



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

ESTUDIO DE COMPÓSITOS DE POLIPROPILENO Y POLICAPROLACTAMA CON
NANOPARTÍCULAS ESFÉRICAS Y LAMINARES DE SÍLICE Y CARACTERIZACIÓN DE
SUS PROPIEDADES

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

MEMORIA PARA OPTAR AL TÍTULO DE INGENIERO CIVIL QUÍMICO

MOISÉS ULISES ANDRÉS GÓMEZ SOTO

PROFESOR GUÍA:
RAÚL QUIJADA ABARCA

MIEMBROS DE LA COMISIÓN:
HUMBERTO PALZA CORDERO
FERNANDO VALENZUELA LOZANO
PAULO ARAYA FIGUEROA

Este trabajo ha sido parcialmente financiado por Proyecto FONDECYT N°1130446

SANTIAGO DE CHILE
OCTUBRE 2014

RESUMEN DE TESIS PARA OPTAR AL TÍTULO
DE: Ingeniero Civil Químico y grado de Magister en
Ciencias de la Ingeniería, mención Química
POR: Moisés Ulises Andrés Gómez Soto
FECHA: 23/10/2014
PROFESOR GUÍA: Raúl Quijada Abarca

ESTUDIO DE COMPÓSITOS DE POLIPROPILENO Y POLICAPROLACTAMA CON NANOPARTÍCULAS ESFÉRICAS Y LAMINARES DE SÍLICE Y CARACTERIZACIÓN DE SUS PROPIEDADES

Nanopartículas esféricas y laminares de sílice, sintetizadas mediante el método sol-gel, y nanoarcillas comerciales (Cloisite® C20A y C30B) fueron utilizadas como material de relleno en la preparación de compósitos de polipropileno (PP) y policaprolactama (PA6) mediante mezclado en estado fundido, cuyo objetivo principal es estudiar el efecto de la incorporación de diferentes nanopartículas en las propiedades barreras, mecánicas y térmicas de los compósitos.

Imágenes de microscopia de transmisión electrónica de los compósitos mostraron que todas las nanopartículas presentan aglomerados dispersados en las matrices poliméricas, lográndose observar también algunas partículas individuales. En propiedades barreras, las partículas esféricas de sílice incrementaron levemente la permeabilidad al oxígeno, mientras que las partículas laminares de sílice mostraron un importante aumento, incrementándose en un factor de 3.5 al 10 %p/p. En el caso de las arcillas, la C30B en PA6 también mostró un incremento del 46% al 15 %p/p, sin embargo, la C20A en PP es la única que reveló una disminución del 28% a la misma carga másica. La permeabilidad al vapor de agua también mostró aumentos semejantes a los obtenidos en la permeabilidad al oxígeno. Estas tendencias fueron producto de la formación de aglomerados entre las partículas y del espacio libre interfásial, los que crean caminos preferentes, facilitando la permeación de gases a través de ellas.

Con respecto a propiedades mecánicas, la incorporación de nanopartículas aumentó la rigidez de los compósitos, reflejado en un aumento de sus módulos elásticos. Sólo en el caso del PP con nanopartículas de sílice laminar se obtuvo una disminución del 52% al 10 %p/p, debido a la formación de grietas y aglomerados. A su vez, se encontró que en todos los compósitos de PP el límite de elasticidad disminuye, llegando a un 90% en reducción en PP con sílice laminar. Por el contrario, en el caso de la PA6 con C30B se observó un aumento del 50% al 10 %p/p de esta arcilla. En la elongación al quiebre, se encontró que en todos los nanocompósitos se ve reducido drásticamente, disminuyendo hasta en un 99% en los casos del PP y en 67% en el caso de la PA6.

Finalmente, se determinó que las nanopartículas incorporadas mejoran la estabilidad térmica de los materiales mediante el mecanismo de adsorción física o química de productos volátiles en la superficie. También se estableció que las partículas actúan como centros de nucleación en la cristalización de los polímeros, afectando sus morfologías, encontrando que las propiedades finales dependen tanto del relleno, como de los cambios en la matriz polimérica.

Los resultados de esta tesis muestran que la adición de nanopartículas en matrices poliméricas tiene un gran impacto sobre sus propiedades barreras, mecánicas y térmicas. Además, el efecto de las nanopartículas no sólo depende de la concentración y dispersión, sino que también dependen fuertemente de su geometría y de las interacciones partícula-polímero.

AGRADECIMIENTOS

Primero que todo agradezco a mi familia por todo su amor, comprensión y apoyo en este proceso, en especial a mis padres y a mis hermanos por ser parte fundamental y ser mis modelos a seguir.

Agradezco a todos los profesores que fueron y que serán siempre parte de mi formación tanto personal como profesional, especialmente al profesor Raúl Quijada por ser mi tutor, por su preocupación y por mostrarme y enseñarme otras realidades del ámbito profesional. A los profesores Humberto Palza por su ayuda y comentarios, Fernando Valenzuela y Paulo Araya por formar parte de esta comisión. También agradezco a las secretarias del departamento Gina Madariaga, Erika Jorquera, Irene Román y Gina Garcia por sus excelentes disponibilidades y ayudas en toda mi estadía en la universidad. A las tías y tíos del CEC, que hicieron mi estadía de plan común más ameno.

A mis compañeros del laboratorio de Polímeros por la buena disposición, compañerismo y ayuda en este trabajo, no pude haber entrado a un mejor laboratorio. Le doy las gracias de forma especial a Juanito por su ayuda, compromiso y buena onda en todo momento y a Diego Bracho por su excelente disposición al enseñarme a utilizar todos los equipos (y mañas de los mismos) e introducirme en este trabajo.

A mis amigos y compañeros de carrera, en especial a Made (la mejor partner de laboratorio que pude tener!), Claudita (melliza salvaje), Daniel, Maca, Pili, Huepe y Feña que sin ellos mi estadía en la universidad no tendría el mismo valor y por compartir tanto buenos momentos, los que espero se sigan repitiendo. A mis amigos de siempre Feña (feñoña), Sole, Cristi, Cguaita, Matías, Rodrigo y Cote por compartir tantos momentos y estar siempre ahí. A todos mis amigos, muchas gracias por los agradables momentos que hicieron que esta etapa de mi vida fuera mucho más agradable.

También agradezco a Marisol, Ángela y Vale por su acogida, buena onda, apoyo y por tratarme como uno más de ustedes en su hogar y disfrutar tantos buenos momentos.

Finalmente quiero agradecer a CONICYT y al proyecto FONDECYT N°1130446 por el apoyo económico para la realización de este trabajo de tesis.

TRABAJOS REALIZADOS

PUBLICACIONES

- **Moisés Gómez**, Diego Bracho, Humberto Palza, Raúl Quijada “*Effect of the Morphology on the Permeability, Mechanical and Thermal Properties of Polypropylene/SiO₂ Nanocomposites*”. Manuscrito en proceso de publicación.

PRESENTACIONES EN CONGRESOS

Los estudios realizados y resultados obtenidos de este trabajo de tesis fueron presentados en diversos congresos internacionales, los que se nombran a continuación:

- XIV Simpósio Latino Americano de Polímeros (SLAP) y XII Congreso Ibero Americano de Polímeros (CIP). Porto de Galinhas, Brasil. 12-16 Octubre, 2014.
Presentación Poster: **Moisés Gómez**, Humberto Palza, Raúl Quijada. “*Effect of Layered Nanoparticles on Barrier Properties in Composites of Polypropylene and Polyamide*”.
- 12° Congresso Brasileiro de Polímeros (CBPol). Florianópolis, Brasil. 22-26 Septiembre, 2013.
Presentación Poster: **Moisés Gómez**, Diego Bracho, Humberto Palza, Raúl Quijada. “*Effect of Silica Morphology on the Oxygen Permeability of Polypropylene Nanocomposites*”.
- II Membrane Separation Processes Symposium (SIMPAM). Rio de Janeiro, Brasil. 29 Julio-2 Agosto, 2013.
Presentación Poster: Diego Bracho, **Moisés Gómez**, Humberto Palza, Raúl Quijada. “*Effect of Particle Diameter on the Permeability of Polypropylene/Silica Nanocomposites*”.

TABLA DE CONTENIDO

Resumen	i
Agradecimientos	ii
Trabajos Realizados	iii
Publicaciones	iii
Presentaciones en Congresos	iii
Tabla de Contenido	iv
Índice de Tablas	vii
Índice de Figuras	viii
Capítulo 1. Introducción	1
1.1 Antecedentes Generales	1
1.1.1. Embalaje en Chile	2
1.1.2. Industria del embalaje	4
1.2 Matrices Poliméricas.....	6
1.2.1. Polipropileno.....	6
1.2.2. Policaprolactama.....	7
1.2.3. Cristalinidad.....	8
1.3 Nanocompuestos Poliméricos	10
1.4 Propiedades Barreras	12
1.4.1. Permeabilidad en polímeros semicristalinos.....	17
1.4.2. Permeabilidad en nanocompuestos poliméricos.....	18
1.5 Propiedades Mecánicas	23
1.5.1. Módulo elástico.....	26
1.5.2. Límite de elasticidad.....	26
1.5.3. Deformación al quiebre	26
1.5.4. Efecto de la temperatura en las propiedades mecánicas	27
1.5.5. Propiedades mecánicas en nanocompuestos	28
1.6 Propiedades Térmicas	31

1.6.1. Degradación térmica	32
1.6.2. Degradación térmica en nanocompuestos	35
1.6.3. Efecto de las nanopartículas en la cristalinidad de polímeros	36
1.7 Nanopartículas	37
1.7.1. Arcillas	38
1.7.2. Surfactantes	41
1.7.3. Nanopartículas sintéticas	42
Capítulo 2. Objetivos	46
2.1 Objetivo General	46
2.2 Objetivos Específicos	46
Capítulo 3. Parte Experimental.....	47
3.1 Reactivos, Materiales y Métodos	47
3.1.1. Reactivos.....	47
3.1.2. Materiales y métodos	47
3.2 Técnicas de Caracterización	50
3.2.1. Difracción de rayos X (XRD).....	50
3.2.2. Microscopía de transmisión electrónica (TEM)	50
3.2.3. Sortometría y superficie específica.....	50
3.2.4. Análisis elemental.....	50
3.2.5. Análisis termogravimétrico (TGA).....	51
3.3 Propiedades de Nanocompuestos	51
3.3.1. Ensayo esfuerzo-deformación.....	51
3.3.2. Permeabilidad al oxígeno.....	51
3.3.3. Permeabilidad al vapor de agua (WVP)	51
3.3.4. Microscopía óptica y cristalización	52
Capítulo 4. Resultados y Discusión	53
4.1 Síntesis y Caracterización de Nanopartículas	53
4.1.1. Nanopartículas de sílice	53

4.1.2. Arcillas.....	58
4.2 Preparación de Nanocompuestos.....	61
4.2.1. Nanocompuestos de polipropileno	61
4.2.2. Nanocompuestos de policaprolactama	64
4.3 Propiedades Barrera.....	66
4.3.1. Modelos de permeabilidad.....	66
4.3.2. Permeabilidad al oxígeno (PO ₂)	68
4.3.3. Permeabilidad al vapor de agua (WVP)	71
4.4 Propiedades Mecánicas.....	73
4.4.1. Módulo elástico.....	74
4.4.2. Límite de elasticidad.....	77
4.4.3. Elongación al quiebre	78
4.5 Propiedades Térmicas	80
4.5.1. Degradación térmica.....	80
4.5.2. Cristalizaciones de PP y PA6.....	82
Capítulo 5. Conclusiones	85
Glosario y Nomenclatura	86
Glosario de Términos.....	86
Nomenclatura.....	88
Bibliografía.....	90
Anexos.....	101

ÍNDICE DE TABLAS

Tabla 1.1: Aplicaciones y procesos donde se utilizan membranas poliméricas [47].	12
Tabla 1.2: Diámetro cinético de diferentes moléculas [50, 51].	14
Tabla 1.3: Clasificación de las arcillas.	38
Tabla 3.1: Reactivos utilizados en la síntesis de nanopartículas de sílice.	47
Tabla 3.2: Características de las arcillas comerciales Cloisite® utilizadas.	48
Tabla 4.1: Análisis elemental y superficie BET de nanopartículas esféricas.	54
Tabla 4.2: Análisis elemental y superficie BET de nanopartículas laminares a diferentes temperaturas de tratamiento.	56
Tabla 4.3: Análisis elemental y BET de las arcillas comerciales.	59
Tabla 4.4: Efecto de las nanopartículas sobre la temperatura de on-set y del peak de degradación en los nanocompuestos preparados (20°C/min y en ambiente de N ₂).	80

ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 1.1: Producción mundial de polímeros [1].	1
Figura 1.2: Demanda Europea de plásticos por segmento, 2012 [1].	2
Figura 1.3: Evolución de la economía y del sector de EyE en Chile [3].	2
Figura 1.4: Estimación de envases y embalajes disponibles en Chile (ton/año) [3].	3
Figura 1.5: Producción y valor de EyE para el año 2012. (a) Participación de subsectores con respecto a la producción física total (2059371 toneladas). (b) Participación de subsectores con respecto al valor de la producción total (2835.1 MMU\$) [4].	3
Figura 1.6: Participación de segmentos del subsector de envases plásticos (ton) [3].	4
Figura 1.7: Propiedades generales requeridas para el embalaje de materiales [5].	5
Figura 1.8: Esquema general de la polimerización del propileno.	7
Figura 1.9: Permeabilidad al vapor de agua y selectividad de H ₂ O/N ₂ de distintos polímeros a 30°C [30].	7
Figura 1.10 Esquema general de la polimerización de la ε-caprolactama.	8
Figura 1.11: Organización de cadenas poliméricas. (a) Zona cristalina. (b) Zona amorfa.	9
Figura 1.12: Esquema representativo de una esferulita.	9
Figura 1.13: Esquema del modelo “solución-difusión” para el transporte de gases a través de películas poliméricas.	13
Figura 1.14: Esquema de la difusión de moléculas gaseosas a través del volumen libre en polímeros [52].	15
Figura 1.15: Modelo de permeabilidad de Maxwell.	19
Figura 1.16: Modelo de permeabilidad de Nielsen [26].	20
Figura 1.17: Modelo de Felske modificado.	22
Figura 1.18: Curvas de comportamientos de distintos polímeros. A: polímero frágil. B: polímero plástico. C: polímero hiperelástico.	25
Figura 1.19: Ensayo Esfuerzo-Deformación general de polímeros.	26
Figura 1.20: Curvas esfuerzo-deformación de polímeros a diferentes temperaturas: frágil (curva 1), dúctil (curvas 2 y 3) y elastómero (curva 5). Punto de fluencia marcado con flechas.	27

Figura 1.21: Resultados de Halpin-Tsai (H-T) y Mori-Tanaka (M-T): dependencia del módulo elástico del compósito sobre (a) fracción volumétrica y (b) razón de aspecto [74].	29
Figura 1.22: Límite elástico relativo para distintas fracciones volumétricas de montmorillonita (MMT) (a): PA/MMT. (b): PVC/MMT [78].	31
Figura 1.23: Análisis termogravimétrico (TGA) para distintos polímeros en ambiente oxidativo (aire) e inerte (N ₂). (a): Polietileno (PE) y Polipropileno (PP). (b): Acetal, Nylon-6 y Policarbonato [88].	34
Figura 1.24: TGA de nanocompuestos de poliestireno (PS) con diferentes cargas volumétricas de montmorillonita (MMT) [96].	36
Figura 1.25: Esquema general de la estructura de montmorillonita [111].	39
Figura 1.26: Esquema general del proceso de intercambio catiónico (CEC).	40
Figura 1.27: Posibles morfologías formadas en nanocompuestos con silicatos laminares.	40
Figura 1.28: Surfactantes empleados en las MMT comerciales de tipo Cloisite®.	41
Figura 1.29: Esquema de la función de los cationes de amonio cuaternario en la intercalación y exfoliación de arcilla orgánica [38].	42
Figura 1.30: Grupos terminales en la superficie de la sílice: (a) Puente siloxano, (b) silanol aislado, (c) silanol vecinal y (d) silanol geminal.	45
Figura 4.1: Imágenes TEM de nanoesferas de sílice.	53
Figura 4.2: Imágenes TEM de nanoláminas de sílice.	55
Figura 4.3: Difracción de rayos X de nanopartículas de sílice laminares.	56
Figura 4.4: Imágenes de NSL tratadas a diferentes temperaturas.	57
Figura 4.5: TGA de NSL y NSE en ambiente inerte (N ₂) a una tasa de calentamiento de 20°C/min, hasta 700°C.	58
Figura 4.6: Difracción de rayos X de arcillas.	60
Figura 4.7: TGA de arcillas en ambiente inerte (N ₂), con una tasa de calentamiento de 20°C/min hasta 700°C.	61
Figura 4.8: Imágenes TEM de nanocompuestos de PP al 10 % p/p con; (a) NSE, (b) NSL y (c) C20A.	62
Figura 4.9: XRD de nanocompuestos de PP con diferentes cargas máscas de NSL.	63
Figura 4.10: XRD de nanocompuestos de PP con diferentes cargas máscas de C20A.	64
Figura 4.11: Imágenes TEM de nanocompuestos de PA6 con C30B. (a) 5 %p/p. (b)10 %p/p.	65

Figura 4.12: XRD de nanocompósitos de PA6 con diferentes cargas másicas de C30B.	66
Figura 4.13: Resultados de modelos predictivos de permeabilidad en compósitos poliméricos con diferentes cargas másicas.	67
Figura 4.14: Efecto de la carga y geometría de nanopartículas sobre la permeabilidad al oxígeno (PO ₂) en compósitos con diferente matrices poliméricas y modelos predictivos. (a) PP y (b) PA6.	68
Figura 4.15: Esquema de representación de la formación de canales en matrices poliméricas por la presenta de material relleno. (a) Formación de <i>voids</i> por aglomerados de partículas. (b) Formación de canales preferentes debido al aglomerado de partículas [144].	69
Figura 4.16: Esquema representativo de la formación de caminos preferentes en el proceso de percolación en nanocompósitos [146].	70
Figura 4.17: Efecto de la carga y geometría de nanopartículas sobre la permeabilidad al vapor de agua (WVP) en nanocompósitos con diferente matrices poliméricas y ajuste de modelos predictivos. (a) PP y (b) PA6.	71
Figura 4.18: Curvas de esfuerzo-deformación obtenidas. (a) PP y nanocompósitos de PP al 10 %p/p con NSE, NSL y C20A y (b) PA6 y nanocompósitos de PA6 con C30B al 5 y 10 %p/p.	74
Figura 4.19: Efecto de la carga de nanopartículas sobre el módulo elástico y modelo de predicción de Halpin-Tsai. (a) PP y nanocompósitos de PP con NSE, NSL y C20A y (b) PA6 y nanocompósitos de PA6 con C30B.	76
Figura 4.20: Efecto de la carga de nanopartículas sobre el límite elástico de nanocompósitos y modelo de predicción de Turcsanyi. (a) PP y nanocompósitos de PP con NSE, NSL y C20A y (b) PA6 y nanocompósitos de PA6 con C30B.	77
Figura 4.21: Efecto de la carga de nanopartículas sobre la elongación al quiebre de nanocompósitos. (a) PP y nanocompósitos de PP con NSE, NSL y C20A y (b) PA6 y nanocompósitos de PA6 con C30B.	79
Figura 4.22: Micrografías ópticas de cristalización de PP y compósitos PP al 10 %p/p a 138°C. (a)PP_puro, (b)PP_NSE, (c)PP_NSL y (d)PP_C20A.	82
Figura 4.23: Diámetro medio de esferulitas en PP y en nanocompósitos de PP en función del tiempo.	83
Figura 4.24: Micrografías ópticas de cristalización de compósitos de PP con partículas laminares al inicio de la cristalización.	83
Figura 4.25: Micrografías ópticas de cristalización de PA6 y nanocompósitos PA6 con C30B (205°C, 10min).	84

Capítulo 1. INTRODUCCIÓN

1.1 ANTECEDENTES GENERALES

Los polímeros se han consolidado como uno de los materiales de mayor importancia y crecimiento económico a nivel mundial, alcanzado una producción mundial de 288 millones de toneladas de materiales plásticos en el año 2012, alcanzando un incremento del 2.8% con respecto al año anterior, estimándose una demanda creciente en los años posteriores [1]. En la Figura 1.1 se observa la producción mundial de polímeros y su constante crecimiento a partir de los años 50.

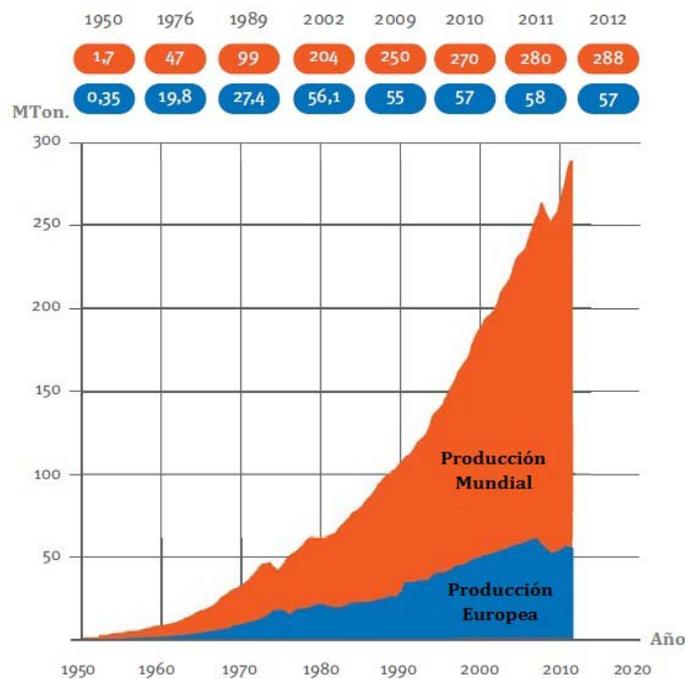


Figura 1.1: Producción mundial de polímeros [1].

Los polímeros son materiales que han presentado una gran versatilidad debido principalmente a su alta capacidad de procesamiento, diversidad en sus propiedades mecánicas y químicas y bajo costo de producción [1, 2], razones por las cuales presentan un extenso campo de aplicaciones, llegando a reemplazar algunos materiales tradicionales.

Como se observa en la Figura 1.1, Europa es uno de los principales productores de polímeros a nivel mundial, alcanzando el ~20% de la producción mundial [1], y dentro de sus principales usos destacan las áreas de empaque y construcción, con un 39.4% y 20.3% respectivamente. En la Figura 1.2 se muestra la demanda europea de plásticos por segmentos.

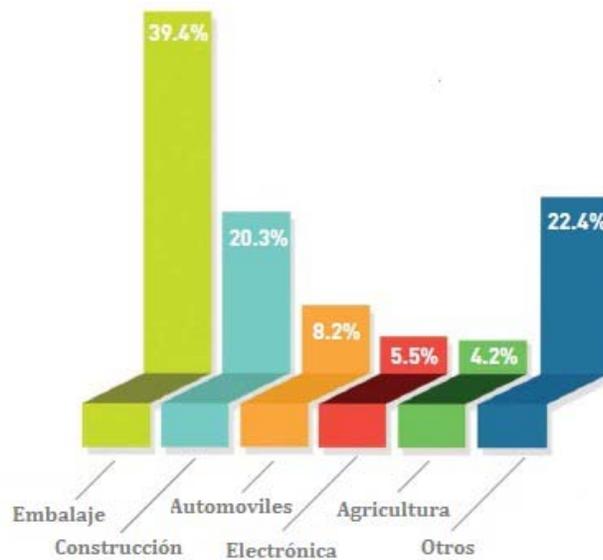


Figura 1.2: Demanda Europea de plásticos por segmento, 2012 [1].

1.1.1. Embalaje en Chile

A nivel nacional, Chile ha tenido un desarrollo importante, sostenido y destacado en la industria de envases y embalajes (EyE) en la últimas dos décadas, mostrando un crecimiento anual en este sector mayor que el crecimiento anual de la economía chilena (PIB), revelando una clara tendencia al alza, como se observa en la Figura 1.3. Cabe hacer notar que el sector de EyE aporta más del 2.0% al PIB chileno, siendo la media mundial entre el 1.0 y 2.5% [3].

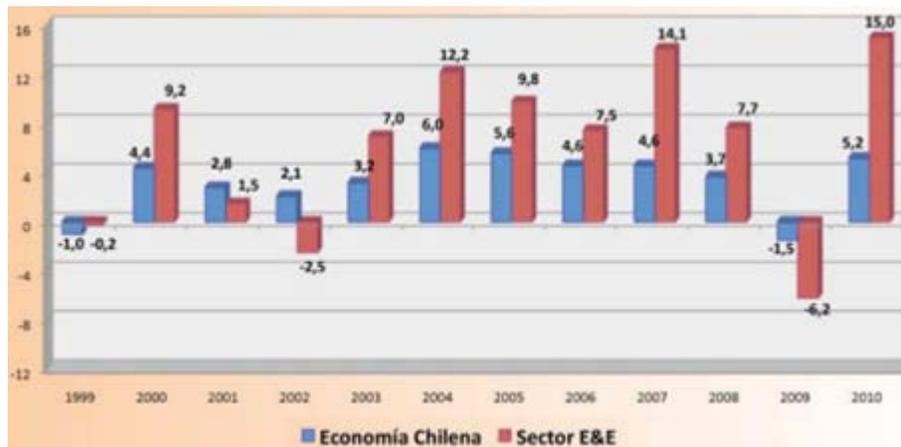


Figura 1.3: Evolución de la economía y del sector de EyE en Chile [3].

La cantidad de EyE disponibles en Chile se basa en un “consumo aparente”, el cual es resultante de un balance entre las cantidades de EyE producidas en el país, agregando las importaciones y restando las exportaciones, sean en forma directa (envase vacío) o indirecta (envase con producto) [3].

Dentro del sector de EyE, se encuentran cuatro subsectores: papel y cartón, plásticos, vidrio y metales (Figura 1.4). Considerando la cantidad total de EyE disponibles al año 2010, se observa un predominio de los subsectores de papel y cartón (38% del total), seguidos por el plástico (29%), vidrio (23%) y finalmente el metal (8%).

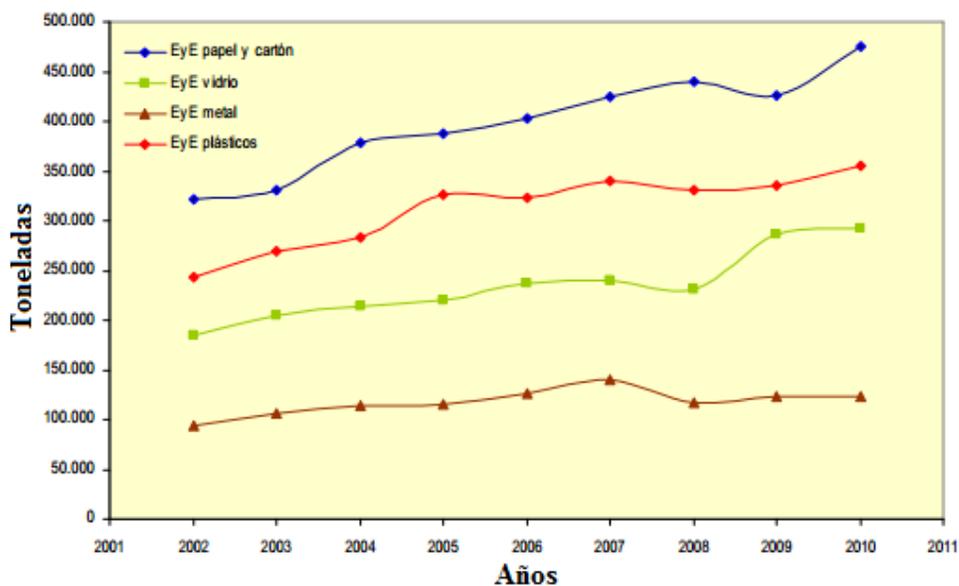


Figura 1.4: Estimación de envases y embalajes disponibles en Chile (ton/año) [3].

Los subsectores de los EyE presentan dos variables claves: la producción total y el valor de la producción total. La Figura 1.5 muestra la producción física total de EyE (Figura 1.5a) y el valor de la producción de EyE total por subsector (Figura 1.5b) [4].

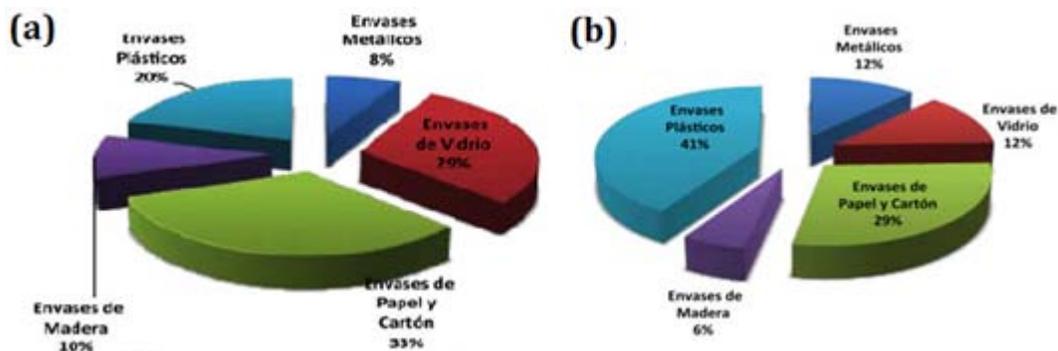


Figura 1.5: Producción y valor de EyE para el año 2012. (a) Participación de subsectores con respecto a la producción física total (2059371 toneladas). (b) Participación de subsectores con respecto al valor de la producción total (2835.1 MMU\$) [4].

En estos gráficos se observa que el subsector que lidera la industria en el ámbito de producción total es el papel y cartón, seguida del vidrio y luego los plásticos (Figura 1.5a), sin embargo, el subsector que lidera el valor de producción total son los plásticos, seguido del papel y el cartón (Figura 1.5b), tendencia que se ha repetido durante los últimos años [4].

En el mercado nacional, la industria de alimentos tiene una gran participación en los EyE de plástico, destinándose un 90% a ese rubro. Al año 2010, la producción del subsector de envases plásticos alcanzó 392956 toneladas, registrando un crecimiento del 4%, mientras que el valor de la misma alcanzó a US\$ 1061 millones, lo que representó un incremento del 17%, ambos con respecto al año anterior. Del total de los EyE de plásticos producidos, el segmento de films y bolsas concentra el 39% de la producción total, seguido de botellas de bebidas y preformas PET con un 15%, distribución que se observa en la Figura 1.6.

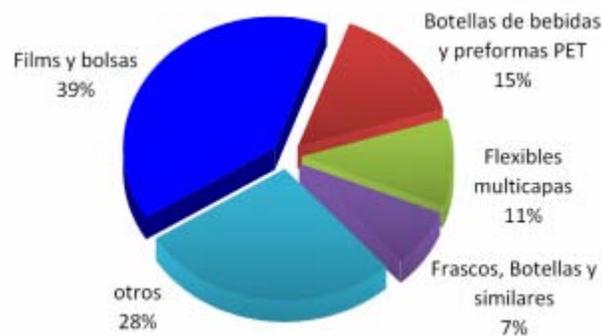


Figura 1.6: Participación de segmentos del subsector de envases plásticos (ton) [3].

De esta manera, la industria del plástico en Chile, en particular en el área de envases y embalaje de alimentos y líquidos, representa un rol importante en la producción y economía a nivel nacional, además de exhibir una clara tendencia al incremento, razones que convierte a este subsector en un nicho muy atractivo para el desarrollo y avance de nuevas tecnologías.

1.1.2. Industria del embalaje

En la industria de embalaje, en particular de alimentos y bebidas, las funciones principales de éstos son proporcionar protección física, mantener la inocuidad de los alimentos y mantener las condiciones físico-químicas adecuadas para la mantención de la calidad y seguridad de los alimentos durante el almacenamiento y transporte, conservando así sus propiedades organolépticas (sabor, aroma, color y apariencia). Estos factores son esenciales para la extensión de la vida útil (tiempo en el que el alimento mantiene sus propiedades higiénicas y sensoriales). Mediante la prevención de estos factores y otras condiciones desfavorables tales como microorganismos alterantes, contaminantes químicos, oxígeno, humedad, radiación, entre otros, el embalaje de alimentos debe obstaculizar la ganancia o pérdida de humedad, evitar la contaminación microbiana y actuar como una barrera contra la permeación de vapor de agua, oxígeno, dióxido de carbono y otros compuestos volátiles tales como sabores y algunos colorantes, y además contener buenas propiedades mecánicas, ópticas, térmicas y ser medioambientalmente amigable [5-15]. Estas funciones primordiales de la industria del embalaje se ilustran en la Figura 1.7.

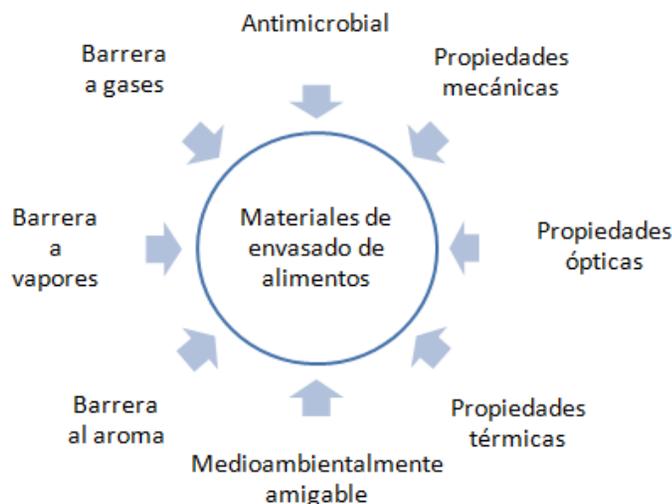


Figura 1.7: Propiedades generales requeridas para el embalaje de materiales [5].

Materiales de embalaje base (conocidos como los cuatro materiales básicos del embalaje), tales como papel y cartón, plástico, vidrio, metal, y una combinación de materiales de diversa naturaleza química y estructuras físicas, se utilizan para cumplir las funciones y requisitos de los alimentos envasados, sin embargo, ha habido cada vez mayor esfuerzo en el desarrollo de diferentes tipos de materiales de embalaje con el fin de mejorar su eficacia en mantener la calidad de los alimentos con mayor comodidad para el procesamiento y uso final [5, 12, 16].

Entre los cuatro materiales de embalaje básicos, los materiales plásticos a base de petróleo se han utilizado ampliamente desde mediados del siglo veinte, principalmente porque son baratos, fáciles de usar y con buenas propiedades de procesamiento, de buena calidad estética, y excelentes propiedades físico-químicas [1, 5, 16]. Más del 40% de los plásticos se utilizan para el envasado y casi la mitad de ellos se utilizan para el envasado de alimentos en forma de películas, láminas, botellas, vasos, bandejas, etc. a nivel mundial [5]. Después de su vida útil, es conveniente que estos materiales de embalaje se biodegraden en un período de tiempo razonable, sin causar mayores problemas medioambientales [1, 5].

La elección del polímero a utilizar dependerá del alimento o líquido a envasar, pero en general se requieren que estos envases y películas sean resistentes al calor, abrasión, perforación (buenas propiedades mecánicas), que presenten inercia química y buenas propiedades de barrera al oxígeno y vapor de agua, ya que estos gases afectan las propiedades organolépticas del producto, lo que a la vez disminuye su vida útil [9-12, 14, 15, 17, 18]. Los polímeros que satisfacen estos requisitos, y que tienen un uso extendido en la industria del embalaje de alimentos son el polipropileno (PP), policaprolactama (PA6), polietileno (PE), polietilentereftalato (PET), poliestireno (PS) y el policloruro de vinilo (PVC) [1, 12, 19, 20]. De esta variedad de polímeros, la elección se basa en el alimento o líquido que se desea envasar, así por ejemplo, se tiene que para envases de bebidas gasificadas, es ampliamente utilizado el PET, debido a su excelente propiedad de barrera al dióxido de carbono (CO_2) [21], en el caso del envasado de carnes, quesos, alimentos congelados y comida seca, se utiliza ampliamente la PA6 debido a que presenta una alta barrera al oxígeno (O_2) [16], mientras que para el envasado de snacks (papas fritas, suflés, etc.), frutas y masas secas se utiliza el PP debido a que presenta una excelente barrera al vapor de agua [22].

Como se expuso anteriormente, las propiedades barreras a gases en la industria del embalaje juega un rol primordial, ya que determina la vida útil del producto, en donde destacan el oxígeno y vapor de agua, ya que deterioran las propiedades organolépticas de los alimentos y participan en sus procesos de desnaturalización química y metabólica [14-16, 23]. Sin embargo, la vida útil de estos productos se puede mejorar considerablemente perfeccionando las propiedades del envase [5, 14, 24], es por eso que se han desarrollado diferentes técnicas para la búsqueda de nuevos materiales que cumplan con los requisitos de la industria del embalaje. Uno de ellos es la síntesis de nuevos polímeros, pero resulta ser un proceso muy retardatario y costoso. El otro camino alternativo, y ampliamente utilizado es la formación de multicapas de diferentes polímeros, en donde se aprovechan las diferentes propiedades barreras de cada material, sin que pierdan sus otras propiedades características (mecánicas, térmicas, etc.) [25], sin embargo, el problema de este método es que está limitada por la capacidad de adherencia entre los materiales involucrados. Entre las alternativas que se han generado, ha surgido una que ha recibido gran interés en las últimas décadas, la cual consiste en añadir material relleno de dimensiones micrométricas, y posteriormente de dimensiones nanométricas a las matrices poliméricas para crear compuestos con propiedades barrera mejoradas, conservando la mayoría de las propiedades de la matriz polimérica. En particular, se ha demostrado que cuando se añaden rellenos nanométricos, éstos presentan mejores propiedades que los rellenos de dimensiones micrométricas, y que se necesitan una menor cantidad de relleno [21, 23-26]. A estos materiales se le han denominado nanocompuestos.

Como se ha mencionado, los gases más importantes que afectan las propiedades y vida útil de un producto empaquetado son el oxígeno y el vapor de agua, razón por la cual en este trabajo de tesis se utilizarán como matrices poliméricas polipropileno (PP), que tiene una alta barrera al vapor de agua y policaprolactama (PA6), el cual muestra una excelente barrera al oxígeno, siendo ambos polímeros ampliamente utilizados en el área de embalaje de alimentos.

1.2 MATRICES POLIMÉRICAS

Dos matrices poliméricas que son de gran interés para la industria del embalaje de alimentos son el polipropileno (PP) y la policaprolactama (PA6) debido a su buena procesabilidad, flexibilidad, transparencia, estabilidad térmica, buenas propiedades físicas y químicas, de barrera y mecánicas, como ha sido mencionado anteriormente [1, 12, 19, 20].

1.2.1. Polipropileno

El polipropileno (PP) es un polímero semicristalino perteneciente a la familia de las poliolefinas, el cual es sintetizado a partir de la polimerización catalítica del propileno, en donde se utilizan principalmente catalizadores *Ziegler-Natta* a nivel industrial. En la industria del embalaje, se utiliza principalmente el PP isotáctico (i-PP), en el cual todos los grupos metilos se ubican al mismo lado de la cadena principal [27], tal como se ilustra en la Figura 1.8.



Figura 1.8: Esquema general de la polimerización del propileno.

El PP es un polímero termoplástico, donde llegando a una temperatura cercana a la de su punto de fusión (~160°C), se transforma en un material viscoso y moldeable. El PP corresponde a uno de los polímeros *commodity*, representando el 18% del consumo mundial de plásticos [28, 29] y aproximadamente el 19% del consumo de materiales plásticos en Europa [1]. Es ampliamente utilizado en la industria del embalaje de alimentos debido a sus buenas propiedades mecánicas, transparencia, flexibilidad y buena relación costo/desempeño (su producción es 3 veces más económica que la de PA6 [28, 29]). Además es un excelente material barrera para el vapor de agua (68 barrer) [30], siendo inferior a muchos otros polímeros *commodities*, ilustrados en la Figura 1.9. Debido al gran interés comercial del PP y a sus propiedades, hoy en día se invierten grandes esfuerzos y recursos en la investigación de nuevas tecnologías que permitan mejorar y manejar a medida las propiedades de este polímero.

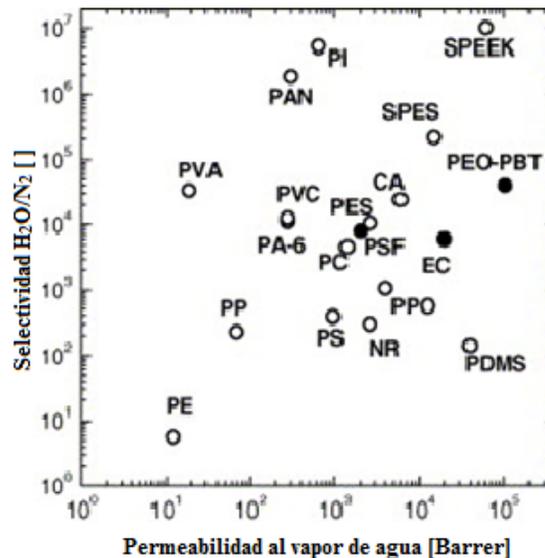


Figura 1.9: Permeabilidad al vapor de agua y selectividad de H₂O/N₂ de distintos polímeros a 30°C [30].

1.2.2. Policaprolactama

La policaprolactama (PA6), conocida también como poliamida 6 o nylon 6 se obtiene a partir de polimerización por crecimiento de cadena a partir de ε-caprolactama a altas temperaturas (250°C) y en un ambiente inerte de nitrógeno [31], como se observa en la Figura 1.10.

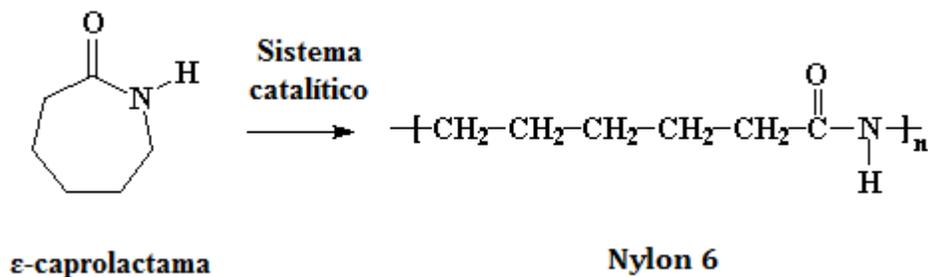


Figura 1.10 Esquema general de la polimerización de la ϵ -caprolactama.

