

# FUNCIONALIZACIÓN Y CARACTERIZACIÓN DE NANOTUBOS DE CARBONO PARA SU APLICACIÓN EN FORMULACIONES DE CAUCHO DE ESTIRENO BUTADIENO

D. García<sup>1</sup>, M. Crisnejo<sup>1</sup>, H. Farabollini<sup>1</sup>, E. Elhalem<sup>2,4</sup>, G. Escobar<sup>3</sup>, F. Molinari<sup>3</sup>, L. Gandolfi Donadio<sup>2,4</sup>, M. J. Comin<sup>2,4</sup>, M. Mansilla<sup>4</sup>, M. Escobar<sup>1,4</sup>

<sup>1</sup>INTI Caucho, <sup>2</sup>INTI Química, <sup>3</sup>INTI-Textiles, <sup>4</sup>Conicet  
dbgarcia@inti.gob.ar

## Introducción

En la industria del caucho, el estireno butadieno (SBR) es el polímero más utilizado, representando más de la mitad de la producción de caucho sintético y cuyo principal destino es la fabricación de neumáticos. Dicho polímero se combina con cargas reforzantes, acelerantes, vulcanizantes, antidegradantes, etc. Como carga reforzante principalmente se utiliza el negro de humo y, en algunas ocasiones, sílice, pudiendo llegar a representar hasta un 25% del peso final del producto. Con el objetivo de disminuir el peso, en algunos trabajos se emplearon nanotubos de carbono (NTC) como reforzante alternativo. En este trabajo se presenta una estrategia para funcionalizar los NTC con el objetivo de aumentar su compatibilidad con una matriz elastomérica.

## Objetivo

Desarrollar una metodología que incorpore azufre en la estructura de los NTC para que, durante la reacción de vulcanización del compuesto de caucho, los NTC se unan a través de uniones covalentes al polímero y lograr un mayor efecto reforzante.

## Descripción

Para la funcionalización de los NTC se adaptó el procedimiento descrito por Gohier y col. [1], empleando 4-aminofenil-disulfuro. Dicho compuesto se preparó de acuerdo a la síntesis de Price y col. [2] en una reacción en dos pasos (Figura 1) utilizando 4-cloronitrobenzoceno como material de partida.

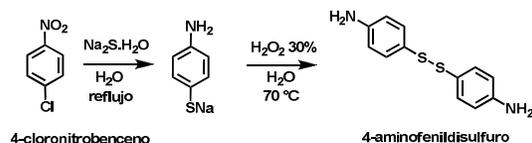


Figura 1: Esquema de síntesis de 4-aminofenildisulfuro.

Previo a la reacción de funcionalización, los NTC fueron purificados con un tratamiento de 4 horas a 400 °C en atmósfera de oxígeno.

Se estudió el rendimiento de la reacción de funcionalización variando la concentración de NTC y manteniendo fija la relación entre la sal y el Nitrito de sodio (Tabla 1). La reacción se llevó a cabo en medio ácido (HCl 0,5 M) a temperatura ambiente por 90 minutos en baño ultrasónico. Los NTC funcionalizados se caracterizaron por espectroscopía Raman, análisis termogravimétrico (TGA), microscopía electrónica de barrido y espectroscopía de rayos X por dispersión de energía (EDX).

	NTC (mg)	4-aminofenildisulfuro (mg)	NaNO <sub>2</sub> (mg)
F1	30	434	57
F2	150		
F3	300		

Tabla 1: Concentración de reactivos para la funcionalización de NTC por diazotación.

## Resultados

El compuesto 4-aminofenildisulfuro fue sintetizado con un rendimiento del 56%, valor similar a los reportados en bibliografía.

La Figura 2 presenta los espectros Raman de las muestras de NTC purificados y las muestras funcionalizadas, excitadas con un láser de 785 nm. Los mismos fueron normalizados a la banda en 1300 cm<sup>-1</sup>, correspondiente a la vibración fundamental del modo sp<sup>3</sup> de hibridación del Carbono, denominada banda D. Las diferencias pueden observarse en la banda a 1600 cm<sup>-1</sup>, correspondiente a la elongación tangencial del modo sp<sup>2</sup>, denominada banda G. La banda D es indicadora de defectos en las paredes de NTC comerciales, de manera que de la relación de intensidades entre las bandas D y G puede extraerse información sobre el número de defectos [3].

