



UNIVERSIDAD DE CHILE

FACULTAD DE CIENCIAS FÍSICAS Y MATEMÁTICAS

DEPARTAMENTO DE INGENIERÍA QUÍMICA Y BIOTECNOLOGÍA

ESTUDIO DEL EFECTO DE LA ADICIÓN DE CNT SOBRE LAS  
PROPIEDADES DE MATRICES DE POLIPROPILENO

**MEMORIA PARA OPTAR AL TÍTULO DE INGENIERO CIVIL QUÍMICO**

**JUAN RAMÓN RIQUELME IRIZAR**

**PROFESOR GUÍA:**

RAÚL QUIJADA ABARCA

**MIEMBROS DE LA COMISIÓN:**

HUMBERTO PALZA CORDERO

PATRICIO JORQUERA ENCINA

SANTIAGO DE CHILE

2015

RESUMEN DE LA MEMORIA PARA OPTAR  
AL TÍTULO DE: Ingeniero Civil Químico  
POR: Juan Ramón Riquelme Irizar  
FECHA: 08/06/2015  
PROFESOR GUIA: Raúl Quijada Abarca

## **ESTUDIO DEL EFECTO DE CNT EN LAS PROPIEDADES DE MATRICES DE POLIPROPILENO**

El presente trabajo se centra en el desarrollo de nanocompuestos poliméricos a base de polipropileno (PP) con nanotubos de carbono (CNT), mediante mezclado en estado fundido. Se estudia el efecto sobre el torque, propiedades térmicas, mecánicas, barrera y de conductividad eléctrica de cuatro matrices de PP de diferentes pesos moleculares y procedencias, al adicionar cargas de 2%, 5% y 10% en peso de CNT de origen comercial. En una segunda etapa, se preparan nanocompuestos utilizando la matriz de PP que presenta las mejores propiedades y CNT con propiedades magnéticas, sintetizados a partir de ferroceno (por medio del método de deposición química de vapor). Con estos, se busca analizar si el origen de los CNT tiene un efecto sobre las propiedades de los nanocompuestos, y verificar si efectivamente las propiedades magnéticas de las partículas son adquiridas por la matriz, al adicionar pequeñas concentraciones de estas.

Los resultados obtenidos muestran que las matrices de menor peso molecular (PP<sub>met</sub> y PP2621) poseen un menor umbral de percolación, una disminución más drástica de la permeabilidad al oxígeno, un aumento en el módulo de Young y una disminución marcada en la deformación a la rotura al adicionar CNT de origen comercial, con respecto a las matrices de mayor peso molecular (PP1310 y PP0130).

La adición de CNT con partículas que presentan propiedades magnéticas modifica la naturaleza diamagnética de la matriz transformándola en un compuesto ferromagnético, el cual presenta una magnetización de saturación máxima de 2.7 [emu/g] y una coercitividad cercana a los 500 [Oe] para el 6% de carga. Por su parte, las propiedades térmicas, mecánicas y de conductividad eléctrica de estos nanocompuestos magnéticos no presentan diferencias sustanciales a las observadas por lo compuestos preparados con CNT de origen comercial.

Por lo tanto, se logró concluir que la matriz utilizada para la preparación de nanocompuestos de PP con CNT tiene un importante efecto sobre las propiedades de estos. Además, se observó que las propiedades magnéticas de los CNT sintetizados a partir de ferroceno pueden ser traspasadas a los nanocompuestos, sin variar significativamente las propiedades en estudio.

*A mi familia, y especialmente a mi papá  
por cumplir su sueño de toda la vida*

## AGRADECIMIENTOS

Agradezco a Dios por acompañarme durante estos 7 años de estudios que culminan en esta tesis, y por cada una de las oportunidades, desafíos, alegrías, penas, fracasos y triunfos que acompañaron mi paso por la Universidad. Espero que el Señor me ilumine y guíe mis pasos en cada uno de los caminos que emprenda profesionalmente, y que mi vida sea un fiel reflejo de lo que Él hubiese hecho en mi lugar.

Agradezco a mi familia, en especial a mis papás por ser un pilar fundamental en mi vida, brindarme la posibilidad de estudiar en la Universidad de Chile, y por el amor y apoyo que demuestran día a día en cada uno de sus actos. A mi hermana, la Cote, por ser una aliada incondicional en todas las situaciones e impulsarme en mis proyectos. Al Pato por sus consejos, alegría y cariño que demuestra. A Vicentito, por alegrarme la vida en este último tramo y ayudarme a escribir la tesis rápido. Y a la Oli, por ser mi segunda mamá, preocuparse por mí y rezarle a San Judas Tadeo para que me fuera bien.

A mis profesores que fueron parte de mi formación profesional, en especial al profesor Raúl Quijada por ser mi guía, por confiar en mí en este proyecto y por la preocupación y entrega que demostró durante este proceso. Al profesor Humberto Palza y Patricio Jorquera por formar parte de mi comisión y por los comentarios entregados. Y al profesor Francisco Santa María (Q.E.P.D) por mostrarme su actitud frente a la vida.

Al profesor Carlos Bergmann, por permitirme ir a realizar parte de mi trabajo de título en el laboratorio LACER de la Universidad Federal Rio Grande do Sul, y a mis compañeros del laboratorio, en especial a Luiz por acogerme en su casa y ayudarme en todo lo que necesitara durante mi estadía en Brasil.

A mis amigos del laboratorio de polímeros por la buena onda y disposición a ayudarme durante este último año, y por hacer que el trabajo de tesis fuese más ameno y alegre. Le doy las gracias de forma especial a Juanito, al parcerero Cristhian y a Darío por enseñarme a utilizar los equipos del laboratorio y ayudarme en todas las dudas que se me presentaron a lo largo de este camino.

Finalmente, quiero agradecer mis amigos de la vida, especialmente a Marcelo, Maca, Felipe, Julio, Rafa, Diego y Nico por todos los momentos vividos hasta ahora, por permitirme formar parte de sus vidas y aprender de ustedes. A mis compañeros de generación, en especial a Ángelo, Gus y Pili, por hacer que estos años fueran diferentes y ayudarme en mi formación profesional. Y a la Bárbara, por ser mi compañera durante este último año y medio, por aguantarme y darme siempre una palabra de aliento, además de todo el amor y los momentos de felicidad que me ha entregado.

## TABLA DE CONTENIDO

<b>Capítulo 1.- INTRODUCCIÓN</b> .....	1
1.1 ANTECEDENTES GENERALES.....	1
1.2 NANOCOMPÓSITOS POLIMÉRICOS.....	2
1.2.1 Polipropileno .....	3
1.2.2 Nanopartículas .....	5
1.3 MOTIVACIÓN .....	8
1.4 PROPIEDADES DE INTERÉS.....	9
1.4.1 Reología de Polímeros en Estado Fundido .....	9
1.4.2 Propiedades Mecánicas.....	10
1.4.3 Propiedades de Barrera .....	12
1.4.4 Propiedades Térmicas .....	14
1.4.5 Percolación Eléctrica .....	15
1.4.6 Propiedades Magnéticas .....	16
<b>Capítulo 2.- OBJETIVOS</b> .....	19
2.1 OBJETIVO GENERAL.....	19
2.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS .....	19
<b>Capítulo 3.- FASE EXPERIMENTAL</b> .....	20
3.1 MATERIALES .....	20
3.1.1 Matrices Poliméricas.....	20
3.1.2 Nanotubos de Carbono .....	20
3.1.3 Reactivos Para Síntesis de Nanotubos de Carbono .....	21
3.2 METODOLOGÍA.....	21
3.2.1 Preparación de Nanocompósitos .....	21
3.2.2 Preparación de Placas para Análisis.....	22
3.2.3 Síntesis de Nanotubos de Carbono .....	22
3.3 TÉCNICAS DE CARACTERIZACIÓN .....	23
3.3.1 Espectroscopía Raman .....	23
3.3.2 Difracción de Rayos X .....	24
3.3.3 Microscopía de Transmisión Electrónica (TEM) .....	24
3.3.4 Microscopía Electrónica de Barrido (SEM).....	24
3.4 ANÁLISIS DE PROPIEDADES .....	24
3.4.1 Propiedades Reológicas .....	24

3.4.2	Propiedades Térmicas y Cristalinidad .....	25
3.4.3	Ensayo de Tracción .....	25
3.4.4	Ensayo de Permeabilidad .....	25
3.4.5	Ensayo de Conductividad Eléctrica .....	26
3.4.6	Propiedades Magnéticas .....	26
<b>Capítulo 4.- RESULTADOS Y DISCUSIONES .....</b>		<b>27</b>
4.1	SELECCIÓN DE LA MATRIZ POLIMERICA .....	27
4.1.1	Torque Aplicado en Polímeros Fundidos .....	27
4.1.2	Propiedades Térmicas .....	31
4.1.3	Propiedades Mecánicas .....	32
4.1.4	Propiedades de Barrera .....	39
4.1.5	Conductividad Eléctrica .....	41
4.2	SÍNTESIS Y CARACTERIZACIÓN DE CNT SINTETIZADOS A PARTIR DE FERROCENO .....	44
4.2.1	Caracterización por Espectroscopía Raman.....	44
4.2.2	Caracterización por Rayos X.....	45
4.2.3	Análisis de Propiedades Magnéticas.....	47
4.3	EFFECTO DE LOS CNT SINTETIZADOS PARTIR DE FERROCENO SOBRE LA MATRIZ PP2621 .....	49
4.3.1	Propiedades Mecánicas .....	49
4.3.2	Conductividad Eléctrica .....	51
4.3.3	Propiedades Térmicas .....	52
4.3.4	Propiedades Magnéticas .....	53
<b>Capítulo 5.- CONCLUSIONES .....</b>		<b>57</b>
<b>GLOSARIO Y NOMENCLATURA.....</b>		<b>58</b>
	GLOSARIO DE TÉRMINOS .....	58
	NOMENCLATURA .....	59
<b>BIBLIOGRAFÍA.....</b>		<b>61</b>
<b>ANEXOS .....</b>		<b>70</b>
	ANEXO A: Cálculo de la Cristalinidad .....	70
	ANEXO B: Cálculo de la Permeabilidad al O <sub>2</sub> .....	71
	ANEXO C: Medición de la Conductividad Eléctrica .....	72

## ÍNDICE DE TABLAS

Tabla 1. Peso molecular de las matrices de PP a utilizar.....	27
Tabla 2. Resumen de propiedades térmicas de las matrices de PP utilizadas.....	32
Tabla 3. Umbrales de percolación y conductividad eléctrica. ....	43
Tabla 4. Umbrales de percolación variando el tipo de CNT.....	52
Tabla 5. Resumen de las propiedades térmicas de los diferentes nanocompuestos. ....	52
Tabla 6. Parámetros magnéticos de los nanocompuestos preparados con CNT <sub>ferr</sub> ....	55

## ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 1. Principales plásticos comercializados y sus usos más comunes .....	1
Figura 2. Esquema de polimerización del polipropileno .....	4
Figura 3. Estructuras del polipropileno .....	4
Figura 4. Estructuras alótropas a partir del grafeno. (a) Fullerenos; (b) CNT; (c) Grafito .....	5
Figura 5. Tipos de nanotubos de carbono.(a) CNT de pared simple; (b) CNT de pared múltiple .....	6
Figura 6. Mecanismos de crecimiento de los CNT. ....	7
Figura 7. Deformación de un material por acción de una fuerza $f$ actuando en el plato superior.....	9
Figura 8. Comportamientos del ensayo de esfuerzo vs. Deformación .....	11
Figura 9. Esquema de difusión de gases según la teoría de volúmenes libres .....	13
Figura 10. Esquema de difusividad en nanocompuestos .....	13
Figura 11. Esquema de esferulita .....	15
Figura 12. Susceptibilidad de materiales. (a) Diamagnéticos; (b) Paramagnéticos; .....	17
Figura 13. Ciclo de histéresis para un material ferromagnético . ....	18
Figura 14. Estructura química del dicitropentadienil hierro o ferroceno.....	21
Figura 15. Imagen del reactor para sintetizar nanotubos de carbono a partir de ferroceno.....	22
Figura 16. Esquema del montaje experimental de la síntesis de nanotubos . ....	23
Figura 17. Efecto del peso molecular del PP en el torque aplicado. ....	28
Figura 18. Efecto de la adición de carga a la matriz en el torque realizado por el equipo.....	29
Figura 19. Imágenes TEM de la dispersión de CNT al 5% en peso en las matrices de PP.....	30

Figura 20. Curvas de Esfuerzo vs. Deformación para las matrices poliméricas. ....	33
Figura 21. Dependencia de la deformación a la rotura con el peso molecular. ....	34
Figura 22. Dependencia del Módulo de Young con la cristalinidad. ....	35
Figura 23. Curvas esfuerzo-deformación con la adición de carga. (a)PP <sub>metr</sub> , (b) PP2621, (c) PP1310 y (d) PP0130. ....	36
Figura 24. Efecto de la adición de CNT <sub>com</sub> en el módulo de Young. (a)Ajuste con razón de aspecto $\alpha = 600$ , (b) ajuste con razón de aspecto $\alpha$ entre 1 y 2. ....	37
Figura 25. Efecto de la deformación a la rotura con la adición de nanopartículas. ..	38
Figura 26. Efecto de la cristalinidad en la permeabilidad al O <sub>2</sub> . ....	39
Figura 27. Efecto de la adición de CNT <sub>com</sub> en la permeabilidad al O <sub>2</sub> . ....	41
Figura 28. Efecto en la conductividad eléctrica de la adición de CNT <sub>com</sub> a matrices de polipropileno. ....	42
Figura 29. Espectro de Raman obtenido de los CNT sintetizados por medio de la DQV a partir de ferroceno. ....	44
Figura 30. Patrón de difracción de rayos X de los CNT sintetizados. ....	45
Figura 31. Imágenes SEM de los CNT sintetizados a partir de ferroceno. ....	46
Figura 32. Grupos químicos posibles en la superficie de la sílice. ....	47
Figura 33. Curva de histéresis de los CNT con magnetita y hierro metálico. ....	48
Figura 34. Efecto de la carga en el módulo de Young utilizando diferentes nanotubos de carbono. ....	49
Figura 35. Efecto de la adición de CNT en la deformación a la rotura utilizando distintos nanotubos. ....	50
Figura 36. Variación de la conductividad eléctrica con la carga de CNT de distinto origen. ....	51
Figura 37. Representación de la formación de cristales sobre nanotubos de carbono .....	53
Figura 38. Magnetización de la matriz y los nanocompósitos para distintas cargas de CNT magnéticos. ....	54

# Capítulo 1.- INTRODUCCIÓN

## 1.1 ANTECEDENTES GENERALES

Durante los últimos años, los polímeros han sido un factor clave en la innovación y han contribuido al desarrollo y progreso de la sociedad. De acuerdo al último estudio realizado por *Plastics Europe*, la producción mundial de plásticos en 2013 se elevó a 299 millones de toneladas, lo que significa un aumento del 3.9 % en comparación con 2012, proyectándose un crecimiento cercano a un 2% para el 2014 y 2015 [1].

Las variadas propiedades que estos materiales presentan, así como su capacidad de procesamiento y bajo costo, hacen que sean muy versátiles, por lo que sus campos de aplicación son numerosos y variados, reemplazando algunos materiales tradicionales que son de mayor costo y menos adaptables a nuevas aplicaciones. En la Figura 1 se pueden ver los principales materiales plásticos comercializados en el mundo y sus usos más comunes, siendo los rubros más destacados la industria automotriz, eléctrica y electrónica, envase y embalaje, construcción, entre otras.

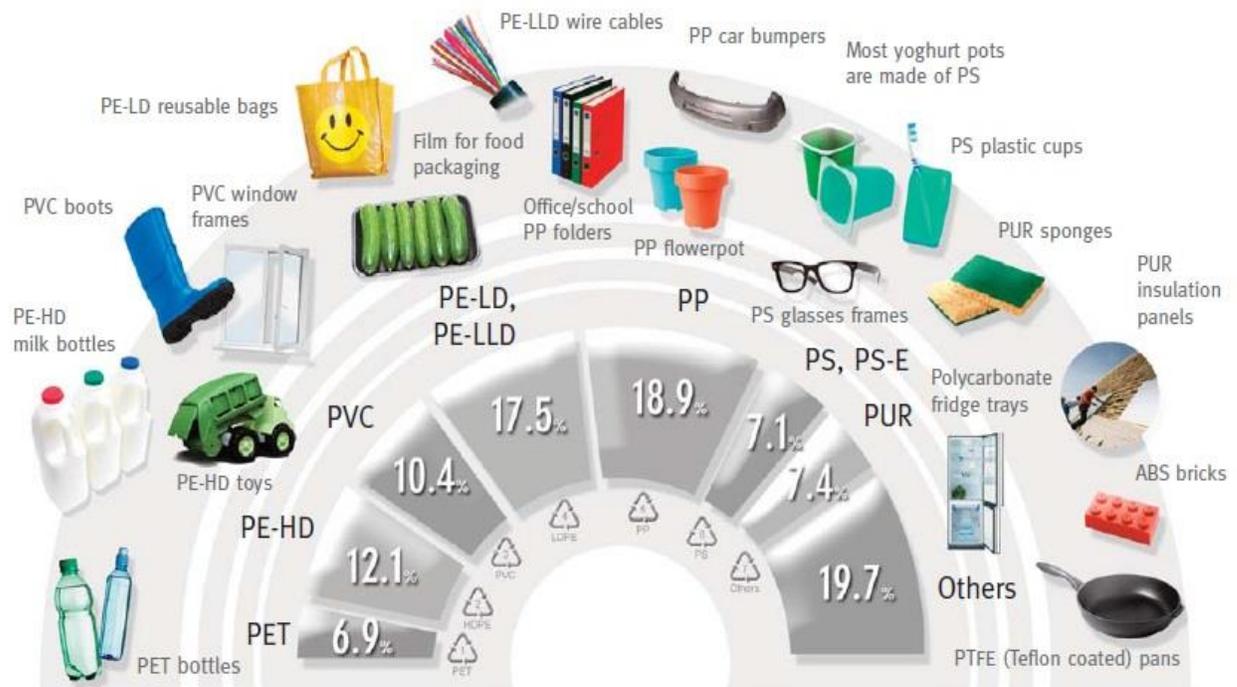


Figura 1. Principales plásticos comercializados y sus usos más comunes [1].

El desarrollo de las industrias antes mencionadas ha promovido la búsqueda y producción de nuevos y mejores materiales con propiedades específicas para los usos que se necesitan. Es por esto, que distintas técnicas se han desarrollado para modificar los materiales existentes, ya que la síntesis de nuevos polímeros es un proceso costoso y prolongado. Entre las alternativas que se han generado, ha surgido una que recibió gran interés durante el último siglo, la cual consiste en añadir material de relleno de dimensiones micrométricas (dando paso a los llamados microcompósitos), y actualmente de dimensiones nanométricas a las matrices poliméricas, conservando la estructura de la matriz. En particular, se ha demostrado que cuando se añaden rellenos nanométricos, éstos presentan mejores propiedades que los de dimensiones micrométricas, y que se necesitan una menor cantidad de carga para alcanzar dichas mejoras. A estos materiales se le han denominado nanocompósitos [2].

## 1.2 NANOCOMPÓSITOS POLIMÉRICOS

Los nanocompósitos poliméricos son mezclas multifásicas, compuestas por una fase continua (matriz polimérica) y una fase dispersa (relleno), en la que al menos una dimensión de un componente está en el intervalo de tamaño nanométrico ( $<100 \text{ [nm]} = 10^{-9} \text{ [m]}$ ) [3]. Existen 3 tipos de relleno dependiendo de cuantas dimensiones nanométricas se tenga: (1) las nanoesferas son partículas que tienen tres dimensiones nanométricas; (2) los nanotubos son estructuras alargadas en la que dos dimensiones se encuentran en esta escala; y (3) las nanoláminas, que presentan sólo una dimensión nanométrica [4].

En los últimos años, estos materiales han atraído gran atención del mundo de la investigación y del sector industrial, ya que gracias a la elevada superficie específica que presentan estas nanopartículas, se logra que las fuerzas de atracción entre la matriz y el relleno sean más fuertes, provocando mejoras en las propiedades de barrera, mecánicas, térmicas, resistencia química y eléctricas de los compósitos [3,5,6].

Fue en la década de los 90' cuando por primera vez se utilizó el término de nanocompósito polimérico, momento en que unos investigadores de la empresa Toyota lograron preparar nanocompuestos de poliamida 6, con arcilla como nanorelleno, descubriendo una mejora en las propiedades térmicas y mecánicas del material [4]. De ahí en adelante, se han desarrollado estudios preparando nanocompósitos con distintos rellenos inorgánicos, nanorrellenos de carbono, metales y fibras nanocristalinas modificadas [2].

En la bibliografía se pueden encontrar variadas formas de preparar estos materiales, sin embargo, a continuación se detallan los 3 métodos de obtención más comúnmente encontrados:

- **Polimerización in-situ:** en este método las nanopartículas son dispersadas en el monómero, o bien, en un solvente en el que el monómero sea soluble. Luego empieza el proceso de polimerización y las cadenas comienzan a crecer con las nanopartículas entrecruzadas en ellas, obteniéndose nanocompósitos con una excelente dispersión de partículas [4].
- **Mezclado en solución:** este método de preparación de nanocompósitos consiste en la dispersión de las nanopartículas en un solvente, en el que el polímero sea soluble. Se agita para que las cadenas poliméricas queden entrecruzadas a las partículas, y finalmente se requiere un proceso de separación de fases para obtener el producto final, ya sea por medio de evaporación o precipitación [7].
- **Mezclado en estado fundido:** Este método consiste en mezclar las nanopartículas cuando la matriz polimérica se encuentra en estado fundido, típicamente a 30 [°C] por sobre la temperatura de fusión de esta. Los métodos convencionales tales como extrusión y moldeo por inyección se utilizan en la industria para la dispersión del relleno dentro de la matriz, gracias a la agitación mecánica producida en los equipos [4].

Pese a que el mezclado en estado fundido presenta una menor dispersión de las partículas en la matriz polimérica, se tienen una serie de ventajas que en la actualidad lo hacen ser el más utilizado en la industria de los termoplásticos. Dentro de estas se encuentra el hecho de que es un proceso más simple y menos sensible que la polimerización in-situ y no requiere solventes que sean tóxicos, lo que lo hace menos costoso y medioambientalmente más amigable [8].

### 1.2.1 Polipropileno

El polipropileno (PP) es un material termoplástico semicristalino, perteneciente a la familia de las polioleofinas, siendo uno de los denominados "termoplásticos commodity" que más crecimiento ha demostrado, y que en cuanto a volumen de producción sólo es superado por el polietileno, abarcando un 18% de la demanda de plásticos en el mundo [1].