La policaprolactama se caracteriza por tener una alta resistencia mecánica, dureza, rigidez y tenacidad, considerándola como un polímero de ingeniería [19]. Además posee buenas propiedades físicas y químicas, presentando alta resistencia a la abrasión, solventes, aceite, compuestos alcalinos y al desgaste [32]. En propiedades barreras, presenta una alta resistencia al oxígeno ($18 \text{ cm}^3/\text{m}^2\text{x día}$), siendo mejor que el polietilentereftalato ($140 \text{ cm}^3/\text{m}^2\text{x día}$) y que el polipropileno ($2500 \text{ cm}^3/\text{m}^2\text{x día}$) [33]. Una de las desventajas de la PA6 es su alta permeabilidad al vapor de agua (≈ 300 barrer). Esto se debe a que el agua interrumpe los puentes de hidrógeno entre las cadenas de PA6, disminuyendo la cohesión entre sus cadenas, causando a su vez un aumento de la fracción de volumen libre en la matriz (efecto plastificante), aumentando la permeabilidad a otros gases tales como oxígeno, nitrógeno, entre otros [16].

Una propiedad importante de hacer notar, es que el PP es una matriz apolar, mientras que la PA6 presenta grupos amidas en su estructura, confiriéndole polaridad al polímero. Esta polaridad de la PA6 le confiere una mayor compatibilidad con las partículas inorgánicas, debido a que la mayoría de éstas son hidrofílicas, por ello la dispersión de partículas inorgánicas en esta matriz polimérica resulta mejor que en PP. Estos grupos amidas en la PA6 también permite que sus cadenas interactúen entre sí mediante puentes de hidrógeno, característica que se refleja en una estructura considerablemente más rígida que la del PP, presentando una temperatura de transición vítrea (T_g) mayor que el PP (50°C y -20°C para la PA6 y el PP, respectivamente) [27, 31]. La T_g se define como la temperatura bajo la cual el polímero se vuelve rígido y quebradizo, impidiendo que sus cadenas se muevan [31]. Por esta razón, a temperatura ambiente el PP se comporta como un material elástico, a diferencia de la PA6, la que se encuentra como un material rígido.

1.2.3. Cristalinidad

Las cadenas poliméricas pueden producir empaquetamientos ordenados y con geometrías definidas, generando cristalinidad polimérica. El grado de cristalinidad puede variar desde altamente cristalino (cercano al 95%) hasta completamente amorfo. Comúnmente se tienen regiones cristalinas, con cadenas alineadas y dobladas varias veces en zigzag, dispersas dentro de regiones amorfas, con cadenas en completo desorden [34, 35], como se ilustra en la Figura 1.11.

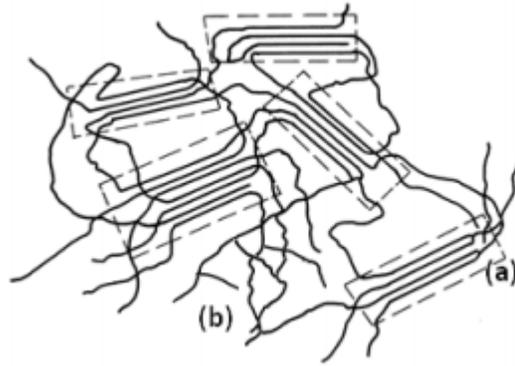


Figura 1.11: Organización de cadenas poliméricas. (a) Zona cristalina. (b) Zona amorfa.

En el grado de cristalinidad, la velocidad de enfriamiento es determinante ya que afecta la solidificación y la configuración de las cadenas. Un enfriamiento lo suficientemente lento permite que las cadenas del polímero se reordenen y se alineen, lo que favorece la cristalinidad. La temperatura a la cual ocurre este proceso, se denomina temperatura de cristalización (T_c) [36]. La cristalización de los polímeros es un proceso asociado con la alineación u ordenación parcial de sus cadenas moleculares, como se mencionó. Estas cadenas se pliegan entre sí y forman regiones ordenadas llamadas lamelas (dentro de las regiones amorfas del polímero), que componen estructuras esferoidales llamadas esferulitas, como se muestra en la Figura 1.12.

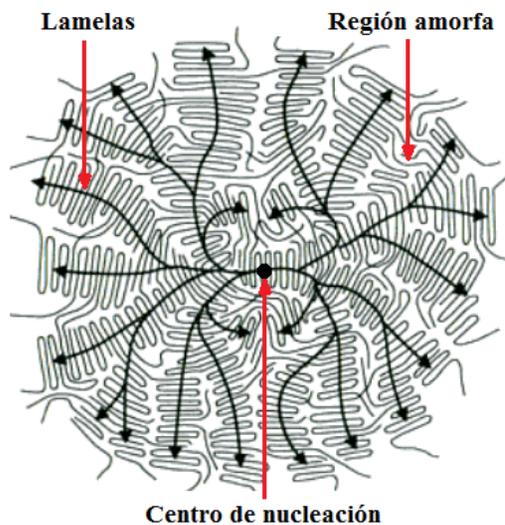


Figura 1.12: Esquema representativo de una esferulita.

Tanto el PP como la PA6 son polímeros semicristalinos, con un grado de cristalinidad entre el 60-70% y 35-50%, respectivamente [37]. La policaprolactama presenta fuertes enlaces por puentes de hidrógeno en su estructura y siempre busca maximizar esos enlaces tanto dentro como entre las cadenas poliméricas [37]. Para lograr esto en el estado cristalino, las cadenas poliméricas adoptan dos configuraciones: 1) completamente extendida (con respecto a los puentes de hidrógeno formados) conocida como forma cristalina α , donde las cadenas del polímero están orientadas de forma anti-paralela, de tal manera que el enlace amida y las

unidades metileno se encuentren en el mismo plano (enlace lineal o extendido, de ahí su nombre) o 2) completamente dobladas o giradas, configuración conocida como forma γ , donde los enlaces se producen entre cadenas paralelas. Estos empaquetamientos de las cadenas se asemeja bastante a la estructura hexagonal y se le denominan pseudo hexagonal [38, 39]. De estas formas cristalinas, la forma α es la que se encuentra principalmente, debido a que es térmicamente más estable. La forma γ aparece por cambios térmicos importantes, sometimiento de estrés, presencia de humedad y por aditivos que puede presentar la matriz [37].

Por otro lado, el PP es un material semicristalino con tres formas cristalinas, denominadas α , β y γ . La forma α es un cristal monoclinico que es termodinámicamente más estable, y predomina en condiciones de procesamiento comunes. La forma β es menos estable termodinámicamente y puede ser formado por la adición de agentes nucleantes específicos, por cristalización durante el procesamiento, o mediante cristalización inducida por cizallamiento. El estudio sobre la forma γ (ortorrómbica) es relativamente raro y aparece con frecuencia en la presencia de defectos de la cadena de copolímeros aleatorios de iPP, o bajo condiciones especiales de cristalización como alta presión [40].

Estas matrices poliméricas no sólo fueron escogidas por la gran importancia que tienen en la industria del embalaje, sino también porque presentan estructuras diferentes entre sí, presentando diferencias en polaridad, T_g y cristalinidad, lo que confiere un aumento de interés en estudiar el efecto en sus propiedades finales.

1.3 NANOCOMPÓSITOS POLIMÉRICOS

El concepto de nanotecnología fue introducido por primera vez por Richard Feynman en 1959 [41]. Desde entonces, la nanotecnología se ha convertido en un campo multidisciplinario de la ciencia aplicada y la tecnología, y hoy en día son materiales de gran importancia, no solo en el campo de la investigación, sino que también en el área comercial, dadas las múltiples aplicaciones de éstos en campos como la industria automotriz, embalaje, aeroespacial, electrónica, entre otras [25, 41, 42]. Dentro de este campo, los nanocompósitos poliméricos se definen como una mezcla multifásica, compuesto de una fase continua (matriz polimérica) y una fase dispersa (material relleno); partículas inorgánicas u orgánicas, las que tienen al menos una de sus dimensiones en el rango nanométrico (1-100 nm) [26, 41, 42]. Tres tipos de rellenos pueden ser distinguidos, dependiendo de cuántas dimensiones estén en el rango nanométrico. Las nanoesferas son partículas que tienen tres dimensiones nanométricas, los nanotubos son estructuras alargadas en la que dos dimensiones se encuentran en la escala nanométrica y la tercera son las nanoláminas, las que presentan sólo una dimensión nanométrica [41, 42].

Los nanocompósitos se pueden obtener de diferentes procedimientos, ya que es imposible crear una técnica universal, debido a las diferentes interacciones físicas y químicas de cada sistema (matriz-relleno). Además, cada polímero requiere un conjunto de condiciones especiales de procesamiento (presión, temperatura, etc.) para su formación, basados en la eficiencia del procesamiento y las propiedades del producto deseadas [43], sin embargo, las técnicas más utilizadas son tres: polimerización *in-situ*, mezclado en solución y mezclado en estado fundido [43-46], las que se describen a continuación:

Método de polimerización *in-situ*: Este método consiste en adicionar las partículas al medio de polimerización. Para ello, las partículas son dispersadas en el monómero o el solvente de polimerización. De esta forma, a medida que las cadenas poliméricas comienzan a crecer, las nanopartículas se van dispersando entre las cadenas, obteniendo una excelente dispersión de las partículas en la matriz. La gran desventaja de este método es que necesita del uso de solventes o aditivos para su producción, condición favorable principalmente a nivel de laboratorio, las que pueden resultar difíciles de llevar a procesos industriales. Por otro lado, las partículas utilizadas pueden alterar la morfología o inhibir la formación de la matriz polimérica. Son por estas razones, principalmente, que su producción es poco viable a nivel industrial [44].

Método de mezclado en solución: En este proceso, las partículas son dispersadas en un solvente adecuado (en donde el polímero sea soluble). La mezcla obtenida es agitada para dispersar las partículas en el polímero para luego remover el solvente, quedando el polímero con las partículas incorporadas. La gran desventaja de este método es que requiere del uso de solventes, especialmente en poliolefinas, y la mayoría de los polímeros son solubles en pocos solventes, y dentro de esta gama, éstos generalmente son tóxicos para el ser humano (por ejemplo xileno y triclorobenceno), limitando esta técnica a nivel industrial [46].

Método de mezclado en estado fundido: En este método, la partículas se adicionan cuando el polímero se encuentra en estado fundido, comúnmente 30°C por sobre su temperatura de fusión. En este proceso, la mezcla y dispersión de las partículas en el polímero ocurre mediante la agitación mecánica del equipo, las cuales pueden ser la cámara de mezcla o las extrusoras de doble tornillo. Una de las desventajas de este método es que se obtiene una menor dispersión de partículas en comparación con los otros dos métodos antes mencionados, sin embargo, presenta varias ventajas por sobre ellos: es un método simple en comparación con la polimerización *in situ*, no requiere del uso de solvente tóxicos, es mucho más barato y medioambientalmente amigable que el método de mezclado en solución. Todas estas ventajas, hacen de este método sea más atractivo para la preparación de nanocompuestos, y es actualmente la técnica más utilizada a nivel industrial [44, 46]. En particular, en la industrial del embalaje se utilizan polímeros termoplásticos como polietileno (PE), polipropileno (PP), poliamidas (PA), polietilentereftalato (PET), entre otros [1, 12], en donde este método es ampliamente utilizado para añadir material de relleno. Por estas razones se elije el método de estado fundido para la preparación de nanocompuestos en este trabajo de tesis.

El tamaño de las partículas dispersadas en una matriz polimérica juega un rol fundamental en las propiedades finales del compuesto, como se han mencionado anteriormente. Dentro de ellas, las nanopartículas han tenido un desarrollo sostenible. En comparación con partículas de tamaño micrométrico convencionales, las nanopartículas tienen una mayor superficie específica, por consecuencia, se necesitan menores cargas (<10 %p/p) que los tradicionales microcompósitos (>30 %p/p), para obtener las mismas o mejores propiedades [2, 21, 41]. A medida que el tamaño de partícula disminuye, la cantidad de moléculas o átomos presentes en la superficie se incrementa enormemente, y como resultado, las fuerzas entre ellas tales como de Van der Waals y electrostáticas, se hacen más fuertes, haciendo que la interacción partícula-polímero sea superior [42]. Sin embargo, debido a las estas fuerzas generadas entre las partículas, es común que las nanopartículas formen aglomerados, las que son difíciles de dispersar de forma individual y de manera uniforme en la matriz polimérica [26, 42]. La adición de nanopartículas a una matriz polimérica permite modificar varias propiedades de la misma, entre ellas las propiedades mecánicas, térmicas, eléctricas, barreras, magnéticas, ópticas, bactericidas, etc. [2, 5]. De todas estas propiedades, las que son de interés para este trabajo de tesis son las propiedades barreras,

mecánicas y térmicas, debido a que son de gran importancia para el procesamiento como para la utilización de los nanocompósitos, especialmente en el área del embalaje.

1.4 PROPIEDADES BARRERAS

La propiedad barrera en un material corresponde a la medida del transporte de un fluido permeante (gas, líquido o vapor), principalmente de bajo peso molecular, a través de una película, en donde se impide la permeación a través de ella. Permeación es el proceso por el cual las moléculas de un fluido permeante atraviesan un material sólido, impulsado por una fuerza motriz, correspondiente a un diferencial de potencial químico, como una diferencia de presiones o concentraciones entre los extremos del material.

Dependiendo de la aplicación particular para cada material pueden existir distintas condiciones de diseño en cuanto a propiedades de barrera o permeabilidad. En la práctica, los usos industriales de membranas poliméricas para la separación de gases están ampliamente extendidos. En la Tabla 1.1 se observan algunas aplicaciones de las membranas poliméricas.

Tabla 1.1: Aplicaciones y procesos donde se utilizan membranas poliméricas [47].

Aplicación	Especies transportadas	Fuerza impulsora (gradiente)	Objetivo de diseño
Embalaje	Gases	Presión	Alta barrera
Pervaporación	Vapores	Concentración, temperatura	Selectividad
Separación de gases	Gases	Presión	Selectividad
Díálisis	Biomoléculas	Concentración	Alta selectividad
Electrodíálisis	Biomoléculas	Potencial eléctrico	Selectividad
Osmosis Reversa	Líquidos	Presión, concentración	Selectividad
Ultra, micro y nano filtración	Líquidos, biomoléculas	Presión	Alta barrera, selectividad
Biosensores	Biomoléculas	Presión, concentración	Alta selectividad

Para las aplicaciones en la industria del embalaje es necesario buscar materiales que presenten una alta barrera a gases, es decir, una baja permeabilidad, especialmente para el oxígeno y el vapor de agua, ya que como se ha mencionado anteriormente, estos gases son los principales que afectan las propiedades organolépticas y la vida útil del producto.

La permeación de gases a través de una membrana es un proceso físico-químico complejo, en donde existen diferentes mecanismos dependiendo de la naturaleza del permeante y del material. La permeación de gases a través de polímeros está descrito por el modelo de *solución-difusión*, el cual consiste en tres etapas: sorción, difusión y desorción, como se observa en Figura 1.13. En la etapa de sorción, las moléculas gaseosas se solubilizan en la superficie del polímero (en el lado donde existe una mayor presión o concentración), luego estas moléculas difunden a través de la membrana polimérica, impulsado por una fuerza motriz como lo es una diferencia de

concentraciones o presiones entre ambos extremos del materia, hasta que son desorbidas en el otro extremo, pasando al lado donde hay menor presión o concentración [2, 24, 26, 48].

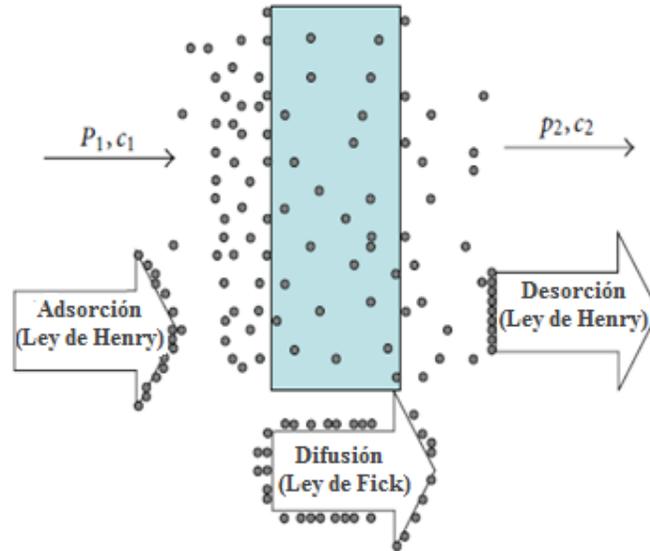


Figura 1.13: Esquema del modelo “solución-difusión” para el transporte de gases a través de películas poliméricas.

La transferencia de masa en este proceso es dominada por la difusión (etapa más lenta), por lo que controla el proceso global [49], por lo que las concentraciones del gas permeante en las superficies de las membrana (sorción y desorción) quedan representadas por la Ley de Henry:

$$c = S \cdot P \quad (1.1)$$

donde c corresponde a la concentración del gas permeante, S es la solubilidad del gas en la superficie de la membrana y P es la presión del gas permeante.

Por otro lado, la difusión de un gas a través de una película polimérica puede ser representada por la ley de Fick en una dimensión, expresada por las siguientes ecuaciones:

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

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

$$\frac{\partial c(x, t)}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial x} \left(D \frac{\partial c(x, t)}{\partial x} \right) \quad (1.4)$$

donde c corresponde a la concentración del gas permeante, x es la posición espacial, t es el tiempo, J_x es el flujo de gas a través de la membrana y D es el coeficiente de difusividad.

Las soluciones de la ecuación (1.4) dependerán del sistema que se esté resolviendo y de sus condiciones iniciales y de borde. Resolviendo para el caso de permeabilidad en un flim (véase Anexos A), en estado estacionario ($t \rightarrow \infty$) la ecuación (1.4) se transforma en la ecuación (1.5), en donde el producto DS corresponde al coeficiente de permeabilidad, K .

$$J_{\infty}(x = d) = DS \cdot \frac{P_0}{d} = K \cdot \frac{P_0}{d} \quad (1.5)$$

En el caso de la difusión, los principales factores que afectan la transferencia de moléculas a través de una película polimérica son el tamaño, conocido como diámetro cinético, y el volumen libre del polímero, así gases de menor tamaño molecular, como el Helio (2,60 Å) difunden más rápido que gases de mayor tamaño, como el oxígeno (3,46 Å) y el nitrógeno (3,64 Å) [49, 50]. Además del tamaño, también la forma de la molécula permeante es importante, por ejemplo moléculas lineales como el dióxido de carbono presenta una mayor difusión que moléculas esféricas como el metano, debido a su menor diámetro cinético [51]. Por lo tanto, el diámetro cinético de una molécula muestra la facilidad para difundir a través de un polímero. En la Tabla 1.2 se observan diámetros cinéticos de diferentes moléculas.

Tabla 1.2: Diámetro cinético de diferentes moléculas [50, 51].

Molécula	He	H ₂ O	H ₂	NO	CO ₂	Ar	O ₂	N ₂	CO	CH ₄	C ₂ H ₄	C ₃ H ₈
Diámetro Cinético[Å]	2.60	2.65	2.89	3.17	3.30	3.40	3.46	3.64	3.76	3.80	3.90	4.30

Por otra parte, el volumen libre del polímero corresponde al volumen de sitios vacantes o cavidades que no están ocupados por las cadenas poliméricas, en donde las moléculas gaseosas difunden a través de ellas mediante saltos entre esos espacios libres continuos, mecanismo conocido como “*Teoría del Volumen Libre*” [2, 26, 52], lo que se muestra en la Figura 1.14.

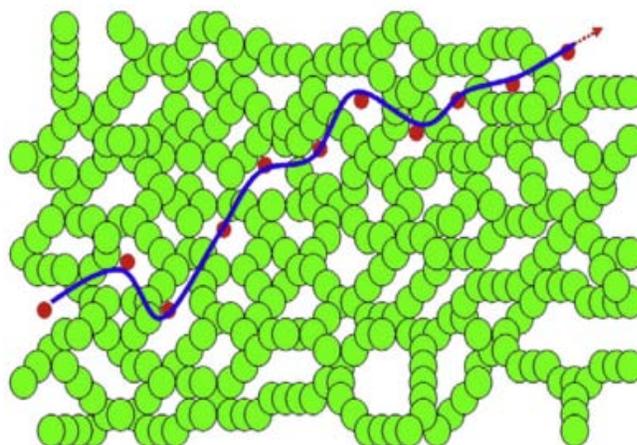


Figura 1.14: Esquema de la difusión de moléculas gaseosas a través del volumen libre en polímeros [52].

La permeación de gases a través de una membrana es un proceso complejo que presenta dos etapas principales: inicialmente las moléculas gaseosas son adsorbidas sobre la superficie del polímero, y luego difunden a través de la membrana. Durante la adsorción, las moléculas gaseosas se posicionan en los espacios de volúmenes libres superficiales del polímero que se originan por los movimientos Brownianos de las cadenas o por perturbaciones térmicas. De esta manera, el proceso de difusión ocurre mediante saltos a través de volúmenes libres continuos. Estos saltos dependen del número y tamaño de ellos (volumen libre estático) y en la frecuencia de estos saltos (volumen libre dinámico). El volumen libre estático es independiente de los movimientos térmicos de las cadenas, mientras que el volumen libre dinámico se origina a partir de los movimientos segmentarios de las cadenas del polímero y se relaciona con la difusividad del gas [26, 52]. La temperatura también es una variable importante en la movilidad de las moléculas gaseosas dentro de la matriz polimérica. A temperaturas por debajo de la temperatura de transición vítrea del polímero ($T \ll T_g$), las cadenas principales del polímero se consideran inmóviles, en donde los movimientos de cadenas segmentarias se reducen drásticamente, manteniendo prácticamente constante la distribución y el tamaño de sitios disponibles, de esta forma el transporte del gas permeante tendrá lugar a través de los orificios pre-existentes. Por el contrario, a temperaturas mayores a la temperatura de transición vítrea ($T \gg T_g$), el polímero se encuentra en estado *rubbery* o blando, por lo que el acomodamiento de los sitios disponibles es relativamente superior, produciendo una facilidad en la difusión a través del polímero [26, 53]. Por otra parte, la solubilidad de un gas sobre una matriz polimérica depende de la naturaleza de las moléculas permeantes, la magnitud de las interacciones polímero-permeante debido a que gases polares tendrán mayor interacción con polímeros que presenten grupos polares, de la cantidad de volúmenes libres en la superficie del polímero (adsorción) [26, 53] y de la temperatura crítica, T_C , del gas permeante [49], la que corresponde a la máxima temperatura a la cual un gas puede condensar a una presión dada, por lo tanto, da cuenta de la fuerza de las interacciones intermoleculares del gas. Gases con mayores T_C , implica una mayor cohesión entre las moléculas, lo que genera que presente una mayor solubilidad que otros gases con menores T_C .

De esta manera, el coeficiente de difusión D es un factor cinético que refleja la movilidad de las moléculas gaseosas en la fase polimérica, mientras que el coeficiente de solubilidad S es un factor termodinámico relacionado con las interacciones entre polímero y las moléculas permeantes. Por otro lado, se puede asociar el coeficiente de solubilidad (S) al volumen libre específico, v_f como:

$$v_f = v - v_0 = \frac{S}{\rho_g} \quad (1.6)$$

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 permeante. El volumen libre fraccional, f_v , se obtiene como:

$$f_v = \frac{v_f}{v} = \frac{S}{\rho_g v} \quad (1.7)$$

El volumen libre fraccional puede ser determinado experimentalmente mediante Espectroscopía por Aniquilación de Positrones (PALS, por su sigla en inglés: *Positron Annihilation Lifetime Spectroscopy*) [26, 52, 53]. Por otro lado, el coeficiente de difusión de un gas en un polímero depende del volumen libre en la matriz, del diámetro molecular del gas permeante, a^* , y de la velocidad de las moléculas gaseosas, v

$$D = g a^* v \cdot \exp\left(-\frac{\gamma v_0}{v_f}\right) \quad (1.8)$$

donde g es un factor geométrico y γ es un factor asociado al solapamiento de volúmenes disponibles, es decir, el grado en el que más de una molécula puede acceder al mismo volumen libre. La dependencia de la temperatura sobre los coeficientes de solubilidad y difusión presentan un comportamiento tipo Arrhenius, expresándose como [26, 54]:

$$D = D_0 \exp\left(-\frac{E_d}{k T}\right) \quad (1.9)$$

$$S = S_0 \exp\left(-\frac{\Delta H_s}{k T}\right) \quad (1.10)$$

donde E_d es la energía de activación para la difusión y ΔH_s es el calor de adsorción. Por lo tanto, el coeficiente de permeabilidad queda expresado:

$$K = K_0 \exp\left(-\frac{E_d + \Delta H_s}{k T}\right) \quad (1.11)$$

en donde $(E_d + \Delta H_s)$ es la energía de activación total de permeación. Se sabe que a menudo ΔH_s es negativa, entonces la energía de activación de permeación es menor que el E_d , reafirmando que el proceso controlante es la difusión [26].

1.4.1. Permeabilidad en polímeros semicristalinos

En polímeros semicristalinos como el PP y la PA6, el transporte de moléculas gaseosas se ve drásticamente influenciado por el tamaño y forma de los cristales y por el grado de cristalinidad del polímero [26]. En estos polímeros, se considera que los cristales en la matriz polimérica son impermeables a moléculas gaseosas, por lo tanto el proceso de difusión sólo ocurre en la fase amorfa del polímero [26, 55], en consecuencia, cambios en el grado de cristalinidad en el polímero afectan fuertemente la permeabilidad.

Los cristales en el polímero tienen dos efectos diferentes en el proceso de difusión: actúan como barreras impermeables a las moléculas del gas permeante, lo que obliga al gas a seguir caminos más largos. Esto está incluido en el factor de tortuosidad, τ . La tortuosidad se define como la desviación o el “nuevo recorrido” que tienen que hacer las moléculas permeantes para atravesar un film, en decir, es una medida de la desviación respecto de una línea recta. Además, la presencia de cristales puede inmovilizar cadenas laterales en la fase amorfa y, por lo tanto, reducir el volumen libre, lo que resulta en mayores energías de activación para que ocurra la difusión. Esta influencia puede ser incluida en un factor de inmovilización, β , quedando el factor de difusividad como [26, 55]:

$$D = \frac{D_0}{\beta \tau} \quad (1.12)$$

donde D_0 es el coeficiente de difusividad en la zona amorfa del polímero. El factor de inmovilización está determinado por:

$$\beta = \exp\left[k \left(d^* - \sqrt{\frac{\phi_L}{2}}\right)^2\right] \quad (1.13)$$

donde k es una constante independiente del gas permeante, d^* es el diámetro del gas, $\phi_L/2$ es una estimación aproximada de la distancia media desocupada entre dos cadenas poliméricas. De la ecuación (1.12) se desprende que al aumentar la cristalinidad del polímero (que conlleva a un aumento en la tortuosidad producto de la formación de más cristales), se obtiene una disminución del coeficiente de difusión [26].

Las zonas cristalinas del polímero no sólo afecta a la difusión, sino que también a la solubilidad, ya que también la cristalinidad está presente en la superficie del polímero, disminuyendo así la superficie en donde el gas permeante puede ser adsorbido. Entonces el coeficiente de solubilidad para polímeros cristalinos se expresa [26, 48]:

$$S = S_0(1 - \phi_c) \quad (1.14)$$

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

1.4.2. Permeabilidad en nanocompuestos poliméricos

El mecanismo de transporte de masa de gases en polímeros reforzados con nanopartículas inorgánicas es similar al comportamiento de los polímeros semicristalinos, ya que el nanocompuesto consiste en una fase permeable (matriz polimérica) en la que se dispersan las partículas, las que se consideran impermeables (asemejándose al comportamiento impermeable de las zonas cristalinas del polímero). Además, se ha encontrado que las partículas de relleno en polímeros pueden actuar como agentes nucleantes, pudiendo así modificar las zonas cristalinas del polímero, debido a que pueden modificar el tamaño y la forma de los cristales. Esta modificación en la cristalinidad del polímero por medio del relleno de partículas, puede restringir el movimiento térmico de las cadenas, como también los movimientos Brownianos. Además, la forma, tamaño, tipo de interacciones partícula-polímero y grado de dispersión en la matriz, resultan en un cambio en la permeabilidad del nanocompuesto [26, 29, 43, 56].

En general, se acepta que el mecanismo de transporte dentro de la matriz polimérica sigue regida por la Ley de Fick (ecuación 1.2), y que la matriz mantiene las mismas propiedades y características del polímero puro. Con respecto al material de relleno, hay tres factores principales que influyen en la permeabilidad de un nanocompuesto: la forma o geometría de las partículas, la fracción volumétrica y su orientación respecto a la dirección de difusión [26, 52]. Para explicar y predecir el mecanismo de permeación en nanocompuestos, se han desarrollado distintos modelos matemáticos, dentro de los cuales destacan: Maxwell (1873), Bruggeman (1935), Nielsen (1967), Lewis-Nielsen (1973), Pal (2007) y Felske modificado (2007), los que se explican a continuación.

Modelo de Maxwell: Este modelo fue desarrollado originalmente para la predicción de conductividad eléctrica en 1873 para compuestos heterogéneos con partículas esféricas, en donde las partículas se encuentran dispersas sobre una fase continua de otro material, siendo luego adaptado para la predicción de permeabilidad en compósitos [57]. En la Figura 1.15 se observa este modelo.

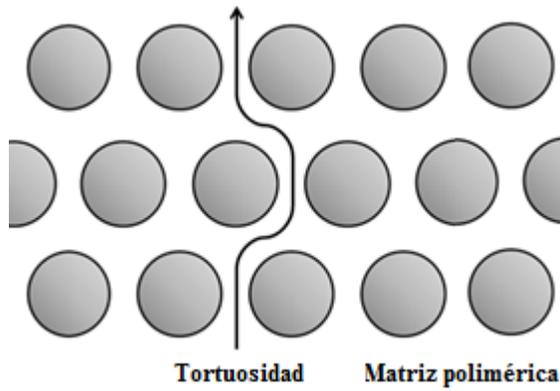


Figura 1.15: Modelo de permeabilidad de Maxwell.

Las ecuaciones constitutivas que regulan el potencial eléctrico y el flujo a través de las membranas son análogos, y su adaptación a la predicción de permeación en compósitos está dada por [57, 58]:

$$K_r = \frac{K_c}{K_m} = \frac{2(1 - \phi) + (1 + 2\phi)\lambda_{dm}}{(2 + \phi) + (1 - \phi)\lambda_{dm}} \quad (1.15)$$

donde K_r , es la permeabilidad relativa, K_c y K_m corresponden a la permeabilidad del compósito y de la matriz polimérica (fase continua), respectivamente, ϕ es la fracción volumétrica del material de relleno y λ_{dm} es la razón entre las permeabilidades K_d/K_m (K_d es la permeabilidad del relleno).

Sabiendo que las partículas (material relleno) son impermeables al transporte del gas ($K_d \ll K_m$, es decir, $\lambda_{dm} \rightarrow 0$) la ecuación (1.15) queda:

$$K_r = \frac{K_c}{K_m} = \frac{1 - \phi}{1 + \frac{\phi}{2}} \quad (1.16)$$

El modelo de Maxwell es muy utilizado, pero se puede utilizar para la predicción de permeabilidad mientras las cargas de relleno estén limitadas al 10% en volumen (ϕ). A valores más altos de ϕ , se esperan desviaciones significativas en su predicción, en otras palabras, este modelo se usa para bajas cargas de partículas en la matriz polimérica. Esta limitación se debe a la suposición de que el modelo de Maxwell no tiene en cuenta los efectos de la distribución de tamaños de partículas, forma de ellas ni la agregación que se pueden generar por la poca afinidad partícula-polímero [57, 59].

Modelo de Bruggeman: Fue desarrollado originalmente para la predicción de la constante dieléctrica de los materiales compuestos con partículas en 1935, y se puede adaptar a la predicción de permeabilidad como [58, 59]:

$$(K_r)^{1/3} \left(\frac{\lambda_{dm} - 1}{\lambda_{dm} - K_r} \right) = (1 - \phi)^{-1} \quad (1.17)$$

Tomando en cuenta que las partículas son impermeables al transporte de gases, queda:

$$K_r = \frac{K_c}{K_m} = (1 - \phi)^{3/2} \quad (1.18)$$

Este modelo es una mejora del modelo de Maxwell, en donde puede predecir mejor el comportamiento de la permeabilidad en compósitos con porcentajes volumétricos mayores, sin embargo, presenta similares limitaciones al modelo de Maxwell, ya que tampoco tienen en cuenta la distribución de tamaños de partículas, su forma, ni la posible agregación entre ellas. Además, este modelo es una relación o función implícita (ecuación 1.17), la cual debe ser resuelta numéricamente [58, 59].

Modelo de Nielsen: El modelo de Nielsen, a diferencia de los anteriores, calcula el factor de tortuosidad de partículas en base a consideraciones geométricas, en donde supone que todas las partículas son laminares de largo L y espesor W , en otras palabras mantiene constante la relación de aspecto ($\alpha = L/W$). Supone además que existe una disposición regular de las partículas en la matriz polimérica y que éstas se encuentran perpendicular a la dirección de la difusión [26]. El esquema de este modelo se muestra en la Figura 1.16.

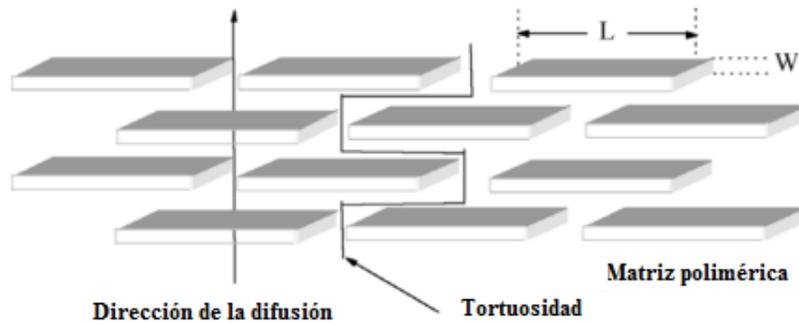


Figura 1.16: Modelo de permeabilidad de Nielsen [26].

Bajo esos supuestos, se estima la tortuosidad como:

$$\tau = 1 + \frac{L}{2W} \phi = 1 + \frac{\alpha}{2} \phi \quad (1.19)$$

Con la tortuosidad, la permeabilidad en compósitos queda:

$$K_r = \frac{K_c}{K_m} = \frac{1 - \phi}{1 + \frac{L}{W} \frac{\phi}{2}} = \frac{1 - \phi}{1 + \alpha \frac{\phi}{2}} \quad (1.20)$$

Se observa que la ecuación (1.20) se transforma en el modelo de Maxwell (ecuación 1.16), cuando la razón de aspecto es 1 (caso de esferas). Si bien el modelo de Nielsen presenta las mismas restricciones de los dos modelos anteriores, en éste la geometría no necesariamente debe ser esférica.

Modelo de Lewis-Nielsen: Años después, continuando en la búsqueda de mejorar la predicción en la permeabilidad, el modelo Lewis-Nielsen, que inicialmente fue propuesto para predecir el módulo elástico en compósitos, fue adaptado para permeabilidad como [58, 59]:

$$K_r = \frac{K_c}{K_m} = \frac{1 + 2\phi(\lambda_{dm} - 1)/(\lambda_{dm} + 2)}{1 - \psi\phi(\lambda_{dm} - 1)/(\lambda_{dm} + 2)} \quad (1.21)$$

$$\psi = 1 + \left(\frac{1 - \phi_m}{\phi_m^2} \right) \phi \quad (1.22)$$

en donde ϕ_m representa la máxima fracción volumétrica de empaquetamiento de las partículas en una matriz polimérica, en donde, usualmente es considerado como 0.64 [58].

El modelo de Lewis-Nielsen, en comparación con los otros modelos, puede predecir sin mayores desviaciones el comportamiento de la permeabilidad en compósitos, incluso cuando se tienen fracciones volumétricas cercanas a las máxima posible (ϕ_m). Otras de las ventajas de este modelo es que es sensible a la morfología de las partículas, ya que está representado en el valor de ϕ_m [59], tomando valores de 0.36 y 0.64 para geometrías esféricas y laminares, respectivamente. Por estas razones es uno de los modelos más utilizados en los últimos años.

Estos modelos descritos fueron realizados para compósitos tradicionales, sin embargo, siguen siendo válidos en su aplicación para nanocompósitos, como lo han reportado varios autores, en donde distintas matrices poliméricas han sido rellenadas con diferentes fracciones volumétricas de nanopartículas, con variadas morfologías, tamaños y naturaleza física-química [26, 29, 48, 57, 58, 60]. Todos ellos han encontrado que la incorporación de nanopartículas, hace disminuir la permeabilidad del nanocompósito, en comparación con la matriz pura, tal y como lo predicen los modelos anteriormente descritos, en donde las partículas actúan como zonas cristalinas (impermeables), aumentando así la tortuosidad, y por consiguiente, disminuyendo los coeficientes de solubilidad y difusividad. Sin embargo, otros autores han encontrado nanocompósitos en los que la permeabilidad relativa aumenta, principalmente en aquellos sistemas en que no hay buena interacción partícula-polímero [60-66]. Además, la permeabilidad aumenta debido a la formación de aglomeraciones de las nanopartículas, producto a la misma diferencia de afinidad entre la partícula y la matriz polimérica. Otro fenómeno que se presenta es

el incremento de volúmenes libres (*voids*) en la interfase partícula-polímero. En otros casos, la afinidad de las nanopartículas con el gas permeante aumenta la permeabilidad, ya que la mayoría de las nanopartículas inorgánicas presentan polaridad, haciéndolas afines con ciertos gases, como CO₂, H₂O, entre otros. Por lo tanto, surge la necesidad de plantear algún modelo en que se prediga un aumento en la permeabilidad de nanocompuestos, surgiendo el modelo de Felske modificado, el cual incluye la formación de volúmenes libres en su predicción [58].

Modelo de Felske modificado: El modelo de Felske modificado proviene del modelo de Felske, el cual fue inicialmente diseñado para predecir la conductividad térmica en compósitos y posteriormente fue adaptado para predecir permeabilidad. Este modelo (Felske sin modificar) presenta las mismas limitaciones que el modelo de Maxwell, ya que sólo es válido para bajas cargas volumétricas. Además no toma en consideración el tamaño de partículas, geometría ni grado de aglomeración de éstas [59]. Por otro lado, se había encontrado en algunos casos que la permeabilidad había aumentado, razón por la cual el modelo de Felske resulta modificado. Esta modificación predice un aumento en la permeabilidad en nanocompuestos debido la formación de volúmenes libres (*voids*) alrededor de las partículas, provocado por una baja interacción en la interfase partícula-polímero [58, 63], como se representa en la Figura 1.17.

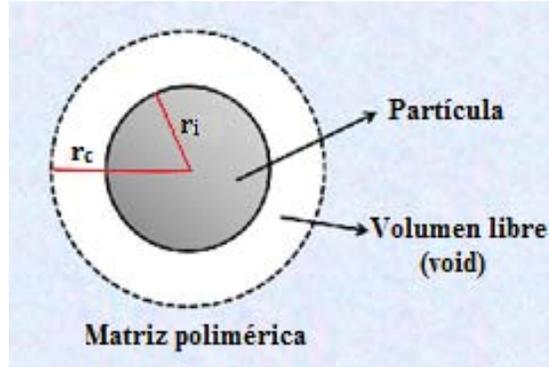


Figura 1.17: Modelo de Felske modificado.

Las ecuaciones del modelo de Felske modificado para la predicción de permeabilidad en nanocompuestos son [58]:

$$K_r = \frac{K_c}{K_m} = \frac{1 + 2\phi(\beta - \gamma)/(\beta + 2\gamma)}{1 - \psi\phi(\beta - \gamma)/(\beta + 2\gamma)} \quad (1.23)$$

$$\psi = 1 + \left(\frac{1 - \phi_m}{\phi_m^2} \right) \phi \quad (1.24)$$

$$\beta = (2 + \delta^3)\lambda_{dm} - 2(1 - \delta^3)\lambda_{im} \quad (1.25)$$

$$\gamma = 2 + \delta^3 - (1 - \delta^3)\lambda_{di} \quad (1.26)$$

en donde λ_{di} es la permeabilidad interfásica, λ_{im} es la razón entre las permeabilidades K_i/K_m (K_i es la permeabilidad del volumen libre o *void*) y δ es la razón entre el radio formado por el volumen libre y el radio de la partícula ($\delta = r_e/r_i$), como se muestra en la Figura 1.17.

Este modelo se puede simplificar tomando en cuenta algunos supuestos: las partículas representan zonas impermeables (comportamiento semejante a los cristales del polímero), de esta forma $\lambda_{dm} \rightarrow 0$. Por otro lado, la permeabilidad del volumen interfásica se ha estimado que es 100 veces mayor a la permeabilidad de la matriz, con lo cual $\lambda_{im} = 100$ [58]. Cabe hacer notar que el modelo Felske modificado tiene las mismas limitaciones del modelo original, ya que sólo es válido cuando se tienen bajas fracciones volumétricas.

Existen otros modelos más complejos capaces de predecir un aumento en la permeabilidad en donde se toman en cuenta las tres fases: matriz polimérica, partículas e interfase partícula-polímero, en donde las partículas y los *voids* se asumen como una pseudofase [67]. Modelos para estos sistemas más complejos se basan en los modelos de Maxwell o Lewis-Nielsen que se denominan modelo modificado de Maxwell o modelo de Lewis-Nielsen modificado, respectivamente. Estos modelos asumen que las partículas de relleno están encapsuladas por una interfase hipotética con propiedades diferentes, semejante al modelo de Felske modificado. Además de sistemas más complejos en donde se incluyen factores como la orientación de las partículas, la inmovilización de las cadenas poliméricas, las aglomeraciones de partículas, entre otros [26, 58, 67].

En la literatura, los modelos descritos anteriormente han sido ampliamente utilizados debido a que han predicho valores cercanos a los resultados experimentales [58, 59]. Inicialmente, estos modelos se utilizaron para predecir la permeabilidad en nanocompuestos con arcillas (montmorillonitas, las que serán detalladas más adelante). En compósitos de PP con arcillas, los modelos de Maxwell, Bruggeman y Nielsen han mostrado ajustarse casi en su totalidad hasta un 10 %v/v de arcilla, mostrando pequeñas desviaciones estándares (hasta un 5%) [24]. En compósitos de PA6 con nanopartículas laminares de sílice, el modelo de Nielsen ha estimado correctamente la disminución en la permeabilidad hasta en un 5 %v/v, prediciendo su disminución prácticamente sin errores [43]. Por otra parte, en compósitos de PP con nanopartículas esféricas de sílice, se ha encontrado un aumento en la permeabilidad al oxígeno y al vapor de agua, en donde el modelo de Felske modificado se ha aproximado bastante bien a los resultados experimentales hasta en un 20 %p/p del material relleno, confirmando que el aumento en la permeabilidad es efectivamente producto de la formación de *voids* producidos entre la interfase partícula-polímero [34].

