

UNIVERSIDAD DE CHILE

FACULTAD DE CIENCIAS QUÍMICAS Y FARMACÉUTICAS



Síntesis y caracterización de nanocompuestos basados en elastómeros termoplásticos SEBS y TPU con rellenos de óxido de grafeno reducido térmicamente (TRGO)

Tesis presentada a la Universidad de Chile para optar al grado de Magíster en Química por:

Santiago Ignacio Maldonado Magnere

Director de Tesis: Dr. Raúl Quijada Abarca
Dr. Mehrdad Yazdani-Pedram

Santiago-CHILE

Diciembre 2020

UNIVERSIDAD DE CHILE

FACULTAD DE CIENCIAS QUÍMICAS Y FARMACÉUTICAS

INFORME DE APROBACIÓN DE TESIS DE MAGÍSTER

Se informa a la Dirección de la Escuela de Graduados de la Facultad de Ciencias Químicas y Farmacéuticas que la Tesis de Magíster presentada por el candidato

Santiago Ignacio Maldonado Magnere

Ha sido aprobada por la Comisión de Evaluadora de Tesis como requisito para optar al grado de Magíster en Química, Área de Especialización: Química de Materiales, en el examen público rendido el día

Director de Tesis:

Dr. Raúl Quijada Abarca

Co-director de Tesis:

Dr. Mehrdad Yazdani-Pedram

Comisión Evaluadora de Tesis:

Dra. Soledad Bollo D.

Dr. Eduardo Soto B.

Dra. Paula Zapata R.

DEDICATORIA

“Para mi abuela paterna, Aminta Aleite Astorga, quien nos dejó hace un año. Gracias por todo el cariño y apoyo que me entregaste.”

“Para mis abuelos maternos, Jorge Magnère Sosa y Alicia Castillo Albornoz, quienes nacieron hace un siglo. Siempre los recordaré.”

AGRADECIMIENTOS

Mis agradecimientos se dirigen a todas las personas, que de una manera u otra, han hecho posible el desarrollo de este trabajo de postgrado. En lo académico, agradezco a mi tutor Dr. Raúl Quijada Abarca, quien desde que me recibió como estudiante me entregó los saberes y herramientas técnicas para llevar a cabo esta tesis. Conjuntamente, también quiero agradecer a mi cotutor Dr. Mehrdad Yazdani-Pedram y al Dr. Héctor Aguilar Abarca, quienes siempre me entregaron su apoyo y con los cuales espero seguir trabajando en el futuro.

Agradezco a mis compañeros del Laboratorio de Ingeniería de Polímeros (FCFM), los cuales me recibieron e hicieron mi estadía como tesista un agrado, entregándome siempre un ambiente de respeto y amistad. Gracias para Benjamín Constant, Pablo Carreño, Paulo Arriagada, Rodrigo Silva, Felipe Olate, Belén Barraza y al jefe de laboratorio Juan Benavides por su apoyo.

En lo personal, siempre estaré agradecido con mis padres, Luis Maldonado Aleite y Ana Magnère Castillo. El afecto y apoyo incondicional de ambos ha sido el mayor sustento que he tenido para poder desarrollarme profesionalmente. También doy gracias a mi hermana menor Carolina, de la cual siento admiración por sus logros.

Finalmente, agradezco a la comisión encargada de la revisión de mi tesis, por sus críticas constructivas en el desarrollo del trabajo presente. Además, destaco al cuerpo académico de la Facultad de Ciencias Químicas y Farmacéuticas de la Universidad de Chile por el conocimiento y enseñanzas que me fueron impartidas.

Esta investigación fue apoyada por la Comisión Nacional de Investigaciones Científicas y Tecnológicas (CONICYT), Chile, bajo el Proyecto FONDECYT N° 1191642.

Índice

Resumen.....	x
1.Introducción.....	1
2.Marco teórico.....	3
2.1 Nanocompuestos.....	3
2.2 Preparación de nanocompuestos.....	4
2.3 Propiedades de Nanocompuestos Poliméricos.....	5
2.3.1 Propiedades Mecánicas.....	5
2.3.2 Propiedad de barrera a gases en nanocompuestos.....	7
2.3.3 Conductividad eléctrica en nanocompuestos.....	9
2.4 Elastómeros como matriz polimérica.....	10
2.4.1 Elastómeros termoplásticos.....	11
2.4.2 Elastómeros termoplásticos estirenicos (TPE-S).....	13
2.4.3 Elastómero termoplásticos de poliuretano (TPU).....	14
2.5 Nanocargas como agentes de refuerzo.....	15
2.5.1 Grafeno.....	15
2.5.2 Óxido de grafeno (GO).....	17
2.5.3 Óxido de grafeno reducido térmicamente (TrGO).....	18
3. Hipótesis.....	19
3.1. Objetivo general.....	19
3.2 Objetivos específicos.....	19
4. Metodología y procedimiento experimental.....	20
4.1 Materiales.....	20
4.2 Equipos.....	20
4.3 Síntesis de óxido de grafito por método de Hummers y Offeman.....	21
4.4 Producción del óxido de grafito reducido térmicamente (TrGO).....	21
4.5 Preparación de nanocompuestos.....	21
4.6 Caracterización espectroscópica de GO y TrGO.....	22
4.6.1 Difracción de rayos X.....	22
4.6.2 Espectroscopia Raman.....	23
4.6.3 Análisis elemental y Análisis de área superficial.....	23
4.6.4 Espectroscopia fotoelectrónica de rayos X (XPS).....	23
4.7 Caracterización de nanocompuestos SEBS/TrGO y TPU/TrGO.....	24
4.7.1 Microscopía electrónica de barrido (SEM).....	24
4.7.2 Ensayo de esfuerzo – deformación.....	24

4.7.3 Conductividad eléctrica.....	24
4.7.4 Propiedad de barrera al oxígeno.....	24
5- Resultado y discusiones.....	25
5.1 Caracterización de nanocargas de óxido de grafeno y óxidos de grafeno reducidos térmicamente.....	25
5.1.1 Análisis elemental y área superficial BET.....	25
5.1.2 Difracción de rayos X.....	27
5.1.3 Espectroscopia Raman de óxido de grafeno y óxidos de grafenos reducidos térmicamente	29
5.1.4 Espectroscopia fotoelectrónica de rayos X de óxido de grafeno y óxidos de grafeno reducidos térmicamente.....	32
5.2 Caracterización de nanocompuestos de SEBS/TrGO y TPU/TrGO.....	38
5.2.1 Propiedades mecánicas de nanocompuestos SEBS/TrGO y TPU/TrGO.....	38
5.2.1 Módulo elástico de nanocompuestos de SEBS/TrGO.....	39
5.2.2 Elongación al a ruptura de nanocompuestos de SEBS/TrGO.....	42
5.2.3 Módulo elástico de nanocompuestos de TPU/TrGO.....	44
5.2.4 Elongación a la ruptura de nanocompuestos de TPU/TRGO.....	46
5.3 Morfología de nanocompuestos SEBS/TrGO y TPU/TrGO.....	48
5.3.1 Microscopia SEM de nanocompositos SEBS/TrGO.....	48
5.3.2 Microscopia SEM de nanocompositos TPU/TrGO.....	50
5.4 Propiedad de conductividad eléctrica de nanocompuestos SEBS/TrGO y TPU/TrGO.....	52
5.4.1 Conductividad eléctrica de nanocompuestos SEBS/TrGO.....	52
5.4.2 Conductividad eléctrica de nanocompuestos TPU/TrGO.....	54
5.5 Propiedad de permeabilidad al oxígeno de nanocompuestos SEBS/TrGO y TPU/TrGO.....	56
5.5.1 Permeabilidad al oxígeno de nanocompuestos SEBS/TrGO.....	57
5.5.2 Permeabilidad al oxígeno de nanocompuestos TPU/TrGO.....	59
6. Conclusiones.....	61
7. Bibliografía.....	62

Índice de tablas

Tabla 1. Análisis elemental y área superficial BET de óxido de grafeno y óxidos de grafeno reducidos a diferentes temperaturas.....	26
Tabla 2. Ángulo de difracción, distancia interlaminar, tamaño de cristal y número de láminas de muestras de grafito, óxido de grafeno y óxidos de grafeno reducidos a diferentes temperaturas.....	28
Tabla 3. Desplazamiento Raman de óxido de grafeno (GO) y óxido de grafeno reducido térmicamente (TrGO).	31
Tabla 4. Tipo de señal, energía de enlace, asignación de señal y porcentaje atómico de las muestras de GO y TrGOs reducidos a diferentes temperaturas.	33
Tabla 5. Deformación a la ruptura, tensión a la ruptura y módulo elástico de nanocompuestos de SEBS/TrGO y TPU/TrGO en función al tipo y contenido de nanocarga.....	40
Tabla 6. Deformación a la ruptura, tensión a la ruptura y módulo elástico de nanocompuestos de TPU/TrGO en función al tipo y contenido de nanocarga.....	44
Tabla 7. Conductividad eléctrica de nanocompuestos SEBS/TrGO con distintos tipos y contenidos de refuerzos.	52
Tabla 8. Conductividad eléctrica de nanocompuestos TPU/TrGO con distintos tipos y contenidos de refuerzos.	54
Tabla 9. Permeabilidad al oxígeno de nanocompuestos de SEBS/TrGO y TPU/TrGO.	56

Índice de Figuras

Figura 1. Esquema general de comportamiento mecánico de polímeros termoplásticos en ensayo de esfuerzo (σ)-deformación (ϵ).....	6
Figura 2. Proceso de permeación de un fluido por una membrana.	7
Figura 3. Tortuosidad provocada por nanoláminas en matriz polimérica, al paso de un gas permeante	8
Figura 4. Proceso de percolación de un nanocompósito conductor con refuerzo de grafeno: a) dispersión de grafeno en la matriz, b) agrupación de grafeno por proximidad produciendo movilidad de electrones por efecto de tunelización y c) fenómeno de percolación	10
Figura 5. Configuración de un elastómero al ser sometido a una tensión de deformación y su posterior eliminación: (a) Elastómero sin entrecruzar y (b) Elastómero con enlaces entrecruzados.....	11
Figura 6. Estructura del copolímero estireno-butadieno en un elastómero termoplástico. La naturaleza vítrea de los dominios de estireno le da un comportamiento elástico, sin enlaces cruzados del butadieno.	12
Figura 7. Estructura de copolímero poliestireno-b-poli (etileno-r-butileno)-b-poliestireno (SEBS). 13	
Figura 8. Formación del enlace uretano por reacción entre un diisocianato y un diol.	14
Figura 9. Estructura de segmentos duros y blandos en un poliuretano termoplástico.	14
Figura 10. Grafeno (superior) y las posibles estructuras del carbono a las que da origen (abajo): fullereno (izquierda), nanotubos de carbono (centro) y grafito y/o diamante (derecha).	16
Figura 11. Modelos estructurales propuestos para el óxido de grafeno.	17
Figura 12. a) Estructuras de grafeno, GO y TrGO; b) obtención de TrGO a partir de grafeno.....	18
Figura 13. Espectros de difracción de rayos X de grafito, óxido de grafeno y óxidos de grafeno reducidos a diferentes temperaturas.	28
Figura 14. Espectros de difracción de rayos X de grafito, óxido de grafeno y óxidos de grafeno reducidos a diferentes temperaturas.	30
Figura 15. Contribuciones de grupos funcionales de señales C_{1s} obtenidas por espectroscopia fotoelectrónica de rayos X.....	35
Figura 16. Contribuciones de grupos funcionales de señales O_{1s} obtenidas por espectroscopia fotoelectrónica de rayos X (XPS).	37
Figura 17. Gráficos de esfuerzo de tracción versus deformación por tracción de nanocompósitos SEBS/TrGO y TPU/TrGO en función del contenido y tipo de relleno.	39
Figura 18. Módulo elástico de nanocompósitos SEBS/TrGO con refuerzos de TrGO ₆₀₀ , TrGO ₈₀₀ y TrGO ₁₀₀₀ en función del contenido de carga.....	41
Figura 19. Elongación a la ruptura versus contenido de carga para nanocompositos SEBS/TrGO..	43
Figura 20. Módulo elástico de nanocompósitos de TPU/TrGO versus contenido de carga de los refuerzos.	46
Figura 21. Elongación a la ruptura versus contenido de carga para nanocompósitos TPU/TrGO....	47

Figura 22. Micrografías SEM de nanocompósitos SEBS/TrGO: a) SEBS puro b) SEBS/TrGO ₆₀₀ 7% p/p, c) SEBS/TrGO ₈₀₀ 7% p/p y d) SEBS/TrGO ₁₀₀₀ 7% p/p.....	49
Figura 23. Micrografías SEM de nanocompósitos TPU/TrGO: a) TPU puro b) TPU/TrGO ₆₀₀ 7% p/p, c) TPU/TrGO ₈₀₀ 7% p/p y d) TPU/TrGO ₁₀₀₀ 7% p/p.....	51
Figura 24. Conductividad eléctrica de nanocompósitos de SEBS/TrGO con diferentes contenidos y tipos de refuerzo.	53
Figura 25. Conductividad eléctrica de nanocompósitos de TPU/TrGO con diferentes contenidos y tipos de refuerzo.	55
Figura 26. Permeabilidad al oxígeno de nanocompósitos SEBS/TrGO respecto al tipo y contenido de refuerzo de TrGO.....	58
Figura 27. Permeabilidad al oxígeno de nanocompósitos TPU/TrGO respecto al tipo y contenido de refuerzo de TrGO.....	60

Resumen

Los elastómeros termoplásticos son polímeros sintéticos que presentan excelentes propiedades elásticas y pueden ser procesados como termoplásticos convencionales. Entre estos se destacan dos familias: elastómeros termoplásticos en base a estireno y los en base de poliuretanos. Se puede ampliar el rango de aplicación de estos materiales mediante la preparación de nanocompuestos. Para ello, se utiliza nanorellenos que proporcionan mejoras en sus propiedades mecánicas, eléctricas y barrera a gases.

Un nanorelleno destacable para la preparación de nanocompuestos es el óxido de grafeno reducido térmicamente (TrGO). Este material presenta una metodología de preparación sencilla y que permite controlar la cantidad de grupos funcionales en su estructura. Dicho control permite favorecer la interacción del nanorelleno con matrices poliméricas de polaridad específica.

En este trabajo se obtuvieron dos tipos de nanocompuestos utilizando dos matrices de elastómeros termoplástico ya mencionadas. Estos corresponden a un copolímero de Poliestireno-b-poli(etileno-r-butileno)-b-poliestireno (SEBS) y un poliuretano termoplástico (TPU). Estas matrices se caracterizan por poseer polaridades diferentes entre sí. Los nanorellenos empleados en estos nanocompuestos consistieron en tres tipos de TrGO con distinto contenido de grupos funcionales oxigenados. El contenido de estos grupos se controló mediante las temperaturas de reducción a 600°C, 800°C y 1000°C a partir del óxido de grafeno obtenido según el método modificado de Hummers. La caracterización estructural y composición química de estos TrGO fue realizada por Difracción de Rayos X, Espectroscopia Raman, Área superficial, espectroscopia XPS y Análisis Elemental.

Los nanocompuestos SEBS/TrGO y TPU/TrGO fueron preparados por adición de los rellenos a los polímeros mediante un mezclado en estado fundido. El módulo elástico de todos los nanocompuestos aumentó a lo menos en 300% al emplear tanto TrGO₆₀₀ como TrGO₁₀₀₀, a una concentración del 1% p/p. El umbral de percolación eléctrico de cada nanocompuesto fue superado al utilizar un 7% p/p de refuerzo, independientemente del tipo de TrGO usado. Respecto a la permeabilidad frente al oxígeno, esta se redujo hasta 46,10 % al utilizar TrGO₁₀₀₀ al 3 %p/p para TPU/TrGO.

1. Introducción

En la actualidad, los materiales poliméricos poseen una posición primordial en la vanguardia tecnológica y científica, dado sus características únicas en ligereza, fácil procesamiento, versatilidad y baja conductividad eléctrica. Sin embargo, por si mismos no satisfacen las necesidades requeridas por la industria en sus propiedades mecánicas, térmicas o eléctricas, en comparación con materiales cerámicos o metálicos. Dado lo anterior, la demanda industrial por materiales que presenten propiedades físicas y mecánicas mejoradas respecto al material prístino ha llevado a producir los denominados materiales compuestos o compósitos. Estos materiales son sistemas constituidos por dos o más fases, siendo agregado un material de refuerzo a un material que está en mayor proporción denominada matriz. Estos compósitos conservan, al menos parcialmente, las propiedades de sus materiales constituyentes y permiten mejorar algunas de sus características. ^(1, 2, 3)

Los elastómeros termoplásticos (TPE) han ganado importancia para la fabricación de materiales compuestos poliméricos. Los TPE se caracterizan por tener segmentos rígidos y flexibles en su estructura, que proporcionan propiedades tanto de los elastómeros vulcanizables como de los polímeros termoplásticos. En consecuencia, los elastómeros termoplásticos se procesan por moldeo o extrusión, lo que les permite ser utilizados no sólo en productos de uso diario, sino también en campos especializados como el aeroespacial, medicina, electrónica, etc. ⁽⁴⁾

El desarrollo de la nanotecnología en las últimas décadas ha permitido la producción de nuevos materiales compuestos basados en elastómeros mediante el uso de materiales de dimensiones nanométricas como refuerzo. Estos materiales presentan mejor desempeño en las propiedades mecánicas, térmicas, eléctricas y de barrera a gases, entre otros, comparadas a las del elastómero sin nanorelleno. Estos nanocompósitos tienen diversas aplicaciones, desde sistemas de sensores piezoeléctricos hasta su uso en ingeniería de selladores para el sector automotriz ^(5, 6, 7, 8). Las propiedades de los nanocompósitos dependen estrechamente de la naturaleza del tipo de nanopartículas utilizada como material de refuerzo (orgánico / inorgánico o natural / sintético), siendo la elección de estas partículas clave en la propiedades del material compuesto obtenido.

Entre las materiales empleados como nanorefuerzos, se destacan aquellos basados en carbono, siendo el grafeno uno de los materiales más estudiados. El grafeno es un polimorfo del carbono, que consiste en una estructura bidimensional (2D) de hibridación sp^2 formada por sola capa dispuesta en una red hexagonal, lo que le otorga propiedades mecánicas y eléctricas únicas. Sin embargo, debido a la baja compatibilidad del grafeno con la mayoría de las matrices poliméricas, ha llevado a búsqueda de métodos de obtención de grafenos funcionalizados a partir de materiales de carbono de bajo costo como el grafito. El método más útil para la preparación de materiales de grafeno es la reducción

térmica del óxido de grafeno. Este método permite ajustar el contenido de grupos funcionales oxigenados en la estructura de grafeno mediante el control de la temperatura del proceso de reducción. La funcionalización del grafeno por reducción térmica facilita la exfoliación del material y el acoplamiento interfacial con matrices poliméricas.^(9,10)

Este trabajo propone el estudio de la adición de nanorefuerzos, específicamente el óxido de grafeno reducido térmicamente, sobre las propiedades mecánicas, eléctricas y de barrera de dos elastómeros termoplásticos de distinta naturaleza química: un copolímero estirenico (SEBS) de características apolares y un poliuretano termoplásticos (TPU) de naturaleza polar. Las ventajas del uso de este tipo de agentes de refuerzo es que se requieren pequeñas cantidades para conseguir mejoras importantes de diferentes propiedades. Esto contribuye a la procesabilidad del nanocompósito y no afecta notablemente el peso final, lo cual facilita su aplicación a nivel industrial.

2. Marco teórico

Actualmente, el desarrollo de nuevos materiales compuestos ha adquirido una posición relevante en la investigación científica de vanguardia en el área de polímeros y nanotecnología. Los materiales compuestos o compósitos están constituidos por una fase que se encuentra en mayor proporción denominada matriz y otra un material de refuerzo, en menor proporción. De este modo, al tener propiedades combinadas y/o mejoradas, logran generar materiales de alto valor agregado si les comparan con sus componentes por separado.

Un tipo de material compuesto que exhibe interesantes combinaciones de propiedades y de diseño son los nanocompósitos, los que se caracterizan por tener nanopartículas, las cuales les confieren múltiples aplicaciones en diversas áreas científicas e industriales.

2.1 Nanocompósitos

Los nanocompósitos o nanocompuestos son materiales constituidos de dos fases, la matriz polimérica que está en mayor proporción y el relleno o refuerzo que corresponde a partículas de tamaño nanométrico ⁽¹¹⁾. Estos son obtenidos por medio de la adición de nanomateriales a una matriz polimérica con el objetivo de generar cambios en las propiedades de estas gracias a la interacción entre el polímero y las nanopartículas ⁽¹²⁾.

Con el rápido desarrollo de las nanotecnologías y los nanomateriales desde 1990, el número de estudios basados en nanocompuestos poliméricos ha crecido de manera exponencial y se han centrado principalmente en la dispersión del relleno dentro de la matriz y su relación estructura/propiedades ⁽¹³⁾. Esta relevancia que han adquirido los nanocompósitos en el desarrollo de nuevos materiales radica en el gran nivel de interacción matriz-nanopartícula, esto debido a las altas áreas de contacto que tienen las partículas nanométricas ^(13, 14).

2.2 Preparación de nanocompuestos

Existen diversas metodologías para la producción de nanocompuestos, siendo los procesos más utilizados la polimerización en *in-situ*, mezcla en solución y mezcla en estado fundido ^(15,16,17).