En los procesos industriales el parámetro que se usa habitualmente para correlacionar viscosidad y peso molecular es índice de fluidez (MFI), que se define como los gramos de polímero fundido que fluyen en 10 [min] a través de un orificio a una sobrepresión y temperatura determinadas. En este sentido, el polipropileno se encuentra disponible en una amplia variedad de grados, con índices de fluidez que van desde los 0.3 a más de 500 [g/10min], cada uno de los cuales presenta diversas propiedades y características. Esto último, y considerando que puede ser

procesado por casi todos los métodos (como moldeo por inyección, moldeo por soplado, extrusión, entre otros), hacen que el PP pueda ser utilizado para la producción de una gran cantidad de productos como fibras, láminas, filamentos y piezas moldeadas por inyección para automóviles, envases rígidos, electrodomésticos, equipos médicos, envases de alimentos, entre otros muchos productos de consumo masivo [9].

El polipropileno se sintetiza por medio de la polimerización catalítica (o por coordinación) del propileno o propeno, subproducto de la refinación del petróleo, utilizando catalizadores altamente estereoespecíficos, como Ziegler-Natta o Metallocenos (ver Figura 2). La presencia de este tipo de catalizadores propicia que las moléculas de propeno sólo se añadan a la cadena de polímero en una orientación específica, dependiendo sólo de la estructura química del catalizador [10].

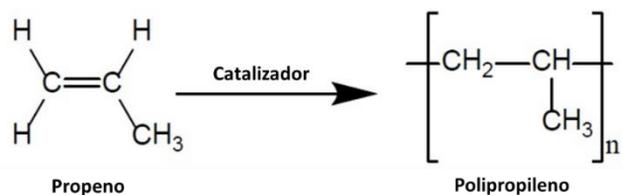


Figura 2. Esquema de polimerización del polipropileno [10].

Según la estructura del catalizador, el PP puede ser isotáctico, sindiotáctico o atáctico, diferenciándose sólo por la orientación que tiene el grupo metilo en cada unidad repetitiva (ver Figura 3). El tipo de polipropileno más utilizado en la industria es el isotáctico, donde el grupo metilo se encuentra siempre en la misma ubicación, propiciando un mayor ordenamiento de las cadenas poliméricas, y con esto un mayor grado de cristalinidad del polímero final [10].

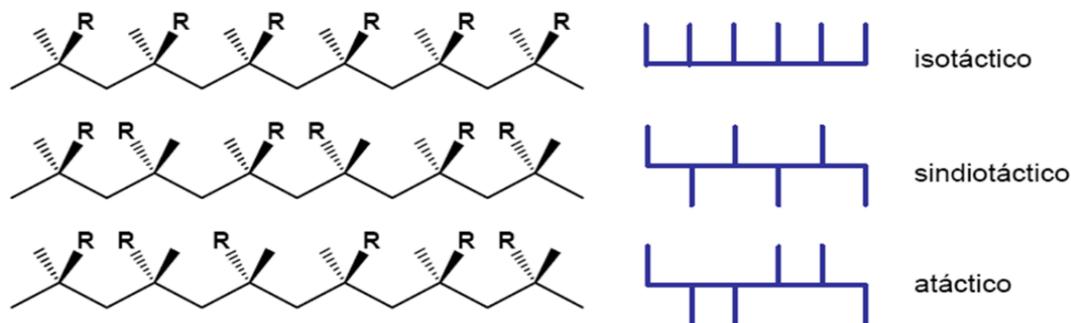


Figura 3. Estructuras del polipropileno [10].

Los catalizadores Ziegler-Natta son catalizadores que tienen múltiples sitios activos y como resultado el PP sintetizado puede presentar una ancha banda de pesos moleculares ( $M_w/M_n$  entre 3-6). En contra parte, los catalizadores metallocenos poseen sitios activos únicos e idénticos, propiciando una banda de pesos moleculares más estrecha ( $M_w/M_n \sim 2$ ), logrando que este PP sea más rígido y transparente y tenga una mayor resistencia a la tracción e impacto. Además, este tipo de PP presenta una menor temperatura de fusión (147 a 158 [°C]) que aquellos sintetizados por medio de catalizadores Ziegler-Natta [9,11].

### 1.2.2 Nanopartículas

Las propiedades finales de los nanocompósitos se ven fuertemente afectadas por el tipo de nanopartícula utilizada como relleno (que pueden ser inorgánicas naturales, sintéticas y orgánicas), por lo que la elección de estas juega un rol fundamental en las propiedades que se desean mejorar. Dentro de las nanopartículas más utilizadas están las arcillas naturales, donde las propiedades de los nanocompósitos han sido ampliamente estudiadas, logrando materiales de alta calidad [12–17]. Por otro lado, las nanopartículas sintéticas inorgánicas (como Ag, Cu,  $SiO_2$ ,  $TiO_2$ , ZnO) 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 y propiedades mejoren considerablemente [18,19].

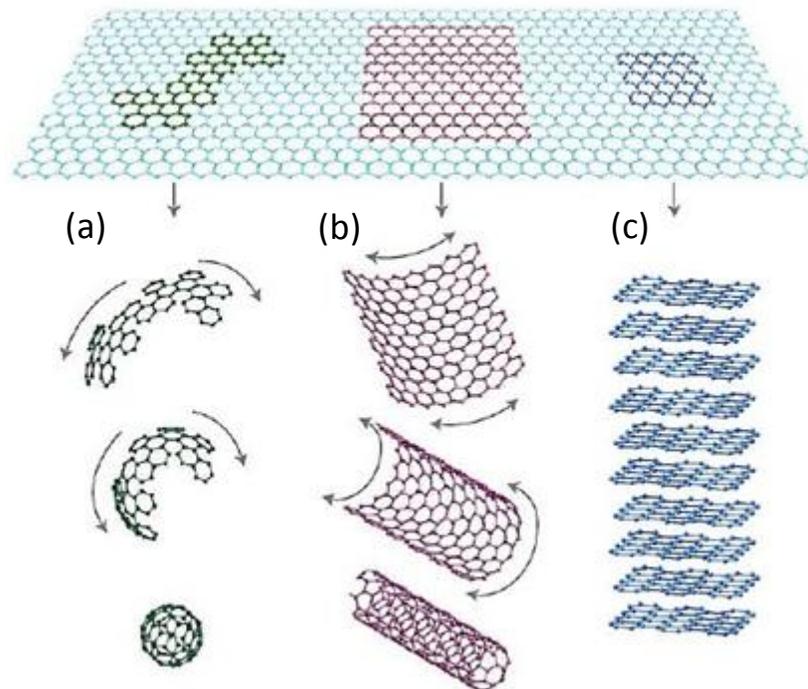
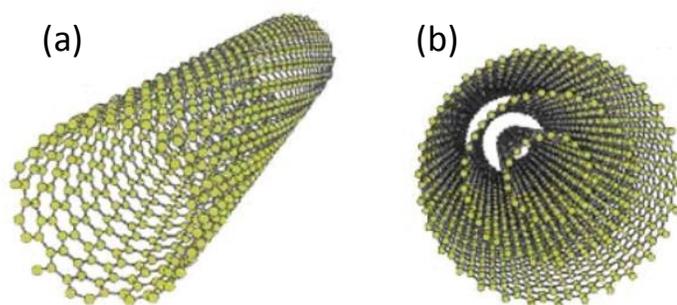


Figura 4. Estructuras alótropas a partir del grafeno. (a) Fullerenos; (b) CNT; (c) Grafito [20].

El carbono, por su parte, es un elemento versátil que puede formar diferentes estructuras moleculares o cristalinas llamadas alótopos, que incluyen el diamante, los nanotubos de carbono (CNT) y los recientemente descubiertos fullerenos y grafeno provenientes del grafito (ver Figura 4) [20]. Entre las diversas nanopartículas utilizadas como material de relleno, los CNT han sido considerados como reforzantes únicos para diferentes polímeros, gracias a que presentan propiedades como una alta conductividad térmica (3000 [W/mK]) y eléctrica ( $10^6$  [S/m]), resistencia mecánica (50 [GPa]) y baja densidad, que los hace útiles en una gran cantidad aplicaciones industriales [21,22].

Los CNT de pared simple (SWCNT) están compuestos por una lámina de grafeno (formado por anillos hexagonales de átomos de carbono con hibridación  $sp^2$ ), curvada y cerrada, mientras que los de pared múltiple (MWCNT) contienen varias unidades de nanotubos de paredes simples concéntricas (ver Figura 5). Los primeros son una importante variedad de CNT difícil de obtener, pero que presentan propiedades conductoras que no se alcanzan con los MWCNT [23].



*Figura 5. Tipos de nanotubos de carbono. (a) CNT de pared simple; (b) CNT de pared múltiple [23].*

Existen distintos métodos para la síntesis de CNT, donde el método del arco, la vaporización por láser y la deposición química de vapor (DQV) son los más utilizados hoy en día, siendo esta última la técnica más sencilla y económica para la síntesis a baja temperatura y presión. La DQV consiste básicamente en pasar un vapor hidrocarbonado por un reactor tubular, en el que un catalizador metálico (soportado en un sustrato de alta área superficial) a alta temperatura se encarga de descomponerlo y propiciar la formación de los CNT. Si bien el mecanismo de crecimiento de los nanotubos ha sido muy debatido, a continuación se presenta el más aceptado dentro de los autores [24].

Cuando el vapor hidrocarbonado entra en contacto con el metal se descompone en carbono e hidrogeno, permitiendo que el primero se disuelva en el catalizador y el segundo deje el reactor. Después de alcanzado el límite de solubilidad del carbono en el metal, el carbono disuelto precipita y cristaliza en la

forma de una red cilíndrica. Cuando la unión del metal con el sustrato es débil, el hidrocarburo se descompone en la superficie superior del metal, el carbono difunde hacia abajo de este y el CNT se forma por la parte inferior del catalizador, dando origen al modelo "Tip-growth Model" (ver Figura 6(a)). Por otra parte, si la interacción es fuerte, el carbono no tiene otra opción que difundir a la parte superior del metal, propiciando la formación del CNT en la parte superior de este, dando lugar al modelo "Base-growth Model" (ver Figura 6(b)) [24].

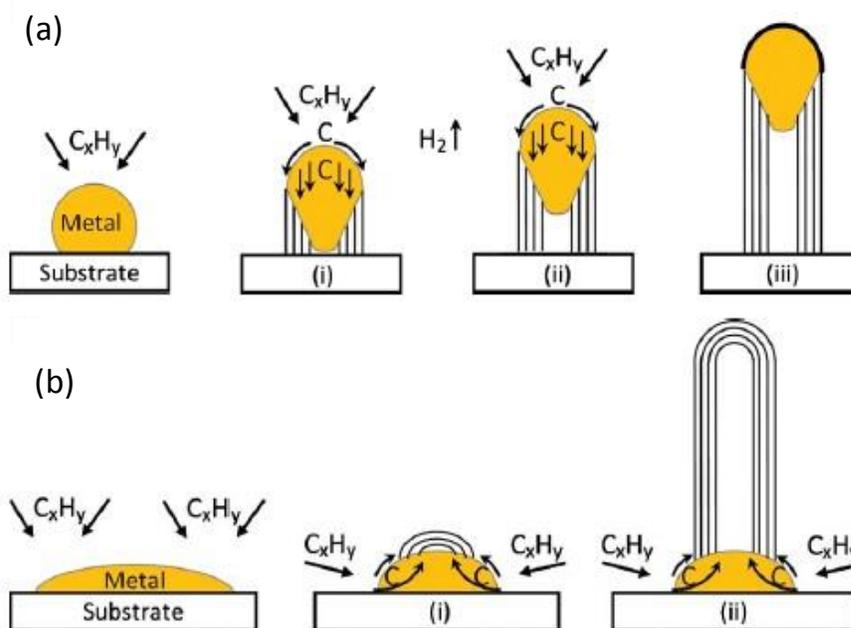


Figura 6. Mecanismos de crecimiento de los CNT.

En general, la capacidad de los metales de transición para vincularse con átomos de carbono aumenta con el número de vacantes en orbitales d. Metales sin d-vacantes en su configuración electrónica, tales como Zn o Cu, muestran una afinidad insignificante con el carbono. Metales con orbitales d vacantes, tales como Ni, Fe y Co, son los más utilizados ya que presentan una buena solubilidad de carbono a altas temperaturas y una buena difusión de este por el metal [25].

Como se vio anteriormente, el tipo de mecanismo de crecimiento de los CNT depende fuertemente de la interacción que se produce entre el sustrato y el metal utilizado. De acuerdo a investigaciones realizadas, se ha encontrado que el mismo catalizador soportado sobre distintos sustratos trabaja de maneras diferentes. Entre los sustratos comúnmente utilizados se encuentran el grafito, la alúmina, zeolitas y la sílice, siendo este último uno de los que presenta interacciones más débiles con el metal, propiciando un tipo de crecimiento de acuerdo al mecanismo "Tip-growth Model" [24].

### 1.3 MOTIVACIÓN

Como se mencionó anteriormente, los CNT tienen una conductividad eléctrica cercana a los  $10^6$  [S/m], por lo que son usados principalmente en el desarrollo de nanocompuestos poliméricos conductores, modificando la naturaleza aislante de la matriz, mediante un fenómeno conocido como percolación eléctrica que será explicado más adelante (ver sección 1.4.5).

Hasta la fecha, los esfuerzos se han centrado en el desarrollo de nanocompuestos con estas nanopartículas empleando matrices polares, tales como polimetilmetacrilato (PMMA), poliacrilonitrilo (PAN), poliácido acrílico (PAA), poliéster, poliuretano termoplástico (TPU) y polialcohol de vinilo (PVA), utilizando la técnica de mezclado en solución, gracias a que se consigue una mejor dispersión de los nanorellenos. Pese a lo anterior, existen estudios enfocados en el desarrollo de estos compuestos poliméricos conductores de PP/CNT, alcanzándose una conductividad eléctrica del orden  $10^{-4}$  [S/m] en el umbral de percolación [26], la cual es deseable para diversas aplicaciones que incluyen dispositivos antiestáticos, capacitores, materiales para escudos de interferencia electromagnética y sensores [27].

Recientemente, los nanocompuestos poliméricos con propiedades magnéticas han despertado gran interés, no sólo por el valor científico de entender sus propiedades, sino también por sus numerosas aplicaciones. Entre estas se encuentran los campos de sensores y transductores, dispositivos electrónicos, almacenamiento magnético, absorción electromagnética y de microondas y actuadores magnéticos y remediación ambiental [28]. Para estas aplicaciones se ha estudiado una amplia gama de polímeros, utilizando materiales magnéticos como hierro, cobalto y níquel [29–33].

Otra área en la que los nanocompuestos poliméricos magnéticos toman vital importancia es en el tratamiento de enfermedades como el cáncer, daños en los nervios, arterias, el corazón y otros tratamientos médicos. En particular, estos materiales permiten un sistema de administración dirigida de fármacos por medio de aplicación de campos magnéticos externos, logrando localizar los medicamentos en el lugar específico en que son necesarios [34,35]. Para este fin, se han reportado nanocompuestos poliméricos magnéticos utilizando polímeros biodegradables, tales como polilactidos, poli (alqui-cianoacrilato), poliglicoles, copolímeros de PLGA y poliésteres, incorporados con nanopartículas magnéticas como magnetita, hierro, cobalto, níquel, entre otros [36–38].

En el último tiempo se han sintetizado nanotubos de carbono a partir de ferroceno por medio del método DQV, que aparte de tener todas las buenas propiedades que se mencionaron, poseen una buena respuesta magnética debido a

que contienen distintas fases de hierro, en particular hierro metálico, cementita ( $\text{Fe}_3\text{C}$ ) y magnetita ( $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ) [39].

Dado lo anterior, es que este trabajo de tesis tiene por objetivo ser un aporte en el desarrollo de nanocompuestos poliméricos magnéticos, de forma más simple y menos costosa, y determinar si esa actividad magnética puede ser traspasada al nanocompuesto al utilizar estos CNT como relleno (a bajas concentraciones) en una matriz de polipropileno. Además, se busca analizar cómo afecta la presencia de estas partículas magnéticas en las propiedades mecánicas, térmicas y eléctricas de los nanocompuestos finales, para lo cual se planteará un estudio preliminar, empleando CNT de origen comercial en diferentes matrices de PP, para definir cuál de ellas es la que posee mejores características.

## 1.4 PROPIEDADES DE INTERÉS

### 1.4.1 Reología de Polímeros en Estado Fundido

Bajo la acción de un campo de fuerzas de cizalla constante, las macromoléculas tienden a orientarse en la dirección del campo. Existe una respuesta del tipo hookeana, procedente de la deformación y distorsión de los enlaces y ángulos de enlace. Con el tiempo se generan aquellas conformaciones que mejor se acomodan a la perturbación externa, lo que implica cambios conformacionales en las cadenas moleculares. Así se origina una deformación del tipo entrópico de modo que si la perturbación cesa, las moléculas vuelven al estado de máxima entropía (menor energía libre). Esta deformación es recuperable, aunque dependiente del tiempo, a diferencia de la hookeana que es instantánea. Además de las respuestas hookeana y entrópica se tiene la viscosa, originada por el desplazamiento de los centros de gravedad de las macromoléculas respecto a las vecinas. La deformación viscosa no es recuperable, por lo que la energía aplicada se degrada. En los sistemas poliméricos las respuestas elásticas y viscosas pueden ser similares, por lo que estos materiales son sistemas viscoelásticos [40].

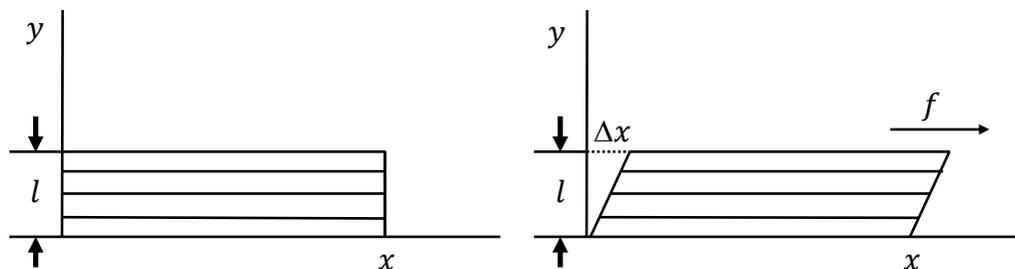


Figura 7. Deformación de un material por acción de una fuerza  $f$  actuando en el plato superior.

Considerando un sistema viscoso, es decir, un sistema en que la deformación elástica es despreciable con respecto a la viscosa, como ocurre en polímeros fundidos, y suponiendo que un sistema de este tipo es cizallado entre dos platos metálicos, se tiene un esquema como el de la Figura 7. Aquí uno de los platos se encuentra fijo, mientras que el otro, de área  $A$ , se mueve bajo la acción de una fuerza  $f$ . Si  $f$  es lo suficientemente pequeña de modo que el flujo sea laminar, el sistema se desliza en capas de modo que la capa en contacto con plato superior se mueve a la misma velocidad que el plato, pero la velocidad de las capas va disminuyendo hasta que aquella en contacto con el plato inferior permanece inmóvil. En deformaciones simples de cizalla, la deformación  $\gamma$ , definida como  $\Delta x/l$ , permanece constante a lo largo del eje de las ordenadas, y de acuerdo con la ley de Newton adaptada para fluidos pseudoplásticos, la tensión de cizalla en el plato superior está dada por [40]:

$$\tau = \frac{f}{A} = \eta \cdot \left( \frac{d\left(\frac{\Delta x}{l}\right)}{dt} \right)^n = \eta \cdot \left( \frac{d\gamma}{dt} \right)^n \quad (1)$$

Donde  $\eta$  es la viscosidad y  $\gamma$  es la deformación del material, por lo que  $\frac{d\gamma}{dt}$  representa la velocidad de deformación del sistema.

#### 1.4.2 Propiedades Mecánicas

Los primeros materiales poliméricos compuestos fueron materiales reforzados, con el fin de buscar propiedades mecánicas mejores para cada aplicación en particular (rigidez, resistencia al impacto, dureza, etc.). La aplicación comercial de polímeros compuestos con propiedades mecánicas mejoradas ya ha sido implementada en distintas industrias, tales como la automotriz, construcción y edificación. Estas propiedades se ven fuertemente influenciadas por la naturaleza de las fuerzas intermoleculares presentes en los polímeros [41].

Existen distintos ensayos mecánicos tradicionalmente utilizados, como el ensayo de fluencia, relajación de esfuerzos, mecanodinámico, ensayo al impacto, entre otros. Sin embargo, el más empleado a nivel industrial es el ensayo de tracción, ya que permite obtener características del comportamiento del polímero en el objeto final [42].

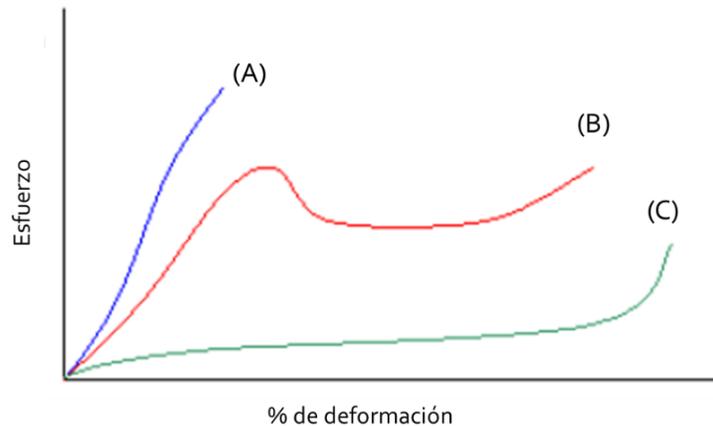


Figura 8. Comportamientos del ensayo de esfuerzo vs. Deformación [42].

La curva A Figura 8 muestra, de forma genérica, el comportamiento de alguno de los polímeros (PS, PMMA Y PC) que tienen valores de temperatura de transición vítrea ( $T_g$ ) superiores a la temperatura ambiente. Todos ellos son capaces de soportar una gran fuerza antes de romperse, aunque sólo una pequeña deformación y, por lo tanto, son resistentes y rígidos. Las poliolefinas como el PP y PE (curva B) son materiales rígidos debido a su elevada cristalinidad, pero no son capaces de soportar grandes fuerzas sin deformarse y disipan energía por deformación. Finalmente la curva C en la Figura 8 corresponde a los elastómeros, que son materiales dúctiles a temperatura ambiente, debido a que su  $T_g$  se encuentra a temperaturas significativamente inferiores a la ambiental, como es el caso de PBA (poli(acrilato de n-butilo)). La ventaja de este tipo de materiales es que cuando cesa la fuerza que origina dicha deformación pueden recuperar parcial o totalmente las dimensiones originales [42].

El **módulo elástico** o **módulo de Young** corresponde a la fuerza necesaria para deformar elásticamente un material en una unidad de longitud por unidad de área transversal y tiene unidades de presión. En un ensayo de tracción corresponde a la pendiente de la parte lineal de la curva Esfuerzo-Deformación. En otras palabras es una medida de la rigidez del material, es decir, la resistencia que pone el material frente a una deformación mecánica [42].

