suspensiones NTC-PS/DT NTC-PS y NTCs purificados/DT en THF grado HPLC, los cuales se presentan en la Figura II.21. Por otro lado, debido a la baja estabilidad de las dispersiones

de NTC-PS en THF, las cuales presentaron aglomerados a partir de los 2 min, fue necesario realizar el espectro UV-vis inmediatamente después de finalizado el proceso de sonicado por 60 min mediante el que se prepararon las dispersiones.

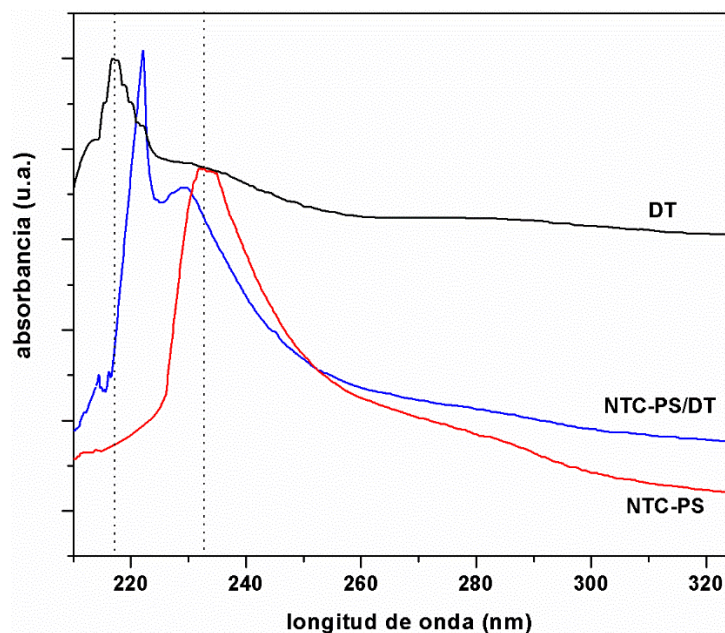


Figura II.21 Espectros UV-vis en THF correspondientes a NTC-PS/DT, NTC-PS, y DT.

Como puede observarse en la Figura II.21, la muestra NTC-PS presentó un máximo de absorbancia a 233 nm, atribuible a las transiciones $\pi-\pi^*$ características de los anillos aromáticos de las cadenas de poli(estireno). Esta transición sufrió un corrimiento hipsocrómico de 4 nm (229 nm) para el espectro correspondiente a NTC-PS/DT como puede observarse en el espectro correspondiente. Por otro lado, el máximo de absorbancia en el espectro de DT presenta un corrimiento batocrómico de 5 nm, pasando de 217 a 222 nm en el caso del espectro de NTC-PS/DT. Estos corrimientos en los máximos de absorbancia de los distintos espectros UV-vis dan evidencia que al entrar en contacto las cadenas de PS con las moléculas de DT, se producen interacciones que alteran las transiciones electrónicas asociadas. Además, esta evidencia es consistente con el alto parámetro de solubilidad de PS en DT y la gran estabilidad observada únicamente para la dispersión de NTC-PS en presencia

de DT. A partir de estos resultados, resultó posible proponer que la incorporación de DT en el sistema es necesaria para disolver parcial o totalmente las cadenas de PS, las cuales se encuentran íntimamente asociadas, en un estado inicial, a la superficie de los NTCs. En el estado disuelto las cadenas poliméricas generarían suficiente impedimento estérico entre los nanotubos de carbono para impedir que éstos se aproximen entre sí y formar aglomerados, como se esquematiza en la Figura II.22.

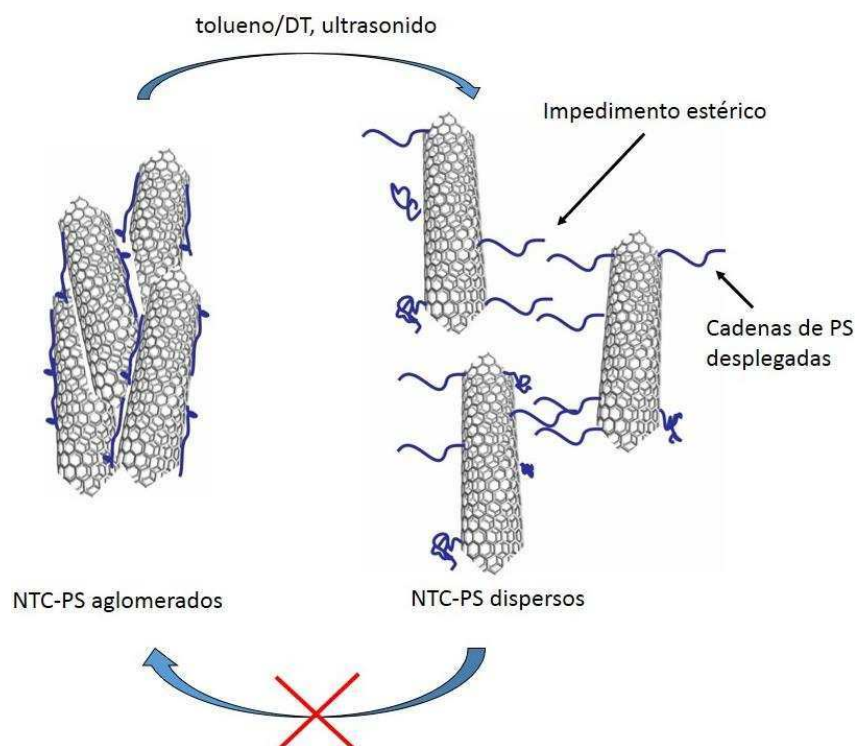


Figura II.22. Esquema de la obtención de dispersiones estables de NTC-PS.

II.2.2 Materiales compuestos polímero/NTCs

Una vez encontradas las condiciones adecuadas para obtener dispersiones suficientemente estables de NTCs se decidió emplearlas para incorporar NTCs en un copolímero de bloque lineal poli(estireno-*b*-isopreno-*b*-estireno) (SIS) ya que presenta en los extremos bloques de la misma identidad química a las cadenas poliméricas incorporadas covalentemente a los NTCs.

De acuerdo a la capacidad de los copolímeros de bloque SIS de microseparar en fases, lo cual se discutirá en detalle el Capítulo III, la preparación de dichos materiales compuestos

resulta de especial interés debido a que permitiría estudiar no sólo el grado de dispersión de los NTCs dentro de los mismos, sino también analizar el posicionamiento que los NTCs adquieran dentro del material. Para tal finalidad se prepararon materiales compuestos conteniendo 0,01 % en masa de nanotubos de carbono. Los materiales compuestos preparados fueron: conteniendo NTC-PS dispersados inicialmente en el sistema de solventes tolueno/DT (NTC-PS/DT/SIS); conteniendo NTC-PS dispersados inicialmente en tolueno sin utilizar DT (NTC-PS/SIS); conteniendo NTCs purificados dispersados inicialmente en el sistema de solventes tolueno/DT (NTCs purificados/DT/SIS).

Todos los materiales compuestos se prepararon en forma de films de espesores de 7 μm con una dispersión de 1 μm . Se realizó su caracterización morfológica mediante microscopía de fuerza atómica (AFM) en el modo *tapping*. La preparación de los materiales compuestos se detalla en el Capítulo VII.

Se presenta, en primer lugar, la imagen de fase de AFM en modo tapping del copolímero de bloque SIS. Este presenta una nanoestructura compuesta por cilindros de PS con orientación paralela a la superficie del sustrato (Figura II.23a), lo cual es consistente con los estudios previos de Peponi y col. (20). Es importante destacar que los nanodominios que se observan en la imagen de fase de AFM con una coloración clara corresponden a la fase de mayor rigidez, que en el caso del copolímero SIS se atribuye a los bloques de PS. Por su parte, la fase formada por los bloques más flexibles de poli(isopreno) se observan con una coloración más oscura. Esta convención de colores se estableció por observación de las imágenes de fase de AFM y teniendo en cuenta que el contenido másico de PS en el copolímero SIS es 30 % (fracción minoritaria).

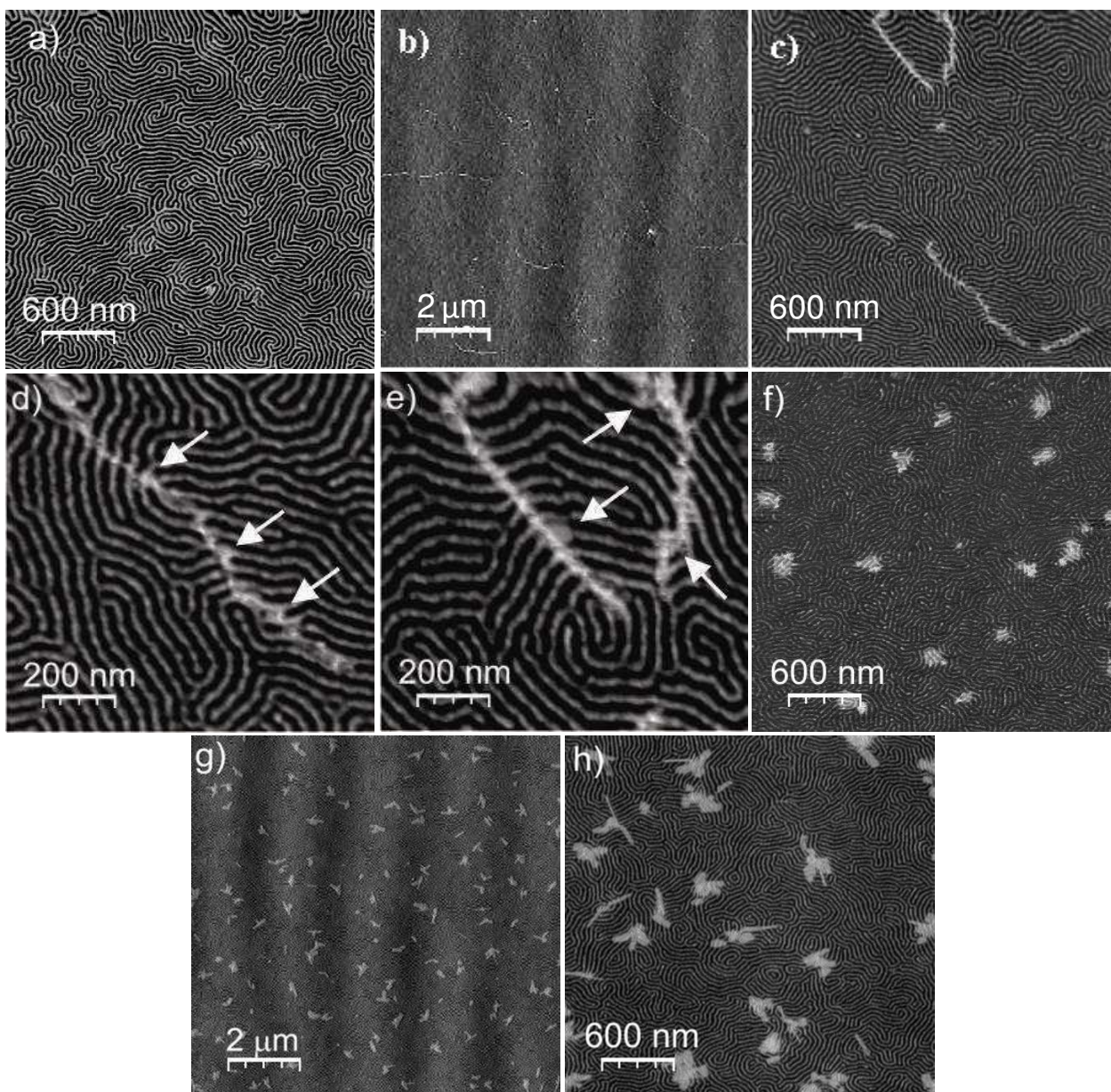


Figura II.23. Imágenes de fase de AFM de: (a) SIS, (b-e) NTC-PS/DT/SIS, (f) NTC-PS/SIS, (g-h) NTCs purificados/SIS

Analizando el material NTC-PS/DT/SIS, cuya imagen de fase AFM se presentan en las Figuras II.23 (b-e), la nanoestructura formada por el copolímero de bloque es idéntica a la que presentó en ausencia de NTC-PS. Además, puede apreciarse que los NTC-PS se encontraron aislados y en ningún caso se vieron aglomerados ni agregados de NTCs. Este hecho es altamente satisfactorio en vistas de desarrollar una estrategia para dispersar NTCs que permitiera obtenerlos de forma aislada (no aglomerada) en materiales compuestos. Con respecto a la disposición de los NTCs en la matriz polimérica, es importante destacar que éstos no se localizaron en un nanodominio específico del copolímero de bloque SIS, como se publicó previamente para nanopartículas oro o plata funcionalizadas (21,22).

Este hecho, posiblemente se relacione con el gran tamaño longitudinal ($\sim 3 \mu\text{m}$) que poseen los NTCs utilizados en esta tesis. Estudios previos realizados por Liu y col. (23) mostraron que es posible localizar NTCs funcionalizados en un dominio específico de un copolímero de bloque cuando la longitud de los NTCs no supera los 500 nm, indicando que la longitud de los NTCs es un parámetro crítico para lograr el confinamiento. En este sentido, Park y col. (24) propusieron que confinar NTCs de alta relación de aspecto (longitud/diámetro) demandaría una penalidad entrópica translacional que no se lograría compensar con la entalpía favorable que surge de la funcionalización de los nanotubos con un polímero más compatible con una de las microfases del copolímero de bloque.

Pese a no estar confinados en un dominio específico, se observó que los NTC-PS se orientaron preferencialmente en la dirección perpendicular a la de los microdominios cilíndricos del copolímero de bloque, extendiéndose a través de ambas microfases, como se destaca en las imágenes de la Figura II.23(d-e). En dichas imágenes, fue posible observar un aumento en el diámetro de los cilindros de PS del copolímero de bloque de forma localizada en las zonas señaladas con las flechas. Probablemente, este efecto de ensanchamiento local de los dominios cilíndricos de PS del copolímero de bloque se deba a que las cadenas de PS incorporadas covalentemente a los NTCs puedan interpenetrar dentro de dichos, interactuando mediante π - π *stacking*. Cabe destacar que para otro material compuesto Jeon y col. (25) informaron una interacción de tipo π - π entre los grupos fenilos de PS y NTCS con PS injertado.

Se conoce que los copolímeros de bloque pueden solubilizar homopolímeros hasta un cierto valor, a partir del cual ocurre una macroseparación de fases. El límite para la macroseparación en fases en mezclas de copolímeros de bloque y homopolímeros depende del largo de cadena relativo α definido según:

$$\alpha = N_{Mh} / N_{Mc} \quad (II.2)$$

donde N_{Mh} es el grado de polimerización del homopolímero M y N_{Mc} es el grado de polimerización del mismo componente en el copolímero de bloque.

En este sentido, los trabajos de Hashimoto (26) y Winey (27-29) han identificado tres regímenes. Si α es menor a uno, el homopolímero tiende a ser solubilizado selectivamente en el dominio correspondiente al mismo polímero del copolímero de bloque microseparado en fases. Si α es cercano a uno, el homopolímero es selectivamente solubilizado, aunque no tiende a hinchar al dominio correspondiente al copolímero de bloque, ya que se localiza preferentemente en el medio del microdominio. Finalmente, si α es mayor a uno, ocurre una macroseparación de fases con dominios del copolímero microseparado en la matriz del homopolímero.

Según estos antecedentes, se podrían interpretar los resultados obtenidos mediante AFM considerando que las cadenas de PS incorporadas covalentemente en las paredes de los NTCs presentaron un grado de polimerización menor ($M_n = 9000$ g/mol) que el correspondiente a los bloques de PS del copolímero de bloque ($M_n \sim 20000$ g/mol) (ver cromatografía de exclusión por tamaño en capítulo VII) y, por lo tanto, la situación sería análoga a la de α menor a uno. En estas condiciones, el bloque de PS podría solubilizar selectivamente a las cadenas de PS incorporadas a los NTCs. Este efecto resulta de gran relevancia ya que, al mismo tiempo, podría otorgar anclaje mecánico a los NTCs en la matriz polimérica.

También se analizó la morfología del sistema NTC-PS/SIS, en el cual no se observaron NTCs aislados, como se observa en la Figura II.23f. Los NTC-PS claramente mostraron una tendencia a agregarse durante la preparación del film y esto se vió reflejado en la formación de regiones más brillantes en la imagen de fase de AFM, que son compatibles con el aumento local de la dureza del material producto de la presencia de agregados de NTCs. Por otro lado, se observó que en el sistema NTCs purificados/DT/SIS los nanotubos no se encontraron aislados, sino formando agregados. Estos resultados son consistentes con los estudios de estabilidad de las dispersiones que se discutieron previamente.

En la Figura II.24 se presenta un esquema que representa de manera simplificada la disposición de los NTC-PS al ser incorporados en un copolímero de bloque SIS. En el mismo, se destaca que los NTCs se orientan principalmente en forma perpendicular a los dominios cilíndricos formados por los bloques de PS del copolímero, lo cual podría favorecer la solubilización de las cadenas del PS incorporadas a los NTCs en dichos nanodominios cilíndricos.

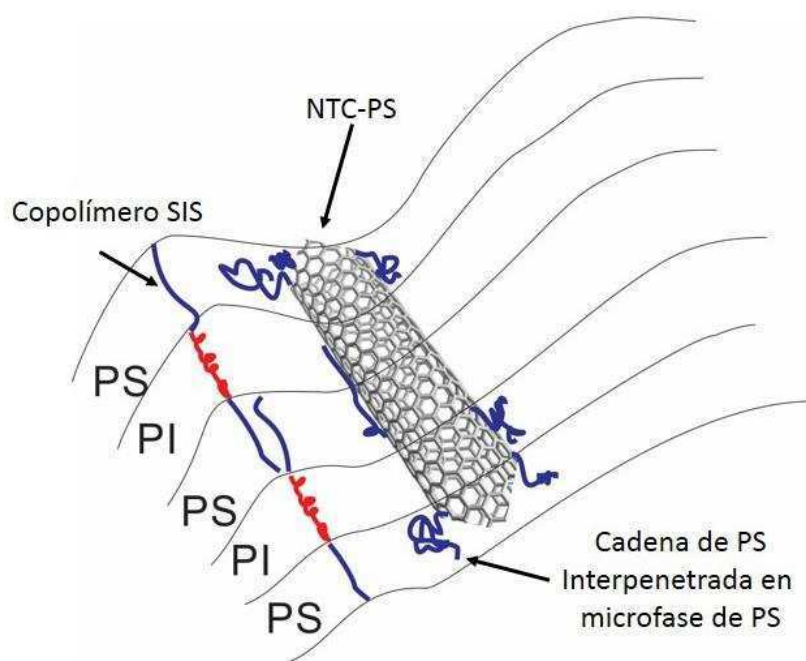


Figura II.24. Esquema de la disposición de NTC-PS en la matriz de SIS nanoestructurada.

II.3 Conclusiones

En este capítulo se han analizado dos estrategias para funcionalizar nanotubos de carbono de pared múltiple con cadenas de poliestireno. Una vez obtenidos los productos de cada una de las estrategias de funcionalización, los mismos fueron caracterizados con la finalidad de seleccionar la metodología más efectiva de funcionalización. Posteriormente, se realizó una caracterización exhaustiva para determinar el grado de funcionalización y la distribución de pesos moleculares de las cadenas de poli(estireno) incorporadas. Además se buscaron las condiciones óptimas para obtener dispersiones altamente estables de los nanotubos funcionalizados en solventes orgánicos de interés como tolueno o THF. Finalmente, se incorporaron dichos nanotubos funcionalizados en una matriz formada por un copolímero de bloque SIS de forma tal que los mismos quedaran dispersos. Se analizaron las características morfológicas de los materiales compuestos así obtenidos.

A continuación se enumeran las principales conclusiones que se pueden extraer de dicho estudio:

Tanto las estrategias de Fenton como de sales de diazonio empleadas para incorporar iniciadores de ATRP en la superficie de los NTCs fueron satisfactorias.

La estrategia de Fenton+ATRP permitió obtener nanotubos de carbono funcionalizados con cadenas de PS, aunque el grado de funcionalización con PS obtenido fue de tan sólo 5 %, según los resultados termogravimétricos.

La estrategia de funcionalización de sales de diazonio+ATRP condujo a nanotubos de carbono funcionalizados con cadenas de PS con un porcentaje de funcionalización de 11 %, el cual fue significativamente superior al obtenido por la estrategia de Fenton+ATRP.

Las diferencias encontradas entre ambas metodologías podrían deberse a la baja separación entre el iniciador de ATRP y la superficie de los NTCs en la estrategia de Fenton+ATRP. Esta situación fue mejorada con técnica de sales de diazonio+ATRP gracias a la utilización de etilenglicol como extendedor de cadena.

Los NTC-PS fueron caracterizados por TEM encontrándose que las cadenas de PS incorporadas a los nanotubos se dispusieron enrollando a los NTCs

Los estudios de dispersión de NTC-PS indicaron que las dispersiones de NTC-PS en tolueno no fueron estables, formándose aglomerados rápidamente. Por el contrario, fue posible dispersar los NTC-PS de forma estable mediante el agregado de dodecanotiol como cosolvente. Para interpretar este resultado se propuso que la interacción entre las moléculas de DT y las cadenas de PS incorporadas a los NTCs permitieron vencer las interacciones entre las cadenas de PS y la superficie de los NTCs. Las cadenas de PS disueltas en la mezcla solvente/cosolvente, pudieron generar suficiente impedimento estérico para impedir la reaglomeración de los mismos, aumentando la estabilidad de las dispersiones.

Mediante espectroscopía UV-vis se obtuvo una evidencia de la interacción entre las moléculas de DT y las cadenas de PS incorporadas a los NTCs.

La estrategia de dispersión de NTCs obtenida permitió incorporar NTCs altamente dispersos en una matriz polimérica formada por un copolímero de bloque SIS. Si bien los NTC-PS no se ubicaron selectivamente en los nanodominios de PS, estos se dispusieron mayormente en sentido perpendicular a la dirección de los dominios cilíndricos del copolímero de bloque, lo cual podría favorecer la interpenetración de las cadenas de PS incorporadas a los NTCs en los dominios de PS del copolímero de bloque.

Por otro lado, no se encontraron diferencias significativas entre la nanoestructura original del copolímero de bloque y la que presentó el mismo al incorporarse 0,01 % en masa de NTCs.

Referencias

- 1- "Functionalization of Multi-Walled Carbon Nanotubes with Polymers". Tunckol, M.; Tesis de doctorado, Universidad de Toulouse, **2012**.
- 2- Matyjaszewski, K.; *Macromolecules*, **2012**, 45, 4015.
- 3- "Handbook of Radical Polymerization". Ed. Matyjaszewski, K.; Davis, T.; John Wiley & Sons. Inc. New Jersey, **2002**.

- 4- "Síntesis de Nanotubos de Carbono por CVD y su Aplicación a Nanocompuestos". Escobar, M.; Tesis de doctorado Universidad de Buenos Aires, **2009**.
- 5- De falco, A.; Fascio, M.L.; Lamanna, M.E.; Corcuera, M.A.; Mondragon, I.; Rubiolo, G.H.; D'Accorso, N.B.; Goyanes, S.; *Physica B*, **2009**, 404, 2780.
- 6- Hu, H.; Zhao, B.; Itkis, M.E.; Haddon, R.C.; *J. Phys. Chem. B*, **2003**, 107, 13838.
- 7- Martinez, M.T.; callejas, M.A.; Benito, A.M.; Cochet, M.; Seeger, T.; Anson, A.; *Carbon*, **2003**, 41, 2247.
- 8- Goyanes, S.; Rubiolo, G.R.; Salazar, A.; Jimeno, A.; Corcuera, M.A.; Mondragon, I.; *Diamond and Related Materials*, **2007**, 15, 412.
- 9- Ziegler, K.J.; Gu, Z.; Peng, H.; Flor, E.L.; Hauge, R.H.; Smalley, R.E.; *J. Am. Chem. Soc.*, **2005**, 127, 1541.
- 10- Escobar, M.; Goyanes, S.; Corcuera, M.A.; Eceiza, A.; Mondragon, I.; Rubiolo, G.H.; Candal, R.J.; *Journal of Nanoscience and Nanotechnology*, **2009**, 9, 6228.
- 11- Dyke, C.A.; Stewart, M.P.; Maya, F.; Tour, J.M.; *Synlett.*, 2004, 155.
- 12- Bahr, J.L.; Tour, J.M.; *Chem. Mater.*, **2001**, 13, 3823.
- 13- Wu, H-X.; Tong, R.; Qiu, X-Q.; Yang, H-F.; Lin, Y-H.; Cai, R-F.; Qian, S-X.; *Carbon*, **2007**, 45, 152.
- 14- Kong, H.; Gao, C.; Yan, D. J.; *Mater. Chem.*, **2004**, 14, 1401.
- 15- Baskaran, D.; Mays, J.; Bratcher, M.; *Angew. Chem.*, **2004**, 43, 2138.
- 16- Munteanu, S.; Vasile, C.J.; *J. Optoelec. Adv. Mater.*, **2005**, 7, 135-3148.
- 17- Qin, S.; Qin, D.; Ford, W.T.; Resasco, D.E.; Herrera, J.E.; *Macromolecules*, **2004**, 37, 752.
- 18- Zilli, D.; Goyanes, S.; Escobar, M.M.; Chilotte, C.; Bekeris, V.; Cukierman, A.L.; Rubiolo, G.H.; *Polym Compos.*, **2007**, 28, 612.
- 19- De Falco, A.; Marzocca, A.J.; Corcuera, M.A.; Eceiza, A.; Mondragon, I.; Rubiolo, G. H.; Goyanes, S.; *J. Appl. Polym. Sci.*, **2009**, 113, 2851.
- 20- Peponi, L.; Valentini, L.; Torre, L.; Kenny, J.M.; Mondragon, I.; *Carbon*, **2009**, 47, 2474.
- 21- Di Mauro, E.A.; Striccoli, M.; Depalo, N.; Fanizza, E.; Cano, L.; Ingrosso, C.; Agostiano, A.; Curri, M.L.; Tercjak, A.; *Soft Matter*, **2014**, DOI: 10.1039/C3SM52596A.
- 22- Mendoza, C.; Pietsch, T.; Gutmann, J.S.; Jehnichen, D.; Gindy, N.; Fahmi, A.; *Macromolecules*, **2009**, 42, 1203.
- 23- Liu, Y.; Zhang, Z.; Zhao, W.; Xie, X.; Ye, X.; *Carbon*, **2009**, 47, 1883.
- 24- Park, I.; Lee, W.; Kim, J.; Park, M.; Lee, H.; *Sens. Actuators B.*, **2007**, 126, 301.
- 25- Jeon, J.H.; Lim, J.H.; Kim, K.M.; *Polymer*, **2009**, 50, 4488.
- 26- Hasegawa, H.; Hashimoto, T.; en *Comprehensive Polymer Science*. Second supplement, editado por Aggarwal, S.L. y Russo, S.; Pergamon, Londres, **1996**, 497.
- 27- Winey, K.I.; Thomas, E.L.; Fetters, L.J.; *Macromolecules*, **1991**, 24, 6182.
- 28- Winey, K.I.; *Mater. Res. Soc. Symp. Proc.*, **1992**, 248, 365.

29- Winey, K.I.; Thomas, E.L.; Fetters, E.L.; *Macromolecules*, **1992**, 25, 2645.

CAPÍTULO III

EPOXIDACIÓN DE COPOLÍMEROS DE BLOQUE SIS Y NANOESTRUCTURACIÓN

III.1 Introducción

La utilización de copolímeros de bloque en una matriz epoxi puede usarse con dos objetivos: a) obtener un sistema nanoestructurado que presente una mayor tenacidad que la resina en sí misma; b) usar a copolímeros como surfactante para lograr dispersar los nanotubos funcionalizados en la matriz epoxi (1-2). En particular, diversos autores constataron que el autoensamblado de los copolímeros de bloque puede mantenerse en sus mezclas con varios homopolímeros (3-9), así como con resinas epoxi tanto antes como después de la reacción de polimerización de las mismas (10-23). El uso de copolímeros de bloque como modificadores de cara a la generación de sistema epoxi nanoestructurados se puede realizar bien por compatibilización física, donde un bloque es miscible con la resina epoxi y el otro bloque es inmiscible con la misma, o bien por compatibilización química, a través de la incorporación de grupos reactivos en uno de los bloques con el objeto de generar uniones químicas entre dicho bloque y la resina epoxi (11,16,20,21).

Los copolímeros de bloque de tipo poli(estireno-*b*-isopreno-*b*-estireno) son ampliamente empleados, entre otras aplicaciones, en formulaciones adhesivas, mezclas reactivas y elastómeros termoplásticos. En muchos casos se requiere la presencia de grupos funcionales en estos copolímeros, los cuales les proporcionan un valor agregado (23). Además de otras funcionalizaciones como ácido carboxílico o grupos hidroxilos, la epoxidación de copolímeros basados en un bloque polidiénico ha sido objetivo de estudio de varios grupos de investigación (24-26) con la finalidad de compatibilizarlos con resinas epoxi.

El objetivo del presente capítulo es obtener copolímeros de bloque SIS epoxidados en forma controlada, para lo cual se exploraron tres estrategias de epoxidación de copolímeros conteniendo bloques olefínicos. A lo largo del mismo, se hizo especial énfasis en la caracterización de los diversos productos con la finalidad de determinar la mejor metodología así como también las condiciones óptimas de epoxidación que permitan obtener copolímeros SIS con altos grados de epoxidación. Además, se caracterizó morfológicamente el coportamiento a microseparación de fase de los copolímeros obtenidos en vista de su potencial aplicación como modificadores de resinas epoxi.

A continuación se describen los métodos de epoxidación de olefinas utilizados en este trabajo.

III.1.1 Métodos de epoxidación de alquenos

III.1.1.1 Epoxidación con ácidos percarboxílicos:

Uno de los métodos tradicionales de epoxidación de alquenos utiliza como oxidante ácidos percarboxílicos, cuyo mecanismo transcurre mediante formación de un complejo de transición bicíclico, como se muestra en la Figura III.1. La velocidad de reacción aumenta para alquenos sustituidos con grupos dadores de electrones, como los grupos alquilo y disminuye notablemente con los grupos atrayentes de electrones. La reactividad del ácido percarboxílico también está sujeta a efectos electrónicos, aumentando la velocidad de epoxidación los grupos atrayentes de electrones, al incrementar el carácter electrofílico, mientras que disminuye con los grupos dadores de electrones. El agente epoxidante más usado es el ácido *m*-cloroperbenzoico (*m*-CPBA).

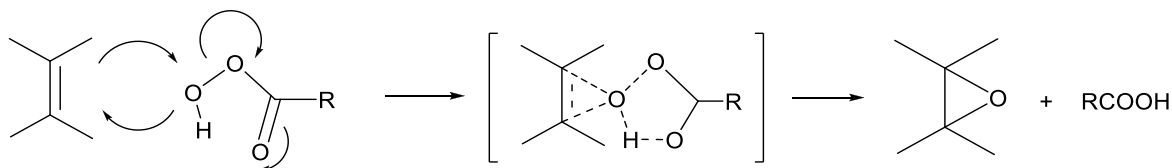


Figura III.1. Mecanismo de epoxidación de alquenos con ácidos percarboxílicos.

El solvente también influye en la reacción, siendo poco deseables los solventes hidrofílicos por su interferencia con el enlace de hidrógeno intramolecular del ácido percarboxílico, mientras que los solventes aromáticos y clorados son los que proporcionan mayores velocidades de reacción. Este sistema presenta el inconveniente de generar cantidades estequiométricas de un ácido carboxílico, cuya presencia influye en la estabilidad de los epóxidos formados por apertura del anillo oxiránico, lo que conduce a un descenso en

la selectividad por formación de mono ésteres o dioles vecinales en presencia de agua. Este problema suele evitarse mediante la formación de los perácidos “*in situ*”, procedimiento que consiste en añadir peróxido de hidrógeno a un ácido carboxílico, que se regenera después de su uso, con lo que sólo son necesarias pequeñas cantidades de dicho ácido, ya que actúa como catalizador.

III.1.1.2 Epoxidación con agua oxigenada/sales de tungsteno:

En los últimos años ha habido una intensa investigación sobre la epoxidación con oxidantes menos contaminantes que los empleados en los métodos tradicionales, siendo el peróxido de hidrógeno el más adecuado, ya que su único subproducto es el agua (27-29). Sin embargo, este oxidante es poco reactivo, por lo que necesita ser activado a través del empleo de catalizadores, generalmente metales de transición como titanio, wolframio, manganeso, hierro, renio, selenio.

En la década de 1980 se desarrollaron las llamadas sales de Venturello, que consisten en el empleo de una sal de fosfowolframato con tetraalquilamonio que simultáneamente cataliza la epoxidación de alquenos con peróxido de hidrógeno en un sistema bifásico dicloroetano/agua y facilita la transferencia de la especie activa entre la fase acuosa y la orgánica como se presenta en la Figura III.2.

Esta metodología fue muy empleada para epoxidar distintos copolímeros de bloque conteniendo bloques polidiénicos (26).

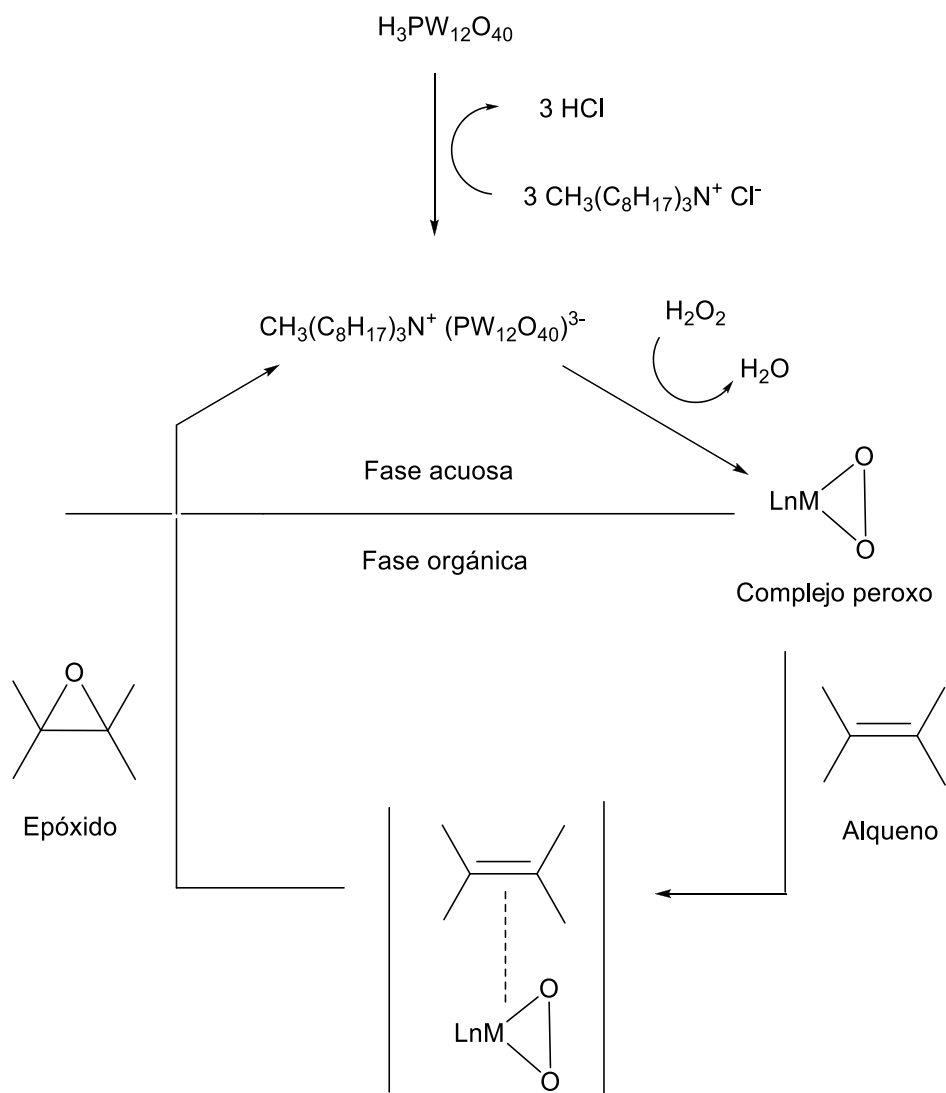


Figura III.2. Mecanismo de epoxidación de alquenos con agua oxigenada/sales de tungsteno.

III.1.1.3 Epoxidación con dimetildioxirano:

En un esfuerzo para evitar el uso de metales en la epoxidación se ha desarrollado un sistema de epoxidación basado en el uso de un agente oxidante como el peroxomonosulfato de potasio (KHSO_5), el cual es el componente activo de la sal comercializada bajo el nombre de OXONE. Cuando el OXONE se hace reaccionar con acetona se forma el dimetildioxirano (agente epoxidante) como se presenta en la Figura III.3.

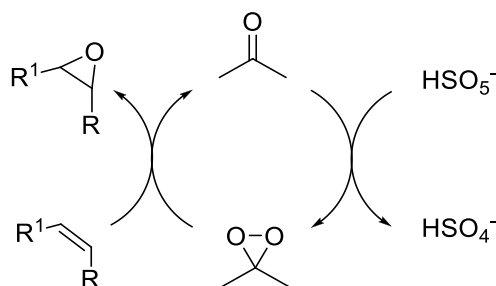


Figura III.3. Proceso de epoxidación de alquenos con dimetildioxirano.

Es válido destacar que si bien el dimetildioxirano se puede utilizar en cantidades estequiométricas para epoxidar un compuesto olefínico, usualmente se lo genera *in situ* utilizando acetona como catalizador. De esta forma, las cantidades requeridas de acetona son subestequiométricas consumiéndose para formar el dimetildioxirano que luego de efectuar la reacción de epoxidación regenera acetona, tal como se muestra en la Figura III.3. El mecanismo de esta reacción es concertado y ocurre mediante un estado de transición espiro (30), como se muestra en la Figura III.4.

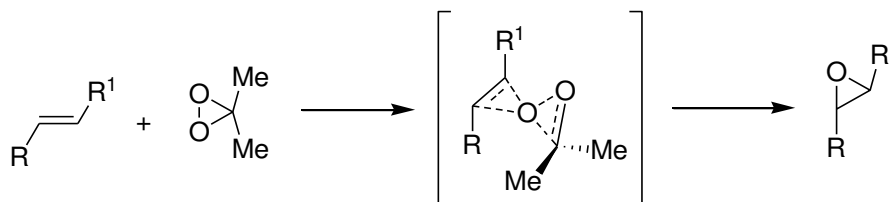
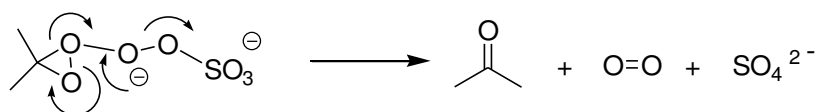


Figura III.4. Mecanismo de epoxidación de alquenos con dimetildioxirano

Normalmente, esta metodología se realiza en un sistema bifásico agua/diclorometano debido a que la sal inorgánica es soluble en fase acuosa y los compuestos orgánicos olefínicos se disuelven normalmente en solventes orgánicos. Dado que la acetona puede encontrarse en la fase acuosa como en la fase orgánica, cuando se encuentra en la fase acuosa reacciona con OXONE para dar lugar al agente epoxidante, que posteriormente en la fase orgánica reacciona con la olefina, generando un equivalente de acetona. De acuerdo a la naturaleza electrofílica del oxidante dimetildioxirano, esta reacción ocurre con muy buenos rendimientos cuando la olefina es rica en electrones. Además, la reacción se realiza a pH neutro empleando una

solución reguladora adecuada lo cual evita que ocurran las posibles reacciones de descomposición del agente oxidante, favorecidas en medio básico, como por ejemplo la reacción de Bayer-Villiger que se muestra en la Figura III.5.

(1)



(2)

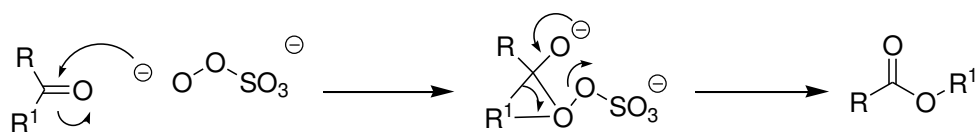


Figura III.5. Reacciones laterales en medio básico: (1) Reacción de descomposición del agente oxidante; (2) Reacción de Bayer-Villiger.

Los trabajos de Grubbs fueron los primeros en explorar la metodología para epoxidar copolímeros de bloque conteniendo bloques polidiénicos (24).

III.1.2 Selección de la metodología para obtener film nanoestructurados de los copolímeros de bloque

La microseparación de fases de los copolímeros de bloque cuando se producen films a partir de éstos, ha sido motivo de estudio debido a las diversas aplicaciones que pueden lograrse a partir de nanoestructuración como el almacenamiento de datos de alta densidad, desarrollo de litografía para semiconductores ultrapequeños así como también para obtener filtros y membranas ultrafinas. Las técnicas más empleadas para obtener films son “*spin-coating*”, “*dip coating*” y “*solvent casting*”. El método de “*spin-coating*” consiste en depositar una pequeña cantidad de solución del polímero en el centro del sustrato. Posteriormente, el sustrato se hace rotar a alta velocidad para distribuir el material mediante la fuerza centrífuga aplicada material. Dependiendo de la velocidad angular aplicada y del tiempo del ensayo, se

pueden obtener films de espesores controlados. El método de “*solvent casting*” consiste en depositar un volumen determinado de la solución del polímero sobre el sustrato. Luego de la evaporación del solvente se obtiene un film del polímero, cuyo espesor es dependiente de la concentración de la solución inicial así como de la cantidad de material depositada por unidad de área del sustrato. Por su parte, el método de “*dip coating*” consiste en introducir el sustrato en posición vertical dentro de una solución del polímero de concentración determinada. Al quitar el sustrato en sentido vertical, a una determinada velocidad, se obtiene un film del polímero con espesor controlado.

Diversos autores han constatado que el método de preparación, así como también otras variables como la interacción del film con el sustrato y con el aire, el espesor del film, la concentración de la solución del polímero y el solvente, tienen gran influencia en la morfología final obtenida. Por ejemplo, Luo y col. (31) estudiaron el efecto que tiene sobre la morfología obtenida el modificar químicamente la superficie del sustrato empleado así como variar el espesor de films de copolímeros de bloque SIS. Dichos autores, encontraron una gran variedad de posibles morfologías abarcando desde cilindros orientados paralelamente al sustrato hasta lamelas perforadas hexagonalmente, lo cual demuestra los grandes cambios morfológicos que pueden sufrir los copolímeros de bloque al modificar el espesor del film así como la naturaleza del sustrato.

Por lo tanto, a la hora de trabajar con este tipo de sistemas, es muy importante establecer las condiciones óptimas de trabajo para luego mantenerlas constantes, dada la alta sensibilidad que presenta la morfología obtenida con respecto a las condiciones experimentales.

En este trabajo de tesis se fabricaron films con espesores de aproximadamente 7 μm de modo tal que el sustrato no influyera significativamente en la morfología desarrollada en la superficie (32). El sustrato seleccionado consistió en discos de silicio de alta pureza, cuya ventaja es que otorgan una superficie plana sobre la cual depositar el film. Como solvente se trabajó con tolueno y tetrahidrofurano, ambos de pureza analítica, previamente filtrados. Con respecto al método de preparación de los films se ensayaron “*solvent casting*”, “*dip coating*” y “*spin coating*”, encontrándose que los más satisfactorios con respecto al espesor del film obtenido fueron “*solvent casting*” y “*spin coating*”. De todas maneras se decidió utilizar el

método de “*solvent casting*” ya que es un método que posteriormente se podría emplear para preparar muestras de mayores dimensiones de una forma sencilla, incluso cuando se formularan los materiales compuestos conteniendo nanotubos de carbono.

III.1.3 Técnicas de caracterización de los films:

Las técnicas principales de caracterización morfológicas son microscopía electrónica de transmisión (TEM), la cual debe se emplea para films ultra delgados y generalmente requiere una tinción con vapores OsO_4 para otorgar contraste entre las microfases, microscopía de fuerza atómica (AFM), técnica muy versátil que brinda información directa sobre la superficie del film. También se puede emplear microscopía electrónica de barrido (SEM), que brinda información directa de la muestra, aunque requiere que la muestra sea de naturaleza conductora o semiconductorora o bien se realice un recubrimiento previo de la muestra con oro o platino para tal finalidad.

III.2 Resultados y discusión

III.2.1 Modificación química

La epoxidación de SIS se llevó a cabo mediante las metodologías de agua oxigenada, ácido *m*-cloroperbenzoico y dimetildioxirano. Dado que las condiciones existentes en la literatura para estas metodologías diferían con respecto a los tiempos y temperaturas de reacción, y con la finalidad de obtener resultados comparables entre los distintos métodos de epoxidación se eligieron dos condiciones relevantes. Por un lado, las reacciones se efectuaron durante 3 h a 70 °C, como es usual especialmente para la metodología de agua oxigenada (26) y durante 20 h a 25 °C, como se sugiere en la literatura para la metodología de dimetildioxirano (24).

Con respecto a la nomenclatura seleccionada para los distintos productos obtenidos, se indicó el agente epoxidante empleado según los números: 1 (agua oxigenada/sales de tungsteno); 2 (dimetildioxirano); 3 (ácido *m*-cloroperbenzoico). Además, la condición *i* corresponde al tratamiento a 70 °C por 3 h, mientras que la condición *ii* se refiere al

tratamiento a 25 °C por 20 h. Por último, se indicó entre paréntesis el grado de epoxidación de cada uno de los productos como (ep#), siendo # el porcentaje de epoxidación. La Figura III.6 presenta un esquema general de la reacción de epoxidación del copolímero de bloque SIS.

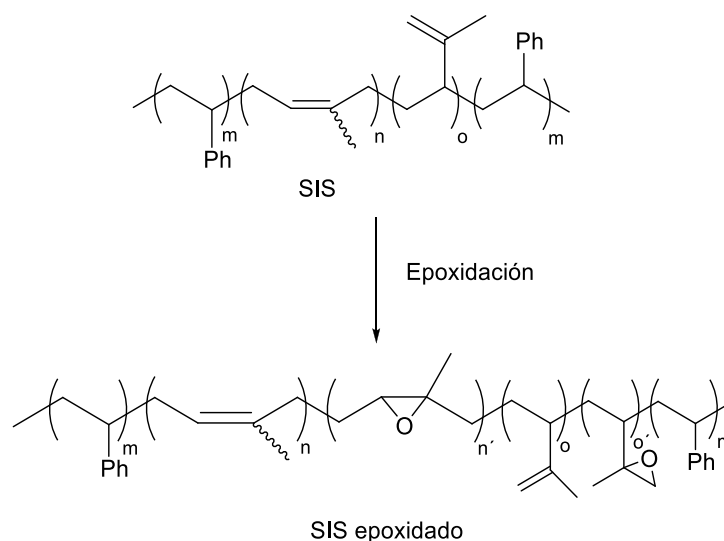


Figura III.6. Esquema general de epoxidación de copolímero de bloque SIS.

III.2.1.1 Análisis de resonancia magnética nuclear protónica (RMN-¹H): Grado de epoxidación

Una vez realizadas las reacciones y purificados los productos, se efectuó el análisis de los espectros de RMN-¹H, el cual permitió determinar el grado de epoxidación obtenido para cada condición. A modo de ejemplo, se presentan en la Figura III.7 el espectro del copolímero SIS original. Como se puede observar en el espectro ¹H-RMN de SIS las señales H_c que resuenan a desplazamiento químico (δ) de 5,20 ppm y H_d a δ 4,70 ppm corresponden a los protones olefinicos de las unidades repetitivas provenientes de la adición 1,4 y 3,4, respectivamente (33). Además puede visualizarse que la señal correspondiente a los protones H_d, aparece como un doblete ya que los protones son no equivalentes químicamente y poseen

una menor área relativa respecto a la de los protones H_c. Esto indica que el copolímero de bloque SIS posee mayoritariamente unidades de adición 1,4 (93,5 %).

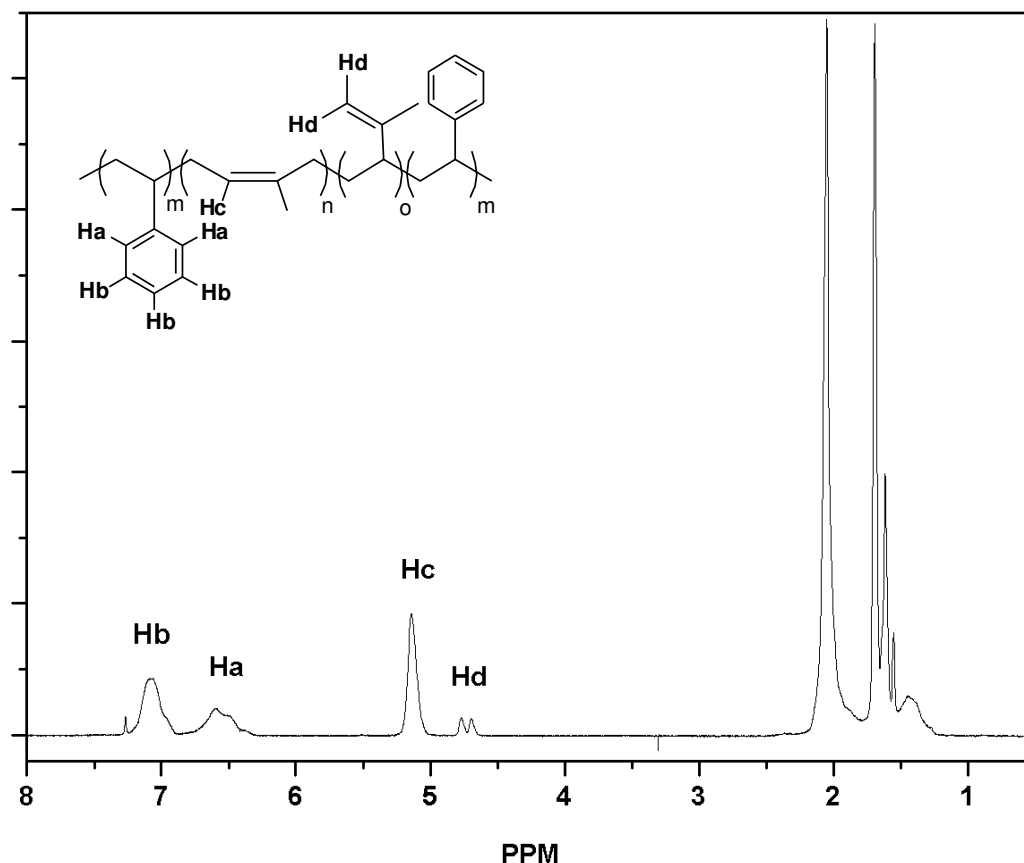


Figura III.7. Espectro RMN-¹H del copolímero SIS.

En la Figura III.8 el correspondiente al copolímero SIS epoxidado (SIS_e) por el método de dimetildioxirano durante 20 h a 25 °C (2ii.ep85) (ver Tabla III.1). En el espectro de 2ii.ep85 se puede observar la aparición de señales a δ 2,75 y 2,60 ppm, correspondientes a los protones de los anillos oxiránicos H_e y H_f, respectivamente. Es interesante destacar, que la señal H_e se genera más rápidamente que la de H_f, hecho que está relacionado a la mayor reactividad de los dobles enlaces trisustituídos frente a dimetildioxirano, con respecto a las olefinas disustituídas. Por otro lado, se observa también una mayor disminución relativa de las señales de H_c con respecto a las de H_d, debido a la velocidad de reacción de epoxidación

de las diferentes olefinas. Simultáneamente, se observó también la aparición de nuevas señales que resuenan a δ 1,25-1,30 ppm correspondientes a los protones del grupo metilo, sustituyente del anillo oxiránico.

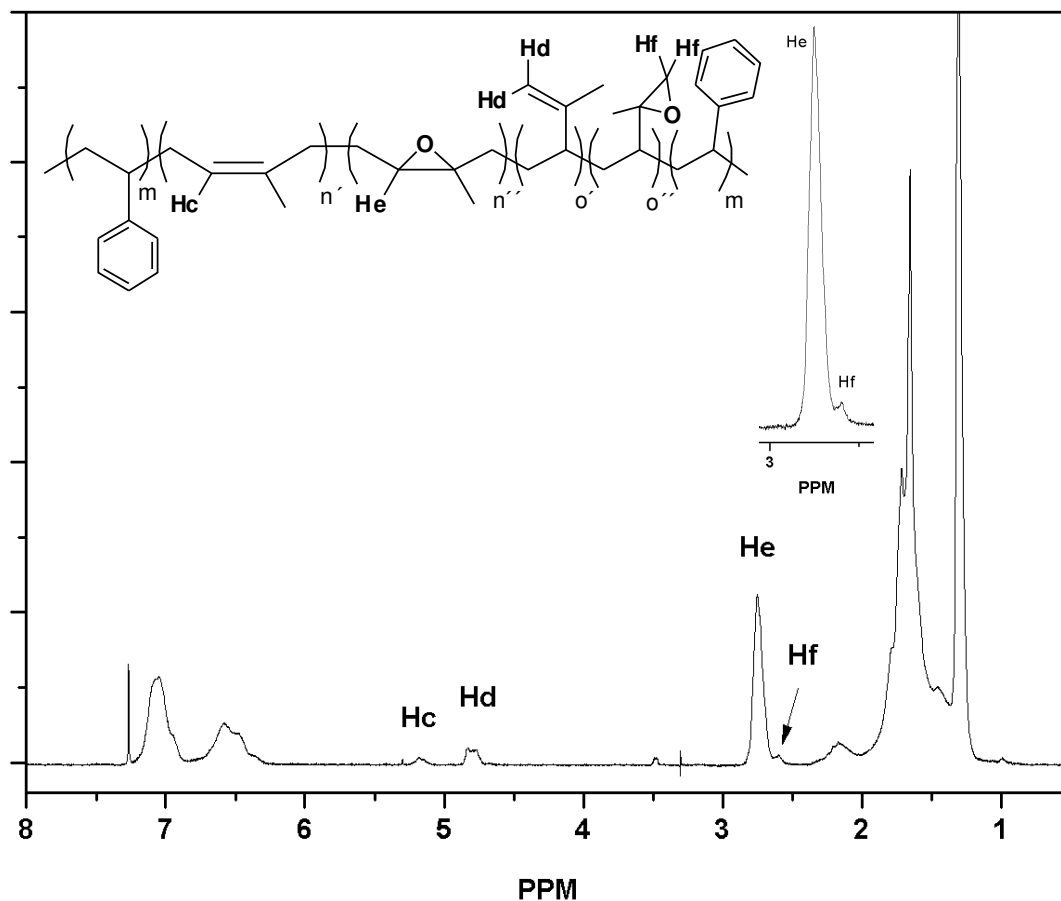


Figura III.8. Espectro de RMN- ^1H del copolímero SIS epoxidado por el método de dimetildioxirano durante 20 h a 25 °C (2ii.ep85).

