

PINTURAS CONDUCTORAS A BASE DE POLIURETANO TERMOPLÁSTICO BIOBASED Y NANOTUBOS DE CARBONO

Noé J. Morales¹, Luc Avérous², Roberto Candal^{1,3}, Gerardo Rubiolo^{4,5}, Silvia Goyanes^{4*}

1. INQUIMAE, CONICET–UBA. Buenos Aires, Argentina
2. BioTeam/ICPEES–ECPM, Universidad de Estrasburgo. Estrasburgo, Francia
3. Escuela de Ciencia y Tecnología, 3iA, Universidad Nacional de San Martín. Buenos Aires, Argentina.
4. LP&MC–IFIBA, Dep. Física. FCEyN. Buenos Aires, Argentina. Correo electrónico: sgoyanes@gmail.com
5. Gerencia Materiales, Comisión Nacional de Energía Atómica. Buenos Aires, Argentina

Recibido: Diciembre 2014; Aceptado: Agosto 2015

RESUMEN

Una matriz de poliuretano termoplástico (TPU) obtenida a partir de componentes de origen vegetales fue reforzada con un híbrido a base de nanotubos de carbono (NTC). El nanomaterial híbrido consiste de nanopartículas de hercinita adheridas a la pared de los NTC. La geometría irregular y las características electrostáticas de la superficie del híbrido le brinda un fuerte anclaje mecánico con la matriz y una buena dispersabilidad en disolventes, respectivamente. El agregado del híbrido a la matriz de TPU no afecta su estabilidad térmica. Así mismo, la matriz de TPU aislante y con un alto coeficiente de desgaste, muestra cambios significativos con el agregado de tan solo 0,5% p/p del híbrido. Para dicho porcentaje se obtiene una conductividad eléctrica de $0,8 \cdot 10^{-6}$ S/m y una mejora de 2 órdenes de magnitud en el coeficiente de desgaste, siendo estos valores suficientes para el desarrollo de una pintura con propiedades de blindaje electrostático.

Palabras clave: Poliuretano, híbrido, nanocompuesto, desgaste superficial.

ABSTRACT

Biobased thermoplastic polyurethane (TPU) was reinforced with a hybrid nanofiller based on carbon nanotubes (CNT). The hybrid nanomaterial is composed by hercynite nanoparticles attached to CNT surface. The irregular geometry of the hybrid provides a strong mechanical anchoring with the matrix and the surface charge characteristics a good dispersion in solvents. The hybrid did not affect the thermal stability of the TPU matrix. Also, the insulating TPU matrix with a high wear coefficient shows significant improve with the addition of only 0.5% w/w of the hybrid. This percentage leads to a composite with electrical conductivity of $0.8 \cdot 10^{-6}$ S/m and an improved two orders of magnitude in the wear coefficient with respect to the matrix which is sufficient for developing paint with electrostatic shielding properties.

Keywords: Polyurethane, hybrid, nanocomposite, surface wear.

INTRODUCCIÓN

Las pinturas y recubrimientos de poliuretano termoplástico (TPU) han ganado mucha atención en los últimos años, debido a su gran versatilidad y la amplia gama de necesidades que pueden cubrir. Varias de sus posibles aplicaciones requieren aumentar su dureza y otorgarles cierto grado de conductividad eléctrica, lo cual es posible mediante la adición de cargas adecuadas [1]. Por ejemplo, su aplicación como pinturas que puedan servir como “blindaje electrostático” requiere valores de conductividad eléctrica de 10^{-6} S/m o mayores [2,3] y buena resistencia al desgaste superficial. El desgaste superficial en materiales aplicables como pinturas es de suma importancia, debido a que es una propiedad tribológica vinculada a la durabilidad de la misma.

Los nanotubos de carbono (NTC) debido a sus propiedades eléctricas y térmicas son un excelente refuerzo de matrices poliméricas, pudiendo mejorar tanto sus propiedades mecánicas y

tribológicas, así como brindarle al compuesto la posibilidad de tener cierto grado de conductividad eléctrica [4–7]. Así mismo, los NTC de pared múltiple pueden actuar como lubricantes sólidos y afectar notoriamente la manera en que se desgasta una superficie [8], disminuyendo localmente el desgaste del material; **Error! Marcador no definido.** cuando se encuentran bien dispersos [5,9]. Sin embargo, los NTC tienen una alta tendencia a la aglomeración debido a las fuertes fuerzas de *van der Waals* y las interacciones π - π que se desarrollan entre sus paredes, lo cual evita su apropiada dispersión durante la fabricación de compuestos. Una apropiada dispersión de los NTC en una matriz polimérica involucra pasos adicionales de funcionalización de las paredes de los NTC, y/o la adición de diferentes tipos de tensioactivos [10].