1.5 PROPIEDADES MECÁNICAS

Las propiedades mecánicas es uno de los aspectos más importantes en las aplicaciones de polímeros y uno de los factores primordiales en la industria del embalaje [5, 13, 15, 16, 25, 41]. Estas propiedades se ven fuertemente influenciadas por la naturaleza de las fuerzas intermoleculares presentes en los polímeros. Las fuerzas intermoleculares que mantienen unidos a estas cadenas poliméricas son principalmente fuerzas de Van der Waals, y aunque éstas se consideren débiles, en comparación con otras como; puentes de hidrógeno, fuerzas dipolo-dipolo, entre otras, la interacción de miles de cadenas poliméricas genera fuertes interacciones intermoleculares. Esta es otra razón por la cual los polímeros pueden ser muy resistentes como materiales [31, 68]. Un claro ejemplo de esto es el polietileno (PE), un polímero apolar, en donde

sólo intervienen fuerzas de Van der Waals, sin embargo, es tan resistente que es utilizado para la confección de chalecos antibalas [69].

Las macromoléculas de los polímeros presentan propiedades diferentes de las de los sistemas viscosos (en los cuales la velocidad de deformación es proporcional a la fuerza aplicada y todo el trabajo sobre el sistema se disipa en forma de calor) y de los sistemas elásticos (en los cuales la deformación es proporcional a la fuerza aplicada y el trabajo es almacenado como energía potencial). Por el contrario, la naturaleza viscoelástica de los polímeros hace que al someterlos a un campo de fuerzas externo, su respuesta (una deformación) no se efectúe instantáneamente. El cese del campo de fuerzas pone de manifiesto la tendencia de las macromoléculas a regresar al estado inicial, por lo que parte de la deformación se recupera, y por ello, se denomina deformación elástica. Este comportamiento está constituido por dos contribuciones: una de tipo entrópico, originada por el aumento de orden, que en la mayoría de los casos es dominante, y otra de tipo hookeano, que está causada por la deformación de los ángulos y longitudes de enlace. Si el polímero continua sometido a un campo de fuerzas externas, la deformación no es recuperable, la cual viene originada por el desplazamiento del centro de gravedad de una macromolécula con respecto al de las vecinas, zona que se denomina deformación viscosa [31, 68].

Para la medición de las propiedades mecánicas de polímeros, se han desarrollado una amplia variedad de ensayos mecánicos, de los cuales la mayoría están normalizados. El objetivo de tal normalización es proporcionar simplicidad y uniformidad a los ensayos, pero no siempre se logra obtener la información específica o requerida para un estudio o aplicación en concreto. Los ensayos mecánicos más empleados, junto con el parámetro o propiedad que miden y su campo principal de aplicación son [68]:

Ensayo de fluencia: Deformación experimentada por un material sometido durante un periodo de tiempo a un esfuerzo o carga constante. Son ensayos muy útiles para el diseño de piezas de material polímero.

Ensayo de relajación de esfuerzo: Esfuerzo o carga requerido para mantener constante una deformación previa del material. Son experimentos muy valiosos para el entendimiento teórico de las propiedades mecánicas de los polímeros.

Ensayo de esfuerzo-deformación: Esfuerzo necesario para deformar una muestra a una velocidad constante. Usados para la determinación de parámetros ingenieriles de los materiales polímeros.

Ensayo mecanodinámicos: Respuesta de un material a un esfuerzo (o deformación) sinusoidal u otro tipo de sollicitación periódica. Permiten estudiar los movimientos moleculares y el comportamiento viscoelástico de los polímeros.

Ensayo al impacto: Resistencia a la rotura bajo condiciones específicas, al golpear el material a alta velocidad. Este tipo de ensayo proporciona información sobre la tenacidad del polímero. Los ensayos esfuerzo-deformación a alta velocidad pueden considerarse un tipo especial de ensayos de impactos.

Dentro de estos 5 ensayos, el ensayo de esfuerzo-deformación es el más utilizado, aunque a veces la interpretación tecnológica de los resultados puede resultar difícil debido a las posibles fluctuaciones del esfuerzo originadas por defectos en el material y también a la posible concurrencia de diferentes procesos durante la deformación, tales como la reestructuración de las entidades cristalinas en polímeros semicristalinos y la reorientación de los segmentos de cadena en polímeros amorfos. En la Figura 1.18 se muestran los comportamientos típicos de este ensayo.

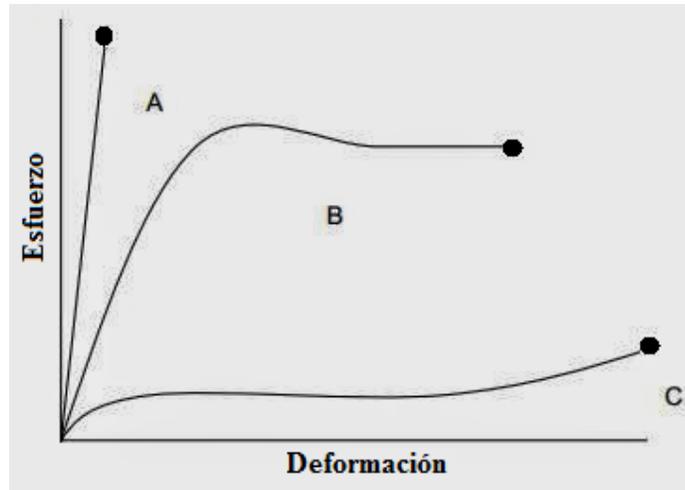


Figura 1.18: Curvas de comportamientos de distintos polímeros. A: polímero frágil. B: polímero plástico. C: polímero hiperelástico.

En la Figura 1.18, la curva A corresponde al comportamiento de un polímero frágil debido a que se rompe cuando se deforma elásticamente. El comportamiento del material representado por la curva B es parecido al de los metales: después de la deformación elástica inicial el material fluye y luego se deforma plásticamente. Finalmente, el comportamiento descrito por la curva C es totalmente elástico, en donde existe grandes deformaciones recuperables producidas por pequeños esfuerzos, polímeros denominados elastómeros [31, 68].

La Figura 1.19 muestra un ensayo típico de esfuerzo-deformación (también conocido como ensayo de tracción) para polímeros plásticos. Este ensayo proporciona información relevante, tales como: módulo elástico, límite de elasticidad, deformación al quiebre, entre las más importantes, donde son de gran utilidad en la mayoría de las aplicaciones de los polímeros [2, 17], y que se explican a continuación.

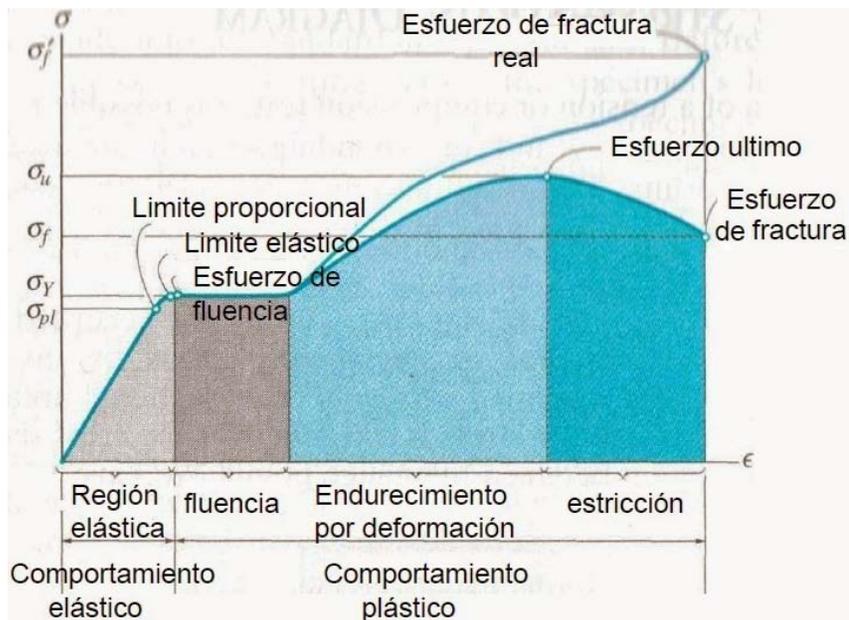


Figura 1.19: Ensayo Esfuerzo-Deformación general de polímeros.

1.5.1. Módulo elástico

El módulo elástico o también conocido como módulo de Young es una medida de la rigidez del material que representa la resistencia que pone el material frente a una deformación mecánica, el cual tiene unidades de presión. En un ensayo de tracción, el módulo elástico se obtiene como la pendiente de la parte lineal de la curva, región elástica en la Figura 1.19.

1.5.2. Límite de elasticidad

El límite de elasticidad es el máximo esfuerzo que resiste un material antes de deformarse irreversiblemente, medido en unidades de presión. En el ensayo de tracción se determina como el máximo punto tras la zona lineal. En la Figura 1.19 corresponde al valor donde el polímero cambia del comportamiento elástico al comportamiento plástico.

1.5.3. Deformación al quiebre

La deformación al quiebre o fractura se define como la máxima deformación que soporta un material antes de romperse. En la Figura 1.19 se observa como el último punto del gráfico.

A nivel molecular existen varias teorías sobre el comportamiento de los polímeros frente al ensayo de tracción. No obstante, este comportamiento puede tener lugar por varios mecanismos, y la importancia relativa de los diferentes mecanismos varía de un polímero a otro. Así, el flujo y estirado de los polímeros consiste en una combinación compleja de fractura de cadena, formación de fisuras y agrietamiento, junto con orientación molecular y deslizamiento de cadenas poliméricas. La formación de microvacíos y de fisuras en la matriz predomina en la mayor parte de los polímeros frágiles, como es el caso de la PA6, mientras que el deslizamiento de cadena y los efectos fibrilares de orientación dominan el comportamiento en los polímeros dúctiles, como es el caso del PP, PE, entre otros.

1.5.4. Efecto de la temperatura en las propiedades mecánicas

Los polímeros manifiestan diversos comportamientos de esfuerzo-deformación cuando varía la temperatura o la velocidad de deformación, debido a su naturaleza viscoelástica. La Figura 1.20 muestra los distintos comportamientos en función de la temperatura, a una velocidad de deformación constante.

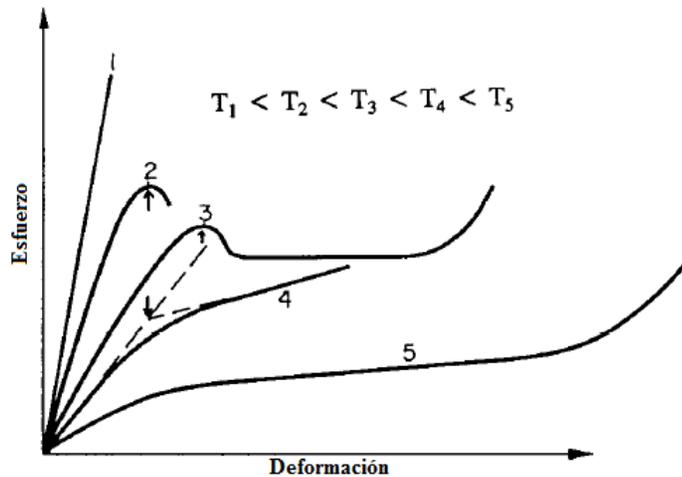


Figura 1.20: Curvas esfuerzo-deformación de polímeros a diferentes temperaturas: frágil (curva 1), dúctil (curvas 2 y 3) y elastómero (curva 5). Punto de fluencia marcado con flechas.

A temperaturas bajas el esfuerzo aumenta linealmente al aumentar la deformación hasta el punto de rotura, que ocurre a bajas deformaciones ($\approx 10\%$), en donde el polímero se rompe de una manera frágil (curva 1). Al elevar la temperatura (curva 2) se observa un punto de fluencia y el esfuerzo cae antes de la rotura, a veces con aparición de un estrechamiento o cuello; este es un comportamiento de rotura dúctil, aunque todavía se alcanzan deformaciones pequeñas ($\approx 20-30\%$). A temperaturas más altas (curva 3), se tiene lugar la propagación del cuello, dando lugar al proceso de estirado en frío y el endurecimiento por deformación. En este caso las extensiones son generalmente grandes, hasta 1000% . A temperaturas aún más elevadas (curvas 4 y 5), se observa una deformación progresivamente homogénea, de modo que el polímero se comporta como un elastómero y el esfuerzo aumenta de forma sigmoide con la deformación hasta el punto de rotura, alcanzando en éste deformaciones muy altas ($\gg 1000\%$). Este comportamiento tiene lugar por encima de la temperatura de transición vítrea en los polímeros amorfos y los esfuerzos desarrollados son muy bajos. De esta forma, las propiedades de esfuerzo-deformación muestran cambios importantes en la zona de temperaturas próximas a la transición vítrea (T_g). Por ello, la T_g es considerada como una de las características más importante de un polímero, con respecto a sus propiedades mecánicas, sobre todo en los polímeros amorfos. En los semicristalinos, el grado de cristalinidad y la morfología cristalina tienen también efectos pronunciados sobre su comportamiento mecánico, y puesto que ambos factores pueden variar ampliamente, también lo hacen las propiedades mecánicas [31, 68].

1.5.5. Propiedades mecánicas en nanocompósitos

La adición de partículas en una matriz polimérica permite modificar/mejorar variadas propiedades de la misma, entre ellas las propiedades mecánicas, térmicas, eléctricas, de barrera, magnéticas, ópticas, etc. [2, 5], como se ha mencionado anteriormente. El material de relleno en compósitos poliméricos se caracteriza por ser principalmente partículas inorgánicas, las cuales presentan una rigidez mucho mayor que la matriz polimérica [2]. En compósitos poliméricos se ha encontrado y demostrado que la rigidez, en la mayoría de los casos, aumenta debido a que el esfuerzo al que es sometido el compósito es transferido y repartido entre la fase continua y el relleno. Más aún, cuando existe una buena interacción partícula-polímero, la rigidez aumenta en mayor medida [2, 70]. Otro factor que es muy importante, quizás el más relevante, explica que el aumento en el módulo elástico se debe a la gran superficie específica de las partículas, sobre todo en las nanopartículas y a la movilidad restringida de las cadenas poliméricas, producto del material de relleno, en un domino alrededor de la interfase partícula-polímero[71, 72].

El primer ejemplo demostrado de un compósito polimérico reforzado mecánicamente fue un híbrido de poliamida/arcilla, realizado por los investigadores de Toyota Central Research, a partir de polimerización *in situ* de Nylon-6 con montmorillonita a bajas cargas volumétricas en el año 1985 [73]. Este nanocompósito demostró mejoras simultáneas en la rigidez y en la temperatura de distorsión por calor sin afectar sus propiedades de impacto. Además se encontró un aumento en el esfuerzo al quiebre, obteniendo un material mucho más rígido y tenaz [73-75]. Su investigación nació de la necesidad de buscar nuevos materiales con aplicaciones en el campo de la automoción, en particular se utilizaron para la fabricación de una correa de distribución más barata, ligera y con mejores propiedades térmicas y mecánicas que su predecesora, basadas en una matriz de Nylon-6 con refuerzo de fibra de vidrio. Estos trabajos no sólo crearon un nuevo campo de estudio de gran interés industrial y académico, sino que sentaron las bases de la síntesis y caracterización de estos nuevos materiales.

Las propiedades mecánicas de compósitos poliméricos convencionales se han predicho con éxito por diferentes modelos matemáticos. Estos modelos generalmente asumen geometrías simplificadas para cada componente de transferencia de carga y perfecta adhesión entre los componentes, dejando de lado los fenómenos interfaciales. Dos modelos conocidos y utilizados para calcular la rigidez de un compósito, mediante la predicción del módulo elásticos, son los modelos de Halpin-Tsia y Mori-Tanaka [74, 76, 77]. El modelo de Halpin-Tsia se expresa [74]:

$$\frac{E_c}{E_m} = \frac{1 + 2\alpha \cdot \eta \cdot \phi}{1 - \eta \cdot \phi} \quad (1.27)$$

$$\eta = \frac{(E_p/E_m) - 1}{(E_p/E_m) + 2\alpha} \quad (1.28)$$

en donde E_c , E_m , y E_p corresponden al módulo elástico del compósito, matriz y partículas utilizadas, respectivamente, α es la razón de aspecto del relleno nanométrico y ϕ es la fracción volumétrica de relleno.

Cabe mencionar que cuando $\alpha \rightarrow 0$, el modelo de Halpin-Tsia converge a la regla inversa de las mezclas (ecuación 1.29), y por el contrario, si $\alpha \rightarrow \infty$, el modelo de Halpin-Tsia se reduce a la regla de las mezclas (ecuación 1.30):

$$\frac{1}{E_c} = \frac{\phi}{E_p} + \frac{1-\phi}{E_m} \quad (1.29)$$

$$E_c = \phi E_p + (1-\phi)E_m \quad (1.30)$$

Por otro lado, el modelo de Mori-Tanaka se formula como [77]:

$$\frac{E_{11}}{E_m} = \frac{A_0}{A_0 + \phi (A_1 + 2\nu_0 A_1)} \quad (1.31)$$

$$\frac{E_{22}}{E_m} = \frac{2A_0}{2A_0 + \phi [-2A_3 + (1-\nu_0)A_4 + (1-\nu_0)A_0 A_5]} \quad (1.32)$$

en donde E_m , E_{11} , y E_{22} corresponden al módulo elástico de la matriz, módulo elástico longitudinal y transversal, respectivamente, ϕ es la fracción volumétrica de relleno, ν_0 representa la proporción de la matriz de Poisson y los parámetros A_0, A_1, A_2, A_3, A_4 y A_5 son funciones del tensor de Eshelby, las propiedades del relleno, la matriz, incluyendo el módulo de Young, el coeficiente de Poisson, la concentración de relleno y la razón de aspecto del material de relleno.

En la Figura 1.21 se muestran algunas predicciones del módulo elástico en nanocompuestos de los dos modelos: Halpin-Tsia (H-T) y Mori-Tanaka (M-T) [74]. La Figura 1.21a predice un aumento del módulo elástico E_{11} (que es equivalente al E_c) casi linealmente con el aumento de la fracción volumétrica de nanopartículas (a bajos valores de éstas, $\phi \leq 0,1$), para dos razones de aspecto: 50 y 100. Figura 1.21b muestra que nanopartículas con mayor razón de aspecto resultan más eficientes en la mejora de la rigidez de compuesto.

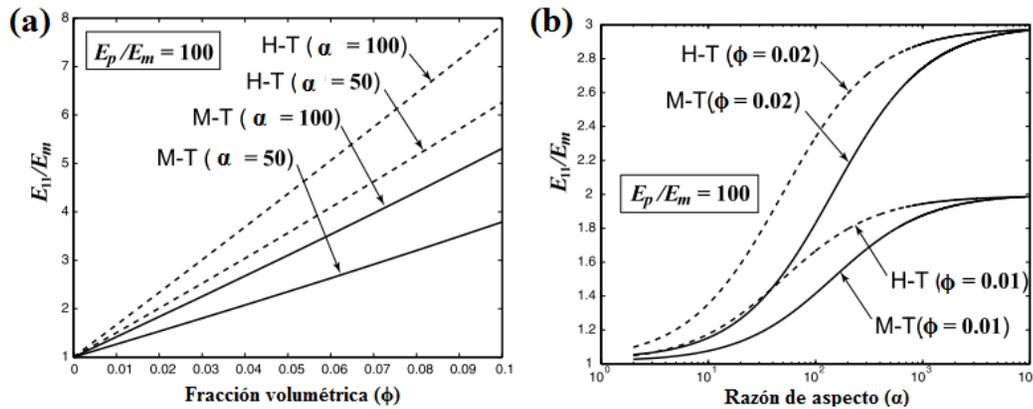


Figura 1.21: Resultados de Halpin-Tsai (H-T) y Mori-Tanaka (M-T): dependencia del módulo elástico del compuesto sobre (a) fracción volumétrica y (b) razón de aspecto [74].

Por otro lado, el límite elástico en nanocompósitos puede ser predicho mediante el modelo de Turcsányi [78]:

$$\sigma_{yc} = \sigma_{ym} \left(\frac{1 - \phi}{1 + 2.5\phi} \right) \cdot \exp(B\phi) \quad (1.33)$$

donde σ_{yc} y σ_{ym} corresponden al límite elástico del compuesto y de la matriz respectivamente, ϕ es la fracción volumétrica de relleno y B es un factor que depende de la interacción y el grado de adhesión entre partícula-polímero [78, 79]. El término $(1 - \phi)/(1 + 2.5\phi)$ expresa la sección transversal efectiva de soporte de carga de la matriz. En el caso de una nula interacción partícula-polímero ($B = 0$) toda la carga se realiza por el polímero y la sección transversal de soporte de carga disminuye con el aumento de contenido de relleno.

En la Figura 1.22 se muestran distintos resultados de límites elásticos en nanocompósitos de poliamida (PA) y policloruro de vinilo (PVC) con diferentes cargas volumétricas de montmorillonita (MMT) de diferentes autores, en donde cada símbolo representa los resultados experimentales obtenidos por ellos y encontrados en la literatura [78]. Para el caso de los nanocompósitos de PA/MMT (Figura 1.22a) se observa que el modelo propuesto se aproxima bastante bien a los resultados experimentales, en donde la desviación de las líneas es insignificante. Estas aproximaciones difieren considerablemente unas con otras, indicando diferentes efectos de refuerzo. Pequeños valores de B como 3.8, indican una baja adhesión partícula-polímero, lo que disminuye la interacción interfásica, lo que se traduce en una transferencia de carga menor, así como en un refuerzo más débil [80]. En el caso de nanocompósitos de PVC/MMT (Figura 1.22b), también se puede observar que el modelo propuesto se aproxima bastante bien a los resultados experimentales. En el caso del PVC, se pueden ver tres comportamientos: pendientes positivas, cercanas a cero y negativas. En el caso de la nula interacción (no hay transferencia de la tensión, como se ha mencionado recientemente). Las pendientes negativas pueden ser explicadas ya que a menudo el PVC plastificado se utiliza como matriz o algún plastificante se le añade, además tensioactivos son aplicados para mejorar la dispersión de los silicatos de MMT en el PVC, por lo cual estas sustancias pueden interactuar con otros componentes de la formulación de PVC (plastificante, estabilizador, lubricante, etc.), modificando por completo las propiedades del nanocompósito [81]. Por otra parte, los silicatos de MMT generalmente contienen especies surfactantes, pudiendo también interactuar con los otros componentes del PVC. También se hace atención aquí al hecho de que incluso en el caso de una pendiente positiva, la medida del refuerzo es moderada, en donde los valores de B no superan un valor de 7 en comparación con los valores más grandes mostrados en la PA (llegando a 22.9). Por lo tanto, las interacciones interfaciales juegan un papel crucial en la determinación de las propiedades mecánicas de los compósitos, mecanismos que aún no son entendidos completamente [78].

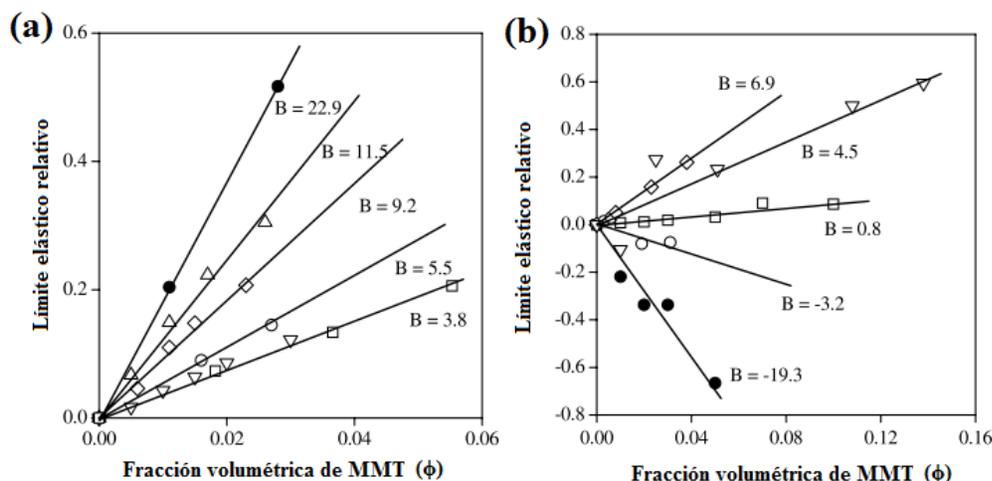


Figura 1.22: Límite elástico relativo para distintas fracciones volumétricas de montmorillonita (MMT) (a): PA/MMT. (b): PVC/MMT [78].

Con respecto a la deformación al quiebre, la adición de partículas de relleno en un polímero disminuye la máxima elongación debido a las restricciones que imponen en la movilidad de las cadenas poliméricas, así como la concentración de esfuerzos sobre la interfase partícula-polímero [2, 82]. Sin embargo, en algunos casos muy particulares, se ha encontrado que la deformación al quiebre ha aumentado en pequeña medida, en donde existe una alta interacción partícula-polímero. Esta propiedad, al igual que con el límite de elasticidad, es difícil predecir su comportamiento producto a que ambas se ven fuertemente afectada por las interacciones partícula-polímero [82].

1.6 PROPIEDADES TÉRMICAS

La degradación en polímeros es un problema de gran envergadura industrial y enorme complejidad debido a los mecanismos implicados y se refiere a los procesos inducidos por la luz, calor, humedad, bacterias y otros agentes atmosféricos que conducen a cambios químicos; formación de grupos funcionales, que provocan cambios en las propiedades del polímero, aumento de fragilidad, decoloración, pérdida de propiedades como resistencia a la tracción, alargamiento, entre otras [83].

La exposición de los polímeros al aire libre no sólo afecta el material polimérico en sí, sino que también actúa en otros componentes dentro de la matriz, tales como tintes, pigmentos, aditivos de procesamiento, absorbentes y estabilizadores. Cada uno de estos componentes reacciona con el medio ambiente de forma individual o en combinación con otros componentes. Además, los diversos factores en el medio ambiente natural, que incluyen principalmente radiación solar, temperatura, humedad, entorno oxidativo, y contaminantes industriales, podrían actuar de forma interactiva en el proceso de degradación. Por lo tanto, los efectos globales de la degradación pueden ser extremadamente complejos. De ahí que el estudio de la degradación-estabilización de los polímeros constituye un área de investigación de gran importancia científica e industrial, puesto que limita su tiempo de vida útil [83, 84].

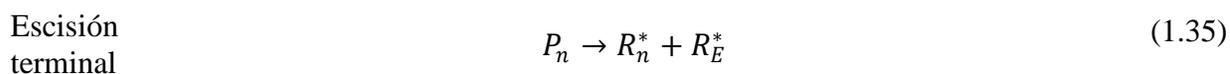
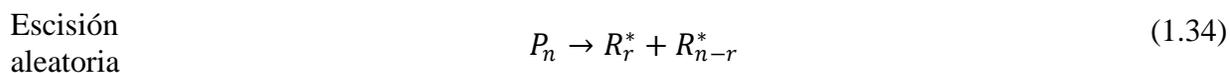
Dependiendo de la causa, se distinguen diferentes tipos de degradación en polímeros: térmica (calor), termo-oxidativa (calor y oxígeno), termomecánica (calor y estrés), fotónica (luz), foto-oxidativa (luz y oxígeno), biológica (agentes biológicos), mecánica (tensiones mecánicas), y así sucesivamente. Sin embargo, con mucha más frecuencia un material polimérico sufre degradación térmica, termo-oxidativa y foto-oxidativa durante su procesamiento y vida de servicio, representándose estas degradaciones en la superficie visible de polímero, como una decoloración y pérdida de transparencia y brillo, evidenciándose éstos antes de los cambios significativos en las propiedades físicas, tales como resistencia a la tracción, elongación, propiedades barrera, eléctricas, entre otras [83, 85]. Por estas razones, en este trabajo de tesis se estudiará la degradación térmica de los nanocompuestos preparados.

1.6.1. Degradación térmica

Las diferentes condiciones térmicas a los que los polímeros pueden estar sometidos, por ejemplo durante el procesamiento de polímeros termoplásticos, pueden generar distintos cambios físicos y químicos en su estructura. Cuando un polímero es sometido a altas temperaturas, el material puede presentar una disminución de su peso molecular, se pueden romper y generar nuevos entrecruzamientos de cadenas, como también formar compuestos de bajos pesos moleculares. En condiciones ambientales, la degradación térmica de los polímeros se produce a través de la degradación al azar de sus cadenas (reacción de despolimerización) iniciado por una alta exposición al calor y a la luz ultravioleta [86]. La reacción de despolimerización en la degradación térmica no necesita ser iniciado en un extremo terminal de la macromolécula, en su lugar, las imperfecciones en la estructura de la cadena (fragmento de iniciador, peróxido, enlace éter, etc.) forman un enlace débil desde donde puede comenzar la despolimerización. Las poliolefinas, como el PP, son conocidas por ser sensibles a la oxidación térmica, debido a las impurezas generadas durante su fabricación y procesamiento [87]. En general, el mecanismo de degradación térmica de un material plástico depende de 2 factores primordiales: el tipo de polímero (estructura, propiedades físicas, químicas, composición química, etc.) y el tipo de atmósfera: inerte (degradación térmica) u oxidativa (degradación termo-oxidativa) [85, 86].

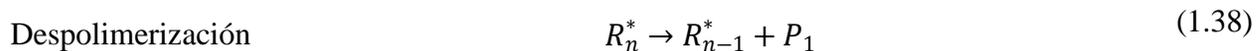
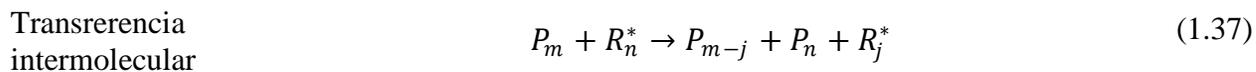
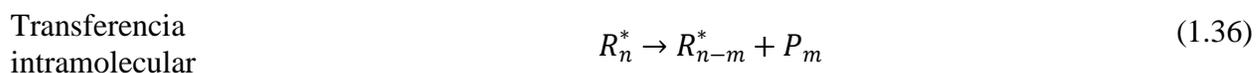
El mecanismo de degradación térmica es un proceso complejo, ya que depende del polímero, del medio y de las condiciones de degradación, sin embargo, en la literatura se encuentra un mecanismo general de degradación térmica, el que consiste en 3 etapas; iniciación, propagación y terminación, los que se describen a continuación [83, 85, 86, 88].

Iniciación: La degradación térmica de polímeros comienza con dos reacciones distintas que se producen simultáneamente; una escisión (ruptura) aleatoria de enlaces, provocando una reducción en el peso molecular del polímero y la otra es una escisión en los extremos de la cadena en donde, comúnmente, se generan productos volátiles. Ambos procesos se producen mediante la pérdida (intercambio) de un hidrógeno.

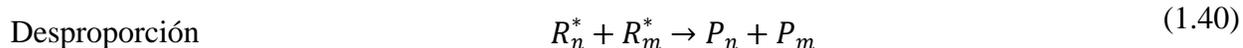
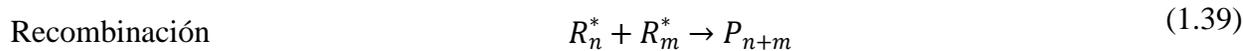


donde P_n corresponde a una cadena polimérica con un tamaño de n unidades monómeras, R_r es un radical libre con una cadena de tamaño r , y R_E es un radical formado a partir de un grupo funcional terminal.

Propagación: Durante la etapa de propagación, diferentes tipos de reacciones de descomposición pueden tener lugar simultáneamente, dando como resultado la reticulación, insaturación de la cadena principal, transferencia intramolecular o intermolecular de hidrógenos, junto con una mayor degradación de la cadena principal a través de caminos aleatorios o de los extremos de la cadena. Durante este proceso, las cadenas degradadas adyacentes pueden interactuar para formar enlaces cruzados. La eliminación de cadenas, ramificaciones y sustituyentes de la cadena principal puede resultar en insaturación de la cadena principal, reticulación, y en la formación de productos volátiles. Reacciones de ciclación de cadena también puede tener lugar, en cuyo caso dos grupos laterales adyacentes reaccionan para formar un enlace entre ellos y, finalmente, producir carbón. Dentro de todas estas posibles reacciones, tres de ellas son las más comunes; transferencia intramolecular, en donde los radicales iniciales pueden atraer un hidrógeno de la misma cadena, formando un doble enlace y una molécula de menor tamaño, transferencia intermolecular, en donde un radical adquiere un hidrógeno de otra cadena y la despolimerización, en donde el monómero del polímero vuelve a su estado inicial.



Terminación: Reacciones de terminación se llevan a cabo a través de acoplamiento radical, en el cual dos radicales, provenientes de la iniciación o la propagación se terminan uniendo. La terminación también puede ocurrir a través de desproporción radical por transferencia de un átomo de hidrógeno de un radical a otro.



En el caso de la degradación termo-oxidativa, ésta difiere por los productos formados en la etapa de terminación, ya que puede comprender grupos que contienen oxígeno, es decir, éter y grupos carbonilos. La reactivación de oxígeno también puede ocurrir en algunos casos, lo que puede acelerar aún más el proceso de degradación. La presencia de oxígeno en el aire, incluso en concentraciones pequeñas, acelera notablemente el envejecimiento de los materiales poliméricos

[85, 88], tal y como se muestra en el análisis termogravimétrico (TGA) de la Figura 1.23 (todas las muestras fueron medidas a una misma rapidez de calentamiento de 10 °C/min).

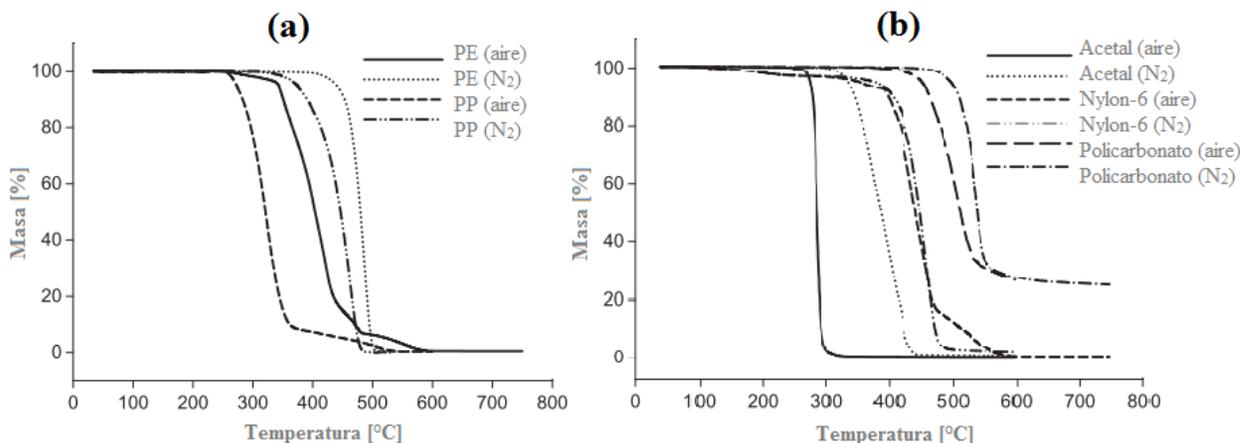


Figura 1.23: Análisis termogravimétrico (TGA) para distintos polímeros en ambiente oxidativo (aire) e inerte (N₂). (a): Polietileno (PE) y Polipropileno (PP). (b): Acetal, Nylon-6 y Policarbonato [88].

Los perfiles de degradación del PP, así como el mecanismo de degradación, son bastante similares al del PE, predominando la escisión de la cadena al azar a través del proceso de transferencia de radicales libres, lo que conduce a la formación de una amplia gama de alcanos y productos de descomposición de tipo alquenos [88]. La principal diferencia en su estructura molecular influye significativamente en la temperatura de inicio del proceso de degradación. La presencia de un grupo metilo en cada monómero de la cadena principal del PP permite la formación de radicales libres secundarios, favoreciendo las reacciones de transferencia de hidrógeno intramoleculares y también las interacciones con el oxígeno, mientras que en la presencia de aire, favorece la formación de grupos hidropéroxidos, que conducen a su estabilidad térmica inferior. Esto se ha evidenciado por la formación de grandes productos como pentano, 2-metil-1-penteno, y 2,4 dimetil-1-hepteno, lo que podría suceder siguiendo una vía de degradación radical secundaria [88, 89]. En la Figura 1.23b, la degradación del Nylon-6 en una atmósfera inerte muestra una estabilidad térmica hasta los 400°C, en donde la degradación se produce en una etapa de la pérdida de masa entre 400°C y 475°C. El Nylon-6 tiene una tendencia para absorber humedad, por lo cual, en una etapa inicial de calentamiento se puede observar una pérdida de masa, producto de la evaporación del agua. La degradación térmica de nylon-6 ocurre principalmente por la despolimerización, ya que en la mayoría de los estudios de degradación se produce predominantemente su monómero [90].

Para satisfacer las necesidades de procesamiento y uso final de los materiales poliméricos, se usan diferentes tipos de aditivos, por ejemplo; agentes de refuerzo, antioxidantes, retardantes de llama, plastificantes y colorantes, en donde los antioxidantes y retardantes de llama se utilizan de manera decisiva para mejorar la estabilidad térmica del polímero [88]. Otra forma de mejorar la estabilidad térmica en polímeros es la adición de nanopartículas, ya que han demostrado que pueden aumentar considerablemente la temperatura de inicio de degradación (T_{on-set}) y la temperatura de descomposición máxima (T_{peak}) en nanocompuestos [2, 86, 88, 90, 91].

1.6.2. Degradación térmica en nanocompósitos

Los factores que influyen en la estabilidad térmica de los nanocompósitos no sólo dependen de la estabilidad térmica individual de la matriz polimérica y del relleno, sino también del grado y tipo de dispersión de éstas en la matriz, su adhesión interfacial, geometría y naturaleza química, destacando su contenido de oxígeno y capacidad de retener humedad [92].

Las mejoras en las estabilidades térmicas en nanocompósitos no han sido del todo comprendidas y dependen del sistema en particular de estudio, sin embargo, se han planteado distintos mecanismos con la finalidad de explicar este comportamiento:

Difusión obstaculizada: En el proceso de degradación térmica se liberan compuestos volátiles de bajos pesos moleculares los cuales, debido a un gradiente de concentración, tratan de salir de la matriz polimérica, debiendo difundir a través de la matriz y luego ser desorbidos de la superficie. Con la presencia de nanopartículas, y como se vio anteriormente, los procesos de difusión y desorción se ven afectados, principalmente por el aumento en la tortuosidad, provocando una barrera a la difusión y liberación de estas moléculas gaseosas, por lo que se necesita una mayor energía, reflejada en una mayor temperatura, para que los gases puedan ser liberados, lo que se refleja en un aumento en la estabilidad térmica del material [2, 64, 86].

Absorción de compuestos volátiles: La generación de moléculas volátiles, en la degradación térmica, pueden ser de diferente naturaleza, dependiendo de la matriz polimérica. Del mismo modo, como las nanopartículas utilizadas de relleno son de distinta naturaleza, éstas pueden interactuar con estas moléculas volátiles, pudiendo ser retenidas (absorbidas) sobre la superficie de ellas, dificultando su liberación hacia el exterior, requiriendo mayor energía o temperatura para ser liberadas, aumentando la estabilidad térmica del nanocompósito [91].

Formación de capa de coque: Otros compuestos generados en la degradación térmica son los compuestos carbonatados no volátiles (coque). Se ha demostrado que en algunos nanocompósitos, las nanopartículas pueden mantener un tiempo mayor los radicales formados por la degradación, siendo capaces de unirse con otros, generando moléculas de mayores pesos moleculares (coque), las cuales presentan un impedimento para la liberación de otras moléculas volátiles, dificultando la difusión hacia el exterior, semejante al efecto de las nanopartículas de relleno, generando así un material térmicamente más estable [91, 93].

Estabilización o inhibición de radicales libres: Como se ha dicho anteriormente, el material de relleno puede ser de distinta naturaleza, en donde se utilizan principalmente nanopartículas inorgánicas. Algunas de éstas tienen contienen la presencia de iones metálicos, las cuales pueden estabilizar a los radicales libres generados en la degradación térmica. Esta estabilización genera que los radicales pierdan su capacidad para seguir rompiendo nuevas cadenas poliméricas e impiden que sigan reaccionando en el proceso de degradación, volviendo al nanocompósito térmicamente más estable [93, 94].

Nanoconfinamiento: El término nanoconfinamiento se refiere cuando la distancia entre nanopartículas contiguas es lo suficientemente pequeña que pueden ser capaces de retener o confinar las cadenas poliméricas en un espacio menor al radio de giro de éstas. Cuando sucede esto, se restringen los movimientos de las cadenas poliméricas, dificultando la difusión de moléculas volátiles, requiriendo mayor energía o temperatura para poder ser liberadas al exterior, mejorando así la estabilidad térmica de nanocompósito [95].

En la Figura 1.24 se muestra el TGA de poliestireno (PS) con diferentes cargas volumétricas de montmorillonita (MMT), en donde se observa que las temperaturas de descomposición del PS se ven fuertemente afectadas por el contenido de arcilla. Con cargas de 7% y 10% de MMT, se observa un aumento de la temperatura de inicio de degradación (T_{on-set}) de más 60°C y un aumento en la temperatura de descomposición máxima (T_{peak}) de hasta 90°C, en comparación a la matriz pura. Este aumento en las propiedades térmicas del nanocompuesto están asociadas a que las nanoarcillas presentan una gran razón de aspecto, dificultando así la difusión de gases, en particular de las moléculas volátiles generadas en su degradación (mecanismo de difusión obstaculizada) [96].

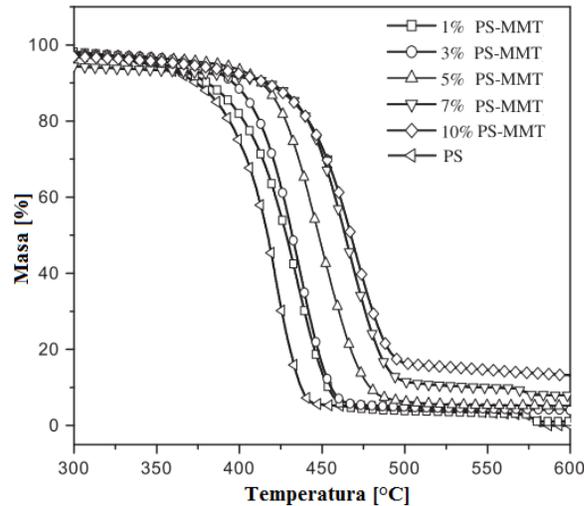


Figura 1.24: TGA de nanocompuestos de poliestireno (PS) con diferentes cargas volumétricas de montmorillonita (MMT) [96].