Las señales que resuenan a valores de desplazamientos químicos entre 6,50 y 7,10 ppm corresponden a los protones aromáticos de los bloques de poli(estireno). Estos protones fueron seleccionados como señales de referencia para calcular los grados de epoxidación, ya que durante el proceso de epoxidación no se producen cambios sobre los anillos aromáticos.

El cálculo de los grados de epoxidación se realizó integrando las áreas de los protones olefinicos así como también las correspondientes a los protones de los anillos oxiránicos

formados y relativizándolas respecto de la señales aromáticas de los bloque de PS, que permanecen constantes durante la reacción de epoxidación.

Con la información obtenida a partir de los espectros RMN- ^1H para cada una de las tres metodologías de epoxidación, en cada una de las dos condiciones llevadas a cabo, se procedió a calcular el grado de epoxidación para cada una de ellas. En la Tabla III.1 se muestran los resultados obtenidos.

Tabla III.1 Grados de epoxidación obtenidos para cada condición de epoxidación, temperatura y tiempo de reacción.

	Agente epoxidante	T (°C)	t (h)	Grado de Epoxidación ^a (%)
1i (ep69)	H ₂ O ₂ /tungsteno	70	3	69
1ii (ep60)		25	20	60
2i (ep45)	DMDO	70	3	45
2ii (ep85)		25	20	85
3i (ep50)	<i>m</i> -CPBA	70	3	50
3ii (ep62)		25	20	62

III.2.1.2 Análisis de espectroscopía infrarroja por transformada de Fourier

Se determinaron los espectros infrarrojos de los copolímeros obtenidos mediante las tres metodologías de epoxidación así como del SIS original. Éstos se presentan en la Figura III.9. En el espectro del SIS pueden observarse señales a 1664 cm⁻¹ y 1644 cm⁻¹ atribuibles a estiramiento C=C de las unidades de isopreno provenientes de la adición 1,4 y 3,4, respectivamente. Luego de la reacción de epoxidación, se observó en los espectros de los diferentes productos que la señal a 1644 cm⁻¹ disminuyó en mayor medida que la de 1664 cm⁻¹, hecho que puede atribuirse a que la unidad de isopreno proveniente de la adición 1,4 es más susceptible de ser epoxidada que la unidad isopreno de la adición 3,4. Este resultado es consistente con el trabajo publicado por Wu y col. (34), y con los resultados obtenidos a partir de los espectros RMN- ^1H (Figuras III.7 y 8) mostrados anteriormente.

Por otra parte, en los espectros de los materiales epoxidados se observaron señales a 1260 cm^{-1} y 880 cm^{-1} que no están presentes en el correspondiente al SIS original. Ambas señales son características de la formación de los anillos oxiránicos. La señal a 880 cm^{-1} es más difícil de visualizar debido a que se superpone parcialmente con la señal a 890 cm^{-1} del SIS original. Es importante destacar que la señal a 838 cm^{-1} , atribuida a una deformación de un carbono sp^2 hidrógeno ($=CH$) de las unidades *cis*-poli(isopreno) (35), decrece a medida que ocurre la epoxidación.

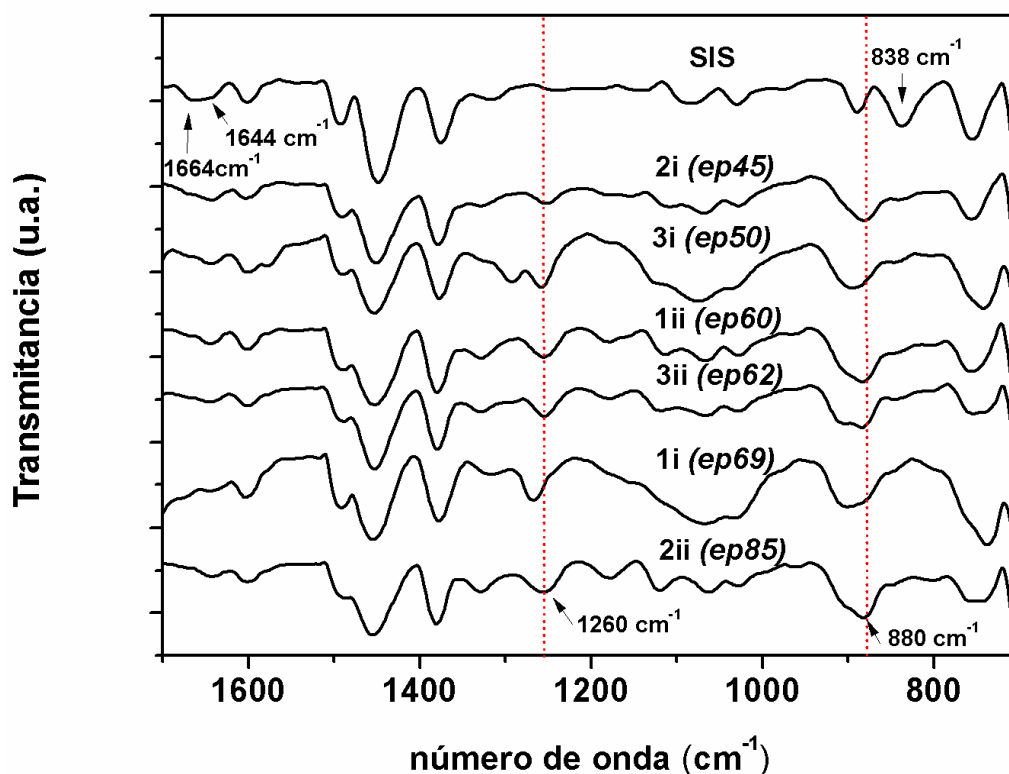


Figura III.9. Espectros de IR-FT de los copolímeros SIS epoxidados y del SIS original.

En base al análisis detallado de los espectros infrarrojos de los BCP epoxidados con las diferentes técnicas y condiciones, se determinó que además de la reacción de epoxidación, en algunos casos, aparecían señales que podían ser atribuidas a otras reacciones secundarias, como por ejemplo reacciones de sobreoxidación y/o apertura de epóxido. El monitoreo de estas reacciones secundarias fue realizado analizando la aparición de señales en las frecuencias de vibración de los grupos carbonilo ($C=O$) e hidroxilo ($O-H$). La Figura III.10

muestra los espectros infrarrojos en la región entre 3700 y 1500 cm^{-1} , donde se pueden apreciar la aparición de dichas señales. Es destacable que las condiciones que condujeron a un mayor grado de reacciones secundarias fueron 1i(ep69) y 3i(ep50). Por su parte, la metodología de DMDO realizada a 20 °C presentó un espectro de IR-FT donde no aparecieron señales atribuibles a estiramientos de los grupos hidroxilo (O-H) ni carboxilo (C=O), lo cual indicaría que esta metodología no conduce a dichas reacciones secundarias.

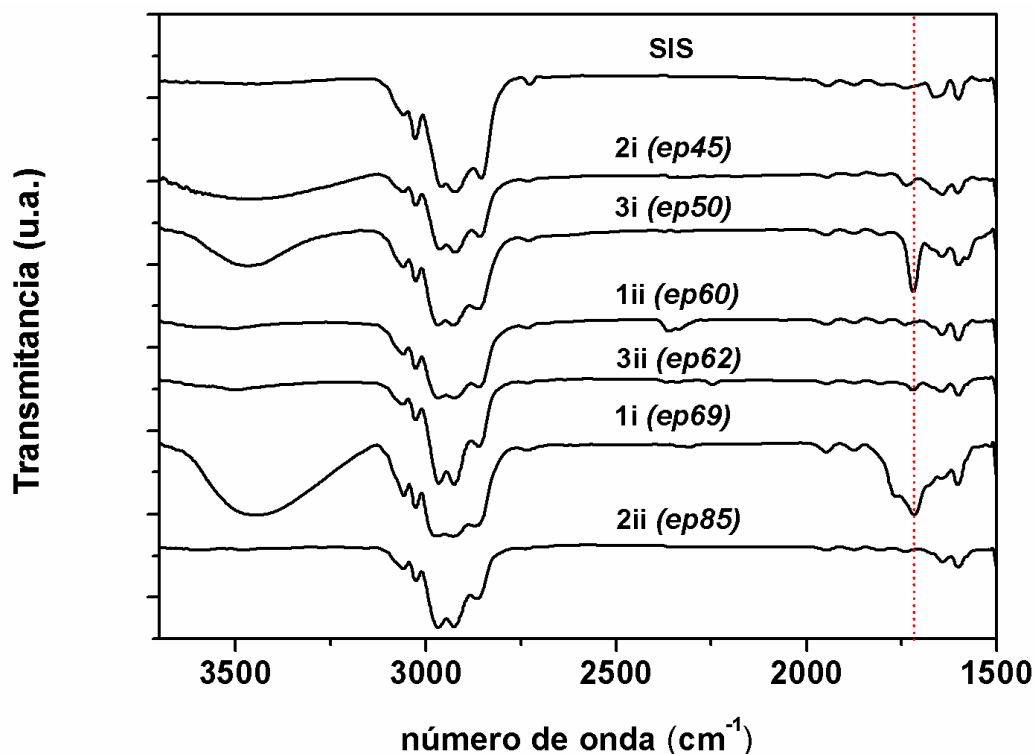


Figura III.10. Espectros infrarrojos de los copolímeros SIS epoxidados y del SIS original en la región comprendida entre 3700 y 1500 cm^{-1} .

III.2.1.3 Análisis de resonancia magnética nuclear de ^{13}C

Con el objeto de verificar la presencia de productos provenientes de reacciones secundarias se realizaron los espectros de RMN- ^{13}C de los productos obtenidos aplicando las diferentes condiciones de epoxidación. El análisis de dichos espectros permitió caracterizar los diferentes carbonos presentes en los productos. Los carbonos terciarios del anillo oxiránico resonaron a δ 64,5 ppm para la estereoquímica *cis* y a δ 63,3 ppm para

estereoquímica *trans*. Además, los carbonos cuaternarios del anillo oxiránico presentaron un desplazamiento químico de 60,8 ppm (36). Por otro lado, mediante comparación de los espectros de SIS con los correspondientes a los distintos copolímeros de bloque epoxidados, se observó la desaparición parcial de las señales de los carbonos olefínicos a 135,2 ppm y 125,1 ppm, conforme aumentaba el grado de epoxidación. Es importante destacar que si bien mediante espectroscopía infrarroja fue posible determinar la presencia de grupos carbonilos en las muestras 1i(ep69) y 2i(e50), no se detectaron señales de carbonilos en los respectivos espectros RMN- ^{13}C , aún cuando se modificó el tiempo de espera entre pulsos y se realizó el experimento durante 12 h. Este hecho probablemente se deba al bajo número de unidades repetitivas conteniendo grupos carbonilo en comparación al peso molecular de las cadenas poliméricas.

Por otra parte, se analizaron en detalle las señales comprendidas entre 15 y 45 ppm tanto del SIS original así como de los distintos productos epoxidados como se presenta en la Figura III.11. La señal alrededor de 40 ppm corresponde a los carbonos metilénicos de los bloques de PS. Es muy interesante notar que solamente el espectro del producto 2ii(ep85) presenta en la región de carbonos metilénicos y metínicos un escaso número de señales bien definidas, al igual que el precursor SIS, lo cual indica que los carbonos metilénicos y metínicos de dicho producto presentan entornos químicos muy similares. Por el contrario, el resto de los productos epoxidados contienen una gran cantidad de señales que corresponden a carbonos metilénicos y metínicos con distintos entornos químicos.

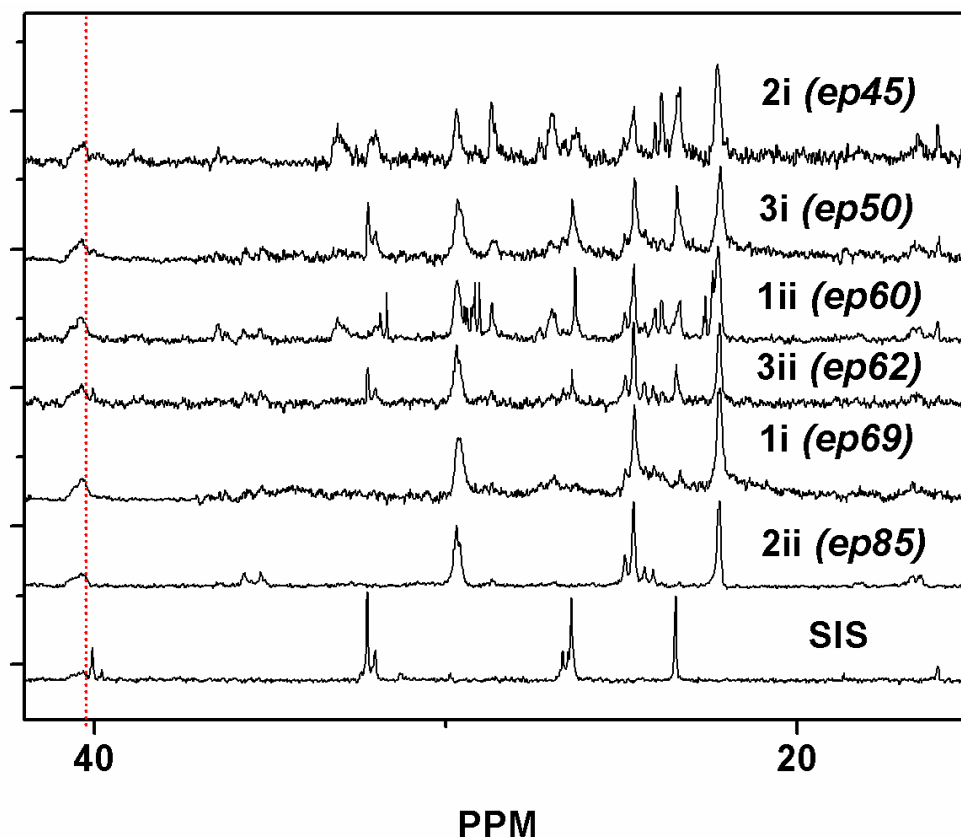


Figura III.11. Espectro resonancia magnética nuclear de ^{13}C de los copolímeros SIS epoxidados y del SIS original.

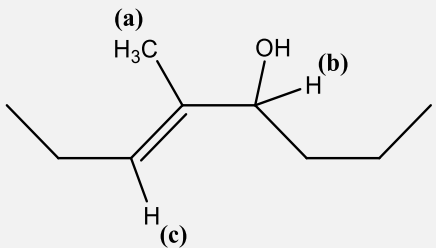
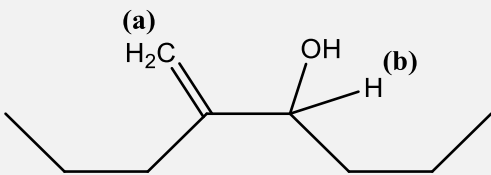
El análisis detallado de los espectros de RMN- ^1H y RMN- ^{13}C permitió determinar, para algunas condiciones de epoxidación, una serie de señales no compatibles con las esperables para copolímeros de bloque SIS epoxidados. A partir de las mismas, fue posible proponer reacciones secundarias que ocurrirían bajo algunas condiciones durante el proceso de epoxidación.

III.2.1.4 Posibles reacciones secundarias

Dentro de las señales de RMN- ^1H no compatibles con las esperables para copolímeros SIS epoxidados se destacan para la muestra 3i(ep50) las señales a δ : 5,50; 4,80 y 3,90 ppm. Por otro lado, a partir del espectro RMN- ^{13}C de 3i(ep50), la nuevas señales poco intensas a

83,7 ppm indicarían la posible formación de carbonos hidroxilados, que sería consistente con la información extraída del espectro IR-FT de dicha muestra. De forma similar, el copolímero 1i(ep69) también presentó señales a δ : 5,63; 4,80; y 3,90 ppm en el espectro RMN- ^1H y una señal de baja intensidad ancha centrada en 84,1 ppm en el espectro RMN- ^{13}C . Además, se observaron señales de baja intensidad a 145,0 ppm para los productos 1i(ep69) y 2i(ep50) atribuibles a la formación de alcoholes alílicos mediante hidroxilación vinílica. A partir de los espectros de resonancia magnética nuclear así como de IR-FT, fue posible en un inicio proponer que durante la reacción de epoxidación se generarían, como subproductos, estructuras tales como A y B (ver Tabla III.2) en los bloques de poli(isopreno) epoxidado, provenientes de reacciones secundarias.

Tabla III.2 Posibles estructuras formadas mediante reacciones secundarias durante el proceso de epoxidación para 1i(ep69) y 3i(ep50).

 (A)		 (B)	
RMN- ^1H (ppm)	RMN- ^{13}C (ppm)	RMN- ^1H (ppm)	RMN- ^{13}C (ppm)
Ha 1,60	Ca 15,9	Ha 4,68 ; 5,76	Ca 113,6
Hb 3,90	Cb 83,7	Hb 3,90	Cb 83,7
Hc 5,13	Cc 125,0		

En un esfuerzo por identificar las reacciones secundarias que ocurren durante la epoxidación con agua oxigenada y ácido *m*-cloroperbenzoico, y teniendo en cuenta el trabajo de Parera y col. (37) en el cual, los autores describen que cuando el poli(isopreno) epoxidado se somete a un medio ácido y calor sufre una reacción de expansión de anillo para dar un

polímero conteniendo unidades 2,5-oxolanileno. Esta apertura del anillo oxiránico está catalizada en medio ácido como se presenta en la Figura III.12. Dado que en las metodologías de epoxidación con agua oxigenada como con ácido *m*-cloroperbenzoico el polímero está expuesto a medios ácidos y temperaturas comprendidas entre 20 y 70 °C, este tipo de reacción podría ocurrir.

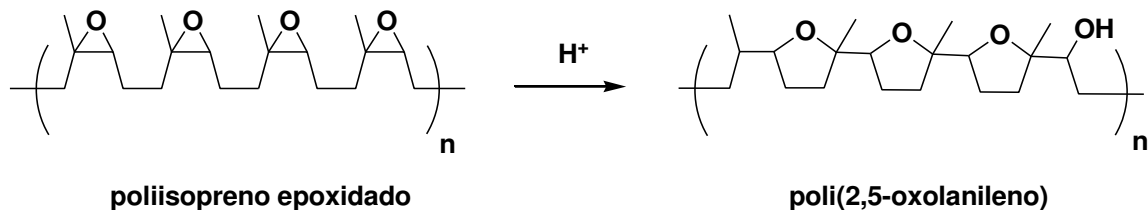


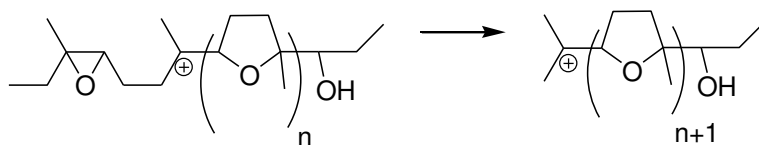
Figura III.12. Reacción de formación de poli(2,5-oxolanileno) a partir de poli(isopreno) epoxidado en medio ácido.

Parera y col. (37) proponen un mecanismo para la reacción de expansión en medio ácido que consta de una primera etapa de iniciación, seguida de una propagación y terminación como se muestra en la Figura III.13. Como puede verse, en la etapa de iniciación se genera un grupo $-OH$ y una especie carbocatiónica, que posteriormente es atacada por el oxígeno de un anillo oxiránico adyacente, para dar una nueva especie carbocatiónica presentando un anillo de tetrahidrofurano sustituido. La etapa posterior de propagación se da por ataque del oxígeno del anillo oxiránico adyacente al carbocatión generado en la etapa iniciación. Finalmente, la terminación ocurre por ataque nucleofílico de una especie X^- .

Iniciación:



Propagación:



Terminación:

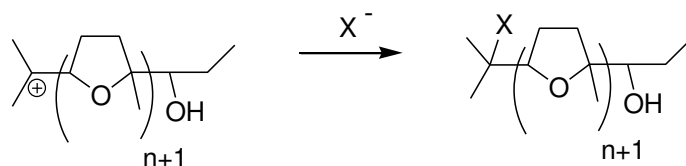


Figura III.13. Esquema del mecanismo propuesto por Parera y col. (37) para la expansión del anillo oxiránico que conduce a unidades 2,5-oxolanileno en poli(isopreno) epoxidado.

Utilizando las muestras provenientes de la metodología de agua oxigenada a 70 °C durante 3 h y mediante un análisis exhaustivo de los espectros de RMN- 1H y RMN- ^{13}C fue posible determinar la formación de unidades 2,5-oxolanileno mediante la aplicación de la metodología de agua oxigenada a 70 °C durante 3 h como se muestra en la Figura III.13.

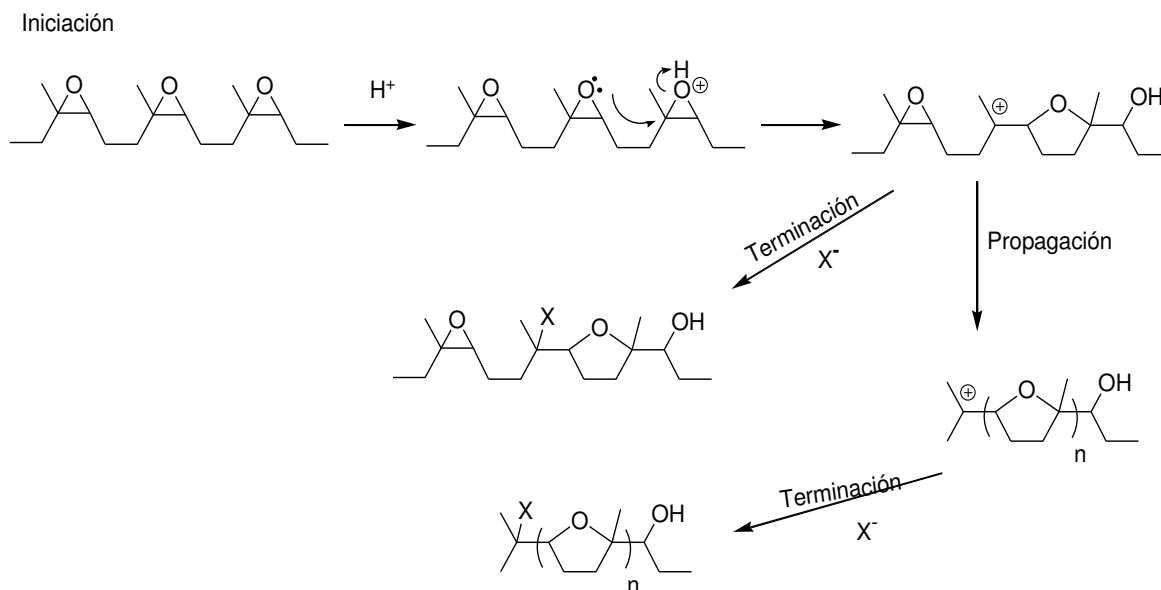


Figura III.14. Esquema del posible mecanismo de la expansión del anillo oxiránico para dar las unidades 2,5-oxolanileno en los copolímeros de bloque SIS epoxidados.

Los espectros de RMN- 1H de 1i(ep69) y 3i(ep50) presentan señales a 3,90 y 3,20 ppm características de los H_a y H_b (37) así como también nuevas señales de protones metilénicos por debajo de 2,40 ppm (Figuras III.15 y 16). Además, como se indicó previamente, las señales de baja intensidad observadas alrededor de 80 ppm en el espectro RMN- ^{13}C , son compatibles con la formación de los carbonos 2 y 5 de las unidades 2,5-oxolanileno. Por otro lado, de acuerdo al mecanismo de esta reacción, es posible justificar las señales de RMN- 1H en el copolímero 3i(ep50), correspondientes a los protones aromáticos de las unidades *m*-clorobenzoatos incorporadas durante la etapa de terminación en la cadena polimérica, según el mecanismo indicado en la Figura III.14.

Con la finalidad de confirmar la presencia de unidades 2,5-oxolanileno en las muestras previamente mencionadas, se procedió a someter a medio ácido y calor (70 °C) el copolímero de bloque epoxidado 2ii(ep85) con la finalidad de obtener un nuevo copolímero conteniendo unidades 2,5-oxolanileno y así poder comparar las señales en el espectro con las obtenidas para 1i(ep69) y 3i(ep50). El espectro RMN- 1H para dicho copolímero de bloque se muestra en la Figura III.17 y como se puede observar, es compatible con las asignaciones previamente realizadas.

Según este análisis, el grado de epoxidación conseguido por la metodología de agua oxigenada y ácido *m*-cloroperbenzoico debería haber sido mayor aún si la expansión del anillo no hubiera ocurrido. De esta manera, la expansión del anillo oxiránico en dichas metodologías, realizadas a 70 °C durante 3 h, limita el grado de epoxidación por lo que se deduce que no son buenas estrategias para obtener copolímeros SIS altamente epoxidados.

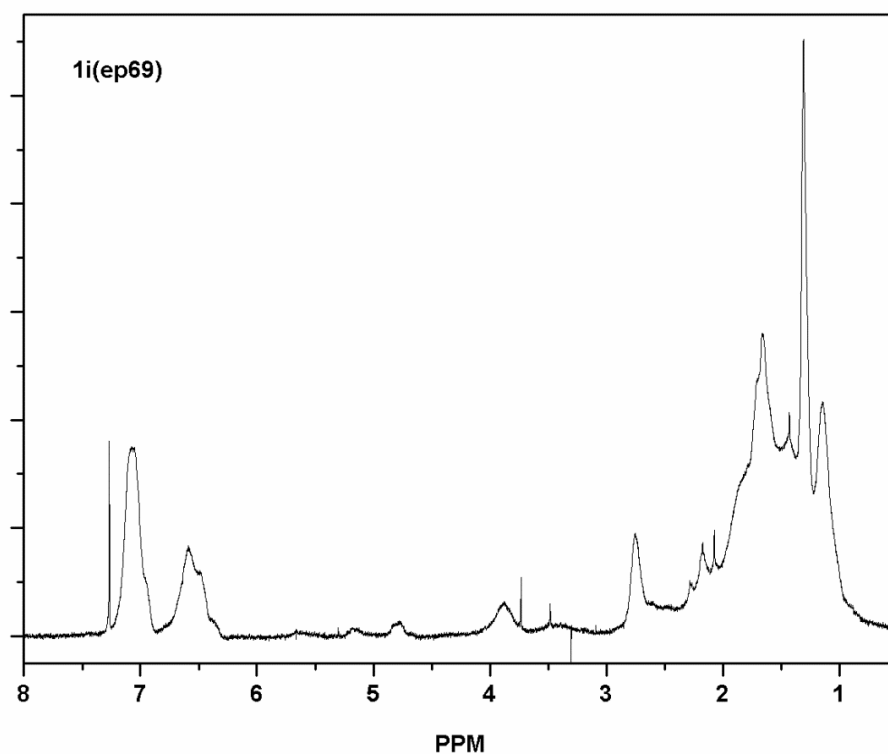


Figura III.15. Espectro RMN-¹H del copolímero de bloque epoxidado empleando peróxido de hidrógeno/sales de tungsteno a 70 °C por 3 h.

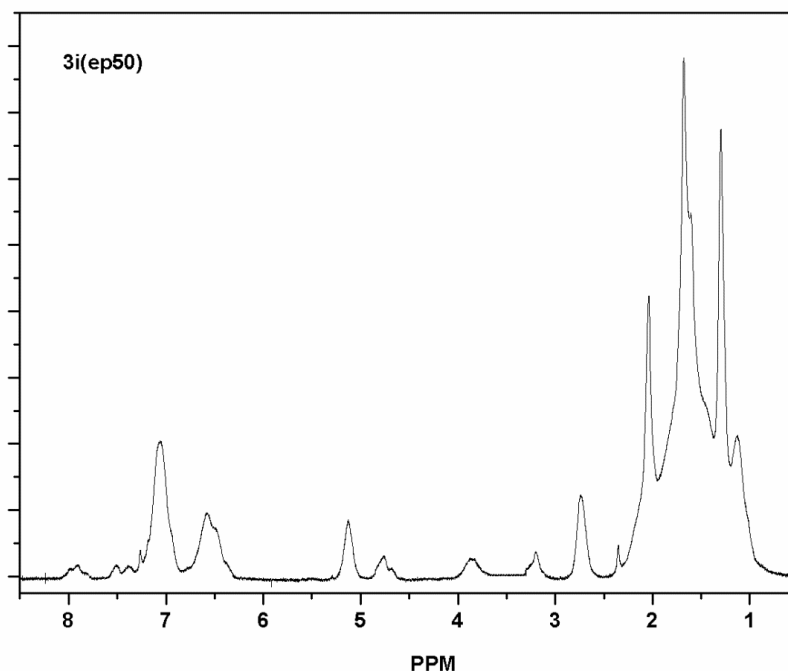


Figura III.16. Espectro RMN- ^1H del copolímero de bloque epoxidado empleando *m*-CPBA a 70 °C por 3 h.

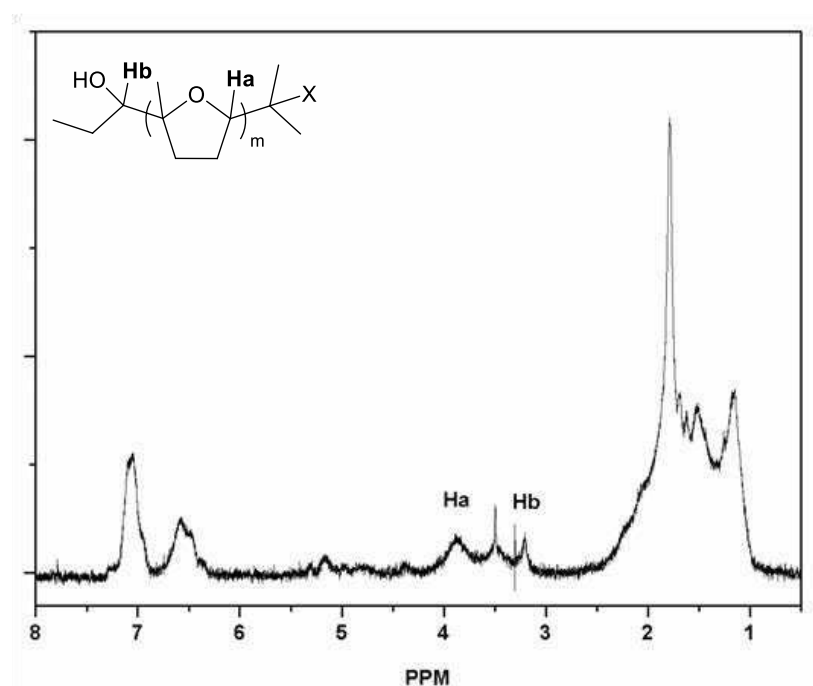


Figura III.17. Espectro RMN- ^1H del copolímero de bloque conteniendo unidades 2,5-oxolanileno obtenido por tratamiento térmico (70 °C) en medio ácido a partir de la muestra 2ii(ep85).

Con la finalidad de analizar las distribuciones de pesos moleculares de los copolímeros epoxidados se caracterizó cada uno de ellos por cromatografía de exclusión por tamaño (SEC).

III.2.1.6 Análisis por cromatografía de exclusión por tamaño:

Los cromatogramas de exclusión por tamaño de cada uno de los copolímeros epoxidados se presentan en la Figura III.18. Como puede observarse, el copolímero SIS precursor presentó dos distribuciones de pesos moleculares con tiempos de elusión de 6,7 y 7,5 min. De acuerdo a las intensidades relativas entre ambas señales se determinó que la fracción con menor tiempo de elusión correspondía al copolímero tribloque SIS, mientras que la pequeña fracción de mayor tiempo de elusión se atribuyó a la presencia de un copolímero dibloque poli(estireno-*b*-isopreno) residual que probablemente quedara como subproducto de la síntesis de SIS. El peso molecular medio másico (M_w) del copolímero de bloque SIS (30 % en masa de PS) fue de 128.000 g/mol con una polidispersión de 1,5 según la determinación por SEC.

Con respecto a los materiales epoxidados, se puede ver en la Figura III.18 que el producto 1i(ep69) presentó una distribución con un tiempo de elusión de 8,9 min, lo cual indica un menor peso molecular que el copolímero original SIS. Este resultado prueba que la condición de epoxidación con agua oxigenada conduce a reacciones de escisión de cadena de forma aleatoria en el bloque poliisopreno epoxidado y por lo tanto se obtiene una distribución de menores pesos moleculares. Además, la misma muestra presentó un segundo pico con un tiempo de elusión de 5,0 min correspondiente a una distribución de pesos moleculares mayores al del copolímero de bloque de partida. El origen de esta señal no corresponde al aumento de peso molecular esperable por la incorporación de átomos de oxígeno en la cadena polimérica, sino a reacciones de entrecruzamiento entre cadenas que aumentan abruptamente el peso molecular promedio. Este hecho es consistente con el aumento del tiempo necesario para disolver la muestra en solventes orgánicos como THF o CHCl_3 .

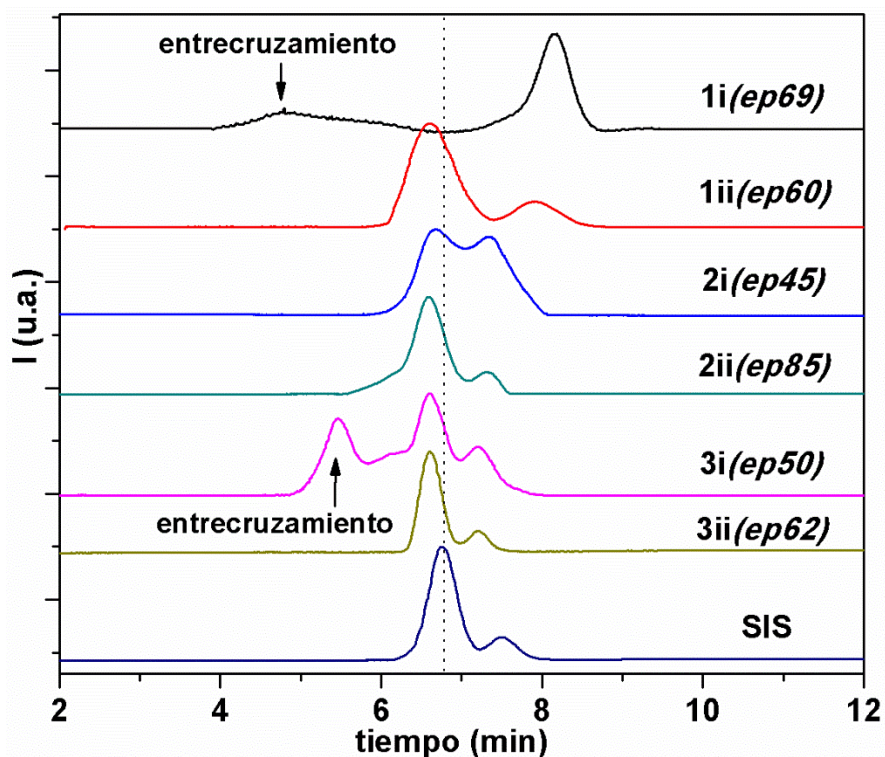


Figura III.18. Cromatogramas de exclusión por tamaño de los distintos copolímeros de bloque

Por su parte, la muestra 3i(ep50) presentó un incremento notable en la intensidad relativa de la señal a 7,5 min así como una nueva distribución de pesos moleculares a 5,0 min, las cuales se atribuyeron nuevamente a reacciones de escisión de cadena y de entrecruzamiento, respectivamente.

La muestra 2i(ep45) presentó un aumento considerable de la intensidad de la fracción con tiempo de elusión de 7,4 min con respecto a la señal principal. Este hecho fue interpretado en términos de reacciones de escisión de cadena. Cabe destacar que esta condición no condujo a la formación de distribuciones de mayores pesos moleculares como las presentes en las muestras 1i(ep69) y 3i(ep50).

Con respecto a los productos 1ii(ep60), 2ii(ep85) y 3ii(ep62) se observó de manera general que en ningún caso ocurrió un aumento apreciable de la intensidad de la señal de menor peso molecular ni formación de distribuciones de mayor peso molecular. En los tres

casos se observó que los tiempos de elusión fueron levemente menores a los correspondientes al polímero original SIS, lo cual es esperable teniendo en cuenta los cambios asociados a la incorporación de átomos de oxígeno en la cadena polimérica y el consecuente aumento del volumen hidrodinámico de las muestras.

El entrecruzamiento observado en los productos 1i(ep69) y 3i(ep50) puede explicarse por el medio ácido de reacción del procedimiento de agua oxigenada (pH 3) y *m*-CPBA que puede promover la apertura de los anillos oxiránicos formando glicoles *trans* (38). La posterior reacción de éstos con anillos oxiránicos de otra cadena polimérica conduce al entrecruzamiento, como se indica en la Figura III.19. Esta explicación es consistente con el hecho de que en el copolímero 2i(ep45) no se observara producto de entrecruzamiento ya que el pH de la reacción fue 8. Cabe destacar que si bien podría producirse un entrecruzamiento entre los dobles enlaces remanentes por formación térmica de radicales alílicos, en este caso se descartó esta posibilidad al no observarse una distribución de alto peso molecular en el producto 2i(ep45), el cual estuvo sometido a 70 °C durante 3 h.

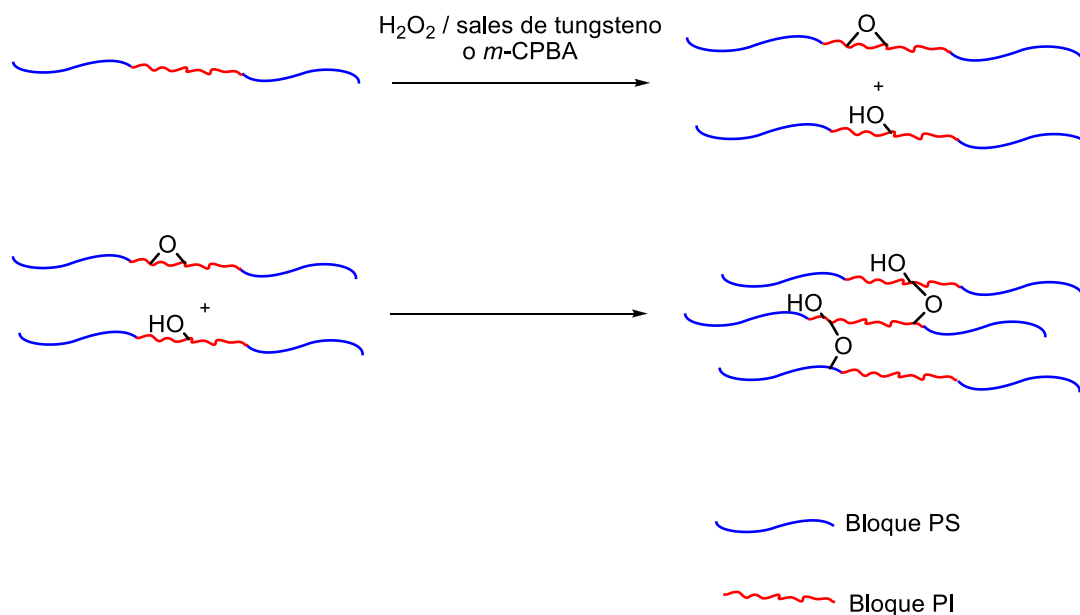


Figura III.19 Formación de especies entrecruzadas de alto peso molecular mediante los métodos de epoxidación de H_2O_2 /sales de tungsteno o *m*-CPBA

III.2.1.7 Análisis por calorimetría diferencial de barrido

Los productos de epoxidación se caracterizaron por calorimetría diferencial de barrido. Los termogramas obtenidos se muestran en la Figura III.20. Como puede observarse, el copolímero de bloque SIS presentó dos transiciones vítreas (T_g). La primera a una temperatura $-60\text{ }^{\circ}\text{C}$ correspondiente al bloque PI, de naturaleza flexible. La segunda se encuentra a una temperatura de aproximadamente $69\text{ }^{\circ}\text{C}$, asociada a los bloques PS, de mayor rigidez (39). Es interesante destacar que la T_g de los bloques de PS se encuentra a una temperatura sustancialmente inferior a la correspondiente a PS homopolímero ($\sim 100\text{ }^{\circ}\text{C}$) (40). Este hecho puede deberse a que en el copolímero de bloque una fracción del bloque PI epoxidado se interpenetra en la fase PS actuando como plastificante y por consiguiente disminuyendo la T_g . El grado de interpenetración está relacionado con los parámetros de interacción de cada bloque, siendo menor a medida que la afinidad entre los bloques es menor.

El producto epoxidado 2ii(ep85) presentó una nueva T_g a $12\text{ }^{\circ}\text{C}$, atribuible al bloque PI epoxidado en un 85 % de manera aleatoria, lo cual es indicativo del aumento de rigidez de dicho bloque respecto del poliisopreno. La T_g atribuible a las fases de PS fue de $72\text{ }^{\circ}\text{C}$, la cual se vio levemente aumentada por la epoxidación de PI con respecto a la determinada para el SIS. Esto es consistente con el análisis de microseparación de fases realizado a partir de los parámetros de interacción de cada bloque, el cual indicó para grados de epoxidación superiores a 33 % el parámetro de interacción PS PI epoxidado aumenta con el grado de epoxidación (41) y por lo tanto, se espera una mayor segregación con interfases menos difusas. En otras palabras, que la T_g de la fase rica en PS aumente levemente con el grado de epoxidación se relaciona con la menor miscibilidad de ambos bloques entre sí, y por ende un menor efecto plastificante por interpenetración de los bloques PI epoxidados en los dominios de PS.

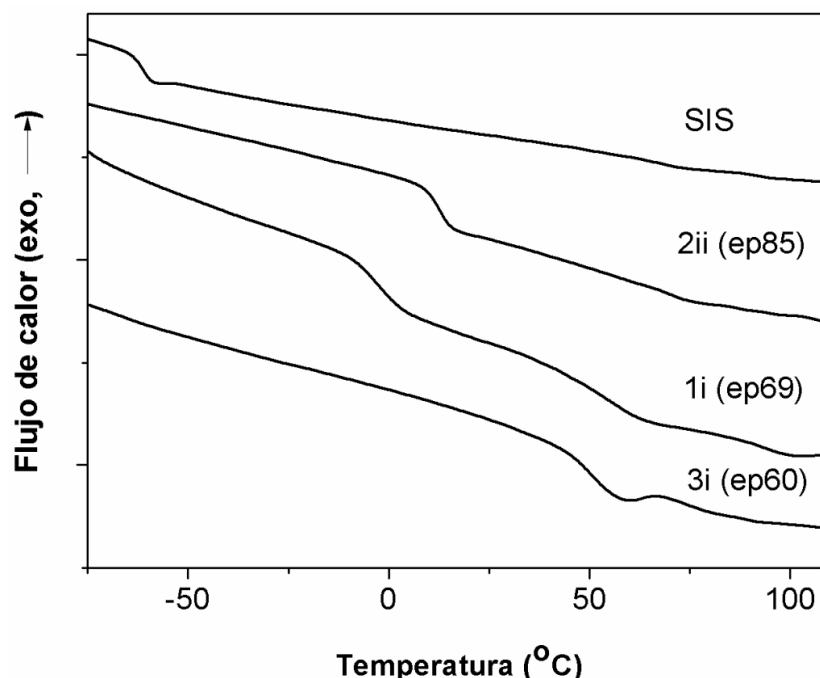


Figura III.20. Curvas de DSC para los copolímeros de bloque SIS, 2ii(ep85), 1i(ep69) y 3i(ep60).

La muestra 1i(ep69), en la cual se formaron productos de escisión de cadena y entrecruzamiento, presentó por un lado una T_g a $-3\text{ }^{\circ}\text{C}$, correspondiente a la fase de PI parcialmente epoxidado y una T_g de menor intensidad a $95\text{ }^{\circ}\text{C}$, la cual es compatible con una fase de PS. Es muy interesante destacar que esta transición de menor intensidad se encontró $20\text{ }^{\circ}\text{C}$ por encima de la correspondiente a la fase de PS del copolímero 2ii(ep85), por lo cual es muy probable que corresponda a una fase más pura de PS generada a partir de fragmentos ricos en PS originados durante la reacción de epoxidación. Además, la muestra 1i(ep69) presentó una tercera T_g a $55\text{ }^{\circ}\text{C}$, la cual se atribuyó a una fase rica en PI epoxidado entrecruzado, generado durante la reacción de epoxidación.

Por su parte, la muestra 3i(ep50) presentó una T_g de baja intensidad a $91\text{ }^{\circ}\text{C}$, que se atribuyó a una fase rica en PS y una segunda T_g de mayor intensidad a $50\text{ }^{\circ}\text{C}$, la cual es la correspondiente a la fase de PI epoxidado entrecruzado. Resulta llamativa la ausencia de una transición vítrea alrededor de $10\text{ }^{\circ}\text{C}$, la cual sería esperable para la fase de PI epoxidado no entrecruzado. Si bien esta situación no es clara, este hecho podría justificarse teniendo en

cuenta que el copolímero 3i(ep50) posee unidades 2,5 oxolanileno las cuales generan un aumento en la T_g (37). Además, según la abundancia de la fracción entrecruzada observada en los resultados de SEC sería esperable un aumento en la T_g .

Según los resultados de la caracterización de los copolímeros de bloque epoxidados obtenidos, la mejor estrategia para obtener copolímeros de bloque SIS con altos grados de epoxidación corresponde es la que emplea dimetildioxirano como agente epoxidante. Esta reacción se produjo con muy buenos rendimientos y altos grados de conversión en condiciones suaves (temperatura ambiente) y pH neutro, lo cual permitió minimizar reacciones secundarias indeseables. Se observó que cuando esta técnica se llevó a cabo para epoxidar de copolímeros SIS, el aumento de la temperatura de reacción no condujo a mejores resultados, obteniéndose un producto con escisión parcial de las cadenas poliméricas. Por otro lado, los bajos grados de conversión pueden estar asociados a que el aumento de la temperatura de reacción favorece otras reacciones de degradación del agente oxidante.

Se determinó que las epoxidaciones con peróxido de hidrógeno/sales de tungsteno y ácido *m*-cloroperbenzoico, permiten obtener copolímeros SIS epoxidados, aunque con grados de conversión bajos (inferiores a 60 %). Se observó que cuando estas reacciones se llevan a cabo en condiciones más energéticas (70 °C, 3h), ocurren reacciones secundarias de sobreoxidación, escisión de cadena polimérica, entrecruzamiento, expansión de anillo oxiránico las cuales afectan fuertemente las propiedades de solubilidad, distribuciones de pesos moleculares, propiedades térmicas y por lo tanto no son una buena alternativa como modificadores de resinas epoxi, tal como se busca en este trabajo de tesis. Por esta razón, se seleccionó como estrategia de epoxidación de copolímeros de bloque SIS la metodología de dimetildioxirano.

Una vez determinada la estrategia más apropiada para epoxidar el copolímero de bloque SIS, se decidió establecer el máximo grado de epoxidación posible que se puede alcanzar con dicha metodología, sin obtener productos secundarios. Para ello se determinó la evolución del grado de conversión en función del tiempo, obteniéndose un *plateau* a las 21 h, como se observa en la Figura III.21.

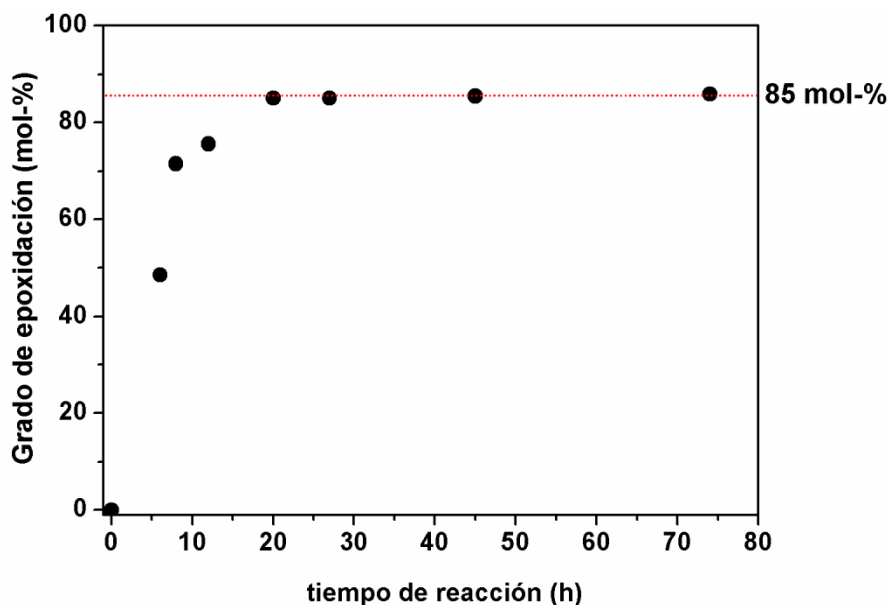


Figura III.21 Grado de epoxidación en función del tiempo de reacción para la epoxidación de SIS con dimetildioxirano a 25 °C con una relación molar de 1,5 de OXONE/mol dobles enlaces.

Con la finalidad de determinar si era posible mediante esta metodología incrementar el grado de epoxidación hasta 100 %, se modificaron las relaciones en moles de OXONE/SIS, encontrándose que para una relación 1,8 se obtiene un 100 % de epoxidación SIS100, como se presenta en la Tabla III.3. Luego de la caracterización se determinó que, al igual que el producto 2ii(ep85), SIS100 no presentó subproductos de reacción y preservó la arquitectura original del copolímero SIS. Este resultado es muy interesante porque indica que la metodología de dimetildioxirano permite acceder a un 100 % de modificación, lo cual no fue posible mediante las estrategias de agua oxigenada/sales de tungsteno ni con ácido *m*-cloroperbenzoico. Además, la metodología de dimetildioxirano es lo suficientemente controlada como para regular el grado de epoxidación, tanto como sea necesario. Este hecho resultó ser muy ventajoso porque permitió obtener una serie de copolímeros SIS epoxidados, con diversos grados de epoxidación, con los cuales se realizaron estudios posteriores de modificación de sistemas epoxi con la finalidad de obtener materiales nanoestructurados, tal como se planteó en los objetivos de la presente tesis.

Tabla III.3. Grados de epoxidación obtenidos al variar la relación mol OXONE/mol dobles enlaces.

Muestra	mol. OXONE/mol. dobles enlaces	grado de epoxidación (%)
SIS65	1,2	65
SIS85	1,5	85
SIS100	1,8	100

III.2.2 Análisis morfológico de los film de copolímeros de bloque

Se presenta, en primer lugar, el análisis teórico del comportamiento de fase del copolímero SIS. El parámetro de interacción del par PS/PI, ha sido determinado por varios autores (42-44). Para el análisis realizado en esta tesis se decidió utilizar el determinado por Dormidontova et al. (45), el cual obedece la ecuación:

$$\chi = -0,0372 + 37,85/T(K) \quad (III.1)$$

siendo χ el parámetro de interacción de Flory-Huggins. Empleando dicha relación para el copolímero de bloque SIS del presente trabajo se obtiene que:

$$\chi N = -62,76 + 63853/T(K) \quad (III.2)$$

siendo N (1687) el grado de polimerización total del copolímero.

Aplicando la Ec. (2), a temperatura ambiente (298 K), el valor de χN resulta igual a 152, lo que implica que el copolímero se sitúa en el régimen de segregación fuerte ($\chi N > 100$) por lo que la morfología generada dependerá básicamente de la fracción volumétrica del bloque minoritario (46).

Para el análisis correspondiente al copolímero epoxidado, se emplearon los parámetros de interacción a 298 K de PS/PIepoxidado (χ_{SIE}) y PIepoxidado/PI (χ_{IEI}) publicados por Bates y col. (41). A partir de dichos valores, se puede obtener el parámetro de interacción efectivo χ_{ef} , aplicando la siguiente ecuación (41):

$$\chi_{ef} = \frac{xn}{100} \chi_{SIE} + \left(1 - \frac{xn}{100}\right) \chi_{SI} - \frac{xn}{100} \left(1 - \frac{xn}{100}\right) \chi_{IEI} \quad (III.3)$$

De esta manera, para un grado de epoxidación 85 %, se obtiene que χ_{ef} es de 0,143, por lo que χ_N a 298 K es de 241. Según esto, el polímero 2ii(ep85) se sitúa en el régimen de segregación fuerte ($\chi_N > 100$), al igual que el copolímero SIS, por lo que la morfología generada dependerá básicamente de la fracción volumétrica del bloque minoritario. Según este análisis teórico, al epoxidar el bloque PI del copolímero SIS se obtendría un nuevo copolímero para el cual se espera que también ocurra una microseparación de fases.

Tal como se indicó previamente en el presente capítulo, la microseparación de fases de los copolímeros de bloque depende de una gran diversidad de factores, entre los que se destacan los parámetros de interacción interbloque, la fracción volumétrica de cada bloque, el grado de polimerización y el solvente. Como se vio en el análisis teórico del comportamiento de fase de los copolímeros SIS y SIS epoxidado, la epoxidación del bloque poliisopreno modifica los parámetros de interacción interbloque y dado que ambos copolímeros cumplen con la condición $\chi_N \geq 100$, se sitúan en el régimen de segregación fuerte. Resulta muy interesante analizar cómo es la morfología del copolímero SIS epoxidado, sobre la cual no hay datos previos en la literatura, más aun teniendo en cuenta que la metodología de epoxidación de dimetildioxirano no altera la arquitectura del polímero ni conduce a subproductos de reacción indeseados, lo cual permitiría atribuir eventuales diferencias morfológicas, respecto de la correspondiente a SIS, exclusivamente al proceso de epoxidación. Por lo tanto, para realizar este análisis se empleó como copolímero SIS epoxidado el producto 2ii(ep85) y se comparó respecto del copolímero SIS. Se prepararon

films de 7 μm de espesor sobre sustratos de silicio mediante el método de "solvent casting" a partir de soluciones de los copolímeros en dos solventes de interés: tolueno y THF.

Dado que se utilizaron distintos solventes orgánicos, es importante analizar los parámetros de interacción de cada bloque con cada uno de los solventes en estudio. La miscibilidad entre un polímero (1) y un solvente (2) está gobernada por el parámetro de interacción polímero-solvente, χ_{12} . En general, el parámetro de interacción se define, según la teoría reticular de Flory-Huggins, como (47-50):

$$\chi_{12} = Z\chi_1 \Delta w_{12} / k_B T = \chi_H + \chi_S \quad (\text{III.4})$$

donde: Z es el número de coordinación de la red, χ_1 es el número de segmentos del polímero por molécula de solvente y Δw_{12} es la energía de interacción molécula-segmento. Según esta teoría, el parámetro de interacción crítico en una mezcla polímero/solvente, el cual fija el límite de estabilidad termodinámica para la solución homogénea (curva espinodal), obedece la expresión $\chi_c = 0,5[(1 + p^{0,5}) / p^{0,5}]^2$, siendo p la relación entre el volumen molar del polímero y el volumen de referencia, solvente, expresión resultante de igualar la segunda y tercera derivadas de la energía libre de mezcla a cero. De acuerdo con esta expresión, el empleo de polímeros de masas moleculares muy elevadas conduce a la condición límite $p \rightarrow \infty$, lo que implica que $\chi_c \sim 0,5$, por lo que el criterio de miscibilidad completa se considera $\chi_c < 0,5$.