- **Polimerización *in-situ*:** Método que consiste en llevar a cabo la polimerización en presencia de nanorefuerzos. Esto es posible dado que los nanorefuerzos están homogéneamente dispersos en un medio donde el monómero es soluble. Las cadenas del polímero crecen entre las partículas del nanorelleno, permitiendo que este alcance un alto grado de dispersión. Este proceso es el que otorga mejores resultados, sin embargo, presenta dificultades al llevarlo a escala industrial.

- **Mezcla en solución:** La preparación de nanocompuestos por este método consiste en que el nanorelleno se dispersa en una solución de polímero. La homogeneidad se logra por agitación mecánica o sónica de la mezcla. El nanocompuesto se obtiene por evaporación del solvente.

- **Mezcla en estado fundido:** En este método de preparación el nanorelleno se adiciona a la matriz polimérica en estado fundido, siendo mezclados mediante sistemas de mezclado mecánico en una cámara a una temperatura entre 20°C o 30°C sobre el punto de fusión del polímero. Esta técnica es ampliamente utilizada para polímeros termoplásticos, caracterizándose por su simpleza y su compatibilidad con las actuales técnicas y equipos de procesamiento de polímeros en la industria.

De los métodos ya descritos, el mezclado en fundido es de particular interés dado que combina rapidez, bajo costo y simplicidad de procesamiento. Además posee la ventaja de no requerir solventes en el proceso, disminuyendo la incorporación de contaminantes al material.

2.3 Propiedades de nanocompósitos poliméricos

2.3.1 Propiedades mecánicas

Las interacciones que se producen al adicionar nanopartículas a una matriz polimérica permiten modificar y/o mejorar propiedades del polímero prístino, entre ellas las propiedades mecánicas, térmicas, eléctricas, de barrera, magnéticas, ópticas, etc ^(18, 19). La aplicación comercial de compuestos poliméricos con propiedades mecánicas mejoradas ya ha sido implementada en distintas industrias, tales como la automotriz, construcción, edificación, entre otras ^(20, 21). Diferentes investigadores han investigado la utilización de diversas matrices poliméricas, así como distintos nanorellenos que permitan obtener materiales con mejores las propiedades mecánicas ^(23,24,25).

Los ensayos mecánicos más empleados son: Ensayo de fluencia, de relajación de esfuerzo, de esfuerzo-deformación, mecanodinámicos y de resistencia al impacto ⁽²⁶⁾. Entre estos el ensayo de esfuerzo-deformación es el más utilizado, dado que proporciona información de interés sobre el material polimérico, tales como el módulo elástico o módulo de Young (resistencia del material frente a la deformación elástica) y deformación a la fractura (máxima deformación que soporta un material antes de romperse), entre otras, donde son de gran utilidad en la mayoría de las aplicaciones en ciencias de materiales y ciencia de polímeros ^(27, 28).

En la Figura 1 se aprecia la típica curva para un ensayo de esfuerzo-deformación de polímeros termoplásticos. La región lineal o elástica representa la zona donde al retirar un esfuerzo el material recupera su forma inicial, siendo el límite de proporcionalidad donde se pierde la linealidad. La zona de fluencia corresponde a la región donde el material se deforma bajo una tensión constante, fluctuando alrededor de un rango promedio llamado esfuerzo de fluencia. El rango donde el material sigue deformándose pero obtiene un aumento de la tensión aplicada se denomina endurecimiento por deformación. El límite a la rotura se representa con la letra D, y la tensión en este punto se denomina Esfuerzo Ultimo. Finalmente, en zona de estricción el material se deforma hasta que ocurre la rotura, siendo el tamaño de la probeta reducido drásticamente. ⁽⁴⁵⁾

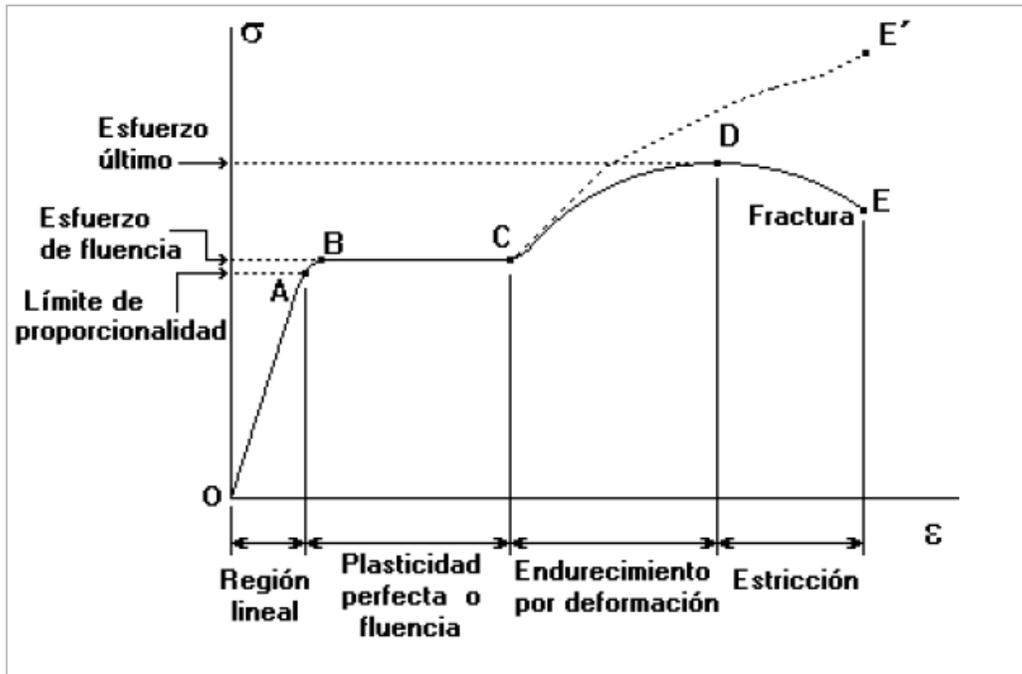


Figura 1. Esquema general de comportamiento mecánico de polímeros termoplásticos en ensayo de esfuerzo (σ)-deformación (ϵ).

2.3.2 Propiedad de barrera a gases en nanocompuestos

La propiedad de barrera corresponde al impedimento de un gas a permear a través de un material. La permeabilidad es un proceso por el cual un fluido permeante atraviesa un material sólido, como por ejemplo una membrana polimérica, debido a una diferencia de concentraciones o presiones del fluido permeante entre ambas caras de la membrana. Dependiendo de la aplicación particular para cada material pueden existir distintas condiciones de diseño en cuanto a propiedades de barrera o permeabilidad. En la práctica, los usos industriales de membranas poliméricas para la separación de gases están ampliamente extendidos ⁽²⁷⁾.

La permeación de un gas en un material polimérico es un proceso fisicoquímico complejo, siendo descrito por el modelo de solución-difusión, el cual consiste en tres etapas: 1) adsorción de las moléculas permeantes sobre la superficie, 2) difusión de las moléculas adsorbidas a través del material y 3) desorción de las moléculas. La etapa limitante del proceso de permeación es la difusión, dado que la transferencia de masa de las moléculas controla el proceso global ⁽²⁹⁾.

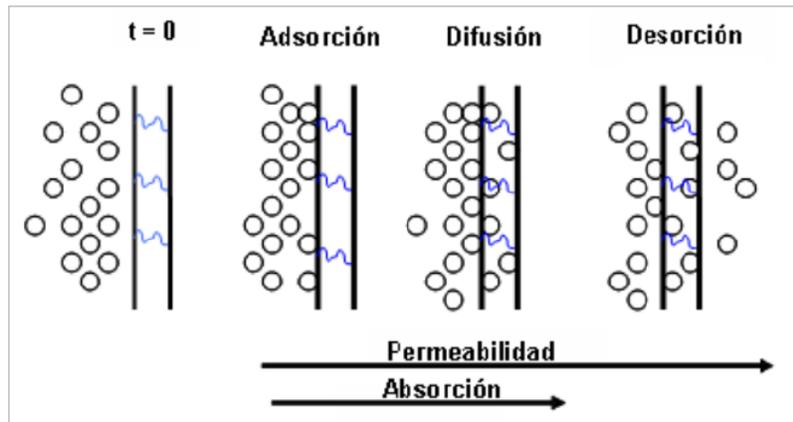


Figura 2. Proceso de permeación de un fluido por una membrana.

Los factores que afectan la transferencia de masa de moléculas en una membrana son el volumen libre y el tamaño o diámetro cinético. Este volumen libre corresponde a los sitios vacantes o cavidades que no están ocupados por las cadenas poliméricas, donde las moléculas gaseosas difunden a través de ellas mediante saltos entre espacios libres continuos. El tamaño de las moléculas, así como su forma, afecta la permeación de estas por una membrana, dado que partículas de gran tamaño tienen mayor dificultad para moverse, que partículas más pequeñas, y por ende mientras mayor sea el tamaño de la partícula, menor será el coeficiente de difusión ^(18, 25, 29).

En un material polimérico, la adición de nanorellenos como materiales laminares afecta las propiedades de barrera del mismo, haciendo que el proceso de difusión de un fluido o gas sea más lento. Lo anterior se debe a que las nanoláminas provocan que la difusión del permeante disminuye debido al fenómeno llamado tortuosidad ⁽³⁰⁾.

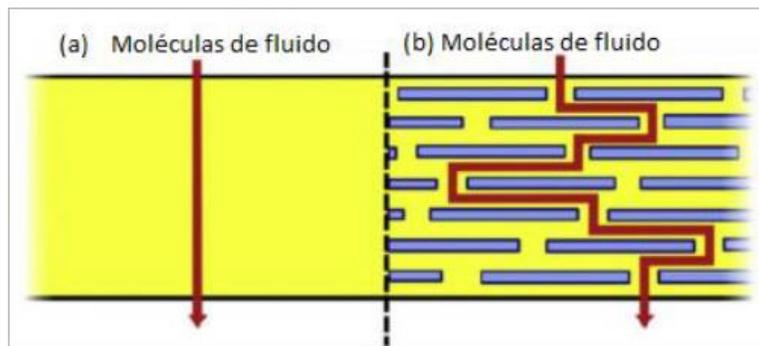


Figura 3. Tortuosidad al paso de un gas permeante provocada por la presencia nanoláminas en matriz polimérica ⁽⁷⁰⁾.

2.3.3 Conductividad eléctrica en nanocompuestos

El comportamiento eléctrico en un material polimérico depende de la naturaleza química de sus enlaces covalentes (mayor o menor polaridad), los cuales definen el carácter aislante, semiconductor o conductor de los materiales cuando son sometidos a una corriente eléctrica. En general, las matrices poliméricas son aislantes, debido a que su estructura está conformada por enlaces saturados que no permitan la movilidad de los electrones, siendo un ejemplo las matrices elastómeras ⁽³¹⁾.

Para obtener conductividad en una matriz aislante, es necesario emplear un material de relleno eléctricamente conductor. La concentración de este relleno conductor empleado debe estar por encima del umbral de percolación eléctrica. Este umbral de percolación consiste en que las partículas de relleno forman una red que permite el transporte de carga a través del compuesto ⁽³²⁾. El umbral de percolación se define como la concentración en la que se forma un conjunto conectado de partículas conductoras en una matriz polimérica y conduce a un aumento repentino de la conductividad eléctrica ⁽³³⁾.

Un ejemplo de compósitos poliméricos eléctricamente conductores son los producidos a partir de elastómeros con rellenos basados en carbono. Los primeros estudios detallados sobre este tipo de compuesto se enfocaron en el uso de negro de humo como relleno ^(34,35,36,37). Un aspecto relevante en la conductividad eléctrica de estos materiales se atribuye a la morfología de los compuestos y el grado de dispersión de las partículas de negro de humo en la matriz del elastómero. La proximidad entre las partículas permite la movilidad de los electrones mediante efecto túnel entre las partículas adyacentes y las fluctuaciones térmicas, produciendo el fenómeno de percolación. Se han argumentado consideraciones similares en el caso de los nanotubos de carbono y materiales compuestos de elastómeros a base de grafeno ^(38, 41).

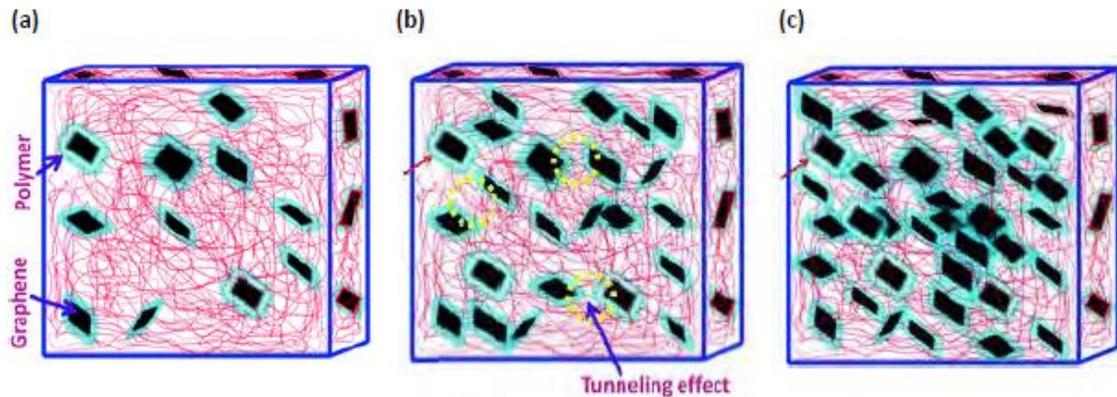


Figura 4. Proceso de percolación de un nanocompuesto conductor con refuerzo de grafeno: a) dispersión de grafeno en la matriz, b) agrupación de grafeno por proximidad produciendo movilidad de electrones por efecto de tunelización y c) fenómeno de percolación ⁽⁷¹⁾.

2.4 Elastómeros como matriz polimérica

Los elastómeros son materiales poliméricos amorfos (generalmente vulcanizados) que poseen una región elástica extendida, lo que significa que pueden recuperar su forma original luego de ser sometidos a una deformación debido a la naturaleza covalente de sus enlaces. Esta característica los diferencia de los polímeros termoplásticos. Respecto a sus propiedades mecánicas, poseen bajo módulo elástico, alcanzando deformaciones de hasta 1000%, lo cual los distingue de los materiales cerámicos o metálicos que pueden ser deformados hasta un 2% ⁽⁴⁰⁾. Los elastómeros presentan temperatura de transición vítrea por debajo de la temperatura ambiente, y poseen una masa molar muy elevada, suficiente para formar una red entre las cadenas de polímero. No obstante, en la Figura 5.b se aprecia que la red puede obtenerse mediante reacciones de entrecruzamiento (elastómeros vulcanizados) ^(40,41).

Los materiales elastómeros también son conocidos por su baja conductividad eléctrica, que es de alrededor de 10^{-13} S / cm. La baja conductividad de los elastómeros se debe al hecho de que la mayoría de estos materiales están formados por cadenas de hidrocarburos saturados. Por lo tanto, los elastómeros se han utilizado para el aislamiento de cables e hilos eléctricos o para la fabricación de equipos de protección personal. Además, los elastómeros presentan una amplia gama de temperaturas de servicio, por lo que son adecuados para su uso en condiciones ambientales extremas.

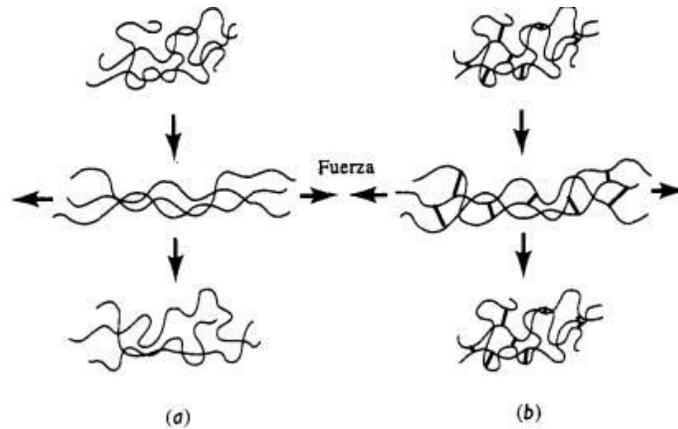


Figura 5. Configuración de un elastómero al ser sometido a una tensión de deformación y su posterior eliminación: (a) Elastómero sin entrecruzar y (b) Elastómero con enlaces entrecruzados.

2.4.1 Elastómeros termoplásticos

Una desventaja que los elastómeros vulcanizados presentan es su entrecruzamiento irreversible, lo cual dificulta su proceso de separación y reciclaje. Dado esto, se desarrollaron materiales conocidos como elastómeros termoplásticos (TPE), los cuales presentan grandes ventajas en sus propiedades mecánicas y de procesamiento, en comparación con los elastómeros termoestables, al poseer en su estructura enlaces entrecruzados reversibles. Este tipo de elastómero combina propiedades mecánicas de los cauchos y de los termoplásticos, lo que le otorga la característica de ser procesado por técnicas de moldeo o extrusión (característico de los polímeros termoplásticos), además de requerir tiempos de procesamiento menores que los cauchos vulcanizados. ⁽⁴²⁾

La gran mayoría de estos materiales están constituidos por macromoléculas denominadas copolímeros, las cuales están compuestas por dos o más monómeros. Estos compuestos son muy versátiles dada la posibilidad de realizar cambios en su estructura de manera controlada y por consiguiente de sus propiedades químicas y físicas. La síntesis de estos compuestos se realiza utilizando técnicas de polimerización en bloque o de injerto. ⁽⁴³⁾



Figura 6. Estructura del copolímero estireno-butadieno en un elastómero termoplástico. La naturaleza vítrea de los dominios de estireno le da un comportamiento elástico, sin enlaces cruzados del butadieno ⁽⁴⁴⁾.

El comportamiento termorreversible se debe a la separación en microfases de los distintos segmentos de las cadenas del copolímero, dado por la incompatibilidad termodinámica entre ellos. Esto produce la formación de microdominios en la estructura, denominados segmentos duros (*hard segment* (HS)) y segmentos blandos (*soft segment* (SS)), como se muestra en la Figura 6. Los segmentos duros corresponden a los microdominios cristalinos en la estructura del elastómero termoplástico, formando entrecruzamientos físicos térmicamente reversibles. Estos enlaces entrecruzados son los responsables de otorgar estabilidad estructural al material. Por otra parte, los segmentos blandos corresponden a cadenas de polímero amorfo que proporciona el carácter elastomérico, dado que posee una temperatura de transición vítrea (T_g) inferior a la temperatura ambiente ⁽⁴⁴⁾.

2.4.2 Elastómeros termoplásticos estirenicos (TPE-S)

Los elastómeros termoplásticos estirenicos (TPE-S) son los elastómeros más parecidos al caucho, con una flexibilidad y elasticidad sobresaliente. Sus segmentos se unen químicamente mediante copolimerización en bloque. El segmento duro en el polímero corresponde al poliestireno (PS), el cual se vuelve fluido al calentarse. El poliestireno permite el entrecruzamiento físico, uniendo las cadenas elastómeras en una red tridimensional. El segmento blando es un elastómero a temperatura ambiente, siendo por lo general, cadenas largas saturadas ⁽⁴⁵⁾.

El poliestireno-*b*-poli (etileno-*r*-butileno)-*b*-poliestireno o SEBS (ver Figura 7) es un elastómero que se obtiene por hidrogenación del bloque central del copolímero poli (estireno-*b*-butadieno-*b*-estireno), ⁽⁴⁶⁾ el cual exhibe un atractivo balance entre la posibilidad de procesamiento de termoplásticos y propiedades elásticas típicas del caucho ^(47,48). Como resultado de su diseño de copolímero de bloques, el SEBS forma reticulaciones físicas termorreversibles que permite su procesamiento por moldeo ⁽⁴⁹⁾. Además, presenta una excelente resistencia a la intemperie, junto con un alto brillo de polietileno y compatibilidad con olefinas ⁽⁵⁰⁾ Por consiguiente, satisface las necesidades altamente diversificadas de varias aplicaciones que van desde la modificación de plásticos y hasta el reemplazo de cloruro de vinilo (PVC) en partes interiores de automóviles, revestimientos, dispositivos médicos, adhesivos o selladores ^(47,48,50).

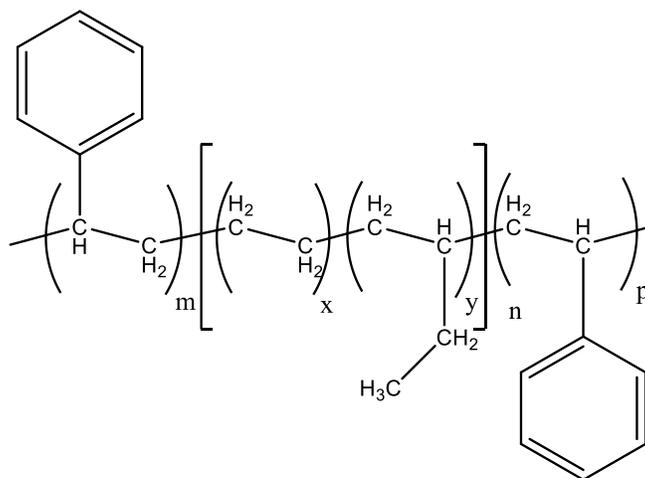


Figura 7. Estructura de copolímero poliestireno-*b*-poli (etileno-*r*-butileno)-*b*-poliestireno (SEBS).

2.4.3 Elastómeros termoplásticos de poliuretano (TPU)

Los poliuretanos son una familia de polímeros cuya estructura molecular contiene un número importante de enlaces de uretano, independientemente del contenido del resto del polímero.⁽⁵¹⁾ Los uretanos son el producto de reacción de un diisocianato y un poliéter, poliéster o caprolactona diol de cadena larga o corta. Los dioles de cadena corta reaccionan con los diisocianatos para formar moléculas de poliuretano lineales (Figura 8). Esta combinación de diisocianato y diol de cadena corta produce el segmento duro, mientras que los dioles de cadena larga forman el segmento blando del TPU (Figura 9).