Un factor importante de considerar son las características morfológicas del polímero tales como el grado de cristalinidad, tamaño de esferulitas, orientación de los cristales, entre otras, ya que tienen un profundo efecto en sus propiedades macroscópicas finales y, en consecuencia, en las sus compósitos. Uno de los factores más importantes que afectan las propiedades de los polímeros es la variación del grado de cristalinidad [2, 84, 97, 98] y, como se ha mencionado, tanto el PP como la PA6 son polímeros semicristalinos.

1.6.3. Efecto de las nanopartículas en la cristalinidad de polímeros

Los polímeros pueden cristalizarse tras el enfriamiento de la fusión o estiramiento mecánico. El grado de cristalinidad se calcula por diferentes métodos de análisis y por lo general oscila entre el 10% y 95%, por lo tanto, los polímeros cristalinos son a menudo llamados semicristalinos. Las propiedades de los polímeros semicristalinos se determinan no sólo por el grado de cristalinidad, sino también por el tamaño y orientación de las cadenas moleculares. Un factor importante en la formación de las esferulitas son los centros de nucleación (Figura 1.12), las que se inician con áreas pequeñas o de tamaño nanométrico donde el resultado de movimiento del calor en algunas cadenas se genera en paralelo. Los núcleos pueden disociarse o crecer aún más si el movimiento térmico destruye el orden molecular. Aparte del mecanismo térmico, la nucleación está fuertemente afectada por las impurezas, colorantes, plastificantes, cargas y otros aditivos en el polímero. Esto también se conoce como nucleación heterogénea.

La nucleación heterogénea es un efecto poco conocido e irregular, de modo que un mismo aditivo puede promover la nucleación en un polímero, pero no en otro. Muchos de los agentes nucleantes buenos son las sales metálicas de ácidos orgánicos, que son en sí cristalinos a la temperatura de solidificación del polímero [98, 99]. Estos aditivos, generalmente disminuyen el tamaño de las esferulitas, aumentando así el grado de cristalinidad, modificando de esta forma las propiedades ópticas, mecánicas y térmicas de los polímeros. La adición de nanopartículas provoca un aumento de los centros de nucleación, generando en la mayoría de los casos una mayor cantidad de esferulitas y de menor tamaño. Page et al. han estudiado el comportamiento de cristalización de nanocompuestos de PP con grafito, encontrando un aumento en la cristalinidad de hasta un 20% con la adición de 6-9 %v/v de material relleno, a la vez, encontraron una disminución del tamaño de las esferulitas [97, 100].

Los polímeros semicristalinos son generalmente opacos debido a la dispersión de la luz en los límites entre las numerosas regiones cristalinas y amorfas. Un menor tamaño de las esferulitas resulta en materiales más transparentes, puesto que existe una menor difracción de la luz a través del material, no obstante, con la presencia de nanopartículas, si bien en la mayoría de los casos el tamaño de las esferulitas disminuye, la cantidad de nuevos centros de nucleación genera que aumente la cristalinidad del material, haciendo que el nanocompuesto sea más opaco [101]. Por otra parte, en propiedades térmicas, la temperatura de iniciación de cristalización disminuye gradualmente con el aumento de material de relleno, puesto a que éstas actúan como centros de nucleación, facilitando la cristalización [37].

Gran parte de los cambios en las propiedades barrera, mecánica y térmica en nanocompuestos poliméricos se ven fuertemente influenciados por la composición, forma y tamaño de las nanopartículas usadas como relleno, lo que genera que su estudio sea indispensable. A continuación se describen las características de las nanopartículas utilizadas en este trabajo de tesis.

1.7 NANOPARTÍCULAS

Las propiedades finales de los nanocompuestos se ven fuertemente afectadas por el tipo de nanopartículas utilizadas como relleno, por lo que la elección de ellas juega un rol fundamental en las propiedades que se desean mejorar. Dependiendo de las características como tamaño, forma, composición química, funcionalidad superficial, estructura, etc., la interacción partícula-polímero y del grado de dispersión dentro de la matriz polimérica es que se logra obtener diferentes propiedades en los nanocompuestos [14, 18, 25, 42]. Dentro de las nanopartículas más utilizadas están las arcillas naturales, principalmente la montmorillonita (MMT), en donde las propiedades de estos nanocompuestos ha sido ampliamente estudiadas [44, 74, 95, 102-104]. Por otro lado, las nanopartículas sintéticas están recibiendo gran atención en las últimas décadas, gracias a que en su síntesis se puede controlar la composición química, geometría y dimensiones, logrando que su gama de aplicaciones aumenten considerablemente [2, 105]. Debido a lo anterior, es que se han generado diversos métodos y técnicas para producir nanopartículas inorgánicas, en donde se ha utilizado principalmente Ag, Cu, SiO₂, TiO₂, ZnO, entre otras. [105].

En el área de la industria del embalaje de alimentos, las partículas no deben presentar toxinas o metales pesados, ya que éstos pueden alterar la integridad del contenido y/o dañar la salud de los consumidores. Es por ello que organismos reguladores como FDA (*U.S. Food and Drug Administration*), EFSA (*European Food Safety Authority*) e ISO (*International*

Organization for Standardization), han generado normas y recomendaciones del uso y aplicación de materiales y nanomateriales en esta área y en la de remedios [5, 106, 107].

En este trabajo de tesis se han elegido dos tipos de nanopartículas; arcillas naturales (MMT), debido a buenas propiedades (baja permeabilidad, dureza y estabilidad térmica), alta razón de aspecto, gran área superficial, abundancia en la naturaleza y bajo costo de elaboración [108] y nanopartículas de sílice (SiO_2), debido a sus buenas propiedades, naturaleza inerte, capacidad de síntesis de controlar diferentes tamaños y morfologías y condiciones suaves de reacción, tales como presión y temperatura ambiental [105, 109].

1.7.1. Arcillas

Los silicatos son el grupo de minerales de mayor abundancia, constituyendo el 95% de la corteza terrestre. Todos los silicatos están compuestos por oxígeno y silicio y, dependiendo del tipo de silicato, pueden estar acompañados de otros elementos como aluminio, hierro, magnesio o calcio. Por ejemplo, en los aluminosilicatos, un átomo de silicio es sustituido por uno de aluminio. Las propiedades de los silicatos dependen más de la estructura cristalina en que se disponen sus átomos que de los elementos químicos que constituyen su fórmula. Más concretamente, dependen de la forma en que se dispone y enlaza con los iones de la unidad fundamental de los silicatos, el tetraedro de SiO_4^{-4} y octaedro de AlO_6^{-4} [110].

Los minerales de arcilla son filosilicatos o silicatos laminares de aluminio hidratados, a veces con cantidades variables de cationes. Las arcillas se pueden clasificar atendiendo del tipo de unidad laminar cristalina, como se observa en la Tabla 1.3 [75].

Tabla 1.3: Clasificación de las arcillas.

Tipo de unidad laminar	Familia de arcilla	Ejemplos
1:1	Kaolinita, Illita	Kaolinita, Illita
2:1	Esmectita, Hidromica	Montmorillonita, Saponita, Vermiculita, Glaucomica
2:2	Clorita, Sepiolita	Clorita, Sepiolita

Dentro de estas arcillas, en este trabajo se ha seleccionado la montmorillonita (MMT) como material inorgánico de refuerzo. En la Figura 1.25 está representada la estructura de una lámina de tipo 2:1 de la montmorillonita. Esta arcilla se encuentra en la naturaleza en agregados de láminas apiladas cuyas dimensiones laterales pueden variar desde 100 nm hasta μm . Cada lámina está formada por dos capas cristalinas de óxido de silicio tetraédricas (capa tetraédrica) que tienen una capa cristalina de óxido de silicio octaédrica entre ellas (capa octaédrica). Entre las láminas existen cationes metálicos de sodio (Na^+), potasio (K^+), calcio (Ca^{2+}) y magnesio (Mg^{2+}) [111, 112].

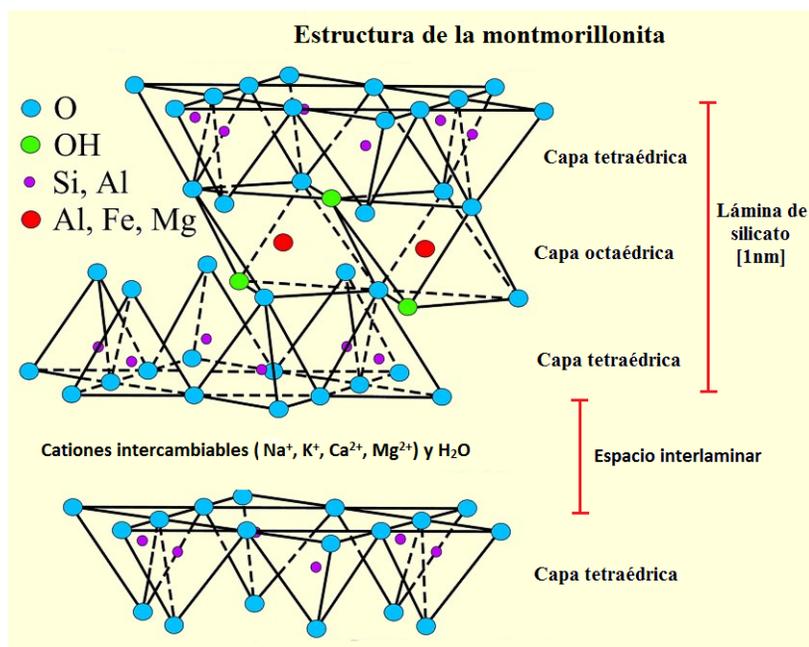


Figura 1.25: Esquema general de la estructura de montmorillonita [111].

Todas las posiciones superiores e inferiores del conjunto de las láminas de la MMT están completamente ocupadas por átomos de oxígeno. Estas láminas están sujetas entre ellas por una fuerza intermolecular relativamente débil de Van der Waals. Como resultado, moléculas de agua pueden entrar fácilmente en el espacio interlamilar y producir un aumento de éste entre las láminas (fenómeno conocido como hinchamiento). Debido a la presencia de estos cationes metálicos en el espacio interlamilar, se pueden producir reacciones de intercambio catiónico, principalmente orgánicos catiónicos, lo que se conoce como capacidad de intercambio catiónico (CEC), en donde generalmente se expresa en meq/100g de arcilla [75, 110].

Los investigadores Akane Okada y Arimitsu Usuki de Toyota Central Research, en Japón, fueron los primeros en estudiar la química de los materiales híbridos polímero/arcilla, particularmente polimerizaron “*in situ*” Nylon-6 con MMT, en donde se mejoraron las propiedades mecánicas y térmicas del polímero, como se ha mencionado anteriormente. Desde entonces, los silicatos laminares como la MMT se han incorporado en matrices poliméricas en innumerables trabajos para reforzarlas mecánicamente [113], retrasar su descomposición térmica [114], como retardante de llama [115], mejorar sus propiedades barrera ante el paso de gases [29], entre otros. No obstante, la MMT presenta dos inconvenientes a la hora de incorporarlas en una matriz polimérica; 1) es un material inorgánico, hidrofílico, inmisible con materia orgánica, incluyendo los polímeros, de tal forma que es necesario modificarla superficialmente para poder incorporarla a un polímero, 2) sus láminas poseen una alta energía superficial y están unidas entre sí mediante interacciones electrostáticas formando agregados, y para obtener un refuerzo eficiente es necesario separarlas y exfoliarlas en dicha matriz, de lo contrario, la presencia de grandes agregados puede tener un efecto negativo, desestabilizando la matriz en la que se encuentren.

La solución más ampliamente utilizada para resolver estos dos problemas consiste en modificar la MMT con una molécula orgánica capaz de intercambiarse con los cationes metálicos que están presentes en sus espacios interlaminares. Estas moléculas actúan como surfactantes y

favorecen la compatibilidad entre las fases orgánica e inorgánica al reducir la energía interfasial entre ellas [110, 112]. El esquema de intercambio catiónico se representa en la Figura 1.26.

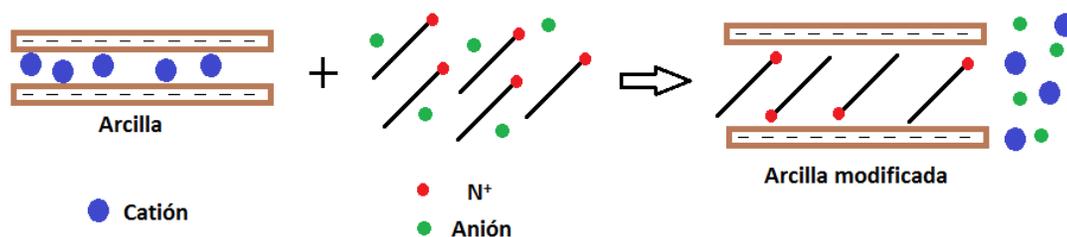


Figura 1.26: Esquema general del proceso de intercambio catiónico (CEC).

No obstante, la energía superficial entre las láminas de MMT es muy elevada y no siempre se alcanzan las condiciones adecuadas para sintetizar un nanocompósito en el que la arcilla se encuentre completamente exfoliada y bien compatibilizada con el polímero, es por esta razón que se pueden observar tres morfologías distintas de nanocompósitos con arcillas: tactoide (microcompósito), intercalada y exfoliada (nanocompósitos) [110-112], como se muestra en la Figura 1.27.

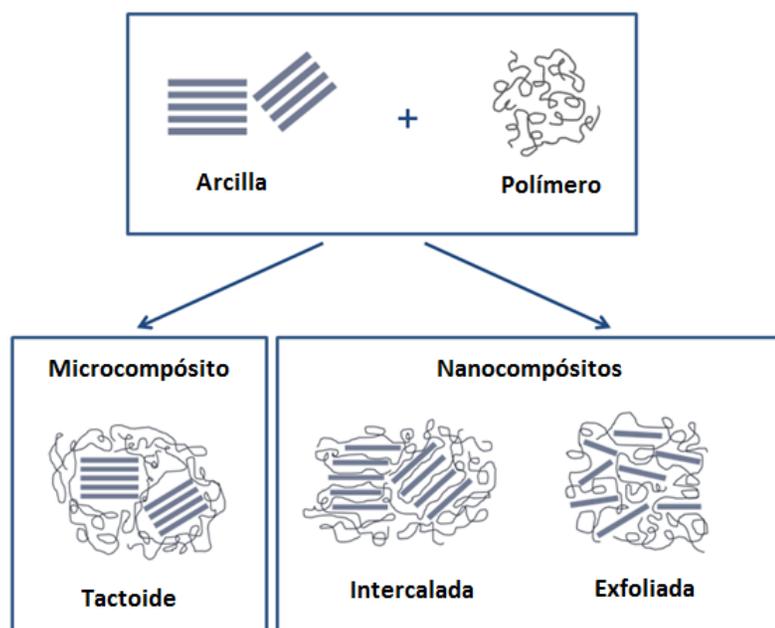


Figura 1.27: Posibles morfologías formadas en nanocompósitos con silicatos laminares.

La morfología del estado tactoide se caracteriza por la ausencia de compatibilización de la arcilla en la matriz polimérica. Esto ocurre porque no se ha producido una modificación efectiva de los silicatos laminares y éstos se encuentran en forma de agregados de tamaño micrométrico. En este caso no se puede hablar de nanocompósitos, sino de microcompósitos. Puede ocurrir que las propiedades del material obtenido no solamente no hayan mejorado con respecto al polímero

puro, sino que la presencia de estas estructuras tactoides desestabilice la matriz, obteniendo materiales con propiedades inferiores. En el caso del estado intercalado, una pequeña parte de las cadenas del polímero penetra en el espacio interlaminar de forma que está extendida, formándose una estructura bien ordenada en la que se alternan el polímero y las láminas de arcilla. La morfología ideal es el estado exfoliado. Esto ocurre cuando las láminas están completa y uniformemente dispersas en la matriz polimérica. Esta configuración es particularmente interesante porque maximiza el área de contacto entre polímero y arcilla y por tanto, las interacciones en la interfase, mejorando sus propiedades. Generalmente en la literatura se encuentra una combinación de morfologías, siendo lo más habitual nanocompuestos con estructura intercalada/exfoliada [75, 111, 114, 116]. En estos casos, como las láminas de la arcilla se separan alcanzando un tamaño nanométrico (Figura 1.27), se denominan nanocompuestos.

1.7.2. Surfactantes

Tradicionalmente los surfactantes que se han empleado para la modificación de silicatos laminares han sido moléculas con un átomo cargado positivamente capaz de intercambiarse con los cationes metálicos presentes en la arcilla. En la mayoría de los trabajos de nanocompuestos con MMT que se pueden encontrar en la literatura utilizan MMT tipo Cloisite®, de Southern Clay Products Inc. (Texas, EEUU), las que están previamente modificada con sales de amonio cuaternario. Estas sales se utilizan porque presentan grupos funcionales que interactúan con la matriz polimérica, mejorando así las interacciones partícula-polímero, por lo cual se obtiene un mejor grado de dispersión éstas. Además, estos surfactantes presentan altas temperaturas de descomposición (250-300 °C), característica que es muy importante para la preparación de nanocompuestos, especialmente por el método de mezclado en estado fundido. Estas sales deben tener al menos una cadena alquílica larga, para poder aumentar suficientemente la distancia interlaminar de modo de que las cadenas poliméricas entren en ese espacio [37, 111], como se muestran en la Figura 1.28.

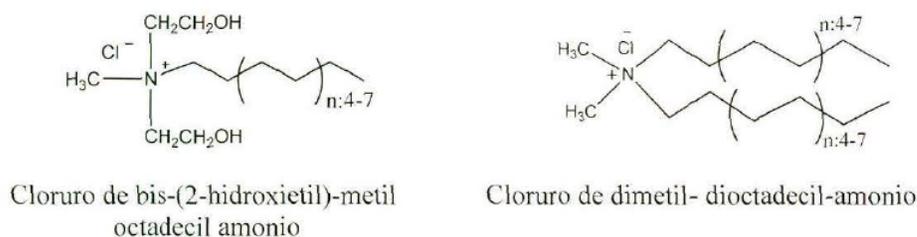


Figura 1.28: Surfactantes empleados en las MMT comerciales de tipo Cloisite®.

El tipo de agente surfactante usado dependerá del polímero en el que se requiera agregar las arcillas como material relleno, para así maximizar la relación partícula-polímero. En la literatura, se ha reportado que nanocompuestos de PP con arcilla Cloisite 20A (modificadas con cloruro de dimetil-dioctadecil-amonio) presenta buena exfoliación, mejorando las propiedades mecánicas, reflejados en un incremento en el módulo elástico del 33 y 60% con 2,5 y 5% p/p de C20A, respectivamente. En propiedades térmicas, la temperatura de degradación ha presentado aumentos de hasta 35°C con 5% p/p de esta arcilla y se ha encontrado una disminución considerable en la permeación de gases como O₂, N₂, He y CO₂ con respecto a la matriz pura [29, 46, 56, 108, 117]. La arcilla C20A presenta un distancia interlaminar de 2,42 nm, y es bastante

utilizada en polímeros apolares debido a la presencia de dos cadenas largas carbonatadas, lo que mejora la interacción partícula-polímero [38, 118]. Por otro lado, en el caso de polímeros polares, como las poliamidas, se ha reportado una mejor dispersión con arcillas modificadas con grupos polares, como el surfactante cloruro de bis-(2-hidroxietil)-metil-octadecil-amonio presente en la Cloisite 30B (con una distancia interlaminar de 1,85 nm). Además es necesario que el surfactante tenga sólo un grupo alquilo para que puedan entrar las cadenas de la policaprolactama [38, 119]. En la Figura 1.29 se representan la MMT sin y con surfactantes (Cloisite 30B y 20A).

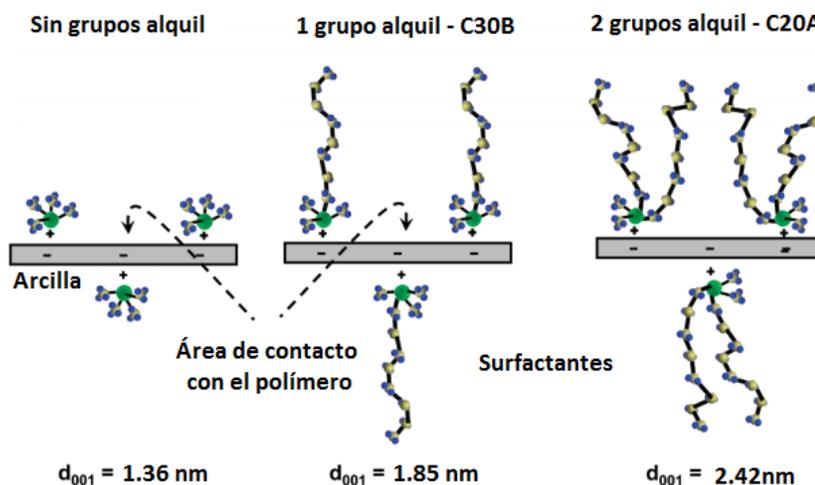


Figura 1.29: Esquema de la función de los cationes de amonio cuaternario en la intercalación y exfoliación de arcilla orgánica [38].

Al igual que en los nanocompuestos de PP/C20A, los nanocompuestos de PA6/C30B también han demostrado mejoras considerables. Se ha encontrado aumentos en el módulo elástico de la policaprolactama de hasta un 68% con un 5% p/p de C30B, sin embargo, se ha obtenido una disminución de la elongación de ruptura del 39% (para la PA6 pura) al 2% con un 5% de esta arcilla [120]. En propiedades térmicas, se ha reportado que la temperatura de degradación aumenta, inclusive con bajas cargas máscas de arcilla, mostrando un aumento en el inicio de la temperatura de degradación de 10°C con un 2,5% p/p de arcilla [93]. En propiedades barreras, se ha encontrado tanto aumentos como disminuciones en la permeabilidad de O₂, N₂ y He, debido principalmente a los diferentes surfactantes utilizados en las arcillas, las que modifican el grado de dispersión en la matriz de PA6 [38, 46, 113, 116].

En este trabajo se han seleccionado las arcillas comerciales Cloisite®, en particular la C20A como material de relleno para el PP y la C30B para la PA-6, debido a que se busca mejorar la interacción partícula-polímero con el fin de obtener una buena dispersión de las arcillas, y como consecuencia, mejorar las propiedades de los nanocompuestos preparados.

1.7.3. Nanopartículas sintéticas

La adición de nanopartículas a matrices poliméricas puede mejorar considerablemente las propiedades del polímero. Dentro de los factores más importantes que influyen en la mejorara de estas propiedades son la naturaleza de las nanopartículas, lo cual se ve reflejado en la interacción partícula-polímero, la morfología de éstas (reflejado en la razón de aspecto) y en el tamaño. Si

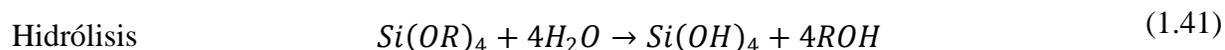
bien la adición de arcillas naturales puede mejorar considerablemente las propiedades del nanocompósito, estas nanopartículas están limitadas por su forma laminar y dimensiones que presentan naturalmente. Además, pueden quedar algunas impurezas naturales en la arcilla, las que pueden afectar las propiedades de los nanocompuestos tales como el color, propiedades magnéticas, mecánicas, entre otras [121, 122]. Por otro lado, la síntesis de materiales inorgánicos ha mostrado grandes avances en las últimas décadas, lo que ha propiciado el desarrollo de variados métodos para la síntesis y producción de estos materiales inorgánicos con un rango diverso en su composición química tales como Ag, Au, Cu, TiO₂, SiO₂, etc. [105]. La ventaja de estas nanopartículas, a diferencia de las arcillas, es que se pueden controlar sus dimensiones, geometría y composición química, adecuándose a los requerimientos y necesidades de las aplicaciones en que se deseen utilizar. De la variedad en la composición química de las nanopartículas inorgánicas, en este trabajo se eligieron las nanopartículas de sílice u óxido de silicio (SiO₂), debido a la naturaleza inerte del material, así como sus buenas propiedades como alta dureza, estabilidad térmica y baja permeabilidad, y dentro de las diferentes morfologías, se eligieron nanopartículas esféricas y laminares, debido a que la incorporación de éstas sobre las propiedades barrera, mecánicas y térmicas no ha sido completamente comprendido.

Un método que ha sido ampliamente estudiado y desarrollado para la síntesis de nanopartículas de sílice es el método sol-gel [105], debido a que utiliza condiciones de reacción suaves (presión y temperatura ambientales), se obtienen partículas con un alto grado de pureza (>98%), se pueden sintetizar en un amplio rango de tamaños (10-200 nm) y de diferentes formas, como por ejemplo; esferas [123], láminas [122], fibras [124] y cubos [125].

La síntesis vía sol-el consiste en 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) [105, 126, 127]. La formación del sol y posterior gelificación ocurre mediante una hidrólisis y condensación de un precursor, que en general corresponde a un alcóxido metálico debido a que éstos reaccionan rápidamente con agua. Entre los precursores más comunes están los clorosilanos y ortosilanos, entre los que destaca el tetraetilortosilicato (TEOS). Para que las reacciones procedan a una velocidad adecuada se necesita de la presencia de un catalizador, el cual puede ser un ácido o una base, dependiendo de la morfología y tamaño de la nanopartícula que se desee.

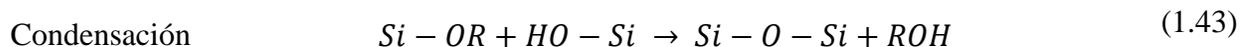
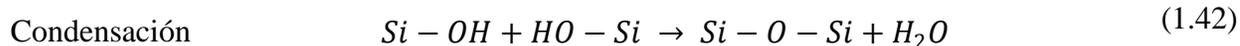
Síntesis de nanopartículas de sílice

En el caso de nanopartículas esféricas, se utiliza una base (lo que es detallado más adelante) como catalizador (NH₄OH). El comienzo de la reacción comienza con el precursor (TEOS), comenzando las reacciones de hidrólisis de los grupos funcionales, en donde se tiene un ataque nucleofílico del grupo hidroxilo del agua sobre el átomo de silicio, en el cual el OH desplaza al grupo OR, dejando a la especie hidrolizada:

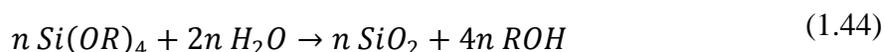


en donde R corresponde a un grupo etil (en este caso TEOS). Simultáneamente a la hidrólisis, comienza a ocurrir las reacciones de condensación entre moléculas para formar moléculas de mayor peso molecular, en donde un grupo silanol desprotonado (Si-O) ataca a un átomo de silicio

ácido (Si-OH) para formar el enlace siloxano (Si-O-Si), generando como productos secundarios agua y/o alcohol:



De esta forma, la reacción global es:



Dado que las distintas reacciones mencionadas ocurren de manera paralela y sin un orden específico, las nanopartículas de sílice sintetizada por este método son de naturaleza amorfa. El mecanismo de reacción por el cual ocurren estas reacciones dependerá de la naturaleza ácida o básica del medio acuoso. A pH básico, las reacciones de hidrólisis ocurren más lentamente que las reacciones de condensación, por lo que la polimerización de las nanopartículas de sílice ocurre principalmente por adición de monómeros a las moléculas de mayor tamaño, formando una cantidad menor de partículas, pero de mayor tamaño. Por otro lado, a pH ácidos, las reacciones de hidrólisis ocurren rápidamente en comparación con las reacciones de condensación, por lo que se generan muchos núcleos para la síntesis de nanopartículas de sílice, las cuales condensan entre ellas, formando redes interconectadas o geles, obteniéndose una gran cantidad de nanopartículas de pequeño tamaño molecular [105].

En el caso de las nanopartículas laminares de sílice, el mecanismo de reacción no es generalizado y depende de cada autor, sin embargo, en la mayoría de estas síntesis se utiliza TEOS como precursor. Para generar distancias interlaminares, se utilizan cadenas carbonatadas largas, semejantes a los surfactantes utilizados de las MMT. Estos grupos alquiles añadidos actúan como surfactantes y modificadores de la superficie de la nanopartícula, mejorando la interacción partícula-polímero en polímeros apolares, como el PP, PE, entre otros [122, 128].

Como se ha mencionando anteriormente, la superficie de las nanopartículas juegan un rol muy importante en la interacción partícula-polímero. En la superficie de las nanopartículas de sílice existen diferentes grupos; grupos o puentes silixanos ($\equiv Si - O - Si \equiv$) con el oxígeno en la superficie o grupos silanoles ($\equiv Si - OH$), que presentan un hidroxilo en la superficie. Dentro de los grupos silanoles, se pueden clasificar silanoles aislados (o libres), donde el silicio terminal se encuentra unido al *bulk* de la partícula mediante 3 enlaces; grupos silanoles vecinales, en los cuales debido a la cercanía de estos grupos es posible la formación de un puente de hidrógeno y los grupos silanoles geminales, en donde hay 2 grupos OH terminales unidos al mismo átomo de silicio [34]. Debido a la naturaleza de los grupos terminales, mostrados en la Figura 1.30, la superficie de la sílice es polar y altamente higroscópica, es decir, capaz de atraer y absorber vapor de agua en su superficie. Es por ello que también es utilizada como un agente secante. Esta característica de estas nanopartículas no es adecuada para la preparación de nanocompuestos mediante el mezclado en estado fundido, ya que las moléculas de agua pueden oxidar el polímero. Es por ello que en la mayoría de los estudios encontrados en la literatura, estas nanopartículas deben ser deshidratadas y deshidroxiladas en procesos de secado/calcinación. La

deshidratación corresponde a la pérdida del agua fisisorbida sobre la superficie de la sílice, mientras que la deshidroxilación corresponde a la condensación de los grupos hidroxilos, los cuales forman puentes siloxanos [129].

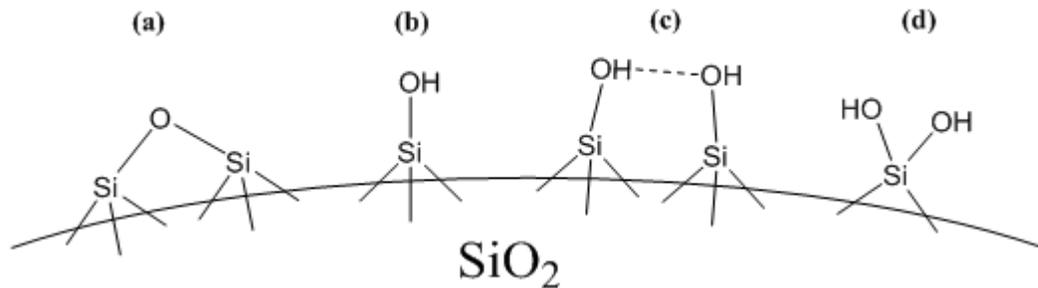


Figura 1.30: Grupos terminales en la superficie de la sílice: (a) Puente siloxano, (b) silanol aislado, (c) silanol vecinal y (d) silanol geminal.

Con respecto a las nanopartículas de sílice laminar, no es necesario realizar un tratamiento de secado/calcinado debido a que la presencia de las largas cadenas carbonatadas aumenta la hidrofobicidad de las partículas, dificultando la absorción de agua. Además, los procesos de calcinación pueden degradar los grupos alquiles, disminuyendo la afinidad partícula-polímero.

En la literatura, se ha reportado en varias ocasiones que la incorporación de nanoesferas de sílice en matrices poliméricas produce disminuciones en la permeabilidad, por ejemplo reducciones de un 57% al 8 %v/v [2, 62, 120, 130]. Sin embargo, también ha encontrado que estas partículas pueden aumentar la permeabilidad, encontrándose que las éstas interrumpen el empaquetamiento de las cadenas poliméricas, creando espacios (volúmenes libres) por donde los gases pueden difundir más fácilmente [34, 52, 63]. Trabajos anteriormente realizados por el grupo del laboratorio de polímeros han reportado que se han encontrado disminuciones en la permeabilidad al oxígeno hasta en un 15% al 5 %p/p de arcilla en PP [37], como también aumentos tan elevados de 400 y >1000% en la permeabilidad al O₂ y vapor de agua, respectivamente, al 30 %p/p de nanoesferas de sílice en PP [34]. En estos sistemas se ha estudiado tanto el efecto de la carga, como del tamaño de las nanoesferas, encontrando que un aumento en la carga de las nanopartículas y una disminución en el tamaño logran un mayor aumento en la permeabilidad. En propiedades mecánicas y térmicas, se ha encontrado variados comportamientos en donde ha influido el tamaño de nanopartículas, surfactantes, aditivos, diferentes métodos de síntesis, etc., sin embargo, en la mayoría de los casos se ha obtenido una mejora en las propiedades mecánicas y térmicas. En los trabajos del laboratorio, en compósitos de PP con arcillas y sílice esférica se ha encontrado mejoras en el módulo elástico del 68 y 80% al 5%p/p de arcilla y 30%p/p de sílice, respectivamente, incrementando la temperatura de iniciación de degradación en más de 15°C en ambos casos.

Como se ha mencionado, se eligieron las nanopartículas esféricas y laminares, debido a que la incorporación de éstas sobre las propiedades barreras, mecánicas y térmicas no han sido completamente estudiadas en PP y PA6. Además se estudiará el efecto de la carga en las matrices poliméricas, pudiendo así comparar la influencia de la naturaleza de las nanopartículas (naturales y sintéticas), morfología (esférica y laminar) y la diferencia de tamaños sobre las propiedades finales de los nanocompósitos de PP y PA6 preparados.

Capítulo 2. OBJETIVOS

2.1 OBJETIVO GENERAL

Estudiar el efecto de la incorporación de diferentes nanopartículas sobre sus propiedades barreras, mecánicas y térmicas en distintas matrices poliméricas.

2.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS

- Sintetizar y caracterizar nanopartículas esféricas y laminares de sílice mediante el método sol-gel.
- Preparar nanocompuestos de polipropileno y policaprolactama con nanopartículas de sílice y arcilla, mediante el método de mezcla en estado fundido.
- Estudiar las propiedades barreras, mecánicas y térmicas de los nanocompuestos preparados y relacionar las diferentes morfologías y matrices poliméricas con los resultados.

Capítulo 3. PARTE EXPERIMENTAL

En esta sección se describen los reactivos, materiales, procedimientos y técnicas de caracterización utilizadas para la preparación y caracterización de todas las muestras utilizadas en este trabajo, como también los diferentes métodos utilizados para estudiar sus propiedades.

3.1 REACTIVOS, MATERIALES Y MÉTODOS

3.1.1. Reactivos

A continuación se señalan los reactivos utilizados para las síntesis de nanopartículas esféricas y laminares de sílice:

Tabla 3.1: Reactivos utilizados en la síntesis de nanopartículas de sílice.

Compuesto químico	Grado de Pureza	Procedencia
Tetraetilortosilano (TEOS)	≥98%	Sigma-Aldrich
Hexadeciltrimetoxisilano (HDTMOS)	≥85%	Sigma-Aldrich
Amoniaco (NH ₃)	Técnico (solución al 25%)	Equilab
Ácido clorhídrico (HCl)	Técnico (solución al 32%)	Equilab
Alcohol etílico	Técnico	Equilab
Agua destilada	-	Laboratorio

3.1.2. Materiales y métodos

- **Matrices poliméricas**

Las matrices poliméricas utilizadas para la preparación de nanocompuestos fueron polipropileno isotáctico (PP) con un peso molecular de 290 Kg/mol, densidad de 0.9 g/cm³ y de MFI: 7.5 g/10 min, conocido comercialmente como polipropileno H401, proveniente de Brasquem. Además se utilizó policaprolactama (PA6) con una densidad de ~1.2 g/cm³ y de MFI: 5.9 g/10 min, conocida con el nombre comercial de ultramid B33L, proveniente de BASF. El MFI corresponde al índice de fluidez del polímero y se define como la masa en gramos que fluye en 10 minutos en un capilar de diámetro y largo específico producto de la aplicación de una presión establecida por la norma ASTM D1238.

- **Nanopartículas naturales**

En la preparación de nanocompuestos se utilizaron arcillas naturales del tipo montmorillonita (MMT), específicamente se utilizaron las arcillas comerciales Cloisite®, provenientes de Southern Clay Products Inc. (Texas, EEUU). Concretamente se utilizaron Cloisite 20A como material de relleno de PP y Cloisite 30B como relleno de la PA6. Ambas nanoarcillas son laminares y algunas de sus características se presentan en la Tabla 3.2.

Tabla 3.2: Características de las arcillas comerciales Cloisite® utilizadas.

Arcilla	Modificador	Distancia intermolecular d_{001} [Å]	CEC [meq/100g]
Cloisite 20A	$N^+(HT^2)_2(CH_3)_2$	24,2	57
Cloisite 30B	$N^+(CH_2CH_2OH)_2(CH_3)T^1$	18,5	65

T¹: Cadena alquílica constituida por 65% C18, 30% C16 y 5% C12; HT²: Misma composición que T¹, pero los dobles enlaces han sido hidrogenados (Figura 1.28).

- **Nanopartículas sintetizadas**

La síntesis de nanopartículas de sílice esféricas y laminares se realizaron mediante el método sol-gel, en donde se utiliza TEOS como precursor. Los detalles de cada síntesis es desarrollada a continuación.

- **Nanoesferas**

La metodología de síntesis adoptada se encuentra en el trabajo realizado por Chen *et al.* [123], la cual ya se ha sido realizada antes por el grupo de laboratorio [131]. Esta síntesis consta de la mezcla de 2 soluciones. La primera de ellas contiene 292 mL de TEOS y 550 mL de etanol, ambientado en nitrógeno. La segunda solución contiene 94 mL agua, 34,7 mL de amoniaco (concentrado al 25%) y 62 mL de etanol (con una pureza >99%). Ambas soluciones son agitadas, mediante un agitador magnético y se calientan por separado a 50°C mediante baños calefactores. Una vez homogenizado las soluciones, se adiciona la primera solución a la segunda gota a gota. Terminada la adición de la segunda solución se mantiene en agitación y temperatura constante a 50°C durante 5 horas. Al finalizar la reacción, se deja evaporar el solvente por 12 horas a temperatura ambiente y posteriormente a 120°C por 5 horas en vacío, quedando un polvo blanco que corresponde a las nanoesferas de sílice. Este polvo es homogeneizado en un molino analítico a 10°C, y posteriormente las nanopartículas son calcinadas a 400°C durante 8 horas, con el fin de eliminar restos de solvente y reactivos sin reaccionar.

La metodología descrita anteriormente es para la síntesis de nanoesferas de 100 nm de diámetro, sin embargo, para las nanoesferas de diferentes diámetros la metodología es la misma, sólo varía el pH de la solución, reflejado en la cantidad de amoniaco utilizado en la segunda solución.

- **Nanoláminas**

La metodología de síntesis para nanopartículas laminares se encuentra en el trabajo realizado por Chastek *et al.*[122]. En esta síntesis, primero se realizaron varias reacciones a pequeña escala para asegurar la repetitividad y reproductibilidad de la síntesis. Una vez

asegurado, mediante la caracterización de estas nanopartículas, se procedió a escalar la reacción, pasando de obtener entre 5-7 gramos de sílice laminar a 80 gramos.

Al igual que la anterior, esta reacción consta de 2 soluciones. La primera solución está compuesta por HDTMOS y TEOS la cual es homogenizada mediante agitación magnética durante 15 minutos. La segunda solución de ácido clorhídrico (concentrado al 32%) con agua es preparada a temperatura ambiente y homogenizada mediante agitación. La reacción comienza cuando la primera solución es añadida a la segunda, permitiendo que reaccionen durante 1.5 horas a temperatura ambiente, y luego otras 1.5 horas a 60°C, ambas rápidamente agitadas. Después de las 3 horas de reacción, el producto obtenido es filtrado y enjuagado varias veces con agua destilada hasta llegar a pH neutro, para luego dejar secar las nanopartículas por 24 horas bajo condiciones ambientales, obteniéndose un polvo de sílice blanco, semejante al obtenido en las nanoesferas. Finalmente el polvo es homogeneizado en un molino analítico a 10°C. Las cantidades de reactivos son: 81,6 mL HDTMOS, 43,3 mL TEOS, 235,3 mL de ácido clorhídrico (32%), y 692,3 mL agua.

- **Preparación de nanocompuestos**

Los nanocompuestos se prepararon mediante la técnica de mezclado en estado fundido empleando un mezclador discontinuo Brabender Plasti Corder de doble tornillo, con una capacidad máxima de 40 cm³. Este método consiste en adicionar los componentes de la mezcla (polímero y nanopartículas) dentro de la cámara del Brabender, el cual está a 30°C por sobre la temperatura de fusión del polímero, mezclando mediante agitación mecánica generada por el doble tornillo de la cámara a 110 RPM durante 10 minutos. Los polímeros utilizados fueron polipropileno (punto de fusión de 160 °C) y policaprolactama (punto de fusión de 230 °C), por lo que la temperatura de trabajo fueron de 190°C y 260°C, respectivamente. Se hace notar que todas las nanopartículas como los polímeros fueron secados previamente antes del mezclado, para eliminar el agua, particularmente en la policaprolactama y las nanopartículas de sílice, debido a su alta hidrofiliidad. Una vez terminado el proceso de mezclado, se retira el material fundido y se prensa en frío (8 Ton) para solidificar la muestra. En el caso del PP se adicionó 3g de agente antioxidante (mezcla de productos Irganox 1010 e Irgafos 168 en proporción 2:1) con el fin de evitar su oxidación.

- **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. Las muestras fueron fundidas a 30°C por sobre el punto de fusión de las matrices poliméricas y se prensaron a 50 bar por 3 minutos, donde luego fueron enfriadas con agua hasta su solidificación. Se utilizan diferentes espesores de las muestras para los diferentes análisis, las que se realizaron mediante moldes de 5x5 cm² de área de 1 mm de espesor para preparar las muestras de los ensayos de esfuerzo-deformación y un molde de 0.2 mm para las mediciones de permeabilidad al oxígeno y al vapor de agua, difracción de rayos X, TGA, y Microscopía de transmisión electrónica (TEM).

3.2 TÉCNICAS DE CARACTERIZACIÓN

Las nanopartículas naturales y sintetizadas, al igual que los nanocompuestos fueron caracterizadas mediante diferentes técnicas, las que son explicadas a continuación.