Sun et al. [11] demostraron un método para la dispersión de NTC en disolventes orgánicos usando nanoplaquetas de arcilla. La adhesión de las nanoplaquetas de arcilla sobre la superficie de los NTC disminuye el efecto de *van der Waals* sobre sus paredes permitiendo su fácil dispersión en disolventes. En el grupo de trabajo se desarrolló un híbrido compuesto de NTC y nanopartículas (NPs) cerámicas, las cuales están mayoritariamente conformadas por hercinita (FeAl_2O_4) recubiertas por una capa nanométrica de cementita (Fe_3C) [9]. Éste nuevo híbrido es fácilmente dispersable, en disolventes orgánicos sin la necesidad de realizar ninguna funcionalización o hacer uso de surfactantes.

El objetivo del trabajo es el desarrollo de pinturas conductoras utilizando un poliuretano termoplástico “*biobased*” sintetizado a partir de aceites vegetales y el híbrido de NTC/NPs cerámicas. Se estudian sus propiedades eléctricas, térmicas y tribológicas en función de la concentración del híbrido.

PARTE EXPERIMENTAL

Materiales. Se usó como matriz un poliuretano termoplástico (TPU) sintetizado a partir de aceites vegetales y más particularmente a partir de dímeros de ácidos grasos. El TPU es un copolímero de bloque compuesto de manera alternada por dos tipos de segmentos o fases, un segmento duro y uno blando, que se disponen en microfases o dominios. Donde la gran extensión de la cadena de polioliol (obtenido a partir de ácidos grasos) es considerado como el segmento blando (SS); y los grupos diisocianatos y el diol (1,4-butanediol–extendedor de cadena) como los segmentos duros (HS). Una descripción más detallada de la síntesis y estructura del TPU “*biobased*” puede verse en *Bueno–Ferrer et al.* [13]. Como nanocarga se empleó un híbrido de NTC/NPs compuesto por 80% de NTC y 20% de nanopartículas (mayoritariamente hercinita). Una descripción más detallada de esta nanocarga puede verse en *Morales et al.* [12]

Síntesis de nanocompuestos. Las muestras fueron preparadas mediante el método de casteo usando cloroformo (*Sigma Aldrich*, 99%) como disolvente. Los nanocompuestos fueron fabricados

con diferentes concentraciones del híbrido, expresando la concentración del híbrido en porcentaje en peso (% p/p) con respecto a la cantidad de poliuretano. Los nanocompuestos fueron nombrados: TPU-05, TPU-10, TPU-20 y TPU-40 para compuestos con 0,5, 1,0, 2,0, y 4,0% p/p, respectivamente.

Caracterización

Análisis térmico. La estabilidad térmica de las muestras fue determinada con un analizador termogravimétrico (*Shimadzu DTG-60*). Aproximadamente 5 mg de cada muestra fue calentada de 30 a 600°C con una rampa de 10°C/min en atmósfera de nitrógeno. El flujo de N₂ fue de 30 mL. Los ensayos de TGA fueron realizados en atmósfera de N₂ con el fin de disminuir la pérdida de masa debido a procesos oxidativos del material.

Desgaste. El desgaste fue medido utilizando un *calotest* siguiendo el método descrito por *Quercia* [11]: Una esfera de acero inoxidable y con 1,0" de diámetro rota sobre la superficie de la muestra en presencia de un abrasivo (partículas de alúmina de 1 µm de diámetro). La marca producida en la superficie de la muestra reproduce la geometría de la esfera y el volumen desgastado puede ser calculado por

$$V = (\pi b^4)/(64R) \quad (1)$$

donde b es el diámetro de la marca en la superficie de la muestra y R es el diámetro de la esfera.

El volumen desgastado, V, puede ser relacionado con: la distancia total de deslizamiento, S, y la fuerza normal de la esfera sobre la superficie de la muestra, N, mediante la ecuación de *Archard* [15]:

$$V = k \cdot S \cdot N \quad (2)$$

donde k es el coeficiente de desgaste.

