



UNIVERSIDAD DE CHILE
FACULTAD DE CIENCIAS FÍSICAS Y MATEMÁTICAS
DEPARTAMENTO DE INGENIERÍA QUÍMICA Y BIOTECNOLOGÍA

ESTUDIO DEL EFECTO DEL TAMAÑO Y FUNCIONALIDAD SUPERFICIAL DE
NANOPARTÍCULAS DE SiO_2 SOBRE LAS PROPIEDADES DE NANOCOMPÓSITOS DE
POLIPROPILENO

**TESIS PARA OPTAR AL GRADO DE MAGÍSTER EN CIENCIAS DE LA
INGENIERÍA, MENCIÓN QUÍMICA**

MEMORIA PARA OPTAR AL TÍTULO DE INGENIERO CIVIL QUÍMICO

DIEGO BRACHO GARCÍA

PROFESORES GUÍA:
RAÚL QUIJADA ABARCA
HUMBERTO PALZA CORDERO

MIEMBROS DE LA COMISIÓN:
FRANCISCO GRACIA CAROCA
FERNANDO VALENZUELA LOZANO
PAULO ARAYA FIGUEROA

Este trabajo ha sido financiado por Proyecto FONDECYT N°1100058

SANTIAGO DE CHILE
ABRIL 2013

RESUMEN

Nanopartículas esféricas de sílice de 20 y 100 nm de diámetro fueron sintetizadas por el método sol-gel, utilizando tetraetilortosilicato (TEOS) como iniciador, las cuales fueron posteriormente modificadas por reacciones de *grafting* con clorosilanos y por líquidos iónicos como agentes surfactantes, para ser utilizadas como relleno nanométrico en compósitos de polipropileno (PP). El objetivo principal de este trabajo es estudiar el efecto de la incorporación de nanopartículas de sílice de distintos tamaños, concentraciones y funcionalidad superficial sobre las propiedades mecánicas, térmicas y de barrera al oxígeno y vapor de agua, para ser utilizados en empaque de alimentos.

Se encontró que la adición de nanopartículas de sílice aumenta la rigidez del material, a la vez que disminuye su límite elástico y tenacidad. Nanopartículas de menor tamaño tienen un mayor efecto sobre las propiedades del material dada su mayor superficie específica. El módulo elástico del material aumentó hasta en un 80% con la adición de 30 %p/p de nanopartículas de 20 nm, a la vez que la elongación máxima disminuye hasta en un 99%. La modificación superficial de la sílice, tanto por clorosilanos como por líquidos iónicos aumenta considerablemente la tenacidad, aumentando al doble la elongación máxima, posiblemente dada la mayor movilidad de las cadenas poliméricas en la interfase polímero-partícula.

En propiedades de barrera se encontró que en general la adición de sílice nanométrica aumenta la permeabilidad al oxígeno y vapor de agua del material, dada la formación de espacios libres en la interfase polímero partícula, los cuales al aglomerarse formando canales preferentes a la permeación. Con ello se logró un aumento en la permeabilidad al hasta 14 veces para el oxígeno y 6 veces para el vapor de agua utilizando nanopartículas de 20 nm, mientras que para nanopartículas de 100 nm se alcanzó un aumento de hasta 6 y 2 veces para el oxígeno y vapor de agua respectivamente, al 30 %p/p de sílice para todos los casos mencionados. La modificación por clorosilanos aumenta el coeficiente de permeabilidad posiblemente debido a la condensación y aglomeración de partículas durante la etapa de modificación. Por otro lado, la modificación por líquidos iónicos aumenta la permeabilidad al vapor de agua debido a la naturaleza higroscópica de estos, aumentando la solubilidad del vapor de agua en el material, y por consecuencia su permeabilidad.

Se encontró que las nanopartículas de sílice actúan como sitios de nucleación para la cristalización del polipropileno, afectando la morfología de la matriz, por lo que las propiedades finales no solo dependen de la presencia del relleno, sino también de cambios en la matriz polimérica misma. Finalmente, se encontró que las nanopartículas aumentan la estabilidad térmica del material, aumentando su temperatura de degradación por un mecanismo de absorción de volátiles sobre su superficie.

Se estableció que las propiedades finales de un material nanocompuesto dependerán no solo de la morfología del relleno, sino también del tamaño y de la funcionalidad superficial de éstas.

A mis amigos, por ser quienes son

AGRADECIMIENTOS

En primer lugar quiero agradecer enormemente a mis padres por su amor y apoyo, y por brindarme el hermoso regalo de la educación. De igual forma agradezco a mis hermanas por apoyarme y darme ánimos en todo momento.

Quiero agradecer a todos los profesores que fueron parte de mi formación profesional y personal, especialmente a mis profesores Raul Quijada y Humberto Palza, quienes me acompañaron y apoyaron con sus enseñanzas durante este largo y difícil proceso. A los profesores Paulo Araya, Francisco Gracia y Fernando Valenzuela por sus comentarios y por formar parte en esta comisión. Así también a los funcionarios del departamento y la facultad, especialmente a Juan Benavides, Erika Jorquera, Gina Madariaga e Irene Román.

A mis compañeros Francisco Contreras, Rodrigo Varela, Javier Carrillo, Luis Fernando Solari, Arturo Errázuriz, Ricardo Harris, Camila Labarca, Camilo Patiño, y especialmente a Álvaro Suazo (†), quienes seguirán siendo mis amigos por siempre. De igual forma agradezco a mis amigos Felipe Marin, Juan Pablo Ortiz, Martin Morales, Felipe Pérez y Marta Andrews. A mis compañeros del Laboratorio de Ingeniería de Polímeros, y a las personas de la Universidade Federal do Rio Grande do Sul. A Marcela por su amor y cariño, y por ser una parte tan importante de mi vida.

Finalmente quiero agradecer a CONICYT y al proyecto FONDECYT N°1100058 por el apoyo económico para la realización de este trabajo de tesis.

Diego Bracho García,
Abril 2013

TRABAJOS REALIZADOS

PUBLICACIONES

- **Diego Bracho**, Vivianne N. Dougnac, Humberto Palza, and Raúl Quijada, “*Functionalization of Silica Nanoparticles for Polypropylene Nanocomposite Applications*,” Journal of Nanomaterials, vol. 2012, Article ID 263915, 8 pages, 2012. doi:10.1155/2012/263915.

PRESENTACIONES EN CONGRESOS

- Hybrid Materials 2011: Second International Conference on Multifunctional, Hybrid and Nanomaterials. Strasbourg, Francia. 6-10 Marzo 2011.
Presentación Poster: Diego Bracho, Vivianne N. Dougnac, Humberto Palza, Raúl Quijada. “*Polypropylene/SiO₂ Nanocomposites for Barrier Applications: Effect of Particle Size and Modification*”.
- 11° Congresso Brasileiro de Polímeros (CBPol): Campos do Jordão- SP, Brasil. 16-20 Octubre 2011.
Presentación Poster: Diego Bracho, Vivianne N. Dougnac, Humberto Palza, Raúl Quijada. “*Functionalization of Silica Nanoparticles for Polypropylene Nanocomposites Applications*”.
- IUPAC Macro 2012 World Polymer Congress. Virginia Tech Campus, Blacksburg- VA, EEUU. 24-29 Junio 2012.
Presentación Poster: Diego Bracho, Humberto Palza, Raúl Quijada. “*Effect of the Size and Surface Modification on the Barrier and Mechanical Properties of Polypropylene/SiO₂ Nanocomposites*”.
- SLAP 2012: XIII Simposio Latinoamericano de Polímeros. Universidad Nacional de Colombia, Bogotá, Colombia. 23-26 Septiembre 2012.
Presentación Poster: Diego Bracho, Humberto Palza, Raúl Quijada. “*Propiedades Mecánicas y de Barrera de Nanocompósitos de Polipropileno/Sílice*”.

TABLA DE CONTENIDO

Resumen	i
Agradecimientos	iii
Trabajos Realizados	iv
Publicaciones	iv
Presentaciones en Congresos	iv
Tabla de Contenido	v
Índice de Tablas	viii
Índice de Figuras	ix
Capítulo 1. Introducción	1
1.1 Antecedentes Generales	1
1.2 Nanocompuestos poliméricos.....	2
1.3 Permeabilidad y propiedades de barrera.....	4
1.3.1. Teoría del Volumen Libre.....	7
1.3.2. Permeabilidad de Polímeros Semicristalinos	10
1.3.3. Permeabilidad de Nanocompuestos Poliméricos.....	10
1.4 Propiedades Mecánicas.....	13
1.4.1. Módulo elástico.....	14
1.4.2. Límite de elasticidad	16
1.4.3. Deformación al quiebre.....	17
1.5 Propiedades Térmicas.....	18
1.5.1. Cristalización de poliolefinas.....	18
1.5.2. Degradación Térmica	19
1.6 Polipropileno.....	23
1.7 Nanopartículas Inorgánicas.....	24
1.7.1. Síntesis Sol-Gel de Nanopartículas de SiO ₂	24

1.8 Superficie de la sílice y modificación superficial.....	27
1.8.1. Superficie de la sílice	28
1.8.2. Modificación de la sílice y agentes de acoplamiento.....	30
Capítulo 2. Objetivos	33
2.1 Objetivo General.....	33
2.2 Objetivos específicos	33
Capítulo 3. Parte Experimental.....	34
3.1 Materiales y Métodos.....	34
3.1.1. Síntesis nanoesferas de sílice vía sol-gel	34
3.1.2. Modificación de nanoesferas de sílice con alquilclorosilanos	34
3.1.3. Modificación de nanoesferas de sílice con líquidos iónicos	35
3.1.4. Preparación de Nanocompósitos	35
3.1.5. Preparación de muestras para análisis.....	36
3.2 Técnicas de Caracterización	36
3.2.1. Microscopía de transmisión electrónica (TEM).....	36
3.2.2. Sortometría y superficie específica	36
3.2.3. Análisis termogravimétrico (TGA)	36
3.2.4. Análisis elemental	37
3.2.5. Resonancia magnética nuclear (NMR)	37
3.3 Propiedades de Nanocompósitos	37
3.3.1. Ensayo Tracción-Deformación	37
3.3.2. Permeabilidad al oxígeno.....	37
3.3.3. Permeabilidad al vapor de agua (WVP).....	38
3.3.4. Microscopía óptica y cristalización del polipropileno	39
Capítulo 4. Resultados.....	40
4.1 Síntesis de nanoesferas de sílice	40
4.1.1. Síntesis a pequeña escala	40

4.1.2. Síntesis a escala mayor.....	42
4.1.3. Calcinación de nanopartículas.....	43
4.2 Modificación de la sílice.....	44
4.2.1. Modificación por clorosilanos.....	44
4.2.2. Modificación por líquidos iónicos	50
4.3 Preparación de Nanocompuestos.....	53
4.4 Propiedades Mecánicas.....	55
4.4.1. Módulo elástico.....	56
4.4.2. Límite de elasticidad	58
4.4.3. Elongación al quiebre y tenacidad	60
4.5 Propiedades de Barrera	63
4.5.1. Permeabilidad al oxígeno (P_{O_2})	63
4.5.2. Permeabilidad al vapor de agua (WVP).....	67
4.6 Propiedades Térmicas	69
4.6.1. Cristalización del polipropileno	69
4.6.2. Degradación térmica	74
Capítulo 5. Conclusiones	76
Glosario y Nomenclatura	77
Glosario de Términos.....	77
Nomenclatura.....	78
Bibliografía.....	80
Anexos.....	91

ÍNDICE DE TABLAS

○ Tabla 1-1: Aplicaciones de polímeros para las cuales destaca su permeabilidad [26].....	4
○ Tabla 3-1: Líquidos Iónicos utilizados para modificación de nanopartículas de SiO ₂	35
○ Tabla 4-1: Resumen de tamaños según TEM para nanoesferas de SiO ₂ sintetizadas.....	42
○ Tabla 4-2: Análisis superficie específica y distribución de poros.....	43
○ Tabla 4-3: Efecto de la calcinación de las nanopartículas sobre superficie específica y contenido de carbono.....	44
○ Tabla 4-4: Contenido de carbono de nanopartículas de sílice sin modificar y modificadas por clorosilanos.....	45
○ Tabla 4-5: Concentración superficial de modificante y factor de eficiencia de las reacciones de modificación.	46
○ Tabla 4-6: Desplazamiento químico espectroscopía NMR de ²⁹ Si para silanos orgánicos y clorosilanos [132]. R corresponde a algún grupo orgánico del tipo C _x H _{2x+1}	47
○ Tabla 4-7: Resultados efecto tamaño y carga de nanopartículas sobre la temperatura de <i>on-set</i> y del <i>peak</i> de degradación (20°C/min, atmosfera de N ₂). N.A. corresponde a muestra No Analizada.....	74
○ Tabla 4-8: Resultados efecto modificación superficial sobre la temperatura de <i>on-set</i> y del <i>peak</i> de degradación en nanocompuestos al 10 %p/p de sílice de 100 nm (20°C/min, atmosfera de N ₂).	75

ÍNDICE DE FIGURAS

- Figura 1-1: Demanda europea de plásticos por segmento en el 2010. 1
- Figura 1-2: Esquema transporte de gases a través de películas poliméricas. 5
- Figura 1-3: Diagrama típico mediciones para experimentos de permeación en membranas. ... 6
- Figura 1-4: Transporte de gases a través de membranas poliméricas según Teoría del Volumen Libre..... 7
- Figura 1-5: Cavidades disponibles para gas helio ($a^* = 1,28 \text{ \AA}$) en un polímero **(a)** en estado vítreo (233 K) y **(b)** en estado gomoso (400 K). Las figuras a la derecha corresponden a un estado posterior después de 107 iteraciones por método de simulación Montecarlo [33]..... 9
- Figura 1-6: Modelos de Permeabilidad en compósitos poliméricos: **(a)** Maxwell (1873); **(b)** Nielsen (1967); **(c)** Felske modificado (2007). 11
- Figura 1-7: Ejemplo en mejoramiento de propiedades mecánicas de nanocompósitos polidimetilsiloxano (PDMS) con nanotubos de carbono de pared simple (SWNT): **(A)** Curvas esfuerzo deformación matriz y nanocompósito; **(B)** Efecto del contenido de SWNT sobre módulo tensil y elongación al quiebre [16]. 14
- Figura 1-8: Izquierda: micrografía esferulita de polipropileno por microscopía óptica con luz polarizada cruzada; Derecha: esquema esferulita y partes que la constituyen. 18
- Figura 1-9: Reacciones de propagación radicalaria de degradación térmica de polímeros: **(a)** Transferencia intramolecular (1.38); **(b)** Transferencia intermolecular (1.39); y **(c)** Despolimerización (1.40) [78]..... 20
- Figura 1-10: Esquema general cambios físicos y químicos durante la degradación térmica de un termoplástico. 21
- Figura 1-11: Análisis TGA de nanocompósitos de resina diglicidileter de bisfenol-A (BE) y sílice en aire. El valor numérico corresponde al porcentaje en peso de sílice [83]..... 22
- Figura 1-12: Esquema polimerización del Propileno. 23
- Figura 1-13: Estructura tetraetilortosilicato (TEOS)..... 25
- Figura 1-14: Esquema general de polimerización de sílice por sol-gel. En condiciones ácidas **(A)** y en condiciones básicas **(B)**. (Figura obtenida de [94])..... 26
- Figura 1-15: Grupos terminales en la superficie de la sílice: **(a)** Puente siloxano, **(b)** silanol aislado, **(c)** silanol vecinal, y **(d)** silanol geminal..... 28
- Figura 1-16: Procesos de deshidratación y deshidroxilación de la sílice. Las líneas punteadas corresponden a puentes de hidrógeno [106]..... 28

○ Figura 1-17: Deshidratación y deshidroxilación de la sílice: (a) Análisis termogravimétrico (TGA) y termogravimétrico diferencial (DTG) (15 ml/min de N ₂ , 10°C/min) [106]; (b) Número de grupos silanol aislados (•) y vecinales (+) en función de la temperatura obtenidos por integración numérica de datos FTIR [108].	29
○ Figura 1-18: Condensación de grupos vecinales [108].	30
○ Figura 1-19: Interacción entre anhídrido maleico injertado en polipropileno (PP-g-MA) con nanopartículas de sílice en nanocompuesto PP/PP-g-MA/SiO ₂ [62].	31
○ Figura 1-20: Esquema adsorción preferencial de líquidos iónicos sobre la superficie de la sílice por atracción electrostática.	33
○ Figura 3-1: (a) Esquema celda de permeabilidad, (b) Determinación de pendiente en flujo estacionario.	38
○ Figura 4-1: Índice esquemático de resultados	40
○ Figura 4-2: Imágenes TEM de nanoesferas de sílice sintetizadas.	41
○ Figura 4-3: Detalle imágenes TEM para nanosílice sintetizada a escala mayor. A la izquierda NS20; a la derecha NS100.	42
○ Figura 4-4: Esquema modificación superficial de nanopartículas de sílice por clorosilanos: (a) TMCS, (b) DMOCS.	45
○ Figura 4-5: Espectro ²⁹ Si CP MAS NMR para nanosílice 22 nm: (A) Sin modificar;	48
○ Figura 4-6: Análisis termogravimétrico (A) y derivada de datos termogravimétricos (B) para nanoesferas de sílice NS100: sin modificar y modificadas por clorosilanos (10°C/min, bajo N ₂).	50
○ Figura 4-7: Estructura líquidos iónicos utilizados para modificación de nanopartículas de sílice: (A) 1-Butil-3-Metilimidazolio (IL4); (B) 1-Decil-3-Metilimidazolio (IL10); (C) 1-Hexadecil-3-Metilimidazolio (IL16).	51
○ Figura 4-8: Esquema modificación superficial de nanopartículas de sílice por líquidos iónicos (IL4). Las flechas corresponden al momento dipolar.	51
○ Figura 4-9: Análisis termogravimétrico (A) y derivada de datos termogravimétricos (B) para nanoesferas de sílice NS100: sin modificar y modificadas por líquidos iónicos (10°C/min, bajo N ₂).	52
○ Figura 4-10: Imágenes de microscopía óptica para films (espesor 0,2 mm) de PP y nanocompuestos SiO ₂ /PP.	54
○ Figura 4-11: Imágenes TEM nanocompuestos PP/SiO ₂ : (A) 10% NS20, (B) 10% NS100; (C) 20% NS100; (D) 10% NS100+TMCS; (E) 10% NS100+DMOCS.	55

○ Figura 4-12: Curvas de esfuerzo-deformación obtenidas para muestras PP solo, y compósitos SiO ₂ /PP.....	56
○ Figura 4-13: Efecto de carga sobre el módulo elástico de nanocompósitos PP/SiO ₂ (22 y 113 nm), y ajuste de modelos predictivos.	57
○ Figura 4-14: Efecto de la modificación superficial de la sílice sobre el módulo elástico de nanocompósitos PP/SiO ₂ (10 %p/p).....	58
○ Figura 4-15: Efecto de carga sobre el límite elástico de nanocompósitos PP/SiO ₂ (113 nm), y ajuste de modelos predictivos.....	59
○ Figura 4-16: Efecto de la modificación superficial de la sílice sobre el límite elástico de nanocompósitos PP/SiO ₂ (113 nm) al 10 %p/p.....	60
○ Figura 4-17: Efecto de carga sobre la elongación al quiebre (a) y área bajo la curva tensión-deformación (b) de nanocompósitos PP/SiO ₂ (22 y 113 nm), y ajuste de modelos predictivos.	61
○ Figura 4-18: Efecto de la modificación superficial de la sílice sobre la sobre la elongación al quiebre (a) y tenacidad (b) de nanocompósitos PP/SiO ₂ (113 nm) al 10 %p/p.....	62
○ Figura 4-19: Imágenes de microscopía óptica, tipos de fractura en probetas de ensayo de tensión: (a) PP solo; (b) PP + 10% NS20; (c) PP + 10% NS100; (d) PP + 10% NS100 + DMOCS.....	63
○ Figura 4-20: Efecto de la carga sobre permeabilidad oxígeno (P _{O2}) de nanocompósitos SiO ₂ /PP (22 y 113 nm), y ajuste de modelos predictivos.	64
○ Figura 4-21: Esquema de posibles morfologías para membranas compuestas con partículas esféricas [27].....	65
○ Figura 4-22: Efecto de la modificación superficial de la sílice sobre el permeabilidad al oxígeno (P _{O2}) de nanocompósitos PP/SiO ₂ al 10 %p/p: (A) NS100, (B) NS20.	66
○ Figura 4-23: Efecto de la carga sobre permeabilidad al vapor de agua (WVP) de nanocompósitos SiO ₂ /PP (22 y 113 nm), y ajuste de modelos predictivos.	67
○ Figura 4-24: Efecto de la modificación superficial de la sílice sobre el permeabilidad al vapor de agua (WVP) de nanocompósitos PP/SiO ₂ (113 nm) al 10 %p/p.	68
○ Figura 4-25: Micrografías ópticas cristalización de PP y nanocompósitos SiO ₂ /PP (138°C, 15 min).....	69
○ Figura 4-26: Diámetro medio (A) y densidad de esferulitas (B) en función del tiempo para cristalización de nanocompósitos SiO ₂ /PP (138°C): ○ PP; □ PP+ 10% NS20; ▲ PP + 10% NS100; ◇ PP + 20% NS100.....	70
○ Figura 4-27: Micrografías ópticas cristalización de PP y nanocompósitos SiO ₂ /PP modificados por clorosilanos (138°C, 10 min).....	71

- Figura 4-28: Densidad de esferulitas en función del tiempo para cristalización de nanocompósitos SiO₂/PP modificados por clorosilanos (10% p/p, 138°C)..... 72
- Figura 4-29: Micrografías ópticas cristalización de PP y nanocompósitos SiO₂/PP modificados por líquidos iónicos (10% p/p, 100 nm, 138°C, 15 min). 72
- Figura 4-30: Densidad de esferulitas en función del tiempo para cristalización de nanocompósitos SiO₂/PP modificados por líquidos iónicos (100 nm, 10% p/p, 138°C). 73

Capítulo 1. INTRODUCCIÓN

1.1 ANTECEDENTES GENERALES

La industria de los polímeros, específicamente los materiales plásticos, es sin duda una de las de mayor importancia y crecimiento económico a nivel mundial. El año 2010 se reportó una producción de 265 millones de toneladas de materiales plásticos, lo cual significó un incremento del 6% con respecto al año anterior, y se espera que siga creciendo [1].

Las distintas y variadas propiedades que estos presentan, así como su alta capacidad de procesamiento y su bajo costo, hacen que estos materiales sean muy versátiles, por lo que sus campos de aplicación son numerosos y variados, reemplazando algunos materiales tradicionales que son de mayor costo y menos adaptables a nuevas aplicaciones. En la Figura 1-1 se presentan los principales usos de los plásticos según volumen de demanda en Europa, destacando las industrias del empaque (39%) y construcción (21%) [1].

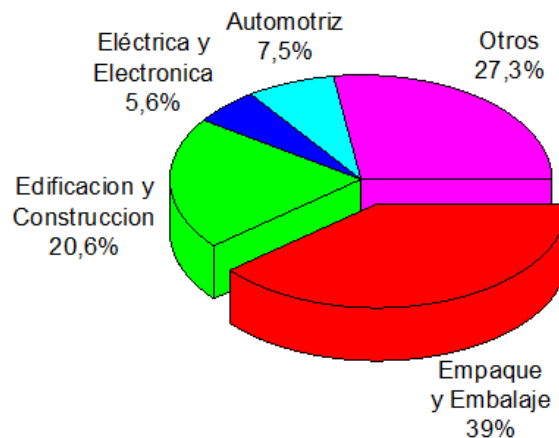


Figura 1-1: Demanda europea de plásticos por segmento en el 2010.

En particular, en la industria del embalaje de bebidas y alimentos estos materiales son muy utilizados dadas sus buenas propiedades de barrera a distintos gases y vapores, pudiendo mantener el contenido aislado del medio e incrementar su durabilidad, además de ser materiales inertes al contacto con alimentos, sin alterar la integridad de éste. Por otro lado, sus buenas propiedades mecánicas (rigidez y tenacidad) permiten proteger el contenido contra el impacto y otros esfuerzos; su baja densidad ayuda a disminuir costos de transporte; la habilidad para ser claros u opacos permite manejar su aspecto físico según los distintos consumidores; y dada su alta procesabilidad es posible moldear empaques de distintas formas a bajo costo, incluso formas irregulares [2-4]. Los polímeros más utilizados para el envase de alimentos son el polietileno (PE), polipropileno (PP), policloruro de vinilo (PVC), poliamidas (PA), polietilentereftalato (PET) y el poliestireno (PS). La elección de un polímero en particular dependerá del alimento o

bebida que se desee envasar, por ejemplo, el PET es ampliamente utilizado en envases de bebidas gasificadas gracias a sus excelentes propiedades de barrera al dióxido de carbono (CO₂), mientras el PP es utilizado para envases de alimentos calientes y envases aptos para horno de microondas gracias a su alto punto de fusión (160°C) [2, 4].

Dentro de lo anterior destaca la importancia de las propiedades de barrera a gases, puesto que determinan la vida útil de los alimentos envasados (tiempo en que un alimento conserva sus características sensoriales e higiénicas). En otras palabras, la velocidad a la cual un alimento envasado comienza a deteriorarse está directamente relacionada con la velocidad a la cual moléculas gaseosas permean hacia adentro o fuera del envase plástico [5-7]. Dentro de la industria del empaque de alimentos destaca la importancia de gases como el oxígeno y el vapor de agua, puesto que alteran las propiedades organolépticas (sabor, olor, color, apariencia) de los alimentos, y participan en procesos de desnaturalización química y metabólica de los alimentos [8, 9].

Es posible incrementar considerablemente la vida útil de un alimento si se mejoran las propiedades de barrera del envase que lo contiene [7]. Es por ello que distintas técnicas se han desarrollado en busca de nuevos y mejores materiales, principalmente modificando materiales ya existentes, ya que la síntesis de nuevos polímeros es un proceso costoso y prolongado. Algunas técnicas ampliamente utilizadas son la utilización de mezclas poliméricas, el revestimiento con materiales poco permeables, y el uso de películas multicapa con materiales altamente barrera, por ejemplo, láminas de aluminio [2]. El revestimiento y formación de multicapas es una técnica efectiva pero limitada por la capacidad de adherencia entre los materiales involucrados. Una alternativa que ha recibido gran atención en los últimos años es añadir cargas adecuadas de relleno con dimensiones nanométricas para formar compuestos con propiedades de barrera mejoradas [3, 10]. Estos materiales son llamados nanocompuestos poliméricos, los cuales han abierto un nuevo y vasto campo en la investigación de nuevos materiales.

1.2 NANOCOMPÓSITOS POLIMÉRICOS

Los nanocompuestos poliméricos corresponden a mezclas multifásicas entre un polímero y algún relleno con una, dos o tres dimensiones de tamaño entre 1 y 100 nanómetros (1 nm = 10⁻⁹ m) [11]. Hoy en día son materiales de gran importancia, no solo en el campo de la investigación, sino también desde el punto de vista comercial, dadas las múltiples aplicaciones de éstos en campos como la industria automotriz, aeroespacial, electrónica, etc.

Una de las grandes ventajas que ofrecen los rellenos nanométricos en compósitos poliméricos es su gran superficie específica. Mientras menor sea el tamaño las partículas la fracción de átomos o moléculas en la superficie aumenta considerablemente, por lo que las fuerzas de interacción, ya sean electrostáticas o de Van der Waals, entre el relleno y la matriz que lo contiene se hacen más fuertes [12]. Una buena dispersión de partículas nanométricas en una matriz de polímero resulta en una altísima superficie interfásica partícula-polímero, lo que permite alcanzar mejoras en las propiedades del material con pequeñas cargas de material nanométrico (<10 %p/p), comparado a los compósitos tradicionales (>30 %p/p) [3, 8, 13]. La inclusión de partículas nanométricas permite el mejoramiento de diversas propiedades, como sus propiedades mecánicas, de barrera, de resistencia a la llama, ópticas, eléctricas, bactericidas, etc.

[8, 14]. Para éste trabajo de tesis las propiedades de mayor interés son las propiedades mecánicas y de barrera.

Los primeros reportes de este tipo de materiales datan de la década de 1960, cuando el investigador Blumstein polimerizó metil-metacrilato en presencia de una arcilla, y encontró que el material resultante presentaba propiedades inusuales [15]. En ese tiempo no se conocía que el material fuese un material nanocompuesto, y el término “nanocompósito” no fue utilizado hasta varias décadas después. Fue a principios de la década de 1990 en que investigadores de la compañía Toyota mostraron por primera vez un material polimérico reforzado termomecánicamente con nanopartículas inorgánicas [15-17]. Este material, formado a partir de la polimerización de caprolactama (monómero del Nylon-6) en presencia de arcilla montmorillonita (MMT), mostró un notable mejoramiento en sus propiedades térmicas y mecánicas [18]. Este trabajo fue la génesis de la intensa y extensa investigación y desarrollo que existe hoy en día en el ámbito de los nanocompuestos poliméricos, a partir de lo cual se han escrito varios cientos de artículos, así como revisiones y libros acerca del tema [3, 15, 18, 19].

El procedimiento y forma para obtener un nanocompósito polimérico es un área que ha requerido intensos recursos y esfuerzos. Distintos métodos han sido probados y estudiados, y no existe un procedimiento único o universal debido que cada sistema posee distintos tipos de interacciones físicas y químicas entre sus elementos, y cada investigador o industria posee distintas necesidades y recursos disponibles [20]. Las técnicas más utilizadas son tres: polimerización *in-situ*, mezclado en solución y mezclado en estado fundido [20-23]. A continuación se presenta una breve descripción de estos procesos:

Polimerización *in-situ*: Las nanopartículas son dispersas sobre un monómero o solvente en que el monómero sea soluble, para pasar posteriormente a un proceso de polimerización. Las cadenas poliméricas comienzan a crecer entre las nanopartículas, obteniendo un producto final con una buena dispersión de las partículas sobre la matriz polimérica formada. A pesar que los nanocompuestos preparados por este medio presentan una buena dispersión y propiedades, la producción a nivel de laboratorio es muy pequeña debido al tamaño de los reactores, mientras que el uso de aditivos puede requerir de condiciones de reacción difíciles de llevar a la práctica en reactores industriales. Dependiendo de la naturaleza química de las nanopartículas a utilizar, éstas pueden alterar los procesos de polimerización inhibiendo la formación de producto o alterando la morfología y características finales de la matriz polimérica. Es por ello que la producción en masa de nanocompuestos por este medio en la industria es poco viable [23].

Mezclado en solución: En éste método las nanopartículas son dispersas en un solvente adecuado, el cual a su vez sea capaz de solubilizar el polímero. La mezcla es agitada para posteriormente remover el solvente, obteniendo el nanocompósito polimérico. Esta técnica ha sido ampliamente estudiada para polímeros solubles en agua, como alcohol polivinílico (PVOH), polióxido de etileno (PEO), etc. Una desventaja de éste método es la necesidad del uso de solventes, especialmente en poliolefinas las cuales requieren de solventes orgánicos como xileno o triclorobenceno, lo cual limita esta técnica para usos industriales [22].

Mezclado en estado fundido: Consiste en mezclar las nanopartículas a utilizar con la matriz polimérica cuando ésta se encuentra en estado fundido, usualmente a una temperatura de 30°C por sobre la temperatura de fusión del polímero. En 1993 los investigadores Giannelis *et al.* encontraron que es posible mezclar polímeros y arcillas sin la necesidad de utilizar solventes orgánicos, impulsando enormemente la investigación en esta área con el fin de extender estos

materiales a aplicaciones industriales [24, 25]. El proceso puede ser llevado a cabo en distintos equipos como cámaras de mezcla o extrusoras de doble tornillo. La mezcla y dispersión de las partículas en el polímero ocurre mediante agitación mecánica, gracias a los esfuerzos de corte generados por los tornillos. Ésta técnica es ampliamente utilizada para polímeros termoplásticos, sin embargo, para elastómeros termoestables requiere de pasos adicionales previo al entrecruzamiento de las cadenas [21]. A pesar de no obtenerse una mejor dispersión que en los métodos antes mencionados, el mezclado en estado fundido tiene grandes ventajas: es una técnica simple, en relación a la polimerización *in-situ*, y no requiere del uso de solventes por lo que es más barato y medioambientalmente más limpia que el mezclado en solución. Además es compatible con las actuales técnicas y equipos de procesamiento de polímeros, por lo que es la técnica más cercana y actualmente utilizada en la industria [22, 23]. En la industria de empaque de alimentos y de otros productos los polímeros utilizados son mayormente polímeros termoplásticos (PE, PP, PS, etc.), por lo que esta técnica resulta atractiva en la formación de nanocompósitos. Por estas razones, este es el método elegido para éste trabajo de tesis para la preparación de nanocompósitos.

1.3 PERMEABILIDAD Y PROPIEDADES DE BARRERA

Se entiende por permeación al proceso por el cual un fluido permeante (gas, líquido o vapor) atraviesa un material sólido, impulsado por una fuerza motriz como lo es una diferencia de concentraciones o presiones entre ambos extremos del material. Las propiedades de barrera corresponden al impedimento de la permeación a través de un material. Dependiendo de la aplicación particular para cada material pueden existir distintas condiciones de diseño en cuanto a propiedades de barrera o permeabilidad (Tabla 1-1). Para aplicaciones en la industria del empaque es necesario buscar materiales que presenten una alta barrera a los gases, es decir, una baja permeabilidad especialmente para gases como oxígeno y vapor de agua [8, 9].

Tabla 1-1: Aplicaciones de polímeros para las cuales destaca su permeabilidad [26].

Aplicación	Tipo de molécula penetrante	Objetivo de diseño
Empaque	Gases, humedad	Alta barrera
Migración de aditivos	Plastificantes, tintes, etc.	Alta barrera
Separación de gases	Gases	Selectividad
Pervaporación	Vapores	Selectividad
Osmosis (reversa)	Líquidos	Selectividad
Química analítica	Iones	Alta selectividad
Biosensores	Biomoléculas	Alta selectividad
Implantes de droga	Fármacos	Velocidad de liberación controlada
Electrolitos poliméricos	Iones	Alta conductividad iónica
Remoción de monómeros	Monómeros sin reaccionar	Baja barrera

La permeación es un proceso físico complejo, el cual tiene distintos mecanismos dependiendo de la naturaleza física y química del permeante y del material. Para la permeación de partículas gaseosas a través de materiales poliméricos este proceso puede ser comprendido a través del modelo de “solución-difusión” [10, 27], el cual consiste en tres etapas: sorción, difusión y desorción (Figura 1-2). En una primera etapa las moléculas del gas permeante son

disueltas sobre la superficie de la membrana polimérica, para difundir posteriormente a través de ella hasta el otro lado y finalmente ser desorbidas.

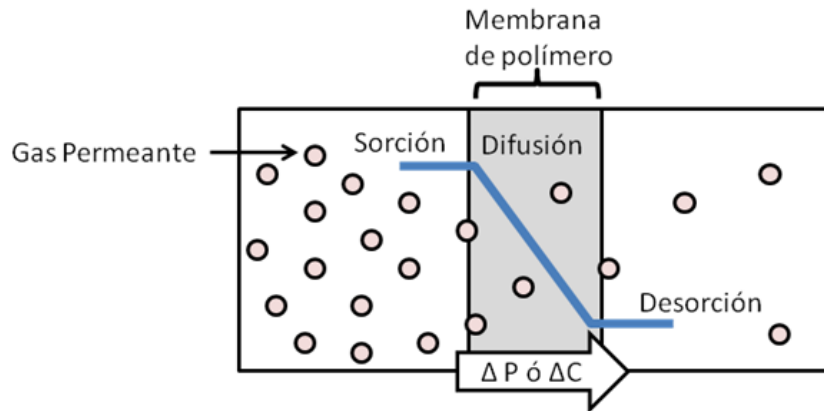


Figura 1-2: Esquema transporte de gases a través de películas poliméricas.

La ecuación de conservación de masas aplicada a 1-dimensión, como es el caso de membranas planas, junto con la Ley de Fick, se llega a la ecuación (1.3):

$$\frac{\partial c(x, t)}{\partial t} = -\frac{\partial}{\partial x} J_x(x, t) \quad (1.1)$$

$$J_x(x, t) = -D \frac{\partial c(x, t)}{\partial x} \quad (1.2)$$

$$\frac{\partial c(x, t)}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial x} \left(D \frac{\partial c(x, t)}{\partial x} \right) \quad (1.3)$$

Donde c corresponde a la concentración del gas permeante [mol m^{-3}], x es la posición espacial [m], t es el tiempo, J_x es el flujo de gas a través de la membrana [$\text{mol m}^{-2} \text{s}^{-1}$], y D es el coeficiente de difusividad [$\text{m}^2 \text{s}^{-1}$].

Las distintas soluciones de esta ecuación dependerán de las condiciones iniciales y condiciones de borde del sistema en particular.

- Al comienzo del experimento la celda se encuentra vacía, por lo que la membrana no contiene gas permeante adsorbido sobre ella:

$$c(x, t = 0) = 0 \quad (1.4)$$

- En $t = 0$ se introduce un gas a un lado de la membrana con una presión P_0 [Pa], la cual se mantiene constante durante todo el intervalo de tiempo. En una matriz polimérica es el proceso de difusión interna el cual controla el proceso global [28]. De esta manera, la concentración en la superficie de la membrana expuesta al gas ($x = 0$) viene dada por la Ley de Henry:

$$c(x = 0, t) = c_0 = S \cdot P_0 \quad (1.5)$$

Donde S es la solubilidad del gas en la superficie de la membrana [$mol\ m^{-3}\ Pa^{-1}$].

- La desorción del gas al otro lado de la membrana ($x = e$) ocurre mucho más rápido que la difusión del gas a través de ella:

$$c(x = e, t) = 0 \quad (1.6)$$

De esta manera, la ecuación (1.2) tiene como solución en $x = e$ la ecuación (1.7), la cual en estado estacionario ($t \rightarrow \infty$) se transforma en (1.8) [10, 29]:

$$J(x = e, t) = \frac{D S P_0}{e} \left[1 + \sum_{m=1}^{\infty} 2 \cos m\pi \cdot \exp\left(-\frac{m^2 \pi^2 D t}{e^2}\right) \right] \quad (1.7)$$

$$J_{\infty}(x = e) = DS \cdot \frac{P_0}{e} \quad (1.8)$$

Con ello, integrando la ecuación (1.8), sobre una cámara cerrada de volumen V , la concentración al lado de desorción de la membrana (c_d) queda:

$$c_d = \frac{A P_0 D S}{V e} \cdot (t - t_0) \quad (1.9)$$

Donde
$$t_0 = \frac{e^2}{6D} \quad (1.10)$$

El tiempo característico t_0 [s] es una medida del tiempo requerido para alcanzar el estado de flujo estacionario, y es llamado “tiempo de retardo”.

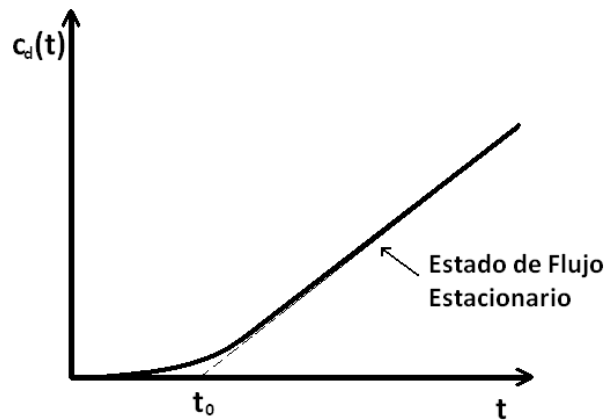


Figura 1-3: Diagrama típico mediciones para experimentos de permeación en membranas.

El producto $D \cdot S$ corresponde al coeficiente de permeabilidad, K [$mol\ m^{-1}\ s^{-1}\ Pa^{-1}$]:

$$K = D \cdot S \quad (1.11)$$

Los coeficientes de solubilidad y difusividad dependen del gas y del polímero utilizado. Para un mejor entendimiento de estos se explicará la Teoría del Volumen Libre.

1.3.1. Teoría del Volumen Libre

El proceso de permeación de gases en membranas poliméricas comienza con la adsorción de las moléculas permeante en la superficie de la membrana, y la posterior difusión a través de ella. En la Figura 1-4 se presenta un esquema explicativo para el transporte de gases a través de membranas poliméricas según la teoría el volumen libre. Durante el proceso de adsorción, las moléculas gaseosas son posicionadas en los sitios disponibles o “volúmenes libres” del polímero, mientras que la difusión del gas ocurre por saltos entre espacios libres contiguos [10].