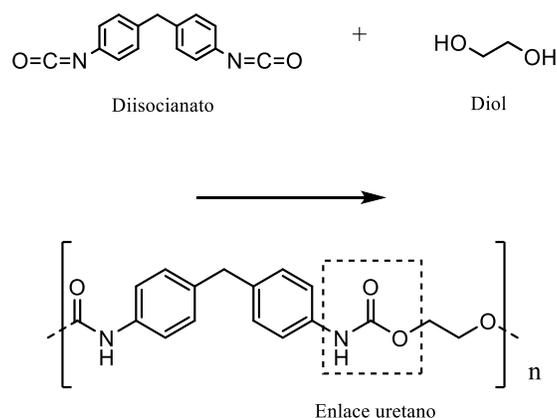


Figura 8. Formación del enlace uretano por reacción entre un diisocianato y un diol.

Las primeras investigaciones sobre poliuretanos se centraron en dioles a base de poliéster; sin embargo, la estabilidad hidrolítica mejorada y la inmensa versatilidad que brindan los polioles a base de poliéteres hicieron que se convirtieran en un precursor preferido en la síntesis de poliuretano. En la actualidad, la amplia selección de polioles, isocianatos y extensores de cadena permite que los poliuretanos presenten una amplia gama que varía desde elastómeros termoplásticos hasta adhesivos, recubrimientos, espumas flexibles y termoestables rígidos⁽⁵²⁾.

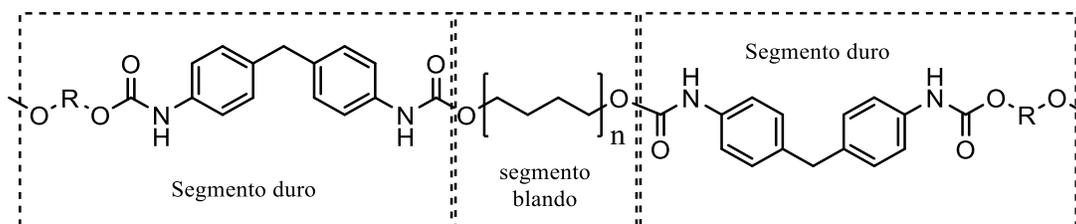


Figura 9. Estructura de segmentos duros y blandos en un poliuretano termoplástico.

2.5 Nanocargas como agentes de refuerzo

Los nanomateriales bidimensionales como el grafeno se refieren generalmente a capas ligeramente onduladas con espesores nanométricos y dimensiones laterales de gran longitud. La creciente aplicación de estos materiales en la nanotecnología se debe a su amplia variedad de aplicaciones en electrónica, catálisis, almacenamiento de energía, entre otros ⁽⁵³⁾.

2.5.1 Grafeno

El grafeno es polimorfo bidimensional del carbono, que consiste en una disposición hexagonal de átomos de carbono en un solo plano en forma de panal y es un componente básico para los materiales gráficos de todas las demás dimensionalidades. Se pueden envolver en fulerenos, nanotubos o apilar en grafito, como se muestra en la Figura 10 ⁽¹⁰⁾. Los átomos de carbono en el grafeno están unidos entre sí por tres enlaces σ , que tienen disposición trigonal. Los enlaces σ están formados por orbitales híbridos sp^2 , que están compuestos por la superposición de orbitales s , p_x y p_y . El orbital p_z no hibridado permanece perpendicular a esos orbitales sp^2 híbridos y se superpone con otros orbitales p_z de los átomos de carbono vecinos para formar enlaces π . Estos enlaces forman un sistema π que conduce a la deslocalización de electrones, similar a los sistemas aromáticos como el benceno, naftaleno, antraceno o pireno.

Entre las propiedades del grafeno se destacan su alta conductividad eléctrica y conductividad térmica (5300 W/mK), su resistencia mecánica y su alta área superficial (2630 m²/g). Además, debido a su estructura, puede reaccionar con diversas sustancias para obtener productos con propiedades diferentes ^(54,55).

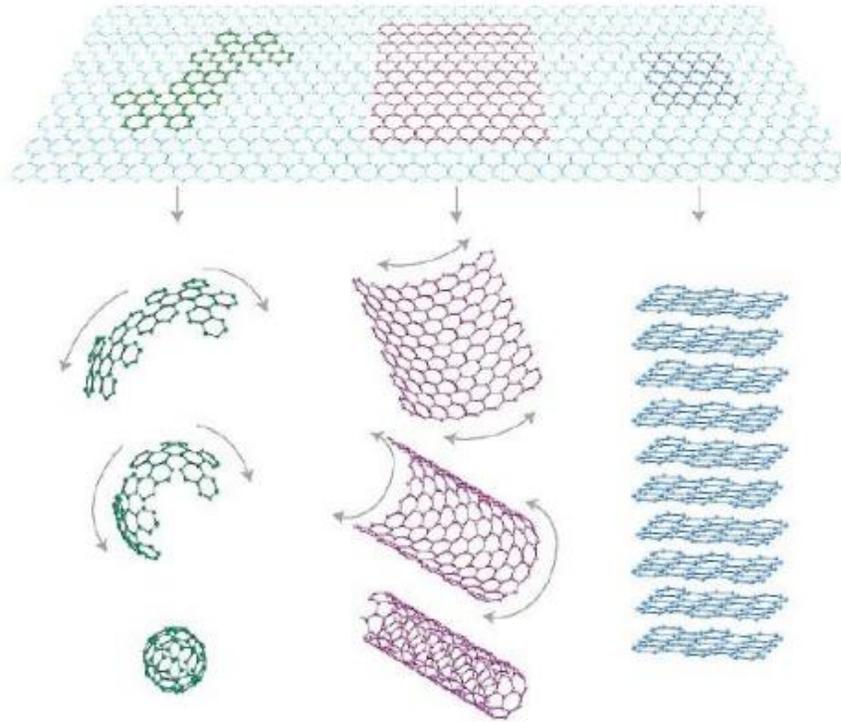


Figura 10. Grafeno (superior) y las posibles estructuras del carbono a las que da origen (abajo): fullereno (izquierda), nanotubos de carbono (centro) y grafito y/o diamante (derecha).⁽¹⁰⁾

Un desafío significativo que se presentó con el descubrimiento del grafeno fue desarrollar un método confiable para su producción a gran escala. Por lo tanto, se han informado varios métodos de síntesis de grafeno⁽⁶¹⁾. Sin embargo, la reducción térmica del óxido de grafeno se considera uno de los métodos más factibles para la producción de grafeno, ya que es fácil de escalar⁽⁶¹⁾. Este método consiste en la reducción térmica del óxido de grafeno, que se obtiene mediante la oxidación del grafito natural.

2.5.2 Óxido de grafeno (GO)

La obtención del grafeno mediante la exfoliación de grafito se ha enfocado principalmente en métodos de intercalación, oxidación-reducción, el uso de surfactantes o combinación de los diferentes procesos ⁽⁵⁶⁾. El método comúnmente empleado para exfoliar el grafito se basa en la utilización de fuertes agentes oxidantes capaces de producir óxido de grafeno ⁽⁵⁷⁾. Esta oxidación permite introducir grupos funcionales oxigenados tales como hidroxilo y epóxido con carbonos de hibridación sp^3 en la superficie y carbonos de hibridación sp^2 con grupos carboxilos y carbonilos principalmente en los bordes de la hoja de grafeno ^(58,59,60).

Actualmente, no existe consenso sobre la estructura de este material, siendo descritos distintos modelos, donde en cada uno de estos se observa la presencia de grupos funcionales oxigenados.

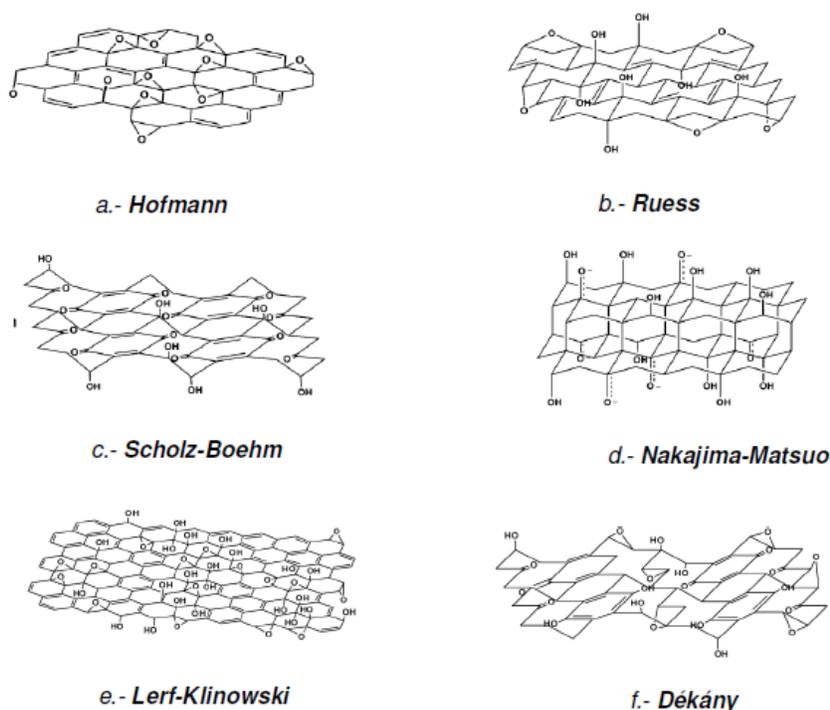


Figura 11. Modelos estructurales propuestos para el óxido de grafeno.

La presencia de estos grupos funcionales disminuye considerablemente la estabilidad térmica y la conductividad eléctrica de GO. No obstante, estas propiedades se pueden recuperar en su mayoría por proceso de reducción ^(61,62).

2.5.3 Óxido de grafeno reducido térmicamente (TrGO)

El óxido de grafeno es reducido mediante un proceso de reducción térmico que consiste en exponer el material a altas temperaturas bajo atmósferas inertes, tales como Ar o N₂, dando como resultado un óxido de grafeno reducido térmicamente o TrGO, (por sus siglas en inglés) ^(63, 64). Este proceso permite modular la cantidad de oxígeno presente en los TrGO mediante el control de la temperatura que se utilice en el proceso de reducción. Además, la eliminación de grupos funcionales oxigenados permite exfoliar el material y aumentar su área superficial ⁽⁶⁵⁾. Tanto la evaporación del agua como la eliminación de los grupos funcionales oxigenados pueden causar una pérdida de masa de aproximadamente 30%, dejando defectos estructurales que reduce, generalmente, las propiedades mecánicas y eléctricas del TrGO. Sin embargo, la conductividad eléctrica del TrGO está en el rango entre 10³ y 10⁴ S m⁻¹, lo que indica una restauración parcial de la hibridación sp² ⁽⁶⁶⁾. Basado en estas propiedades, el TrGO puede considerarse como un adecuado relleno para el desarrollo de nanocompuestos poliméricos polares como apolares.

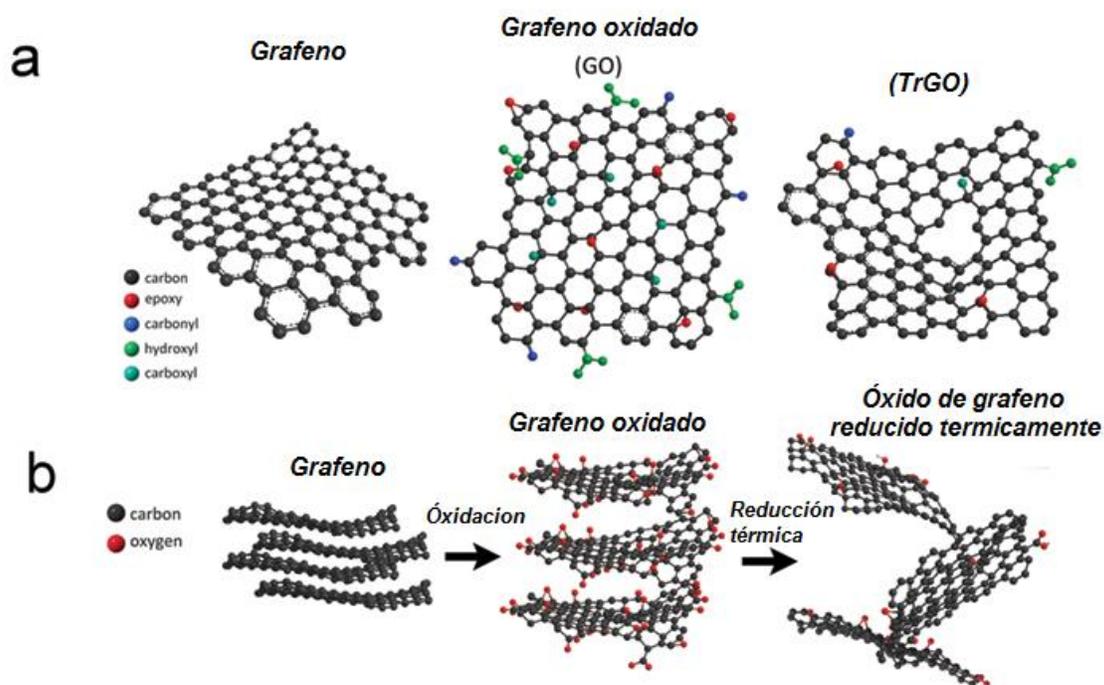


Figura 12. a) Estructuras de grafeno, GO y TrGO; b) obtención de TrGO a partir de grafeno ⁽⁶³⁾.

3. Hipótesis

Las interacciones entre grupos funcionales de los óxidos de grafeno reducidos a diferentes temperaturas con elastómeros termoplásticos de diferente polaridad (SEBS y TPU), permitirán obtener nanocompuestos, que dependiendo de las interacción matriz polimérica/carga, presentaran propiedades mecánicas, eléctricas y de barrera mejoradas en comparación a los elastómeros sin rellenos.

3.1. Objetivo general

Analizar óxido de grafeno reducido térmicamente como material de refuerzo en matrices de elastómeros termoplásticos para la obtención de materiales compuestos y estudiar las propiedades eléctricas, mecánicas y de barrera a gases de estos.

3.2 Objetivos específicos

- Sintetizar óxido de grafeno (GO) por el método modificado de Hummers y obtener nanorellenos de óxido de grafeno reducido térmicamente (TrGO), aplicando temperaturas de 600°C, 800 °C y 1000°C.
- Producir nanocompuestos de SEBS y TPU mediante la dispersión de los distintos TrGO sintetizados, empleando el método de mezclado en estado fundido.
- Estudiar las propiedades mecánicas, morfológicas, conductividad eléctrica y propiedad de barrera frete al oxígeno de los nanocompuestos preparados.

4. Metodología y procedimiento experimental

4.1 Materiales

- Polvo fino de grafito (G) extra puro, tamaño de partícula $>50 \mu\text{m}$, Merck (Germany).
- Poliestireno-bloque (etileno-ran-butileno) -bloque-poliestireno en polvo, un peso molecular promedio $M_w \sim 118,000$ por GPC, contiene $> 0,03\%$ de antioxidante como inhibidor, Merck (Germany)
- Pellet de poliuretano termoplástico 1185 A, Elastonllan, BASF.
- Ácido sulfúrico (98.09%, H_2SO_4), Merck (Germany).
- Permanganato de potasio (99%, KMnO_4), Merck (Germany).
- Ácido clorhídrico (32%, HCl), Merck (Germany).
- Nitrato de Sodio (NaNO_3), Merck (Germany).
- Peróxido de hidrógeno (5%, H_2O_2), Kadus S.A.
- Oxígeno (Indura, Chile, 99.999%).

4.2 Equipos

- Mezclador discontinuo Brabender Plasti-Corder (Brabender-Germany) de doble tornillo (capacidad 40 cm^3).
- Prensa hidráulica HP (con sistema de calentamiento, modelo D-50, y sistema de enfriamiento por agua).
- Balanza analítica precisa, modelo 125 A, SwissQuality.
- Reactor de cuarzo para altas temperaturas.
- Horno de tubo vertical.
- Dinamómetro HP Instron D-500.
- Equipo de permeabilidad a gases Lyssy Modelo L100-5000.

4.3 Síntesis de Óxido de Grafeno por método de Hummers y Offeman

Se utilizó el método de oxidación de Hummers y Offeman modificado para oxidar el grafito. Esta oxidación se realizó utilizando 200 ml de H_2SO_4 concentrado como medio de dispersión por 10 g de grafito. Se adicionó a la dispersión 5 g de NaNO_3 y se dejó agitando durante 30 minutos para luego ser enfriada a $0\text{ }^\circ\text{C}$ usando un baño de hielo. Posteriormente, se adicionaron 30 g de KMnO_4 en el transcurso de 4 horas. Una vez adicionado la totalidad del KMnO_4 , la dispersión resultante se mantuvo con agitación a temperatura ambiente por 30 minutos. La reacción fue finalizada vertiendo la dispersión en 500 ml de agua destilada y adicionando 450 ml de H_2O_2 (5%) peso hasta eliminar el exceso de KMnO_4 . El Óxido de grafeno (GO) se separó por filtración, se lavó con 200 mL de HCl concentrado y subsecuentemente fue lavado con agua destilada hasta neutralidad. El GO purificado fue secado al vacío a 110°C durante 5 h.

4.4 Producción del óxido de grafeno reducido térmicamente (TrGO)

El GO seco fue reducido térmicamente para obtener TrGO a tres temperaturas distintas, en atmósfera de nitrógeno mediante un rápido calentamiento del GO a 600°C , 800°C o $1000\text{ }^\circ\text{C}$ durante 40 s usando un reactor de cuarzo calentado en un horno de tubo vertical. Este proceso permite la exfoliación de GO por el impacto térmico aplicado. El TrGO fue obtenido como un polvo negro de muy baja densidad aparente. Se designaron a TrGO preparado a $600\text{ }^\circ\text{C}$ como TrGO_{600} , $800\text{ }^\circ\text{C}$ como TrGO_{800} y $1000\text{ }^\circ\text{C}$ a TrGO_{1000} .

4.5 Preparación de nanocompuestos

Los compósitos de TPU/TrGO y SEBS/TrGO se prepararon mediante mezclado en fundido en un mezclador discontinuo Brabender Plasti-Corder (Brabender-Germany) de doble tornillo (capacidad 40 cm^3) a 210°C para TPU y 230°C para SEBS, a 90 rpm y 120 rpm respectivamente. La concentración de refuerzo varió de 0 a 7% en peso de TrGO_{600} , TrGO_{800} y TrGO_{1000} . Se adicionó una porción del polímero al mezclador, seguido de una porción de TrGO correspondiente y se dejó mezclar unos segundos para luego repetir el mismo proceso hasta adicionar todo el polímero y el relleno en el transcurso de 5 minutos.

4.6 Caracterización espectroscópica de GO y TrGO

La caracterización del óxido de grafeno y los óxidos de grafeno reducidos térmicamente requiere diversas técnicas. En esta sección se detallan los métodos utilizados.

4.6.1 Análisis de difracción de rayos X

Se realizó en un difractómetro Siemens D-5000 con detector de centelleo y geometría Bragg-Brentano que funciona con una fuente de radiación de $\text{CuK}\alpha_1$ filtrada con un monocromador de grafito ($\lambda = 1,5406 \text{ \AA}$) a 40 kV y 30 mA en el rango 2θ de $2-80^\circ$ a una tasa de barrido de $0,02^\circ/\text{s}$. Las distancias entre capas de los materiales grafiticos fueron determinadas mediante la ley de Bragg (ecuación 1).

$$d_{(00l)} = \frac{\lambda}{2\sin\theta_{(00l)}} \quad (1)$$

Donde (d_{00l}) corresponde a la distancia interlaminar y θ el ángulo de difracción del plano ($00l$).

El tamaño de cristales, como los de materiales grafiticos, fue determinada mediante la ley de Debye-Scherrer (ecuación 2).

$$L_{00l} = \frac{K\lambda}{\beta\cos\theta_{(00l)}} \quad (2)$$

Donde L corresponde al tamaño del cristal, θ el ángulo de difracción, K es la constante de Scherrer cuyo valor es 0,9 y β es el ancho del pico a la altura media (FWHM, por sus siglas en ingles).

El número de láminas apiladas (N) en los materiales grafiticos se determinó según la ecuación 3.

$$L_{00l} = (N - 1)d_{ool} \quad (3)$$

4.6.2 Análisis por espectroscopia Raman

Los espectros Raman para las muestras de óxido de grafeno y óxidos de grafeno reducidos a diferentes temperaturas se realizaron en el equipo Renishaw Invia Raman Microscope utilizando un láser con longitud de onda de 514,5 nm y una resolución espectral de 0,02 cm^{-1} .

4.6.3 Análisis elemental y Análisis de área superficial

Los óxidos de grafeno reducidos a diferentes temperaturas se caracterizaron por análisis elemental en un equipo analizador Perkin Elmer MCHNSO/2400. La masa de muestra empleada en el análisis fue de 2mg.

El área superficial de los materiales de refuerzo se obtuvo utilizando un equipo analizador Nova Station A usando gas nitrógeno. El contenido de muestra usado para el análisis fue de 3 mg.

4.6.4 Espectroscopia fotoelectrónica de rayos X (XPS)

La composición química de los materiales gráfiticos fue estudiada por medio de la energía de enlace químico de los elementos, mediante la técnica de espectroscopia fotoelectrónica de rayos X (XPS), utilizando un espectrómetro Perkin Elmer XPS-Auger, modelo PHI 1257 (Massachusetts, EE.UU.). Este espectrómetro incluye una cámara de ultra vacío, un analizador de energía de electrones hemisférico y una fuente de rayos X con radiación $K\alpha$ no filtrada de un ánodo de Al ($h\nu = 1486.6\text{eV}$). Las mediciones se realizaron a 400 W y ángulo de emisión de 70° con el fin de obtener información de la superficie profunda.