3.2.1. Difracción de rayos X (XRD)

Se utiliza difracción de rayos X para determinar el espaciamento interlaminar de las arcillas, de las nanoláminas de sílice y de los nanocompuestos preparados en un equipo Siemens D5000 para muestras policristalinas con una longitud de onda de tubo de rayos-X con Cu ($K\alpha$), con $\lambda=1,546$ [Å]. Las distancias interlaminares (d_{001}) se determinaron utilizando la ecuación de Bragg, la que relaciona el ángulo de difracción (θ) con d_{001} :

$$n\lambda = 2d_{001} \sin \theta \quad (3.1)$$

3.2.2. Microscopía de transmisión electrónica (TEM)

Para caracterizar las nanopartículas sintetizadas se utilizó un microscopio de transmisión electrónica Philips Tecnai 12 operado a 80 kV. Con este equipo se mide el tamaño de las nanopartículas sintetizadas y ayuda a la confirmación de las geometrías de las mismas. Para ello, las nanopartículas de sílice fueron suspendidas en etanol absoluto y sonicadas durante 2 horas para ser posteriormente depositado directamente sobre la grilla de cobre (utilizando 1 mL). En la caracterización de los nanocompuestos se utiliza TEM para ver la dispersión y distribución de las nanopartículas en las matrices poliméricas (PP y PA6). Las pruebas fueron realizadas en la Facultad de Ciencias Biológicas de la Pontificia Universidad Católica de Chile.

3.2.3. Sortometría y superficie específica

Se utiliza análisis de sortometría para las nanopartículas sintetizadas y arcillas comerciales en donde, mediante el ajuste “Brunauer-Emmett-Teller” (BET), se determinan las isotermas de adsorción de nitrógeno para medir sus superficies específicas.

3.2.4. Análisis elemental

Esta técnica se utiliza con la finalidad de estudiar la composición química de las nanopartículas y para confirmar la presencia de surfactantes en las arcillas (C20A y C30B) y en las nanopartículas laminares de sílice. En particular se midió el contenido de carbono, hidrógeno, azufre y nitrógeno. Para la realización de esta técnica 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. Análisis termogravimétrico (TGA)

El análisis termogravimétrico se utiliza para determinar las propiedades térmicas de las nanopartículas naturales y sintetizadas, así como para cuantificar y corroborar las cargas (%p/p) de nanopartículas incorporadas en las matrices poliméricas. Para los nanocompuestos se utiliza también este análisis a fin de estudiar las propiedades térmicas de los mismos y determinar la temperatura de inicio de degradación (T_{on-set}) y la temperatura de descomposición máxima (T_{peak}). Además se utiliza para determinar el porcentaje de surfactante en las arcillas y en las nanoláminas de sílice. Para ello se utilizó un equipo SDT(TGA-DSC) Q600 thermal analyzer con una rampla de 20 °C/min entre 25°C y 700°C, bajo atmósfera de inerte (N₂).

3.3 PROPIEDADES DE NANOCOMPÓSITOS

3.3.1. Ensayo esfuerzo-deformación

Las propiedades mecánicas de los materiales se determinaron mediante ensayos de tracción en un dinamómetro HP Instron D-500, a una rapidez constante de deformación de 50 mm/min a temperatura ambiente (25°C). Las muestras son preparadas cortando probetas de ensayo desde una placa de 1 mm de espesor, utilizando un molde de acero según la norma ASTM D638 [132]. Se realiza un mínimo de 5 ensayos por material, reportando su valor promedio.

3.3.2. Permeabilidad al oxígeno

Para la determinación de propiedades de barrera se utiliza el método del “*tiempo de retardo*” (*Time Lag*), con oxígeno como gas permeante, descrito en la sección de Anexos-A. La diferencia es que se mide la variación de presión y no la variación de concentración, sin embargo, el modelo descrito es el mismo, en donde la pendiente representa la variación de presión en el tiempo, con ello se obtiene la permeabilidad como:

$$K = \left(\frac{v_b \cdot d}{A \cdot R \cdot T \cdot P_0} \right) \left(\frac{dP(t)}{dt} \right) \quad (3.2)$$

donde v_b es el volumen de la cámara de baja presión, d 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 (Anexo B_1). Rutherford detalla extensamente el método del “*tiempo de retardo*” [133].

3.3.3. Permeabilidad al vapor de agua (WVP)

Para la determinación de la permeabilidad al vapor de agua se utiliza el método del “*Vaso Seco*” (*Dry Cup Method*) [134]. Esta técnica consiste en cubrir un recipiente sellado herméticamente con una película del material en estudio. Al interior del recipiente se colocan aproximadamente 2 g de pentóxido de fósforo, el cual actúa como agente desecante, en donde es

dispuesto el recipiente dentro de una cámara acrílica cerrada con una humedad relativa de 90% ($\pm 2\%$) y una temperatura ambiente ($\approx 25^\circ\text{C}$). Se mide la masa total del recipiente diariamente por un periodo de 15 días, utilizando una balanza analítica. El aumento en la masa total del recipiente corresponde al vapor de agua que ha permeado a través de la muestra y que es 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. Semejante a la permeabilidad al oxígeno, la permeabilidad al vapor de agua (WVP, por sus siglas en inglés, Water Vapor Permeability) se determina como:

$$WVP = \frac{d}{A \cdot P_{sat} \cdot RH} \left(\frac{dm}{dt} \right) \quad (3.3)$$

donde d 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 (temperatura de la cámara de acrílico), RH es la humedad relativa dentro de la cámara y dm/dt es la pendiente del gráfico de masa vs tiempo que se obtiene de las mediciones de la balanza analítica [134].

3.3.4. Microscopía óptica y cristalización

Se utiliza 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 toman muestras de films de polímero de un espesor aproximado de 0.01 mm sobre un portamuestras de vidrio, las cuales son calentadas a 30°C por sobre el punto de fusión de los polímeros durante 5 minutos para asegurar la fusión completa de las zonas cristalinas. Posteriormente se enfría la muestra a una rapidez de $15^\circ\text{C}/\text{min}$ hasta alcanzar la temperatura de cristalización isotérmica. Esta temperatura se mantiene constante por al menos 30 minutos, en donde fueron tomadas fotografías en intervalos de 2 minutos con una cámara digital Canon Power Shot A630 acoplada al microscopio.

Capítulo 4. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

En este capítulo se presentan los principales resultados obtenidos en este trabajo de tesis, los cuales fueron clasificados en: Síntesis y caracterización de nanopartículas, Preparación de nanocompósitos, Propiedades barreras, Propiedades mecánicas y finalmente Propiedades térmicas.

4.1 SÍNTESIS Y CARACTERIZACIÓN DE NANOPARTÍCULAS

El objetivo principal de esta sección es la síntesis de nanopartículas esféricas y laminares de sílice para su posterior caracterización y utilización como material relleno en matrices poliméricas. Además, se caracterizan las arcillas comerciales Cloisite®; Cloisite 30B (C30B) y Cloisite 20A (C20A), también para su posterior utilización.

4.1.1. Nanopartículas de sílice

- *Nanopartículas esféricas*

La síntesis de nanopartículas esféricas se basó en el trabajo realizado por Chen *et al.* [123], el cual ya ha sido realizado antes por el grupo de laboratorio [131]. Por este motivo, la síntesis se encuentra escalada, obteniéndose en promedio 80 gramos de nanopartículas por síntesis. En la Figura 4.1 se observan imágenes de microscopía electrónica de transmisión (TEM) realizadas a las nanopartículas esféricas sintetizadas.

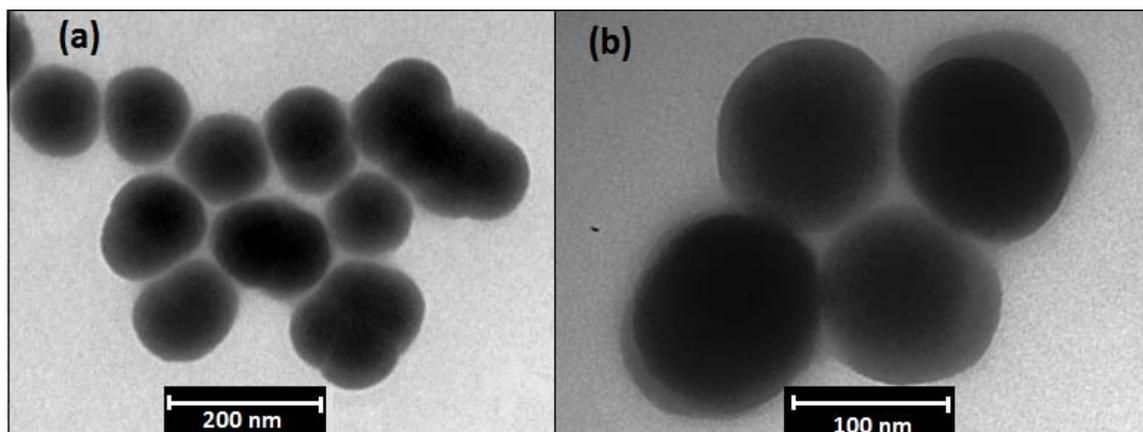


Figura 4.1: Imágenes TEM de nanoesferas de sílice.

El TEM de las nanoesferas muestra que las partículas sintetizadas tienen una geometría esférica de distribución monomodal (partículas de tamaño similar), encontrándose un diámetro aproximado de 100 nm. Además, en la Figura 4.1 (a y b) se puede observar aglomerados de partículas, lo que puede ser debido a la atracción electrostática por fuerzas intermoleculares, como puentes siloxanos y puentes de hidrógeno generados durante el proceso de síntesis, como se

mostró en la Figura 1.30. Estas nanopartículas de sílice son denominadas NSE, en donde NS y E corresponden a las abreviaciones de “Nanopartículas de Sílice” y “Esféricas”, respectivamente.

Posteriormente de sintetizadas las NSE, se calcinaron a 400°C durante 8 horas con la finalidad de eliminar la adsorción de moléculas de agua en ellas, presentes en su superficie (las que son altamente hidrofílicas), pero principalmente se calcinaron para asegurar la oxidación de los grupos funcionales que pudieran haber quedado en la superficie de las nanopartículas, como grupos orgánicos y restos de solventes remanentes, grupos como etoxi no hidrolizados. Un problema que puede surgir del proceso de calcinación es que ocurran reacciones en estado sólido, las que se generan principalmente por la condensación de los grupos silanoles entre las partículas, proceso que puede afectar la morfología de las mismas, y como consecuencia, podría ayudar a la formación de aglomerados [105].

Para determinar la composición química, en particular para determinar el contenido de carbono (C) e hidrógeno (H) de las nanopartículas sintetizadas y el efecto de la calcinación sobre ellas, se les realizaron análisis elemental. Además se midió el área superficial de estas partículas mediante curvas isotérmicas de adsorción, haciendo uso del ajuste “Brunauer-Emmett-Teller” (BET). Estos resultados se muestran en la Tabla 4.1.

Tabla 4.1: Análisis elemental y superficie BET de nanopartículas esféricas.

	C (%p/p)	H (%p/p)	Contenido Inorgánico* (%p/p)	Superficie BET (m ² /g)
NSE	1.9	0.1	96.6	40.6 ±0,5
NSE calcinadas	0.4	-	97.2	41.8 ±0.2

* El contenido de material inorgánico fue obtenido mediante análisis termogravimétrico (TGA), basado en la masa residual después de calentar las muestras hasta 700°C.

De los resultados de la Tabla 4.1 se observa que el contenido de carbono e hidrógeno de las NSE calcinadas disminuyen a valores cercanos a cero con respecto a las no calcinadas, aumentando a su vez el contenido de inorgánico (SiO₂), por lo que el proceso de calcinación es efectivo en la eliminación de remanentes presentes por la síntesis y en la oxidación de grupos orgánicos no hidrolizados en la superficie de la sílice. Por otra parte, la superficie específica de las partículas no cambia considerablemente tras el proceso de calcinación, esto conlleva a que no hubo condensación entre partículas durante el calcinado y como consecuencia, el proceso de calcinación no aporta a la formación de aglomerados mediante puentes siloxanos, en otras palabras, no ocurren reacciones en estado sólido.

- **Nanopartículas laminares**

La síntesis de nanopartículas laminares se basa en el trabajo realizado por Chastek *et al.*[122], en donde se estudian y determinan las concentraciones óptimas de reactantes, solventes y condiciones de síntesis. Por esta razón no se procedió a cambiar las cantidades ni las condiciones de síntesis. Inicialmente, se realizaron varias síntesis a pequeña escala para asegurar que el proceso fuese repetible y reproducible y luego de realizar las caracterizaciones correspondientes a las nanopartículas obtenidas (análisis elemental, difracción de rayos X y TGA) se procedió a escalar la síntesis. El escalamiento de la reacción implicó un aumento del

volumen en aproximadamente 12 veces (de 3.75 a 43.3 mL de TEOS) manteniendo las proporciones de reactantes, solventes y las condiciones de síntesis. Estas nanopartículas de sílice son denominadas NSL, en donde NS y L corresponden a las abreviaciones de “Nanopartículas de Sílice” y “Laminares”, respectivamente.

En la Figura 4.2 se muestran imágenes TEM realizadas a las nanopartículas laminares sintetizadas en las reacciones escaladas.

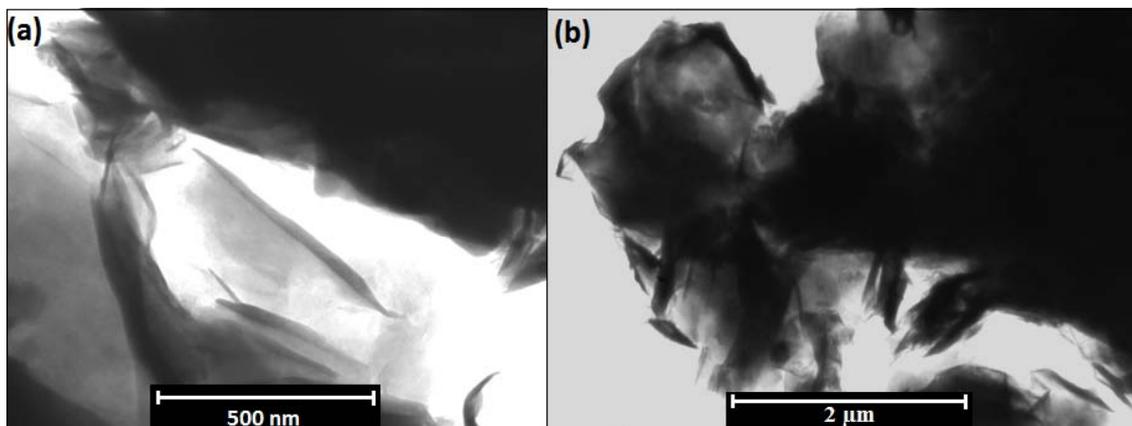


Figura 4.2: Imágenes TEM de nanoláminas de sílice.

En la Figura 4.2 (a y b) se observan imágenes TEM típicas de nanopartículas laminares de sílice, semejantes a las que han sido reportadas previamente por otros autores [122, 135]. Mediante estas imágenes se determina un largo aproximado de 400 nm. Se hace notar que en esta síntesis, la morfología laminar proviene de los grupos hexadeciltrimetoxisilano (HDTMOS), los que se encuentran entre las láminas de sílice, siendo los responsables de la distancia interlamina, por lo que esos grupos funcionan como especies surfactantes. Además se observa que las partículas se encuentran aglomeradas o apiladas (zonas oscuras), lo que puede producir la formación de estructuras de tamaño micrométrica, como se puede apreciar en la Figura 4.2b. Este efecto también se puede deber a que el solvente que fue utilizado en la preparación de estas muestras fue alcohol (sustancia polar), por otro lado las partículas presentan un importante contenido de material orgánico (como se detalla más adelante), produciendo una débil dispersión de las nanopartículas (primordialmente apolares) en el solvente utilizado.

La geometría laminar de las NSL fue confirmado mediante difracción de rayos X (XRD), como se muestra en la Figura 4.3. Los valores d_{001} , d_{002} y d_{003} corresponden a las distancias interlaminares de 4.8, 2.4 y 1.6 nm, respectivamente, las que fueron obtenidas mediante la ley de Bragg (ecuación 3.1). El valor de d_{001} indica que hay una disposición de bicapa en las partículas laminares, ya que el valor de 4.8 nm corresponde aproximadamente al doble de la longitud del grupo hexadecil (C_{16}), proveniente del hexadeciltrimetoxisilano (HDTMOS) [122]. La zona que se encuentra al final de la Figura 4.3 corresponde a restos de sílice amorfa.

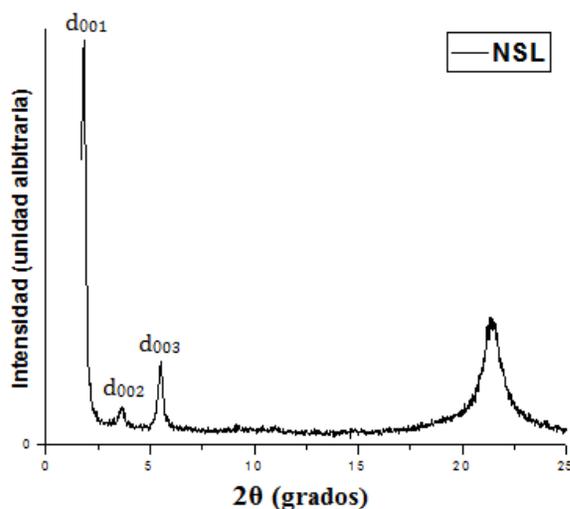


Figura 4.3: Difracción de rayos X de nanopartículas de sílice laminares.

En la superficie de las nanopartículas laminares también se puede retener agua y pueden quedar remanentes de solventes, análogo a lo que ocurre con las NSE, pero a diferencias de ellas, las NSL tienen grupos hexadecil que les confiere la distancia interlaminares, por lo que no se pueden calcinar a elevadas temperaturas ya que no se debe superar la temperatura de descomposición del surfactante, con el fin de no disminuir el espaciamiento entre láminas, lo que impediría a las cadenas del polímero entrar. Por esta razón, se realizaron 4 tratamientos térmicos a diferentes temperaturas: 1) secado a 100°C durante 4 horas, 2) calcinados a 200 y 3) 400°C por 4 horas y 4) calcinado flash a 700°C durante 5 minutos. La Tabla 4.2 muestra los resultados del contenido de carbono e hidrógeno y del área superficial obtenidos mediante análisis elemental y BET, respectivamente, de todas las partículas laminares de sílice.

Tabla 4.2: Análisis elemental y superficie BET de nanopartículas laminares a diferentes temperaturas de tratamiento.

	Temperatura tratamiento (°C)	C (%p/p)	H (%p/p)	Contenido Inorgánico* (%p/p)	Superficie BET (m ² /g)
NSL sin tratamiento	-	63.7	12.0	23.5	8.1 ±0.2
NSL secadas	100	63.6	11.7	23.6	8.2 ±0.2
NSL calcinadas	200	58.1	9.31	31.2	3.0 ±0.1
NSL calcinadas	400	47.5	7.8	44.8	1.7 ±0.2
NSL calcinado flash	700	8.9	2.3	88.6	-

* El contenido de material inorgánico fue obtenido mediante análisis termogravimétrico (TGA), basado en la masa residual después de calentar las muestras hasta 700°C.

El alto contenido de carbono e hidrógeno obtenido en las NSL sin tratamiento, también indica la presencia de los grupos hexadecil (C_{16}) entre las láminas de sílice. Más aún, la razón entre el contenido de carbono e hidrógeno obtenido ($16/3$) es similar a la razón presente en el grupo hexadecil ($17/3$), sumado a las distancias interlaminares obtenidos mediante XRD (Figura 4.3), se confirma la presencia de estos grupos entre las láminas de sílice. Debido a la presencia de estos surfactantes, las partículas laminares presentan un bajo contenido inorgánico. Las NSL secadas a 100°C no presentan grandes diferencias con las NSL sin tratamiento, manteniéndose prácticamente intacto el contenido de orgánico, lo que conlleva y demuestra que en las partículas laminares predomina el carácter hidrofóbico, producido por los grupos hexadeciles (75% p/p de las partículas), ante el efecto hidrofílico de la sílice (23.5% p/p). A medida que aumenta la temperatura de tratamiento, se observa que el contenido orgánico disminuye, encontrándose que las NSL calcinadas a 200°C presentan una disminución aproximadamente del 9% en la cantidad de orgánico. Siguiendo esta tendencia, las NSL calcinadas a 400°C disminuyen aún más su contenido orgánico, llegando a una reducción del 25% . Finalmente, las NSL que fueron sometidas a un calcinado flash durante 5 minutos presentaron una importante disminución del 85% de material orgánico. Por otro lado, y como se esperaba, el contenido de material inorgánico aumenta con la disminución del orgánico en semejantes proporciones. En otras palabras, esto indica que la razón inicial de contenido inorgánico/orgánico ($1/3$) presente en las NSL sin tratamiento va aumentando a medida que la temperatura de tratamiento se acrecienta. Con respecto al área superficial, se obtuvo que ésta disminuye a medida que la temperatura de tratamiento aumenta. Esto posiblemente se debe a que, con el incremento de la temperatura, los grupos hexadeciles comienzan a desagradarse, colapsando las cadenas que separan las láminas, y como resultado, su área superficial se ve disminuida. Una consecuencia de los diferentes tratamientos térmicos sobre las NSL fueron los cambios en las tonalidades que adquirieron, como se muestra en la Figura 4.4.



Figura 4.4: Imágenes de NSL tratadas a diferentes temperaturas.

En consecuencia a lo obtenido en la Tabla 4.2, las NSL sin tratamiento con las secadas a 100°C no muestran diferencias, teniendo ambas un color blancuzco. Las diferencias en tonalidades adquiridas por los diferentes tratamientos térmicos sugiere que algo ocurrió en la estructura de estas partículas, que inclusive a 200°C se observó una marcada diferencia en su color. Particularmente, se encontró que las NSL calcinadas a 700°C se transforman en estructuras aglomeradas frágiles. Este hecho y el que las partículas a 200°C ya experimentan una pérdida notoria de material orgánico, sugiere que los grupos hexadecil podrían estar descomponiéndose. Para comprobar esto, se realizó análisis termogravimétrico (TGA), el que se muestra en la Figura 4.5. Además se muestra el TGA de las NSE.

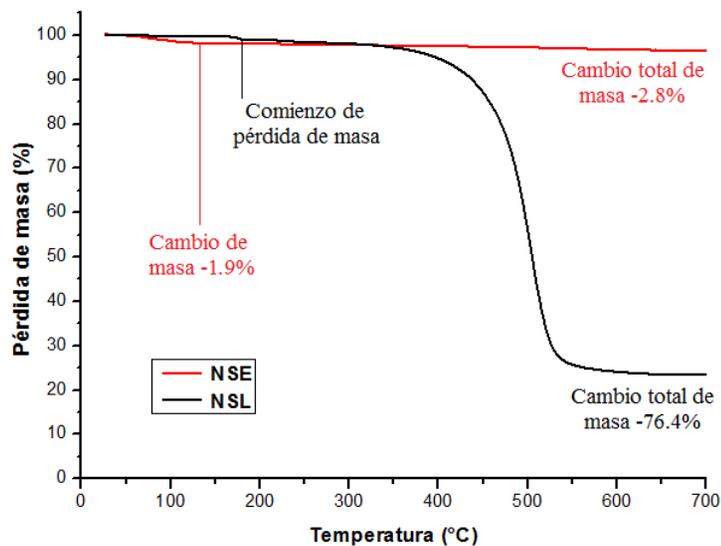


Figura 4.5: TGA de NSL y NSE en ambiente inerte (N_2) a una tasa de calentamiento de $20^\circ\text{C}/\text{min}$, hasta 700°C .

En la Figura 4.5, en donde se muestran los TGA de las nanopartículas, se encontró que las partículas laminares muestran dos eventos importantes: 1) el comienzo en la pérdida de masa alrededor de los 180°C , y 2) la pérdida de un 76.4% de masa entre los 350 - 520°C . Dado la hidrofobicidad de estas partículas y la relativa temperatura alta (alrededor de 200°C), el comienzo de pérdida de masa no puede deberse a la pérdida de moléculas de agua, en consecuencia esta pérdida de masa debe ser de los grupos hexadecil que comienzan a descomponerse, lo que concuerda con las pérdidas en contenido orgánico mostrados en la Tabla 4.2 y con los cambios en las tonalidades observados en la Figura 4.4, explicando, en particular, los cambios en el contenido orgánico y en tonalidad obtenidos en estas partículas calcinadas a 200°C . Con respecto a las partículas esféricas, se observa también dos pérdidas de masa: 1) la primera es alrededor de los 100°C , en donde se observa una pérdida del 1.9%, que se debe a la evaporación del agua (retenidas por la hidrofiliidad de la superficie de la sílice) y 2) una segunda pérdida presentado a los 700°C , mostrando una disminución total del 2.8%, en donde el restante 0.9% corresponde a la eliminación de solventes remanentes, producto de la síntesis y de la oxidación de grupos orgánicos no hidrolizados en la superficie de las NSE, concordando con los resultados obtenidos en la Tabla 4.1. Basados en estos resultados, se confirma la utilización de NSE calcinadas a 400°C , mientras que el tratamiento térmico para las NSL elegido es el secado a 100°C , ya que no se ven afectadas las propiedades de estas partículas.

4.1.2. Arcillas

Las arcillas comerciales seleccionadas para este trabajo de tesis fueron las montmorillonita (MMT) tipo Cloisite®, de Southern Clay Products Inc, como se ha mencionado anteriormente. En particular se eligió la Cloisite 20A (C20A) para el polipropileno y la Cloisite 30B (C30B) para la policaprolactama (debido a la compatibilidad de éstas, como se ha indicado anteriormente). Además se incorporan los resultados de la MMT natural (sin surfactantes), conocida comercialmente como Cloisite Na^+ (CNa^+), para mostrar el efecto de los diferentes surfactantes utilizados en las otras arcillas.

La Tabla 4.3 muestra los resultados del contenido orgánico e inorgánico de cada una de estas arcillas, así como su también su área superficial (BET).

Tabla 4.3: Análisis elemental y BET de las arcillas comerciales.

	C (%p/p)	H (%p/p)	N (%p/p)	Contenido Inorgánico* (%p/p)	Superficie BET (m ² /g)
CNa⁺	0.1	1.1	0.6	97.4	45.2 ±0.2
C20A	28.6	5.6	1.6	62.2	4.1 ±0.4
C30B	19.7	3.7	1.7	73.2	9.7 ±0.1

* El contenido de material inorgánico fue obtenido mediante análisis termogravimétrico (TGA), basado en la masa residual después de calentar las muestras hasta 700°C.

Se observa de Tabla 4.3 que prácticamente no hay material orgánico en la MMT natural (CNa⁺), lo que es de esperar ya que no presenta especies surfactantes. Por otro lado, tanto la C20A como la C30B tienen aproximadamente un 28.6 y 19.7% de material orgánico, respectivamente, debido a la presencia de los surfactantes: cloruro de dimetil-dioctadecil-amonio en el caso de la C20A y del cloruro de bis-(2-hidroxietyl)-metil-octadecil-amonio presente en la C30B. La diferencia en el contenido orgánico concuerda con que el surfactante de la C20A presenta dos grupos alquilo, mientras que el surfactante de la C30B sólo uno, observados anteriormente en la Figura 1.28. Esto confirma que la C20A tendrá mayor afinidad con el PP, debido a la mayor presencia de material orgánico que la hace más compatible con la matriz apolar de PP, mientras que la PA6 será más afín con la C30B porque presenta menor contenido de orgánico lo que favorecerá la interacción partícula-polímero. Con respecto al contenido de nitrógeno, ambas arcillas muestran un valor cercano, producto del grupo amonio presente en ambas. El contenido de inorgánico muestra una mayor cantidad en la arcilla C30B, producto de la menor cantidad de grupos alquilo presentes en su surfactante. Además, se observa que la arcilla que presenta mayor área superficial es la CNa⁺, lo que era de esperar puesto a que no tiene grupos surfactantes en su superficie, seguida la C30B y finalmente la C20A, en donde el menor valor de área superficial en la C20A en comparación con la C30B (y en su defecto con la CNa⁺) es producto del mayor contenido de cadenas alquilo en su surfactante, los cuales ocupan más área de la superficie esta la arcilla.

Algo que caracteriza a estas arcillas comerciales es la distancia interlamina (d_{001}), lo que está determinado por el uso de diferentes surfactantes. En la Figura 4.6 se muestra la difracción de rayos X para las tres arcillas, encontrando una distancia basal de 1.1, 1.8 y 2.5 nm para las arcillas CNa⁺, C30B y C20A, respectivamente. Estos valores son concordantes con los entregados por Southern Clay Products Inc., indicando una distancia interlamina de 1.12, 1.85 y 2.42 nm para CNa⁺, C30B y C20A, correspondientemente.

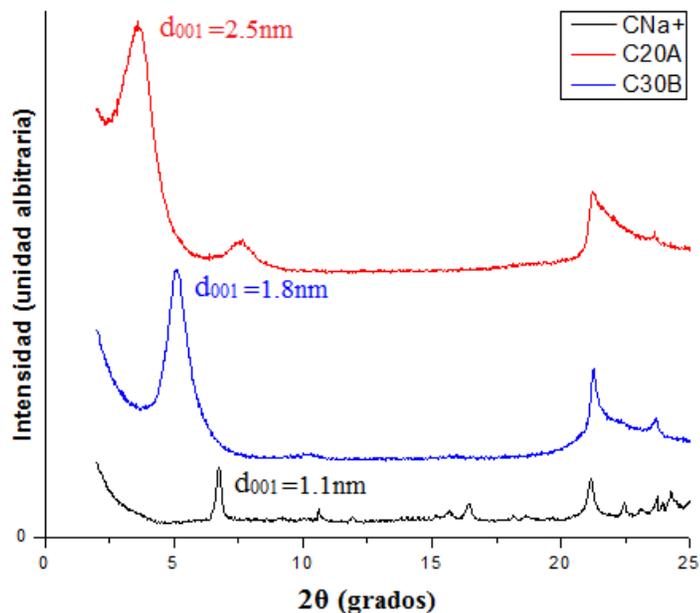


Figura 4.6: Difracción de rayos X de arcillas.

Para determinar la temperatura de descomposición de las arcillas, se realizaron TGA, los cuales se muestran en la Figura 4.7. En el caso de la CNa^+ se observa que presenta sólo una pérdida de masa del 6.5% de masa al comienzo, confirmando que no presenta grupos surfactantes. Esta pérdida de masa se debe principalmente a la evaporación de agua, debido que esta disminución se presenta entre los 62.1 y 105°C [136]. En el caso de la C20A se observa una disminución del 36.3% de masa, producto de la descomposición del cloruro de dimetil-dioctadecil-amonio, comenzando a los 279.9°C, como ha sido previamente reportado [137]. Con respecto a la C30B, se puede observar que su degradación ocurre en tres pasos en los rangos de temperaturas entre los 251-300°C, 366.9-437.1°C y 500-650°C, con pérdidas de masa del 7, 14 y 2.9%, respectivamente. En las dos primeras pérdidas de masa, ocurre la degradación de la especie surfactante bis-(2-hidroxietil)-metil-octadecil-amonio, en donde en el primer paso acontece la degradación del surfactante que no ha sufrido la reacción de intercambio de iónico (surfactante remanente). La tercera degradación es la descomposición de las moléculas de agua en oxígeno e hidrógeno que no han podido ser liberadas [138]. Comparando las Cloisites C20A y C30B, se observa en ambas una pequeña disminución al comienzo, entre los 100 y 200°C, lo que se debe a la evaporación del agua contenida, observándose que esta pérdida es mayor en la C30B, debido a que sólo presenta una cadena alquilo, en comparación con la C20A que presenta dos, confirmando que es más hidrofílica. Por la misma razón de diferencias en la cantidad de cadenas alquílicas, la C20A presenta un 12.4% mayor de pérdida de masa total. La pérdida de masa final a los 700°C es cercana a los valores de orgánico obtenido mediante análisis elemental, observado en la Tabla 4.3 y las pequeñas diferencias en estas pérdidas de masa son producto de la evaporación de agua contenidas en ellas, mencionado recientemente.

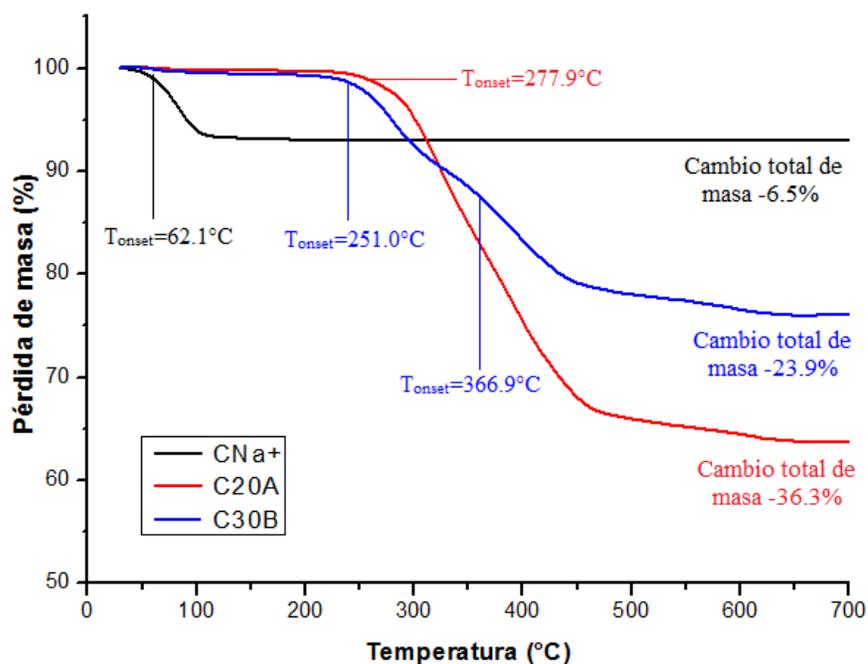


Figura 4.7: TGA de arcillas en ambiente inerte (N_2), con una tasa de calentamiento de $20^\circ C/min$ hasta $700^\circ C$.

4.2 PREPARACIÓN DE NANOCOMPÓSITOS

Los nanocompuestos fueron preparados utilizando las nanopartículas sintetizadas de sílice (NSE y NSL) y las arcillas comerciales (C20A y C30B) con cargas máxicas del 5, 10 y 15% a través del método de mezclado en estado fundido. Las matrices son polipropileno (PP) y policaprolactama (PA6). En particular se prepararon nanocompuestos de PP con NSE, NSL y C20A y de PA6 con C30B y NSL, sin embargo, los nanocompuestos de PA6 con NSL resultaron en un material frágil, con el cual no se pudo trabajar (lo que es detallado más adelante).

4.2.1. Nanocompuestos de polipropileno

Los nanocompuestos preparados en base a PP fueron estudiados mediante microscopía de transmisión electrónica (TEM) para determinar el grado de dispersión de las nanopartículas en la matriz. En el caso de las nanopartículas laminares (NSL y C20A) se efectuaron mediciones de difracción de rayos X (XRD) con la finalidad de confirmar o no la dispersión de éstas en la matriz polimérica. Además de las cargas máxicas de 5, 10 y 15%, en los compósitos de PP con SNL, se prepararon nanocompuestos con fracciones máxicas de 0.5, 1, 2 y 3%, debido a que se obtuvieron notables cambios en la permeabilidad al 5%p/p (detallado en la sección de propiedades barrera).

En la Figura 4.8 se presentan imágenes TEM de los nanocompuestos utilizando un 10% p/p de sílice y arcilla. Para las nanopartículas esféricas (Figura 4.8a) se encontró que la mayoría de éstas se encuentran dispersadas formando aglomerados en la matriz, pudiéndose observar también partículas individuales. Los aglomerados de estas partículas llegan a tamaños de hasta $2\mu m$. La formación de estos aglomerados se puede deber a su alta área superficial, mostrado

en la Tabla 4.1, sumado a la interacción repulsiva de las NSE con la matriz de PP, las que tienden a formar aglomerados con el fin de disminuir su energía superficial [139]. Por otro lado, en las partículas laminares de sílice (Figura 4.8b) también es posible encontrar partículas dispersadas en la matriz de PP debido a la presencia de los grupos hexadeciles entre las láminas, lo que mejora la interacción partícula-polímero. Sin embargo, también es posible observar aglomerados de aproximadamente $1\mu\text{m}$, posiblemente debido a que la presencia de los grupos orgánicos en las láminas genera una atracción mayor entre 2 partículas, aumentando así la tendencia a aglomerarse [122]. Esta tendencia de las partículas de sílice a aglomerarse también se observó en las imágenes TEM de la Figura 4.1 y Figura 4.2 (sin ser incorporadas como material de relleno). En el caso de la arcilla C20A (Figura 4.8c), se encontró tanto partículas dispersas como aglomerados (zonas oscuras). Al igual que en los compósitos de PP con NSL, en los aglomerados de PP con C20A también se pueden observar líneas oscuras y zonas grises, posiblemente debido a la alternancia de las láminas inorgánicas y los grupos surfactantes.

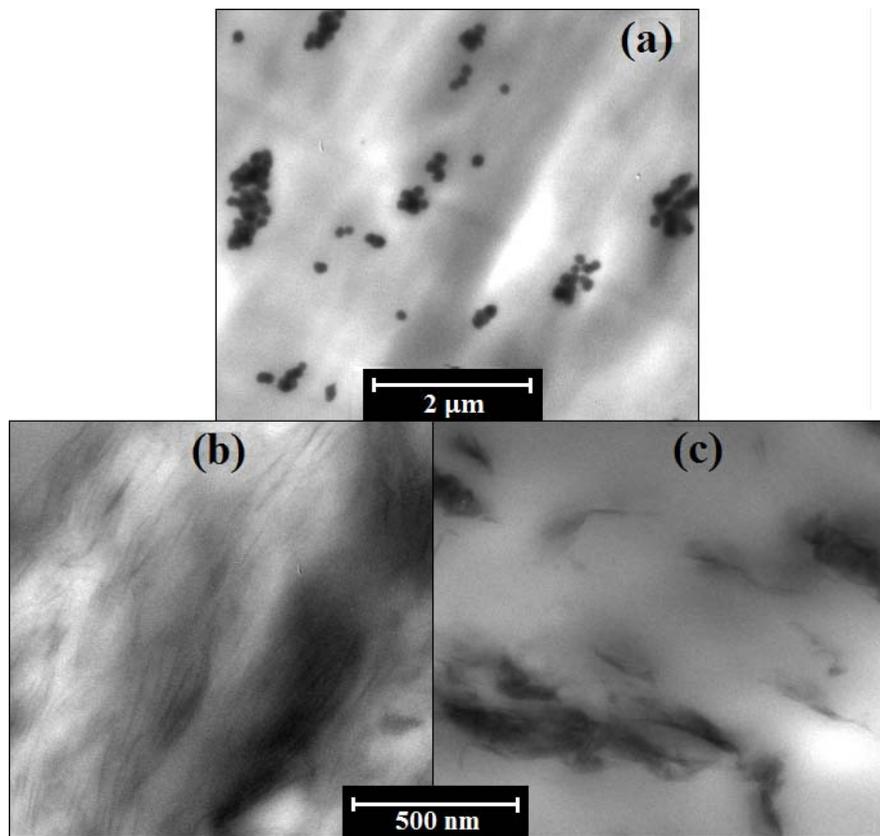


Figura 4.8: Imágenes TEM de nanocompósitos de PP al 10 % p/p con; (a) NSE, (b) NSL y (c) C20A.

La Figura 4.9 muestra los difractogramas de los nanocompósitos de polipropileno preparados con NSL. La incorporación de nanoláminas de sílice a bajas fracciones másicas (Figura 4.9a), es decir, a fracciones menores del 5 % p/p, se observa que los *peaks* característicos (distancias interlaminares) de estas partículas desaparecen. Esto se puede explicar por dos motivos: 1) las NSL fueron bien dispersadas o exfoliadas en la matriz de PP o 2) la cantidad de nanopartículas incorporadas no fue la suficiente para poder observar sus *peaks* característicos

(dilución). Sin embargo, dado lo observado en la Figura 4.8b, se estima que lo más probable es que las NSL fueron exfoliadas en la matriz de PP, ya que en el caso de que hubieran aglomeraciones, éstas hubiesen hecho posible la visualización de los sus *peaks* característicos. Por otro lado, en la incorporación de fracciones másicas más grandes de nanoláminas (Figura 4.9b), se observa que las distancias interlaminares de éstas muestran un leve desplazamiento a ángulos mayores, llegando a valores de d_{001} , d_{002} y d_{003} de 4.1, 1.5 y 1.2 nm, respectivamente, lo que se traduce en una pequeña disminución de las distancias interlaminares originales de estas partículas (Figura 4.3). Esto se puede explicar considerando que algunas moléculas del surfactante o parte de ellas pueden ser expulsadas (degradación) durante el proceso de mezclado con el polímero [140], lo que concuerda con el comienzo de degradación de las NSL (Figura 4.5). Además, estos resultados son concordantes con los observados en la Figura 4.8b, en donde se encontraron zonas en las que las estas partículas se encontraban aglomeradas (que permite obtener su distancia interlamina).

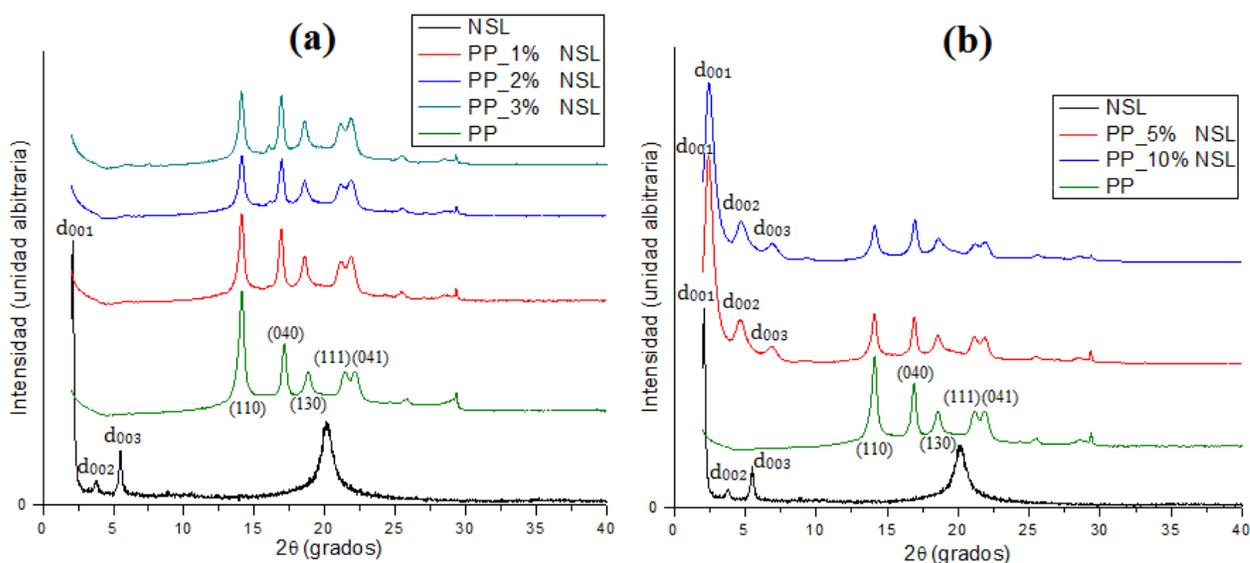


Figura 4.9: XRD de nanocompuestos de PP con diferentes cargas másicas de NSL.

