



UNIVERSIDAD DE CHILE  
FACULTAD DE CIENCIAS QUÍMICAS Y FARMACEÚTICAS  
DEPARTAMENTO DE QUÍMICA ORGÁNICA Y FISICOQUÍMICA

PREPARACIÓN Y CARACTERIZACIÓN DE  
NANOCOMPOSITOS EN BASE DE SEBS Y  
NANOPARTÍCULAS DE  $\text{BaTiO}_3$ ,  $\text{SrTiO}_3$  y  
 $(\text{BaTiO}_3)\text{-}(\text{SrTiO}_3)$

Memoria para optar al Título Profesional de Químico

CAMILA PAZ RUZ SEPÚLVEDA

Directores de Memoria: Dr. Mehrdad Yazdani-Pedram Zobeiri  
Dr. Héctor Aguilar Bolados  
Profesor Patrocinante: Dr. Mehrdad Yazdani-Pedram Zobeiri

Santiago, Chile 2018

## **Agradecimientos**

En primer lugar, agradezco al Profesor Mehrdad Yazdani-Pedram y al Dr. Héctor Aguilar Bolados por garantizar las condiciones materiales para realizar esta Tesis. Con su incansable estudio y experiencias previas, se pudo proyectar el desafío de las interrogantes que planteaba esta Tesis. Gracias a sus gestiones que permitieron financiar este proyecto. Agradezco también a Ahirton Contreras, tesista de Magíster del laboratorio de Polímeros que ha sido un compañero de trabajo durante este proceso.

Agradezco a la Universidad de Chile y a estudiantes, docentes, funcionarios y subcontratados que encontré en ella, quienes permitieron que mi formación fuese más allá de las aulas de clases. Educándonos en asambleas, reuniones u otras instancias, con una visión crítica, constructiva y perseverante.

A mi familia, hermanas, abuelo, en especial a mi madre. Si no fuese por ella, su apoyo moral y económico, difícilmente hubiese llegado a este nivel. Finalmente agradezco a mis compañeros de organización política, quienes han despertado más mi curiosidad, sensibilidad y visión crítica del rol de la educación, de la ciencia y en definitiva de la sociedad en su conjunto. En especial agradezco a mi compañera Daniela, quien ha sido un apoyo moral y emocional muy importante en las distintas etapas de esta carrera.

## ÍNDICE GENERAL

<b>RESUMEN</b>	<b>1</b>
<b>ABSTRACT</b>	<b>3</b>
<b>1. INTRODUCCIÓN</b>	<b>5</b>
1.1 El SEBS, un elastómero termoplástico	7
1.2 Aumento de la permitividad dieléctrica como método para mejorar el rendimiento de actuación de los dispositivos de elastómeros dieléctricos	11
1.3 Materiales del tipo perovskita	13
1.4 Compatibilizantes	17
1.5 Uso de plastificantes para la modulación de la rigidez del SEBS	23
1.6 Caracterización y evaluación de propiedades de los nanocompositos	32
<b>2. HIPÓTESIS</b>	<b>33</b>
<b>3. OBJETIVOS</b>	<b>34</b>
3.1 Objetivo general	34
3.2 Objetivos específicos	34
<b>4. EXPERIMENTAL</b>	<b>35</b>
4.1 Preparación de compatibilizante: injerto de ácido itacónico en SEBS	35
4.2 Preparación de películas de SEBS conteniendo diferentes tipos de plastificantes	37
4.3 Preparación de nanocompositos de SEBS con nanopartículas de materiales del tipo perovskita	40
<b>5. RESULTADOS Y DISCUSIÓN</b>	<b>43</b>
5.1 Evidencia y determinación del porcentaje de injerto de ácido itacónico en SEBS	43
5.2 Propiedades mecánicas de SEBS conteniendo diferentes plastificantes	48
5.3 Propiedades mecánicas de los nanocompositos de SEBS con nanopartículas del tipo perovskita	53

<b>5.4 Estudio de las propiedades dieléctricas de los nanocompositos de SEBS con nanopartículas de tipo perovskitas</b>	<b>56</b>
<b>6. CONCLUSIONES</b>	<b>60</b>
<b>7. REFERENCIAS</b>	<b>61</b>
<b>8. ANEXOS</b>	<b>63</b>

## INDICE DE FIGURAS

<b>Figura 1.</b> Estructuras de diferentes tipos de copolímeros.	<b>6</b>
<b>Figura 2.</b> Estructura del SEBS.	<b>7</b>
<b>Figura 3.</b> Distinción de los microdominios en SEBS.	<b>9</b>
<b>Figura 4.</b> Tipos de celdas unitarias.	<b>14</b>
<b>Figura 5.</b> Estructura de perovskita tipo $ABO_3$ , celda unitaria de $BaTiO_3$ .	<b>15</b>
<b>Figura 6.</b> Estructura del ácido itacónico.	<b>18</b>
<b>Figura 7.</b> Mecanismo de descomposición del peróxido de dicumilo por ruptura homolítica de enlace oxígeno-oxígeno.	<b>19</b>
<b>Figura 8.</b> Mecanismo de formación de macroradicales del SEBS.	<b>19</b>
<b>Figura 9.</b> Mecanismo de reacción de injerto de Al en SEBS.	<b>20</b>
<b>Figura 10.</b> Mecanismo de reacción de oxidación del SEBS.	<b>21</b>
<b>Figura 11.</b> Mecanismo de la reacción de formación de anhídrido.	<b>22</b>
<b>Figura 12.</b> Reacción de homopolimerización del ácido itacónico.	<b>23</b>
<b>Figura 13.</b> Efecto sobre el volumen libre de: a) los grupos terminales, b) ramificaciones, c) vibraciones como consecuencia del aumento de la temperatura y d) la adición de plastificantes.	<b>26</b>
<b>Figura 14.</b> Mezclador discontinuo Brabender-Plasticorder	<b>35</b>
<b>Figura 15.</b> Prensa hidráulica empleada en la preparación de las películas poliméricas	<b>36</b>
<b>Figura 16.</b> Estructura del Trifenilfosfato.	<b>37</b>
<b>Figura 17.</b> Estructura de dioctilftalato.	<b>38</b>
<b>Figura 18.</b> Estructura de dioctilsebacato.	<b>38</b>
<b>Figura 19.</b> Variación de la forma de la probeta a lo largo de curva de ensayo de Esfuerzo-Deformación.	<b>39</b>
<b>Figura 20.</b> Dinamómetro utilizado en los ensayos de esfuerzo-deformación.	<b>40</b>
<b>Figura 21.</b> Homogeneizador tipo Ultraturrax.	<b>41</b>
<b>Figura 22.</b> Espectro FTIR de SEBS y SEBS-g-Al.	<b>44</b>
<b>Figura 23.</b> Curva de calibración para estimar el porcentaje de injerto de ácido itacónico en SEBS.	<b>46</b>

<b>Figura 24.</b> Diferentes zonas de una curva típica de ensayo de tensión-deformación (tracción).	<b>49</b>
<b>Figura 25.</b> Curvas de tensión-deformación de SEBS conteniendo 10 phr y 20 phr de diferentes plastificantes.	<b>50</b>
<b>Figura 26.</b> Curva de tensión-deformación de SEBS y SEBS con 20 phr de dioctilftalato (SEBS-DFT 20%)	<b>63</b>
<b>Figura 27.</b> Gráfico de curva de ensayo de tracción para SEBS, SEBS-20 phr DFT y SEBS-g-Al a distintas phr.	<b>64</b>
<b>Figura 28.</b> Gráfico de curva de ensayo de tracción para SEBS, SEBS-DFT y, nanocomposito con Ba(TiO <sub>3</sub> ) a distintas phr de titanato de bario.	<b>64</b>
<b>Figura 29.</b> Gráfico de curva de ensayo de tracción para SEBS, SEBS- 20 phr DFT y, nanocomposito con Sr(TiO <sub>3</sub> ) a distintas phr de titanato de estroncio.	<b>65</b>
<b>Figura 30.</b> Curva de ensayo de tracción para SEBS, SEBS-DFT y, nanocomposito con (Ba(TiO <sub>3</sub> )-Sr(TiO <sub>3</sub> )) a distintas phr de titanato de bario y estroncio	<b>65</b>
<b>Figura 31.</b> Gráficos de curvas comparativas de ensayo de tracción para SEBS con las distintas nanopartículas.	<b>66</b>
<b>Figura 32.</b> Gráfico con valores de permitividad dieléctrica (Eps') a un rango de frecuencias para el SEBS con 20 phr de dioctilftalato y, para el nanocomposito con titanato de bario a distintas phr de la nanopartícula.	<b>67</b>
<b>Figura 33.</b> Gráfico con valores de permitividad dieléctrica (Eps') a un rango de frecuencias, para el SEBS con 20 phr de dioctilftalato y, para el nanocomposito con titanato de bario y estroncio a distintas phr de la nanopartícula.	<b>68</b>
<b>Figura 34.</b> Gráfico con valores de permitividad dieléctrica (Eps') a un rango de frecuencias, para el SEBS con 20 phr de dioctilftalato y para el nanocomposito con titanato de estroncio a distintas phr de la nanopartícula.	<b>69</b>
<b>Figura 35.</b> Gráfico con valores de permitividad dieléctrica (Eps') en un rango de frecuencias para los 3 nanocompositos, a 30 phr de cada nanopartícula.	<b>70</b>

## INDICE DE TABLAS

<b>Tabla 1.</b> Composiciones de nanocompositos en base a SEBS con 20 phr de dioctilftalato, nanopartículas tipo perovskita y compatibilizante SEBS-g-Al.	<b>42</b>
<b>Tabla 2.</b> Asignación de bandas de absorción en el espectro FTIR de SEBS y SEBS-g-Al.	<b>45</b>
<b>Tabla 3.</b> Porcentajes de injerto de ácido itacónico en SEBS	<b>48</b>
<b>Tabla 4.</b> Valores de módulo de Young de SEBS conteniendo diferentes plastificantes y a distintas phr.	<b>51</b>
<b>Tabla 5.</b> Propiedades mecánicas de: SEBS; mezcla de SEBS con dioctilftalato; mezcla de SEBS con SEBS-g-Al y; nanocompositos en base a SEBS con 20 phr de dioctilftalato, nanopartículas tipo perovskita y compatibilizante SEBS-g-Al.	<b>54</b>
<b>Tabla 6.</b> Valores de permitividad dieléctrica ( $\epsilon'$ ) y pérdida dieléctrica ( $\tan \delta$ ) a 0.1 Hz. Los valores son de los nanocompositos en base a SEBS, con 20 phr de dioctilftalato y con mezclas de nanopartículas tipo perovskitas con compatibilizante.	<b>57</b>

## ABREVIATURAS

SEBS	Copolímero en bloque de estireno-(etileno-butileno)-estireno
PS	Poliestireno
PEB	poli(etileno-co-butileno)
PEA	Polímero electroactivo
AI	Ácido itacónico
Phr	Partes por cien de polímero
SEBS-g-AI	SEBS injertado con ácido itacónico
SEBS/ SEBS-g-AI	Mezcla de SEBS con compatibilizante en base a SEBS injertado con ácido itacónico
CCl <sub>4</sub>	Tetracloruro de carbono
DFT	Diocilftalato
SEBS-DFT	SEBS plastificado con diocilftalato
Ic	Índice de Carbonilo
Tg	Temperatura de transición vítrea
ED	Elastómero dieléctrico
FTIR	Espectroscopía infrarrojo con transformada de Fourier
CED	Densidad de energía cohesiva
	Parámetro de solubilidad de Hildebrand
Hvap	Variación de entalpía de vaporización
Evap	Energía cohesiva
Vsatd	Volumen molar saturado
R	constante de gases
MPa	Mega pascales
M <sub>w</sub>	Peso molecular promedio en número
mp	Temperatura de fusión
bp	Temperatura de ebullición
Pv	Presión de Vapor
cal	Calorías
Eps'	Permitividad dieléctrica
Tan	Pérdida dieléctrica

## RESUMEN

El copolímero en bloque de estireno-etileno-butileno-estireno (SEBS) se caracteriza, entre otros aspectos, por ser un elastómero dieléctrico (ED). Los EDs se han empleado en el desarrollo de dispositivos capaces de imitar el comportamiento de músculos y estructuras biológicas. Estos dispositivos en base de ED, conocidos como actuadores, son capaces de exhibir cambio de forma como respuesta a una descarga eléctrica. Para que estos actuadores puedan exhibir eficientemente este cambio de forma, los ED que los constituyen deben ser flexibles y tener alta constante dieléctrica.

En esta tesis se estudió el uso de nanopartículas del tipo perovskita de alta constante dieléctrica como material de relleno en SEBS y su influencia sobre las propiedades dieléctricas y mecánicas de los nanocompositos resultantes. Las nanopartículas utilizadas fueron titanato de bario ( $\text{BaTiO}_3$ ), titanato de estroncio ( $\text{SrTiO}_3$ ) o titanato de bario y estroncio ( $\text{BaTiO}_3\text{-SrTiO}_3$ ). Asimismo, se preparó SEBS injertado con ácido itacónico (SEBS-g-AI), alcanzando un porcentaje de injerto de ácido itacónico (AI) de 2.06 % en peso. Se empleó SEBS-g-AI para facilitar la dispersión homogénea de nanopartículas tipo perovskita en la matriz del SEBS. Asimismo, se evaluó el uso de dioctilftalato, dioctilsebacato y trifenilfosfato como plastificantes de SEBS para modular las propiedades mecánicas de los nanocompositos.

El uso de dioctilftalato como plastificante permitió prevenir el aumento drástico de la rigidez promovido por el uso de las nanopartículas del tipo perovskita. Por ejemplo, el nanocomposito que contiene 20 phr (partes por 100 de polímero) de dioctilftalato y 10 phr de nanopartículas de  $\text{SrTiO}_3$  presentó menor rigidez que el SEBS, donde el módulo de Young disminuyó 11%. El módulo de Young del nanocomposito con 30 phr de  $\text{BaTiO}_3$  aumentó 35 % comparado con SEBS sin afectar la elongación a la rotura del composito.

Por otro lado, la adición de nanopartículas del tipo perovskita al SEBS promovió cambios discretos de las propiedades dieléctricas. Se observó que la adición de 30 phr de  $\text{BaTiO}_3$ - $\text{SrTiO}_3$  aumentó en 19 % la constante dieléctrica y en 2.6 % la pérdida dieléctrica del nanocomposito comparado con SEBS.

**PREPARATION AND CHARACTERIZATION OF NANOCOMPOSITES BASED ON SEBS  
AND BaTiO<sub>3</sub>, SrTiO<sub>3</sub> and (BaTiO<sub>3</sub>) - (SrTiO<sub>3</sub>) NANOPARTICLES**

**ABSTRACT**

The styrene-ethylene-butylene-styrene block copolymer (SEBS) is characterized, among other aspects, as being a dielectric elastomer (ED). The EDs have been used in the development of devices capable of imitating the behavior of muscles and biological structures. These ED-based devices, known as actuators, are capable of exhibiting shape change in response to an applied electric current. In order for these actuators to efficiently exhibit this shape change, the EDs that constitute them must be flexible and have a high dielectric constant.

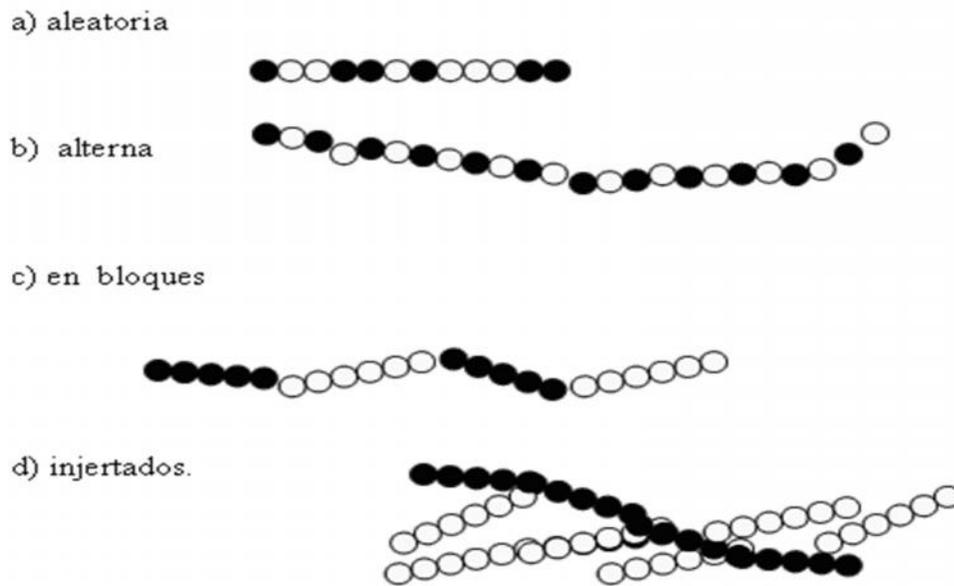
In this thesis different perovskite-type nanoparticles of high dielectric constants were used as filler materials in SEBS and their influence on the dielectric and mechanical properties of the resulting nanocomposites was studied. The nanoparticles used were barium titanate (BaTiO<sub>3</sub>), strontium titanate (SrTiO<sub>3</sub>) or barium and strontium titanate (BaTiO<sub>3</sub>-SrTiO<sub>3</sub>). Likewise, SEBS grafted with itaconic acid (SEBS-g-IA) was prepared, reaching a maximum of 2.06 % by weight of grafted itaconic acid (IA). SEBS-g-IA was used to facilitate the homogeneous dispersion of perovskite type nanoparticles in the SEBS matrix. Likewise, the use of dioctyl phthalate, dioctylsebacate and triphenyl phosphate as plasticizers for SEBS was evaluated to modulate the mechanical properties

of the nanocomposites. The use of dioctylphthalate as plasticizer allowed to prevent the drastic increase of rigidity of the SEBS promoted by the use of the perovskite type nanoparticles. The nanocomposite containing 20 phr (parts per 100 polymer) of dioctylphthalate and 10 phr of SrTiO<sub>3</sub> nanoparticles presented lower stiffness than SEBS, where the Young's modulus decreased by 11%. However, the Young's modulus of the nanocomposite with 30 phr of BaTiO<sub>3</sub>, increased by 35% compared with that of SEBS but without affecting the elongation at breakage of the composite.

## 1. INTRODUCCIÓN

Los polímeros que se componen por dos o más unidades monoméricas diferentes se denominan copolímeros (los que tienen unidades monoméricas iguales son los homopolímeros), las cuales poseen gran versatilidad, ya que se puede modificar su estructura química de forma controlada y por ende, sus propiedades.