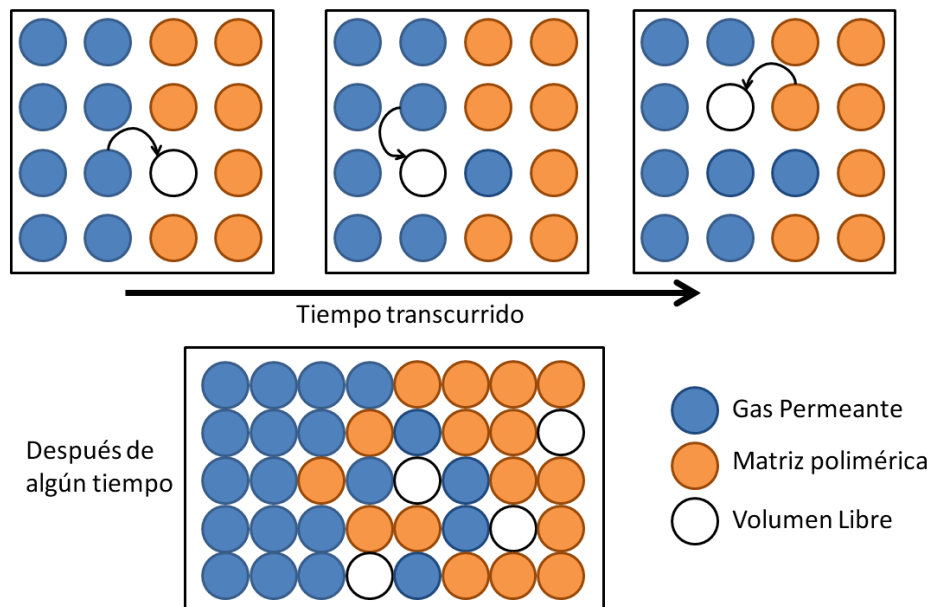


Figura 1-4: Transporte de gases a través de membranas poliméricas según Teoría del Volumen Libre.

La solubilidad de un gas sobre una matriz polimérica dependerá de la naturaleza y magnitud de las interacciones polímero-permeante, en relación a las interacciones polímero-polímero y permeante-permeante, así como el número y tamaño de volúmenes libres disponibles entre cadenas poliméricas donde el gas permeante pueda residir (volumen libre estático) [30]. El volumen libre estático es independiente de los movimientos térmicos de las cadenas, y está asociado a la solubilidad del gas sobre la matriz, el cual es un factor termodinámico asociado a

las distintas interacciones de los componentes (polímero y gas permeante). De esta manera, se puede asociar el factor de solubilidad al volumen libre específico, v_f [31]:

$$v_f = v - v_0 = \frac{S}{\rho_g} \quad (1.12)$$

Donde v es el volumen específico del polímero, v_0 es el volumen específico ocupado por las cadenas poliméricas, y ρ_g es la densidad del gas adsorbido. El volumen libre fraccional, f_v , se define como:

$$f_v = \frac{v_f}{v} = \frac{S}{\rho_g v} \quad (1.13)$$

El volumen libre fraccional puede ser determinado experimentalmente a través de Espectroscopía por Aniquilación de Positrones (PALS, por su sigla en inglés: *Positron Annihilation Lifetime Spectroscopy*) [10, 31, 32].

Por otro lado, el coeficiente de difusividad, D , es un parámetro cinético el cual refleja la movilidad del gas permeante en el polímero, y se encuentra asociado al volumen libre dinámico. Estos volúmenes dinámicos se generan y se transforman gracias a los movimientos de segmentos de las cadenas poliméricas debido a la agitación térmica y movimientos Brownianos. El coeficiente de difusividad en polímeros amorfos depende principalmente del tamaño del gas permeante y sus interacciones con el polímero, así como el número, tamaño, forma, conectividad y escala temporal del acomodamiento de los volúmenes libres en el polímero [30].

La temperatura de transición vítrea (T_g) de un polímero corresponde a una temperatura a la cual ocurre una transición térmica en la zona amorfa de un polímero desde un estado rígido, llamado estado vítreo, a un estado con más flexible o gomoso. En polímeros en estado vítreo ($T \ll T_g$) la distribución y tamaño de sitios disponibles es prácticamente constante, debido a la poca movilidad de las cadenas (Figura 1-5-a). En este estado las moléculas gaseosas residen la mayor parte del tiempo dentro de una cavidad, y ocasionalmente salta entre espacios disponibles a través de “ventanas” que se abren instantáneamente en zonas de menor densidad o mayor movilidad molecular. De esta forma la difusión se ve mayormente controlada por la distribución de distancias y conectividad entre los distintos sitios disponibles, así como la frecuencia entre los saltos entre sitios no adyacentes [30]. A temperaturas por sobre la temperatura de transición vítrea del polímero ($T \gg T_g$), es decir en estado gomoso, el acomodamiento de estos sitios disponibles es relativamente rápido (Figura 1-5-b), por lo que se puede pensar que la partícula gaseosa reside en una cavidad hasta que un nuevo sitio disponible de tamaño suficientemente grande para contenerla se forme en una vecindad cercana. La formación de este sitio de tamaño adecuado es la etapa controlante en la difusión. De esta manera, para polímeros a temperaturas por sobre la transición vítrea, se tiene [10]:

$$D = g a^* u \cdot \exp\left(-\frac{\gamma v_0}{v_f}\right) \quad (1.14)$$

Donde g es un factor geométrico, a^* es el diámetro molecular del gas, u la velocidad de las moléculas gaseosas y γ es un factor asociado al solapamiento de volúmenes disponibles.

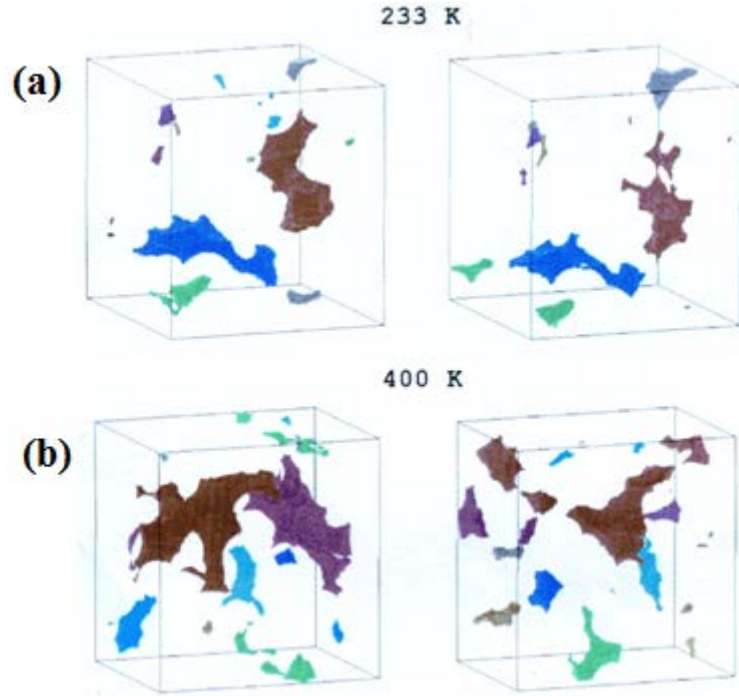


Figura 1-5: Cavidades disponibles para gas helio ($a^* = 1,28 \text{ \AA}$) en un polímero **(a)** en estado vítreo (233 K) y **(b)** en estado gomoso (400 K). Las figuras a la derecha corresponden a un estado posterior después de 10^7 iteraciones por método de simulación Montecarlo [33].

La dependencia de los coeficientes de difusión y solubilidad respecto a la temperatura tiene un comportamiento del tipo Arrhenius [34]:

$$D = D_0 \exp\left(-\frac{E_d}{k T}\right) \quad (1.15)$$

$$S = S_0 \exp\left(-\frac{\Delta H_s}{k T}\right) \quad (1.16)$$

Con lo que

$$K = K_0 \exp\left(-\frac{E_d + \Delta H_s}{k T}\right) \quad (1.17)$$

Donde E_d es la energía de activación para la difusión y ΔH_s es el calor de sorción.

1.3.2. Permeabilidad de Polímeros Semicristalinos

Hasta ahora se ha hablado principalmente de los procesos de permeación en polímeros amorfos, sin embargo, muchos polímeros utilizados en la industria del empaque son polímeros semicristalinos, como es el caso del PP y PE.

El tamaño, forma y orientación de los cristales, así como su estructura cristalográfica y el grado de cristalinidad tienen un efecto importante sobre los procesos de permeación [35, 36]. Debido a la bajísima movilidad de las cadenas en la fase cristalina, esta es virtualmente impermeable a la difusión de los gases, por lo que los procesos de permeación ocurren casi exclusivamente a través de las zonas amorfas del polímero. Dado que las zonas cristalinas no son accesibles para la adsorción del gas, el coeficiente de solubilidad puede ser estimado como [36, 37]:

$$S = S_0(1 - \chi_c) \quad (1.18)$$

Donde S_0 es el coeficiente de solubilidad en la zona amorfa del polímero y χ_c es la fracción volumétrica de zonas cristalinas.

La presencia de zonas cristalinas tiene un doble efecto sobre la difusividad del polímero. Los cristales actúan como barreras impermeables a la difusión de los gases, forzando a las partículas gaseosas a seguir un camino tortuoso mayor, lo cual se refleja en un factor de tortuosidad, τ . Además la presencia de cristales puede restringir el libre movimiento de las cadenas poliméricas disminuyendo el volumen, y por lo tanto aumentando la energía de activación para la difusión. Ello se ve incluido en un factor de inmovilización, β , [36-38]:

$$D = \frac{D_0}{\beta \tau} \quad (1.19)$$

Donde D_0 es el coeficiente de difusividad en la zona amorfa del polímero.

1.3.3. Permeabilidad de Nanocompuestos Poliméricos

Como ya se ha comentado antes, mediante el uso de rellenos nanométricos es posible mejorar las propiedades de barrera de un material. El efecto de la adición de nanopartículas inorgánicas sobre las propiedades de transporte de gases en materiales poliméricos es similar o análogo a los polímeros semicristalinos. La forma, tamaño, grado de dispersión y tipo de interacciones de las partículas con el polímero afectan la permeabilidad de los compósitos. Las nanopartículas inorgánicas corresponden a una fase virtualmente impermeable al transporte de gases. Se sabe que las partículas sólidas pueden actuar como agentes nucleantes, afectando la

crystalinidad de los polímeros, además del tamaño y forma de los cristales, además del posible cambio o restricción al movimiento térmico de las cadenas y movimientos Brownianos [20, 39, 40]. Sin embargo, usualmente se acepta que la difusión del gas en sistemas compuestos sigue la Ley de Fick (Ec. (1.3)), y para la mayoría de los actuales modelos se asume que las propiedades y características de la matriz polimérica no son afectadas por el relleno [10, 41].

Distintos modelos matemáticos han sido planteados con el fin de explicar y predecir cómo se ven afectados los procesos de permeación en materiales compuestos. A continuación se presentará algunos de los modelos más utilizados (Figura 1-6).

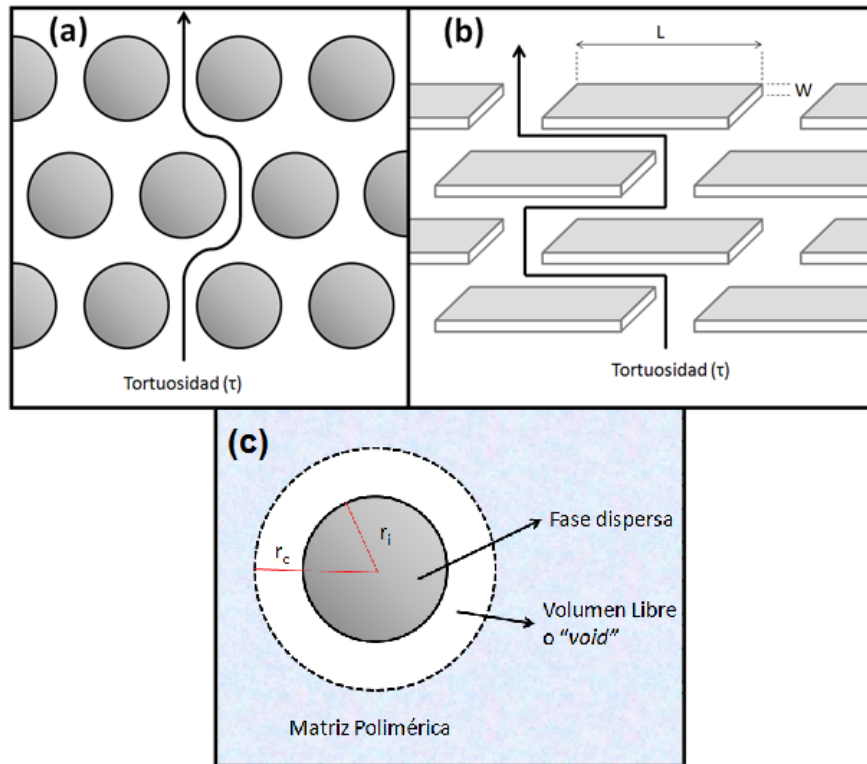


Figura 1-6: Modelos de Permeabilidad en compósitos poliméricos: **(a)** Maxwell (1873); **(b)** Nielsen (1967); **(c)** Felske modificado (2007).

Los primeros modelos para predecir propiedades de transporte de gases en materiales compuestos son de hecho adaptaciones para predicción de otras propiedades, como propiedades eléctricas. En 1873, el físico Maxwell propuso una fórmula para calcular la resistencia eléctrica específica en sistemas heterogéneos, en los cuales se encuentran dispersas partículas esféricas sobre una fase continua de otro material [42]. La fórmula de Maxwell puede ser fácilmente adaptada a permeabilidad de materiales poliméricos compuestos [43-45]:

$$\frac{K_c}{K_m} = \frac{2(1 - \phi) + (1 + 2\phi)\lambda_{dm}}{(2 + \phi) + (1 - \phi)\lambda_{dm}} \quad (1.20)$$

Donde K_c y K_m corresponden a la permeabilidad del material compuesto y de la matriz polimérica (fase continua) respectivamente, ϕ es la fracción volumétrica de la fase dispersa y λ_{dm} es la razón entre las permeabilidades K_d/K_m (K_d es la permeabilidad de la fase dispersa). Bajo el supuesto que la fase dispersa es impermeable al transporte del gas ($P_d \ll P_m$, es decir, $\lambda_{dm} \rightarrow 0$) la ecuación (1.31) queda:

$$\frac{K_c}{K_m} = \frac{1 - \phi}{1 + \frac{\phi}{2}} \quad (1.21)$$

En esta fórmula puede verse claramente la influencia del relleno sobre la permeabilidad del material. La utilización de un relleno disminuye los sitios disponibles para solubilidad del gas, a la vez que genera un mecanismo de camino tortuoso disminuyendo la difusividad (Figura 1-6-a):

$$S = S_0(1 - \phi) \quad (1.22)$$

$$D = \frac{D_0}{\tau} = \frac{D_0}{1 + \frac{\phi}{2}} \quad (1.23)$$

En 1967 Nielsen calculó el factor de tortuosidad para un arreglo regular de partículas laminares únicamente en base a consideraciones geométricas. Con ello planteó una fórmula que permite predecir la permeabilidad de materiales poliméricos compuestos, cuando la fase dispersa corresponde a partículas laminares con una razón de aspecto, $\alpha = L/W$ (Figura 1-6-b) [46]:

$$\frac{K_c}{K_m} = \frac{1 - \phi}{1 + \frac{L}{W} \frac{\phi}{2}} = \frac{1 - \phi}{1 + \alpha \frac{\phi}{2}} \quad (1.24)$$

Es importante notar que la ecuación de Maxwell (Ecuación (1.21)) es un caso particular del modelo de Nielsen (Ecuación (1.24)), cuando $\alpha = 1$.

Si bien estos modelos fueron descritos para compósitos tradicionales, su aplicación a materiales nanocompuestos sigue siendo válida, lo cual ha sido demostrado experimentalmente por diversos autores [10, 41, 44, 47-49]. Sin embargo, distintos autores han demostrado que en algunos sistemas nanocompuestos puede existir un aumento en la permeabilidad relativa del material, principalmente en aquellos en donde existe una mala interacción polímero-partícula, lo cual genera aumento en el volumen libre de la matriz [27, 50-52]. Un modelo que considera este efecto es el planteado por Pal, el cual corresponde a una modificación al modelo de Felske [53, 54], el que predice un aumento en la permeabilidad dado por la formación de espacios libres (o *voids*) en la interfase polímero-partícula (Figura 1-6-c), y el cual varía según un factor de

empaquetamiento de las partículas esféricas (ϕ_m), y la razón entre el radio externo formado por el espacio libre formado y el radio de la partícula ($\delta = r_e/r_i$):

$$\frac{K_c}{K_m} = \frac{1 + 2\phi(\beta - \gamma)/(\beta + 2\gamma)}{1 - \psi\phi(\beta - \gamma)/(\beta + 2\gamma)} \quad (1.25)$$

Donde:

$$\psi = 1 + \left(\frac{1 - \phi_m}{\phi_m^2}\right)\phi \quad (1.26)$$

$$\beta = (2 + \delta^3)\lambda_{dm} - 2(1 - \delta^3)\lambda_{im} \quad (1.27)$$

$$\gamma = 2 + \delta^3 - (1 - \delta^3)\lambda_{di} \quad (1.28)$$

Usualmente se toma como supuesto que las nanopartículas son impermeables al gas permeante dada su baja permeabilidad relativa a la matriz ($\lambda_{dm} \rightarrow 0$), mientras que la permeabilidad del espacio interfásico es 100 veces mayor al de la matriz ($\lambda_{im} = 100$) [44]. Existen otros modelos, los cuales buscan corregir desviaciones a la idealidad, que incluyen distintos factores como desalineamiento de las partículas, inmovilización de las cadenas poliméricas, etc. [10, 43, 44].

Diversas investigaciones han sido realizadas en propiedades de barrera para nanocompósitos poliméricos, con distintos resultados [7, 10, 31, 39, 48, 52, 55]. Por ejemplo, Osman *et al.* encontraron que al modificar una arcilla Cloisite y aumentar su espaciado interlamilar, de 1,8 a 3,4 nm, lograron una disminución en la permeabilidad relativa de nanocompósitos con polipropileno de un 17 a un 30%, al 3 % vol/vol [40]. Merkel *et al.* encontraron que nanoesferas de sílice en una matriz vítrea de poli(4-metil-2-pentino) aumentan la permeabilidad al metano del material hasta en un 200% al utilizar un 25 % vol/vol de relleno, y que rellenos de menor tamaño generan un mayor aumento en la permeabilidad relativa del material [50].

1.4 PROPIEDADES MECÁNICAS

Los primeros materiales poliméricos compuestos fueron materiales reforzados, con el fin de buscar propiedades mecánicas mejores para cada aplicación en particular (rigidez, resistencia al impacto, dureza, etc.). La aplicación comercial de polímeros compuestos con propiedades mecánicas mejoradas ya ha sido implementada en distintas industrias, tales como la automotriz, construcción y edificación, etc. A principio de la década de 1990, investigadores de Toyota reportaron un notable mejoramiento en las propiedades mecánicas del Nylon, al ser polimerizado en presencia de arcilla montmorillonita (MMT) [15-17]. En ese trabajo se encontró que con pequeñas cargas de relleno nanométrico (4,7 % p/p) se duplicó tanto el módulo elástico del material como el esfuerzo de quiebre, obteniéndose un material mucho más rígido y tenaz [16, 56]. A partir de entonces distintos investigadores han buscado e investigado la utilización de

distintas matrices poliméricas, así como distintos rellenos nanométricos que mejoren las propiedades mecánicas del material [57-61].

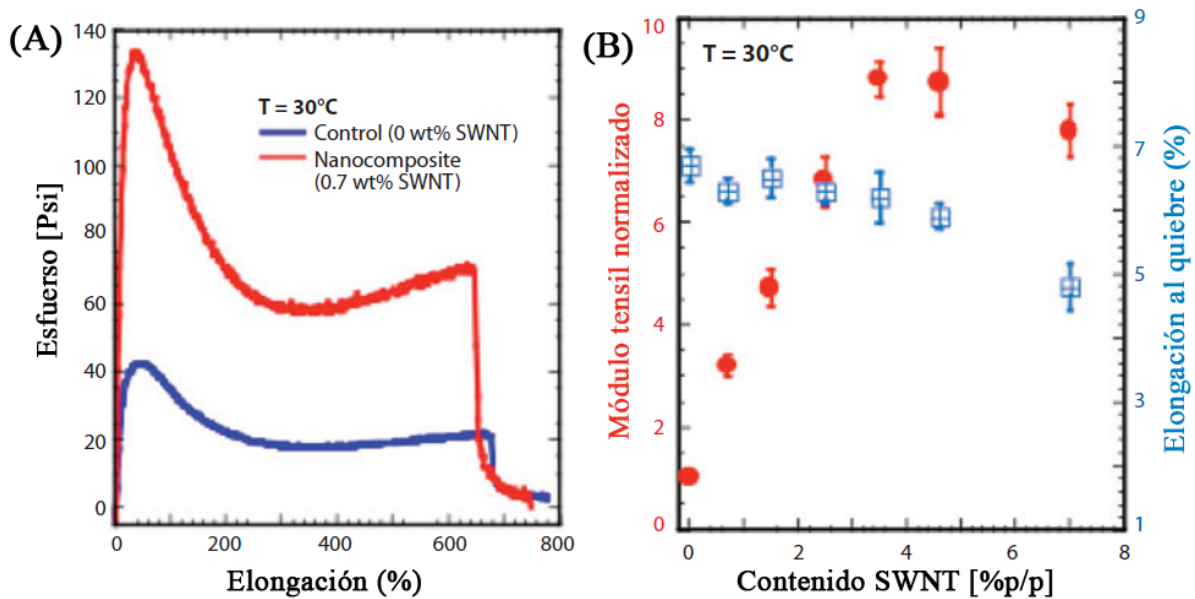


Figura 1-7: Ejemplo en mejoramiento de propiedades mecánicas de nanocompuestos polidimetilsiloxano (PDMS) con nanotubos de carbono de pared simple (SWNT): **(A)** Curvas esfuerzo deformación matriz y nanocompósito; **(B)** Efecto del contenido de SWNT sobre módulo tensil y elongación al quiebre [16].

En la Figura 1-7 se presenta un ejemplo de mejoramiento en las propiedades mecánicas de una matriz de polidimetilsiloxano (PDMS) al ser reforzado con un relleno de nanotubos de carbono de pared simple (SWNT) (obtenido de [16]). Pequeñas cargas de relleno nanométrico generan un gran mejoramiento en las propiedades del material, tales como el módulo elástico y esfuerzo al quiebre, sin afectar en mayor medida la elongación al quiebre (Figura 1-7-A). El módulo tensil aumenta en un factor de 9 con tan solo 4 %p/p de relleno (Figura 1-7-B).

A continuación se presentan las propiedades mecánicas de mayor interés para este trabajo de tesis, así como una breve explicación de cómo éstas se ven afectadas por la presencia de un relleno nanométrico.

1.4.1. Módulo elástico

El módulo elástico corresponde a la fuerza necesaria para deformar elásticamente un material en una unidad de longitud por unidad de área transversal, y tiene unidades de presión (Pa, KPa, Psi, etc.). En un ensayo de tracción corresponde a la pendiente de la parte lineal de la curva tensión-deformación. En otras palabras es una medida de la rigidez del material, es decir, la resistencia que pone el material frente a una deformación mecánica.

En nanocompósitos poliméricos, el mecanismo por el cual la fase inorgánica afecta el módulo elástico (o módulo de Young) del material es aún tema de estudio, sin embargo, una gran parte de las explicaciones dadas al aumento en el modulo elástico del material apuntan a la gran superficie específica de las partículas inorgánicas, y la movilidad restringida de las cadenas poliméricas en un dominio alrededor de la interfase polímero-partícula debido a la adhesión de las cadenas a la superficie inorgánica [9, 60, 62]. El espesor de esta capa dependerá del nivel de adhesión, por tanto, dependerá de la magnitud y del tipo de interacciones entre ambas fases. En polímeros semicristalinos, durante el proceso de solidificación desde el estado fundido se generan gradientes en el transporte de masa en regiones cercanas a la interface polímero matriz causadas por el alto potencial químico en la superficie de las partículas y fluctuaciones locales en la temperatura, por lo que la estructura supermolecular en esta región será distinta a la del *bulk* del material [60]. Dasari y Misra demostraron por microscopía de fuerza atómica (AFM) que en compósitos de polipropileno reforzado con wollastonita micrométrica, la región interfasial correspondía a una zona de cristalinidad mejorada con respecto al bulk del material [63].

Desde el punto de vista macroscópico, el aumento en la rigidez puede ser entendido por la transferencia de esfuerzos entre la fase continua y la fase dispersa del material. Cuando existe un alto nivel de interacción entre el polímero y la partícula (adhesión perfecta), el módulo elástico del compósito puede ser calculado mediante la ecuación planteada por Halpin y Tsai, la cual puede ser utilizada para compósitos con rellenos unidireccionales continuos y discontinuos, así como para una variedad de formas [64]:

$$\frac{E_c}{E_m} = \frac{1 + 2\alpha \cdot \eta \cdot \phi}{1 - \eta \cdot \phi} \quad (1.29)$$

Donde:

$$\eta = \frac{(E_p/E_m) - 1}{(E_p/E_m) + 2\alpha} \quad (1.30)$$

Los subíndices c, m y p corresponden al material compuesto, la matriz polimérica y las partículas utilizadas como relleno, E corresponde al módulo elástico longitudinal, α es la razón de aspecto del relleno nanométrico y ϕ es la fracción volumétrica de relleno.

Otro modelo es el planteado por Lewis-Nielsen, quienes además consideraron el empaquetamiento volumétrico máximo (ϕ_m) [58, 65]:

$$\frac{E_c}{E_m} = \frac{1 + 2\alpha \cdot \eta \cdot \phi}{1 - \psi \cdot \eta \cdot \phi} \quad (1.31)$$

Donde

$$\psi = 1 + \left(\frac{1 - \phi_m}{\phi_m^2} \right) \phi \quad (1.32)$$

1.4.2. Límite de elasticidad

Cuando materiales poliméricos son deformados sufren inicialmente una deformación elástica, es decir, si se libera el esfuerzo aplicado el material vuelve a su forma original sin pérdidas energéticas. Si el material sigue siendo deformado bajo un esfuerzo lo suficientemente alto, se puede alcanzar el límite elástico, el cual corresponde a un punto de transición entre la deformación elástica y la deformación plástica. La deformación plástica corresponde a un reordenamiento de la estructura interna del material la cual disipa energía, por lo que el material no vuelve a su estado original si es liberado del esfuerzo. Usualmente los polímeros semicristalinos como el polipropileno, polietileno, etc. presentan este fenómeno, el cual puede ser observado en una curva tensión-deformación como el punto máximo en la curva tras la zona lineal. La zona lineal antes del límite de elasticidad corresponde a la deformación elástica, mientras que la zona posterior corresponde a la deformación plástica. En otras palabras, el límite elástico, medido en unidades de tensión (Pa, KPa, Psi, etc.), mide el esfuerzo máximo que resiste un material antes de deformarse irreversiblemente.

Estudios comparativos, utilizando rellenos micro y nanométricos han sugerido que los mecanismos por los cuales materiales compuestos alcanzan el límite elástico y posteriormente son deformados plásticamente difieren de aquellos para los polímeros puros. Pruebas realizadas en polipropileno demostraron que la wollastonita (20 %v/v) induce a un cambio en el micro-mecanismo de deformación, de un mecanismo de agrietamiento a la fibrilación del material [60]. La evidencia muestra que los polímeros son susceptibles a la presencia de rellenos inorgánicos, y que la interfase juega un rol importante en el mecanismo de deformación. La pregunta de cómo afecta al límite elástico la presencia de esta interfase, más allá de cambios estructurales en la matriz, sigue aún siendo tema de discusión. En general, en polímeros semicristalinos, estos conceptos se explican en términos de redes moleculares representadas por segmentos de cadenas enredadas en la fase amorfa, mientras que los cristales actúan como nodos de entrecruzamiento.

En el caso de materiales compuestos con un nivel de adhesión cero no existe transferencia de carga entre la matriz polimérica y el relleno, y es la matriz polimérica quien absorbe toda la energía asociada a la deformación. El límite de elasticidad depende del área transversal del material que absorba la carga, la cual se ve reducida con la presencia de partículas inorgánicas. Para predecir el cambio en el límite elástico de materiales compuestos con un nivel de adhesión muy bajo entre la matriz y partículas esféricas, Nicolais y Narkis propusieron la siguiente ecuación [62, 66]:

$$\frac{\sigma_{yc}}{\sigma_{ym}} = (1 - \psi) = \left[1 - \left(\frac{3}{4} \right)^{2/3} \pi^{1/3} \phi^{2/3} \right] \quad (1.33)$$

Donde σ_{yc} y σ_{ym} corresponden al límite elástico del compósito y de la matriz respectivamente, ψ es la fracción máxima del área transversal ocupada por el relleno, y ϕ es la fracción volumétrica de relleno.

Por otro lado, Turcsányi *et al.* [66, 67] introdujeron más tarde un nuevo parámetro, B, el cual no tiene significado físico pero da cuenta de las interacciones y nivel de adhesión entre el polímero y las partículas.

$$\frac{\sigma_{yc}}{\sigma_{ym}} = \left[\frac{1 - \phi}{1 + 2,5\phi} \right] e^{B\phi} \quad (1.34)$$

En el caso de un buen nivel de adhesión B tendrá valores mayores, con lo que el límite elástico puede aumentar respecto a la matriz original. En el caso de adhesión cero el valor B es igual a cero, y la ecuación toma valores similares a la ecuación (1.33). De esta forma, el modelo Turcsányi predice una disminución en el límite elástico del material cuando existe un bajo nivel de adhesión ($B \approx 0$), pero en el caso de una buena adhesión el límite elástico aumenta (B grande).

1.4.3. Deformación al quiebre

Una vez que el polímero comienza a deformarse plásticamente las cadenas poliméricas comienzan a reordenarse. Este reordenamiento tiene un límite, en el cual el material se rompe. El mecanismo por el cual se quiebran los materiales poliméricos depende del material, así como las condiciones bajo las cuales fueron deformados, como la velocidad de deformación. Se define la deformación al quiebre (o fractura) como la máxima deformación aceptada por un material antes de romperse, y se observa en un gráfico tensión-deformación como el último punto del gráfico.

En general la adición de una fase inorgánica en un polímero disminuye la máxima elongación posible debido a las restricciones que impone en la movilidad de las cadenas, así como la concentración de esfuerzos sobre la interfase polímero-partícula. Solo en casos muy particulares, donde existe una alta interacción polímero-partícula, la deformación al quiebre puede llegar a aumentar en pequeña medida. La predicción de cómo se ve afectada la elongación al quiebre, al igual que en el caso del límite elástico, es difícil dado que depende altamente de las interacciones y esfuerzos locales generados en la interfase, por lo que los modelos son menos desarrollados que en el caso del módulo elástico o límite elástico.

Una ecuación simple para predecir toscamente el efecto de un relleno inorgánico sobre la deformación máxima de un polímero esta dado por la siguiente ecuación [68]:

$$\frac{\epsilon_c}{\epsilon_m} = 1 - \phi^{1/3} \quad (1.35)$$

Donde ϵ_c y ϵ_m corresponden a la elongación al quiebre del compuesto y la matriz respectivamente, y ϕ es la fracción volumétrica de relleno.

1.5 PROPIEDADES TÉRMICAS

Se entiende por propiedades térmicas de materiales poliméricos al comportamiento que presentan los materiales al verse sometidos a cambios de temperatura. En particular, en este trabajo de tesis se estudiarán los procesos de cristalización y degradación térmica.

1.5.1. Cristalización de poliolefinas

Un polímero semicristalino es aquel que presenta 2 fases en su estructura sólida, una de las cuales corresponde a una estructura cristalina ordenada, mientras que la segunda corresponde a una zona amorfa. Algunos ejemplos de polímeros semicristalinos son las poliolefinas, como el polipropileno (PP), polietileno (PE), policloruro de vinilo (PVC), etc. El grado de cristalinidad (fracción total correspondiente a la fase cristalina), así como la morfología, tamaño y distribución de la fase cristalina tienen incidencia en las distintas propiedades del polímero (propiedades mecánicas, ópticas, de barrera, etc.) [69-72].

En poliolefinas no ramificadas, como el polipropileno, la cristalización desde el estado fundido ocurre por un ordenamiento de las cadenas poliméricas en estructuras laminares llamadas lamelas, las cuales crecen en forma radial desde un centro de nucleación, conectadas entre ellas por zonas amorfas, formando una estructura radial llamada esferulita (Figura 1-8).

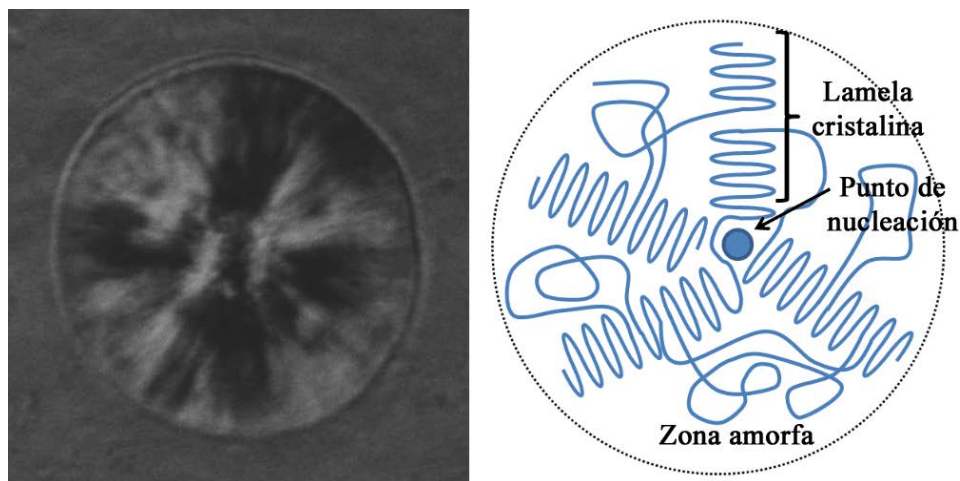


Figura 1-8: Izquierda: micrografía esferulita de polipropileno por microscopía óptica con luz polarizada cruzada; Derecha: esquema esferulita y partes que la constituyen.

Por ejemplo, en polipropileno se ha encontrado que en procesos de cristalización a mayor temperatura resulta en un tamaño mayor de esferulitas, disminuyendo la ductilidad y rigidez del material [73]. Se ha visto además que esferulitas de menor tamaño resultan en materiales más transparentes, puesto que existe una menor difracción de la luz a través del material [72].

Por otro lado, las características de la fase cristalina son determinadas por la estructura molecular del polímero (peso molecular, ramificaciones, etc.), el tipo procesamiento del material (temperatura de cristalización, velocidad de enfriamiento, etc.), y por la presencia de agentes externos que pueda afectar los procesos de cristalización (agentes nucleantes) [69]. La presencia de rellenos nanométricos puede inducir grandes cambios en el comportamiento térmico y procesos de cristalización de los polímeros, y por ende en las propiedades finales de la matriz polimérica [74, 75].

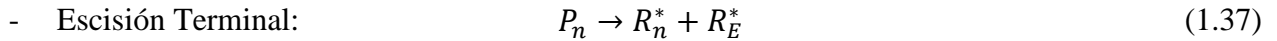
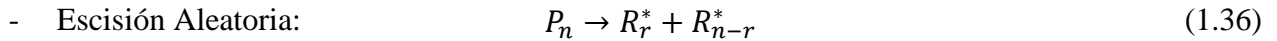
1.5.2. Degradación Térmica

Cuando un material polimérico es sometido a altas temperaturas, por ejemplo, durante el procesamiento de materiales termoplásticos, estos pueden sufrir distintos cambios físicos o químicos en su estructura. Desde el punto de vista de la estructura molecular, las altas temperaturas promueven distintas reacciones que afectan la integridad y propiedades del material, como una disminución en su peso molecular, entrecruzamiento de cadenas y formación de compuestos de bajo peso molecular. En general el tipo y mecanismos de degradación térmica de un material plástico dependerá de 2 factores: el tipo de polímero (estructura, propiedades físicas, composición química, etc.) y el tipo de atmosfera (inerte u oxidativa). La principal importancia de estudiar el comportamiento de un material polimérico en cuanto a la degradación térmica viene dado por la capacidad de procesamiento y posibles aplicaciones del material [76, 77].

Un material que se degrada fácilmente al verse sometido a altas temperaturas puede resultar poco práctico al momento de procesar el material, dado que la degradación térmica usualmente viene acompañado de una disminución en el peso molecular del polímero, afectando sus propiedades mecánicas, de barrera, etc., así como la oxidación y formación de sustituyentes indeseados, afectando las apariencia, propiedades ópticas y resistencia química del material. Por otro lado, en una atmosfera oxidativa (por ejemplo, en presencia de oxígeno) un material altamente resistente a la degradación y descomposición térmica se dice que es “resistente al fuego”, característica importante en materiales de construcción, recubrimiento, textiles, etc. Un material poco resistente al fuego puede significar un riesgo evidente de incendio ante una fuente de ignición cercana (chispas provenientes de un circuito eléctrico fuentes de calor como calefactores y cocinas), por lo que cada vez se buscan materiales más estables térmicamente, es decir, con mayor resistencia al fuego [78]. En este trabajo se estudiará la degradación térmica en atmosfera inerte.

El mecanismo por el cual un polímero es degradado térmicamente es similar al caso del proceso de pirolisis térmica, principalmente vía formación de radicales libres y escisión (o ruptura) de las cadenas poliméricas [78]. Si bien existen distintos mecanismos planteados en literatura, los cuales dependerán del polímero, del medio y de las condiciones a las cuales ocurre la degradación, se presenta a continuación un mecanismo general a fin de entender de manera global los procesos de degradación térmica de los polímeros.

Existen principalmente 2 reacciones de iniciación, la escisión (o rompimiento) aleatoria y escisión terminal:



Donde P_n corresponde a una cadena polimérica con un tamaño de n unidades monómeras, R_r es un radical libre con una cadena de tamaño r , y R_E es un radical formado a partir de un grupo funcional terminal.

La propagación ocurre por medios de transferencia intra e intermolecular, o despolimerización de una cadena polimérica (Figura 1-9):

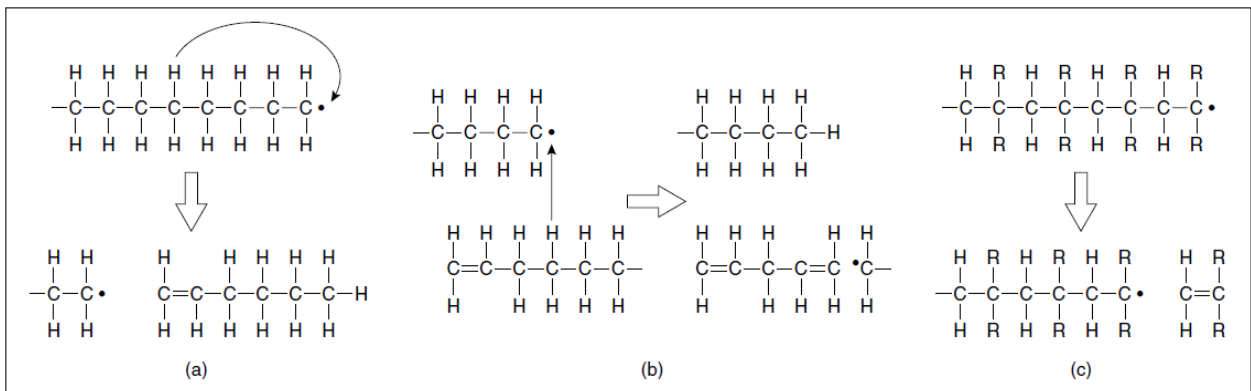
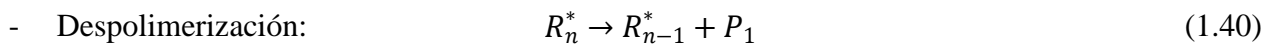
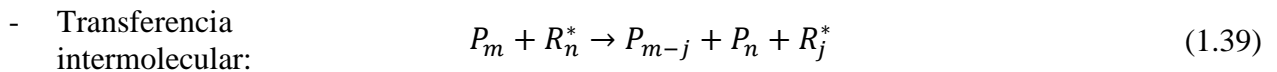
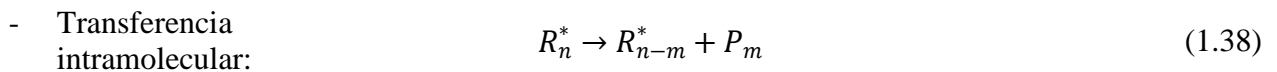
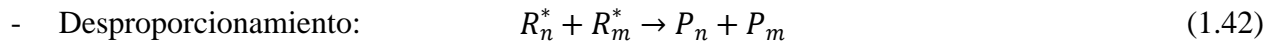
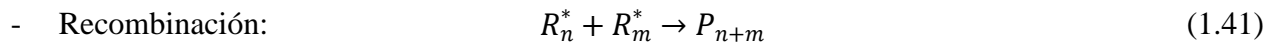


Figura 1-9: Reacciones de propagación radicalaria de degradación térmica de polímeros: **(a)** Transferencia intramolecular (1.38); **(b)** Transferencia intermolecular (1.39); y **(c)** Despolimerización (1.40) [78].

Finalmente, existen distintos mecanismos de terminación, entre los que destacan la recombinación de radicales y la terminación por desproporcionamiento:



Además del mecanismo químico es importante considerar los procesos físicos y fenómenos de transporte que controlan este proceso. Por ejemplo, en el caso de polímeros termoplásticos inicialmente el polímero se encuentra en estado sólido, y al verse sometido a altas temperaturas pasa al estado fundido, donde comenzará a degradarse para dar paso a la formación de otros productos líquidos, algunos sólidos (coque) y productos gaseosos (Figura 1-10). En este contexto es importante tomar en cuenta los procesos difusivos y de transferencia de calor, los cuales pueden controlar la cinética global de descomposición [76]. Entre los fenómenos de transporte a considerar se encuentran los procesos de transferencia de calor desde el exterior hacia el seno del polímero y la difusión y desorción de los productos gaseosos hacia el exterior.