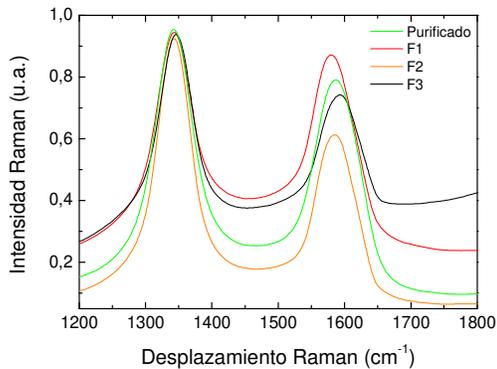


Figura 2: Espectros Raman para las muestras Purificado, F1, F2 y F3.

La Tabla 2 presenta la relación de intensidades entre las bandas D y G ( $I_D/I_G$ ), se puede observar que la relación aumenta con la concentración de NTC en el medio de reacción. Los NTC funcionalizados presentan una variación en la banda G, lo que supone un incremento en el número de defectos en sus paredes.

Muestra	$I_D/I_G$
Purificados	1,30
F1	1,08
F2	1,58
F3	1,76

Tabla 2: Relación de intensidades de las bandas D y G para los NTC Purificados, F1, F2 y F3.

En la Figura 3 se presentan los termogramas de las muestras purificadas y funcionalizadas. Tomando como referencia la temperatura 475°C, se estimó que la pérdida de peso para los NTC comerciales es de apenas el 8%, mientras que para las muestras funcionalizadas alcanza un 16 % para F1 y F3 y un 24% para F2. Esto indicaría que la muestra F2 presenta defectos que le otorgan una menor estabilidad térmica a la estructura de los NTC funcionalizados.

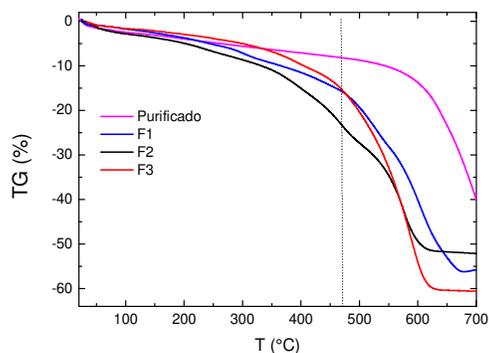


Figura 3: Termograma para las muestras Purificado, F1, F2 y F3.

En la figura 4 se observa una imagen SEM tomada a la muestra F2 (A) junto con su espectro EDS (B). Se puede observar la presencia de los elementos C, O, S y en menor medida Fe. El Al presente se debe al material con la que está hecha la cámara donde se realiza el ensayo.

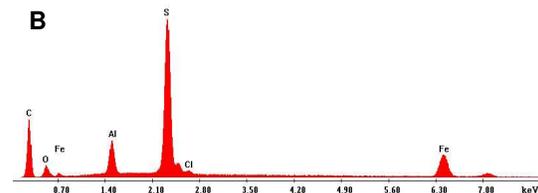
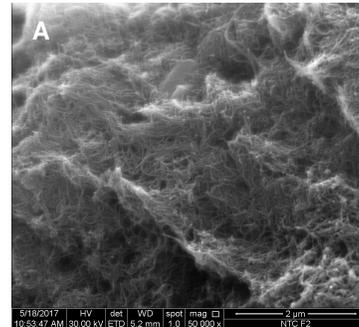


Figura 4: A) Imagen de SEM, B) Espectro EDS para la muestra F2.

## Conclusiones

Se sintetizó el 4-aminofenildisulfuro y fue utilizado para la reacción de funcionalización de los NTC. Se corroboró la presencia de azufre a través de la técnica de EDS. También se obtuvieron diferencias en los termogramas alrededor de 475 °C acorde a la presencia de grupos orgánicos en los NTC y se observó el incremento de defectos en las paredes de los NTC por aumento en la banda D a expensas de una disminución de la banda G en espectroscopía Raman.

## Bibliografía

- [1] Gohier, A. y col. Tunable grafting of functional polymers onto carbon nanotubes using diazonium chemistry in aqueous media. *J. Mater. Chem.* 21 (2011) 4615.
- [2] Price, C. y Stacy, G. (1955), p-Aminophenyl disulfide. *Org. Synth.* 3, 86
- [3] Santoro G., Espectroscopía Raman de nanotubos de carbono. *Opt. Pura Apl.* 40 (2) (2007) 175-186.