4.7 Caracterización de nanocompuestos SEBS/TrGO y TPU/TrGO

4.7.1 Microscopía electrónica de barrido (SEM)

El estudio morfológico de los nanocompuestos SEBS/TrGO y TPU/TrGO se realizó mediante el uso de SEM-EDS en un microscopio de barrido electrónico Philips XL30 ESEM a 25 kV.

4.7.2 Ensayo de esfuerzo – deformación

Para la determinación de las propiedades mecánicas de los nanocompuestos mediante ensayos de tensión–deformación se utilizó un dinamómetro Instron EMIC modelo 3382, a una velocidad de elongación de 50 mm/min. Las muestras obtenidas se cortaron en probetas de 1 mm de espesor y 40 mm de largo en la zona de medición. Cada muestra estudiada fue medida por triplicado.

4.7.3 Conductividad eléctrica.

La conductividad eléctrica de los nanocompuestos de SEBS/TrGO y TPU/TrGO se determinaron usando un multímetro marca Keithley modelo 2000, que entrega la resistividad del material (Ω cm). Este valor muestra la resistencia que ofrece el material al paso de la corriente; el recíproco de este valor es la conductividad eléctrica ($\Omega^{-1}\text{cm}^{-1}$). Las muestras se analizaron a 30V con un amperaje de 20 mA.

4.7.4 Propiedad de barrera al oxígeno

La permeabilidad al oxígeno en filmes de nanocompuestos de SEBS/TrGO y TPU/TrGO se determinó empleando equipo de permeabilidad de gases Lyssy modelo L100-5000. En una primera etapa, una película del nanocompuesto de espesor promedio de 0,1 mm fue ubicada entre dos cámaras, aplicándoles vacío por dos horas. Terminado este proceso, se aplica un flujo de oxígeno de 50 mL/min. El valor estimado de permeabilidad es la diferencia de presión entre los dos compartimientos de la celda separados por el filme del nanocompuesto.

5- Resultado y discusiones

5.1 Caracterización de de óxido de grafeno y óxidos de grafeno reducidos termicamente

5.1.1 Análisis elemental y área superficial BET

La Tabla 1 muestra los resultados del análisis elemental de las muestras de óxido de grafeno (GO) y los distintos óxidos de grafeno reducidos termicamente (TrGO). Se observa que el óxido de grafeno, presenta un contenido de carbono y oxígeno es del 54,35 y 43,78%, respectivamente. El grafito empleado en la síntesis de GO reporta un porcentaje de carbono del >95%, según proveedor, demostrando que el proceso de oxidación fue efectivo. Además, alto porcentaje de oxígeno en el óxido de grafeno indica un aumento drástico en la cantidad de grupos funcionales oxigenados presentes.

Respecto a las muestras de TrGO, se observa un aumento del contenido de carbono respecto al GO, siendo el porcentaje para los óxidos de grafeno reducidos a 600°C, 800°C y 1000°C de 83,84%, 87,89% y 90,75%, respectivamente. Así mismo, se evidencia una disminución en el contenido de oxígeno a medida que aumenta la temperatura de reducción, siendo para TrGO₆₀₀ de 15,84%, TrGO₈₀₀ de 11,69% y TrGO₁₀₀₀ de 8,87%. La razón C/O de las muestras aumenta a medida que se emplean temperaturas cada vez más elevadas. Estos valores confirman que el proceso de reducción térmica es eficaz para controlar la cantidad de grupos oxigenos en la estructura de los materiales grafiticos por medio de la temperatura. ⁽⁶⁷⁾

Los resultados de área superficial de las muestras de grafeno se pueden observar en la Tabla 1. Estas se determinaron por método BET, que consiste en la fisisorción de gas nitrógeno. Se observa un aumento del área superficial para GO de 69 m²/g y de 301 m²/g, 210 m²/g y 266 m²/g para TrGO₆₀₀, TrGO₈₀₀ y TrGO₁₀₀₀, respectivamente. El drástico aumento de área superficial BET es en parte una indicación del grado de exfoliación del óxido de grafeno después de la reducción térmica. Sin embargo, el área superficial es relativamente baja comparada con la estimada teóricamente para el grafeno completamente exfoliado y aislado (2620 m²/g). Esto se atribuye a la aglomeración de las láminas de óxido de grafeno ⁽²⁰⁾. Esta aglomeración puede dar como resultado la superposición parcial de las láminas reducidas y disminuir el área superficial de los materiales. No obstante, la estructura tridimensional de las láminas deja una superficie expuesta considerable. ⁽⁶⁸⁾

Tabla 1. Análisis elemental y área superficial BET de óxido de grafeno y óxidos de grafeno reducidos a diferentes temperaturas.

Muestra	Área superficial	Análisis elemental			Razón
	(BET) (m ² /g)	C%	H%	O%	
GO	69	54,35	1,87	43,78	1,24
TrGO_{600°C}	304	83,84	0,32	15,84	5,32
TrGO_{800°C}	210	87,89	0,42	11,69	7,79
TrGO_{1000°C}	266	90,75	0,38	8,87	10,38

5.1.2 Análisis de difracción de rayos X

La difracción de rayos X permite observar cambios en la morfología de la muestra, determinar variaciones en la distancia interlaminar y estimar el tamaño del cristal ⁽³⁰⁾.

La Figura 13 muestra los picos de difracción y distancia interlaminar para las muestras de grafito, óxido de grafeno (GO) y los óxidos de grafeno térmicamente reducidos (TrGO) a: 600°C, 800°C y 1000°C. La muestra de grafito exhibe un pico intenso a 26,3° correspondiente a la reflexión del plano (002), presentando una distancia interlaminar de 0,338 nm. En contraste, el óxido de grafeno presenta un pico a $2\theta = 12,2^\circ$ correspondiente al plano (001) y una distancia interlaminar de 0,723 nm. Este pico de difracción se desplaza a ángulos menores cuando el grafito es sometido a un proceso de oxidación siendo atribuido a un aumento de la distancia interlaminar de la estructura grafitica debido a la humedad absorbida y/o intercalación de grupos funcionales oxigenados ⁽³¹⁾.

Cuando el óxido de grafeno (GO) fue sometido a un proceso de reducción térmica bajo atmosfera de N₂, se observó la desaparición del pico de difracción correspondiente al plano (001) para dar origen a un pico de difracción correspondiente al plano (002). El óxido de grafeno reducido a 600°C, 800°C o 1000°C presentan picos de difracción a $2\theta = 25,1^\circ$, $2\theta = 25,8^\circ$ y $2\theta = 25,2^\circ$, correspondientes con una distancia interlaminar de 0,355 nm, 0,346 nm y 0,342 nm, respectivamente. Se observó este fenómeno para cada temperatura de reducción empleada (600 °C, 800 °C y 1000 °C). Esto sugiere que el tratamiento térmico promueve la exfoliación de las láminas de óxido de grafeno. Se ha reportado que debido al tratamiento térmico ocurre una eliminación parcial de grupos funcionales oxigenados desde el GO. Esta eliminación sería la responsable de la posible exfoliación de las láminas de TRGO ⁽³²⁾.

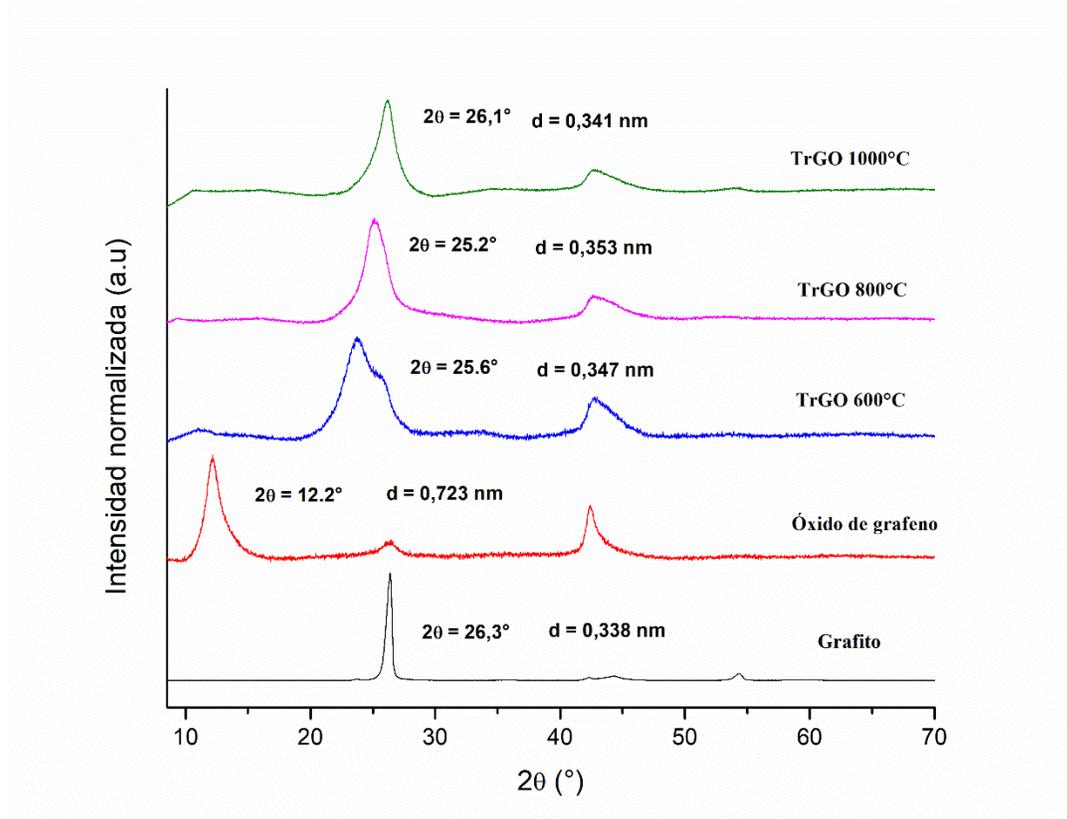


Figura 13. Espectros de difracción de rayos X de grafito, óxido de grafeno y óxidos de grafeno reducidos a diferentes temperaturas.

Tabla 2. Ángulo de difracción, distancia interlaminar, tamaño de cristal y número de láminas de muestras de grafito, óxido de grafeno y óxidos de grafeno reducidos a diferentes temperaturas.

	Ángulo de difracción (2θ)	Distancia interlaminar d (nm)	Tamaño de cristal L (nm)	Numero de láminas (N)
Grafito	26,3	0,338	18,613	56
Óxido de grafeno	12,2	0,723	6,103	9
TrGO₆₀₀	25,1	0,355	3,472	11
TrGO₈₀₀	25,8	0,346	3,892	12
TrGO₁₀₀₀	26	0,342	4,100	13

5.1.3 Espectroscopía Raman de óxido de grafeno y óxidos de grafenos reducidos térmicamente

Los espectros Raman de GO, TrGO 600 °C, TRGO 800 °C y TRGO 1000 °C exhiben una banda de absorción débil en el rango entre 1348 y 1350 cm^{-1} atribuido a la denominada banda *D*, que corresponde a la presencia de los defectos de borde o grupos funcionales, y una intensa banda denominada *G* entre 1570 y 1596 cm^{-1} , correspondiente al modo de vibración de primer orden del fonón E_{2g} de los átomos de carbono sp^2 en la estructura laminar hexagonal. ⁽³³⁾ La banda *D* de los tres tipos de TrGO presenta mayor intensidad que la banda *D* del óxido de grafeno.

El aumento de la intensidad de la banda *D* sugiere un aumento de los grupos funcionales y/o defectos en las láminas de GO y TrGO como resultado de los proceso de oxidación y reducción térmica ⁽³³⁾. No obstante, la reducción térmica puede favorecer la recuperación de hibridación sp^2 , lo que se traduciría en una disminución en la señal de la banda *D*, como se observa en la Figura 14. Adicionalmente, el análisis de ajuste lorentziano de las bandas *G* de los GO y TrGO indican la presencia de una banda en torno a 1610 cm^{-1} , la cual es atribuida a la banda *D'*. La banda *D'* ha sido asociada a la presencia de defectos en el plano grafitico ^(31,33,34).

La Tabla 3 muestra variaciones en los desplazamientos de las señales de la banda *G* de los materiales grafiticos. Se observa un corrimiento en la frecuencia de dicha banda hacia frecuencias mayores a medida que aumenta la temperatura empleada en la reducción. Este corrimiento al azul es interpretado como la reestructuración de los enlaces sp^2 debido a la eliminación de grupos funcionales oxigenados.

La Figura 14 presenta de una banda a 2700 cm^{-1} corresponde al modo vibracional de segundo orden de la banda *D*, siendo denominada banda *2D*. Además, se aprecia una banda de menor intensidad a 2920 cm^{-1} correspondiente a la combinación de armónicos de bandas *D* y *D'*, siendo denomina banda *D+D'* ⁽³⁵⁾.

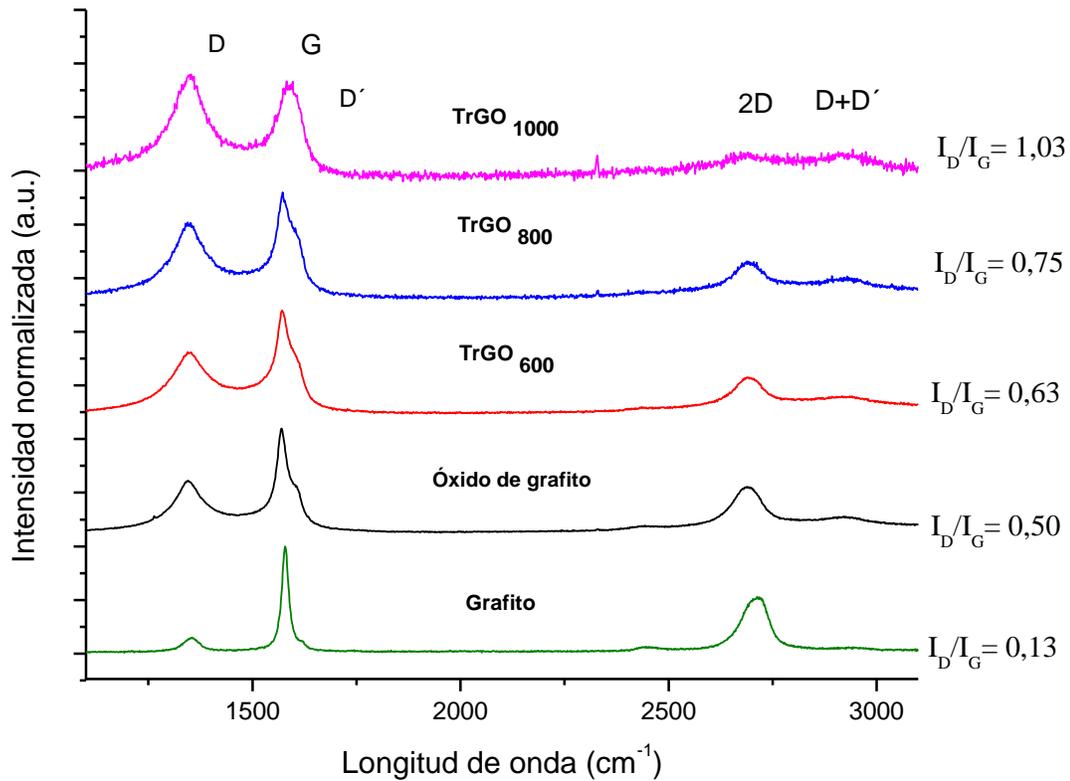


Figura 14. Espectros Raman de grafito, óxido de grafeno y óxidos de grafeno reducidos a diferentes temperaturas.

La razón de intensidades entre las bandas *D* y *G* (I_D/I_G), es empleada para estimar la densidad de defectos en el grafeno y otras nanoestructuras de carbono ⁽³⁴⁾. El GO exhibe I_D/I_G de 0,50 cuyo valor aumenta al ser sometido a temperaturas de reducción cada vez más elevadas para obtener los diferentes TrGO. Este hecho es interpretado como el aumento de los defectos de borde en las láminas, siendo una consecuencia de la eliminación parcial de los grupos funcionales oxigenados ⁽²³⁾.

Tabla 3. Desplazamiento Raman de óxido de grafeno (GO) y óxido de grafeno reducido térmicamente (TrGO).

	Desplazamiento Raman (cm⁻¹)					
	D	G	D'	2D	D + D'	I _D /I _G
Grafito	1353	1578	1618	2708	2884	0,132
GO	1350	1570	1608	2687	2916	0,501
TrGO₆₀₀	1352	1574	1608	2668	2920	0,631
TrGO₈₀₀	1349	1575	1610	2688	2895	0,749
TrGO₁₀₀₀	1346	1596	1610	2681	2929	1,030

5.1.4 Espectroscopia fotoelectrónica de rayos X de óxido de grafeno y óxidos de grafeno reducidos térmicamente

Las muestras de óxido de grafeno (GO) y los óxidos de grafeno reducidos a diferentes temperaturas (TrGO) fueron analizadas por espectroscopia fotoelectrónica de rayos X (XPS). Esta técnica permite determinar las especies químicas y cuantificar las concentraciones atómicas de carbono y oxígeno presentes en la superficie de las muestras, mediante el análisis de las señales C_{1s} y O_{1s}, respectivamente.

La Tabla 4 detalla los valores obtenidos para la concentración atómica de carbono y oxígeno en las muestras de óxido de grafeno (GO) y los diferentes TrGO. La muestra de GO presentó un porcentaje atómico de carbono de 77,33% y oxígeno de 22,67%. En comparación al contenido de carbono en el grafito precursor, el cual el proveedor informa un contenido >95%, se observó un aumento en el porcentaje de oxígeno presente en la muestra, indicando la efectividad de la reacción de oxidación.

Respecto al contenido de carbono y oxígeno en óxidos de grafeno reducidos por temperatura, los porcentajes fueron para TrGO₆₀₀ de 89,85% y 10,15%; para TrGO₈₀₀, de 91,65% y 8,35% y para TrGO₁₀₀₀ de 94,83% y 5,17%, respectivamente. Se observó que las muestras presentan una tendencia al aumento del contenido de carbono a medida que aumenta la temperatura de reducción. Adicionalmente, el contenido de oxígeno en las muestras disminuye al aplicar temperaturas cada vez más elevadas. Lo anterior, se complementa con los estudios de análisis elementales realizados a las muestras.

Estos resultados se interpretan como la recuperación parcial de la estructura hexagonal sp² por parte del óxido de grafeno, debido a la eliminación de grupos funcionales oxigenados en la estructura de los refuerzos.

Tabla 4. Tipo de señal, energía de enlace, asignación de señal y porcentaje atómico de las muestras de GO y TrGOs reducidos a diferentes temperaturas.

Muestra	Tipo de señal	Energía de enlace B.E. (eV)	Asignación de señal	Porcentaje atómico por señal (%)	Porcentaje atómico (%)
Óxido de grafeno	C_{1s}	284.52	C=C (sp^2)	35,20	77,33
		285.56	C-C (sp^3)	19,40	
		286.77	C-O	17,16	
		288.86	C(=O)	5,57	
	O_{1s}	532.60	C-O	21,63	22,67
		534.73	H ₂ O	1,04	
TrGO₆₀₀	C_{1s}	284.46	C=C (sp^2)	55,95	89,85
		285.65	C-C (sp^3)	19,68	
		286.99	C-O	6,57	
		289.32	C(=O)-OH	7,65	
	O_{1s}	531.22	O-C=O	2,73	10,15
		533.38	C-O-C	6,89	
TrGO₈₀₀	C_{1s}	284.46	C=C (sp^2)	62,51	91,65
		285.65	C-C (sp^3)	13,26	
		286.99	C-O	6,51	
		289.32	C(=O)-OH	9,37	
	O_{1s}	531.22	O-C=O	2,85	8,35
		533.38	C-O-C	5,21	
TrGO₁₀₀₀	C_{1s}	284.46	C=C (sp^2)	66,97	94,83
		285.65	C-C (sp^3)	14,61	
		286.99	C-O-C	6,31	
		289.32	C(=O)-OH	6,94	
	O_{1s}	531.22	O-C=O	1,49	5,17
		533.38	C-O-C	3,49	
		535.72	C(=O)-OH	0,19	

La Figura 15 muestra el espectro de alta resolución XPS de la región C_{1s} del óxido de grafeno (GO) y los óxidos de grafeno reducidos a 600, 800 y 1000 °C. Se observó para la muestra de GO picos de energía de ligadura (B.E por sus siglas en ingles) de 284.52 eV, 285.56 eV, 286.77 eV y 288.86 eV correspondientes a las contribuciones de C=C sp^2 (35,2 %), C-C sp^3 (19,4%), C-O (17,16%) y C=O (5,57), respectivamente ⁽⁶⁹⁾.

El estudio de deconvolución de la línea espectral de C_{1s} del óxido de grafeno reducido a 600°C mostró la presencia de señales de energía de 284,46 eV, 285,65 eV, 286,99 eV y 289,32 eV, la cuales se interpretaron como enlaces C=C sp^2 (55,95%), C-C sp^2 (19,68%), C-O (6,57%) y COOH (7,65%), respectivamente. Para las muestras de TrGO₈₀₀ y TrGO₁₀₀₀ se observó un número igual de señales que las observadas en el espectro XPS de TrGO₆₀₀, identificando las mismas especies químicas presentes, pero en menor cantidad.