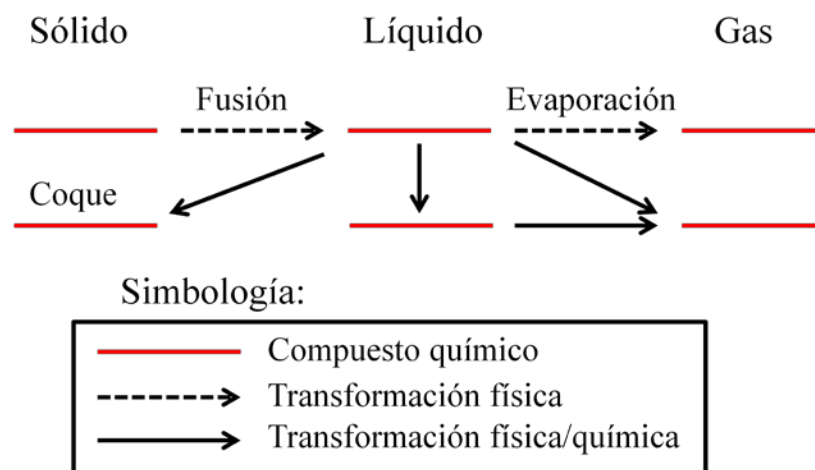


Figura 1-10: Esquema general cambios físicos y químicos durante la degradación térmica de un termoplástico.

Por otro lado, la adición de partículas inorgánicas a distintas matrices poliméricas puede mejorar considerablemente las propiedades de degradación térmica del material, aumentando la temperatura de inicio y temperatura de descomposición máxima [79-82]. En la Figura 1-11 se presentan datos de análisis termogravimétrico para nanocompuestos de resinas epoxi con nanopartículas de sílice, donde se muestra un aumento en la temperatura de descomposición al incorporar mayores fracciones de sílice [83].

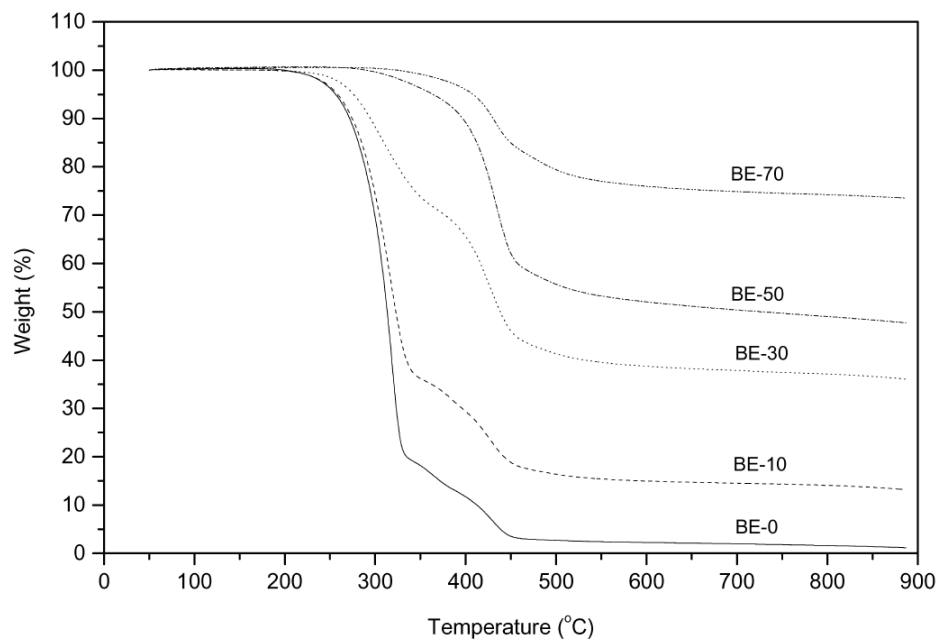


Figura 1-11: Análisis TGA de nanocompuestos de resina diglicidiléter de bisfenol-A (BE) y sílice en aire. El valor numérico corresponde al porcentaje en peso de sílice [83].

La estabilidad térmica mejorada en nanocompuestos poliméricos no ha sido completamente estudiada, y en general dependerá de cada sistema en particular, sin embargo, diversos mecanismos han sido planteados por distintos autores con el fin de explicar este comportamiento [84]. A continuación se presentarán algunos mecanismos posibles encontrados en la literatura:

Difusión obstaculizada: Como se vio anteriormente, las propiedades de barrera de los polímeros pueden verse mejoradas significativamente con la adición de nanopartículas, dificultando la difusión de gases a través de ellos. En los procesos de degradación térmica se liberan compuestos volátiles, los cuales difunden hacia fuera del polímero para ser finalmente desorbidos en la superficie. De esta manera, las nanopartículas pueden dificultar la difusión y liberación de estos compuestos, por lo que una mayor cantidad de energía (o una mayor temperatura) es requerida para la degradación del material [81, 82]. De manera similar, en condiciones termo-oxidativas, la difusión del oxígeno u otros gases oxidantes hacia el interior del polímero se ve obstaculizado debido a la presencia de partículas inorgánicas, aumentando la estabilidad térmica del material [78].

Formación de capa de coque: Se ha demostrado que en algunos sistemas poliméricos compuestos, la presencia de nanopartículas promueve la formación de compuestos carbonáceos pesados, o coque, la cual protege al material de la descomposición térmica. Esta capa dificulta la difusión de compuestos volátiles hacia el exterior del polímero, generando un material más estable [80, 84].

Absorción de compuestos volátiles: Algunos compuestos volátiles generados pueden ser absorbidos sobre la superficie de las nanopartículas, dependiendo su naturaleza. De esta forma los compuestos volátiles quedan retenidos por las nanopartículas, dificultando su liberación hacia el exterior del polímero [80].

Estabilización de radicales libres: Como se vio anteriormente, la degradación térmica ocurre principalmente a través de la formación y transferencia de compuestos radicalarios. En algunos sistemas se ha encontrado que estos radicales pueden ser estabilizados por la presencia de iones metálicos en las nanopartículas. El compuesto radicalario reacciona con el ion metálico, perdiendo su capacidad para seguir reaccionando y rompiendo nuevas cadenas poliméricas [84, 85].

Nanoconfinamiento: El nanoconfinamiento puede explicar la estabilidad térmica mejorada en ciertos tipos de nanocompuestos. Cuando la distancia media entre nanopartículas contiguas es suficientemente pequeña para “atrapar” o confinar una cadena de polipropileno en un espacio menor a su radio de giro se habla de nanoconfinamiento. El nanoconfinamiento restringe la movilidad de las cadenas de polímero en un compuesto y manteniendo los radicales libres formados juntos por algún tiempo, por lo que las reacciones de degradación se ven dificultadas aumentando la estabilidad térmica del compuesto [86].

1.6 POLIPROPILENO

El polipropileno (PP) es un polímero semicristalino perteneciente a la familia de las poliolefinas, la cual es formada a partir de la polimerización catalítica del propileno. Este tipo de polimerización es llamada “de coordinación”, y utiliza distintos tipos de catalizadores, entre los que destacan los catalizadores *Ziegler-Natta* como los de mayor uso industrial. En usos como material de empaque se utiliza principalmente el PP isotáctico (i-PP), en donde todos los grupos metilo de la cadena principal se encuentran alineados en un mismo sentido. El PP es un termoplástico, es decir, que al aumentar su temperatura (~160°C) se funde para transformarse en un material viscoso y moldeable. Su temperatura de transición vítrea T_g se encuentra alrededor de los -10°C, por lo que a temperatura ambiente se comporta como un material elástico [73].

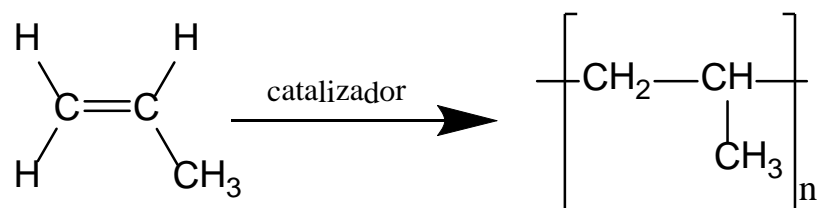


Figura 1-12: Esquema polimerización del Propileno.

El PP corresponde a un polímero *commodity* muy utilizado debido a sus buenas propiedades y bajo costo de producción y procesamiento. Alrededor de un 19% del consumo de materiales plásticos en Europa corresponde a PP, lo que significa que es el segundo más utilizado después del polietileno (17 y 12% para el PE de baja y de alta densidad respectivamente) [1]. En la industria de embalaje de alimentos, medicamentos y otros productos el PP es altamente utilizado debido a sus buenas propiedades mecánicas, alta temperatura de distorsión, alta cristalinidad, transparencia y por ofrecer una buena barrera contra el agua [39, 40, 73]. Debido al

gran interés comercial del PP hoy en día se invierten grandes esfuerzos en la investigación de nuevas tecnologías que permitan mejorar y manejar a medida las propiedades de éste polímero [40].

1.7 NANOPARTÍCULAS INORGÁNICAS

El universo de partículas nanométricas conocidas y estudiadas para la preparación de nanocompósitos es muy amplio y diverso. Distintas partículas presentan distintas propiedades, dependiendo de su tamaño, forma, estructura, composición química, funcionalidad superficial, etc. Las propiedades finales de un material compuesto dependerán en gran medida de ello, lo que significa que la elección de nanopartículas adecuadas para cada sistema es un punto de crucial importancia [12]. La utilización de arcillas naturales en nanocompósitos poliméricos ha sido ampliamente estudiada, logrando producir materiales de alta calidad [10, 22, 23, 39-41, 48, 87-89], sin embargo, estas nanopartículas presentan limitaciones en cuanto a la forma, tamaño y composición química que presentan naturalmente [90, 91]. Es importante además notar que para la industria del empaque de alimentos, las partículas a utilizar no deben presentar toxinas o metales pesados, los cuales pueden alterar la integridad del alimento contenido. Hoy en día existe una mayor conciencia acerca de los posibles peligros de partículas nanométricas en la salud humana, incluso organismos reguladores como la FDA (*U.S. Food and Drug Administration*) y la EFSA (*European Food Safety Authority*) ya han incluido normas y recomendaciones para el uso y aplicación de nanomateriales [92, 93]. Por otro lado, los nanocompósitos a partir de partículas sintéticas han recibido un menor grado de atención, principalmente por su elevado costo en comparación con las partículas naturales. Sin embargo, la síntesis de estos materiales ha mostrado grandes avances en las últimas décadas, resultando en diversos métodos y técnicas para producir nanopartículas de distintos materiales, tales como Ag, Au, Cu, TiO₂, ZnO, SiO₂, etc. [94]. La principal ventaja en la utilización de nanopartículas sintéticas es la posibilidad de controlar la composición química de los materiales, así como sus dimensiones y geometría, teniendo un alto grado de libertad en la elección de partículas adecuadas dependiendo de los requerimientos y necesidades de cada aplicación en particular.

En este trabajo son de interés las nanopartículas de sílice, u óxido de silicio (SiO₂), principalmente debido a la naturaleza inerte del material, así como sus buenas propiedades en cuanto a dureza, estabilidad térmica y baja permeabilidad. La síntesis de nanopartículas de sílice ha sido ampliamente estudiada en la literatura, en lo cual destaca la metodología sol-gel en la síntesis de estos materiales [90, 94-96], principalmente debido a las condiciones de reacción suaves requeridas (presión y temperatura), así como la capacidad de sintetizar partículas en un amplio rango de tamaños (10-200 nm) y formas como por ejemplo, esferas [96], láminas [90], fibras [97] y cubos [98].

1.7.1. Síntesis Sol-Gel de Nanopartículas de SiO₂

Sol-gel es una metodología para producir materiales cerámicos a bajas temperaturas a partir de la formación de una suspensión coloidal de óxidos metálicos (sol) y su posterior gelificación en una red interconectada (gel) [94, 99, 100]. El interés por la síntesis de materiales cerámicos y vítreos mediante el proceso sol-gel comenzó a mediados del siglo XIX gracias a distintos trabajos realizados por los investigadores Ebelmen y Graham en geles de sílice [101,

102]. Encontraron que la hidrólisis de tetraetilortosilicato (TEOS) en condiciones ácidas resulta en SiO₂ en forma vítrea. Posteriormente, en las décadas de 1950 y 1960, Roy y distintos colaboradores descubrieron el gran potencial de éste método para sintetizar distintos materiales cerámicos a través de geles coloidales en base a Al, Zn, Si, Ti, etc. con un alto grado de pureza [103, 104]. Si bien esta metodología abarca una gran variedad de materiales, esta sección se encuentra dedicada específicamente a la formación dióxido de silicio, aunque gran parte de las reacciones y mecanismos son análogos para otros compuestos. Existen distintos tipos de iniciadores para síntesis de SiO₂ por el método sol-gel. Los más comunes incluyen clorosilanos y ortosilanos, entre los que destaca el tetraetilortosilicato:

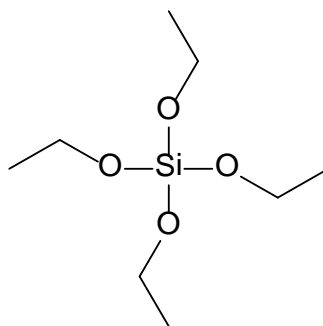
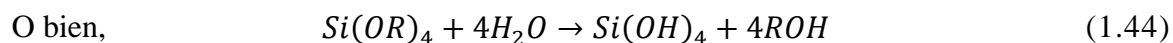
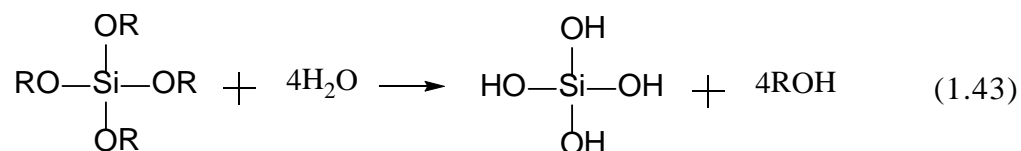
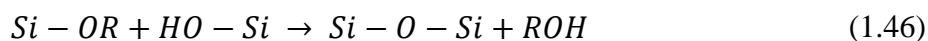
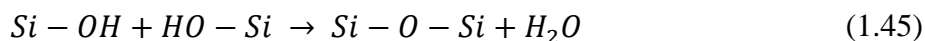


Figura 1-13: Estructura tetraetilortosilicato (TEOS)

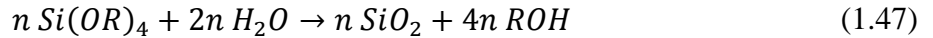
A partir de un iniciador en solución acuosa, por ejemplo el TEOS, comienzan a ocurrir reacciones de hidrólisis de los grupos funcionales:



Donde *R* corresponde a un grupo etil en el caso del TEOS. La hidrólisis no siempre es completa, es decir, solo algunos de los grupos funcionales son hidrolizados. Al mismo tiempo que ocurren la hidrólisis e hidrólisis parcial comienzan a ocurrir las reacciones de condensación entre moléculas, para formar moléculas de mayor peso molecular:



De esta manera, la reacción global es:



Dado que las distintas reacciones ocurren de manera paralela y sin un orden específico, la sílice sintetizada por este método es de naturaleza amorfa. El mecanismo de reacción por el cual ocurren estas reacciones dependerá de la naturaleza ácida o básica del medio acuoso. El ácido o base presente actúa como catalizador de la reacción a través del ión hidronio o del grupo hidroxilo. En catálisis ácida las reacciones de hidrólisis ocurren rápidamente en relación a la condensación, por lo que se genera un gran número de núcleos a partir de los cuales comienzan a formarse partículas, las cuales pueden condensar entre ellas para formar redes interconectadas o geles (Figura 1-14-A). Por otro lado, en condiciones básicas las reacciones de hidrólisis ocurren más lentamente que la condensación, por lo que la polimerización ocurre principalmente por adición de monómeros a moléculas mayores, formando una menor cantidad de partículas, pero de mayor tamaño (Figura 1-14-B). Dado que el interés en esta tesis es producir nanopartículas de sílice se trabajará en condiciones de catálisis básica.

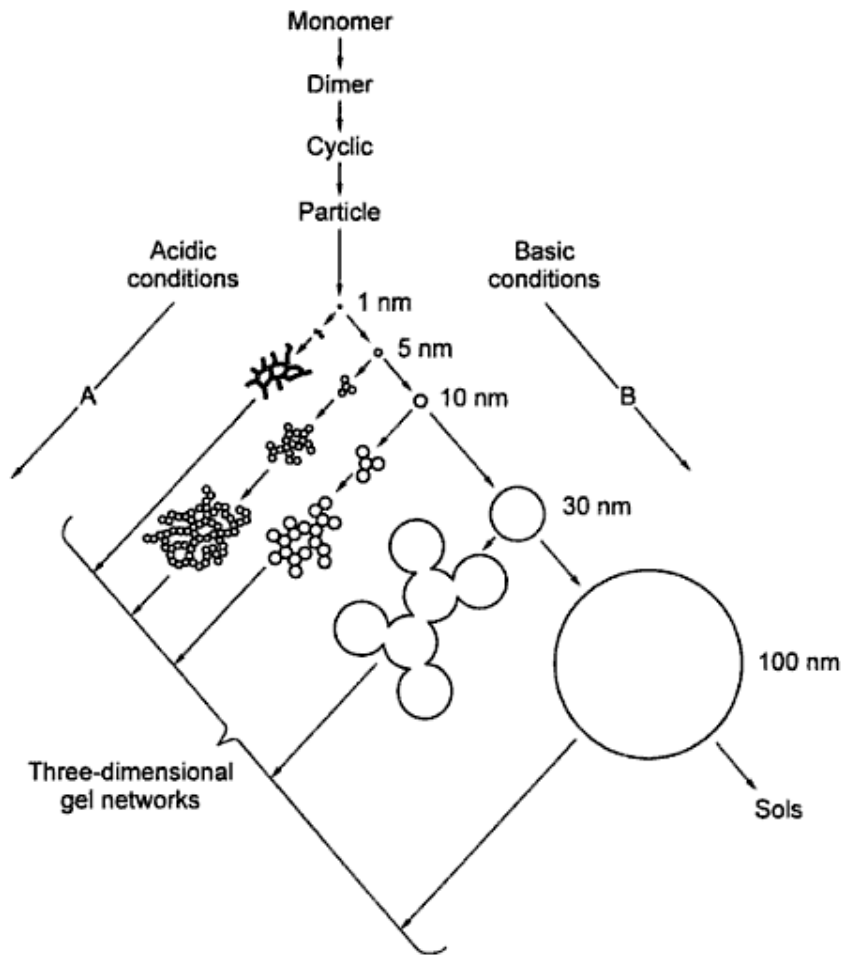
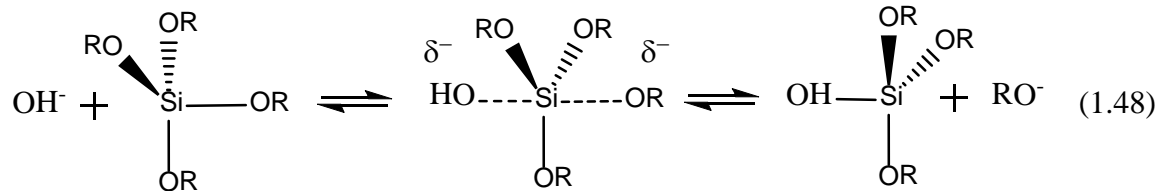
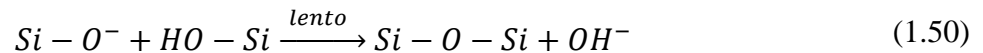
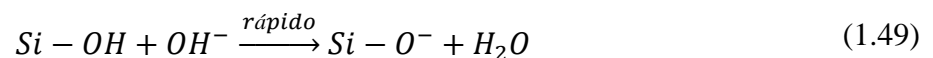


Figura 1-14: Esquema general de polimerización de sílice por sol-gel. En condiciones ácidas (A) y en condiciones básicas (B). (Figura obtenida de [94]).

En catálisis básica, por ejemplo en presencia de NH_4OH , la hidrólisis ocurre mediante un ataque nucleofílico del ion hidroxilo sobre el átomo de silicio, desplazando un grupo OR e invirtiendo el tetraedro (reacción $\text{S}_{\text{N}}2$):



Por otro lado, en medio básico las especies hidrolizadas son ionizadas rápidamente por la presencia de iones hidroxilos generando repulsión entre ellas, por lo que el crecimiento y polimerización ocurre mayormente por adición de monómeros a partículas altamente condensadas en vez de agregación interpartículas:



El mecanismo por el cual ocurren estas reacciones ha sido estudiado por distintos autores, los cuales proponen distintos mecanismos que incluyen reacciones de ataque y sustitución nucleofílica $\text{S}_{\text{N}}2$, e intermediarios penta y hexa-coordinados [94].

1.8 SUPERFICIE DE LA SÍLICE Y MODIFICACIÓN SUPERFICIAL

Como ya se ha mencionado antes, la funcionalidad superficial de las nanopartículas en un nanocompósito polimérico debe ser tomada en consideración, puesto que puede afectar el grado de dispersión del relleno sobre la matriz, afectando las propiedades finales del material [27, 105].

Además, se ha encontrado que la interacción repulsiva entre una matriz altamente hidrofóbica, como es el polipropileno, y la superficie polar de distintas partículas pueden formar espacios intersticiales vacíos, o *voids*, en la interfase polímero-partícula, afectando las propiedades mecánicas y de barrera finales del compuesto [48, 50].

A continuación se hablará brevemente sobre algunas características fisicoquímicas de la superficie de la sílice, así como algunos métodos para modificar su funcionalidad química.

1.8.1. Superficie de la sílice

Como se vio en la sección anterior, la sílice es un polímero inorgánico compuesto por tetraedros SiO_4 interconectados. Sin embargo, en la superficie de la sílice existen distintos grupos terminales, ya sean grupos (o puentes) siloxanos ($\equiv \text{Si} - \text{O} - \text{Si} \equiv$) con el oxígeno en la superficie o grupos silanoles ($\equiv \text{Si} - \text{OH}$). Estos últimos pueden ser divididos en grupos silanoles aislados (o libres), donde el silicio terminal se encuentra unido al *bulk* de la partícula mediante 3 enlaces; grupos silanoles vecinales, donde 2 grupos se encuentran lo suficientemente cercanos para formar un puente de hidrógeno; y los grupos silanoles geminales, donde existen 2 grupos OH terminales unidos al mismo átomo de silicio (Figura 1-15):

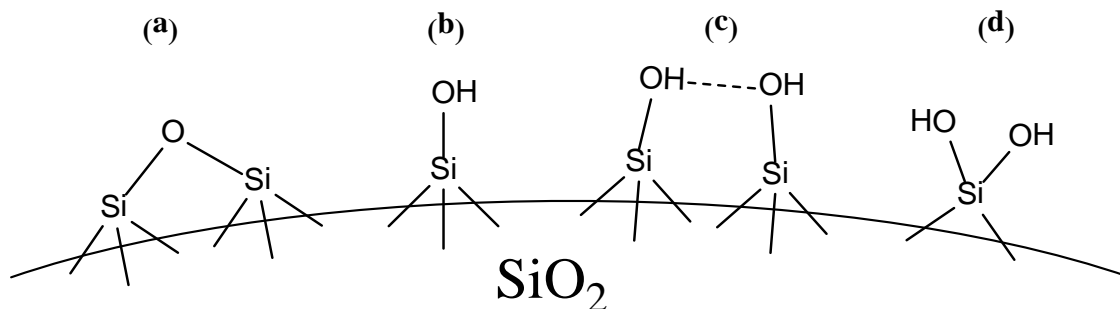


Figura 1-15: Grupos terminales en la superficie de la sílice: **(a)** Puente siloxano, **(b)** silanol aislado, **(c)** silanol vecinal, y **(d)** silanol geminal.

Debido a la naturaleza de los grupos terminales, la superficie de la sílice es polar y altamente higroscópica, es decir, que atrae y absorbe vapor de agua en su superficie. Es por ello que una aplicación muy común de la sílice es su utilización como agente desecante.

La superficie de la sílice puede ser deshidratada y deshidroxilada fácilmente aumentando su temperatura. La deshidratación corresponde a la pérdida de agua fisisorbida sobre la superficie de la sílice mediante un aumento de temperatura, mientras que la deshidroxilación corresponde a la condensación de grupos hidroxilo para formar puentes siloxanos. Ambos procesos son reversibles, aunque la configuración final puede cambiar:

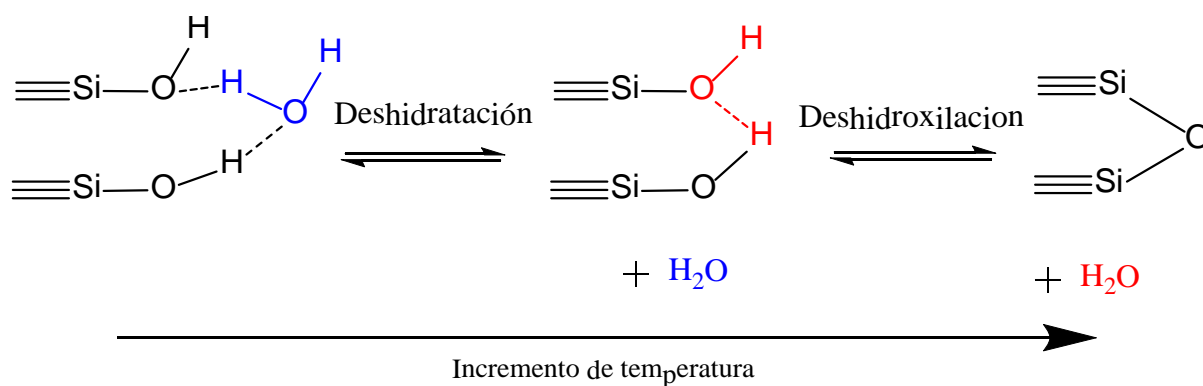


Figura 1-16: Procesos de deshidratación y deshidroxilación de la sílice. Las líneas punteadas corresponden a puentes de hidrógeno [106].

La temperatura exacta a la cual ocurren estos procesos dependerá de distintas variables, como la rampa de calentamiento utilizada, tipo de atmosfera, tamaño y distribución de poros (para sílice porosa), tamaño de partículas, etc.

En general se ha encontrado que en sílice no porosa un calentamiento prolongado a 373K remueve completamente el agua fisisorbida en la superficie de la sílice. Sin embargo, estudios a través de resonancia magnética nuclear (NMR por su sigla en inglés) han demostrado que tratamientos a 373K no solo remueve el agua adsorbida, sino que también remueve parte de los grupos hidroxilos [107]. En la Figura 1-17-a se observa un análisis termogravimétrico de la sílice, donde se aprecia una caída brusca en la corva diferencial (DTG) hasta los 393K, correspondiente principalmente a la pérdida de agua fisisorbida, seguido por una zona amplia correspondiente a la deshidroxilación de la superficie de la sílice.

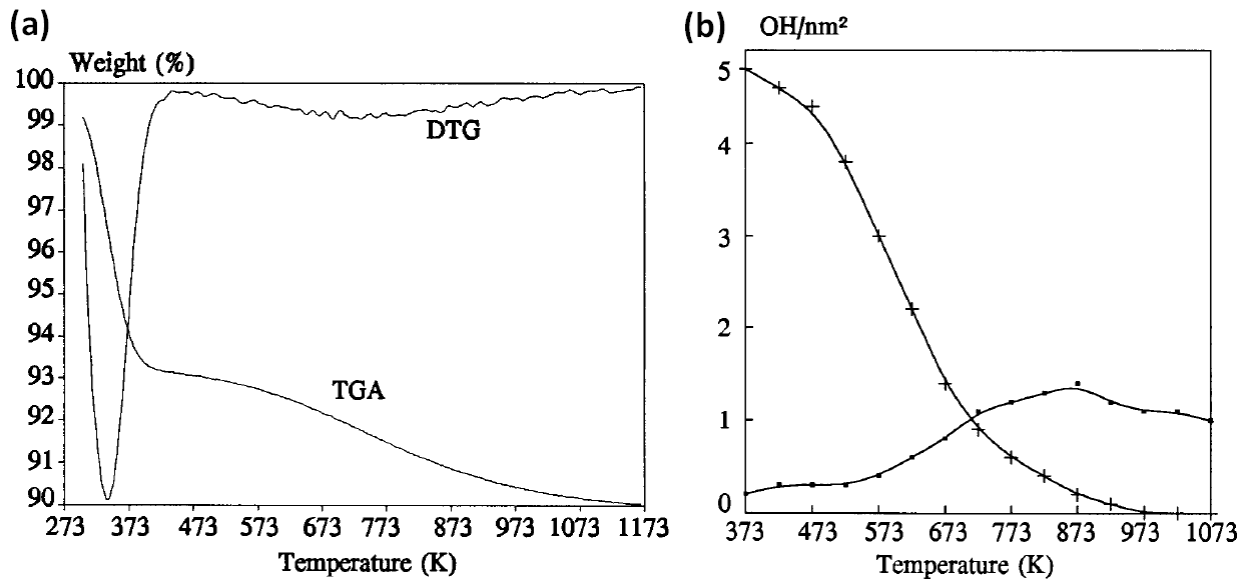


Figura 1-17: Deshidratación y deshidroxilación de la sílice: **(a)** Análisis termogravimétrico (TGA) y termogravimétrico diferencial (DTG) (15 ml/min de N₂, 10°C/min) [106]; **(b)** Número de grupos silanol aislados (•) y vecinales (+) en función de la temperatura obtenidos por integración numérica de datos FTIR [108].

Por otro lado, en la Figura 1-17-b se presenta el número de grupos silanoles aislados y vecinales en la superficie de la sílice en función de la temperatura de tratamiento. Se observa que a bajas temperaturas la superficie de la sílice se encuentra cubierta casi completamente por grupos vecinales, los cuales son eliminados rápidamente al aumentar la temperatura. El número de grupos aislados aumenta a medida que se pierden grupos vecinales, para luego comenzar a decrecer después de los 873K. Este fenómeno puede ser explicado por la reacción de deshidroxilación (Figura 1-18), donde la condensación de silanoles vecinales forma un puente siloxano, a la vez que forma un nuevo grupo silanol aislado:

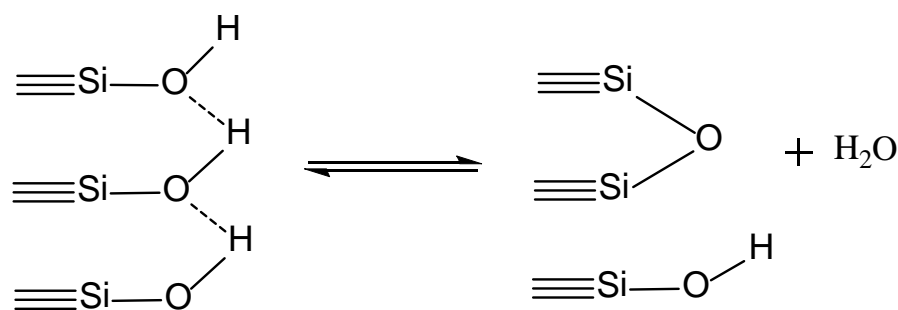


Figura 1-18: Condensación de grupos vecinales [108].

A temperaturas por sobre los 873K existen mayoritariamente grupos silanoles aislados, los cuales condensan junto con grupos cercanos, o por condensación entre grupos de distintas partículas, lo cual lleva a aglomeración de las partículas mediante puentes siloxano.

Como se ha visto, el número de grupos silanol en la superficie de la sílice varía según la temperatura de tratamiento u otros factores. Sin embargo, estudios realizados por Zhuravlev condujeron a la idea que el número de grupos silanoles por nm^2 en una la superficie completamente hidroxilada de sílice amorfa es de hecho constante, con un valor de $4,6 \pm 0,5$ $[\text{OH}/\text{nm}^2]$ [109, 110]. Este valor es una constante fisicoquímica independiente del origen (o método de síntesis) de la sílice o de sus características estructurales (superficie específica, porosidad, tamaño de poro, distribución de poro, etc.) [111].

1.8.2. Modificación de la sílice y agentes de acoplamiento

La dispersión de sílice sobre matrices de poliolefinas no es tarea sencilla. Dada la alta superficie específica de las nanopartículas, por ende alta energía superficial, y debido a la naturaleza polar de la superficie de la sílice, distintos autores han estudiado diversas técnicas y procedimientos de modificación de la sílice y de los polímeros, con el fin de mejorar las interacciones partícula-polímero, mejorando a su vez el grado de dispersión de las partículas en el compuesto y sus propiedades finales.

Polímeros compatibilizantes: Una alternativa muy utilizada es el uso de mezclas poliméricas de polímeros con injertos de grupos funcionales específicos, por ejemplo, anhídrido maleico [13, 17, 62, 112, 113]. La técnica consiste en injertar un grupo funcional a un polímero de características similares a la matriz a utilizar, o bien, copolimerizar monómeros funcionalizados con monómeros de la matriz polimérica. Se busca que el grupo funcional mantenga interacciones con la superficie de las nanopartículas a utilizar, mejorando su dispersión en la matriz. Bikiaris *et al.* encontraron que la utilización de anhídrido maleico injertado en polipropileno puede mejorar la dispersión de nanopartículas de sílice en una matriz de polipropileno, mejorando a su vez las propiedades mecánicas finales del compuesto [62]. La superficie polar de la sílice interactúa con el anhídrido maleico mediante puentes de hidrógeno e interacciones electrostáticas (Figura 1-19). La mayoría de los reportes acerca del uso de anhídrido maleico como agente compatibilizante llegan a la conclusión que éste mejora el grado de

dispersión de las nanopartículas en polipropileno, sin embargo, muchas veces ello se hace a expensas de una disminución en las propiedades mecánicas del material [57].

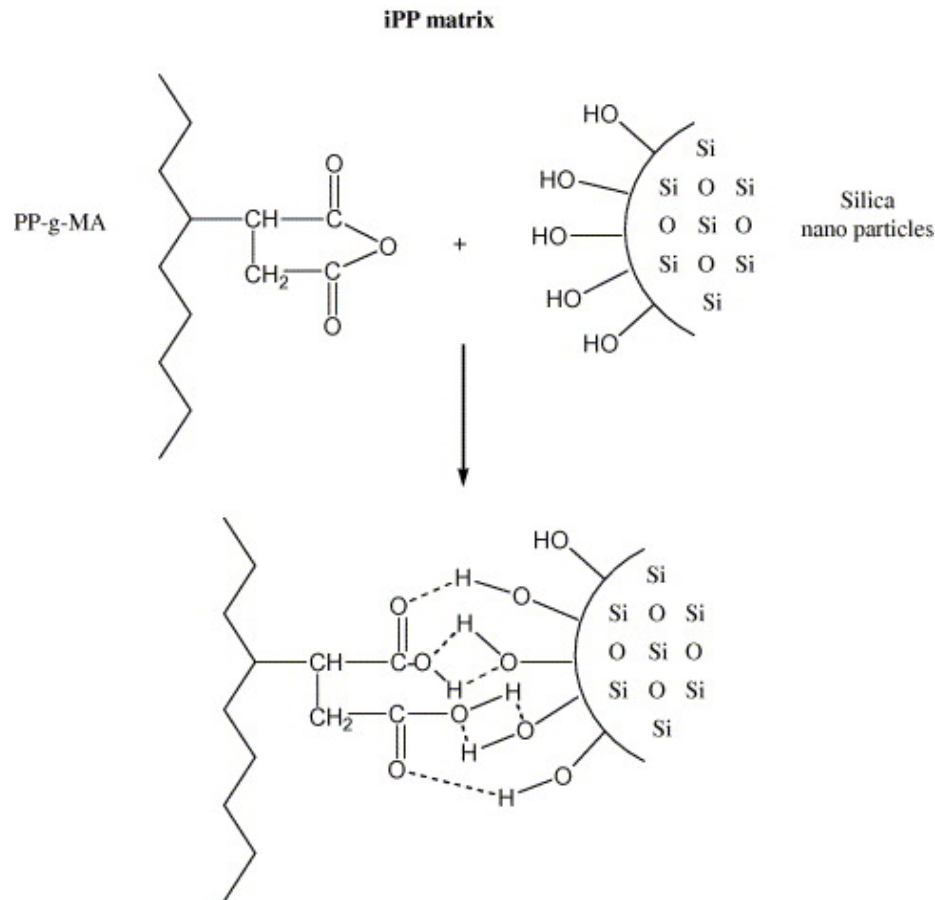
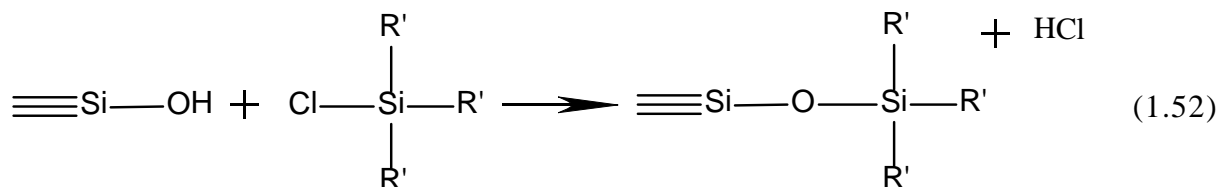
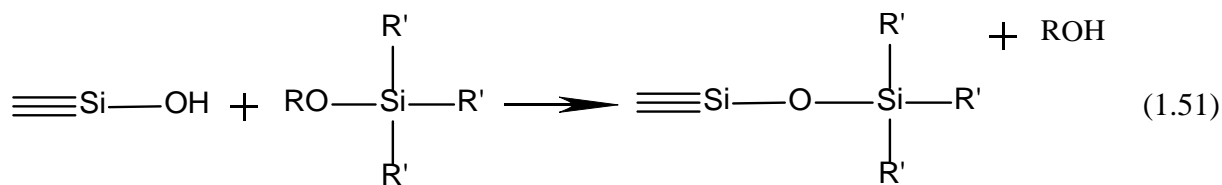


Figura 1-19: Interacción entre anhídrido maleico injertado en polipropileno (PP-g-MA) con nanopartículas de sílice en nanocompósito PP/PP-g-MA/SiO₂ [62].

Modificación superficial de la sílice: En el ítem anterior se mostró como la utilización de matrices poliméricas modificadas pueden mejorar las interacciones polímero-partícula, y el grado de dispersión y propiedades del compuesto. Una alternativa distinta es modificar la superficie de las nanopartículas para hacerlas más compatibles con la matriz. Como se vio anteriormente, la superficie de la sílice se caracteriza por presentar grupos silanoles, los cuales son reactivos a distintos compuestos, como alcoxisilanos (1.51) o clorosilanos (1.52). Distintos estudios se han realizado en cuanto a la reactividad de los grupos silanol en la superficie de la sílice [114-117]. En general se ha encontrado que reacciones con clorosilanos u otros compuestos similares ocurren principalmente en grupos silanol aislados, mientras que la contribución de grupos silanol vecinales es muy baja [118]. La forma en que la sílice reacciona frente a estos compuestos es la misma en que lo hace con la adición de monómeros durante la síntesis en el proceso sol-gel:



Donde los grupos R' pueden ser cadenas de carbono saturadas de distinto tamaño, por ejemplo grupos metilo, etilo, etc., así como grupos vinilo, amino, etc. Este proceso es llamado silanización. De esta forma, la superficie de la sílice queda cubierta por una capa hidrofóbica, la cual puede interactuar con el polipropileno mediante fuerzas de Van der Waals. Ello genera una mejor dispersión de las nanopartículas sobre la matriz polimérica [119], y una mayor adhesión polímero-partícula mejorando propiedades tales como su módulo elástico y cristalinidad [59].

Compuestos surfactantes: Una opción sencilla es la utilización de compuestos surfactantes o detergentes. La principal característica de estos compuestos es que presentan un grupo de naturaleza polar en uno de sus extremos unido a una cadena o “cola” hidrofóbica. El principio para la utilización de estos compuestos en la adsorción preferencial de la cabeza polar sobre la superficie de la sílice por atracción electrostática, mientras la cola hidrofóbica puede interactuar con la matriz polimérica [3]. El agente surfactante puede reducir el nivel de interacción física entre nanopartículas de sílice presentes en un aglomerado, promoviendo su dispersión, a la vez que mejora el nivel de adhesión entre el polímero y las nanopartículas. El estudio de estos compuestos ha estado principalmente centrado en la exfoliación de arcillas naturales por medio intercambio catiónico con surfactantes, principalmente sales de amonio [25, 120-122], mientras que su utilización con nanopartículas de otra naturaleza, como sílice coloidal, ha recibido un menor grado de atención. Una alternativa poco estudiada es la utilización de compuestos llamados “líquidos iónicos” como agentes surfactantes [123]. Estos compuestos se caracterizan por ser compuestos iónicos, los cuales se encuentran en estado líquido a temperaturas por debajo de los 100°C, algunos incluso a temperatura ambiente. Usualmente están compuestos por un catión de naturaleza orgánica, el cual puede tener cadenas orgánicas de tamaños variados (1 – 20+ carbonos), y un anión (o contra ión) que puede ser inorgánico. Algunas de sus características son: estables frente a la humedad y el aire, resistentes al fuego, térmicamente estables, presión de vapor despreciable, ventanas electroquímicas anchas, alta conductividad y movilidad iónica y buenos solventes para una amplia variedad de compuestos orgánicos e inorgánicos [124]. En la Figura 1-20 se muestra como un líquido iónico puede ser utilizado como agente surfactante y compatibilizante para nanocompuestos de sílice y poliolefinas. El grupo aniónico interactúa con los grupos silanoles en la superficie de la sílice, mientras que la cola apolar del catión puede interactuar con la matriz polimérica.