En nanocompuestos poliméricos, el mecanismo por el cual la fase dispersa afecta el módulo elástico del material es aún tema de estudio, sin embargo, una gran parte de las explicaciones dadas al aumento en el módulo elástico del material apuntan a la gran superficie específica de las nanopartículas y la movilidad restringida de las cadenas poliméricas alrededor de la interfase polímero-partícula. Para explicar lo anterior, se presenta el modelo propuesto por Halpin y Tsai, que permite describir el comportamiento del módulo elástico al adicionar carga a una matriz polimérica [43].

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

Con:

$$\eta = \frac{(E_p/E_m) - 1}{(E_p/E_m) + 2\alpha} \quad (3)$$

Donde  $E_c$ ,  $E_m$ , y  $E_p$  corresponde al módulo elástico del compuesto, de la matriz y de la partícula,  $\alpha$  a la razón de aspecto del relleno nanométrico, y  $\emptyset$  a la fracción en volumen de este último.

Se define la **deformación a la rotura** (o fractura) como la máxima deformación aceptada por un material antes de romperse, y se observa en un gráfico de Esfuerzo-Deformación como el último punto del gráfico [42].

En general la adición de una fase dispersa en un polímero disminuye la máxima elongación posible debido a las restricciones que impone en la movilidad de las cadenas, así como la concentración de esfuerzos sobre la interfase polímero-partícula. Un modelo bastante simple para predecir el comportamiento de la deformación a la rotura de nanocompuestos está dado por la siguiente ecuación [44]:

$$\frac{\epsilon_c}{\epsilon_m} = 1 - \emptyset^{\frac{1}{3}} \quad (4)$$

Donde  $\epsilon_c$  y  $\epsilon_m$  corresponden a la elongación al rotura del compuesto y la matriz respectivamente, y  $\emptyset$  a la fracción volumétrica de relleno.

### 1.4.3 Propiedades de Barrera

Las propiedades de barrera hacen referencia al impedimento que genera un material a la permeación de un fluido, que corresponde al proceso por medio del cual un fluido permeante (gas, líquido, o vapor) atraviesa un material sólido, impulsado por una fuerza motriz como lo es una diferencia de concentración o presión a ambos lado de este.

La permeación es un proceso físico, el cual tiene diferentes mecanismos dependiendo de la naturaleza física y química del permeante y del material. En particular, para el caso en el que partículas gaseosas ( $O_2$ ) permean a través de una

matriz polimérica, el proceso puede ser entendido a partir del modelo de "solución-difusión", el cual consiste en tres etapas: (1) disolución de las partículas de gas en el sólido; (2) difusión de estas a través del polímero; y (3) la desorción del gas al medio [45].

Para explicar el proceso de permeación de un gas en una membrana polimérica, se ha propuesto la teoría de volúmenes libres, la cual explica que durante el proceso de adsorción, las moléculas gaseosas son posicionadas en los sitios disponibles o "volúmenes libres" del polímero, mientras que la difusión del gas ocurre por saltos entre espacios libres contiguos (ver Figura 9) [46].

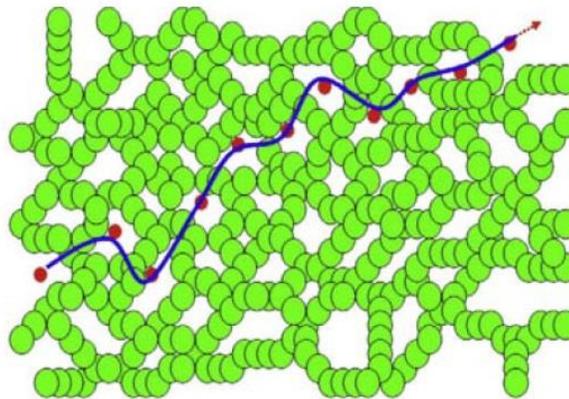


Figura 9. Esquema de difusión de gases según la teoría de volúmenes libres [46].

La adición de partículas de orden nanométrico permite aumentar las propiedades de barrera de un material, ya que se disminuyen los sitios disponibles para que el gas se solubilice en la membrana y a la vez genera un mecanismo de camino tortuoso, disminuyendo la difusividad (ver Figura 10). Sin embargo, la forma, el tamaño, el grado de dispersión y el tipo de interacciones de las partículas con el polímero afectan la permeabilidad de los compósitos de manera diferente [46].

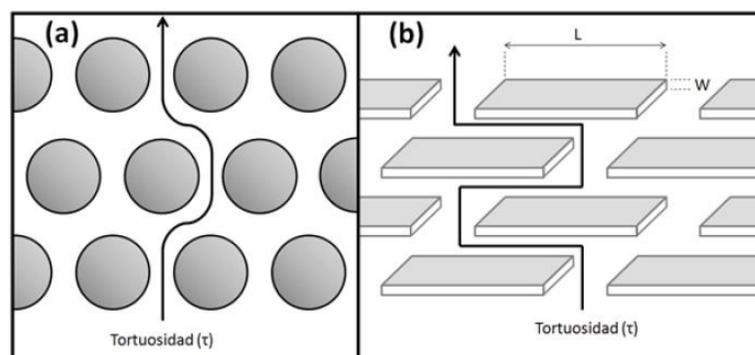


Figura 10. Esquema de difusividad en nanocompuestos [46].

Para explicar el comportamiento descrito anteriormente, en 1967 Nielsen tomó el modelo propuesto por Maxwell y le incluyó el factor de tortuosidad para un arreglo de partículas, considerando una relación de aspecto fija de L/W, y con ello formuló la siguiente ecuación que permite predecir la permeabilidad en nanocompuestos [47]:

$$\frac{k_c}{k_m} = \frac{1 - \phi}{1 + \frac{L}{W} \cdot \frac{\phi}{2}} \quad (5)$$

Donde  $k_c$  y  $k_m$  corresponden a la permeabilidad en el compuesto y la matriz respectivamente, L es el largo y W el ancho de la partícula adicionada y  $\phi$  la fracción volumétrica de relleno.

#### 1.4.4 Propiedades Térmicas

Las propiedades térmicas de los polímeros se refieren al comportamiento que presentan los materiales al someterse a cambios en la temperatura. Para este trabajo se analizará en particular la cristalización, ya que es una de las características de los polímeros que influye en algunas de las propiedades que serán estudiadas.

Cuando un polímero fundido como el PP es sometido a un enfriamiento gradual, ocurre un ordenamiento de las cadenas poliméricas en estructuras laminares llamadas lamelas, las cuales crecen de forma radial desde un centro en común, conectadas por zonas amorfas, formando una estructura llamada esferulita (ver Figura 11) [48]. Esto da origen a la llamada cristalinidad polimérica, donde la temperatura a la cual ocurre el proceso se denomina temperatura de cristalización ( $T_c$ ). Las características de la fase cristalina son determinadas por la estructura molecular del polímero (peso molecular, ramificaciones, entre otras), el tipo de procesamiento del material (como la velocidad de enfriamiento) y por la presencia de agentes externos que pueda afectar los procesos de cristalización [49].

Se ha reportado que la adición de nanopartículas provoca un aumento de centros de nucleación, generando en la mayoría de los casos una mayor cantidad de esferulitas de menor tamaño, efecto que se traduce en un mayor grado de cristalinidad del nanocompuesto final y un aumento en la temperatura de iniciación de la cristalización, facilitando así este proceso [49].

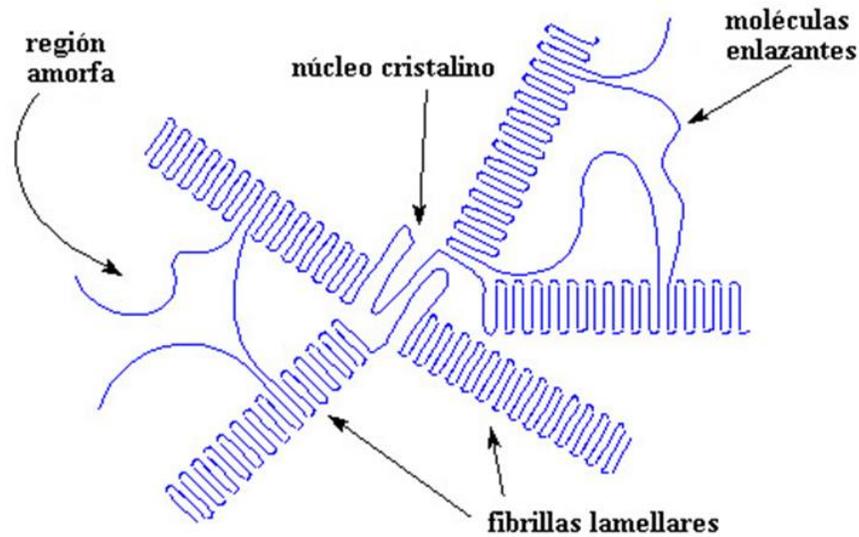


Figura 11. Esquema de esferulita [49].

#### 1.4.5 Percolación Eléctrica

La conductividad eléctrica hace referencia a la capacidad de los materiales de transmitir la corriente eléctrica, debido a que los electrones de valencia de estos átomos se pueden mover libremente por las bandas de valencia y de conducción, por un solapamiento energético de estas [50]. Los electrones en los enlaces covalentes de moléculas orgánicas, tales como el polipropileno, permanecen en los átomos y no son libres de moverse a través de las bandas, y como resultado el material es un mal conductor de la electricidad.

Cuando estos materiales son utilizados para formar nanocompuestos, empleando partículas conductoras como los CNT, se puede modificar la naturaleza aislante de la matriz mediante el fenómeno de percolación eléctrica. En este proceso existe una red interconectada de nanopartículas conductoras por la cual viajan los electrones libremente a través del nanocompuesto. La concentración crítica del nanorelleno conductor, necesaria para la formación de esta red dentro de la matriz, se conoce como umbral de percolación y se caracteriza por un aumento significativo en la conductividad eléctrica, en varios órdenes de magnitud. Según la teoría clásica de percolación, la conductividad ( $\sigma_e$ ) de los materiales compuestos viene dada por el siguiente modelo [51]:

$$\sigma_e = \sigma_0(\phi - \phi_c)^t \quad (6)$$

Donde  $\sigma_0$  es la conductividad del relleno,  $\phi$  su fracción volumétrica,  $\phi_c$  la fracción volumétrica crítica del relleno y  $t$  el índice crítico de conductividad que se relaciona con las dimensiones del relleno. Sin embargo, en compuestos poliméricos, las partículas conductoras están separadas por barreras de energía (moléculas poliméricas) y el efecto túnel se vuelve relevante especialmente cuando los porcentajes de carga son bajos [26].

Para el caso en particular en que se preparen nanocompuestos con CNT como nanorelleno, se ha encontrado que la razón de aspecto, la dispersión y el alineamiento influyen en el punto de percolación encontrado. Este umbral tiende a disminuir cuando se aumenta la relación de aspecto del relleno o se mejora la dispersión de este sobre la matriz, ya que son factores que permiten una mayor interacción entre las partículas conductoras [52].

#### 1.4.6 Propiedades Magnéticas

Las propiedades magnéticas macroscópicas de un material magnético están caracterizadas por su curva de histéresis, el cual determina la idoneidad de un material para una aplicación dada. El ciclo de histéresis se obtiene al aplicar un campo magnético (H) a una muestra, midiendo el cambio de magnetización intrínseca (M) resultante en la dirección del campo. Si bien la idea de la magnetización intrínseca del material es simple, resulta que en la práctica dicha magnitud no puede ser medida directamente. Para que el material se magnetice es necesario aplicarle un campo magnético, entonces, cuando aparece la magnetización intrínseca, esta está necesariamente superpuesta al campo inductor, y como ambas magnitudes son físicamente iguales, no es posible distinguir una de la otra. Por tal motivo se define la inducción magnética B, como el campo total resultante dentro de la muestra, que se obtiene de la suma del campo inductor (H), más polarización magnética (M) que el campo H induce en el material [53]:

$$B = H + M \quad (7)$$

Considerando que la polarización de un material es el producto del campo H por su susceptibilidad ( $x$ ), se tiene que:

$$B = H + x \cdot H \quad (8)$$

Si se representa en un sistema de coordenadas cartesianas la magnetización del material vs. campo aplicado, la susceptibilidad magnética  $\chi$  resulta ser la pendiente de la curva M vs. H. Así, dependiendo del valor que tome dicha variable, se tienen 3 casos en particular [53,54]:

- Si  $\chi < 0$ , se tiene un material diamagnético, que tiene la propiedad de magnetizarse negativamente, es decir, de repeler un campo magnético, por lo que serían repelidos permanentemente por un imán (ver Figura 12(a)).
- Si  $\chi > 0$ , se tiene un material paramagnético. Estos materiales se magnetizan de forma débil, por lo que son débilmente atraídos por imanes (ver Figura 12(b)).
- Si  $\chi \gg 0$  y variable, se tiene un material ferromagnético, que tienen la propiedad de magnetizarse de forma extrema. (ver Figura 12(c)).

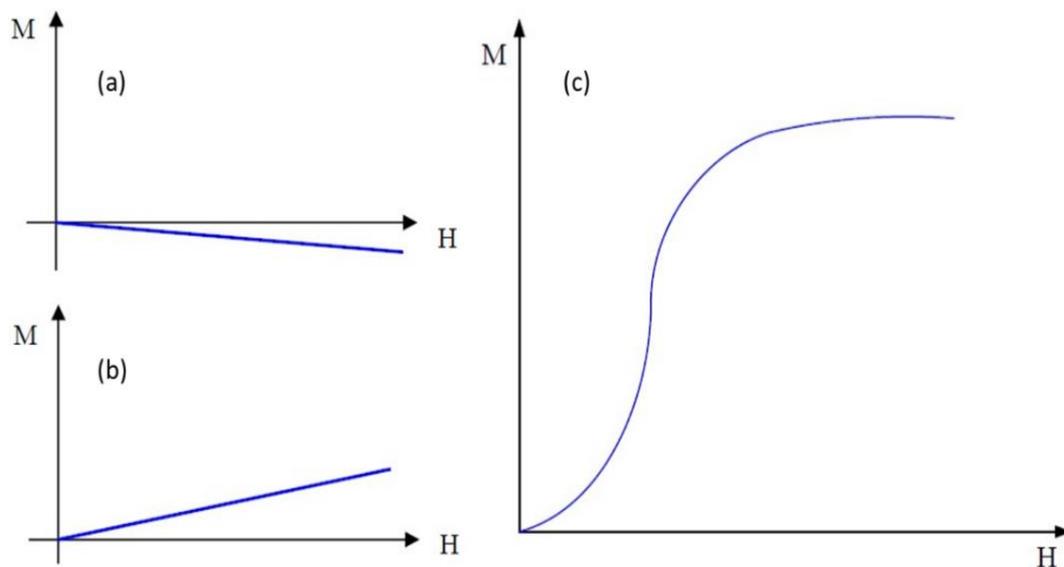


Figura 12. Susceptibilidad de materiales. (a) Diamagnéticos; (b) Paramagnéticos; (c) Ferromagnéticos [53].

La Figura 13 representa el efecto de un campo aplicado H sobre la magnetización intrínseca de un metal ferromagnético durante la imantación y desimantación, llamada curva de histéresis [54].

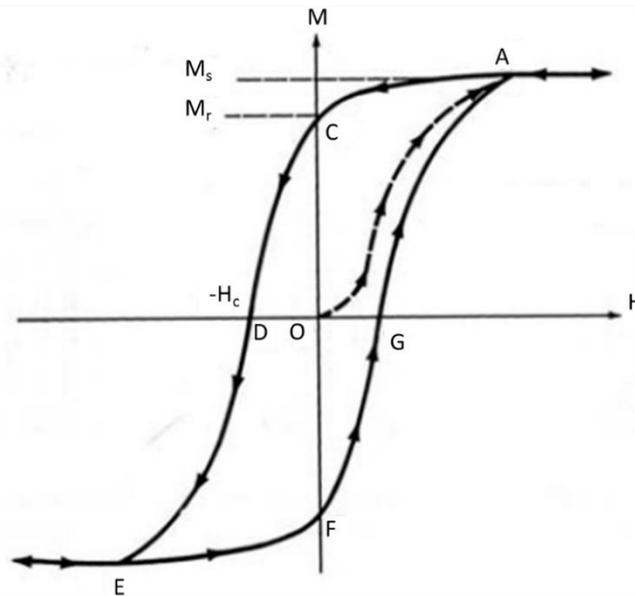


Figura 13. Ciclo de histéresis para un material ferromagnético [54].

Al aumentar el campo aplicado desde O, M aumenta desde cero hasta la inducción de saturación que se alcanza en el punto A. Al disminuir el campo aplicado a cero, la curva de imanación original no vuelve por su curva original, y queda un flujo magnético denominado magnetización remanente  $M_r$  (punto C en la Figura 13) [54].

Para disminuir la inducción magnética a cero, debe aplicarse un campo inverso (negativo) de valor  $H_c$  denominado campo coercitivo (punto D). Si el campo aplicado negativo aumenta todavía más, el material alcanzará la inducción de saturación con el campo inverso en el punto E. Al eliminar el campo inverso, la inducción magnética volverá a la inducción remanente dada por el punto F en la Figura 13, y al aplicar un campo positivo, la curva M-H seguirá el camino FGA hasta completar un ciclo [54].

Los materiales magnéticamente duros se caracterizan por un alto campo coercitivo (H), y una alta magnetización remanente ( $M_r$ ). Por ello los ciclos de histéresis de los materiales magnéticamente duros son anchos y altos. Estos materiales se iman en presencia de un campo magnético lo suficientemente intenso para orientar sus dominios magnéticos en la dirección del campo aplicado [53].

Por otra parte, los materiales magnéticamente blandos se caracterizan por poder imanarse y desimanarse fácilmente. Para que esto sea posible se requiere que la fuerza coercitiva sea lo más pequeña posible, es decir, curvas de histéresis muy estrechas [53].

## **Capítulo 2.- OBJETIVOS**

### **2.1 OBJETIVO GENERAL**

- Estudiar el efecto de la adición de nanotubos de carbono en diversas matrices poliméricas de polipropileno sobre las propiedades de los nanocompuestos.

### **2.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS**

- Preparar nanocompuestos de polipropileno en estado fundido con nanotubos de carbono comerciales, y estudiar el efecto de las características de la matriz sobre las propiedades reológicas del polímero, en particular el torque.
- Estudiar el efecto de la adición de nanotubos de carbono comerciales sobre las propiedades de barrera, mecánicas, y de conductividad eléctrica del nanocompuesto.
- Sintetizar nanotubos de carbono por medio de la deposición química de vapor a partir de ferroceno y caracterizarlos.
- Preparar nanocompuestos en estado fundido con los nanotubos sintetizados a partir de ferroceno, utilizando la matriz de polipropileno que mejores propiedades presentó.
- Comparar el efecto en las propiedades mecánicas, térmicas y de conductividad eléctrica de estos nanocompuestos, con las propiedades presentadas en el nanocompuesto preparado con nanotubos comerciales.
- Determinar si el nanocompuesto adopta las propiedades magnéticas presentes en los nanotubos de carbono sintetizados a partir de ferroceno.

## Capítulo 3.- FASE EXPERIMENTAL

### 3.1 MATERIALES

#### 3.1.1 Matrices Poliméricas

Dentro del estudio realizado durante el trabajo de tesis se analizaron cuatro tipos de matrices de polipropileno diferentes, descritas a continuación:

- PP<sub>met</sub> (110000 [g/mol]): homopolímero de bajo peso molecular, sintetizado a partir de catalizadores metallocenos (Cloruro de dimetil silil diindenil zirconio), en el Laboratorio de Polímeros de la Universidad de Chile. Tiene una densidad de 0,9 [g/cc] y una temperatura de fusión de 147[°C].
- PP2621 (195000 [g/mol]): homopolímero de grado comercial, abastecido por la empresa Petroquim S.A. Chile, con índice de fluidez de 26[g/10min] (2.16kg/230°C, según la norma ASTM D-1238/95), una densidad de 0.905 [g/cc] y punto de fusión de 160 [°C] [55].
- PP1310 (230000 [g/mol]): homopolímero de grado comercial, abastecido por la empresa Petroquim S.A. Chile, con índice de fluidez de 13 [g/10min] (2.16kg/230°C, según la norma ASTM D-1238/95) y una densidad de 0.905 [g/cc], y punto de fusión de 160 [°C] [56].
- PP0130 (330000 [g/mol]): homopolímero de grado comercial, abastecido por la empresa Petroquim S.A. Chile, con índice de fluidez de 1.3 [g/10min] (2.16kg/230°C, según la norma ASTM D-1238/95) y una densidad de 0.905 [g/cc], y punto de fusión de 160 [°C] [57].

#### 3.1.2 Nanotubos de Carbono

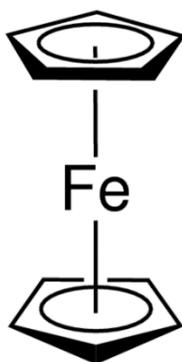
Los nanotubos de carbono de origen comercial utilizados en el presente trabajo son los llamados "Baytubes C150 P", fabricados por la empresa Bayer Material Science. Son nanotubos de carbono de pared múltiple (3 a 15 paredes), con alrededor de un 95% de pureza y una alta relación de aspecto (diámetro de 3 a 16 [nm] y largo de 1 a 10 [µm]) [58].

Dentro de las características establecidas por el fabricante, los nanotubos cuentan con una resistencia a la tracción mayor a 10 [GPa], un módulo elástico superior a 1 [TPa] y una conductividad eléctrica mayor a 104 [S/cm] [58].

### 3.1.3 Reactivos Para Síntesis de Nanotubos de Carbono

Como sustrato para la nucleación y crecimiento de CNTs se utiliza sílice de alta área superficial provista por la empresa Evonik Industries. La sílice "AEROSIL 200" tiene una pureza de 99.8% y un área superficial que varía de los 175 a 200 [m<sup>2</sup>/g] [59].

El ferroceno, o dicitlopentadienil hierro (ver Figura 14), es un compuesto organometálico que actúa como catalizador y precursor de carbono para la síntesis de nanotubos. El ferroceno utilizado es fabricado por la empresa Sigma Aldrich, y según lo informado tiene una pureza de un 98% y un punto de ebullición de 240 [°C] [60].



*Figura 14. Estructura química del dicitlopentadienil hierro o ferroceno.*

## 3.2 METODOLOGÍA

### 3.2.1 Preparación de Nanocompuestos

Los nanocompuestos fueron preparados por medio de la técnica del estado fundido, utilizando un mezclador Brabender Plasti Corder de doble tornillo, equipo que tiene una capacidad máxima de 40 [cc] [61]. Este método consiste en adicionar los componentes de la mezcla (polímero y nanopartículas) dentro de la cámara del Brabender, el cual se encuentra a 30°C por sobre la temperatura de fusión del polímero, y se deja mezclar durante 10 [min] a 110 [RPM], mediante agitación mecánica generada por el doble tornillo de la cámara. Cabe señalar que a cada una de las mezclas se le adicionó antioxidante (mezcla de productos Irganox 1010 e Irgafox 168 en proporción 2:1), con el fin de evitar la oxidación de la matriz.