Con respecto a los compósitos de PP con C20A (Figura 4.10), se observa que el *peak* característico de la C20A ($d_{001}=2.5$ nm) se desplaza a ángulos menores, alcanzando valores de 3.6, 3.5 y 3.4 nm para los nanocompuestos al 5, 10 y 15 %p/p, respectivamente. Estos aumentos en la distancia interlamina de la C20A indica que las cadenas poliméricas del PP ingresan entre las láminas, separando las láminas de arcilla, como se ha reportado previamente en la literatura [46, 93, 140]. Además se observa que a medida que aumenta el contenido de arcilla, se obtiene un menor aumento de la distancia interlamina (d_{001}), posiblemente debido a las aglomeraciones y distribuciones no homogéneas de las arcillas en la matriz polimérica, como se observó en la Figura 4.8c.

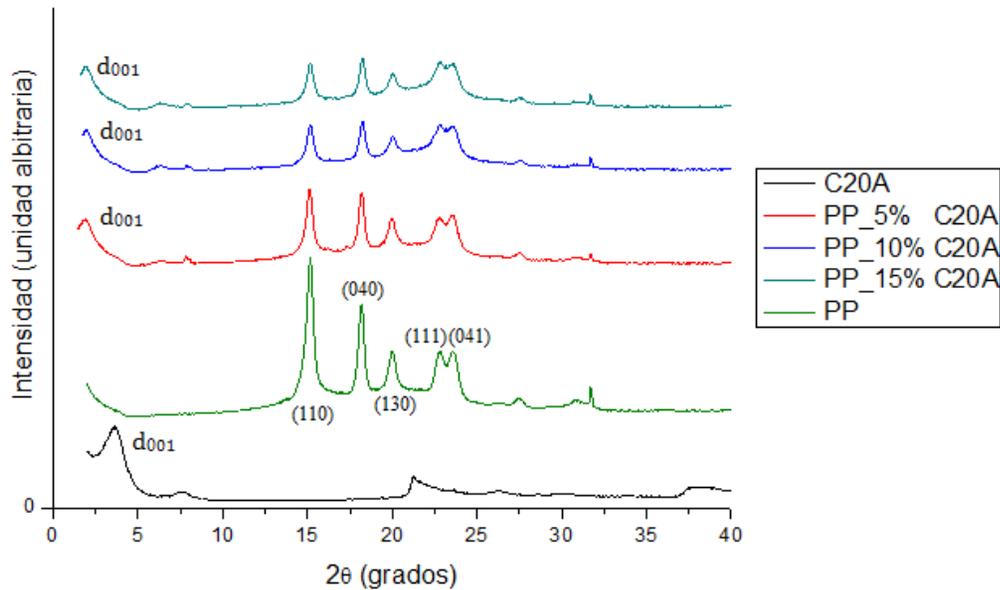


Figura 4.10: XRD de nanocompuestos de PP con diferentes cargas másicas de C20A.

Se hace notar que en todos los difractogramas de los compósitos de PP (Figura 4.9 y Figura 4.10) se observan las cinco señales características de la forma cristalina del PP (forma α), las que aparecen en los ángulos 14° , 17° , 18° , 21° y 22° aproximadamente y que corresponden a los planos (110), (040), (130), (111) y (041), respectivamente [40, 141], de lo que se infiere que las nanopartículas (NSL y C20A) no afectan la forma cristalina del polímero.

4.2.2. Nanocompuestos de policaprolactama

Se prepararon nanocompuestos en base a PA6 con NSL y C30B (por afinidad, como se ha mencionado anteriormente), sin embargo, los nanocompuestos con NSL resultaron en un material muy frágil, inclusive al 5 %p/p, lo que imposibilitó su estudio. Esto se pudo deber a que, como se encontró, las partículas laminares de sílice presentan un gran contenido de material orgánico ($\sim 76\%$ en masa), y dada la polaridad de la PA6, estas diferencias en sus naturalezas dificultan la interacción partícula-polímero, impidiendo una buena dispersión de ellas en la matriz y ayudando a su vez a la formación de aglomerados. Además hay que tomar en consideración que las cantidades de nanopartículas añadidas es con respecto a su contenido inorgánico, en consecuencia un 5 %p/p de inorgánico de NSL equivale a añadir un $\sim 25\%$ en peso de la mezcla total (5 y 20% p/p de material inorgánico y orgánico, respectivamente). En el caso de los nanocompuestos de PP con NSL, éstos fueron posibles de realizar debido a la naturaleza apolar del PP, lo que facilitó la interacción partícula-polímero (dado a que las NSL tienen un gran contenido orgánico). Por consiguiente, sólo se realizaron los estudios en los nanocompuestos de PA6 con Cloisite 30B.

En la Figura 4.11 se presentan imágenes TEM de nanocompuestos de PA6 utilizando un 5 y 10 %p/p de C30B. De estas imágenes, específicamente de la Figura 4.11a, se determina un largo aproximado de estas arcillas de 100 nm. En general, en la Figura 4.11, tanto en (a) como en (b) se puede observar una buena dispersión de la C30B en la matriz de policaprolactama, sin embargo, también se puede observar aglomerados (representado por las zonas oscuras),

especialmente en los compósitos al 10 %p/p, presentando tamaños de hasta 300 nm. Por otro lado, en las zonas claras prácticamente no existen partículas (polímero).

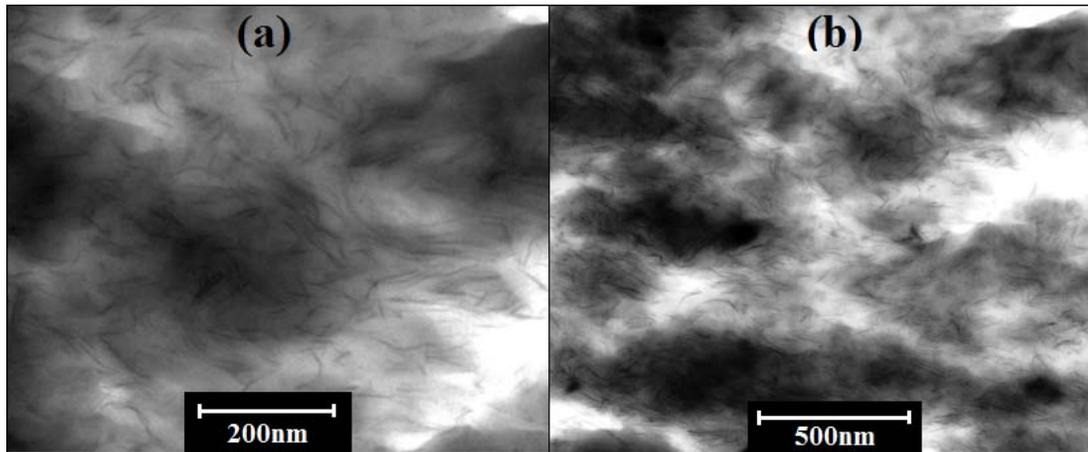


Figura 4.11: Imágenes TEM de nanocompósitos de PA6 con C30B. (a) 5 %p/p. (b)10 %p/p.

Los resultados de la difracción de rayos X en estos nanocompósitos se muestran en la Figura 4.12. En todos los compósitos de PA6 con C30B se observa un desplazamiento del *peak* característico ($d_{001} = 1.8$ nm) hacia la derecha, alcanzando un valor aproximado de 0.8 nm en todos los casos, notoriamente más bajo que la distancia interlaminar de la C30B. En este caso la disminución de la distancia interlaminar es mucho menor que la disminución encontrada en los compósitos de PP con NSL (Figura 4.9). Al observar la degradación térmica de las C30B (Figura 4.7) se determinaron 3 zonas de degradación y dentro de ellas la primera temperatura de iniciación de degradación es a los 251°C, 9°C por debajo del proceso de mezclado de PA6 con la arcilla (260°C), explicando que posiblemente la volatilización de pequeñas moléculas, provenientes de la degradación de la cadena alquil de la especie surfactante, disminuye la distancia interlaminar de esta arcilla. Para comprobar esto, se trató esta arcilla a 260°C durante 10 minutos (tiempo total de mezclado en la preparación de los compósitos) para obtener su difractograma (curva C30B_260°C de la Figura 4.12), obteniéndose una clara disminución de la distancia interlaminar, llegando a un valor de 1.4 nm. Además, se hace notar que estas arcillas pasan por 2 etapas a esta temperatura (260°C): 1) primero el mezclado en estado fundido para obtener los compósitos y 2) segundo la preparación de films para la realización de las mediciones (permeabilidades, propiedades mecánicas, DRX, entre otros), en donde también se pueden generar nuevas pequeñas moléculas que se volatilizan, disminuyendo aún más la distancia interlaminar (d_{001}). En la literatura se ha reportado una disminución en la distancia interlaminar del material relleno (arcilla) de 2.54 a 1.30 nm en nanocompósitos de policarbonato, mezclados por el método de estado fundido a 250°C, determinando que la disminución de la distancia interlaminar es producto de la degradación de pequeñas moléculas del material orgánico presente en la arcilla [140]. Con respecto a los difractogramas de la PA6, se observa que las zonas cristalinas características de esta matriz (α y γ) son modificadas considerablemente por la presencia de la arcilla C30B. La presencia de las láminas de arcilla previene que los dominios cristalinos se formen debido al limitado espacio y restricciones que se le imponen a las cadenas poliméricas, llevando a que se formen estructuras cristalinas más pequeñas y a la aparición de defectos en la lamela cristalina, favoreciendo la formación de la cristalización α [38, 39].

Similares resultados se ha encontrado en literatura, en donde la presencia de material de relleno modifica las estructuras cristalinas en PA6, favoreciendo también la cristalización α , debido a que es térmicamente más estable [38, 63, 142].

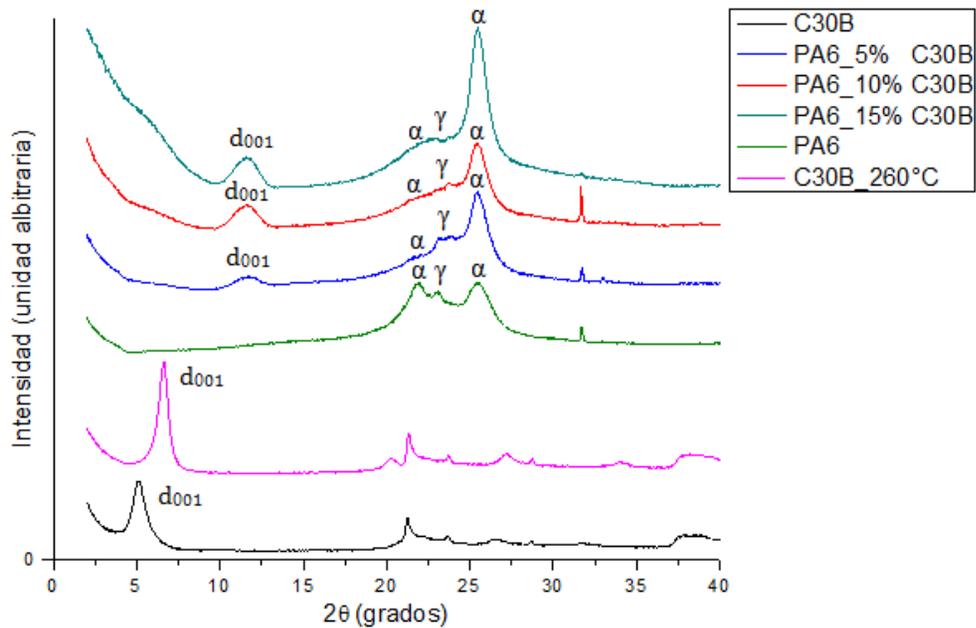


Figura 4.12: XRD de nanocompuestos de PA6 con diferentes cargas máxicas de C30B.

4.3 PROPIEDADES BARRERA

Es esta sección se estudian y discuten las propiedades barreras de todos los nanocompuestos de polipropileno y policaprolactama preparados con nanopartículas de sílice y arcillas. Las propiedades barreras que se estudian son la permeabilidad al oxígeno (PO_2) y la permeabilidad al vapor de agua (WVP, por su abreviación en inglés “Water Vapor Permeability”). En particular, se estudia el efecto del contenido másico, tamaño y geometría de las nanopartículas sobre estos nanocompuestos, así como también el efecto de las diferentes polaridades de las matrices poliméricas. Además se utilizan modelos predictivos con la finalidad de ayudar en el entendimiento de los resultados.

4.3.1. Modelos de permeabilidad

Se estimó la permeabilidad de los nanocompuestos utilizando diferentes modelos predictivos, cuyos resultados se muestran en la Figura 4.13. Para material de relleno de geometría esférica se utilizó el modelo de Maxwell, Bruggeman y Felske modificado, mientras que para partículas laminares se utilizó los modelos de Nielsen y Felske modificado, descritos en la introducción.

Dentro de los modelos, el modelo de Maxwell es ampliamente utilizado en la predicción de permeabilidad en nanocompuestos con partículas esféricas, sin embargo, está limitado a bajas cargas de ellas [57, 59]. Por otro lado el modelo de Bruggeman es una mejora del modelo de Maxwell para mayores cargas de nanopartículas. Ambos modelos predicen la permeabilidad en nanocompuestos basados únicamente en un mecanismo de camino tortuoso, por cual la difusión de gases se ve dificultada, disminuyendo así la permeabilidad [58, 59]. Por otro lado, el modelo de Nielsen toma en cuenta la razón de aspecto del material de relleno ($\alpha = L/W$), en donde usualmente se utiliza una razón de aspecto de 10 para partículas laminares. Este modelo también se basa en la predicción de permeabilidad debido a la generación de un camino más tortuoso para las moléculas gaseosas, prediciendo también una disminución de ella [26]. Contrario a los modelos descritos anteriormente, el modelo de Felske modificado muestra un aumento en la permeabilidad debido a la formación de volúmenes libres (*voids*) alrededor de las partículas, provocado por una baja interacción en la interfase partícula-polímero [58, 63]. Este modelo requiere de parámetros que no pudieron ser obtenidos, sin embargo, se utilizaron valores referenciales en sistemas análogos al estudiado ($\delta = 1.45$, $\lambda_{dm} = 0$, $\lambda_{im} = 100$) [58]. Además, para el caso de partículas esféricas se utiliza una fracción máxima de relleno (ϕ_m) de 0.63 [58], y para partículas laminares la fracción máxima toma el valor de 0.36 [143]. De esta manera se obtuvieron predicciones que disminuyen la permeabilidad en nanocompuestos y otros en donde aumenta, de los cuales se utilizaron los que mejores se ajustaron a los resultados obtenidos en este trabajo de tesis.

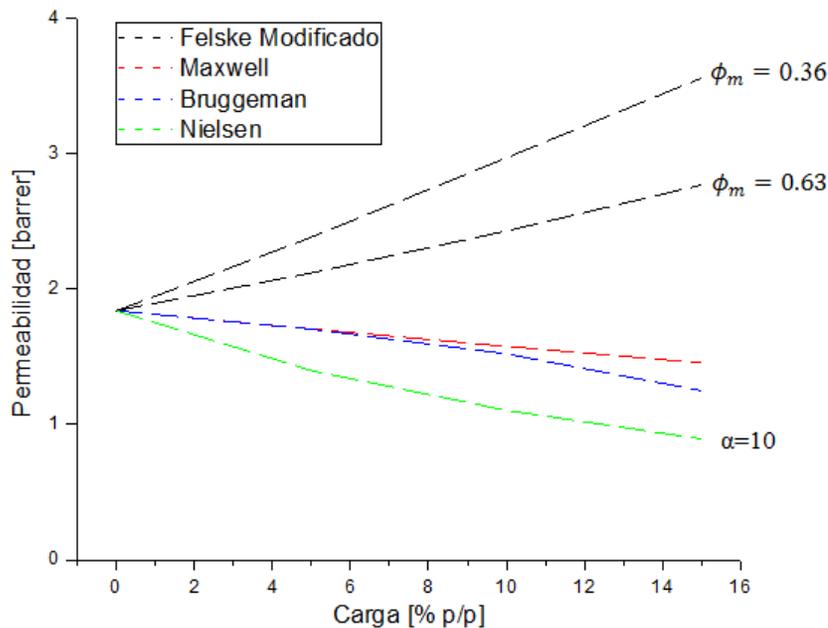


Figura 4.13: Resultados de modelos predictivos de permeabilidad en compósitos poliméricos con diferentes cargas másicas.

4.3.2. Permeabilidad al oxígeno (PO₂)

En la Figura 4.14 se presentan los resultados de permeabilidad al oxígeno (PO₂) para los nanocompuestos de PP con distintos contenidos máscicos de NSE, NSL y C20A (Figura 4.14a), y para nanocompuestos de PA6 con C30B (Figura 4.14b), ambas junto con los modelos predictivos que mejor se ajustaron a lo obtenido. En el caso de los nanocompuestos de PP con NSE prácticamente no se observan cambios en la permeabilidad. Semejantes resultados se han reportado previamente en compósitos de PP con nanopartículas esféricas de sílice de 20 y 100 nm, en donde recién al 20 %p/p se ha encontrado un aumento en la permeabilidad del 21% con respecto a la matriz [34]. Como no hay una variación en la permeabilidad al oxígeno, ninguno de los modelos descritos anteriormente se ajusta con estos resultados, ya que éstos predicen un aumento o una disminución en la permeabilidad, producto de los cambios introducidos por el material relleno incorporado. En el caso de los nanocompuestos de PP con C20A, se observa una disminución de la permeabilidad de forma lineal con el aumento máscico de estas partículas, llegando a disminuciones del 18.5 y 27.5% con cargas del 10 y 15 %p/p, respectivamente. En esta disminución, tanto el modelo de Maxwell como el del Bruggeman se ajustan a estos resultados hasta cargas del 10 %p/p, sin embargo, el modelo de Bruggeman se ajustó mejor a los resultados a mayores cargas máscicas, indicando que la incorporación de C20A en la matriz polimérica provocó un aumento en la tortuosidad al paso de moléculas gaseosas, dificultando así la transferencia de moléculas a través de ella y, en consecuencia, disminuyendo la permeabilidad. Esto es reafirmado por los resultados encontrados en la literatura, en donde la incorporación de arcilla ha reducido la permeabilidad debido a que las arcillas actúan como una superficie impermeable para los gases, por lo que éstos deben seguir un camino más largo para pasar a través de la película polimérica, en otras palabras se crea un camino más tortuoso para el gas [26, 58, 77]. Además, la geometría laminar de estas arcillas (alta razón de aspecto) favorece al aumento de la tortuosidad, disminuyendo la permeabilidad del compósito [44, 46].

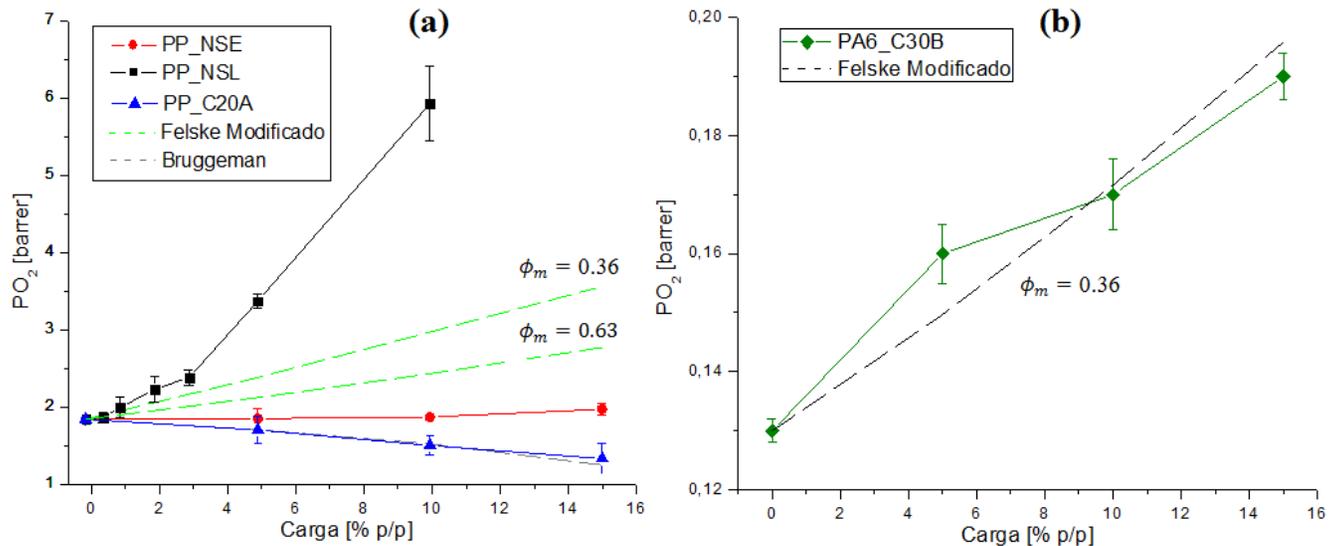


Figura 4.14: Efecto de la carga y geometría de nanopartículas sobre la permeabilidad al oxígeno (PO₂) en compósitos con diferente matrices poliméricas y modelos predictivos. (a) PP y (b) PA6.

Por otro lado, se observa que para los nanocompuestos de PP con NSL la permeabilidad aumenta considerablemente, inclusive a bajas cargas másicas de ella, llegando a un incremento del 8.5, 21.2 y 30.5% con cargas másicas del 1, 2 y 3%, respectivamente. Más aún, a mayores cargas másicas se obtuvo un incremento sorprendente en la permeabilidad del nanocompuesto, llegando a factores de 1.8 y 3.5 para las cargas del 5 y 10 %p/p de NSL, respectivamente. Con respecto a los modelos, si bien el modelo de Felske modificado para partículas laminares ($\phi_m = 0.36$) predice un aumento en la permeabilidad debido a la formación de volúmenes o espacios libres (*voids*) en la interfase partícula-polímero, por los cuales el gas permeante puede difundir con mayor facilidad, este modelo no se ajusta a los resultados obtenidos. Es posible que esto se deba a que como se tomó un valor constante de la razón entre el radio formado por el volumen libre y el radio de la partícula ($\delta = 1.45$), este valor pudiese ser mayor, con lo cual los *voids* formados en la interfase partícula-polímero podrían ser mayores. Se hace notar que este modelo no toma en consideración la formación de aglomerados, en los cuales los volúmenes libres pueden superponerse unos con otros, pudiendo inclusive formar canales preferenciales que pueden atravesar hasta completamente la película polimérica, efecto de conocido como percolación, ilustrado en la Figura 4.15. Como consecuencia, las moléculas permeantes pueden atravesar fácilmente el compuesto, explicando un aumento considerable en la permeación. Además, la geometría laminar de las partículas facilita la formación y conexión de canales, dada su alta razón de aspecto. Las imágenes TEM de la Figura 4.8b mostraron que fue posible encontrar aglomerados de hasta 1 μ m en los nanocompuestos de PP con NSL, pudiendo ayudar a la formación de estos canales preferentes. Resultados similares han sido reportados en nanocompuestos de PP, PE y poli(éter imida) con nanopartículas de sílice, en donde al aumentar la carga másica se ha observado un aumento en la permeabilidad producto de la formación de caminos preferentes para la difusión de moléculas gaseosas [2, 48, 62, 131].

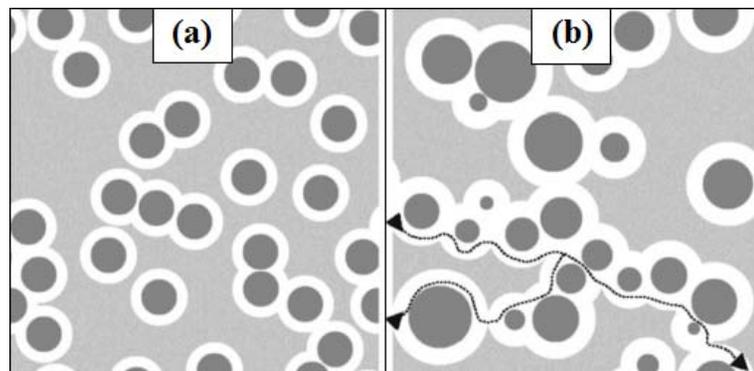


Figura 4.15: Esquema de representación de la formación de canales en matrices poliméricas por la presencia de material relleno. (a) Formación de *voids* por aglomerados de partículas. (b) Formación de canales preferentes debido al aglomerado de partículas [144].

Se hace notar que la forma de la curva obtenida de permeabilidad en los nanocompuestos de PP con SNL (Figura 4.14a) se asemeja al comportamiento de percolación eléctrica en nanocompuestos. La percolación eléctrica en nanocompuestos es un proceso en el cual se mejora drásticamente la conducción eléctrica de las matrices poliméricas debido a la presencia de una red percolada, la que presenta caminos de conducción continuos a través de la matriz polimérica, facilitando así el movimiento de electrones [145, 146], como se observa en la Figura 4.16. La particularidad de la percolación eléctrica es que estas mejoras drásticas se obtienen a bajas

cantidades másicas de material de relleno, tomando comúnmente valores cercanos entre 1 y 3 %, conocidos como umbral de percolación, definido como la concentración mínima de nanopartículas capaces de incrementar radicalmente la conductividad eléctrica [145]. Además, típicamente el efecto de percolación se observa con materiales de relleno que presentan una alta razón de aspecto (nanoláminas y nanotubos). En nanocompuestos de PP con nanotubos de carbono se ha encontrado que la conductividad eléctrica ha aumentado en ~7 órdenes de magnitud con respecto a la del PP puro al 2 %v/v (umbral de percolación) de nanotubos, debido a la formación de redes percoladas [145]. Este comportamiento análogo es observado en la Figura 4.14a, en donde después del 3 %p/p de NSL (“concentración umbral”) la permeabilidad crece considerablemente, confirmando la formación de *voids* y caminos/canales preferentes que pueden atravesar la matriz polimérica, facilitando considerablemente la difusión de gases permeantes a través de ella.

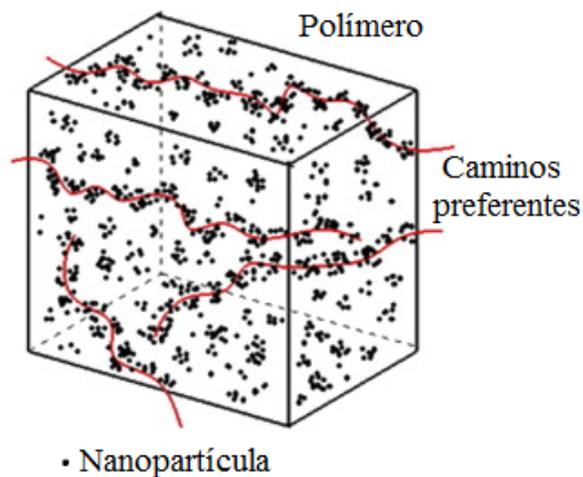


Figura 4.16: Esquema representativo de la formación de caminos preferentes en el proceso de percolación en nanocompuestos [146].

La tendencia encontrada en el aumento de la permeabilidad al oxígeno en los compósitos de PP con SNL es diferente a la disminución encontrada en los compósitos de PP con C20A (Figura 4.14a), siendo ambas partículas laminares. Posiblemente esto se debe a que las NSL forman aglomerados mayores, alcanzando tamaños de hasta $1\mu\text{m}$ (Figura 4.17b), mientras que los aglomerados observados en los compósitos de PP con C20A (Figura 4.18c) alcanzan valores de hasta $0.6\mu\text{m}$. Además, y basados en las mismas imágenes TEM de la Figura 4.19 (b y c) se observó que las NSL se encuentran mejor alineadas que las C20A en la matriz polimérica, favoreciendo a la formación de canales (percolación). Por otra parte, el análisis elemental realizado a estas partículas (Tablas 4.2 y 4.3) reveló que las SNL presentan un mayor contenido de material orgánico que las C20A (63.6 y 28.6%, respectivamente), pudiendo generar una mayor cantidad de *voids*, producto de las interacciones entre las especies surfactantes con la matriz polimérica.

Con respecto a los nanocompuestos de PA6 con C30B (Figura 4.14b), se observa un aumento del 23, 30 y 46% con un 5, 10 y 15 %p/p de arcilla, respectivamente. En estos resultados, el modelo de Felske modificado para partículas laminares se ajusta apropiadamente,

explicando que el aumento en la permeabilidad del material se debe a la formación de volúmenes libres en la interfase partícula-polímero (Figura 4.15a). Confirmando esto, las imágenes TEM de la Figura 4.11 mostraron aglomerados de hasta 300 nm, en donde se observó que los nanocompuestos con 10 %p/p presentan más aglomerados que los compósitos al 5 %p/p, consecuentemente, se espera que a medida que aumente la carga másica de arcilla, aumente la formación de aglomerados, explicando un aumento en la permeabilidad.

4.3.3. Permeabilidad al vapor de agua (WVP)

Los resultados de permeabilidad al vapor de agua (WVP) de los nanocompuestos se muestran en la Figura 4.17, en donde la Figura 4.17a muestra la WVP para los nanocompuestos de PP con distintos contenidos másicos de NSE, NSL y C20A, y la Figura 4.17b muestra la WVP de los nanocompuestos de PA6 con C30B. Ambas figuras se presentan junto con los modelos predictivos que mejor se ajustaron a los resultados.

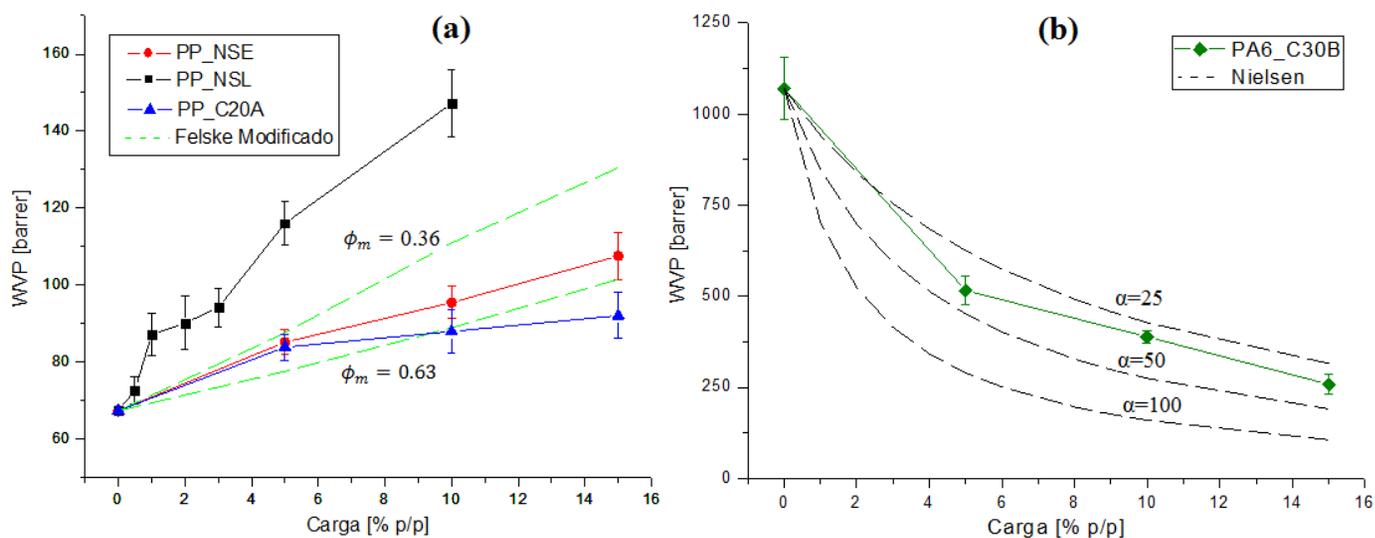


Figura 4.20: Efecto de la carga y geometría de nanopartículas sobre la permeabilidad al vapor de agua (WVP) en nanocompuestos con diferente matrices poliméricas y ajuste de modelos predictivos. (a) PP y (b) PA6.

En todos los nanocompuestos de PP se observa un incremento de la permeabilidad al vapor de agua, inclusive a bajas cargas másicas. En los nanocompuestos de PP con C20A el incremento llega hasta un 37% con un 15 %p/p de esta arcilla. La predicción de permeabilidad mediante el modelo de Felske modificado para partículas laminares ($\phi_m = 0.36$) muestra que la WVP obtenida presenta valores cercanos a bajas cargas másicas (%p/p), sin embargo, a mayores cargas másicas el modelo no se ajusta a los resultados. Este resultado es opuesto a lo obtenido en la permeación de oxígeno, lo que se puede deber a la naturaleza del gas permeante, ya que la molécula de agua es polar y en la superficie de la arcilla pueden quedar iones remanentes del intercambio iónico, más aún, las especies surfactantes también presentan cargas,

lo que aumenta la interacción con gases permeantes polares, aumentando su solubilidad, y consecuentemente su permeabilidad [112]. Entonces, si bien la arcilla C20A presenta una barrera para el oxígeno, aumentando la tortuosidad, su naturaleza polar tiene mayor importancia que su efecto en la tortuosidad, haciendo que las moléculas polares, como el agua, atraviesen la matriz más fácilmente.

En el caso de los nanocompuestos de PP con NSE, la WVP presenta incrementos de hasta 42 y 60% con cargas del 10 y 15 %p/p, respectivamente. En este caso, la predicción del modelo de Felske modificado con partículas esféricas ($\phi_m = 0.63$) subestima los resultados obtenidos, posiblemente debido a que el modelo no considera la formación de aglomerados, como los observados en la Figura 4.8a, lo que puede aumentar la difusión a través del compuesto por la formación de volúmenes libres más grandes (Figura 4.15). Además, al incorporar este modelo la interacción partícula-polímero en el parámetro δ (razón entre el radio formado por el volumen libre y el radio de la partícula), la subestimación en la permeabilidad conlleva a que la interacción partícula-polímero es menor de la que es utilizada en el modelo (ya que se obtuvieron incrementos en la permeabilidad experimentales más elevados que en el modelo), reafirmando la poca afinidad entre la sílice esférica con la matriz de PP. Asimismo, dada la superficie higroscópica de la sílice, debido a la presencia de grupos silanoles, la solubilidad de las moléculas de agua en el compuesto aumenta, incrementando la permeabilidad.

Por otra parte, y de forma análoga a lo obtenido en la permeabilidad al oxígeno, los nanocompuestos de PP con NSL muestran un aumento considerable en la WVP, observándose un incremento del 9 y 40% con cargas máxicas del 0.5 y 3%, correspondientemente. Más aún, la permeabilidad aumenta en factores de 1.7 y 2.2 con un 5 y 10 %p/p de NSL, respectivamente, en donde también el modelo de Felske modificado para partículas laminares ($\phi_m = 0.36$) subestima los resultados. En este caso, al igual que para el caso de los compósitos de PP con NSE, se utilizó un valor constante de δ (1.45), pudiendo ser los *voids* más grandes que lo referenciado en la literatura, lo cual explicaría los aumentos en las permeabilidades al vapor de agua y al oxígeno. Además, análogo a la permeabilidad al oxígeno, no se ha considerado el efecto de los aglomerados observados en la Figura 4.21b. Este aumento en la WVP es debido a la generación de volúmenes libres (semejante a lo descrito en la permeabilidad al oxígeno), produciendo una facilidad para que atraviesen gases y vapores. Además, dada la superficie higroscópica de la sílice, ésta aumenta la solubilidad, produciendo también un aumento en la permeabilidad, sin embargo, este efecto es menor en las NSL debido a que presenta menor área superficial y a la presencia del alto contenido de material orgánico (Tabla 4.2), comparada con la NSE. Se hace notar que la permeabilidad al vapor de agua también muestra un comportamiento semejante al de percolación eléctrica en nanocompuestos, en donde a cantidades máxicas por sobre el 3 %p/p de NSL (“concentración umbral”) se observa un aumento más marcado en la WVP, confirmando que el aumento de la permeabilidad se debe principalmente a la formación de canales que pueden atravesar la matriz polimérica. Otro factor que pudo haber influenciado en la subestimación de los resultados del modelo es la máxima fracción de material de relleno para partículas laminares ($\phi_m=0.36$), debido a que ese factor toma en consideración la totalidad de las partículas (tanto parte orgánica como inorgánica) y en los compósitos de PP con NSL los porcentajes añadidos son con respecto al contenido inorgánico (Tabla 4.2), en consecuencia un 5 %p/p de NSL equivale a añadir un ~ 21% de la masa total de la mezcla, por lo que las fracciones máxicas del 10 y 15% sobrepasan la fracción máxima permitida por el modelo (como fue explicado previamente).

En los nanocompósitos de PA6 con C30B se observa una disminución drástica en la WVP al aumentar las cargas másicas (Figura 4.17b), encontrándose disminuciones de hasta 63 y 76% con 10 y 15 %p/p de C30B, respectivamente. El mecanismo de que estas arcillas están actuando como barrera al paso del vapor de agua (aumentando la tortuosidad) no explica estos resultados, debido a que la permeabilidad al oxígeno mostró un aumento considerable. Esta disminución en la WVP se debe a que la policaprolactama es un polímero polar, producto de la presencia de los grupos amidas en su estructura, en donde la incorporación de material relleno disminuye considerablemente la hidrofiliidad de la matriz, disminuyendo así la solubilidad, y por consiguiente, la permeabilidad al vapor de agua se ve reducida. Previamente se encontró que la incorporación de C20A en PP aumentaba la permeabilidad al vapor de agua debido a que estas arcillas aumentaban la solubilidad del compuesto (dado que el PP es un polímero apolar), sin embargo, la gran diferencia en este caso es que la matriz de PA6 es más hidrofílica que las arcillas (y mucho más que la matriz apolar de PP), en consecuencia, al aumentar la cantidad de arcilla incorporada la permeabilidad disminuye considerablemente. Semejantes resultados se han reportados en la literatura, en donde, inclusive al 1 %p/p se ha obtenido una reducción del 17% en la WVP, llegando hasta una reducción del 73% al 5 %p/p de esta arcilla (C30B) en la misma matriz de policaprolactama [37]. También se ha reportado disminuciones considerables de permeabilidad en sistemas análogos, obteniéndose una drástica reducción del 80% en la permeabilidad de metanol (molécula polar, al igual que el agua) al 5%v/v en nanocompósitos de PA6 con montmorillonita modificada con especies surfactantes semejantes al presente en la C30B, explicando que la reducción es debido a la disminución de la solubilidad de la matriz polimérica generada por la presencia del material relleno [120].

4.4 PROPIEDADES MECÁNICAS

Para medir las propiedades mecánicas de los nanocompósitos preparados se realizaron ensayos de tracción a temperatura ambiente, obteniendo sus curvas de esfuerzo-deformación. En esta propiedad se estudia el efecto de la carga, tamaño y geometría de las nanopartículas en diferentes matrices poliméricas: PP y PA6. En concreto se estudia el módulo elástico, límite de elasticidad y deformación al quiebre. Estos resultados son comparados con los obtenidos mediante modelos predictivos, de manera de poder predecir y ayudar al entendimiento de los nanocompósitos sometidos a esfuerzos.

En la Figura 4.18 se muestran algunas curvas de esfuerzo-deformación obtenidas experimentalmente en nanocompósitos de PP (Figura 4.18a) y PA6 (Figura 4.18b). Las matrices poliméricas muestran las curvas típicas esperadas, mostrando un polímero dúctil en el caso del PP (estado blando), alcanzando una elongación de hasta ~505%, mientras que en el caso de la PA6 se observa una curva de material vidrioso, presentado una mayor resistencia mecánica que el PP y una menor elongación al quiebre (~33%). Estos comportamientos se deben principalmente a la diferencia de las temperaturas vítreas de los polímeros, trabajando por sobre ésta para el PP ($T_g = -20^{\circ}C$) y por debajo de ella en el caso de la PA6 ($T_g = 50^{\circ}C$).

En los casos de los nanocompósitos de PP con NSE y C20A y de PA6 con C30B se encontró un aumento en la pendiente de la zona lineal, especialmente en los nanocompósitos de PA6, lo que resulta en un aumento en el módulo elástico. Por otro lado, en los nanocompósitos de PP con NSL y C20A se observa que el punto de ruptura se encuentra antes de alcanzar el límite

elástico, comportamiento típico materiales de frágiles. Para el caso del PP con NSE y PA6 con C30B se muestra una pequeña zona de estiramiento dúctil posterior al punto de máximo esfuerzo, conocido como comportamiento cuasi-frágil.

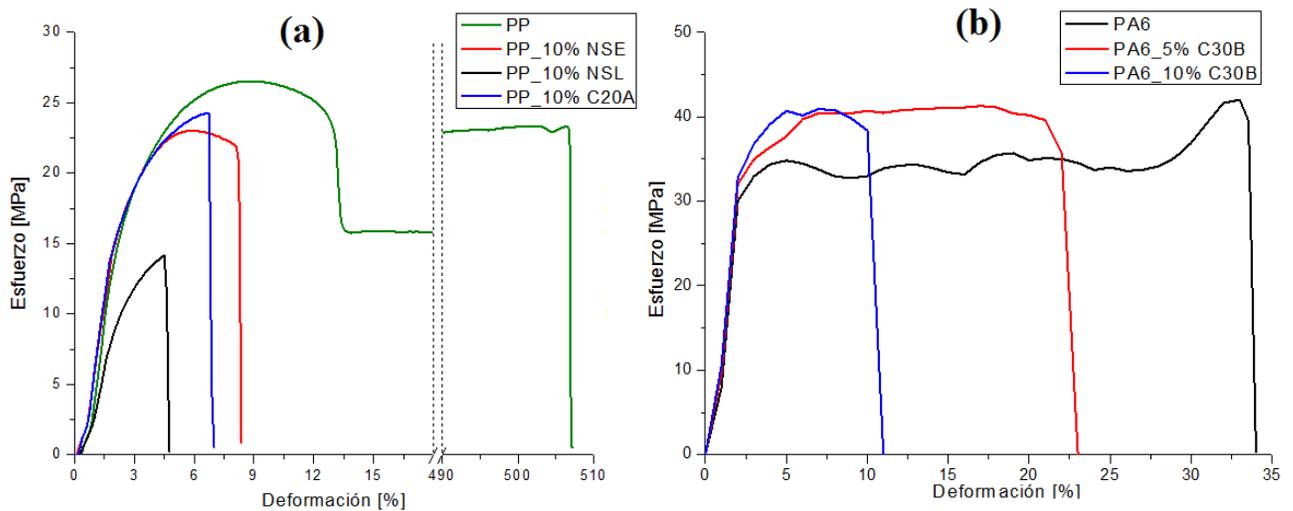


Figura 4.22: Curvas de esfuerzo-deformación obtenidas. (a) PP y nanocompuestos de PP al 10 %p/p con NSE, NSL y C20A y (b) PA6 y nanocompuestos de PA6 con C30B al 5 y 10 %p/p.