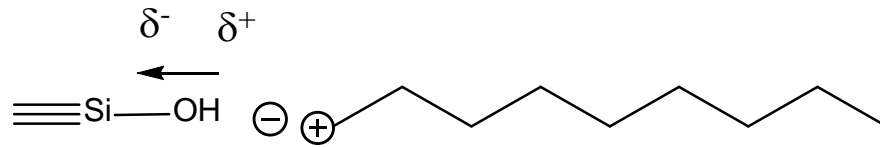


Figura 1-20: Esquema adsorción preferencial de líquidos iónicos sobre la superficie de la sílice por atracción electrostática.

Capítulo 2. OBJETIVOS

2.1 OBJETIVO GENERAL

Estudiar el efecto de la incorporación de nanopartículas de sílice de distintos tamaños y funcionalidad superficial sobre las propiedades del polipropileno.

2.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS

- Sintetizar nanopartículas esféricas de sílice de distintos tamaños mediante el método sol-gel.
- Modificar la superficie de las nanopartículas de sílice por medio de clorosilanos y por acción de compuestos surfactantes como líquidos iónicos.
- Caracterizar las nanopartículas de sílice sintetizadas y modificadas.
- Preparar nanocompuestos de polipropileno con las partículas sintetizadas y modificadas mediante el método de mezcla en estado fundido.
- Medir y analizar las propiedades mecánicas, térmicas y de barrera de los nanocompuestos preparados.

Capítulo 3. PARTE EXPERIMENTAL

3.1 MATERIALES Y MÉTODOS

Se describen a continuación los materiales utilizados, así como los procedimientos y técnicas de caracterización utilizadas así como el estudio de las distintas propiedades de los materiales.

3.1.1. Síntesis nanoesferas de sílice vía sol-gel

El método adoptado se encuentra basado en el trabajo realizado por Chen *et al.* [96], y consiste en la preparación y mezcla de 2 soluciones. La primera solución contiene tetraetilortosilano (TEOS) como precursor de la reacción, y 90% del volumen total de etanol absoluto. La segunda solución contiene agua, amoníaco (25%) y el etanol restante. Se calientan ambas soluciones a 50°C mediante un baño calefactor, para posteriormente adicionar la primera solución a la segunda gota por gota. Una vez terminada de adicionar la segunda solución se mantiene en agitación constante a 50°C por 5 h.

Al finalizar la reacción se evapora el solvente a 120°C por 5 horas en vacío, dejando un polvo blanco que corresponde a las nanoesferas de sílice. El polvo es homogeneizado en un molino analítico a 10°C, y es posteriormente calcinado a 400°C por 8 h para eliminar restos de solvente y reactivos sin reaccionar. Inicialmente se realizaron reacciones a pequeña escala (50 ml TEOS), con el fin de estudiar el método de síntesis, para posteriormente pasar a síntesis a escala mayor (290 ml TEOS).

3.1.2. Modificación de nanoesferas de sílice con alquilclorosilanos

Se utilizó trimetilclorosilano (TMCS) y dimetiloctilclorosilano (DMOCS) como reactivos modificantes. Las nanoesferas de sílice son previamente calcinadas a 400°C bajo vacío por 5 h en un balón de fondo redondo sellado, con el fin de remover toda el agua absorbida e isomerizar los grupos silanoles en grupos silanoles aislados, los cuales son más reactivos.

Posteriormente se deja enfriar y se adiciona heptano como solvente y medio de reacción (50 ml heptano : 1 g SiO₂), y es sonicado por 20 min para dispersar la sílice. Seguido de esto se adiciona el agente modificante correspondiente manteniendo una atmósfera inerte de N₂ dentro del recipiente cerrado. Para la modificación con TMCS la reacción ocurre a 50°C bajo agitación constante por 24 h, mientras que con DMOCS ocurre bajo reflujo (~100°C) por 24 h. Una vez transcurrido ese tiempo la mezcla es lavada y centrifugada para separar las nanopartículas del solvente, y eliminar reactivos sin reaccionar. Finalmente, el polvo es secado a 150°C bajo vacío para eliminar el solvente restante.

3.1.3. Modificación de nanoesferas de sílice con líquidos iónicos

Se utilizaron 3 líquidos iónicos (Lis) distintos para modificación de la sílice. Estos fueron sintetizados y caracterizados en el Instituto de Química de la Universidad Federal de Rio Grande do Sul (UFRGS), Porto Alegre, Brasil. La síntesis de estos compuestos puede ser encontrada en literatura [124, 125].

Tabla 3-1: Líquidos Iónicos utilizados para modificación de nanopartículas de SiO₂

Nomenclatura Muestra	Fórmula Química	Catión	Anión	Peso Molecular [g/mol]	Estado (25°C/ 1 atm)
IL4	[C ₈ H ₁₅ N ₂] [BF ₄]	1-Butil-3-Metilimidazolio	Tetrafluoroborato	226,02	Líquido
IL10	[C ₁₄ H ₂₇ N ₂] [BF ₄]	1-Decil-3-Metilimidazolio	Tetrafluoroborato	310,18	Líquido
IL16	[C ₂₀ H ₃₉ N ₂] [BF ₄]	1-Hexadecil-3-Metilimidazolio	Tetrafluoroborato	394,34	Sólido

En primer lugar se seca el LI a 80°C en vacío por 5 horas, con el fin de remover toda el agua absorbida. La sílice a su vez se seca en vacío a 150°C por 5 hrs. Posteriormente se diluye en acetona (50% del total) un equivalente de $3,2 \times 10^{-4}$ [mol IL/1 g SiO₂] del LI correspondiente, mientras que la sílice se diluye en la acetona restante (10 ml acet./1 g SiO₂). Se mezclan ambas soluciones y se mezcla sonicando, en un equipo *Sonics Vibra Cell*, por pulsos de 10 segundos con una potencia de 5 watt durante 20 minutos. Finalmente el solvente es evaporado a 50°C en vacío dejando un polvo blanco, el cual es homogeneizado en un mortero de ágata.

3.1.4. Preparación de Nanocompósitos

Se utilizó polipropileno (PP) H401 (Mw: 290 Kg/mol; MFI: 7,5 g/10 min) como matriz polimérica, adquirido de Brasquem. Se seca previamente la sílice a 120°C en vacío durante 4 h. Se utilizó el método de mezcla en estado fundido, en un mezclador discontinuo Brabender Plasti Corder de doble tornillo (capacidad 40 cm³). El método consiste en adicionar todos los componentes dentro de la cámara a 190°C (30°C por sobre el punto de fusión del PP), y mezclar mediante agitación mecánica generada por el doble tornillo de la cámara a 110 RPM durante 10 min. Una vez concluido este tiempo se retira el material fundido y se prensa en frío (8 Ton) para solidificar la muestra. Además del PP y las nanopartículas de sílice se adicionó aprox. 30 mg de un agente antioxidante (mezcla de productos Irganox 1010 e Irgafos 168 en proporción 2:1) con el fin de evitar la oxidación del PP.

3.1.5. Preparación de muestras para análisis

Todas las muestras para análisis fueron preparadas por prensado en fundido en una prensa hidráulica HP con sistema de calentamiento, modelo D-50, y sistema de enfriamiento por agua. La muestra es fundida a 190°C en un molde adecuado y se prensa a 50 bar, para luego activar el sistema de enfriamiento por agua y solidificar las muestras. Para ensayos de tracción-deformación se utilizó un molde de 1 mm de espesor, mientras que para ensayos de permeabilidad y transmisión de vapor de agua se utilizó un espesor de 0,2 mm.

3.2 TÉCNICAS DE CARACTERIZACIÓN

A continuación se presenta una lista y explicación de las técnicas de caracterización utilizadas tanto para las nanopartículas sintetizadas con y sin modificación, y los nanocompuestos producidos.

3.2.1. Microscopía de transmisión electrónica (TEM)

Para caracterizar las nanopartículas sintetizadas se utilizó un Microscopio de Transmisión Electrónica JEOL 1011 operado a 100 kV. Se midió el tamaño y distribución de tamaños de las nanopartículas. Para ello las nanopartículas de sílice fueron suspendidas en etanol absoluto y sonicadas por 2 horas para ser posteriormente depositado 1 ml de la suspensión directamente sobre la grilla.

Para la caracterización de nanocompuestos se utilizó también TEM para ver la dispersión y distribución de las nanopartículas sobre la matriz de PP. Las muestras preparadas con un molde por prensado en fundido (190°C), y posteriormente fueron cortadas y puestas sobre una grilla.

3.2.2. Sortometría y superficie específica

Para las nanopartículas sintetizadas se utilizó un análisis de sortometría, con el cual mediante el ajuste “Brunauer-Emmett-Teller” (BET) se determinaron las isothermas de adsorción de gas nitrógeno para medir superficie específica, porosidad y diámetro medio de poro de las nanopartículas sintetizadas.

3.2.3. Análisis termogravimétrico (TGA)

Se utilizó análisis termogravimétrico para determinar las propiedades térmicas de las nanopartículas de sílice, así como para comprobar y cuantificar la incorporación en las modificaciones realizadas mediante alquilelorosilanos y líquidos iónicos. Para los

nanocompósitos se utilizó también este análisis a fin de estudiar las propiedades térmicas de los nanocompósitos y determinar su temperatura de degradación. Se utilizó un equipo SDT(TGA-DSC) Q600 thermal analyzer a 20 °C/min bajo atmósfera de N₂.

3.2.4. Análisis elemental

Se utilizó la técnica de análisis elemental a fin de estudiar la modificación de nanopartículas de sílice por clorosilanos, y cuantificar la incorporación de grupos orgánicos en la superficie de la sílice. En particular se midió el contenido de carbono de las muestras de sílice modificada y sin modificar. Se utilizó un equipo Leeman Labs Inc. CE440 elemental analyzer y Control Equipment Corporation 440 elemental analyzer. Las pruebas fueron realizadas en la Facultad de Química de la Pontificia Universidad Católica de Chile.

3.2.5. Resonancia magnética nuclear (NMR)

Esta técnica fue utilizada con el fin de analizar las nanopartículas sintetizadas y modificadas. Específicamente se utilizó la técnica espectrométrica ²⁹Si Cross Polarized Magic Angle Spinning Nuclear Magnetic Resonance (²⁹Si CP MAS NMR), con el fin de identificar los distintos grupos silanoles presentes en la sílice, así como la incorporación de alquilsilanos en la superficie de las partículas modificadas. Las pruebas fueron realizadas en Materials Research Laboratory (MRL) de la Universidad de California, Santa Bárbara (UCSB). Se utilizó un equipo Bruker AVANCE 300 spectrometer equipado con una sonda de 4 mm con doble resonancia de banda ancha, y velocidad de giro de 10 KHz.

3.3 PROPIEDADES DE NANOCOMPÓSITOS

3.3.1. Ensayo Tracción-Deformación

Las propiedades mecánicas de los materiales se determinaron mediante ensayos de tracción-deformación, en un dinamómetro HP Instron D-500, a una velocidad de deformación de 50 mm/min a temperatura ambiente. Las muestras fueron preparadas cortando probetas de ensayo desde una placa de 1 mm de espesor, utilizando un molde de acero según la norma ASTM D638 [126]. Se realizó un mínimo de 4 ensayos por material, de lo cual se reporta el valor promedio.

3.3.2. Permeabilidad al oxígeno

Para la determinación de propiedades de barrera se utilizó el método del Tiempo de Retardo (*Time Lag*), con oxígeno como gas permeante. El método consiste en aislar 2 cámaras separadas por una película del material a analizar (Figura 3-1-a). En la primera cámara se

introduce el gas permeante a una presión determinada (P_0), mientras en la segunda cámara se mantiene a una presión cercana al vacío. Se registra el aumento de presión en la segunda cámara con respecto al tiempo y se construye un grafico de éste (Figura 3-1-b).

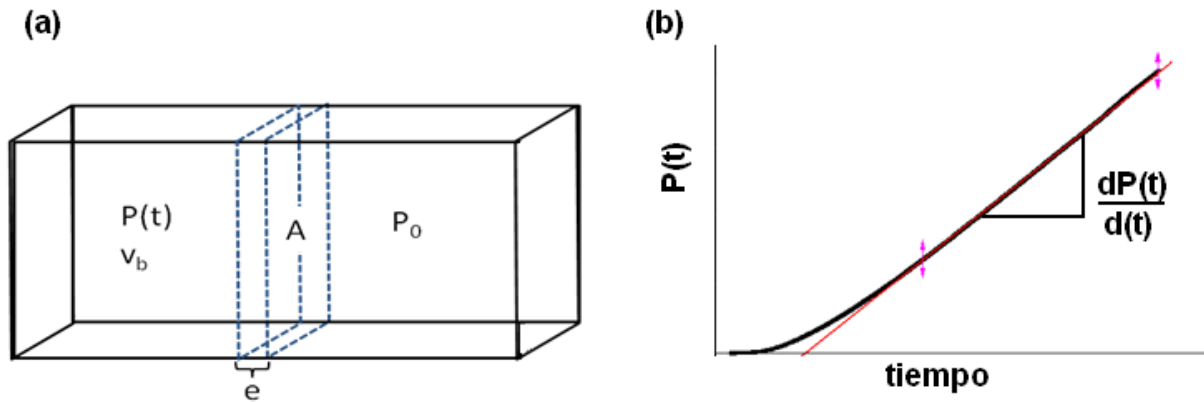


Figura 3-1: **(a)** Esquema celda de permeabilidad, **(b)** Determinación de pendiente en flujo estacionario.

Una vez alcanzado el estado de flujo estacionario se calcula la pendiente de la zona lineal y se determina la permeabilidad (K) del material mediante la Ecuación (3.1).

$$K = \left(\frac{v_b \cdot e}{A \cdot R \cdot T \cdot P_0} \right) \left(\frac{dP(t)}{dt} \right) \quad (3.1)$$

Donde v_b es el volumen de la cámara de baja presión, e es el espesor de la muestra, A corresponde al área efectiva de la muestra, R es la constante universal de los gases, T es la temperatura, P_0 es la presión en la cámara de alta presión, y $dP(t)/dt$ es la pendiente del gráfico en estado de flujo estacionario. Mayor información sobre este método puede ser encontrado en [127].

3.3.3. Permeabilidad al vapor de agua (WVP)

Para el estudio de velocidad de permeabilidad al vapor de agua se utilizó el método del “Vaso Seco” (*Dry Cup Method*). La técnica consiste en cubrir un recipiente sellado herméticamente con una película del material en estudio. Al interior del recipiente se colocan aprox. 2 g de pentóxido de fósforo como agente desecante, y es dispuesto el recipiente dentro de una cámara acrílica cerrada con una humedad relativa de 90% ($\pm 2\%$) y una temperatura de 25°C. Utilizando una balanza analítica se mide la masa total del recipiente diariamente por un período de 2 semanas. El aumento en la masa total del recipiente corresponde al vapor de agua que ha permeado a través de la muestra y fue absorbido por el agente desecante, con lo cual se construye

un gráfico con el aumento relativo de masa en el tiempo, y se calcula la pendiente. Mediante la Ecuación (3.2) se calcula la permeabilidad al vapor de agua (WVP):

$$WVP = \frac{e}{A \cdot P_{sat} \cdot RH} \left(\frac{dm}{dt} \right) \quad (3.2)$$

Donde e corresponde al espesor de la muestra, A es el área efectiva de la muestra, P_{sat} es la presión de saturación del agua a la temperatura de análisis, RH es la humedad relativa dentro de la cámara y dm/dt es la pendiente del gráfico de masa vs tiempo. Mayor información sobre este método puede ser encontrado en [51, 128].

3.3.4. Microscopía óptica y cristalización del polipropileno

Se utilizó un microscopio Leika DML con luz polarizada, provisto de una estación de calentamiento Linkam Scientific Instrument TMS 94 controlada por un sistema Linkam LTS 350. Se tomaron muestras de polímero con un espesor aproximado de 0,01 mm sobre un portauestras de vidrio, las cuales fueron calentadas a 200°C por 5 min para asegurar fusión completa de las zonas cristalinas. Posteriormente se enfrió la muestra a una velocidad de 15°C/min hasta alcanzar la temperatura de cristalización isoterma (138°C). Esta temperatura se mantuvo constante por al menos 30 min, y fueron tomadas fotografías en intervalos de aprox. 2 min con una cámara digital Canon Power Shot A630 acoplada al microscopio.

Capítulo 4. RESULTADOS

A continuación se presentarán los principales resultados obtenidos en este trabajo de tesis, los cuales fueron clasificados en 6 áreas: La síntesis y caracterización de nanoesferas de sílice, la modificación superficial de la sílice, la preparación de nanocompósitos por el método de mezcla en estado fundido y finalmente el estudio de sus propiedades mecánicas, de barrera y térmicas. En la Figura 4-1 se presenta un índice esquemático de esta sección.

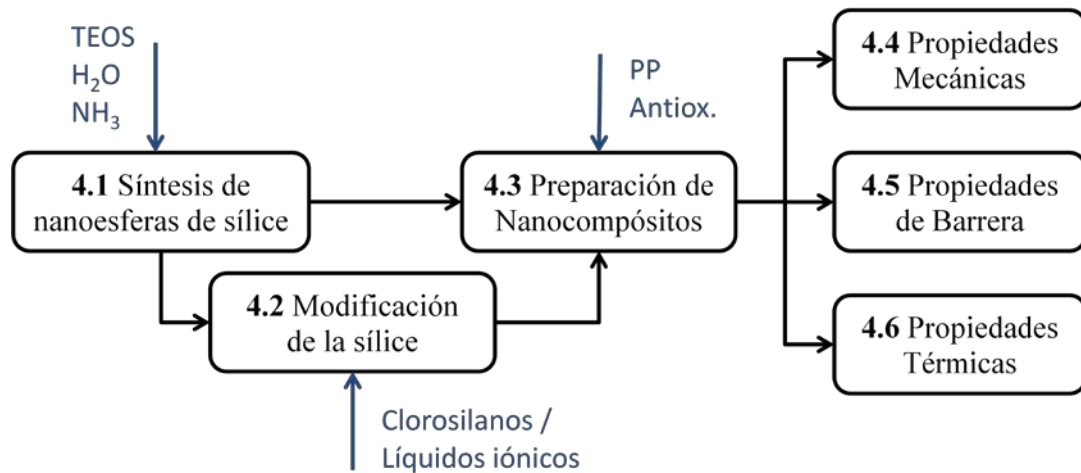


Figura 4-1: Índice esquemático de resultados

4.1 SÍNTESIS DE NANOESFERAS DE SÍLICE

El objetivo principal de esta sección es establecer un método de síntesis de nanoesferas de sílice de distinto tamaño, para ser utilizadas posteriormente como relleno en una matriz de polipropileno. Para ello se realizó en primera instancia una síntesis a pequeña escala con el fin de establecer una metodología que permita obtener de forma reproducible nanoesferas de tamaño controlado. En base a esto se realizó una síntesis a escala mayor, para producir una cantidad suficiente de sílice para la fabricación de nanocompósitos poliméricos. Finalmente se estudió el efecto de la calcinación sobre la integridad física y composición química de las nanoesferas, a fin de asegurar un producto libre de especies orgánicas, y estudiar posteriormente el efecto de la modificación superficial de éstas.

4.1.1. Síntesis a pequeña escala

Inicialmente se realizaron 4 síntesis de nanoesferas a pequeña escala, basadas en el trabajo realizado por Chen *et al.* [96]. Se utilizó un volumen de 30 ml de TEOS por síntesis, y variando la razón molar NH_3/TEOS para control de tamaño de nanoesferas.

En la Figura 4-2 se presentan imágenes de TEM de las nanopartículas sintetizadas. Se encontró que variando la razón NH_3/TEOS , y por tanto el pH del medio de reacción, el tamaño final de las nanopartículas de sílice varía. Una mayor concentración de amoníaco significa un medio más alcalino, en el cual las nanoesferas crecen principalmente por adición de monómeros a moléculas mas condensadas, se traduce en esferas de mayor tamaño. En todos los casos se encontró que las partículas sintetizadas tienen una geometría esférica de distribución monomodal (partículas de tamaño similar), sin embargo, para el caso (C) se encontró que las esferas se encontraban en dos fases de tamaños distintos (bimodal).

Las partículas de menor tamaño se encuentran mayormente aglomeradas (casos (A) y (B)), mientras que las de mayor tamaño se encuentran principalmente como partículas aisladas (casos (C) y (D)). Las partículas más pequeñas tienen una superficie específica (razón superficie/volumen) mayor, por lo que la atracción electrostática por fuerzas intermoleculares, como puentes de hidrógeno, es mayor. Es posible que estas partículas se encuentren unidas por medio de puentes siloxano, generados durante el proceso de síntesis a pH bajo por condensación entre las partículas. En el caso (B) se encuentra una mayor cantidad de partículas aisladas, sin embargo, los aglomerados tienen un mayor tamaño mayor y con una densidad de partículas mayor que en el caso (A). En el caso (C) se encontró que la fase de menor tamaño se encuentra principalmente como partículas de menor tamaño unidas a la superficie de las partículas mayores. Finalmente, en las partículas de mayor tamaño con distribución monomodal (caso (D)) se observa que las partículas se encuentran principalmente aisladas, únicamente en algunos casos existen aglomerados de 2 o 3 partículas.

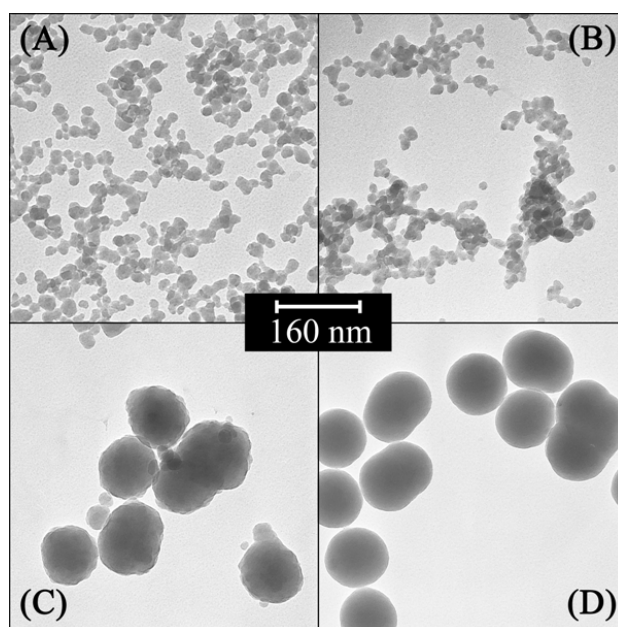


Figura 4-2: Imágenes TEM de nanoesferas de sílice sintetizadas.
Razón NH_3/TEOS : (A) 0,03; (B) 0,1; (C) 0,15; (D) 0,35.

En la Tabla 4-1 se presentan los resultados obtenidos para el tamaño de partícula analizado por microscopía electrónica de transmisión (TEM).

Tabla 4-1: Resumen de tamaños según TEM para nanoesferas de SiO₂ sintetizadas.

Nomenclatura	Razón NH ₃ /TEOS	Distribución de tamaños	Tamaño Fase Principal (2 ^a fase) [nm]
A	0,03	Monomodal	22 ± 4,3
B	0,1	Monomodal	19 ± 3,5
C	0,15	Bimodal	113 ± 13,5 (34 ± 10,8)
D	0,35	Monomodal	113 ± 10,0

Para la obtención de una mayor cantidad de nanopartículas, necesaria para la preparación de nanocompósitos, y dados los resultados recientemente presentados, fueron elegidas las síntesis (A) y (D).

4.1.2. Síntesis a escala mayor

El volumen de reacción fue aumentado hasta 10 veces (290 ml TEOS) manteniendo las proporciones de reactivos y solventes, y cada reacción fue realizada varias veces a fin de asegurar que el proceso sea repetible y reproducible. A partir de ahora las nanopartículas sintetizadas (A) y (D) serán llamadas NS20 y NS100 respectivamente (NS corresponde a la abreviación de “nanosílice”, mientras que el número corresponde al tamaño aproximado en nanómetros).

Se realizaron al menos 3 procesos síntesis en casa caso, y se encontró que ambas síntesis son altamente repetibles, incluso a escalas mayores. La repetibilidad se analizó según imágenes obtenidas vía TEM, en las que se observó que el tamaño y distribución de nanopartículas no cambió al aumentar la escala de la reacción o al repetirla.

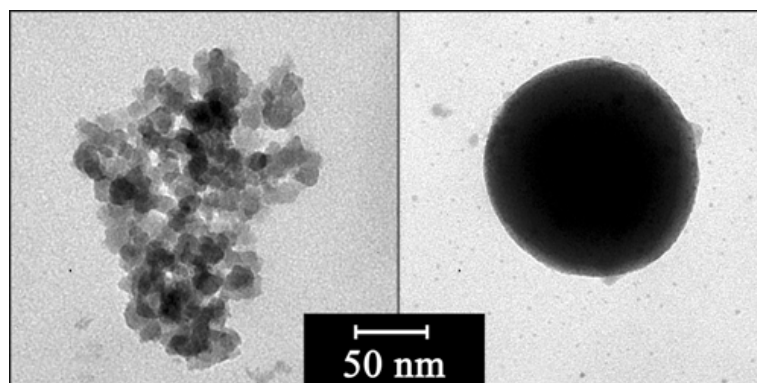


Figura 4-3: Detalle imágenes TEM para nanosílice sintetizada a escala mayor. A la izquierda NS20; a la derecha NS100.

La sílice sintetizada fue estudiada vía sortometría mediante curvas isotérmicas de adsorción, haciendo uso del ajuste “Brunauer-Emmett-Teller” (BET), con el fin de medir la superficie específica de las nanoesferas, así como la porosidad de estas. En la Tabla 4-1 se observan los principales resultados de éste análisis:

Tabla 4-2: Análisis superficie específica y distribución de poros.

Muestra	Tamaño TEM [nm]	Superficie BET Total [m ² /g]	Superficie externa [m ² /g]	Superficie interna [m ² /g]	Volumen de poro [cm ³ /g]	Tamaño BET [nm] *
NS20	22	292,8 (±0,8)	257	30,2	0,01	7,9
NS100	113	40,9 (±0,6)	33,1	8,6	0,004	54,3

* Tamaño BET: calculado en base a la superficie BET total, asumiendo partículas esféricas de tamaño uniforme.

Se puede observar que la superficie de las partículas de menor tamaño tienen una superficie específica mayor, dado que el área expuesta por unidad de volumen es inversamente proporcional al volumen de una esfera ($A/V \sim 1/d$). Se observa también que el área expuesta corresponde principalmente a la superficie externa, y la contribución del área interna de poros es muy pequeña. De hecho el volumen de poro también es muy pequeño, y probablemente esté compuesto principalmente por el espacio entre partículas contiguas. En base a la superficie específica obtenida por ajuste BET se calculó el diámetro medio de partícula (asumiendo partículas perfectamente esféricas) obteniéndose un tamaño de partícula menor al observado por imágenes TEM. Ello, sumado a la baja porosidad de las partículas, significa que las partículas no son perfectamente esféricas, sino que presentan una superficie rugosa.

4.1.3. Calcinación de nanopartículas

Un objetivo de este trabajo es estudiar el efecto de la funcionalidad superficial de la sílice sobre las propiedades de nanocompuestos de PP, por lo que es necesario asegurar, en primera instancia, que la superficie de la sílice sin modificar se encuentre libre de grupos orgánicos y restos de solvente remanentes de la síntesis de éstas, principalmente los grupos etoxi no hidrolizados.

Para ello se plantea como alternativa calcar las partículas a alta temperatura (400°C, 8 hrs), con el fin de oxidar completamente los grupos funcionales presentes en su superficie. Sin embargo, es posible que durante el proceso de calcinación ocurran reacciones en estado sólido, principalmente la condensación de grupos silanoles entre partículas, lo cual puede afectar la integridad morfológica de las partículas, formando aglomerados. En la Tabla 4-3 se presentan resultados sobre el efecto de la calcinación sobre la superficie específica y el contenido de carbono de las muestras, medido por análisis elemental.

Tabla 4-3: Efecto de la calcinación de las nanopartículas sobre superficie específica y contenido de carbono.

Muestra	Superficie BET- sin calcinar [m ² /g]	Superficie BET- calcinado [m ² /g]	Contenido de carbono- sin calcinar (%)	Contenido de carbono- calcinado (%)
NS20	292,8 (±0,8)	287,2 (±0,7)	7,07%	0,91%
NS100	40,9 (±0,6)	41,7 (±0,2)	1,95%	0,44%

Según lo observado en Tabla 4-3, para la superficie específica de las partículas NS100 se tiene que la superficie específica no cambia mayormente tras el proceso de calcinación, por lo que se puede concluir que no hubo condensación entre partículas durante el proceso de calcinado, que pudiese formar aglomerados mediante puentes siloxano. Además se puede apreciar que el contenido de grupos orgánicos previo a la calcinación es bastante elevado, especialmente para las nanopartículas de menor tamaño. Al ocurrir la reacción a un pH menor la cinética, catalizada por grupos hidroxilo provenientes de la base, ocurre más lentamente por lo que es posible que quede una mayor cantidad de grupos etoxi sin hidrolizar. Además, al tener una superficie mayor la cantidad de estos grupos será mayor, y los sitios disponibles para la adsorción de solvente también es mayor. Posterior al calcinado se observa que el contenido de átomos de carbono disminuye considerablemente hasta valores cercanos a cero, lo que significa que el proceso de calcinación es efectivo en la eliminación del solvente y oxidación los grupos orgánicos remanentes no hidrolizados en la superficie de la sílice.

4.2 MODIFICACIÓN DE LA SÍLICE

Se realizaron 2 tipos de modificación para las nanopartículas con el fin incluir grupos orgánicos en su superficie, disminuyendo su hidrofiliidad y promoviendo las interacciones entre la sílice y el polipropileno. De esta manera se espera mejorar la dispersión y las propiedades finales del compuesto. Las modificaciones realizadas fueron mediante reacciones de silanización por medio de clorosilanos, y por acción de grupos detergentes como los líquidos iónicos. A continuación se presentan los principales resultados obtenidos así como la caracterización de la sílice modificada por ambos medios.

4.2.1. Modificación por clorosilanos

Se utilizaron compuestos modificantes con cadenas carbonadas de distinto tamaño: el trimetilclorosilano (TMCS) y dimetiloctilclorosilano (DMOCS). Este tipo de reacciones o modificaciones las llamaremos reacciones de *grafting* (en español significa “injerto”), pues consiste básicamente en enlazar o injertar grupos modificantes sobre la superficie del sólido.

Los grupos orgánicos injertos reemplazan grupos silanoles (Si-OH), cambiando la naturaleza polar de la superficie de la sílice y entregando una mayor hidrofobicidad. De esta manera la interacción repulsiva de la sílice y el polipropileno cambia por una interacción

atractiva mediante fuerzas de Van der Waals entre la matriz de PP y los grupos orgánicos del modificador. En la Figura 4-4 se presenta un esquema para la modificación de la superficie de la sílice mediante reacciones de *grafting* con clorosilanos.

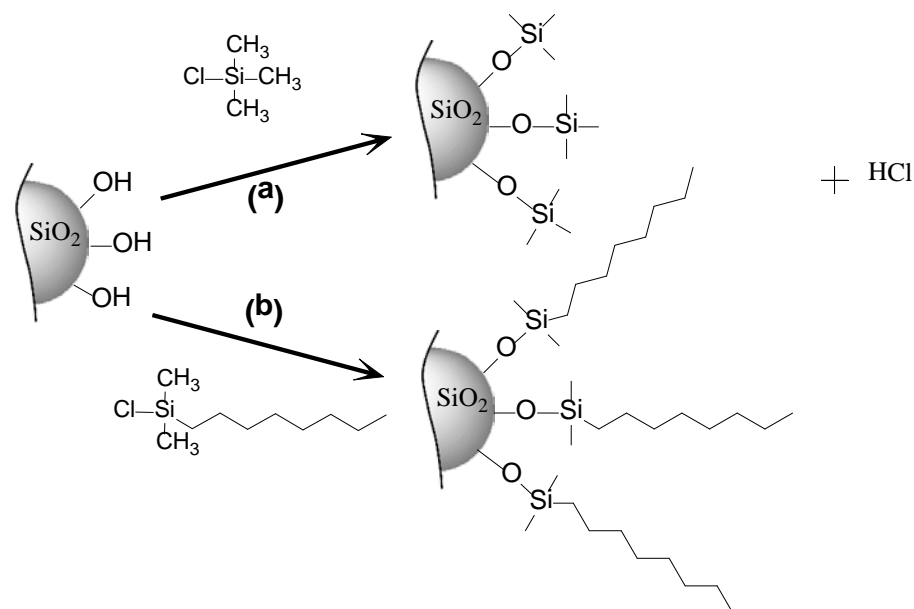


Figura 4-4: Esquema modificación superficial de nanopartículas de sílice por clorosilanos: **(a)** TMCS, **(b)** DMOCS.

Las nanopartículas sin modificar y modificadas por este medio fueron caracterizadas por distintos medios a fin de establecer la adición efectiva de cadenas orgánicas a la superficie de la sílice. En primer lugar se estudió en contenido de carbono por análisis elemental de las nanopartículas modificadas y sin modificar, a fin de cuantificar la eficiencia de la reacción y la integración de clorosilanos en la superficie de la sílice.

Tabla 4-4: Contenido de carbono de nanopartículas de sílice sin modificar y modificadas por clorosilanos.

Muestra sílice	Modificador	Contenido de carbono (%)
NS20	-	0,91%
	TMCS	3,04%
	DMOCS	4,74%
NS100	-	0,44%
	TMCS	0,63%
	DMOCS	2,92%

En la Tabla 4-4 se puede apreciar que el contenido de carbono en las muestras modificadas es mayor a la sílice sin modificar. El carbono en las muestras sin modificar puede

provenir de grupos etoxi no hidrolizados u oxidados durante la síntesis y calcinación de las nanopartículas, así como trazas de solvente (etanol) o gases adsorbidos en su superficie como dióxido (CO₂) o monóxido de carbono (CO). Si bien el contenido de carbono en las nanopartículas modificadas no llega a ser muy alto, usualmente la silanización por medio de reacciones *grafting* en estado sólido de la sílice resulta en porcentajes bajos de carbono, dado que la disponibilidad de grupos silanoles se encuentra restringida tanto en cantidad como en accesibilidad. En un estudio similar, Brambilla *et al.* encontraron que el grado de incorporación del octadeciltrimetoxisilano (ODS) depende de la temperatura de pretratamiento de la sílice, logrando la mayor incorporación con un pretratamiento a 100°C, el cual alcanzó un contenido de carbono del 3,5% [129].

Es importante notar que las nanopartículas de menor tamaño (NS20) incorporan una mayor cantidad de carbono debido a que tienen una mayor superficie, y por tanto un mayor número de sitios disponibles para la incorporación de modificadores. Además, las nanopartículas modificadas con DMOCS presentan un mayor contenido de carbono en relación al modificador TMCS, principalmente debido a la presencia del grupo octilo en el primero, mientras que el segundo solo presenta grupos metilo. Para evaluar de mejor manera la incorporación de agentes modificantes se utilizará el modelo planteado por Amati y Kováts [130], según datos de área superficial y contenido de carbono, a fin de calcular la concentración superficial de modificador, Γ ($\mu\text{mol}/\text{m}^2$) (ver Anexo B).

La Tabla 4-5 muestra además un factor de eficiencia, η [%], que representa el número de grupos silanoles que fueron reemplazados durante la reacción. Para ello se asumirá que existen 4,6 grupos OH por 1 nm² de sílice [111]. Es importante notar que si bien este factor da una idea de la eficiencia en que ocurrió la reacción se ha encontrado que solo un 70 u 80% del total de los grupos silanoles se encuentran disponibles para reaccionar, ya sea por impedimento estérico (el cual depende de la molécula sustituyente), y accesibilidad a estos grupos [118, 131].

Tabla 4-5: Concentración superficial de modificador y factor de eficiencia de las reacciones de modificación.

Muestra sílice	Modificador	Γ [$\mu\text{mol}/\text{m}^2$]	η (%)
NS20	TMCS	2,15	28,1%
	DMOCS	1,17	15,4%
NS100	TMCS	1,27	16,6%
	DMOCS	5,13	67,2%

Se puede apreciar que en todos los casos se obtuvo un porcentaje de incorporación o eficiencia relativamente alto, llegando caso al 70% en uno de los casos. Sin embargo, no es posible apreciar una tendencia clara en la eficiencia de la reacción respecto al tamaño de las nanopartículas de sílice o al agente modificador empleado. Lo anterior puede deberse a que la concentración superficial de modificador dependerá de cada reacción en particular (temperatura, tiempo, agitación, pre-tratamiento, etc.), y si bien en todos los casos se utilizaron tratamientos equivalentes, pueden existir pequeñas diferencias en el empleo o manipulación al momento de realizarse los distintos procedimientos lo que se traduce en una reacción que haya diferencias en la eficiencia final de la reacción. Un resultado esperado era que modificantes de mayor tamaño,

en este caso el DMOCS, tuviesen un grado de incorporación menor dado el mayor impedimento estérico que genera, sin embargo, en este caso los procedimientos para la modificación con ambos compuestos no era igual. En el caso del TMCS la reacción se llevo a cabo a 50°C, mientras que con DMOCS se llevo a cabo en reflujo a aproximadamente 100 °C según el punto de ebullición del solvente (en este caso heptano, $T_b=98$ °C). Esta diferencia de temperatura genera diferencias en la cinética de las reacciones, pudiendo ser el caso que la reacción con DMOCS ocurra más rápidamente y con un mayor grado de avance.

Para caracterizar estructuralmente la sílice modificada se realizaron estudios de resonancia magnética nuclear en estado sólido de silicio-29. Esta técnica tiene la sigla, en inglés, ^{29}Si CP MAS NMR (*Solid State ^{29}Si Cross-Polarized Magic-Angle-Spinning Nuclear-Magnetic-Resonance*), y en adelante se referirá a ella simplemente como resonancia magnética nuclear, o NMR. La técnica permite estudiar la estructura molecular de muestras sólidas en base a silicio, tomando en cuenta el tipo de enlaces que forme el silicio y el grupo al cual este enlazado.

Tabla 4-6: Desplazamiento químico espectroscopía NMR de ^{29}Si para silanos orgánicos y clorosilanos [132]. R corresponde a algún grupo orgánico del tipo $\text{C}_x\text{H}_{2x+1}$.

	Grupo	Desplazamiento Químico [ppm]	Grupo	Desplazamiento Químico [ppm]
Mono-sustituido	$\text{R}_3 \text{ Si Cl}$	+30	$\text{R}_3 \text{ Si OSi}$	+15
	$\text{R}_3 \text{ Si OR}$	+18	$\text{R}_3 \text{ Si H}$	-16
	$\text{R}_3 \text{ Si OH}$	+17	-	-
Di-sustituido	$\text{R}_2 \text{ Si Cl}_2$	+32	$\text{R}_2 \text{ Si (OH)OSi}$	-12
	$\text{R}_2 \text{ Si (Cl)OSi}$	+2	$\text{R}_2 \text{ Si (OSi)}_2$	-15
	$\text{R}_2 \text{ Si (OR)}_2$	-2	-	-
Tri-sustituido	R Si Cl_3	+12	$\text{R Si (OH)}_2(\text{OSi})$	-42
	$\text{R Si (Cl)}_2\text{OSi}$	-14	R Si (OH)(OSi)_2	-52
	R Si (Cl)(OSi)_2	-38	R Si (OR)(OSi)_2	-58
	$\text{R Si (Cl)(OH)(OSi)}$	-29	R Si (OSi)_3	-62
	R Si (OR)_3	-41	-	-
Cuaternario	Si (OR)_4	-79	$\text{Si (OH)}_3(\text{OSi})$	-83
	$\text{Si (OR)}_3(\text{OSi})$	-86	$\text{Si (OH)}_2(\text{OSi)}_2$	-92
	$\text{Si (OR)}_2(\text{OSi)}_2$	-94	Si (OH)(OSi)_3	-100
	Si (OR)(OSi)_3	-104	Si (OSi)_4	-110
	Si (OH)_4	-74	-	-

La información que entrega el análisis por NMR es valiosa y precisa, puesto que permite identificar nuevos grupos funcionales formados durante la modificación, así como descartar la presencia de monómeros o modificantes sin reaccionar. En la Figura 4-5 se aprecia el espectro de resonancia magnética nuclear para las nanoesferas de sílice NS20 sin modificar y modificadas por medio de clorosilanos.