### 3.2.2 Preparación de Placas para Análisis

Luego de realizar las mezclas para obtener los nanocompuestos, se procede a la preparación de placas para medir las propiedades en estudio. Todas las placas preparadas fueron realizadas por prensado en estado fundido, utilizando una prensa hidráulica con control de temperatura modelo D-50. Las muestras fueron precalentadas en la prensa durante 3 [min] sin presión y a una temperatura de 30 [°C] por sobre su punto de fusión. Posteriormente se prensaron a una presión de 50 [bar] durante 3 [min], para luego ser enfriadas hasta los 70 [°C].

Para preparar las placas se utilizan marcos de diferentes espesores dependiendo del ensayo que se requiere hacer:

- Marco de 0.2 [mm]: Marco utilizado para analizar las propiedades de barrera y magnéticas.
- Marco 1 [mm]: Se utiliza este marco para realizar las mediciones de las propiedades mecánicas.
- Marco de 2[mm]: Se utiliza este marco para realizar mediciones de las propiedades de conductividad eléctrica.

### 3.2.3 Síntesis de Nanotubos de Carbono

La síntesis de los nanotubos de carbono a partir de ferroceno se realizó en el Laboratorio de Materiales Cerámicos (LACER), perteneciente a la Universidad Federal Rio Grande do Sul. El reactor utilizado consiste básicamente en un tubo de cuarzo de 30 [mm] de diámetro interno, colocado al interior de un horno cilíndrico que puede deslizarse a lo largo del tubo (ver Figura 15). Gas inerte (He) es bombeado al interior del tubo, de forma de garantizar que no se produzca oxidación durante el crecimiento de los nanotubos [62].



Figura 15. Imagen del reactor para sintetizar nanotubos de carbono a partir de ferroceno.

Para la síntesis de CNT, se dispone de un tubo de cuarzo más pequeño que actúa como crisol, donde en un extremo se colocan 0.1 [g] de ferroceno, y en el otro 0.002 [g] de sílice. En un inicio, la del mitad del crisol donde se encuentra el ferroceno se sitúa afuera del horno, y la mitad donde está la sílice, al interior de este (ver Figura 16) [62].

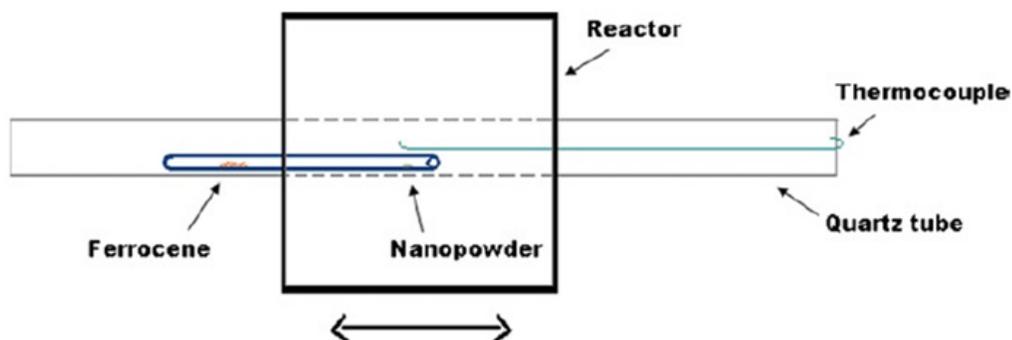


Figura 16. Esquema del montaje experimental de la síntesis de nanotubos [62].

El horno se calienta a una tasa de 30 [°C/min], hasta que alcanza la temperatura de 750 [°C], momento en que se desliza el horno cubriendo totalmente el ferroceno depositado. En un par de segundos, el ferroceno se piroliza, empieza la nucleación y se produce el crecimiento de nanotubos de carbono sobre la sílice [62].

### 3.3 TÉCNICAS DE CARACTERIZACIÓN

#### 3.3.1 Espectroscopía Raman

La estructura de las nanopartículas sintetizadas se evaluó utilizando un Espectrómetro de Raman, modelo "Renishaw inVia Spectrometer System", perteneciente al Laboratorio de Materiales Cerámicos (LACER) de la Universidad Federal Rio Grande do Sul. Los experimentos se realizaron a temperatura ambiente, y en el rango de 100 a 3200 [cm<sup>-1</sup>] usando un láser de 514 [nm].

### 3.3.2 Difracción de Rayos X

Para determinar las estructuras químicas presentes en los CNT sintetizados se realizó difracción de rayos X (XRD, por sus siglas en inglés), utilizando un difractómetro Siemens D-5000 con un sistema de difracción con detector de centelleo y geometría Bragg-Brentano, que funciona con una fuente de radiación de  $\text{CuK}\alpha_1$  filtrada con un monocromador de grafito ( $\lambda = 1,5406 \text{ [\AA]}$ ) a 40 [kV] y 30 [mA] en el rango  $2\theta$  de 2- 80° a una tasa de barrido de 0,02 [°/s].

### 3.3.3 Microscopía de Transmisión Electrónica (TEM)

Las observaciones de la dispersión y los aglomerados de los CNT en la distintas matrices de PP se realizaron mediante microscopía de transmisión electrónica (TEM, por sus siglas en inglés), utilizando un microscopio "JEOL JEM 1200 ExII" operado a 80 kV perteneciente a la Facultad de Química de la Universidad Federal Rio Grande do Sul. Los cortes finos fueron preparados por medio de un crioultramicrotomo equipado con una cuchilla de diamante.

### 3.3.4 Microscopía Electrónica de Barrido (SEM)

Las observaciones de la morfología de los CNT y las estructuras presentes se realizó mediante microscopía electrónica de barrido (SEM, por sus siglas en inglés), utilizando un microscopio "FEI Inspect F-50", operado en modo de alto vacío a 20 kV en la Facultad de Ciencias Físicas y Farmacéuticas de la Universidad de Chile.

## 3.4 ANÁLISIS DE PROPIEDADES

### 3.4.1 Propiedades Reológicas

El torque generado por las matrices y los nanocompósitos en estado fundido fue medido por medio del mezclador Brabender Plasti Corder de doble tornillo, el cual posee un dinamómetro montado junto con una unidad de medición de tensión electrónica. El principio de medición se basa en la resistencia que el material de prueba pone en contra del doble tornillo para mantener las 110 [RPM] del ensayo.

### 3.4.2 Propiedades Térmicas y Cristalinidad

El análisis calorimétrico de las matrices poliméricas utilizadas se realizó por medio de un calorímetro de escáner diferencial (DSC) modelo "TA Instruments Q20", perteneciente al Instituto de Química de la Universidad Federal Rio Grande do Sul. Estos ensayos se llevaron a cabo en 2 ciclos, a una tasa de aumento de temperatura de 20 [°C/min], desde los 0 a los 200 [°C]. El grado de cristalinidad se calculó a partir de la entalpía de fusión obtenida de las curvas del DSC (considerando una entalpía de 209 [J/g] para el polipropileno 100% cristalino), tal como se puede ver en el ANEXO A.

### 3.4.3 Ensayo de Tracción

Las propiedades mecánicas fueron medidas realizando ensayos de tracción en un dinamómetro "HP D500", a una velocidad de desplazamiento de 50 [mm/min] y a una temperatura promedio de 24 [°C]. Para cada una de las muestras se prepararon 5 probetas del tipo 1, con un espesor de 1 [mm] y un ancho de 13,3 [mm], tal como lo establece la norma ASTM 638 [63].

### 3.4.4 Ensayo de Permeabilidad

Para determinar las propiedades de barrera se empleó el equipo de permeación perteneciente al Laboratorio de Polímeros de la Universidad de Chile, y se utiliza el método del "tiempo de retardo" (Time Lag), con oxígeno como gas permeante. El ensayo consiste en colocar el film entre una cámara de alta presión (2 [bar]) y otra de baja, y medir la variación de presión de esta última en el tiempo. Por medio de la pendiente de esta curva se puede obtener la permeabilidad del film de la siguiente manera (ver ANEXO B) [46]:

$$K = \left( \frac{v_b \cdot d}{A \cdot R \cdot T \cdot P_o} \right) \left( \frac{dP(t)}{dt} \right) \quad (9)$$

Donde  $v_b$  es el volumen de la cámara a 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,  $P_o$  es la presión inicial de la cámara de alta presión y  $\frac{dP(t)}{dt}$  es la pendiente de la variación de la presión en el tiempo de la cámara de baja presión [46].

### 3.4.5 Ensayo de Conductividad Eléctrica

Las mediciones de conductividad eléctrica se realizaron empleando el método de los dos puntos estándar (ver ANEXO C), con el que es posible calcular la resistividad de la muestra armando un circuito y empleando un megómetro "Megger BM11" con voltaje máximo 1200 [V], perteneciente a la unidad de ensayos eléctricos del IDIEM (Sección Especialidades, División de Inspección de Obras-IDIEM). Para cada muestra en estudio se hizo necesario preparar 4 probetas de 40x16 [mm<sup>2</sup>] y 2 [mm] de espesor [26].

### 3.4.6 Propiedades Magnéticas

La caracterización magnética de las muestras se llevó a cabo en el Laboratorio de Magnetismo del Instituto de Física de la Universidad Federal Rio Grande do Sul. Las muestras se analizaron durante 30 [min] a temperatura ambiente, y se utilizó un magnetómetro de muestra vibrante (VSM) "EZ9 MicroSense" con un campo magnético,  $H$ , de  $\pm 22000$  [Oe], a temperatura ambiente. Esta caracterización consiste en aplicar un campo magnético a la muestra y ver la capacidad de esta a desmagnetizarse, obteniéndose como resultado una curva de histéresis magnética [39].

## Capítulo 4.- RESULTADOS Y DISCUSIONES

### 4.1 SELECCIÓN DE LA MATRIZ POLIMERICA

Las características de la matriz polimérica, así como también el tipo de relleno, juegan un rol fundamental en el desempeño de las propiedades de los nanocompuestos. Para lograr una mejor desempeño en las propiedades de interés se hace necesario alcanzar una dispersión homogénea de las nanopartículas sobre la fase continua, para lo cual se realizó un estudio preliminar seleccionando la matriz adecuada para continuar con el trabajo propuesto.

A continuación, se presentan los resultados del estudio del efecto que tienen cuatro matrices de polipropileno con distinto peso molecular (ver Tabla 1) además de la adición de diferentes concentraciones (2%, 5% y 10% en peso) de nanotubos de carbono de origen comercial (CNT<sub>com</sub>), sobre el torque, las propiedades térmicas, mecánicas, de barrera y eléctricas del polipropileno y sus compuestos.

Tabla 1. Peso molecular de las matrices de PP a utilizar.

Polipropileno	Mw [g/mol]
PP <sub>met</sub>	110000
PP2621	195000
PP1310	230000
PP0130	330000

#### 4.1.1 Torque Aplicado en Polímeros Fundidos

##### 4.1.1.1 Efecto de las características de la matriz

El torque es una magnitud física que mide la rotación de un material en torno a un punto arbitrario al aplicar una fuerza, y que en polímeros fundidos se define como la tensión de cizalla ( $\tau$ ) por el volumen del material. Como se mencionó anteriormente (sección 3.2.1), la preparación de los nanocompuestos se realizó en un equipo Brabender de doble tornillo a una velocidad constante de 110 [RPM], el cual posee la capacidad de medir el torque a lo largo del tiempo. Con el fin de analizar en primera instancia el efecto del peso molecular en esta propiedad, se sometieron las matrices poliméricas a las mismas condiciones en las que serían preparados los nanocompuestos. Los valores del torque medio aplicado por el equipo corresponden a un promedio de los obtenidos cuando el polímero se encuentra en

estado fundido, es decir, después del *peak* que presentan los gráficos de este tipo. Los resultados se muestran en la Figura 17, donde se ve que a medida que se incrementa el peso molecular de la matriz de PP utilizada, el torque aplicado aumenta aproximadamente de forma lineal, tomando valores de 3, 6, 8 y 14 [Nm] para el PP<sub>met</sub>, PP2621, PP1310 y PP0130, respectivamente.

Esta tendencia al aumento se puede explicar debido al incremento de la viscosidad del polímero, ya que al tener un mayor PM, las cadenas poliméricas son más largas por lo que la cohesión entre las moléculas es mayor, producto de las fuerzas intermoleculares como las fuerzas de Van der Waals o a un mayor enredamiento de estas que dificultan la fluidez del polímero fundido [40].

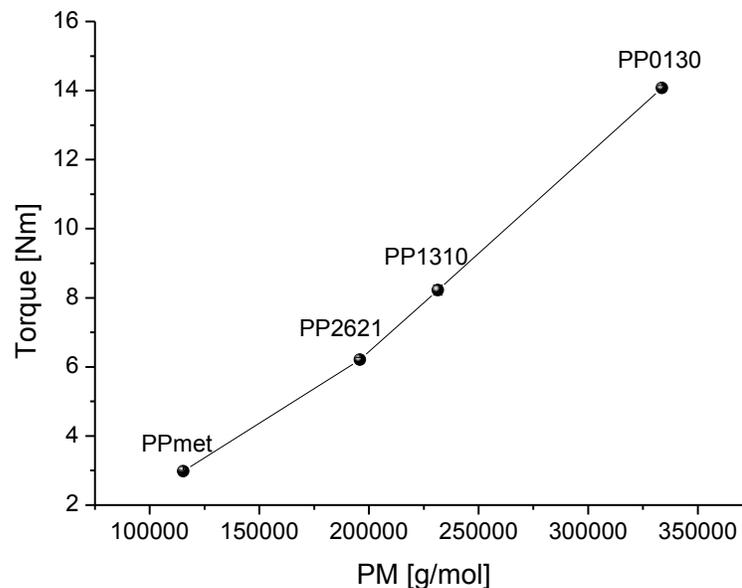


Figura 17. Efecto del peso molecular del PP en el torque aplicado.

De acuerdo a lo mencionado en la sección 1.4.1, para un polímero fundido se tiene que la tensión de cizalla ( $\tau$ ), en un sistema entre 2 placas, el cual una de estas se somete a una fuerza tangencial, se representa por la ecuación 1:

$$\tau = \eta \cdot \left(\frac{d\gamma}{dt}\right)^n$$

Donde  $\eta$  es la viscosidad y  $\gamma$  es la deformación del material, por lo que  $\frac{d\gamma}{dt}$  representa la velocidad de deformación del sistema. Dado que la velocidad de deformación es constante en todos los casos (por las 110 [RPM] del doble tornillo), un aumento de la viscosidad se traduce en un incremento de la tensión de cizalla, y por consiguiente en el torque. Estos resultados son consistentes con otros estudios

realizados utilizando polietileno (PE), poliestireno (PS) y polimetilmetaacrilato (PMMA), donde el torque producido aumenta con el peso molecular de la matriz [64].

Si bien se sabe que la relación entre la viscosidad y el PM es  $\eta \propto M_w^{3.6}$ , en este caso en particular se tiene que  $\eta \propto M_w^{1.5}$ . Esta diferencia se da ya que la relación bibliográfica es para pseudoplásticos que no se encuentran bajo fuerzas de cizalla. Cuando esto ocurre, la viscosidad del polímero no solo depende del peso molecular, sino que también de la velocidad de deformación, encontrándose que a mayores velocidades esa relación tiende a disminuir hasta tomar valores cercanos a 1 [65].

#### 4.1.1.2 Efecto de la adición de nanotubos de carbono $CNT_{com}$

Cuando se adicionan nanopartículas a la matriz en estado fundido para preparar los nanocompósitos, se produce un cambio en el torque respecto al polímero sin cargas, situación que se representa en la Figura 18. En este gráfico se nota que independientemente del tipo de PP utilizado, hay un incremento en el torque (generado por el doble tornillo) producido por la adición de  $CNT_{com}$ , ya que al incluir partículas sólidas se limita la movilidad de las cadenas poliméricas en las cercanías de estas, generando un aumento en la tensión de cizalla, y por consiguiente en el torque, resultados que se han visto en matrices de PET con ferrita [66] y de HDPE con silicatos [67].

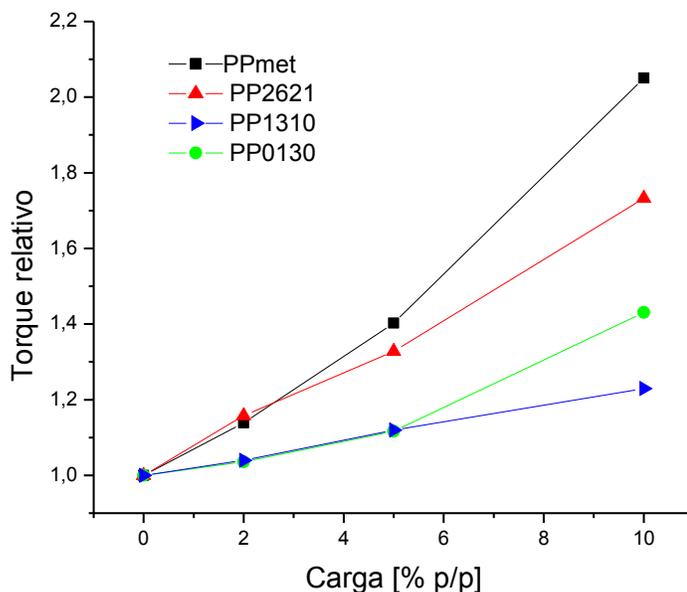


Figura 18. Efecto de la adición de carga a la matriz en el torque realizado por el equipo.

De la Figura 18 se desprende que a medida que se disminuye el peso molecular de la matriz utilizada, existe un mayor porcentaje de aumento en el torque aplicado, para cargas de un 10% en peso de CNT. Así, el PP<sub>met</sub> es el que posee un mayor aumento alcanzando un 100% y el PP0130 el menor sólo con un 20%. Esta diferencia se debe a que el torque se rige de acuerdo a la regla de las mezclas, y por consiguiente el aporte de los CNT al torque total de una determinada muestra es el mismo, pero cobra menos relevancia porcentual en el caso de una matriz con mayor PM.

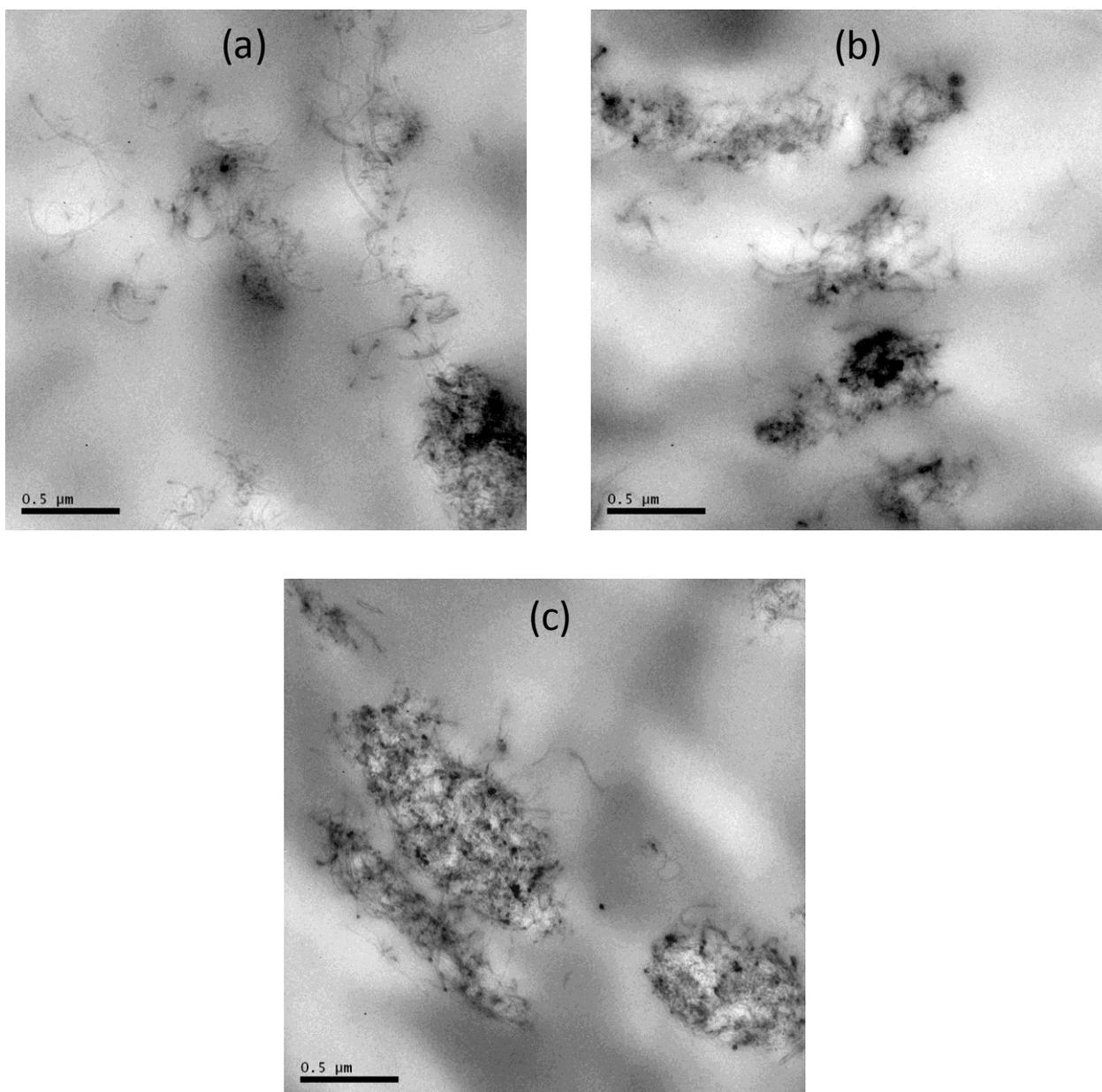


Figura 19. Imágenes TEM de la dispersión de CNT al 5% en peso en las matrices de PP. (a) PP2621, (b) PP1310 y (c) PP0130.

Un aspecto importante de la viscosidad de la matriz utilizada en la adición de nanopartículas, y que será de gran relevancia en los análisis posteriores, es el grado de dispersión que se logra cuando se preparan los nanocompuestos. Un estudio realizado por Mohan y Kanny en el 2011, muestra que la distancia entre partículas de nanoarcillas sobre una matriz de polipropileno aumenta a medida que el peso molecular de la matriz disminuye. Los resultados fueron corroborados realizando un estudio por microscopía TEM, demostrando que la dispersión de las partículas mejoraba en el caso de una matriz de bajo peso molecular, donde la viscosidad es menor [68].