Conductividad. La conductividad de las muestras fue estudiada por el método de cuatro puntos usando un multímetro *Keithley 199 System DMM/Scanner*. Se midió la resistencia de los nanocompuestos en la configuración de cuatro puntos, y se calculó la resistividad usando la siguiente relación:

$$\rho = R \cdot A/L \quad (3)$$

donde R es la resistencia medida, A es el área de la muestra, y L el espesor de la misma. La conductividad fue calculada según:

$$\sigma = 1/\rho \quad (4)$$

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

La figura 1, muestra una fotografía de la matriz de TPU y del nanocompuesto TPU-10. La

matriz de TPU es transparente, en cambio el nanocompuesto de TPU/híbrido conteniendo 0,10% p/p si bien es transparente tiene una tonalidad negra debido a la presencia de NTC.

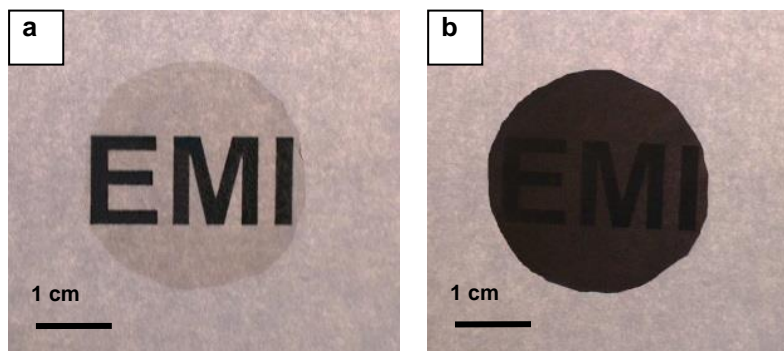


Figura 1. (a) Matriz de TPU y (b) nanocompuesto TPU/híbrido TPU-10.

La Figura 2 muestra las curvas termogravimétricas del TPU puro y de los diferentes nanocompuestos. La primera caída corresponde a la descomposición del enlace uretano en el isocianato, por lo cual estaría relacionado con la degradación del HS; mientras que la segunda caída corresponde a la rotura de los enlaces ester del polioliol (SS) [16,17] y finalmente la última caída corresponde a la degradación de los residuos de ambos segmentos. En el caso del TPU, las degradaciones se encuentran centradas en 323, 425, y 468°C, respectivamente. Cabe destacar que no se observó ninguna pérdida de peso por debajo de 200°C indicando que el proceso de secado del material fue el adecuado, no quedando disolvente remanente en el material. Como puede verse en la Figura 2, la adición del híbrido generó un desplazamiento hacia mayores temperaturas de la zona de degradación del HS, sugiriendo una posible interacción entre el segmento rígido de la matriz y el híbrido.

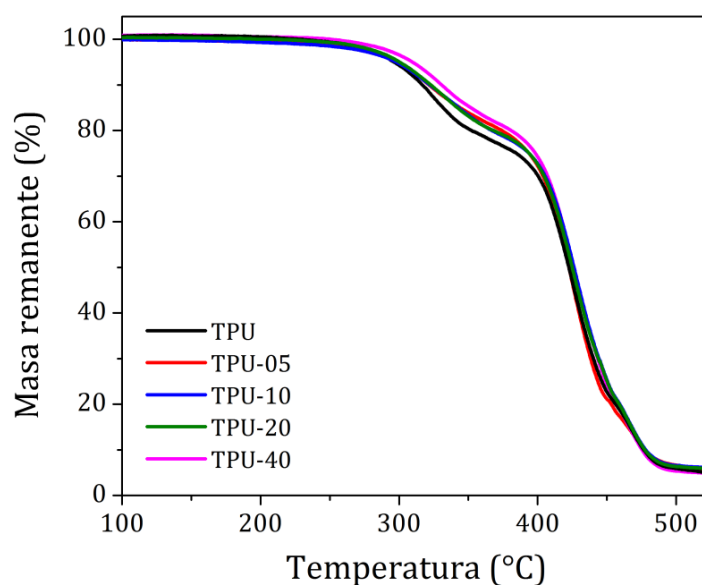


Figura 2. Análisis termogravimétrico del TPU y los nanocompuestos de TPU/híbrido.