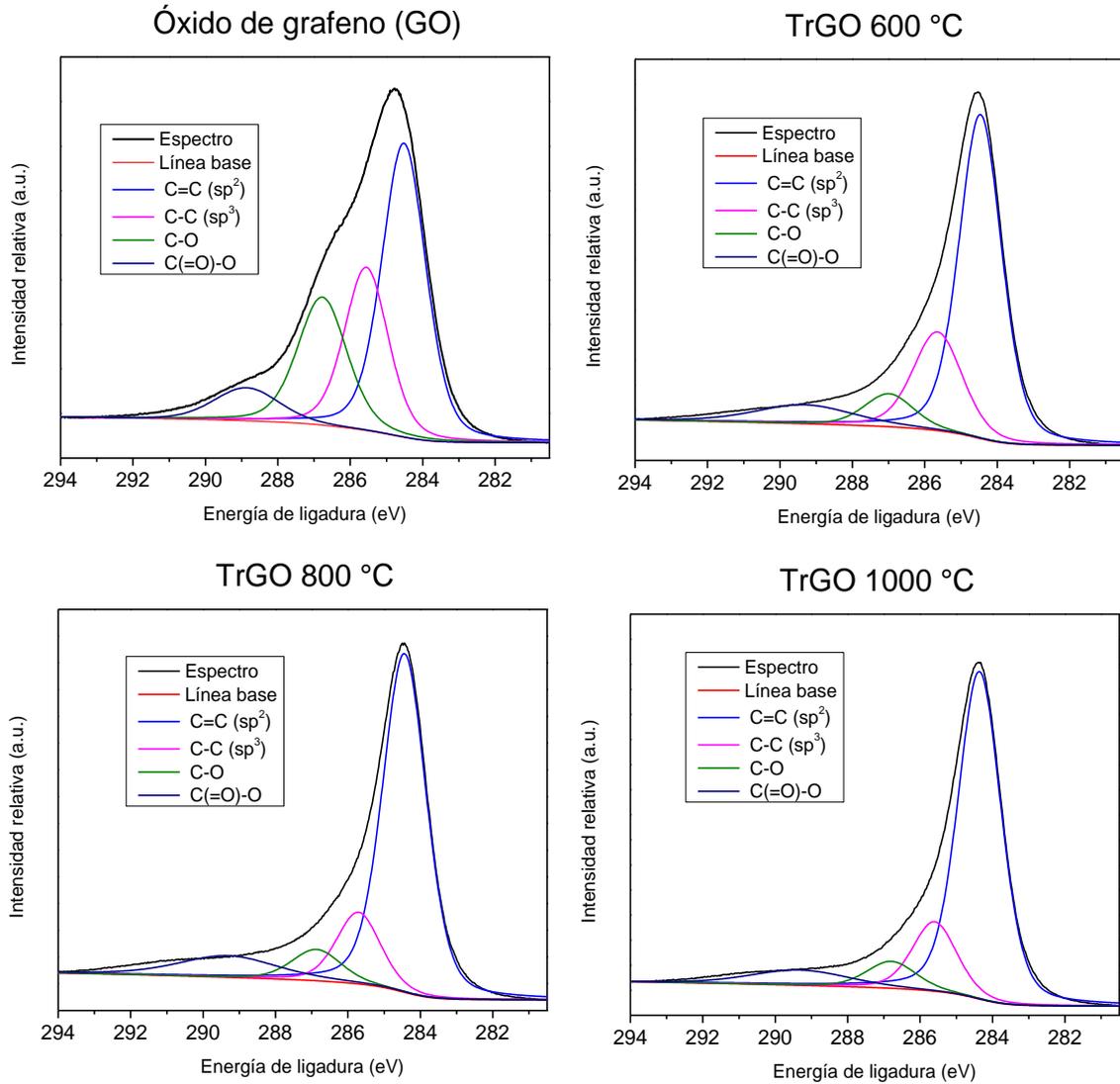


Figura 15. Contribuciones de grupos funcionales de señales C_{1s} obtenidas por espectroscopia fotoelectrónica de rayos X.

La Figura 16 muestra la deconvolución de la línea espectral de O_{1s} de las muestras de óxido de grafeno (GO) y los óxidos de grafeno reducidos a diferentes temperaturas (TrGO). Se observan picos de energía de ligadura para el GO de 532.60 eV y 535.72 eV correspondientes a las señales de C-O (21,63%) y agua residual (1,04%), respectivamente ⁽⁶⁹⁾.

El análisis del espectro deconvolucionado de la muestra de óxido de grafeno reducido a 600°C (TrGO₆₀₀), muestra tres señales de energía de ligadura (B.E.) de 531,22 eV, 533,38 eV y 535,72 eV, las cuales son asociadas a las especies químicas de O-C-O (2,73%), C-O-C (6,89%) y C(=O)-OH (0,53%) respectivamente. De manera similar al análisis de los espectros C_{1s} , las señales O_{1s} para los TrGO₆₀₀ y TrGO₁₀₀₀ describen especies químicas iguales a las interpretadas para el TrGO₆₀₀, con la obvia de que presentan menor porcentaje atómico por señal a medida que aumenta temperatura de reducción.

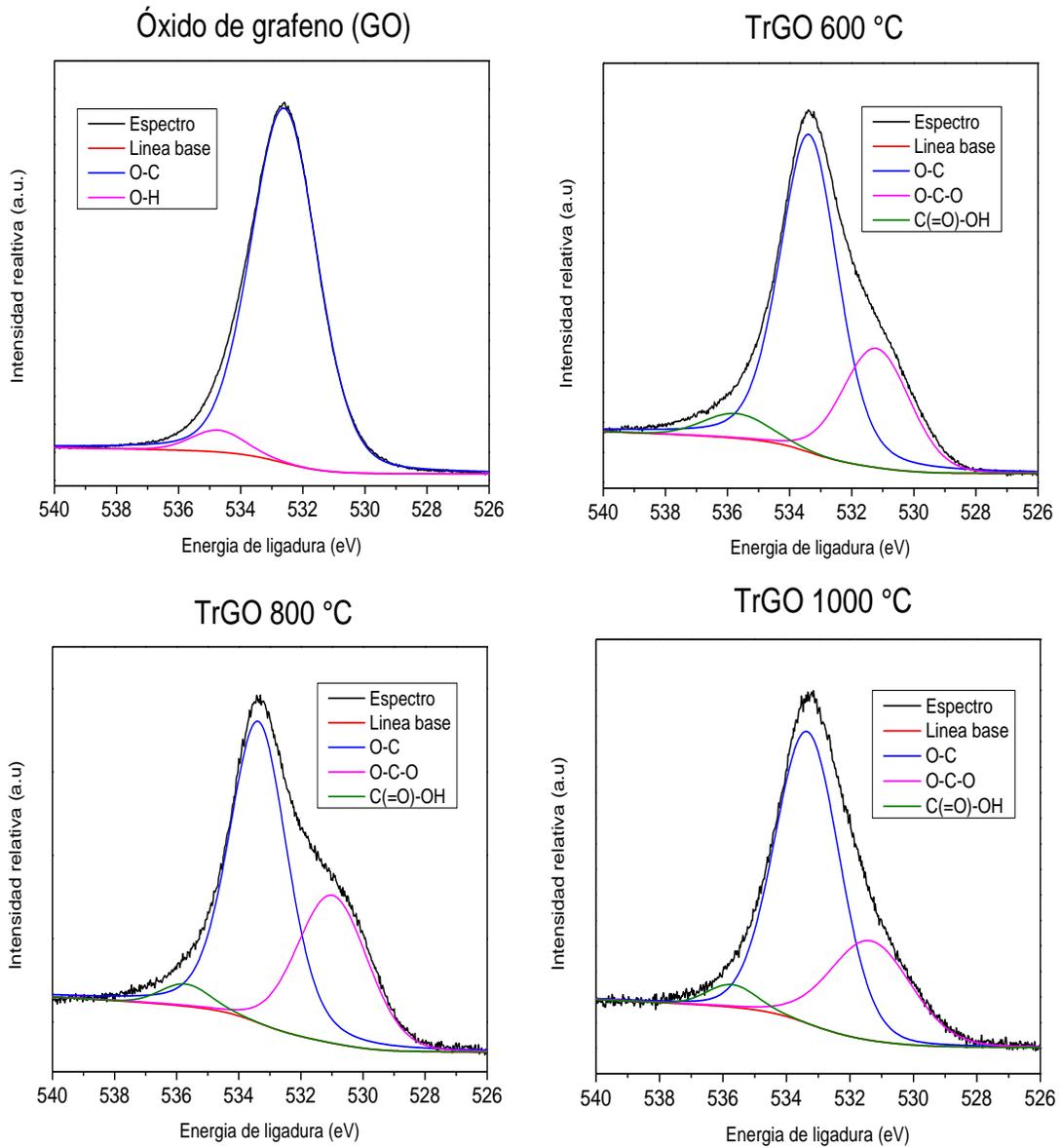


Figura 16. Contribuciones de grupos funcionales de señales O_{1s} obtenidas por espectroscopia fotoelectrónica de rayos X (XPS).

5.2 Caracterización de nanocompuestos de SEBS/TrGO y TPU/TrGO

5.2.1 Propiedades mecánicas de nanocompuestos SEBS/TrGO y TPU/TrGO

Para medir las propiedades mecánicas de los nanocompuestos de SEBS/TrGO y TPU/TrGO se realizaron ensayos de tracción a temperatura ambiente, obteniendo sus curvas de esfuerzo-deformación. Mediante la realización de estos ensayos mecánicos se estudió la influencia del contenido y tipo de carga empleada en las diferentes matrices polimérica sobre sus propiedades mecánicas. En concreto se estudia el módulo elástico y la elongación a la ruptura.

La Figura 17 muestra las curvas de esfuerzo-deformación para nanocompuestos de SEBS y TPU con contenidos de refuerzos del 3% y 7% para óxidos de grafeno reducidos a temperaturas de 600°C, 800°C y 1000°C. En lo que respecta a las matrices poliméricas sin refuerzo, se observa que presentan curvas características para materiales de comportamiento elastomérico. Lo anterior también se evidencia al estudiar la elevada elongación a la ruptura que presentan estos polímeros, donde cada uno supera el 1000% de deformación.

En lo que respecta a los módulos elásticos experimentales para SEBS y TPU, las Tablas 5 y Tabla 6 muestran valores relativamente bajos para cada uno. Esto se debe a las interacciones físicas presentes entre los microdominios en las estructuras de cada polímero, produciendo un entrecruzamiento de tipo reversible.

Al incorporar refuerzos de óxidos de grafeno reducidos en las matrices elastoméricas produjo un incremento en la pendiente de la zona lineal para cada nanocompuestos, lo que resultó en el aumento del módulo elástico. Se evidencia en la Figura 17 que los refuerzos modificaron significativamente la elongación a la ruptura de cada material, lo cual señala el efecto en el traspaso de la rigidez de los TrGO a los polímeros.

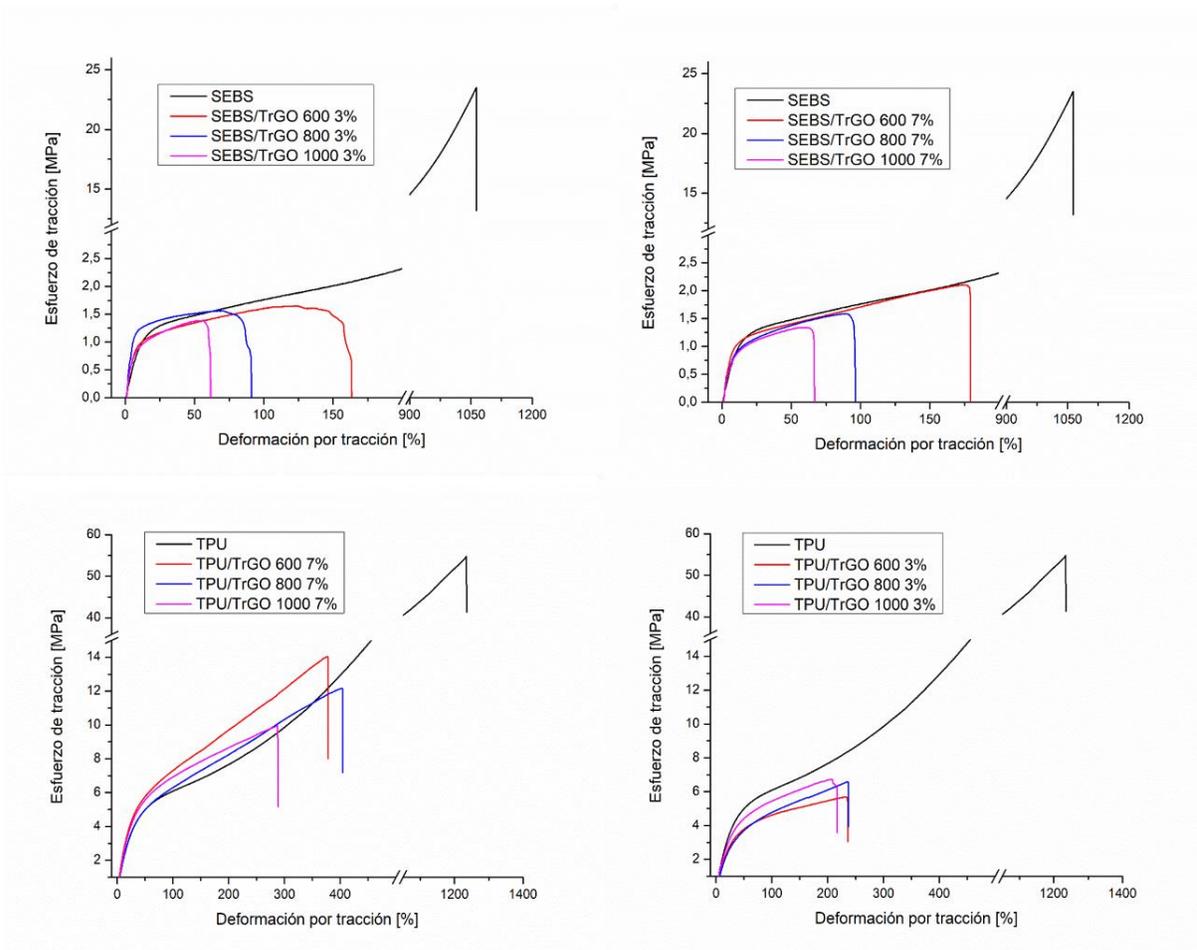


Figura 17. Gráficos de esfuerzo de tracción versus deformación por tracción de nanocompuestos SEBS/TrGO y TPU/TrGO en función del contenido y tipo de relleno.

5.2.1 Módulo elástico de nanocompuestos de SEBS/TrGO

La Tabla 5 muestra la el porcentaje de deformación a la ruptura junto con el módulo de Young y la tensión a la ruptura de los nanocompuestos de SEBS/TrGO con sus distinto tipo y contenidos de refuerzo. El módulo elástico del polímero sin refuerzo es de $6,61 \pm 0,37$ MPa, lo cual describe un comportamiento de tipo elastomérico. Como ya fue mencionado, los elastómeros presentan un bajo módulo de Young dada las débiles internaciones que presenta sus enlaces de entrecruzamiento de tipo físico, en comparación a materiales vulcanizados termoestables.

Tabla 5. Deformación a la ruptura, tensión a la ruptura y módulo elástico de nanocompuestos de SEBS/TrGO y TPU/TrGO en función al tipo y contenido de nanocarga.

Muestra	Módulo Elástico [MPa]	Elongación a la rotura [MPa]	Deformación a la ruptura [%]
SEBS	6,61 ± 0,37	25,61 ± 1,04	1050 ± 100
SEBS/TrGO₆₀₀ 1%	20,70 ± 0,88	2,32 ± 0,08	202 ± 28
SEBS/TrGO₆₀₀ 3%	24,80 ± 0,77	1,42 ± 1,0	159 ± 30
SEBS/TrGO₆₀₀ 5%	22,42 ± 1,40	2,15 ± 0,1	180 ± 20
SEBS/TrGO₆₀₀ 7%	23,96 ± 0,39	2,10 ± 0,07	176 ± 10
SEBS/TrGO₈₀₀ 3%	25,02 ± 1,83	1,44 ± 0,02	161 ± 20
SEBS/TrGO₈₀₀ 7%	24,32 ± 1,21	1,58 ± 1,04	131 ± 28
SEBS/TrGO₁₀₀₀ 1%	21,97 ± 0,92	1,19 ± 0,38	54 ± 30
SEBS/TrGO₁₀₀₀ 3%	24,45 ± 0,46	1,44 ± 1,04	60 ± 20
SEBS/TrGO₁₀₀₀ 5%	25,27 ± 1,58	1,47 ± 0,44	68 ± 15
SEBS/TrGO₁₀₀₀ 7%	18,33 ± 1,73	1,34 ± 0,03	67 ± 20

La Figura 18 describe que la incorporación de refuerzo en bajas concentraciones induce un incremento marcado en el módulo elásticos de los nanocompuestos. Para las muestras de SEBS/TrGO₆₀₀ y SEBS/TrGO₁₀₀₀ se observó que a una concentración de un 1% p/p el módulo de Young de los materiales se incrementó a valores de 20,7 MPa (+313%) y 21.97 MPa (+332%), respectivamente. El aumento en el módulo indicó la capacidad de los óxidos de grafeno reducidos para transmitir mayor rigidez a los nanocompuestos.

En general, los compósitos SEBS/TrGO presenta una tendencia al aumento su módulo elástico a medida que el contenido de carga incrementa., independiente del tipo de TrGO utilizado. Para una concentración del 3% p/p, los módulos para cada nanocompuesto de SEBS/TrGO bordean los 25 MPa, es decir un incremento aproximado del 378% respecto al elastómero puro para cada material. Al aumentar la concentración a 5% p/p, el SEBS/TrGO₆₀₀ presenta un módulo de 22,42 MPa (+339%), siendo una disminución respecto al contenido de 3% p/p del mismo compuesto. En contraste, el SEBS/TrGO₁₀₀₀ al mismo porcentaje de refuerzo mantiene su tendencia al aumento con un módulo de 25,27 MPa (+382%), siendo este el mayor incremento obtenido para los compósitos de SEBS.

Los SEBS/TrGO₆₀₀ y SEBS/TrGO₈₀₀ con un contenido de refuerzo del 7% p/p presentan módulos de 23,96 MPa (+ 362%) y 24,32 MPa (+369%) respectivamente. Estos valores son similares a los obtenidos para un 5% p/p, lo que indica que a concentraciones elevadas los efectos en la rigidez que otorgan los refuerzos presentan un comportamiento constante, independiente del contenido de grupos funcionales en la estructura de estos. Sin embargo, los compósitos de SEBS/TrGO₁₀₀₀ al 7% p/p muestran una caída considerable al obtenerse solo un valor de 18,33 MPa (+277%). Este resultado se atribuye a una aglomeración de las partículas de refuerzo en zonas de fractura de la probeta, lo que contribuyó a que el material presente menor rigidez.

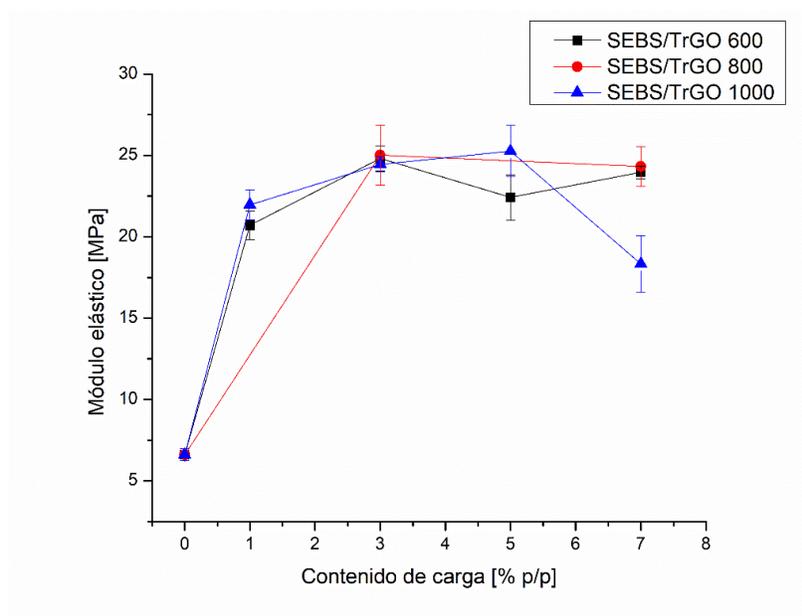


Figura 18. Módulo elástico de nanocompuestos SEBS/TrGO con refuerzos de TrGO₆₀₀, TrGO₈₀₀ y TrGO₁₀₀₀ en función del contenido de carga.

5.2.2 Elongación al a ruptura de nanocompósitos de SEBS/TrGO

La Figura 19 muestra las curvas elongación a la ruptura para los nanocompósitos de SEBS/TrGO₆₀₀, SEBS/TrGO₈₀₀ y SEBS/TrGO₁₀₀₀ versus la cantidad de refuerzo empleado. Se observó que la incorporación de nanorefuerzos en la matriz elastomérica condujo, en general, una disminución en el porcentaje de elongación en comparación al polímero sin agente de relleno, el cual alcanzó el 1050,35 %.

Al emplear refuerzos de TrGO₆₀₀ se observó una significativa disminución en el porcentaje de elongación a la ruptura. El uso de un contenido de 1% p/p permitió reducir al 202,89% la elongación respecto al polímero puro. Para contenido de 3% p/p, 5% p/p y 7% p/p se observó una disminución casi lineal en el porcentaje de elongación de 158,6%, 180,04% y 176,05% respectivamente.