En particular, Kasaliwal *et al.* discutieron la influencia de la viscosidad de la matriz en fundido en el nivel de dispersión de los CNT y concluyeron que a una viscosidad más baja se logra una mayor infiltración del polímero en los aglomerados de CNT, logrando romper estos enredamientos de las nanopartículas por medio de ruptura o erosión (en el aglomerado), originando una mayor dispersión en el nanocompuesto final [69]. La mayor aglomeración y menor dispersión de los CNT en los nanocompuestos utilizando el PP0130 se puede observar en las imágenes TEM presentadas en la Figura 19, respecto a lo evidenciado en las matrices PP2621 y PP1310.

#### 4.1.2 Propiedades Térmicas

Para continuar con el estudio propuesto, se realizó el análisis de las propiedades térmicas de las matrices poliméricas por medio de un ensayo de DSC, resultados que se encuentran en la Tabla 2. En esta, se puede ver que la temperatura de fusión ( $T_m$ ) para los tres grados de PP comercial se mantiene constante en  $\sim 161$  [°C], pero existe una diferencia con respecto al PP<sub>met</sub> que tiene una  $T_m$  de  $\sim 147$  [°C]. Esto se debe a que de la síntesis de polipropileno mediante catalizadores metallocenos, se obtienen polímeros que tienen un menor tamaño de esferulitas y con lamelas que poseen defectos distribuidos uniformemente, logrando que la estructura cristalina sea menos estable que en PP basados en catalizadores Ziegler-Natta [70].

De esta Tabla se desprende que el PP que tiene un menor grado de cristalinidad (estimado a partir de la entalpía de fusión  $\Delta H_f$ ) es aquel de origen metalloceno, ya que además de poseer un menor tamaño de esferulitas y de más baja estabilidad, no existen mayores puntos de nucleación en comparación a los casos de PP comercial, por lo que la fracción cristalina decae. Estos resultados concuerdan con otros estudios en que se analiza el comportamiento del polímero utilizando estos dos tipos de catalizadores [71].

Tabla 2. Resumen de propiedades térmicas de las matrices de PP utilizadas.

	<b>Mw [g/mol]</b>	<b>Tm [°C]</b>	<b>Tc [°C]</b>	<b><math>\Delta H_f</math> [J/g]</b>	<b>Xc [%]</b>
<b>PP<sub>met</sub></b>	115000	~147	~108	~92	~44
<b>PP2621</b>	196000	~161	~114	~110	~53
<b>PP1310</b>	231000	~161	~112	~109	~52
<b>PP0130</b>	334000	~161	~110	~96	~46

Finalmente, si se analiza el porcentaje de cristalinidad de los PP comerciales, se puede observar que el PP2621 y PP1310 (de bajo peso molecular) poseen una cristalinidad de un 53% y 52% respectivamente, mayor que la presentada por el PP0130 que posee un 46% de cristalinidad. Estos resultados son consistentes con otras investigaciones realizadas, donde al aumentar el PM de la matriz, disminuye el porcentaje de regiones cristalinas del polímero [68], y cuyo fundamento radica en que al aumentar el tamaño de las cadenas poliméricas se dificulta la movilidad molecular para lograr el ordenamiento en esferulitas, gracias al aumento de la viscosidad del material (o disminución del MFI) [72]. Por otro lado se ve que la temperatura de cristalización ( $T_c$ ) es mayor a medida que disminuye el PM, facilitado el proceso de cristalización, tal como se puede ver en la Tabla 2.

#### 4.1.3 Propiedades Mecánicas

Las propiedades mecánicas de las matrices poliméricas y de los nanocompuestos preparados se midieron mediante las curvas obtenidas de los ensayos de tracción, realizados a temperatura ambiente. En particular se estudió el módulo de Young y la deformación a la rotura, evaluando el efecto de las características del polímero y la concentración del relleno en las diferentes matrices de PP (comercial y de laboratorio). Los resultados obtenidos por el efecto de la concentración del relleno fueron comparados mediante los modelos descritos previamente (sección 1.4.2), de manera de poder predecir y ayudar al entendimiento de los nanocompuestos sometidos a esfuerzos.

#### 4.1.3.1 Efecto de las características de la matriz

La Figura 20 muestra las curvas de Esfuerzo vs. Deformación, obtenidas para las cuatro matrices de PP que se trabajaron. Estas presentaron las curvas típicas esperadas, tal como fue descrito en la sección 1.4.2, y cuyo resultado general fue que el PP0130 es una matriz dúctil en comparación de los otros tres grados de PP.

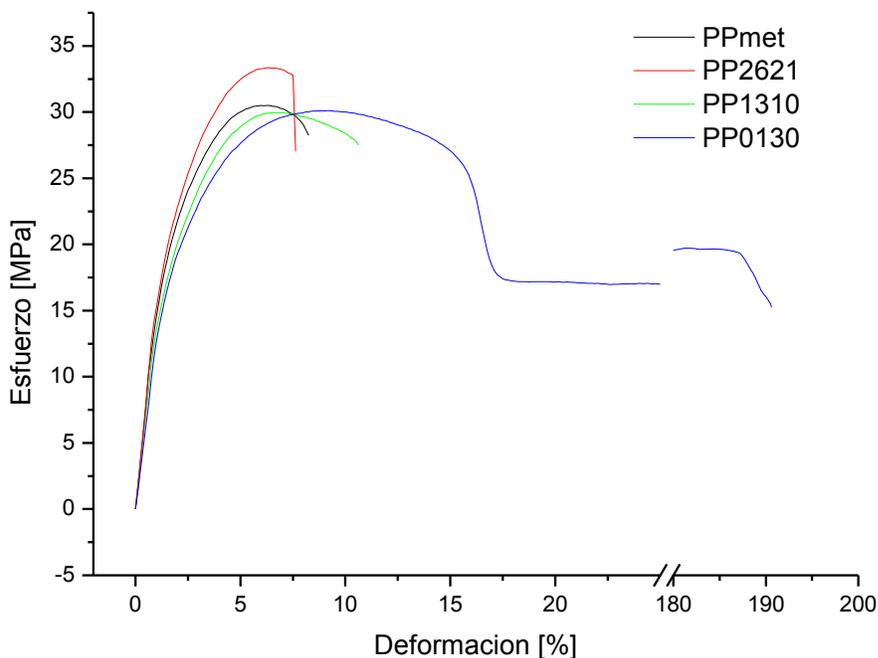


Figura 20. Curvas de Esfuerzo vs. Deformación para las matrices poliméricas.

El comportamiento mecánico de un polímero semicristalino puede diferir de otro debido a las fuerzas intermoleculares presentes, como también por diferencias en la estructura química. Como las 4 matrices en estudio poseen la misma estructura (PP isotáctico), las tres variables que influyen en las propiedades mecánicas de los polímeros son el peso molecular, la cristalinidad y temperatura de ensayo [11]. Sin embargo, el análisis se centrará en las dos primeras ya que todas las muestras fueron ensayadas a la misma temperatura.

La deformación a la rotura se ve afectada por un aumento en el peso molecular, ya que las cadenas más largas actúan como conectoras entre áreas cristalinas ("Tie Chains"), conduciendo a resistencia a la tracción y tenacidad mayores. En la Figura 21, se observa una tendencia al aumento de la deformación a la rotura a medida que se incrementa el PM de la muestra. Al inicio de la curva, se tiene que la deformación entre el PP<sub>met</sub> y el PP2621 se mantiene prácticamente constante, siendo de 8.9% y 8.8%, respectivamente, lo que hace pensar que hasta

un cierto peso molecular (~200000 [g/mol]) no existe cambio en esta propiedad. Si se aumenta el peso molecular se ve que la deformación a la rotura se incrementa, tomando valores de 13.1% y 20.1% para el caso del PP1310 y PP0130, respectivamente. Esto se debe a que estas últimas matrices presentan cadenas poliméricas de mayor longitud que las otras, favoreciendo el enredo de estas, y logrando que bajo un ensayo de tracción exista un alargamiento mayor que cuando las cadenas son más cortas [48]. Estos mismos resultados han sido reportados en los trabajos de Tiwari et al. [73] y Mohan et al. [68].

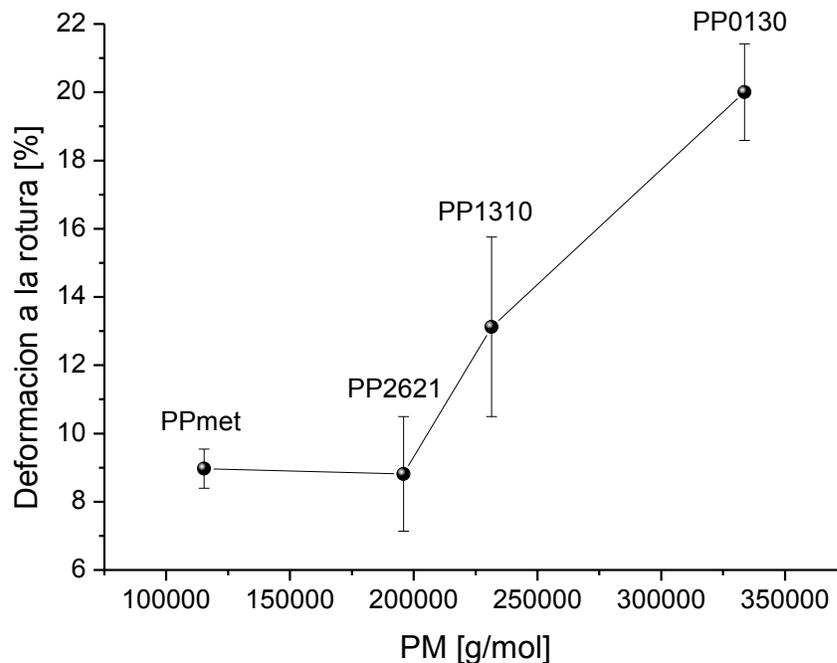


Figura 21. Dependencia de la deformación a la rotura con el peso molecular.

La mayoría de los polímeros termoplásticos, tienen el peso molecular por encima de la región umbral, alrededor de 150000 [g/mol], donde cambios moderados en el peso molecular no influyen en las propiedades mecánicas, como el esfuerzo de fluencia o módulo elástico [74]. Estas propiedades vienen condicionadas por la relación amorfo/cristal (grado de cristalinidad) de los polímeros, y aunque la tendencia general consiste en observar mayores valores del módulo al aumentar la cristalinidad, el número de cristalitos desarrollados durante el enfriamiento no es la única variable, estando involucrados también el tamaño y la distribución de tamaños de los cristales, su perfección y la morfología de las entidades cristalinas [48].

En la Figura 22, se presentan los resultados del efecto de la cristalinidad de la matriz en el módulo de Young. Comparando los PP de origen comercial (PP0130, PP1310 y PP2621), se observa un aumento del módulo elástico de 1300 [MPa] a 1600 [MPa] para cristalinidades que van del 46% al 53%, respectivamente. Este aumento en el módulo es debido a una mayor cantidad de zonas empaquetadas (zonas cristalinas), lo que le confiere al material una mayor rigidez [75]. Adicionalmente, se observa que el PP<sub>met</sub>, pese a tener una menor cristalinidad que las otras matrices, presenta un módulo de Young alto. Esta diferencia se debe a que el PP basado en catalizadores metallocenos presenta una distribución de PM más estrecha y un PM promedio que está por debajo del PM umbral, en el que el tamaño de las cadenas si empieza afectar este comportamiento, haciendo que una menor longitud provoque que este material sea más rígido [74].

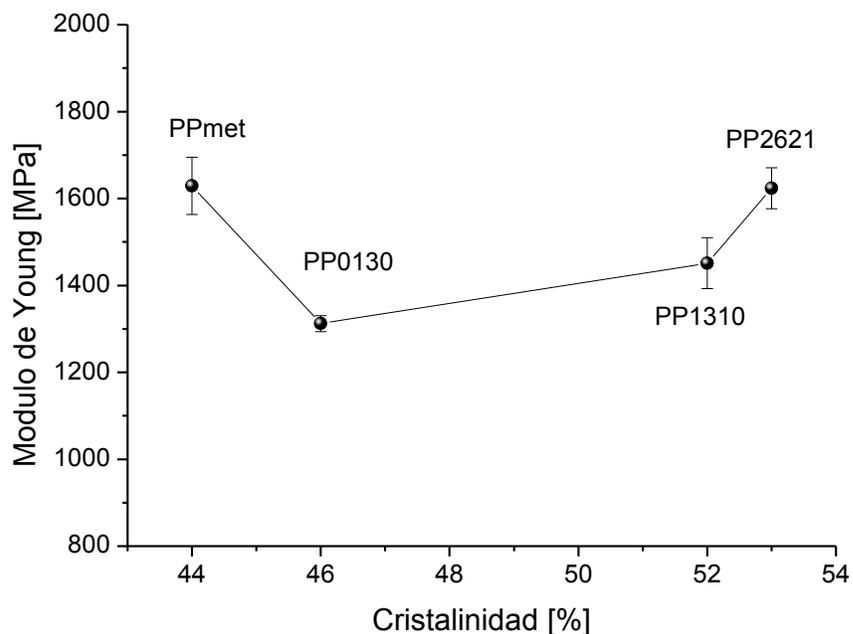


Figura 22. Dependencia del Módulo de Young con la cristalinidad.

#### 4.1.3.2 Efecto de la adición de CNT<sub>com</sub> en las matrices poliméricas

La Figura 23 muestra las curvas de Esfuerzo vs. Deformación de los distintos compuestos de PP con CNT<sub>com</sub>, y en esta se puede observar que ductilidad del material baja al adicionar estas nanopartículas, independiente de la matriz que se esté empleando.

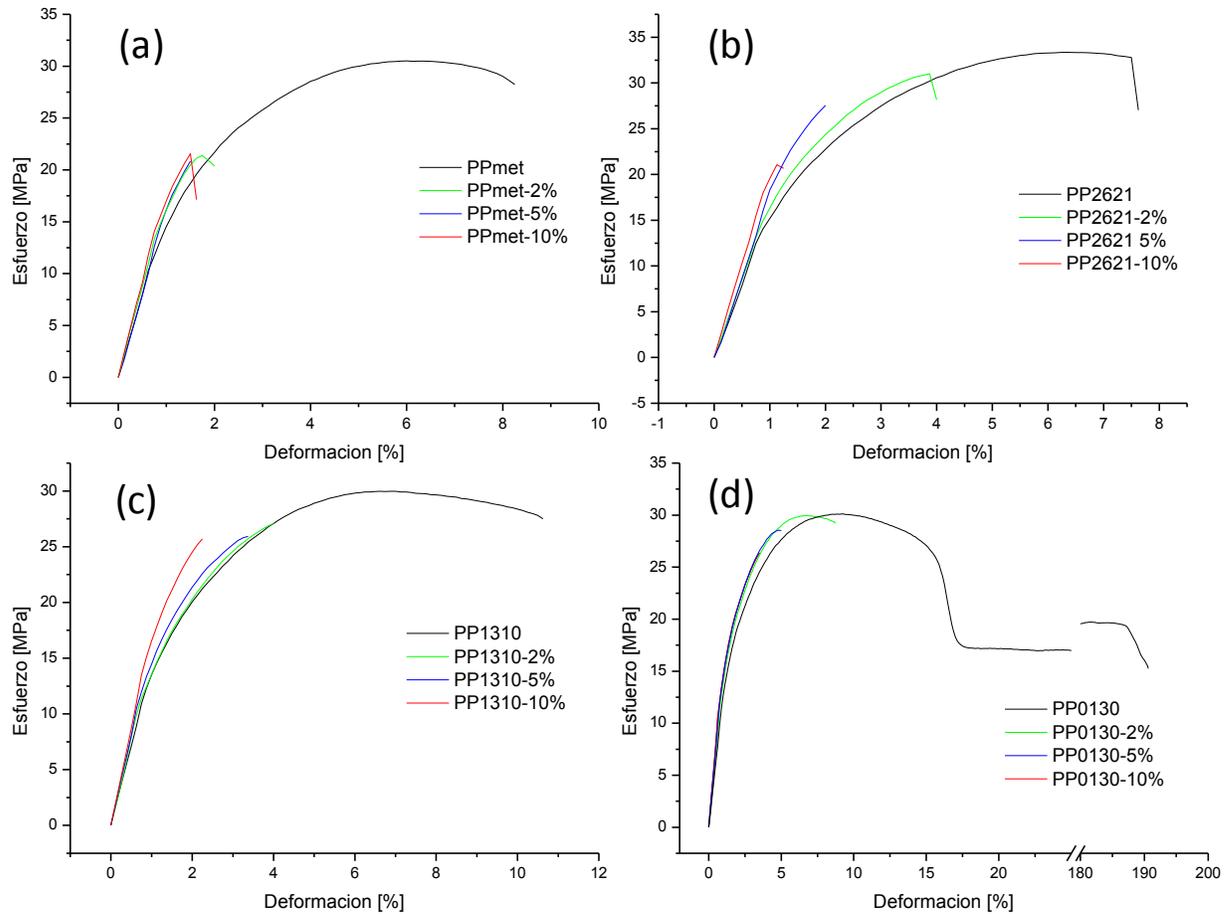


Figura 23. Curvas esfuerzo-deformación con la adición de carga. (a) PP<sub>metr</sub>, (b) PP2621, (c) PP1310 y (d) PP0130.

En la Figura 24 se pueden ver los resultados del efecto de la adición de CNT<sub>com</sub> en el módulo de Young y su predicción mediante el modelo de Halpin-Tsai (ecuación 2). Para todas las matrices utilizadas se evidenció que al aumentar el contenido de carga se produce un incremento en el módulo elástico, reflejado en una mayor rigidez del material. El módulo de Young es una propiedad mecánica, que en el caso de los materiales compuestos depende de la concentración de la fase dispersa, su distribución dentro de la matriz, la interfaz de unión (matriz-relleno) y la razón de aspecto de las partículas utilizadas [76].

En particular, se obtuvo que el mayor aumento del módulo elástico se produce al incorporar las nanopartículas en el PP2621 con un 27% de aumento al adicionar cargas de hasta un 10% en peso, seguido por el PP1310 y PP0130 que presentan un incremento cercano al 20%. Este mayor incremento en la rigidez del material se debe a que el PP2621, como se vio anteriormente, posee una menor viscosidad provocando un aumento de la dispersión que logran las partículas al interior de la matriz polimérica, permitiendo así una mejor transferencia de carga de las partículas a la matriz y limitar la formación de aglomerados que tienden a

desacelerar el crecimiento de la curva [18]. La tendencia a aumentar el módulo de Young con el incremento en la concentración de relleno a base de carbono en los compuestos de PP, es similar a los reportados por Sengupta *et al.* [77] y Streuer *et al.* [78].

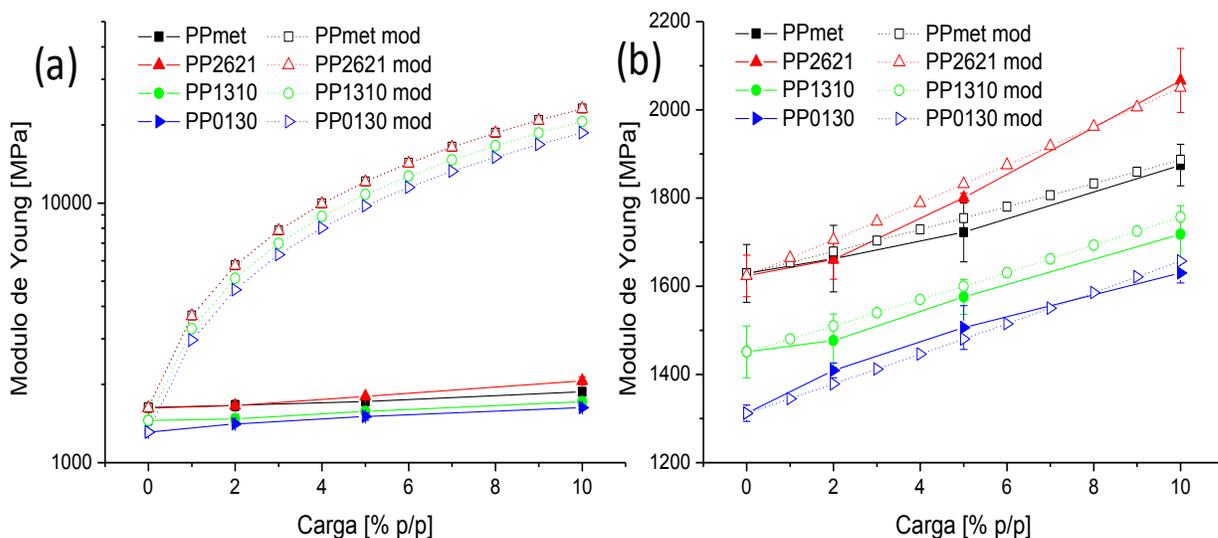


Figura 24. Efecto de la adición de  $CNT_{com}$  en el módulo de Young. (a) Ajuste con razón de aspecto  $\alpha = 600$ , (b) ajuste con razón de aspecto  $\alpha$  entre 1 y 2.

La Figura 24(a) muestra que en los nanocompuestos preparados, el módulo de Young experimental no coincide con el modelo teórico propuesto por Halpin y Tsai. Esta discordancia se debe a que la presencia de aglomerados de CNT hace que la razón de aspecto disminuya, no siendo 600 como supone la presencia de nanotubos individuales de acuerdo al datasheet de los  $CNT_{com}$  [58]. Otro aspecto a considerar, es que el modelo propone una perfecta adherencia partícula-matriz, lo que es químicamente imposible. En la Figura 24(b) se tiene el modelo ajustado modificando la razón de aspecto entre 1 y 2 correspondiente a aglomerados de naturaleza esférica o elipsoidal. Esto se acerca a los resultados obtenidos en otro trabajo en el que se encontró que la razón de aspecto de los CNT "Baytubes C150 P", era cercana a 3, mediante microscopia TEM [26].

En la Figura 25 se muestran los resultados de la deformación a la rotura de cada uno de los nanocompuestos preparados, en los cuales se encontró una disminución al aumentar el contenido de carga. Sólo con un 2 % en peso de  $CNT_{com}$  la deformación a la rotura se ve reducida en un 95% para el PP0130, en un 70% para el PP1310, en un 65% para el PP<sub>met</sub> y en un 55% para el PP2621, de manera similar a lo reportado en otros estudios para matrices de PP con adición de estas nanopartículas [77,78].