Las unidades monoméricas que contiene el copolímero son determinantes de su estructura química, pero también lo es la forma en que se ordenan o distribuyen a lo largo de la cadena [1]. Es por esto que las cadenas de copolímero pueden organizarse en variadas formas: copolímeros alternados, en los que un monómero se alterna con otro sucesivamente de forma ordenada; copolímeros al azar o aleatorios que tienen dispuestas sus unidades monoméricas aleatoriamente en la cadena del polímero; copolímeros en bloque que tienen unidades iguales consecutivas en la cadena, bloques de monómero A unido a bloques de monómero B. Además, existen copolímeros con estructuras ramificadas, preparados por unión o injerto de bloques de monómero A en cadenas de polímero B. Las representaciones de diferentes tipos de copolímeros se visualizan en la Figura 1.

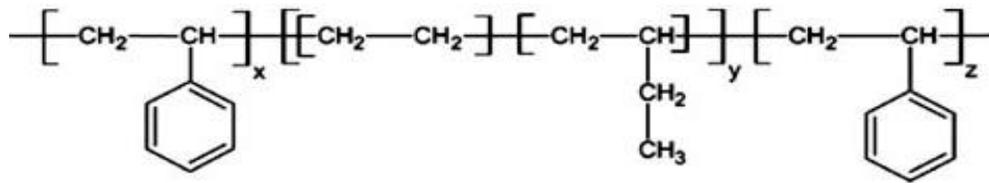


**Figura 1.** Estructuras de diferentes tipos de copolímeros.

En los copolímeros en bloque y de injerto, cada bloque posee las propiedades del homopolímero correspondiente, mientras que los copolímeros alternados y aleatorios presentan propiedades intermedias a las de los correspondientes homopolímeros. Un ejemplo de copolímero en bloque es el copolímero tribloque de estireno-b-(etileno-co-butileno)-b-estireno, (SEBS), que posee dos bloques de poliestireno en los extremos y un bloque central de poli(etileno-co-butileno) (Figura 2).

El SEBS se ha convertido en un copolímero de gran interés para el área académica e industrial. Esto debido a su elasticidad, termoplaticidad, estabilidad termo-oxidativa, resistencia a los rayos UV, alta temperatura de servicio y buenas propiedades a baja temperatura. SEBS es un copolímero de

fases múltiples que contiene dominios más rígidos de poliestireno (PS) vítreo que actúan como enlaces físicos cruzados con los bloques intermedios más elásticos de poli(etileno-co-butileno) (PEB) [2].



**Figura 2.** Estructura del SEBS.

### 1.1 El SEBS, un elastómero termoplástico

Los elastómeros son polímeros que a diferencia de otros polímeros como los termoplásticos, poseen un alto grado de elasticidad, ya que pueden ser deformados considerablemente y volver a su forma inicial una vez que la fuerza de deformación deja de aplicarse [1].

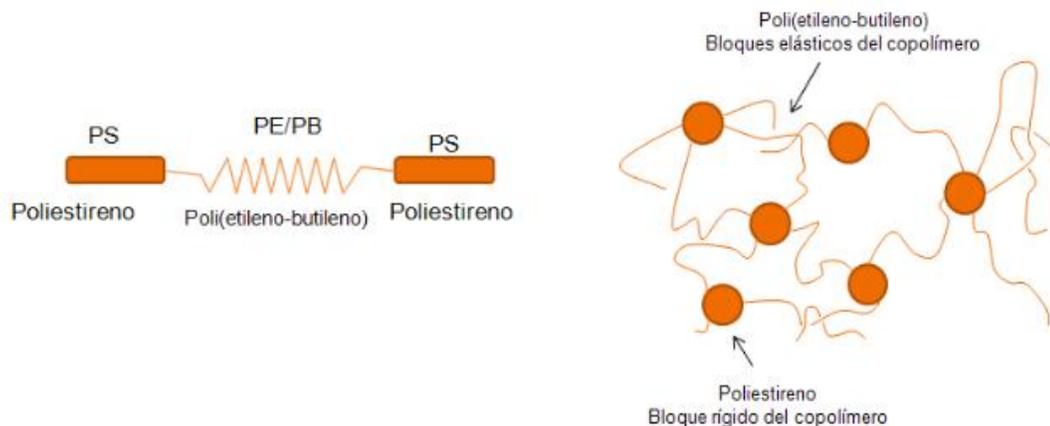
Esta deformación reversible se debe a la naturaleza flexible de las cadenas poliméricas que los componen, ya que contarían con un considerable volumen libre entre ellas. Las cadenas alifáticas favorecerían a este comportamiento. Los elastómeros típicos son los polímeros amorfos sin tendencia a cristalizar, sus cadenas poliméricas se encuentran parcialmente entrecruzadas (vulcanizados) y poseen bajas temperaturas de transición vítrea (Tg).

Entre los elastómeros más utilizados se encuentra el caucho natural y cauchos sintéticos, tales como el copolímero de butadieno y estireno (SBR), producido por medio de polimerización vía radicales libres. Estos elastómeros sintéticos son tan competitivos en el mercado como el caucho natural. Además cubren parte de la demanda para las manufacturas de partes y piezas de caucho, tales como los neumáticos para automóviles [1].

El entrecruzamiento de los polímeros puede ser reversible o irreversible, dependiendo de la naturaleza del mismo entrecruzamiento. En el caso de los cauchos, una de sus desventajas es que su entrecruzamiento no es reversible, ya que el entrecruzamiento se debe a la formación de enlaces covalentes [3], lo que no permite que puedan ser reciclados mediante los procesos de reciclaje convencionales empleados para los polímeros termoplásticos. Sin embargo, los elastómeros termoplásticos pueden ser considerados como materiales alternativos a los cauchos, ya que no solo poseen buenas propiedades mecánicas, sino también se pueden reciclar por los procesos típicos de los polímeros termoplásticos [1]. Esto se debe a que su entrecruzamiento puede ser revertido ya sea, por ejemplo mediante aumento de temperatura, aplicación de presión, campo magnético o cambiando el pH [3]. Esto es posible ya que el entrecruzamiento reversible es de carácter físico que involucra fuerzas secundarias [4], como por ejemplo iónicas, hidrofóbicas, puentes de hidrógeno (intramolecular o intermolecular). Una de las claves de esta diferencia en

entrecruzamiento de carácter físico o químico, es que un elastómero termoplástico - con entrecruzamiento físico - está compuesto por dos fases o microdominios distintos, una elastomérica y otra más rígida o restringida (Figura 3), siendo solo esta última la parte de entrecruzamiento [5]. Esto hace que los elastómeros termoplásticos puedan ser procesados fácilmente tal como los polímeros termoplásticos, debido a que sus cadenas no están enlazadas covalentemente.

Por eso, los elastómeros termoplásticos son utilizados con múltiples propósitos en varias aplicaciones. Este tipo de materiales combinan las propiedades mecánicas de los elastómeros vulcanizados y de los termoplásticos, llegando a reemplazar a estos últimos.



**Figura 3.** Distinción de los microdominios en SEBS.

Una de las características más importantes del SEBS es su clasificación como un elastómero dieléctrico (ED), por lo que será utilizado para este estudio. Los

elastómeros dieléctricos pueden responder a un campo eléctrico aplicado, cambiando su forma y tienen el potencial de imitar el comportamiento muscular. Esto permite el desarrollo de actuadores ligeros, energéticamente eficientes y silenciosos [6-8].

En el año 2000 los investigadores del Instituto de Investigación de Stanford (Stanford Research Institute) reportaron por primera vez grandes grupos de elastómeros dieléctricos en una publicación en Science [8, 9]. Desde ese trabajo original, los elastómeros dieléctricos se reconocen para proporcionar la mejor combinación de propiedades eléctricas y mecánicas para lograr una verdadera actuación similar a la muscular, con una densidad de trabajo de 10 y 150 kJ/m<sup>3</sup> para silicona y elastómeros acrílicos, respectivamente, en comparación con 40 kJ/m<sup>3</sup> en músculo esquelético de mamíferos [8, 10]. La investigación inicial en este campo se centró en la identificación de las condiciones de trabajo apropiadas, diseños y configuraciones. En los últimos años, un número cada vez mayor de grupos de investigación ha comenzado a desarrollar nuevas formulaciones para ED [8].

Los actuadores son dispositivos que corresponden esencialmente a condensadores obedientes. Estos se componen de una delgada película de un elastómero dieléctrico y dos electrodos obedientes que recubren a esta película. Este dispositivo se une a una fuente de alimentación que provee el potencial eléctrico necesario para inducir el cambio de forma. En la literatura se sugieren estrategias para mejorar el desempeño de los elastómeros dieléctricos en

actuadores. Estas estrategias son disminuir la rigidez del elastómero dieléctrico y aumentar su permitividad dieléctrica. Se entiende por permitividad dieléctrica como un parámetro fundamental de propagación del campo eléctrico, la tendencia de un material a polarizarse como consecuencia del campo eléctrico aplicado.

## **1.2 Aumento de la permitividad dieléctrica como método para mejorar el rendimiento de actuación de los dispositivos de elastómeros dieléctricos**

El objetivo de esta tesis no es estudiar o preparar actuadores, sí lo es estudiar los cambios de propiedades eléctricas y mecánicas de un polímero, el SEBS. Éste será modificado, con el objetivo de eventualmente preparar un actuador más eficiente. En ese sentido, es que en general se ha visto que son diversos los métodos para mejorar el rendimiento de actuación de los dispositivos de elastómeros dieléctricos, ya sea por la reducción del espesor de la película DE, a través de un estiramiento previo de la membrana [8, 9]; mediante el aumento de la flexibilidad, con la reducción de la rigidez mecánica del elastómero dieléctrico, usando por ejemplo plastificantes; y por el incremento de la permitividad o constante dieléctrica del polímero [8].

Muchos sistemas de composites han sido propuestos con el fin de reducir el voltaje operacional del elastómero dieléctrico a través del aumento de la constante dieléctrica [11]. En elastómeros dieléctricos, el aumento de la

permitividad de la película produce un aumento directo en su capacitancia, reduciendo así la intensidad requerida del campo eléctrico.

El aumento de la permitividad dieléctrica se ha investigado a través de tres enfoques diferentes:

La modificación química de la estructura del elastómero. Por ejemplo, en un estudio se realizó un injerto de polianilina (PANI) hasta 2.0% en volumen de un copolímero termoplástico (anhídrido maleico injertado con SEBS (SEBS-g-MA)), lo que aumentó la permitividad dieléctrica en aproximadamente 470% sobre la matriz bruta [8].

Por adición de rellenos conductores a polímeros elastoméricos. Esto facilita la polarización de la interfase relleno conductor/matriz polimérica cuando son sometidos a un campo eléctrico, exhibiendo un aumento de la constante dieléctrica. Para que este aumento de constante dieléctrica permita el uso de estos compositos en actuadores, los compositos no deben ser conductores. Es decir la concentración de relleno conductor debe estar por debajo del umbral de percolación eléctrica. A esta estrategia se le denomina como “sub-percolativa” [8].

Por adición de rellenos cerámicos de compuestos inorgánicos con alta permitividad dieléctrica, como el  $\text{BaTiO}_3$  a una matriz polimérica de un elastómero para formar un composito de mayor permitividad dieléctrica que el polímero inicial. Esto, mientras se mantiene la naturaleza dieléctrica del relleno inorgánico [8, 12, 13].

Mezclas de polímeros, donde la idea es similar al enfoque de composites, pero utilizando dos polímeros, miscible o inmiscible, para obtener materiales novedosos con propiedades atractivas.

En esta tesis se utilizó el segundo enfoque para aumentar la permitividad dieléctrica del SEBS. Los actuadores en base de SEBS necesitan potenciales eléctricos menores que los actuadores a base de silicona para exhibir un cambio de forma ( $>27 \text{ V}/\mu\text{m}$ ,  $<136 \text{ V}/\mu\text{m}$ ). Además, SEBS es un polímero comercial de bajo costo. Esto indica que la selección de SEBS para la preparación de actuadores es una alternativa atractiva y que puede derivar en la obtención de actuadores más eficientes y de menor costo.

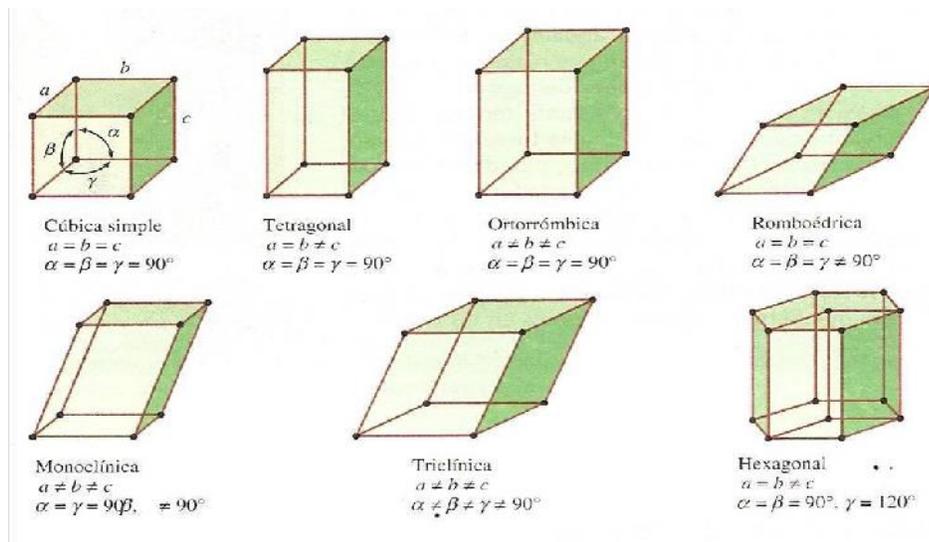
Para aumentar la permitividad dieléctrica del SEBS se utilizará los materiales del tipo perovskita, como el titanato de bario ( $\text{BaTiO}_3$ ), el titanato de estroncio ( $\text{SrTiO}_3$ ) y el titanato de estroncio y bario ( $(\text{BaTiO}_3)(\text{SrTiO}_3)$ ) [14, 15].

### **1.3 Materiales del tipo perovskita**

Los materiales del tipo perovskita se caracterizan por poseer estructura tipo  $\text{ABO}_3$ , donde A denota un catión diferente a B. Dependiendo de su composición química, pueden presentar ciertas propiedades físicas tales como comportamiento ferroeléctrico, dieléctrico, piroeléctrico o piezoeléctrico [16-18].

La estructura ideal de la perovskita es una red cúbica (Figura 4). Aunque pocos compuestos tienen esta estructura cúbica ideal, muchos óxidos tienen variantes ligeramente distorsionadas con menor simetría, por ejemplo, hexagonales u

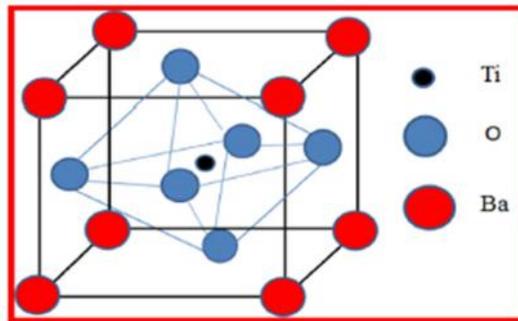
ortorrómbicas. Hay varios tipos de distorsiones en la estructura de perovskita, los que están fuertemente relacionadas con sus propiedades, en particular las ferroeléctricas o ferromagnéticas [16]. Debido a estas propiedades, las perovskitas tienen una gran importancia industrial y un gran potencial para la tecnología de punta, especialmente el ferroeléctrico pseudocúbico, BaTiO<sub>3</sub>.



**Figura 4.** Tipos de celdas unitarias.

Son tres los factores principales que se identifican como la posible causa de la distorsión en la estructura de la perovskita: los efectos del tamaño de los átomos, las desviaciones de la composición ideal y el efecto Jahn-Teller [19]. Es difícil distinguir que una distorsión de cierto óxido de perovskita se puede asignar a un solo efecto. En la mayoría de los casos, varios factores podrían actuar juntos en la estructura.

De los tres materiales del tipo perovskita indicados en esta tesis, el  $\text{BaTiO}_3$  (Figura 5) ha sido el más estudiado. Se caracteriza por presentar una permitividad relativa muy alta y pérdida dieléctrica baja.  $\text{BaTiO}_3$  es una cerámica muy estable y exhibe propiedades ferroeléctricas a la temperatura ambiente y por encima de ella [20, 21].



**Figura 5.** Estructura de perovskita tipo  $\text{ABO}_3$ , celda unitaria de  $\text{BaTiO}_3$ .

El titanato de Bario posee una estructura de celda tipo  $\text{ABO}_3$ . La carga negativa se localiza en el átomo de oxígeno. Cuando se aplica el campo eléctrico, los cationes de Bario y Titanio se mueven en la dirección opuesta a la del átomo de oxígeno. Por lo tanto, se crea un momento dipolar neto en la celda unitaria.

De acuerdo con la teoría de Slater [16], el campo electrostático se ve fuertemente afectado por los átomos de oxígeno, por lo tanto, se genera un gran momento dipolo en  $\text{BaTiO}_3$ . Este óxido de perovskita se somete a transmisión en tres fases con su temperatura decreciente: de fase cúbica a tetragonal y luego de tetragonal a ortorrómbica y de fase ortorrómbica a fase

romboédrica [22, 23]. A medida que la temperatura aumenta, son otros los cambios de fase que se manifiestan, de tetragonal a cúbica y de cúbica a hexagonal.

A temperatura ambiente, la estructura cristalina del BaTiO<sub>3</sub> es cúbica en la superficie, pero tetragonal en el *bulk*, una zona de transición separa ambas fases. Cuando los cristalitas de BaTiO<sub>3</sub> tienen tamaño por debajo de unos pocos micrómetros, la proporción fase cúbica/tetragonal se altera, produciendo la desaparición de cualquier fase tetragonal no distorsionada. Así, si el tamaño de cristal es suficientemente pequeño, su estado ferroeléctrico desaparece y es reemplazado por un estado superparaeléctrico [24], que corresponde a una clase de comportamiento dieléctrico [25].

Pese a todas sus buenas propiedades, es necesario que los materiales tipo perovskita, que en este caso son nanopartículas (partículas más pequeñas que 100 nanómetros, es decir milmillonésima parte de un metro), estén homogéneamente dispersas en la matriz polimérica para promover un aumento significativo en la permitividad dieléctrica, esa dispersión homogénea no la pueden lograr por sí solas. Para favorecer la dispersión homogénea de las nanopartículas de materiales del tipo perovskita en polímeros de naturaleza apolar, como es el caso de SEBS, se puede recurrir a agentes compatibilizantes.