La Figura 3 muestra el efecto del agregado del híbrido sobre el coeficiente de desgaste, k , del TPU. La disminución del parámetro k indica un aumento de la resistencia del material respecto al desgaste, esta misma tendencia fue informada anteriormente en la literatura incorporando NTC como refuerzo de matrices epoxi [4,18]. Es importante destacar, que para disminuir el error en la determinación del coeficiente de desgaste todos los materiales deben ser trabajados durante el mismo tiempo. Sin embargo, el coeficiente de desgaste para la matriz de TPU no pudo ser calculado siguiendo esta directiva, debido a que no toleró el tiempo de ensayo (1 minuto) tal como se observa en la Figura 3a. Por otro lado, la rotura de la matriz de TPU se produjo a un tiempo tal que el ensayo no deja marcas medibles sobre el nanocompuesto TPU-05. Si se calcula el valor del coeficiente de desgaste de la muestra TPU usando el tiempo que conduce a una marca similar a la observada en la muestra TPU-05, el valor obtenido es $k = 1,46 \cdot 10^{-10} \text{ m}^2 \cdot \text{N}^{-1}$, dos órdenes mayor que del nanocompuesto obtenido con sólo un 0,5% p/p del híbrido.

El uso de nanocargas de carbono como refuerzo de matrices de poliuretano ya ha sido reportado por otros autores [19–21], encontrando que su agregado puede producir mejoras en sus propiedades tribológicas. Sin embargo, estas mejoras no son tan remarcables como las determinadas en este trabajo. Por ejemplo, *Zang et al.* [20] demostraron que el uso de fibras de carbono funcionalizados para reforzar una matriz de poliuretano puede llegar a producir mejoras en el coeficiente de desgaste del ~20% con respecto a la matriz de poliuretano. Por otro lado, *Song et al.* [¡Error! Marcador no definido.] demostraron que usando 3% p/p de NTC funcionalizados como refuerzo de una matriz de poliuretano, es posible lograr una mejora del 150% en la resistencia al desgaste con respecto a la matriz. Sin embargo, el uso de la nanocarga híbrida sin ningún tipo de tratamiento adicional (comparada con NTC o fibras de carbono funcionalizados), genera con tan sólo la adición de un 0,5% p/p a una matriz de TPU un incremento de al menos dos órdenes de magnitud en la resistencia al desgaste, siendo esto debido a la buena dispersión e interacción del híbrido con la matriz.

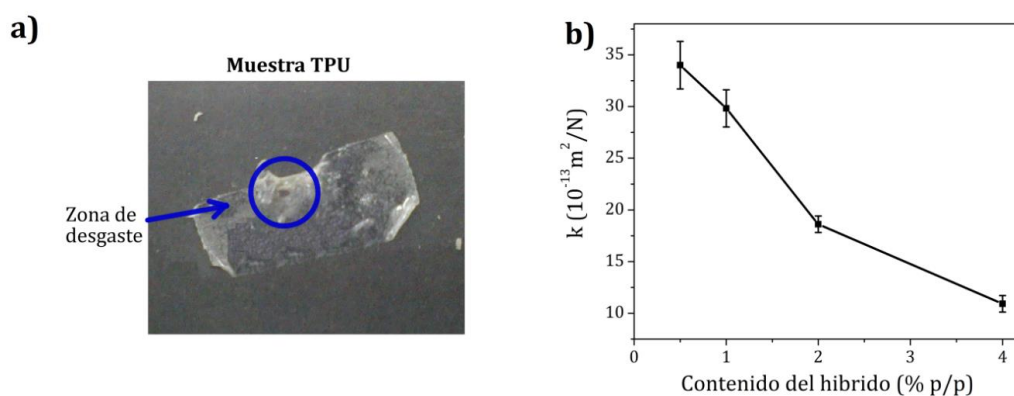


Figura 3. a) Imagen del TPU después de la prueba de desgaste. b) Coeficiente de desgaste para los nanocompuestos TPU/híbrido.

La Figura 4 muestra la conductividad eléctrica del TPU y de los nanocompuestos en función de la concentración del híbrido. También se indica el umbral necesario para satisfacer la condición del material aplicable para blindaje electrostático (línea de puntos) [22]. La conductividad eléctrica del TPU fue mejorada en 3 órdenes de magnitud con el agregado de tan sólo 0,5% p/p del híbrido siendo este valor suficiente para el desarrollo de materiales aplicables como escudos electrostáticos [23]. La barrera de percolación para el híbrido es menor al 0,5% p/p y la conductividad máxima alcanzada para contenido del híbrido mayores o iguales a 1% p/p fue de $4,2 \cdot 10^{-6}$ S/m.