El término correspondiente a la contribución entálpica, χ_H , en la ecuación (3), se puede calcular a partir de los parámetros de solubilidad como (47,49,50):

$$\chi_H = V_1/RT [(\delta_1 - \delta_2)^2 + 2 I_{12} \delta_1 \delta_2] - V_1 (\delta_1 - \delta_2)^2 / RT \quad (\text{III.5})$$

donde: V_1 es el volumen molar del solvente, R la constante de los gases, δ_1 los parámetros de solubilidad y I_{12} el parámetro de interacción binario, el cual se considera cero para estructuras químicas no muy diferentes (51). El término entrópico, χ_s , por su parte, es inversamente proporcional al número de vecinos más cercanos de una molécula o segmento en solución y se aproxima habitualmente a un valor constante entre 0,3 y 0,4 para sistemas no polares, siendo 0,34 el valor comúnmente empleado (48-49).

Se analiza en primer lugar, la miscibilidad de los solventes con los distintos bloques presentes en los copolímeros. Los parámetros de solubilidad de tolueno, THF, PS y PI se obtuvieron de literatura (52) siendo de 18,3; 19,6; 18,6; 16,6 MPa^{1/2}, respectivamente. Por otro lado, se utilizó el valor del parámetro de solubilidad del PI totalmente epoxidado, PI_e, publicado por Chee y col. (52) de 20,7 MPa^{1/2}. El parámetro de solubilidad del bloque PI parcialmente epoxidado, se calculó en función del grado de epoxidación, a partir de los correspondientes parámetros de solubilidad del PI, δ_{PI} , y PI totalmente epoxidado, δ_{PIe} , y teniendo en cuenta la aproximación de la contribución de grupos (24):

$$\delta_{PIex}^2 = \left(\frac{x}{100}\right) \delta_{PIe}^2 + \left(\frac{1-x}{100}\right) \delta_{PI}^2 \quad (III.6)$$

El valor obtenido, que depende del grado de epoxidación x , fue de 20,1 MPa^{1/2} para 2ii.(ep85).

Los parámetros de solubilidad de PS, PI y PI 85% epoxidado, así como los parámetros de interacción en tolueno y THF para cada uno de los bloques obtenidos a partir de las ecuaciones (4) y (5) se presentan en la Tabla III.4.

Tabla III.4. Parámetros de solubilidad de PS, PI y PI 85% epoxidado y parámetros de solubilidad de los mismos en tolueno y THF.

Polímero	δ (MPa^{1/2})	$\chi_{TOLUENO-POLÍMERO}$	$\chi_{THF-POLÍMERO}$
Poliestireno	18,6	0,34	0,37
cis-poliisopreno	16,6	0,46	0,6
cis-poliisopreno85epoxidado	20,1	0,48	0,35

Según los parámetros de interacción obtenidos en cada solvente, el tolueno es un buen solvente para SIS, siendo más selectivo para PS. En cambio, el THF no es un buen solvente para el bloque PI del SIS y por lo tanto se transforma en un solvente selectivo para PS. Con respecto a la solubilidad de 2ii(ep85), tanto tolueno como THF son buenos solventes.

La Figura III.22 muestra las imágenes de AFM de fase de los films obtenidos por “*solvent casting*” de copolímeros de bloque a partir de soluciones de tolueno y THF. Como se puede observar, el copolímero de bloque SIS presenta una morfología de tipo cilíndrica tanto en tolueno como en THF. Por su parte, el copolímero 2ii(ep85) presenta una nanoestructura diferente a la de su precursor SIS, y ésta a su vez depende de la naturaleza del solvente empleado.

Se analiza, en primer lugar, el cambio morfológico que presenta el copolímero SIS: Por un lado, en tolueno se obtiene una estructura de cilindros de PS con orientación paralela a la superficie del film (C//) (imagen a) tal como indicaron trabajos anteriores (53), mientras que en THF se obtienen nanodominios cilíndricos de menor tamaño (imagen b). Éstos se disponen con orientación paralela (C//) y perpendicular (C⊥) a la superficie del film tal como se indica con las flechas.

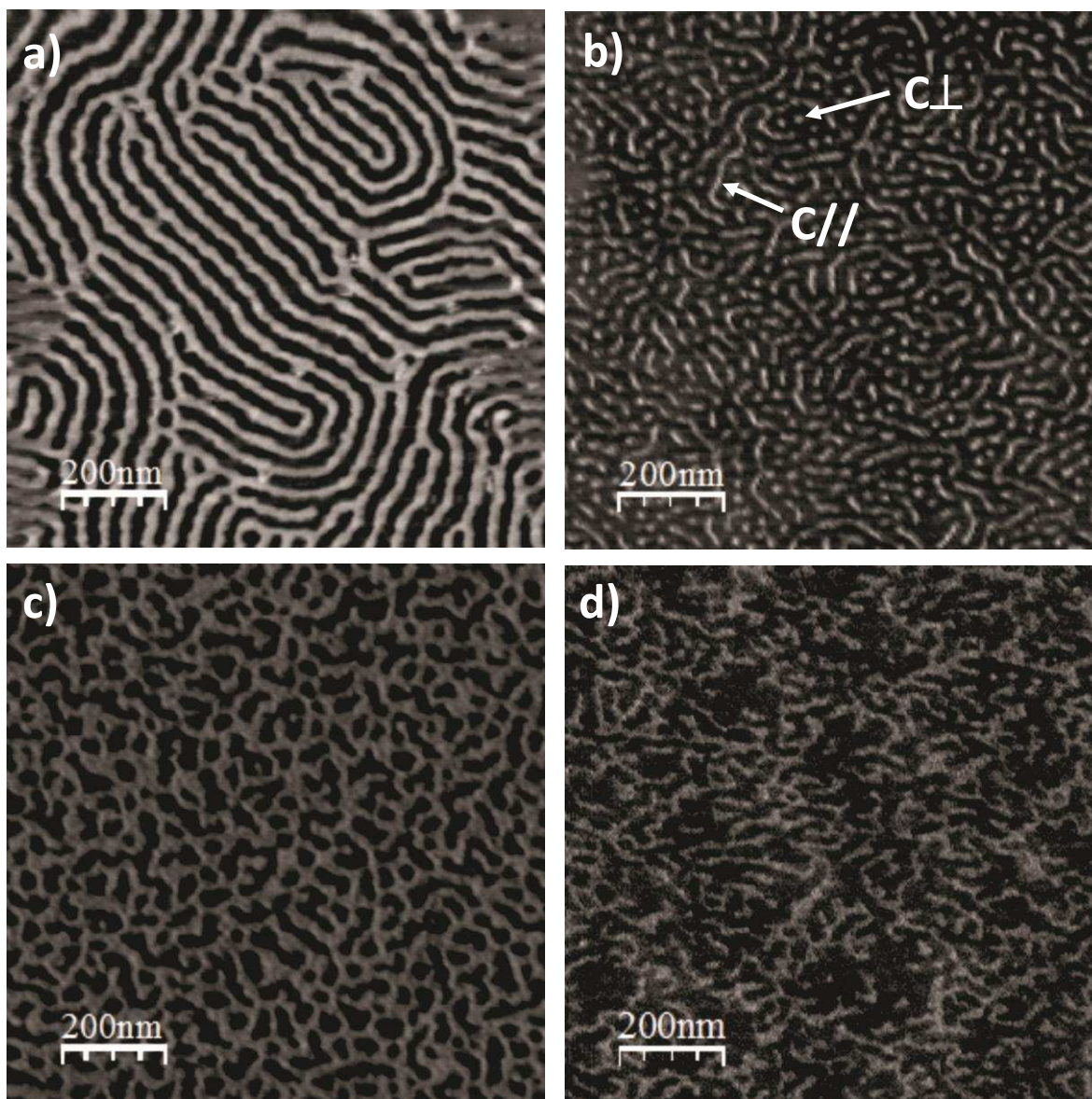


Figura III.22. Imágenes de fase de AFM del copolímero SIS en tolueno (a), en THF (b), del copolímero 2ii(ep85) en tolueno (c) y en THF (d). Las flechas de la imagen b destacan las morfologías cilíndricas paralelas (C//) y perpendiculares (C⊥) a la superficie del film.

Esta observación puede explicarse según el modelo desarrollado por Phillips y col. (54) en el cual se destaca el efecto que tiene la velocidad de evaporación del solvente en la orientación de los nanodominios cilíndricos. Por un lado, el tolueno es un solvente de menor volatilidad que el THF y por consiguiente, en los films preparados a partir de soluciones de tolueno, la evaporación será más lenta. Bajo condiciones de velocidad de evaporación lenta, existe una menor tendencia a que se formen gradientes de concentración que favorezcan la formación de cilindros con orientación perpendicular a la superficie. Por lo tanto, los cilindros obtenidos a partir de las soluciones de tolueno tienen orientación paralela a la superficie. Por su parte, las soluciones de THF, con mayor velocidad de evaporación, conducen a una morfología donde coexisten tanto cilindros de orientación paralela como perpendicular a la superficie del film.

Con respecto a los films de 2ii(ep85) se produce un cambio abrupto en la morfología respecto de las observadas para SIS, pasando de cilindros a una nanoestructura desorganizada tipo "gusano". Es notable que los nuevos nanodominios observados para 2ii(ep85) son de menor tamaño, por lo cual aumenta la interfase entre los dominios de PS y de PIe. Esta observación es consistente con la publicación de Bates y col. (41) en la cual indican que al epoxidar el bloque poliisopreno de un copolímero dobloque PI-PS, la energía de superficie del bloque PI aumenta gradualmente hasta que en un valor de epoxidación de 75 % se iguala a la energía superficial de PS. Dichos autores indican que este hecho produce un aumento significativo en la interfase entre ambos dominios poliméricos y, en consecuencia, se reduce el tamaño de la nanoestructura. Por lo tanto, en la condición del presente trabajo, la energía superficial de PIe85 es mayor que la de PS, pero la diferencia es menor que la que existe entre PS y PI no epoxidado. Por lo tanto, es razonable que haya una disminución del tamaño de los nanodominios al pasar de SIS a 2ii(ep85).

III.3 Conclusiones

En este capítulo se han analizado tres estrategias de epoxidación de copolímeros de bloque SIS. En particular, se hizo especial énfasis en la caracterización de los productos con la finalidad de determinar la mejor condición de epoxidación. Además se analizaron el

coportamiento de fase de los copolímeros obtenidos. A continuación se enumeran las principales conclusiones que se pueden extraer de dicho estudio:

La metodología de epoxidación con dimetildioxirano a 25 °C durante 20 h permitió obtener copolímeros de bloque SIS epoxidados de hasta 100 % de grado de epoxidación, siendo este regulable a partir de la relación en moles OXONE/SIS empleada. Se obtuvo que cuando dicha relación fue de 1,8 el grado de epoxidación fue de 100 %. Según el análisis de los resultados de caracterización de estos copolímeros de bloque, no se produjeron reacciones secundarias indeseables que modificaran las características de los copolímeros obtenidos. Cuando esta metodología se realizó en condiciones más enérgicas (70 °C durante 3 h), se lograron grados de epoxidación considerablemente menores de 45 %, presumiblemente por la descomposición de OXONE a dichas temperaturas. Por otro lado, se observó una fracción de menor peso molecular promedio que indicó que se produjeron reacciones de escisión de cadenas poliméricas.

La metodología de epoxidación con agua oxigenada/sales de tungsteno permitió obtener copolímeros de bloque SIS epoxidados con un grados de epoxidación de hasta 60 % cuando se realizó a 25 °C durante 20 h. Al realizar esta reacción en condiciones más enérgicas (70 °C por 3h) se registró un aumento del grado de epoxidación hasta 69 %. Sin embargo en estas condiciones se determinó que también se produjeron una serie de reacciones secundarias: reacciones de escisión de cadenas poliméricas, lo cual condujo a una distribución de menor peso molecular promedio; reacción de expansión de anillo oxiránico para dar origen a unidades 2,5-oxolanileno en la estructura del polímero; reacciones de entrecruzamiento de cadenas mediante reacción entre grupos hidroxilos y epóxidos de distintas cadenas poliméricas en el medio ácido de la reacción.

La metodología de epoxidación con ácido *m*-cloroperbenzoico a 25 °C durante 20 h condujo a copolímeros de bloque SIS epoxidados con grados máximos de epoxidación de 62 %. Al realizar la reacción a 70 °C durante 3 h los grados de epoxidación obtenidos disminuyeron a 50 % producto de una serie de reacciones secundarias que se produjeron simultáneamente: reacción de expansión de anillo oxiránico para dar origen a unidades 2,5-oxolanileno en la estructura del polímero, la cual fue posible por el medio ácido generado por el ácido benzoico que se generó a medida que ocurrió la reacción de epoxidación;

reacciones de escisión de cadenas poliméricas, lo cual condujo a una distribución de menor peso molecular promedio; reacciones de entrecruzamiento entre cadenas poliméricas lo cual generó una nueva distribución con un mayor peso molecular promedio.

De acuerdo a los resultados obtenidos en el presente capítulo, la estrategia de epoxidación más apropiada para obtener copolímeros de bloque epoxidados es la que utiliza dimetildioxirano como agente epoxidante, ya que permitió obtener grados de epoxidación de hasta 100 % evitando reacciones secundarias.

Se analizó el comportamiento de fases de los copolímeros SIS y SIS epoxidado en un 85 %, obtenido con la metodología de dimetildioxirano, observándose que ambos copolímeros presentaron microseparación de fases en THF y tolueno. La morfología obtenida en cada caso fue dependiente tanto del solvente empleado así como del grado de epoxidación.

Referencias

1. Granite, M.; Radulescu, A.; Pyckhout-Hintzen, W.; Cohen, Y.; *Langmuir*, **2011**, 27, 751.
2. Vaisman, L.; Wagner, H.D.; Marom, G.; *Advances in Colloid and Interface Science*, **2006**, 128, 37.
3. Polymer Blends. Vol 1. Paul, D.R.; Newman, S.; Eds.; Academic Press: New York, **1978**.
4. Xanthos, M.; Dagli, S.S.; *Polym. Eng., Sci.*, **1991**, 31, 929.
5. Auschra, C.; Stadler, R.; *Macromolecules*, 1993, 26, 6364.
6. Matsen, M.W.; *Macromolecules*, **1995**, 28, 5765.
7. Hashimoto, T.; Satoshi, K.; Hasegawa, H.; *Physica B*, **1995**, 213, 676.
8. Janert, P.K.; Schick, M.; *Macromolecules*, **1997**, 30, 137.
9. Koning, C.; Duin, M.V.; Pagnoulle, C.; Jerome, R.; *Prog. Polym. Sci.*, **1998**, 23, 707.
10. Fine, T.; Lortie, F.; David, L.; Pascault, J.P.; *Polymer*, **2005**, 46, 6605.
11. Grubbs, R.B.; Dean, J.M.; Broz, M.E.; Bates, F.S.; *Macromolecules*, **2000**, 33, 9522.
12. Lipic, P.M.; Bates, F.S.; Hillmyer, M.A.; *J. Am. Chem. Soc.*; **1998**, 120, 8963.
13. Mojovic, J.; Shen, M.; Sy, J.W.; Mondragon, I.; *Macromolecules*, **2000**, 33, 5235.
14. Ritzenthaler, S.; Court, F.; David, L.; Girard-Reydet, L.; Leibler, L.; Pascault, J.P.; *Macromolecules*, **2002**, 35, 6245.
15. Hillmyer, M.A.; Lipic, P.M.; Hadjuk, D.A.; Almdal, K.; Bates, F.S.; *J. Am. Chem. Soc.*; **1997**, 119, 2749.
16. Grubbs, R.B.; Dean, J.M.; Bates, F.S.; *Macromolecules*, **2001**, 34, 8593.

17. Guo, Q.; Thomann, R.; Gronski, W.; Thurn-Albrecht, T.; *Macromolecules*, **2002**, 35, 3133.
18. Guo, Q.; Thomann, R.; Gronski, W.; Staneva, R.; Ivanova, R.; Stühn, B.; *Macromolecules*, **2003**, 36, 3635.
19. Ritzenthaler, S.; Court, F.; David, L.; Girard-Reydet, L.; Leibler, L.; Pascault, J.P.; *Macromolecules*, **2003**, 36, 118.
20. Rebizant, V.; Abetz, V.; Tournilhac, F.; Court, F.; Leibler, L.; *Macromolecules*, **2003**, 36, 9889.
21. Rebizant, V.; Venet, A.S.; Tournilhac, F.; Girard-Reydet, E.; Navarro, C.; Pascault, J.P.; Leibler, L.; *Macromolecules*, **2004**, 37, 8017.
22. Meng, F.; Zheng, S.; Zhang, W.; Li, H.; Liang, Q.; *Macromolecules*, **2006**, 39, 771.
23. Spontak, R.J.; Patel, N.P.; *Curr. Opin. Colloid Interf. Sci.*; **2000**, 5, 334.
24. Grubbs, R. B.; Broz, M. E.; Dean, J. M.; Bates, F. S. *Macromolecules*, **2000**, 33, 2308.
25. Antonietti, M.; Förster, S.; Hartmann, J.; Oestreich, S.; *Macromolecules* 1996, 29, 3800.
26. Serrano, E.; Tercjak, A.; Kortaberria, G.; Pomposo, J. A.; Mecerreyes, D.; Zafeiropoulos, N. E.; Stamm, M.; Mondragon, I. *Macromolecules*, 2006, 39, 2254.
27. Arends, I.W.C.E.; Sheldon, R.A.; *Topics in Catalysis*, **2002**, 19, 133.
28. Grigoropoulou, G.; Clark, J.H.; Elings, J.A.; *Green Chemistry*, **2003**, 5, 1.
29. Lane, B.S.; Burgess, K.; *Chem. Rev.*; **2003**, 103, 2457.
30. Houk, K.N.; Liu, J.; DeMello, N.C.; Condroski, K.R.; *J. Am. Chem. Soc.* **1997**, 119, 10147.
31. Luo, M.; Seppala, J.E.; Albert, J.N.L.; Lewis, R.L.; Mahadevapuram, N.; Stein, G.E.; Epps, T.H.; *Macromolecules*, **2013**, 46, 1803.
32. "Developments in Block Copolymer Science and technology", Eds. Hamley, I.W.; Wiley, West Sussex, England, **2004**.
33. Germack, D.S.; Wooley, K. L. *J Polym Sci Part A Polym Chem*, **2007**, 45, 4100.
34. Li, H.; Zeng, X.; Wu, W. *J. Elastom. Plast*, **2008**, 40, 317-330.
35. Linos, S.; Berekaa, M.M.; Reichelt, R.; Keller, U.; Schmitt, J.; Flemming, H-C.; Kroppenstedt, R.M.; Steinbüchel, A. *Applied and Environmental Microbiology*, **2000**, 66, 1639.
36. Derouet, D.; Brosse, J. C.; Challioui, A. *Europ Polym Jour*, **2001**, 37, 1327.
37. Perera, M.C.S.; Elix, J.A.; Bradbury, J.H.; *J. Pol. Sci. Part A: Pol Chem*, **1988**, 26, 637.
38. Yadav, G.D.; Pujari, A.A.; *Organic Process Research & Development*, **2000**, 4, 88.
39. Li, H.; Zeng, X.; Guo, J.; *J Wuhan Univ Technol*, **2010**, 25, 403.
40. Keddie, J.L.; Jones, R.A.L.; Cory, R.A.; *Europhys. Lett.* **1994**, 27, 59-64.
41. Kim, S.; Nealey, P.F.; Bates, F.S.; *ACS Macroletters*, **2012**, 1, 11.
42. Lodge, T.P.; Pan, C.; Jin, X.; Liu, Z.; Zhao, J.; Maurer, W.W.; Bates, F.S.; *J. Polym. Sci. Polym. Phys. Ed.* **1995**, 33, 2289.
43. Adams, J.L.; Graessley, W.W.; Register, R.A.; *Macromolecules*, **1994**, 27, 6026.

44. Adams, J.L.; Quiram, D.J.; Graessley, W.W.; Register, R.A.; Marchand, G.R.; *Macromolecules*, **1996**, 29, 2929.
45. Dormidontova, E.E.; Lodge, T.P.; *Macromolecules*, **2001**, 34, 9143.
46. Hashimoto, T.; En *Thermoplastic Elastomer. A Comprehensive Review*. Legge, N.R.; Holden, G.; Schoeder, H.E.; Eds.; Munich: Haser, **1987**.
47. *Properties of Polymers*. Van Krevelen, D.W.; Ed.; Elsevier Scientific Publishing Co.; Amsterdam, **1990**.
48. *Polymer Handbook*. J. Bandrup, E.H.; Immergut Eds.; 3rd Ed. John Wiley & Sons; New York, **1989**.
49. Peppas, N.A.; Brannon-Peppas, L.; *J. Controlled Release*, **1996**, 40, 245.
50. *Principles of Polymer Chemistry*. Flory, P.J.; Ed.; Cornell University Press: Ithaca, New York, **1953**.
51. Mikos, A.G.; Peppas, N.A.; *Biomaterials*, **1988**, 9, 419.
52. Ng, S.C.; Chee, K.K.; *Eur. Polym. J.*, **1997**, 33, 749-752.
53. Peponi, L.; Valentini, L.; Torre, L.; Kenny, J.M.; Mondragon, I.; *Carbon*, **2009**, 47, 2474.
54. Phillip, W.A.; Hillmyer, M.A.; Cussler, E.L.; *Macromolecules*, **2010**, 43, 7763-7770.

CAPÍTULO IV

NANOESTRUCTURACIÓN DE COPOLÍMEROS DE BLOQUE SIS EPOXIDADOS EN SISTEMAS EPOXI

V.1 Introducción

Incorporar aditivos dentro de materiales termorrígidos es una de las estrategias más efectivas para mejorar sus propiedades mecánicas. Existen publicaciones (1) que discuten la relación inversa entre el tamaño de partícula incorporada como aditivo y la resistencia mecánica de la matriz termorrígida, las cuales han estimulado el estudio de diversas estrategias que permitieran obtener materiales termorrígidos nanoestructurados y comprender los mecanismos mediante los cuales se forman. En este contexto, los copolímeros de bloque han sido muy estudiados como agentes de modificación de sistemas termorrígidos debido a su capacidad de inducir la formación de nanodominios poliméricos para obtener materiales nanoestructurados. Estos materiales, además de las propiedades inherentes a las matrices que los conforman, poseen nuevas propiedades otorgadas por el agregado de los copolímeros de bloque como modificantes y, en particular, por la naturaleza de los dominios poliméricos formados en la escala nanométrica. Las principales ventajas de este tipo de materiales están relacionadas con que se mejoran las propiedades mecánicas, como por ejemplo la tenacidad respecto de las correspondientes cuando no se utilizan los mismos (2,3). Además, dependiendo de la naturaleza del copolímero de bloque empleado, es posible modificar otras propiedades de las matrices poliméricas como por ejemplo la hidrofobicidad (4).

Dentro del ámbito de las matrices poliméricas nanoestructuradas existen otras posibles aplicaciones que se basan en remover, mediante tratamientos químicos o físicos, los nanodominios generados a partir de los copolímeros de bloque de modo de obtener matrices termorrígidas con nano agujeros cuyas características morfológicas dependen de la morfología inicial inducida por el copolímero de bloque.

Por último, una de las principales aplicaciones que se pronosticaron para las matrices termorrígidas nanoestructuradas con copolímeros de bloque es que los nanodominios poliméricos así formados podrían actuar como regiones de anclaje mecánico para distintos tipos de nanocargas que se pudiesen incorporar en estos materiales, lo cual es un aspecto muy relevante en cuanto a la transferencia de esfuerzos entre la matriz y la nanocarga. Existen antecedentes bibliográficos que en los que se intentaron incluir diversas nanopartículas en dichas dominios poliméricos (5-7). La ventaja de esta estrategia para obtener materiales compuestos es que la nanocarga, de alojarse en

los nanodominios poliméricos generados por el copolímero de bloque, no presentaría tendencia a formar aglomerados, hecho que resulta indeseado.

De acuerdo a la gran variedad de posibles aplicaciones que tienen las matrices termorrígidas nanoestructuradas, en el presente capítulo se presentan los resultados obtenidos en cuanto a la utilización de copolímeros de bloque SIS epoxidados como agentes modificadores de un sistema epoxi termorrígido para obtener materiales nanoestructurados. En especial se presenta el estudio de la secuencia de eventos que conduce a la formación de los nanodominios poliméricos y con ellos se propone un mecanismo de formación de las nanoestructuras obtenidas. Además, se discute la capacidad que tienen los copolímeros de bloque epoxidados de reaccionar durante el curado de la resina epoxi y el efecto que tiene el hecho de ser o no reactivos en la morfología final del nanodominio obtenido.

IV.1.1 Fundamento

Existen dos mecanismos para explicar la forma en que los copolímeros de bloque son capaces de inducir nanoestructuras cuando se los incorpora a otros polímeros o precursores poliméricos. Por un lado, el mecanismo de autoensamblado en el cual el copolímero de bloque seleccionado debe tener al menos un bloque miscible con el precursor de la matriz polimérica, que para el caso de la presente tesis consiste en una resina epoxi precursora del material termorrígido. Además, el copolímero de bloque debe tener al menos un bloque inmisible con la resina epoxi. Al entrar en contacto el copolímero de bloque con la resina epoxi, el bloque miscible se solubiliza en la resina, mientras que el inmisible se autoensambla con otros bloques inmiscibles de otras cadenas poliméricas (físicamente compatibles) de modo tal de producir la microseparación en fase, tal como muestra la Figura IV.1. Esta microseparación por autoensamblado se produce en la escala nanométrica debido que ambos bloques del copolímero de bloque están unidos covalentemente. De esta forma, los bloques inmiscibles se agrupan entre sí formando una nanofase, mientras que los bloques miscibles quedan disueltos con el precursor epoxi. Posteriormente, al ocurrir el proceso de polimerización de la resina epoxi, que conduce a la matriz entrecruzada los nanodominios preformados pueden quedar atrapados en la red polimérica en formación (8,9) y de esta forma se obtiene el material nanoestructurado.

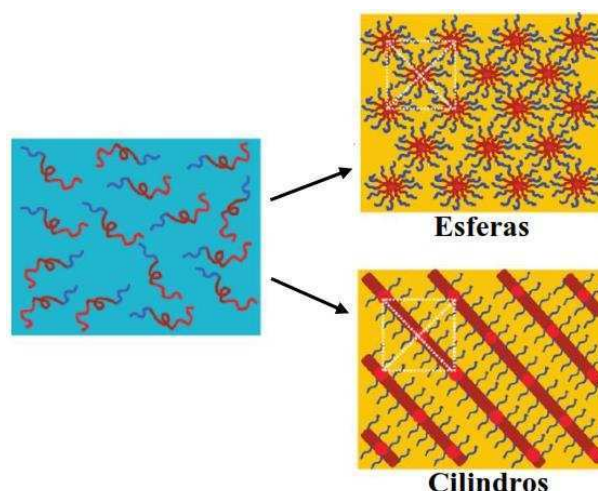


Figura IV.1. Esquema de nanoestructuración de copolímeros de bloque por autoensamblado.

El segundo mecanismo que permite explicar la formación de las matrices nanoestructuradas es el conocido como microseparación de fases inducida por reacción, el cual supone que inicialmente todos los bloques del copolímero de bloque son miscibles con la resina epoxi. A medida que se produce la reacción de polimerización o de curado, el parámetro de interacción de alguno de los bloques aumenta y en consecuencia se produce la microseparación de fases generando los dominios poliméricos (10,11), como se muestra en la Figura IV.2. Dependiendo de la inmiscibilidad parcial de cada uno de los bloques, es posible que por este mecanismo se produzca una microseparación de fases en forma consecutiva, es decir, primero uno de los bloques se separa de la matriz polimérica en formación, y posteriormente un segundo bloque se separa, rodeando al primer bloque microseparado en fases por estar unidos covalentemente (12).

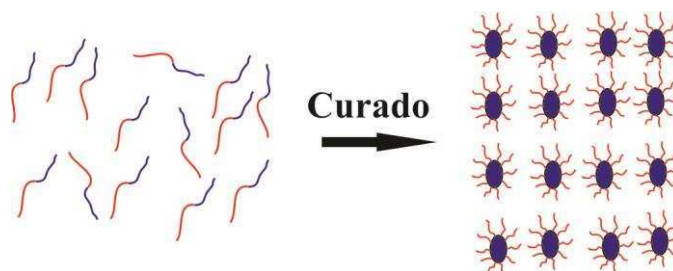


Figura IV.2. Esquema de nanoestructuración de copolímeros de bloque por microseparación de fases inducida por reacción.

Una característica muy importante del copolímero de bloque empleado, que podría eventualmente afectar el proceso de nanoestructuración, es la capacidad que este tenga o no de formar uniones covalentes durante el proceso de curado con el sistema epoxi. En este sentido, Bates y col. describieron (13) tres posibles escenarios durante el proceso de microseparación de fases de copolímeros de bloque en sistemas epoxi, dependiendo de la reactividad que presenten los bloques miscibles durante el proceso de curado. La Figura IV.3 esquematiza cada uno de estos escenarios posibles. Por un lado, cuando el bloque miscible no presenta reactividad con el sistema epoxi, se produce la microseparación de fases inducida por reacción formándose una fase discreta de dicho bloque (escenario A). Un segundo escenario, en el cual el bloque miscible es reactivo, implicaría que primero se produzca la expulsión dicho bloque de la fase epoxi, por el aumento de la inmiscibilidad conforme se genera la matriz entrecruzada, y posteriormente ocurra el curado interfacial del bloque reactivo expulsado (escenario B). Finalmente, una tercera posibilidad es que el bloque soluble sea suficientemente miscible y reactivo con la resina epoxi como para participar del proceso de curado dentro de la matriz epoxi en formación quedando finalmente interpenetrado en la red entrecruzada obtenida (escenario C).

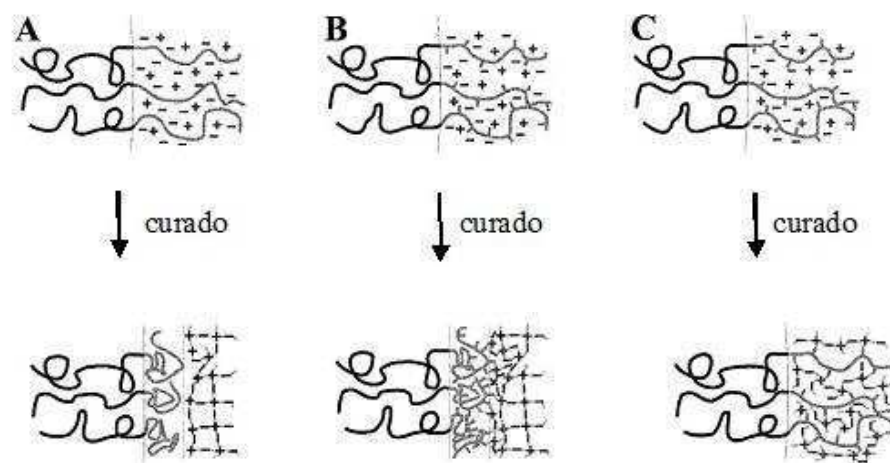


Figura IV.3. Esquema de los tres posibles escenarios de curado del sistema epoxi modificado con copolímeros de bloque.

IV.1.2 Selección del sistema epoxi

El sistema epoxi seleccionado en el presente capítulo está compuesto por diglicidileter de bisfenol A (DGEBA) como monómero epoxi y un endurecedor bajo el nombre comercial de Ancamina 2500, el cual está constituido por una mezcla de dos tipos de aminas: 1,3-bis(aminometil)benceno (*m*-XDA), 1-(2-aminoetil)piperazina (AEP) en alcohol bencílico. Todas las estructuras químicas de los componentes del sistema epoxi se presentan en la Figura IV.4. Las dos aminas empleadas son los agentes de curado del sistema epoxi, mientras que el alcohol bencílico, si bien no participa en la reacción de curado de la resina epoxi, se lo incorpora con la finalidad de compatibilizar a la mezcla de aminas con DGEBA y evitar de ese modo que ocurra una separación en fases entre los precursores del sistema epoxi, lo cual es una situación indeseable que conduciría a un material no homogéneo con pobres propiedades.

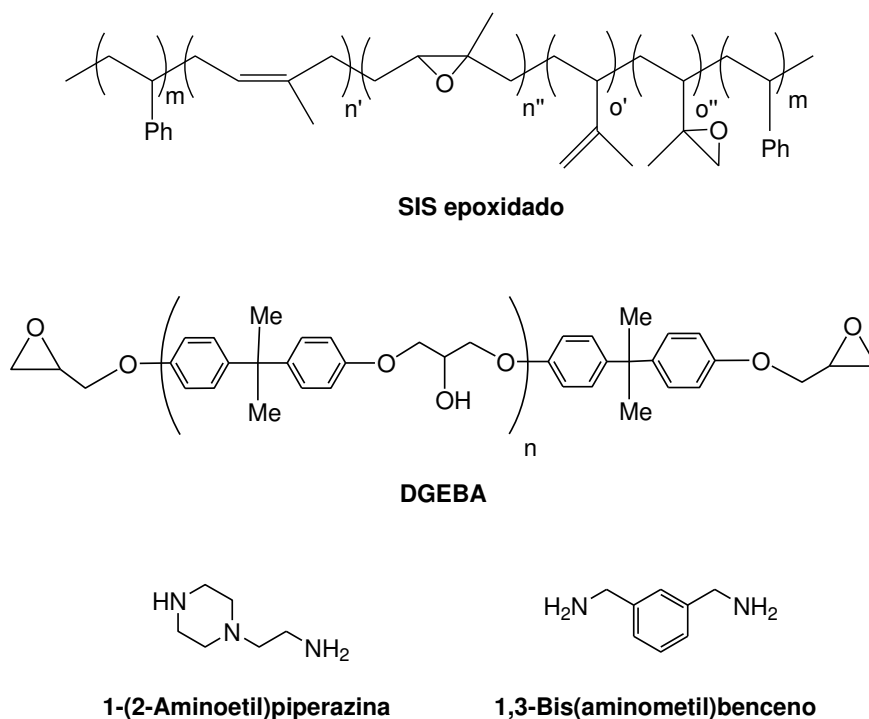


Figura IV.4. Estructuras químicas de todos los componentes empleados en los materiales termorrígidos.

El sistema epoxi seleccionado se encuentra especialmente indicado para recubrimientos como por ejemplo de superficies metálicas de aluminio. Los datos provistos por el fabricante (Air products) para este sistema epoxi fueron las relaciones de masa óptimas de cada uno de los componentes para obtener el material termorrígido, así como también información sobre las condiciones de curado, las cuales eran 80 °C durante 3 h.

Dado que el porcentaje de cada uno de los componentes del sistema de aminas en alcohol bencílico, comúnmente conocido como endurecedor, es un dato fundamental para comprender las propiedades del material termorrígido final, así como también las cinética de curado del sistema epoxi, y teniendo en cuenta que este dato no fue proporcionado por el fabricante, se decidió analizar la composición del endurecedor mediante espectroscopía de resonancia magnética nuclear protónica. A partir de dicha información, se pudo realizar un análisis más detallado de la cinética de curado del sistema epoxi, evaluando tanto las condiciones provistas por el fabricante como otros ensayos de curado empleando cada una de las aminas por separado. También se pudo analizar cual

era la relación en moles de grupos epoxi de DGEBA a moles de $-NH$ en el endurecedor, lo cual es un aspecto de gran relevancia en los sistemas epoxi (14).

Por otro lado, los copolímeros de bloque SIS epoxidados empleados en el presente capítulo son los que se obtuvieron por la técnica de dimetildioxirano, tal como se describió en el Capítulo III.

IV.1.3 Métodos de caracterización

A lo largo del presente capítulo se emplearon diversas técnicas de caracterización entre las que se destacan la calorimetría diferencial de barrido (DSC), mediante la cual fue posible analizar la cinética de curado del sistema epoxi modificado con el copolímero de bloque epoxidado, así como también las transiciones vítreas presentes en los materiales nanoestructurados. Espectroscopía infrarroja de transformada de Fourier (IR-FT), mediante la cual se determinó el curso de la reacción de condensación epoxi/amina durante el proceso de curado del sistema epoxi. Resonancia magnética nuclear protónica, mediante la cual se determinó la composición del endurecedor del sistema epoxi. Microscopía de fuerza atómica (AFM), con la cual se estudiaron las características morfológicas de los materiales nanoestructurados en función del tiempo de curado, así como también el efecto de modificar el grado de epoxidación del copolímero de bloque SIS en la morfología de los nanodominios finales.

IV.2 Resultados y discusión

El análisis del espectro de resonancia magnética nuclear protónica del endurecedor del sistema epoxi seleccionado permitió determinar su composición en moles siendo esta de 30 % para 1,3-bis(aminometil)benceno, 12 % para 1-(2-aminoetil)piperazina y 58 % para el alcohol bencílico. La amina más abundante, 1,3-bis(aminometil)benceno, por presentar anillos aromáticos conferiría rigidez y estabilidad térmica al material entrecruzado, mientras que la 1-(2-aminoetil)piperazina aportaría cierta flexibilidad al material entrecruzado, de acuerdo a su estructura química. Esta última amina es ampliamente utilizada en formulaciones de sistemas

epoxi como agente de co-curado, ya que permite reducir los tiempos del proceso de curado considerablemente con respecto a los tiempos necesarios cuando no se la emplea en la formulación.

IV.2.1 Cinética de curado del sistema epoxi

Más allá las condiciones de curado de la resina epoxi proporcionadas por el fabricante, se decidió analizar este aspecto mediante calorimetría diferencial de barrido (DSC). Esta técnica permite realizar experimentos dinámicos, en los que se realiza un calentamiento controlado de la muestra dentro de un rango de temperaturas apropiado, con los cuales se puede determinar la temperatura óptima de curado de una resina epoxi, a partir del máximo del pico exotérmico de curado.

Por otro lado, teniendo en cuenta que el endurecedor del sistema epoxi seleccionado consiste en una mezcla compleja de dos tipos de aminas que pueden actuar como agentes de curado, se decidió realizar por DSC el análisis de la temperatura óptima de curado para sistemas formados por DGEBA y cada una de las aminas por separado. De esta forma, se podrían interpretar con mayor profundidad los resultados obtenidos con el endurecedor Ancamina 2500.

En la Figura IV.5. se presentan los experimentos de DSC dinámicos realizados entre 20 °C y 140 °C para cada uno de los sistemas epoxi estudiados. En dicho rango de temperaturas, todos los sistemas epoxi presentaron un pico exotérmico correspondiente al proceso de curado. Como puede verse en la Figura IV.5 la temperatura del máximo del pico exotérmico del sistema DGEBA/endurecedor fue de 80 °C y representa, tal como fue indicado por el fabricante, la temperatura óptima de curado para el sistema epoxi seleccionado. Por su parte, resulta muy interesante que el máximo del pico correspondiente al sistema DGEBA/AEP se encontró a 73 °C, mientras que el del sistema DGEBA/*m*-XDA a 90 °C. El hecho que la reacción de curado del sistema DGEBA/AEP requiera menor temperatura para producirse podría tener dos causas:

- a) Que dicha amina fuese más reactiva frente a DGEBA en comparación con *m*-XDA.
- b) Que la AEP actuara como catalizadora en la reacción de apertura de los anillos oxiránicos de DGEBA por la presencia de una amina terciaria en su estructura química (15).

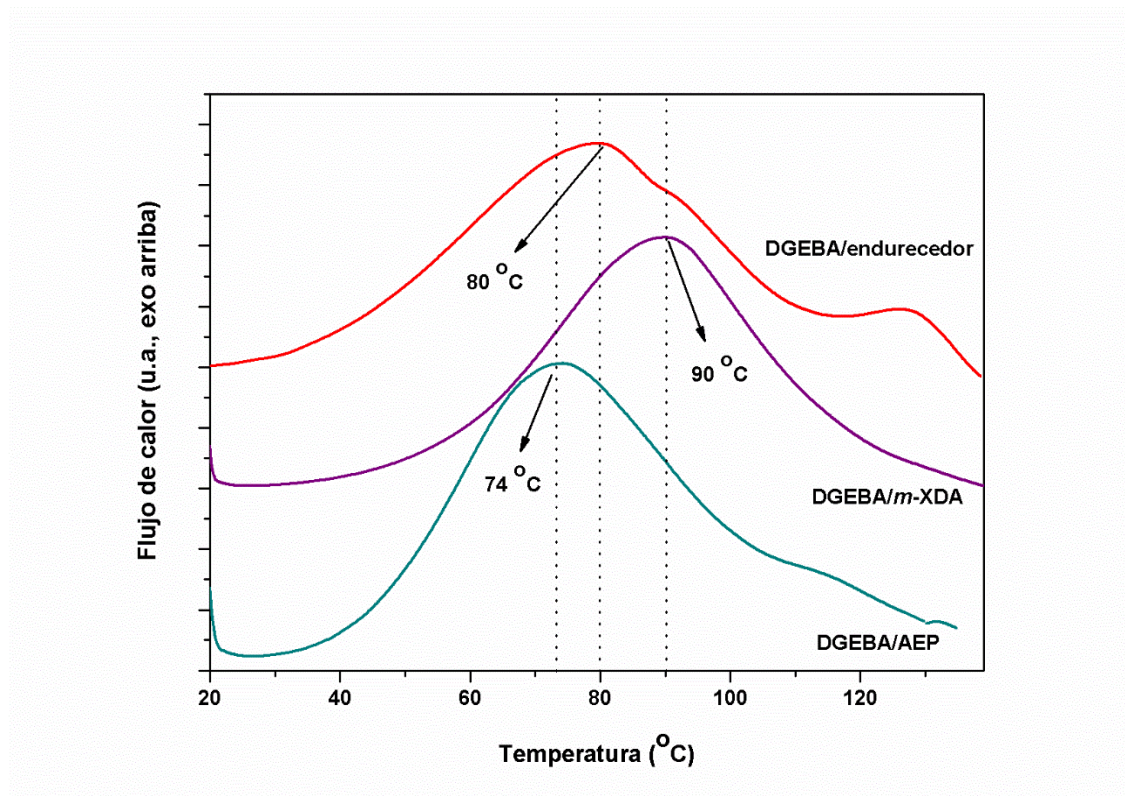


Figura IV.5. Experimentos de DSC dinámicos para los sistemas epoxi DGEBA curados con el endurecedor seleccionado, *m*-XDA y AEP.

Considerando que el máximo del sistema DGEBA/endurecedor se situó a 10 °C por debajo del máximo correspondiente al sistema que empleó la amina mayoritaria *m*-XDA, el efecto catalizador de AEP parece ser el más probable. Además, se encontraron otros sistemas en donde se utiliza AEP para acelerar la velocidad de curado (16), lo cual es consistente con los resultados presentados.

Por último, los materiales curados a 80 °C durante 3 h fueron sometidos a un ciclo de calentamiento posterior hasta 140 °C para analizar la ausencia o presencia de algún pico exotérmico residual que permitiera inferir que la reacción de curado fuera o no completa en el lapso de tiempo estudiado. En este caso, se determinó que no hubo ningún pico exotérmico de esas características, por lo que se consideró que al cabo de 3 h a 80 °C el sistema epoxi estaba completamente curado.

IV.2.2 Selección de las relaciones epoxi/amina empleadas para obtener los materiales termorrígidos

A partir del resultado de la composición del endurecedor del sistema epoxi se calcularon las relaciones entre los moles de epóxidos de DGEBA y los moles de $-NH$ de las aminas del endurecedor en la formulación indicada por el fabricante determinándose que se encontraba en las relaciones estequiométricas. Mediante experimentos de DSC del sistema epoxi curado se determinó que la T_g de la matriz de dicho material se encontró a 90 °C.

Por otro lado, dado que los copolímeros de bloque empleados en este capítulo como modificadores de las resina epoxi contienen grupos epóxidos, su incorporación modificaría la relación total entre grupos epóxidos y $-NH$ de las aminas en el caso que los copolímeros epoxidados resultaran reactivos frente al endurecedor. En vistas de seleccionar las composiciones de los materiales a estudiar, se consideró la posibilidad que se describe a continuación:

Teniendo en cuenta que al incorporar los copolímeros SIS epoxidados (23 % en masa) se incrementa las unidades epoxídicas sería necesario aumentar la proporción de endurecedor de modo tal de compensar el desbalance estequiométrico. Se anticipó que esta situación sería válida en caso de que la totalidad de los epóxidos del copolímero de bloque reaccionaran con el endurecedor durante el proceso de curado. De lo contrario, el exceso de endurecedor que no reaccionara deterioraría marcadamente las propiedades del material entrecruzado disminuyendo la T_g de la matrix epoxi, hecho que podríamos visualizar mediante el estudio de las corridas calorimétricas realizadas por DSC.

Se llevaron a cabo estudios empleando como copolímero de bloque el producto 2ii(ep85) obtenido por epoxidación con dimetildioxirano, tal como se presentó en el Capítulo III. Luego de que los materiales fueron curados a 80 °C durante 3 h se determinó mediante DSC la T_g de la matriz epoxi de cada material y se la comparó con la de la matriz epoxi sin incorporar copolímero de bloque. Se observó que los valores de T_g de la matriz epoxi resultaron ser menores que la de la matrix epoxi pura. Esta situación fue interpretada en términos de que no todo el copolímero de bloque pudiera reaccionar con el endurecedor y por lo tanto el exceso de aminas generó un efecto plastificante que explicaría la disminución de la T_g de la matriz epoxi.

Por lo tanto, para seleccionar las formulaciones óptimas del sistema epoxi conteniendo el copolímero de bloque se redujo gradualmente el contenido de endurecedor, hasta llegar al valor que proporcionara el máximo valor de T_g de la matrix polimérica, encontrándose que el máximo correspondió a las siguientes relaciones: DGEBA (1 eq); SIS85 (0,6 eq); endurecedor (1,3 eq).

Es importante destacar que en dichas condiciones queda latente la posibilidad de que los epóxidos del copolímero de bloque reaccionaran con el exceso de $-NH$ de las aminas existente respecto de los epóxidos de DGEBA.

IV.2.3 Estudios preliminares de miscibilidad y microseparación de fases de los copolímeros de bloque SIS epoxidados

Una vez obtenidos los copolímeros de bloque epoxidados tal como se describió en el Capítulo III, estos se incorporaron como agentes modificantes en la resina epoxi previamente seleccionada en un 23 % en masa. Posteriormente, los materiales se sometieron al tratamiento térmico de curado de la resina epoxi obteniéndose los films de los sistemas termorrígidos modificados para cada uno de los copolímeros epoxidados obtenidos.

Se consideró que para aquellos grados de epoxidación suficientemente bajos el copolímero de bloque presentaría un comportamiento de macroseparación en fases debido a la inmiscibilidad del bloque de poli(isopreno) parcialmente epoxidado con la resina epoxi. El sistema macroseparado en fases se caracteriza por tener dominios o fases ricas en el copolímero de bloque las cuales poseen dimensiones suficientemente grandes (del orden de micrones) como para dispersar la luz, y por lo tanto poseen un aspecto opaco. Por el contrario, cuando el bloque poli(isopreno) epoxidado se encontrara lo suficientemente epoxidado como para ser miscible con la resina epoxi, el copolímero de bloque presentaría un comportamiento de microseparación de fases el cual se caracteriza por poseer pequeños dominios (dimensiones en el orden de los nanómetros) que no dispersan de la luz. Esta situación afecta la propiedades ópticas del material por lo que son traslúcidos. Por lo tanto, se determinó el comportamiento de los copolímeros de bloque SIS epoxidados frente a la separación de fases en el sistema epoxi mediante observación del aspecto opaco o traslúcido de los materiales obtenidos, clasificándolos como materiales macroseparados en fase (opacos) o materiales no macroseparados en fase (traslúcidos).

En la Figura IV.6 se presentan las fotografías de los distintos films obtenidos por modificación de la resina epoxi con cada uno de los copolímeros de bloque previamente epoxidados. Cabe recordar que el número inicial del nombre de cada copolímero indica la metodología de epoxidación mediante la cual fue obtenido (1: peróxido de hidrógeno/sales de tungsteno; 2: dimetildioxirano; 3: ácido *m*-cloroperbenzoico). Además, la condición i se refiere al tratamiento a 70 °C por 3 h y la condición ii se refiere al tratamiento a 25 °C por 20 h. Por último, el código (ep##) indica el grado de epoxidación de cada muestra.

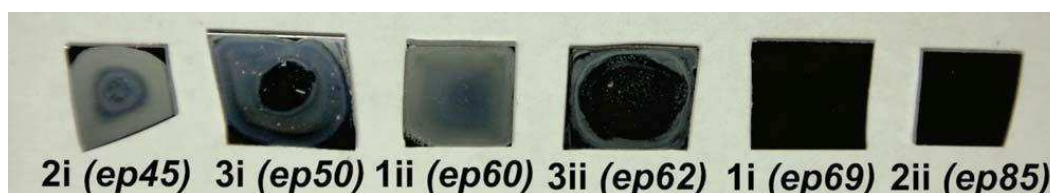


Figura IV.6. Fotografías de los materiales termorrígidos obtenidos por modificación de la resina epoxi con copolímeros de bloque SIS epoxidados.

Como puede verse en la Figura IV.6 los films obtenidos con 2i(ep45), 3i(ep50), 1ii(ep60) y 3ii(ep62) presentaron un aspecto opaco mientras que los materiales obtenidos con 1i(ep69) y 2ii(ep85) presentaron un aspecto traslúcido. La coloración observada para estos films en la Figura IV.6 corresponde al color del sustrato de silicio empleado. Los resultados obtenidos fueron consistentes con lo descrito por Serrano y col., quienes estudiaron la utilización de copolímeros de bloque poli(estireno-*b*-butadieno-*b*-estireno) epoxidados como modificadores de resinas epoxi, demostrando que cuanto mayor es el grado de epoxidación del bloque poli(butadieno), mayor es su miscibilidad con la resina epoxi. En base a estos resultados se determinaron dos regímenes de comportamiento de separación de fases del sistema copolímero de bloque SIS epoxidado en la resina epoxi. Para grados de epoxidación de SIS mayores o iguales a 69 % se obtuvieron sistemas traslúcidos que no presentaron macroseparación en fases, mientras que para grados de epoxidación del copolímero SIS menores o iguales a 62 %, el sistema formado por el sistema epoxi y el copolímero de bloque presentó macroseparación de fases, lo cual fue atribuido a la inmiscibilidad del bloque poli(isopreno) epoxidado (PIe) con la resina epoxi. En este sentido, cabe aclarar que la

opacidad de estos materiales bien podría deberse al efecto de una fracción entrecruzada de baja solubilidad en el sistema generada como producto de reacciones secundarias durante el proceso de epoxidación. De todos modos, esta posibilidad fue descartada ya que, según el análisis de cromatografía de exclusión por tamaños descrito en el Capítulo III, los copolímeros 2i(ep45), 1ii(ep60) y 3ii(ep62) no presentaron fracciones entrecruzadas. De acuerdo al carácter opaco de estos últimos sistemas, se concluyó que los mismos no presentarían el comportamiento buscado de microseparación de fases, por lo cual fueron descartados para posteriores análisis morfológicos por microscopía de fuerza atómica (AFM).

Se realizaron estudios morfológicos de los materiales que no presentaron macroseparación de fases con la finalidad de determinar si presentaban o no estructuras en la escala nanométrica. En la Figura IV.7 se presentan las imágenes de fase de AFM de los materiales termorrígidos obtenidos por modificación de la resina epoxi con 2ii(ep85) (imagen a) y con 1i(ep69) (imagen b). Como puede observarse, el copolímero 2ii(ep85) conduce a nanoestructuración a través de separación en fases en la nanoescala. Los dominios de poli(estireno) aparecen oscuros en las imágenes de AFM, por ser los dominios de menor dureza en el sistema. Dichos dominios presentan una morfología tipo esférica con cierto grado de ordenamiento a bajo alcance, como se destaca en la esquina superior derecha de la Figura IV.7. No obstante, en dicha imagen también pueden apreciarse nanodominios sin una morfología definida.

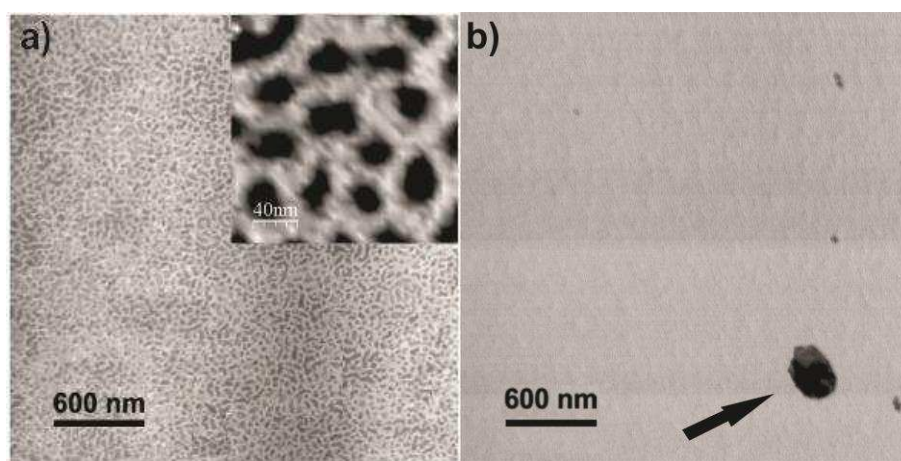


Figura IV.7. Imágenes de fase de AFM para los sistemas epoxi modificados con 23 % en masa de: (a) 2ii(ep85) y (b) 1i(ep69).

Por otro lado, para el material obtenido por modificación de la resina epoxi con 1i(ep69) se encontró una situación muy diferente. Como puede verse en la Figura IV.7b este material no presentó nanoestructura. En cambio, se observaron dominios aislados de coloración oscura presentando formas esféricas con un diámetro promedio de 360 nm. Estas estructuras fueron confirmadas por microscopía electrónica de barrido (SEM) como se muestra en la Figura IV.8. La formación de estos dominios poliméricos podría estar relacionada a tres posibles situaciones.

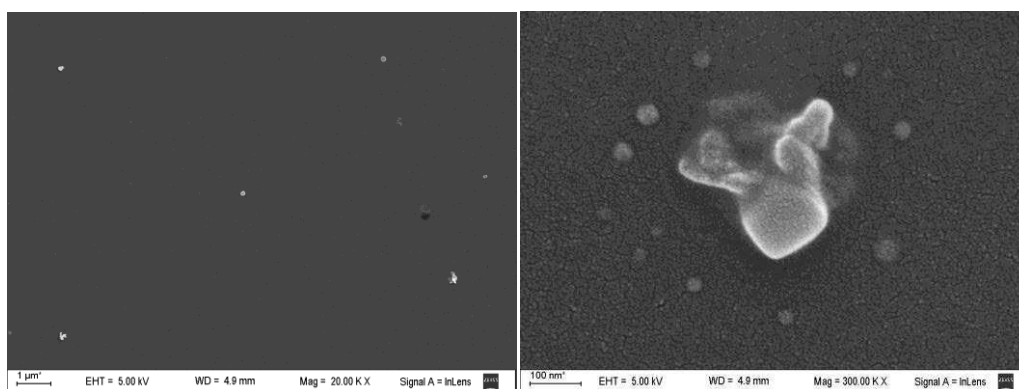


Figura IV.8. Imágenes FE-SEM para los sistemas epoxi modificados con 1i(ep69).