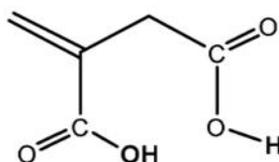
## 1.4 Compatibilizantes

Un problema clave en los composites de SEBS, que limita su aplicación, es la mala adhesión de los rellenos con la matriz polimérica. Esto puede afectar negativamente la dispersión homogénea de la carga en el polímero y las propiedades eléctricas y mecánicas. Hasta el 2016 se han informado sólo unos pocos intentos de superar este problema en composites de SEBS [2]. Se ha intentado la modificación de la matriz de SEBS mediante el injerto de grupos funcionales polares (anhídrido maleico o ácido acrílico) en el bloque intermedio (EB), con el fin de mejorar la dispersión de nanoarcilla y la estabilidad térmica de los materiales compuestos resultantes [2].

Los compatibilizantes son compuestos que tienen como función promover la interacción entre materiales que son incompatibles entre sí (incluso mezclas de polímeros) y que tienden a no formar mezclas homogéneas. La capacidad de estos agentes compatibilizantes es la de promover interacciones específicas entre los componentes de una mezcla, tales como puentes de hidrógeno, dipolares, entre otros. Los compatibilizantes, muestran también una actividad interfacial, es decir, son capaces de ubicarse en la interfase, reduciendo la tensión interfacial al promover interacciones específicas [1].

Entre los diferentes tipos de compatibilizantes, se destacan los polímeros apolares injertados con moléculas que poseen grupos polares, como por ejemplo SEBS injertado con anhídrido maleico o con ácido itacónico (SEBS-g-

AI) o, con su derivado monometilitaconato (SEBS-g-MMI). Estos han demostrado ser un eficiente agente compatibilizante en estudios previos [1, 26]. En esta tesis se utilizó el ácido itacónico (AI), un ácido dicarboxílico, que proviene de fuentes naturales y renovables (Figura 6). Debido a su doble funcionalidad y bajo costo constituye una alternativa muy atractiva para la obtención de compatibilizante a base de SEBS.

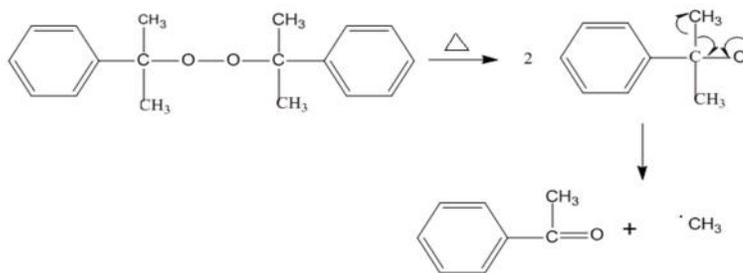


**Figura 6.** Estructura del ácido itacónico.

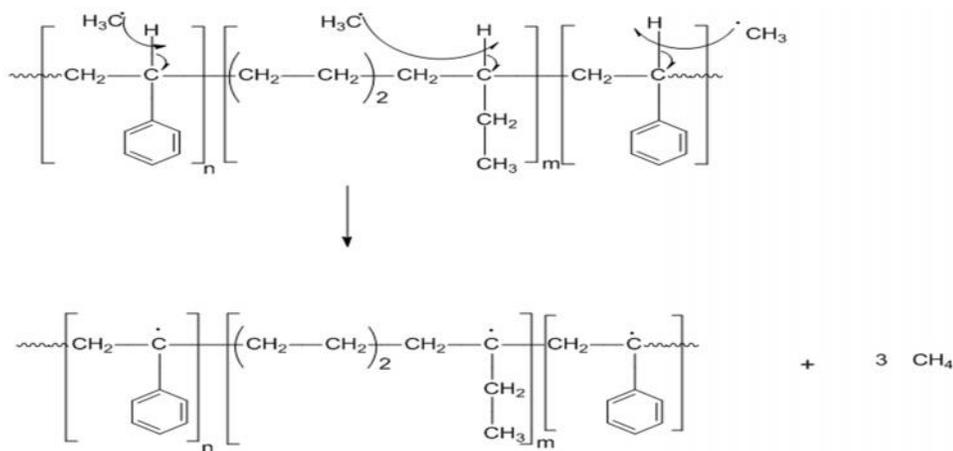
Al comparar la funcionalización de un polímero mediante la reacción por injerto con ácido itacónico o monometilitaconato, en general, se obtienen mejores propiedades mecánicas y térmicas con el AI, quizás debido a la mayor polaridad del AI comparado con su derivado monometilitaconato [27]. Es por eso, que se optó usar el AI en lugar del MMI como monómero de injerto. Para catalizar la reacción, es necesario usar un peróxido orgánico, en este caso se utilizó el peróxido de dicumilo.

La primera etapa del mecanismo de reacción de injerto es la abstracción del hidrógeno de carbonos terciarios del SEBS, por ataque de radicales producidos por la descomposición térmica del peróxido de dicumilo (Figura 7), lo que resulta en la formación de macroradicales de SEBS (Figura 8). La abstracción

de hidrógeno de los carbonos terciarios de SEBS es ampliamente aceptada por criterios de estabilidad del radical formado.



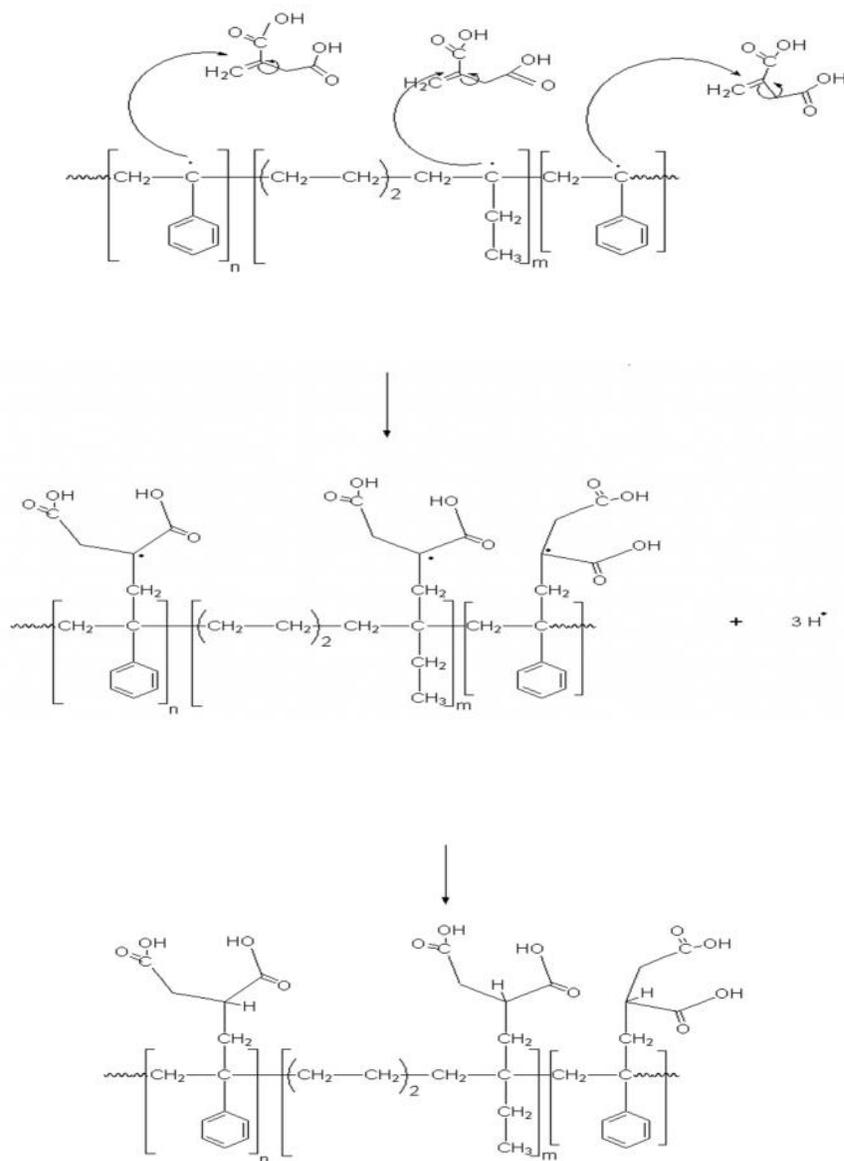
**Figura 7.** Mecanismo de descomposición del peróxido de dicumilo por ruptura homolítica de enlace oxígeno-oxígeno.



**Figura 8.** Mecanismo de formación de macroradicales del SEBS.

La segunda etapa viene dada por la adición del radical formado en la cadena polimérica, sobre el doble enlace del monómero de AI, observándose un reordenamiento electrónico (Figura 9). Se forma un enlace covalente entre la

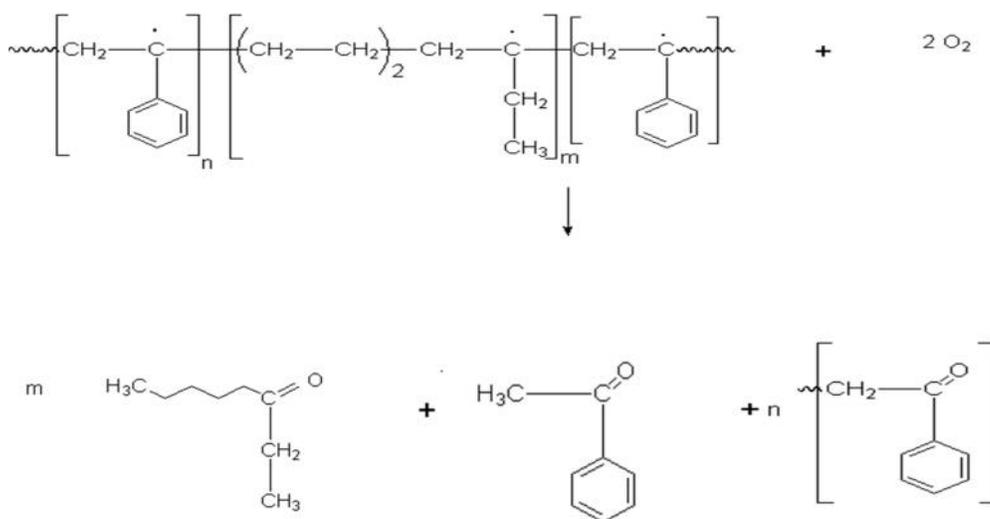
cadena polimérica y el AI, quedando en la estructura del AI un radical. Este radical, posteriormente en la etapa final de reacción forma un enlace con un hidrógeno radicalario. El hidrógeno radicalario pudo haber sido formado en la primera etapa al formar el macroradical inicial.



**Figura 9.** Mecanismo de reacción de injerto de AI en SEBS.

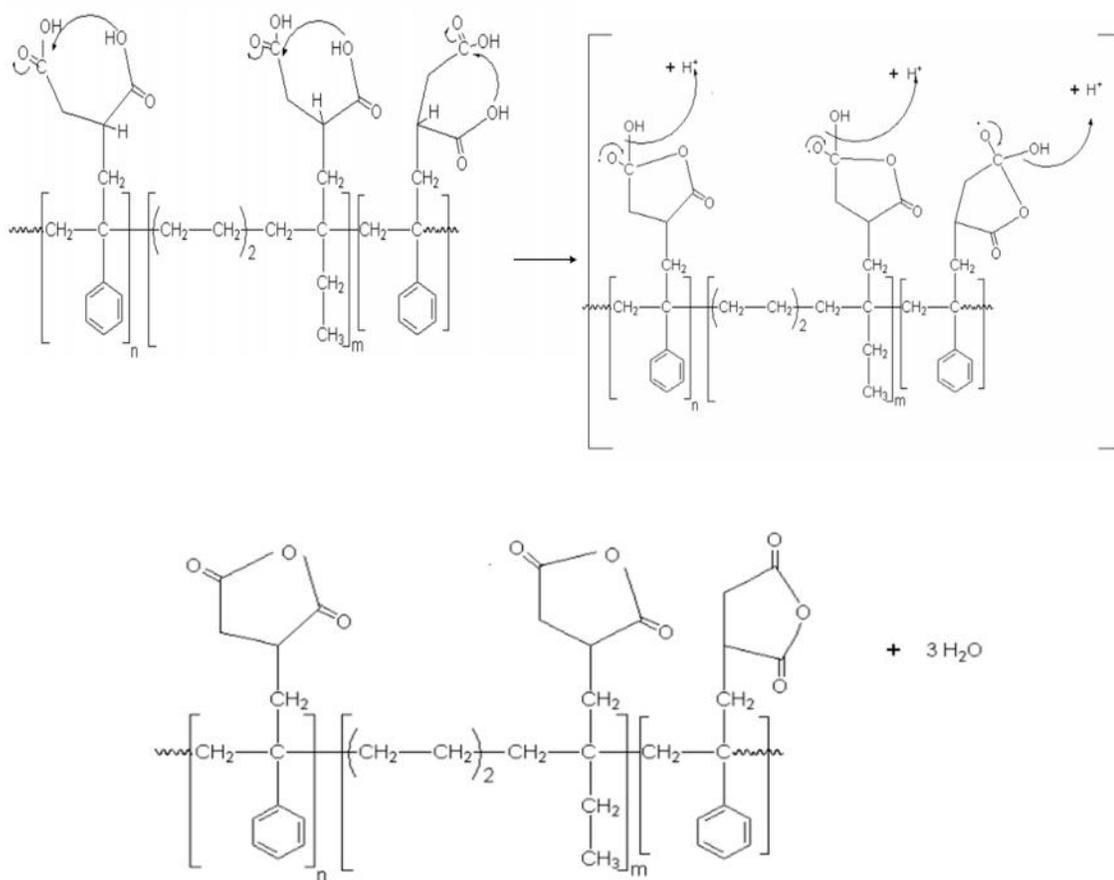
**Reacciones secundarias:** Las reacciones secundarias están en competencia con la reacción de injerto y han sido descritas previamente. La eficiencia del injerto disminuye como la consecuencia de estas reacciones secundarias. Además, pueden ocurrir las siguientes reacciones durante la reacción de injerto.

**Reacción de oxidación del SEBS:** El radical del SEBS puede sufrir degradación como producto de la reacción con el oxígeno que pueda encontrarse en el medio, procediendo la oxidación de éste (Figura 10). Este proceso puede ser inhibido trabajando en medio inerte ( $N_2$ ) y, por la adición de antioxidantes. Esta reacción puede dar grupos carbonilos terminales o en medio de la cadena, los que eventualmente se podrían identificar en IR.



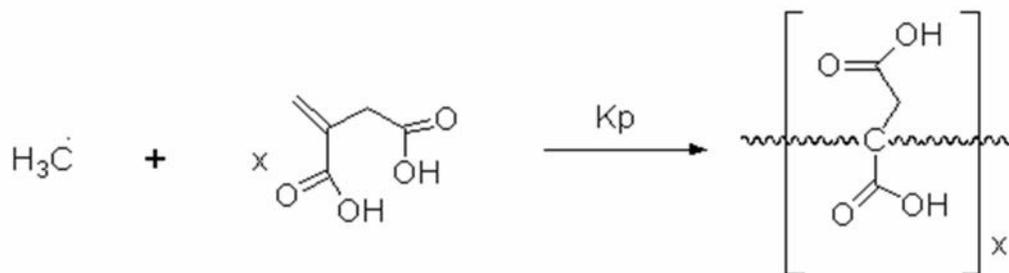
**Figura 10.** Mecanismo de reacción de oxidación del SEBS.

**Reacción de formación de anhídrido:** Se ha observado que en el caso de usar monómeros dicarboxílicos como el AI, es posible que en presencia del peróxido utilizado una fracción del monómero, una vez injertado, forme estructuras cíclicas (anhídridos) que pueden ser distinguidas en IR. La formación de anhídridos ha sido observada a través de reacciones de deshidratación / de-esterificación de monoésteres de AI, ya sea de forma intramolecular o intermolecular (Figura 11) [1].



**Figura 11.** Mecanismo de la reacción de formación de anhídrido.

**Reacción de homopolimerización:** En la secuencia de reacciones que conduce al injerto de un monómero vinílico, es posible que tenga lugar la homopolimerización del monómero (Figura 12). Esto, al considerar que los radicales producidos por la descomposición del peróxido orgánico pueden iniciar la homopolimerización del monómero a injertar [1].



**Figura 12.** Reacción de homopolimerización del ácido itacónico.

### 1.5 Uso de plastificantes para la modulación de la rigidez del SEBS

La adición de nanopartículas a un elastómero como SEBS puede reducir la flexibilidad del nanocomposito resultante. Esta disminución indeseada de la flexibilidad puede ser prevenida mediante la inclusión de aditivos denominados plastificantes, lo que se debe verificar mediante el estudio de propiedades mecánicas del polímero modificado.

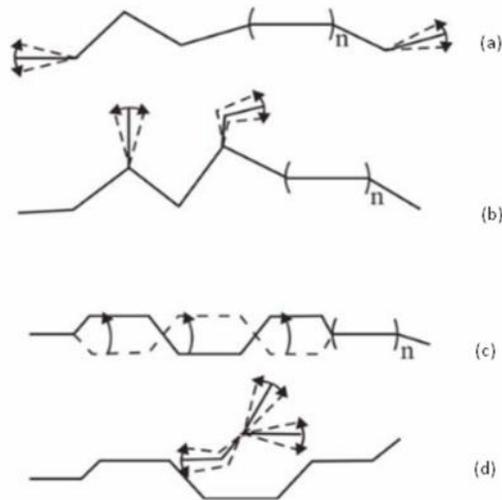
Los plastificantes son sustancias que al ser incorporadas en un material aumentan su procesabilidad y flexibilidad a través de la acción de disolvente o

lubricante. Los plastificantes pueden disminuir la temperatura de transición vítrea del material, reducir la viscosidad del fundido, mejorar el flujo y aumentar la resiliencia del material a baja temperatura. La mayoría de los plastificantes son compuestos orgánicos líquidos no volátiles o sólidos de bajo punto de fusión, como dioctilftalato o ácido esteárico.

Se han sintetizado numerosos compuestos que pueden ser empleados como plastificantes. Modern Plastics Encyclopedia (1993) indica que existen más de 3.509 plastificantes que se pueden emplear en diferentes matrices poliméricas. Sin embargo, los plastificantes derivados de ésteres ftálicos son los más empleados por su versatilidad, desempeño y bajo costo.