La marcada disminución en la deformación a la rotura se debe a que las nanopartículas son rígidas, presentando deformaciones mucho menores que las matrices poliméricas. Además, estas nanopartículas restringen fuertemente el movimiento de las cadenas cuando son sometidas a esfuerzos, impidiendo que estas puedan alargarse, reduciendo así la elongación del material compuesto [18,79]. Como se puede ver en la Figura 25, la matriz polimérica que presentó una mayor deformación a la rotura, al adicionar cargas de hasta un 10% en peso de CNT<sub>com</sub>, es el PP0130 (4%) seguido por el PP1310 (3%), situación que se debe a que estos poseen cadenas poliméricas más largas

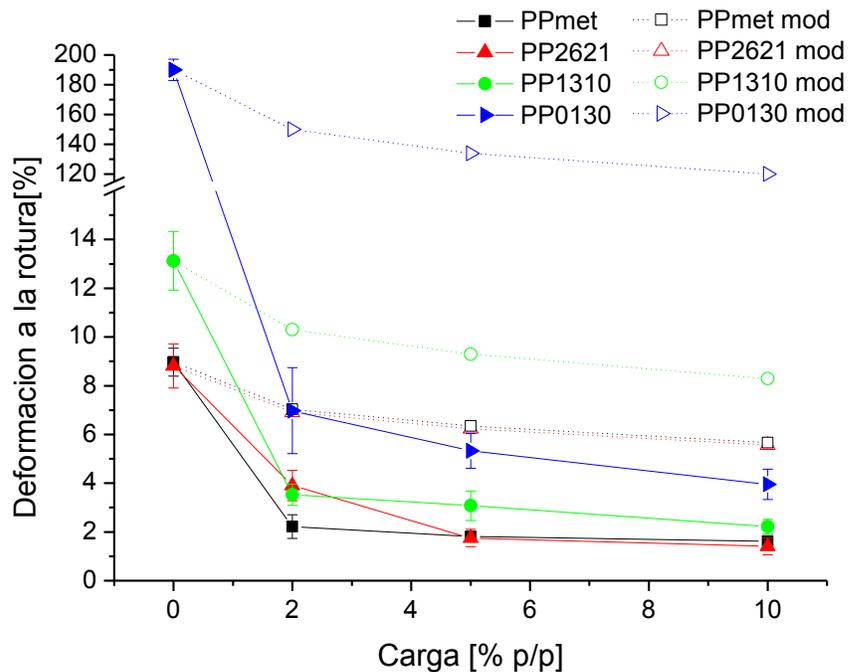


Figura 25. Efecto de la deformación a la rotura con la adición de nanopartículas.

Por último, los datos experimentales fueron comparados con el modelo predictivo propuesto por la ecuación 4 (ver sección 1.4.2), y que se pueden ver en la Figura 25 (con líneas punteadas y símbolos sin relleno). De acá se desprende que en ninguno de los casos el modelo se ajusta, sobrestimación que se puede deber a la simplicidad del modelo que no considera factores como la razón de aspecto e interacción partícula-matriz.

#### 4.1.4 Propiedades de Barrera

Para las cuatro matrices y los nanocompuestos preparados utilizando CNT<sub>com</sub> se determinó la permeabilidad al oxígeno por medio del método tiempo de retardo ("Time Lag"), midiendo la presión en el tiempo y trabajando los datos de acuerdo a la ecuación 9 (ver sección 1.4.3). Específicamente se estudió el efecto de la cristalinidad de la matriz y de la adición de CNT<sub>com</sub> sobre la permeabilidad al oxígeno.

##### 4.1.4.1 Efecto de la cristalinidad de la matriz

La Figura 26 muestra el efecto de la cristalinidad de la matriz utilizada en la permeabilidad al oxígeno. En esta se puede ver que existe un pequeño descenso en la permeabilidad a medida que aumenta la cristalinidad del material, exhibiéndose una permeabilidad de 2.4, 2.2, 2.0 y 1.95 [barrer] para las matrices PP<sub>met</sub> (44%), PP0130 (46%), PP1310 (52%) y PP2621 (53%), respectivamente. Esta disminución cercana a un 20% se atribuye a que los cristales en la matriz polimérica son impermeables a moléculas gaseosas y actúan como barrera al paso del oxígeno, por lo tanto el proceso de difusión sólo ocurre por la zona amorfa de esta, obligando a las moléculas gaseosas a buscar un camino más largo o tortuoso para traspasar el film, y en consecuencia diferencias en el grado de cristalinidad, el tamaño y la morfología de los cristales afectan fuertemente esta propiedad [80].

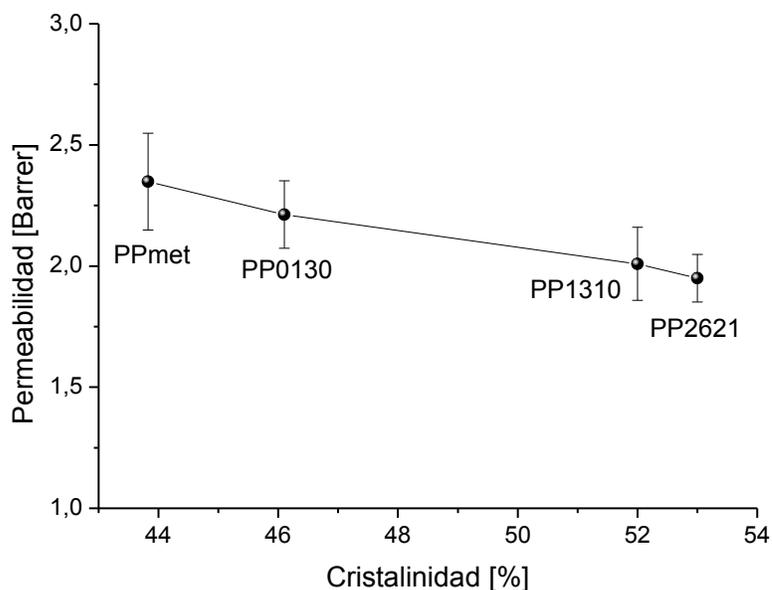


Figura 26. Efecto de la cristalinidad en la permeabilidad al O<sub>2</sub>.

Esta disminución de la permeabilidad ha sido estudiada en matrices de EVOH, LDPE, PET, ácido poliláctico y PP, y también ha sido explicada debido a que 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 [81,82]. Finalmente, las zonas cristalinas del polímero no sólo afecta a la difusión, sino que también a la solubilidad, ya que los cristales también están presentes en la superficie del polímero, disminuyendo así la superficie en donde el gas permeante puede ser adsorbido [46].

#### 4.1.4.2 Efecto de la adición de $CNT_{com}$

En la Figura 27 se presentan los resultados del efecto de adicionar diferentes concentraciones de carga sobre la permeabilidad, y los ajustes para cada caso del modelo de Nielsen (ecuación 5). Para los nanocompuestos preparados utilizando la matriz PP0130 y PP1310 se ve que al aumentar la carga de  $CNT_{com}$  no existe una disminución real de la permeabilidad al oxígeno, situación que si ocurre para el PP2621 y  $PP_{met}$ , ya que la incorporación de estas nanopartículas provoca un aumento de la tortuosidad al paso de las moléculas gaseosas, debido a que estos materiales son impermeables al paso del gas debido al ordenamiento atómico que presentan los átomos de carbono en su estructura, por lo cual el gas debe seguir un camino más largo para pasar a través de la matriz polimérica. Resultados similares se han encontrado en la literatura, donde al adicionar pequeñas cantidades de CNT se han originado disminuciones de hasta un 70% de esta propiedad [83,84].

Se puede observar que, al adicionar un 10% de carga, el  $PP_{met}$  es el que presenta una mayor disminución de la permeabilidad al oxígeno con un 43%, seguido por el PP2621 con un 18%, y luego el PP1310 y PP0130 que no presentan cambios significativos. Estas diferencias se deben al grado de dispersión que presentan las nanopartículas en las distintas matrices de polipropileno estudiadas. Como se vio anteriormente, la viscosidad del polímero tiene un efecto sobre la infiltración de las cadenas poliméricas en los aglomerados de CNT, reduciendo su tamaño y aumentando así la dispersión en el nanocompuesto final. La mejor dispersión de las partículas tiene directa incidencia en la difusión del gas a través del film, ya que las moléculas gaseosas deben seguir un camino más tortuoso, tal como se expone en el estudio realizado por Gatos et al. [85]. Del modelo ajustado de Nielsen se desprende que la razón de aspecto de los rellenos para los compuestos de  $PP_{met}$ , PP2621, PP1310 y PP0130 es de 25, 6, 3 y 1, respectivamente, siendo consecuente con la idea antes expuesta.

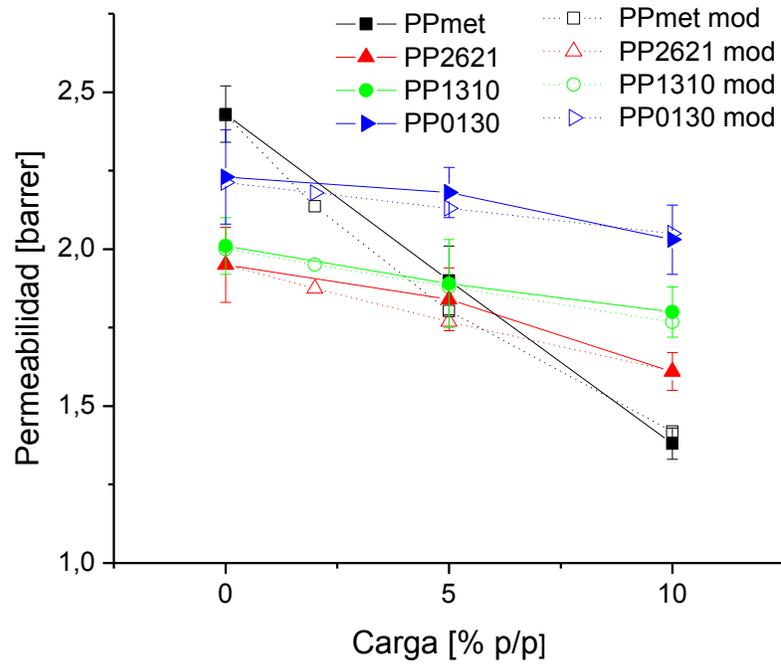


Figura 27. Efecto de la adición de  $CNT_{com}$  en la permeabilidad al  $O_2$ .

#### 4.1.5 Conductividad Eléctrica

La Figura 28 muestra la conductividad eléctrica de los nanocompuestos preparados utilizando distintas matrices de PP y  $CNT_{com}$ . Se puede notar que a cargas mayores de un 1% en volumen se aprecia un aumento drástico de conductividad, pasando de ser un material aislante a uno semiconductor. Este incremento se debe a la presencia de caminos de conducción continuos (red percolada), formados por los rellenos eléctricamente conductores (CNT), por los cuales viajan los electrones a lo largo de la matriz polimérica.

Sin embargo, como se puede ver, el aumento en la conductividad no es el mismo para todas las matrices de PP, llevando a la conclusión que el umbral de percolación depende de las características de la fase continua. Este umbral puede ser determinado a través de una linealización del modelo clásico de percolación propuesto en la ecuación 6 y utilizando los datos en donde el compuesto ya se encuentra percolado, es decir, donde  $\emptyset > \emptyset_c$ . Los valores de percolación eléctrica para los nanocompuestos de PP con  $CNT_{com}$  son resumidos en la Tabla 3, desprendiéndose que el menor umbral lo posee el  $PP_{met}$  con un 1.1% en volumen y el máximo lo tiene el PP0130 con un 1.7% en volumen. Por otro lado, el valor del índice crítico de conductividad varía entre 3.1 y 4.9 indicando que la red percolada dentro de los compuesto tiene una estructura 3D, ya que está por encima de  $t=2$  [86].

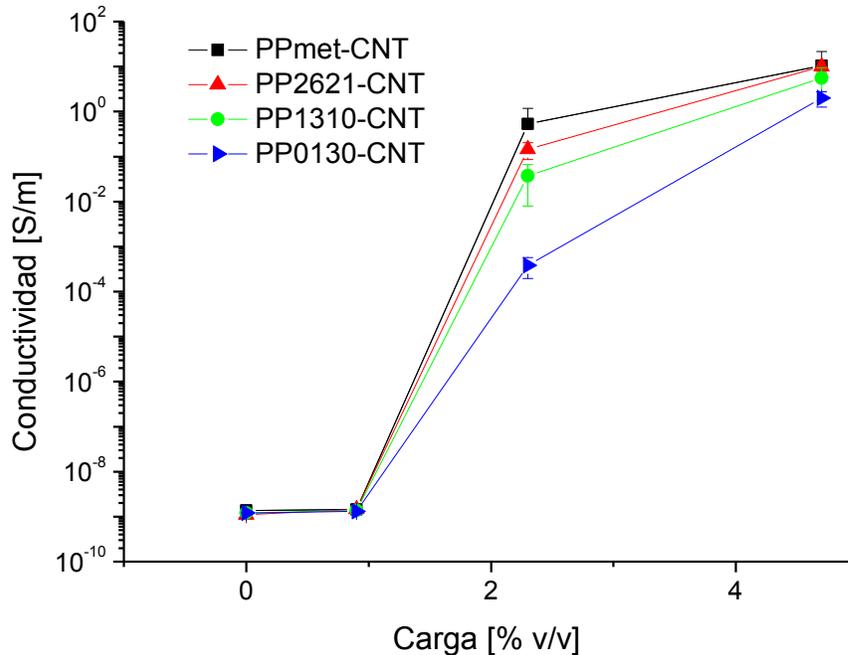


Figura 28. Efecto en la conductividad eléctrica de la adición de  $CNT_{com}$  a matrices de polipropileno.

Como se ha visto en otras propiedades, el efecto de la matriz utilizada en el umbral de percolación puede explicarse en el grado de dispersión de las partículas en esta. La menor viscosidad del  $PP_{met}$  provoca que las cadenas poliméricas se infiltren en los aglomerados de CNT reduciendo su tamaño, y por consiguiente aumentando la relación de aspecto del relleno e incrementando la dispersión de este en la matriz, promoviendo la formación de la red conductora por la que viajan los electrones, situación que disminuye la resistividad eléctrica del material, tal como lo reporta Kasaliwal *et al.* [69]. Es por esto que los resultados de la Tabla 3 muestran que a medida que se aumenta la viscosidad de la matriz, el umbral de percolación es mayor, llegando a un 1.7% en volumen para el caso más crítico (PP0130), es decir, se requiere una mayor cantidad de material para lograr un aumento significativo en la conductividad, lo queda ejemplificado en que para un mismo nivel de carga se tiene que la conductividad puede variar hasta 3 órdenes de magnitud de un compuesto a otro dependiendo de la matriz utilizada.

Los resultados obtenidos de la conductividad para los compuestos de PP con  $CNT_{com}$  son muy similares a los reportados en otros estudios, donde el umbral de percolación está por debajo del 3% en volumen y la conductividad eléctrica es de alrededor de  $10^{-3}$  [S/m] [27], [87], [88].

Tabla 3. Umbrales de percolación y conductividad eléctrica.

<b>Nanocompósito</b>	<b>Umbral de Percolación Eléctrica [%v/v]</b>	<b>Índice Crítico de Conductividad t</b>	<b>Conductividad Experimental 2.3 %v/v [S/m]</b>
<b>PP<sub>met</sub>-CNT<sub>com</sub></b>	1.1	3.1	5,34E-01
<b>PP2621- CNT<sub>com</sub></b>	1.2	3.4	1,45E-01
<b>PP1310- CNT<sub>com</sub></b>	1.4	3.7	3,72E-02
<b>PP0130- CNT<sub>com</sub></b>	1.7	4.9	3,84E-04

Como se estudió a lo largo de esta sección las matrices de PP<sub>met</sub> y PP2621 son las que presentaron mejores propiedades reológicas, mecánicas, de barrera y de conductividad eléctrica. Sin embargo, para continuar con el estudio, se propone trabajar con PP2621 debido a que es de origen industrial, donde los protocolos de producción están más estandarizados que la producción a escala de laboratorio, provocando que el PP no varíe significativamente en sus propiedades y sean más representativos los resultados.

## 4.2 SÍNTESIS Y CARACTERIZACIÓN DE CNT SINTETIZADOS A PARTIR DE FERROCENO

Dado el gran interés que se tiene en la actualidad por los CNT gracias a sus propiedades mecánicas y eléctricas, es que en este trabajo se propone sintetizar CNT a partir de ferroceno y preparar nanocompuestos con estos, de forma menos costosa y más simple que hoy en día, y que además de presentar estas características tengan propiedades magnéticas, aprovechando que el ferroceno al descomponerse térmicamente genera distintas fases de hierro. A continuación se presentan los resultados de la caracterización de estas nanopartículas.

### 4.2.1 Caracterización por Espectroscopía Raman

De acuerdo al procedimiento de síntesis de CNT desarrollado por *Bergmann et al.* [62] y explicado en la sección 3.2.3, se obtienen alrededor de 45 [mg] de nanopartículas por cada 100 [mg] de ferroceno utilizado, las cuales fueron caracterizadas por medio de espectroscopía Raman (Ver Figura 29).

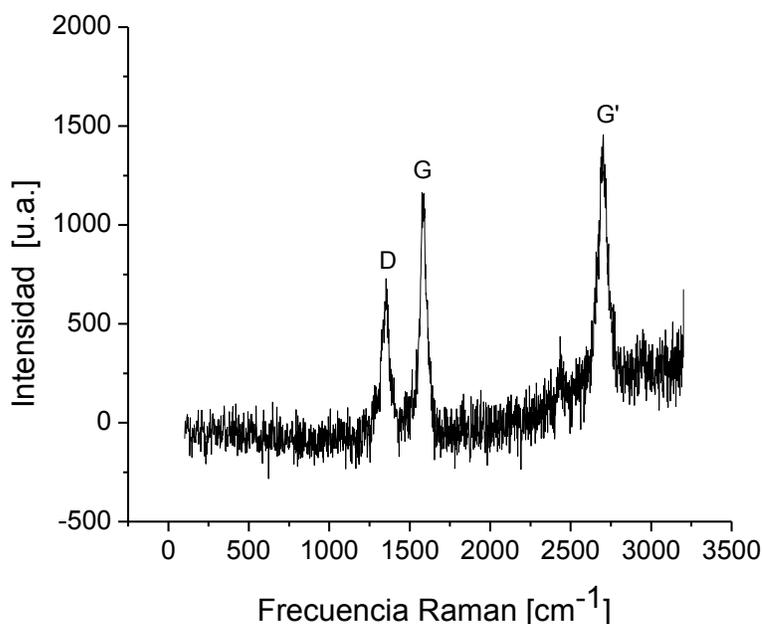


Figura 29. Espectro de Raman obtenido de los CNT sintetizados por medio de la DQV a partir de ferroceno.

En el espectro de Raman se evidenció la presencia de nanotubos de carbono del tipo multipared, ya que en la zona de alta frecuencia del espectro se obtuvo las 2 bandas características de CNT; una de ellas indica el *peak* del grafito (denominada

banda G) cercano a los 1600 [ $\text{cm}^{-1}$ ], y la otra asociada a los defectos y desorden de la estructura (banda D), alrededor de los 1380 [ $\text{cm}^{-1}$ ]. Además, se tiene una banda denominada G' en los 2650 [ $\text{cm}^{-1}$ ], muy característica de los compuestos de carbono con hibridación  $\text{sp}^2$ , lo que asegura la presencia de CNT [89].

La banda D es indicadora de defectos en las paredes, de manera que de la relación de intensidades entre las bandas D y G se puede extraer información sobre el número de defectos en las nanopartículas. En ese sentido la relación de intensidades para el caso en estudio se estimó de  $I_{D/G}=0.6$ , siendo consecuente con otros estudios realizados en el mismo reactor, y bajo las mismas condiciones de operación [39,62].

En la zona de baja frecuencia del espectro, existe una segunda región característica de los CNT, llamada *Radial breathing mode* (RBM). Esta región, entre los 100 y 300 [ $\text{cm}^{-1}$ ], es muy visible para aquellos CNT que presentan diámetros inferiores a 2 [nm], sin embargo, en este caso no se evidencian *peaks* en esta zona del espectro, ya que el diámetro medio de las nanopartículas es superior al límite establecido, por lo que en la síntesis sólo hay presencia de MWCNT [62,89].

#### 4.2.2 Caracterización por Rayos X

Para determinar las estructuras químicas presentes en las nanopartículas sintetizadas se realizó difracción de rayos X, ya que no se existe certeza de los compuestos químicos de hierro que se generan.

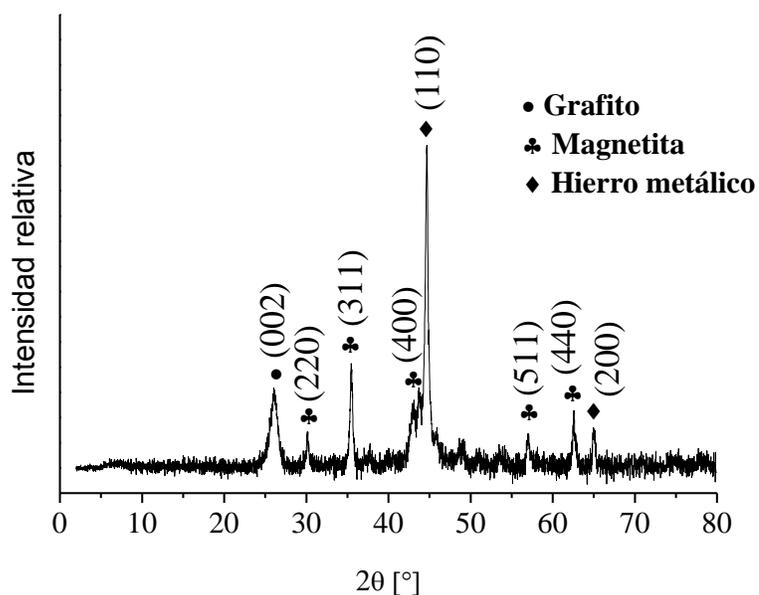


Figura 30. Patrón de difracción de rayos X de los CNT sintetizados.

La Figura 30 muestra el patrón de difracción de rayos X de los CNT<sub>ferr</sub>. Como se puede observar, el patrón de difracción presenta *peaks* característicos en los planos de difracción (220), (311), (400), (511) y (440), correspondientes a la magnetita (Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>), la cual posee una estructura cubica centrada en las caras (JCPDS card N°19-0629). De igual forma, se observan *peaks* característicos de hierro metálico (Fe) en los planos (110) y (200), el cual posee a una estructura cubica centrada en el cuerpo (JCPDS card N°6-0696). Finalmente, se tiene un *peak* en el plano (002) que concuerda con el patrón de difracción de grafito-2H con estructura hexagonal (JCPDS card N°41-1487). La magnetita y el hierro metálico presentes en la estructura de los CNT sintetizados se pueden ver en las imágenes SEM presentadas en la Figura 31.