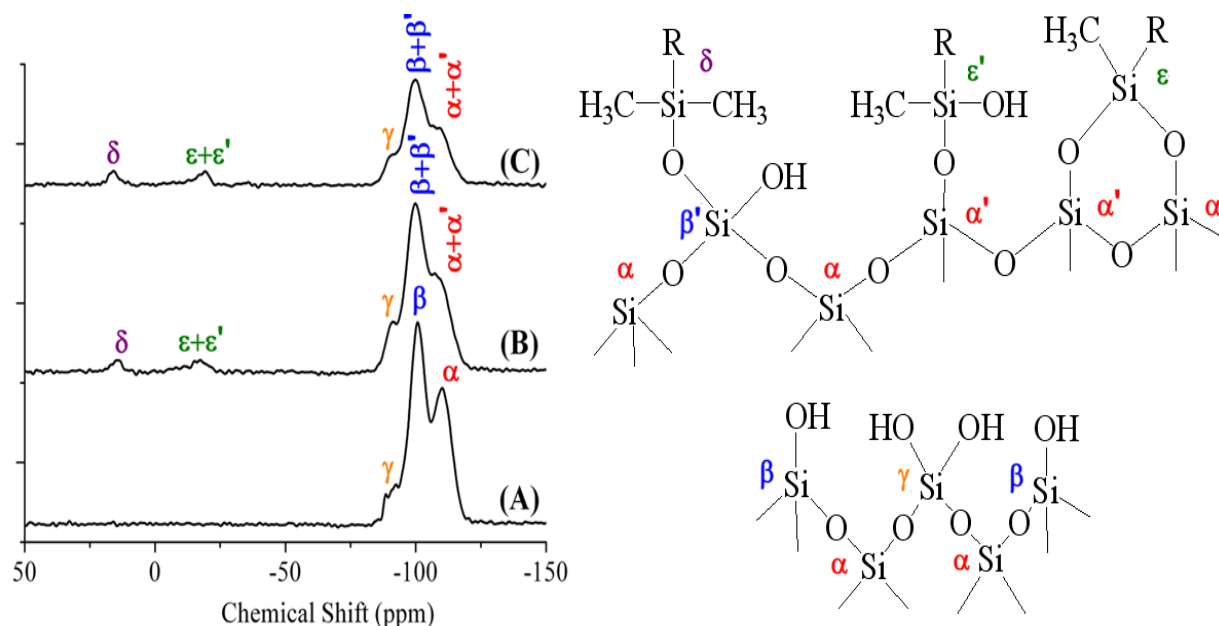


Figura 4-5: Espectro ^{29}Si CP MAS NMR para nanosílice 22 nm: **(A)** Sin modificar; **(B)** modificada por TMCS; **(C)** modificada por DMOCS. La letra R corresponde a grupos orgánicos metilo (TMCS) u octilo (DMOCS).

Para el caso de la sílice sin modificar (Figura 4-5-A) se aprecia la presencia de 3 *peaks* característicos: -110 ppm (α), correspondiente a grupos siloxano ($\text{Si}(\text{OSi})_4$); -100 (β) y -92 ppm (γ) correspondientes a los grupos silanol aislados ($\text{Si}(\text{OH})(\text{OSi})_3$) y vecinales ($\text{Si}(\text{OH})_2(\text{OSi})_2$) respectivamente. La presencia de TEOS sin reaccionar ($\text{Si}(\text{OR})_4$) se descarta, al menos en cantidades significativas, dada la ausencia de *peaks* alrededor de -80 ppm, así como TEOS completamente hidrolizado, o ácido orto silícico ($\text{Si}(\text{OH})_4$). Sin embargo, dado el solapamiento de las bandas entre -90 y -100 ppm no puede ser completamente descartada la presencia de grupos etoxi asilados o vecinales.

En cuanto a las partículas modificadas se puede observar una disminución en los grupos silanol, tanto aislados como vecinales, dada la disminución en la intensidad de la señal en β y γ . En ambos casos aparecen 2 *peaks* mas pequeños en +15 (δ) y -15 ppm ($\epsilon+\epsilon'$). El primero de estos corresponde a la estructura monodental del silano terciario unido a la superficie de la sílice por un puente siloxano ($\text{R}_3\text{Si}(\text{OSi})$), lo que comprueba que hay incorporación de silanos orgánicos como se mostró en la Figura 4-4 [117]. Por otro lado, la aparición del *peak* $\epsilon+\epsilon'$ puede ser asociada a la

pérdida de un grupo orgánico y reemplazado por un puente siloxano (-15 ppm, $R_2Si(OSi)_2$) formando una estructura bidentada, o bien una estructura monodentada por la oxidación de un grupo orgánico para formar un grupo silanol (-12 ppm, $R_2Si(OH)(OSi)$). La pérdida de uno de los grupos orgánicos puede ocurrir por calentamiento de la muestra durante la etapa de secado a 150°C tras la etapa de modificación [133]. La ausencia de *peaks* alrededor de +30 ppm indica que no todo el clorosilano sin reaccionar fue efectivamente removido durante la etapa de lavado de las nanopartículas modificadas.

Como técnica complementaria se utilizó el análisis termogravimétrico para estudiar la deshidratación y deshidroxilación de la sílice sin modificar por efecto de la temperatura, así como la presencia de grupos orgánicos en las nanopartículas modificadas. La Figura 4-6 muestra los datos de termogravimetría para sílice de 113 nm (NS100) sin modificar y modificada por TMCS y DMOCS, junto con la derivada de los datos termogravimétricos. Se pueden observar 3 zonas o rangos de temperatura en donde ocurren distintos procesos:

Zona I (<150 °C): Ocurre principalmente el proceso de deshidratación del agua adsorbida sobre la superficie de la sílice. La sílice no modificada pierde hasta un 4% del total de su peso, mientras que la sílice modificada solo pierde alrededor de un 2,5% tanto para la modificación con TMCS como DMOCS. Existe una marcada diferencia en la cantidad de agua que es absorbida en la superficie en relación a la sílice no modificada, principalmente dada la disminución de grupos silanol y la presencia de grupos apolares en la sílice modificada, que disminuyen su hidrofiliidad.

Zona II (150-450 °C): La sílice no modificada presenta una pérdida de peso lineal, correspondiente a la condensación de grupos silanol vecinales para formar puentes siloxano y grupos silanol aislados, perdiendo alrededor de un 0,5% del total de su peso. Por otro lado, la sílice modificada presenta una pérdida acelerada de masa, no solo por la deshidroxilación de su superficie, sino que se debe principalmente a la degradación y pérdida de los grupos orgánicos de su superficie [134]. La pérdida de masa en esta zona para la sílice modificada es mayor, llegando a 1,3% y 1,5% para el TMCS y DMOCS respectivamente. Lo anterior se debe a que los grupos orgánicos (metilo y/o octilo) tienen una mayor masa molar que los grupos hidroxilo, y en el caso particular del octilo ya se ha demostrado por análisis elemental que el contenido de carbono es mayor dada presencia de una cadena C_8 .

Zona III (>450°C): En esta zona ocurre la deshidroxilación final y pérdida de grupos silanol aislados. En esta zona ya se han perdido los grupos orgánicos, por lo que los procesos son similares tanto en la sílice modificada como en la no modificada. El proceso de deshidroxilación en esta zona está dado por la condensación de grupos silanol aislados, los cuales condensan con mayor dificultad a medida que éstos disminuyen en número, abriendo paso a la condensación entre grupos de distintas partículas.

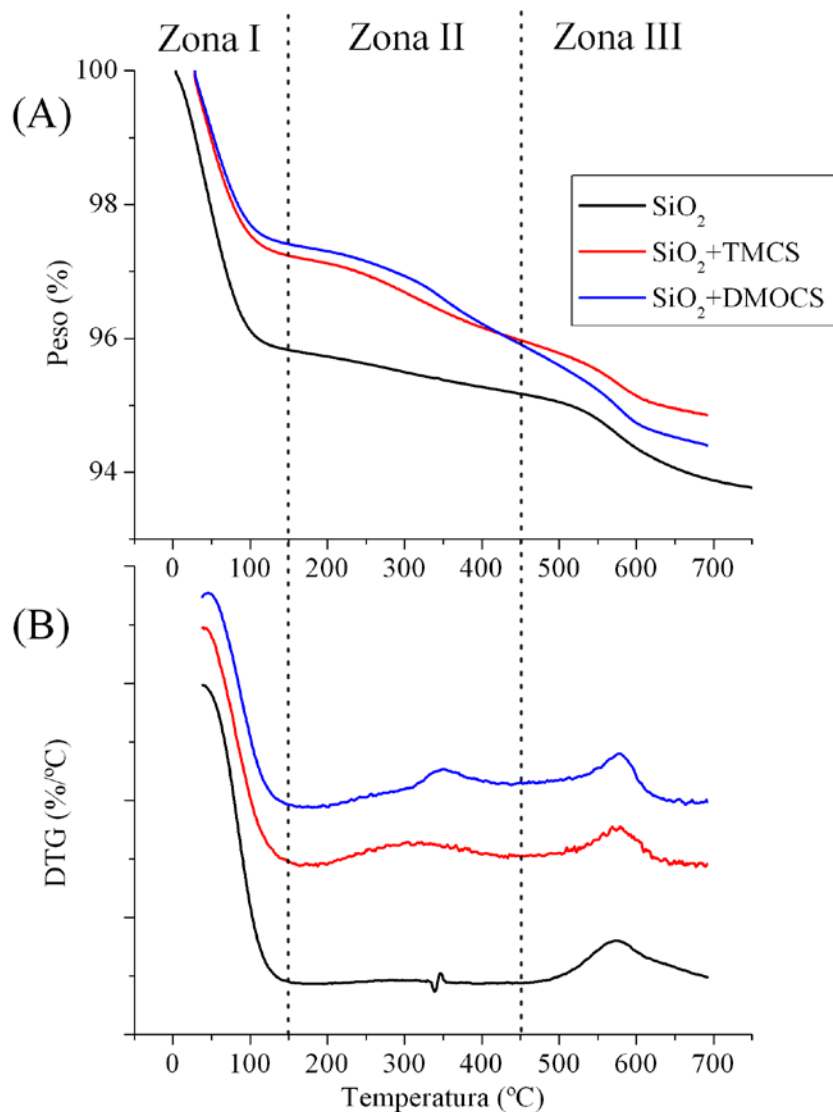


Figura 4-6: Análisis termogravimétrico (A) y derivada de datos termogravimétricos (B) para nanoesferas de sílice NS100: sin modificar y modificadas por clorosilanos (10°C/min, bajo N₂).

Es importante notar que éste proceso para la sílice no modificada es parcialmente reversible (hasta 400°C), puesto que al ser puesta en contacto con una atmosfera húmeda, la sílice recupera sus grupos hidroxilo y adsorbe nuevamente agua. Por otro lado, la sílice modificada ha perdido sus grupos orgánicos, los cuales solo pueden ser recuperados por medio de un nuevo proceso de modificación, volviendo a un estado similar a su estado previo a la modificación, rehidroxilando y rehidratando su superficie [135, 136].

4.2.2. Modificación por líquidos iónicos

Se utilizaron 3 líquidos iónicos distintos en base a imidazolio y tetrafluoroborato para la modificación de la sílice (Figura 4-7), cuya principal diferencia es el tamaño de la cadena de

carbonos principal en el catión (4, 10 y 16 carbonos). Estos compuestos son el 1-Butil-3-Metilimidazolio (IL4), 1-Decil-3-Metilimidazolio (IL10) y 1-Hexadecil-3-Metilimidazolio (IL16).

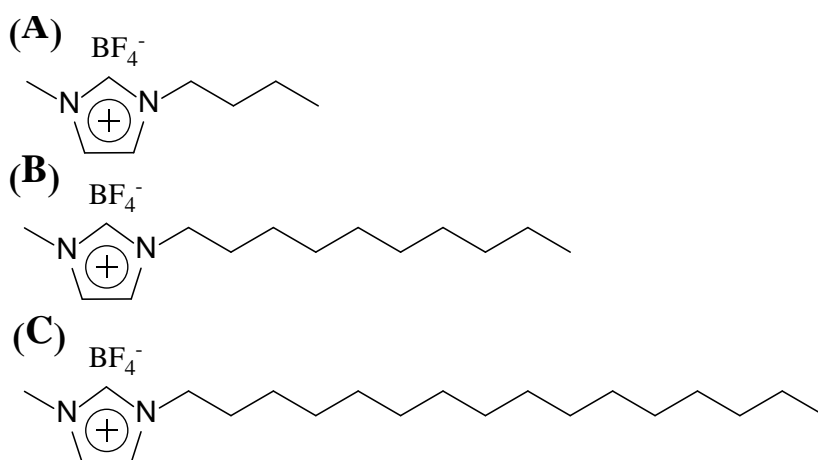


Figura 4-7: Estructura líquidos iónicos utilizados para modificación de nanopartículas de sílice: **(A)** 1-Butil-3-Metilimidazolio (IL4); **(B)** 1-Decil-3-Metilimidazolio (IL10); **(C)** 1-Hexadecil-3-Metilimidazolio (IL16).

La modificación por líquidos iónicos, a diferencia de la modificación por clorosilanos, no se integra a la superficie de la sílice por medio de nuevos enlaces, sino que simplemente por efecto de atracción electrostática. Es un procedimiento relativamente sencillo, puesto que corresponde simplemente a la adsorción física del agente modificante sobre la superficie de la sílice, y no existen cambios en la estructura química de los materiales. En la Figura 4-8 se muestra un esquema de la modificación de nanopartículas de sílice por líquidos iónicos. La diferencia de electronegatividad entre oxígeno e hidrógeno genera un momento dipolar en los grupos silanol en la superficie de la sílice, el cual interactúa con el líquido iónico a través del grupo aniónico. El grupo catiónico, a través de su cadena principal, es quien interactúa con el polipropileno en un nanocompuesto [137].

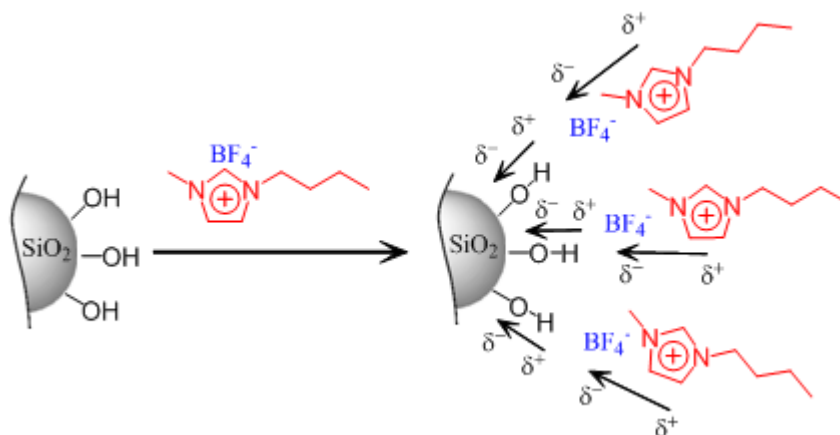


Figura 4-8: Esquema modificación superficial de nanopartículas de sílice por líquidos iónicos (IL4). Las flechas corresponden al momento dipolar.

Las nanopartículas modificadas por los líquidos iónicos IL4 e IL16 fueron caracterizadas por análisis termogravimétrico, cuyos resultados se presentan en la Figura 4-9. Estos resultados son similares a los presentados anteriormente para la modificación por clorosilanos: se observan principalmente 3 zonas correspondientes a la pérdida de agua (Zona I), orgánicos (Zona II) y deshidroxilación completa (Zona III).

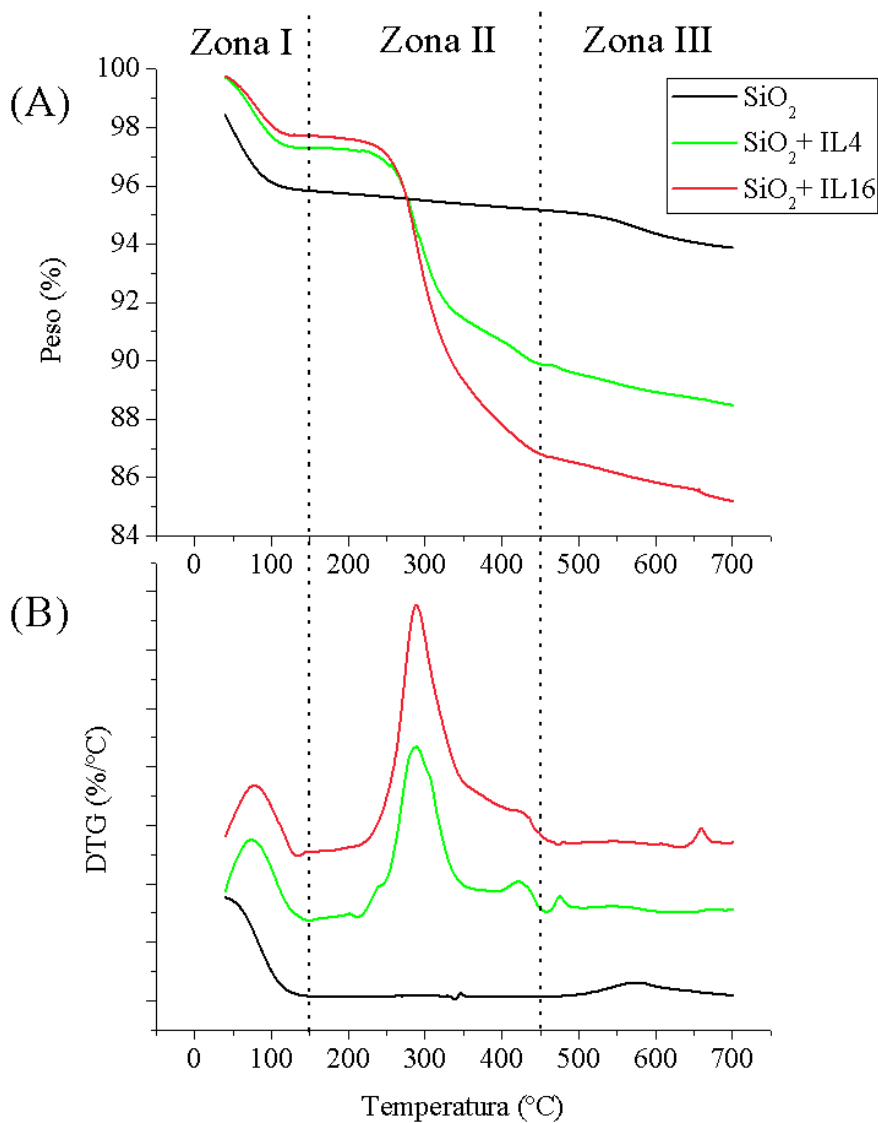


Figura 4-9: Análisis termogravimétrico **(A)** y derivada de datos termogravimétricos **(B)** para nanoesferas de sílice NS100: sin modificar y modificadas por líquidos iónicos (10°C/min, bajo N₂).

La pérdida de grupos orgánicos en este caso es mayor que para los clorosilanos, de lo que se infiere que el porcentaje de incorporación es mayor, lo cual es esperable puesto que la incorporación de líquidos iónicos no pasa por una reacción química como en el caso de los clorosilanos. De hecho, la cantidad de orgánico perdido entre 150 y 450°C (Zona II) según TGA corresponde casi exactamente a la cantidad de líquido iónico cargado en el proceso de modificación (6,7 y 11,2% para el IL4 e IL16 respectivamente). Para el caso del líquido iónico de mayor peso molecular este valor es mayor puesto que se calculó la incorporación respetando una fracción molar por unidad de superficie. Sin embargo, este análisis no permite establecer que la totalidad del líquido iónico incorporado se encuentre adsorbido sobre la superficie de la sílice a través de una interacción electrostática entre grupos silanoles y la cabeza polar del líquido iónico. Es posible que exista cierta fracción de líquido iónico que no se encuentre interactuando directamente con la sílice, lo cual debe ser tomado en cuenta al analizar el efecto de los líquidos iónicos sobre las propiedades finales del compuesto. Es de esperar que las nanopartículas modificadas por IL10 presenten un comportamiento similar, sin embargo, estas no fueron analizadas.

4.3 PREPARACIÓN DE NANOCOMPÓSITOS

Utilizando las nanopartículas sintetizadas de 100 (NS100) y 20 nm (NS20) sin modificar se prepararon nanocompuestos al 10, 20 y 30 %p/p a través del método de mezcla en estado fundido. Para las nanopartículas modificadas se prepararon nanocompuestos al 10 %p/p de partículas de 113 nm, modificadas a través de clorosilanos (TMCS y DMOCS) y líquidos iónicos (IL4, IL10 e IL16). Adicionalmente se preparó un nanocompuesto al 10 %p/p de nanoesferas de 22 nm modificadas por medio de TMCS.

Los nanocompuestos preparados fueron estudiados mediante microscopía de transmisión electrónica (TEM) y microscopía óptica, a fin de establecer el grado de dispersión de las nanopartículas en la matriz de polipropileno. En la Figura 4-10 se presentan imágenes de microscopía óptica para films de PP y nanocompuestos de sílice no modificada con PP. Se puede apreciar que para las nanopartículas de 20 nm se forman fácilmente aglomerados de tamaño micrométrico incluso al 10 %p/p, los cuales se hacen más frecuentes y de mayor tamaño al aumentar el contenido de sílice, llegando a aglomerados de hasta 400 μm al 30 %p/p. En el caso de los nanocompuestos con sílice de 100 nm también se forman aglomerados de tamaños similares, pero estos son menos frecuentes, y no se encuentran uniformemente distribuidos en el film, como en el caso de las nanopartículas de menor tamaño. El motivo por el cual las nanoesferas de menor tamaño tienen una mayor tendencia a aglomerarse es que ellas presentan una mayor superficie, y por tanto, una mayor energía superficial y fuerza de atracción mediante los grupos polares en la superficie de las nanopartículas.

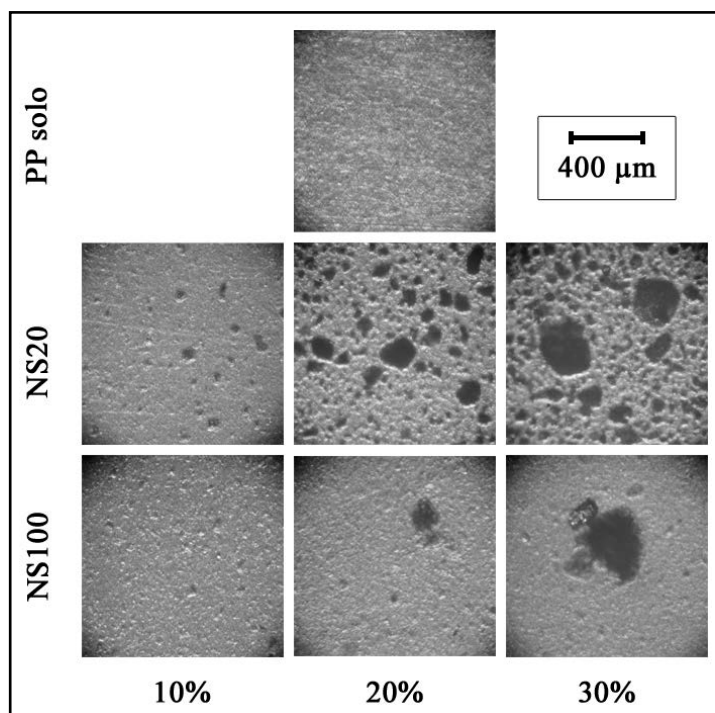


Figura 4-10: Imágenes de microscopía óptica para films (espesor 0,2 mm) de PP y nanocompuestos SiO₂/PP.

Si bien existen aglomerados de tamaño micrométrico en los compósitos, se analizó también el *bulk*, o seno, de los materiales mediante microscopía de transmisión electrónica (TEM) a fin de estudiar la presencia de partículas aisladas y su grado de dispersión. En la Figura 4-11 se aprecian imágenes TEM de nanocompuestos con sílice no modificada y modificada por clorosilanos. Para las partículas de 20 nm se encontró que éstas siempre se encuentran en grupos o aglomerados de tamaños cercanos a los 500 nm incluso al 10 %p/p (Figura 4-11-A), no pudiéndose encontrar partículas aisladas. Su alta superficie, sumada a la interacción repulsiva de las partículas con la matriz de polipropileno tienen como consecuencia que las partículas tienden a aglomerarse con el fin de disminuir su energía de superficie [119]. Por otro lado, las partículas de 100 nm al 10 %p/p si pueden encontrarse de forma aislada dentro del polímero, a pesar de formar también grupos de entre 3 a 5 partículas (Figura 4-11-B), los cuales se hacen más frecuentes y de mayor número de partículas al aumentar la fracción de SiO₂ al 20 %p/p (Figura 4-11-C). La modificación con clorosilanos generó un efecto opuesto a lo esperado, encontrándose que las partículas modificadas por TMCS y DMOCS (Figura 4-11-D y E) se encuentran formando aglomerados de mayor tamaño que las nanopartículas sin modificar (Figura 4-11-B). Dentro de los posibles motivos para ello es que la presencia de grupos funcionales en la superficie de la sílice modificada genere una mayor atracción entre 2 partículas, aumentando su tendencia a aglomerarse, o bien, que durante el proceso de modificación de las nanopartículas haya existido un proceso de condensación entre partículas, uniendo distintas partículas mediante puentes siloxano [138].

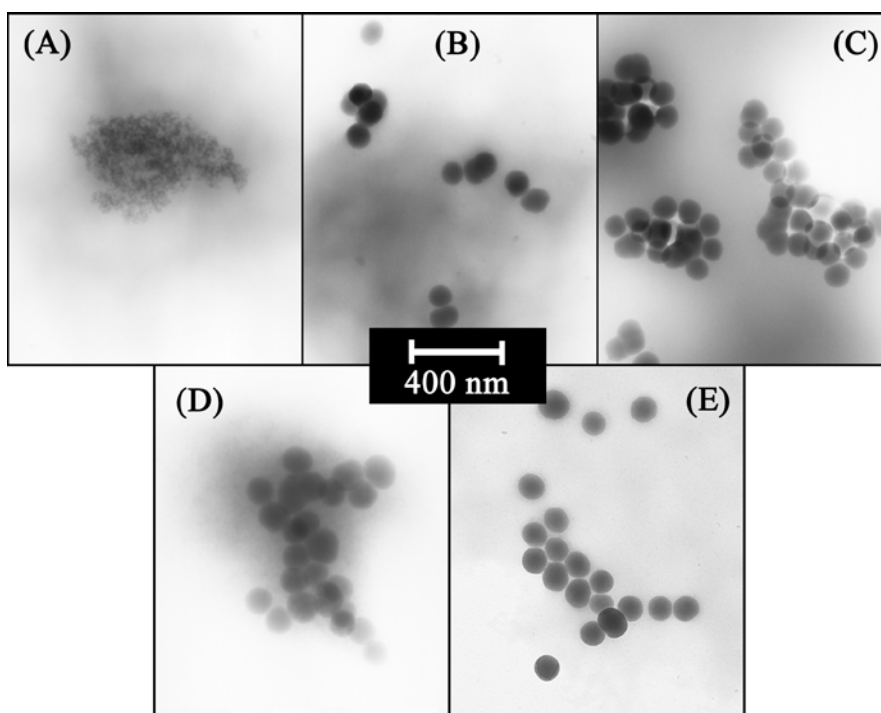


Figura 4-11: Imágenes TEM nanocompuestos PP/SiO₂: **(A)** 10% NS20, **(B)** 10% NS100; **(C)** 20% NS100; **(D)** 10% NS100+TMCS; **(E)** 10% NS100+DMOCS.

4.4 PROPIEDADES MECÁNICAS

Se midieron las propiedades mecánicas de los nanocompuestos preparados mediante ensayos de tracción. En primer lugar se estudió el efecto del tamaño y carga de nanoesferas de sílice sobre las propiedades del compuesto como su módulo elástico, límite de elasticidad y deformación al quiebre. Se estudió además el ajuste de los datos obtenidos a distintos modelos matemáticos con soluciones analíticas, los cuales sirven como una herramienta para el mejor entendimiento de los fenómenos micromecánicos que acontecen en el material al verse sometido a distintos esfuerzos en presencia de rellenos nanométricos. Finalmente se estudió el efecto de la modificación superficial de la sílice en las propiedades mecánicas del compuesto.

En la Figura 4-12 se observan algunas de las curvas Esfuerzo-Deformación obtenidas experimentalmente para distintos compósitos. Para el PP se observa una curva típica de un material termoplástico, marcado por una zona elástica al comienzo de la curva (crecimiento lineal), la cual alcanza un valor máximo en el llamado límite elástico, para posteriormente disminuir nuevamente y llegar a un valor constante (meseta). Posterior a esta meseta el esfuerzo vuelve a aumentar hasta alcanzar el punto de quiebre ($\approx 500\%$).

Para el caso de los materiales en presencia de sílice se observa un aumento en la pendiente de la zona lineal (módulo elástico), especialmente para las partículas más pequeñas. En el caso del compuesto al 10 %p/p de partículas de 20 nm se observa un comportamiento típico de materiales frágiles, puesto que el punto de ruptura se encuentra antes de llegar a un valor máximo, es decir, no alcanza el límite elástico. Para el caso de 10 % p/p de nanopartículas de 100 nm sin modificar se observa un comportamiento cuasi-frágil, puesto que existe ablandamiento

posterior al punto de máximo esfuerzo y una pequeña zona de estiramiento dúctil. Finalmente, la modificación con TMCS de partículas de 100 nm resulta en un notable incremento en la zona plástica del material [139]. Para los casos de fracturas no frágiles se observa blanqueamiento por estrés del material debido al alineamiento de las cadenas de PP.

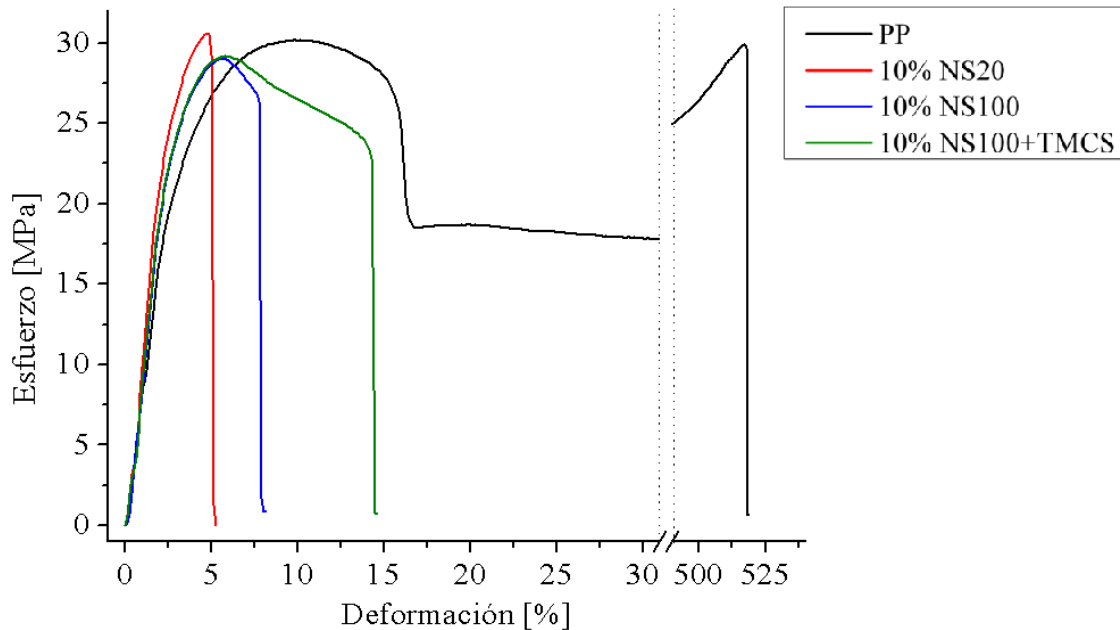


Figura 4-12: Curvas de esfuerzo-deformación obtenidas para muestras PP solo, y compósitos SiO₂/PP.

4.4.1. Módulo elástico

En cuanto al módulo elástico (Figura 4-13) se encontró que la adición de nanopartículas de sílice no modificadas aumentan la rigidez del material. Un mayor contenido de nanopartículas se traduce en un mayor incremento en su módulo elástico. Con respecto al tamaño de las nanopartículas se encontró que las partículas de menor tamaño (NS20) tienen un mayor efecto sobre el módulo del material, principalmente debido a la mayor superficie específica de éstas. Resultados similares fueron encontrados por Cho *et al.* al incluir partículas de alúmina de tamaño micro y nanométrico en una matriz de resina de éster vinílico [140]. Se reportó que para partículas de tamaños superiores a 1 μm , el diámetro de las partículas no afecta de forma considerable el módulo elástico del material, sin embargo, para partículas de tamaño nanométrico se tiene que un menor diámetro de partícula se traduce en un mayor módulo elástico.

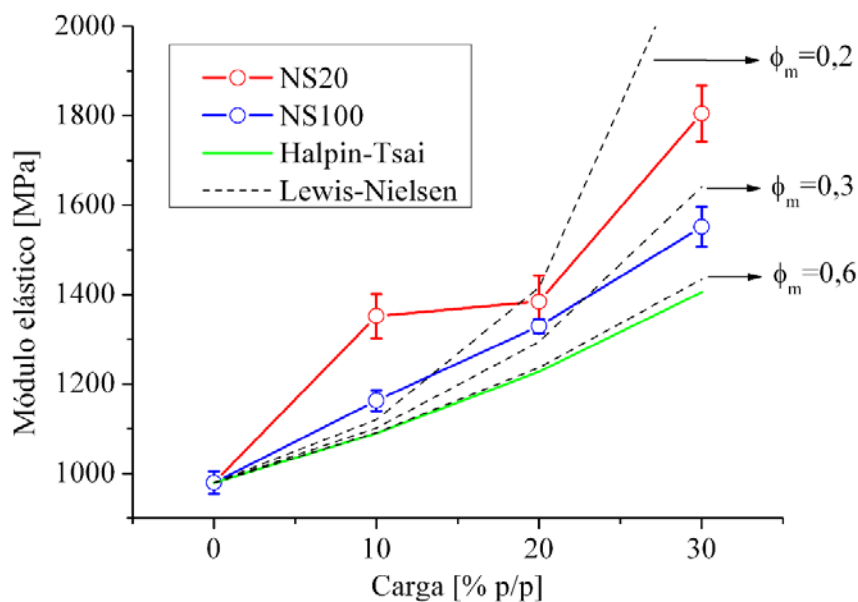


Figura 4-13: Efecto de carga sobre el módulo elástico de nanocompuestos PP/SiO₂ (22 y 113 nm), y ajuste de modelos predictivos.

Se compararon los datos con los modelos predictivos de Halpin-Tsai y Lewis Nielsen. La Figura 4-13 muestra que el modelo planteado por Halpin-Tsai subestima el valor final del módulo elástico del compuesto de forma sistemática. Si bien los datos experimentales muestran una tendencia similar al modelo en cuanto al aumento del módulo elástico, Halpin-Tsai debiese mostrar valores mayores puesto que asume adherencia perfecta entre partícula y polímero, lo cual no es químicamente posible aún bajo el efecto de agentes compatibilizantes. En un trabajo similar, Wu *et al.* encontraron que en nanocompuestos de caucho y arcillas el modelo Halpin-Tsai predice correctamente el aumento en el módulo elástico del material en concentraciones pequeñas (hasta 6 % vol/vol), sin embargo, a concentraciones mayores de relleno nanométrico el modelo subestima el valor real [65]. El motivo de ello puede estar relacionado al enredo de las cadenas poliméricas causado por la presencia de partículas, aumentando la rigidez del material [61], o al cambio en la morfología de la matriz polimérica, por ejemplo, por un aumento en la cristalinidad. En cuanto al modelo planteado por Lewis-Nielsen se observa que puede predecir los valores reales con una mayor precisión, sin embargo, este se encuentra sujeto al nivel máximo de empaquetamiento y la razón ϕ_m (volumen real del relleno/volumen aparente del relleno). Mientras menor sea ϕ_m mayor será el incremento en el módulo elástico, por lo que se piensa que tenga relación con el nivel de dispersión del relleno, mientras mejor sea el grado de dispersión mayor es el volumen aparente del relleno [65]. Para las nanoesferas de menor tamaño es posible que tengan un mayor volumen aparente que las de mayor tamaño, dada su mayor razón superficie/volumen.

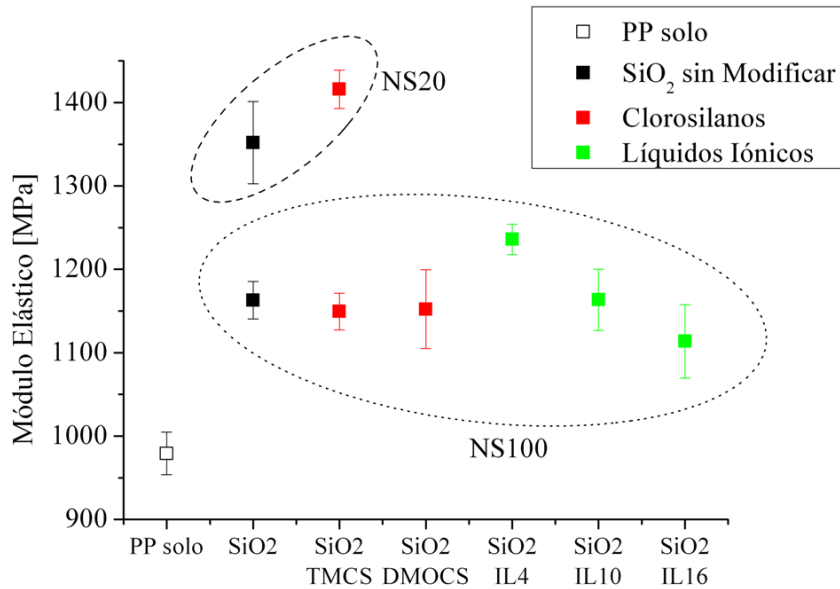


Figura 4-14: Efecto de la modificación superficial de la sílice sobre el módulo elástico de nanocompuestos PP/SiO₂ (10 %p/p).

Se estudió además el efecto de la modificación de superficie para partículas. En la Figura 4-14 se muestra el módulo elástico del PP y de nanocompuestos con sílice, al 10 %p/p, sin modificar y modificada. Para los compósitos modificados por clorosilanos se puede apreciar que, tanto para nanopartículas de 20 como de 100 nm, el módulo elástico no cambia significativamente con respecto al compósito sin modificar. Por imágenes TEM (Figura 4-11) se observó que los compósitos con sílice modificada por clorosilanos tiene una mayor tendencia a formar aglomerados, lo que debiese resultar en un menor módulo elástico dado su menor grado de dispersión [68, 140]. Sin embargo, la incorporación de grupos orgánicos en la superficie de la sílice, afines al polipropileno, genera un mayor nivel de adhesión entre las partículas y la matriz, incrementando el módulo elástico del material [62, 139]. Ambos factores tienen efectos opuestos, y deben tener una magnitud similar, anulándose mutuamente y obteniendo un módulo elástico similar al de las nanopartículas no modificadas.

4.4.2. Límite de elasticidad

En cuanto al límite elástico se puede apreciar que en general existe una disminución al incluir rellenos nanométricos en la matriz polimérica. El efecto de las nanopartículas sobre el límite elástico del material viene dado por cambios en los mecanismos por los cuales el material se ve deformado, y a través del cual las cadenas poliméricas se reorganizan. Para este análisis es importante tomar en cuenta que los materiales frágiles no presentan límite elástico, puesto que no son deformados plásticamente, y como se vio anteriormente (Figura 4-12) la adición de nanopartículas de sílice puede generar que el material se vuelva frágil. En general la adición de nanopartículas de 20 nm dio como resultado un material frágil, por lo que en estos compósitos no se aplica el concepto de límite de elasticidad.

En la Figura 4-15 se observa el efecto de la adición de nanopartículas de 100 nm sobre el límite elástico del material. En general se aprecia una disminución en el límite elástico, la cual se hace mayor al incorporar mayores fracciones de sílice. En compósitos con una mala interacción partícula-polímero todo el esfuerzo aplicado es absorbido por la matriz polimérica. La presencia de nanopartículas inorgánicas disminuye el área transversal ocupada por la matriz, por lo que el esfuerzo máximo admitido, o límite elástico, se ve disminuido [66, 67].

El modelo predictivo planteado por Nikolais y Narkis sobreestima la disminución en el límite elástico comparado a los valores experimentales obtenidos, posiblemente dado que asume una distribución uniforme de las partículas, y que no existe transferencia de esfuerzos hacia las partículas. Por otro lado, el modelo planteado por Turcsanyi se ajusta de mejor manera a los datos, siempre en función del parámetro de interacción B . Se puede apreciar que, para $B = 1$, este modelo se ajusta notablemente a los valores experimentales obtenidos, lo que puede significar que si bien el nivel de adhesión polímero-partícula es bajo, dada la disminución en su límite elástico, existe algún grado de interacción y transferencia de esfuerzo hacia las nanopartículas.