Por un lado, podrían deberse a especies entrecruzadas las cuales no fueron solubles con el sistema epoxi debido a su alto peso molecular promedio. Esta posibilidad se basa en que durante el proceso de epoxidación del copolímero 1i(ep69) se produjeron reacciones de entrecruzamiento, tal como fue determinado por el análisis de cromatografía de exclusión por tamaño presentado en el Capítulo III.

Una segunda alternativa sería que los dominios poliméricos formados se produjeron por la formación de cadenas del copolímero de bloque fragmentadas, conteniendo fracciones mayoritarias de poli(estireno) las cuales son insoluble en la resina epoxi. Esta segunda posibilidad, se basa en que durante el proceso de epoxidación del copolímero 1i(ep69) se produjeron reacciones de escisión de cadenas poliméricas, tal como fue determinado por el análisis de cromatografía de exclusión por tamaño presentado en el Capítulo III. Más aún, en dicho Capítulo, la caracterización

de 1i(ep69) mediante calorimetría diferencia de barrido, indicó la presencia de una transición vítrea a 95 °C, la cual fue atribuida a una fase rica en poli(estireno).

Por último, la formación de los dominios poliméricos aislados bien podría atribuirse a un proceso de separación de fases de los fragmentos de las cadenas del copolímero de bloque (con una mayor proporción de poli(estireno)) inducido por la reacción de polimerización de la resina epoxi. A medida que el peso molecular del sistema epoxi aumenta, aumentaría también la inmiscibilidad de dichas cadenas poliméricas.

Estos resultados preliminares de comportamiento de fases de los copolímeros de bloque SIS epoxidados en resinas epoxi ponen de manifiesto dos aspectos importantes. Por un lado, la necesidad de un grado mínimo de epoxidación del bloque poli(isopreno) (alrededor de 69 %) para garantizar la miscibilidad de dicho bloque con el sistema epoxi, ya que de lo contrario ocurre la macroseparación de fases. Por otro lado, la necesidad de que durante la reacción de epoxidación del copolímero de bloque SIS se eviten o minimicen las reacciones secundarias de entrecruzamiento y/o escisión de cadenas poliméricas.

Por estos motivos, se decidió continuar el análisis de comportamiento de fases de copolímeros SIS epoxidados en resinas epoxi, empleando sólo aquellos que fueran obtenidos mediante la estrategia de epoxidación con dimetildioxirano como agente epoxidante, a los cuales se los denominó SIS#, para simplificar la nomenclatura, siendo # el grado de epoxidación.

Con los resultados obtenidos hasta este punto resultaba posible obtener materiales termorrígidos nanoestructurados empleando los copolímeros de bloque SIS epoxidados. Sin embargo, surgieron nuevos interrogantes relacionados con identificar cuáles son los mecanismos que dan origen a los nanodominios obtenidos, de qué factores dependen las morfologías de dichos nanodominios y si el copolímero de bloque SIS epoxidado podría reaccionar con el endurecedor de la resina epoxi durante el proceso de curado. Se anticipó que las respuestas a dichos interrogantes permitirían conocer en profundidad el sistema, y por consiguiente se podrían regular las variables apropiadas con la finalidad de optimizar el proceso de nanoestructuración.

Se decidió entonces realizar un estudio sistemático del comportamiento a microseparación de fases del copolímero de bloque 2ii(ep85) (SIS85) en el sistema epoxi, el cual se presenta a continuación.

IV.2.4 Evolución temporal de la nanoestructura

Como se comentó en la introducción, existen dos mecanismos mediante los cuales se pueden formar nanoestructuras dentro de matrices epoxi. Por un lado, el autoensamblado de los bloques inmiscibles con la resina epoxi, y por otro mediante microseparación de fases inducida por la polimerización del sistema epoxi (RIMPS). Dado que en el estado inicial de este último mecanismo, todos los bloques del copolímero se encuentran miscibilizados con la resina epoxi, la morfología sufre una evolución en función del tiempo, hasta desarrollar la morfología final del material nanoestructurado en el estado completamente curado. Por lo tanto, en virtud de analizar cuáles son los mecanismos mediante los que ocurre la microseparación de fases de SIS epoxidado en la resina epoxi, se realizó un análisis morfológico en función del tiempo de curado. Para ello, se prepararon los films de la resina epoxi modificada con el copolímero SIS85, y se analizaron los aspectos morfológicos mediante AFM en función del tiempo de curado. En particular, se seleccionaron tres etapas del proceso de curado: (1) antes del curado (etapa 1); (2) luego de 100 min a 80 °C (etapa 2); luego de 180 min a 80 °C (etapa 3). La Figura IV.9 presenta las imágenes de fase de AFM de los materiales obtenidos en cada una de las etapas mencionadas.

Como puede verse en la Figura IV.9a correspondiente a la etapa 1, previamente al proceso de curado de la resina epoxi se produjo la formación de nanoestructuras. Pueden observarse nanodominios de forma esférica bien dispersos, como se aprecia en la esquina superior derecha de dicha imagen. En la etapa 2, también se observaron las nanoestructuras de forma esférica (Figura IV.9b), pero en este caso las mismas se encontraron menos ordenadas que las correspondientes a la etapa 1. Finalmente, en la etapa 3, los nanodominios se tornaron de mayor tamaño, menos organizados y con un notable grado de distorsión respecto a la morfología esférica inicial, tal como se muestra en la Figura IV.9c.

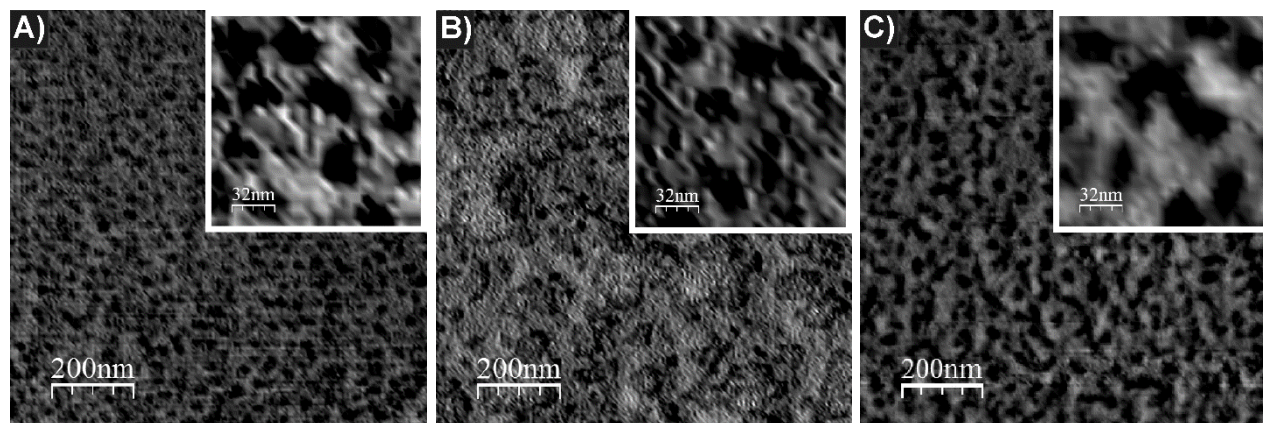


Figura IV.9. Imágenes de fase de AFM para los sistemas epoxi modificados con SIS85 (23 % en masa) en función del tiempo de curado. Etapa 1 (a), Etapa 2 (b), Etapa 3 (c).

La nanoestructura obtenida en la etapa 1, en la cual aún no ocurrió la reacción de curado del sistema epoxi, indicó que las mismas se produjeron mediante un proceso de autoensamblado de los bloques de PS, los cuales no son miscibles con los precursores del sistema epoxi. Además es muy importante destacar que la nanoestructura observada en la etapa 1 para este sistema fue muy diferente a la morfología tipo gusano que presentó el copolímero SIS85 puro, la cual fue presentada en el Capítulo III.

Al someter la muestra al proceso de curado a 80 °C durante 100 min (etapa 2), se observó que los nanodominios esféricos inicialmente obtenidos presentaron cierto grado de interconexión, aunque esto no afectó significativamente el tamaño de los nanodominios. En la etapa 3, las muestras presentaron una morfología marcadamente diferente, donde prevalecieron nanofases con formas de esferas distorsionadas, de mayor tamaño y mucho menos ordenadas que las de las etapas anteriores. Esta evolución gradual de la morfología del sistema sugiere que durante el proceso de curado de la resina epoxi, ocurrieron eventos de separación de fases, en base al mecanismo de microseparación de fases inducido por reacción. Esta situación fue considerada posible ya que, si bien los bloques de PIe son inicialmente miscibles con la resina epoxi, a medida que progresa el proceso de curado, los mismos adquieren cierto grado de inmiscibilidad lo cual induce la microseparación de fases. Este proceso, probablemente se relacione con los cambios de tamaño y distorsión morfológica que ocurrieron en los nanodominios formados. Dado que los bloques de

Ple se encuentran covalentemente unidos a los de PS, por la naturaleza en bloque del copolímero empleado, es razonable que la microseparación de Ple se produzca de forma tal de afectar la nanoestructura inicial formada por el autoensamblado de los bloques de PS.

IV.2.5 Estudios de reactividad de copolímeros de bloque epoxidados

Un aspecto muy importante para interpretar el comportamiento de fases del sistema en estudio es determinar la capacidad del copolímero de bloque SIS epoxidados de reaccionar con el sistema epoxi durante el proceso de curado. En el caso que esta reacción no ocurriera, se deberían interpretar los resultados de nanoestructuración únicamente mediante la compatibilidad física entre el copolímero de bloque y la resina epoxi. Por el contrario, si ocurrieran reacciones químicas entre el copolímero de bloque y el sistema epoxi, los bloques de Ple probablemente no podrían ser expulsados de la red entrecruzada en formación y por lo tanto también tendría un efecto en el comportamiento a microseparación de fases del sistema.

En la Figura IV.10 se presentan los termogramas obtenidos a partir de calorimetría diferencial de barrido (DSC) realizados entre temperatura ambiente y 120 °C para el sistema epoxi (DGEBA/endurecedor) y para el copolímero de bloque SIS85 mezclado con el endurecedor (SIS85/endurecedor). Como puede observarse, el sistema epoxi presenta un pico exotérmico con un máximo a 80 °C, temperatura óptima para el curado del sistema, el cual corresponde a la reacción de curado. Por su parte el sistema SIS85/endurecedor presentó un pico exotérmico con máximo a 100 °C, el cual se atribuyó a reacciones epoxi/amina entre el bloque Ple y el endurecedor.

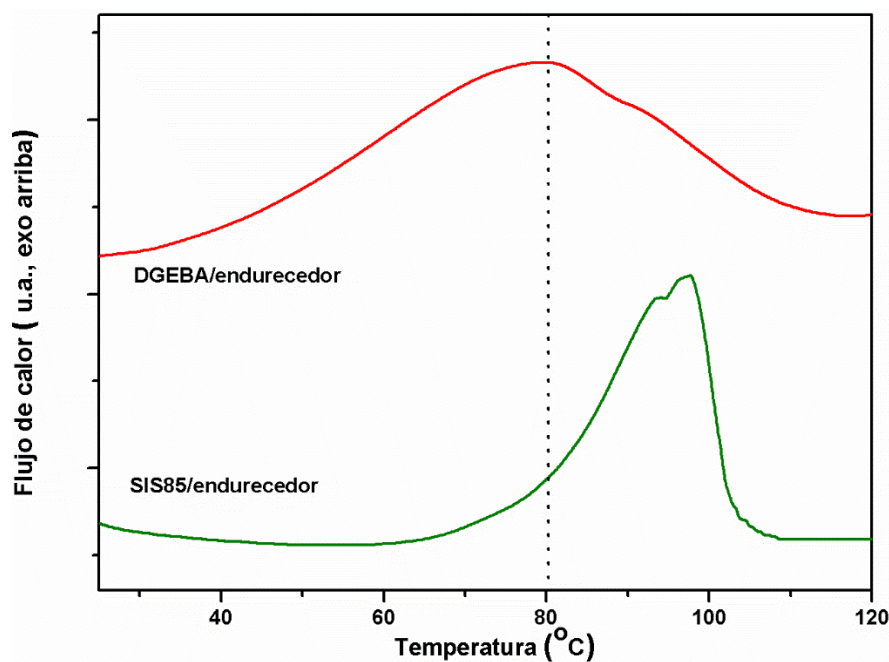


Figura IV.10. Experimentos de DSC dinámicos para los sistemas DGEBA/endurecedor y SIS85/endurecedor.

Según estos resultados, el copolímero de bloque SIS85 tiene la capacidad de reaccionar con el endurecedor del sistema epoxi, aunque a una temperatura mayor que la correspondiente al sistema DGEBA/endurecedor. El análisis de la reactividad del bloque P1e en el sistema epoxi dependerá no sólo la temperatura a la cual se produce la reacción con el agente endurecedor, sino también de la temperatura de reacción entre DGEBA y el endurecedor, la cual se selecciona generalmente como la temperatura de curado. Según esto, si dichas temperaturas de reacción fuesen suficientemente similares, sería probable que el copolímero de bloque sea reactivo con el sistema epoxi. Contrariamente, en los casos que la temperatura de reacción entre el copolímero de bloque y el endurecedor sea suficientemente mayor a la correspondiente al sistema DGEBA/endurecedor, se espera que el copolímero de bloque no sea reactivo con el sistema epoxi. En este sentido, Bates y col. (13) estudiaron la utilización de un copolímero de bloque poli(isopreno-*b*-butadieno) epoxidado selectivamente en el bloque poli(isopreno) como modificador de una resina epoxi. Los resultados de dichos autores indicaron que el bloque P1e reaccionaba con 4,4'-metilendianilina como endurecedor a una temperatura de 250 °C, la cual era

80 °C mayor a la correspondiente al sistema epoxi, por lo cual los autores concluyeron que el bloque PIe no era reactivo en dicho sistema durante el proceso de curado (55 °C por 48 h y 220 °C por 6 h).

Si bien en la presente investigación también se analiza la reactividad de los anillos oxiránicos presentes en el bloque PIe, el endurecedor ancamina es muy distinto a la 4,4'-metilendianilina empleada por Bates y col., por lo que es esperable que las temperaturas de los máximos de los picos exotérmicos se vean fuertemente modificadas.

Si bien, tal como se indicó previamente, la temperatura óptima de reacción del sistema SIS85/endurecedor se produce a 13 °C más que la correspondiente al sistema DGEBA/endurecedor, a la temperatura de curado del sistema epoxi (80 °C), la reacción entre SIS85 y el endurecedor puede considerarse posible, ya que el pico exotérmico del sistema SIS85/endurecedor se produce a partir de 68 °C. Según esto, sería esperable que a 80 °C, una fracción de los anillos oxiránicos de los bloque PIe reaccionaran con el endurecedor. Para poder determinar si efectivamente esta apreciación era correcta, se decidió realizar otros estudios por DSC en las mismas condiciones que el proceso de curado (80 °C durante 180 min). En la Figura IV.11 se presentan los resultados de DSC isotérmicos a 80 °C durante 180 min para los sistemas DGEBA/endurecedor, SIS85/endurecedor y el sistema compuesto por el copolímero SIS85 y el sistema epoxi (SIS85/DGEBA/endurecedor).

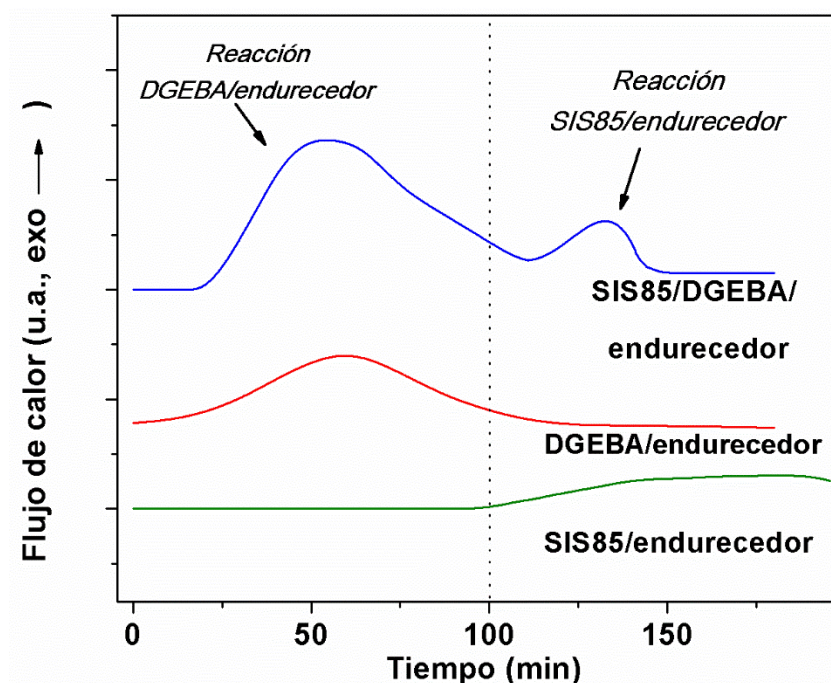


Figura IV.11. Experimentos de DSC isotérmicos a 80 °C por 180 min realizados para los sistemas SIS85/DGEBA/endurecedor, DGEBA/endurecedor y SIS85/endurecedor.

En este ensayo puede analizarse la cinética de curado de la resina epoxi en el cual el sistema DGEBA/endurecedor presenta un pico exotérmico correspondiente a la reacción de curado que comienza a partir de los 20 min y finaliza aproximadamente a los 120 min.

Por su parte, el sistema SIS85/endurecedor mostró una exoterma a partir de los 100 min de tratamiento térmico, la cual presentó una pendiente menos marcada y además no finalizó al cabo de los 180 min de tratamiento térmico (aunque no se muestra, esta exoterma se extendió hasta los 220 min). Este resultado, es consistente con el DSC dinámico obtenido para el sistema SIS85/endurecedor, y confirma que sólo una fracción de los anillos oxiránicos del bloque P1e podría reaccionar con el endurecedor en las condiciones de curado. Además, luego de ser sometido al tratamiento térmico, se analizó la solubilidad del producto obtenido en diversos solventes orgánicos como THF, tolueno o cloroformo, encontrándose que el producto fue totalmente insoluble en dichos solventes, lo cual es un indicio de que ocurrieron reacciones de entrecruzamiento entre las cadenas poliméricas y el endurecedor.

En el caso del sistema SIS85/DGEBA/endurecedor, se observó un pico exotérmico a partir de los 25 min con un máximo a 60 min, y que se extendió hasta los 120 min. Dada la similitud de este pico con el correspondiente a DGEBA/endurecedor, se consideró que mayormente éste se debió a la reacción de polimerización del sistema epoxi. Por otro lado, se observó un segundo pico exotérmico de menor intensidad desde los 100 min hasta los 160 min del tratamiento térmico, atribuible a la cura de del sistema SIS85/endurecedor. Según estos resultados, la reacción entre DGEBA y el endurecedor se produjo más rápidamente que la correspondiente a SIS85 y el endurecedor, aunque entre la etapa 2 y 3 (entre los 100 y 180 min) ambas reacciones se produjeron simultáneamente.

A partir de los resultados de DSC se anticiparon dos escenarios posibles en cuanto al comportamiento de fases del copolímero SIS85 en el sistema epoxi. En el primero de ellos se podría considerar que los bloques de PIe son expulsados entre las etapas 1 y 2 y posteriormente, entre las etapas 2 y 3, reaccionarían con el endurecedor produciendo una fase rica en PIe. El segundo escenario posible implicaría que los bloques de PIe no fuesen expulsados por la red entrecruzada en formación, quedando interpenetrados en la misma, y que pudieran reaccionar con el endurecedor entre las etapas 2 y 3.

IV.2.6 Determinación del grado de avance de la reacción

La determinación del grado de avance de la reacción de curado del sistema SIS85/DGEBA/endurecedor en cada una de las etapas (etapas 1, 2 y 3) se realizó en base a los resultados de los DSC isotérmicos presentados en la Figura IV.11. Para determinar el grado de avance en la etapa 1 se realizó un experimento isotérmico en las mismas condiciones a las que fueron expuestos los materiales previamente a la cura (20 °C durante 12 h). En dicho experimento se observó un proceso exotérmico de baja intensidad a partir de las 5 h el cual siguió ocurriendo incluso a las 12 h. Por otro lado, tal como se mostró en la Figura IV.11, al cabo de los 180 min a 80 °C (etapa 3) el proceso de curado del sistema SIS85/DGEBA/endurecedor se consideró completo, y por lo tanto correspondía al máximo grado de conversión (100 %). Cabe mencionar que esta consideración fue confirmada en posteriores ciclos de calentamiento, en los cuales no se observaron procesos exotérmicos.

A partir de la comparación de las áreas normalizadas bajo las curvas de los experimentos de DSC a 80 °C por 3 h y a 20 °C por 12 h para el sistema SIS85/DGEBA/endurecedor, se obtuvo que el grado de avance de la reacción en la etapa 1 fue de tan sólo 2 %.

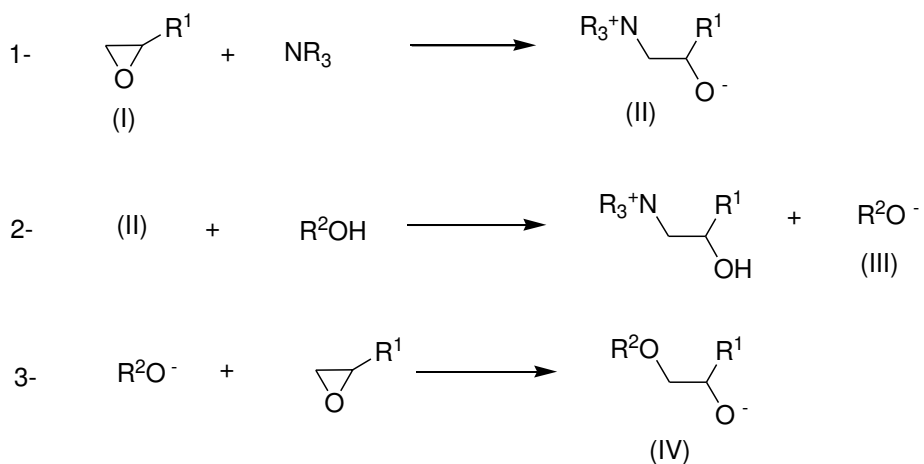
Análogamente, para determinar el grado de avance de la reacción en la etapa 2, se compararon las áreas normalizadas bajo la curva del experimento de DSC isotérmico a 80 °C hasta los 100 min (etapa 2) y 180 min (etapa 3) para el sistema SIS85/DGEBA/endurecedor. A partir de estos datos se concluyó que el grado de avance de la reacción en la etapa 2 fue de 92 %.

Estos resultados fueron relevantes para realizar algunas apreciaciones en cuanto al mecanismo de nanoestructuración del sistema en estudio. Dado que en el mecanismo de RIMPS la formación de la nanoestructura es inducida por la reacción de polimerización del sistema epoxi, se consideró que los nanodominios observados mediante AFM en la etapa 1 probablemente se debieran a un mecanismo de autoensamblado de los bloques de poli(estireno) y no a un mecanismo de RIMPS, ya que el grado de avance de la reacción en dicha etapa fue de tan sólo 2 %. Por otro lado, dado que el peso molecular medio másico de los bloques de PS fue de ≈ 19200 g/mol, (teniendo en cuenta que M_w de SIS fue de ≈ 128000 g/mol y la fracción en masa de PS fue de 30 %), éstos pueden considerarse inmiscibles con la resina epoxi a la temperatura del experimento (17,18). De esta forma, no se cumpliría una de las condiciones para que se produjera el mecanismo de RIMPS, y por lo tanto, el origen de la nanoestructura inicial se atribuyó al autoensamblado de los bloques de PS.

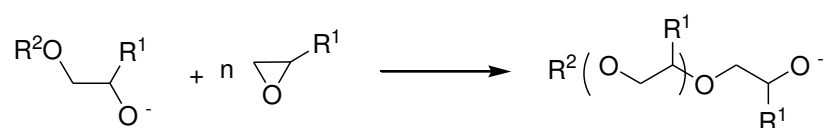
IV.2.7 Análisis de posibles reacciones secundarias

Durante el proceso de curado del sistema SIS85/DGEBA/endurecedor se producen las reacciones de condensación epoxi/amina por ataque nucleofílico de los grupos $-NH$ de las aminas del endurecedor sobre los anillos oxiránicos de DGEBA y de los bloques PIe de SIS85. Sin embargo, cuando el endurecedor del sistema epoxi presenta aminas terciarias, tal como es el caso la 1-(2-aminoetil)piperazina, éstas pueden actuar como catalizadores de la polimerización aniónica (homopolimerización/eterificación) de los grupos epóxidos de DGEBA (15), tal como se esquematiza en la Figura IV.12.

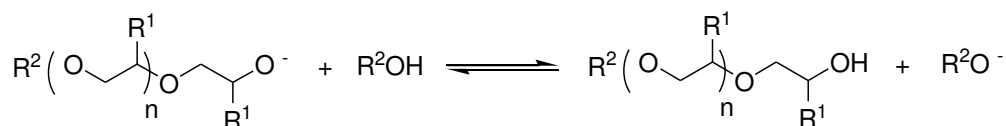
Iniciación:



Crecimiento de cadena:



Transferencia de Cadena:



Regeneración del catalizador:

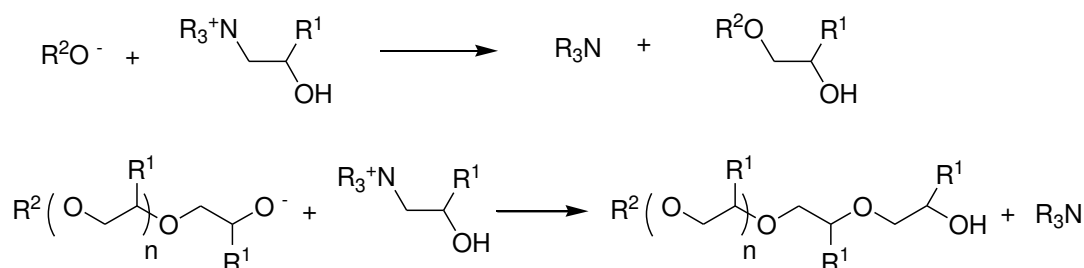


Figura IV.12. Mecanismo de homopolimerización/eterificación de epóxidos iniciada por aminas terciarias.

En dicho mecanismo, la etapa iniciación se produce por apertura del anillo oxiránico de la especie I por acción de la amina terciaria para dar el producto de acoplamiento II. Posteriormente, éste se protona al reaccionar con un alcohol R^2OH generando el alcoholato correspondiente III. Por el posterior ataque nucleofílico del alcoholato III al epóxido I se obtiene la especie IV que a su vez puede seguir reaccionando con más epóxido I en la etapa de crecimiento de cadena.

De esta forma, la red entrecruzada obtenida luego del tratamiento térmico del sistema SIS85/DGEBA/endurecedor podría formarse no sólo por reacciones de condensación epoxi/amina, sino también mediante reacciones de homopolimerización/eterificación.

De acuerdo con los trabajos de Ooi et al., en aquellos sistemas epoxi en los que ocurre únicamente la reacción de condensación epoxi/amina, los valores de ΔH se encuentran en el rango 100 y 118 kJ/mol (19). Por otro lado, Bakker y col. (20) publicaron que cuando se producen reacciones competitivas entre la condensación epoxi/amina y la homopolimerización/eterificación el ΔH global disminuye a 65 ± 5 kJ/mol. Por lo tanto, con la finalidad de determinar si durante el proceso de curado del sistema SIS85/DGEBA/endurecedor ambas reacciones ocurrieron simultáneamente o no, se calcularon los ΔH globales de reacción a partir de los experimentos de DSC, los cuales se presentan en la Tabla IV.1. Cabe aclarar que para la determinación del ΔH de reacción en el sistema SIS85/endurecedor se efectuó el ensayo de DSC hasta que se observó la finalización del proceso exotérmico.

Tabla IV.1 Valores de ΔH de reacción para los sistemas DGEBA/endurecedor, SIS85/DGEBA/endurecedor, SIS85/endurecedor obtenidos a partir de los experimentos de DSC

	ΔH (kJ/mol)
DGEBA/endurecedor	98 $\pm$ 5
SIS85/DGEBA/endurecedor	95 $\pm$ 5
SIS85/endurecedor	96 $\pm$ 5
Condensación epoxi/amina¹⁹	100-118
Condensación epoxi/amina + eterificación²⁰	65 $\pm$ 5

Los valores de ΔH de reacción calculados para los distintos sistemas evaluados fueron compatibles con los valores de bibliografía para la condensación epoxi/amina. Por otro lado, todos ellos presentaron diferencias significativas respecto del valor esperado cuando las reacciones de condensación epoxi/amina y eterificación se producen simultáneamente. Por lo tanto, se concluyó que durante el proceso de curado la única reacción que ocurrió fue la de condensación epoxi/amina, descartándose la posible eterificación.

IV.2.8 Análisis de espectroscopía infrarroja por transformada de Fourier

El progreso de la reacción de curado del sistema SIS85/DGEBA/endurecedor también fue analizado mediante IR-FT como se muestra en la Figura IV.13. En dicha región del espectro infrarrojo se identificaron las señales características de los distintos anillos oxiránicos: estiramiento asimétrico del anillo oxiránico de DGEBA a 912 cm^{-1} (4) y de los anillos oxiránicos del bloque PIe a 880 cm^{-1} como se presentó en el Capítulo III. Las mismas fueron consideradas como señales diagnóstico de la reacción de condensación epoxi/amina ya que su intensidad debería disminuir conforme progresa la reacción de cura. Es importante mencionar que la señal de los anillos oxiránicos del bloque PIe de SIS85 se observó como una señal ancha debido a la presencia de grupos epóxidos de las unidades repetitivas provenientes tanto de la adición 1,4 como de la adición 3,4 del poli(isopreno). Los espectros IR-FT fueron normalizados respecto de la señal a 1035 cm^{-1} correspondiente a la unión éter de DGEBA, la cual permaneció constante durante el proceso de curado.

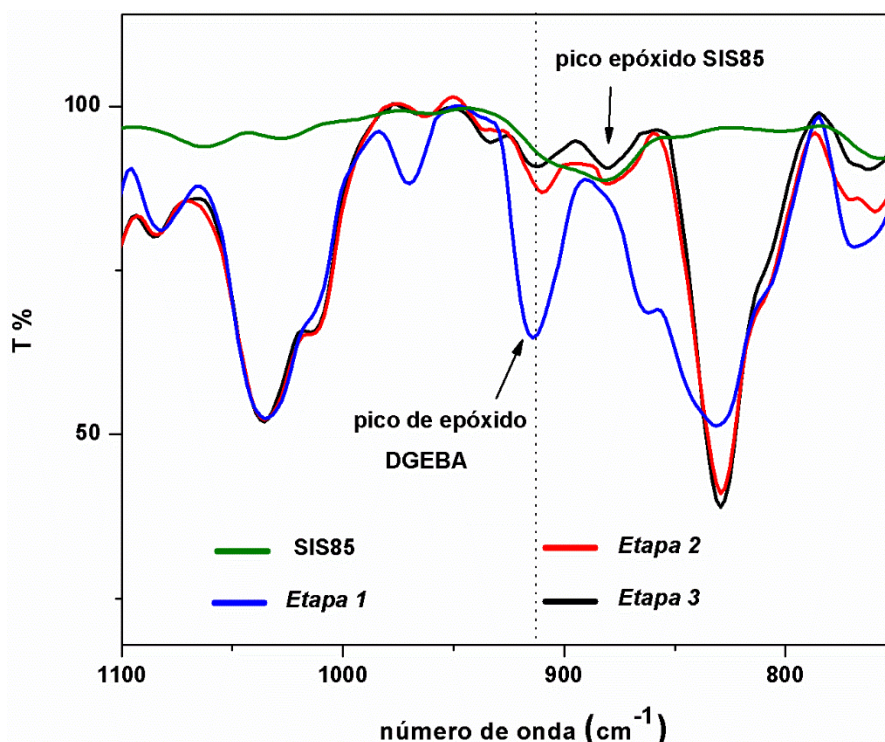


Figura IV.13. Espectros de IR-FT del sistema SIS85/DGEBA/endurecedor para cada una de las etapas del proceso de curado y de SIS85.

Analizando la evolución de las intensidades de las señales diagnósticos en cada una de las etapas del proceso de curado (1, 2 y 3) se determinó que la señal a 912 cm^{-1} disminuyó sustancialmente entre las etapas 1 y 2, lo cual es consistente con los resultados de DSC para dichas etapas. Por su parte, la señal ancha a 880 cm^{-1} permaneció prácticamente sin variaciones entre las etapas 1 y 2, lo cual indica que hasta los primeros 100 min del tratamiento térmico a $80\text{ }^{\circ}\text{C}$ los anillos oxiránicos del bloque P1e no reaccionaron en forma apreciable con el endurecedor. Este resultado también es compatible con los resultados de reactividad obtenidos mediante DSC. Sin embargo, se aprecia una disminución en la intensidad relativa de la señal a 880 cm^{-1} en la etapa 3, lo cual confirma que durante la última etapa del proceso de curado ocurrieron reacciones entre los epóxidos del bloque P1e y el endurecedor. Por otro lado, la señal a 912 cm^{-1} presentó una leve disminución de intensidad relativa entre las etapas 2 y 3, lo cual sugiere que en la última etapa del curado también se produjeron reacciones entre DGEBA y el endurecedor. Esta señal desapareció prácticamente por completo en la etapa 3, lo cual indica que la totalidad de los anillos oxiránicos

de DGEBA reaccionaron durante el proceso de curado. Sin embargo, la intensidad residual que se observó a 912 cm^{-1} en la etapa 3 podría deberse a una mínima fracción de epóxidos de DGEBA que quedaran sin reaccionar, o bien corresponder una señal muy pequeña del copolímero de bloque SIS85.

IV.2.9 Efecto del grado de epoxidación de SIS

Los resultados de la evolución temporal de la morfología del sistema SIS85/DGEBA/endurecedor permitieron establecer que posiblemente la nanoestructura final obtenida dependiera de un primer proceso de autoensamblado de los bloques de poli(estireno) durante la etapa 1, y posteriormente, durante el proceso de curado, de un mecanismo de RIMPS de los bloques de PIe. Dado que en el mecanismo de RIMPS la miscibilidad del bloque epoxidado con la resina epoxi es un parámetro principal para que se induzca la microseparación de fases, se anticipó que al variar el grado de epoxidación del copolímero de bloque, de forma tal que fuese lo suficientemente alto como para que el bloque PIe fuese inicialmente miscible con la resina epoxi, deberían producirse cambios en la morfología como producto de los cambios en la miscibilidad del bloque epoxidado en el sistema epoxi.

Para tal finalidad se obtuvieron tres copolímeros de bloque epoxidados, miscibles en DGEBA, pero con distintos grados de epoxidación (65 % (SIS65); 85 (SIS85); 100% (SIS100)) a partir de la estrategia de epoxidación con dimetildioxirano. Cada uno de ellos fueron empleados como modificadores del sistema epoxi (SIS65/DGEBA/endurecedor para SIS65 y SIS100/DGEBA/endurecedor para SIS100) con un contenido en masa de 23 % conduciendo a materiales transparentes y comparados con lo ya descritos para SIS85. La Figura IV.14 presenta las imágenes de fase de AFM para la etapa 3 de cada uno de los materiales termorrígidos así obtenidos en la que puede verse que todos los materiales presentaron nanoestructuras que variaron dependiendo del grado de epoxidación.

Para el caso del sistema SIS65/DGEBA/endurecedor (Figura IV.14a) se observa la coexistencia de nanodominios de morfología esférica y otros de aspecto más alargados que bien podrían generarse a partir de la interconexión de varias esferas como se destaca en la esquina superior derecha de la Figura IV.14a.

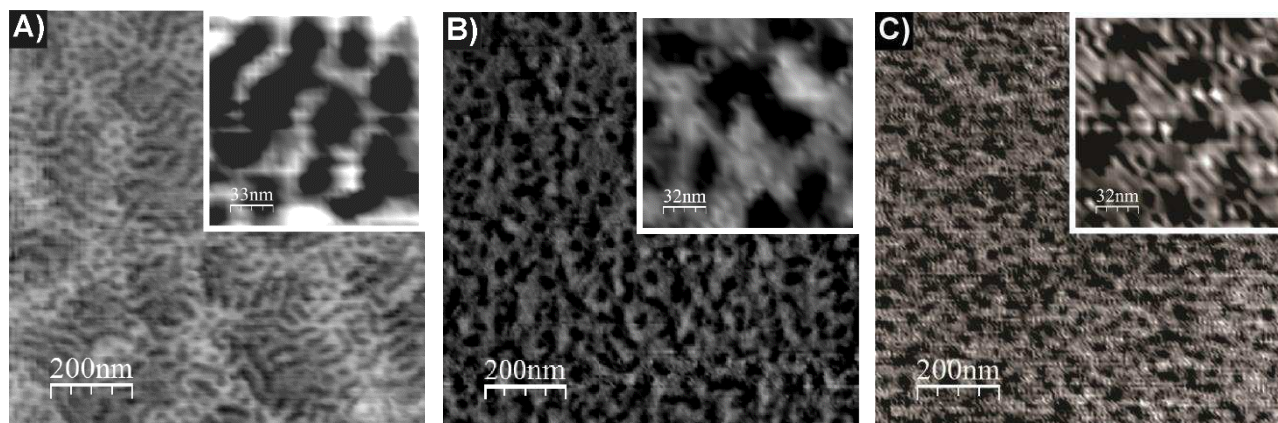


Figura IV.14. Imágenes de fase de AFM para los sistemas epoxi curados modificados con SIS epoxidado (23 % en masa) para (a) SIS65, (b) SIS85, (c) SIS100.

Al aumentar el grado de epoxidación hasta 85 %, se observó que la morfología obtenida (Figura IV.14b) consistió en estructuras de tipo esféricas, observándose también nanodominios con un aspecto más alargado, como se detalla en la esquina superior derecha de la Figura IV.14b, que bien podría generarse a partir de la interconexión de varias nanoesferas. Esta situación se describió previamente en el análisis de la evolución temporal de la morfología de este sistema durante el proceso de curado en términos de estructuras esféricas distorsionadas.

Sin embargo, como surge a partir de la comparación de las Figuras IV.14a y b, el grado de interconexión para el caso de SIS65/DGEBA/endurecedor fue mucho mayor que en el caso de SIS85/DGEBA/endurecedor.

Finalmente, el sistema SIS100/DGEBA/endurecedor presentó una nanoestructura en la cual prevalecieron los nanodominios esféricos, aunque también se observó, en menor medida que para los casos anteriores, cierto grado de interconexiones entre los mismos.

Según el análisis morfológico previamente realizado, se determinó que para menores grados de epoxidación del copolímero de bloque SIS, mayor era el grado de interconexión de los nanodominios inicialmente esféricos, lo cual fue interpretado según la menor solubilidad del bloque P1e inicialmente miscible con la resina epoxi, y por consiguiente mayor tendencia a microseparar en fases mediante el mecanismo de RIMPS.

En el caso que se produjera una microseparación de fases de los bloques de P₁E durante el proceso de curado del sistema epoxi, sería esperable que se formara una nueva fase rica en P₁E, que a la vez debería ser más importante para el sistema SIS65/DGEBA/endurecedor, debido a que el menor grado de epoxidación del bloque P₁E debería propiciar un mayor grado de expulsión de dicho bloque. Por lo tanto, con la finalidad de confirmar este proceso, se realizaron estudios por DSC de los materiales luego del proceso de curado.

IV.2.10 Análisis por calorimetría diferencial de barrido

La Figura IV.15 presenta los resultados de DSC de los materiales curados. En primera instancia se analizan los DSC de los copolímeros epoxidados (SIS_e) SIS65, SIS85 y SIS100. Los tres termogramas presentaron dos transiciones vítreas. La primera de ellas, con mayor intensidad (mayor flujo de calor involucrado) fue de -5 °C para SIS65, 12 °C para SIS85 y de 23 °C para SIS100. Esta transición vítrea se atribuyó a los bloques de P₁E, dado que fue aumentando conforme aumentó el grado de epoxidación del bloque P₁E por el aumento de rigidez aportado por los anillos oxiránicos. La segunda transición vítrea a alrededor de 75 °C se atribuyó a los bloques más rígidos de PS que son los bloques minoritarios (30 % en masa del copolímero de bloque SIS). Esta transición vítrea fue mucho menos intensa que la primera y no se logra apreciar por la escala empleada en la Figura IV.15.

Por otro lado, en la Figura IV.15 también se presentan los DSC para los sistemas formados por los copolímeros de bloque epoxidados curados con el endurecedor. En dichos termogramas también pueden apreciarse dos transiciones vítreas, como en el caso de los copolímeros de bloque epoxidados. Sin embargo, se encontró que la T_g de mayor intensidad presentó, en los tres sistemas estudiados, un corrimiento a mayores temperaturas con respecto a las T_g de los bloques de P₁E obtenidas para el caso de los copolímeros de bloque. Siendo que esta T_g corresponde a la fase rica en P₁E, el corrimiento observado es compatible con que hayan ocurrido reacciones de condensación epoxi/amina entre el copolímero de bloque y el endurecedor, como se determinó previamente mediante los experimentos de DSC isotérmicos y los espectros de IR-FT.

Adicionalmente, en la Figura IV.15 se presentan los DSC para los sistemas curados formados por los copolímeros de bloque epoxidados, DGEBA/endurecedor (ER). En estos

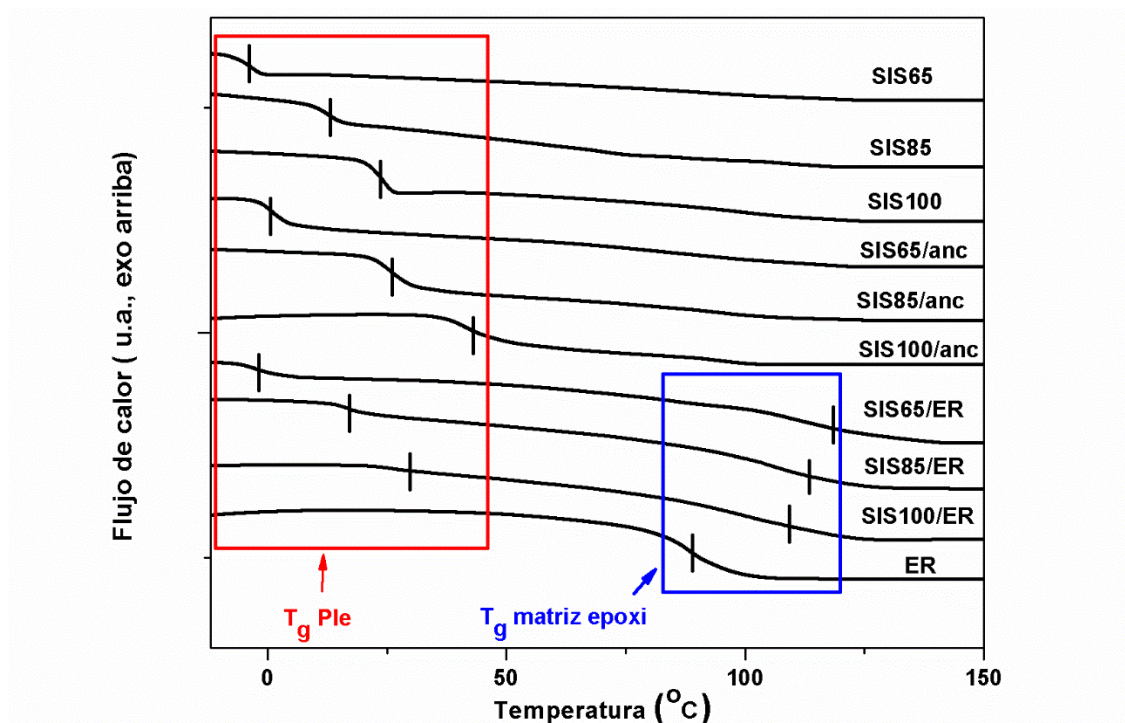


Figura IV.15. Curvas de DSC para los sistemas SISE, SISE/endurecedor y SISE/DGEBA/endurecedor.

sistemas se observaron dos transiciones vítreas. En la Tabla IV.2 se presentan todos los valores de T_g extraídos a partir de los ensayos de DSC. La primera, de menor intensidad, se atribuyó a la presencia de una fase rica en PIe en el material nanoestructurado la cual se originó por el mecanismo de RIMPS. Para los tres materiales esta T_g fue aumentando conforme aumentaba el grado de epoxidación del copolímero de bloque y se encontró por encima de la T_g del bloque PIe correspondiente y por debajo de los valores de T_g obtenido para los sistemas curados copolímero de bloque epoxidado/endurecedor. Esta evidencia indicó que en los materiales nanoestructurados finales los bloques de PIe reaccionaron con el endurecedor aunque en menor medida que en los sistemas copolímero de bloque/endurecedor. Esto podría deberse a la menor flexibilidad que poseen los bloques PIe en el material termorrígido.

Tabla IV.2. Valores de T_g obtenidos a mediante DSC de SISe, SISe/ER y SISe/endurecedor

	T_g (°C) 65 %	T_g (°C) 85 %	T_g (°C) 100 %
SISe	-5	12	23
SISe/ER	-1	17	27
SISe/anc	1	26	42

La segunda transición vítrea observada en todos los materiales, se ubicó a mayores temperaturas, y por ser la transición de mayor intensidad, se atribuyó a la matriz entrecruzada. En la Figura IV.15 también se presenta, con fines comparativos, la T_g del sistema epoxi puro curado. Como puede apreciarse, la T_g de la matriz epoxi de los materiales nanoestructurados fue mayor a la correspondiente a la matriz pura (90 °C). Esta situación se atribuyó a que una fracción de los bloques de PIe probablemente quedara interpenetrada en la matriz epoxi ocupando los huecos de volumen libre y en consecuencia aumentara la T_g de la matriz epoxi. Sin embargo, se desconoce si dichos bloques de PIe interpenetrados reaccionaron con el endurecedor.

Es importante destacar que la T_g de los bloques de PS no se observaron en estos materiales, debido a que se superpone con la T_g principal correspondiente a la matriz epoxi.

IV.2.11 Mecanismo de nanoestructuración propuesto para el sistema epoxi modificado con copolímeros de bloque SIS epoxidados

En base a todos los resultados obtenidos en el presente capítulo se propuso una secuencia de eventos que permitiría explicar la formación de los nanodominios obtenidos en los sistemas epoxi nanoestructurados modificados con copolímeros de bloque SIS epoxidado. Dicha secuencia consiste en un primer paso de autoensamblado de los bloques de PS que conduce a estructuras esféricas, tal como se observó mediante AFM, quedando los bloques de PIe miscibilizados con la resina epoxi.

Teniendo en cuenta la naturaleza ABA de los copolímeros de bloque utilizados, donde el bloque B es miscible con la resina epoxi (PIe), existen dos tipos de disposiciones que éstos pueden adoptar dentro del sistema autoensamblado:

- Formando “*loops*” en los que ambos bloques de PS de una misma cadena polimérica se encuentran en el mismo nanodominio esférico de PS.
- Formando “puentes” entre dos nanodominos de PS diferentes.

Según trabajos de Zulina y col. (21) para los contenidos de copolímero empleados en este trabajo (23 %) ambas situaciones son probables y por lo tanto fueron consideradas en el estado inicial autoensamblado esquematizado en la Figura IV.16.

Posteriormente, durante el proceso de curado, a medida que se producen las reacciones de condensación epoxi/amina entre los precursores epoxi, para dar origen a la red tridimensional, los bloques PIE adquieren gradualmente inmiscibilidad en la matriz en formación. Este hecho sumado a que la velocidad de reacción de los anillos oxiránicos del bloque PIE con el endurecedor es menor que la de los epóxidos de DGEBA con el endurecedor, produce que en una primera etapa del proceso de curado (100 min a 80 °C) el copolímero de bloque no participe en dicho proceso, por lo que es expulsado gradualmente de la red entrecruzada en formación mediante el mecanismo de RIMPS. La Figura IV.16 esquematiza en forma simplificada la secuencia de eventos propuesta para el proceso de nanoestructuración en estos materiales.

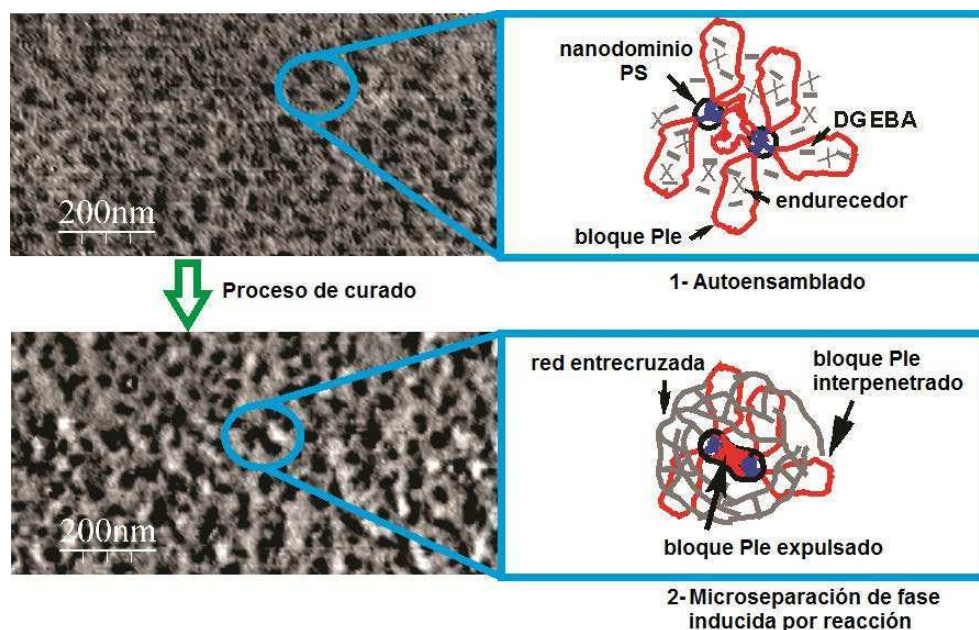


Figura IV.16. Mecanismo de microseparación de fases propuesto.

En cuanto al proceso de RIMPS, éste no ocurrió en forma controlada y fue más notorio en aquellos materiales donde el copolímero de bloque presentó menores grados de epoxidación, afectando apreciablemente la morfología de los nanodominios inicialmente esféricos. Las nuevas morfologías más alargadas que se generaron, bien podrían interpretarse como aglomerados de esferas. Además, el proceso de RIMPS dio origen a una nueva fase de PEG en la cual los anillos oxiránicos reaccionaron parcialmente con el endurecedor y en consecuencia presentaron una T_g superior a la correspondiente al bloque PEG. Sin embargo, una fracción de los bloques de PEG quedaron interpenetrados dentro de la matriz epoxi, presumiblemente ocupando huecos de volumen libre y por lo tanto generando un efecto antiplastificante (aumento de la T_g de la matriz epoxi). Esta situación resulta razonable, especialmente para los bloques de PEG que en el estado inicial (previo a la cura) se encontraran formando puentes entre dos nanoesferas de PS.

IV.3 Conclusiones

En este capítulo se estudió el comportamiento a microseparación de fases de sistemas epoxi termorrígidos modificados con copolímeros de bloque epoxidados SIS. Una vez encontradas las

condiciones para obtener los materiales nanoestructurados se realizó una caracterización térmica, espectroscópica y morfológica de los mismos que permitió comprender la secuencia de eventos que se produjeron durante el proceso de curado del sistema epoxi que originaron la formación de los nanodominios poliméricos. A continuación se enumeran las principales conclusiones que se pueden extraer de dicho estudio:

Los copolímeros de bloque SIS epoxidados con grados de epoxidación mayores o iguales a 65 % permiten obtener materiales termorrígidos nanoestructurados cuando se los incorpora como agentes modificadores de sistemas epoxi. Esta capacidad de microseparar en fases dentro de sistemas epoxi se pierde en los casos que el copolímero de bloque sea sometido a procesos químicos que alteren su estructura tribloque.

Los nanodominios generados por los copolímeros de bloque SIS epoxidados se producen previamente al proceso de curado de la resina epoxi mediante el autoensamblado de los bloques de PS. Dichas nanoestructuras presentaron forma esférica con cierto grado de ordenamiento a corto alcance.

Durante la reacción de curado del sistema epoxi ocurre la expulsión de los bloques de PIe, inicialmente miscibles en la resina, mediante el mecanismo de RIMPS, lo cual distorsiona las nanoestructuras esféricas inicialmente obtenidas, transformándose en nanodominios alargados sin ordenamiento. Este efecto de expulsión de los bloques de PIe es más notorio para menores grados de epoxidación de dicho bloque. Los bloques de PIe expulsados de la matriz epoxi generan una nueva fase discreta rica en PIe. Por su parte, la fracción de PIe que queda interpenetrada en la matriz produce un efecto antiplastificante (aumento en su T_g de aproximadamente 20 °C) lo cual probablemente se deba a que ocupen huecos de volumen libre de la misma.

El copolímero SIS85 presenta reactividad química frente al endurecedor, aunque requiere de mayor energía que la correspondiente a la reacción entre DGEBA y el endurecedor. Pese a esto, el copolímero SIS85 reacciona parcialmente con el endurecedor a partir de los 100 min a 80 °C del proceso de curado.

A partir de los resultados del presente capítulo, surgió como nueva hipótesis que si se lograra aumentar la reactividad del bloque PIe frente al sistema epoxi, de forma tal que pudieran reaccionar durante el proceso de curado en forma simultánea, se evitaría la expulsión de dichos

bloques y, por consiguiente, se podría controlar la morfología esférica inicial generada por el autoensamblado de los bloques de PS. Esta hipótesis se abordará en el Capítulo VI.