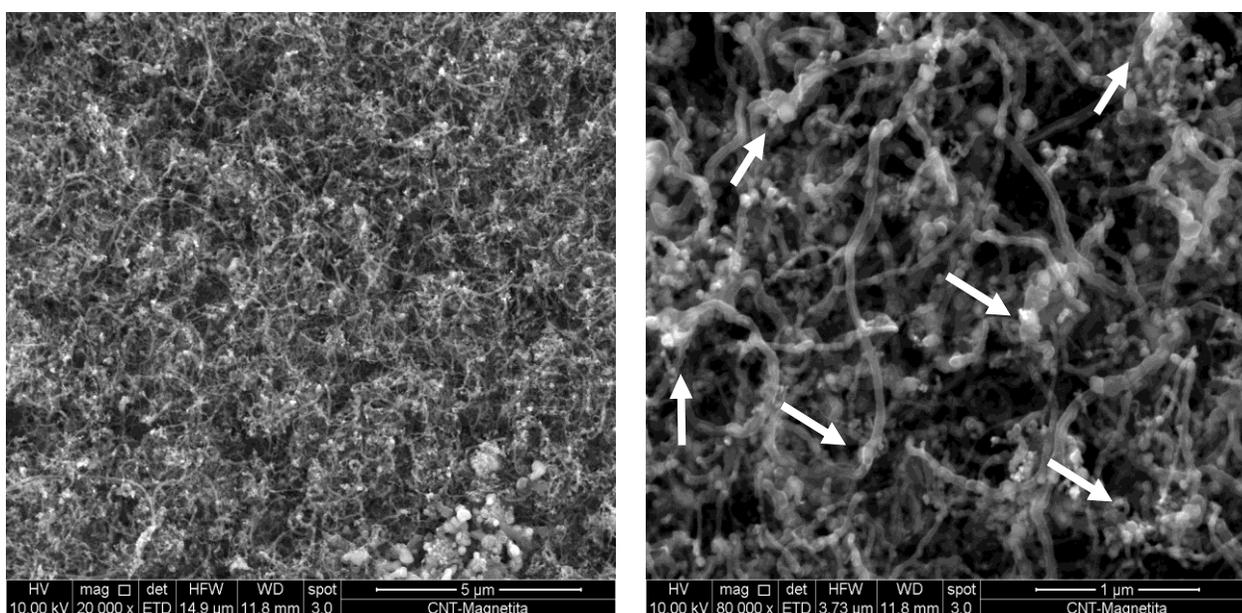


Figura 31. Imágenes SEM de los CNT sintetizados a partir de ferroceno.

La formación de magnetita (Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>) obedece al carácter hidrófilico de la sílice que fue empleada como soporte. La sílice proviene generalmente de síntesis por medio del método del sol/gel, el cual utiliza un disolvente acuoso para la producción, provocando que la sílice posea grupos silanoles (ya sea libres o vecinales) o geminales en su estructura (ver Figura 32). Estos grupos hacen que la sílice tenga un carácter hidrofílico, teniendo un alto contenido de humedad si es mantenida a temperatura ambiente, y no se realizan procesos de secado o calcinado antes de ser utilizada, ya que la presencia de estos grupos depende fuertemente de la temperatura de calcinación [90].

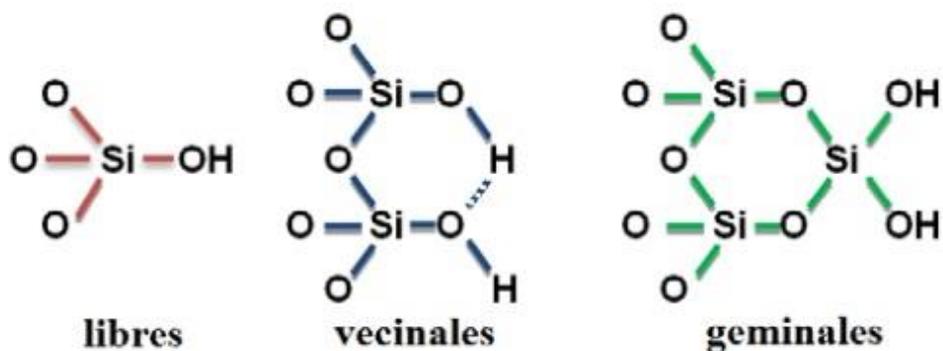


Figura 32. Grupos químicos posibles en la superficie de la sílice.

Para el caso en estudio, si bien el soporte no es calcinado previamente, se tiene un aumento de temperatura gradual desde la temperatura ambiente a los 750 [°C]. Cuando la sílice supera los 100 [°C] se desprende el agua absorbida que se encuentra formando puentes de hidrogeno con los grupos hidroxilos presentes en la superficie del material. A medida que aumenta la temperatura de la sílice, entre los 200 y 650 [°C], se produce una condensación de los grupos silanoles vecinales, reportándose que a esta última temperatura sólo quedan grupos libres. Si se aumenta más la temperatura como en este caso, se produce condensación de los silanoles libres, ya sea de partículas diferentes o de la misma, que gracias al aumento de temperatura se han acercado [90]. Esta agua liberada reacciona con el  $Fe^{+2}$ , originando  $Fe(OH)_2$  y  $Fe(OH)_3$ , para formar  $FeOOH$  y finalmente magnetita ( $Fe_3O_4$ ) [91].

#### 4.2.3 Análisis de Propiedades Magnéticas

Considerando que los CNT sintetizados poseen magnetita y hierro metálico, ambos con propiedades magnéticas, se realizó una caracterización de las propiedades magnéticas presentes en el material, mediante el análisis de la curva Magnetización (M) vs. Campo aplicado (H), resultados que se muestran en la Figura 33.

Como se puede ver en la Figura 33, el material al ser sometido a un campo magnético posee como respuesta una curva de histéresis, es decir, tiene una susceptibilidad  $\chi$  variable y mayor a 0 a medida en que se aumenta la magnitud de este campo, por lo que se trata de un material del tipo ferromagnético. Se puede ver también que los CNT con magnetita y hierro adoptan una coercitividad cercana a los 500 [Oe], una magnetización de saturación ( $M_s$ ) de 39 [emu/g] y una magnetización remanente ( $M_r$ ) de 12 [emu/g], considerándose así un material ferromagnético duro, es decir, un material que no se puede desimantar con facilidad.

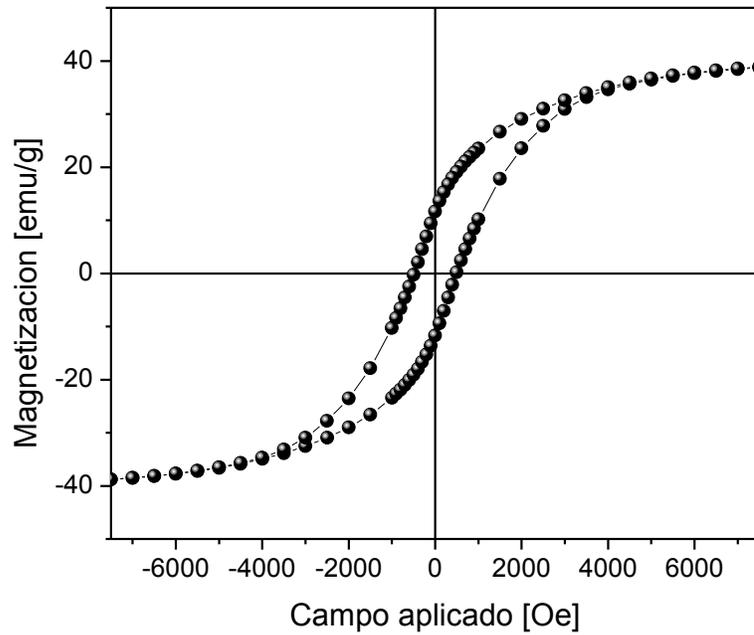


Figura 33. Curva de histéresis de los CNT con magnetita y hierro metálico.

Se ha reportado que la magnetita posee una magnetización de saturación que va desde los 50 a los 80 [emu/g] y una coercitividad de hasta 800 [Oe], ambos factores dependientes del tamaño de la partícula magnética utilizada [34,92,93]. Además, se han encontrado trabajos en los que partículas de este material magnético y otros, como  $Mn_{0.6}Zn_{0.4}Fe_2O_4$ , son añadidas a las paredes de los nanotubos de carbono, lográndose magnetizaciones alrededor de 40 [emu/g] (un valor muy similar al obtenido por este método de síntesis), estudiando sus propiedades en distintas matrices poliméricas [94,95]. Dado lo anterior es que se analizarán las propiedades mecánicas, térmicas, de conductividad eléctrica y magnéticas de los nanocompuestos de PP2621 con CNT sintetizados a partir de ferroceno.

### 4.3 EFECTO DE LOS CNT SINTETIZADOS PARTIR DE FERROCENO SOBRE LA MATRIZ PP2621

Una vez conocido que estas partículas presentan propiedades magnéticas, se realiza un estudio de los nanocompuestos utilizando la matriz PP2621 y los CNT sintetizados a partir de ferroceno (de aquí en adelante llamados CNT<sub>ferr</sub>) en concentraciones de 2% 4% y 6% en peso, con el fin de determinar si estas propiedades son traspasadas a la matriz polimérica. Adicionalmente, se presenta el análisis de las propiedades mecánicas, térmicas y de conductividad eléctrica de estos nanocompuestos, comparando su desempeño con el de los nanocompuestos PP2621/CNT<sub>com</sub>.

#### 4.3.1 Propiedades Mecánicas

La Figura 34 presenta los resultados del efecto de la adición de CNT<sub>ferr</sub> sobre el módulo de Young, y su comparación respecto a lo obtenido mediante los nanocompuestos con los CNT<sub>com</sub>. Al igual que en los casos anteriormente descritos, se puede observar que la adición de CNT<sub>ferr</sub> a la matriz de PP provoca un aumento en el módulo elástico de material, traduciéndose en una mayor rigidez que para el polímero sin carga. Sin embargo, para este caso, el incremento de esta propiedad es de un 7% con un 6% en peso de carga, siendo algo menor al 9% de aumento alcanzado por los CNT<sub>com</sub> para igual concentración de relleno.

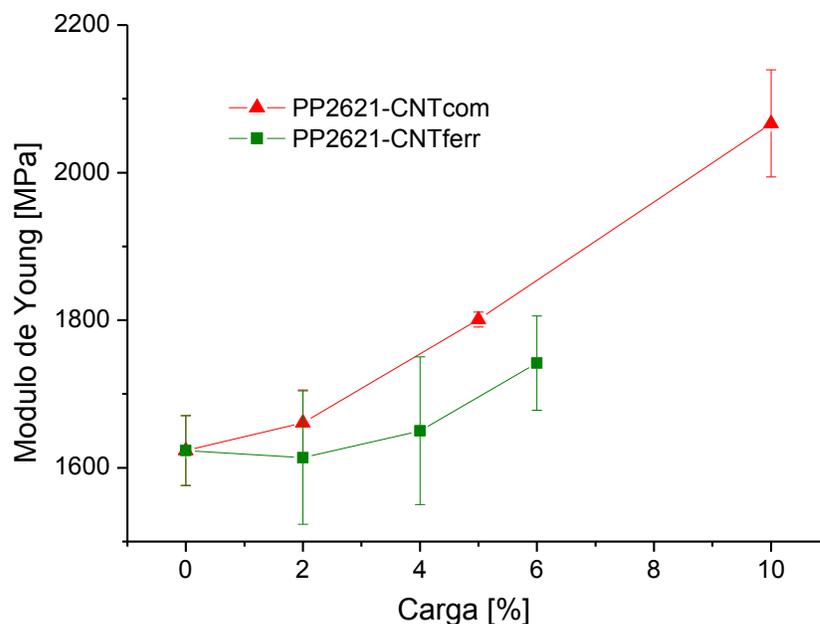


Figura 34. Efecto de la carga en el módulo de Young utilizando diferentes nanotubos de carbono.

Por otra parte, en Figura 35 se pueden ver los resultados del efecto de la adición de CNT<sub>ferr</sub> sobre la deformación a la rotura. Como era de esperar, en este caso se tiene una disminución de la propiedad al aumentar el porcentaje de carga, situación que se debe a que el relleno restringe el movimiento de las cadenas, tal como se explicó anteriormente. Sin embargo, al comparar el desempeño de los dos tipos de nanocompuestos se puede ver que el tipo de CNT utilizado tiene incidencia en la deformación máxima del material antes de romperse, obteniendo una disminución del 80% para el caso de CNT<sub>com</sub> y sólo de un 50% para los CNT<sub>ferr</sub> incorporando en ambos casos un 6% en peso de relleno en la matriz.

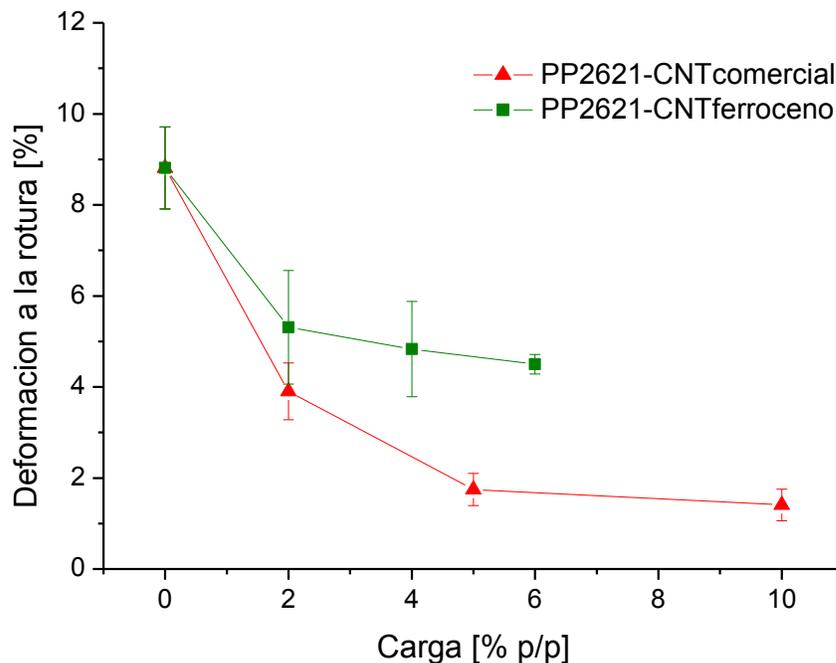


Figura 35. Efecto de la adición de CNT en la deformación a la rotura utilizando distintos nanotubos.

Las discrepancias en las propiedades antes descritas pueden ser producto de las dimensiones de los CNT utilizados, ya que los de origen comercial tienen un diámetro promedio de 13 [nm] y un largo de 10 [ $\mu$ m] [58], y los sintetizados a partir de ferroceno 20 [nm] y 15 [ $\mu$ m], respectivamente [62]. Este menor diámetro de los CNT<sub>com</sub> contribuye a una interfaz partícula-matriz más fuerte, y por consiguiente a una mejor transferencia de carga entre el relleno y el polímero, logrando mejoras en las propiedades mecánicas. Además de lo anterior, se tiene que para una fracción constante de nanotubos comerciales existe mayor cantidad de estos en la fase continua, por lo que se reduce la movilidad de las cadenas poliméricas, limitando el alargamiento del nanocompuesto final, tal como se presenta en el estudio realizado por Ayatollahi *et al* [96]. Otros autores proponen

que aquellos nanotubos que presentan una menor longitud favorecen el desenredo de los aglomerados por medio de la infiltración de las cadenas poliméricas en estos, propiciando una mayor dispersión de las partículas y conduciendo a mejoras en las propiedades de los nanocompuestos [97].

### 4.3.2 Conductividad Eléctrica

La Figura 36 muestra la conductividad eléctrica de los nanocompuestos preparados con los CNT sintetizados a partir de ferroceno y su comparación con los CNT<sub>com</sub>. Al igual que en los otros casos, se aprecia que a cargas mayores de un 1% en volumen existe un aumento drástico de conductividad, pasando de ser un material aislante a uno semiconductor, debido a la formación de la red conductora de nanopartículas.

Un aspecto que llama la atención es que se observa que la curva de conductividad del material compuesto PP2621/CNT<sub>ferr</sub> prácticamente se superpone a la alcanzada con los CNT<sub>com</sub>. Se calculó el umbral de percolación para los nanocompuestos preparados de acuerdo al modelo clásico de percolación, y cuyos resultados se muestran en la Tabla 4. De acá se desprende que el umbral para el caso de CNT<sub>ferr</sub> es muy similar al obtenido utilizando CNT<sub>com</sub>, alcanzado un 1.3% y un 1.2% en volumen, respectivamente.

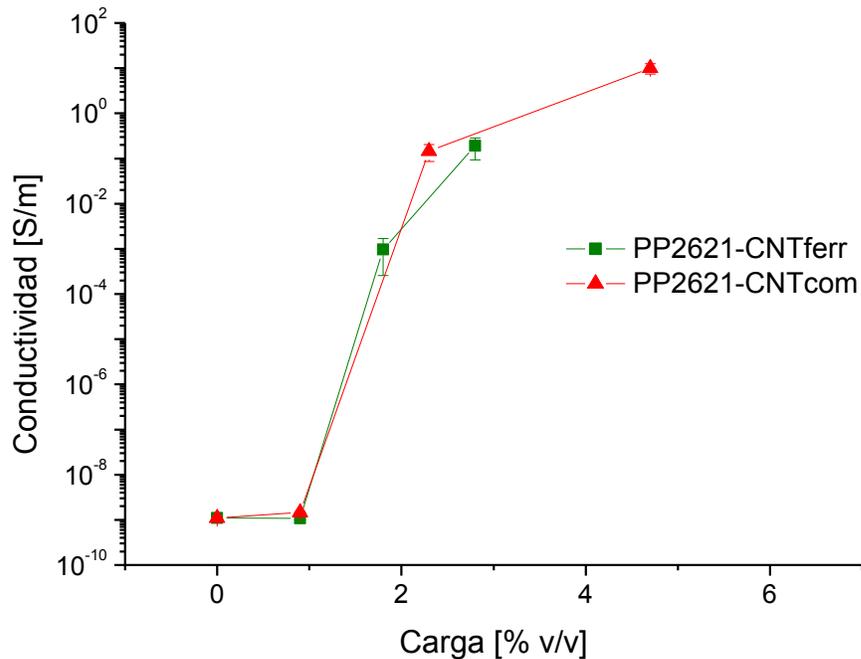


Figura 36. Variación de la conductividad eléctrica con la carga de CNT de distinto origen.

Tabla 4. Umbrales de percolación variando el tipo de CNT.

Muestras	Umbral de Percolación Eléctrica [%v/v]
<b>PP2621-CNTcom</b>	1,2
<b>PP2621-CNTferr</b>	1,3

Del análisis realizado se desprende que la utilización de este tipo de nanotubos de carbono no afecta el desempeño de la conductividad eléctrica del nanocompósito final, alcanzando valores muy cercanos a los obtenidos utilizando CNT<sub>com</sub>.

### 4.3.3 Propiedades Térmicas

La temperatura de cristalización ( $T_c$ ), la temperatura de fusión aparente de las muestras cristalizadas ( $T_m$ ), la entalpía de cristalización ( $\Delta H_f$ ) y el grado de cristalinidad ( $X_c$ ) se reportan en la Tabla 5 como función de la concentración de CNT<sub>com</sub> y CNT<sub>ferr</sub>. Como se observa en la Tabla 5, la adición de estas nanopartículas provoca cambios en la cinética de cristalización del PP. En particular, se produce un aumento marcado en la temperatura de cristalización sólo con un bajo contenido de carga, incrementándose de 113 [°C] hasta los 126 [°C] para los nanocompósitos preparados con un 2% en peso de CNT<sub>com</sub> o CNT<sub>ferr</sub>. Para mayores concentraciones (5% de CNT<sub>com</sub> y 6% de CNT<sub>ferr</sub>), la  $T_c$  no presenta un aumento significativo, incrementándose sólo en 3 [°C].

Tabla 5. Resumen de las propiedades térmicas de los diferentes nanocompósitos.

Muestra	$T_c$ [°C]	$T_m$ [°C]	$\Delta H_f$ [J/g] (corregido)	$X_c$ [%]
<b>PP2621</b>	~113	~160	~110	~53
PP - 2%CNTcom	~123	~163	~131	~63
PP - 5%CNTcom	~126	~162	~115	~55
PP - 10%CNTcom	~128	~162	~121	~59
<b>PP - 2%CNTferr</b>	~123	~163	~120	~58
<b>PP - 4%CNTferr</b>	~125	~162	~112	~54
<b>PP - 6%CNTferr</b>	~126	~162	~123	~59

Estos resultados permiten confirmar que la adición de una baja concentración de nanotubos mejora la nucleación en el proceso de cristalización del polipropileno, debido a que las nanopartículas involucradas actúan como un agente nucleante que facilita este proceso en la matriz polimérica. Comportamientos similares han sido reportados por Valentini *et al.* [98,99] y Seo *et al.* [100], donde a cargas menores a un 2% en peso de CNT sobre una matriz de PP se traducen en un aumento de hasta 15 [°C] en la  $T_c$ .

La temperatura de fusión de los nanocompuestos si bien presenta un aumento entre 2 y 3 [°C] respecto al polímero sin carga, esta diferencia no es significativa y se encuentra dentro del rango de error del equipo. Finalmente, se tiene que al adicionar CNT se produce un aumento del grado de cristalinidad de compuesto final, sin embargo, no se presenta una tendencia clara respecto a lo que ocurre cuando se aumenta el nivel de carga. Este incremento de la cristalinidad se debe a que la incorporación de los CNT con alta relación de aspecto propicia que las nanopartículas actúen como centros de nucleación, formándose las lamelas en la superficie de este (ver Figura 37). Si bien se sabe que el tamaño de las esferulitas es menor en el caso de incorporación de nanorelleno, se tiene que el parámetro más influyente en este estudio es la mayor cantidad de sitios de nucleación que se generan, evidenciando así un mayor porcentaje de fase cristalina [101].

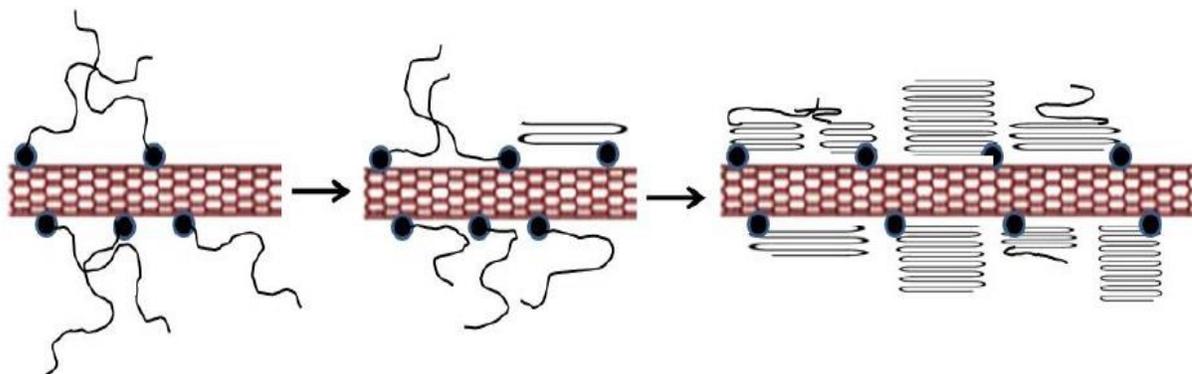


Figura 37. Representación de la formación de cristales sobre nanotubos de carbono [101].