El uso de refuerzos de TrGO₈₀₀ permitió obtener un comportamiento de disminución similar al de TrGO₆₀₀, pero con una clara disminución el porcentaje de elongación a la ruptura, siendo para 3% p/p de 161,46% y para 7% p/p de 130,97 respecto al elastómero. En el caso de TrGO₁₀₀₀ la caída en el valor de la elongación a la ruptura es más evidente, donde al utilizar un contenido de 1% p/p se obtuvo una reducción de 53,94%. El uso de concentraciones de 3% p/p, 5% p/p y 7% p/p resulto en una disminución porcentual de 60,06%, 68,42% y 66,65% respectivamente. Los resultados anteriores muestran que a medida que se emplea un relleno que presente mayor afinidad con la matriz elastomérica, mayor es la disminución en el porcentaje de elongación a la ruptura. Esto se debe a que al aumentar la afinidad refuerzo-matriz, mayor es la restricción en el movimiento entre las cadenas poliméricas, lo que produce un aumento en la rigidez del nanocompósito. Tal es el caso de los nanocompósitos de SEBS/TrGO₁₀₀₀, los cuales presentan mayor reducción a la elongación a la ruptura dado que el TrGO₁₀₀₀ posee menor porcentaje grupos funcionales oxigenados, lo que aumenta su afinidad con el SEBS.

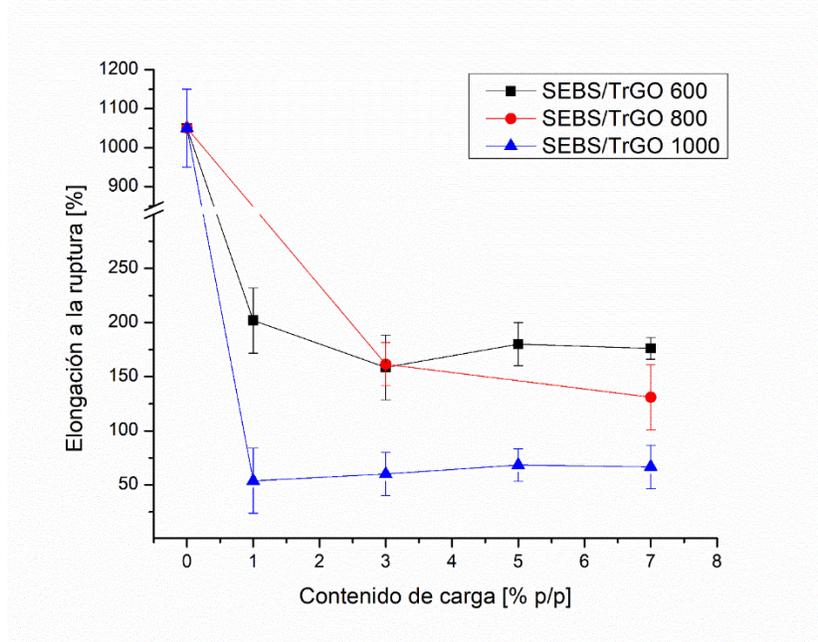


Figura 19. Elongación a la ruptura versus contenido de carga para nanocompositos SEBS/TrGO.

5.2.3 Módulo elástico de nanocompuestos de TPU/TrGO

La Tabla 6 describe la deformación a la ruptura porcentual, el módulo elástico y la tensión a la ruptura de los materiales TPU/TrGO con sus distintos contenidos y tipos de rellenos. Se observó que el poliuretano termoplástico posee un bajo módulo de Young de $7,03 \pm 0,59$ MPa, atribuido a sus propiedades viscoelásticas.

Tabla 6. Deformación a la ruptura, tensión a la ruptura y módulo elástico de nanocompuestos de TPU/TrGO en función al tipo y contenido de nanocarga.

Muestra	Módulo Elástico [MPa]	Elongación a la rotura [MPa]	Deformación a la ruptura [%]
TPU	$7,03 \pm 0,59$	$47,55 \pm 5,05$	1235 ± 95
TPU/TrGO ₆₀₀ 1%	$22,32 \pm 0,89$	$4,74 \pm 0,96$	64 ± 20
TPU/TrGO ₆₀₀ 3%	$14,61 \pm 0,03$	$5,69 \pm 0,39$	235 ± 30
TPU/TrGO ₆₀₀ 5%	$16,67 \pm 0,22$	$12,2 \pm 0,51$	407 ± 22
TPU/TrGO ₆₀₀ 7%	$20,36 \pm 0,57$	$14,06 \pm 1,38$	378 ± 20
TPU/TrGO ₈₀₀ 3%	$14,52 \pm 0,71$	$6,55 \pm 0,76$	273 ± 23
TPU/TrGO ₈₀₀ 7%	$17,97 \pm 0,84$	$8,99 \pm 1,14$	369 ± 28
TPU/TrGO ₁₀₀₀ 1%	$18,57 \pm 2,17$	$5,98 \pm 0,60$	157 ± 23
TPU/TrGO ₁₀₀₀ 3%	$16,46 \pm 0,39$	$6,75 \pm 0,49$	384 ± 30
TPU/TrGO ₁₀₀₀ 5%	$16,69 \pm 0,34$	$7,05 \pm 0,54$	249 ± 20
TPU/TrGO ₁₀₀₀ 7%	$22,37 \pm 0,42$	$7,97 \pm 1,83$	287 ± 12

Los nanocompuestos de TPU/TrGO₆₀₀ y TPU/TrGO₁₀₀₀ mostraron un aumento drástico en su módulo elástico al usar una concentración al 1% p/p de refuerzo, siendo para TrGO₆₀₀ de 22,32 MPa (+317%) y para TrGO₁₀₀₀ de 18,57 MPa (+264%). El aumento en el módulo indica la capacidad de los TrGO para impartir mayor rigidez a los nanocompuestos de TPU, siendo más pronunciado su incremento en TrGO₆₀₀, lo cual se atribuye a una mejor afinidad matriz-refuerzo dado su mayor contenido de grupos funcionales oxigenados en la nanocarga.

El módulo elástico para un contenido de 3% p/p de TPU/TrGO₆₀₀ y TPU/TrGO₈₀₀ arrojó valores de 14,61 MPa (+209%) y 14,52 MPa (+207%). En el caso del compuesto de TPU/TrGO₁₀₀₀, mostró un valor levemente mayor para la misma carga, siendo de 16,46 MPa (+234%). Al comparar estos resultados con los obtenidos para materiales con un 1% p/p se observó una clara disminución en el módulo, lo cual se atribuye a la formación de aglomeraciones del relleno en la matriz polimérica. Esto induce a que la transferencia de la rigidez de la carga sea restringida, dando como resultado una reducción del módulo de Young.

El uso de concentraciones de refuerzo superiores al 5% p/p mostró una tendencia al incremento en los módulos de los nanocompuestos. Para las muestras de TPU/TrGO₆₀₀ y TPU/TrGO₁₀₀₀ se obtuvieron valores cercanos a 16,7 MPa, lo que indicó un aumento en el módulo en aproximadamente un 237% respecto al polímero sin nanocarga. Así mismo, a un 7% p/p de refuerzo la cuantía de los módulos incrementan en 20,36 MPa (+289%) para TPU/TrGO₆₀₀, un 17,97 MPa (+256%) para TPU/TrGO₈₀₀ y 22,37 MPa (+318%) para TPU/TrGO₁₀₀₀.

Estos resultados mostraron que el mayor valor de módulo de Young se obtuvo al usar 1% p/p de refuerzo, independiente del tipo de óxido de grafeno reducido empleado. Solo al utilizar un alto porcentaje de carga, de 7% p/p, se obtuvo un valor de módulo similar al obtenido con menores contenidos de refuerzo. Este comportamiento se explica al suponer que las nanopartículas en un menor contenido porcentual se dispersaron de mejor manera en la matriz polimérica, lo que permitió aumentar la afinidad matriz-relleno. Esta dispersión permitió impartir rigidez por adición de nanorellenos, lo que condujo al aumento del módulo elástico dado la eficacia entre las interacciones carga-polímero. Así mismo, la presencia de un mayor contenido de carga de 7% restringe los movimientos de las cadenas poliméricas, lo que promueve el aumento de la rigidez en el material.

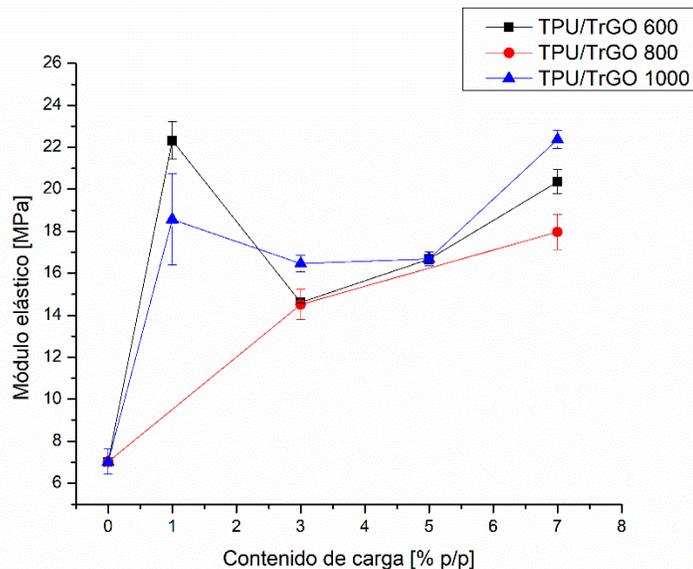


Figura 20. Módulo elástico de nanocompuestos de TPU/TrGO versus contenido de carga de los refuerzos.

5.2.4 Elongación a la ruptura de nanocompuestos de TPU/TrGO.

La Figura 21 muestra las curvas elongación a la ruptura para los nanocompuestos de TPU/TrGO versus el contenido de refuerzo empleado de TrGO₆₀₀, TrGO₈₀₀ y TrGO₁₀₀₀. Al aumentar el contenido de refuerzo en la matriz de poliuretano termoplástico se observó una disminución en la elongación a la ruptura de los materiales. Para el polímero sin relleno se obtuvo un valor de 1235,43%, lo cual demuestra la naturaleza elastomérica del material.

El uso de refuerzos de TrGO₆₀₀ en una concentración del 1% p/p mostró una disminución drástica en la elongación a la ruptura, alcanzando el 64,1%. Valor porcentual se explica por la mejora en la compatibilidad matriz- refuerzo, dado la mayor presencia de grupos polares en el óxido de grafeno reducido y la presencia de grupos uretanos en la matriz. Sin embargo, los valores obtenidos al utilizar concentraciones de 3% p/p (234,69%), 5% p/p (404,7%) y 7% p/p (378,37%) de refuerzo presentaron un aumento en la elongación respecto a 1% p/p, lo cual se atribuye a aglomeraciones de las nanocargas en el compuesto.

La Tabla 6 se observa que el comportamiento de los nanocompuestos obtenidos al emplear TrGO₈₀₀ al 3% p/p y 7% p/p es similar a los obtenidos al utilizar nanocargas de TrGO₆₀₀. A medida

que aumenta la concentración de refuerzo empleado se evidencia un aumento en el porcentaje de elongación a la rotura de los materiales

Finalmente, los de TPU/TrGO₁₀₀₀ presentaron una tendencia de aumento en la elongación a la ruptura al incrementar el contenido de refuerzo (Tabla 6). El uso de una concentración del 1% p/p mostró una disminución de 156,89%. En comparación con los resultados obtenidos para TrGO₆₀₀ al 1% p/p, se ve una menor afinidad entre matriz-nanocarga dado el bajo contenido de grupos funcionales presentes en el TRGO₁₀₀₀. Al incrementar el contenido de refuerzo se ve un aumento de 384,50% para un 3% p/p, un 249.79% para 5% p/p y un 287,48% p/p para 7% p/p.

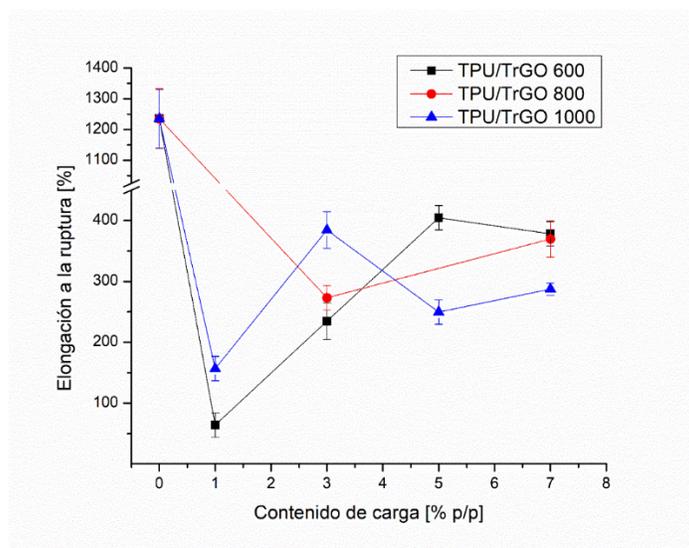


Figura 21. Elongación a la ruptura versus contenido de carga para nanocompuestos TPU/TrGO.

5.3 Morfología de nanocompuestos SEBS/TrGO y TPU/TrGO

Los análisis por microscopia electrónica de barrido (SEM) de los nanocompuestos de SEBS/TrGO y TPU/TrGO se muestra en las Figuras 22 y 23. Las micrografías muestran a los elastómeros termoplásticos sin refuerzo junto con los composites con refuerzos a una concentración del 7 % p/p de TrGO₆₀₀, TrGO₈₀₀ y TrGO₁₀₀₀. Las micrografías muestran la sección de fractura de las probeta utilizadas en los ensayos de tracción.

5.3.1 Microscopia SEM de nanocompositos SEBS/TrGO

Las micrografías correspondientes a los nanocompositos de SEBS/TrGO mostraron un evidente cambio en su morfología en comparación al elastómero puro (Figura 22.a). Se observó que el elastómero SEBS sin refuerzo exhibe una superficie lisa, solo mostrando ciertas zonas con relieves correspondientes a la sección de fractura en el ensayo mecánico.

Del mismo modo, los análisis SEM de los compósitos de SEBS/TrGO₆₀₀ muestran un marcado cambio estructural en comparación al elastómero puro. En la Figura 22.b se observó un aumento en la rugosidad del material, atribuido a un efecto de aglomeración de la nanocarga durante su dispersión en la matriz polimérica. Además, la alta presencia de grupos funcionales en el refuerzo reduce la compatibilidad química con matrices de características apolares.

Las micrografías de los nanocompuestos SEBS/TrGO₈₀₀ (Figura 22.c) y SEBS/TrGO₁₀₀₀ (Figura 22.d) mostraron una mejor dispersión y menor aglomeración en comparación al emplear como refuerzo una carga de TrGO₁₀₀₀. Estas observaciones se interpretaron como una mejora en la adhesión interfacial matriz-carga, dado que a medida que se reduce la cantidad de grupos funcionales en el refuerzo la compatibilidad química aumenta. Lo anterior también permite explicar porque se ven afectadas las propiedades mecánicas con el tipo de refuerzo utilizado.

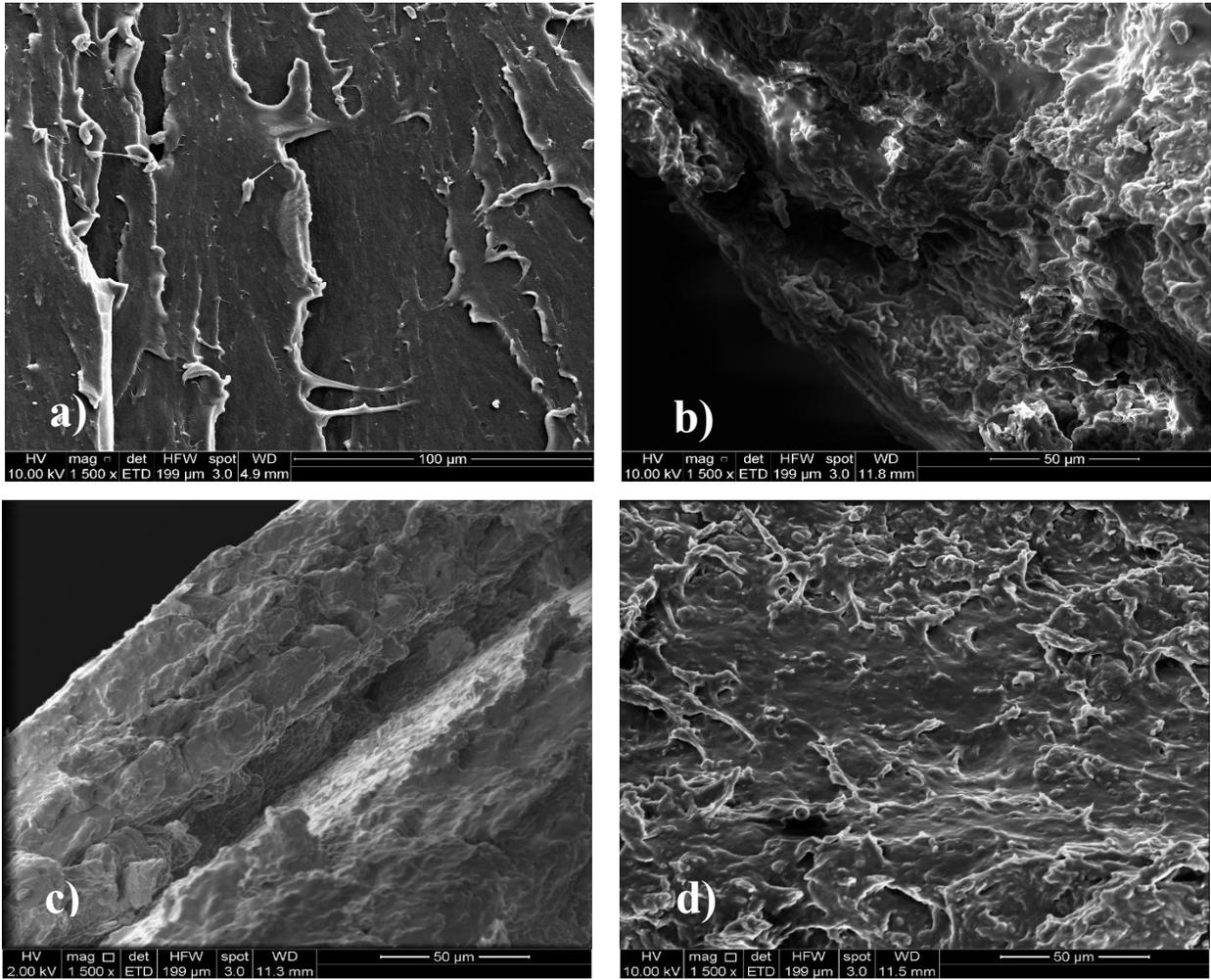


Figura 22. Micrografías SEM de nanocompuestos SEBS/TrGO: a) SEBS puro b) SEBS/TrGO₆₀₀ 7% p/p, c) SEBS/TrGO₈₀₀ 7% p/p y d) SEBS/TrGO₁₀₀₀ 7% p/p.

5.3.2 Microscopia SEM de nanocompositos TPU/TrGO

Un método de estudio de la adhesión interfacial entre la matriz de poliuretano termoplástico y los diferentes tipos de óxidos de grafeno reducidos por temperatura se llevó a cabo por medio del análisis del cambio morfológico en los compósitos. Para la matriz de TPU sin ningún agregado de refuerzos se observó superficie lisa, la cual corresponde a la zona de fractura de la probeta durante el ensayo mecánico de esfuerzo-deformación.

En general, las micrografías de los nanocompósitos de poliuretano termoplástico mostraron cambios en la morfología del material, apreciándose rugosidades y/o aglomeraciones en su estructura debido a la interacción con los diferentes tipos de refuerzos empleados. En el caso de los compósitos de TPU/TrGO₆₀₀ (Figura 23.b) se observó una baja homogeneidad del refuerzo en la matriz, siendo atribuido a disminución en la compatibilidad entre el TRGO y la matriz dado el alto contenido de grupos funciones presentes en el material de relleno.

En el caso del compósito de TPU/TrGO₈₀₀ se observó un aumento en dispersión de material de refuerzo (Figura 23.c), mostrando pocas aglomeraciones en comparación al TPU/TrGO₆₀₀. Un análisis similar de la dispersión de TrGO se concluyó para el material de TPU/TrGO₁₀₀₀ (Figura 23.d). Lo anterior es un indicador del aumento de la adhesión matriz-refuerzo a medida que se disminuye el contenido de grupos polares en lo óxidos de grafeno reducidos.

Estos resultados se pueden entender al estudiar la estructura química del TPU. A pesar de que el poliuretano termoplástico posee características de matriz polar por los grupos uretanos en sus segmentos duros, se debe considerar que están en menor proporción respecto a los segmentos blandos formados por cadenas saturadas apolares. Según este razonamiento, se puede suponer que un refuerzo de menor contenido de grupos polares presentará mejores interacciones interfaciales con las cadenas de los segmentos blandos para este tipo de matriz elastomérica de TPU.