Referencias

- 1- Jordan, J.; Jacob, K.I.; Tannenbaum, R.; Sharaf, M.A.; Jasiuk, I.; *Mater. Sci. Eng. A*; **2005**, 393, 1.
- 2- Gerard, P.; Passade Boupat, N.; Fine, T.; gervat, L.; Pascault, J-P.; *Macromolecular Symposia*, **2007**, 256, 55.
- 3- Ruiz-Pérez, L.; Royston, G.J.; Fairclough, J.P.A.; Ryan, A.J.; *Polymer*, **2008**, 49, 4475.
- 4- Hameed, N.; Guo, Q.; Xu, Z.; Hanley, T.L.; Mai, Y-W.; *Soft Matter*, **2010**, 6, 6119.
- 5- Tercjak, A.; Gutierrez, j.; Peponi, I.; Rueda, L.; Mondragon, I.; *Macromolecules*, **2009**, 42, 3386.
- 6- Gutierrez, J.; Tercjak, A.; Mondragon, I.; *J. Phys. Chem. C*, **2010**, 114, 22424.
- 7- Ocando, C.; Tercjak, A.; Mondragon, I.; *Composites Science and Technology*, **2010**, 70, 1106.
- 8- Hillmyer, M.A.; Lipic, P.M.; Hajduk, D.A.; Almdal, K.; Bates, F.S.; *J. Am. Chem.*; **1997**, 119, 2749.
- 9- Lipic, P.M.; Bates, F.S.; Hillmyer, M.A.; *J. Am. Chem. Soc.*; **1998**, 120, 8963.
- 10- Meng, P.M.; Zheng, S.; Zhang, W.; Li, H.; Liang, Q.; *Macromolecules*, **2006**, 39, 711.
- 11- Meng, F.; Zheng, S.; Li, H.; Liang, Q.; Liu, T.; *Macromolecules*, **2006**, 39, 5072.
- 12- Fan, W.; Wang, L.; Zheng, S.; *Macromolecules*, **2010**, 43, 10600.
- 13- Grubbs, R. B.; Dean, J. M.; Broz, M. E.; Bates, F. S.; *Macromolecules*, **2000**, 33, 9522.
- 14- Marks, M.J.; Vernon Snelgrove, R.; *ACS Appl. Mater. Interfaces*, **2009**, 1, 921.
- 15- Enikolopiyan, N.S.; ed; *Pure & Appl. Chem.*; Pergamon Press; London, **1976**, 48, 317.
- 16- Bateman, S.A.; **2013**, US patent 8557343B2.
- 17- Sinturel, C.; Vayer, M.; Erre, R.; Amenitsch, H.; *Macromolecules*, **2007**, 40, 2532.
- 18- Meng, F.; Xu, Z.; Zheng, S.; *Macromolecules*, **2008**, 41, 1411.
- 19- Ooi, S.K.; Cook, W.D.; Simon, G.P.; Such, C.H.; *Polymer*, **2000**, 41, 3639-3649.
- 20- De Bakker, C.J.; St John, N.A.; George, G.A.; *Polymer*, **1993**, 34, 716.
- 21- Zhulina, E.B.; Borisov, O.V.; *Macromolecules*, **2012**, 45, 4429.

CAPÍTULO V

PROPIEDADES TRIBOLÓGICAS, ELÉCTRICAS Y MECÁNICAS DE SISTEMAS NANOESTRUCTURADOS EPOXI-SIS_e REFORZADOS CON NANOTUBOS DE CARBONO

V.1 Introducción

El diseño a nanoescala permite desarrollar materiales nanocompuestos estructurados jerárquicamente, cuyas propiedades dependen en gran medida de la nanoestructura generada.

En los capítulos anteriores, se presentaron por una parte diversas estrategias tendientes a funcionalizar nanotubos de carbono (NTCs) para poder incorporarlos en materiales compuestos en forma dispersa (Capítulo II), así como también diferentes metodologías para obtener sistemas epoxi nanoestructurados a partir de copolímeros de bloque poli(estireno-*b*-isopreno-*b*-estireno) (SIS) previamente epoxidados (capítulos III y IV), con el objeto de compatibilizarlos con una matriz epoxi. Sobre la base del conocimiento adquirido en dichos capítulos, se prepararon los materiales compuestos nanoestructurados reforzados con NTCs con la finalidad de estudiar las propiedades físico-mecánicas que son necesarias a la hora de su aplicación en el campo de pinturas. Dado que el objetivo del desarrollo de este tipo de materiales es su utilización como recubrimiento de superficies de aluminio empleadas en la industria aeronáutica, se decidió pintar sobre sustratos de aluminio mediante una técnica de aplicación por *spray* similar a la empleada industrialmente que permitiera abarcar homogéneamente superficies mayores que con la metodología de *solvent casting*. Para la preparación de los materiales, que se detalla en el Capítulo VII, se optó por utilizar el copolímero de bloque SIS epoxidado en un 85 % ya que permite nanoestructurar el sistema epoxi sin conducir a un cambio muy importante en la T_g de la matriz epoxi, con respecto al que genera la utilización del copolímero SIS epoxidado en un 100 % y que, en vistas de una potencial aplicación tecnológica, es deseable reducir los costos de producción del material, y por consiguiente los tiempos involucrados en la epoxidación.

En este Capítulo se presentan los resultados de desgaste superficial y conductividad eléctrica de los materiales obtenidos analizándose las ventajas y desventajas de la incorporación de copolímero de bloque SIS epoxidado y NTCs al sistema epoxi. Por otro lado, se presenta un estudio preliminar de propiedades mecánicas como módulo de Young, adhesión y disipación de energía de los materiales, determinados mediante la técnica de espectroscopía de fuerza empleando microscopía de fuerza atómica (AFM).

El análisis de los resultados se realizó en base a las siguientes hipótesis:

- El copolímero de bloque SIS se adiciona mecánicamente, con la finalidad de aumentar la tenacidad del material (1-4) y de este modo mejorar la fragilidad característica de los sistemas epoxi. Una primera aproximación de la tenacidad se realizó a partir de resultados de disipación de energía de los materiales obtenidos mediante AFM.
- Es esperable que el copolímero de bloque disminuya el módulo de Young de la matriz epoxi mientras que la incorporación de nanotubos de carbono podría contribuir a aumentarlo. Además, la adición de NTCs podría conferirle propiedades eléctricas al sistema, es decir podría lograrse una pintura para blindaje electrostático, lo cual es sumamente útil en las pinturas para aviones.

A continuación se realiza una breve introducción de cada una de las propiedades determinadas así como también del equipamiento utilizado. La descripción de la preparación de las muestras se presenta en el Capítulo VII.

V.1.1 Desgaste superficial

El desgaste superficial es una propiedad tribológica fundamental en el campo de pinturas y recubrimientos y la importancia de su determinación está vinculada a la durabilidad de la pintura. De esta forma, cuanto menor es el desgaste superficial que experimenta un material, mayor será su durabilidad, y menor la frecuencia de repintado, lo cual tiene un impacto económico directo. Por lo tanto, uno de los requerimientos de las pinturas epoxi es que los aditivos o agentes modificadores empleados no aumenten significativamente el desgaste superficial, respecto del valor de la matriz epoxi.

Los ensayos de desgaste superficial de los materiales compuestos se realizaron con un equipo Calotest siguiendo el procedimiento descrito por Quercia y col. (5). En la Figura V.1 se presenta un esquema de la metodología así como también una imagen del equipo utilizado.

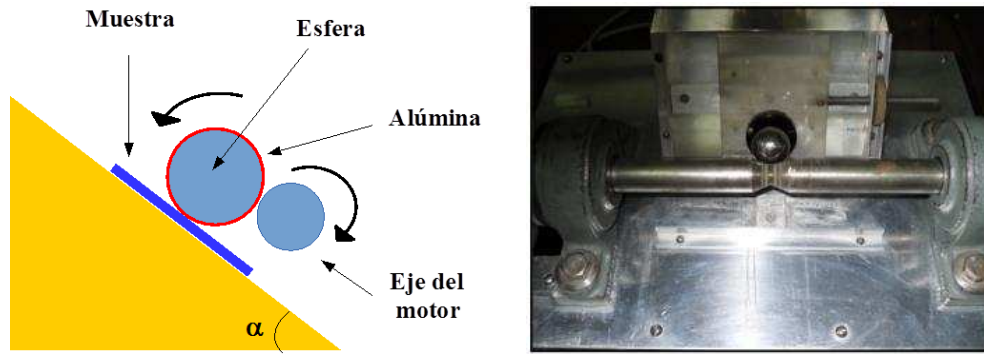


Figura V.1. Esquema del equipo Calotest para determinación de desgaste superficial (izquierda) e imagen del equipo empleado para las determinaciones de desgaste (derecha).

La esfera de masa m y diámetro d se hizo girar a 490 rpm durante 1 min, realizándose 5 mediciones por cada muestra. Antes de cada ensayo se depositaron 5 gotas (0,25 mL) de una dispersión de alúmina de diámetro entre 1 y 3 μm como agente abrasivo. Al producirse el desgaste de la superficie del material se generó una hendidura de diámetro b que se determinó por microscopía óptica.

El volumen desgastado, V , se puede relacionar con la distancia total de deslizamiento, S , y la carga normal aplicada sobre la muestra, N , mediante una aproximación (6) que es equivalente a la ecuación de Archard's (7) para desgaste por deslizamiento:

$$V = k S \quad (\text{V.1})$$

donde k es el coeficiente de desgaste. La distancia total de deslizamiento, S , se puede calcular a partir de:

$$S = \omega R \Delta t \quad (\text{V.2})$$

donde, ω , es la velocidad angular del motor que impulsa a la esfera, R , es el radio de la esfera y Δt , es el tiempo total en de ensayo. Asumiendo que la hendidura producida en la superficie de la muestra reproduce la geometría de la esfera, el volumen desgastado se puede calcular a partir de la medida del diámetro de la hendidura:

$$V = \pi b^4 / 64 R \quad \text{para } b \ll R \quad (\text{V.3})$$

Por lo tanto, a partir de V , S y N la cual se obtuvo a partir de los parámetros geométricos y del peso de la esfera de acero siguiendo con el procedimiento descrito por Rutherford y col. (8), se calculó el coeficiente de desgaste k para cada una de las muestras, siendo este mayor cuanto mayor era el desgaste sobre la superficie.

V.1.2 Conductividad eléctrica

La determinación de la conductividad de materiales compuestos conteniendo NTCs es muy importante ya que permite clasificar al material como aislante, antiestático, disipativo o conductivo, tal como se representa en la Figura V.2. Según dicha clasificación, los materiales pueden tener potenciales aplicaciones, como por ejemplo para blindaje electrostático.



Figura V.2. Rango de conductividad y resistividad para materiales con aplicaciones eléctricas. (*surface and volume resistivity test for EDS and power cable semiconductive compounds. Cabot*).

La conductividad volumétrica de las muestras se determinó empleando un sistema de corriente continua en la configuración de cuatro puntas, como se presenta en la Figura V.3, lo cual permite eliminar los efectos de potenciales de contacto o la resistencia finita de los cables. Previo a la determinación se realizó una pulverización catódica (*sputtering*) con platino sobre las muestras y posteriormente se realizó un corte de las mismas con un sacabocado quedando la muestra entre el sustrato de aluminio y el recubrimiento de platino, como se muestra en el esquema de la Figura V.3. De este modo se garantizó la geometría y se eliminó el platino en el espesor de la muestra que podía haber quedado luego del recubrimiento realizado en la campana de *Sputtering*.



Figura V.3. Esquema del circuito empleado para determinar la conductividad volumétrica (izquierda) e imagen del dispositivo empleado para las determinaciones de conductividad en el modo de cuatro puntas (centro y derecha).

Se determinó la resistencia eléctrica total, R , para cada material la cual se relaciona con las resistencias del film (R_f), de la placa de aluminio (R_a) y del recubrimiento de platino (R_p), según la ecuación:

$$R = R_f + R_a + R_p \quad (\text{V.4})$$

Considerándose que el aluminio y el platino son conductores eléctricos, sus correspondientes resistencias tienden a cero, y dado que las resistencias medidas fueron del orden de $(1.10^2 - 1.10^3) \Omega$, sus contribuciones a R fueron despreciadas.

A partir de la determinación de la resistencia R de cada material, se calculó la resistividad, ρ , según la ecuación:

$$\rho = R a / e \quad (\text{V.5})$$

donde a es el área de la muestra y e el espesor del film. A partir de la resistividad ρ , se calculó la conductividad, σ , definida según:

$$\sigma = 1/\rho \quad (\text{V.6})$$

V.1.3 Espectroscopía de fuerza:

La determinación de la adhesión, disipación de energía y módulo de Young de muestras representativas del efecto del copolímero de bloque y de los nanotubos de carbono se realizó mediante la técnica de espectroscopía de fuerza empleando un microscopio de fuerza atómica. Esta técnica es adecuada para el estudio de films.

La técnica de espectroscopía de fuerza permite obtener las curvas de fuerza de los ciclos de interacción (aproximación y retracción) entre la punta y la muestra a partir de las cuales se pueden obtener propiedades mecánicas como el módulo de Young y la adhesión así como también la disipación de energía mecánica de la muestras. En el Capítulo VII se describe brevemente la técnica de espectroscopía de fuerza por microscopía de fuerza atómica.

V.2 Resultados y discusión

Se prepararon films de los sistemas epoxi modificados con copolímero de bloque SIS 85 % epoxidado (SIS85) conteniendo distintas proporciones de nanotubos de carbono funcionalizados con poli(estireno) (NTC-PS). En la Tabla V.1 se presentan las composiciones de cada uno de los materiales preparados. Como sustrato se utilizaron láminas de aluminio de 0,1 mm de espesor, que por su naturaleza conductora y rigidez, permitirían realizar los estudios eléctricos y mecánicos. Por otro lado, como el espesor de los films preparados fue de (7 ± 1) μm , se anticipó que la naturaleza del sustrato no afectaría la morfología de la nanoestructura desarrollada por el copolímero de bloque respecto del análisis morfológico realizado en el Capítulo IV empleando sustratos de silicio. Luego de 12 h a temperatura ambiente, se procedió al curado del material a 80 °C por 3 h en estufa de vacío siguiendo el protocolo empleado para las muestras sobre los sustratos de silicio.

Tabla V.1. Composiciones de los materiales compuestos preparados

Muestra	SIS85 (% en masa)	NTCs	NTCs (% en masa)
epoxi	0	NTC-PS	0
epoxi(23)	23		0
epoxi(23;0,05)	23		0,05
epoxi(23;0,1)	23		0,1
epoxi(23;0,3)	23		0,3
epoxi(10)	10		0
epoxi(10;0,05)	10		0,05
epoxi(10;0,1)	10		0,1
epoxi(10;0,3)	10		0,3
epoxi(10;0,3 <i>purificados</i>)	10	NTCs purificados	0,3

Durante la preparación de la muestra epoxi(10;0,3*purificados*) conteniendo NTCs purificados se observó una gran tendencia de los mismos a formar aglomerados conduciendo a un material no homogéneo. Este efecto se minimizó para las muestras conteniendo NTC-PS gracias a la mejor dispersión lograda por la funcionalización con cadenas de PS, como puede observarse en la Figura V.4.



epoxi(10;0,3) epoxi(10;0,3 *purificados*)

Figura V.4. Imagen de los materiales curados epoxi(10;0,3) (izquierda) y epoxi(10;0,3*purificados*) (derecha).

Previo a la presentación de los resultados de las diferentes propiedades determinadas en los distintos materiales, en la Figura V.5 se presentan las imágenes de AFM obtenidas para la muestra epoxi(23;0,1) depositada por spray sobre el sustrato de aluminio (Figura V.5.A) y se compara con una muestra de igual composición depositada por *solvent casting* sobre silicio, en forma análoga a lo descrito en el Capítulo IV. Como puede observarse, los nanodominios generados a partir del copolímero de bloque SIS85 presentan una morfología irregular (esferas distorsionadas) de forma análoga a lo obtenido para el método de aplicación de *solvent casting* sobre sustrato de silicio. Si bien es conocido que el sustrato puede modificar notablemente la morfología desarrollada por el copolímero de bloque (9,10), dicho efecto se produce cuando el espesor del film es inferior a 1 μm . Dado que el espesor de los films obtenidos en el presente trabajo fue de aproximadamente 7 μm , la modificación del sustrato no afectó a la morfología obtenida en superficie.

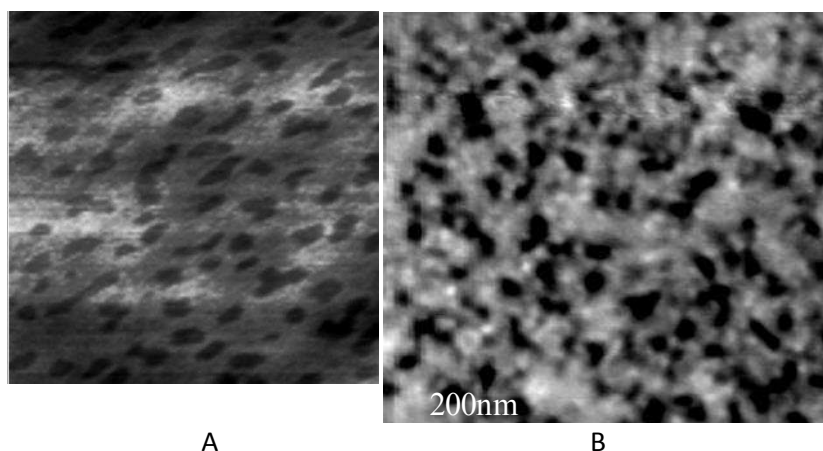


Figura V.5. Imagen de topografía de la muestra epoxi(23;0,1) sobre sustratos de aluminio (a) y silicio (b). La superficie de las imágenes es de 800 nm x 800 nm.

V.2.1 Ensayos de desgaste

La Figura V.6 presenta, a modo de ejemplo, una imagen de la muestra epoxi luego del ensayo de desgaste en donde se pueden apreciar las hendiduras realizadas durante el ensayo.



Figura V.6. Imagen de la muestra epoxi curada. La flecha indica la hendidura realizada durante el ensayo de desgaste.

En la Figura V.7 se presentan los valores que resultan para el coeficiente de desgaste obtenidos como el promedio de 5 mediciones en cada una de las muestras estudiadas.

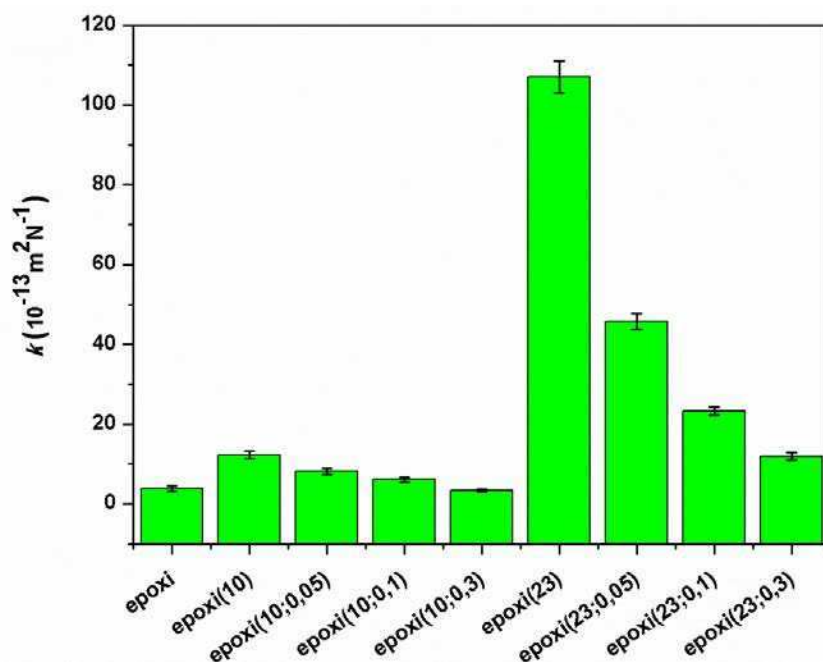


Figura V.7. Coeficiente de desgaste de los materiales analizados

Los valores obtenidos para la resina epoxi se encuentran en el rango de los reportados para otros tipos de resinas epoxi (11).

Como puede apreciarse en la Figura V.7, se observó que la incorporación de copolímero de bloque SIS85 condujo a un aumento importante en el desgaste del sistema epoxi, mientras que esta situación se revierte con el agregado de NTCs, siendo el desgaste superficial de la muestra epoxi(10;0,3) similar al de la muestra epoxi comercial.

A continuación se analiza por separado el efecto de cada una de las variables, contenido de copolímero SIS85 y de los NTCs, en el desgaste superficial.

V.2.1.1 Dependencia con el contenido de copolímero SIS85

Los resultados de Fig. V. 7, muestran que el coeficiente de desgaste fue dependiente del contenido de copolímero de bloque, encontrándose a mayor contenido de SIS85, mayor fue el desgaste superficial, como se presenta en la Figura V.8. Esta situación resulta razonable si se considera que el copolímero de bloque incorporado es un agente modificador más flexible y de naturaleza más blanda que la resina epoxi. Este primer resultado, permite anticipar que para una potencial aplicación del material compuesto es muy importante que el contenido de copolímero sea lo suficientemente bajo como para no deteriorar el bajo desgaste que presenta el sistema epoxi.

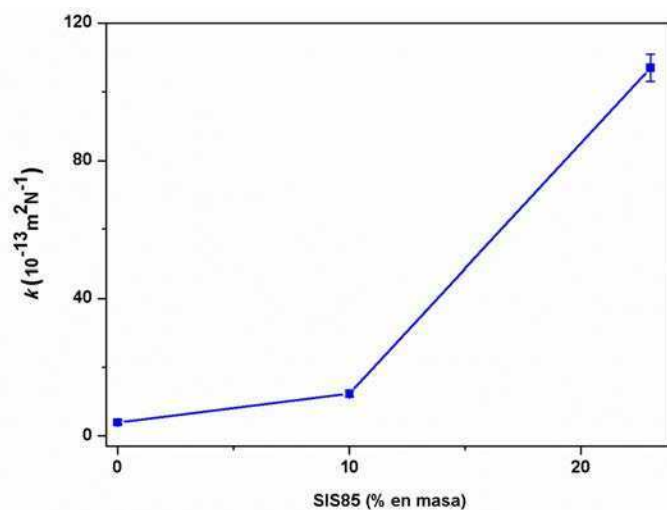


Figura V.8. Coeficiente de desgaste en función del contenido de copolímero SIS85.

Las Figura V.9, V.10 y V.11 presentan las imágenes de SEM en la superficie desgastada de las muestras epoxi, epoxi(10) y epoxi(23), respectivamente, en las cuales puede apreciarse claramente que al incorporar copolímero de bloque en el sistema epoxi se producen cavidades irregulares más profundas en la superficie desgastada que en el caso de la muestra epoxi. Estos cambios morfológicos ponen de manifiesto que el copolímero de bloque modifica el mecanismo de desgaste del sistema epoxi y son consistentes con que el agregado de copolímero de bloque aumente el desgaste del material. Probablemente el copolímero de bloque proporcione regiones del material más lábiles a la fricción a partir de las cuales el material se extraiga de la superficie.

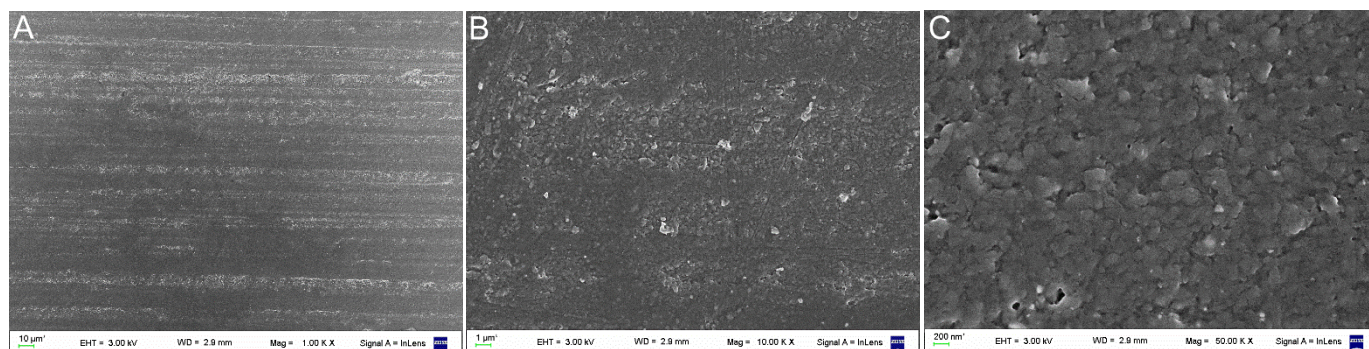


Figura V.9. Imágenes SEM en la superficie de desgaste de la muestra epoxi.

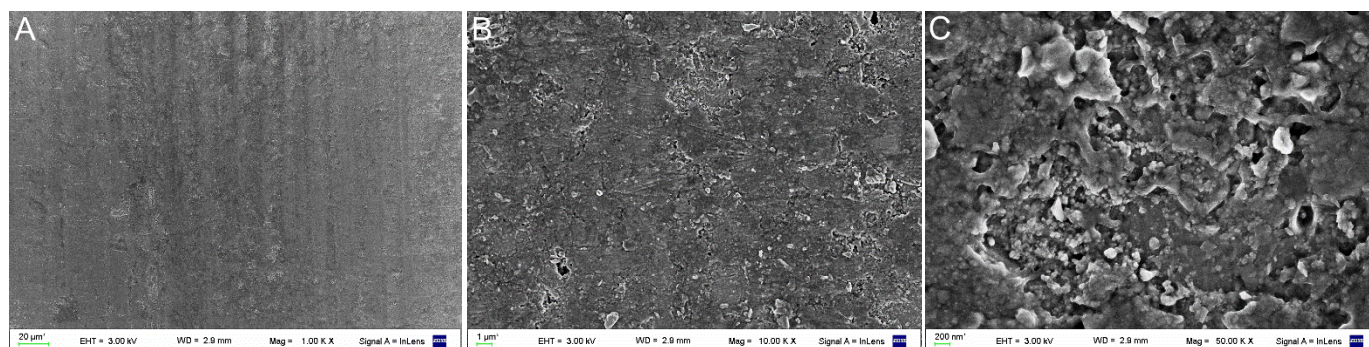


Figura V.10. Imágenes SEM en la superficie de desgaste de la muestra epoxi(10).

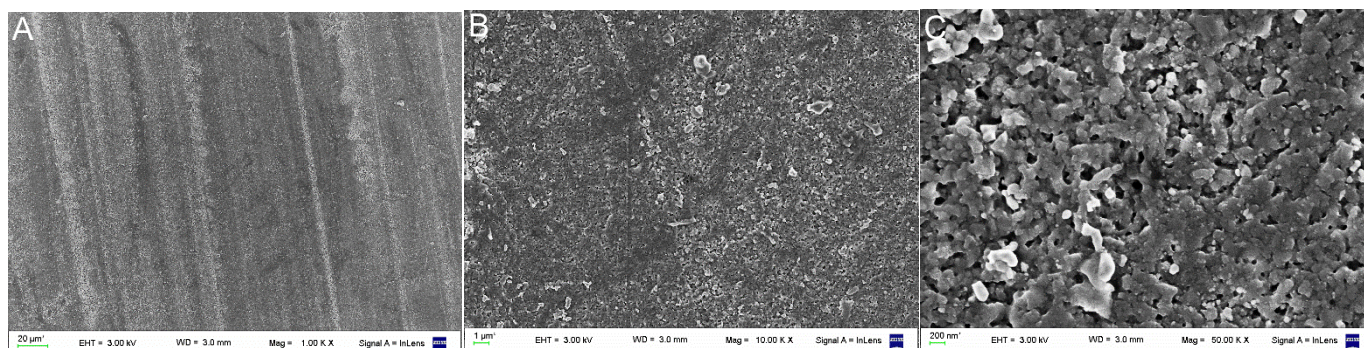


Figura V.11. Imágenes SEM en la superficie de desgaste de la muestra epoxi(23).

V.2.1.2 Dependencia con el contenido de NTCs

La Figura V.12 presenta la dependencia del coeficiente de desgaste de los materiales compuestos conteniendo 10 y 23 % de SIS85 respecto del contenido de NTCs. Como puede apreciarse, a mayor contenido de NTCs, menor es el coeficiente de desgaste de la muestra, lo cual es consistente con que los nanotubos estén bien anclados a la matriz polimérica. Es válido destacar que con un agregado de 0,3 % en masa de NTC-PS se logra reducir el desgaste del material hasta un valor similar al que presentó la muestra epoxi, lo cual pone de manifiesto el importante efecto que produce la incorporación de tan solo 0,3 % en masa de NTC-PS. (equivalente a 0,22 % en volumen considerando que la densidad de los NTCs es $1,8 \text{ g.cm}^{-3}$, según fue descripto en el Capítulo II)

Estos resultados son consistentes con trabajos previos que demuestran que la incorporación de NTCs a una matriz polimérica aumenta la resistencia a desgaste (11).

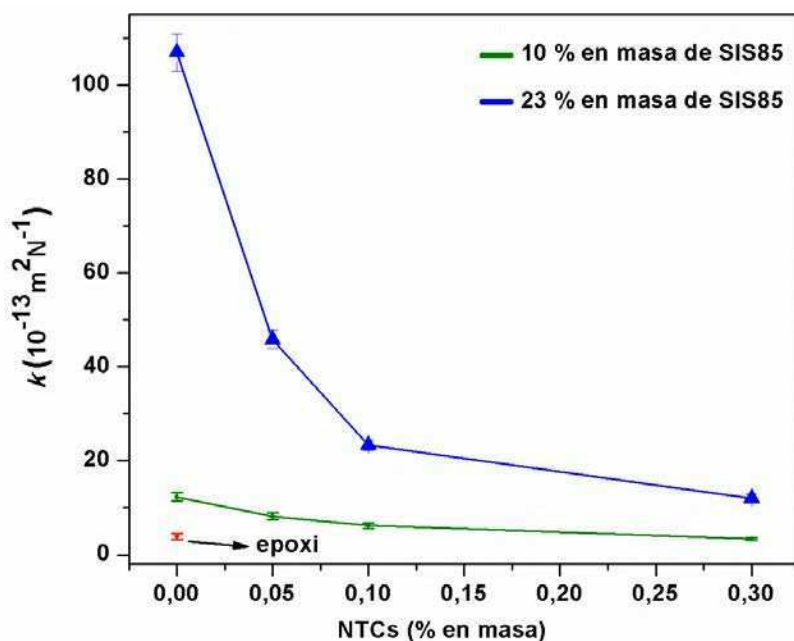


Figura V.12. Coeficiente de desgaste en función del contenido de NTCs.

La Figuras V.13 y V.14 presentan las imágenes SEM de las superficies desgastadas para las muestras epoxi(10;0,1) y epoxi(23;0,1), respectivamente. Como puede verse las cavidades formadas por el desgaste del material son menos profundas y de menor tamaño que para los casos sin NTCs, lo cual indica que éstos afectan notoriamente el modo en que la superficie se desgasta, probablemente debido al conocido efecto de lubricante sólido que poseen los NTCs de pared múltiple (12).

Trabajos previos indicaron que cuando los NTCs se encuentran altamente dispersos en una matriz polimérica, quedan expuestos a la interfase de desgaste disminuyendo localmente el desgaste del material (13,14). En dichos trabajos se demostró que durante el ensayo de desgaste los NTCs sufren deformación de las paredes y deslizamiento entre las mismas lo que evita que las capas más internas del material sean extraídas.

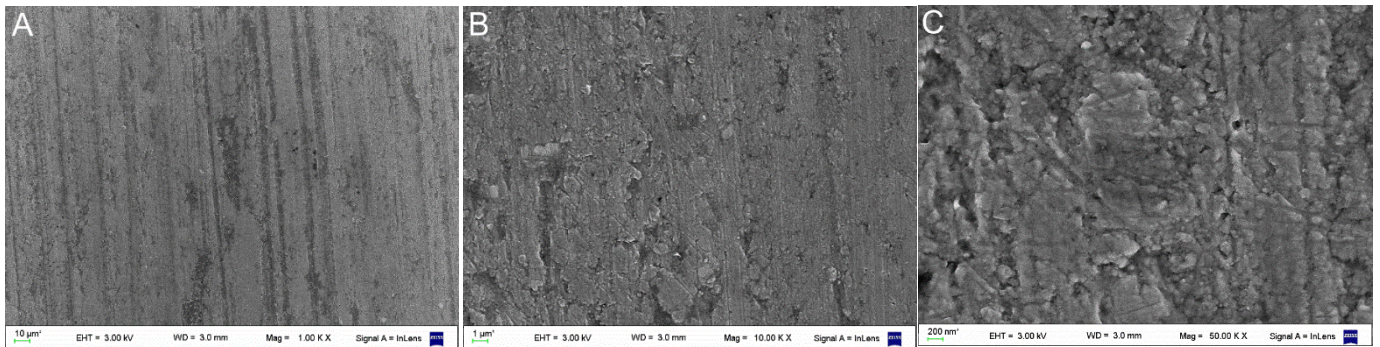


Figura V.13. Imágenes SEM en la superficie de desgaste de la muestra epoxi(10;0,1).

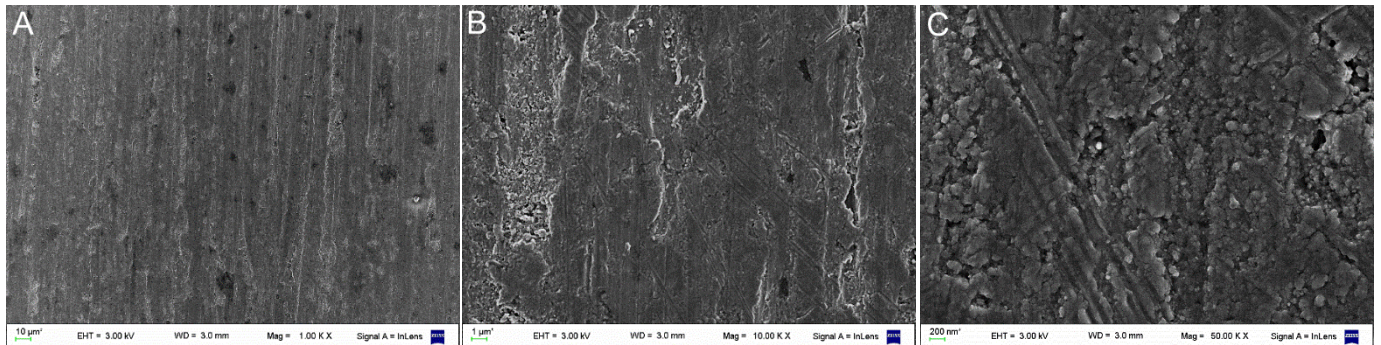


Figura V.14. Imágenes SEM en la superficie de desgaste de la muestra epoxi(23;0,1).

Este efecto protector generado por los NTCs permite justificar la morfología observada para la superficie de desgaste de la muestra epoxi (10;0,3) presentada en la Figura V.15, en la cual se observan cavidades más regulares producidas por la extracción del material. Las regiones de menor profundidad en la imagen son las que resisten más el desgaste.

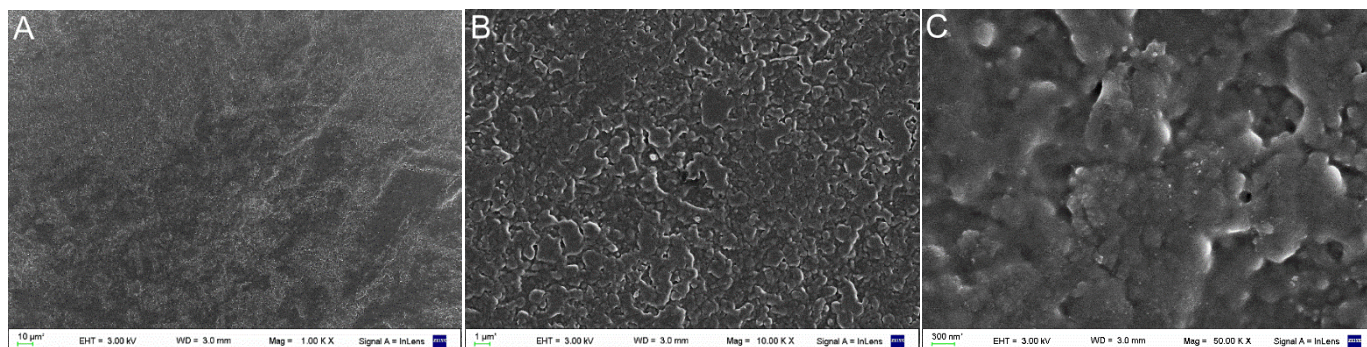


Figura V.15. Imágenes SEM en la superficie de desgaste de la muestra epoxi(10;0,3).

V.2.2 Conductividad eléctrica

La Figura V.16 presenta los valores de conductividad eléctrica de los materiales analizados en función del contenido de NTCs. Como se puede apreciar, a medida que aumenta el contenido de NTCs en el material compuesto, aumenta la conductividad eléctrica, lográndose valores de $1,5 \cdot 10^{-6} \text{ S.cm}^{-1}$ y $1,6 \cdot 10^{-6} \text{ S.cm}^{-1}$ para las muestra epoxi(10;0,3) y epoxi(23;0,3), respectivamente. Esto representa un aumento de cuatro órdenes de magnitud respecto de la conductividad de la muestra epoxi ($5 \cdot 10^{-10} \text{ S.cm}^{-1}$) al incorporar tan sólo 0,3 % en masa de NTC-PS. Es válido destacar que para obtener sistemas epoxi con valores de conductividad eléctrica similares al de la muestra epoxi(10;0,3) es necesario incorporar un contenido en masa (15 % en masa) de nanopartículas conductoras de plata, o sea dos órdenes de magnitud mayor que en el caso de los NTCs (15), lo cual es una ventaja muy importante de los NTCs frente a otras nanopartículas conductoras como consecuencia de su relación de aspecto. Otro aspecto que surge de los resultados mostrados en la Figura V.16 es que la dependencia de la conductividad eléctrica con el porcentaje de carga parece ser independiente del contenido de copolímero de bloque.

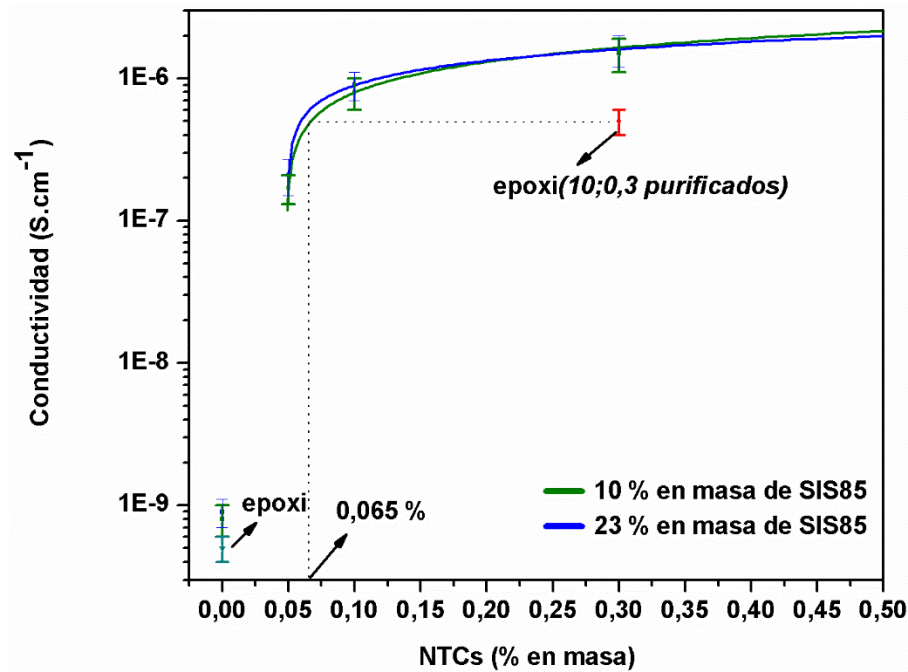


Figura V.16. Conductividad eléctrica en función del contenido de NTCs para las muestras modificadas con 10 y 23 % de SIS85.

Los resultados experimentales para los materiales conteniendo 10 y 23 % de SIS85 fueron ajustados con el modelo universal de percolación aplicando la ecuación (16):

$$\sigma = \sigma_0 \cdot (X - X_p)^t \quad (V.7)$$

donde σ es la conductividad eléctrica, X es el contenido de NTCs en cada muestra, X_p es el límite de percolación y σ_0 y t son parámetros del modelo. Los parámetros obtenidos para los compuestos conteniendo 10 y 23 % de SIS85 se presentan en la Tabla V.2. Como puede observarse, los resultados obtenidos no presentaron diferencias significativas al modificar el contenido de copolímero de bloque de 10 a 23 %. Los bajos límites de percolación obtenidos indican que el grado de dispersión de los NTCs fue muy satisfactorio. (17) Por otro lado, los parámetros t obtenidos pueden variar mucho en función de cada sistema y no

se correlaciona con aspectos geométricos de los NTCs (17), por lo que no se comparó con otros valores de literatura.

Tabla V.2. Parámetros del modelo universal de percolación para las muestras analizadas.

Contenido de SIS85 (% en masa)	σ_o (S.cm ⁻¹)	X_p	t	R^2
10	$(3,1 \pm 0,3) \cdot 10^{-6}$	$0,048 \pm 0,002$	$0,46 \pm 0,05$	0,9992
23	$(2,7 \pm 0,3) \cdot 10^{-6}$	$0,049 \pm 0,002$	$0,37 \pm 0,05$	0,9987

Debido a que el copolímero SIS85 presenta un bloque de poli(estireno) (PS) compatible con la funcionalización de los NTCs con cadenas de PS, sería esperable que tenga algún efecto en la distribución de los NTCs dentro del material compuesto. Sin embargo, para los contenidos empleados en este trabajo (10 y 23 %) no se observaron cambios significativos, lo cual probablemente esté relacionado con que el contenido en masa de PS del copolímero de bloque tanto para 10 % (3% de PS) y 23 % (6,9 % de PS) es muy superior al de PS injertado a las paredes de los NTCs para la máxima carga de 0,3 % en masa utilizada en este trabajo ($3,6 \cdot 10^{-2}$ % de PS).

Con fines comparativos, se determinó el valor de conductividad eléctrica de la muestra epoxi(10;0,3 *purificados*) la cual fue significativamente menor que los correspondientes a las muestra epoxi(10;0,3) y epoxi(23;0,3). Esta situación es una evidencia clara de que el grado de dispersión de los NTC-PS fue mucho mayor que el de los NTCs purificados, los cuales se encontraron formando aglomerados, tal como se observó en la Figura V.4. A modo comparativo, y realizando una interpolación en el gráfico de 10 % en masa de SIS85, ajustado por el modelo de percolación (curva verde) de la Figura V.16, se deberían incorporar 0,065 % en masa de NTC-PS para lograr la misma conductividad que en el caso de 0,3 % en masa de NTCs purificados. Esto representa una disminución considerable de 4,6 veces de la cantidad de NTCs utilizada y pone de manifiesto la ventaja de incorporar los NTCs de forma dispersa.

V.2.3 Espectroscopía de fuerza por AFM

La espectroscopía de fuerza se empleó con un microscopio de fuerza atómica con la finalidad de analizar propiedades como el módulo de Young, adhesión y disipación de energía, las cuales son sumamente relevantes en el campo de las pinturas. A continuación se presenta el análisis y la discusión de los resultados obtenidos en las muestras estudiadas, con la finalidad de determinar, de forma preliminar, cómo se ven modificadas dichas propiedades por el agregado de copolímero de bloque SIS85 y de los NTCs. La descripción de la técnica espectroscopía de fuerza por AFM se detalla en el Capítulo VII.

V.2.3.1 Adhesión

La adhesión se obtuvo a partir de la fuerza del mínimo en la curva de fuerza obtenida al retraer la punta de la muestra, como se indica en la Figura V.17.

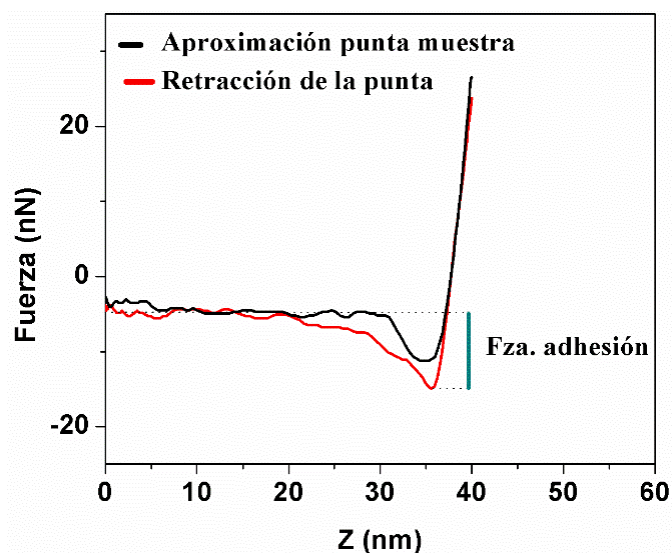


Figura V.17. Curvas de fuerza obtenidas a partir de espectroscopía de fuerzas por AFM.

La fuerza de adhesión puede deberse a cualquier fuerza atractiva entre la muestra y la punta del AFM, como pueden ser interacciones de van der Waals, electrostáticas, así como también cargas superficiales y la hidrofiliidad. La adhesividad usualmente se cuantifica mediante la determinación del ángulo de contacto de una gota de un líquido

sobre una superficie rodeada de aire, siendo el ángulo de contacto menor cuando la adhesión sólido-líquido es mayor. Esto se debe a que una mayor superficie entre el líquido y el sólido conlleva a una energía superficial mayor. Desde este punto de vista, la información obtenida a partir de la fuerza de adhesión está relacionada con el ángulo de contacto y es una propiedad muy importante para desarrollar recubrimientos.

En la Figura V.18 se presentan los resultados de adhesión para las muestras epoxi, epoxi(10) y epoxi(23). Como puede verse, la fuerza de adhesión aumenta a medida que aumenta el contenido de copolímero de bloque. Teniendo en cuenta que la punta de AFM utilizada, constituida por silicio, es de naturaleza hidrofóbica (18), el aumento en la fuerza de adhesión corresponde a un aumento en la hidrofobicidad del material con el agregado de mayor contenido de SIS85.

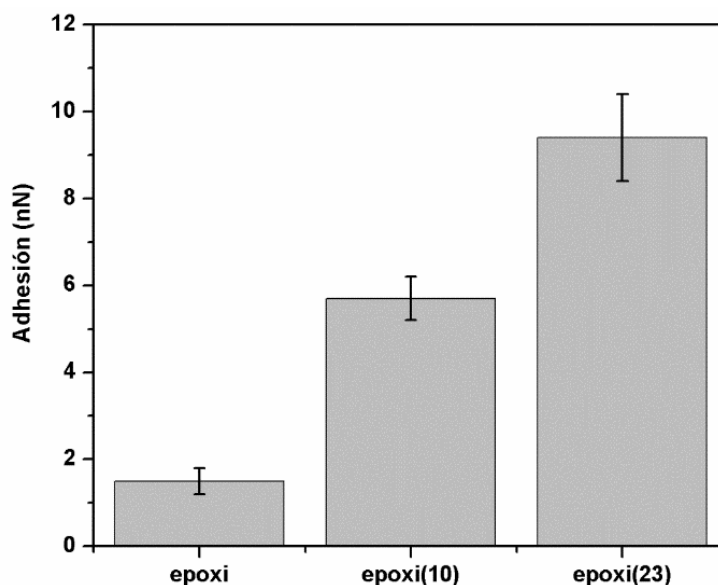


Figura V.18. Dependencia de la fuerza de adhesión con el contenido de copolímero de bloque.

Por otro lado, la Figura V.19 presenta cómo varía la fuerza de adhesión de las muestras con 10 % en masa de SIS85 y contenido variable de NTCs. En dicha figura, se puede apreciar que conforme aumenta el contenido de NTCs, aumenta la fuerza de adhesión, lo cual está relacionado con el carácter hidrofóbico de los NTCs (19).

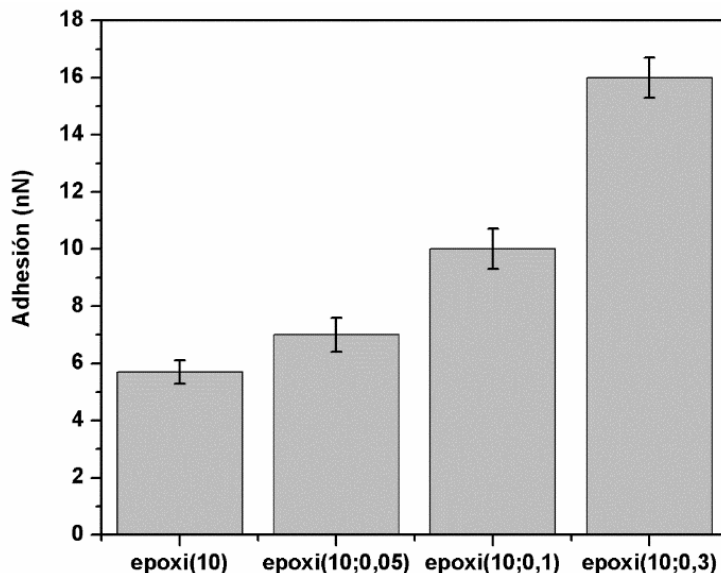


Figura V.19. Dependencia de la fuerza de adhesión con el contenido de NTCs para la muestra epoxi(10).

Adicionalmente, en la Figura V.20 se presenta la fuerza de adhesión para las muestras epoxi(10;0,1) y epoxi(23;0,1), donde se puede ver que se produce un fuerte aumento de 90 % al aumentar el contenido de copolímero de bloque. Dicho aumento es significativamente superior al observado entre las muestras epoxi(10) y epoxi(23) (58 % de aumento) y podría estar relacionado a un efecto sinérgico generado por interacciones entre el copolímero de bloque y los NTCs. De todas formas, esta situación no resulta evidente y sería necesario un estudio más completo que permitiera comprender este fenómeno.

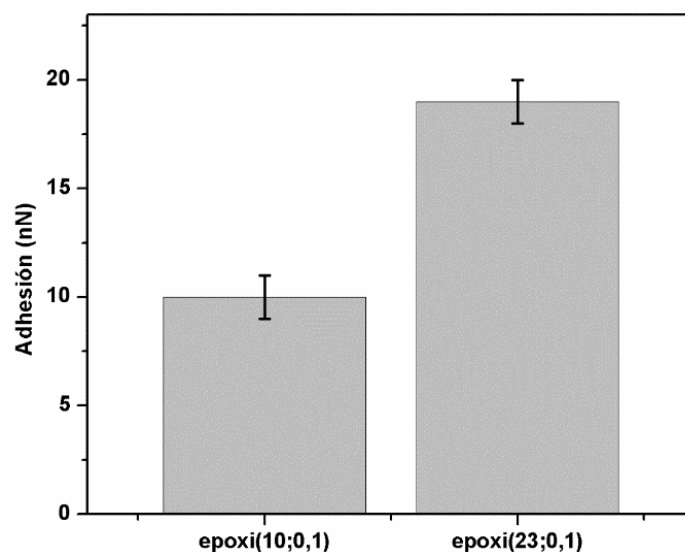


Figura V.20. Dependencia de la fuerza de adhesión con el contenido de copolímero de bloque para contenido de NTCs de 0,1 % en masa.

V.2.3.2 Disipación

La disipación de energía por ciclo de interacción se obtuvo para cada una de las muestras analizadas a partir del área comprendida entre las curvas de fuerza de aproximación y retracción de la punta a la muestra. En la Figura V.21 se presentan las curvas de fuerza de un ciclo de interacción promedio para cada muestra, a partir de los cuales se obtuvieron los valores de energía disipada (área indicada con las flechas).

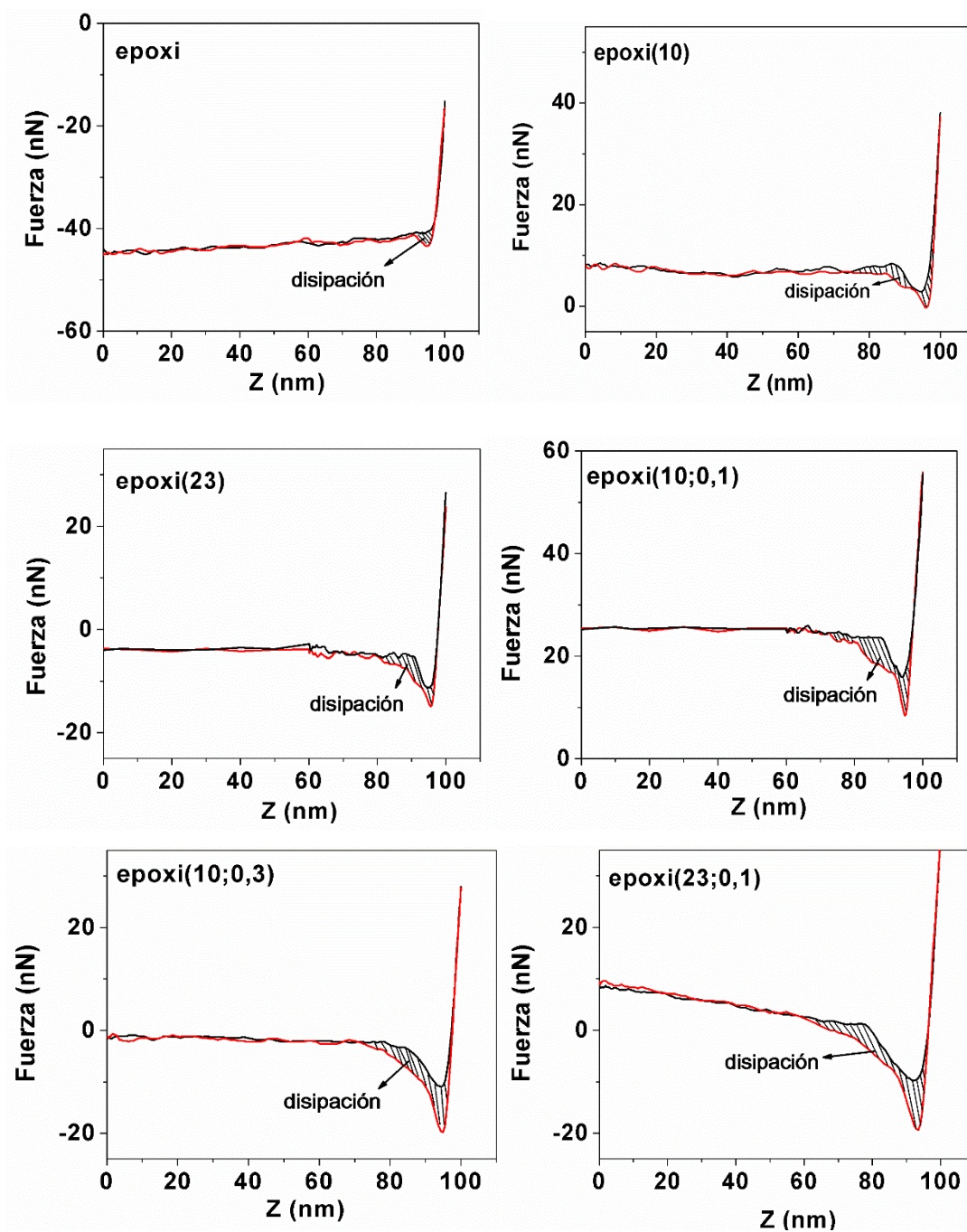


Figura V.21. Curvas de fuerza para un ciclo de interacción promedio de las muestras analizadas.

Con la finalidad de analizar el efecto del agregado de SIS85 en la energía disipada, en la Figura V.22 se muestran los resultados de las muestras epoxi, epoxi(10) y epoxi(23). Como puede verse, la muestra epoxi presentó la menor energía disipada y ésta aumentó en 28 % al aumentar el contenido en masa de copolímero de bloque SIS85 de 10 a 23 %.