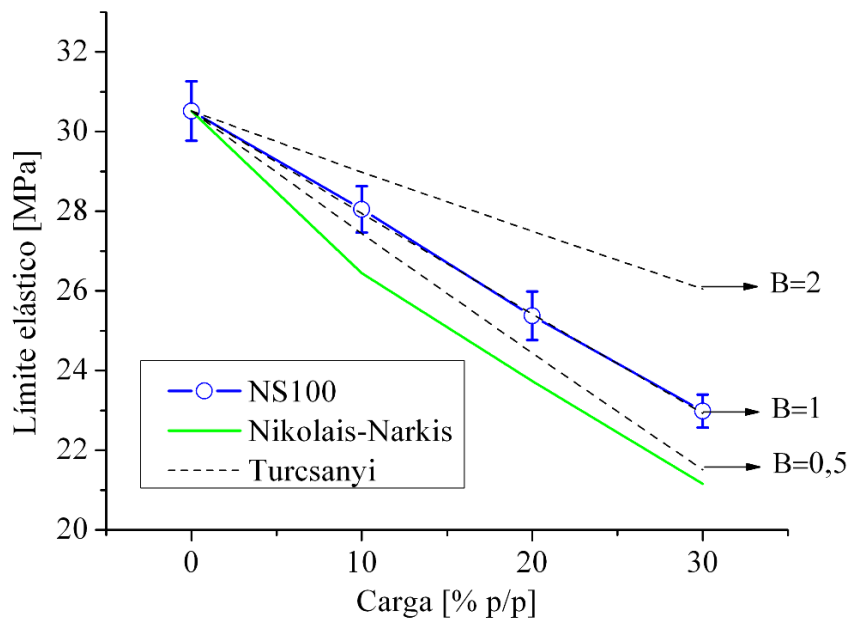


Figura 4-15: Efecto de carga sobre el límite elástico de nanocompuestos PP/SiO₂ (113 nm), y ajuste de modelos predictivos.

Por otro lado, la modificación superficial de la sílice debiese mejorar la interacción polímero-sílice, favoreciendo la transferencia de esfuerzos hacia las partículas y aumentando el límite elástico del material. En la Figura 4-16 se presenta el límite elástico de los distintos compósitos con sílice modificada. Para el caso de las modificaciones por clorosilanos únicamente parece haber un efecto por la modificación por TMCS, es decir, por grupos metilo. El aumento en el límite elástico puede significar que hay una mejor interacción y que parte de los esfuerzos son transmitidos a las nanopartículas modificadas. Para el caso de la cadena más larga, en la modificación por DMOCS, no existe un cambio significativo respecto al compósito sin

modificar. De forma similar, la modificación de la sílice por líquidos iónicos no tiene un efecto significativo, a excepción del compuesto con la cadena de carbono más larga (C_{16}), la cual disminuye el límite elástico del material respecto al compuesto con sílice no modificada.

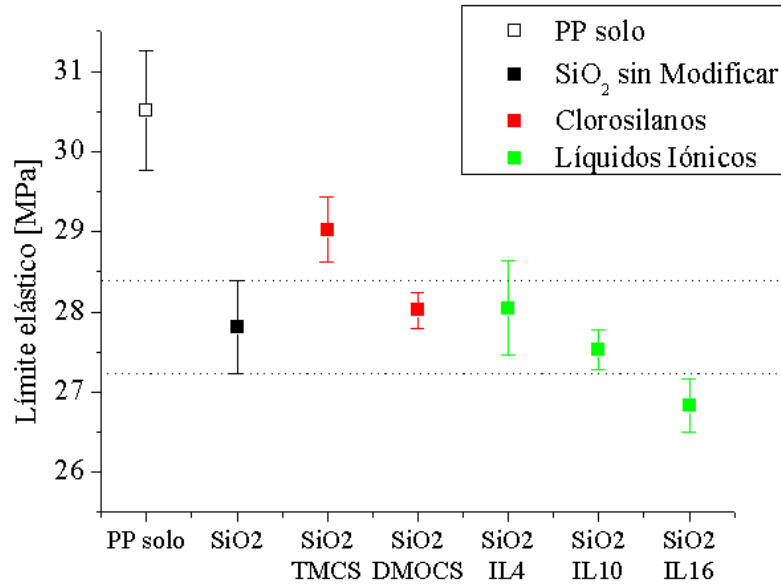


Figura 4-16: Efecto de la modificación superficial de la sílice sobre el límite elástico de nanocompuestos PP/SiO₂ (113 nm) al 10 %p/p.

Un posible motivo para lo anterior es que las cadenas de carbono más grandes generan una interfase amorfa, al enredarse y obstruirse mutuamente. Esta interfase puede ser más susceptible a la aplicación de un esfuerzo, disminuyendo la resistencia total del material compuesto. Brambilla *et al.* encontraron similares resultados en sílice modificada por octadeciltrimetoxisilano (ODS) y trimetilclorosilano (TMCS), quienes plantearon que los modificantes de mayor tamaño tienen mayor tendencia a formar una interfase amorfa [129].

4.4.3. Elongación al quiebre y tenacidad

Se estudió la propiedad de elongación al quiebre y el área bajo la curva tensión-deformación con el fin de estudiar la fragilidad y la tenacidad del material. La elongación al quiebre se define como la máxima elongación en la curva esfuerzo-deformación antes de que el esfuerzo caiga drásticamente hasta un valor cero. Se sabe que en materiales compuestos, cuando hay una mala interacción polímero-partícula el material se vuelve frágil, puesto que el esfuerzo aplicado no puede ser transmitido al relleno, y la energía es absorbida íntegramente por la matriz polimérica [62]. Por lo general la utilización de rellenos inorgánicos en matrices poliméricas disminuye la elongación máxima del material antes del quiebre, y solo en algunos sistemas muy particulares se ha observado un aumento de éste [68]. El área bajo la curva tensión-deformación no tiene un significado físico directo, sin embargo, se encuentra directamente relacionado con la

energía absorbida por el material durante el ensayo de tensión, por lo que nos da una idea de cuan tenaz es el material. Mientras mayor sea el área bajo la curva significa que el material ha absorbido una mayor cantidad de energía antes de romperse, es decir, tiene una mayor tenacidad [139].

En la Figura 4-17 se presenta la elongación al quiebre y el área bajo la curva esfuerzo-deformación para los nanocompuestos con sílice no modificada. Se observa que la adición de nanopartículas de sílice disminuye drásticamente la elongación al quiebre (Figura 4-17-a), incluso en más de un 99% del valor original de la matriz de PP. Al igual que en el módulo elástico, se observa en éste caso que las nanopartículas de 20 nm tienen un efecto más pronunciado sobre la elongación al quiebre, principalmente debido a su mayor superficie específica comparadas con las nanopartículas de 100 nm. Al aumentar la carga de SiO₂ la elongación al quiebre disminuye, puesto que la cantidad de PP disponible para absorber y disipar la energía de deformación es menor.

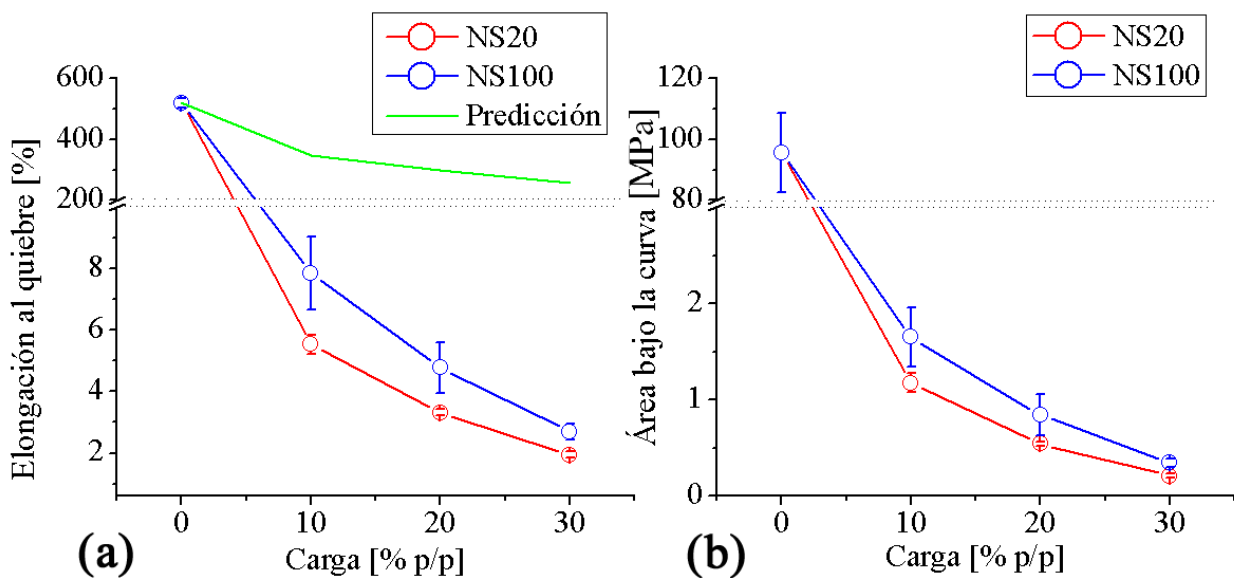


Figura 4-17: Efecto de carga sobre la elongación al quiebre **(a)** y área bajo la curva tensión-deformación **(b)** de nanocompuestos PP/SiO₂ (22 y 113 nm), y ajuste de modelos predictivos.

En cuanto al modelo predictivo planteado se observa también la tendencia en cuanto a la disminución en la elongación al quiebre al incorporar mayores fracciones de sílice, sin embargo, los datos experimentales difieren considerablemente al modelo predictivo. El principal motivo de esto es que los modelos y ecuaciones predictivas actuales para la elongación máxima, como el presentado en este trabajo, no se basan en una teoría robusta del proceso en cuestión, y apelan principalmente al ajuste de datos experimentales disponibles para cada sistema en particular.

En cuanto a los nanocompuestos preparados con sílice modificada (Figura 4-18) se puede observar que existe un notable aumento en la elongación al quiebre y tenacidad del material respecto a los compósitos de sílice sin modificar. La modificación superficial de la sílice aumenta

hasta en un factor de 2 la elongación al quiebre de nanocompuestos para la sílice de 100 nm, independiente del tipo de modificante (clorosilano o líquido iónico) o del tamaño de su cadena de carbono principal. Esta notable mejora puede ser explicada por la mayor movilidad que tienen las cadenas de PP que se encuentran en contacto con la superficie de las nanopartículas, debido a la presencia de grupos orgánicos en esta. Como se observó anteriormente en la Figura 4-12, la modificación superficial de la sílice genera un notable incremento en la zona de deformación plástica del material. Para las partículas de 20 nm existe una leve mejora en la elongación al quiebre y la tenacidad del material con la modificación superficial, pero en menor grado que para las partículas de mayor tamaño. Lo anterior se explica dado que los compósitos preparados con partículas de 20 nm presentan un tipo de fractura frágil, sin verse sometidos a una deformación plástica bajo las condiciones del análisis y la modificación de estas partículas no es suficiente para alcanzar el límite elástico y una posterior deformación plástica.

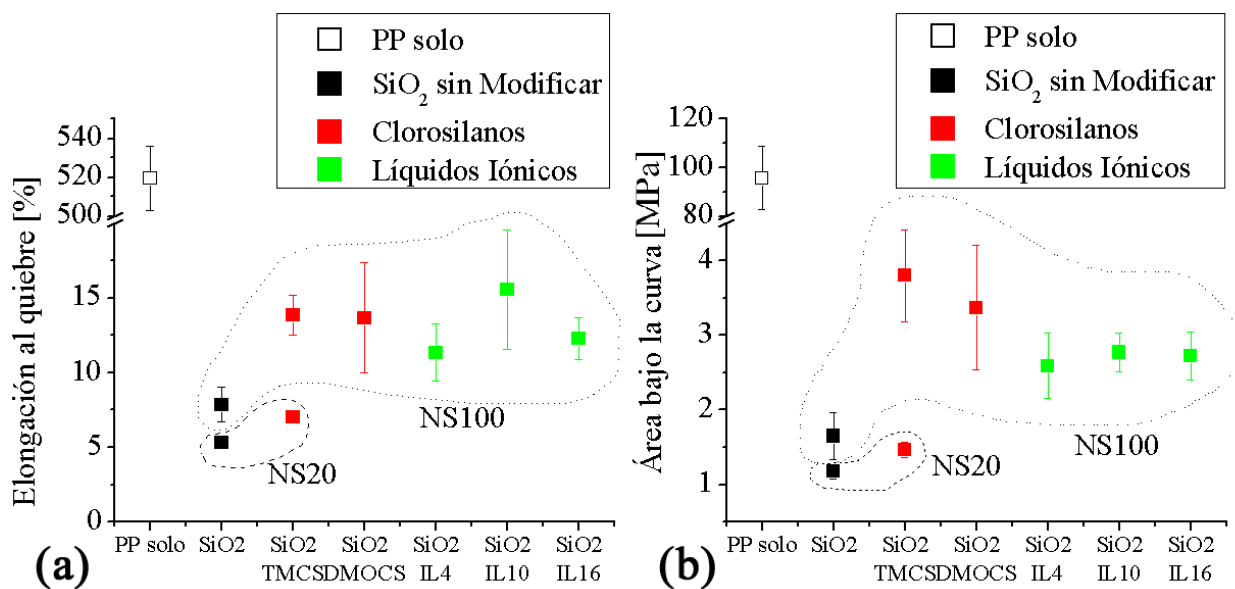


Figura 4-18: Efecto de la modificación superficial de la sílice sobre la elongación al quiebre **(a)** y tenacidad **(b)** de nanocompuestos PP/SiO₂ (113 nm) al 10 %p/p.

En la Figura 4-19 se muestran imágenes de microscopía óptica en la zona de fractura de distintas probetas utilizadas en ensayos de tensión. Es posible observar ciertas diferencias en el tipo de fractura de cada material, marcado por la forma de la fractura y zonas cercanas. Las zonas oscurecidas corresponden al blanqueamiento del material por el estiramiento debido a la alineación de las cadenas de PP. En el caso del PP (Figura 4-19-a) se observa blanqueamiento uniforme en toda la probeta, lo que significa que presenta gran deformación plástica, y una fractura definida. En el caso de los compósitos con sílice sin modificar se puede observar un tipo de fractura frágil en el caso de nanopartículas de 20 nm (Figura 4-19-b), dada por una fractura bien definida y sin blanqueamiento del material dado que no existe deformación plástica, mientras que en el caso de las nanopartículas de 100 nm (Figura 4-19-c) es una fractura cuasi-frágil, ya que existe blanqueamiento parcial en una zona cercana al punto de fractura. Para el caso de nanopartículas modificadas de 100 nm (Figura 4-19-d) se observa también blanqueamiento

parcial del material, pero hay un cambio en el mecanismo de fractura dado por una notable deformación plástica en el punto de fractura.

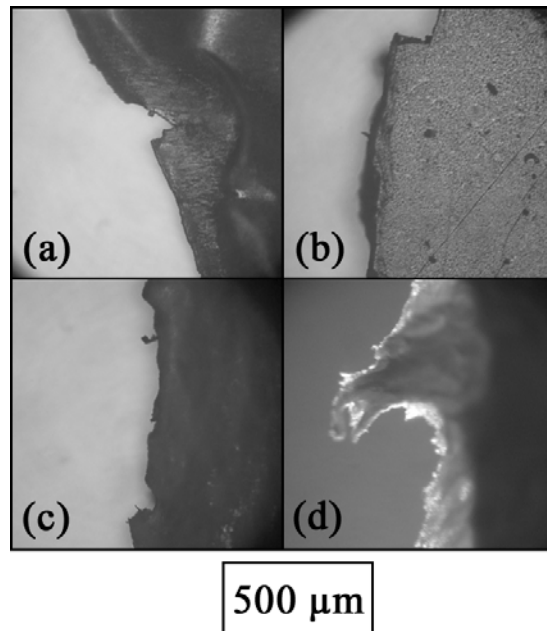


Figura 4-19: Imágenes de microscopía óptica, tipos de fractura en probetas de ensayo de tensión: **(a)** PP solo; **(b)** PP + 10% NS20; **(c)** PP + 10% NS100; **(d)** PP + 10% NS100 + DMOCS.

4.5 PROPIEDADES DE BARRERA

Se midieron las propiedades de permeabilidad al oxígeno (P_{O_2}) y permeabilidad al vapor de agua (WVP) de los nanocompuestos preparados. Al igual que en el estudio de otras propiedades se investigó el efecto del contenido y tamaño de las nanopartículas sobre el coeficiente de permeabilidad de los compósitos, así como el efecto de la modificación superficial de la sílice.

4.5.1. Permeabilidad al oxígeno (P_{O_2})

Se midió la permeabilidad al oxígeno (P_{O_2}) para los nanocompuestos preparados por el método del tiempo de retardo (“*time lag*”). En la Figura 4-20 se presentan los resultados para nanocompuestos con distintos contenidos de sílice sin modificar de 20 y 100 nm de diámetro, junto con algunos modelos predictivos. En general se observa que con contenidos pequeños de sílice (10 %p/p) no se generan un cambio significativo en la permeabilidad del material respecto a la matriz original de PP. Sin embargo, al 20 %p/p se observa un aumento considerable respecto al PP, de un 20 y 50% para las nanopartículas de 100 y 20 nm respectivamente. Notablemente, al aumentar la carga al 30 %p/p se observa un incremento extraordinario en la permeabilidad del material, en factores de 6 y 14 para las nanopartículas de 100 y 20 nm respectivamente.

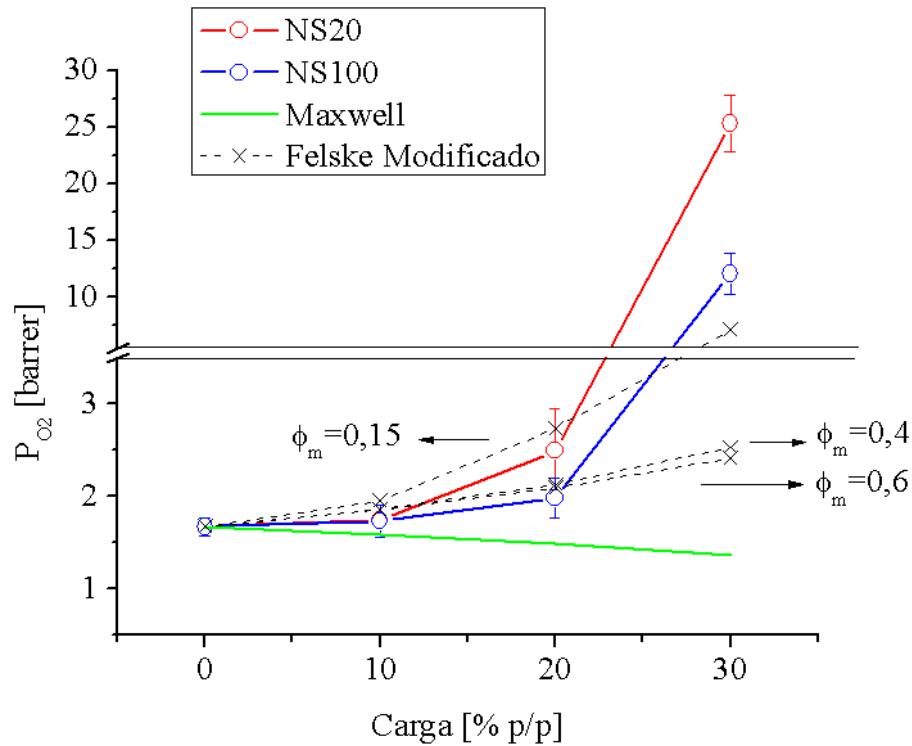


Figura 4-20: Efecto de la carga sobre permeabilidad oxígeno (P_{O_2}) de nanocompuestos SiO_2/PP (22 y 113 nm), y ajuste de modelos predictivos.

El ajuste de modelos predictivos resulta útil para evaluar los resultados obtenidos y comprender los fenómenos involucrados. En primer lugar se muestra el modelo planteado por Maxwell, el cual predice una disminución en la permeabilidad del material por un mecanismo de camino tortuoso. Este modelo no se ajusta a la tendencia observada experimentalmente, principalmente dado que asume un ajuste regular de las nanopartículas en la matriz, lo cual es poco probable dada la alta energía superficial de las nanopartículas y su tendencia a agregarse. Por otro lado, toma en consideración únicamente el efecto de camino tortuoso como mecanismo en el cambio de difusividad, el cual es pequeño para partículas esféricas dada su baja razón de aspecto ($\alpha = 1$), y no considera otros efectos como el cambio en el volumen libre de la matriz polimérica, los cuales pueden tener un efecto mayor en sistemas con una mala interacción polímero-partícula, por lo que no explica el aumento en la permeabilidad observado en algunos sistemas nanocompuestos [3, 27, 50, 141].

Por otro lado, se muestra una modificación al modelo planteado por Felske, el que predice un aumento en la permeabilidad dado por la formación de espacios libres (o *voids*) en la interfase polímero-partícula (Figura 4-21-b). Si bien este modelo requiere de valores que en este trabajo no fueron medidos, como el espesor del espacio libre interfásico, se tomaron valores referenciales con el fin de estudiar únicamente el comportamiento del modelo y no como valores reales ($\delta = 1,45$, $\lambda_{dm} = 0$, $\lambda_{im} = 100$) [44].

Este modelo es capaz de explicar el aumento relativo en la permeabilidad del material al incluir rellenos nanométricos como la sílice, principalmente dada la formación de espacios libres en la interfase, por los cuales el gas permeante puede difundir con mayor facilidad. Es importante notar que si bien se tomó un valor constante para δ , este depende del diámetro de partícula, lo cual puede explicar las diferencias entre distintos tamaños de partícula. Asumiendo que el espesor del espacio interfase es independiente del tamaño de partícula, significa que partículas de menor tamaño generan un mayor aumento en la permeabilidad, lo cual se observa en los datos experimentales obtenidos con un 20 %p/p de sílice. Sin embargo, el modelo modificado de Felske no es capaz de explicar el extraordinario aumento observado en la permeabilidad de los materiales con un 30 %p/p.

Resultados similares se han observado en otros trabajos como el realizado por Takahashi y Paul en compósitos SiO₂/poli(éter imida) [27], por Merkel *et al.* en compósitos de sílice y polímeros amorfos vítreos, como poli(4-metil-2-pentino) [50], y por Kim *et al.* en membranas de polytetrafluoroetileno compuestas con nanotubos de carbono (CNTs) [55].

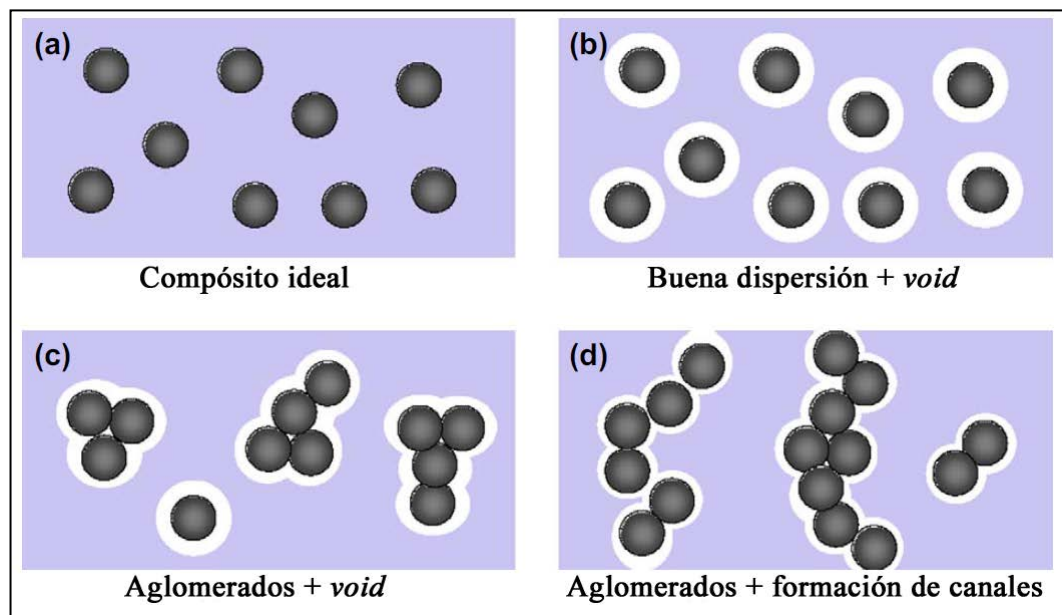


Figura 4-21: Esquema de posibles morfologías para membranas compuestas con partículas esféricas [27].

En modelos tradicionales, como el planteado por Maxwell, se asume un alto nivel de interacción entre el relleno y la matriz (Figura 4-21-a), sin embargo, cuando existe una mala interacción se generan espacios libres en la interfase (Figura 4-21-b). La nanopartículas tienen una alta energía superficial, por lo que pueden formar aglomerados (Figura 4-21-c), los cuales se hacen más frecuentes y de mayor tamaño al aumentar la fracción de relleno, llegando a formar canales a lo largo del material (Figura 4-21-d), por los cuales el gas permeante puede difundir con gran facilidad, como lo hiciera a través de un material poroso. En este último el proceso de permeación no puede ser explicado por un mecanismo de solución-difusión, puesto que la

difusión ocurre principalmente por los canales formados y no por el seno del material, por lo que deben ser tomados en consideración otros mecanismos como la difusión en poros de Knudsen [10, 50, 51]. Se estableció anteriormente por microscopía óptica que altos contenidos de sílice general aglomerados de gran tamaño, especialmente para la sílice de 20 nm (Figura 4-10), por lo que la formación de canales y poros es altamente probable, lo cual explica el aumento extraordinario en la permeabilidad de materiales con una alta carga de relleno nanométrico.

Se estudió además el efecto de la modificación de la sílice en la permeabilidad al oxígeno de los nanocompuestos, y se presentan los principales resultados en la Figura 4-22. Se observa que el efecto de la modificación sobre nanopartículas de 100 nm es bastante pequeño, y se encuentra cercano al error de medición. Sin embargo, es posible observar pequeñas diferencias con respecto a la sílice sin modificar. En la modificación por clorosilanos se observa un pequeño aumento en la permeabilidad del compuesto respecto a las nanopartículas sin modificar, tanto para partículas de 20 y 100 nm. Los grupos orgánicos en la superficie de la sílice modificada debiesen generar una mejor interacción con la matriz de PP, mejorando la dispersión de las nanopartículas y disminuyendo el espacio libre generado en la interfase, y por consecuencia, disminuyendo la permeabilidad relativa del material. Sin embargo, es posible que durante la etapa de modificación se haya producido condensación interpartículas dadas las altas condiciones de alta temperatura (400°C en el pre-tratamiento y 150°C en el secado posterior), lo cual fue comprobado por imágenes TEM (Figura 4-11). La aglomeración de las partículas aumenta el volumen libre en la matriz polimérica, y con ello el coeficiente de permeabilidad.

Por otro lado, en la modificación por líquidos iónicos para nanopartículas de 100 nm no se observan grandes diferencias respecto a las partículas no modificadas. Debido a la baja razón de aspecto de las nanopartículas esféricas y su pequeña influencia sobre la permeabilidad del material al 10 %p/p, es posible que el efecto de la modificación por líquido iónico no tenga una influencia considerable sobre la permeabilidad.

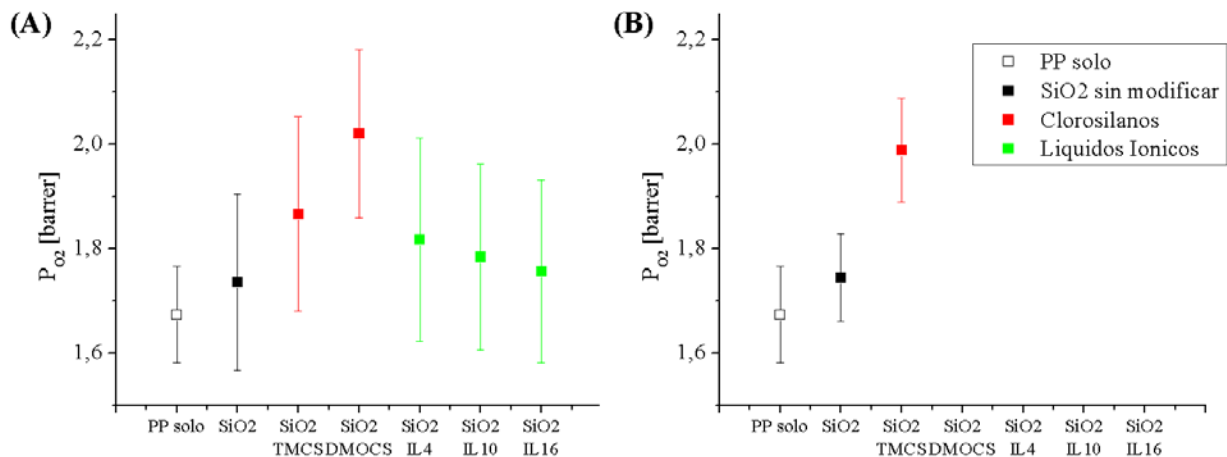


Figura 4-22: Efecto de la modificación superficial de la sílice sobre el permeabilidad al oxígeno (P_{O_2}) de nanocompuestos PP/SiO₂ al 10 %p/p: **(A)** NS100, **(B)** NS20.

4.5.2. Permeabilidad al vapor de agua (WVP)

Se midió la permeabilidad al vapor de agua (WVP) de los compósitos mediante el método del vaso seco a temperatura ambiente (20°C) y 90 %RH. En la Figura 4-23 se presentan los resultados para nanocompósitos de sílice no modificada de 20 y 100 nm. Se encontró que en general la adición de nanopartículas al PP aumenta la WVP del material considerablemente, llegando hasta un valor 6 veces mayor para las nanopartículas de 20 nm y 2 veces mayor para las de 100 nm, al 30 %p/p. Con pequeñas fracciones de nanopartículas (10 %p/p) no se observa un cambio significativo en la permeabilidad, lo cual es consistente con los resultados obtenidos para permeabilidad al oxígeno.

La superficie de la sílice es altamente higroscópica debido a la presencia de grupos silanoles, por lo que es posible y altamente probable que la solubilidad del vapor de agua en el polímero aumente con la presencia de nanopartículas de SiO₂. Debido a la mayor superficie específica de las nanopartículas de SiO₂, éstas son capaces de adsorber una mayor cantidad de vapor de agua, por lo que generan un mayor aumento en la solubilidad. Por otro lado, análogamente al caso del oxígeno, la mala interacción polímero-partícula genera espacios vacíos en la interfase (*voids*), por los cuales las partículas de vapor pueden difundir con mayor facilidad, aumentando el coeficiente de difusión del material. A fracciones mayores de sílice comienzan a aparecer aglomerados, los cuales crecen en número y tamaño al incorporar una mayor cantidad de nanopartículas, por lo que pueden formarse canales, a través de los cuales los gases y vapores pueden permear rápidamente (Figura 4-21).

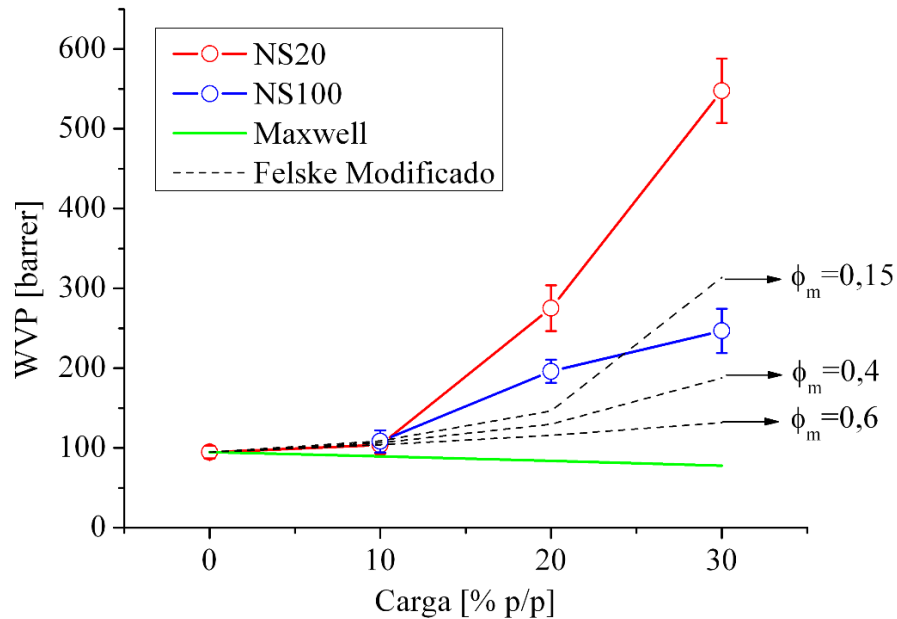


Figura 4-23: Efecto de la carga sobre permeabilidad al vapor de agua (WVP) de nanocompósitos SiO₂/PP (22 y 113 nm), y ajuste de modelos predictivos.

Análogamente al caso del oxígeno, el modelo predictivo de Maxwell predice una disminución en la permeabilidad, mientras que los datos experimentales muestran un aumento. Si bien el modelo de Maxwell es un método sencillo para estimar permeabilidad de materiales compuestos, éste no considera la formación de *voids* debido a la mala interacción polímero partícula, lo que explica el aumento en la permeabilidad del compuesto. Por otro lado el modelo de Felske modificado si considera la formación de *voids* en la interfase polímero-partícula. Sin embargo, este modelo no considera la formación aglomerados y canales, por lo que los subestima sistemáticamente el aumento en la permeabilidad del compuesto.

La Figura 4-24 muestra resultados para WVP de nanocompuestos al 10 %p/p de sílice modificada (113 nm). Para los clorosilanos se observa que la modificación superficial de la sílice aumenta considerablemente la WVP con respecto al compuesto de sílice sin modificar, en 55 y 85% para TMCS y DMOCS respectivamente. La presencia de grupos orgánicos como el metilo u octilo en la superficie de la sílice debiese disminuir la hidrofiliicidad de la sílice, lo cual fue comprobado por TGA (Sección 4.2.1. Figura 4-6), por lo que la solubilidad del vapor de agua en la matriz debiese disminuir respecto a las nanopartículas no modificadas. Por otro lado, la presencia de estos grupos orgánicos debiese mejorar la interacción polímero-partícula, disminuyendo el número y tamaño de *voids*, reduciendo el coeficiente de difusión. Sin embargo, se observó un comportamiento opuesto a lo esperado, lo cual puede ser explicado por la formación de aglomerados durante la etapa de modificación de las nanopartículas (Sección 4.3 Figura 4-11), aumentando el volumen libre en la matriz y por lo tanto aumentando su coeficiente de permeabilidad [27, 52]. Por otro lado, la modificación por líquidos iónicos obtuvo resultados similares. Los líquidos iónicos son altamente higroscópicos [142], por lo que su incorporación puede aumentar la solubilidad del vapor de agua en el compuesto. De hecho, el líquido iónico de mayor tamaño (IL16) presenta un menor aumento en la permeabilidad del compuesto, debido a que éste presenta una cadena de carbono más larga, es decir, es más hidrofóbico.

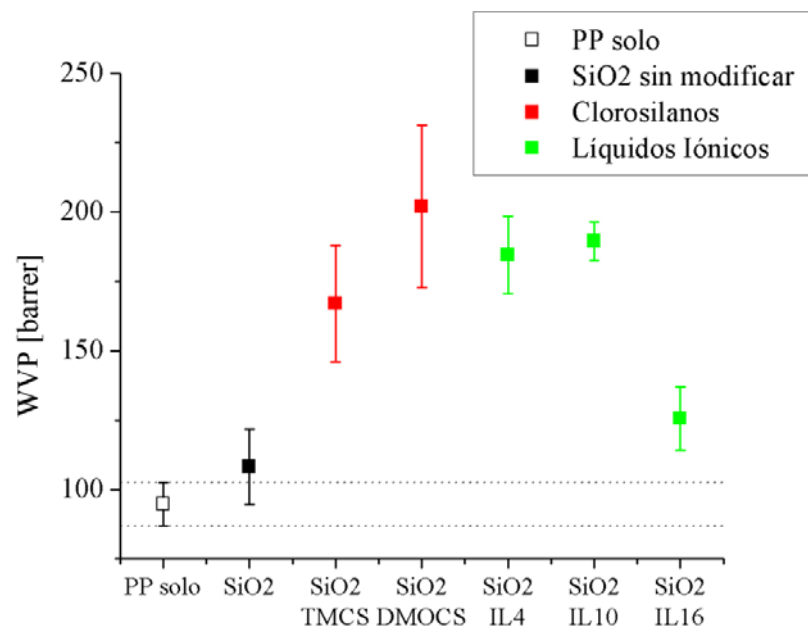


Figura 4-24: Efecto de la modificación superficial de la sílice sobre el permeabilidad al vapor de agua (WVP) de nanocompuestos PP/SiO₂ (113 nm) al 10 %p/p.

4.6 PROPIEDADES TÉRMICAS

Se estudiaron las propiedades térmicas de los compósitos preparados por análisis termogravimétrico, con el fin de estudiar el efecto de la incorporación y modificación superficial de nanopartículas de sílice sobre la estabilidad térmica del material.

4.6.1. Cristalización del polipropileno

Se estudió el efecto de la presencia de partículas de sílice de distintos tamaños y distintas modificaciones superficiales de éstas sobre la cristalización del polipropileno en condiciones isotérmicas. A través de microscopía óptica con luz polarizada cruzada se observó la formación de centros de nucleación, así como el crecimiento radial de las esferulitas.

En la Figura 4-25 se observan micrografías con luz polarizada cruzada para la cristalización isotérmica del polipropileno y nanocompósitos SiO₂/PP transcurridos 10 min a 138°C. En ellas es posible apreciar el efecto de la incorporación de nanopartículas de sílice de 20 y 100 nm, así como el efecto de la carga para las partículas de 100 nm. En todos los casos se observa que existe una mayor nucleación al incorporar nanoesferas de SiO₂, aumentando el número de centros de nucleación, y como consecuencia, disminuyendo el tamaño final de las estructuras esferulíticas. Las nanopartículas más pequeñas, de 20 nm, generan una mayor nucleación, dada su mayor área superficial y el mayor número de partículas presentes. Por otro lado, al aumentar la carga de nanopartículas de 100 nm también se observa un aumento en el número de núcleos.

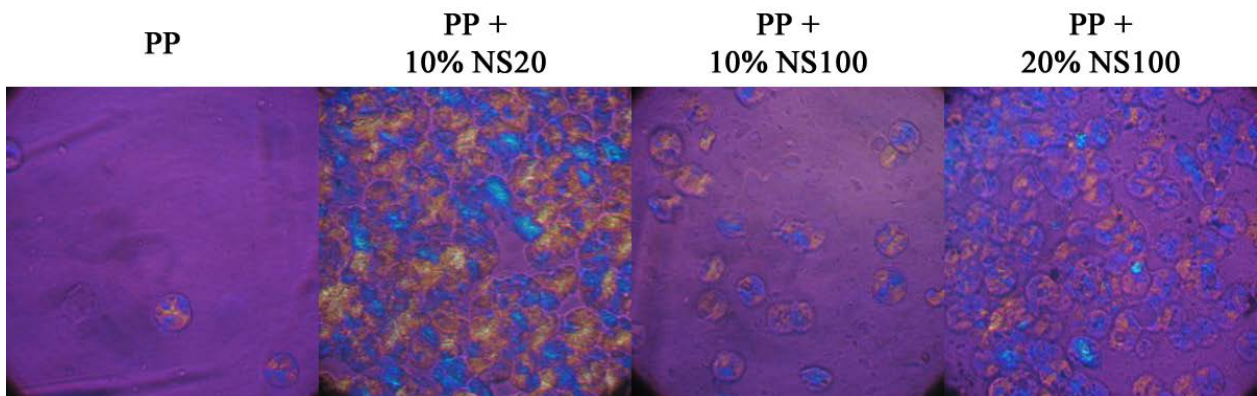


Figura 4-25: Micrografías ópticas cristalización de PP y nanocompósitos SiO₂/PP (138°C, 15 min).

En la Figura 4-26 se presenta el análisis de tamaño y número de esferulitas en función del tiempo para la cristalización isotérmica. Se observa que el crecimiento del diámetro medio de las esferulitas es lineal respecto al tiempo, y en general se observa una pequeña disminución en la tasa de crecimiento (pendiente del gráfico) al incorporar nanopartículas de sílice. Este

crecimiento lineal puede dar información acerca de cómo los rellenos nanométricos se acomodan respecto a la estructura cristalina del polímero [75]. Este comportamiento lineal significa que la concentración de nanopartículas no cambia en las zonas limítrofes entre el estado fundido y los cristales en crecimiento, por lo que las nanopartículas quedan retenidas dentro de las estructuras esferulíticas, independiente del tamaño o concentración del relleno [74, 75]. Por otro lado, la presencia de nanopartículas de sílice aumenta considerablemente el número de centros de nucleación hasta en 2 órdenes de magnitud para las nanopartículas de 20 nm al 10 %p/p. Nanopartículas de menor tamaño tienen un efecto nucleante mayor, dada su mayor área específica y el mayor número de partículas presentes. Por otro lado, al aumentar la concentración de nanopartículas de 100 nm, de 10 a 20 %p/p, se observa un aumento en la densidad de esferulitas en un orden de magnitud, debido a la presencia de un mayor número de partículas de sílice, las cuales pueden actuar como núcleos de cristalización.