***Plastificación:*** La plastificación es el proceso en el cual las moléculas del plastificante disminuyen la formación de enlaces secundarios, conocidos como las fuerzas de Van der Waals, entre las cadenas de un polímero. Esto aumenta la movilidad de las cadenas poliméricas y reduce su grado de cristalinidad. El concepto de plastificación se refiere principalmente a los cambios de propiedades mecánicas y térmicas de un polímero dado, lo que involucra: a) disminución de la rigidez a temperatura ambiente; b) disminución de la temperatura de transición vítrea ( $T_g$ ); c) aumento de la elongación a la ruptura del polímero a temperatura ambiente; d) el módulo de Young o rigidez del polímero disminuye y la flexibilidad del polímero incrementa [28].

**Teoría del volumen libre de Sears y Darby** [29,30]: La teoría del volumen libre propone que entre las cadenas de un polímero existen espacios no ocupados denominado el volumen libre que permite libertad de movimiento. A mayor volumen libre mayor facilidad de movimiento de las moléculas o partes de las mismas, y por tanto mayor flexibilidad y menor Tg. Se puede conseguir un aumento del volumen libre aumentando los grupos terminales (introduciendo ramificaciones o disminuyendo el peso molecular), o aumentando la temperatura (Figura 13). La adición de pequeñas moléculas de plastificante con cadenas flexibles implica gran cantidad de volumen libre. La teoría del volumen libre está ampliamente difundida. Sin embargo no explica aspectos básicos de la plastificación, como por qué algunos compuestos son útiles como plastificantes y otros no, ni el hecho de que algunos polímeros se plastifican con facilidad mientras que otros no lo hacen.



**Figura 13.** Efecto sobre el volumen libre de: a) los grupos terminales, b) ramificaciones, c) vibraciones como consecuencia del aumento de la temperatura y d) la adición de plastificantes.

**Requerimientos de plastificantes:** Los plastificantes deben reunir ciertos requerimientos como la baja volatilidad, estabilidad a cambios de temperatura, estabilidad a la luz, ser inodoro y que todas las fuerzas intermoleculares involucradas entre plastificante y plastificante, entre polímero y polímero y entre plastificante y polímero sean del mismo orden de magnitud. Sin embargo, existen otros criterios importantes, [28] tales como:

- **Poder solvente:** el plastificante debería, en la mayoría de los casos, tener un alto grado de poder solvente del polímero, esto ayuda más en polímeros con zonas cristalinas, pues permite su permanencia en la matriz polimérica.

- **Compatibilidad:** El plastificante debe ser compatible con el polímero. Algunos factores que afectan la compatibilidad de un plastificante con un determinado polímero son la polaridad y su peso molecular. Si el plastificante contiene grupos polares o polarizables tales como los ftalatos y los fosfatos de arilo, la resistencia a la tracción del polímero-plastificado será mayor, pero su flexibilidad sólo mejorará moderadamente, ya que habrá puntos de alta cohesión en muchas zonas de las cadenas del polímero de forma similar a cuando el polímero se encuentra sin plastificar.
- **Permanencia:** Depende del tamaño de la molécula del plastificante y en su velocidad de difusión en el polímero. A mayor tamaño de la molécula de plastificante, menor es su presión de vapor o volatilidad, por lo que su permanencia en el polímero será mejor. Otros factores, como la polaridad o los puentes de hidrógeno afectan la presión de vapor del plastificante. A mayor velocidad de difusión del plastificante en el polímero, su permanencia en el polímero es menor.
- **Estructura química del plastificante:** En general los plastificantes compuestos por moléculas alifáticas son mejores que los compuestos por grupos aromáticos o grupos voluminosos, ya que disminuyen más la Tg. Comparando los plastificantes de estructuras lineales alifáticas con las ramificadas, generalmente se encuentran que los plastificantes con

estructura lineales alifáticas son más eficientes para bajar la Tg del polímero que aquellos con estructura ramificada.

Por lo tanto, la elección de un buen plastificante requiere características que difícilmente se encuentran de forma simultánea en un solo compuesto.

Existen otros factores que se oponen a la plastificación, tales como:

**Fuerzas intermoleculares:** La principal función del plastificante es limitar las interacciones entre las cadenas poliméricas, lo que depende de la estructura química y la conformación del polímero.

Posibles fuerzas intermoleculares son:

- **Fuerzas de dispersión:** Las fuerzas de dispersión constituyen el principal componente de las fuerzas intermoleculares y ocurren entre moléculas no polares, como por ejemplo benceno o polietileno, en las que pueden aparecer dipolos instantáneos.
- **Fuerzas de inducción:** Surge cuando un grupo funcional polar en una molécula causa un dipolo permanente y, este dipolo permanente es inducido a la molécula vecina. Este efecto es particularmente fuerte en compuestos aromáticos debido a la mayor polarizabilidad y fácil desplazamiento de los electrones .

- **Interacciones Dipolo-Dipolo:** Interacción directa entre grupos polares de dos moléculas. Por ejemplo, la interacción de los plastificantes que contienen grupos ésteres con polímeros de carácter polar.
- **Puentes de Hidrógeno:** La distancia entre los puentes de hidrógeno y la cadena polimérica son importantes, mientras más cerca se encuentre, más se opondrá a la penetración del plastificante. Por otro lado, con el aumento de la temperatura, la atracción intermolecular debida a los puentes de hidrógeno, disminuye notoriamente a causa del movimiento browniano que influye sobre la orientación requerida de las moléculas.

***Densidad de energía cohesiva y parámetro de solubilidad de Hildebrand***

[31]:

La densidad de energía cohesiva fue definida en 1931 por Scatchard como la energía de vaporización por unidad de volumen. Hildebrand luego propuso la raíz cuadrada de la densidad de energía cohesiva (CED) como un valor numérico identificativo del poder solvatante de un disolvente específico para un determinado soluto. Este valor numérico torna su relevancia en este caso pues permite discriminar a los plastificantes adecuados para un polímero, mientras más similares sean los valores de parámetro de solubilidad entre el plastificante y el polímero, mejor su poder solvente y por tanto da indicios de ser adecuado.

El parámetro de solubilidad está definido por la ecuación 1.

$$(CED)^{\frac{1}{2}} = \delta = \left( \frac{\Delta E_{vap}}{V_{satd}} \right)^{1/2} = \left( \frac{\Delta U_{vap}}{V_{satd}} \right)^{1/2} = \left( \frac{\Delta H_{vap} - RT}{V_{satd}} \right)^{1/2} \quad (1)$$

La ecuación 1 suele ser adecuada para fluidos no polares (no electrolíticos). Donde  $\delta$  representa el parámetro de solubilidad de Hildebrand,  $E_{vap}$  es la energía cohesiva,  $V_{satd}$  es el volumen molar saturado,  $U_{vap}$  denota el cambio de energía tras la vaporización isotérmica del líquido saturado al estado de gas ideal (energía de una vaporización completa) [31] y  $H_{vap}$  es la entalpía de la vaporización, que implica que el calor de vaporización  $H_{vap}$  menos el volumen de trabajo ( $-RT$ , donde  $R$  = constante de gases y  $T$  (temperatura absoluta) es la energía requerida para mantener el estado líquido o la energía de cohesión. La división de este valor por el volumen molar  $V$ , corrige la densidad que conduce al término densidad de energía cohesiva. Los valores se informan en unidades  $MPa^{1/2}$ .

En general, si un plastificante logra disminuir considerablemente la  $T_g$  de un polímero, se dice que es eficiente. En literatura se encuentra que la  $T_g$  del SEBS depende de los microdominio del polímero, específicamente hay dos microdominios en el SEBS, uno que corresponde al estireno y otro que corresponde al etileno-butileno. Los valores de  $T_g$  del dominio etileno-butileno son mucho menores, debido a la mayor flexibilidad y elasticidad de sus cadenas. Esto a diferencia del poliestireno, en que los grupos aromáticos otorgan mayor rigidez al polímero. Las  $T_g$  de cada microdominio van variando según el porcentaje de estireno y etileno-butileno. En general, la  $T_g$  del bloque

etileno-butileno es alrededor de -50 °C y la Tg del bloque estireno alrededor de 100 °C.

Sin embargo, la eficiencia del plastificante puede ser medida no sólo a través de la disminución de la temperatura de transición vítrea, sino también por una dependencia de la temperatura con propiedades mecano-dinámicas, tales como el módulo. La prueba mecano-dinámica mide la respuesta de un material a una fuerza periódica o a su deformación por tal fuerza. Sin embargo, uno de los parámetros utilizados para caracterizar la flexibilidad o elasticidad de un material es el módulo de Young, que es un módulo que relaciona el esfuerzo con la deformación, cuando se aplica un esfuerzo longitudinal (de tensión o compresión) al material. Existe un valor constante para cada material, que se expresa en unidades de fuerza por unidad de área o pascales (Ecuación 2).

$$\text{Módulo de Young} = \left( \frac{\frac{F}{A}}{\frac{\Delta L}{L_0}} \right) = \left( \frac{F \times L_0}{A \times \Delta L} \right) \quad (2)$$

La Ecuación 2 muestra los parámetros que influyen el valor del módulo de Young, donde F es la fuerza aplicada para deformar al material, A es el área sobre la cual actúa,  $\Delta L$  es el cambio longitudinal experimentado y  $L_0$  es la longitud inicial de la probeta a ensayar. Se debe considerar que cuando  $\Delta L$  es mayor, significa que hubo más deformación del material antes de la rotura, es decir, teniendo este valor alto lleva a que a menor módulo de Young la elasticidad del material es mayor.

## **1.6 Caracterización y evaluación de propiedades de los nanocompositos**

La caracterización de todos los nanocompositos fue orientada a la medición de sus propiedades eléctricas tales como permitividad dieléctrica usando espectroscopia dieléctrica de banda ancha en un equipo de Alpha Novocontrol y propiedades mecánicas mediante mediciones de esfuerzo-deformación usando un equipo de ensayo universal en modo de tracción.

## **2. HIPÓTESIS**

Se preparan nanocompositos de materiales del tipo perovskita, logrando una buena dispersión de éstos mediante el uso de compatibilizante (SEBS-g-Al) y, esperando que estos nanocompositos mejoren sus propiedades dieléctricas, a través del aumento de la permitividad dieléctrica, lo que haría más eficiente su funcionamiento para un eventual actuador. Para evitar el aumento brusco de la rigidez de la matriz polimérica debido a la incorporación de materiales tipo perovskita, se usarán plastificantes.

### **3. OBJETIVOS**

#### **3.1 Objetivo general**

Preparar nanocompositos en base de SEBS y nanopartículas de BaTiO<sub>3</sub>, SrTiO<sub>3</sub> o (BaTiO<sub>3</sub>)-(SrTiO<sub>3</sub>), para mejorar las propiedades dieléctricas del SEBS y estudiar el efecto del uso de plastificantes para modular las propiedades mecánicas de los nanocompositos.

#### **3.2 Objetivos específicos**

- i. Preparar y caracterizar nanocompositos en base de SEBS y nanopartículas de BaTiO<sub>3</sub>, SrTiO<sub>3</sub> y (BaTiO<sub>3</sub>)-(SrTiO<sub>3</sub>) empleando SEBS-g-Al como compatibilizante.
- ii. Estudiar los cambios en propiedades dieléctricas de los nanocompositos de SEBS con materiales del tipo perovskita con respecto al SEBS.
- iii. Estudiar el efecto de plastificantes en las propiedades mecánicas de nanocompositos en base de SEBS / materiales tipo perovskita.

## 4. EXPERIMENTAL

### 4.1 Preparación de compatibilizante: injerto de ácido itacónico en SEBS

Las reacciones de funcionalización de poliolefinas mediante injerto, puede ser en solución o fase fundida. Sin embargo, las reacciones en solución presentan algunas dificultades, debido a que puede ocurrir transferencia con el solvente, disminuyendo la eficiencia de la reacción de injerto. Las reacciones llevadas a cabo en estado fundido se realizan a temperaturas mayores a la temperatura de fusión del polímero.

La reacción de injerto de ácido itacónico (AI) en SEBS se llevó a cabo en un mezclador Brabender (Figura 14) a 250 °C, con velocidad de mezclado de 75 rpm por 6 minutos.



**Figura 14.** Mezclador discontinuo Brabender-Plasticorder

Se mantuvo constante la concentración de iniciador peróxido de dicumilo y se varió el contenido de ácido itacónico entre 0.5 phr y 5 phr para preparar compatibilizantes (SEBS-g-AI). Luego de la reacción, el producto fue sometido a moldeo por presión mediante el uso de una prensa con platos calefaccionados (Figura 15) para obtener láminas para su posterior análisis por FTIR.



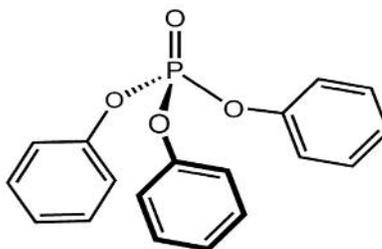
**Figura 15.** Prensa hidráulica empleada en la preparación de las películas poliméricas.

## 4.2 Preparación de películas de SEBS conteniendo diferentes tipos de plastificantes

Se prepararon películas a partir de solución de SEBS en tetracloruro de carbono conteniendo 10 phr y 20 phr de distintos plastificantes con el fin de evaluar, mediante la determinación de sus propiedades mecánicas, el tipo de plastificante y su concentración que proporciona mayor flexibilidad al SEBS. Se prepararon mezclas de SEBS con tres diferentes plastificantes: trifenilfosfato, dioctilftalato o dioctilsebacato cuyas estructuras se presentan en las Figuras 16, 17 y 18, respectivamente.

La elección de los plastificantes se basó en sus parámetros de solubilidad que son cercanos al del SEBS (32 % de estireno,  $M_w = 86.2 \text{ Kg/mol}$ ) con un valor de parámetro de solubilidad de  $8.38 (\text{cal/cm}^2)^{1/2}$ .

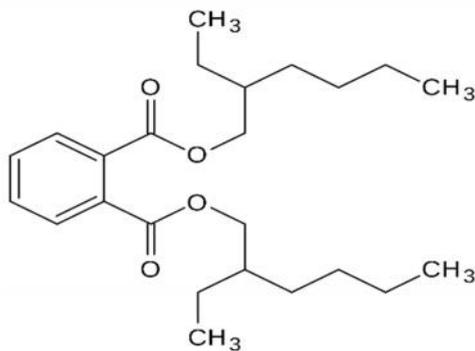
Trifenilfosfato:  $\delta = 8.6 (\text{cal/cm}^2)^{1/2}$ ;  $mp = -49 \text{ }^\circ\text{C}$ ;  $bp = 244 \text{ }^\circ\text{C}$ ;  
 $P_v = 1.3 \text{ mmHg}$  (200 °C)



**Figura 16.** Estructura del Trifenilfosfato.

Diocilftalato:  $i=7.9 \text{ (cal/cm}^2)^{1/2}$ ; mp= -50 °C; bp=384 °C;

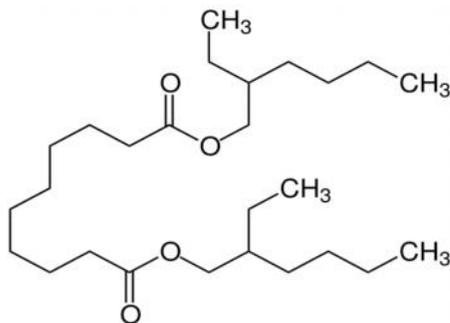
Pv=1.2 mmHg (93 °C)



**Figura 17.** Estructura de dioctilftalato.

Diocilsebacato:  $i=8.7 \text{ (cal/cm}^2)^{1/2}$ ; mp= -55 °C; bp=212 °C;

Pv=1.0 mmHg (212 °C)

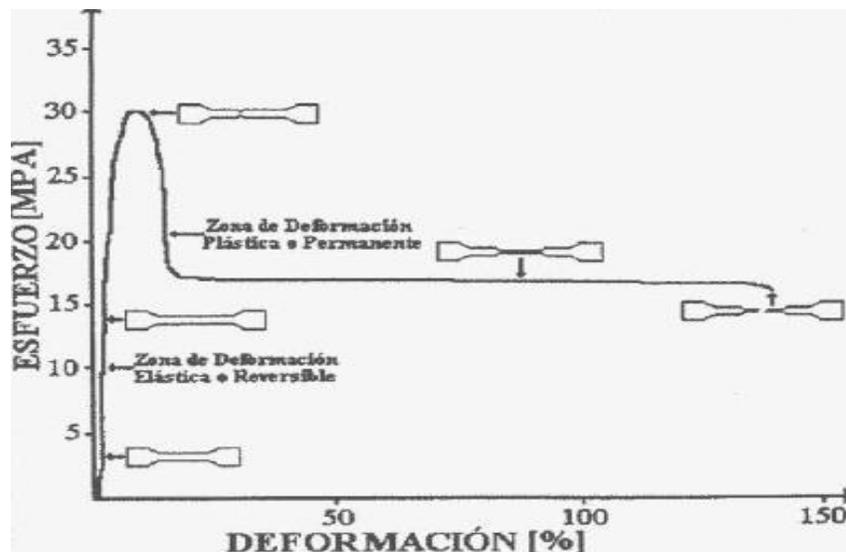


**Figura 18.** Estructura de dioctilsebacato.

Se debe mencionar que el valor del parámetro de solubilidad del solvente utilizado (tetracloruro de carbono) para realizar las mezclas de SEBS con diferentes plastificantes, es de  $8,6 \text{ (cal/cm}^2)^{1/2}$ , siendo un valor suficientemente

cercano al del SEBS. Las películas de SEBS conteniendo diferentes plastificantes se obtuvieron mediante la evaporación del solvente. Las películas obtenidas presentaron homogeneidad en su espesor. Esto indica que la selección de tetracloruro de carbono como solvente mediante la consideración de los parámetros de solubilidad fue exitosa.

El ensayo de tensión-deformación (tracción) fue utilizado para medir la resistencia de las películas obtenidas (Figura 19). En esta prueba se trata de hacer que una probeta de material se rompa en un periodo de tiempo relativamente corto a una velocidad constante. Este ensayo se lleva a cabo en un equipo llamado extensómetro-dinamómetro (Figura 20). Se aplica una fuerza llamada carga a la probeta de ensayo y se mide el alargamiento de la probeta hasta su ruptura.



**Figura 19.** Variación de la forma de la probeta a lo largo de curva de ensayo de Esfuerzo-Deformación.



**Figura 20.** Dinamómetro utilizado en los ensayos de esfuerzo-deformación.

### **4.3 Preparación de nanocompositos de SEBS con nanopartículas de materiales del tipo perovskita**

Se prepararon nanocompositos en base de SEBS plastificado con 20 phr de dioctilftalato y materiales del tipo perovskita, usando como compatibilizante el SEBS-g-AI con porcentaje de injerto 2.06.