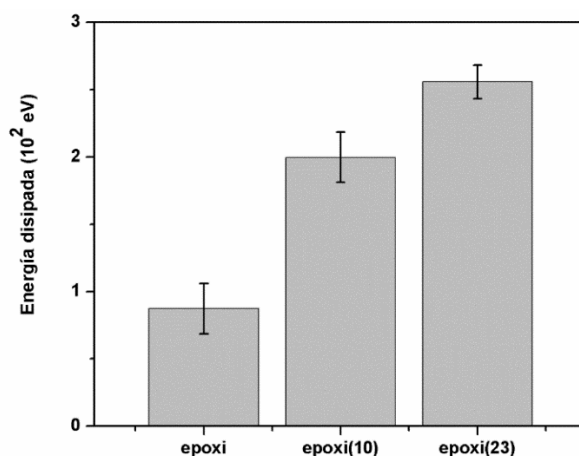


Figura V.22. Dependencia de la disipación de energía con el contenido de copolímero de bloque.

Por otro lado, la Figura V.23 presenta la evolución de la energía disipada por ciclo de interacción con el contenido de NTCs para las muestras con 10 % en masa de SIS85. En este caso, se observó un aumento considerable de la energía disipada por la incorporación de NTCs.

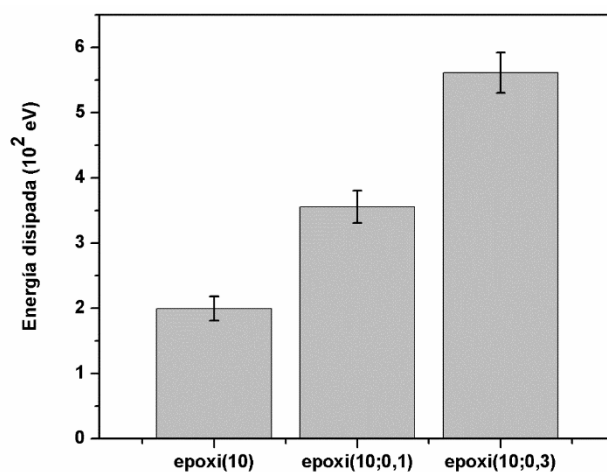


Figura V.23. Dependencia de la energía disipada con el contenido de NTCs para la muestra epoxi(10).

Vale destacar que a diferencia de la tendencia observada en el desgaste superficial, en el caso de la energía disipada tanto el copolímero de bloque como los NTCs condujeron a aumento de la energía disipada.

Finalmente, en la Figura V.24 se muestra la energía disipada para las muestras epoxi(10;0,1) y epoxi(23;0,1), donde se puede apreciar un incremento de 35 % al aumentar el contenido de SIS85.

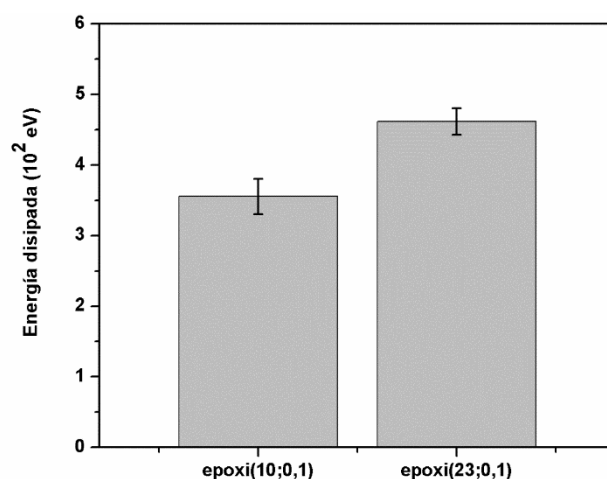


Figura V.24. Dependencia de la energía disipada con el contenido de copolímero de bloque para contenido de NTCs de 0,1 % en masa.

Es importante destacar que la energía total disipada involucra todos los procesos en los que se pierda energía en el ciclo de interacción incluyendo el trabajo de adhesión. A partir de los resultados obtenidos, y por comparación con los resultados de la fuerza de adhesión, resulta evidente que en las condiciones de los experimentos operaron otros procesos de disipación de energía además del trabajo de adhesión, ya que los cambios relativos entre la disipación y la adhesión fueron diferentes.

Según los resultados obtenidos, la energía disipada aumentó tanto con el agregado de copolímero de bloque SIS85 como de los NTCs. Esta situación es consistente con publicaciones que demuestran que la incorporación de copolímeros de bloque (1-4) y NTCs (16,20) a sistemas epoxi, conducen a materiales de mayor tenacidad, lo cual implica que ambos componentes introducen en el material mecanismos de absorción y disipación de energía. Si bien la tenacidad se determina a partir de la energía absorbida por el material en un ensayo de fractura, para el caso de los films obtenidos en el presente trabajo dicha determinación no fue posible. Sin embargo, el aumento de la disipación de energía registrada en las muestras analizadas podría indicar, en forma indirecta, que la incorporación de copolímero SIS85 y NTCs conduce a materiales de mayor tenacidad respecto de la muestra epoxi, de naturaleza más frágil.

V.2.3.3 Módulo de Young

La Figura V.25 presenta los valores promedios de módulo de Young para las muestras epoxi, epoxi(10) y epoxi(23). Como puede observarse, a medida que aumenta el contenido en masa de SIS85 disminuye el módulo de Young, lo cual es consistente con resultados previamente publicados por Bates y col. (1) en los que al modificar un sistema epoxi con 5 % de copolímero de bloque poli(óxido de etileno-*b*-óxido de hexileno) se produjo una disminución de 18 % del módulo de Young del material.

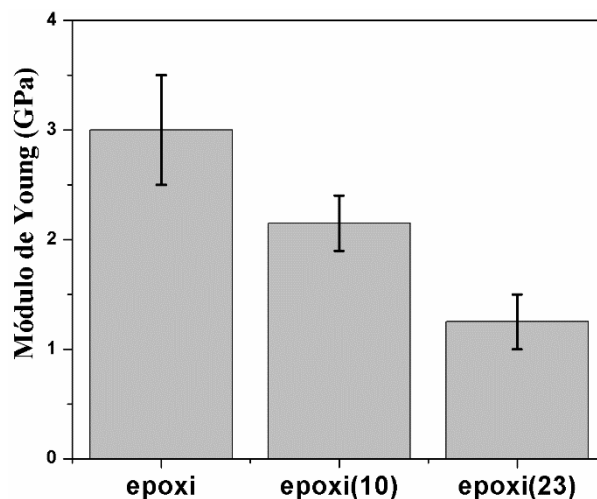


Figura V.25. Dependencia del módulo de Young con el contenido de copolímero de bloque.

En la Figura V.26 se presentan los resultados del módulo de Young para las muestras *epoxi(10)*, *epoxi(10;0,05)*, *epoxi(10;0,1)* y *epoxi(10;0,3)* con la finalidad de analizar el efecto de la incorporación de cantidades variables de NTCs. Los valores de los módulos de Young, levemente inferiores al correspondiente a la muestra *epoxi*, no presentaron diferencias significativas entre sí, lo cual es consistente con los resultados publicados por González-Domínguez et al. (16) para un sistema epoxi conteniendo NTCs.

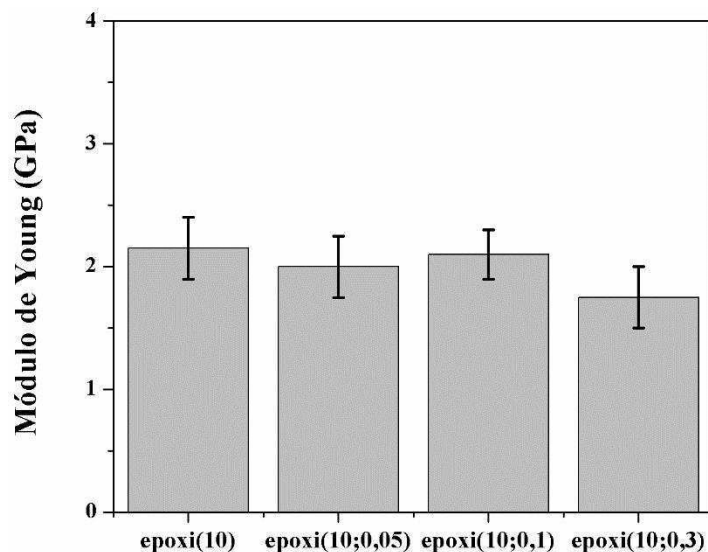


Figura V.26. Dependencia del módulo de Young con el contenido de copolímero de bloque.

Finalmente, se analizó el efecto en el módulo de Young de modificar el contenido de copolímero de bloque SIS85 para un contenido de 0,1 % en masa de NTCs. Como puede apreciarse en la Figura V.27, el aumento del contenido de SIS85 de 10 a 23 % condujo a una disminución sustancial del módulo de Young de 55 %, de forma similar a la disminución de dicha propiedad entre las muestras epoxi(10) y epoxi(23) previamente analizadas (47 % de disminución), por lo que se atribuyó el cambio observado principalmente al efecto del copolímero de bloque.

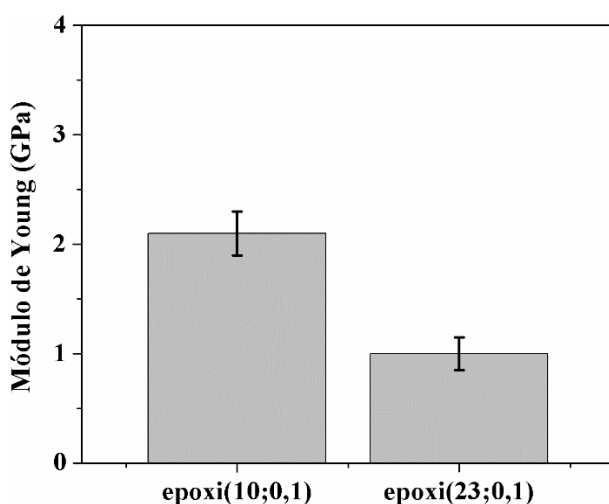


Figura V.27. Dependencia del módulo de Young con el contenido de copolímero de bloque para contenido de NTCs de 0,1 % en masa.

Es importante destacar que si bien se observó una disminución en el valor del módulo de Young con el agregado de copolímero de bloque, que no revirtió con la adición de NTCs, la disminución obtenida mantuvo el módulo de Young en valores de 2 GPa para las muestras con 10 % de SIS85.

Como es conocido, los incrementos en el módulo de Young son dependientes de la cantidad de refuerzo empleada y de la modificación que éste produzca en la interfase. Al estar los NTCs funcionalizados con PS, probablemente la modificación en la interfase no fue importante desde el punto de vista de cambios en la estructura de la matriz y como consecuencia no se vio un cambio significativo en el valor del módulo de Young. Es válido

destacar que para la comprensión de este comportamiento son necesarios otros estudios complementarios.

V.2.4 Análisis por calorimetría diferencial de barrido

Se determinaron mediante DSC los valores de las temperaturas vítreas (T_g) de los materiales compuestos lo cual es relevante ya que la T_g determina el rango de temperaturas en el que se puede utilizar el material compuesto. En forma análoga a lo presentado en el Capítulo IV se observó la presencia de una T_g de mayor temperatura correspondiente a la matriz epoxi, y una de menor temperatura, atribuible a la fase rica en poli(isopreno) epoxidado. Esta última se observó en el rango entre 16-20 °C en todas las muestras analizadas, lo cual es consistente con los resultados expuestos en el Capítulo IV, siendo dicha transición más tenue en las muestras conteniendo 10 % de SIS85. Por otro lado, no se observaron transiciones vítreas de la microfase de PS ya que, al igual que en el Capítulo IV, la transición vítrea de la matriz epoxi fue ancha, produciéndose a partir de ≈ 80 °C y por lo tanto impidiendo observar la T_g de la fase de PS del copolímero de bloque.

Se analizaron los valores de T_g de la matriz epoxi de los materiales compuestos con la finalidad de determinar el efecto de la incorporación de copolímero de bloque y de los NTCs. En la Figura V.28 se presentan los valores de las T_g de la matriz epoxi de las muestras analizadas.

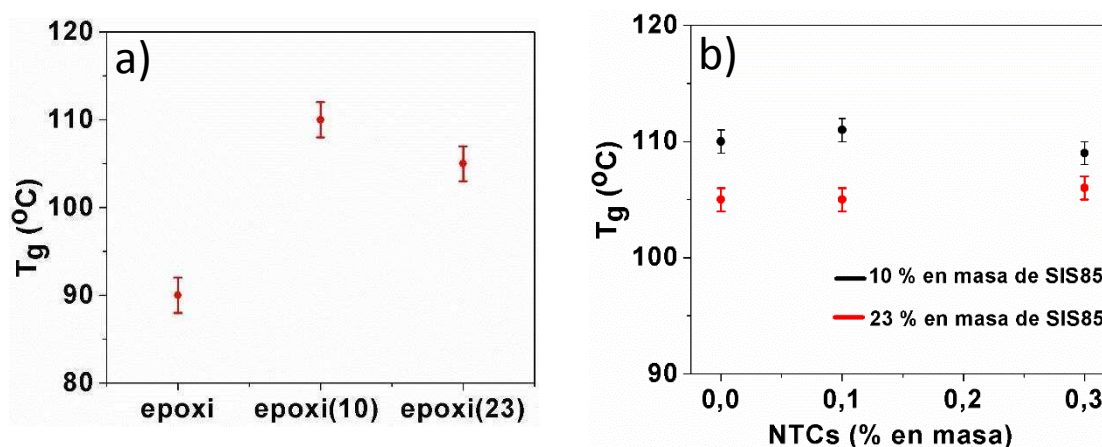


Figura V.28. Dependencia de la temperatura de transición vítrea respecto del agregado de SIS85 (a) y NTCs (b).

Como puede observarse en la Figura V.28a el contenido de SIS85 produjo un aumento del valor de la T_g del sistema epoxi, consistente con los resultados presentados en el Capítulo IV. Cabe destacar que la T_g aumentó en mayor medida para la muestras con 10 % de SIS85 (110 °C) respecto a las correspondientes con 23 % de SIS85 (105 °C). Este comportamiento resultó similar al descripto por Hameed y col. (21) para distintos agregados de un copolímero de bloque poli(dimetildiloxano-*b*-glicidilmetacrilato) en una resina epoxi. Esta situación podría deberse a que el bloque miscible del BCP quedara ocupando huecos de volumen libre de la matriz epoxi.

En la Figura V.28b se presentan los valores de T_g de los materiales en función del contenido de NTCs. Como puede apreciarse, para una dada composición de SIS85 (10 % o 23 %) no se observaron diferencias significativas en los valores de la T_g , lo cual es consistente con resultados previamente publicados referidos a la incorporación de NTCs en sistemas epoxi (22). Este comportamiento es análogo al observado para el módulo de Young, el cual no presentó cambios significativos con el agregado de NTCs y apoya la idea de que los NTCs no están interactuando fuertemente con la matriz epoxi sino posiblemente con el copolímero de bloque y de ese modo no genera cambios en la distribución de volumen libre ni impedimentos estéricos adicionales para el movimiento de las cadenas de la matriz epoxi.

V.3 Conclusiones

Luego del análisis de las propiedades de desgaste superficial, conductividad eléctrica, adhesión, disipación de energía y módulo de Young, a continuación se enumeran las principales conclusiones que se pueden extraer de dicho estudio:

Las muestras preparadas con NTC-PS no presentaron signos de formación de aglomerados, mientras que las obtenidas con NTCs purificados presentaron aglomerados, conduciendo a materiales no homogéneos.

El coeficiente de desgaste de los materiales aumentó a medida que se incorporó mayor contenido de copolímero SIS85 y disminuyó con el agregado de NTCs,

obteniéndose valores similares a la muestra epoxi para aquellos materiales con 10 % en masa de SIS85 y 0,3 % en masa de NTC-PS.

La conductividad eléctrica de los materiales presentó un aumento significativo de cuatro órdenes de magnitud respecto de la matriz epoxi pura con el agregado de tan sólo 0,3 % en masa de NTC-PS. Además, el aumento de la conductividad eléctrica fue significativamente superior cuando los NTCs se incorporaron en forma dispersa, lo cual pone de manifiesto la necesidad de obtener buenas dispersiones de NTCs para lograr mayores valores de conductividad eléctrica.

La capacidad de disipar energía aumentó considerablemente al incorporar copolímero de bloque SIS85 y NTC-PS en el sistema epoxi. Esta situación indicó, en primera aproximación, que tanto SIS85 como NTC-PS introducen mecanismos de absorción y disipación de energía, lo cual podría conducir a materiales de mayor tenacidad.

La fuerza de adhesión aumento significativamente al incorporar SIS85 sistema epoxi. Al incorporar 0,1 % de NTCs dicha propiedad mecánica aumentó aun en mayor medida lo cual podría deberse a un efecto sinérgico por interacción entre SIS85 y NTCs.

El módulo de Young de los materiales compuestos disminuyó a mayor contenido de copolímero SIS85, de naturaleza más flexible que el sistema epoxi. Las muestras conteniendo 10 % en masa de SIS85 presentaron un valor de módulo de Young próximo al del sistema epoxi.

Referencias

- 1- Liu, J.D.; Thompson, Z.J.; Sue, H.-J.; Bates, F.S.; Hillmyer, M.A.; Dettloff, M.; Jacob, G.; Verghese, N.; Pham, H.; *Macromolecules*, **2010**, 43, 7238.
- 2- Ritzenthaler, S.; Court, F.; David, L.; Girard-Reydet, L.; Leibler, L.; Pascault, J.P.; *Macromolecules*, **2003**, 36, 118.

- 3- Rebizant, V.; Venet, A.S.; Tournilhac, F.; Girard-Reydet, E.; Navarro, C.; Pascault, J.P.; Leibler, L.; *Macromolecules*, **2004**, 37, 8017.
- 4- Rebizant, V.; Abetz, V.; Tournilhac, F.; Court, F.; Leibles, L.; *Macromolecules*, **2003**, 36, 9889.
- 5- Quercia, G.; Grigorescu, I.; Contreras, H.; Di Rauso, C.; Gutiérrez-Campos, D.; *International Journal of refractory Metals & Hard materials*, **2001**, 19, 359.
- 6- Trezona, R.I.; Hutchings, I.M.; *Wear*, **1999**, 233, 209.
- 7- Archard, J.F.; *Journal of Applied Physics*, **1953**, 24, 981.
- 8- Rutherford, K.L.; Hutchings, I.M.; *Surface and Coatings technology*, **1996**, 79, 231.
- 9- Luo, M.; Seppala, J.E.; Albert, J.N.L.; Lewis, R.L.; Mahadevapuram, N.; Stein, G.E.; Epps, T.H.; *Macromolecules*, **2013**, 46, 1803.
- 10- Huinink, H.P.; van Dijk, M.A.; Brokken-Zijp, J.C.M.; Sevink, G.J.A.; *Macromolecules*, **2001**, 34, 5325.
- 11- Felisberto, M.; Arias-Durán, A.; ramo, J.A.; Mondragon, I.; Candal, R.; Goyanes, S.; Rubiolo, G.H.; *Physica B*, **2012**, 407, 3181.
- 12- "Solid lubrication by multiwalled carbon nanotubes in air and in vacuum for space and aeronautics applications", Proceeding of World Tribology Congress III, Washington DC, **2005**.
- 13- Zhang, L.C.; Zarudi, I.; Xiao, K.Q.; *Wear*, **2006**, 261, 806.
- 14- *Tribology of Nanocomposites, Materials Forming, Machining and Tribology*; Jiang, Z.; Zhang, Z.; Eds. Springer-Verlag Berlin Heidelberg, **2013**.
- 15- Tee, D.I.; mariatti, M.; Azizan, A.; See, C.H.; Chong, K.F.; *Composites Science and technology*, **2007**, 67, 2584.
- 16- Gonzáles-Domínguez, J.M.; Ansón-Casaos, A.; Díez-Pascual, A.; Ashrafi, B.; Naffakh, M.; Backman, D.; Stadler, H.; Johnston, A.; Gómez, M.; Martínez, M.T.; *ACS Appl. Mater. Interfaces*, **2011**, 3, 1441.
- 17- Bauhofer, W.; Kovacs, J.K.; *Composites, Science and Technology*, **2009**, 69, 1486.
- 18- Hermansson, K.; Lindberg, U. ; Hok, B. ; Palmskog, G.; *Solid-State Sensors and Actuators*, **1991**, 193.
- 19- Yang, Z.; Cao, Z, Sun, H.; Li, Y.; *Adv. Mater.*, **2008**, 20, 2201.
- 20- Zohar, E.; Baruch, S.; SHneider, M.; Dodiuk, H.; Kenig, S.; Wagner, H.D.; Zak, A.; Moshkovith, A.; Rapoport, L.; Tenne, R.; *Sensors & Transducers Journal*, **2011**, 12, 53.

- 21- Hameed, N.; Guo, Q.; Xu, Z.; Hanley, T.L.; Mai, Y-W.; *Soft Matter*, **2010**, 6, 6119.
- 22- Allaoui, A.; El Bounia, N.; *Express Polymer Letters*, **2009**, 9, 588.

CAPÍTULO VI

COPOLÍMEROS DE BLOQUE CONTENIENDO GRUPOS REACTIVOS AMINO: SÍNTESIS Y CONTROL DE LA NANOESTRUCTURACIÓN EN SISTEMAS EPOXI

VI.1 Introducción

La incorporación de copolímeros de bloque en sistemas epoxi termorrígidos que permitan obtener materiales nanoestructurados es una estrategia efectiva para mejorar ciertas propiedades mecánicas de la matriz polimérica, como por ejemplo la tenacidad (1-3). En general, esta situación se logra independientemente de que los nanodominios generados se encuentren en forma ordenada o no ordenada. Sin embargo, trabajos previos han demostrado (4-6) que diversas propiedades mecánicas del material termorrígido, como el módulo de Young y la tenacidad, son dependientes de la morfología del material nanoestructurado. De esta manera, el control preciso del tipo de morfología desplegada por el copolímero de bloque que se utilice como agente modificador del sistema epoxi surge como un aspecto fundamental para controlar las propiedades mecánicas del material termorrígido final.

En la presente tesis se planteó obtener matrices epoxi nanoestructuradas empleando copolímeros de bloque SIS epoxidados (SISe). Según los resultados de microseparación de fases presentados en el Capítulo IV, éstos copolímeros permiten obtener nanodominios dentro de la matriz epoxi, pero las morfologías de los mismos no están bien definidas debido a procesos de expulsión de los bloque poli(isopreno) epoxidado (PIe) durante el proceso de curado. En base a los resultados previos obtenidos en esta tesis sobre el mecanismo de nanoestructuración de los copolímeros de bloque SISe en sistemas epoxi, en el presente capítulo se planteó como hipótesis que si se lograra aumentar la reactividad del bloque PIE frente al sistema epoxi, de forma tal que pudiera reaccionar durante el proceso de curado, se podría evitar el fenómeno de expulsión de dicho bloque a medida que se generara la matriz entrecruzada. Se anticipó que de esta forma, los nanodominios esféricos generados inicialmente por el autoensamblado de los bloque de PS del SISe podrían preservarse durante la cura y por lo tanto, se lograría controlar la morfología de la nanoestructura. Para tal finalidad, en el presente capítulo se presenta el diseño y síntesis de nuevos copolímeros de bloque a partir de SISe que tuvieran la capacidad de reaccionar con la resina epoxi durante el proceso de curado. Por último, se analiza la capacidad de estos nuevos copolímeros de generar nanodominios con morfología controlada dentro del sistema epoxi.

VI.1.2 Modificación química

Según los resultados obtenidos en el Capítulo IV, en el estado previo al proceso de curado, los copolímeros de bloque SIS altamente epoxidados condujeron a nanoestructuras esféricas formadas por el autoensamblado de los bloques de poli(estireno). Se consideró que para preservar dichos nanodominios esféricos luego del proceso de curado, se debería otorgar al bloque PIe reactividad suficiente frente al sistema epoxi, de modo tal que pudiera participar de la reacción de curado sin ser expulsado. Se planteó que dicha situación se lograría mediante incorporación de grupos amino reactivos al copolímero de bloque, lo cual sería posible por reacción de apertura de los anillos oxiránicos del bloque PIe con las aminas difuncionales que constituyen el agente endurecedor: 1,3-bis(aminometil)benceno (*m*-XDA), 1-(2-aminoetil)piperazina (AEP), como se presenta en la Figura VI.1. Se analizó que esta situación sería válida en términos de que los grupos amino reactivos así incorporados tendrían reactividad frente al monómero epoxi diglicidileter de bisfenol A (DGEBA) similar que la que presenta el mismo con el endurecedor, y por lo tanto ambas reacciones podrían ocurrir simultáneamente durante el proceso de curado. Por otro lado, se anticipó que la reacción de apertura de los anillos oxiránicos de PIe debería ser parcial, ya que dichos grupos funcionales son los que aportan miscibilidad con la resina epoxi. Es válido destacar que si bien otros autores estudiaron el empleo de copolímeros reactivos frente a sistemas epoxi (7,8), no hay antecedentes en la literatura vinculados a la incorporación de grupos reactivos amino al copolímero de bloque.

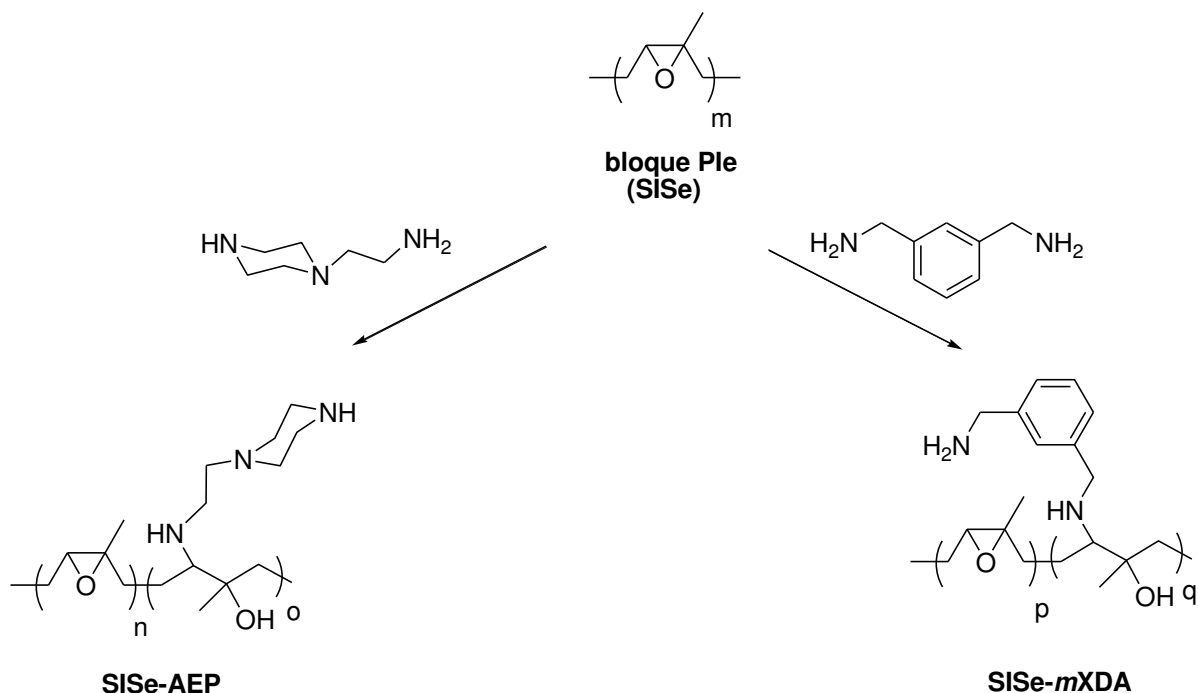


Figura VI.1. Esquema de apertura de anillos oxiránicos de SISe empleando AEP o *m*-XDA como nucleófilos.

VI.1.1.1 Condiciones de reacción

La reacción de aminólisis de oxiranos constituye una de las metodologías más estudiadas para sintetizar β -aminoalcoholes, los cuales son de gran relevancia en los campos de la química medicinal, productos naturales, entre otros. Se analizaron diversas condiciones de reacción (9-11) según las cuales se consideraron las siguientes variables:

VI.1.1.2 Utilización de un promotor o catalizador

Existen diversos promotores o catalizadores de la reacción de aminólisis de oxiranos, entre los cuales se destacan las aminas terciarias como trietilamina (TEA) y 1,4-diazabicyclo[2.2.2]octano (DABCO) (9). Este tipo de compuestos presentan como ventajas el hecho de ser compatibles con una amplia variedad de sustratos, que se los puede incorporar en

bajas proporciones y que ejercen su acción catalítica aún en presencia de agua y aire en el medio de reacción.

Por otro lado, otros promotores descritos en la literatura son las sales de litio tales como perclorato de litio (LiClO_4) (7, 10). Las cuales actúan como catalizadores de la reacción para una amplia variedad de sustratos, entre los que se incluyen epóxidos trisustituídos como en el caso de los correspondientes al bloque PIe. Sin embargo, se requieren de condiciones anhidras de reacción y cuando se emplean solventes oxigenados como éteres se debe utilizar mayores proporciones de catalizador que el caso de las aminas terciarias, debido a la coordinación del litio con los átomos de oxígeno de dichos solventes.

VI.1.1.3 Fuente de energía

La mayoría de las reacciones de aminólisis de oxiranos se encuentran descritas en condiciones de tratamiento térmico por convección, en las cuales los tiempos y temperaturas de reacción varían según la naturaleza del sustrato y del nucleófilo, también existe bibliografía en la que se describe el desarrollo de dichas reacciones empleando como fuente de energía las microondas. Esta metodología tiene la ventaja de que permite reducir los tiempos de reacción, hecho que resulta muy importante en los casos que se puedan producir reacciones secundarias indeseadas. En este sentido, De Souza et al. (11) publicaron condiciones de reacción para epóxidos trisustituídos análogos a los presentes en el bloque PIe con TEA como promotor y bencilamina y piperidina como nucleófilo. Dicha reacción se produjo en 30-45 min con temperaturas entre 145 y 170 °C por lo cual se decidió realizar la reacción en condiciones similares.

VI.2 Resultados y discusión

Se llevó a cabo la reacción de apertura parcial de los anillos oxiránicos de los copolímeros de bloque SIS epoxidados en un 85 % (SIS85) y 100 % (SIS100) obtenidos mediante la metodología de epoxidación con dimetildioxirano, descrita en el Capítulo III, utilizando *m*-XDA o AEP como nucleófilos. Para la misma, se estudiaron diversas condiciones de reacción variando

además de la especie nucleofílica, los promotores, la fuente de energía, tiempos y temperaturas de reacción. Todas estas condiciones se detallan a continuación en la Tabla VI.1.

Tabla VI.1. Condiciones empleadas para la reacción de apertura de anillos oxiránicos de SISe y grados de modificación obtenidos mediante RMN-¹H.

Condición	SISe	Fuente de energía	Promotor (eq./ eq. epóxido)	Nucleófilo	T	T (°C)	Grado de modificación (%)*
1	SIS85	Convección	DABCO (1eq)	<i>m</i> -XDA	24 h	70	4
2			TEA (1 eq)	<i>m</i> -XDA			5
3			TEA (1 eq)	AEP			11
4			LiClO ₄ (1 eq)	<i>m</i> -XDA			10
5		Microondas	DABCO (1 eq)	<i>m</i> -XDA	30 min	145	3
6			DABCO (1 eq)	<i>m</i> -XDA	60 min		6
7			TEA (1 eq)	<i>m</i> -XDA			7
8			TEA (1 eq)	AEP			-
9	SIS100	Convección	TEA (1 eq)	<i>m</i> -XDA	24 h	70	10
10			TEA (1 eq)	AEP			14
11			LiClO ₄ (3,4 eq)	AEP			45
12			LiClO ₄ (3,4 eq)	<i>m</i> -XDA			40

* determinados a por RMN-¹H

VI.2.1 Ensayos de solubilidad en solventes orgánicos de interés

Se analizó la solubilidad de los copolímeros obtenidos para cada una de las condiciones ensayadas de la reacción de aminólisis de los oxiranos en solvente orgánicos de interés. Todos los polímeros obtenidos fueron solubles en THF y CHCl_3 , lo cual permitió la caracterización espectroscópica (RMN e IR-FT) y cromatográfica de exclusión por tamaño (SEC). Por otro lado se analizó la solubilidad de los copolímeros en tolueno, solvente empleado para la preparación de los materiales termorrígidos. En este caso, se observó que todos los copolímeros con grados de conversión menor o iguales a 14 % fueron totalmente solubles en dicho solvente. Por el contrario, los productos obtenidos de las condiciones 11 y 12, con grado de conversión de 45 y 40 % respectivamente, fueron parcialmente insolubles en tolueno, hecho que imposibilitaba su utilización como modificadores del sistema epoxi en dicho solvente. Esta situación fue interpretada en términos de que a mayor grado de conversión de la reacción de aminólisis, mayor cantidad de grupos polares (hidroxilos y amino) incorporados en la cadena polimérica, y por lo tanto menor será la solubilidad en tolueno.

V.2.2 Análisis por resonancia magnética nuclear de ^1H : cálculo del grado de modificación

El análisis de los espectros de RMN- ^1H permitió determinar el grado de modificación de cada una de las condiciones ensayadas. A continuación se presentan, a modo de ejemplo, los resultados para los productos de las condiciones 9 y 10.

En la Figura VI.2 se muestran los espectros de RMN- ^1H para el copolímero epoxidado SIS100, empleado como precursor, y los productos de las condiciones 9 y 10. Como puede verse en dicha figura, el espectro del producto de la condición 10 presenta nuevas señales anchas entre 3,2 y 3,8 ppm, las cuales son correspondientes a los protones a, b y b' (ver asignación en la Figura VI.2), -NH y -OH. Por otro lado, se observó que las señales de los protones de los anillos oxiránicos normalizada con respecto a la señal de los protones aromáticos disminuyeron respecto de las mismas señales del copolímero de bloque precursor SIS100. Esta disminución relativa fue empleada para determinar el grado de modificación de la reacción ya que la única reacción probable es la apertura de los anillos oxiránicos. A partir de este análisis comparativo, se obtuvo un grado de apertura de anillos oxiránicos de 14 % para el producto de la condición 10, el cual

fue denominado SISe-AEP14. Por otro lado, las señales de los nuevos protones metilénicos incorporados por dicha reacción resonaron a δ menores o iguales a 2,4 ppm (12) y por no encontrarse en una región limpia del espectro, no pueden ser considerados para el cálculo de grados de modificación.

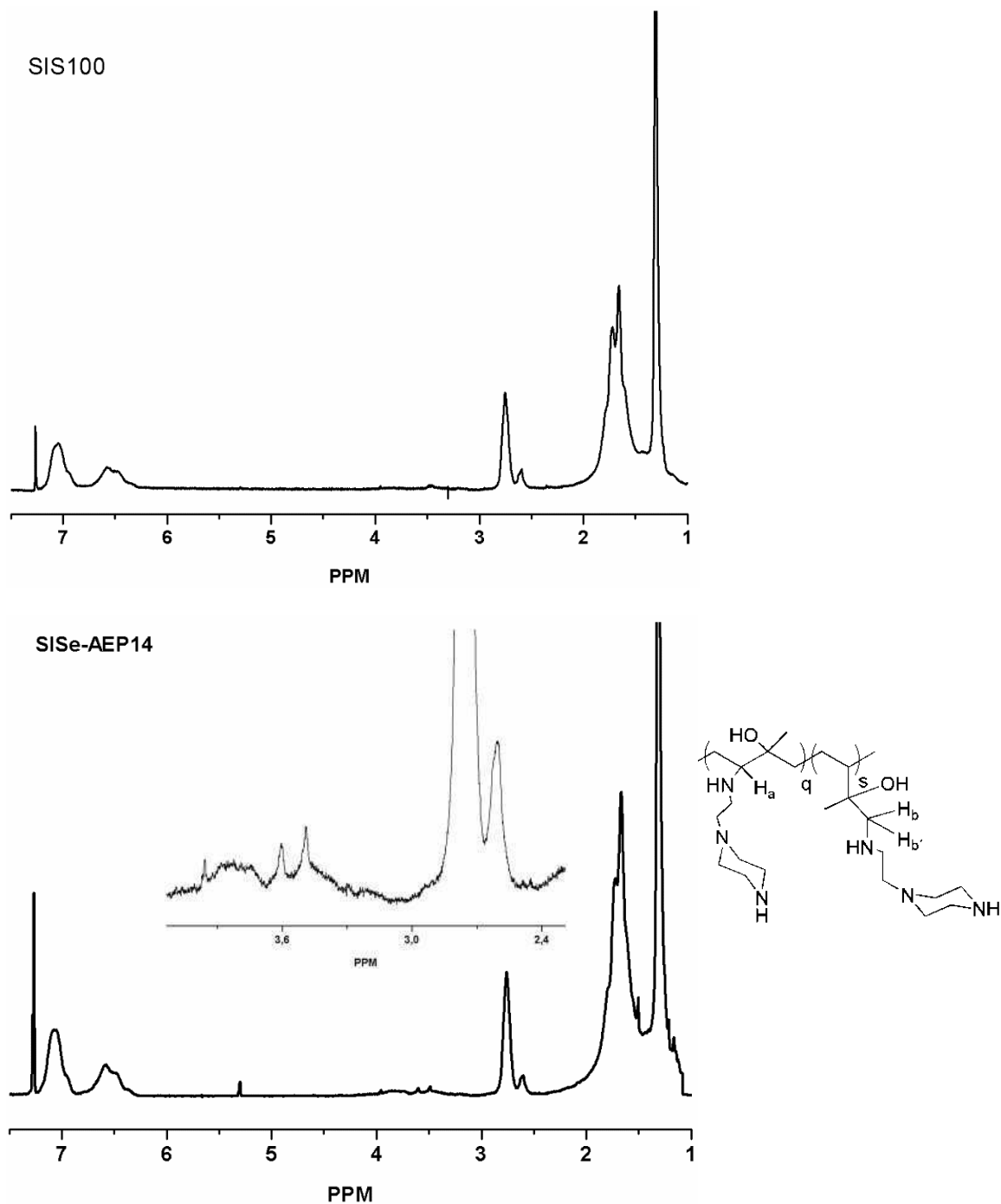


Figura VI.2. Espectros de RMN- ^1H para SIS100 y SISe-AEP14.

Por su parte, en la Figura VI.3 se presenta el espectro de RMN- ^1H del producto de la condición 9 en la cual se empleó *m*-XDA como nucleófilo.

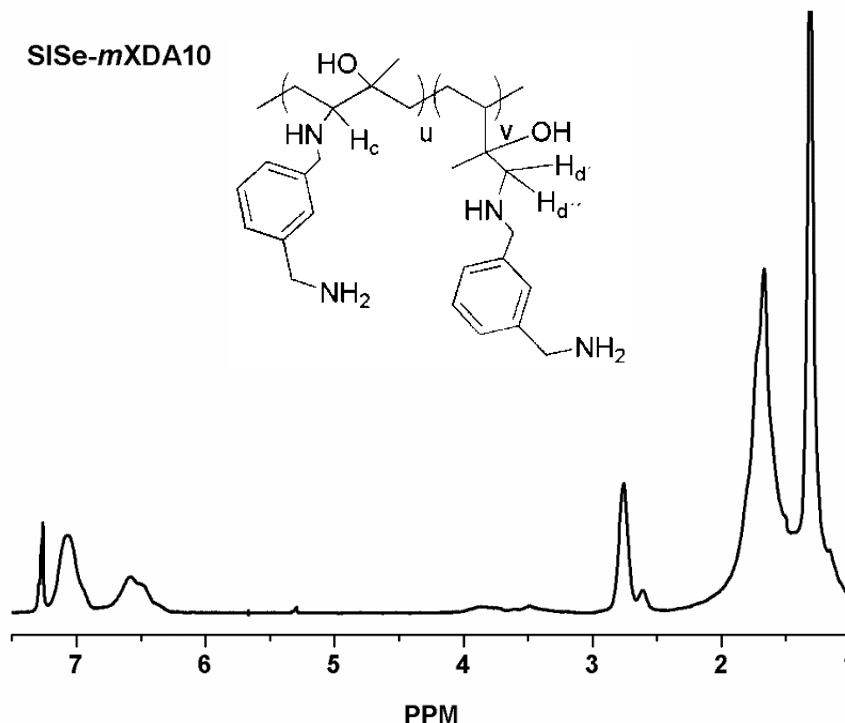


Figura VI.3. Espectro de RMN- ^1H para SISE-*m*XDA10.

En este caso se observaron señales anchas en la región entre 3,1 y 3,7 ppm atribuibles a los protones c, d y d' (ver asignación en la Figura VI.3) y a los $-\text{OH}$ y $-\text{NH}$. Por otro lado, se observaron señales a 3,90 ppm correspondientes a los protones metilénicos incorporados por la reacción, las cuales fueron consideradas como señales diagnósticas. Los grados de conversión, en este caso, se calcularon a partir de la disminución relativa de las señales de los protones de los epóxidos normalizadas a la señal de protones aromáticos de PS que resonaron entre 6,3 y 6,7 ppm, ya que la señal de protones aromáticos de PS que resonaron a δ mayores (entre 6,8 y 7,3 ppm) no permaneció constante debido a la incorporación de los protones aromáticos de *m*-XDA que resonaron en ese rango de desplazamiento químico.

El grado de modificación obtenido para el producto de la condición 9 fue de 10 %. Dicho copolímero fue denominado SISE-*m*XDA10. Los grados de modificación determinados para cada una de las condiciones de reacción ensayadas se indicaron en la Tabla VI.1.

VI.2.3 Análisis por cromatografía de exclusión por tamaño

Los resultados iniciales presentados en el Capítulo IV sobre la microseparación de fases de copolímeros de bloque epoxidados en sistemas epoxi indicaron que las reacciones químicas que se efectúen sobre los copolímeros de bloque no deben afectar la arquitectura en bloque de los mismos, ya que de otro modo su capacidad de nanoestructurar se ve afectada o se pierde por completo. Por lo tanto, se analizó mediante cromatografía de exclusión por tamaño la distribución de pesos moleculares de los productos obtenidos por apertura parcial de los anillos oxiránicos de los copopolímeros epoxidados. La Figura VI.4 muestra los cromatogramas obtenidos para los productos SISe-AEP14, SISe-*m*XDA10, así como el producto de la condición 11 (SISe-AEP45) y de la condición 3 (SISe-AEP11). Además, con fines comparativos se incluyen también los correspondientes al SIS original y SIS100 empleado como precursor.

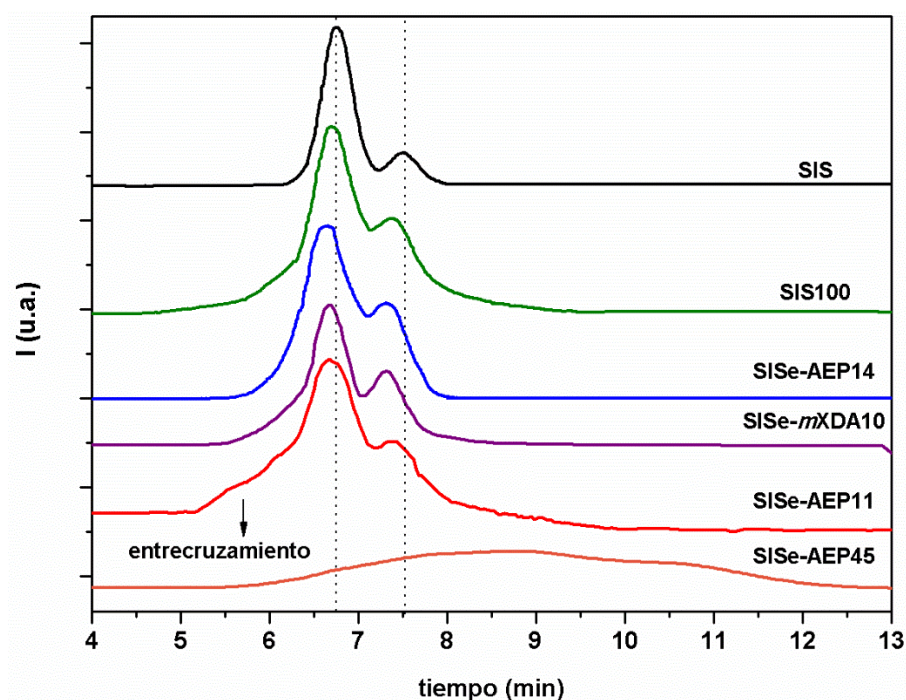


Figura VI.4. Cromatogramas de exclusión por tamaño para SIS, SIS100 y los productos SISe-AEP14, SISe-*m*XDA10, SISe-AEP11, SISe-AEP45.

Como puede apreciarse, los cromatogramas de los polímeros SISE-AEP14 y SISE-*m*XDA10 presentan una señal principal con tiempo de retención (t_{ret}) a aproximadamente 6,6 min, la cual corresponde al copolímero tribloque. Además, también se observa para dichos productos otra señal con t_{ret} a 7,3 min correspondiente a la fracción de copolímero dibloque de menor peso molecular promedio presente tanto en SIS100 como en el SIS original. Ambas señales observadas para los productos SISE-AEP14 y SISE-*m*XDA10, presentaron t_{ret} inferiores a las correspondientes a SIS100 lo cual es consistente con el aumento del peso molecular promedio (y por ende del radio hidrodinámico) producto de la incorporación de los grupos reactivos amino. Por otro lado, se puede apreciar que los productos SISE-AEP14 y SISE-*m*XDA10 preservaron la distribución de pesos moleculares comparadas con la de SIS100, lo cual confirma que la reacción de apertura de anillos oxiránicos efectuada no alteró la estructura tribloque del copolímero. Esto es relevante para los posteriores ensayos de microseparación de fases. Además, en los productos SISE-AEP14, SISE-*m*XDA10 no se observaron distribuciones de pesos moleculares a menores t_{ret} , lo cual indica que no se produjeron reacciones de entrecruzamiento (epoxi/amina) entre distintas cadenas.

Por su parte, en el cromatograma del producto SISE-AEP45, para el cual se empleó LiClO₄ como promotor, se observó que no se mantuvo la integridad del tribloque, indicando que en el transcurso de la reacción se produjeron escisiones de cadena. Si bien el grado de modificación para este polímero, calculado por RMN-¹H, fue el más elevado, la condición empleada fue decididamente muy enérgica y por lo tanto, se descartó para el posterior análisis de microseparación de fases. Más aún, la baja solubilidad de este producto en tolueno, solvente empleado para el sistema epoxi, iba a impedir su utilización para la fabricación de la resina epoxi. Sin embargo, es válido destacar que no debería descartarse la posibilidad de que al optimizarse las condiciones de reacción para obtener grados de modificación menores se podrían minimizar las reacciones de escisión de cadena mencionadas.

En la Figura VI.4 también se presenta el cromatograma del producto SISE-AEP11, en el que puede apreciarse una fracción de mayor peso molecular a la del tribloque (menores t_{ret}) la cual se generó como producto de reacciones de entrecruzamiento entre las cadenas poliméricas. Esta situación se observó para todas las condiciones de reacción llevadas a cabo con SIS85 como precursor y en ninguno de los casos en los que se empleó SIS100. Se interpretaron estas diferencias

en base a que en el caso de SIS85 los dobles enlaces que quedaron sin epoxidar podrían dar origen a reacciones de entrecruzamiento al ser sometidos al tratamiento térmico prolongado, razón por la cual se decidió continuar el análisis únicamente con las condiciones en las que se hayan empleado SIS100 como precursor.

A partir de los resultados de RMN- ^1H , SEC y solubilidad, se seleccionaron los copolímeros más adecuados para ser empleados posteriormente como modificadores del sistema epoxi. A continuación se presenta una breve discusión de los promotores y las fuentes de energía utilizadas en la reacción:

VI.2.4 Efecto de la fuente de energía

Se analizaron distintas condiciones de tiempo y temperatura para la reacción de aminólisis de epóxidos teniendo en cuenta antecedentes bibliográficos (7,11). Se ajustaron las condiciones de modo tal de obtener grados de conversión entre 10 y 20 %, los cuales se consideraron suficientes como para otorgarle a los copolímeros de bloque resultantes reactividad frente al sistema epoxi, pero que a la vez fuesen solubles en tolueno. Las condiciones óptimas para tal finalidad fueron: 70 °C durante 24 h, aunque como se comentó previamente, para el caso de LiClO_4 como promotor en relaciones 2 a 1 en moles respecto de los epóxidos (condiciones 12 y 13), los tiempos de reacción óptimos serían menores que 24 h.

Teniendo en cuenta antecedentes bibliográficos (11) se analizó la posibilidad de realizar esta transformación empleando radiación de microondas, como fuente de energía, con el objeto de reducir los tiempos de reacción. Sin embargo las condiciones ensayadas por tiempos de 30 min condujeron a grados de modificación menores o iguales a 3 % (condición 5). Debido a que estos valores fueron tan bajos, se decidió duplicar el tiempo de reacción lo cual no condujo a un aumento significativo de la modificación (máximo valor obtenido 7 %). Por otro lado, si bien aumentando la temperatura de la reacción se lograron cambios leves (no presentados en la Tabla V.1), se observó para el caso de AEP que a temperaturas de 145 °C por 60 min, la solución resultante adquirió un color amarillento, indicando posibles reacciones de descomposición de AEP. Se consideró que los grados de modificación empleando radiación de microondas fueron muy bajos como para conferirle reactividad al bloque epoxidado. Sin embargo, no se descarta que al

optimizarse las condiciones de reacción (temperatura, tiempo, relaciones estequiométricas) se podrían aumentar los grados de modificación sin afectar la estructura del copolímero de bloque.

VI.2.5 Efecto del promotor

Los mayores grados de conversión se lograron empleando LiClO_4 como promotor (40-44 %) en una relación 3,4 a 1 en moles de LiClO_4 a moles de epóxidos. Sin embargo, como se comentó previamente, los grados de conversión obtenidos produjeron que los copolímeros de bloques fueran insolubles en tolueno, hecho que resultaba inadecuado ya que éste era el solvente que se había elegido para el sistema epoxi. Por otro lado estas condiciones de reacción condujeron simultáneamente a reacciones de escisión de cadenas poliméricas, como se observó mediante SEC. De todas formas, se podrían haber optimizado las condiciones de reacción (tiempo/temperatura), empleando LiClO_4 como promotor (en relación 3,4 a 1 en moles respecto de los epóxidos), que permitieran obtener copolímeros con menores grados de conversión solubles en tolueno. Al reducir la cantidad de promotor a 1 mol por mol de epóxido, el grado de conversión fue de 10 % debido al efecto de coordinación entre el litio y el oxígeno del THF (10).

Los ensayos realizados con TEA como catalizador condujeron a grados de conversión menores (5-14 %) que en el caso de LiClO_4 . Si bien TEA presenta un efecto catalizador, se utilizaron cantidades estequiométricas (11) respecto de los anillos oxiránicos.

Por su parte, los ensayos realizados con DABCO condujeron a grados de modificación muy bajos (4 %) los cuales fueron considerados insuficientes para lograr el objetivo del presente capítulo y por lo tanto fueron descartados.

Según estos resultados, se decidió que los copolímeros SISE-AEP14 y SISE-*m*XDA10 fueron los más apropiados para la posterior caracterización y utilización como modificadores del sistema epoxi.

VI.2.6 Análisis por resonancia magnética nuclear de ^{13}C

Se caracterizaron los productos SISE-AEP14 y SISE-*m*XDA10 por RMN- ^{13}C tal como se presenta en la Figura VI.5 y Figura VI.6. Con fines comparativos, en dicha figura también se muestra el espectro correspondiente al precursor SIS100.

En el espectro RMN- ^{13}C del producto SISE-AEP14, se pueden visualizar las señales correspondientes a los carbonos de las nuevas unidades repetitivas que se ubican a 53,4 ppm correspondientes a los carbonos 7, 8 y 11 mientras que las señales a 41,3 ppm fueron asignadas a los carbonos 6, 9, 10, según la numeración indicada en la Figura VI.5. Estas señales fueron de baja intensidad debido a que se encontraron presentes en sólo el 14 % de la unidades repetitivas del bloque epoxidado, según el análisis por RMN- ^1H . Por otro lado, también se determinó la presencia de nuevas señales a 27,5 y 34,0 ppm correspondientes a los carbonos metilénicos 4' y 1', respectivamente. El carbono metílico 5' se desplazó levemente hacia mayores desplazamientos químicos respecto del carbono metílico 5 de SIS100 precursor (22,0 ppm), generando un hombro en dicha señal a 22,3 ppm debido a la diferencia de entornos químicos que presentes luego de la reacción. Por su parte, los carbonos 2' y 3' no pudieron ser asignados debido a probables superposiciones con otras señales del polímero y el solvente CDCl_3 en la región entre 60 y 80 ppm.

Por su parte, en el espectro de RMN- ^{13}C de SISE-*m*XDA10 (Figura VI.6) se observaron las nuevas señales características de los carbonos metilénicos incorporados por la modificación química los cuales resonaron a 53 ppm (carbono 6') y a 50,5 ppm (carbono 13). Por su parte, los nuevos carbonos del anillo aromático incorporado al copolímero resonaron a δ entre 125 y 128 ppm la cual no es una región limpia del espectro ya que se superponen con las señales de los bloque de PS.

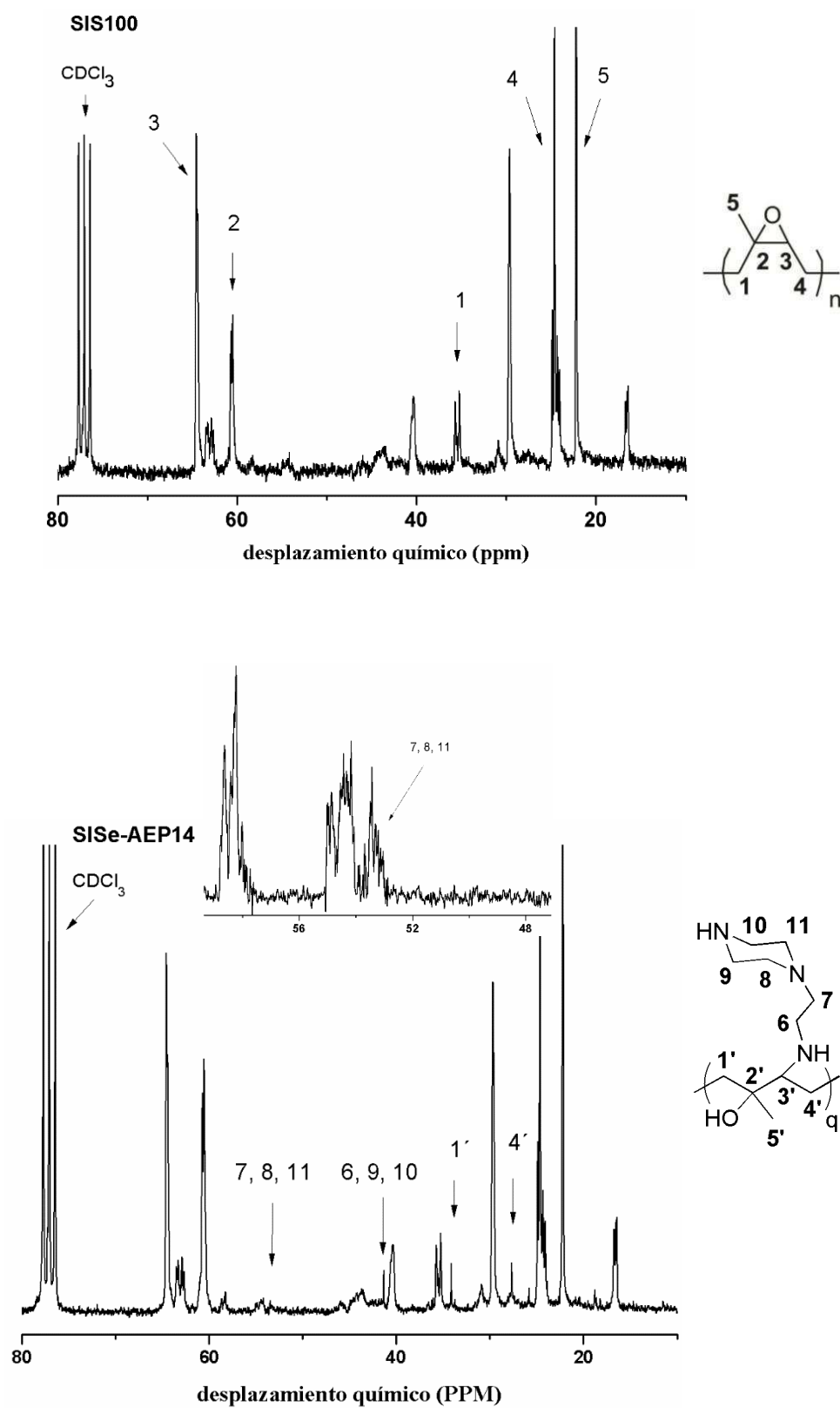


Figura VI.5. Espectros de RMN- ^{13}C para SIS100, SISe-AEP14.