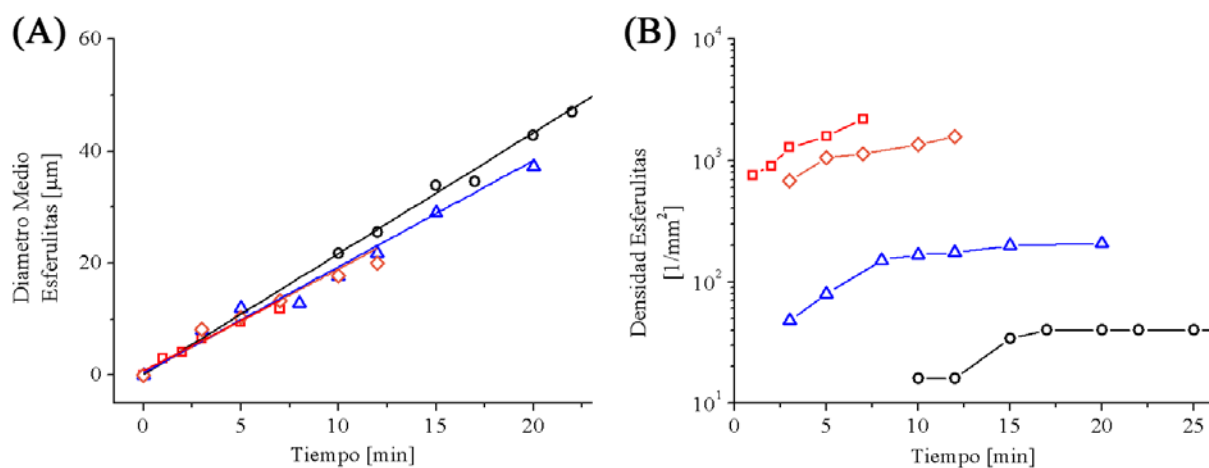


Figura 4-26: Diámetro medio **(A)** y densidad de esferulitas **(B)** en función del tiempo para cristalización de nanocompuestos SiO₂/PP (138°C): ○ PP; □ PP+ 10% NS20; △ PP + 10% NS100; ◇ PP + 20% NS100.

Por otro lado, se estudió el efecto de la modificación superficial de las nanopartículas de sílice, mediante clorosilanos y por agentes surfactantes como líquidos iónicos. En la Figura 4-27 se observa el efecto de la modificación superficial de la sílice por clorosilanos en la cristalización de nanocompuestos de SiO₂/PP. Para el caso de la modificación por TMCS se observa un notable aumento en el número de esferulitas con respecto al compuesto de sílice no modificada, tanto para sílice de 20 y 100 nm. En el caso de la modificación de partículas de 100 nm con DMOCS también se observa un aumento en el número de esferulitas, aunque en menor grado con respecto al TMCS.

En la Figura 4-28 se presenta el número de esferulitas, o densidad de esferulitas, con respecto al tiempo de cristalización para nanocompuestos de sílice modificada por clorosilanos. En el caso de las nanopartículas modificadas por DMOCS se observa un aumento en la densidad

de esferulitas en un factor de 2 respecto a las nanopartículas sin modificar, mientras que la modificación por TMCS resulta en un aumento de 1 orden de magnitud. Resultados similares fueron encontrados por Nitta *et al.* para nanocompuestos SiO₂/PP modificados también por TMCS y DMOCS [75], quienes encontraron que nanopartículas de sílice modificada por estos compuestos tienen un mayor efecto nucleante que la sílice no modificada, especialmente para el caso del TMCS. Las nanopartículas modificadas actúan como sitios de nucleación primaria del polipropileno, aumentando el número total de esferulitas, y por consecuencia, disminuyendo el tamaño final de éstas [75]. Para el caso de nanopartículas de sílice de 20 nm modificadas por TMCS se obtuvo un aumento de hasta 3 órdenes de magnitud en la densidad de esferulitas respecto al polipropileno puro, lo que significa una disminución total en el tamaño de las esferulitas de hasta un 95%, calculado según la fórmula (2 dimensiones):

$$N_{esf} = \frac{4}{\pi (D_{final})^2} \quad (4.1)$$

Donde N_{esf} es la densidad de esferulitas [mm^{-2}], y D_{final} [mm] es el diámetro final estimado para las esferulitas al finalizar el proceso de cristalización.

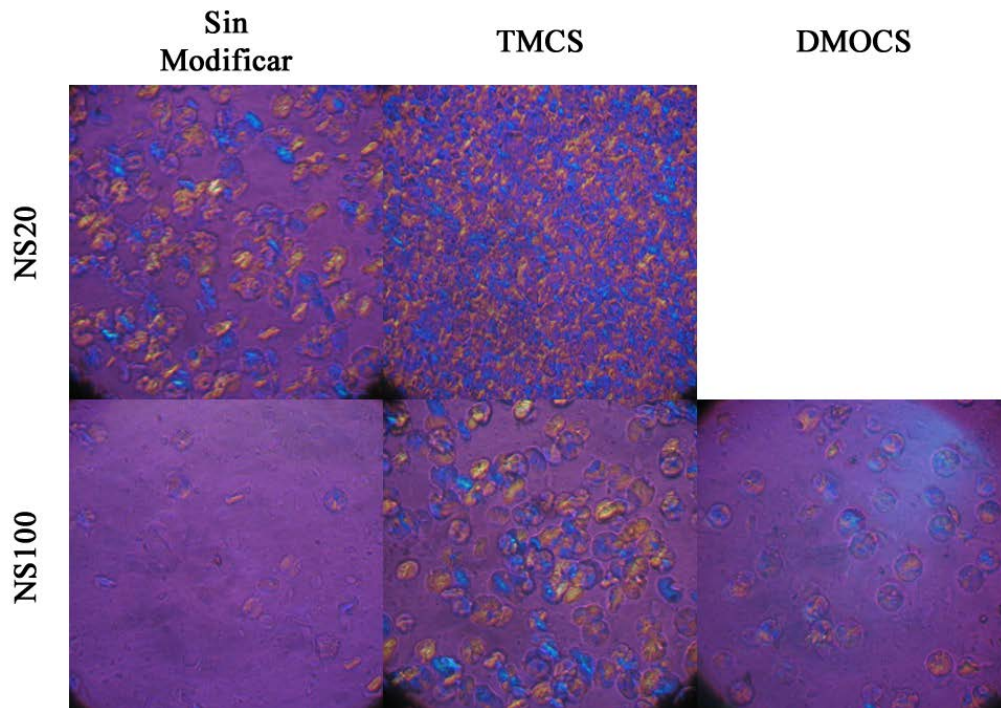


Figura 4-27: Micrografías ópticas cristalización de PP y nanocompuestos SiO₂/PP modificados por clorosilanos (138°C, 10 min).

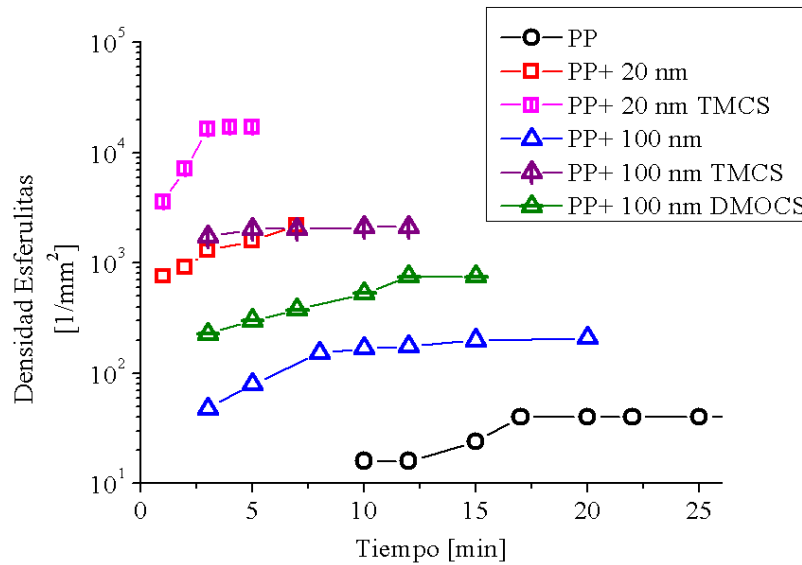


Figura 4-28: Densidad de esferulitas en función del tiempo para cristalización de nanocompuestos SiO₂/PP modificados por clorosilanos (10% p/p, 138°C).

En el caso de la modificación de la sílice por líquidos iónicos se encontró que existen diferencias muy pequeñas en cuanto a la densidad de esferulitas al agregar un líquido iónico como modificador de la sílice. En la Figura 4-29 se observa el efecto de la adición de líquido iónico sobre la cristalización del polipropileno en nanocompuestos de sílice de 100 nm.

Para el caso de los líquidos iónicos de cadena más corta (IL4 e IL10) se observó un pequeño aumento en la densidad de esferulitas respecto a la sílice sin modificar (Figura 4-30), mientras que para el caso del líquido iónico de mayor tamaño (IL16) se observa una pequeña disminución. Sin embargo, estas diferencias son demasiado pequeñas respecto al alto grado de error asociado a la medición, por lo que no es posible concluir con certeza el efecto real de la modificación por líquidos iónicos.

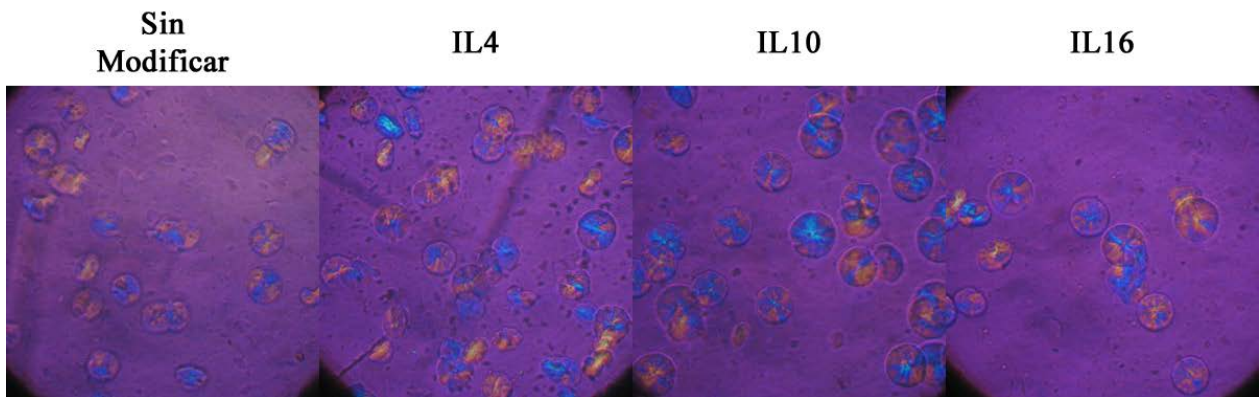


Figura 4-29: Micrografías ópticas cristalización de PP y nanocompuestos SiO₂/PP modificados por líquidos iónicos (10% p/p, 100 nm, 138°C, 15 min).

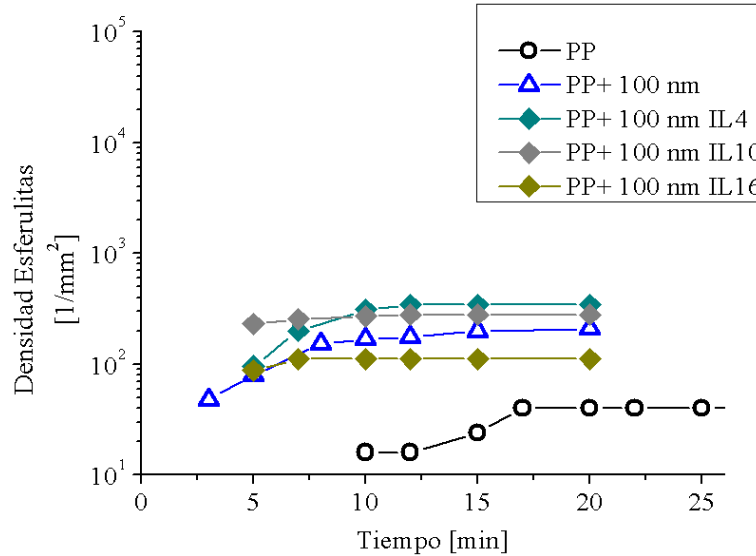


Figura 4-30: Densidad de esferulitas en función del tiempo para cristalización de nanocompuestos SiO₂/PP modificados por líquidos iónicos (100 nm, 10% p/p, 138°C).

Se encontró entonces que la morfología y, por consecuencia, las propiedades de una matriz polimérica efectivamente se ven afectadas por la presencia de rellenos nanométricos como nanoesferas de sílice, y dependerá de varios factores como el tamaño y fracción de relleno en la matriz, así como la funcionalidad superficial que tenga el relleno. Una aplicación interesante para esta propiedad es la preparación de materiales con transparencia mejorada, gracias a que estructuras esferulíticas de menor tamaño generan un menor grado de difracción de la luz blanca [72]. Lo anterior no fue observado durante este trabajo debido a las altas fracciones de relleno, el cual aumenta la opacidad del material, sin embargo, es posible continuar este estudio a futuro utilizando menores cargas de sílice modificada, con el fin de preparar materiales con transparencia mejorada.

Si bien se ha demostrado que la morfología de la matriz cambia en presencia de rellenos nanométricos, el cambio en las propiedades finales del material será una suma de varios efectos. Por ejemplo, en propiedades de barrera se suman el mecanismo de difusión tortuosa, cambios en la solubilidad del gas o vapor sobre la matriz polimérica, formación de espacios vacíos (*voids*) y canales preferentes, y los cambios en la morfología de la matriz polimérica. Los cambios en la morfología de la matriz polimérica serán significativos solo si su efecto sobre las propiedades es superior o similar al resto. En este caso, al 10 %p/p se encontró que existe un aumento considerable en la densidad de esferulitas (1 y 2 órdenes de magnitud para NS100 y NS20 respectivamente), y por lo tanto una disminución en el diámetro medio de éstas, en propiedades de barrera no se encontraron diferencias significativas con respecto a la matriz de PP, independiente del diámetro de las nanoesferas (20 o 100 nm) y del gas permeante (O₂ o H₂O). De ello se deduce que el cambio en la morfología de la matriz tiene un efecto poco significativo en la permeabilidad del compuesto con nanoesferas de sílice, y su permeabilidad será determinada principalmente por la formación de espacios libres y de su grado de dispersión.

4.6.2. Degradación térmica

La Tabla 4-7 muestra un resumen de resultados de análisis termogravimétrico para nanocompósitos SiO₂/PP. En cuanto a las nanopartículas de 100 nm, se observa un aumento en la temperatura de inicio de la degradación (T_{on-set}) y en la temperatura de degradación máxima (T_{peak}) al incorporar mayores fracciones de sílice, llegando a un aumento de hasta 12 y 7°C respectivamente, al 30 %p/p. Por otro lado, las nanopartículas de menor tamaño (20 nm) tienen un mayor efecto sobre la estabilidad térmica del material, aumentando la temperatura de inicio y degradación máxima en 10°C con respecto a la misma fracción de sílice de 100 nm.

Tabla 4-7: Resultados efecto tamaño y carga de nanopartículas sobre la temperatura de *on-set* y del *peak* de degradación (20°C/min, atmosfera de N₂). N.A. corresponde a muestra No Analizada.

Carga [%p/p]	20 nm			100 nm		
	T_{on-set} [°C]	T_{peak} [°C]	Residuo [%]	T_{on-set} [°C]	T_{peak} [°C]	Residuo [%]
0	425	460	2,47	425	460	2,47
10	439,1	472,6	9,53	428,9	462,5	9,07
20	N.A.	N.A.	N.A.	435,3	465	17,94
30	N.A.	N.A.	N.A.	437,5	467,5	27,12

Si se analiza el residuo final (700°C) se observa que, para el caso de los nanocompósitos, este valor corresponde aproximadamente a la fracción de sílice incorporada. Este resultado es un indicativo que la nanosílice no promueve la formación de coque en la degradación del polipropileno, por lo que no puede establecerse un mecanismo de formación de una capa de coque [83]. Por otro lado, se vio anteriormente (Sección 4.5 Propiedades de Barrera) la presencia de nanoesferas de sílice no disminuye efectivamente la permeabilidad del material al oxígeno o al vapor de agua, por lo que no hay indicación para establecer que la difusión de volátiles se vea interrumpida o dificultada en los procesos de degradación [80]. Para el caso de mecanismo de estabilización de radicales por presencia de iones metálicos no es aplicable en el caso de nanopartículas de sílice sintetizadas vía sol-gel, puesto que no hay presencia de iones metálicos.

De esta manera, el único mecanismo capaz de explicar la estabilidad térmica mejorada de los nanocompósitos SiO₂/PP preparados es la adsorción física o química de los compuestos volátiles sobre la superficie de las nanopartículas. Al ser adsorbidos, los compuestos volátiles quedan retenidos por un tiempo, evitando la liberación de éstos al exterior del polímero, y promoviendo las reacciones de terminación por recombinación de radicales. Este modelo explica además el porqué las nanopartículas de 20 nm generan una mayor estabilidad en el compuesto, dada su mayor superficie disponible para la absorción de los compuestos volátiles.

Por otro lado, se estudio el efecto de la modificación superficial de las nanopartículas sobre la estabilidad térmica de los nanocompósitos. En la Tabla 4-8 se muestran resultados para

nanocompósitos de SiO₂ de 100 nm al 10 %p/p con distintas modificaciones superficiales. En el caso de clorosilanos, para sílice modificada por TMCS se observa un leve aumento en la temperatura de inicio y degradación máxima, lo cual puede ser explicado por la naturaleza hidrofóbica de los grupos metilo en la superficie de la sílice modificada, la cual adsorbe con mayor facilidad los grupos orgánicos volátiles formados durante el proceso de degradación. Para el caso de la modificación por DMOCS no se observa un cambio significativo en las temperaturas de inicio y degradación máxima, sin embargo, si se observa un gran aumento en la cantidad de coque residual. La presencia de grupos orgánicos de mayor tamaño (como el octilo) parece favorecer la formación de grupos orgánicos pesados, sin embargo, este coque no actúa como barrera al escape de orgánicos volátiles, y la estabilidad térmica del compósito con sílice modificada no cambia respecto a la sílice sin modificar.

En el caso de la modificación por líquidos iónicos se observa un notable mejoramiento en la estabilidad térmica del compósito, aumentando hasta en 10°C las temperaturas de inicio y degradación máxima con la adición de apenas 1 %p/p de IL al compósito. Los líquidos iónicos en base a imidazolio son altamente estables térmicamente [125, 143], principalmente debido a la estructura molecular del imidazolio, la cual presenta un anillo aromático. Estudios similares han demostrado que la adición de líquidos iónicos en compósitos SiO₂/PP aumenta considerablemente la estabilidad térmica del material [137]. Interesantemente, de manera similar a los resultados obtenidos con clorosilanos, la modificación que logró una mayor estabilidad térmica fue aquella con un modificante con la cadena de carbono más pequeña (IL4), mientras que el modificante de mayor tamaño parece favorecer la formación de coque residual (IL16), aunque en menor medida que para el DMOCS.

Tabla 4-8: Resultados efecto modificación superficial sobre la temperatura de *on-set* y del *peak* de degradación en nanocompósitos al 10 %p/p de sílice de 100 nm (20°C/min, atmosfera de N₂).

Tipo de Modificante	Modificante	T _{on-set} [°C]	T _{peak} [°C]	Residuo [%]
-	Sin Modificar	428,9	462,5	9,07
Clorosilanos	TMCS	434	466,5	10,07
	DMOCS	428,7	463	17,6
Líquidos Iónicos	IL4	439	471,2	10,62
	IL10	436,3	471,1	10,15
	IL16	436,6	469,2	12,52

Capítulo 5. CONCLUSIONES

Se estableció una metodología sol-gel para la síntesis de nanoesferas de sílice de distintos tamaños (20 y 100 nm), variando únicamente la concentración de amoníaco y, por lo tanto, el pH de reacción. A mayor pH se obtienen partículas de mayor tamaño, dada la repulsión de grupos hidrolizados, por lo que el crecimiento ocurre principalmente por adición de monómeros a moléculas más condensadas.

Se encontró que la adición de nanopartículas de sílice a una matriz de polipropileno aumenta la rigidez del material, a la vez que disminuye su límite elástico y tenacidad. Se encontró que el módulo elástico del material aumenta hasta en un 80% con la adición de 30 %p/p de nanopartículas de 20 nm. La modificación superficial de la sílice, tanto por clorosilanos como por líquidos iónicos, no altera la rigidez del material, sin embargo, aumenta considerablemente su tenacidad con respecto a las nanopartículas sin modificar, debido a la mayor movilidad de las cadenas poliméricas en la interfase polímero-partícula.

En propiedades de barrera se encontró que pequeñas cargas de nanoesferas (10% p/p) no generan un cambio significativo en la permeabilidad del material debido a su baja razón de aspecto. Sin embargo, la adición de cargas mayores aumenta la permeabilidad al oxígeno y vapor de agua del material, debido a la formación de espacios libres en la interfase polímero-partícula. La formación de aglomerados, junto a el espacio libre interfásial pueden formar canales preferentes a la permeación, similar a un poro. Con ello se alcanzó una permeabilidad 14 veces mayor para el oxígeno y 6 veces para el vapor de agua, al 30 %p/p (20 nm). Por otro lado, la modificación de la sílice por líquidos iónicos aumenta la permeabilidad al vapor de agua debido a la naturaleza higroscópica de estos, aumentando la solubilidad del vapor de agua en el material, y por consecuencia su permeabilidad.

Las nanopartículas de sílice actúan como sitios de nucleación para la cristalización del PP, disminuyendo el tamaño final de las esferulitas. La modificación de las nanopartículas por clorosilanos aumenta este efecto de nucleación, lográndose un aumento de hasta 3 órdenes de magnitud la densidad de esferulitas (10 %p/p, 20 nm modificada por TMCS). Con esto se comprueba que la adición de nanopartículas afecta la morfología de la matriz, por lo que las propiedades finales no solo dependen de la presencia del relleno, sino también de cambios en la matriz polimérica misma. Finalmente, se encontró que las nanopartículas aumentan la estabilidad térmica del material, aumentando su temperatura de degradación por un mecanismo de absorción de volátiles sobre su superficie. De igual forma, la estabilidad térmica del material dependerá tanto del tamaño como la funcionalidad de las nanopartículas.

Se estableció que las propiedades finales de un material nanocompuesto dependerán no solo de la morfología del relleno, sino también del tamaño y de la funcionalidad superficial de éstas. En general, partículas de menor tamaño generarán cambios mayores en las propiedades del material, ya sea en propiedades mecánicas, de barrera o térmicas, principalmente debido a su mayor superficie específica. Como trabajo a futuro se recomienda trabajar en nanocompuestos de PP con sílice en forma de nanoláminas con una razón de aspecto alta, con el fin de aumentar el efecto de difusión tortuosa, y de esta manera disminuir el coeficiente de permeabilidad del material. De esta manera se esperará obtener materiales que presenten una mayor barrera a los gases como el oxígeno y vapor de agua, para ser aplicados en empaque de alimentos.

GLOSARIO Y NOMENCLATURA

GLOSARIO DE TÉRMINOS

Término	Significado
DMOCS	Dimetiloctilclorosilano
IL	Líquido iónico
IL4	1-Butil-3-Metilimidazolio
IL10	1-Decil-3-Metilimidazolio
IL16	1-Hexadecil-3-Metilimidazolio
NMR	Resonancia magnética nuclear
NS20 (NS100)	Nanoesferas de sílice de diámetro 20 nm (100 nm)
PP	Polipropileno
TEM	Microscopía de transmisión electrónica
TEOS	Tetraetilortosilicato
TGA	Análisis termogravimétrico
TMCS	Trimetilclorosilano
²⁹Si CP MAS NMR	<i>Solid State ²⁹Si Cross-Polarized Magic-Angle-Spinning Nuclear-Magnetic-Resonance</i>

NOMENCLATURA

Notación	Significado	Unidades físicas
D	Coefficiente de difusividad	$\left[\frac{m^2}{s}\right]$
DTG	Derivada de datos termogravimétricos	$\left[\frac{\%}{^\circ C}\right]$
E	Módulo elástico; módulo de Young	[MPa]
J_x	Flujo de gas permeante a través de una membrana polimérica	$\left[\frac{mol}{m^2 s}\right]$
K	Coefficiente de permeabilidad	$\left[\frac{mol}{m s Pa}\right]; [barrer]$
M	Peso molecular	$\left[\frac{g}{mol}\right], \left[\frac{Kg}{mol}\right]$
N_{esf}	Densidad de esferulitas	$\left[\frac{1}{mm}\right]$
P_{O_2}	Permeabilidad al oxígeno	$\left[\frac{mol}{m s Pa}\right]; [barrer]$
R_G	Radio de giro de una cadena polimérica	[nm]
S	Coefficiente de solubilidad	$\left[\frac{mol}{m^3 Pa}\right]$
S_{BET}	Superficie específica medida por análisis BET	$\left[\frac{m^2}{g}\right]$
$\langle S^2 \rangle$	Radio cuadrático medio	[nm]
T_{on-set}	Temperatura inicio de degradación térmica	[°C]
T_{peak}	Temperatura de máxima degradación térmica	[°C]
t_0	Tiempo de retardo, intersección en el eje de tiempo en una curva presión vs tiempo para un ensayo de permeabilidad	[s]
WVP	Permeabilidad al vapor de agua	$\left[\frac{mol}{m s Pa}\right]; [barrer]$
% p/p	Porcentaje másico de relleno nanométrico	[%]

$\% \text{ vol/vol}$	Porcentaje volumétrico de relleno nanométrico	[%]
ϵ	Deformación al quiebre	[]
α	Razón de aspecto del relleno nanométrico	[]
Γ	Concentración superficial de agente modificante sobre nanopartículas	$\left[\frac{\mu\text{mol}}{\text{m}^2}\right]$
λ	Longitud de onda	[nm]
$\lambda_{dm}, \lambda_{im}, \lambda_{di}$	Razón entre las permeabilidades de los componentes: d= relleno nanométrico; m= matriz polimérica; i= espacio libre interfásial.	[]
ρ	Densidad	$\left[\frac{\text{g}}{\text{cm}^3}\right], \left[\frac{\text{Kg}}{\text{m}^3}\right]$
σ	Límite elástico	[MPa]
τ	Factor de tortuosidad	[]
ϕ	Fracción volumétrica de relleno nanométrico	[]
ϕ_m	Factor de empaquetamiento de relleno nanométrico en la matriz polimérica	[]
χ_c	Fracción volumétrica de zonas cristalinas en un polímero semicristalino	[]
ψ	Fracción máxima de área transversal ocupada por un relleno nanométrico	[]

BIBLIOGRAFÍA

1. Plastics Europe, *Plastics - the Facts 2011: An analysis of European plastics production, demand and recovery for 2010*. Plastics- The Material for the 21st Century, 2011.
2. Arora, A., Padua, G.W., *Review: nanocomposites in food packaging*. Journal of Food Science, 2010. **75**: p. R43-R49.
3. Zou, H., Wu, S., Shen, J., *Polymer/silica nanocomposites: preparation, characterization, properties, and applications*. Chemical reviews, 2008. **108**: p. 3893-957.
4. Marsh, K., Bugusu, Betty, *Food packaging--roles, materials, and environmental issues*. Journal of Food Science, 2007. **72**: p. R39-55.
5. Del Nobile, M.A., Fava, P., Piergiovanni, L., *Water transport properties of cellophane flexible films intended for food packaging applications*. Journal of food engineering, 2002. **53**: p. 295-300.
6. Sapalidis, A.A., Katsaros, F.K., Romanos, G.E., Kakizis, N.K., Kanellopoulos, N.K., *Preparation and characterization of novel poly-(vinyl alcohol)-Zostera flakes composites for packaging applications*. Composites Part B: Engineering, 2007. **38**: p. 398-404.
7. Dumont, M.J., Reyna-Valencia, A., Emond, J.P., Bousmina, M., *Barrier properties of polypropylene/organoclay nanocomposites*. Journal of Applied Polymer Science, 2007. **103**: p. 618-625.
8. Azeredo, H.M.C.D., L.H. Capparelli, and T. Habig, *Nanocomposites in Food Packaging – A Review*, in *Advances in Diverse Industrial Applications of Nanocomposites*, B. Reddy, Editor. 2011, InTech: Rijeka, Croatia. p. 578.
9. Manikantan, M. and N. Varadharaju, *Preparation and properties of polypropylene-based nanocomposite films for food packaging*. Packaging Technology and Science, 2011. **24**: p. 191-209.
10. Choudalakis, G., Gotsis, A.D., *Permeability of polymer/clay nanocomposites: A review*. European Polymer Journal, 2009. **45**: p. 967-984.
11. Azeredo, H.M.C.D., *Nanocomposites for food packaging applications*. Food Research International, 2009. **42**: p. 1240-1253.
12. Jeon, I.-Y. and J.-B. Baek, *Nanocomposites Derived from Polymers and Inorganic Nanoparticles*. Materials, 2010. **3**: p. 3654-3674.
13. García-López, D., *Polypropylene–clay nanocomposites: effect of compatibilizing agents on clay dispersion*. European Polymer Journal, 2003. **39**: p. 945-950.

14. Paul, D.R. and L.M. Robeson, *Polymer nanotechnology: Nanocomposites*. *Polymer*, 2008. **49**: p. 3187-3204.
15. Zhang, J., Manias, E., Wilkie, C.A., *Polymerically Modified Layered Silicates: An Effective Route to Nanocomposites*. *Journal of Nanoscience and Nanotechnology*, 2008. **8**: p. 1597-1615.
16. Kumar, S.K. and R. Krishnamoorti, *Nanocomposites: Structure, Phase Behavior, and Properties*. *Annual Review of Chemical and Biomolecular Engineering*, 2010. **1**: p. 37-58.
17. Sinha Ray, S., Okamoto, M., *Polymer/layered silicate nanocomposites: a review from preparation to processing*. *Progress in Polymer Science*, 2003. **28**: p. 1539-1641.
18. Hussain, F., Mehdi. H., *Review article: Polymer-matrix Nanocomposites, Processing, Manufacturing, and Application: An Overview*. *Journal of Composite Materials*, 2006. **40**(17): p. 1511-1575.
19. Ke, Y.C., Stroeve, P., *Polymer-Layered Silicate and Silica Nanocomposites*. 2005, Amsterdam, The Neatherlands: Elsevier B. V.
20. Jordan, J., et al., *Experimental trends in polymer nanocomposites—a review*. *Materials Science and Engineering: A*, 2005. **393**: p. 1-11.
21. Koo, J.H., *Processing of Nanomaterials*, in *Polymer Nanocomposites Processing, Characterization, and Applications*. 2006, McGraw-Hill Professional: United States. p. 61-77.
22. Olad, A., *Polymer/Clay Nanocomposites*, in *Advances in Diverse Industrial Applications of Nanocomposites*, B. Reddy, Editor. 2011, InTech: Rijeka, Croatia. p. 113-138.
23. Esfandiari, A., et al., *Review of Polymer-Organoclay Nanocomposites*. *Journal of Applied Sciences*, 2008. **8**: p. 545-561.
24. Vaia, R.A., H. Ishii, and E.P. Giannelis, *Synthesis and properties of two-dimensional nanostructures by direct intercalation of polymer melts in layered silicates*. *Chemistry of Materials*, 1993. **5**: p. 1694-1696.
25. Manias, E., et al., *Polypropylene/Montmorillonite Nanocomposites. Review of the Synthetic Routes and Materials Properties*. *Chemistry of Materials*, 2001. **13**: p. 3516-3523.
26. Müller-Plathe, F., *Permeation of Polymers- A Computational Approach*, in *Laboratorium für Physikalische Chemie*. 1993, Eidgenössische Technische Hochschule Zürich: Zürich. p. 116.
27. Takahashi, S. and D.R. Paul, *Gas permeation in poly(ether imide) nanocomposite membranes based on surface-treated silica. Part 1: Without chemical coupling to matrix*. *Polymer*, 2006. **47**: p. 7519-7534.

28. Freeman, B.D., *Basis of Permeability/Selectivity Tradeoff Relations in Polymeric Gas Separation Membranes*. *Macromolecules*, 1999. **32**: p. 375-380.
29. Neogi, P., *Transport Phenomena in Polymer Membranes*, in *Diffusion in polymers*, P. Neogi, Editor. 1996, Marcel Dekker, Inc: New York. p. 173-209.
30. Theodorou, D.N., *Molecular Simulations of Sorption and Diffusion in Amorphous Polymers*, in *Diffusion in polymers*, P. Neogi, Editor. 1996, Marcel Dekker, Inc: New York. p. 67-142.
31. Hiltner, A., Liu, R. Y. F., Hu, Y. S., Baer, E., *Oxygen transport as a solid-state structure probe for polymeric materials: A review*. *Journal of Polymer Science Part B: Polymer Physics*, 2005. **43**: p. 1047-1063.
32. Wang, Z.F., et al., *Influence of fillers on free volume and gas barrier properties in styrene-butadiene rubber studied by positrons*. *Polymer*, 2005. **46**: p. 719-724.
33. Greenfield, M.L., Theodorou, D.N., *Geometric analysis of diffusion pathways in glassy and melt atactic polypropylene*. *Macromolecules*, 1993. **26**: p. 5461-5472.
34. Lin, H. and B.D. Freeman, *Gas Permeation and Diffusion in Cross-Linked Poly(ethylene glycol diacrylate)*. *Macromolecules*, 2006. **39**: p. 3568-3580.
35. Kosovovx, Z.P. and S.A. Reitlinger, *Effect of Spherulite Size on the Gas Permeability of Polypropylene Films*. *Polymer Science U.S.S.R*, 1967. **9**: p. 468-471.
36. Manabe, S.-i., *Supermolecular Structure of Polymer Solids and Its Effects on Penetrant Transport*, in *Diffusion in polymers*, P. Neogi, Editor. 1996, Marcel Dekker, Inc: New York. p. 211-250.
37. Kanehashi, S., et al., *Analysis of permeability; solubility and diffusivity of carbon dioxide; oxygen; and nitrogen in crystalline and liquid crystalline polymers*. *Journal of Membrane Science*, 2010. **365**: p. 40-51.
38. Michaels, A.S. and R.B. Parker, *Sorption and flow of gases in polyethylene*. *Journal of Polymer Science*, 1959. **41**: p. 53-71.
39. Villaluenga, J.P.G., Khayet, M., López-Manchado, M.A., Valentin, J.L., Seoane, B., Mengual, J.I., *Gas transport properties of polypropylene/clay composite membranes*. *European Polymer Journal*, 2007. **43**: p. 1132-1143.
40. Osman, M.A., Mittal, Vikas, Suter, Ulrich W., *Poly(propylene)-Layered Silicate Nanocomposites: Gas Permeation Properties and Clay Exfoliation*. *Macromolecular Chemistry and Physics*, 2007. **208**: p. 68-75.
41. Mittal, V., *Barrier Properties of Composite Materials*, in *Barrier Properties of Polymer Clay Nanocomposites*, V. Mittal, Editor. 2009, Nova Science Publishers, Inc.: New York. p. 1-17.

42. Maxwell, J.C., *A treatise on electricity and magnetism*. 3a ed. 1954, New York: Dover Publications. 2 v. in 1.
43. Shimekit, B. and H. Mukhtar, *Comparison of predictive models for relative permeability of CO₂ in matrimid-carbon molecular sieve mixed matrix membrane*. Journal of Applied Sciences, 2010. **10**: p. 1204-1211.
44. Hashemifard, S.a., a.F. Ismail, and T. Matsuura, *Prediction of gas permeability in mixed matrix membranes using theoretical models*. Journal of Membrane Science, 2010. **347**: p. 53-61.
45. Compton, J., et al., *Hybrid films of polyimide containing in situ generated silver or palladium nanoparticles: Effect of the particle precursor and of the processing conditions on the morphology and the gas permeability*. Polymer, 2006. **47**: p. 5303-5313.
46. Nielsen, L.E., *Models for the Permeability of Filled Polymer Systems*. Journal of Macromolecular Science: Part A - Chemistry, 1967. **1**: p. 929-942.
47. Takahashi, S., et al., *Gas barrier properties of butyl rubber/vermiculite nanocomposite coatings*. Polymer, 2006. **47**: p. 3083-3093.
48. Sorrentino, a., M. Tortora, and V. Vittoria, *Diffusion behavior in polymer-clay nanocomposites*. Journal of Polymer Science Part B: Polymer Physics, 2006. **44**: p. 265-274.
49. Minelli, M., et al., *Oxygen permeability of novel organic–inorganic coatings: I. Effects of organic–inorganic ratio and molecular weight of the organic component*. European Polymer Journal, 2008. **44**: p. 2581-2588.
50. Merkel, T.C., et al., *Ultrapervious, reverse-selective nanocomposite membranes*. Science (New York, N.Y.), 2002. **296**: p. 519-22.
51. Hu, Y.T., V. Hiltner, A., *Measurement of water vapor transmission rate in highly permeable films*. Journal of Applied Polymer Science, 2001. **81**: p. 1624-1633.
52. Dougnac, V.N., Alamillo, R., Peoples, B.C., Quijada, R., *Effect of particle diameter on the permeability of polypropylene/SiO₂ nanocomposites*. Polymer, 2010. **51**: p. 2918-2926.
53. Felske, J.D., *Effective thermal conductivity of composite spheres in a continuous medium with contact resistance*. International Journal of Heat and Mass Transfer, 2004. **47**: p. 3453-3461.
54. Pal, R., *Permeation models for mixed matrix membranes*. Journal of colloid and interface science, 2008. **317**: p. 191-8.
55. Kim, S., et al., *Scalable fabrication of carbon nanotube/polymer nanocomposite membranes for high flux gas transport*. Nano letters, 2007. **7**: p. 2806-11.

56. Sheng, N., et al., *Multiscale micromechanical modeling of polymer/clay nanocomposites and the effective clay particle*. *Polymer*, 2004. **45**: p. 487-506.
57. Mittal, V., *Polymer Layered Silicate Nanocomposites: A Review*. *Materials*, 2009. **2**: p. 992-1057.
58. Hagstrand, P.-O., R.W. Rychwalski, and C. Klason, *Microstructure and stiffness analysis of a new ternary melamine-formaldehyde composite*. *Polymer Engineering & Science*, 1998. **38**: p. 1324-1336.
59. Lin, O.H., H.M. Akil, and Z.A. Mohd Ishak, *Surface-activated nanosilica treated with silane coupling agents/polypropylene composites: Mechanical, morphological, and thermal studies*. *Polymer Composites*, 2011. **32**: p. 1568-1583.
60. Yuan, Q. and R.D.K. Misra, *Polymer nanocomposites: current understanding and issues*. *Materials Science and Technology*, 2006. **22**: p. 742-755.
61. Palza, H., R. Vergara, and P. Zapata, *Composites of polypropylene melt blended with synthesized silica nanoparticles*. *Composites Science and Technology*, 2011. **71**: p. 535-540.
62. Bikiaris, D.N., et al., *Compatibilisation effect of PP-g-MA copolymer on iPP/SiO₂ nanocomposites prepared by melt mixing*. *European Polymer Journal*, 2005. **41**: p. 1965-1978.
63. Dasari, a. and R.D.K. Misra, *The role of micrometric wollastonite particles on stress whitening behavior of polypropylene composites*. *Acta Materialia*, 2004. **52**: p. 1683-1697.
64. Halpin Affdl, J.C. and J.L. Kardos, *The Halpin-Tsai equations: A review*. *Polymer Engineering and Science*, 1976. **16**: p. 344-352.
65. Wu, Y.-P., et al., *Modeling Young's modulus of rubber-clay nanocomposites using composite theories*. *Polymer Testing*, 2004. **23**: p. 903-909.
66. Turcsányi, B., B. Pukánszky, and F. Tüdős, *Composition dependence of tensile yield stress in filled polymers*. *Journal of Materials Science Letters*, 1988. **7**: p. 160-162.
67. Szazdi, L., et al., *Quantitative estimation of the reinforcing effect of layered silicates in PP nanocomposites*. *Polymer*, 2006. **47**: p. 4638-4648.
68. Abraham, R., et al., *Mechanical properties of ceramic-polymer nanocomposites*. *eXPRESS Polymer Letters*, 2009. **3**: p. 177-189.
69. Ha, M.H. and B.K. Kim, *Thermal properties and crystallization behavior of polyolefin ternary blends*. *Polymer Engineering and Science*, 2004. **44**: p. 1858-1865.
70. da Silva, A.L.N., et al., *Mechanical and rheological properties of composites based on polyolefin and mineral additives*. *Polymer Testing*, 2002. **21**: p. 57-60.