4.4.1. Módulo elástico

En la Figura 4.19 se muestran los resultados del módulo elástico obtenidos y su predicción mediante el modelo de Halpin-Tsai. En general, y a excepción de los nanocompuestos de PP con SNL, se encontró que la adición de nanopartículas aumenta el módulo elástico, reflejado en un aumento de la rigidez del material y, consecuentemente, un mayor contenido másico de nanopartículas (NSE, C20A y C30B) se traduce en un incremento de la rigidez del material.

En particular, en los compósitos de PP con NSE, el aumento en el módulo elástico no es significativo hasta cargas del 10 %p/p, pudiendo estos resultados estar en el porcentaje de error asociado a las mediciones. Sólo al 15 %p/p se observa un aumento del 22%. Esto puede deberse a que las nanopartículas esféricas tienen una baja razón de aspecto ($\alpha = 1$). Además, como estas partículas forman aglomerados, observado en las imágenes TEM del compuesto (Figura 4.8a), este efecto, por lo general, tiende a desacelerar el aumento en la rigidez del material debido a que forma agregados de tamaños micrométricos, necesiéndose mayores cantidades másicas de nanopartículas para apreciar un incremento [2]. Utilizando C20A como material relleno en PP, se obtuvo un incremento lineal del módulo elástico con el aumento de las fracciones másicas de ellas, alcanzando valores hasta de 28% con un 15 %p/p de esta arcilla. En los nanocompuestos de PA6 con C30B también se observa un incremento de la rigidez del material, aumentando el módulo elástico en 32 y 50% con cargas másicas del 5 y 10%, respectivamente. Estos aumentos en la rigidez del material se deben a la alta razón de aspecto que estas arcillas comerciales presentan [112]. Este aumento también se debe a que los nanocompuestos de PA6 con C30B mostraron una mejor dispersión de las arcillas (Figura 4.11), observándose que se forman menos aglomerados que en los nanocompuestos de PP con C20A (Figura 4.8c), permitiendo así una mejor transferencia de carga de la matriz polimérica a las arcillas [75, 80, 120]. Con respecto al

modelo de predicción de Halpin-Tsai, se encontró que para los nanocompuestos con NSE, éste sobreestima los resultados obtenidos. Esto es debido a que el modelo asume perfecta adherencia entre las partículas y el polímero, lo que es químicamente imposible aún bajo la presencia de agentes surfactantes y compatibilizantes. Para el caso de nanopartículas de relleno laminares, el modelo de Halpin-Tsai modifica ciertos parámetros [74, 135]:

$$\alpha = \frac{L}{(N - 1) \cdot d_{001} + d_s} \quad (4.1)$$

$$E_p = \left(\frac{N}{t}\right) E_s \cdot d_s \quad (4.2)$$

en donde L corresponde al largo de la nanopartícula (≈200 nm, proviniendo de las imágenes TEM de los nanocompuestos), N es el número de partículas apiladas (utilizando un valor de 15 para las C20A y 10 para las C30B, debido a una mejor dispersión en la matriz polimérica, observado en las imágenes TEM), d_{001} y d_s corresponden a la distancia interlaminares (determinada por la difracción de rayos X) y el espesor de cada lámina (1 nm), respectivamente, t es el espesor de las partículas y E_s es el módulo elástico de la sílice (400 GPa [135]). Utilizando estas modificaciones, el modelo de Halpin-Tsai también sobreestima el módulo elástico en los nanocompuestos de PP con C20A, inclusive la estimación para partículas esféricas ($\alpha = 1$) lo sobreestima, como se ha mencionado recientemente. Un factor importante de considerar es que las arcillas C20A presentan grupos surfactantes, las que mejoran la interacción partícula-polímero producto a que facilitan la transferencia de carga de la matriz polimérica a las partículas de relleno, explicando la mayor rigidez encontrada comparadas con las NSE, las que no tienen especies surfactantes en su superficie para mejorar la interacción partícula-polímero [2, 46]. En los nanocompuestos de PA6 con C30B se encontró un aumento considerable en el módulo elástico (Figura 4.19b), aumentando hasta factores de 1.32 y 1.52 con un 5 y 10 %p/p de esta arcilla. Este incremento se debe a la mejor dispersión de estas partículas en la matriz, como se observó en las imágenes TEM del compuesto (Figura 4.11). La predicción del modelo de Halpin-Tsai con $\alpha = 100$ se ajusta bien a los resultados obtenidos hasta un 5 %p/p de arcilla, mientras que al aumentar la carga másica, los resultados se asemejan más cuando la razón de aspecto disminuye a 50, confirmando lo observado en la Figura 4.11, en donde se observaron más aglomeraciones en los compuesto de PA6 al 10 %p/p (Figura 4.11b). Esto es debido porque al aumentar los aglomerados (a medida que la carga másica aumenta), el número de partículas apiladas (N) también aumenta, provocando que la razón de aspecto disminuya (ecuación 4.1), lo que conlleva a una disminución del área expuesta para una mejor transferencia de carga del polímero hacia las partículas.

Por otro lado, en el caso de los nanocompuestos de PP con NSL se observa una disminución del módulo elástico al aumentar la fracción de esta partícula incorporada, encontrándose disminuciones del 30 y 52% con cargas de 10 y 15 %p/p, correspondientemente, por lo mismo es que ningún resultado del modelo de Halpin-Tsai se ajusta a estos resultados obtenidos experimentalmente. Una explicación de estos resultados es que pueden surgir defectos en la interfaz partícula-polímero producto de tensiones internas, las que se deben a la diferencia de los coeficientes de expansión térmicos en las NSL y del polímero y al comienzo de degradación de las NSL (por el proceso de mezclado en estado fundido), en donde en los peores de los casos pueden estar presentes productos gaseosos en la interfase. Estos defectos pueden

producir pequeñas grietas cuando se realiza el ensayo de esfuerzo-deformación, en donde parte de la energía mecánica es utilizada en la formación de estas grietas, disminuyendo así el módulo elástico [147]. Se hace notar que el TGA de las NSL (Figura 4.5) mostró que la degradación térmica de las cadenas de alquilo (C_{16}) comienza a los 180 °C, temperatura por debajo de la del proceso de mezcla para el PP (190 °C), con lo cual se podrían generar grietas producto de la volatilización de pequeñas moléculas gaseosas generadas por el comienzo de la degradación de estas partículas. Hay que tomar en cuenta que los compósitos son tratados 2 veces a esta temperatura: durante el proceso de mezclado en estado fundido y durante la creación de los films para realizar las posteriores mediciones de sus propiedades. Estas grietas también pueden fomentar y/o favorecer la formación de volúmenes libres, pudiendo inclusive crear una red interconectada, confirmando los incrementos experimentales obtenidos en la permeabilidad en estos nanocompósitos. En la literatura, disminuciones en el módulo elástico ha sido reportado por Altan et al. [148] en compósitos similares de PP con nanopartículas de óxido de titanio (TiO_2) producto principalmente de una baja/mala interacción partícula-polímero, debido a que las partículas formaban aglomerados, como los que observaron en las imágenes TEM de estos nanocompósitos (Figura 4.8b). Ash et al. [149] también ha reportado disminuciones en el módulo elástico en compósitos de polimetilmetacrilato (PMMA)/alúmina producto de la formación de aglomeraciones y *voids*, los que pueden actuar como iniciadores de grietas, conduciendo a una rotura frágil prematura. También se ha encontrado similares disminuciones en compósitos de epoxy/arcilla debido a la formación de *voids* en la matriz, los que generalmente están localizados en la región interlamina de las arcillas [150]. Se hace notar que las NSL no actúan como agentes plastificantes porque aunque hayan reducido el módulo elástico, la elongación al quiebre no se ve incrementado, por el contrario, es drásticamente reducido (como se observará y explicará más adelante) [151]. Por lo tanto, la formación de *voids*, aglomeraciones y grietas en los nanocompósitos de PP con las partículas laminares de sílice son posiblemente los responsables de la disminución de su módulo elástico.

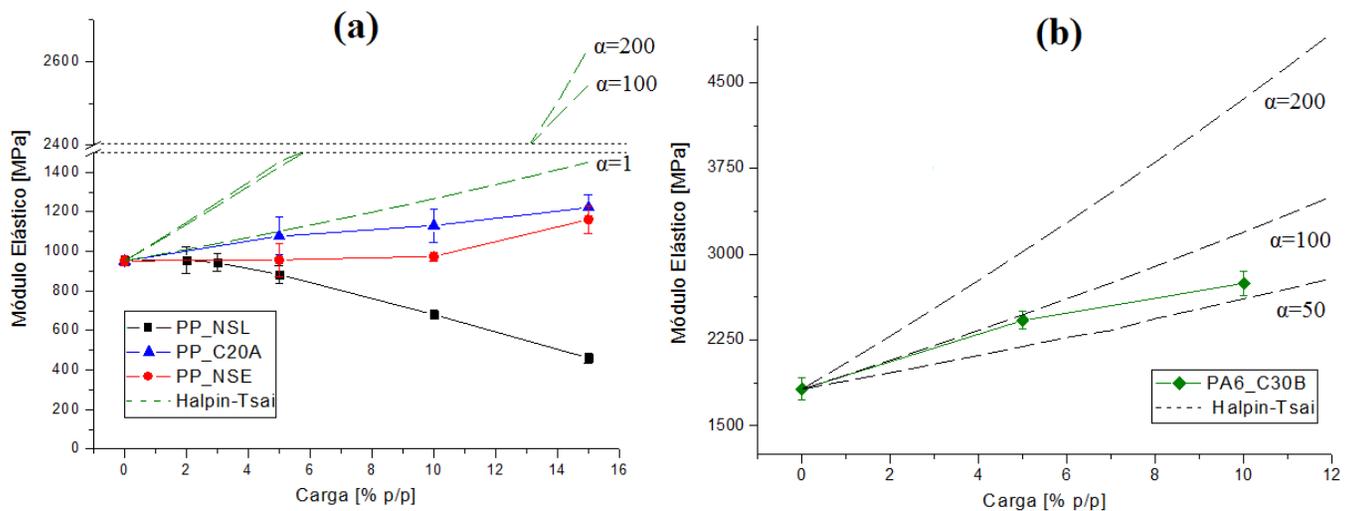


Figura 4.23: Efecto de la carga de nanopartículas sobre el módulo elástico y modelo de predicción de Halpin-Tsai. (a) PP y nanocompósitos de PP con NSE, NSL y C20A y (b) PA6 y nanocompósitos de PA6 con C30B.

4.4.2. Límite de elasticidad

Con respecto al límite de elasticidad de los nanocompuestos, mostrados en la Figura 4.20, se puede apreciar, en general, que para los nanocompuestos de PP se observa una disminución al incluir material de relleno a la matriz. Hay que tener en cuenta que en materiales frágiles, como los obtenidos de PP con NSL y C20A (Figura 4.18a), no puede ser aplicado el concepto de límite de elasticidad, debido a que no presentan una zona de deformación plástica [68], sin embargo, se presentan en la Figura 4.20a el límite máximo justo antes de la ruptura, de manera de poder comparar los resultados obtenidos. Por otro lado, en los nanocompuestos de PA6 (Figura 4.18b) se observa un incremento en el límite de elasticidad al aumentar la carga másica añadida. Estos resultados experimentales fueron comparados con los obtenidos mediante el modelo de Turcsanyi, modificando el parámetro de interacción partícula-polímero (B).

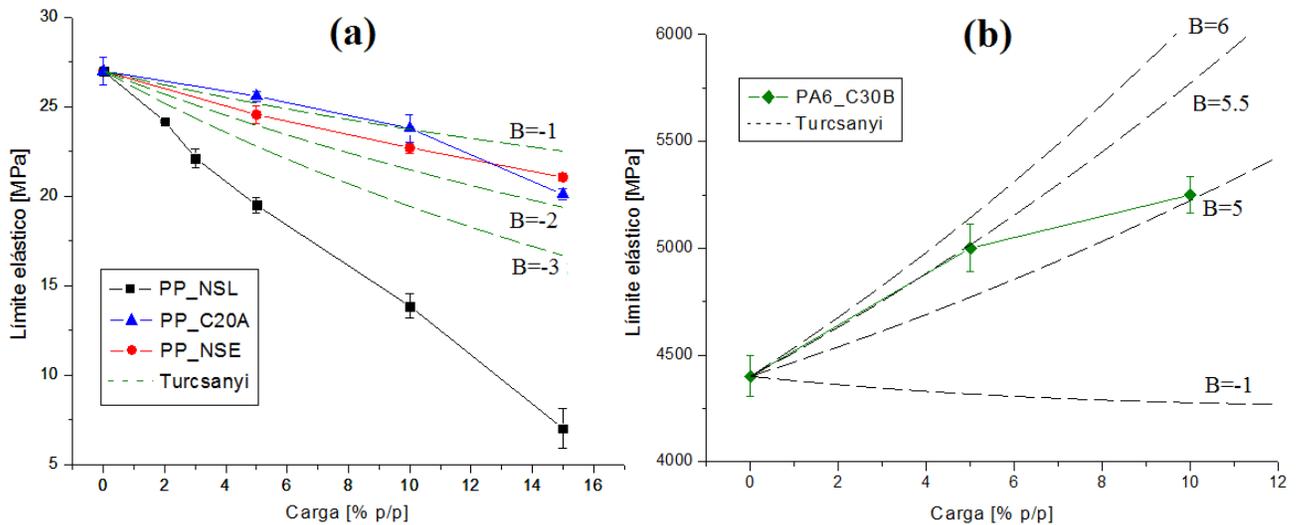


Figura 4.24: Efecto de la carga de nanopartículas sobre el límite elástico de nanocompuestos y modelo de predicción de Turcsanyi. (a) PP y nanocompuestos de PP con NSE, NSL y C20A y (b) PA6 y nanocompuestos de PA6 con C30B.

La disminución en el límite elástico en los nanocompuestos de PP con NSE es debido a la mala interacción partícula-polímero, como fue observado en la Figura 4.8a mediante la formación de aglomerados, en donde todo el esfuerzo aplicado es absorbido por la matriz polimérica [2, 78]. Por otro lado, el modelo de Turcsanyi se ajusta completamente a los resultados experimentales con $B=-1.5$ (la curva experimental queda sobrepuesta de la obtenida por el modelo para $B=-1.5$, por lo que no se observa, es por ello que se muestran los factores B de -1 y -2 , en donde claramente se observa que los resultados experimentales obtenidos del límite elástico quedan en el medio de dichas predicciones). El resultado de la predicción del modelo de Turcsanyi con $B=-1.5$ indica que existe una mala interacción partícula-polímero, como ya se había encontrado anteriormente, dado que el factor B (factor de interacción partícula-polímero) toma un valor negativo [78]. Se hace recordar que la mala interacción partícula-polímero se debe a la diferencia de polaridades entre las NSE (polares) y el PP (matriz polimérica apolar). Similares resultados en nanocompuestos de PP con nanopartículas esféricas de sílice de diferentes diámetros han sido reportados, llegando hasta una reducción del 25% al 30 %p/p de material relleno y explicando

que la disminución en el límite elástico se debe a una mala interacción partícula-polímero [34]. Comparando estos resultados con los compósitos de PP con NSL (utilizándolos sólo de modo comparativo, ya que, como se mencionó, estos compósitos resultaron en materiales frágiles, en consecuencia no tienen límite de elasticidad), se observa que estos compósitos tienen menor “límite de elasticidad” que los compósitos de PP con NSE, debido posiblemente también a una mala interacción partícula-polímero, en donde las imágenes de la Figura 4.8b también mostraron aglomeraciones, pero dado su mayor razón de aspecto que las esferas y mayor tamaño, éstos son de mayores dimensiones, reduciendo aún más la superficie de contacto con el polímero, y de esta manera, reduciendo la interacción partícula-polímero. Además, las NSL presentan una menor área específica, presentado en la Tabla 4.2. Se hace notar además que el modelo de Turcsanyi podría ajustarse con valores negativos de B a los resultados de los compósitos frágiles, confirmando la existencia de una mala interacción partícula-polímero.

En los nanocompósitos de PA6 con C30B se observa un aumento en el límite elástico de hasta un 50% al 10 %p/p de esta arcilla, lo que conlleva a que existe una transferencia del esfuerzo de la matriz polimérica hacia las nanopartículas, como se ha reportado previamente [78, 120]. Esto posiblemente se debe a la mejor dispersión que mostraron estas arcillas al ser incorporadas en la matriz de PA6, ilustradas en la Figura 4.11, obteniendo una mejor interacción partícula-polímero con respecto a los compósitos de polipropileno. Con respecto a la predicción del modelo de Turcsanyi, éste se ajusta bastante bien con $B=5.5$ hasta un 5 %p/p, ajustándose después con un valor de $B=5$. Este cambio en el parámetro B es consecuente con lo observado en la Figura 4.11, ya que se pudo observar una mayor cantidad de aglomeraciones en los compósitos al 10 %p/p que en los de 5 %p/p, lo cual disminuye la interacción partícula-polímero (B). Al contrario de lo que ocurrió en los compósitos de polipropileno, un valor positivo del parámetro B indica una mejor interacción partícula-polímero [34], en donde parte del esfuerzo aplicado es transferido a las partículas, confirmado el aumento y los resultados en el límite elástico encontrados en estos nanocompósitos de PA6.

4.4.3. Elongación al quiebre

En la Figura 4.21 se muestran los resultados obtenidos de la elongación al quiebre de todos los compósitos preparados, en los cuales se encontró una disminución en todos los casos. En todos los nanocompósitos preparados con PP (Figura 4.21a), la elongación al quiebre decrece drásticamente hasta más de un 99% con sólo un 5 %p/p de NSL, NSE y C20A. Más aún, inclusive con un 2 %p/p de NSL la elongación al quiebre se ve reducida en ~97%. En la literatura se han reportado casos semejantes de nanocompósitos de PP con nanoesferas de sílice, en donde la elongación al quiebre se ha visto fuertemente reducida a valores semejantes a los encontrados en este trabajo [2, 34, 131]. En el caso de la PA6 con C30B, la reducción en la elongación al quiebre no es tan drástica como en el caso de los compósitos de PP anteriores, sin embargo, se ha encontrado una disminución casi lineal del 30 y 67% con cargas del 5 y 10 %p/p, respectivamente. En nanocompósitos de PA6 también se ha encontrado en la literatura una reducción de la elongación al quiebre al incorporar diferentes tipos de arcillas comerciales [80, 120, 152]. La marcada disminución en el alargamiento a la ruptura en estos compósitos es debido al hecho de que las deformaciones que presentan las nanopartículas de relleno son comúnmente mucho menor que las que presentan las matrices poliméricas, de hecho el material relleno casi no presenta deformación debido a su alta dureza en comparación con la matriz polimérica. Además, estas nanopartículas restringen fuertemente el movimiento de las cadenas poliméricas cuando son sometidas a esfuerzos, impidiendo que éstas puedan alargarse, reduciendo de así la elasticidad del

material [2, 93, 152]. Este efecto se incrementa cuando no existe una buena interacción partícula-polímero, que es lo que pasa en los compósitos preparados, como se ha discutido anteriormente. Esto es concordante con que los nanocompósitos de PA6 con C30B presentaron una mejor dispersión partícula-polímero, por lo que la reducción de la elongación al quiebre no es tan drástica como la observada en los nanocompósitos de PP. La elongación al quiebre es más notorio en los compósitos de PP con SNL posiblemente producido por la presencia de *voids*, aglomeraciones y de las grietas antes mencionadas, defectos que facilitan la ruptura del material.

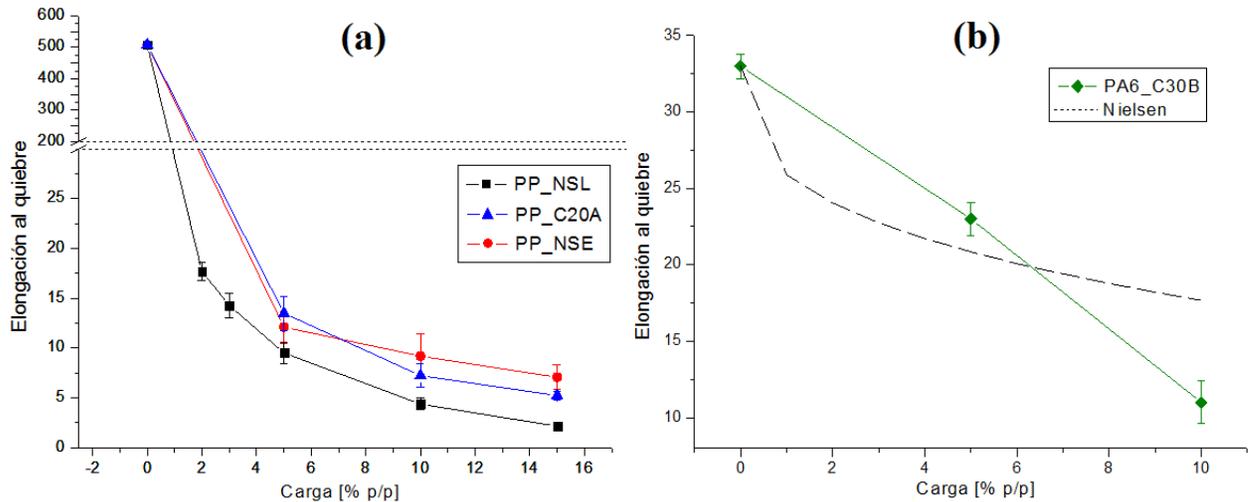


Figura 4.25: Efecto de la carga de nanopartículas sobre la elongación al quiebre de nanocompósitos. (a) PP y nanocompósitos de PP con NSE, NSL y C20A y (b) PA6 y nanocompósitos de PA6 con C30B.

Con respecto a la predicción de esta propiedad, no se ha encontrado mucho al respecto en la literatura, sin embargo, en algunos casos se ha usado como primera aproximación la fórmula de Nielsen [82]:

$$\epsilon_c = \epsilon_m (1 - \phi^{1/3}) \quad (4.3)$$

donde ϵ_c y ϵ_m corresponden a la elongación al quiebre del compósito y la matriz, respectivamente, y ϕ es la fracción volumétrica de relleno. Sin embargo, para el caso de los compósitos de PP esta predicción subestima fuertemente los resultados (motivo por el cual no se muestra en la Figura 4.21a), sin embargo, en el caso de los nanocompósitos de PA6 (Figura 4.21b) se observa un comportamiento semejante. Este modelo basa la disminución de la elongación al quiebre básicamente en la reducción del material elástico (polímero) debido a la presencia del material inelástico (material de relleno). La subestimación del modelo, sobre todo en los casos de los nanocompósitos de PP, posiblemente se deba a que no se toman en cuenta la interacción partícula-polímero ni la formación de aglomerados, factores de suma importancia en estas propiedades, como se ha determinado.

4.5 PROPIEDADES TÉRMICAS

En esta sección se estudia el efecto de la morfología de las nanopartículas, como a su vez, el efecto de la carga de las mismas sobre la estabilidad térmica, mediante la temperatura de inicio de degradación (T_{on-set}) y la temperatura de degradación máxima (T_{peak}), utilizando análisis termogravimétrico (TGA) realizado a los nanocompuestos preparados. También se estudia el efecto de las nanopartículas sobre la cristalización de las matrices poliméricas en condiciones isotérmicas, a través de microscopía óptica con luz polarizada cruzada, observando la formación de centros de nucleación y el crecimiento de esferulitas.

4.5.1. Degradación térmica

En la Tabla 4.4 se muestran los resultados obtenidos mediante TGA realizado a los nanocompuestos preparados. En general, se observa en todos los casos que a medida que la carga másica de nanopartículas aumenta, la estabilidad térmica del material también lo hace, representado en un aumento en las temperaturas T_{on-set} y T_{peak} . Tanto en los compósitos de PP como en los de PA6, se observa un incremento entre 3.4-6.4°C en la T_{on-set} y un aumento en aproximadamente 2.7-4.0°C en la T_{peak} en los compósitos con un 10 % p/p de material de relleno.

Tabla 4.4: Efecto de las nanopartículas sobre la temperatura de on-set y del peak de degradación en los nanocompuestos preparados (20°C/min y en ambiente de N₂).

Carga [%p/p]	NSE			NSL			C20A		
	T_{on-set} [°C]	T_{peak} [°C]	Residuo [%]	T_{on-set} [°C]	T_{peak} [°C]	Residuo [%]	T_{on-set} [°C]	T_{peak} [°C]	Residuo [%]
Nanocompuestos de polipropileno									
0	425.0	460.0	2.5	425.0	460.0	2.5	425.0	460.0	2.5
5	426.2	461.5	6.4	426.7	463.5	6.9	427.1	461.4	6.9
10	428.8	463.2	9.1	431.4	463.5	11.5	429.2	462.7	12.0
Nanocompuestos de policaprolactama con C30B									
0				381.0	457.3	3.2			
5				383.1	459.4	6.9			
10				384.4	461.2	12.3			

De los resultados de la Tabla 4.4 se observa el residuo final (700 °C) de los nanocompuestos coincide aproximadamente a la fracción másica de nanopartículas incorporadas. Esto indica que incorporación de las nanopartículas (NSE, NSL, C20A y C30B) no promueve la formación de coque en la degradación del polímero, por consiguiente, las mejoras en la estabilidad térmica obtenidas no pueden ser explicadas por el mecanismo de formación de una capa de coque [91, 93]. Por otra parte, en la síntesis de las nanopartículas de sílice (NSE y NSL) mediante el método sol-gel no hay presencia de metales [105], por lo que tampoco se pueden atribuir estas mejoras térmicas al mecanismo de estabilización o inhibición de radicales libres por la presencia de iones metálicos [93, 94]. En el caso de las arcillas comerciales (C20A y C30B),

dado que sufren intercambio catiónico para introducir los grupos surfactantes, tampoco debería haber presencia de metales, sin embargo, puede que queden algunos iones sódicos remanentes entre las láminas, pero su contenido es mínimo, por lo que este mecanismo de estabilización tampoco explica el aumento en la estabilización de degradación térmica en estos casos.

Por otro lado, se observó que en los nanocompuestos preparados la permeabilidad al oxígeno (Figura 4.14) y al vapor de agua (Figura 4.17) aumentó en la mayoría de los casos producto de la formación de *voids*, los que pueden formar caminos preferentes por donde los gases permeantes ven facilitados su acceso, en donde inclusive (estos canales) pueden atravesar hasta la matriz completa. Además, en los compósitos de PA6 con C30B, en donde la permeabilidad al vapor de agua se reduce, fue debido a una disminución de la solubilidad del gas permeante, no porque la presencia del material relleno haya presentado un factor de barrera, ya que su permeabilidad al oxígeno aumento notoriamente, como se discutió anteriormente. Por lo tanto, la difusión de moléculas volátiles, producidas en la degradación del material no se ve dificultada, por lo que el mecanismo de difusión obstaculizada (“efecto laberinto”) tampoco explica las mejoras en las estabilidades térmicas encontradas [2, 64, 86].

El mecanismo de nanoconfinamiento explica que las mejoras en la degradación térmica son producidas cuando la distancia entre las nanopartículas contiguas son lo suficientemente pequeñas para que retener o confinar las cadenas poliméricas en un espacio menor al diámetro de giro de estas cadenas, restringiendo de esa manera sus movimientos y dificultando así la difusión de moléculas volátiles [95]. Para determinar si este mecanismo explica las mejoras obtenidas, el promedio del radio de giro de polímeros se puede obtener mediante [153]:

$$\langle S \rangle^2 = a \cdot M^b \quad (4.4)$$

$$d = \sqrt[2]{2 \cdot \langle S \rangle^2} \quad (4.5)$$

donde $\langle S \rangle^2$ es el radio medio de giro, M es el masa molecular del polímero, a y b son contantes específicas de cada polímero y d es el diámetro promedio de giro del polímero. Para PP los valores de las constantes a y b son 0.1156 y 1.0 [153], respectivamente. Para el caso de la PA6 no se han reportados las contantes a y b , sin embargo, en la literatura se encuentra que su diámetro promedio de giro es 24 nm [154]. Utilizando las ecuaciones (4.4), (4.5) y que la masa molecular del PP utilizado es $\sim 290 \text{Kg/mol}^{-1}$, se obtiene el diámetro de giro del PP de ~ 57 nm. De las imágenes TEM obtenidas de los nanocompuestos preparados (Figura 4.8 y Figura 4.11) se observa que la distancia entre nanopartículas va desde ~ 100 nm en los casos de PP con NSL y C30B (en las zonas donde se encuentran más cercanas, en donde también se observan distancias mayores) hasta $2 \mu\text{m}$ en los casos de PP con NSE. Esto muestra que la distancia entre las nanopartículas es mucho mayor que el diámetro de giro de los polímeros utilizados, por lo tanto, no ocurre el mecanismo de nanoconfinamiento.

De esta forma, la adsorción física o química de productos volátiles en la superficie de las partículas es el único mecanismo que puede explicar las mejoras en la estabilidad térmica de los nanocompuestos preparados, ya que las moléculas volátiles, producto de la degradación del polímero, al ser adsorbidas en la superficie quedan retenidas por un tiempo, dificultando así su liberación al exterior del polímero. Al permanecer más tiempo, estas moléculas promueven las

reacciones de terminación por recombinación de radicales, requiriendo mayor energía o temperatura para ser liberadas, aumentando de esta manera la estabilidad térmica de los nanocompuestos preparados [91].

4.5.2. Cristalizaciones de PP y PA6

Finalmente se estudia el efecto de la incorporación de nanopartículas sobre la cristalización del PP y PA6 en condiciones isotérmicas, utilizando una temperatura de cristalización de 138°C y 205 °C para el PP [34] y la PA6 [37], respectivamente.

En la Figura 4.22 se muestran micrografías ópticas de cristalización del PP y compósitos de PP al 10 %p/p transcurridos 5 y 10 minutos. En todos los casos se observa claramente que la adición de nanopartículas modifica la cantidad de esferulitas, el tamaño de éstas y la rapidez de nucleación. Esto se debe a que al incorporar un material de relleno, éstos aumentan el número de centros de nucleación, y consecuentemente, aumentan el número de esferulitas [2, 35, 141]. Las NSE generan más centros de nucleación debido a que presentan mayor área superficial (Tabla 4.1). Por otro lado, las nanopartículas laminares (NSL y C20A) generan esferulitas de diámetro mucho más grandes.

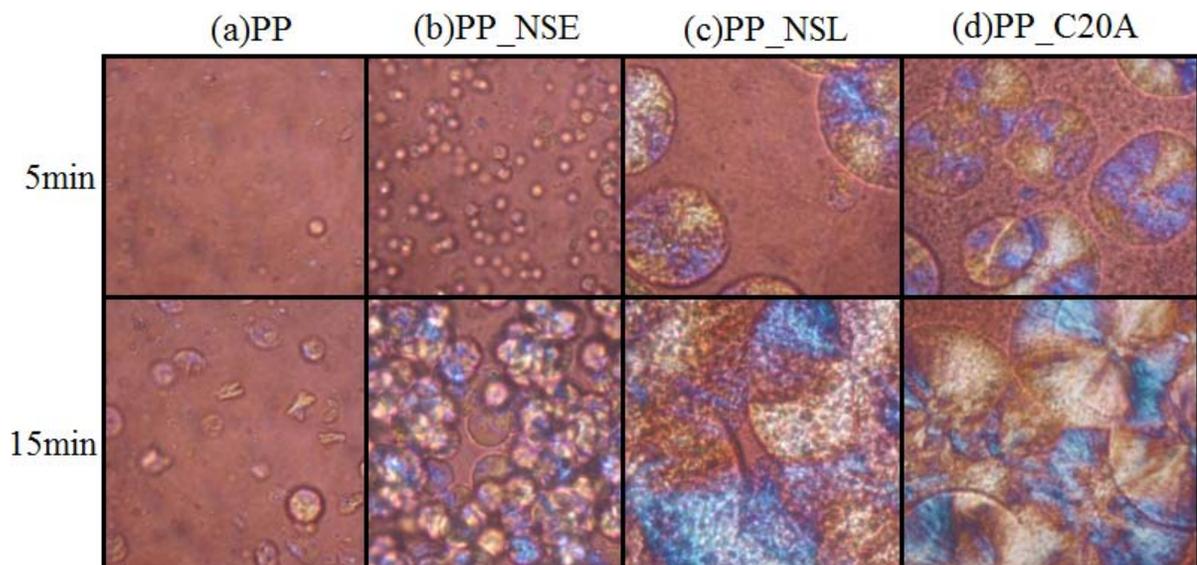


Figura 4.26: Micrografías ópticas de cristalización de PP y compósitos PP al 10 %p/p a 138°C. (a)PP_puro, (b)PP_NSE, (c)PP_NSL y (d)PP_C20A.

En la Figura 4.23 se muestra el diámetro medio de esferulitas a través del tiempo. En el caso de las NSE, el diámetro medio de las esferulitas es prácticamente del mismo tamaño que el de las esferulitas del PP puro, sin embargo, a mayores tiempos se observa que el diámetro es menor, debido a que existe una mayor cantidad de centros de nucleación, lo que limita el tamaño debido a un mayor confinamiento producido por ellas. Con respecto a las nanopartículas laminares (NSL y C20A) se tiene que el diámetro medio de esferulitas crece rápidamente, tomando grandes valores en corto tiempo, llegando a una disminución de la tasa de crecimiento

alrededor de los 20 minutos, probablemente debido al confinamiento espacial de esferulitas vecinas, reduciendo el espacio para su crecimiento [155].

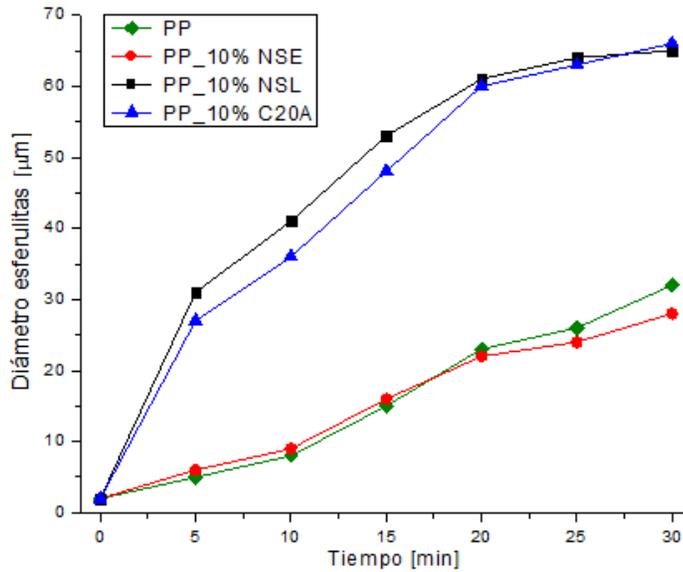


Figura 4.27: Diámetro medio de esferulitas en PP y en nanocompuestos de PP en función del tiempo.

El gran aumento en el diámetro medio de las esferulitas en las partículas laminares (NSL y C20A) se debe a su alta razón de aspecto en comparación con las esferas (baja razón de aspecto). Esto se muestra en la Figura 4.24, donde se observa que los centros de nucleación de las partículas laminares presentan una forma de dendritas al comienzo de la cristalización, obteniendo un tamaño mayor que en el comienzo de las esferulitas del caso con partículas esféricas (Figura 4.22b). Además, en la micrografía de PP_5%NSL se observa una gran forma laminar, posiblemente debido por una aglomeración de estas partículas.

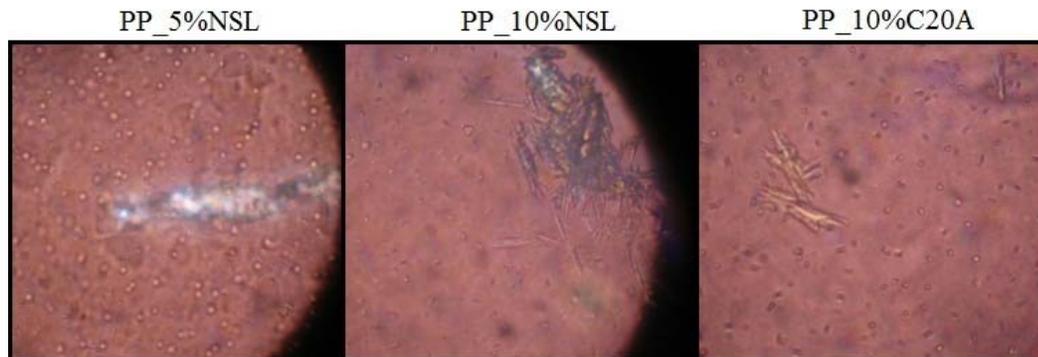


Figura 4.28: Micrografías ópticas de cristalización de compósitos de PP con partículas laminares al inicio de la cristalización.

Por otro lado, en la Figura 4.25 se muestran las micrografías ópticas de cristalización de la PA6 y sus nanocompuestos con C30B. Se observa que la adición de arcilla modifica la cristalización de la policaprolactama, reflejado en un aumento de esferulitas de menor tamaño (1 o 2 órdenes), producto a que la arcilla C30B actúa como centro de nucleación. La reducción en el tamaño de las esferulitas, al igual que en los casos de cristalización de los nanocompuestos de PP, se debe a que la presencia de material de relleno previene que los dominios cristalinos se formen debido al limitado espacio y restricciones que se le imponen a las cadenas del polímero, lo que lleva a que se formen estructuras cristalinas más pequeñas (también obstaculizadas por las esferulitas vecinales) y a la aparición de defectos en la lamela cristalina, como se observa en la diferencia de densidad entre las esferulitas de 5 y 10 %p/p de C30B. Semejantes resultados se han obtenido al agregar MMT y nanotubos de halloysita (otro aluminio-silicato) en PA6 [142]. Con respecto al diámetro medio de esferulitas a través del tiempo, ésto no fue posible de determinar debido a la elevada densidad de esferulitas y su pequeño tamaño, sin embargo, se observa que a medida que se aumenta la cantidad de material de relleno incorporado, el tamaño de éstas se ve reducido.

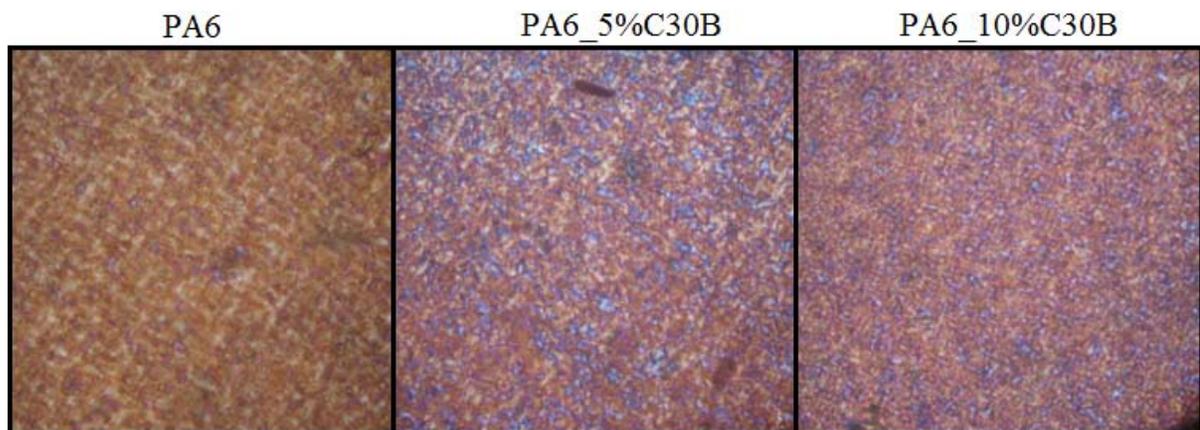


Figura 4.29: Micrografías ópticas de cristalización de PA6 y nanocompuestos PA6 con C30B (205°C, 10min).

Se hace notar que la incorporación de nanopartículas, al disminuir el tamaño de esferulitas, produce que los materiales sean más transparentes que los originales, ya que existe una menor difracción de la luz blanca [101], sin embargo, los nanocompuestos preparados resultaron más opacos en comparación con las matrices poliméricas, debido a las altas fracciones másicas de relleno utilizadas. Resultados semejantes se ha encontrado al incorporar nanopartículas de sílice en PP [34], en donde la opacidad del material aumenta.

Los resultados obtenidos indican que las propiedades finales de una matriz polimérica (barreras, mecánicas y térmicas) efectivamente se ven afectadas por la presencia de material de relleno, en este caso por la presencia de nanopartículas de sílice esféricas y laminares. Se determinó además que los factores de tamaño de partícula, morfología, fracción de relleno y afinidad partícula-polímero son de suma importancia en las propiedades finales de los nanocompuestos preparados de PP y PA6.

Capítulo 5. CONCLUSIONES

Se sintetizaron nanopartículas esféricas y laminares de sílice las que fueron utilizadas, junto con arcillas comerciales Cloisite® (C20A y C30B) en la preparación de nanocompuestos de polipropileno (PP) y policaprolactama (PA6). Se determinó, mediante imágenes TEM, que todas las nanopartículas forman aglomerados dispersados en las matrices poliméricas, en donde las partículas laminares de sílice mostraron una mejor dispersión en PP, al igual que las C30B en PA6 debido a una mejor interacción partícula-polímero por la presencia de grupos surfactantes.

Nanocompuestos de PP con partículas esféricas de sílice incrementaron levemente la permeabilidad al oxígeno, mientras que las partículas laminares de sílice mostraron un drástico aumento, llegando hasta un factor de 3.5 al 10 %p/p. En el caso de las arcillas, la C30B en PA6 también mostró un incremento del 46% al 15 %p/p, sin embargo, la C20A en PP mostró una disminución del 28% a la misma carga másica. La permeabilidad al vapor de agua también manifestó aumentos, semejantes a los encontrados en la permeabilidad al oxígeno. Estas tendencias son debido a la formación de aglomerados entre las partículas y del espacio libre interfásial, los que pueden crear caminos preferentes facilitando la difusión a través de ellos.