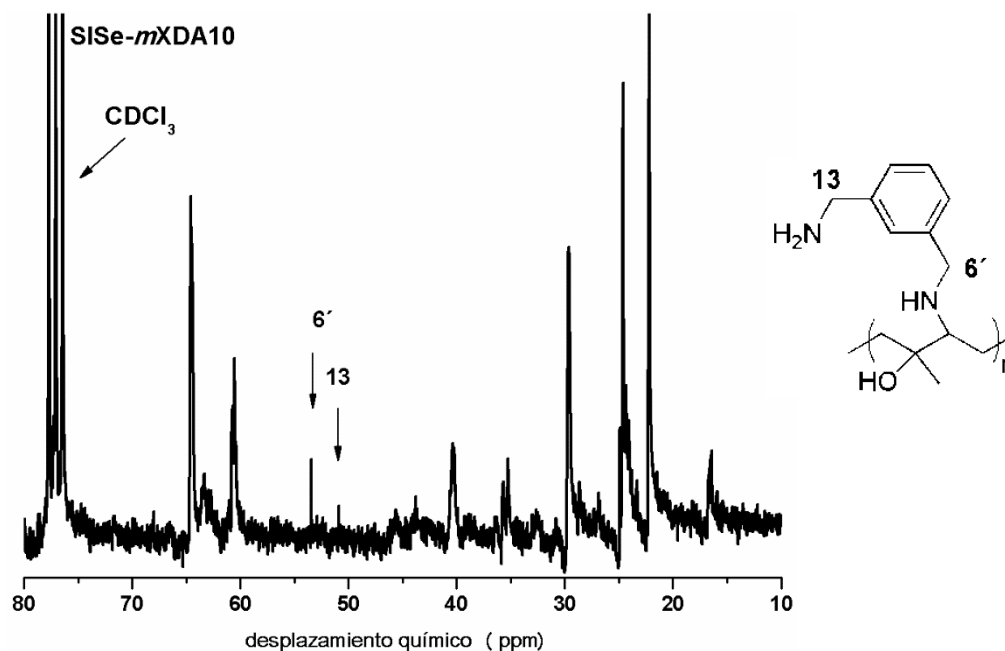


Figura VI.6. Espectro de RMN- ^{13}C para SISE-mXDA10.

VI.2.7 Análisis por espectroscopía infrarroja por transformada de Fourier

Los productos SISE-AEP14 y SISE-mXDA10 también fueron caracterizados mediante espectroscopía infrarroja por transformada de Fourier como se presenta en la Figura VI.7. También se incluyeron en dicha figura los espectros correspondientes al copolímero original SIS y el precursor epoxidado SIS100, con fines comparativos.

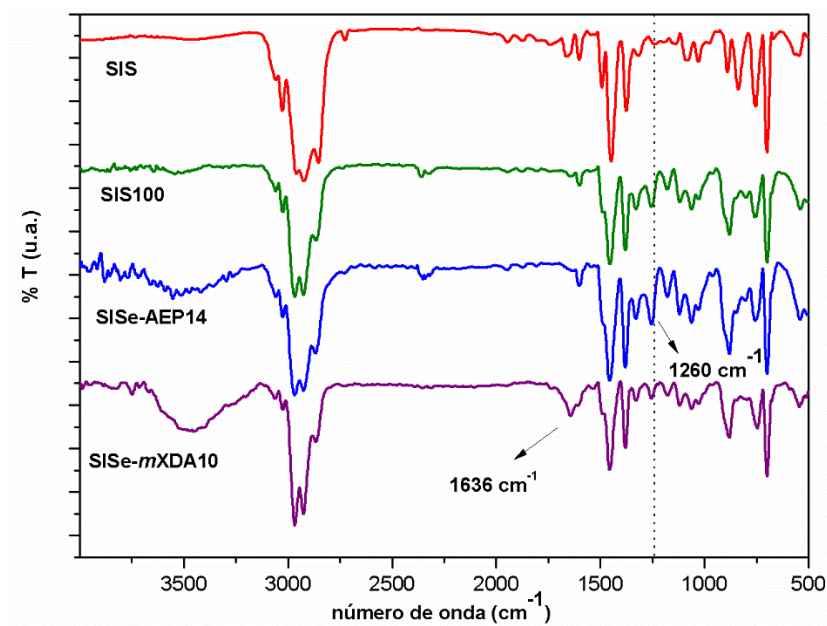


Figura VI.7. Espectros infrarrojos por transformada de Fourier de SIS, SIS100 y SISe-AEP14.

El espectro de SISe-AEP14 presentó una señal ancha entre 3250 y 3650 cm^{-1} correspondientes a los estiramientos de los grupos hidroxilos (O-H) y amino (N-H) característicos de las unidades β -aminoalcohol incorporadas al copolímero por la reacción. Por otro lado, a medida que la reacción de apertura de anillos oxiránicos ocurrió, sería esperable observar una disminución de la intensidad relativa de la señal a 1260 cm^{-1} , correspondiente al grupo epóxido presente en el copolímero SIS epoxidado. Sin embargo, se observó un aumento relativo de la señal a 1260 cm^{-1} para el copolímero SISe-AEP14 respecto de SIS100, tal como se muestra con la flecha en la Figura V.7. Esta situación se debió a que a dicha frecuencia, la señal del epóxido de SIS epoxidado se superpone con la banda del estiramiento $\nu(\text{C-N})$ y por lo tanto se presenta como una señal de mayor intensidad que la esperada (12).

Por su parte, el espectro de SISe-mXDA10 también presentó una señal ancha entre 3200 y 3600 cm^{-1} atribuida a los estiramientos de O-H y N-H de las unidades β -aminoalcohol incorporadas. Además, se observó una nueva señal a 1636 cm^{-1} la cual es característica de estiramientos C=C del anillo aromático de los grupos laterales incorporados a la cadena polimérica.

VI.2.8 Reactividad

De acuerdo a los resultados de reactividad de copolímeros de bloque epoxidados con el sistema epoxi seleccionado, los anillos oxiránicos de DGEBA reaccionaron más rápido que los del bloque poli(isopreno) epoxidado (PIe) con el endurecedor. Estos resultados fueron consistentes teniendo en cuenta la mayor tendencia que presentan los epóxidos primarios (de DGEBA) respecto a los epóxidos terciarios (de PIE) frente al ataque nucleofílico.

Tal como fue anticipado en la etapa de diseño de los copolímeros SISE-AEP14 y SISE-*m*XDA10, al contener grupos reactivos amino, es esperable que estos productos presentaran reactividad frente al componente epoxi DGEBA. Con la finalidad de comprobar dicha hipótesis, se efectuaron experimentos de DSC dinámicos entre 20 y 150 °C para mezclas de SISE-AEP14 con DGEBA (SISE-AEP14 /DGEBA) y de SISE-*m*XDA10 con DGEBA (SISE-*m*XDA10 /DGEBA), los cuales se presentan en la Figura V.8. En caso de ser reactivos frente a DGEBA, se debería observar un pico exotérmico, correspondiente a la reacción de condensación epoxi/amina. Con fines comparativos, en dicha figura también se presentan los DSC dinámicos realizados en las mismas condiciones para el sistema DGEBA/endurecedor, SIS100 con endurecedor (SIS100/endurecedor) y DGEBA únicamente.

Como puede verse en el termograma de SISE-AEP14/DGEBA, se observó un proceso exotérmico a partir de 50 °C con un máximo de temperatura a 87 °C. Este pico exotérmico, se atribuyó a la reacción de condensación entre los epóxidos de DGEBA y los grupos amino incorporados al copolímero polímero SISE-AEP14. A partir del termograma se puede observar que el máximo de temperatura de dicho sistema se encontró próximo al correspondiente al sistema DGEBA/endurecedor (80 °C). Por lo tanto, este resultado demuestra que, al emplearse como modificador del sistema epoxi, el copolímero SISE-AEP14 reaccionaría con DGEBA durante el proceso de curado realizado a 80 °C.

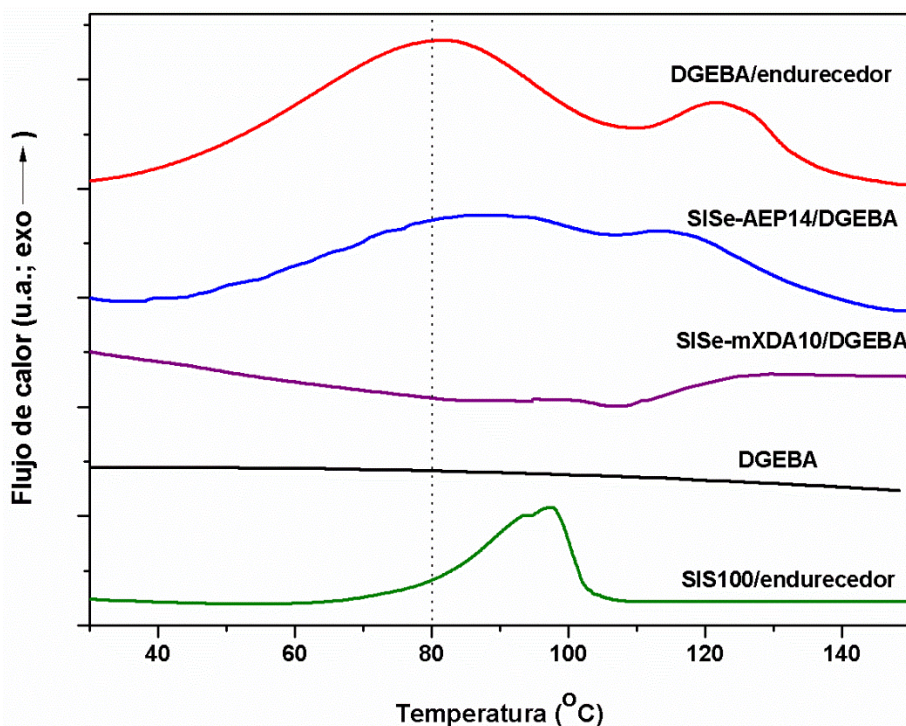


Figura VI.8. Ensayos de DSC dinámicos para los sistemas: DGEBA/endurecedor, DGEBA/SISe-AEP14 y SIS100/endurecedor.

Por otro lado, es muy importante destacar que la temperatura del máximo del sistema SISe-AEP14 fue 10 °C inferior a la correspondiente al máximo del sistema SIS100/endurecedor (97 °C). Esto indica, tal como se había anticipado previamente en base a la reactividad de epóxidos primarios y terciarios frente al ataque nucleofílico, que el copolímero SISe-AEP14 requiere de menor energía para reaccionar con DGEBA que la necesaria para que se produzca la reacción entre SIS100 y el endurecedor. Esta situación demuestra que la modificación realizada al copolímero de bloque epoxidado permite aumentar la reactividad frente al sistema epoxi, en las condiciones de curado. Por otro lado, se calculó el valor de ΔH de la reacción siendo este de (98 ± 5) kJ/mol, lo cual es consistente con los valores de ΔH de la reacción de condensación epoxi/amina que se encuentran en el rango de (100-118) kJ/mol (13).

Con respecto al sistema SISe-mXDA10/DGEBA, los ensayos de DSC dinámicos realizados mostraron un pico exotérmico con un máximo a 125 °C. Si bien esto indica que el nuevo copolímero de bloque es reactivo frente a DGEBA, éste requiere de mayor energía que el

caso de SISE-AEP14 para reaccionar. Por otro lado, la diferencia de temperatura existente entre el máximo del sistema SISE-mXDA10/DGEBA y la temperatura de curado del sistema epoxi, no permiten asegurar que la modificación realizada con *m*-XDA aumente la reactividad del copolímero de bloque durante el proceso de curado, tal como se planteó como objetivo en el presente capítulo. La menor reactividad del copolímero SISE-mXDA10 frente a DGEBA (respecto de SISE-AEP14) fue consistente con la menor reactividad que presentó *m*-XDA frente a DGEBA (respecto de AEP) (resultados de reactividad presentados en el Capítulo IV).

Es válido destacar que en el rango de temperaturas de los experimentos de DSC, el termograma de DGEBA no presentó ningún evento exotérmico ni endotérmico, como puede verse en la Figura V.8, lo cual muestra que no se produjeron reacciones de homopolimerización de DGEBA.

VI.2.9 Ensayos de miscibilidad de SISE-AEP14 en el sistema epoxi

Se prepararon los films del sistema epoxi modificado con 23 % en masa de SISE-AEP14 o SISE-mXDA10 de forma análoga al método de preparación indicado en el Capítulo IV. Luego de las primeras 12 h a temperatura ambiente, en las que se produjo la evaporación del solvente, se analizó el aspecto traslúcido u opaco de los films obtenidos, encontrándose que éstos fueron de característica traslúcida. Según este hecho, los sistemas no presentarían macroseparación de fases y por lo tanto podrían encontrarse nanoestructurados. Posteriormente, se sometió a los films así obtenidos al tratamiento térmico de curado a 80 °C durante 3 h, luego del cual se mantuvo el aspecto traslúcido del material. En la Figura VI.9 se presentan las estructuras químicas de los componentes empleados para obtener los materiales.

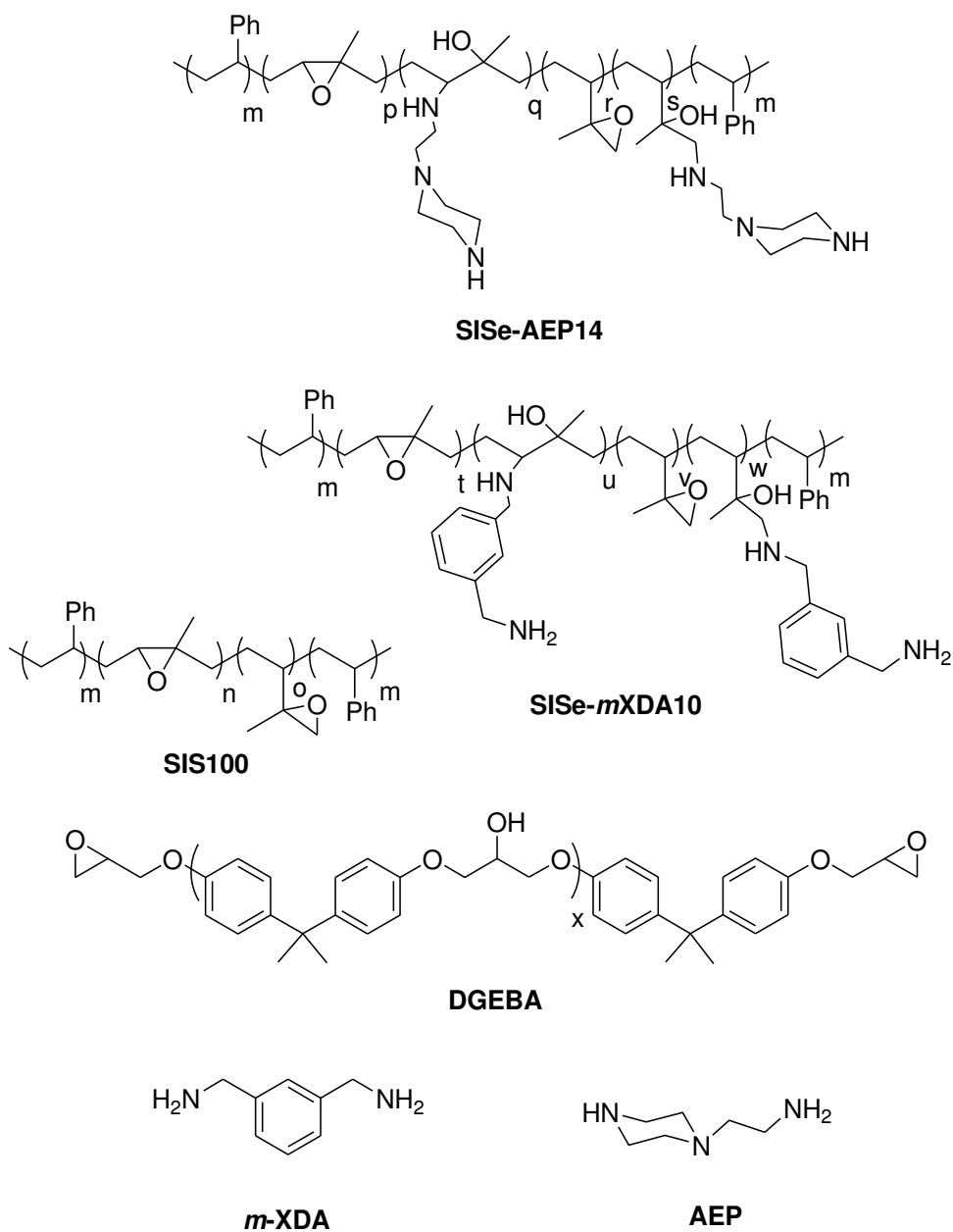


Figura VI.9. Estructuras químicas de los componentes empleados para obtener materiales nanoestructurados.

A partir de estos resultados se dedujo que luego de la reacción de aminólisis de oxirano, los bloques epoxidados parcialmente modificados de SISE-AEP14 (PIe-AEP14) y SISE-mXDA10 (PIe-mXDA10) fueron solubles en el sistema epoxi, ya que de lo contrario se hubiera producido la macroseparación de fases.

Por lo tanto, según estos resultados, el nuevo copolímero SISE-AEP14 presentó un bloque PIe-AEP14 con dos características muy interesantes:

- a) Por un lado, el bloque fue miscible con la resina epoxi.
- b) Por otro lado, el bloque presentó reactividad frente DGEBA comparable a la correspondiente al sistema DGEBA/endurecedor a la temperatura de curado (80 °C).

Ambas características, en forma combinada, podrían permitir al copolímero SISE-AEP14 situarse en un régimen de curado dentro de la matriz entrecruzada, tal como fue descrito por Bates et al. (7) para un copolímero poli(metilacrilato-*co*-glicidil metacrilato)-*b*-poli(isopreno) en un sistema epoxi. En caso de que dicho proceso tuviera lugar, se anticipó que el mismo tendría consecuencias morfológicas importantes con respecto al caso de SIS100, en caso de obtenerse un material nanoestructurado. Por este motivo, los films obtenidos fueron estudiados por AFM.

VI.2.10 Análisis morfológico

En primer lugar se analiza la morfología del sistema epoxi modificado con el copolímero SISE-AEP14 (SISE-AEP14/DGEBA/endurecedor). En la Figura VI.10a se presentan las imágenes de fase de AFM para dicho sistema previamente a la reacción de curado. Como puede verse, el copolímero de bloque se auto ensambla formando nanodominios esféricos, de forma similar a lo observado en el Capítulo IV para el copolímero SIS85. Esta situación se produjo debido a la inmiscibilidad de los bloques de PS con la resina epoxi a temperatura ambiente, mientras que los bloques PIe-AEP14 fueron miscibles con los precursores del material termorrígido.

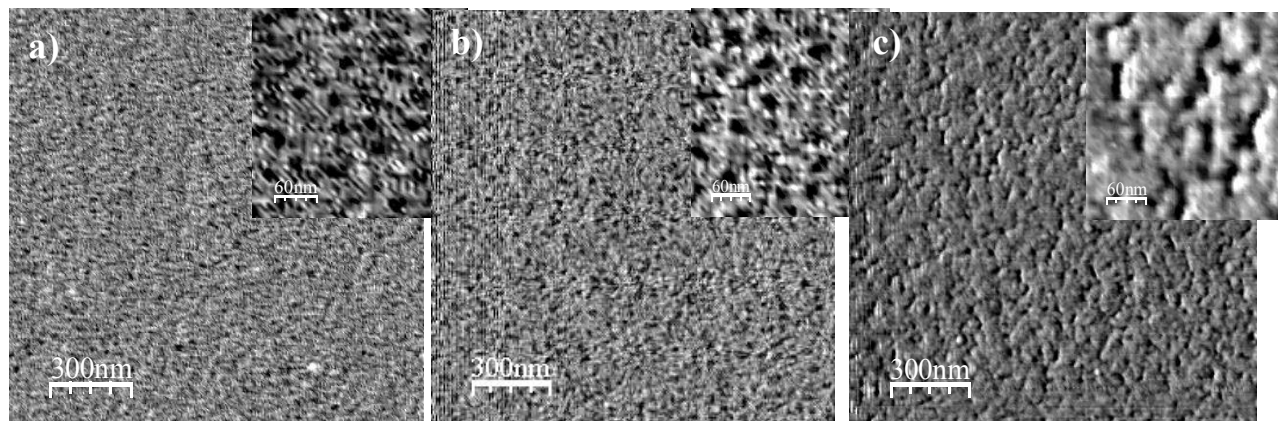


Figura VI.10. Imágenes de fase de AFM para los sistemas epoxi modificados con 23 % en masa de SISE-AEP14 antes (a) y después (b) del proceso de curado a 80 °C durante 3 h, y modificado con SISE-mXDA10 luego del curado (c).

Posteriormente al proceso de curado, se observó que el material preservó los nanodominios esféricos, como se puede observar en la Figura VI.10b. Si bien no se conoce la estructura exacta del material en la región que rodea los nanodominios esféricos del material entrecruzado, existen dos escenarios límites posibles:

- a- Que a medida que se produjera la reacción de curado del sistema epoxi los bloques PIe-AEP14 fueran expulsados de la matriz en formación, conduciendo a una estructura con núcleo de PS y cubierta por PIe-AEP14.
- b- Que los bloques de PIe-AEP14 permanecieran interpenetrados y unidos covalentemente a la matriz epoxi formada.

Según el primer escenario límite planteado, se formarían en el material nanoestructurado fases ricas en PIe-AEP14, lo cual podría ser caracterizado mediante DSC. Por su parte, en caso de que se produjera el segundo escenario límite, no se debería observar ningún indicio de la presencia de una fase rica en PIe-AEP14. Más aún, si este bloque se encontrara interpenetrado en

la matriz epoxi, debería producir algún cambio en la T_g de la misma, reduciéndola en caso de efectuar un efecto plastificante, o aumentándola en caso de ocupar huecos de volumen libre de la matriz epoxi.

Más allá de que esta situación podría estudiarse mediante DSC, resulta muy interesante poder analizar, desde el punto de vista morfológico, las diferencias o similitudes que ocurrieron antes y después del proceso de curado para el sistema SISE-AEP14/DGEBA/endurecedor y compararlo con los resultados obtenidos para el caso de SIS100 como modificante del sistema epoxi (Figura VI.10c).

Como se indicó en el Capítulo IV, el sistema SIS100/DGEBA/endurecedor se situó en el primer escenario planteado, ya que se produjeron cambios morfológicos importantes antes y después de la reacción de curado, debido a la expulsión parcial de los bloques PIe en base al mecanismo de RIMPS. Como puede verse en la Figura VI.10c la nanoestructura de este material consistió en esferas distorsionadas, las cuales presentaron interconexiones entre ellas.

Por el contrario, los nanodominios de tipo esféricos observados en el sistema SISE-AEP14/DGEBA/endurecedor se conservaron sin producirse mayores distorsiones, tal como se puede observar en la ampliación insertada en la esquina superior derecha de la Figura VI.10b. Esta situación sugiere que probablemente no se produjera la expulsión de los bloques PIe-AEP14 durante el proceso de curado, quedando éstos interpenetrados en la matriz epoxi de forma similar a lo planteado en el segundo escenario límite.

VI.2.11 Comparación morfológica entre los sistemas epoxi curados modificados con SISE-*m*XDA10 y SISE-AEP14

Se analizó el aspecto morfológico del sistema epoxi modificado con SISE-*m*XDA10, el cual también presentó nanoestructuración luego del proceso de curado, como se presenta en la Figura VI.11a. Como puede observarse, los nanodominios obtenidos presentaron una morfología esférica pero de mayor tamaño a la correspondiente al sistema SISE-AEP14/DGEBA/endurecedor (Figura VI.11.b). Esta situación podría estar relacionada con que los bloques epoxidados de SISE-*m*XDA10, al presentar menor tendencia a reaccionar con el sistema epoxi a 80 °C, se vieran

expulsados y en consecuencia condujeran a nanodominios de mayor tamaño que los correspondientes al sistema conteniendo el copolímero reactivo SISE-AEP14.

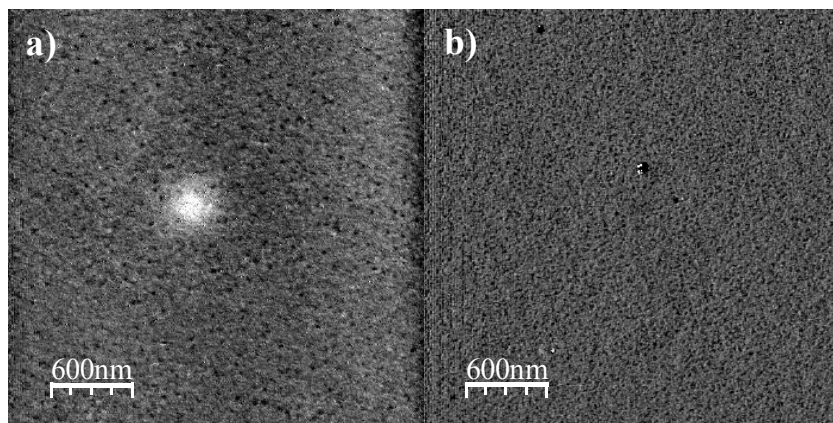


Figura VI.11. Imágenes de fase de AFM para los sistemas epoxi modificados con 23 % en masa de: (a) SISE-*m*XDA10; (b) SISE-AEP14 luego del proceso de curado a 80 °C durante 3 h.

VI.2.12 Análisis por calorimetría diferencial de barrido:

En la Figura VI.12 se presentan los resultados de DSC dinámicos de los materiales curados. En primera instancia se analizan los DSC de los copolímeros SISE-AEP14 y SISE-*m*XDA10, los cuales presentaron dos temperaturas de transición vítrea. La primera de ellas, con mayor variación en la entalpía se observa alrededor de los 13 °C para el sistema SISE-AEP14 y en aproximadamente 19 °C para el sistema SISE-*m*XDA10. Esta transición vítrea se atribuyó a los bloques epoxidados que incorporaron los grupos reactivos amino. Cabe destacar que para ambos copolímeros dicha T_g fue inferior a la que presentó el copolímero SIS100 ($T_g \cong 25$ °C), la cual también se incluyó en la Figura VI.12 con fines comparativos. La disminución observada probablemente se relacione al aumento de volumen libre asociado a la incorporación de los grupos pendientes en las cadenas poliméricas en combinación con la pérdida de una fracción de anillos oxiránicos que aportaban rigidez. Más aun, la disminución en la temperatura de dicha transición vítrea fue más marcada para el copolímero con mayor grado de modificación (SISE-AEP14)

La segunda transición vítrea observada a alrededor de 75 °C se atribuyó a los bloques de PS que son los bloques minoritarios (30 % en masa del copolímero de bloque SIS). Es por ello que ésta transición vítrea fue mucho menos intensa que la primera y no se aprecia en la Figura VI.12 por la escala empleada.

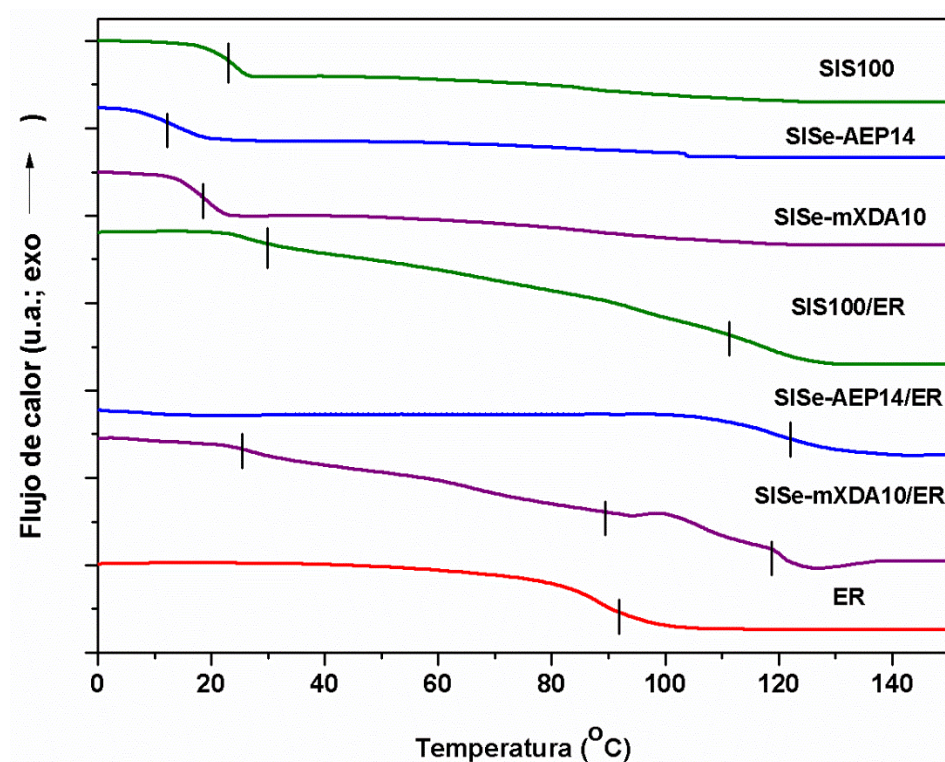


Figura VI.12. Ensayos de DSC dinámicos para los copolímeros SIS100, SISE-AEP14, SISE-mXDA10 y los sistemas epoxi nanoestructurados curados modificados con 23 % en masa de los copolímeros de bloque.

Con respecto a los materiales epoxi nanoestructurados curados, se observaron diferencias muy importantes. Por un lado, tal como se había indicado en el Capítulo IV, el sistema epoxi modificado con SIS100 presentó una fase rica en PIe con una T_g alrededor de 27 °C, lo cual demostró que durante el proceso de curado el bloque PIe fue expulsado de la matriz entrecruzada en formación.

Por su parte, el sistema epoxi modificado con SISE-AEP14 (SISE-AEP14/ER) no mostró una T_g atribuible a los bloques PIe-AEP14 por lo que se concluyó que dichos bloque no fueron mayormente expulsados de la matriz epoxi durante el proceso de curado mediante el mecanismo de RIMPS. Este resultado confirma los resultados de AFM los cuales sugerían que el copolímero SISE-AEP14 se situó dentro de la matriz epoxi durante la cura (segundo escenario límite planteado). Esta situación puede bien considerarse como una consecuencia del hecho que el bloque miscible en el sistema epoxi (PIe-AEP14) participó en las reacciones de condensación epoxi/amina durante el proceso de curado. Más aun, se observó un aumento de 30 °C en la T_g de la fase rica en la matriz epoxi respecto de la del sistema DGEBA/endurecedor (ER), lo cual se atribuyó a que los bloques interpenetrados de PIe-AEP14 ocuparon huecos de volumen libre de la matriz polimérica. Una situación similar a esta fue descrita por Guo et al. (8) para un copolímero de bloque poli(dimetilsiloxano-*b*-glicidilmetacrilato) incorporado como modificador de un sistema epoxi.

Finalmente, el sistema epoxi modificado con SISE-*m*XDA10 (SISE-*m*XDA10/ER) presentó una primera T_g a 26 °C, la cual se atribuyó a una fase rica en el bloque epoxidado (PIe-*m*XDA10) que fue expulsado de la matriz epoxi durante el proceso de curado. Este hecho es consistente con la menor reactividad que presentó dicho copolímero de bloque respecto a SISE-AEP14. Por otro lado, se observó para el sistema SISE-*m*XDA10/ER una T_g ancha a 118 °C compatible con una fase rica en la matriz epoxi conteniendo una fracción de bloques PIe-*m*XDA10 interpenetrados (no expulsados).

VI.3 Conclusiones

En este capítulo se sintetizaron copolímeros de bloque con grupos reactivos amino a partir de la reacción de apertura parcial de los anillos oxiránicos de los copolímeros de bloque SIS epoxidados con AEP y *m*-XDA como nucleófilos.

Los mejores resultados, considerando no sólo el grado de modificación sino también la integridad de la cadena del copolímero de bloque, se obtuvieron empleando SIS100 como polímero precursor, TEA como promotor, realizando la reacción durante 24 h a 70 °C. Los grados de modificación obtenidos con las dos aminas empleadas fueron de 14 % para AEP (SISE-AEP14) y 10 % para *m*-XDA (SISE-*m*XDA10).

El copolímero de bloque SISE-AEP14 fue capaz de reaccionar con el sistema epoxi durante el proceso de curado, mientras que SISE-*m*XDA10 fue menos reactivo.

El aumento de la reactividad del bloque miscible con el sistema epoxi condujo a cambios morfológicos respecto del copolímero SIS epoxidado. Se demostró que al conferir reactividad al bloque miscible del BCP empleado como agente modificador con el sistema epoxi, la morfología inicial desarrollada por autoensamblado puede preservarse y controlarse, evitándose la expulsión del bloque miscible en el sistema epoxi durante el proceso de curado observado para los copolímeros de bloque SIS epoxidados.

Referencias

1. Wu, S.; Guo, Q.; Peng, S.; Hameed, N.; Kraska, M.; Stühn, B.; Mai, Y-W.; *Macromolecules*, **2012**, *45*, 3829.
2. Ritzenthaler, S.; Court, F.; David, L.; Girard-Reydet, L.; Leibler, L.; Pascault, J.P.; *Macromolecules*, **2003**, *36*, 118.
3. Rebizant, V.; Venet, A.S.; Tournilhac, F.; Girard-Reydet, E.; Navarro, C.; Pascault, J.P.; Leibler, L.; *Macromolecules*, **2004**, *37*, 8017.
4. Liu, J.D.; Thompson, Z.J.; Sue, H-S.; Bates, F.S.; Hillmyer, M.A.; Dettloff, M.; Jacob, G.; Verghese, N.; Pham, H.; *Macromolecules*, **2010**, *43*, 7238.
5. Thio, Y.S.; Wu, T.J.; Bates, F.S.; *Macromolecules* **2006**, *39*, 7187.
6. Dean, J.M.; Verghese, N.E.; Pham, H.Q.; Bates, F.S.; *Macromolecules*, **2003**, *36*, 9267.
7. Grubbs, R.B.; Dean, J.M.; Broz, M.E.; Bates, F.S.; *Macromolecules*, **2000**, *33*, 9522.
8. Wu, S.; Peng, S.; Hameed, N.; Guo, Q.; Mai, Y-W.; *Soft Matter*, **2010**, *8*, 688.
9. Wu, J.; Xia, H-G.; *Green Chemistry*, **2005**, *7*, 708-710.
10. Chini, M.; Critti, P.; Macchia, F.; *Tetrahedron Letters*, **1990**, *31*, 4661.
11. "Development of a Microwave-Assisted Epoxide Aminolysis and Investigation of the *aza-Cope Rearrangement—Mannich Cyclization for Alkaloid Synthesis*". D'Souza, B.R.; Master's Thesis, **2007**, Eastern Michigan University.
12. Zhu, L.; Tu, C.; Zhu, B.; Su, Y.; Pang, Y.; Yan, D.; Wu, J.; Zhu, X.; *Polym. Chem.*, **2011**, *2*, 1761.
13. Ooi, S.K.; Cook, W.D.; Simon, G.P.; Such, C.H.; *Polymer*, **2000**, *41*, 3639.

CAPÍTULO VII:

PARTE EXPERIMENTAL

En este capítulo se presentan las metodologías y técnicas experimentales empleadas en este trabajo de tesis, las cuales se clasificaron en métodos generales y particulares de cada uno de los capítulos presentados.

VII.1 Métodos generales:

VII.1.1 Espectroscopía infrarroja por transformada de Fourier (IR-FT): Los espectros infrarrojos (IR-FT) fueron realizados en un espectrómetro IR-FT Nicolet 510P. Para ello se prepararon en una prensa manual, pastillas de bromuro de potasio junto con la muestra sólida a analizar. Previo a los ensayos con nanotubos de carbono las pastillas preparadas fueron secadas en estufa de vacío a 120 °C por 3 h para asegurar ausencia de agua.

VII.1.2 Resonancia Magnética Nuclear (RMN): Los espectros de resonancia magnética nuclear (RMN) fueron registrados utilizando un espectrómetro Bruker AC-200 (^1H 200 MHz, ^{13}C 50 MHz) con una consola Tecmag. Los desplazamientos químicos (δ) se informan en partes por millón utilizando como estándar interno la señal de tetrametilsilano o la señal residual del solvente deuterado utilizado en cada caso. Los espectros fueron realizados empleando CDCl_3 como solvente.

VII.1.3 Análisis Termogravimétricos (TGA): El ensayo termogravimétrico ofrece medidas cuantitativas de pérdida de masa ligada a la volatilidad de las muestras. El TGA ofrece tanto en tiempo como en temperatura la pérdida de masa por deshidrataciones o descomposiciones. Las curvas termogravimétricas son características de cada sistema, a través de las correspondientes reacciones físico-químicas que se dan en intervalos diversos de temperatura y velocidad. La variación de la masa ocurre por evaporación de solvente o bien al romperse uniones químicas a altas temperaturas, este hecho puede estar asociado a procesos tales como la descomposición, sublimación, reducción, desorción, absorción y vaporización. Las mediciones termogravimétricas fueron realizadas en un equipo SDTA 851 Mettler Toledo. Los termogramas se han registrado

desde temperatura ambiente hasta 900 °C a una velocidad de calentamiento de 5 °C/min, en atmósfera de nitrógeno y flujo de nitrógeno de 40 mL/min. Se han empleado muestras del orden de 5 mg en crisoles de platino.

VII.1.4 Calorimetría Diferencia de Barrido (DSC): Las medidas de calorimetría diferencia de barrido (DSC) fueron llevadas a cabo en un equipo TA Q series™ Q20-1041, el programa utilizado para analizar las muestras y los resultados fue Advantage for Q Series Version 2.8.0.392, Thermal Advantage Release 4.8.3, Copyright(c) 2001 – 2007, TA Instruments - Waters LLC. El programa utilizado para analizar los resultados fue TA Instrument Analysis 2000 for Windows 2000/XP, Versión 4,4 A Build 4.4.05, Copyright (c) 1998 – 2006, TA Instruments - Waters LLC. Todas las corridas fueron realizadas en atmósfera inerte (N₂) utilizando en cápsulas de aluminio con cierre no hermético. Se emplearon muestras de entre 5 y 10 mg. El equipo fue calibrado con estándar de indio.

Ensayos dinámicos: Los barridos dinámicos para determinar las temperaturas de transición vítrea T_g se realizaron en el rango entre -90 y 200 °C a una velocidad de calentamiento de 20 °C/min. Todos los valores de T_g fueron determinados en el segundo barrido de calentamiento. Todas las muestras analizadas fueron preparadas en forma de film por “solvent casting”. Posteriormente, en los casos de los sistemas epoxi, fueron curadas en estufa de vacío y posteriormente despegadas del sustrato de silicio para ser analizadas.

Ensayos isotérmicos: Se realizaron barridos isotérmicos tanto a 20 °C como a 80 °C para determinar el grado de reacción del proceso de curado del sistema epoxi en función del tiempo. Las muestras empleadas conteniendo copolímero de bloque como modificador del sistema epoxi se prepararon en THF con la finalidad de mezclar íntimamente todos los componentes. Dicho solvente fue evaporado a presión reducida, en estufa de vacío, previamente a cada ensayo.

VII.1.5 Microscopía de fuerza atómica (AFM): El análisis morfológico se ha llevado a cabo mediante microscopía de fuerza atómica. La microscopía de fuerzas atómica se encuentra dentro de las técnicas de microscopía de barrido de sonda o de proximidad (SPM). Las técnicas basadas en SPM comprenden una familia de instrumentos usados para el estudio de las propiedades de superficie hasta nivel atómico. Basándose en las interacciones generadas entre la muestra y una punta que barre la superficie, se obtienen imágenes tridimensionales en espacio real de superficies con una muy alta resolución espacial pudiendo llegar a observarse átomos en la superficie. La técnica de AFM mide las fuerzas de van der Waals entre la punta y la muestra, pudiendo analizarse tanto muestras no conductoras como conductoras. La técnica de AFM permite, además, trabajar en varios modos, entre ellos, modo de contacto (CM-AFM) y modo de contacto intermitente (TM-AFM), en función de las propiedades del material.

Las imágenes de AFM en esta investigación se han obtenido operando en el modo de contacto intermitente con un microscopio SPM (Nanoscope IIIa, Multimode, Digital Instruments) equipado con un dispositivo integrado punta/soporte de silicio, de frecuencia de resonancia 180 kHz, de la misma empresa. El radio de curvatura de la punta utilizada ha sido de 15 nm y la longitud del soporte de 125 μm . Las imágenes topográficas y de fase se han obtenido en condiciones ambientales con velocidades de barrido de 0,5-1 líneas/s, empleando un escáner con un rango máximo de 20 μm x 20 μm . En la Figura VII.1 se presenta el modo general de funcionamiento de las técnicas SPM.

La técnica se basa en que las fuerzas entre la muestra y la punta oscilante se mantienen constantes, para lo que es necesario un circuito de retroalimentación que mantenga la amplitud constante, lo cual hace que la muestra se desplace verticalmente (por medio de un escáner piezoeléctrico) y gracias a la interpretación de este movimiento se puede obtener el mapa topográfico de la muestra. Una extensión del contacto intermitente es la imagen de fase. Para obtener la imagen de fase se mide la pérdida de fase entre la señal enviada y el soporte oscilante. En la pérdida de fase influyen notablemente las propiedades del material (adhesión, viscoelasticidad, resistencia). En consecuencia, la imagen de fase es representativa de los diferentes materiales existentes en cada muestra. Además, a las frecuencias de trabajo

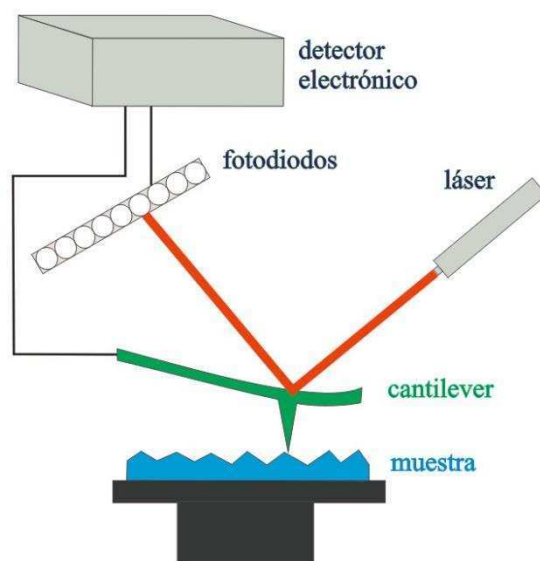


Figura VII.1. Esquema general del funcionamiento de AFM en modo de contacto intermitente.

(≈ 200 kHz), la rigidez de las superficies viscoelásticas es elevada con lo que se reduce la posibilidad de dañar la superficie de muestras blandas causando menos distorsión en la muestra como consecuencia de la fuerza de la punta.

VII.1.6 Microscopía electrónica de barrido con emisión de campo: Para estudiar la morfología de cada uno de los materiales se utilizó la técnica de microscopia electrónica de barrido (SEM). El equipo empleado fue un microscopio de barrido electrónico con emisión de campo (FE-SEM Zeiss DSM 982 GEMINI), perteneciente al Centro de Microscopías Avanzadas (CMA), FCEN-UBA. El voltaje de aceleración empleado fue de 3 kV.

VII.1.7 Microscopía electrónica de transmisión de alta resolución (TEM): La morfología de los nanotubos de carbono fue estudiada empleando un microscopio electrónico de transmisión de alta resolución Philips CM200 UT operado a 200 kV a temperatura ambiente. Las muestras (1 mg) fueron sonicadas en etanol (20 mL) durante 15 min y depositadas (20 μ L) en grillas de TEM.

VII.1.8 Espectroscopía UV-Vis: Los espectros de UV-Vis realizados para las dispersiones de nanotubos de carbono funcionalizados (Capítulos II) se obtuvieron con un espectrofotómetro Jenway 6705 empleando THF grado HPLC como solvente y celdas de cuarzo de 1 cm de ancho. Cada uno de los experimentos se realizó inmediatamente después del tratamiento de las muestras por sonicación.

VII.1.9 Cromatografía de exclusión por tamaño (SEC): La cromatografía de exclusión por tamaño se llevó a cabo con un equipo HPLC Waters, equipado con un detector de índice de refracción (Waters 2414) y una columna Styragel HR4 (Waters) de longitud 300 mm y diámetro 7,8 mm con un rango de M_w de 5000-6000000 g mol⁻¹. Todos los ensayos se realizaron a 30 °C empleando como solvente elución THF de grado HPLC, el cual fue filtrado y desgasificado antes de cada ensayo, a un flujo de 1 mL/min. La distribución de pesos moleculares de las muestras se determinaron empleando un método de calibración universal usando patrones de poli(estireno) monodisperso marca Fluka. Las muestras fueron disueltas en el solvente de elución en una concentración de 5 mg mL⁻¹ y sonicadas por 30 min. Posteriormente, se filtraron con membranas de 0,45 µm de diámetro para eliminar cualquier residuo sólido. Mediante esta metodología se determinó que el peso molecular medio másico (M_w) del copolímero de bloque SIS empleado en esta tesis fue de 128.000 g/mol.

VII.1.10 Calentamiento con energía de microondas: El equipo empleado para realizar las modificaciones con energía de microondas (Capítulo VI) fue un microondas CEM Discover, la potencia aplicada fue de 300 Watts, en el modo Power Max ON, y con agitación constante. Se empleó THF como solvente (15 mL).

VII.1.11 Limpieza de sustratos: Los sustratos de silicio y aluminio fueron lavados por sonificado en acetona (15 min) y luego etanol (15 min). Posteriormente, fueron secados con nitrógeno de alta pureza y conservados en cápsulas de petri cerradas.

VII.2 Métodos particulares:

A continuación se describen los métodos particulares de cada uno de los capítulos:

VII.2.1 Capítulo II:

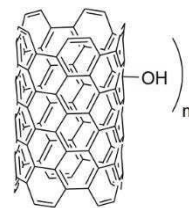
VII.2.1.1 Metodología de funcionalización de nanotubos de carbono (NTCs):

VII.2.1.2 NTCs purificados: Los NTCs comerciales de pared múltiple (Nanocyl NC3100) fueron purificados por tratamiento térmico a 390 °C durante 30 min en atmósfera de aire. Posteriormente, se realizó una suspensión de NTCs (5 mg) en ácido clorhídrico (c) (200 mL) agitando vigorosamente, mediante agitación magnética, a temperatura ambiente durante 1 h. Los NTCs purificados fueron filtrados, lavados varias veces con agua destilada hasta pH neutro y secados en estufa de vacío a 120 °C durante 3 h.



NTCs purificados

VII.2.1.3 Reacción de Fenton (NTC-OH): Se suspendieron 30 mg de NTCs purificados en 20 mL de agua destilada mediante agitación magnética vigorosa por 15 min. Posteriormente, la suspensión fue sonicada por 15 min, y nuevamente agitada magnéticamente por 15 min. Luego de una etapa más de sonicado por 15 min se acidificó el medio con H₂SO₄ hasta un pH de 3. Posteriormente, se incorporaron 1 mL de H₂O₂ (30 %) y 1 mL de FeSO₄ (6.10⁻² M), los cuales se agregaron en volúmenes de 63 µL cada 30 min (16 agregados en total). Luego de 8 h a temperatura ambiente, la reacción se cortó por agregado de NH₃ hasta pH 7. Los NTCs fueron filtrados y lavados con HCl (0,1 M) para eliminar el exceso de hidróxido de hierro (III) formado, luego con

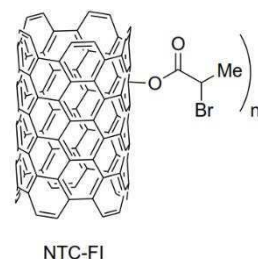


NTC-OH

agua destilada hasta pH neutro y finalmente secados en estufa de vacío a 120 °C por 3 h (masa de NTC-OH obtenida: 25,5 mg).

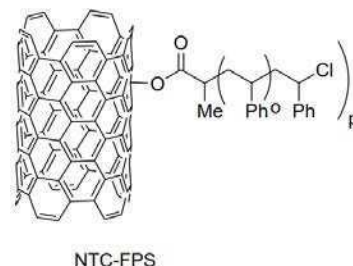
VII.2.1.3 Funcionalización con macroiniciador (NTC-FI):

Se dispersaron NTC-OH (20 mg) en CHCl_3 (6 mL), previamente secado con tamices moleculares (*molecular sieves*), en tres ciclos de sonicated por 10 min y agitación magnética por 10 min. Posteriormente, se llevó a 0 °C, se agregó lentamente una solución de α -bromo bromuro de propionilo (24 μL , 0,23 mmol) disuelto en CHCl_3 (100 μL) y se dejó reaccionar a temperatura ambiente por 48 h. El producto se filtró, se lavó con exceso de CHCl_3 , etanol y agua y se secó en estufa de vacío a 120 °C durante 3 h (masa de NTC-FI obtenida: 18,5 mg).



VII.2.1.5 Funcionalización con poli(estireno) (NTC-FPS):

Se mezclaron NTC-FI (73 mg), biperidina (43,8 mg, 0,3 mmol) y CuBr (20 mg, 0,14 mmol) en un vial con septum y se purgó tres veces con nitrógeno. Posteriormente, se incorporó 6 mL de *o*-diclorobenceno (*o*-DCB), que fueron previamente secados con tamices moleculares, se sonicó por 10 min y se agitó por otros 10 min. A la suspensión obtenida se le incorporó estireno (975 μL , 8,4 mmol), previamente purificado por una columna de alúmina básica. El vial se cubrió de la luz y se llevó a 100 °C durante 72 h bajo agitación magnética. La finalización de la reacción de polimerización se logró por agregado de CHCl_3 (1 mL), luego se filtró y posteriormente se lavó con exceso de *o*-DCB. El producto se resuspendió en *o*-DCB, se sonicó por 10 min y se volvió a filtrar. Esta secuencia de redispersión y filtración se repitió tres veces hasta no observarse turbidez al agregar 5 gotas del filtrado en exceso de metanol (5 mL), lo cual fue indicativo de la ausencia de poli(estireno) producto de homopolimerización térmica. El producto se lavó con etanol y agua y se secó en estufa de vacío a 120 °C por 3 h (masa de NTC-PS obtenida: 76 mg).

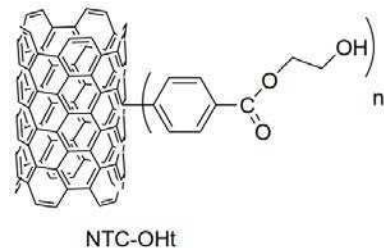


VII.2.1.6 Reacción de sales de diazonio (NTC-COOH):

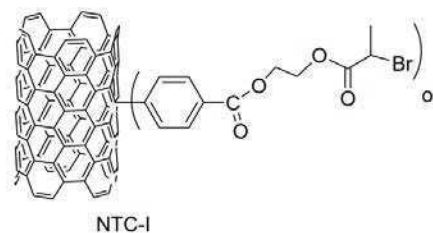
Se mezclaron íntimamente NTCs purificados (12 mg) con ácido *p*-aminobenzoico (0,548 g, 4 mmol) empleando un mortero. La mezcla obtenida se dispersó por sonicación en *o*-DCB (2 mL) por 10 min. Se incorporó la mezcla en un vial de reacción con septum, se purgó con nitrógeno y se agregó rápidamente el nitrito de isoamilo (0,585 g, 5 mmol). La reacción se llevó a cabo a 60 °C durante 5 h bajo agitación magnética. La mezcla se enfrió hasta temperatura ambiente, se suspendió en dimetilformamida (DMF) (5 mL), se filtró, se lavó con exceso de DMF, se resuspendió en DMF y se secó en estufa de vacío a 120 °C por 3 h (masa de NTC-COOH obtenida: 10,5 mg).



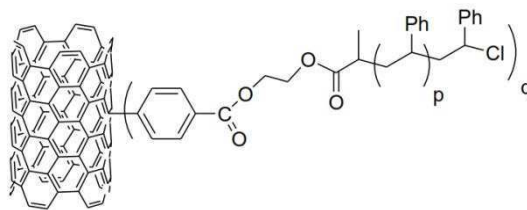
VII.2.1.7 Funcionalización con SOCl₂ y etilenglicol (NTC-OHt): Se dispersaron NTC-COOH (20 mg) en SOCl₂ (2 mL, 27,6 mmol) y calentó a reflujo (80 °C) por 2 h bajo agitación magnética. Luego de la reacción se llevó el sistema a 50 °C y se adicionó lentamente etilenglicol en exceso (5 mL, 89,4 mmol). Se aumentó la temperatura a 60 °C y se dejó reaccionar por 2 h. El producto obtenido se filtró, se lavó con etanol y agua destilada hasta pH neutro y se secó en estufa de vacío a 120 °C por 3 h (masa de NTC-OHt obtenida: 18 mg).



VII.2.1.8 Funcionalización con macroiniciador (NTC-I): Se dispersaron NTC-OHt (20 mg) en CHCl₃ (6 mL), previamente secado con tamices moleculares, en tres ciclos de sonicated por 10 min y agitación magnética por 10 min. Posteriormente, se llevó a 0 °C, se agregó lentamente una solución de α -bromo bromuro de propionilo (24 μ L, 0,23 mmol) disuelto en CHCl₃ (100 μ L) y se dejó reaccionar a temperatura ambiente por 48 h. El producto se filtró, se lavó con exceso de CHCl₃, etanol y agua y se secó en estufa de vacío a 120 °C por 3 h (masa de NTC-I obtenida: 19 mg).