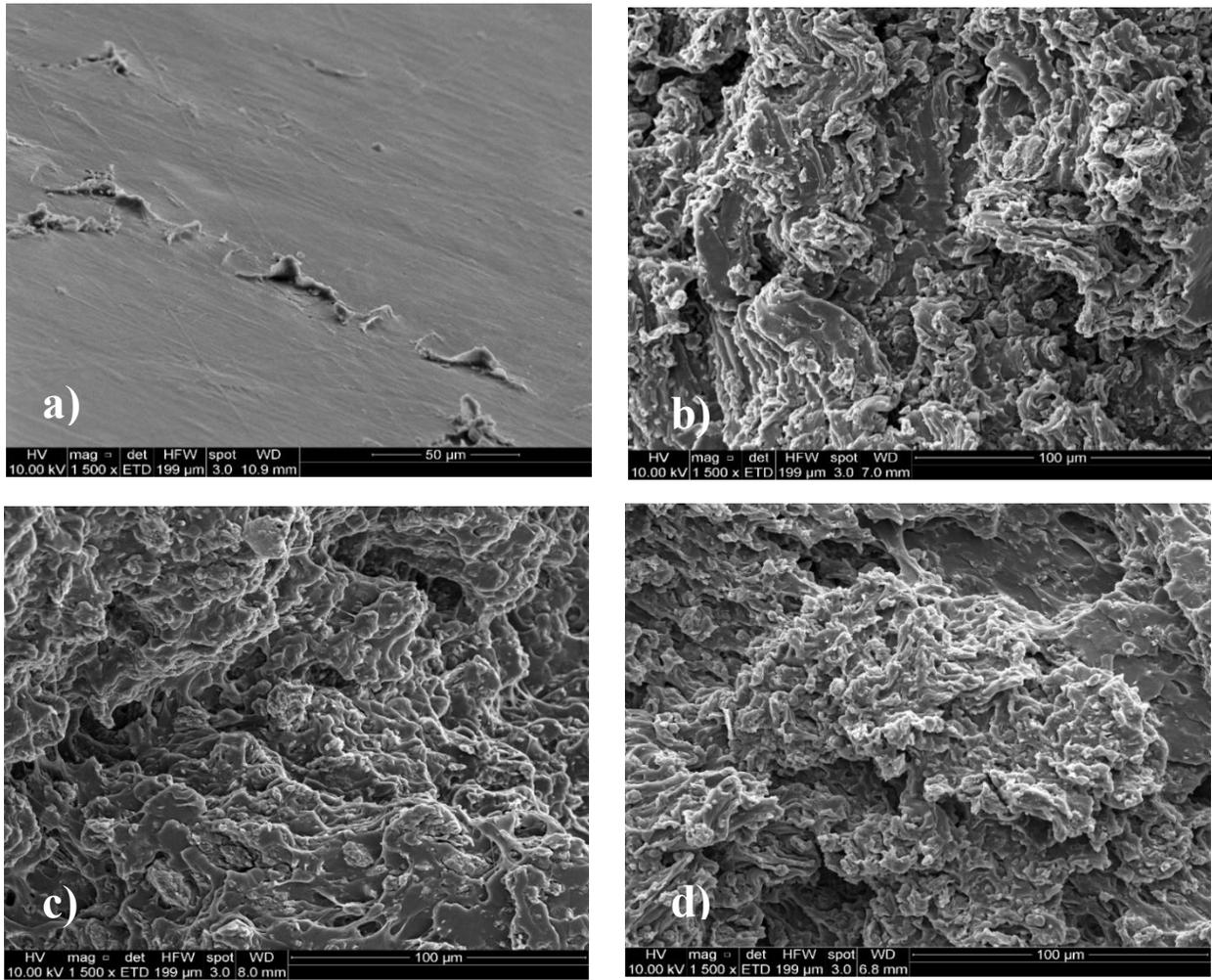


Figura 23. Micrografías SEM de nanocompósitos TPU/TrGO: a) TPU puro b) TPU/TrGO₆₀₀ 7% p/p, c) TPU/TrGO₈₀₀ 7% p/p y d) TPU/TrGO₁₀₀₀ 7% p/p.

5.4 Propiedad de conductividad eléctrica de nanocompuestos SEBS/TrGO y TPU/TrGO

Las Tablas 7 y 8 presentan la conductividad eléctrica de los materiales de SEBS/TrGO y TPU/TrGO respectivamente. Para este estudio se analizó la influencia de la concentración y tipo de refuerzo de grafeno en las propiedades eléctricas que presentan los materiales nanocompuestos.

El experimento se llevó a cabo bajo una diferencia de potencia de 30V y una intensidad de corriente eléctrica de 20 mA.

5.4.1 Conductividad eléctrica de nanocompuestos SEBS/TrGO

Al ser analizado una muestra del elastómero termoplástico de SEBS sin refuerzo dispersos en su estructura, se observó una conductividad eléctrica de $5,55 \times 10^{-11} \Omega^{-1} \text{cm}^{-1}$. Estos valores corresponden a un material de carácter aislante, lo cual es resultado de la naturaleza química de los enlaces saturados en la en su estructura.

Tabla 7. Conductividad eléctrica de nanocompuestos SEBS/TrGO con distintos tipos y contenidos de refuerzos.

Refuerzo (p/p %)	Conductividad Eléctrica ($\Omega^{-1} \text{cm}^{-1}$)		
	SEBS/TrGO ₆₀₀	SEBS/TrGO ₈₀₀	SEBS/TrGO ₁₀₀₀
0		$5,55 \times 10^{-11}$	
1	$7,70 \times 10^{-11}$	-----	$7,03 \times 10^{-11}$
3	$6,03 \times 10^{-11}$	$7,04 \times 10^{-11}$	$6,71 \times 10^{-11}$
5	$6,51 \times 10^{-11}$	-----	$6,09 \times 10^{-11}$
7	$2,16 \times 10^{-10}$	$1,62 \times 10^{-10}$	$2,05 \times 10^{-10}$
10	$3,6 \times 10^{-10}$	$1,20 \times 10^{-10}$	-----

La Figura 24 muestra que la conductividad eléctrica de los nanocompuestos es mucho mayor a medida que se aumenta el contenido de refuerzo. A concentraciones menores del 5% p/p de refuerzo, independiente del tipo de TrGO utilizado, no se observó una influencia significativa en las propiedades eléctricas del material. Solo al emplear un contenido de carga 7% p/p se obtuvo un aumento en un orden de magnitud en la conductividad. Esto se debe a que se ha sobrepasado el umbral de percolación eléctrica, dado que la cantidad de carga dispersa en la matriz elastomérica posee la concentración necesaria para generar una red interconectada del nanorelleno ⁽⁷¹⁾.

Se incrementó el contenido de TrGO hasta un 10% p/p en los materiales de SEBS/TrGO₆₀₀ y SEBS/TrGO₈₀₀ para estudiar la tendencia del aumento de la conductividad eléctrica en los nanocompuestos. Los resultados experimentales no mostraron un incremento del orden de magnitud en la conducción para ambos materiales, respecto al contenido de 7% p/p.

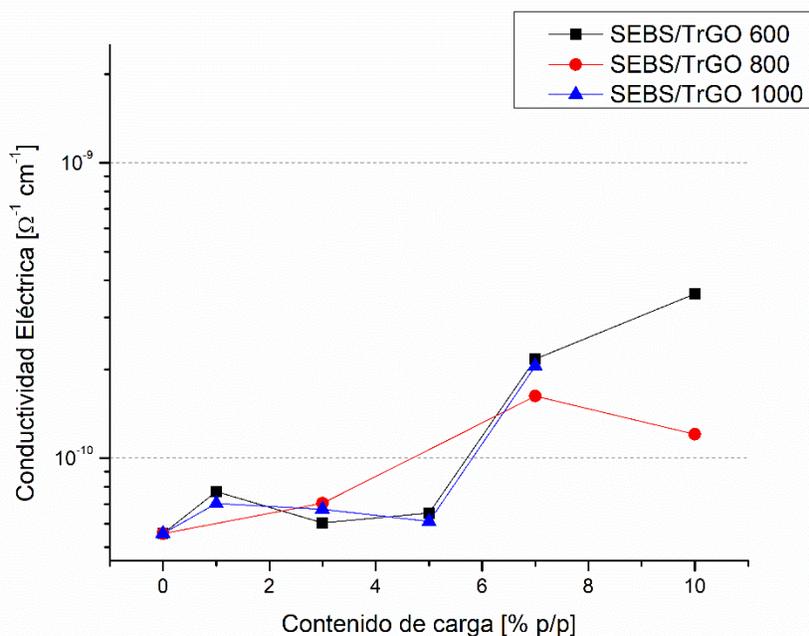


Figura 24. Conductividad eléctrica de nanocompuestos de SEBS/TrGO con diferentes contenidos y tipos de refuerzo.

5.4.2 Conductividad eléctrica de nanocompuestos TPU/TrGO

La Tabla 8 muestra los resultados obtenidos en la medición de la conductividad eléctrica de los materiales de TPU/TrGO con refuerzos de óxidos de grafeno reducidos a 600°C, 800°C y 1000°C.

Tabla 8. Conductividad eléctrica de nanocompuestos TPU/TrGO con distintos tipos y contenidos de refuerzos.

Refuerzo (p/p %)	Conductividad Eléctrica ($\Omega^{-1} \text{cm}^{-1}$)		
	TPU/TrGO ₆₀₀	TPU/TrGO ₈₀₀	TPU/TrGO ₁₀₀₀
0		1,72 x10 ⁻¹¹	
1	1,74 x10 ⁻¹¹	-----	1,73 x10 ⁻¹¹
3	1,73 x10 ⁻¹¹	1,69 x10 ⁻¹¹	1,66 x10 ⁻¹¹
5	2,53 x10 ⁻¹¹	-----	2,09 x10 ⁻¹¹
7	1,75 x10 ⁻¹⁰	1,46 x10 ⁻¹⁰	1,61 x10 ⁻¹⁰
10	2,80 x10 ⁻¹⁰	1,26 x10 ⁻¹⁰	-----

La conductividad eléctrica de muestra de poliuretano termoplástico arrojó un valor de $1,72 \times 10^{-11} \Omega^{-1} \text{cm}^{-1}$, lo cual demuestra un comportamiento como material aislante. Esto se debe a la estructura química de TPU, donde el carácter saturado de las cadenas de polioles aumenta el impedimento de los electrones a fluir.

Los materiales de TPU/TrGO muestran un comportamiento similar en conductividad eléctrica a los observados en los compósitos de SEBS. El uso de bajas concentraciones de refuerzo (entre 1% p/p y 5% p/p) no permite superar el umbral de percolación, siendo apreciado un incremento en el orden de magnitud de las muestras al utilizar un contenido de 7% p/p de TrGO. Así mismo, no se aprecia una diferencia significativa en las propiedades eléctricas al utilizar los diferentes tres tipos refuerzo, donde a cada uno se midió un valor en el orden de conductividad de $10^{-10} \Omega^{-1} \text{cm}^{-1}$.

Adicionalmente, se utilizó una concentración al 10% p/p de TrGO₆₀₀ y TrGO₈₀₀ en los nanocompuestos de TPU para estudiar un posible aumento de la conductividad eléctrica. Los resultados experimentales no mostraron que este aumento en el contenido de relleno permitiera superar el umbral de percolación, dando valores de conducción en el mismo rango que las cargas al 7% p/p.

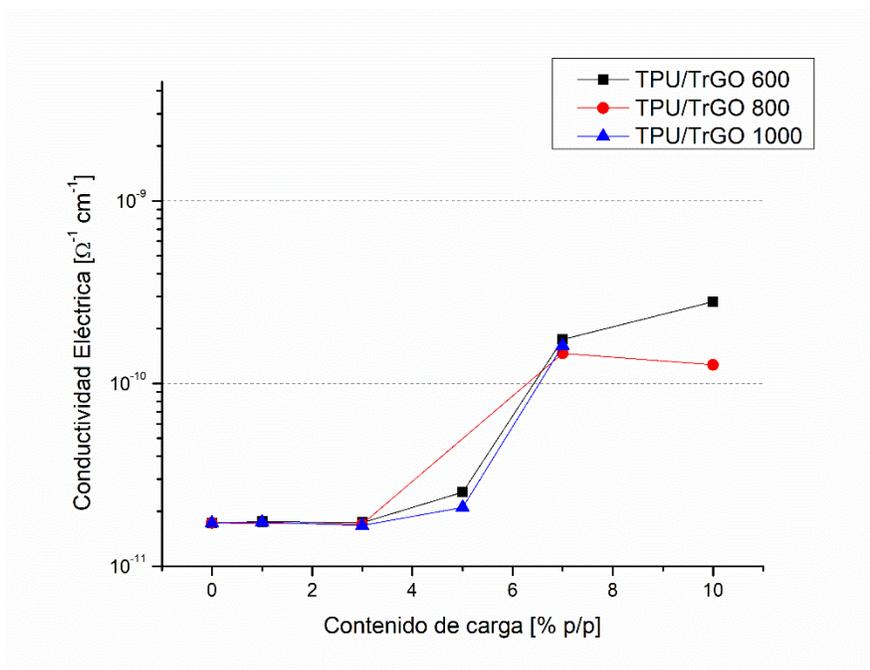


Figura 25. Conductividad eléctrica de nanocompuestos de TPU/TrGO con diferentes contenidos y tipos de refuerzo.

5.5 Propiedad de permeabilidad al oxígeno de nanocompuestos SEBS/TrGO y TPU/TrGO

En la Tabla 9 se presentan los resultados de permeabilidad al oxígeno para los nanocompuestos de SEBS/TrGO y TPU/TrGO con distintos contenidos máxicos de TrGO₆₀₀, TrGO₈₀₀ y TrGO₁₀₀₀.

Tabla 9. Permeabilidad al oxígeno de nanocompuestos de SEBS/TrGO y TPU/TrGO.

Muestra	Contenido de carga [% p/p]	Permeabilidad [Barrer]	Variación en la permeabilidad [%]
SEBS	0	0,76 ± 0,08	0
	1	1,20 ± 0,02	+57,89
	3	1,20 ± 0,03	+59,21
	5	0,90 ± 0,09	+18,42
	7	0,91 ± 0,15	+19,73
SEBS/TrGO ₆₀₀	3	1,05 ± 0,10	+38,15
	7	0,89 ± 0,15	+17,10
SEBS/TrGO ₁₀₀₀	1	0,91 ± 0,09	+19,73
	3	0,98 ± 0,03	+28,94
	5	0,72 ± 0,05	-5,27
	7	0,77 ± 0,09	+1,31
TPU	0	1,54 ± 0,08	0
	1	1,65 ± 0,12	+7,14
	3	1,95 ± 0,23	+26,62
	5	1,29 ± 0,05	-16,24
	7	0,99 ± 0,12	-35,72
TPU/TrGO ₆₀₀	1	0,90 ± 0,17	-41,56
	3	0,83 ± 0,12	-46,10
	5	0,89 ± 0,20	-42,20
	7	1,18 ± 0,12	-23,38
TPU/TrGO ₁₀₀₀	1	0,90 ± 0,17	-41,56
	3	0,83 ± 0,12	-46,10
	5	0,89 ± 0,20	-42,20
	7	1,18 ± 0,12	-23,38

5.5.1 Permeabilidad al oxígeno de nanocompósitos SEBS/TrGO

La Figura 26 muestra la relación entre la medición experimental de la permeabilidad al oxígeno de los nanocompósitos SEBS/TrGO versus el contenido de refuerzo de cada óxido de grafeno reducido empleado. Se observó una marcada tendencia al aumento en la permeación al gas en los nanocompósitos SEBS/TrGO₆₀₀ en comparación al SEBS sin adición de refuerzo. Tal fue el caso al agregar un porcentaje de TrGO₆₀₀ en el elastómero al 1% p/p y 3% p/p, incrementándose en un 57,89% y 59,21% respectivamente. Al emplear concentraciones superiores de TrGO₆₀₀ se obtuvieron valores de permeabilidad menores, siendo para 5% p/p y 7% p/p de un 18,42% y un 19,73% más de permeación al gas a través del nanocompósito, respectivamente.

Para los nanocompósitos de SEBS/TrGO₈₀₀ se apreció un aumento de permeación al oxígeno en comparación al SEBS sin refuerzo para las concentraciones de 3% p/p y 7% p/p, siendo el incremento de 38,15% y 17,10%, respectivamente. Al contrastar esta medición con los contenidos de refuerzo de 3% p/p y 7% p/p de SEBS/TrGO₆₀₀, este acrecimiento fue de menor proporción (Tabla 9, Figura 26), pero sin haberse observado un efecto significativo en las propiedades de barrera. Para los nanocompósitos SEBS/TrGO₁₀₀₀ se observó un incremento de 19,73% y de 28,94% en refuerzos de 1% p/p y 3% p/p de TrGO₁₀₀₀ en comparación al polímero puro. Sin embargo, al medir la permeabilidad con un contenido de carga del 5% p/p se observó una disminución en la permeación frente al oxígeno respecto al SEBS, siendo un 5,27% menor. La permeación de SEBS/TrGO al 7% p/p mostró un leve aumento en la permeabilidad del nanocompósito, siendo solo un 1,31% superior.

El comportamiento en la permeabilidad de los nanocompósitos SEBS/TrGO se describe en relación a las interacciones entre la matriz y el tipo de material empleado como refuerzo. La composición química del SEBS le proporciona la característica de ser poco afín con materiales de características polares. Es común emplear agentes compatibilizantes, como anhídrido maleico, para mejorar la adhesión superficial del elastómero frente a grupos funcionales oxigenados^(67, 68). El presente estudio empleó SEBS no funcionalizado para corroborar la influencia de la polaridad de los refuerzos de grafeno en las propiedades de barrera de los nanocompósitos.

La Tabla 9 evidencia que refuerzos con mayores contenidos de grupos funcionales oxigenados producen aumento en permeación al oxígeno. Estos refuerzos al poseer poca compatibilidad con la matriz elastomérica, generan aglomeraciones en la estructura del nanocompósito, como se aprecia en las imágenes SEM. Estas condiciones favorecen la formación de volúmenes libres en la estructura, es decir, aumento de cavidades por donde fluya el gas. En contraste, los refuerzos de TrGO₈₀₀ y TrGO₁₀₀₀ presentaron mejor afinidad con la matriz polimérica, lo que condujo a medidas de permeabilidad menores a las de TrGO₆₀₀. No obstante, la cantidad de grupos oxigenados residuales en estas cargas

no permitió obtener mejoras en la permeabilidad significativas, solo reduciendo la permeación a concentraciones de 5% p/p para SEBS/TrGO₁₀₀₀.

Finalmente, la disminución a permear no solo se ve afectada por la interacción matriz- refuerzo, sino que se favorece al aumentar el porcentaje de carga. Lo anterior favorece un aumento en la tortuosidad del sistema, además de que el movimiento de las cadenas de SEBS se restringe dando como resultados segmentos duros menos permeables. ⁽⁷⁰⁾

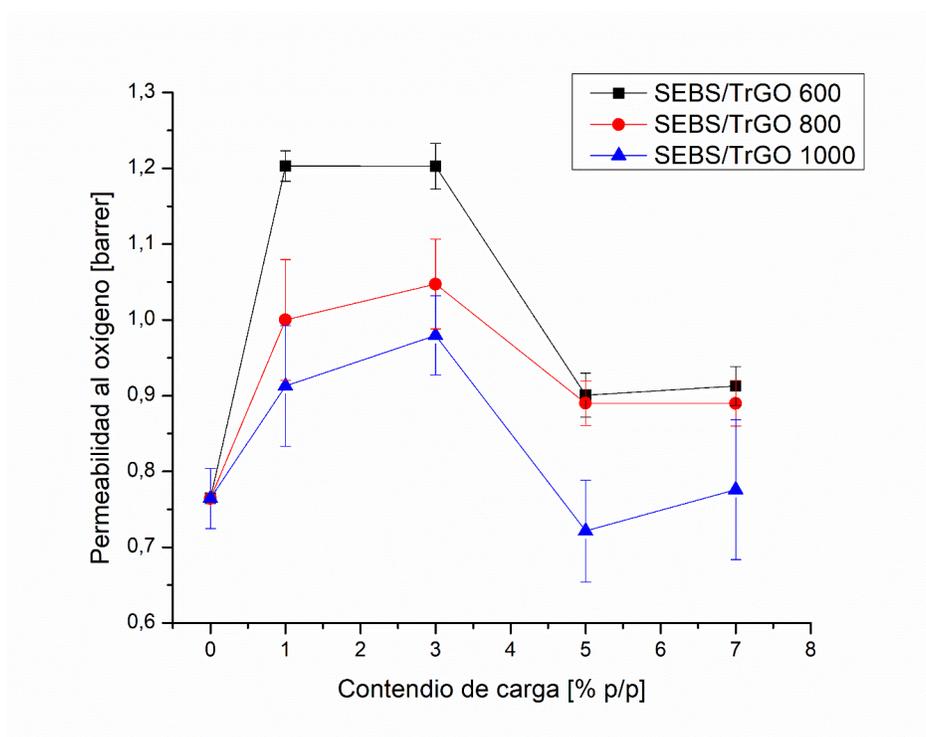


Figura 26. Permeabilidad al oxígeno de nanocompuestos SEBS/TrGO respecto al tipo y contenido de refuerzo de TrGO.

5.5.2 Permeabilidad al oxígeno de nanocompuestos TPU/TrGO

En la Figura 27 se aprecia la relación entre la permeabilidad al oxígeno de los nanocompuestos de TPU/TrGO versus el contenido de carga, empleando como materiales de refuerzo TrGO₆₀₀ y TrGO₁₀₀₀. Las mediciones realizadas para las muestras de TPU/TrGO₆₀₀ mostraron que la permeación al gas se incrementó, respecto al TPU sin refuerzo, al adicionar 1 % p/p y 3% p/p en un 7,14% y 26,62%, respectivamente. La Tabla 9 muestra que la permeación al oxígeno sufre una clara disminución para los TrGO₆₀₀ al utilizar concentraciones superiores al 5% p/p, evidenciando un decrecimiento para TPU/TrGO₆₀₀ al 5% p/p del 16,24% respecto al elastómero. De la misma forma, para TPU/TrGO₆₀₀ al 7% p/p mostró una significativa disminución en su permeación, siendo reducida en un 35,72%.