La dependencia de la conductividad eléctrica con el contenido de refuerzo se encuentra regida por el modelo de percolación universal [24], definido por la siguiente ecuación:

$$\sigma = \sigma_0(\chi - \chi_p)^t \quad (5)$$

donde σ es la conductividad eléctrica, χ es el contenido de híbrido expresado en porcentaje en peso, χ_p es el límite de percolación y σ_0 y t son parámetros del modelo. Los parámetros obtenidos usando el modelo de percolación universal son mostrados en la Tabla 1 y el ajuste puede verse en la Figura 4. El bajo límite de percolación obtenido ($\chi_p = 0,47\%$ p/p) indica que se logró una buena dispersión del híbrido en la matriz de TPU.

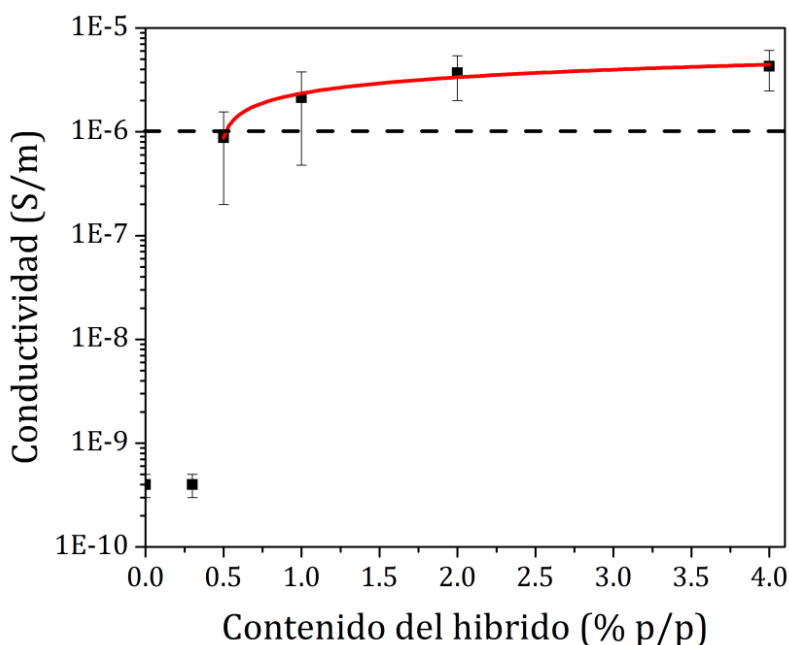


Figura 4. Conductividad eléctrica en función de la concentración del híbrido para los nanocompuestos de TPU/híbrido a temperatura ambiente.

Tabla 1. Parámetros del modelo universal de percolación aplicado a los nanocompuestos obtenidos.

σ_0 ($S \cdot cm^{-1}$)	$\chi_p \cdot 100$	t	R^2
$(1,4 \pm 0,3) \cdot 10^{-5}$	$0,47 \pm 0,05$	$0,34 \pm 0,12$	0,9589

Es destacable mostrar que el valor de la concentración de percolación encontrado es similar o menor al encontrado por otros autores: que emplean como nanocarga NTC dispersado con tensioactivos 0,5% [¡Error! Marcador no definido.], NTC funcionalizados mediante ataque ácido se logra un 4% [25], NTC recubiertos con poliuretano 0,5% [7], funcionalizados con agentes de acoplamiento como silanoles 1% [26], NTC funcionalizados y usados durante la síntesis del PU 0,5% [27]. Siendo esto evidencia de la buena dispersión e interacción alcanzada por el híbrido dentro de la matriz de TPU.

CONCLUSIONES

La buena dispersión del híbrido en los disolventes empleados para preparar el nanocompuesto, asociado a las características fisicoquímicas y mecánicas del mismo, condujo a una notable mejora en la resistencia al desgaste superficial y en la conductividad eléctrica del material. Los cambios se observaron con concentraciones tan bajas como 0,5% p/p, lo cual se debe a la buena dispersión. Cabe destacar que la baja concentración de percolación es obtenido sin realizarle ningún tratamiento previo a la nanocarga y es del orden del obtenido si se emplean NTC funcionalizados como refuerzo de TPU [27].

Los resultados obtenidos para el nanocompuesto TPU-05 (conductividad eléctrica, resistencia al desgaste y propiedades mecánicas), demostraron que el híbrido es un efectivo refuerzo para la matriz de TPU, pudiendo ser empleado para el desarrollo de materiales de bajo desgaste, buena estabilidad térmica y con la ventaja adicional de evitar la acumulación de cargas eléctricas en superficies aislantes.