Se procedió a disolver el SEBS en tetracloruro de carbono. Enseguida, se adicionaron 20 phr de dioctilftalato a la solución y se dejó agitando la mezcla por 24 horas hasta lograr una solución homogénea.

Simultáneamente a la preparación del SEBS con plastificante, se preparó la solución del compatibilizante SEBS-g-AI con porcentaje de injerto 2.06 en tetracloruro de carbono y se dejó en agitación hasta obtener una solución homogénea.

Posteriormente se dividió la solución de SEBS-g-Al en tres partes iguales, y a una de estas soluciones se le adicionó una cantidad debidamente masada de BaTiO<sub>3</sub>, a otra una cantidad de SrTiO<sub>3</sub> y, a la tercera una cantidad masada de BaTiO<sub>3</sub>-SrTiO<sub>3</sub>. En cada una de estas suspensiones, la relación de contenido de nanopartículas a compatibilizante, fue 1/3 phr. Luego se tomaron alícuotas de volúmenes definidos de cada una de las suspensiones de nanopartículas en solución de SEBS-g-Al, para adicionarlas a la correspondiente solución del SEBS con dioctilftalato (SEBS-DFT). Los volúmenes definidos de cada alícuota se estimaron mediante cálculo previo. Esto permitió alcanzar la composición descrita para cada composito (Tabla 1). Las mezclas con las alícuotas de la suspensión de nanopartículas y solución de SEBS-g- Al y las soluciones de SEBS-DFT se agitaron por 2 minutos y luego se homogeneizaron a 2000 rpm por 2 minutos empleando un homogeneizador tipo Ultraturrax (Figura 21). Finalmente, las mezclas de cada composito se introdujeron en una placa Petri y se dejó evaporar el solvente para obtener películas de los compositos.



**Figura 21.** Homogeneizador tipo Ultraturrax.

**Tabla 1.** Composiciones de nanocompositos en base a SEBS con 20 phr de dioctilftalato, nanopartículas tipo perovskita y compatibilizante SEBS-g-Al.

Muestra	BaTiO <sub>3</sub> (Phr)	SrTiO <sub>3</sub> (Phr)	Ba(TiO <sub>3</sub> )-Sr(TiO <sub>3</sub> ) (Phr)	SEBS-g-Al (Phr)
SEBS-Ba(TiO3) 1	1	0	0	3
SEBS-Ba(TiO3) 3	3	0	0	9
SEBS-Ba(TiO3) 5	5	0	0	15
SEBS-Ba(TiO3) 7	7	0	0	21
SEBS-Ba(TiO3) 10	10	0	0	30
SEBS-Ba(TiO3) 20	20	0	0	60
SEBS-Ba(TiO3) 30	30	0	0	90
SEBS-Sr(TiO3) 1	0	1	0	3
SEBS-Sr(TiO3) 3	0	3	0	9
SEBS-Sr(TiO3) 5	0	5	0	15
SEBS-Sr(TiO3) 7	0	7	0	21
SEBS-Sr(TiO3) 10	0	10	0	30
SEBS-Sr(TiO3) 20	0	20	0	60
SEBS-Sr(TiO3) 30	0	30	0	90
SEBS-Ba(TiO3)Sr(TiO3)-1	0	0	1	3
SEBS-Ba(TiO3)Sr(TiO3)-3	0	0	3	9
SEBS-Ba(TiO3)Sr(TiO3)-5	0	0	5	15
SEBS-Ba(TiO3)Sr(TiO3)-7	0	0	7	21
SEBS-Ba(TiO3)Sr(TiO3)-10	0	0	10	30
SEBS-Ba(TiO3)Sr(TiO3)-20	0	0	20	60
SEBS-Ba(TiO3)Sr(TiO3)-30	0	0	30	90

## 5. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

### 5.1 Evidencia y determinación del porcentaje de injerto de ácido itacónico en SEBS

La evidencia y el porcentaje de injerto de ácido itacónico en SEBS se obtuvo mediante espectroscopia FTIR en la región entre 2,5  $\mu$  y 25  $\mu$  ( $4000\text{ cm}^{-1}$  a  $400\text{ cm}^{-1}$ ). Esta región del "IR medio" incluye frecuencias correspondientes a las vibraciones de prácticamente todos los grupos funcionales de moléculas orgánicas [32]. Tales grupos funcionales serán distinguidos mediante un espectro con bandas de absorción. Estas bandas de absorción corresponden a las frecuencias de vibraciones de los enlaces de los átomos que componen el material.

El uso de esta técnica de caracterización nos permitió en primer lugar evidenciar la existencia del injerto y luego cuantificar el injerto de AI en SEBS a través del uso del denominado el *Índice de Carbonilo*.

El espectro IR de SEBS muestra bandas de absorción en  $1458\text{ cm}^{-1}$  y  $1601\text{ cm}^{-1}$  correspondientes a estiramiento de enlaces C-C de grupos aromáticos y bandas de absorción sobre los  $2000\text{ cm}^{-1}$  correspondientes a estiramiento de enlaces C-H (Figura 22). En el caso de SEBS injertado con ácido itacónico, además de bandas de absorción correspondientes a enlaces C-C y C-H se observa una banda de absorción centrada en  $1715\text{ cm}^{-1}$  asignado a los grupos carbonilos del ácido itacónico, se observan otras bandas de absorción en  $1770\text{ cm}^{-1}$  y  $1873\text{ cm}^{-1}$  correspondientes a los grupos carbonilos de anhídrido de 5

miembros, producidos por la deshidratación del Al en presencia del peróxido durante la reacción de injerto. La Tabla 2 resume las bandas de absorción encontradas.

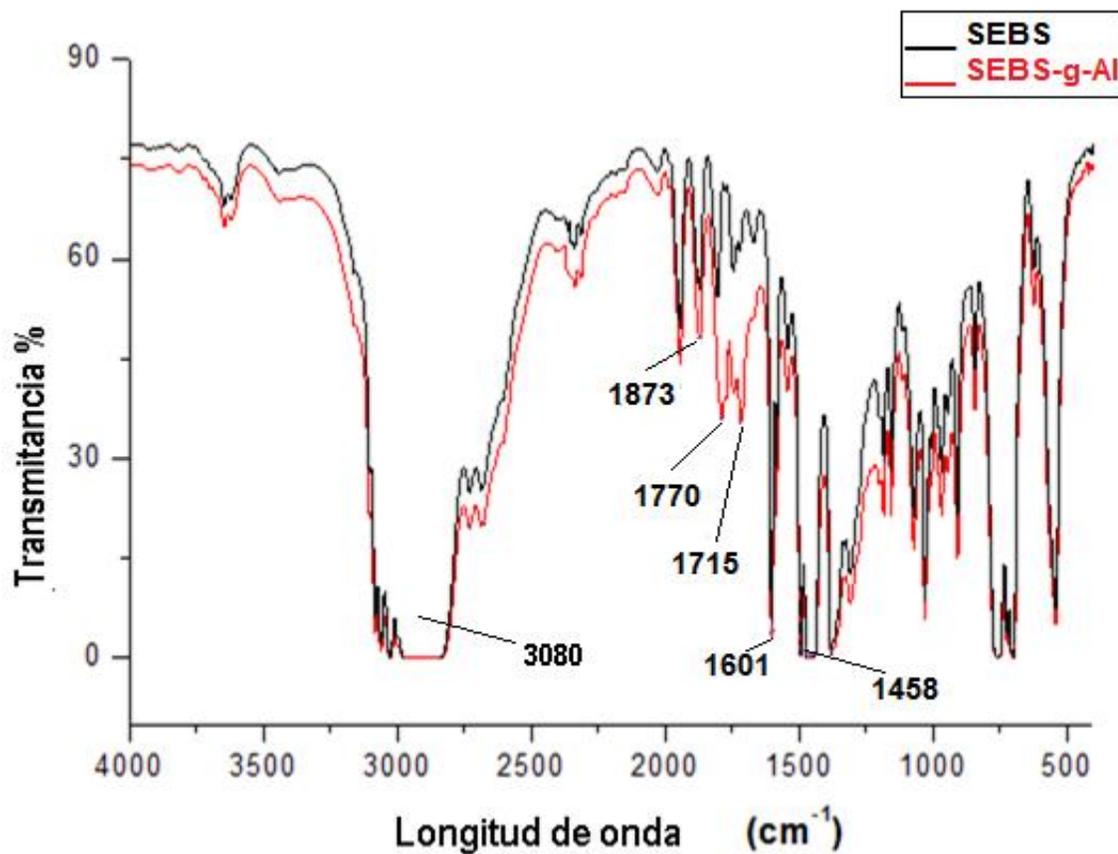


Figura 22. Espectro FTIR de SEBS y SEBS-g-Al.

**Tabla 2.** Asignación de bandas de absorción en el espectro FTIR de SEBS y SEBS-g-AI.

Grupo funcional	Modo de Vibración	N° de onda (cm <sup>-1</sup> )
C-C de grupos aromáticos del SEBS	Estiramiento	1458 cm <sup>-1</sup> y 1601 cm <sup>-1</sup>
C=O del ácido itacónico	Estiramiento	1715 cm <sup>-1</sup>
C=O del anhídrido itacónico	Estiramiento	1770 cm <sup>-1</sup> y 1873 cm <sup>-1</sup>
O-H del ácido itacónico	Estiramiento	2669 cm <sup>-1</sup> – 3150 cm <sup>-1</sup>
C-H de grupos alcanos del SEBS	Estiramiento	2891 cm <sup>-1</sup>
C-H de grupos aromáticos del SEBS	Estiramiento	3082 cm <sup>-1</sup>

### Determinación del porcentaje de injerto de AI en SEBS

Mediante un ajuste de curvas de Lorentz se analizaron las regiones de 1500 cm<sup>-1</sup> - 1650 cm<sup>-1</sup> y 1700 cm<sup>-1</sup> - 1800 cm<sup>-1</sup>, y se empleó el área de las bandas de absorción en estas zonas para estimar el porcentaje de injerto de AI en SEBS. Por medio de FTIR se definió un *índice de carbonilo* ( $I_C$ ) el cual corresponde a la razón entre el área de la banda de absorción ubicada 1770 cm<sup>-1</sup>, correspondiente al grupo carbonilo del anhídrido itacónico y el área de la banda ubicada en 1601 cm<sup>-1</sup> correspondiente estiramiento de enlaces C-C de grupos aromáticos del SEBS. El índice de carbonilo fue obtenido como indica la

Ecuación 3:

$$Ic = \left( \frac{\text{Área de } 1770}{\text{Área de } 1601} \right) \quad (3)$$

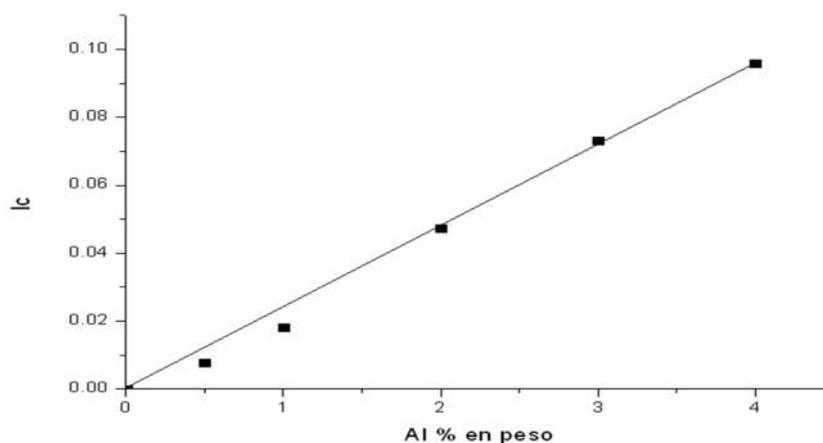
Donde:

$A_{1770 \text{ cm}^{-1}}$ : Área de integración de la banda de absorción de los grupos carbonilos de anhídrido itacónico.

$A_{1601 \text{ cm}^{-1}}$ : Área de integración de la banda de absorción de los enlaces C-C de grupos aromáticos del SEBS.

Para determinar el porcentaje de injerto de ácido itacónico en SEBS fue necesario realizar una curva de calibración. Para establecer la curva de calibración se utilizó el espectro FTIR de mezclas de SEBS con diferentes phr de AI. Así, se obtuvieron los *Índices de Carbonilo* (Ic) para diferentes concentraciones del AI.

La curva de calibración (Figura 23) es un gráfico de Ic versus concentración del ácido itacónico, que resultó ser lineal y por tanto pudo ser utilizada para determinar el porcentaje de injerto de AI en SEBS.



**Figura 23.** Curva de calibración para estimar el porcentaje de injerto de ácido itacónico en SEBS.

Una vez obtenida la curva de calibración y su respectivo ecuación (Ecuación 4) con un  $R^2 = 0.9953$ , se interpolaron los valores de  $I_c$  de unas muestras de SEBS injertadas con AI. Estas muestras fueron disueltas en tetracloruro de carbono y re-precipitadas en metanol para eliminar trazas de ácido itacónico no injertado y otros posibles compuestos que se generan durante la reacción de injerto.

$$G_{\%AI \text{ en peso}} = \frac{I_c}{0.02} \quad (4)$$

Mediante esta ecuación se puede determinar el porcentaje de injerto para una muestra determinada. A continuación se muestra un ejemplo de cálculo de porcentaje de injerto para una muestra de SEBS injertada usando una concentración inicial de ácido itacónico de 3 phr:

$$I_c = \frac{\text{Área } 1770}{\text{Área } 1601} = \frac{0.08898}{2.16369} = 0.04112$$

$$G_{\%AI \text{ en peso}} = \frac{I_c}{0.02} = \frac{0.04112}{0.02} = 2.06\%$$

Los porcentajes de injerto obtenido al variar la cantidad inicial del ácido itacónico se presentan en la Tabla 3.

**Tabla 3.** Porcentajes de injerto de ácido itacónico en SEBS.

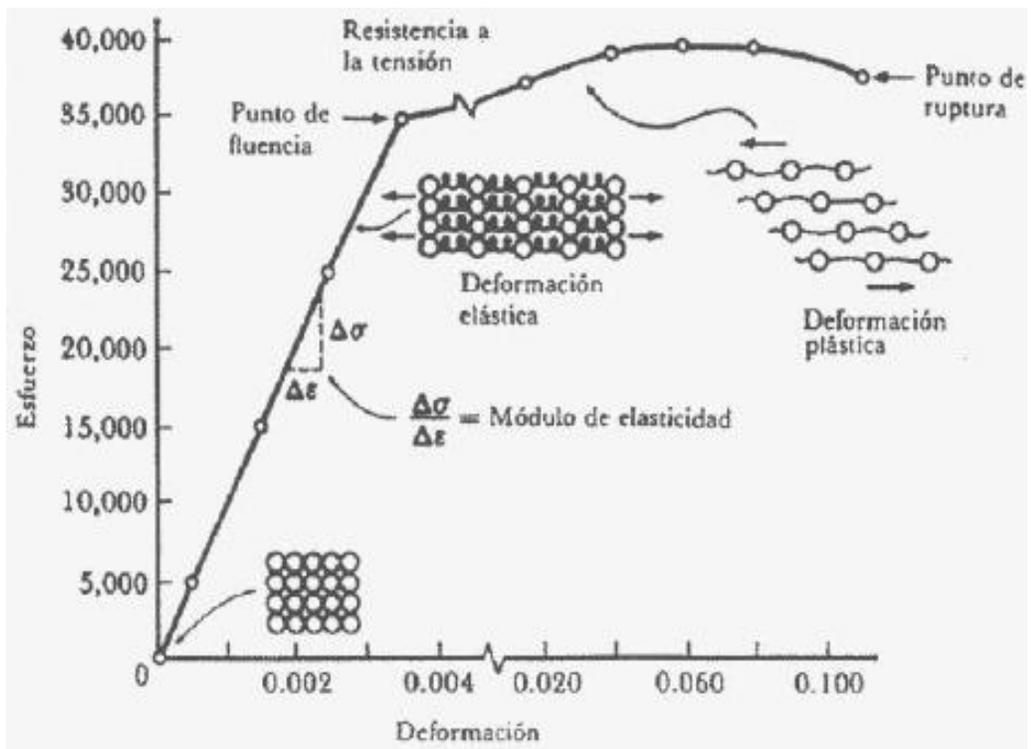
<b>Contenido inicial de ácido itacónico (phr)</b>	<b>Índice de carbonilo (Ic)</b>	<b>Porcentaje de Injerto (G<sub>AI</sub>% en peso)</b>
3	0.04112	2.06
4	0.03752	1.88
5	0.02656	1.33

Se observa que el porcentaje de injerto disminuye a medida que aumenta la cantidad inicial de ácido itacónico usado en la reacción de injerto. Esto se debe probablemente a la homopolimerización parcial del AI bajo las condiciones de reacción utilizadas en este trabajo.

## **5.2 Propiedades mecánicas de SEBS conteniendo diferentes plastificantes**

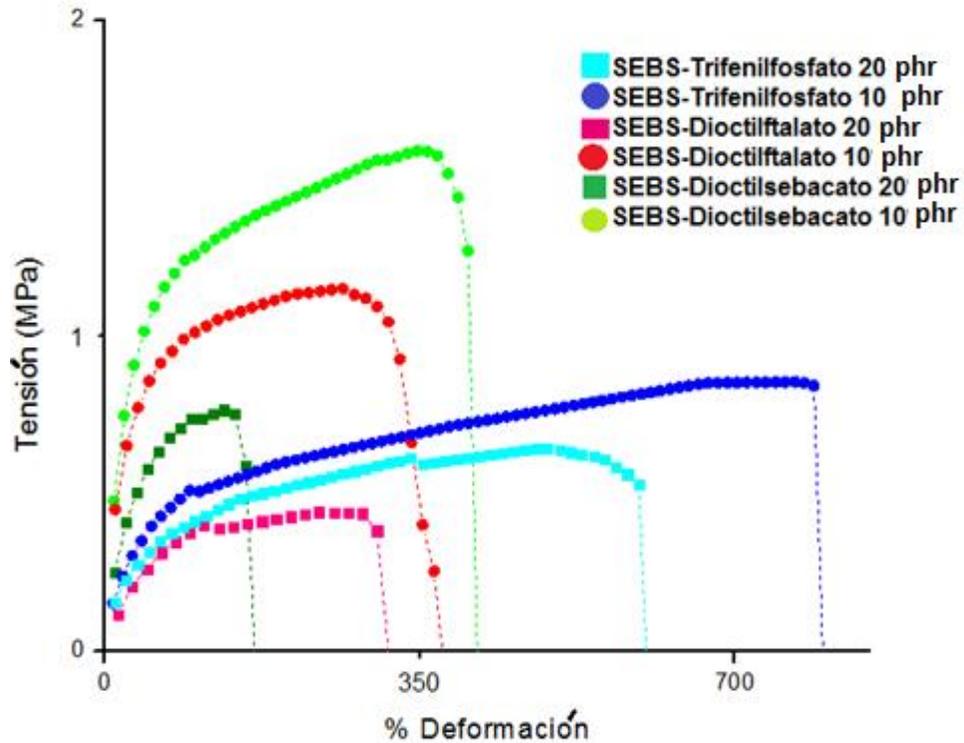
La figura 24 muestra una curva general de un ensayo de esfuerzo-deformación. Se observa que esta curva presenta una zona lineal. La pendiente de esta zona lineal se denomina módulo de Young. En esta zona lineal el aumento de la elongación es proporcional al esfuerzo o tensión que se aplica. Si el polímero es sometido a elongaciones que comprendan este rango, este puede volver a su forma original si se cesa el esfuerzo aplicado. Es por esto que a esta zona se le denomina zona de deformación elástica. El punto desde donde la curva pierde la linealidad se denomina límite de elasticidad. Si la muestra de polímero se elonga por sobre este punto, el material ya no recupera su forma original, sino que queda con una deformación residual llamada deformación permanente. La

región de la curva por sobre el límite elástico se denomina zona de deformación plástica. Al continuar elongando la muestra, esta alcanza el punto de ruptura. Entre el límite de elasticidad y el punto de ruptura existe una zona de fluencia, donde el material se deforma fácilmente, sin necesidad de aumentar el esfuerzo.