71. Pang, Y., et al., *Time evolution of phase structure and corresponding mechanical properties of iPP/PEOc blends in the late-stage phase separation and crystallization*. Polymer, 2007. **48**: p. 6395-6403.
72. Asuka, K., Liu, B. Terano, M., Nitta, K., *Homogeneously Dispersed Poly(propylene)/SiO₂ Nanocomposites with Unprecedented Transparency*. Macromolecular Rapid Communications, 2006. **27**: p. 910-913.
73. Maier, C., Calafut, T., *Polypropylene: the definitive user's guide and databook*. 1998, Norwick, NY: Plastics Design Library.
74. Palza, H., et al., *Spherulite Growth Rate in Polypropylene/Silica Nanoparticle Composites: Effect of Particle Morphology and Compatibilizer*. Macromolecular Materials and Engineering, 2011. **296**: p. 744-751.
75. Nitta, K., et al., *The effect of the addition of silica particles on linear spherulite growth rate of isotactic polypropylene and its explanation by lamellar cluster model*. Polymer, 2006. **47**: p. 6457-6463.
76. Pielichowski, K. and J. Njuguna, *Thermal Degradation of Polymeric Materials*. 2008, Smithers Rapra Press: Shawbury, UK.
77. Singh, B. and N. Sharma, *Mechanistic implications of plastic degradation*. Polymer Degradation and Stability, 2008. **93**: p. 561-584.
78. Beyler, C.L. and M.M. Hirschler, *Thermal Decomposition of Polymers*, in *SFPE Handbook of Fire Protection Engineering*. 2002, National Fire Protection Association: Quincy, MA. p. 110-131.
79. Rahman, I.A. and V. Padavettan, *Synthesis of Silica Nanoparticles by Sol-Gel : Size-Dependent Properties , Surface Modification , and Applications in Silica-Polymer Nanocomposites — A Review*. Journal of Nanomaterials, 2012. **2012**: p. 15.
80. Palza, H., R. Vergara, and P. Zapata, *Improving the Thermal Behavior of Poly(propylene) by Addition of Spherical Silica Nanoparticles*. Macromolecular Materials and Engineering, 2010. **295**: p. 899-905.
81. Burnside, S.D. and E.P. Giannelis, *Synthesis and properties of new poly(dimethylsiloxane) nanocomposites*. Chemistry of Materials, 1995. **7**: p. 1597-1600.
82. Giannelis, E.P., *Polymer Layered Silicate Nanocomposites*. Advanced Materials, 1996. **8**: p. 29-35.
83. Liu, Y.-L., et al., *Preparation and thermal properties of epoxy-silica nanocomposites from nanoscale colloidal silica*. Polymer, 2003. **44**: p. 5159-5167.
84. Leszczyńska, a., et al., *Polymer/montmorillonite nanocomposites with improved thermal properties*. Thermochimica Acta, 2007. **453**: p. 75-96.

85. Zhu, J., et al., *Studies on the Mechanism by Which the Formation of Nanocomposites Enhances Thermal Stability*. Chemistry of Materials, 2001. **13**: p. 4649-4654.
86. Costache, M.C., et al., *The influence of carbon nanotubes, organically modified montmorillonites and layered double hydroxides on the thermal degradation and fire retardancy of polyethylene, ethylene–vinyl acetate copolymer and polystyrene*. Polymer, 2007. **48**: p. 6532-6545.
87. Utracki, L.a. and R. Simha, *Pressure–Volume–Temperature Dependence of Polypropylene/Organoclay Nanocomposites*. Macromolecules, 2004. **37**: p. 10123-10133.
88. Duncan, T.V., *Applications of nanotechnology in food packaging and food safety: barrier materials, antimicrobials and sensors*. Journal of colloid and interface science, 2011. **363**: p. 1-24.
89. Balazs, A.C., Singh, C., Zhulina, E., *Modeling the Interactions between Polymers and Clay Surfaces through Self-Consistent Field Theory*. Macromolecules, 1998. **31**: p. 8370-8381.
90. Moncada, E., R. Quijada, and J. Retuert, *Nanoparticles prepared by the sol–gel method and their use in the formation of nanocomposites with polypropylene*. Nanotechnology, 2007. **18**: p. 335606.
91. Alexandre, M. and P. Dubois, *Polymer-layered silicate nanocomposites: preparation, properties and uses of a new class of materials*. Materials Science and Engineering: R: Reports, 2000. **28**: p. 1-63.
92. Barlow, S., et al., *The Potential Risks Arising from Nanoscience and Nanotechnologies on Food and Feed Safety*. The EFSA Journal, 2009. **958**: p. 1-39.
93. Silvestre, C., D. Duraccio, and S. Cimmino, *Food packaging based on polymer nanomaterials*. Progress in Polymer Science, 2011. **36**: p. 1766-1782.
94. Brinker, C.J., Scherer, G.W., *Sol Gel Science: The Physics and Chemistry of Sol-Gel Processing*. 1990, San Diego, CA: Academic Press INC.
95. Ke, Y.C. and P. Stroeve, *Background on Polymer-Layered Silicate and Silica Nanocomposites*, in *Polymer-Layered Silicate and Silica Nanocomposites*. 2005, Elsevier B. V.: Amsterdam, The Neatherlands. p. 1-68.
96. Chen, Y., Zhou, S., Chen, G., Wu, L., *Preparation and characterization of polyester/silica nanocomposite resins*. Progress in Organic Coatings, 2005. **54**: p. 120-126.
97. Nakamura, H. and Y. Matsui, *Silica Gel Nanotubes Obtained by the Sol-Gel Method*. Journal of the American Chemical Society, 1995. **117**: p. 2651-2652.
98. Yu, K., et al., *Synthesis of silica nanocubes by sol–gel method*. Materials Letters, 2005. **59**: p. 4013-4015.

99. Hench, L.L. and J.K. West, *The sol-gel process*. Chemical Reviews, 1990. **90**: p. 33-72.
100. Glezer, V. and O. Lev, *Sol-gel vanadium pentaoxide glucose biosensor*. Journal of the American Chemical Society, 1993. **115**: p. 2533-2534.
101. Ebelmen, M., *Sur les combinaisons des acides borique et silicique avec les ethers*. Annales de chimie et de physique, 1846. **16**: p. 129.
102. Graham, T., XXXV. *On the properties of silicic acid and other analogous colloidal substances*. Journal of the Chemical Society, 1864. **17**: p. 318.
103. ROY, R., *Aids in Hydrothermal Experimentation: II, Methods of Making Mixtures for Both "Dry" and "Wet" Phase Equilibrium Studies*. Journal of the American Ceramic Society, 1956. **39**: p. 145-146.
104. ROY, R., *Gel Route to Homogeneous Glass Preparation*. Journal of the American Ceramic Society, 1969. **52**: p. 344-344.
105. Gendron, R., Binet, D., *State of dispersion: Polypropylene filled with calcium carbonate*. Journal of Vinyl and Additive, 1998. **4**: p. 1-6.
106. Vansant, E.F., P. Van Der Voort, and K.C. Vrancken, *Chapter 3 The surface chemistry of silica*, in *Studies in Surface Science and Catalysis*. 1995, Elsevier. p. 59-77.
107. Bermudez, V.M., *Proton nuclear magnetic resonance technique for determining the surface hydroxyl content of hydrated silica gel*. The Journal of Physical Chemistry, 1970. **74**: p. 4160-4161.
108. Vansant, E.F., P. Van Der Voort, and K.C. Vrancken, *Chapter 5 The distribution of the silanol types and their desorption energies*, in *Studies in Surface Science and Catalysis*. 1995, Elsevier. p. 93-126.
109. Zhuravlev, L.T., *Concentration of hydroxyl groups on the surface of amorphous silicas*. Langmuir, 1987. **3**: p. 316-318.
110. Zhuravlev, L.T., *Surface characterization of amorphous silica—a review of work from the former USSR*. Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects, 1993. **74**: p. 71-90.
111. Vansant, E.F., P.V.D. Voort, and K.C. Vrancken, *Chapter 4 Quantification of the silanol number*, in *Studies in Surface Science and Catalysis*. 1995, Elsevier. p. 79-91.
112. Vermogen, A. and K. Masenelli-Varlot, *Evaluation of the structure and dispersion in polymer-layered silicate nanocomposites*. Macromolecules, 2005. **38**: p. 9661-9669.
113. López-Quintanilla, M.L., et al., *Preparation and mechanical properties of PP/PP-g-MA/Org-MMT nanocomposites with different MA content*. Polymer Bulletin, 2006. **57**: p. 385-393.

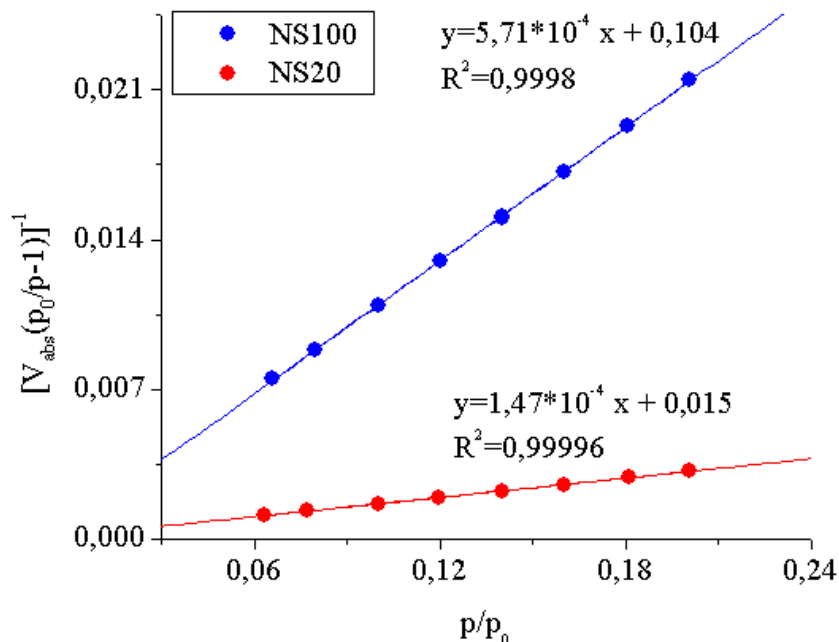
114. Yoshinaga, K., et al., *A convenient determination of surface hydroxyl group on silica gel by conversion of silanol hydrogen to dimethylsilyl group with diffuse reflectance FTIR spectroscopy*. Journal of Colloid and Interface Science, 1992. **153**: p. 207-211.
115. Van Der Voort, P., et al., *Effect of porosity on the distribution and reactivity of hydroxyl groups on the surface of silica gel*. Journal of the Chemical Society, Faraday Transactions, 1991. **87**: p. 3899.
116. Van Der Voort, P., I. Gillis-D'Hamers, and E.F. Vansant, *Estimation of the distribution of surface hydroxyl groups on silica gel, using chemical modification with trichlorosilane*. Journal of the Chemical Society, Faraday Transactions, 1990. **86**: p. 3751.
117. Barna, E., Bommer, B., Kürsteiner, J., Vital, A., Trzebiatowski, O.V., Koch, W., Schmid, B., Graule, T., *Innovative, scratch proof nanocomposites for clear coatings*. Composites Part A: Applied Science and Manufacturing, 2005. **36**: p. 473-480.
118. Vansant, E.F., P.V.D. Voort, and K.C. Vrancken, *Chapter 9 Modification with silicon compounds: mechanistic studies*, in *Studies in Surface Science and Catalysis*. 1995, Elsevier. p. 193-297.
119. Wu, Z., et al., *Controlling the hydrophobicity of submicrometer silica spheres via surface modification for nanocomposite applications*. Langmuir : the ACS journal of surfaces and colloids, 2007. **23**: p. 7799-803.
120. Tjong, S.C., *Structural and mechanical properties of polymer nanocomposites*. Materials Science and Engineering: R: Reports, 2006. **53**: p. 73-197.
121. Giannelis, E.P., *Polymer-layered silicate nanocomposites: Synthesis, properties and applications*. Applied Organometallic Chemistry, 1998. **12**: p. 675-680.
122. Pavlidou, S. and C.D. Papaspyrides, *A review on polymer-layered silicate nanocomposites*. Progress in Polymer Science, 2008. **33**: p. 1119-1198.
123. Livi, S., et al., *A comparative study on different ionic liquids used as surfactants: Effect on thermal and mechanical properties of high-density polyethylene nanocomposites*. Journal of colloid and interface science, 2010. **349**: p. 424-33.
124. Schrekker, H.S., et al., *Preparation, Cation-Anion Interactions and Physicochemical Properties of Ether-Functionalized Imidazolium Ionic Liquids*. Journal of the Brazilian Chemical Society, 2008. **19**: p. 426-433.
125. Migliorini, M.V., et al., *Imidazolium ionic liquids as bifunctional materials (morphology controller and pre-catalyst) for the preparation of xerogel silica's*. Journal of Sol-Gel Science and Technology, 2008. **48**: p. 272-276.
126. ASTM, *ASTM D 638-00: Standard Test Method for Tensile Properties of Plastics*.
127. Rutherford, S.W. and D.D. Do, *Review of time lag permeation technique as a method for characterisation of porous media and membranes*. Adsorption, 1997. **3**: p. 283-312.

128. ASTM, *E96/E96M-10: Standard Test Methods for Water Vapor Transmission of Materials*.
129. Brambilla, R., Pires, G.P., dos Santos, J.H.Z., Miranda Lacerda, M.S., Chornik, B., *Octadecylsilane-modified silicas prepared by grafting and sol-gel methods*. Journal of Electron Spectroscopy and Related Phenomena, 2007. **156-158**: p. 413-420.
130. Amati, D., Kovàts, E. sz., *Nitrogen adsorption isotherms on organic and ionic model surfaces*. Langmuir, 1987. **3**: p. 687-695.
131. Grushka, E. and E.J. Kikta, *Chemically Bonded Stationary Phases In Chromatography*. Analytical Chemistry, 1977. **49**: p. 1004A-1014A.
132. Bein, T., Carver, R.F., Farlee, R.D., Stuckyl, G.D., *Solid-state ²⁹Si NMR and Infrared Studies of the Reactions of Mono- and Polyfunctional Silanes with Zeolite Y Surfaces*. Journal of the American Chemical Society, 1988. **110**: p. 4546-4553.
133. Ishii, H.I., K. Okubo, T. Shimojima, A., *Synthesis of silicalite-1 using a disiloxane-based structure-directing agent*. Microporous and Mesoporous Materials, 2011. **139**: p. 158-163.
134. Yangyang, S., Z. Zhuqing, and C.P. Wong. *Fundamental research on surface modification of nano-size silica for underfill applications*. in *9th International Symposium on Advanced Packaging Materials: Processes, Properties and Interfaces, Proceedings*. 2004.
135. Zhuravlev, L.T., *The surface chemistry of amorphous silica. Zhuravlev model*. Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects, 2000. **173**: p. 1-38.
136. Nassar, E.J., et al., *Europium incorporated in silica matrix obtained by sol-gel: luminescent materials*. Materials Research, 2003. **6**: p. 557-562.
137. Donato, R.K., Furlan, L.G., *Imidazolium salts as liquid coupling agents for the preparation of polypropylene-silica composites*. Journal of Applied Polymer Science, 2010. **116**: p. 304-307.
138. Rahman, I.A. and V. Padavettan, *Synthesis of Silica Nanoparticles by Sol-Gel: Size-Dependent Properties, Surface Modification, and Applications in Silica-Polymer Nanocomposites- A Review*. Journal of Nanomaterials. **2012**: p. pp. 15.
139. Panaitescu, D.M., et al., *Morphological investigation of PP/nanosilica composites containing SEBS*. Polymer Testing, 2012. **31**: p. 355-365.
140. Cho, J., M.S. Joshi, and C.T. Sun, *Effect of inclusion size on mechanical properties of polymeric composites with micro and nano particles*. Composites Science and Technology, 2006. **66**: p. 1941-1952.
141. Vladimirov, V., et al., *Dynamic mechanical and morphological studies of isotactic polypropylene/fumed silica nanocomposites with enhanced gas barrier properties*. Composites Science and Technology, 2006. **66**: p. 2935-2944.

142. Shvedene, N.V., D.V. Chernyshov, and I.V. Pletnev, *Ionic liquids in electrochemical sensors*. Russian Journal of General Chemistry, 2009. **78**: p. 2507-2520.
143. Donato, R.K., Migliorini, M.V., Benvegnú, M.A., Stracke, M.P., Gelesky, M.A., Pavan, F.A., Schrekker, C.M.L., Benvenuti, E.V., Dupont, J., Schrekker, H.S., *Synthesis of silica xerogels with highly distinct morphologies in the presence of imidazolium ionic liquids*. Journal of Sol-Gel Science and Technology, 2008. **49**: p. 71-77.

ANEXOS

Anexo A: Análisis de sortimetría y superficie BET



Anexo A-1: Isothermas de absorción de nitrógeno para análisis de superficie específica por ajuste BET.

Anexo B: Cálculo de concentración de agente modificante sobre la superficie de la sílice

La concentración de agente modificante incorporado por *grafting* a la superficie de la sílice, Γ [$\mu\text{mol}/\text{m}^2$], puede ser calculada en función del contenido de carbono de la muestra, medido por análisis elemental:

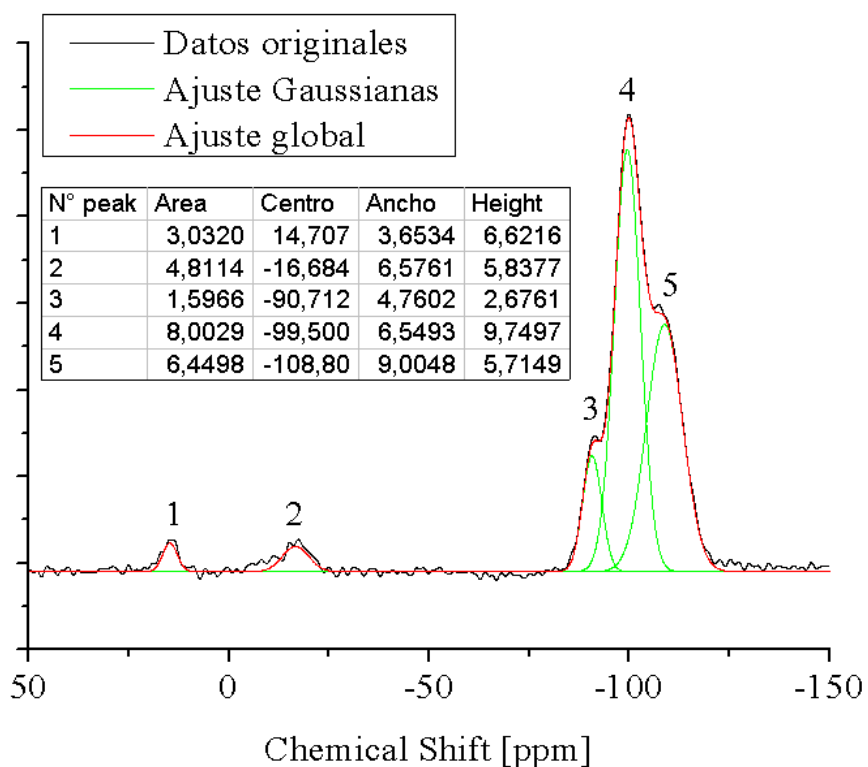
$$\Gamma [\mu\text{mol}/\text{m}^2] = \frac{10^6}{S_{BET}} \left(\frac{1201 \cdot nC}{\Delta\%C_{AE}} - M_{SUB} + \delta \right)^{-1}$$

Donde S_{BET} corresponde a la superficie específica medida por análisis BET [m^2/g], $n\text{C}$ es el número de átomos de carbono del compuesto sustituyente (3 para el TMCS y 10 para el DMOCS), $\Delta\%C_{\text{AE}}$ es la diferencia en el porcentaje de contenido de carbono medido por análisis elemental entre antes y después de la modificación, M_{SUB} es la masa molar del sustituyente (excluyendo el cloro que se ha liberado durante la reacción), y δ es un factor de corrección para el agua desorbida y por el protón sustituido durante la reacción. En el presente estudio se asumirá $\delta=1$.

Por otro lado, la eficiencia de la reacción de modificación, η [%], puede ser calculado en función del número de grupos silanol para reaccionar en la superficie de la sílice. En una sílice completamente hidroxilada se tienen aproximadamente 4,6 grupos OH por nanómetro cuadrado de superficie, es decir, tienen una concentración de $7,64$ [$\mu\text{mol}/\text{m}^2$].

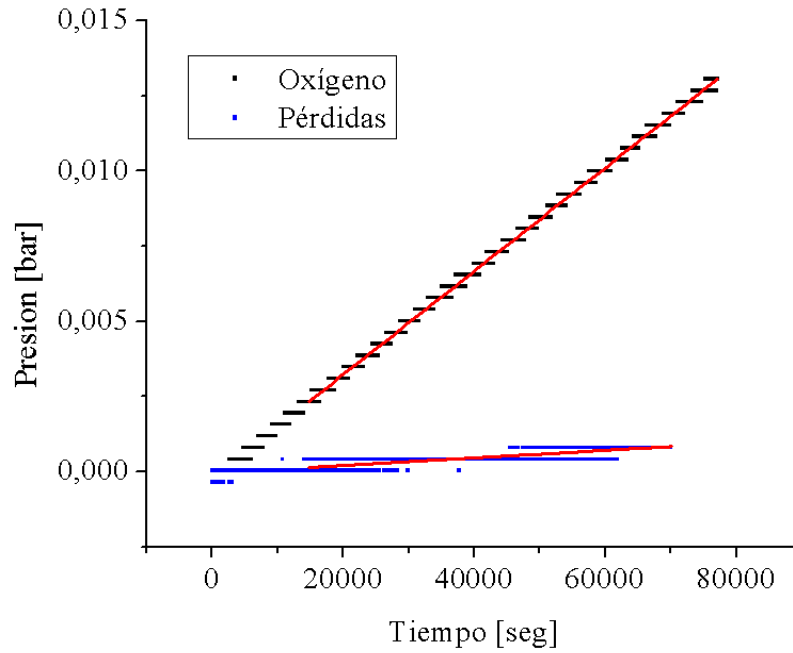
$$\eta [\%] = \frac{\Gamma}{7,64} * 100$$

Anexo C: Ejemplo de ajuste datos NMR

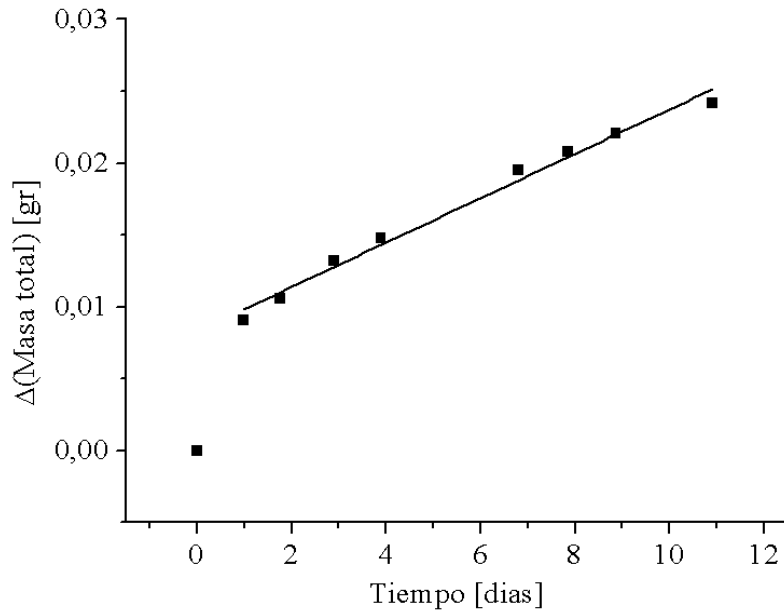


Anexo C-1: Ejemplo de ajuste datos ^{29}Si CP MAS NMR para muestra NS20 modificada por TMCS.

Anexo D: Ejemplo curvas permeabilidad

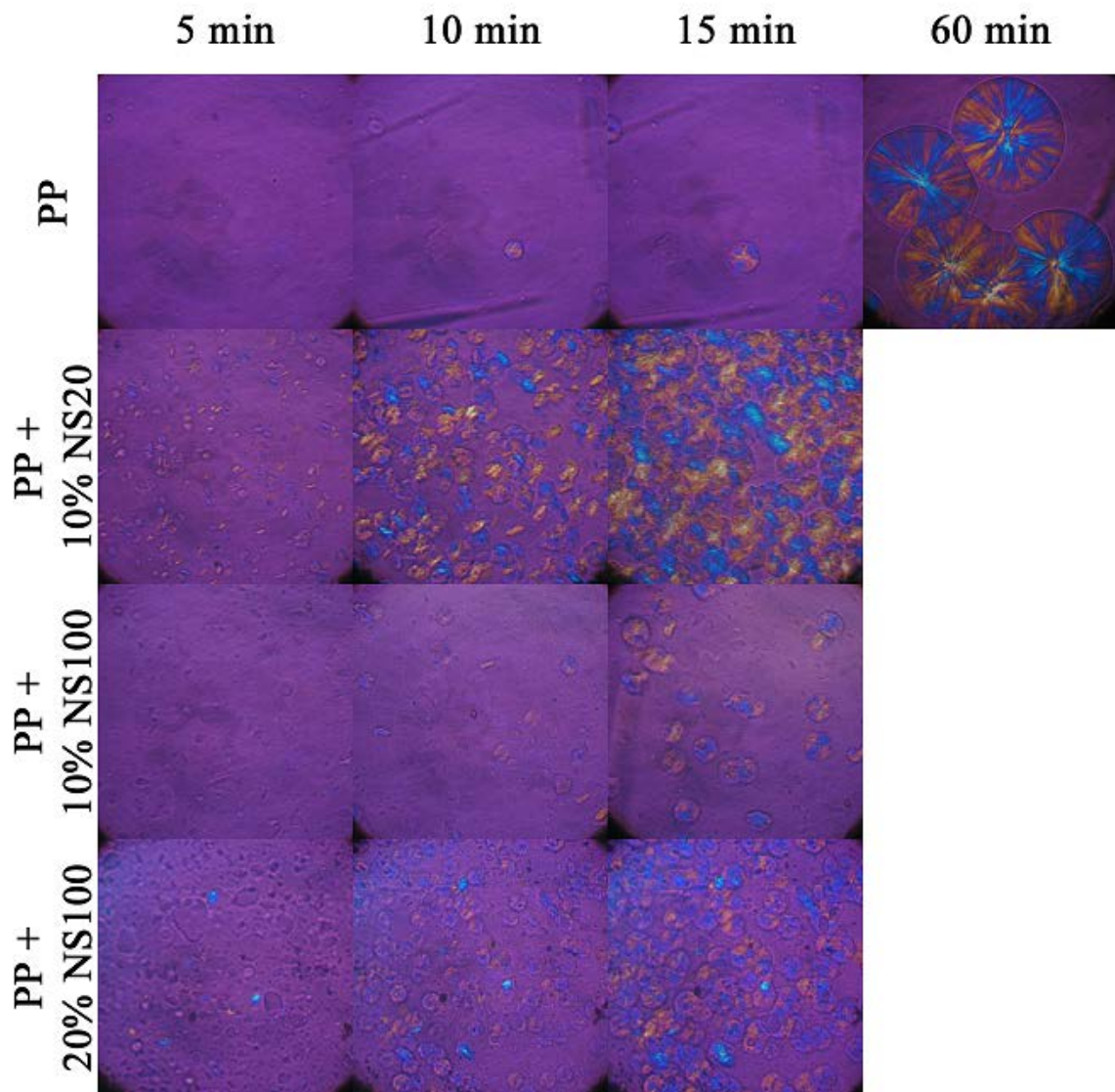


Anexo D-1: Ejemplo curva permeación de oxígeno obtenido en celda de permeación.

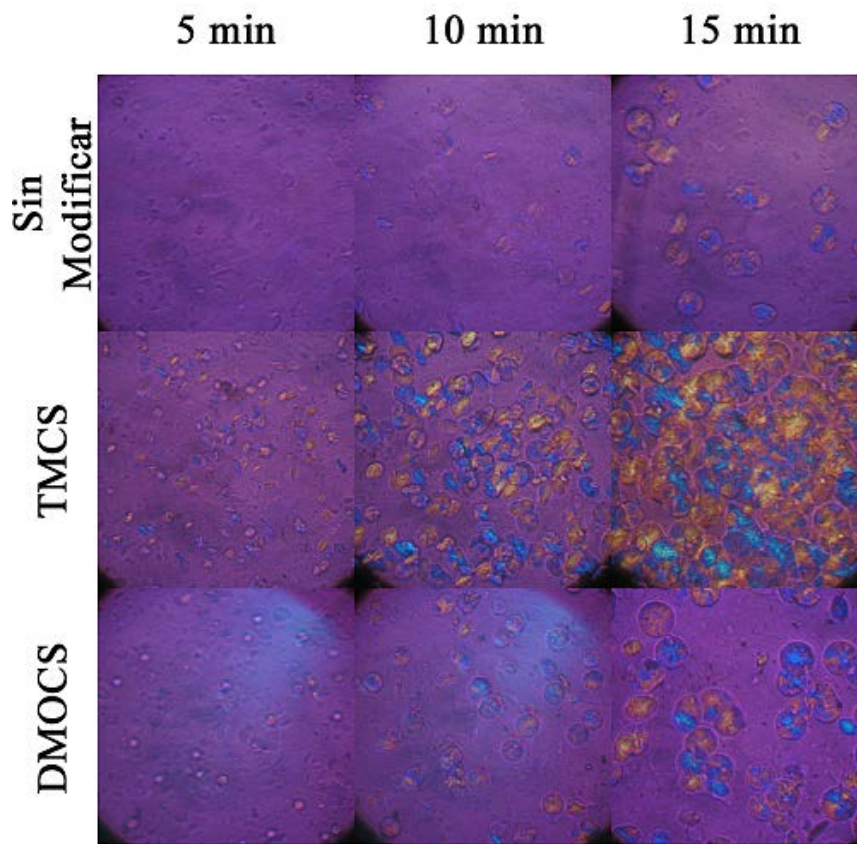


Anexo D-2: Ejemplo curva permeación de vapor de agua obtenida por método del vaso seco.

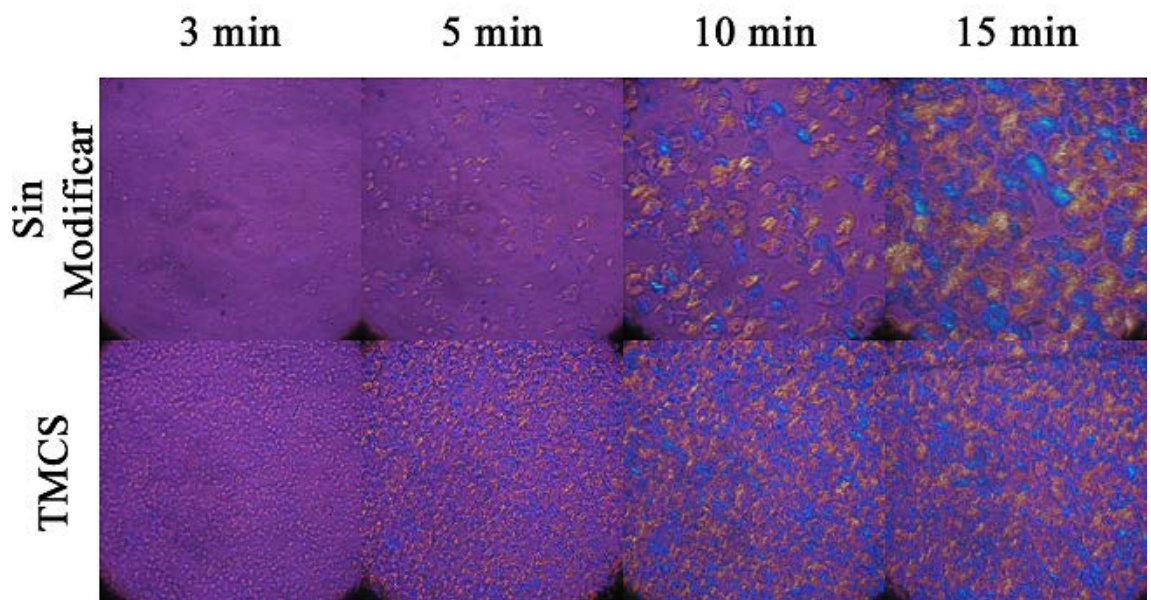
Anexo E: Micrografías cristalización polipropileno



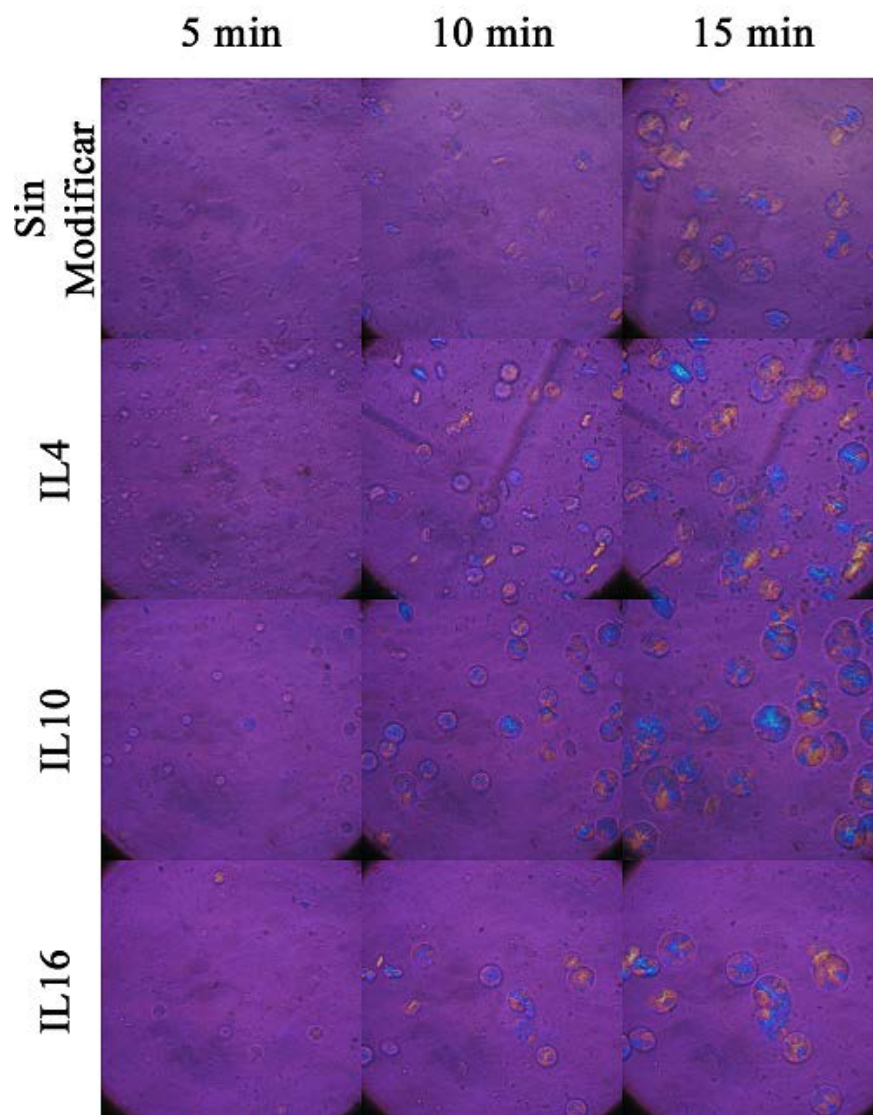
Anexo E-1: Micrografías cristalización polipropileno para nanocompuestos de sílice sin modificar.



Anexo E-2: Micrografías cristalización polipropileno para nanocompuestos de sílice (100 nm, 10 %p/p) modificada por clorosilanos.

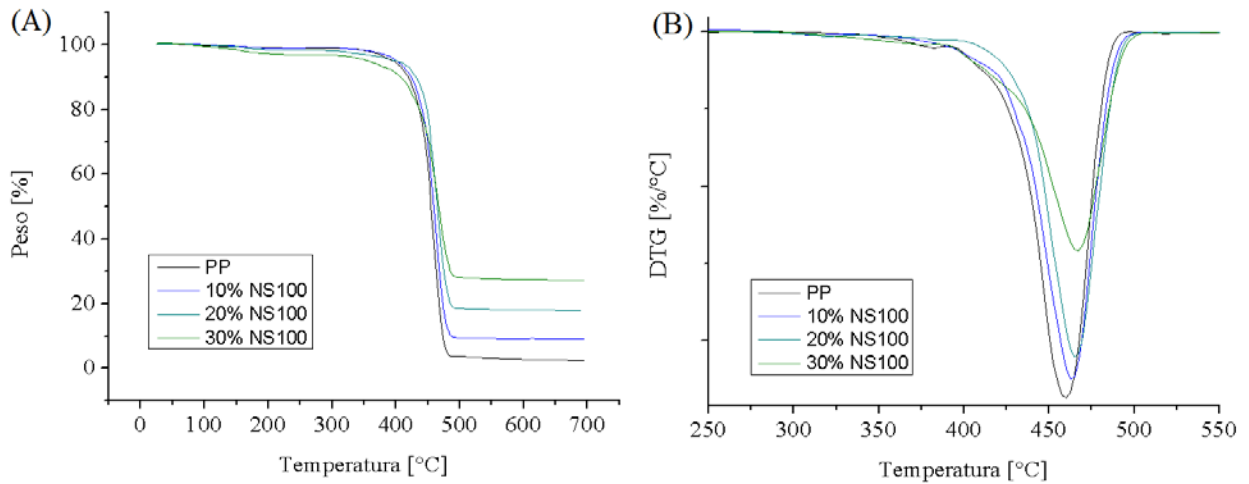


Anexo E-3: Micrografías cristalización polipropileno para nanocompuestos de sílice (20 nm, 10 %p/p) modificada por clorosilanos.

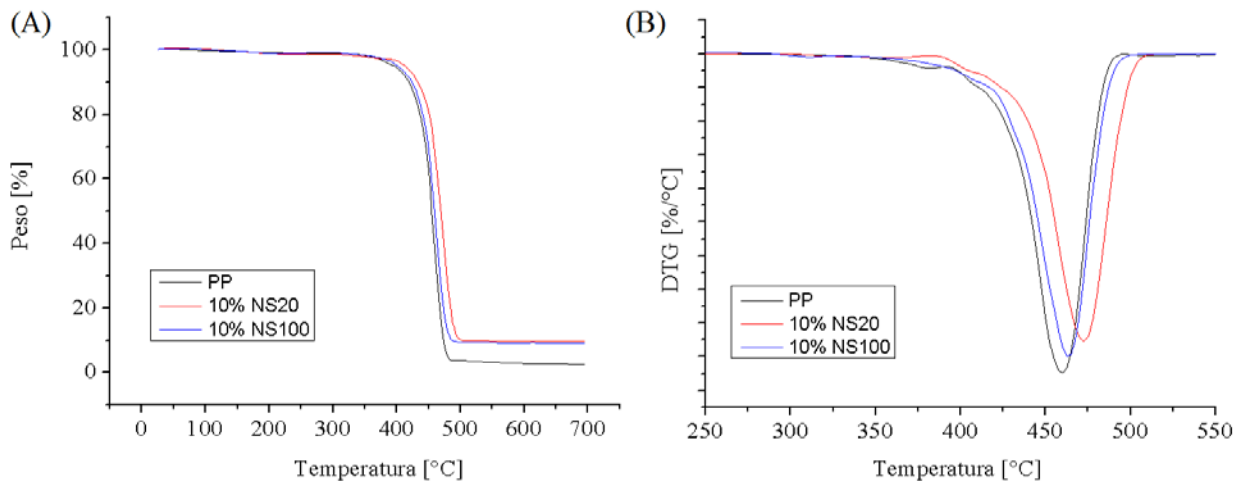


Anexo E-4: Micrografías cristalización polipropileno para nanocompuestos de sílice (100 nm, 10 %p/p) modificada por líquidos iónicos.

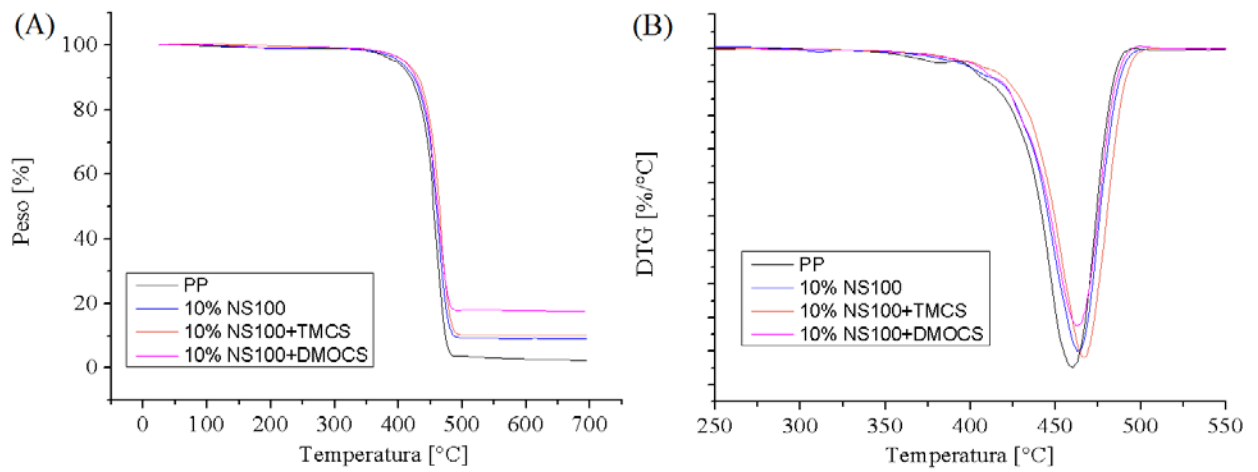
Anexo F: Curvas TGA y DTG Nanocompósitos



Anexo F-1: Efecto de carga de relleno (100 nm, sin modificar) sobre degradación térmica del material: **(A)** Curvas TGA; **(B)** Curvas DTG.



Anexo F-2: Efecto del tamaño del relleno (10 %p/p) sobre la degradación térmica del material: **(A)** Curvas TGA; **(B)** Curvas DTG.



Anexo F-3: Efecto de la modificación de la sílice por clorosilanos (10 %p/p) sobre la degradación térmica del material: **(A)** Curvas TGA; **(B)** Curvas DTG.