La Tabla 9 muestra que para el nanocompuesto TPU/TrGO₁₀₀₀ la propiedad de barrera a gas es afectada drásticamente al agregar concentraciones entre 1% p/p y 7% p/p. Para un contenido de un 1% p/p la permeación decrece en un 41,56% respecto al TPU, alcanzando la menor reducción de permeabilidad con 3% p/p al disminuir un 46,10%. El uso de concentraciones de refuerzo superiores al 5% p/p mostró un incremento en los valores de permeabilidad, respecto a 1% y 3%, siendo para este de un 42% menos permeable. Así mismo, para una concentración del 7% se registró el menor decrecimiento de la permeación de TPU/TrGO₁₀₀₀, alcanzando solo un 23,38%.

En un análisis similar a los nanocompuestos de SEBS/TrGO, se observó que la permeabilidad está asociada a la interacción superficial entre la matriz y los refuerzos de óxido de grafeno reducidos empleados. Sin embargo, se debe considerar que el poliuretano termoplástico difiere químicamente con el SEBS en la presencia de grupos funcionales que componen su estructura. Los enlaces uretanos ($R'-NH-CO-O-R$) le confieren al TPU una mejor afinidad hacia materiales que presenten características polares, como grupos hidroxilos carbonilos y ácidos carboxílicos. En este estudio se empleó un TPU que se basó en diisocianato de difenilmetano (MDI), el cual forma parte el segmento duro del elastómero y siendo su segmento blando una cadena larga saturada basada en un poliálcool de tipo éter.

En la Figura 27 se aprecia que el uso de TrGO₆₀₀ a concentraciones de 1 % y 3% p/p produce una disminución en la propiedad de barrera del elastómero. Dado el bajo contenido de óxido de grafeno reducido, estos en vez de generar un efecto en el aumento de la tortuosidad del sistema producen volúmenes libres en el material. A valores de concentración del 5% p/p y 7% p/p, la dispersión de los refuerzos tuvo un resultado significativo en el decrecimiento de la permeación del oxígeno. En estos casos, la alta presencia de refuerzo en la matriz permitió que las interacciones entre los grupos funcionales del TrGO₆₀₀ y el segmento duro del poliuretano termoplásticos tuvieran un efecto en la

rigidez de las cadenas, impidiendo que el oxígeno difunda a través de la membrana del nanocompuesto.

Los resultados para los compósitos de TPU/TrGO₁₀₀₀ muestran que a bajas concentraciones de refuerzo, 1% y 3% p/p, la propiedad de barrera al oxígeno del material mejora drásticamente. La disminución de la permeación se atribuye a la disposición laminar del óxido de grafeno, la cual aumenta la rigidez entre en las cadenas de los segmentos blandos del polímero. Dado el hecho de que el TrGO₁₀₀₀ posee menos grupos funcionales en su estructura, en comparación con el TRGO₆₀₀, permite incrementar la compatibilidad en las interacciones entre cadena- refuerzo.

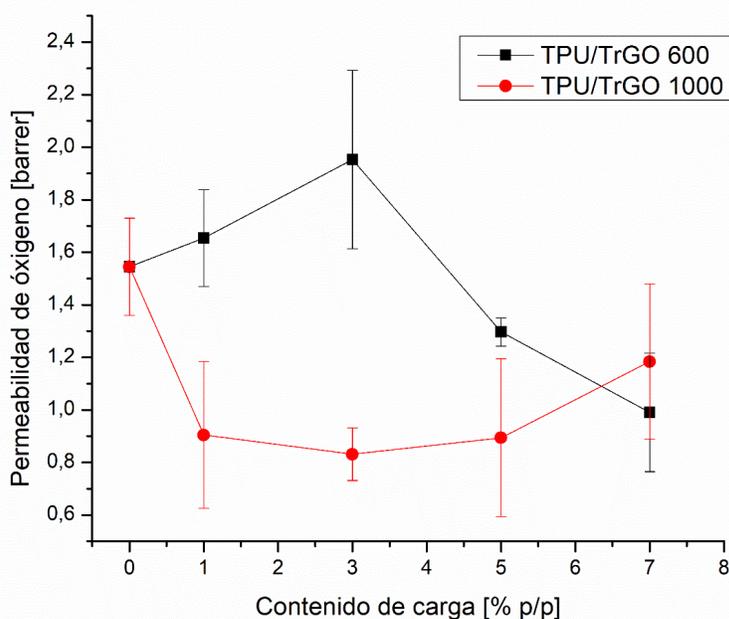


Figura 27. Permeabilidad al oxígeno de nanocompuestos TPU/TrGO respecto al tipo y contenido de refuerzo de TrGO.

6. Conclusiones

Se demostró los cambios estructurales y de composición química que sufrió el óxido de grafeno, obtenido por el método modificado de Hummers, al ser sometido al proceso de reducción a distintas temperaturas mediante espectroscopias Raman, XPS, difracción de rayos X, determinación de área superficial y análisis elemental. La incorporación de óxidos de grafeno reducidos (TrGO) a diferentes matrices de elastómeros termoplásticos de SEBS y TPU por mezclado en estado fundido, permitieron preparar los nanocompuestos de SEBS/TrGO y TPU/TrGO.

A medida que disminuyó el contenido de grupos funcionales en los TrGO, se incrementó la afinidad de los rellenos con los segmentos flexibles del TPU y la estructura apolar del SEBS. Esto conllevó a una mejor dispersión del refuerzo en las matrices poliméricas, observadas por microscopia SEM. Dicha dispersión permitió aumentar la tortuosidad del sistema matriz- relleno, obteniendo una disminución de la permeabilidad al oxígeno para TPU/TrGO en 46,10 % al usar un refuerzo de TrGO₁₀₀₀ al 3 % p/p.

Los nanorellenos de TrGO incrementaron drásticamente el módulo elástico de los nanocompuestos respecto al elastómero puro. Los compósitos de SEBS y TPU con contenido de 1% p/p de TrGO₆₀₀ y TrGO₁₀₀₀ mostraron un aumento de la rigidez por sobre 300%. Respecto a la conductividad eléctrica, se determinó que el umbral de percolación eléctrica fue sobrepasado al dispersar óxidos de grafeno reducidos, independientemente de tipo empleado, a una concentración superior al 7% p/p.

Los resultados anteriores mostraron que la presencia de nanorellenos de TrGO tiene un impacto significativo sobre las propiedades mecánicas, de barrera a gas y conductividad de las matrices elastoméricas. Así mismo, no solo la adición y dispersión son un factor determinante de las propiedades del nanocompuesto, sino que también dependen de la estructura de los materiales y las interacciones entre la matriz polimérica y el nanorelleno.

7. Bibliografía

1. Jordan, J., Jacob, K. I., Tannenbaum, R., Sharaf, M. A., & Jasiuk, I. (2005). Experimental trends in polymer nanocomposites—a review. *Materials science and engineering: A*, 393(1-2), 1-11.
2. Harris, B. (1999). *Engineering composite materials*, London: The Institute of Materials, 20-28
3. Gunasekaran, S., Natarajan, R. K., & Kala, A. (2007). FTIR spectra and mechanical strength analysis of some selected rubber derivatives. *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*, 68(2), 323-330..
4. Yang, J., Tian, M., Jia, Q. X., Shi, J. H., Zhang, L. Q., Lim, S. H., ... & Mai, Y. W. (2007). Improved mechanical and functional properties of elastomer/graphite nanocomposites prepared by latex compounding. *Acta Materialia*, 55(18), 6372-6382.
5. Mittal, V. (Ed.). (2015). *Manufacturing of nanocomposites with engineering plastics*. Woodhead Publishing, 15–29.
6. Kawasumi, M., Hasegawa, N., Kato, M., Usuki, A., & Okada, A. (1997). Preparation and mechanical properties of polypropylene– clay hybrids. *Macromolecules*, 30(20), 6333-6338.
7. Kojima, Y., Usuki, A., Kawasumi, M., Okada, A., Fukushima, Y., Kurauchi, T., & Kamigaito, O. (1993). Mechanical properties of nylon 6-clay hybrid. *Journal of Materials Research*, 8(5), 1185-1189.
8. Moniruzzaman, M., & Winey, K. I. (2006). Polymer nanocomposites containing carbon nanotubes. *Macromolecules*, 39(16), 5194-5205.
9. Biró, L. P., Nemes-Incze, P., & Lambin, P. (2012). Graphene: nanoscale processing and recent applications. *Nanoscale*, 4(6), 1824-1839.
10. Geim, A. K., & Novoselov, K. S. (2010). The rise of graphene. In *Nanoscience and technology: a collection of reviews from nature journals* (pp. 11-19).
11. Schadler, L. S. (2003). Polymer-based and polymer-filled nanocomposites. *Nanocomposite science and technology*, 77-153.

12. Duncan, T. V. (2011). Applications of nanotechnology in food packaging and food safety: barrier materials, antimicrobials and sensors. *Journal of colloid and interface science*, 363(1), 1-24.
13. Camargo, P. H. C., Satyanarayana, K. G., & Wypych, F. (2009). Nanocomposites: synthesis, structure, properties and new application opportunities. *Materials Research*, 12(1), 1-39.
14. Paul, D. R., & Robeson, L. M. (2008). Polymer nanotechnology: nanocomposites. *Polymer*, 49(15), 3187-3204..
15. Jordan, J., Jacob, K. I., Tannenbaum, R., Sharaf, M. A., & Jasiuk, I. (2005). Experimental trends in polymer nanocomposites—a review. *Materials science and engineering: A*, 393(1-2), 1-11.
16. Stanford University. Chemical Engineering 160/260 Polymer Science and Engineering.[enlínea]<https://nanopdf.com/download/chemical-engineering-160-260-polymer-science-and-engineering-lecture-3-molecular_pdf>[consulta: 16 de marzo de 2019]
17. Potts, J. R., Dreyer, D. R., Bielawski, C. W., & Ruoff, R. S. (2011). Graphene-based polymer nanocomposites. *Polymer*, 52(1), 5-25..
18. Zou, H., Wu, S., & Shen, J. (2008). Polymer/silica nanocomposites: preparation, characterization, properties, and applications. *Chemical reviews*, 108(9), 3893-3957.
19. Dumont, M. J., Reyna-Valencia, A., Emond, J. P., & Bousmina, M. (2007). Barrier properties of polypropylene/organoclay nanocomposites. *Journal of applied polymer science*, 103(1), 618-625.
20. Rhim, J. W., Park, H. M., & Ha, C. S. (2013). Bio-nanocomposites for food packaging applications. *Progress in polymer science*, 38(10-11), 1629-1652.
21. Kumar, S. K., & Krishnamoorti, R. (2010). Nanocomposites: structure, phase behavior, and properties. *Annual Review of Chemical and Biomolecular Engineering*, 1, 37-58.
22. Sheng, N., Boyce, M. C., Parks, D. M., Rutledge, G. C., Abes, J. I., & Cohen, R. E. (2004). Multiscale micromechanical modeling of polymer/clay nanocomposites and the effective clay particle. *Polymer*, 45(2), 487-506.

23. Zhang, J., Manias, E., & Wilkie, C. A. (2008). Polymerically modified layered silicates: an effective route to nanocomposites. *Journal of Nanoscience and Nanotechnology*, 8(4), 1597-1615.
24. Ray, S. S., & Okamoto, M. (2003). Polymer/layered silicate nanocomposites: a review from preparation to processing. *Progress in polymer science*, 28(11), 1539-1641.
25. Choudalakis, G., & Gotsis, A. D. (2009). Permeability of polymer/clay nanocomposites: a review. *European polymer journal*, 45(4), 967-984.
26. Callister, W. D. (1995). *Introducción a la ciencia e ingeniería de los materiales* (Vol. 1), 803.
27. Müller-Plathe, F. (1994). Permeation of polymers—a computational approach. *Acta Polymerica*, 45(4), 259-293.
28. Freeman, B. D. (1999). Basis of permeability/selectivity tradeoff relations in polymeric gas separation membranes. *Macromolecules*, 32(2), 375-380.
29. Choudalakis, G., & Gotsis, A. D. (2012). Free volume and mass transport in polymer nanocomposites. *Current opinion in colloid & interface science*, 17(3), 132-140.
30. Gómez, M., Díaz, A., Reyes, P., Yazdani-Pedram, M., Bohrz Nachtigall, S. M., Palza, H., & Quijada, R. (2019). Effect of thermally reduced graphene oxides obtained at different temperatures on the barrier and mechanical properties of polypropylene/TRGO and polyamide-6/TRGO nanocomposites. *Polymer Composites*, 40(S2), E1746-E1756.
31. Nisar, M., Bergmann, C. P., Geshev, J., Quijada, R., Maraschin, T., de Souza Basso, N. R., ... & Galland, G. B. (2017). Synthesis of high-density polyethylene/rGO-CNT-Fe nanocomposites with outstanding magnetic and electrical properties. *Journal of Applied Polymer Science*, 134(40), 45382.
32. Jeon, I. Y., Choi, H. J., Choi, M., Seo, J. M., Jung, S. M., Kim, M. J., ... & Park, N. (2013). Facile, scalable synthesis of edge-halogenated graphene nanoplatelets as efficient metal-free electrocatalysts for oxygen reduction reaction. *Scientific reports*, 3, 1810.

33. Karlicky, F., Kumara Ramanatha Datta, K., Otyepka, M., & Zboril, R. (2013). Halogenated graphenes: rapidly growing family of graphene derivatives. *ACS nano*, 7(8), 6434-6464.
34. Voet, A., & Morawski, J. C. (1974). Dynamic mechanical and electrical properties of vulcanizates at elongations up to sample rupture. *Rubber Chemistry and Technology*, 47(4), 765-777.
35. Sircar, A. K., & Lamond, T. G. (1978). Effect of carbon black particle size distribution on electrical conductivity. *Rubber Chemistry and Technology*, 51(1), 126-132.
36. Sircar, A. K. (1981). Softer conductive rubber compounds by elastomer blending. *Rubber Chemistry and Technology*, 54(4), 820-834.
37. Sichel, E. K., Gittleman, J. I., & Sheng, P. (1982). Electrical properties of carbon-polymer composites. *Journal of Electronic Materials*, 11(4), 699-747.
38. Li, C., Thostenson, E. T., & Chou, T. W. (2007). Dominant role of tunneling resistance in the electrical conductivity of carbon nanotube-based composites. *Applied Physics Letters*, 91(22), 223114.
39. He, L., & Tjong, S. C. (2013). Low percolation threshold of graphene/polymer composites prepared by solvothermal reduction of graphene oxide in the polymer solution. *Nanoscale research letters*, 8(1), 132.
40. Hartmann J., *Polymers: Chemistry & physics of modern materials*. Von J. M. G. Cowie. 2nd edition. ISBN 0-216-92980-6. Glasgow/London: Blakie 1991. XI, 436s., soft cover, £ 19.95, *Acta Polymerica* 42(12) (1991) 680-680.
41. Cowie, J. M. G., & Arrighi, V. (2007). *Polymers: Chemistry and Physics of Modern Materials*. (3rd ed.) CRC Press, 520.
42. Legge, N. R. (1987). Thermoplastic elastomers. *Rubber Chemistry and Technology*, 60(3), 83-117.
43. Feng, C., Li, Y., Yang, D., Hu, J., Zhang, X., & Huang, X. (2011). Well-defined graft copolymers: from controlled synthesis to multipurpose applications. *Chemical Society Reviews*, 40(3), 1282-1295.
44. Holden, G. (2011). Thermoplastic elastomers. In *Applied Plastics Engineering Handbook*. William Andrew Publishing, 77-91.

45. McKeen L.W. (2016) Fatigue and Tribological Properties of Plastics and Elastomers, Thermoplastic Elastomers, 3, 10, 279-289.
46. Grigorescu, R. M., Ciuprina, F., Ghioca, P., Ghiurea, M., Iancu, L., Spurcaci, B., & Panaitescu, D. M. (2016). Mechanical and dielectric properties of SEBS modified by graphite inclusion and composite interface. *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, 89, 97-106.
47. Holden, G., Kricheldorf, H. R., & Quirk, R. P. (2004). Thermoplastic elastomers. Munich, Germany: Hanser Publishers, 45–67.
48. Ullmann, F., Gerhartz, W., Yamamoto, Y. S., Campbell, F. T., Pfefferkorn, R., & Rounsaville, J. F. (1985). Ullmann's encyclopedia of industrial chemistry. VCH publishers.
49. Lazzari, M., Liu, G., & Lecommandoux, S. (2007). Block Copolymers in Nanoscience. John Wiley & Sons.
50. Saldívar-Guerra, E., & Vivaldo-Lima, E. (2013). Handbook of polymer synthesis, characterization, and processing. Hoboken, N.J: Wiley.
51. Petrović, Z. S., & Ferguson, J. (1991). Polyurethane elastomers. *Progress in Polymer Science*, 16(5), 695-836.
52. Oertel, G. (1994). Polyurethane handbook: Chemistry, raw materials, processing application, properties. Munich: Hanser publ., 688.
53. Coleman, J. N., Lotya, M., O'Neill, A., Bergin, S. D., King, P. J., Khan, U., ... and Shvets, I. V. (2011). Two-dimensional nanosheets produced by liquid exfoliation of layered materials. *Science*, 331(6017), 568-571.
54. Dragoman D. (2009). "Evidence against Klein paradox in graphene". *Physica Scripta*. 79 (1).
55. Liao, L., Bai, J., Qu, Y., Lin, Y. C., Li, Y., Huang, Y., & Duan, X. (2010). High- κ oxide nanoribbons as gate dielectrics for high mobility top-gated graphene transistors. *Proceedings of the national academy of sciences*, 107(15), 6711-6715.
56. Z. Spitalsky, Z., Tasis, D., Papagelis, K., & Galiotis, C. (2010). Carbon nanotube–polymer composites: chemistry, processing, mechanical and electrical properties. *Progress in polymer science*, 35(3), 357-401.

57. Liang, G. D., Bao, S. P., & Tjong, S. C. (2007). Microstructure and properties of polypropylene composites filled with silver and carbon nanotube nanoparticles prepared by melt-compounding. *Materials Science and Engineering: B*, 142(2-3), 55-61.
58. Wen, M., Sun, X., Su, L., Shen, J., Li, J., & Guo, S. (2012). The electrical conductivity of carbon nanotube/carbon black/polypropylene composites prepared through multistage stretching extrusion. *Polymer*, 53(7), 1602-1610.
59. Bao, H. D., Guo, Z. X., & Yu, J. (2008). Effect of electrically inert particulate filler on electrical resistivity of polymer/multi-walled carbon nanotube composites. *Polymer*, 49(17), 3826-3831.
60. Zheming, G., Chunzhong, L., Gengchao, W., Ling, Z., Qilin, C., Xiaohui, L., ... & Shilei, J. (2010). Electrical properties and morphology of highly conductive composites based on polypropylene and hybrid fillers. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, 16(1), 10-14.
61. Kim, H., Abdala, A. A., & Macosko, C. W. (2010). Graphene/polymer nanocomposites. *Macromolecules*, 43(16), 6515-6530.
62. Dreyer, D. R., Jia, H. P., Todd, A. D., Geng, J., & Bielawski, C. W. (2011). Graphite oxide: a selective and highly efficient oxidant of thiols and sulfides. *Organic & biomolecular chemistry*, 9(21), 7292-7295.
63. Steurer, P., Wissert, R., Thomann, R., & Mülhaupt, R. (2009). Functionalized graphenes and thermoplastic nanocomposites based upon expanded graphite oxide. *Macromolecular rapid communications*, 30(4-5), 316-327.
64. McAllister, M. J., Li, J. L., Adamson, D. H., Schniepp, H. C., Abdala, A. A., Liu, J., ... & Aksay, I. A. (2007). Single sheet functionalized graphene by oxidation and thermal expansion of graphite. *Chemistry of materials*, 19(18), 4396-4404.
65. Tjong, S. C. (2012). Editorial corner-a personal view Graphene and its derivatives: Novel materials for forming functional polymer nanocomposites. *Express Polymer Letters*, 6(6).
66. Singh, V., Joung, D., Zhai, L., Das, S., Khondaker, S. I., & Seal, S. (2011). Graphene based materials: past, present and future. *Progress in materials science*, 56(8), 1178-1271.

67. Vazquez-Moreno, J. M., Yuste-Sanchez, V., Sanchez-Hidalgo, R., Verdejo, R., López-Manchado, M. A., Fernández-García, L., ... & Menéndez, R. (2017). Customizing thermally-reduced graphene oxides for electrically conductive or mechanical reinforced epoxy nanocomposites. *European Polymer Journal*, 93, 1-7.
68. Stankovich, S., Dikin, D. A., Piner, R. D., Kohlhaas, K. A., Kleinhammes, A., Jia, Y., ... & Ruoff, R. S. (2007). Synthesis of graphene-based nanosheets via chemical reduction of exfoliated graphite oxide. *carbon*, 45(7), 1558-1565.
69. Al-Gaashani, R., Najjar, A., Zakaria, Y., Mansour, S., & Atieh, M. A. (2019). XPS and structural studies of high quality graphene oxide and reduced graphene oxide prepared by different chemical oxidation methods. *Ceramics International*, 45(11), 14439-14448.
70. Cui, Y., Kundalwal, S. I., & Kumar, S. (2016). Gas barrier performance of graphene/polymer nanocomposites. *Carbon*, 98, 313-333.
71. Khanam, P. N., Ponnamma, D., & Al-Madeed, M. A. (2015). Electrical properties of graphene polymer nanocomposites. *Graphene-based polymer nanocomposites in electronics*. Springer, Cham, 2015. p. 25-47.