**Figura 24.** Diferentes zonas de una curva típica de ensayo de tensión-deformación (tracción).

En la figura 25 se presentan las curvas de tensión-deformación de SEBS con contenido 10 y 20 phr de diferentes plastificantes.



**Figura 25.** Curvas de tensión-deformación de SEBS conteniendo 10 phr y 20 phr de diferentes plastificantes.

En la Figura 25 se aprecia que el SEBS que contiene 20 phr de dioctilftalato muestra una extensa zona elástica a relativamente baja tensión. Esto está de acuerdo con el bajo valor del módulo de Young para esta mezcla (Tabla 4). Se observa además que para las muestras de SEBS con contenido de 10 phr de dioctilftalato o dioctilsebacato presenta mayor resistencia a la tracción y tenacidad y que los valores de módulos de Young (Tabla 4) son mayores que aquellos que contienen mayor contenido de plastificante (20 phr). También se

observa una alta tenacidad para mezclas de SEBS con contenidos de 10 phr o 20 phr de trifenilfosfato. El uso de trifenilfosfato en SEBS favorece que SEBS presente una zona plástica más extensa en comparación con otros plastificantes.

La eficiencia del plastificante se caracterizó a través del análisis de los valores del módulo de Young. El valor de módulo de Young del SEBS según la literatura es alrededor de  $17,7 \pm 0,9$  MPa [33]. Los valores de módulo de Young obtenidos para diferentes películas de SEBS con contenido de los distintos plastificantes se presentan en la Tabla 4. La determinación de módulo de Young de mezclas de SEBS y diferentes plastificantes reveló que al usar 20 phr de dioctilftalato el módulo de Young del SEBS alcanza el menor valor comparado con otros plastificantes, es decir, menor rigidez.

**Tabla 4.** Valores de módulo de Young de SEBS conteniendo diferentes plastificantes y a distintas phr.

Contenido de plastificante (phr)	Trifenilfosfato Módulo de Young (MPa)	Dioctil ftalato Módulo de Young (MPa)	Dioctil sebacato Módulo de Young (MPa)
10	$5.51 \pm 1.47$	$8.49 \pm 1.21$	$6.60 \pm 0.61$
20	$7.91 \pm 1.44$	$2.19 \pm 0,46$	$3.33 \pm 0.49$

El mayor efecto plastificante del dioctilftalato no solo se debería a valor de su parámetro de solubilidad de Hildebrand, ya que es el más lejano al parámetro de solubilidad del SEBS comparado con los valores de parámetro de solubilidad

de otros plastificantes estudiados. Por lo tanto es necesario considerar otros factores tales como la compatibilidad entre polímero y plastificante, la permanencia del plastificante en el polímero, el grado de ramificación del plastificante y la estructura química del plastificante. En cuanto a la estructura química, moléculas que están conformadas por grupos aromáticos, cadenas alifáticas relativamente largas y grupos ésteres separados entre sí presentan buen desempeño como plastificantes en diversas matrices poliméricas. Es por esto que dioctilftalato presenta un mayor efecto de plastificación sobre SEBS. Esto es consistente al comparar los valores de módulo de Young de mezcla de SEBS y dioctilftalato con los resultados observados para las mezclas de SEBS con plastificantes trifenilfosfato y dioctil sebacato.

El efecto de dioctilftalato sobre las propiedades mecánicas de SEBS se debe a que sus moléculas se distribuyen en torno a las cadenas poliméricas del SEBS, lo que permitiría la neutralización de las interacciones de Van der Waals entre las cadenas del polímero. La baja eficiencia del trifenilfosfato como plastificante se debe probablemente a que es una molécula voluminosa y más rígida por la presencia de los grupos aromáticos en su estructura. Esto promovería la disminución del volumen libre disponible, lo que no favorecería un cambio significativo de las propiedades mecánicas del polímero matriz.

### **5.3 Propiedades mecánicas de los nanocompositos de SEBS con nanopartículas del tipo perovskita**

En Tabla 5 se presentan los valores de módulo de Young, tensión a la rotura y elongación máxima de los nanocompositos de SEBS con nanopartículas del tipo perovskita. Se observa que la adición de los tres tipos de nanopartículas del tipo perovskita tiene un efecto reforzante discreto en la rigidez de los nanocompositos respecto del polímero matriz conteniendo plastificante. El módulo de Young aumenta progresivamente al aumentar el contenido de nanopartículas en los nanocompositos. Este efecto reforzante se puede atribuir a que estas nanopartículas otorgan rigidez a la matriz polimérica, restringiendo el movimiento de las cadenas del polímero. Los aumentos marginales observados a altos contenidos de nanopartículas de tipo perovskita indican que la adición de plastificantes a SEBS permitiría inhibir el efecto reforzante proporcionado por estas nanopartículas.

**Tabla 5.** Propiedades mecánicas de: SEBS; mezcla de SEBS con dioctilftalato; mezcla de SEBS con SEBS-g-Al y; nanocompositos en base a SEBS con 20 phr de dioctilftalato, nanopartículas tipo perovskita y compatibilizante SEBS-g-Al.

Muestra	Porcentaje de Deformación a la rotura	Tensión a la rotura (MPa)	Módulo de Young (MPa)
SEBS	151 ± 74	2.9 ± 1.4	17.7
SEBS con 20 phr de DFT	125 ± 27	1.2 ± 0.1	5.7 ± 0.8
SEBS/3 phr de SEBS-g-Al	132 ± 14	0.9 ± 0.3	8 ± 2.0
SEBS/9 phr de SEBS-g-Al	120 ± 32	0.8 ± 0.2	6.8 ± 1.1
SEBS/15 phr de SEBS-g-Al	148 ± 18	1.2 ± 0.2	10.3 ± 1.2
SEBS/21 phr de SEBS-g-Al	161 ± 34	1.0 ± 0.3	11.4 ± 0.7
SEBS/30 phr de SEBS-g-Al	201 ± 25	1.4 ± 0.3	15.8 ± 1.4
SEBS/60 phr de SEBS-g-Al	245 ± 28	2.1 ± 0.4	17.7 ± 2.1
SEBS/90 phr de SEBS-g-Al	277 ± 40	2.9 ± 0.8	15.9 ± 1.5
Nanocomposito con 1 phr de (Ba(TiO <sub>3</sub> )Sr(TiO <sub>3</sub> ))	158 ± 19	0.6 ± 0.2	6.3 ± 0.4
Nanocomposito con 3 phr de (Ba(TiO <sub>3</sub> )Sr(TiO <sub>3</sub> ))	166 ± 22	0.8 ± 0.2	6.9 ± 0.7
Nanocomposito con 5 phr de (Ba(TiO <sub>3</sub> )Sr(TiO <sub>3</sub> ))	174 ± 6	0.6 ± 0.1	9.1 ± 1.6
Nanocomposito con 7 phr de (Ba(TiO <sub>3</sub> )Sr(TiO <sub>3</sub> ))	168 ± 8	0.7 ± 0.1	9.7 ± 0.8
Nanocomposito con 10 phr de (Ba(TiO <sub>3</sub> )Sr(TiO <sub>3</sub> ))	191 ± 13	0.7 ± 0.05	12.9 ± 0.6
Nanocomposito con 20 phr de (Ba(TiO <sub>3</sub> )Sr(TiO <sub>3</sub> ))	210 ± 23	0.9 ± 0.2	15.2 ± 0.9
Nanocomposito con 30 phr de (Ba(TiO <sub>3</sub> )Sr(TiO <sub>3</sub> ))	250 ± 4	1.3 ± 0.1	20.5 ± 1.7
Nanocomposito con 1 phr de Ba(TiO <sub>3</sub> )	120 ± 22	1.1 ± 0.2	5.9 ± 0.6
Nanocomposito con 3 phr de Ba(TiO <sub>3</sub> )	168 ± 15	0.9 ± 0.2	7.2 ± 0.9
Nanocomposito con 5 phr de Ba(TiO <sub>3</sub> )	173 ± 19	0.8 ± 0.2	10.7 ± 2.1
Nanocomposito con 7 phr de Ba(TiO <sub>3</sub> )	140 ± 20	1.1 ± 0.3	11.9 ± 1.6
Nanocomposito con 10 phr de Ba(TiO <sub>3</sub> )	188 ± 26	1.3 ± 0.4	14.6 ± 0.8
Nanocomposito con 20 phr de Ba(TiO <sub>3</sub> )	295 ± 32	1.3 ± 0.2	21.3 ± 2.2
Nanocomposito con 30 phr de Ba(TiO <sub>3</sub> )	348 ± 7	1.6 ± 0.1	22.2 ± 1.5
Nanocomposito con 1 phr de Sr(TiO <sub>3</sub> )	146 ± 16	1.2 ± 0.1	5.3 ± 0.2
Nanocomposito con 3 phr de Sr(TiO <sub>3</sub> )	150 ± 24	1.0 ± 0.6	9.5 ± 2
Nanocomposito con 5 phr de Sr(TiO <sub>3</sub> )	113 ± 7	1.0 ± 0.4	8.9 ± 1
Nanocomposito con 7 phr de Sr(TiO <sub>3</sub> )	172 ± 4	0.8 ± 0.1	12.7 ± 0.7
Nanocomposito con 10 phr de Sr(TiO <sub>3</sub> )	105 ± 11	1.3 ± 0.3	15.7 ± 2.7
Nanocomposito con 20 phr de Sr(TiO <sub>3</sub> )	264 ± 29	1.4 ± 0.2	25.1 ± 1.2
Nanocomposito con 30 phr de Sr(TiO <sub>3</sub> )	169 ± 32	1.6 ± 0.4	24 ± 0.4

Se observó que el uso de dioctilftalato como plastificante permitió prevenir el aumento drástico de la rigidez proporcionado por el uso de las nanopartículas del tipo perovskita. El nanocomposito que contiene 20 phr (partes por 100 de polímero) de dioctilftalato y 10 phr de nanopartículas de  $\text{SrTiO}_3$  presentó menor rigidez que el SEBS, ya que su módulo de Young disminuyó 11% respecto al módulo de Young del SEBS. Del mismo modo, se distingue que el módulo de Young del nanocomposito con 30 phr de  $\text{BaTiO}_3$  aumentó en 35 % respecto al módulo de Young del SEBS, sin afectar la elongación a la rotura del nanocomposito. Además se observó que las nanopartículas de  $\text{Ba}(\text{TiO}_3)$  y  $\text{Sr}(\text{TiO}_3)$  poseen un efecto reforzante ligeramente mayor que las nanopartículas de  $(\text{Ba}(\text{TiO}_3)\text{-Sr}(\text{TiO}_3))$ . Esto se debe probablemente a que estas nanopartículas no tienen contribución de dos cationes "A" distintos (Bario y Estroncio). Por lo tanto estas nanopartículas en base perovskitas  $\text{Ba}(\text{TiO}_3)$  o  $\text{Sr}(\text{TiO}_3)$  poseerían ordenamiento cristalino más uniforme, facilitando que sean más rígidas que las nanopartículas de  $\text{Ba}(\text{TiO}_3)\text{-Sr}(\text{TiO}_3)$ .

Los resultados de las mezclas de SEBS con SEB-g-Al indican que la adición de SEBS-g-Al produce cambios en las propiedades mecánicas. El aumento en estas propiedades se debería a la formación de puentes de hidrógeno promovida por la presencia de grupos polares del ácido itacónico.

#### **5.4 Estudio de las propiedades dieléctricas de los nanocompositos de SEBS con nanopartículas de tipo perovskitas**

La permitividad dieléctrica ( $\epsilon'$ ) del SEBS plastificado con dioctilftalato (SEBS-DFT) alcanzó un valor de 3.69, mientras que su pérdida dieléctrica ( $\tan\delta$ ) fue de 0.0039. En la Tabla 6 se muestran los valores de permitividad dieléctrica y pérdida dieléctrica ( $\tan\delta$ ) de los compositos de SEBS conteniendo distintas nanopartículas de tipo perovskita.

Se observa que los nanocompositos en base de SEBS y nanopartículas del tipo perovskita presentan un aumento gradual, pero discreto de acuerdo al contenido de nanopartículas en el nanocomposito. Se destaca que la adición de 30 phr de  $\text{BaTiO}_3\text{-SrTiO}_3$  al SEBS aumentó en 19 % la constante dieléctrica y en 2.6 % la pérdida dieléctrica del nanocomposito comparado con SEBS sin nanopartículas de perovskita como relleno. Sin embargo, en los nanocompositos con contenido de nanopartículas de perovskita entre de 1 y 3 phr, se observa que los valores de permitividad dieléctrica tienden a mostrar una disminución respecto del SEBS que contiene dioctilftalato como plastificante.

**Tabla 6.** Valores de permitividad dieléctrica ( $\epsilon'$ ) y pérdida dieléctrica ( $\tan\delta$ ) a 0.1 Hz. Los valores son de los nanocompositos en base a SEBS, con 20 phr de dioctilftalato y con mezclas de nanopartículas tipo perovskitas con compatibilizante.

Concentración Nanopartículas (phr)	$\epsilon'$ Nanocomposito con Ba(TiO <sub>3</sub> )	$\tan(\delta)$ Nanocomposito con Ba(TiO <sub>3</sub> )	$\epsilon'$ Nanocomposito con Sr(TiO <sub>3</sub> )	$\tan(\delta)$ Nanocomposito con Sr(TiO <sub>3</sub> )	$\epsilon'$ Nanocomposito con (Ba(TiO <sub>3</sub> )-Sr(TiO <sub>3</sub> ))	$\tan(\delta)$ Nanocomposito con (Ba(TiO <sub>3</sub> )-Sr(TiO <sub>3</sub> ))
1	<b>3.50±0.05</b>	<b>0.0132±0.0006</b>	<b>3.50±0.08</b>	<b>0.0051±0.0004</b>	<b>3.53±0.25</b>	<b>0.0079±0.0002</b>
3	<b>3.57±0.01</b>	<b>0.0013±0.0002</b>	<b>3.68±0.13</b>	<b>0.0057±0.0003</b>	<b>3.43±0.07</b>	<b>0.009±0.0001</b>
5	<b>3.69±0.11</b>	<b>0.0086±0.0026</b>	<b>3.74±0.06</b>	<b>0.0058±0.0006</b>	<b>3.70±0.12</b>	<b>0.008±0.0006</b>
7	<b>3.77±0.03</b>	<b>0.0064±0.0005</b>	<b>3.78±0.05</b>	<b>0.0052±0.0002</b>	<b>3.73±0.08</b>	<b>0.0073±0.0021</b>
10	<b>3.81±0.12</b>	<b>0.0056±0.0002</b>	<b>3.83±0.04</b>	<b>0.0062±0.0001</b>	<b>3.83±0.04</b>	<b>0.0105±0.0066</b>
20	<b>4.40±0.41</b>	<b>0.0057±0.0013</b>	<b>4.01±0.11</b>	<b>0.0058±0.0002</b>	<b>4.13±0.13</b>	<b>0.0048±0.0003</b>
30	<b>4.16±0.24</b>	<b>0.0067±0.0027</b>	<b>4.29±0.17</b>	<b>0.0137±0.0065</b>	<b>4.15±0.55</b>	<b>0.004±0.0001</b>

En general los valores de permitividad dieléctrica de los compositos analizados aumentan discretamente. Este aumento se podría explicar debido a que las nanopartículas de tipo perovskita solo presentan interacciones físicas con el SEBS y carecen de enlaces covalentes con el polímero, por lo que las propiedades dieléctricas de los nanocompositos están gobernadas predominantemente por las propiedades dieléctricas del polímero.

Por otra parte, en la introducción de esta tesis se mencionó que menores tamaños del grano de partículas de perovskita, en el caso del  $\text{Ba}(\text{TiO}_3)$ , favorecen que estas presenten comportamiento superparaeléctrico que es un tipo de comportamiento dieléctrico. No obstante, no es posible determinar si el tamaño de las partículas tuvo una contribución a estos aumentos, ya que otros autores sugieren que mayores tamaños de partículas podrían contribuir a aumentar las propiedades dieléctricas en compositos [34]. Por ejemplo, el valor de permitividad para nanopartículas  $\text{Ba}(\text{TiO}_3)$  de 20  $\mu\text{m}$  de diámetro es de 1750, mientras que para nanopartículas de  $\text{Ba}(\text{TiO}_3)$  de 50  $\mu\text{m}$  de diámetro es de 5000. Esto puede sugerir que a pesar de las buenas propiedades dieléctricas de las nanopartículas en base de perovskitas, la selección del tamaño juega un rol importante en las propiedades de los nanocompositos. Por otro lado, la incorporación de otros tipos de rellenos, tales como rellenos eléctricamente conductores podría favorecer el aumento de la permitividad. Además en algunas investigaciones reportadas en la literatura se indica que un efectivo aumento de la constante dieléctrica no era observado hasta altas

concentraciones del relleno que había sido añadido a la matriz polimérica [35-37].