VII.2.1.9 Funcionalización con poli(estireno) (NTC-PS): Se mezclaron NTC-I (73 mg), bipyridina (43,8 mg, 0,3 mmol) y CuBr (20 mg, 0,14 mmol) en un vial con septum y se purgó tres veces con nitrógeno. Posteriormente, se incorporó *o*-



NTC-PS

DCB (6 mL) que fue previamente secado con tamices moleculares, se sonicó por 10 min y se agitó por otros 10 min. A la suspensión obtenida se le incorporó estireno (975 μ L, 8,4 mmol), previamente purificado por una columna de alúmina básica. El vial se cubrió de la luz y se llevó a 100 °C durante 72 h bajo agitación magnética. La reacción de polimerización concluyó por agregado de CHCl_3 (1 mL), luego se filtró y se lavó con exceso de *o*-DCB. El producto se resuspendió en *o*-DCB, se sonicó por 10 min y se volvió a filtrar. Esta secuencia de redispersión y filtración se repitió tres veces hasta no observarse turbidez al agregar 5 gotas del filtrado en exceso de metanol (5 mL), lo cual fue indicativo de la ausencia de poli(estireno) producto de la homopolimerización térmica. El producto se lavó con etanol y agua y se secó en estufa de vacío a 120 °C por 3 h (masa de NTC-PS obtenida: 90 mg).

VII.2.1.10 Reacción de hidrólisis de ésteres para determinar las características del PS unido a los nanotubos de carbono: Se dispersaron NTC-PS (60 mg) en THF (15 mL) empleando tres ciclos de sonicación (10 min) y agitación magnética (10 min). Se agregó a la dispersión una solución 6 M de KOH en etanol (6 mL) y se calentó a 60 °C durante 72 h. El producto se filtró, se lavó con THF. El filtrado obtenido se evaporó a presión reducida, se redisolvió en CHCl_3 (3 mL), se lavó con agua destilada (3 veces), se secó con MgSO_4 (anhidro) y se evaporó a presión reducida (masa de poli(estireno) obtenida: 7,2 mg). RMN- ^1H (200 MHz, CDCl_3) δ (ppm): 1,40-1,65 (señal ancha, 2H, *H* metilénicos), 1,9-2,1 (señal ancha, 1H, *H* metínicos), 6,5-7,2 (dos señales anchas, 5H, H aromáticos) (1).

VII.2.1.11 Metodología de obtención de materiales compuestos copolímero de bloque/NTCs:

A continuación se indica el procedimiento realizado para preparar los materiales compuestos de copolímero de bloque poli(estireno-*b*-isopreno-*b*-estireno) (SIS) con NTCs (NTC-PS; NTCs purificados):

Se dispersaron NTC-PS (0,1 mg) en tolueno (19 mL) y se sonicaron por 15 min. Se agregó dodecanotiol (DT) (0,6 g) a la dispersión de NTCs y se sonicó por 15 min. Se adicionó el copolímero de bloque SIS (1 g) a la dispersión de forma tal que la concentración del polímero fuera de 5 % en masa y el contenido de NTCs de 0,01 % en masa (respecto a SIS). Se sonicó por 1 h y posteriormente se depositó la dispersión ($0,05 \text{ mL cm}^{-2}$) en los sustratos de silicio. El solvente se evaporó a temperatura ambiente durante 4 días sin realizar tratamiento térmico. Se midieron los espesores de los films obtenidos con un micrómetro digital con resolución 10^{-3} mm , obteniéndose valores de $(7 \pm 1) \mu\text{m}$. Previo al análisis morfológico se determinó el contenido residual de DT ($\leq 0,02 \text{ % en masa}$) en los films mediante RMN- ^1H de los films despegados del sustrato por lo que la composición de los materiales compuestos finales fue de: SIS ($\geq 99,97 \text{ % en masa}$); NTC-PS (0,01 % en masa); DT ($\leq 0,02 \text{ % en masa}$).

VII.2.2 Capítulo III:

VII.2.2.1 Procedimientos de epoxidación:

Se empleó un copolímero de bloque SIS comercial (Kraton SIS-D1165) con un contenido en masa de poli(isopreno) de 70 %.

VII.2.2.1.1 Epoxidación con peróxido de hidrógeno y sales de tungsteno a temperatura ambiente (1ii(ep60)): Se disolvió el copolímero de bloque SIS (0,500 g, 5,1

mmol de dobles enlaces) y Aliquat como agente de transferencia de fase (0,033 g) en 7 mL de dicloroetano. Por otro lado, se preparó una solución acuosa 10 % de H_2O_2 (2,43 mL, 7,1 mmol), $\text{Na}_2\text{WO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (80 mg) y H_3PO_4 (c) (0,04 mL). El pH de la solución se reguló en un valor de 3 mediante el agregado de NaOH 1M. Ambas soluciones se mezclaron vigorosamente bajo agitación magnética. Las reacciones se llevaron a cabo a temperatura de 20 °C por un tiempo de 21 h. Luego de la reacción, la fase orgánica se separó y se lavó con agua destilada, solución saturada de Na_2CO_3 , solución saturada de NaCl y nuevamente agua destilada (3 veces). La fase orgánica se secó con MgSO_4 (anh.), se filtró y se precipitó en exceso de metanol. El polímero obtenido se filtró y se secó a temperatura ambiente en estufa de vacío (rendimiento 75 %).

VII.2.2.1.2 Epoxidación con peróxido de hidrógeno y sales de tungsteno a 70 °C (1i(ep69)): Se utilizó la misma metodología descrita en VII.2.2.1.1 aunque la temperatura de reacción fue de 70 °C y el tiempo fue de 3 horas.

VII.2.2.1.3 Epoxidación con dimetildioxirano a temperatura ambiente ((2ii.ep85)): Se disolvió el copolímero de bloque SIS (0,600 g, 6,1 mmol de dobles enlaces) en diclorometano (35 mL) y acetona (2,3 mL). Por otro parte, se preparó una solución acuosa de NaHCO_3 (2,300 g) en 38,6 mL de agua destilada y se agregó a la solución del copolímero de bloque para dar un sistema bifásico que se llevó a 0 °C y se agitó vigorosamente bajo agitación magnética. Se preparó una solución acuosa de OXONE (5,700 g, 9,3 mmol) en agua destilada (19,3 mL) y se agregó gota a gota al sistema bifásico. Luego de la reacción se separó la fase orgánica y se lavó con agua destilada (3 veces). La fase orgánica se secó con MgSO_4 (anhidro), se filtró y se precipitó en exceso de metanol. El polímero obtenido se filtró y se secó a temperatura ambiente, en estufa de vacío, durante un tiempo de 12 h. (rendimiento 78 %).

VII.2.2.1.4 Epoxidación con dimetildioxirano a 70 °C (2i(ep45)): Se utilizó la misma metodología descrita en VII.2.2.1.3 aunque la temperatura de reacción fue de 70 °C y el tiempo fue de 3 horas.

VII.2.2.1.5 Epoxidación con ácido *m*-cloroperbenzoico a temperatura ambiente (3ii(ep62)): Se disolvió ácido *m*-cloroperbenzoico (0,500 g) en tolueno (17 mL)

y se secó con Na₂SO₄ (anhidro). Se disolvió el copolímero de bloque SIS (0,200 g, 2,0 mmol de dobles enlaces) en la solución de ácido *m*-cloroperbenzoico (15 mL, 2,2 mmol). Luego de la reacción el producto se precipitó en metanol, se redisolvió en tolueno, se reprecipitó en metanol y se secó en vacío a temperatura ambiente (rendimiento 73 %)

VII.2.2.1.6 Epoxidación con ácido *m*-cloroperbenzoico a 70 °C (3i(ep50)): Se utilizó la misma metodología descrita en VII.2.2.1.5 aunque la temperatura de reacción fue de 70 °C y el tiempo fue de 3 horas.

VII.2.2.2 Obtención de copolímero de bloque conteniendo unidades 2,5-oxolanileno:

Se disolvieron 0,200 g el SIS epoxidado al 85% (SIS85) en THF (10 mL), se agregaron 0,1 mL HCl (c). Luego la mezcla de reacción se calentó a 70 °C durante 5 h. El producto de reacción fue precipitado en exceso de metanol, filtrado, secado en vacío a T ambiente por 12 h (rendimiento 60 %).

VII.2.3 Capítulo IV:

VII.2.3.1 Curado de resina epoxi: La sistema epoxi se preparó disolviendo diglicidil éter de bisfenol A (DGEBA) (1 g, 5,3 mmol epoxi) en tolueno (23,2 mL). Posteriormente se adicionó a la solución el endurecedor constituido por 1,3-bis(aminometil)benceno y 1-(2-aminoetil)piperazina (en una relación 2,5/1 mol/mol) (0,45 g, 5,3 mmol -NH). Luego de sonicar la solución por 5 min se prepararon los films por “*solvent casting*” depositando la solución de resina epoxi (0,05 mL cm⁻²) sobre sustratos de silicio. Luego de 12 h a temperatura ambiente, los films fueron curados a 80 °C por 3 h en estufa de vacío.

VII.2.3.2 Curado de los sistemas copolímero de bloque epoxidado/resina epoxi: El sistema epoxi modificado con 23 % en masa de copolímero de bloque se preparó como se describe a continuación: Se disolvió SIS epoxidado (100 mg) en tolueno (5 mL) mediante sonication por 15 min. Posteriormente, se adicionó DGEBA (212,5 mg, 1,13 mmol epoxi) a la solución del

polímero y se sonicó por 1 h. Luego, se agregó el endurecedor (126,3 mg, 1,49 mmol -NH) y se sonicó por 5 min. Se prepararon los films por “*solvent casting*” depositando la solución polimérica ($0,05 \text{ mL cm}^{-2}$) sobre sustratos de silicio. Luego de 12 h a temperatura ambiente, los films fueron curados a 80°C por 3 h en estufa de vacío. Se midieron los espesores de los films obtenidos con un micrómetro digital con resolución 10^{-3} mm , obteniéndose valores de $(7\pm 1) \mu\text{m}$.

Se procedió a realizar este procedimiento con copolímeros de bloque epoxidados con oxone en diferente porcentaje, como se indica posteriormente.

Las relaciones epoxi/amina en cada uno de los casos estudiados se presenta a continuación:

Sistema:

- SIS epoxidado 65 % (SIS65) (0,60 mmol epoxi)/DGEBA (1,13 mmol epoxi)/endurecedor (1,49 mmol -NH)
- SIS epoxidado 85 % (SIS85) (0,77 mmol epoxi)/DGEBA (1,13 mmol epoxi)/endurecedor (1,49 mmol -NH)
- SIS epoxidado 100% (SIS100) (0,88 mmol epoxi)/DGEBA (1,13 mmol epoxi)/endurecedor (1,49 mmol -NH)

VII.2.3.3 Curado de los sistemas copolímero de bloque/endurecedor: Se disolvió SIS epoxidado (100 mg) en tolueno (5 mL) y se sonicó por 1 h. Luego, se agregó el endurecedor en la relación estequiométrica y se sonicó por 5 min. Se prepararon los films por “*solvent casting*” depositando la solución polimérica ($0,05 \text{ mL cm}^{-2}$) sobre sustratos de silicio. Luego de 12 h a temperatura ambiente, los films fueron curados a 80°C por 3 h en estufa de vacío.

Las relaciones epoxi/amina (endurecedor) en cada uno de los casos estudiados se presenta a continuación:

Sistema:

- SIS65 (0,60 mmol epoxi)/ endurecedor (50,9 mg, 0,60 mmol -NH)

- SIS85(0,77 mmol epoxi)/ endurecedor (65,3 mg, 0,77 mmol -NH)
- SIS100 (0,88 mmol epoxi)/ endurecedor (74,6 mg, 0,88 mmol -NH)

VII.2.4 Capítulo V:

VII.2.4.1 Preparación de sistema epoxi modificado con SIS85: Se disolvió SIS85 en tolueno (24,7 mL) y se sonicó por 15 min. Posteriormente se agregó DGEBA (1,064 g), se sonicó por 1 h, se agregó endurecedor (617 mg), se sonicó por 5 min y se depositó por *spray* sobre sustratos de aluminio limpios (0,05 mL cm⁻²). Los sustratos se dejaron durante 12 h a temperatura ambiente para que se evaporara el solvente. Posteriormente, se curó a 80 °C por 3 h en estufa de vacío.

Para los materiales con 10 % en masa de SIS85 se emplearon 187 mg.

Para los materiales con 23 % en masa de SIS85 se emplearon 500 mg.

VII.2.4.2 Preparación de sistema epoxi modificado con SIS85 y NTCs: Se preparó una dispersión de NTCs (ya sea NTC-PS o NTCs-purificados) (10 mg) en tolueno (12 mL) sonicando por 1h. Se tomó un volumen *x* de la dispersión, según la cantidad de NTC-PS a incorporar, y se agregó un volumen *y* de tolueno tal que el volumen final fuera 24,7 mL (ver Tabla VII.1). Posteriormente, se adicionó DT (1 mL) y se sonicó por 1 h. Se incorporó SIS85 y se continuó el mismo protocolo descrito para los sistemas epoxi modificados con SIS85.

Tabla VII.1. Volúmenes empleados de la dispersión de NTCs en tolueno en cada una de las muestras

SIS85 (%); NTCs (%)	<i>x</i> (mL)	<i>y</i> (mL)
10; 0,05	1,1	23,6
10; 0,1	2,2	22,5

10; 0,3	6,7	18,0
23; 0,05	1,3	23,4
23; 0,1	2,7	22,0
23; 0,3	7,9	16,8

VII.2.4.3 Método de aplicación por *spray*: La aplicación de los materiales compuestos sobre sustratos de aluminio descritos en el Capítulo V se realizó mediante un método de aplicación por *spray* empleando un aerógrafo comercial. Esta metodología permitió obtener films de espesor homogéneo (7 ± 1) μm abarcando mayores superficies ($\approx 25 \text{ cm}^2$) que en el método de “*solvent casting*”. La relación entre el volumen de las soluciones preparadas y la superficie a recubrir fue de $0,05 \text{ mL cm}^{-2}$.

VII.2.4.4 Medición de desgaste: El desgaste de los materiales curados determinó empleando un equipo de Calotest (ver Capítulo V). El sustrato de aluminio se colocó sobre el portamuestra montado a un ángulo de 65° . Se empleó una esfera de acero inoxidable de 22 mm de diámetro y una masa de 44,8 g. Sobre la misma se depositaron 5 gotas de una dispersión de partículas de alumina con diámetros entre 1-3 μm . En cada ensayo se hizo girar la esfera a 490 RPM durante 1 min. Cada determinación fue realizada 5 veces para cada muestra. El diámetro de la hendidura de desgaste b fue medido con un microscopio óptico.

VII.2.4.5 Espectroscopía de fuerza por AFM: Mediante la técnica de espectroscopía de fuerza por AFM se determinó el módulo de Young, la fuerza de adhesión y la energía disipada de los distintos materiales compuestos obtenidos. Los experimentos se realizaron en el Centro de Microscopía Avanzadas (FCEyN-UBA) empleando un equipo MultiMode SPM (Bruker) a temperatura ambiente. En dichos experimentos se utilizaron puntas de silicio con radio de curvatura 15 nm. Cada uno de los experimentos se realizó a una fuerza máxima de 30 nN.

En los ensayos se obtuvieron las curvas de fuerza para cada uno de los ciclos de interacción (aproximación-retracción), las cuales fueron procesados con el software “*Peak Force Microscopy*”.

De ese modo se obtuvieron los valores medios de módulo de Young, adhesión y disipación de cada una de las muestras.

En la Figura VII.2 se presentan las curvas de fuerza de un ciclo completo de interacción. La curva azul representa la fuerza durante la aproximación de la punta a la muestra, y la curva punteada de color rojo representa la fuerza durante la retracción de la punta. Mediante el ajuste de la parte de la curva de retracción indicada con color verde, empleando el modelo Derjaguin-Muller-Toporov (2), el software permite obtener el módulo de Young.

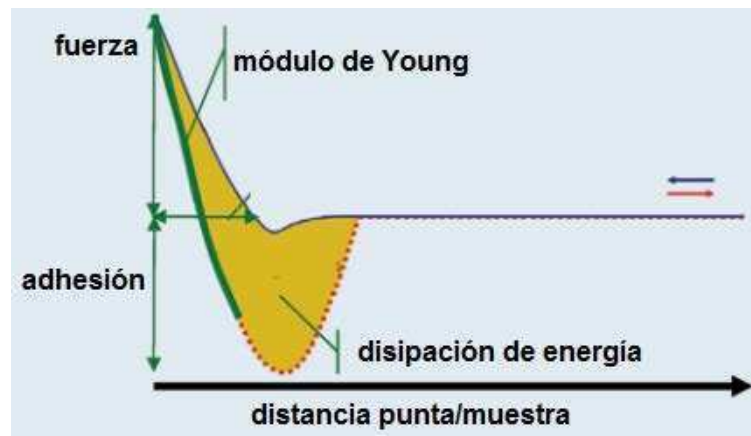


Figura VII.2. Curvas de fuerza de un ciclo de interacción obtenido mediante espectroscopía de fuerza por AFM.

Por su parte, la adhesión se calcula a partir de la fuerza del mínimo de la curva roja punteada, como se indica en la Figura VII.2. Por último, el área entre la curva de aproximación y retracción corresponde a la energía mecánica disipada en el ciclo de interacción.

VII.2.4.6 Conductividad eléctrica: Se determinó la conductividad eléctrica de los films en la dirección normal al sustrato. Para ello se determinaron los espesores de los films sobre los sustratos cuadrados de aluminio de 3 cm de lado con un micrómetro digital con resolución de 10^{-3} mm. Los films fueron recubiertos con una capa de platino mediante la técnica de pulverización

catódica (*sputtering*) realizada a 0,6 mbar de argón por 30 seg con corriente de 30 mA. Posteriormente, se cortaron las muestras con un sacabocado de 17 mm de diámetro y se determinó la resistencia de cada material empleando un multímetro en el modo de medición de cuatro puntas. A partir del valor de resistencia (R), el espesor (l) y el área (s) se determinó la conductividad de cada uno de los materiales según fue descrito en el Capítulo V.

VII.2.5 Capítulo VI:

VII.2.5.1 Modificación de SISE con 1,3-bis(aminometil)benceno (*m*-XDA) (condición 1): Se disolvió SIS85 (100 mg, 0,77 mmol epoxi) en 3 mL de THF bajo agitación magnética y se incorporó 1,4-diazabicyclo[2.2.2]octano (DABCO) (86 mg, 0,77 mmol). Posteriormente se agregó gota a gota una solución de *m*-XDA (0,76 mL, 7 mmol) en THF (2 mL) y se calentó a 70 °C durante 24 h. Luego de ello el producto se precipitó en metanol, se filtró, se secó a temperatura ambiente a presión reducida, se redisolvió en THF, se reprecipitó en éter de petróleo y se secó a presión reducida a temperatura ambiente (rendimiento: 83 %).

VII.2.5.2 Modificación de SISE con *m*-XDA (condición 2): Se disolvió SIS85 (100 mg, 0,77 mmol epoxi) en 3 mL de THF bajo agitación magnética y se incorporó trietilamina (TEA) (108 µL, 0,77 mmol). Posteriormente se agregó gota a gota una solución de *m*-XDA (925 µL, 7 mmol) en THF (2 mL) y se calentó a 70 °C durante 24 h. Luego de ello el producto se precipitó en metanol, se filtró, se secó a temperatura ambiente a presión reducida, se redisolvió en THF, se reprecipitó en éter de petróleo y se secó a presión reducida a temperatura ambiente (rendimiento: 87 %).

VII.2.5.3 Modificación de SISE con 1-(2-aminoetil)piperazina (AEP) (condición 3): Se disolvió SIS85 (100 mg, 0,77 mmol epoxi) en 3 mL de THF bajo agitación magnética y se incorporó trietilamina (TEA) (108 µL, 0,77 mmol). Posteriormente se agregó gota a gota una solución de AEP (0,9 mL, 7 mmol) en THF (2 mL) y se calentó a 70 °C durante 24 h. Luego de ello el producto se precipitó en metanol, se filtró, se secó a temperatura ambiente a presión

reducida, se redisolvió en THF, se reprecipitó en éter de petróleo y se secó a presión reducida a temperatura ambiente (rendimiento: 78 %).

VII.2.5.4 Modificación de SISE con *m*-XDA (condición 4): Se disolvió SIS85 (100 mg, 0,77 mmol epoxi) en 3 mL de THF bajo agitación magnética. Posteriormente, se agregó gota a gota una solución de LiClO₄ (anh.) (82 mg, 0,77 mmol) y *m*-XDA (925 µL, 7 mmol) en THF (2 mL) y se calentó a 70 °C durante 24 h. Luego de ello el producto se precipitó en metanol, se filtró, se secó a temperatura ambiente a presión reducida, se redisolvió en THF, se reprecipitó en éter de petróleo y se secó a presión reducida a temperatura ambiente (rendimiento: 66 %).

VII.2.5.5 Modificación de SISE con *m*-XDA (condición 5): Se disolvió SIS85 (200 mg, 1,54 mmol epoxi) en 6 mL de THF bajo agitación magnética y se incorporó DABCO (173 µL, 1,54 mmol). Posteriormente se agregó gota a gota una solución de *m*-XDA (1,85 mL, 14 mmol) en THF (4 mL) y se calentó a 145 °C durante 30 min con energía de microondas bajo agitación magnética. (presión ≈ 7 bar). Luego de ello el producto se precipitó en metanol, se filtró, se secó a temperatura ambiente a presión reducida, se redisolvió en THF, se reprecipitó en éter de petróleo y se secó a presión reducida a temperatura ambiente (rendimiento: 91 %).

VII.2.5.6 Modificación de SISE con *m*-XDA (condición 6): Se disolvió SIS85 (200 mg, 1,54 mmol epoxi) en 6 mL de THF bajo agitación magnética y se incorporó DABCO (173 µL, 1,54 mmol). Posteriormente se agregó gota a gota una solución de *m*-XDA (1,85 mL, 14 mmol) en THF (4 mL) y se calentó a 145 °C durante 60 min con energía de microondas bajo agitación magnética. (presión ≈ 7 bar). Luego de ello el producto se precipitó en metanol, se filtró, se secó a temperatura ambiente a presión reducida, se redisolvió en THF, se reprecipitó en éter de petróleo y se secó a presión reducida a temperatura ambiente (rendimiento: 87 %).

VII.2.5.7 Modificación de SISE con *m*-XDA (condición 7): Se disolvió SIS85 (200 mg, 1,54 mmol epoxi) en 6 mL de THF bajo agitación magnética y se incorporó TEA (213 μ L, 1,54 mmol). Posteriormente se agregó gota a gota una solución de *m*-XDA (1,85 mL, 14 mmol) en THF (4 mL) y se calentó a 145 °C durante 60 min con energía de microondas bajo agitación magnética. (presión $\approx$ 7,5 bar). Luego de ello el producto se precipitó en metanol, se filtró, se secó a temperatura ambiente a presión reducida, se redisolvió en THF, se reprecipitó en éter de petróleo y se secó a presión reducida a temperatura ambiente (rendimiento: 89%).

VII.2.5.8 Modificación de SISE con AEP (condición 8): Se disolvió SIS85 (200 mg, 1,54 mmol epoxi) en 6 mL de THF bajo agitación magnética y se incorporó TEA (213 μ L, 1,54 mmol). Posteriormente se agregó gota a gota una solución de AEP (1,8 mL, 14 mmol) en THF (4 mL) y se calentó a 145 °C durante 60 min con energía de microondas bajo agitación magnética. (presión $\approx$ 8 bar). Luego de ello el producto se precipitó en metanol, se filtró, se secó a temperatura ambiente a presión reducida, se redisolvió en THF, se reprecipitó en éter de petróleo y se secó a presión reducida a temperatura ambiente (rendimiento: 82 %).

VII.2.5.9 Obtención de SISE-*m*XDA10 (condición 9): Se disolvió SIS100 (100 mg, 0,9 mmol epoxi) en 3 mL de THF bajo agitación magnética y se incorporó TEA (125 μ L, 0,9 mmol). Posteriormente se agregó gota a gota una solución de *m*-XDA (925 μ L, 7 mmol) en THF (2 mL) y se calentó a 70 °C durante 24 h. Luego de ello el producto se precipitó en metanol, se filtró, se secó a temperatura ambiente a presión reducida, se redisolvió en THF, se reprecipitó en éter de petróleo y se secó a presión reducida a temperatura ambiente (rendimiento: 73 %).

VII.2.5.10 Obtención de SISE-AEP14 (condición 10): Se disolvió SIS100 (100 mg, 0,9 mmol epoxi) en 3 mL de THF bajo agitación magnética y se incorporó TEA (125 μ L, 0,9 mmol). Posteriormente se agregó gota a gota una solución de AEP (0,9 mL, 7 mmol) en THF (2 mL) y se calentó a 70 °C durante 24 h. Luego de ello el producto se precipitó en metanol, se filtró, se secó a temperatura ambiente a presión reducida, se redisolvió en THF, se reprecipitó en éter de petróleo y se secó a presión reducida a temperatura ambiente (rendimiento: 73 %).

VII.2.5.11 Obtención de SISE-AEP45 (condición 11): Se disolvió SIS100 (100 mg, 0,9 mmol epoxi) en 3 mL de THF bajo agitación magnética. Posteriormente, se agregó gota a gota una solución de LiClO_4 (anh.) (329 mg, 3,1 mmol) y AEP (0,9 mL, 7 mmol) en THF (2 mL) y se calentó a 70 °C durante 24 h. Luego de ello el producto se precipitó en metanol, se filtró, se secó a temperatura ambiente a presión reducida, se redisolvió en THF, se reprecipitó en éter de petróleo y se secó a presión reducida a temperatura ambiente (rendimiento: 68 %).

VII.2.5.12 Obtención de SISE-*m*XDA40 (condición 12): Se disolvió SIS100 (100 mg, 0,9 mmol epoxi) en 3 mL de THF bajo agitación magnética. Posteriormente, se agregó gota a gota una solución de LiClO_4 (anh.) (329 mg, 3,1 mmol) y *m*-XDA (925 μL , 7 mmol) en THF (2 mL) y se calentó a 70 °C durante 24 h. Luego de ello el producto se precipitó en metanol, se filtró, se secó a temperatura ambiente a presión reducida, se redisolvió en THF, se reprecipitó en éter de petróleo y se secó a presión reducida a temperatura ambiente (rendimiento: 62 %).

VII.2.5.13 Curado de los sistemas copolímero de bloque epoxidado/resina epoxi: El sistema epoxi modificado con 23 % en masa de copolímero de bloque se preparó como se describe a continuación: Se disolvió el copolímero de bloque modificado (SISE-*m*XDA10 o SISE-AEP14) (100 mg) en tolueno (5 mL) mediante sonicado por 15 min. Posteriormente, se adicionó DGEBA (212,5 mg, 1,13 mmol epoxi) a la solución del polímero y se sonicó por 1 h. Luego, se agregó el endurecedor (126,3 mg, 1,49 mmol -NH) y se sonicó por 5 min. Se prepararon los films por *solvent casting* depositando la solución polimérica (0,05 mL cm^{-2}) sobre sustratos de silicio. Luego de 12 h a temperatura ambiente, los films fueron curados a 80 °C por 3 h en estufa de vacío. Se midieron los espesores de los films obtenidos con un micrómetro digital con resolución 10^{-3} mm, obteniéndose valores de $(7 \pm 1) \mu\text{m}$.

Las relaciones epoxi/amina en cada uno de los casos estudiados se presenta a continuación:

Sistema:

- SISE-*m*XDA10 (0,71 mmol epoxi, 0,24 mmol -NH)/DGEBA (1,13 mmol epoxi)/endurecedor (1,49 mmol -NH). (1,84 mmol epoxi total/1,73 mmol -NH total)

- SISE-AEP14 (0,66 mmol epoxi, 0,21 mmol -NH)/DGEBA (1,13 mmol epoxi)/endurecedor (1,49 mmol -NH) (1,79 mmol epoxi total/1,7 mmol -NH total)

VII.2.5.14 Curado de los sistemas copolímero de bloque/endurecedor: Se disolvió el copolímero de bloque modificado (SISE-*m*XDA10 o SISE-AEP14) (100 mg) en tolueno (5 mL) y se soncó por 1 h. Luego, se agregó el endurecedor en la relación estequiométrica y se soncó por 5 min. Se prepararon los films por *solvent casting* depositando la solución polimérica (0,05 mL cm⁻²) sobre sustratos de silicio. Luego de 12 h a temperatura ambiente, los films fueron curados a 80 °C por 3 h en estufa de vacío.

Las relaciones epoxi/amina en cada uno de los casos estudiados se presenta a continuación:

Sistema:

- SISE-*m*XDA10 (0,71 mmol epoxi)/ endurecedor (60,3 mg, 0,71 mmol -NH)
- SISE-AEP14 (0,66 mmol epoxi)/ endurecedor (56 mg, 0,66 mmol -NH)

VII.2.6 Anexo I:

Funcionalización de NTCs con acrilonitrilo y 4-vinilpiridina:

VII.2.6.1 Funcionalización con SOCl₂ y etilenglicol: Este procedimiento se realizó de forma análoga a lo descrito para NTC-COOH. Partiendo de 20 mg de NTCpurificados se obtuvo una masa final de 16 mg.

VII.2.6.1 Funcionalización con macroiniciador: Este procedimiento se realizó de forma análoga a lo descrito para NTC-OHt. Partiendo de 20 mg de NTCpurificados se obtuvo una masa final de 18 mg.

VII.2.1.9 Funcionalización con poli(acrilonitrilo) y poli(4-vinilpiridina) (NTC-PAN y NTC-P4VP): Se mezclaron los nanotubos funcionalizados con el macroiniciador (73 mg), N,N,N',N',N''-pentametildietilentriamina (0,3 mmol) y CuBr (20 mg, 0,14 mmol) en un vial con septum y se purgó tres veces con nitrógeno. Posteriormente,

se incorporó dioxano (6 mL), se sonicó por 10 min y se agitó por otros 10 min. A la suspensión obtenida se le incorporó acrilonitrilo o 4-vinilpiridina (8,4 mmol), previamente purificado por una columna de alúmina básica. El vial se cubrió de la luz y se llevó a 100 °C durante 48 h bajo agitación magnética. La reacción de polimerización concluyó por agregado de CHCl_3 (1 mL), luego se filtró y se lavó con exceso de dioxano. El producto se resuspendió en *o*-DCB, se sonicó por 10 min y se volvió a filtrar. Esta secuencia de redispersión y filtración se repitió tres veces hasta no observarse turbidez al agregar 5 gotas del filtrado en exceso de metanol (5 mL), lo cual fue indicativo de la ausencia de poli(estireno) producto de la homopolimerización térmica. El producto se lavó con etanol y agua y se secó en estufa de vacío a 120 °C por 3 h (masa de NTC-PAN obtenida: 81 mg; masa de NTC-P4VP obtenida: 78 mg).

Referencias

- 1- Ishihara, N.; Seimiya, T.; Kuramoto, M.; Uoi, M.; *Macromolecules*, **1986**, 19, 2464.
- 2- "Contact, Adhesion and Rupture of Elastic Solids". Maugis, D.; Springer-Verlag, Berlin, **2000**.

Anexo I: Funcionalización de nanotubos de carbono con poli(acrilonitrilo) y poli(4-vinilpiridina).

La elección de la naturaleza del polímero para la funcionalización de los nanotubos de carbono (NTCs) debe hacerse sobre la base de que dicho polímero pueda interactuar con la matriz polimérica del material compuesto a desarrollar, aumentando de este modo la adhesión en la interfase. Dado que los polímeros conteniendo grupos aromáticos interactúan con la superficie de los NTCs mediante π - π *stacking* envolviéndolos (1), dicha interacción polímero/NTCs determina la conformación espacial que adquieren las cadenas de polímero sobre las paredes de los NTCs. Por lo tanto, la distribución electrónica de la unidad repetitiva del polímero, puede determinar la disposición espacial que adopten las cadenas del polímero unidas covalentemente a los NTCs.

Con la finalidad de analizar la forma en la que la interacción polímero/NTCs afecta a la conformación espacial de las cadenas poliméricas unidas covalentemente a los NTCs, se seleccionaron dos polímeros con grupos sustituyentes con distintas distribuciones electrónicas. Por un lado, poli(4-vinilpiridina) (P4VP) por contener anillos aromáticos heterocíclicos y, por otro, poli(acrilonitrilo) (PAN) conteniendo sustituyentes nitrilos (no aromáticos). En ambos casos el polímero presenta un heteroátomo (Nitrógeno) con un par de electrones no compartido.

A continuación se describe la metodología empleada para funcionalizar los NTC con PAN (NTC-PAN) y con P4VP (NTC-P4VP).

1. Funcionalización covalente

En la Figura 1 se presentan los pasos involucrados en la funcionalización de los NTCs con el iniciador de la polimerización radicalaria por transferencia de átomo (ATRP). En el primer paso se activaron los grupos -COOH presentes en la superficie de los NTCs en los correspondientes cloruros de ácido por reacción con cloruro de tionilo. Posteriormente, se procedió a la esterificación por reacción de los cloruros de ácido en la superficie de los NTCs

y exceso de etilenglicol. Luego se realizó una segunda reacción de esterificación entre el alcohol terminal incorporado en la superficie de los NTCs y bromuro de 2-bromopropionilo, que permitió obtener el iniciador de la polimerización por ATRP covalentemente unido a la superficie de los NTCs.

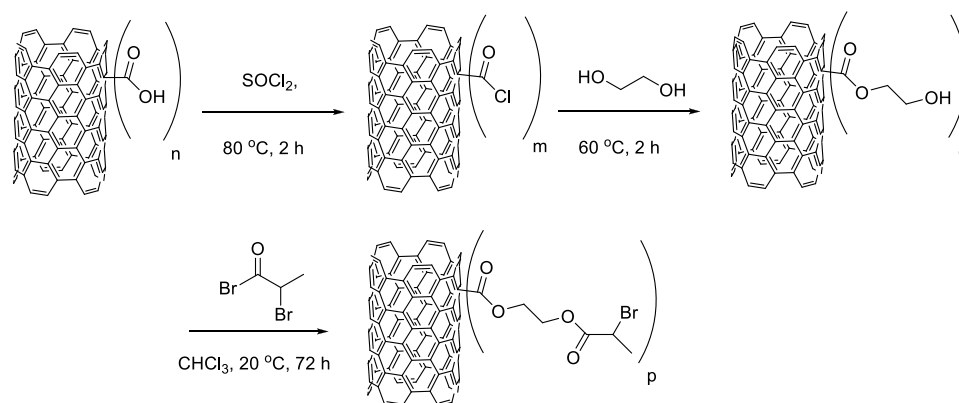


Figura 1. Funcionalización de nanotubos de carbono con el iniciador de la polimerización radicalaria por transferencia de átomo.

Una vez funcionalizados los NTCs con el iniciador se procedió a la polimerizar acrilonitrilo y respectivamente 4-vinilpiridina. La reacción se efectuó por ATRP en dioxano a $100\text{ }^{\circ}C$ durante 48 h, empleando un catalizador de cobre (I) y N,N,N',N',N''-pentametildietilentriamina como ligando, según la metodología descrita por Kong y col. (2). Los productos fueron filtrados y lavados sucesivamente con solvente hasta que no se observaba turbidez al agregar 5 gotas de solvente de lavado en 10 mL de metanol. Este procedimiento fue necesario para eliminar cadenas de homopolímero en los productos.

La funcionalización covalente de los NTCs con PAN y PVP fue caracterizada por FT-IR, TGA, UV-vis y TEM-HR. A continuación se destacan los resultados más relevantes de dicha caracterización.

2. Espectroscopía infrarroja por transformada de Fourier (IR-FT)

La caracterización por IR-FT permitió determinar la presencia de señales características de PAN en NTC-PAN y respectivamente P4VP en NTC-P4VP. Para el caso de este último producto, se encontraron señales a 1440 cm^{-1} y 1462 cm^{-1} correspondientes al anillo aromático de la P4VP. Además se observó la presencia de señales entre 996 cm^{-1} y 822 cm^{-1} correspondientes a las bandas de deformación C-H fuera del plano de la sustitución aromática. Con respecto a NTC-PAN, se observaron las bandas a 2313 cm^{-1} característica del triple enlace C-N y señales a 1265 cm^{-1} y 800 cm^{-1} que confirmaban la presencia de los sustituyentes nitrilo (3).

3. Análisis termogravimétrico

Con la finalidad de evaluar el porcentaje de funcionalización de NTC-PAN y NTC-P4VP se realizaron los análisis termogravimétricos de ambas muestras y se las comparó con el correspondiente a los NTCs purificados y los NTCs funcionalizados con el iniciador. De dicho análisis, y en forma análoga al procedimiento descrito en el Capítulo II, se determinó que el porcentaje de funcionalización de NTC-P4VP fue de 9 % y de NTC-PAN de 10 %.

4. Espectroscopía UV-vis

Se realizaron los espectros UV-vis para analizar cómo se ven modificadas las transiciones electrónicas por la interacción entre las cadenas poliméricas injertadas y la superficie de los NTCs. En la Figura 2 se presentan los espectros UV-vis de los NTCs purificados, NTC-P4VP y NTC-PAN. Se puede observar que los espectros presentan un máximo de absorción a 276 nm correspondiente a las transiciones $\pi-\pi^*$ características de los sistemas aromáticos de los NTCs. Para NTC-P4VP dicho máximo sufre un corrimiento hipsocrómico de 8 nm (276 a 268 nm) lo cual se atribuye a la interacción existente entre las cadenas de P4VP y las paredes de los NTCs. Este efecto no se observa para el caso de NTC-PAN, quedando el máximo en 276 nm. Por otro lado, tanto en los productos NTC-P4VP como en NTC-PAN se observa una segunda transición de menor intensidad a 324 nm que no se encuentra presente en el espectro de NTCs purificados. Esta señal se atribuye a la

transición $n-\pi^*$ propiciada por el par electrónico libre del heteroátomo y confirma la funcionalización con P4VP y PAN.

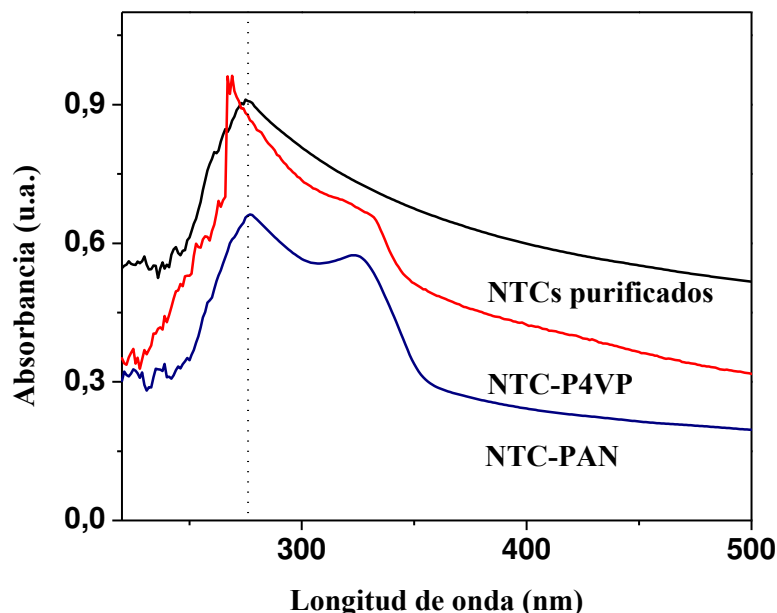


Figura 2. Funcionalización de nanotubos de carbono con el iniciador de la polimerización radicalaria por transferencia de átomo.

5. Microscopía electrónica de transmisión de alta resolución

Con la finalidad de realizar un estudio morfológico de los productos NTC-P4VP y NTC-PAN se realizaron las microscopías electrónicas de transmisión de alta resolución (HR-TEM) las cuales se presentan en la Figura 3. La Figura 3a corresponde a los NTCs purificados, mientras que la Figura 3b y 3c corresponden a los NTC-P4VP, donde se observa la presencia de una capa externa de polímero indicada con las flechas. Dichas cadenas poliméricas parecen encontrarse envolviendo las paredes de los NTCs. Por su parte, el producto NTC-PAN también presenta una capa externa de polímero, como se puede observar en la Figura 3d en las regiones señaladas por las flechas, pero en este caso no parecen estar envolviendo a los NTCs sino que se disponen en forma de pequeños aglomerados. Estas diferencias en cuanto a la disposición de las cadenas poliméricas injertadas a los NTCs

pueden deberse a la mayor interacción atractiva que existe entre las paredes de los NTCs y los grupos aromáticos de P4VP, donde prevalecen interacciones π - π *stacking*, con respecto a la interacción entre los NTCs y los nitrilos sustituyentes de las cadenas de PAN.

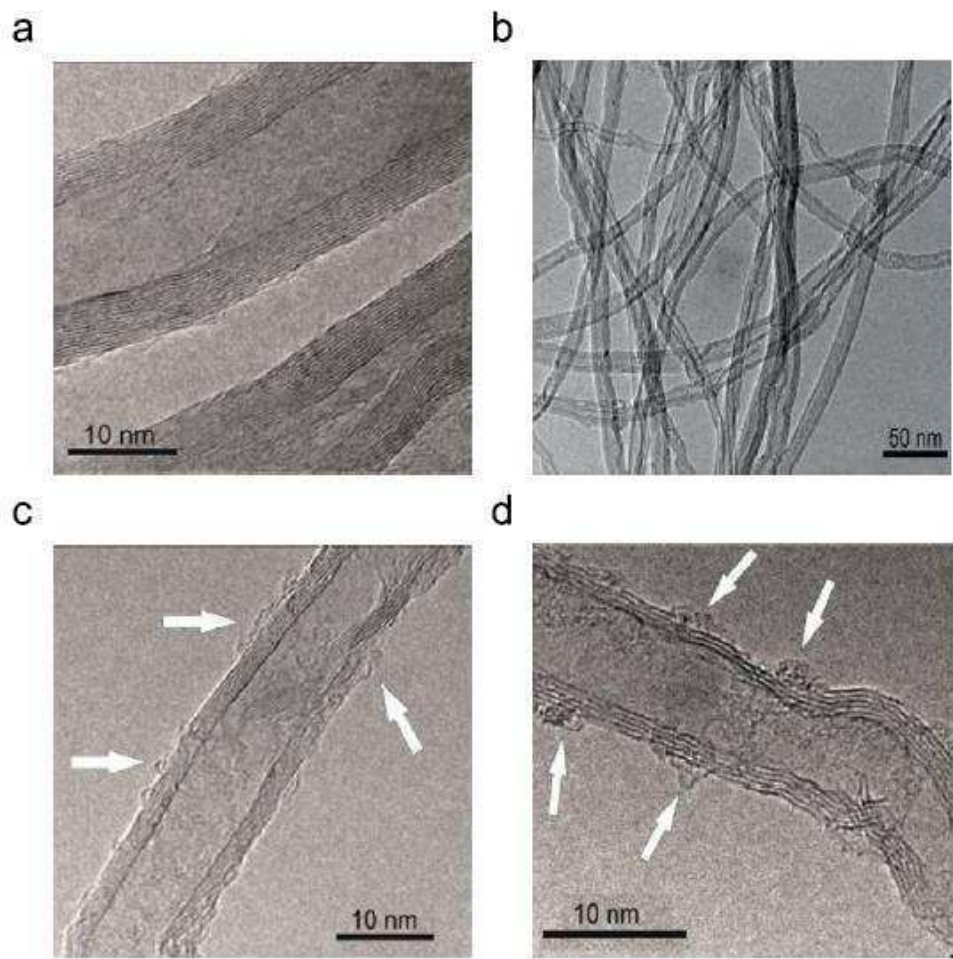


Figura 3. Funcionalización de nanotubos de carbono con el iniciador de la polimerización radicalaria por transferencia de átomo.

En la Figura 4 se presenta un esquema simplificado de la disposición de las cadenas de P4VP y PAN sobre la superficie de los NTCs.

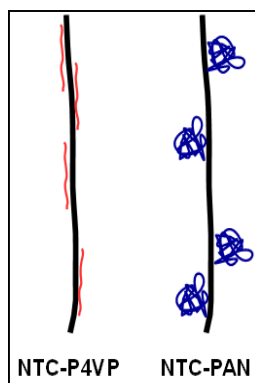


Figura 4. Funcionalización de nanotubos de carbono con el iniciador de la polimerización radicalaria por transferencia de átomo.

Estos resultados ponen de manifiesto que la selección del polímero con el que se realice la funcionalización de los NTCs determina la conformación espacial que adoptan las cadenas poliméricas en la superficie de los NTCs. Este aspecto podría tener un efecto importante en cuanto a la adhesión en la interfase entre los NTCs funcionalizados y la matriz polimérica del material compuesto.

Conclusiones

Se efectuó exitosamente la funcionalización de NTCs con monómeros que poseen diferentes características moleculares que el estireno, demostrando que la funcionalización aplicada puede extenderse a otros monómeros vinílicos. Los productos provenientes de esta funcionalización podrían resultar materiales de refuerzo útiles para anclarlos a copolímeros de bloque conteniendo bloques de P4VP o PAN.

Referencias

- 1- Liu, Y-T.; Zhang, Z-L.; Zhao, W.; Xie, X-M.; Ye, X-Y.; *Carbon*, **2009**, 47, 1867.
- 2- Kong, H.; Gao, C.; Yan, D. J.; *Mater. Chem.*, **2004**, 14, 1401.
- 3- Sutasinprmprae, J.; Jitjaicham, S.; Nithitanakul, M.; Meechaisue, C.; Supaphol, P.; *Polym. Int.*, **2006**, 55, 825.

Resumen extendido:

El eje de la presente investigación es la obtención de nuevos sistemas termoestables nanoestructurados reforzadas con nanotubos de carbono, a partir de la modificación de resinas epoxi con copolímeros de bloque de tipo poli(estireno-*b*-isopreno-*b*-estireno) (SIS) epoxidados.

En el Capítulo I se pretende situar la presente investigación en el contexto de la nanotecnología, presentando a los nanotubos de carbono como el refuerzo ideal para materiales compuestos de base polimérica, así como también la problemática que existe para su aplicación real debido a la alta tendencia que presentan a la formación de aglomerados. Además, en esta primera parte, se introducen las características de los copolímeros de bloque y su aplicación como excelentes candidatos para inducir nanoestructuras dentro de matrices epoxi termoestables.

En el Capítulo II se presentan las estrategias de funcionalización covalente de los nanotubos de carbono con poliestireno y los estudios realizados para obtener dispersiones estables en solventes orgánicos adecuados para la preparación de los sistemas termoestables. La metodología empleada fue la polimerización radicalaria por transferencia de átomos (“ATRP”), que resultó altamente satisfactoria para el caso del estireno y que se extendió a otros monómeros vinílicos tales como 4-vinilpiridina y acrilonitrilo. Los nanotubos funcionalizados fueron caracterizados por técnicas espectroscópicas y microscopía de fuerza atómica.

En el Capítulo III se estudiaron e implementaron tres vías de epoxidación de olefinas con la finalidad de epoxidar el bloque flexible (poliisopreno) del copolímero de bloque SIS, con el objeto de mantener la arquitectura tribloque del copolímero, evitar reacciones secundarias y a su vez controlar el grado de epoxidación. Las condiciones de epoxidación fueron: epoxidación con agua oxigenada/sales de tungsteno, epoxidación con ácido *m*-cloroperbenzoico y dimetildioxirano. Los diversos productos de epoxidación fueron caracterizados exhaustivamente determinándose, además de los grados de epoxidación de cada condición, la presencia o no de subproductos de reacción. Luego de este análisis se

determinó la mejor metodología para epoxidar SIS así como las condiciones óptimas de reacción que resultaron ser el tratamiento con dimetildioxirano a temperatura ambiente. Por otro lado, se comparó el comportamiento térmico y de separación de fase de los copolímeros de bloque epoxidados respecto al no epoxidado.

En el Capítulo IV, se emplearon los copolímeros de bloque epoxidados en la modificación de la resina epoxi termoestable para obtener materiales nanoestructurados. En especial se estudió la secuencia de eventos que conduce a la formación de los nanodominios poliméricos y con ellos se propuso un mecanismo de formación de las nanoestructuras obtenidas. Además, se discutió la capacidad que tienen los copolímeros de bloque epoxidados de reaccionar durante el curado de la resina epoxi y el efecto que tiene el hecho de ser o no reactivos en la morfología final del nanodominio obtenido.

Como consecuencia de los estudios anteriores, en el Capítulo V se presenta la preparación de films nanoestructurados reforzados con nanotubos de carbono. Para ello se emplearon los nanotubos de carbono funcionalizados con poliestireno y la metodología de dispersión estudiada en el Capítulo II, los copolímeros de bloque epoxidados según lo estudiado en el capítulo III y la estrategia para obtener matrices epoxi nanoestructuradas a partir de los copolímeros de bloque epoxidados detallada en el Capítulo IV. Sobre estos materiales finales se determinó el coeficiente de desgaste superficial, la conductividad eléctrica, propiedades mecánicas como módulo de Young y adhesión y disipación de energía, discutiéndose el efecto en cada una de dichas propiedades el efecto del agregado de copolímero de bloque epoxidado y de nanotubos de carbono.

Adicionalmente, en el Capítulo VI, se diseñaron y sintetizaron nuevos copolímeros de bloque obtenidos a partir de SIS epoxidado conteniendo grupos reactivos amino capaces de reaccionar frente al componente epoxi de la resina utilizada durante el proceso de cura. La utilización de estos nuevos copolímeros en la modificación del sistema termoestable permitió controlar la morfología final del nanodominio, lo cual es de gran relevancia dada la estrecha relación que existe entre la morfología de la nanoestructura y las propiedades mecánicas de los materiales.

En el capítulo VII se presenta la parte experimental, se describen los materiales empleados, así como también las metodologías generales y particulares empleadas en este trabajo de tesis.

Este trabajo de tesis dio origen, hasta el momento, a las siguientes publicaciones/transferencias tecnológicas:

- 1- “Exploring microphase separation behavior of epoxidized poly(styrene-*b*-isoprene-*b*-styrene) block copolymer inside thin epoxy coatings”. Garate, H.; Mondragon, I.; D’Accorso, N.B.; Goyanes, S.; *Macromolecules*, **2013**, 46, 2182–2187.
- 2- “Influence of the Electronic Distribution of Polymers in the Spatial Conformation of Polymer Grafted Carbon Nanotube Composites”. Garate, H.; De Falco, A.; M. Sergio Moreno, M.S.; Mirta L. Fascio, M.L.; Goyanes, S.; D’Accorso, N.B.; *Physica B*, **2012**, 407, 3184–3187.
- 3- “Controlled Epoxidation of Poly(styrene-*b*-isoprene-*b*-styrene) Block Copolymer for the Development of Nanostructured Epoxy Thermosets”. Garate, H.; Mondragon, I.; Goyanes, S.; D’Accorso, N.B.; *Journal of Polymer Science. Part A: Polymer Chemistry*, **2011**, 49, 4505–4513.
- 4- “Surfactant-aided Dispersion of Polystyrene-functionalized Carbon Nanotubes in a Nanostructured Poly(styrene-*b*-isoprene-*b*-styrene) Block Copolymer”. Garate, H.; Fascio, M.L.; Mondragon, I.; D’Accorso, N.B.; Goyanes, S.; *Polymer*, **2011**, 52, 2214-2220.
- 5- “Controlling Nanodomain Morphology of Epoxy Thermosets Modified with Reactive Amine-Containing Epoxidized Poly(styrene-*b*-isoprene-*b*-styrene) Block Copolymer”. Garate, H.; Goyanes, S.; D’Accorso, N.B.; *En redacción, para ser enviado a Macromolecules*.

- 6- “Green Epoxidation of Soybean Oil” Garate, H.; D’Accorso, N.B.; Goyanes, S.; *Transferencia de desarrollo a empresa VARTECO SA. En trámite en CONICET. (USD 50.000)*

así como también a las siguientes presentaciones en congresos nacionales e internacionales:

1. “*Modificación Química y Estudios de Reactividad de Copolímeros de Bloque Epoxidados*”. Garate H.; Tasque, J.; Goyanes, S.; D’Accorso, N.B; Simposio Nacional de Química Orgánica, Noviembre **2013**, Mar del Plata, Argentina.
2. “*Copolímeros de Bloque Reactivos a Partir de Poli(estireno-*b*-isopreno-*b*-estireno)*” Garate H, Goyanes S, D’Accorso N.B. Simposio Argentino de Polímeros, Agosto **2013**, Buenos Aires, Argentina.
3. “*Microseparación de Fases de Copolímeros de Bloque SIS Epoxidados en Matrices Termorrígidas*” Garate H, D’Accorso N.B., Goyanes S. Encuentro de Superficies y Nanomateriales, Mayo **2013**, Mar del Plata, Argentina.
4. “*Microseparación de Fases de Copolímeros SIS Altamente Epoxidados en Matrices Epoxi*” Garate H., Goyanes S., D’Accorso N.B. XIII Simposio Latinoamericano de Polimeros, Septiembre **2012**, Bogota, Colombia.
5. “*Resinas Epoxi Nanoestructuradas Empleando Copolímeros de Bloque SIS Epoxidados*” Garate H., Mondragon I., D’Accorso N.B, Goyanes S. Simposio Argentino de Polímeros, Noviembre **2011**, Bahía Blanca, Argentina.

6. *"Block Copolymer Epoxidation: Influence of the Epoxidating Agent in the Control of Epoxidation"* Garate H., Fascio M.L., Mondragon I., Goyanes, S. Frontiers in polymer Science, Second International Symposium, Mayo **2011**, Lyon, Francia.
7. *"Influence of the electronic distribution of polymers in the spatial conformation of polymer grafted carbon nanotubes composites"* Garate H, De Falco A, Fascio M.L., Moreno S, Goyanes S, D'Accorso N.B. At the Frontiers of Condensed Matter, Diciembre **2010**, Buenos Aires, Argentina.
8. *"Confinamiento de nanotubos de carbono funcionalizados con poliestireno en un copolímero de bloque poli(estireno-b-isopreno-b-estireno)"*. Garate H, Fascio M.L, Goyanes S, D'Accorso N.B. XVIII Jornadas de Jóvenes Investigadores de la Asociación Grupo Montevideo (AUGM), Octubre **2010**, Santa Fe, Argentina.
9. *"Functionalization of Carbon Nanotubes with 4-Vinylpyridine and Acrilonitrile"* A. De Falco; M. Fascio; M. Lamanna, I. Mondragón, H. Garate, N.D'Accorso, S. Goyanes. Archipol, Octubre **2009**, Los Cocos, Córdoba, Argentina.
10. *"Synthesis and Characterization of New Material from Multi Walled Carbon Nanotubes"* Garate, H.; De Falco, A.; Fascio, M.; Lamanna, M.; Mondragón, I.; D'Accorso, N.; Goyanes, S. US-Argentina Workshop on Nanomaterials, Marzo **2009**, San Carlos de Bariloche, Argentina.