Agradecimientos. Los autores agradecen el apoyo y colaboración a los siguientes proyectos de investigación: UBA (UBACYT 2011–2014. No: 20020100100350 y UBACYT 2014–2017: 20020130100495BA); CONICET (PIP 2013–2015 11220120100508CO) y FONCyT (PICT 2012 No:1093)

BIBLIOGRAFÍA

- [1] Wang T-L, Yu C-C, Yang C-H, Shieh Y-T, Tsai, Y-Z, Wang N-F, *J. Nanomater.*, **2011**, 1 (2011)
- [2] Song YS, Youn JR, *Carbon*, **43**, 1378 (2005)
- [3] Surface and volumeresistivity test for EDS and power cable semiconductivewcompounds. Cabot
- [4] Felisberto M, Arias-Durán A, Ramos JA, Mondragon I, Candal R, Goyanes S, Rubiolo GH, *Physica B: Condensed Matter*, **407**(16), 3181 (2012)
- [5] Zhang LC, Zarudi I, Xiao KQ, *Wear*, **261**(7–8), 806 (2006)
- [6] Cai D, Song M, *Macromolecular Chemistry and Physics*, **208**(11), 1183 (2007)

- [7] Zhao J-C, Du F-P, Zhou X-P, Cui W, Wang X-M, Zhu H, Mai Y-W, *Composites Part B: Engineering*, **42**(8), 2111 (2011)
- [8] Miyoshi Jr KWS, Wal RL, Andreews R, Jacques D, Saylr A “Solid lubrication by multiwalled carbon nanotubes in air and in vacuum for space and aeronautics applications”. En world Tribology Congress III Washington, 2005
- [9] Hu, K., Hu, X., Xu, Y., Sun, X. & Jiang, Y. Tribology of nanocomposites. 2013, 41–60.
- [10] Escobar M, Goyanes S, Corcuera MA, Eceiza A, Mondragon I, Rubiolo GH, Candal RJ, *J. Nanoscience and Nanotechnology*, **9**(10), 6228 (2009)
- [11] Sun D, Chu C, Sue H, *Chemistry of Materials*, **22**(12), 3773 (2010)
- [12] Morales NJ, Goyanes S, Chilotte C, Bekeris V, Candal RJ, Rubiolo GH, *Carbon*, **61**, 515 (2013)
- [13] Bueno-Ferrer C, Hablot E, Perrin-Sarazin F, Carrigós MC, Jiménez A, Averous L, *Macromol Mater Eng.*, **297**, 777 (2012)
- [14] Quercia G, Grigorescu I, Contreras H, Rauso C, Gutiérrez-Campos D “Friction and wear behavior of several hard materials”, *J. Refract. Met. H.*, **19**, 359 (2001)
- [15] Archard JF, *J Appl Phys*, **24**, 981 (1953)
- [16] Barick AK, Tripathy DK, *Materials Science and Engineering: B*, **176**(18), 1435 (2011)
- [17] Wik VM, Aranguren MI, Mosiewicki MA, *Polymer Engineering & Science*, **51**(7), 1389 (2011)
- [18] Zhang LC, Zarudi I, Xiao KQ, *Wear*, **261**, 806 (2006)
- [19] Song H, Qi H, Li N, Zhang X, *Micro & Nano Letters*, **6**(1), 48 (2011)
- [20] Zang Z, Tang G, Wei G, Wang D, Chang D, Huang J, Yan W, *Polymer-Plastics Technology and Engineering*, **51**(15), 1501 (2012)
- [21] Song H-J, Zhang Z-Z, Men X-H., *European Polymer J.*, **43**(10), 4092 (2007)
- [22] Song, Y. S., & Youn, J. R., *Carbon*, **43**(7), 1378–1385 (2005).
- [23] Surface and volume resistivity test for EDS and power cable semiconductive compounds. Cabot
- [24] González-Domínguez JM, Ansón-Casaos A, Díez-Pascual A, Ashrafi B, Naffakh M, Backman D, Stadler H, Johnston A, Gómez M, Martínez MT, *ACS Appl. Mater. Interfaces*, **3**, 1441 (2011)
- [25] Fernández-d’Arlas B, Khan U, Rueda L, Martin L, Ramos JA, Coleman JN, Eceiza A, *Composites Science and Technology*, **72**(2), 235 (2012)
- [26] Zhou L, Fang S, Tang J, Gao L, Yang J, *Polymer Composites*, **33**(11), 1866 (2012)
- [27] Zhao W, Li M, Peng H-X, *Macromolecular Materials and Engineering*, **295**(9), 838 (2010)