En la Tabla 6 se distingue el aumento progresivo de los valores de permitividad dieléctrica de los nanocompositos, pero en particular para el nanocomposito con titanato de bario el valor de la permitividad dieléctrica disminuye a 30 phr de contenido de titanato de bario. Esto se debe probablemente a un efecto de aglomeración a mayor contenido de las nanopartículas que genera una disminución del efecto dieléctrico. Finalmente se observa también en la Tabla 6, que a Frecuencia 0,1 Hz, el nanocomposito que alcanza mayor valor de permitividad dieléctrica es el nanocomposito con  $\text{Sr}(\text{TiO}_3)$ , seguido por el  $\text{Ba}(\text{TiO}_3)$  y luego por  $(\text{BaTiO}_3\text{-SrTiO}_3)$ , sin embargo no es posible concluir que tipo de nanopartículas favorecen un mayor aumento de la permitividad dieléctrica solo con estos antecedentes. Por lo que estudios más profundos deben ser realizados.

## 6. CONCLUSIONES

En este trabajo de tesis se logró preparar SEBS injertado con ácido itacónico (SEBS-g-AI), obteniéndose como máximo valor 2.06 % de injerto de ácido itacónico (AI). El injerto de AI en SEBS se llevó a cabo en estado fundido usando peróxido de dicumilo como iniciador. Por otro lado, se estableció que el dioctilftalato presentó mejor desempeño como plastificante que dioctilsebacato y trifenilfosfato. Mediante el uso conjunto de SEBS-g-AI, dioctilftalato se logró prevenir el aumento drástico de la rigidez de nanocompositos en base de SEBS y nanopartículas de tipo perovskita. Se demostró además que nanopartículas de BaTiO<sub>3</sub>-SrTiO<sub>3</sub> poseen un menor efecto reforzante que las nanopartículas de BaTiO<sub>3</sub> o SrTiO<sub>3</sub>. Esto indica que el uso combinado de SEBS-g-AI y dioctilftalato permitiría modular las propiedades mecánicas de nanocompositos en base SEBS.

Con respecto a las propiedades dieléctricas, se encontró un aumento muy discreto de las propiedades dieléctricas, observando un aumento de 19 % de la constante dieléctrica del nanocomposito en base de SEBS y nanopartículas de BaTiO<sub>3</sub> usado como relleno. Este aumento se puede explicar por la débil interacción del polímero con las nanopartículas de tipo perovskita. Esto indica que nuevas estrategias para la formación de enlaces covalentes entre las nanopartículas de relleno y el polímero deben ser abordadas y constituyen un desafío para futuros trabajos que toma relevancia dado los resultados obtenidos en esta tesis.

## 7. REFERENCIAS

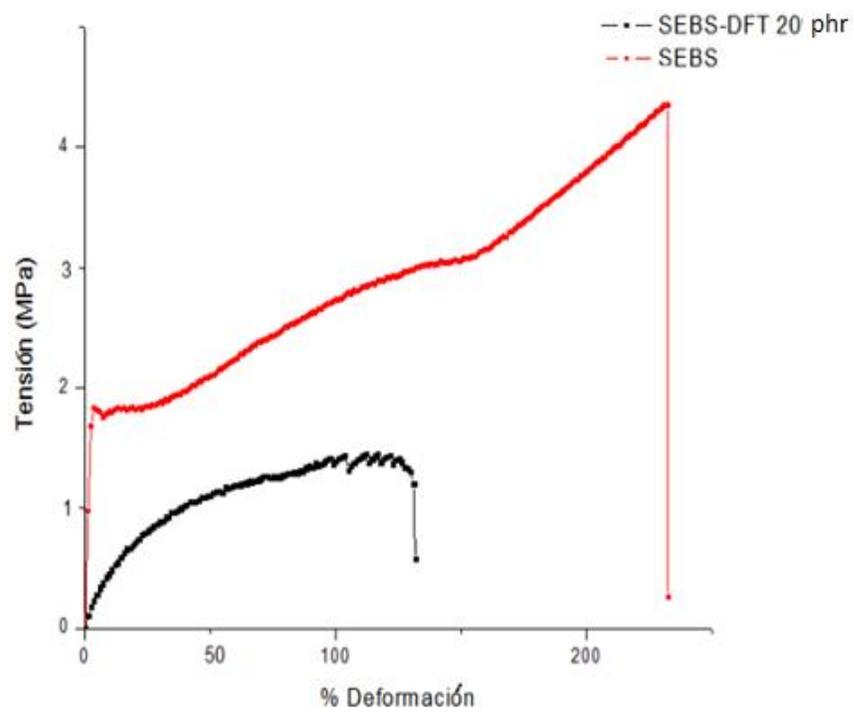
1. Bruna Bugueño, J.E.a., *Estudio de funcionalización de polipropilenos y elastómeros y su uso como compatibilizantes en mezclas*, M. Yazdani-Pedram Zobeiri, J. Quijada Abarca, and B.a. Universidad de Chile. Departamento de Ingeniería Química y, Editors. 2007, Santiago, Chile: Santiago, Chile.
2. Grigorescu, R.M., et al., *Mechanical and dielectric properties of SEBS modified by graphite inclusion and composite interface*. Journal of Physics and Chemistry of Solids, 2016. **89**: p. 97-106.
3. Mane, S., S. Ponrathnam, and N. Chavan, *Effect of chemical cross-linking on properties of polymer microbeads: A review*. Can. Chem. Trans, 2015. **3**(4): p. 473-485.
4. Wang, H. and S.C. Heilshorn, *Adaptable hydrogel networks with reversible linkages for tissue engineering*. Advanced Materials, 2015. **27**(25): p. 3717-3736.
5. Pavlovsky, S. and A. Siegmann, *Chemical sensing materials II: Electrically conductive peroxide crosslinked SEBS copolymers systems*. Chemical sensing materials II: Electrically conductive peroxide crosslinked SEBS copolymers systems, 2009. **114**(3): p. 1390-1396.
6. Mirfakhrai, T., J.D.W. Madden, and R.H. Baughman, *Polymer artificial muscles*. Materials Today, 2007. **10**(4): p. 30-38.
7. Bar-Cohen, Y. *EAP actuators for biomimetic technologies with humanlike robots as one of the ultimate challenges*. in *Advances in Science and Technology*. 2008. Trans Tech Publ.
8. Romasanta, L.J., M.A. Lopez-Manchado, and R. Verdejo, *Increasing the performance of dielectric elastomer actuators: A review from the materials perspective*. Progress in Polymer Science, 2015. **51**: p. 188-211.
9. Pelrine, R., *High-Speed Electrically Actuated Elastomers with Strain Greater Than 100%*. Science, 2000. **287**(5454): p. 836-839.
10. Carpi, F., et al., *Dielectric elastomers as electromechanical transducers: fundamentals, materials, devices, models and applications of an emerging electroactive polymer technology*. 2011: Elsevier.
11. Kim, M.H., S.M. Hong, and C.M. Koo, *Electric actuation properties of SEBS/CB and SEBS/SWCNT nanocomposite films with different conductive fillers*. Macromolecular research, 2012. **20**(1): p. 59-65.
12. Tomer, V., et al., *High-and low-field dielectric characteristics of dielectrophoretically aligned ceramic/polymer nanocomposites*. Journal of Applied Physics, 2008. **103**(3): p. 034115.
13. Tang, D., et al., *Influence of BaTiO<sub>3</sub> on damping and dielectric properties of filled polyurethane/unsaturated polyester resin interpenetrating polymer networks*. Journal of Materials Science, 2005. **40**(13): p. 3339-3345.
14. Somiya, Y., *Dielectric and tunable behavior of lead strontium titanate ceramics and composites*. 2004.
15. Pradhan, S. and G. Roy, *Study the crystal structure and phase transition of BaTiO<sub>3</sub>-A pervoskite*. Researcher, 2013. **5**(3): p. 63-67.
16. Ishihara, T., *Perovskite oxide for solid oxide fuel cells [electronic resource]*, T. Ishihara, Editor. 2009, Dordrecht ; New York : Springer: Dordrecht ; New York.
17. Hill, N.A., *Why Are There so Few Magnetic Ferroelectrics?* The Journal of Physical Chemistry B, 2000. **104**(29): p. 6694-6709.
18. Millis, A.J., *Lattice effects in magnetoresistive manganese perovskites*. Nature, 1998. **392**(6672): p. 147.

19. Zhang, D.M., et al., *BaTiO<sub>3</sub> crystal structure phase transition caused by the Jahn-Teller effect and the model of like-hydrogen molecule-ion (H<sup>2+</sup>)*. *physica status solidi (b)*, 1996. **197**(1): p. 31-38.
20. Singh, M., et al., *Synthesis and characterization of perovskite barium titanate thin film and its application as LPG sensor*. *Sensors & Actuators: B. Chemical*, 2017. **241**: p. 1170-1178.
21. Singh, S., et al., *Preparation and Characterization of Barium Titanate Composite Film*. *Materials Today: Proceedings*, 2017. **4**(2): p. 3300-3307.
22. Verma, N., S. Singh, and B.C. Yadav, *Experimental investigations on barium titanate nanocomposite thin films as an opto-electronic humidity sensor*. *Journal of Experimental Nanoscience*, 2014. **9**(7): p. 669-677.
23. Takenaka, T., *Piezoelectric properties of some lead-free ferroelectric ceramics*. *Ferroelectrics*, 1999. **230**(1): p. 87-98.
24. Arlt, G., D. Hennings, and G. De With, *Dielectric properties of fine-grained barium titanate ceramics*. *Journal of applied physics*, 1985. **58**(4): p. 1619-1625.
25. Isupov, V., *Possibility of inducing superparaelectricity in strontium bismuth titanate ceramics SrTiO<sub>3</sub>: Bi*. *Physics of the Solid State*, 2005. **47**(12): p. 2243-2247.
26. Yazdani-Pedram, M., H. Vega, and R. Quijada, *Melt functionalization of polypropylene with methyl esters of itaconic acid*. *Polymer*, 2001. **42**(10): p. 4751-4758.
27. Yazdani-Pedram, M., et al., *Mechanical and thermal properties of multiwalled carbon nanotube/polypropylene composites using itaconic acid as compatibilizer and coupling agent*. *Macromolecular Research*, 2013: p. 1-8.
28. Platzer, N.A., *and Plasticizer Processes*. 1965.
29. SEARS, J. Kern; DARBY, Joseph R. *The technology of plasticizers*. 1982.
30. WYPYCH, GEORGE. *MECHANISMS OF PLASTICIZERS ACTION*. En *Handbook of Plasticizers (Third Edition)*. 2017. p. 125-133.
31. Alavianmehr, M.M., et al., *Predicting solubility parameter of molecular fluids*. *Journal of Molecular Liquids*, 2015. **211**: p. 560-566.
32. Doyle, W.M., *Principles and applications of Fourier transform infrared (FTIR) process analysis*. *Process control and quality*, 1992. **2**(1): p. 11-41.
33. Lai, S.M. and C.M. Chen, *Preparation, structure, and properties of styrene–ethylene–butylene–styrene block copolymer/clay nanocomposites: Part III. Effectiveness of compatibilizers*. *European Polymer Journal*, 2007. **43**(6): p. 2254-2264.
34. Huang, X., et al., *Influence of BaTiO<sub>3</sub> nanoparticles on dielectric, thermophysical and mechanical properties of ethylene-vinyl acetate elastomer/BaTiO<sub>3</sub> microcomposites*. *IEEE Transactions on Dielectrics and Electrical Insulation*, 2011. **18**(2): p. 375-383.
35. Wan, Y.-J., et al., *Barium titanate coated and thermally reduced graphene oxide towards high dielectric constant and low loss of polymeric composites*. *Composites Science and Technology*, 2017. **141**: p. 48-55.
36. Pan, Z., et al., *Significantly improved dielectric properties and energy density of polymer nanocomposites via small loaded of BaTiO<sub>3</sub> nanotubes*. *Composites Science and Technology*, 2017. **147**: p. 30-38.
37. Hu, J., et al., *Improved dielectric properties of polypropylene-based nanocomposites via co-filling with zinc oxide and barium titanate*. *Composites Science and Technology*, 2017. **148**: p. 20-26.

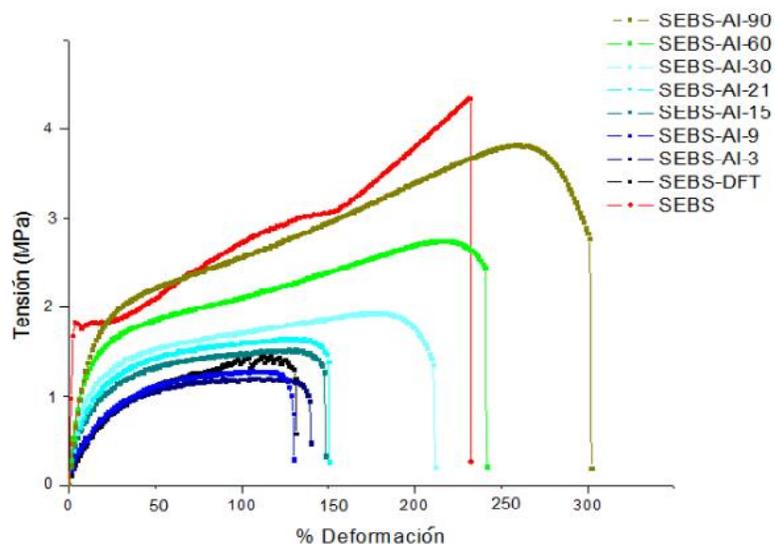
## 8. ANEXOS

### Anexo A

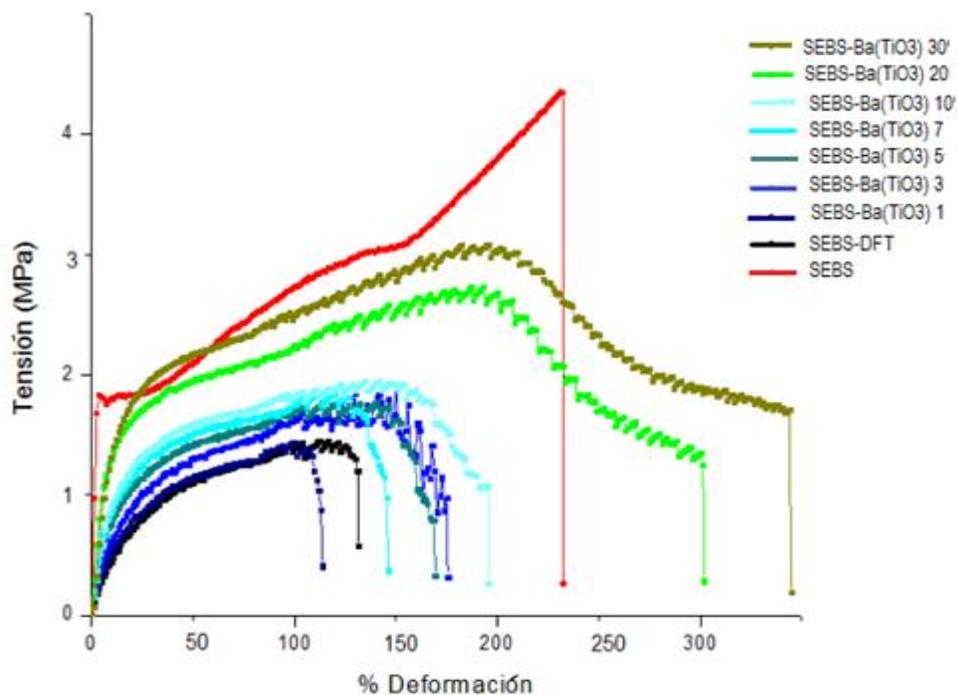
Gráficos con las propiedades mecánicas del SEBS, SEBS con dioctilftalato y nanocompositos en base a SEBS con nanopartículas tipo perovskita.



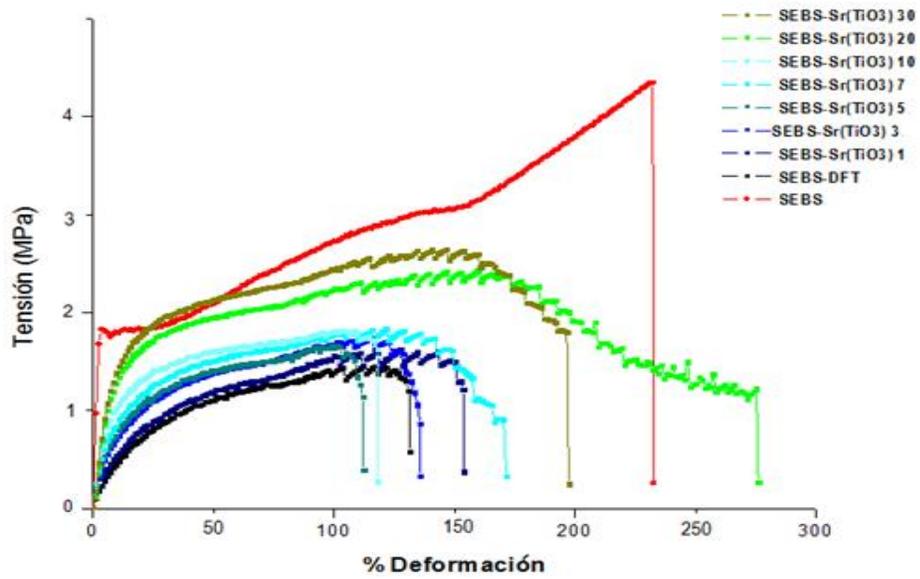
**Figura 26.** Curva de tensión-deformación de SEBS y SEBS con 20 phr de dioctilftalato (SEBS-DFT 20%)



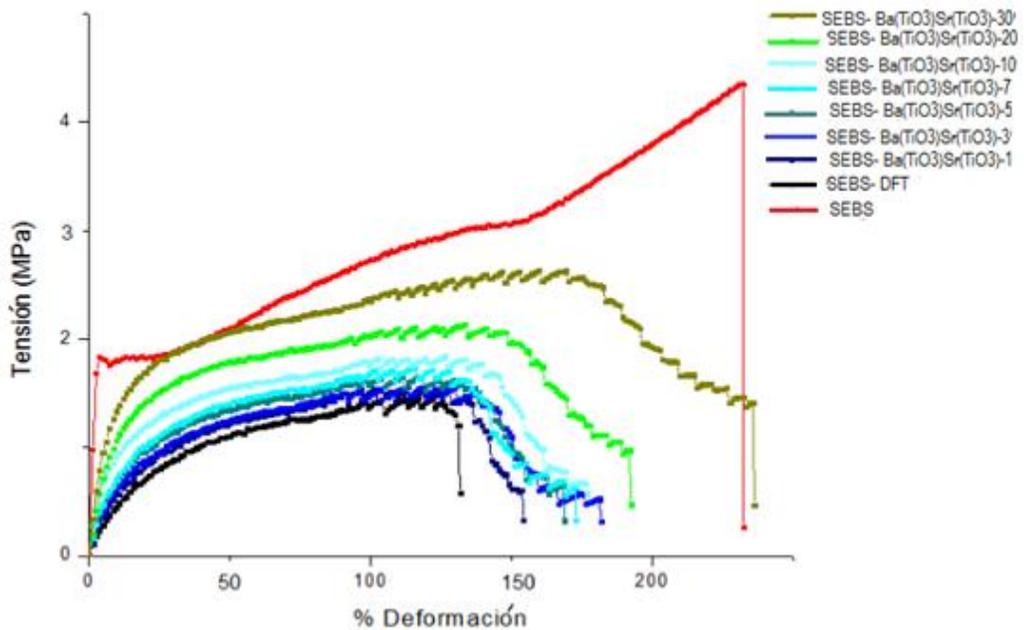
**Figura 27.** Gráfico de curva de ensayo de tracción para SEBS, SEBS-20 phr DFT y SEBS-g-Al a distintas phr.