Con respecto a las propiedades mecánicas, la incorporación de nanopartículas aumentó la rigidez de los compósitos hasta un 22%, 28% al 15 %p/p de partículas esféricas de sílice y C20A, respectivamente, en PP y en un 50% añadiendo un 10 %p/p de C30B en PA6. Estos aumentos en la rigidez son producto del refuerzo al incorporar las partículas a la matriz polimérica. Sólo en el caso del PP con partículas de sílice laminares se obtuvo una disminución hasta del 52% al 10 %p/p, debido a las aglomeraciones y grietas en la interfaz partícula-polímero. A su vez, se encontró en todos los compósitos de PP que el límite de elasticidad disminuye hasta en un 90%. En el caso de la PA6 con C30B se encontró un aumento del 50% al 10 %p/p de esta arcilla. En la elongación al quiebre, se encontró que en todos los compósitos se ve reducido drásticamente, disminuyendo hasta en un 99% en los casos del PP y en un 67% en el caso de la PA6.

Por otro lado, se determinó que las nanopartículas incorporadas mejoran la estabilidad térmica del material, aumentando las temperaturas de inicio y máxima degradación en todos los nanocompuestos mediante el mecanismo de adsorción física o química de productos volátiles en la superficie. También se estableció que las partículas actúan como centros de nucleación en la cristalización de los polímeros, afectando sus morfologías, y encontrando que las propiedades finales dependen tanto del relleno como de los cambios en la matriz polimérica.

Los resultados de esta tesis muestran que la adición de nanopartículas inorgánicas en matrices poliméricas tiene un gran impacto en las propiedades barreras, mecánicas y térmicas en los polímeros. Además, el efecto de las nanopartículas no sólo depende de la concentración y dispersión, sino que también dependen fuertemente de su forma y de las interacciones partícula-polímero.

GLOSARIO Y NOMENCLATURA

A continuación se detallan todos los términos y simbología utilizada en este trabajo de tesis, separando entre glosario de términos y nomenclatura.

GLOSARIO DE TÉRMINOS

Término	Significado
BET	Brunaer-Emmett-Teller
CEC	Capacidad de intercambio catiónico
C20A	Cloisite 20A
C30B	Cloisite 30B
CNa⁺	Cloisite Na ⁺
EyE	Envases y Embalajes
EFSA	European Food Safety Authority
FDA	Food and Drug Administration
HDTMOS	Hexadeciltrimetoxisilano
H-T	Halpin-Tsia
i-PP	Polipropileno isotáctico
ISO	International Organization for Standardization
MMT	Montmorillonita
M-T	Mori-Tanaka
NSE	Nanopartículas de Sílice Esféricas

NSL	Nanopartículas de Sílice Laminares
PA	Poliamida
PALS	Positron Annihilation Lifetime Spectroscopy
PA6	Policaprolactama
PP	Polipropileno
PE	Polietileno
PET	Polietilentereftalato
PS	Poliestireno
PVC	Policloruro de vinilo
P_n, P_m	Cadenas poliméricas de tamaños n y m, respectivamente
R_r, R_n	Radicales de tamaños r y n, respectivamente
TGA	Análisis termogravimétrico
TEM	Microscopía de transmisión electrónica
TEOS	Tetraetilortosilicato
XRD	Difracción de rayos X

NOMENCLATURA

Notación	Significado	Unidades físicas
a^*	Diámetro molecular del gas permeante	$[\text{Å}]$
A_0, A_1, A_2, A_3, A_4 y A_5	Parámetros del tensor de Eshelby	$[\]$
C	Concentración de gas permeante	$\left[\frac{\text{mol}}{\text{m}^3}\right]$
d_{001}	Distancia interlaminar	$[nm]$
D	Coefficiente de difusividad	$\left[\frac{\text{m}^2}{\text{s}}\right]$
E	Módulo elástico; módulo de Young	$[MPa]$
E_d	Energía de activación	$\left[\frac{J}{\text{mol}}\right]$
f_v	Volumen libre fraccional	$[\]$
J_x	Flujo de gas permeante a través de una membrana polimérica	$\left[\frac{\text{mol}}{\text{m}^2 \text{ s}}\right]$
H_s	Calor de adsorción	$\left[\frac{J}{\text{mol}}\right]$
K	Coefficiente de permeabilidad	$\left[\frac{\text{mol}}{\text{m s Pa}}\right]; [barrer]$
K_r, K_c y K_m	Permeabilidades relativa, del compuesto y de la matriz, respectivamente	
PO_2	Permeabilidad al oxígeno	$\left[\frac{\text{mol}}{\text{m s Pa}}\right]; [barrer]$
S	Coefficiente de solubilidad	$\left[\frac{\text{mol}}{\text{m}^3 \text{ Pa}}\right]$
T_c	Temperatura crítica	$[^\circ\text{C}]$
T_g	Temperatura vítrea	$[^\circ\text{C}]$
$T_{\text{on-set}}$	Temperatura inicio de degradación térmica	$[^\circ\text{C}]$

T_{peak}	Temperatura de máxima degradación térmica	[°C]
t_0	Tiempo de retardo	[s]
v_f	Volumen libre específico	[]
WVP	Permeabilidad al vapor de agua	$\left[\frac{mol}{m s Pa} \right]; [barrer]$
% p/p	Porcentaje másico de relleno nanométrico	[%]
ϵ	Elongación al quiebre	[]
α	Razón de aspecto de nanopartículas	[]
β	Factor de interacción partícula-polímero	[]
δ	Razón entre el radio del volumen libre y el de partículas	[]
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	$\left[\frac{Kg}{m^3} \right]$
σ	Límite elástico	[MPa]
σ_{yc}, σ_{ym}	Límite elástico del compósito y matriz, respectivamente	[MPa]
τ	Factor de tortuosidad	[]
ϕ	Fracción volumétrica de relleno nanométrico	[]
ϕ_m	Fracción volumétrica máximo de relleno nanométrico	[]
χ_c	Fracción volumétrica de zonas cristalinas en un polímero semicristalino	[]
ψ	Fracción máxima de área transversal ocupada por un relleno nanométrico	[]

BIBLIOGRAFÍA

1. Europe, P., *Plastics – the Facts 2013: An analysis of European latest plastics production, demand and waste data*. 2013.
2. Zou, H., Wu, S., Shen, J., *Polymer/silica nanocomposites: preparation, characterization, properties, and applications*. Chemical reviews, 2008. **108**: p. 3893-957.
3. Ambiente, M.d.M., *Evaluación de impactos económicos, ambientales y sociales de la implementación de la responsabilidad extendida del productor en Chile, sector envases y embalajes*. 2012, Gobierno de Chile.
4. *Centro de Envases y Embalajes de Chile (CENEM)*. 2014 [cited 2014 09-07]; Available from: www.cenem.cl.
5. Rhim, J.-W., H.-M. Park, and C.-S. Ha, *Bio-nanocomposites for food packaging applications*. Progress in Polymer Science, 2013. **38**(10–11): p. 1629-1652.
6. Singh, R.P. and B.A. Anderson, *1 - The major types of food spoilage: an overview*, in *Understanding and Measuring the Shelf-Life of Food*, R. Steele, Editor. 2004, Woodhead Publishing. p. 3-23.
7. Mauriello, G., et al., *Antimicrobial activity of a nisin-activated plastic film for food packaging*. Letters in Applied Microbiology, 2005. **41**(6): p. 464-469.
8. Suppakul, P., et al., *Active packaging technologies with an emphasis on antimicrobial packaging and its applications*. Journal of Food Science, 2003. **68**(2): p. 408-420.
9. Singh, R.K. and N. Singh, *3 - Quality of packaged foods*, in *Innovations in Food Packaging*, J.H. Han, Editor. 2005, Academic Press: London. p. 24-44.
10. Han, J.H., Y. Zhang, and R. Buffo, *4 - Surface chemistry of food, packaging and biopolymer materials*, in *Innovations in Food Packaging*, J.H. Han, Editor. 2005, Academic Press: London. p. 45-59.
11. Rooney, M.L., *5 - Introduction to active food packaging technologies*, in *Innovations in Food Packaging*, J.H. Han, Editor. 2005, Academic Press: London. p. 63-79.
12. Wani, A.A., P. Singh, and H.C. Langowski, *Food Technologies: Packaging*, in *Encyclopedia of Food Safety*, Y. Motarjemi, Editor. 2014, Academic Press: Waltham. p. 211-218.
13. Götz, A., et al., *Food Technologies: Aseptic Packaging*, in *Encyclopedia of Food Safety*, Y. Motarjemi, Editor. 2014, Academic Press: Waltham. p. 124-134.

14. Lee, S.J. and A.T.M.M. Rahman, *Chapter 8 - Intelligent Packaging for Food Products*, in *Innovations in Food Packaging (Second Edition)*, J.H. Han, Editor. 2014, Academic Press: San Diego. p. 171-209.
15. Robertson, G.L., *7 - Packaging and food and beverage shelf life*, in *Food and Beverage Stability and Shelf Life*, D. Kilcast and P. Subramaniam, Editors. 2011, Woodhead Publishing. p. 244-272.
16. Robertson, G.L.R.G.L., *Food packaging : principles and practice*. 2013, Boca Raton, FL: CRC Press.
17. Kanekura, K., et al., *Characterization and transport properties of a novel aliphatic polyamide with an ethyl branch*. *Journal of Applied Polymer Science*, 2005. **98**(5): p. 1955-1960.
18. Plackett, D. and I. Siró, *13 - Nanocomposites for food and beverage packaging*, in *Emerging Food Packaging Technologies*, K.L. Yam and D.S. Lee, Editors. 2012, Woodhead Publishing. p. 239-273.
19. Samyn, F., et al., *Crossed characterisation of polymer-layered silicate (PLS) nanocomposite morphology: TEM, X-ray diffraction, rheology and solid-state nuclear magnetic resonance measurements*. *European Polymer Journal*, 2008. **44**(6): p. 1642-1653.
20. Sorrentino, A., G. Gorrasi, and V. Vittoria, *Potential perspectives of bio-nanocomposites for food packaging applications*. *Trends in Food Science & Technology*, 2007. **18**(2): p. 84-95.
21. Kennedy, J.F. and P.S. Panesar, *Handbook of Food Science, Technology and Engineering (Four Volume Set)*, Y.H. Hui (Ed.). *CRC Press, Taylor & Francis Group, Boca Raton, FL, USA (2006)*. *International Journal of Biological Macromolecules*, 2006. **38**(2): p. 151-152.
22. Brody, A.L.L.J.B., *Developing new food products for a changing marketplace*. 2008, London: CRC Press.
23. Ozcalik, O. and F. Tihminlioglu, *Barrier properties of corn zein nanocomposite coated polypropylene films for food packaging applications*. *Journal of Food Engineering*, 2013. **114**(4): p. 505-513.
24. Dumont, M.J.R.-V.A.E.J.P.B.M., *Barrier properties of polypropylene/organoclay nanocomposites*. *APP Journal of Applied Polymer Science*, 2007. **103**(1): p. 618-625.
25. Arora A, P.G.W., *Review: nanocomposites in food packaging*. *Journal of food science*, 2010. **75**(1).
26. Choudalakis, G. and A.D. Gotsis, *Permeability of polymer/clay nanocomposites: A review*. *European Polymer Journal*, 2009. **45**(4): p. 967-984.

27. Maier, C.C.T. *Polypropylene the definitive user's guide and databook*. 1998; Available from: <http://www.books24x7.com/marc.asp?bookid=37249>.
28. Osman, M.A., V. Mittal, and H.R. Lusti, *The Aspect Ratio and Gas Permeation in Polymer-Layered Silicate Nanocomposites*. Macromolecular Rapid Communications, 2004. **25**(12): p. 1145-1149.
29. Villaluenga, J.P.G., et al., *Gas transport properties of polypropylene/clay composite membranes*. European Polymer Journal, 2007. **43**(4): p. 1132-1143.
30. Metz, S.J., et al., *Transport of water vapor and inert gas mixtures through highly selective and highly permeable polymer membranes*. Journal of Membrane Science, 2005. **251**(1-2): p. 29-41.
31. Billmeyer, F.W., *Ciencia de los polímeros*. 2004, Barcelona: Reverté.
32. Kanekura, K.T.Y.Y.H.O.S.K.H.G.M., *Characterization and transport properties of a novel aliphatic polyamide with an ethyl branch*. APP Journal of Applied Polymer Science, 2005. **98**(5): p. 1955-1960.
33. OPITZ, V.N.D., *Estudio del Efecto de la Incorporación de Nanopartículas en Películas Poliméricas de Diferente Estructura y Morfología sobre sus Propiedades Barrera*, in *Facultad de Ciencias*. 2010, Universidad de Chile: Santiago de Chile. p. 261.
34. García, D.B., *Estudio del efecto del tamaño y funcionalidad superficial de nanopartículas de SiO₂ sobre las propiedades de nanocompósitos de polipropileno*. 2013, Universidad de Chile. p. 112.
35. Xu, T., et al., *Nucleation effect of layered metal phosphonate on crystallization of isotactic polypropylene*. Polymer Testing, 2014. **34**(0): p. 131-139.
36. Michell, R.M., et al., *Confinement effects on polymer crystallization: From droplets to alumina nanopores*. Polymer, 2013. **54**(16): p. 4059-4077.
37. Optiz, V.N.D., *Estudio del Efecto de la Incorporación de Nanopartículas en Películas Poliméricas de Diferente Estructura y Morfología sobre sus Propiedades Barrera*. 2010, Universidad de Chile: Santiago, Chile. p. 261.
38. Fornes, T.D., D.L. Hunter, and D.R. Paul, *Nylon-6 Nanocomposites from Alkylammonium-Modified Clay: The Role of Alkyl Tails on Exfoliation*. Macromolecules, 2004. **37**(5): p. 1793-1798.
39. Paul, D.R. and L.M. Robeson, *Polymer nanotechnology: Nanocomposites*. Polymer, 2008. **49**: p. 3187-3204.
40. Du, H., et al., *Influence of phase morphology and crystalline structure on the toughness of rubber-toughened isotactic polypropylene blends*. Polymer, 2014(0).
41. Azeredo, H.M.C.d., *Nanocomposites for food packaging applications*. Food Research International, 2009. **42**(9): p. 1240-1253.

42. Jeon, I.-Y. and J.-B. Baek, *Nanocomposites Derived from Polymers and Inorganic Nanoparticles*. *Materials*, 2010. **3**: p. 3654-3674.
43. Jordan, J., et al., *Experimental trends in polymer nanocomposites—a review*. *Materials Science and Engineering: A*, 2005. **393**: p. 1-11.
44. Esfandiari, A., et al., *Review of Polymer-Organoclay Nanocomposites*. *Journal of Applied Sciences*, 2008. **8**: p. 545-561.
45. Koo, J.H., *Processing of Nanomaterials*, in *Polymer Nanocomposites Processing, Characterization, and Applications*. 2006, McGraw-Hill Professional: United States. p. 61-77.
46. Olad, A., *Polymer/Clay Nanocomposites*, in *Advances in Diverse Industrial Applications of Nanocomposites*, B. Reddy, Editor. 2011, InTech: Rijeka, Croatia. p. 113-138.
47. Müller-Plathe, F., *Permeation of Polymers- A Computational Approach*, in *Laboratorium für Physikalische Chemie*. 1993, Eidgenössische Technische Hochschule Zürich: Zürich. p. 116.
48. 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**(21): p. 7519-7534.
49. Freeman, B.D., *Basis of Permeability/Selectivity Tradeoff Relations in Polymeric Gas Separation Membranes*. *Macromolecules*, 1999. **32**: p. 375-380.
50. 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.
51. Islam, M.N., et al., *Preparation and gas separation performance of flexible pyrolytic membranes by low-temperature pyrolysis of sulfonated polyimides*. *Journal of Membrane Science*, 2005. **261**(1-2): p. 17-26.
52. Choudalakis, G. and A.D. Gotsis, *Free volume and mass transport in polymer nanocomposites*. *Current Opinion in Colloid & Interface Science*, 2012. **17**(3): p. 132-140.
53. 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.
54. Lin, H. and B.D. Freeman, *Gas Permeation and Diffusion in Cross-Linked Poly(ethylene glycol diacrylate)*. *Macromolecules*, 2006. **39**: p. 3568-3580.
55. Manabe, S.-i., *Supramolecular 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.

56. 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.
57. Gheimasi, K.M., et al., *Prediction of CO₂/CH₄ permeability through Sigma-1–Matrimid®5218 MMMs using the Maxwell model*. Journal of Membrane Science, 2014. **466**(0): p. 265-273.
58. 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.
59. Pal, R., *Permeation models for mixed matrix membranes*. Journal of colloid and interface science, 2008. **317**: p. 191-8.
60. Takahashi, S., et al., *Gas barrier properties of butyl rubber/vermiculite nanocomposite coatings*. Polymer, 2006. **47**: p. 3083-3093.
61. 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.
62. Merkel, T.C., et al., *Ultrapermearable, reverse-selective nanocomposite membranes*. Science (New York, N.Y.), 2002. **296**: p. 519-22.
63. Dognac, 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.
64. Giannelis, E.P., *Polymer Layered Silicate Nanocomposites*. Advanced Materials, 1996. **8**: p. 29-35.
65. Sinha Ray, S. and M. Okamoto, *Polymer/layered silicate nanocomposites: a review from preparation to processing*. Progress in Polymer Science, 2003. **28**(11): p. 1539-1641.
66. Sinha Ray, S., et al., *New Polylactide/Layered Silicate Nanocomposites. 3. High-Performance Biodegradable Materials*. Chemistry of Materials, 2003. **15**(7): p. 1456-1465.
67. Moore, T.T. and W.J. Koros, *Non-ideal effects in organic–inorganic materials for gas separation membranes*. Journal of Molecular Structure, 2005. **739**(1–3): p. 87-98.
68. Callister, W., *Introducción a la Ciencia e Ingeniería de los Materiales*. 1995. 803.
69. Liu, S., et al., *Improving the ballistic performance of ultra high molecular weight polyethylene fiber reinforced composites using conch particles*. Materials & Design, 2010. **31**(4): p. 1711-1715.
70. Jancar, J., et al., *Current issues in research on structure–property relationships in polymer nanocomposites*. Polymer, 2010. **51**(15): p. 3321-3343.

71. 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.
72. Yuan, Q. and R.D.K. Misra, *Polymer nanocomposites: current understanding and issues*. Materials Science and Technology, 2006. **22**: p. 742-755.
73. Kumar, S.K. and R. Krishnamoorti, *Nanocomposites: Structure, Phase Behavior, and Properties*. Annual Review of Chemical and Biomolecular Engineering, 2010. **1**: p. 37-58.
74. Sheng, N., et al., *Multiscale micromechanical modeling of polymer/clay nanocomposites and the effective clay particle*. Polymer, 2004. **45**: p. 487-506.
75. Galimberti, M., V.R. Cipelletti, and M. Coombs, *Chapter 4.4 - Applications of Clay-Polymer Nanocomposites*, in *Developments in Clay Science*, B. Faïza and L. Gerhard, Editors. 2013, Elsevier. p. 539-586.
76. Fornes, T.D. and D.R. Paul, *Modeling properties of nylon 6/clay nanocomposites using composite theories*. Polymer, 2003. **44**(17): p. 4993-5013.
77. Zeng, Q.H., A.B. Yu, and G.Q. Lu, *Multiscale modeling and simulation of polymer nanocomposites*. Progress in Polymer Science, 2008. **33**(2): p. 191-269.
78. Százdi, L., A. Pozsgay, and B. Pukánszky, *Factors and processes influencing the reinforcing effect of layered silicates in polymer nanocomposites*. European Polymer Journal, 2007. **43**(2): p. 345-359.
79. Pukánszky, B., *Influence of interface interaction on the ultimate tensile properties of polymer composites*. Composites, 1990. **21**(3): p. 255-262.
80. Ra, L., *composites : effect of interaction on structure and properties*. 2004: p. 96-102.
81. Gong, F., et al., *Particle configuration and mechanical properties of poly(vinyl chloride)/montmorillonite nanocomposites via in situ suspension polymerization*. Polymer Testing, 2004. **23**(7): p. 847-853.
82. Abraham, R., et al., *Mechanical properties of ceramic-polymer nanocomposites*. eXPRESS Polymer Letters, 2009. **3**: p. 177-189.
83. Scaffaro, R. and L. Botta, *Chapter 12 - Degradation Behavior of Nanocomposite Polymer Blends*, in *Nanostructured Polymer Blends*, S. Thomas, R. Shanks, and S. Chandrasekharakurup, Editors. 2014, William Andrew Publishing: Oxford. p. 423-447.
84. 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.
85. Singh, B. and N. Sharma, *Mechanistic implications of plastic degradation*. Polymer Degradation and Stability, 2008. **93**: p. 561-584.

86. 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.
87. Khabbaz, F., A.-C. Albertsson, and S. Karlsson, *Chemical and morphological changes of environmentally degradable polyethylene films exposed to thermo-oxidation*. *Polymer Degradation and Stability*, 1999. **63**(1): p. 127-138.
88. Ray, S. and R.P. Cooney, *7 - Thermal Degradation of Polymer and Polymer Composites*, in *Handbook of Environmental Degradation of Materials (Second Edition)*, M. Kutz, Editor. 2012, William Andrew Publishing: Oxford. p. 213-242.
89. Davis, T.E., R.L. Tobias, and E.B. Peterli, *Thermal degradation of polypropylene*. *Journal of Polymer Science*, 1962. **56**(164): p. 485-499.
90. Holland, B.J. and J.N. Hay, *Thermal degradation of nylon polymers*. *Polymer International*, 2000. **49**(9): p. 943-948.
91. 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.
92. Yang, L., J.L. Thomason, and W. Zhu, *The influence of thermo-oxidative degradation on the measured interface strength of glass fibre-polypropylene*. *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing*, 2011. **42**(10): p. 1293-1300.
93. Leszczyńska, a., et al., *Polymer/montmorillonite nanocomposites with improved thermal properties*. *Thermochimica Acta*, 2007. **453**: p. 75-96.
94. 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.
95. 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.
96. Greesh, N., R. Sanderson, and Patrice C. Hartmann, *Preparation of polystyrene colloid particles armored by clay platelets via dispersion polymerization*. *Polymer*, 2012. **53**(3): p. 708-718.
97. Lv, Z., et al., *The influence of modified zeolites as nucleating agents on crystallization behavior and mechanical properties of polypropylene*. *Materials & Design*, 2010. **31**(8): p. 3804-3809.
98. Singh, J., et al., *Formation of starch spherulites: Role of amylose content and thermal events*. *Food Chemistry*, 2010. **121**(4): p. 980-989.
99. Stachurski, Z.H. and J. Macnicol, *The geometry of spherulite boundaries*. *Polymer*, 1998. **39**(23): p. 5717-5724.

100. Page, D.J.Y.S. and T.G. Gopakumar, *Properties and Crystallization of Maleated Polypropylene/Graphite Flake Nanocomposites*. Polym. J, 2006. **38**(9): p. 920-929.
101. 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.
102. 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.
103. 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.
104. Utracki, L.a. and R. Simha, *Pressure–Volume–Temperature Dependence of Polypropylene/Organoclay Nanocomposites*. Macromolecules, 2004. **37**: p. 10123-10133.
105. Brinker, C.J., Scherer, G.W., *Sol Gel Science: The Physics and Chemistry of Sol-Gel Processing*. 1990, San Diego, CA: Academic Press INC.
106. 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.
107. Silvestre, C., D. Duraccio, and S. Cimmino, *Food packaging based on polymer nanomaterials*. Progress in Polymer Science, 2011. **36**: p. 1766-1782.
108. LeBaron, P.C., Z. Wang, and T.J. Pinnavaia, *Polymer-layered silicate nanocomposites: an overview*. Applied Clay Science, 1999. **15**(1–2): p. 11-29.
109. 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.
110. Schoonheydt, R.A., *Functional hybrid clay mineral films*. Applied Clay Science, 2014. **96**(0): p. 9-21.
111. Mittal, V., *Polymer Layered Silicate Nanocomposites: A Review*. Materials, 2009. **2**: p. 992-1057.
112. Galimberti, M., V.R. Cipolletti, and M. Coombs, *Developments in Clay Science Volume 4*. Developments in Clay Science. Vol. 4. 2012: Elsevier. 201-241.
113. Chen, B. and J.R.G. Evans, *Poly(ϵ -caprolactone)–Clay Nanocomposites: Structure and Mechanical Properties*. Macromolecules, 2005. **39**(2): p. 747-754.
114. Di Maio, E., et al., *Isothermal crystallization in PCL/clay nanocomposites investigated with thermal and rheometric methods*. Polymer, 2004. **45**(26): p. 8893-8900.

115. Beyer, G., *Nanocomposites: a new class of flame retardants for polymers*. *Plastics, Additives and Compounding*, 2002. **4**(10): p. 22-28.
116. 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.
117. Sharma, S.K. and S.K. Nayak, *Surface modified clay/polypropylene (PP) nanocomposites: Effect on physico-mechanical, thermal and morphological properties*. *Polymer Degradation and Stability*, 2009. **94**(1): p. 132-138.
118. Cui, L. and D.R. Paul, *Evaluation of amine functionalized polypropylenes as compatibilizers for polypropylene nanocomposites*. *Polymer*, 2007. **48**(6): p. 1632-1640.
119. Pesetskii, S.S., S.P. Bogdanovich, and N.K. Myshkin, *Chapter 5 - Tribological behavior of polymer nanocomposites produced by dispersion of nanofillers in molten thermoplastics*, in *Tribology of Polymeric Nanocomposites (Second Edition)*, K. Friedrich and A.K. Schlarb, Editors. 2013, Butterworth-Heinemann: Oxford. p. 119-162.
120. Tamura, K., et al., *Layered silicate-polyamide-6 nanocomposites: Influence of silicate species on morphology and properties*. *Journal of Polymer Science Part B: Polymer Physics*, 2009. **47**(6): p. 583-595.
121. 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.
122. Chastek, T.T., et al., *Hexadecyl-functionalized lamellar mesostructured silicates and aluminosilicates designed for polymer-clay nanocomposites. Part I. Clay synthesis and structure*. *Polymer*, 2005. **46**: p. 4421-4430.
123. 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.
124. 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.
125. Yu, K., et al., *Synthesis of silica nanocubes by sol-gel method*. *Materials Letters*, 2005. **59**: p. 4013-4015.
126. Hench, L.L. and J.K. West, *The sol-gel process*. *Chemical Reviews*, 1990. **90**: p. 33-72.
127. Glezer, V. and O. Lev, *Sol-gel vanadium pentaoxide glucose biosensor*. *Journal of the American Chemical Society*, 1993. **115**: p. 2533-2534.
128. 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.

129. 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.
130. Pavlidou, S. and C.D. Papaspyrides, *A review on polymer-layered silicate nanocomposites*. *Progress in Polymer Science*, 2008. **33**(12): p. 1119-1198.
131. Bracho, D., et al., *Functionalization of Silica Nanoparticles for Polypropylene Nanocomposite Applications*. *Journal of Nanomaterials*, 2012. **2012**(Article ID 263915): p. 8.
132. ASTM, *ASTM D 638-00: Standard Test Method for Tensile Properties of Plastics*.
133. 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.
134. ASTM, *E96/E96M-10: Standard Test Methods for Water Vapor Transmission of Materials*.
135. Palza, H., R. Vergara, and P. Zapata, *Composites of polypropylene melt blended with synthesized silica nanoparticles*. *Composites Science and Technology*, 2011. **71**(4): p. 535-540.
136. Manitiu, M., et al., *Role of polymer-clay interactions and nano-clay dispersion on the viscoelastic response of supercritical CO₂ dispersed polyvinylmethylether (PVME)-Clay nanocomposites*. *Polymer*, 2009. **50**(15): p. 3786-3796.
137. Liu, M., et al., *Flame retardancy of poly(styrene-co-acrylonitrile) by the synergistic interaction between clay and phosphomolybdate hydrates*. *Polymer Degradation and Stability*, 2011. **96**(5): p. 1000-1008.
138. Bellucci, F., et al., *Catalytic charring-volatilization competition in organoclay nanocomposites*. *Polymer Degradation and Stability*, 2007. **92**(3): p. 425-436.
139. 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.
140. Yoon, P.J., D.L. Hunter, and D.R. Paul, *Polycarbonate nanocomposites. Part I. Effect of organoclay structure on morphology and properties*. *Polymer*, 2003. **44**(18): p. 5323-5339.
141. Rozanski, A., et al., *Shear-induced crystallization of isotactic polypropylene based nanocomposites with montmorillonite*. *European Polymer Journal*, 2009. **45**(1): p. 88-101.
142. Guo, B., et al., *Crystallization behavior of polyamide 6/halloysite nanotubes nanocomposites*. *Thermochimica Acta*, 2009. **484**(1-2): p. 48-56.
143. Sabzevari, S.A., M. Sadeghi, and A. Mehrabani-Zeinabad, *A Multi-Structural Model for Prediction of Effective Gas Permeability in Mixed-Matrix Membranes*. *Macromolecular Chemistry and Physics*, 2013. **214**(20): p. 2367-2376.

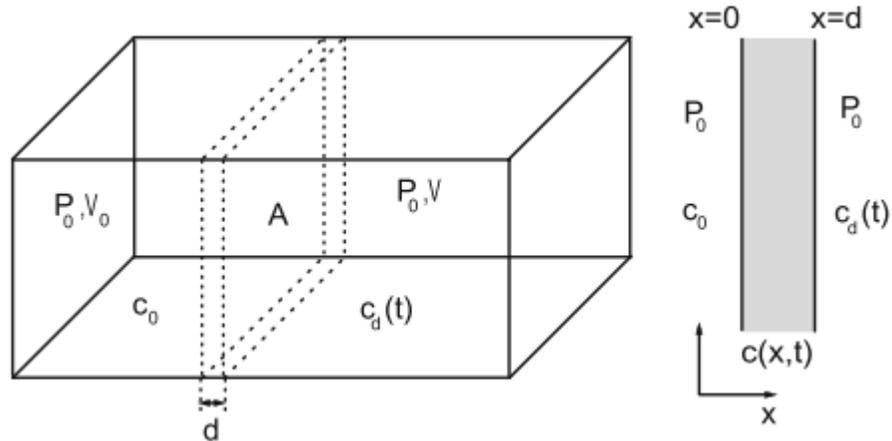
144. Petsi, A.J. and V.N. Burganos, *Interphase layer effects on transport in mixed matrix membranes*. Journal of Membrane Science, 2012. **421–422**(0): p. 247-257.
145. Garzón, C. and H. Palza, *Electrical behavior of polypropylene composites melt mixed with carbon-based particles: Effect of the kind of particle and annealing process*. Composites Science and Technology, 2014. **99**(0): p. 117-123.
146. Wen, M., et al., *The electrical conductivity of carbon nanotube/carbon black/polypropylene composites prepared through multistage stretching extrusion*. Polymer, 2012. **53**(7): p. 1602-1610.
147. Han, Z. and A. Fina, *Thermal conductivity of carbon nanotubes and their polymer nanocomposites: A review*. Progress in Polymer Science. **36**(7): p. 914-944.
148. Altan, M. and H. Yildirim, *Mechanical and Antibacterial Properties of Injection Molded Polypropylene/TiO₂ Nano-Composites: Effects of Surface Modification*. Journal of Materials Science & Technology, 2012. **28**(8): p. 686-692.
149. Ash, B.J., et al., *Mechanical properties of Al₂O₃/polymethylmethacrylate nanocomposites*. Polymer Composites, 2002. **23**(6): p. 1014-1025.
150. Bozkurt, E., E. Kaya, and M. Tanoğlu, *Mechanical and thermal behavior of non-crimp glass fiber reinforced layered clay/epoxy nanocomposites*. Composites Science and Technology, 2007. **67**(15–16): p. 3394-3403.
151. Jiang, X., et al., *The plasticizing mechanism and effect of calcium chloride on starch/poly(vinyl alcohol) films*. Carbohydrate Polymers, 2012. **90**(4): p. 1677-1684.
152. Mohanty, S. and S.K. Nayak, *Effect of clay exfoliation and organic modification on morphological, dynamic mechanical, and thermal behavior of melt-compounded polyamide-6 nanocomposites*. Polymer Composites, 2007. **28**(2): p. 153-162.
153. Zhou, Z. and D. Yan, *Mean-square radius of gyration of polymer chains*. Macromolecular Theory and Simulations, 1997. **6**(3): p. 597-611.
154. Singh, P.S. and V.K. Aswal, *Characterization of physical structure of silica nanoparticles encapsulated in polymeric structure of polyamide films*. Journal of Colloid and Interface Science, 2008. **326**(1): p. 176-185.
155. Lopes, A.C., et al., *Crystallization kinetics of montmorillonite/poly(vinylidene fluoride) composites and its correlation with the crystalline polymer phase formation*. Thermochimica Acta, 2013. **574**(0): p. 19-25.

ANEXOS

En esta última sección se detallan los desarrollos de las ecuaciones y se dan ejemplos de cómo se obtuvieron los resultados de este trabajo de tesis.

- **ANEXO A: Resolución de la difusión en películas poliméricas**

En una película polimérica, la difusión se puede obtener resolviendo el modelo mostrado en el Anexo A_1 en donde una película o membrana polimérica, de espesor d y área A separa la celda (volumen de control) en dos compartimientos a temperatura constante [26]. El gas permeante es introducido en el compartimiento de la izquierda del Anexo A_1, bajo una presión constante P_0 , mientras el flujo de gas (J_x) es medido en el comportamiento de la derecha, donde inicialmente no hay moléculas del gas permeante.



Anexo A_1: Esquema resolución de la difusión en películas poliméricas [26].

Las condiciones de borde para son:

- Condición inicial

En un comienzo $t = 0$, el volumen control se encuentra vacío, en consecuencia la membrana no contiene gas permeante.

$$c(x, t = 0) = 0 \tag{A.1}$$

- Condición de borde

Es gas permeante es introducido a la cámara del lado izquierdo en el tiempo inicial y a una presión constante. La transferencia de masa en este proceso es dominada por la difusión (etapa más lenta), por lo que controla el proceso global [49], por lo que las

concentraciones del gas permeante en las superficies de la membrana vienen descritas por la Ley de Henry

$$c(x = 0, t) = c_0 = S \cdot P_0 \quad (\text{A.2})$$

La desorción del gas al otro lado de la membrana ($x = d$) ocurre mucho más rápido que la difusión del gas a través de ella, dado la diferencia de concentración de las moléculas permeantes

$$c(x = d, t) = 0 \quad (\text{A.3})$$

Usando estas condiciones de inicio y de borde, la resolución de la ecuación (1.4) para la transferencia de masa a través de una película polimérica queda expresada como:

$$c(x, t) = S \cdot P_0 \left[1 - \frac{x}{d} - \frac{2}{\pi} \sum_{m=1}^{\infty} \frac{1}{m} \operatorname{sen} \left(\frac{m\pi x}{d} \right) \cdot \exp \left(-\frac{m^2 \pi^2 D t}{d^2} \right) \right] \quad (\text{A.4})$$

En $x = d$, el flujo de gas a través de la membrana para una dimensión, proveniente de la ecuación (1.3) queda:

$$J(x = d, t) = \frac{D \cdot S \cdot P_0}{d} \left[1 + \sum_{m=1}^{\infty} 2 \cos(m\pi) \cdot \exp \left(-\frac{m^2 \pi^2 D t}{d^2} \right) \right] \quad (\text{A.5})$$

En estado estacionario ($t \rightarrow \infty$), la ecuación (A.5) se transforma en:

$$J_{\infty}(x = d) = DS \cdot \frac{P_0}{d} \quad (\text{A.6})$$

El producto DS corresponde al coeficiente de permeabilidad, K . La permeabilidad puede medirse directamente utilizando la resolución del modelo planteado (Anexos B), utilizando el método de “*tiempo de retardo*” [26]. Por otra parte, los coeficientes de solubilidad y difusividad dependen del gas permeante y del polímero, existiendo diferentes teorías al respecto, siendo la “*Teoría del Volumen Libre*” la más importante [26, 52].

- **ANEXO B: Método del tiempo de retardo**

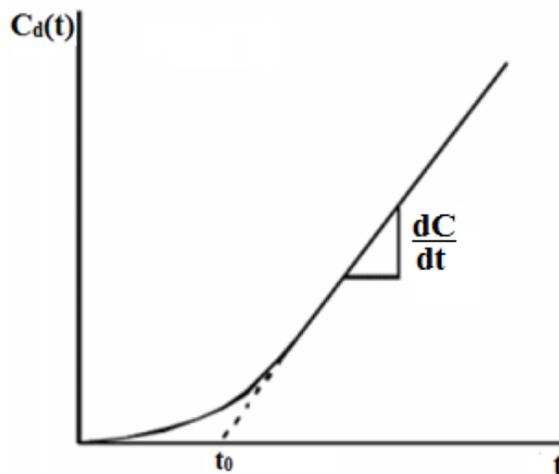
Para obtener la permeabilidad de un polímero, se utilizó el método del “*tiempo de retardo*”. Para ello, se integra la ecuación (A.5) sobre una cámara cerrada de volumen V , como se muestra en el Anexo A_1 de esta forma la concentración al lado de desorción de la membrana (lado derecho) se expresa:

$$c(x = d, t) = c_d = \frac{A P_0 D S}{V d} \cdot K \cdot (t - t_0) \quad (\text{B.1})$$

En donde:

$$t_0 = \frac{d^2}{6D} \quad (\text{B.2})$$

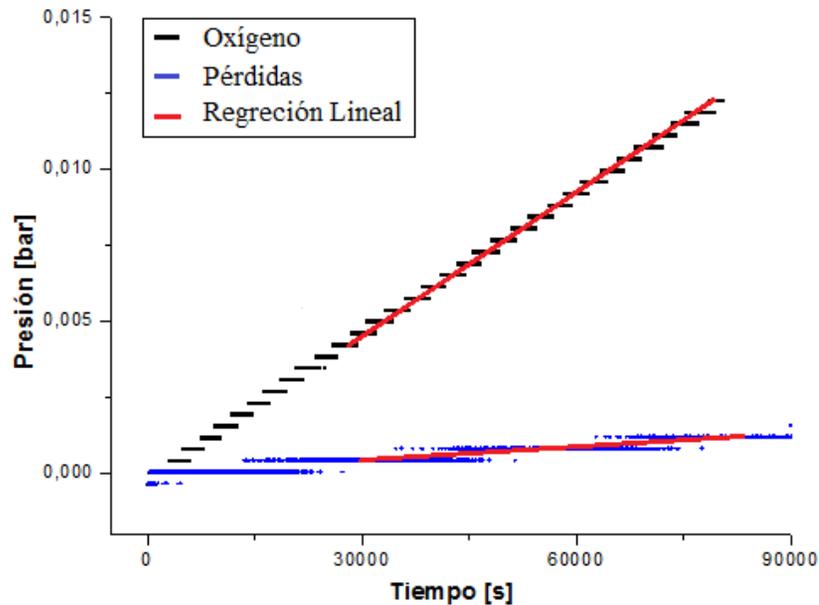
Este tiempo característico t_0 es una medida del tiempo requerido para alcanzar el estado de flujo estacionario, el que es conocido como “*tiempo de retardo*”. De esta manera, realizando el gráfico de concentración vs. tiempo (c_d vs. t) por un tiempo lo suficientemente largo hasta obtener una respuesta lineal (estado estacionario), se puede determinar el tiempo de retardo y el coeficiente de difusión D . Además, la pendiente de este gráfico entrega la permeabilidad ($D \cdot S$), y en consecuencia también se puede obtener el coeficiente de solubilidad (S) [26].



Anexo B_1: Diagrama c_d vs. t típico para mediciones experimentales de permeabilidad [26].

- ANEXO C: Obtención de permeabilidad

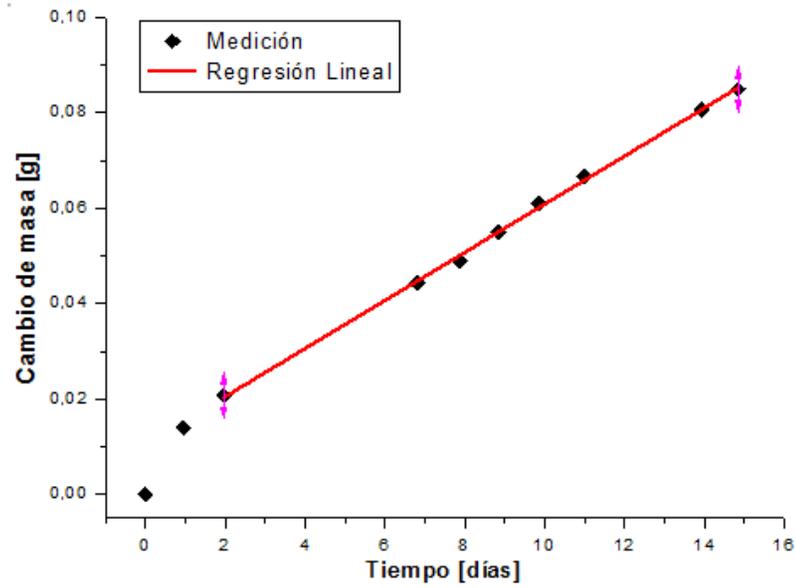
Para el cálculo de la permeabilidad al oxígeno, se utilizó el método del “*tiempo de retardo*”, para ello se obtuvieron curvas de presión vs. tiempo, como se ilustra a continuación:



Anexo C_1. Curva de permeación de oxígeno obtenido en celda de permeación.

Mediante la obtención de la curva mostrada en Anexo C_, se obtiene la variación de la presión de oxígeno en el tiempo, a la vez la curva de pérdidas, la que corresponde al cambio de presión debido a fugas en el equipo. Los datos finales utilizados se obtienen al restar la pendiente obtenida mediante regresión lineal de las curvas de pérdidas a la de oxígeno, y reemplazando en la ecuación (3.2) se calcula la permeación del film. Cabe hacer notar que cada medición demora 2 días y se repitió 5 veces la medición de cada medición.

En el caso de la permeabilidad al vapor de agua, se utilizó el método del vaso seco, en donde se obtiene el cambio de masa debido a la a permeación es adsorbido por un agente secante, obteniéndose la siguiente curva:



Anexo C_2. Curva de WVP obtenido obtenida por el método del vaso seco.

La curva del Anexo C_2 es obtenida experimentalmente, en donde la pendiente de la regresión lineal da el cambio de masa en el tiempo, y utilizando la ecuación (3.3) se obtiene la permeabilidad al vapor de agua. Estas mediciones se realizaron por 15 días y se repitieron las mediciones 5 veces.