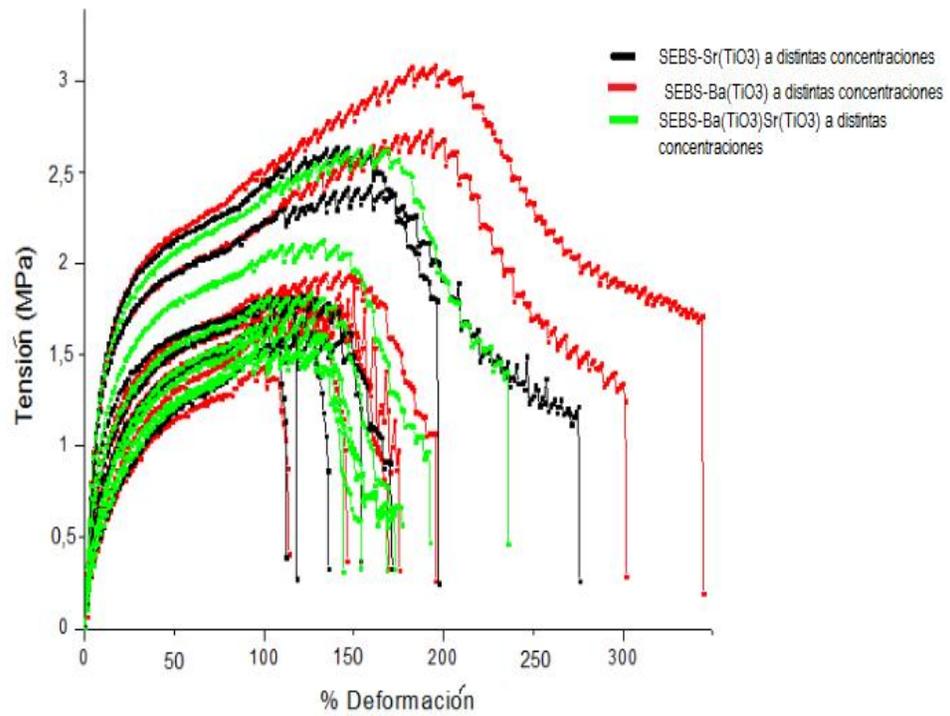
**Figura 28.** Gráfico de curva de ensayo de tracción para SEBS, SEBS- 20 phr DFT y, nanocomposito con Ba(TiO<sub>3</sub>) a distintas phr de titanato de bario.



**Figura 29.** Gráfico de curva de ensayo de tracción para SEBS, SEBS- 20 phr DFT y, nanocomposito con Sr(TiO<sub>3</sub>) a distintas phr de titanato de estroncio.



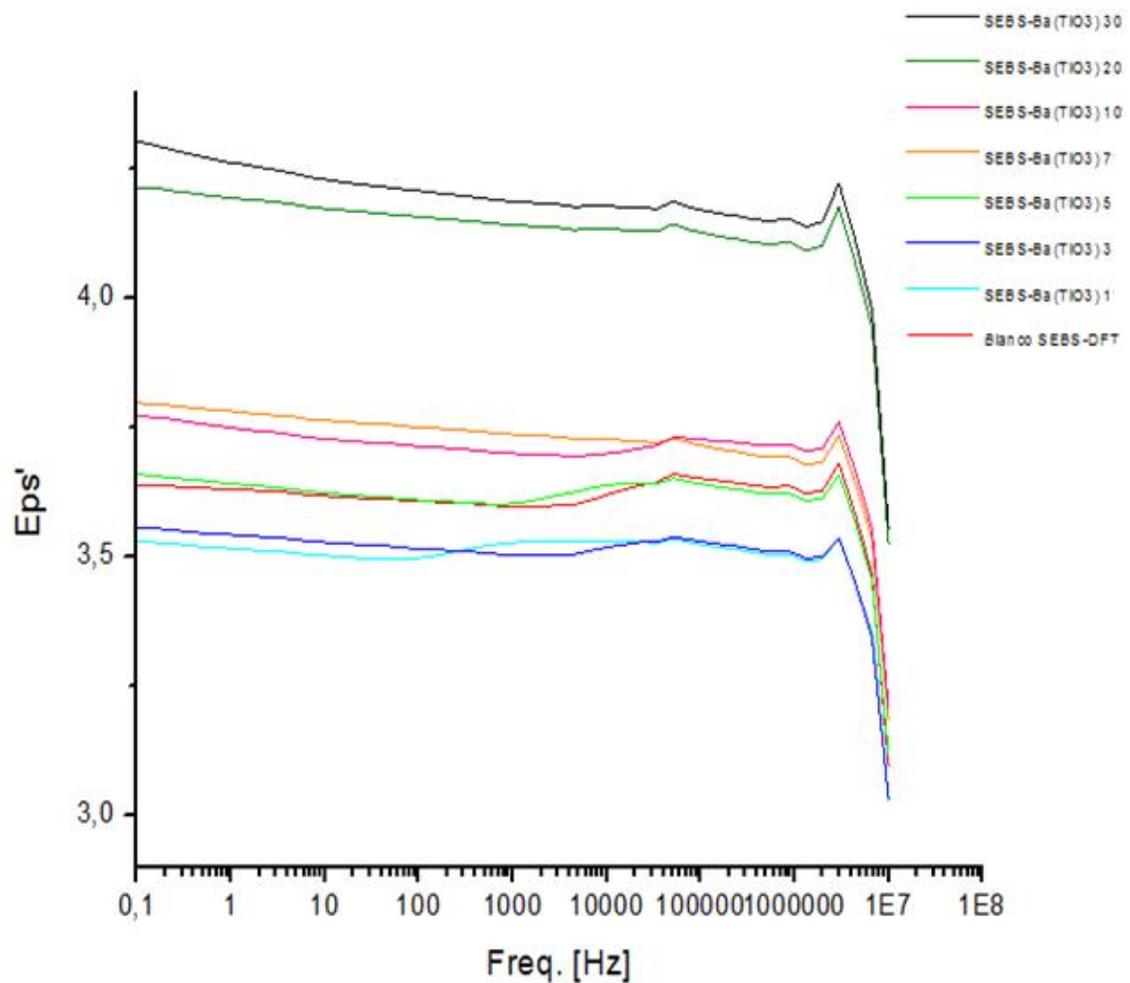
**Figura 30.** Curva de ensayo de tracción para SEBS, SEBS-DFT y, nanocomposito con (Ba(TiO<sub>3</sub>)-Sr(TiO<sub>3</sub>)) a distintas phr de titanato de bario y estroncio.



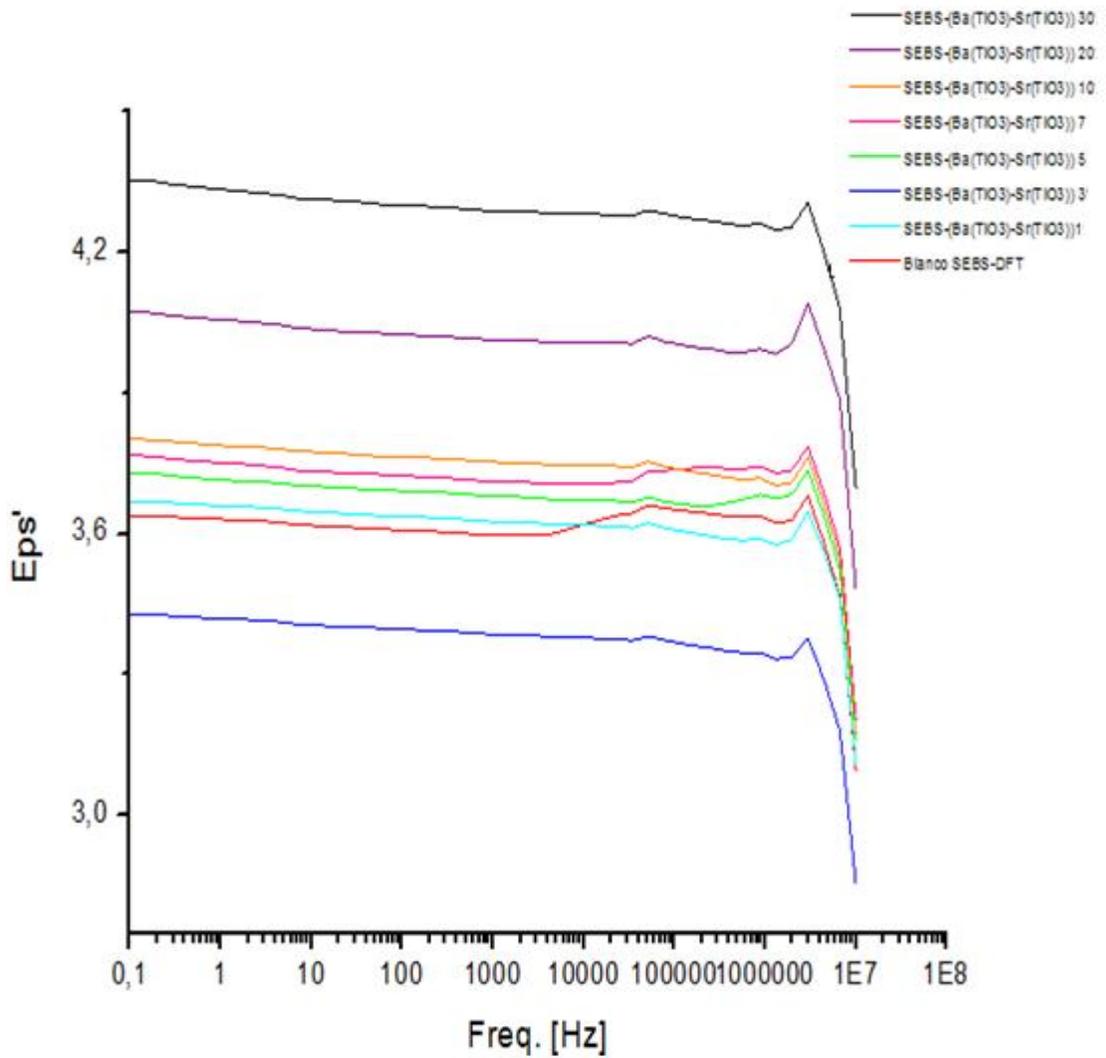
**Figura 31.** Gráficos de curvas comparativas de ensayo de tracción para SEBS con las distintas nanopartículas.

## Anexo B

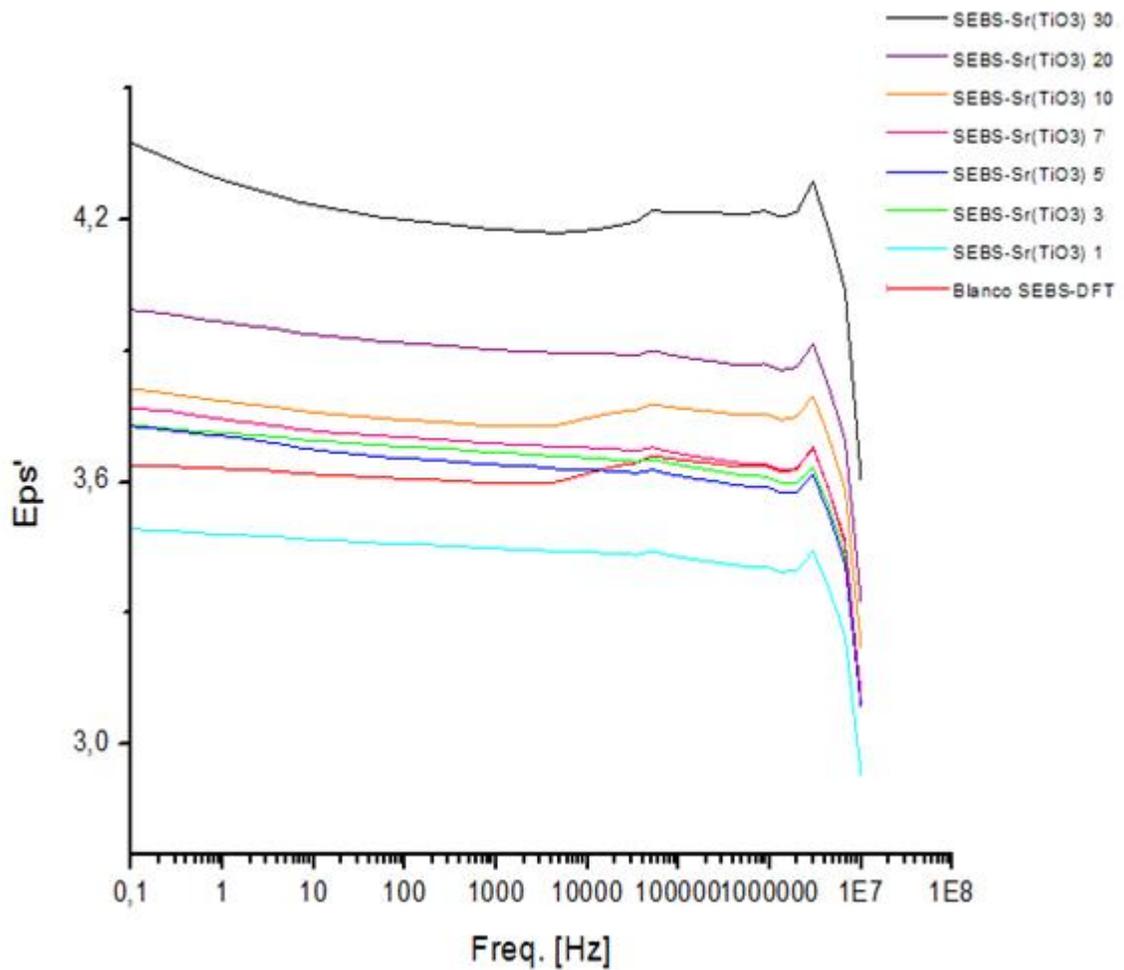
Gráficos con las propiedades dieléctricas de los nanocompositos en base a SEBS y nanopartículas tipo perovskita.



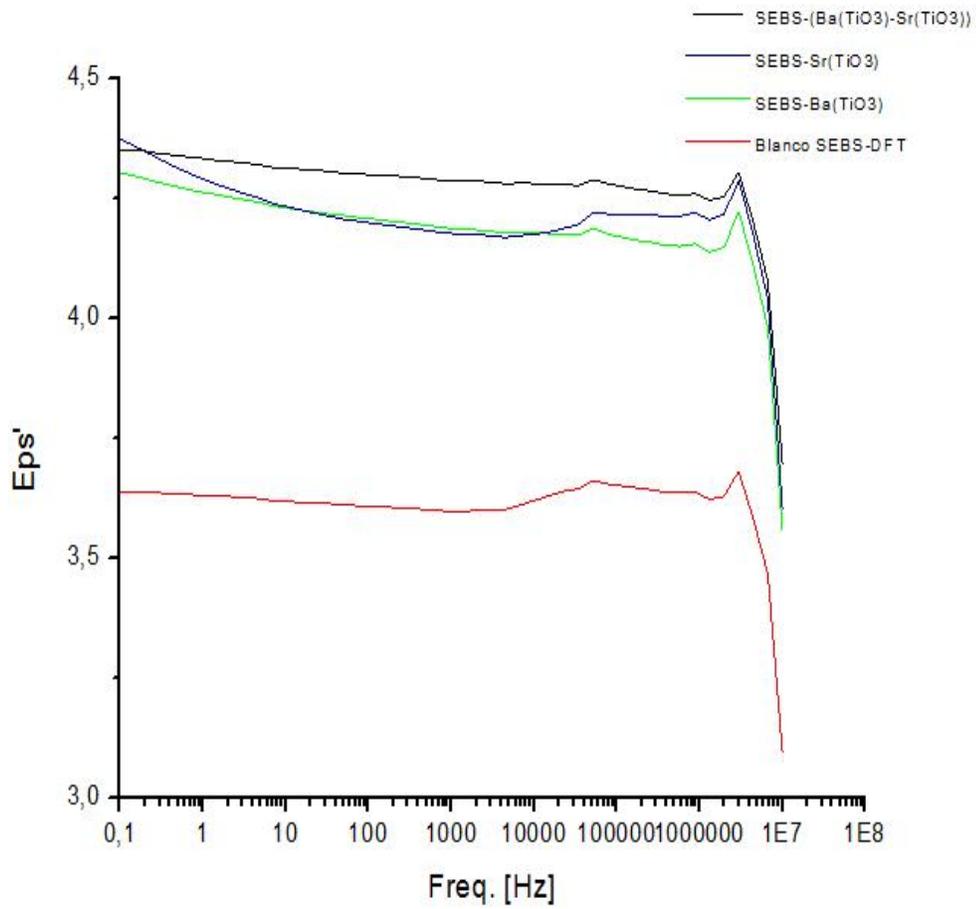
**Figura 32.** Gráfico con valores de permitividad dieléctrica (Eps') a un rango de frecuencias para el SEBS con 20 phr de dioctilftalato y, para el nanocomposito con titanato de bario a distintas phr de la nanopartícula.



**Figura 33.** Gráfico con valores de permitividad dieléctrica (Eps') a un rango de frecuencias, para el SEBS con 20 phr de dioctilftalato y, para el nanocomposito con titanato de bario y estroncio a distintas phr de la nanopartícula.



**Figura 34.** Gráfico con valores de permitividad dieléctrica (Eps') a un rango de frecuencias, para el SEBS con 20 phr de dioctilftalato y para el nanocomposito con titanato de estroncio a distintas phr de la nanopartícula.



**Figura 35.** Gráfico con valores de permitividad dieléctrica (Eps') en un determinado rango de frecuencias para los 3 nanocompositos, a 30 phr de cada nanopartícula.