#### 4.3.4 Propiedades Magnéticas

La Figura 38 muestra las curvas de la respuesta magnética ( $M$ ) de la matriz polimérica, del polvo de  $CNT_{ferr}$  y la de los tres nanocompuestos preparados utilizando estas nanopartículas (en cargas de 2%, 4% y 6% en peso), cuando son sometidas a un campo inductor ( $H$ ).

Como se puede observar en la Figura 38(a), cuando la matriz polimérica (PP2621) fue sometida a un campo magnético (H) positivo, posee como respuesta una magnetización negativa, originando que el material sea repelido por el campo inductor. Este comportamiento esta dado típicamente por los materiales diamagnéticos, donde la susceptibilidad magnética ( $\chi$ ) es menor a 0, debido a que no existen electrones desapareados en su estructura externa por lo que hay momentos magnéticos nulos, induciéndose así un dipolo magnético en sentido opuesto al campo [102].

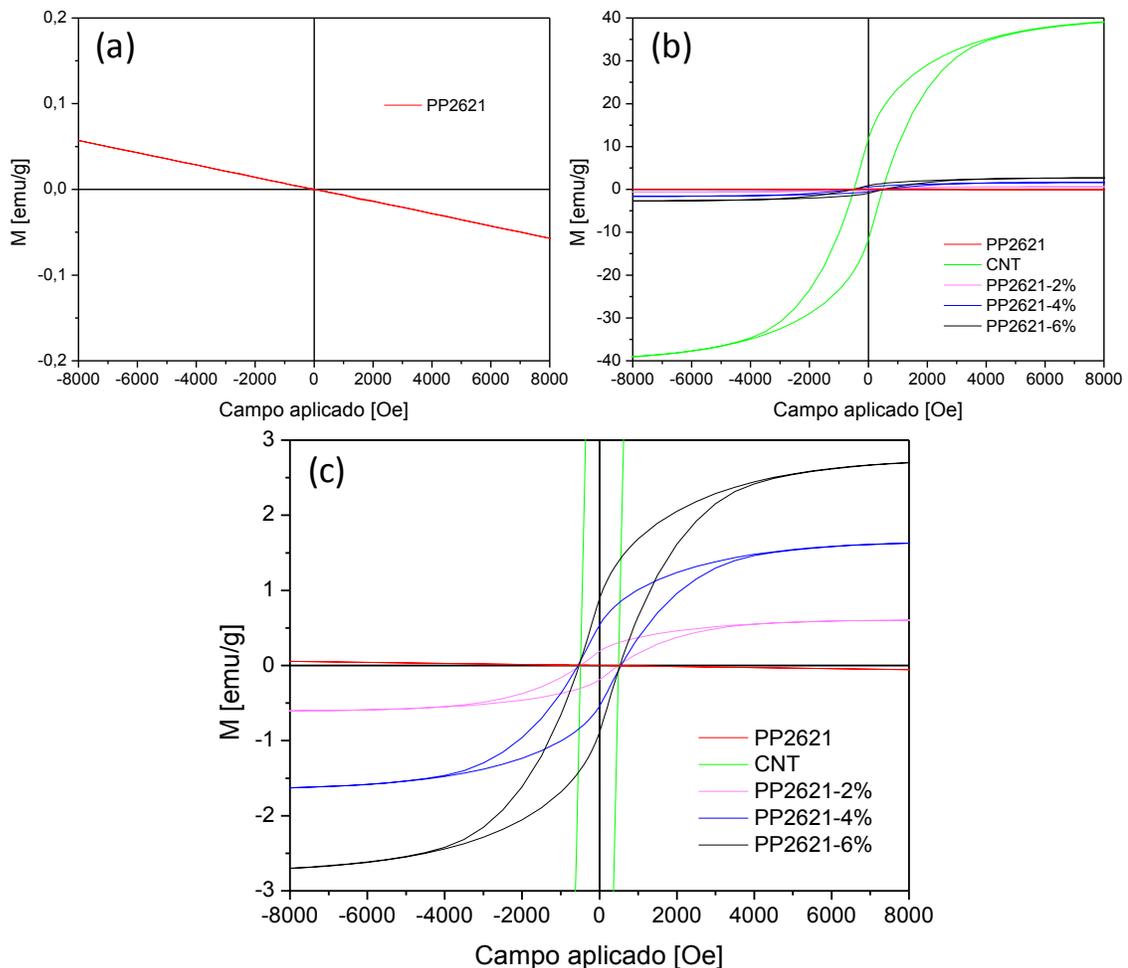


Figura 38. Magnetización de la matriz y los nanocompósitos para distintas cargas de CNT magnéticos.

En la Figura 38(b) y Figura 38(c) se tiene la curva de Magnetización vs. Campo aplicado de las partículas y los nanocompósitos preparados con diferentes cargas. De estas se desprende que una baja adición de  $\text{CNT}_{\text{ferr}}$  con propiedades magnéticas modifica la naturaleza diamagnética de la matriz, transformándolo en un material ferromagnético, ya que al ser sometido a un campo magnético posee

como respuesta una curva de histéresis, es decir, tiene una susceptibilidad  $\chi$  variable y mayor a 0. Como se vio anteriormente, este comportamiento se debe a que la magnetita y el hierro metálico poseen electrones desapareados en los orbitales d de su estructura que se acoplan con electrones desapareados de orbitales semejantes de átomos vecinos, originando así un dipolo magnético en el mismo sentido del campo inductor [102].

De las curvas de histéresis de la Figura 38 se pueden obtener los parámetros magnéticos más representativos de un material ferromagnético, los cuales se encuentran resumidos en Tabla 6. En ella, se puede ver que la magnetización de saturación ( $M_s$ ) y la magnetización remanente ( $M_r$ ) son parámetros dependientes de la cantidad de material magnético que haya en el nanocompuesto, ya que al aumentar el contenido de carga se tiene que existe un aumento de estas dos magnitudes aproximándose a los valores alcanzados por los  $CNT_{ferr}$  aislados. Este comportamiento ha sido reportado por diferentes autores como Zhao *et al.*, Long *et al.* y Garza *et al.*, y cuya explicación radica en que al aumentar la concentración de relleno va a haber un número mayor de átomos con electrones desapareados en los orbitales d, facilitando el acoplamiento de los electrones y generando una mayor cantidad de dipolos magnéticos en dirección del campo, aumentando así la magnetización de saturación y remanente del compuesto [92,95,103].

Tabla 6. Parámetros magnéticos de los nanocompuestos preparados con  $CNT_{ferr}$ .

	Coercitividad [Oe]	Magnetización de Saturación $M_s$ [emu/g]	Magnetización Remanente $M_r$ [emu/g]
<b>PP2621-2%<math>CNT_{ferr}</math></b>	500	0,6	0,20
<b>PP2621-4%<math>CNT_{ferr}</math></b>	550	1,6	0,53
<b>PP2621-6%<math>CNT_{ferr}</math></b>	530	2,7	0,88
<b><math>CNT_{ferr}</math></b>	500	39	12

Por otra parte, la coercitividad se define como la intensidad del campo magnético en sentido opuesto que se debe aplicar para desmagnetizar un material que ha sido previamente magnetizado. En la Tabla 6 se puede ver que los valores de coercitividad se encuentran entre 500 y 550 [Oe], manteniéndose prácticamente constante de un compuesto a otro. Este comportamiento se explica ya que la coercitividad sólo depende del tamaño de la partícula magnética que se está magnetizando [102,104], y al tener en todos los casos la misma distribución de tamaño, no se observan mayores diferencias en esta propiedad.

De acuerdo a lo anterior, se confirma que las propiedades magnéticas de los CNT<sub>ferr</sub> se traspan a los nanocompuestos preparados, pudiéndose en un futuro someter estos materiales a un campo magnético para alinear los nanotubos y mejorar aún más las propiedades mecánicas y de permeabilidad [105,106], o estudiar la posibilidad de incluirlos como relleno en nanocompuestos poliméricos con el fin de utilizarlos para la remediación ambiental [31] o en el tratamiento de enfermedades por medio del sistema de administración dirigida de fármacos [35].

Finalmente, la ruta de síntesis de nanotubos de carbono propuesta tiene la ventaja de que el ferroceno actúa como precursor y catalizador, por lo que no se necesitan precursores que sean caros y/o peligrosos, reduciendo los costos de producción [62]. Por otra parte, de la síntesis se obtienen directamente los CNT cargados con magnetita (Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>), mientras que los métodos actuales requieren de una funcionalización previa de los CNT con grupos carboxílicos, y una posterior adición estas partículas magnéticas, logrando que la forma de producción utilizada en este estudio sea menos costosa y más simple que otras [94].

## Capítulo 5.- CONCLUSIONES

Mediante el presente trabajo se logró concluir que la matriz utilizada para la preparación de nanocompuestos con CNT tiene un efecto sobre las propiedades mecánicas, de barrera y de conductividad eléctrica de estos. Además, se observó que las propiedades magnéticas de los CNT sintetizados a partir de ferroceno pueden ser traspasadas a los nanocompuestos poliméricos, sin variar significativamente las demás propiedades de los compuestos en comparación a los preparados con CNT<sub>com</sub>.

Las matrices de PP que mejores propiedades presentaron fueron las que tenían un menor peso molecular (PP2621 y PP<sub>met</sub>). Como se pudo ver, esto se evidenció en un menor umbral de percolación, una disminución más drástica en la permeabilidad al oxígeno, un aumento en el módulo de Young y una disminución marcada en la deformación a la rotura, al adicionar cargas de hasta un 10% en peso de CNT<sub>com</sub>.

Por otra parte, se sintetizaron satisfactoriamente CNT a partir de ferroceno por medio del método de DQV, cuya estructura fue comprobada por medio de espectroscopía Raman, y las cuales presentaron un comportamiento típico de un material ferromagnético, atribuido a la presencia de partículas magnéticas como el hierro metálico y magnetita.

Además, se observó que las propiedades térmicas, mecánicas y de conductividad eléctrica de los nanocompuestos preparados utilizando la matriz PP2621 y CNT<sub>ferr</sub>, fueron similares a las presentadas por los nanocompuestos preparados con CNT<sub>com</sub>.

Finalmente, se concluye que la adición de CNT con partículas magnéticas modifica la naturaleza diamagnética de la matriz, transformando al nanocompuesto en un material del tipo ferromagnético sólo con un 2% en peso de carga. Se pudo comprobar que existe un aumento en la magnetización remanente y de saturación al aumentar el contenido CNT<sub>ferr</sub>. Además, se determinó que la coercitividad es un parámetro independiente de la cantidad de carga, manteniéndose prácticamente constante en todos los casos, ya que esta es una propiedad que sólo depende de las dimensiones de las partículas magnéticas.

Para trabajos posteriores, se esperaría que al aumentar el contenido de carga de CNT<sub>ferr</sub> exista un aumento lineal de la magnetización de saturación y remanente. Además, se propone realizar estudios de factibilidad para utilizar estos compuestos magnéticos en remediación ambiental de metales pesados, campos de sensores, dispositivos electrónicos y absorción electromagnética, entre otros. Finalmente, se pueden realizar estudios del efecto de estas nanopartículas en polímeros biodegradables sobre el desempeño que tienen en el área de la biomedicina.

# GLOSARIO Y NOMENCLATURA

## GLOSARIO DE TÉRMINOS

<b>Término</b>	<b>Significado</b>
PP	Polipropileno
MFI	Índice de fluidez
PM	Peso molecular
M <sub>w</sub>	PM promedio en peso
M <sub>n</sub>	PM promedio en número
CNT	Nanotubos de carbono
SWCNT	Nanotubos de carbono pared simple
MWCNT	Nanotubos de carbono pared múltiple
DQV	Deposición química de vapor
XRD	Difracción de rayos X
SEM	Microscopía electrónica de barrido
TEM	Microscopía de transmisión electrónica
DSC	Calorímetro de escáner diferencial
VSM	Magnetómetro de muestra vibrante
CNT <sub>ferr</sub>	Nanotubos de carbono a partir de ferroceno
CNT <sub>com</sub>	Nanotubos de carbono comerciales

## NOMENCLATURA

<b>Notación</b>	<b>Significado</b>	<b>Unidades Físicas</b>
$\tau$	Tensión de cizalla	[Pa]
$f$	Fuerza	[N]
$A$	Área	[m <sup>2</sup> ]
$\eta$	Viscosidad	[cP]
$\Delta x$	Variación del ancho	[m]
$l$	Largo	[m]
$\gamma$	Deformación	[m]
$T_g$	Temperatura de transición vítrea	[°C]
$E_c$	Módulo de Young del compuesto	[MPa]
$E_m$	Módulo de Young de la matriz	[MPa]
$E_p$	Módulo de Young de la partícula	[MPa]
$\alpha$	Razón de aspecto	-
$\phi$	Fracción en volumen	-
$\epsilon_c$	Elongación al quiebre del compuesto	[%]
$\epsilon_m$	Elongación al quiebre de la matriz	[%]
$k_c$	Permeabilidad del compuesto	[barrer]
$k_m$	Permeabilidad de la matriz	[barrer]
$L$	Largo de la nanopartículas	[nm]
$W$	Ancho de la nanopartículas	[nm]
$T_c$	Temperatura de cristalización	[°C]
$\sigma_e$	Conductividad eléctrica del compuesto	[S/m]
$\sigma_0$	Conductividad eléctrica de la matriz	[S/m]
$\phi_c$	Umbral de percolación en volumen	-
$t$	Índice crítico de conductividad eléctrica	-

<b>H</b>	Campo magnético	[Oe]
<b>M</b>	Magnetización intrínseca	[emu/g]
<b>B</b>	Inducción magnética	[emu/g]
<b><i>x</i></b>	Susceptibilidad magnética	-
<b>H<sub>c</sub></b>	Coercitividad	[Oe]
<b>M<sub>r</sub></b>	Magnetización remanente	[emu/g]
<b>M<sub>s</sub></b>	Magnetización de saturación	[emu/g]
<b><i>K</i></b>	Permeabilidad al oxígeno	[barrer]
<b><i>v<sub>b</sub></i></b>	Volumen cámara de baja presión	[m <sup>3</sup> ]
<b><i>d</i></b>	Espesor de la muestra	[mm]
<b><i>R</i></b>	Constante universal de los gases	$\frac{Pa \cdot m^3}{mol \cdot K}$
<b><i>T</i></b>	Temperatura	[°C]
<b><i>P<sub>o</sub></i></b>	Presión cámara de alta presión	[bar]
<b><math>\frac{dP(t)}{dt}</math></b>	Variación de la presión en el tiempo	[bar/s]
<b>T<sub>m</sub></b>	Temperatura de fusión	[°C]
<b>ΔH<sub>f</sub></b>	Entalpía de fusión	[J/g]
<b>X<sub>c</sub></b>	Porcentaje de cristalinidad	[%]
<b><i>I<sub>t</sub></i></b>	Intensidad total de corriente	[A]
<b><i>V<sub>c</sub></i></b>	Voltaje conocido	[V]
<b><i>R<sub>c</sub></i></b>	Resistencia conocida	[Ω]
<b><i>R<sub>m</sub></i></b>	Resistencia de la muestra	[Ω]
<b><i>R<sub>t</sub></i></b>	Resistencia total	[Ω]
<b>δ</b>	Resistividad de la muestra	[Ωm]
<b>σ</b>	Conductividad eléctrica	[S/m]

## BIBLIOGRAFÍA

- [1] PlasticsEurope, *Plastics - the Facts 2014/2015- An analysis of European plastics production, demand and waste data*, (2015) 1 – 32.  
[http://www.plasticseurope.org/documents/document/20111107101127-final\\_pe\\_factsfigures\\_uk2011\\_lr\\_041111.pdf](http://www.plasticseurope.org/documents/document/20111107101127-final_pe_factsfigures_uk2011_lr_041111.pdf).
- [2] D.R. Paul, L.M. Robeson, *Polymer nanotechnology: Nanocomposites*, *Polymer (Guildf)*. 49 (2008) 3187–3204. doi:10.1016/j.polymer.2008.04.017.
- [3] I.Y. Jeon, J.B. Baek, *Nanocomposites derived from polymers and inorganic nanoparticles*, *Materials (Basel)*. 3 (2010) 3654–3674.  
doi:10.3390/ma3063654.
- [4] A. Olad, *Polymer / Clay Nanocomposites*, (1996).
- [5] D. García-López, *Polypropylene–clay nanocomposites: effect of compatibilizing agents on clay dispersion*, *Eur. Polym. J.* 39 (2003) 945–950.  
doi:10.1016/S0014-3057(02)00333-6.
- [6] A.P. Kumar, D. Depan, N. Singh Tomer, R.P. Singh, *Nanoscale particles for polymer degradation and stabilization-Trends and future perspectives*, *Prog. Polym. Sci.* 34 (2009) 479–515. doi:10.1016/j.progpolymsci.2009.01.002.
- [7] A. Esfandiari, H. Nazokdast, A.S. Rashidi, M.E. Yazdanshenas, *Review of polymer-organoclay nanocomposites*, *J. Appl. Sci.* 8 (2008) 545–561.  
doi:10.3923/jas.2008.545.561.
- [8] S.S. Ray, M. Okamoto, *Polymer/layered silicate nanocomposites: a review from preparation to processing*, *Prog. Polym. Sci.* 28 (2003) 1539–1641.
- [9] C. Maier, T. Calafut, *Polypropylene, The Definitive User´s Guide and Databook*, *Plastics Design Library*, New York, 1998.
- [10] J. Wiley, *Coordination Polymerization, Textbook of Polymer Science*, 1971.
- [11] A. Kumar, R.K. Gupta, *Fundamentals of Polymer Engineering*, 2003.  
doi:10.1086/431094.
- [12] et al. Esfandiari, A., *Review of Polymer-Organoclay Nanocomposites*, *J. Appl. Sci.* 8 (2008).
- [13] et al. Sheng, N., *Multiscale micromechanical modeling of polymer/clay nanocomposites and the effective clay particle*, *Polymer (Guildf)*. 45 (2004).
- [14] et al. Costache, M.C., *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 (Guildf)*. 48 (2007).

- [15] E. Balazs, A.C., Singh, C., Zhulina, Modeling the Interactions between Polymers and Clay Surfaces through Self-Consistent Field Theory, *Macromolecules*. 31 (1998).
- [16] T.V. Duncan, Applications of nanotechnology in food packaging and food safety: barrier materials, antimicrobials and sensors, *J. Colloid Interface Sci.* 363 (2011).
- [17] L. a. and R.S. Utracki, Pressure–Volume–Temperature Dependence of Polypropylene/Organoclay Nanocomposites, *Macromolecules*. 37 (2004).
- [18] J. Zou, H., Wu, S., Shen, Polymer/silica nanocomposites: preparation, characterization, properties, and applications, *Chem. Rev.* 108 (2008).
- [19] G.W. Brinker, C.J., Scherer, *Sol-Gel Science: The Physics and Chemistry of Sol-Gel Processing*, (1990).
- [20] N. Roy, R. Sengupta, A.K. Bhowmick, Modifications of carbon for polymer composites and nanocomposites, *Prog. Polym. Sci.* 37 (2012) 781–819. doi:10.1016/j.progpolymsci.2012.02.002.
- [21] T. Filleter, a. M. Beese, M.R. Roenbeck, X. Wei, H.D. Espinosa, *Nanotube Superfiber Materials*, Elsevier, 2014. doi:10.1016/B978-1-4557-7863-8.00003-7.
- [22] H. Zhu, J. Njuguna, *Carbon nanotubes: properties, applications, and toxicity*, Woodhead Publishing Limited, 2014. doi:10.1533/9780857096678.3.133.
- [23] J. Delgado, M. Herranz, Nanoestructuras de carbono : un nuevo desafío científico, *An. La Real.* 103 (2007) 5–13. [http://dialnet.unirioja.es/servlet/dcfichero\\_articulo?codigo=2510315](http://dialnet.unirioja.es/servlet/dcfichero_articulo?codigo=2510315).
- [24] M. Kumar, Y. Ando, Chemical vapor deposition of carbon nanotubes: a review on growth mechanism and mass production., *J. Nanosci. Nanotechnol.* 10 (2010) 3739–3758. doi:10.1166/jnn.2010.2939.
- [25] V. Jourdain, C. Bichara, Current understanding of the growth of carbon nanotubes in catalytic chemical vapour deposition, *Carbon N. Y.* 58 (2013) 2–39. doi:10.1016/j.carbon.2013.02.046.
- [26] C.A. Garzón, *Desarrollo de materiales compuestos de polipropileno y nanoestructuras de carbono*, Universidad de Chile, 2014.
- [27] H. Palza, C. Garzón, O. Arias, Modifying the electrical behaviour of polypropylene/carbon nanotube composites by adding a second nanoparticle and by annealing processes, *Express Polym. Lett.* 6 (2012) 639–646. doi:10.3144/expresspolymlett.2012.68.

- [28] M.C. García, I. Alderete, Síntesis de nanopartículas magnéticas y su aplicación en nanocompuestos de matriz polimérica con propiedades magnéticas, Universidad de Zaragoza, 2012.
- [29] N. a. D. Burke, H.D.H. Stover, F.P. Dawson, Magnetic nanocomposites: Preparation and characterization of polymer coated iron nanoparticles, *Chem. Mater.* 14 (2002) 4752–4761.
- [30] J. Gass, P. Poddar, J. Almand, S. Srinath, H. Srikanth, Superparamagnetic polymer nanocomposites with uniform Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> nanoparticle dispersions, *Adv. Funct. Mater.* 16 (2006) 71–75. doi:10.1002/adfm.200500335.
- [31] J. Zhu, S. Wei, M. Chen, H. Gu, S.B. Rapole, S. Pallavkar, et al., Magnetic nanocomposites for environmental remediation, *Adv. Powder Technol.* 24 (2013) 459–467. doi:10.1016/j.appt.2012.10.012.
- [32] H. Nathani, R.D.K. Misra, Surface effects on the magnetic behavior of nanocrystalline nickel ferrites and nickel ferrite-polymer nanocomposites, *Mater. Sci. Eng. B.* 113 (2004) 228–235. doi:10.1016/j.mseb.2004.08.010.
- [33] a. a. Novakova, V.Y. Lanchinskaya, a. V. Volkov, T.S. Gendler, T.Y. Kiseleva, M. a. Moskvina, et al., Magnetic properties of polymer nanocomposites containing iron oxide nanoparticles, *J. Magn. Magn. Mater.* 258–259 (2003) 354–357. doi:10.1016/S0304-8853(02)01062-4.
- [34] R. Asmatulu, M. a. Zalich, R.O. Claus, J.S. Riffle, Synthesis, characterization and targeting of biodegradable magnetic nanocomposite particles by external magnetic fields, *J. Magn. Magn. Mater.* 292 (2005) 108–119. doi:10.1016/j.jmmm.2004.10.103.
- [35] T. Neubergera, B. Schöpfa, H. Hofmannb, M. Hofmannc, B. von Rechenberg, Superparamagnetic nanoparticles for biomedical applications: Possibilities and limitations of a new drug delivery system, *J. Magn. Magn. Mater.* 293 (2005).
- [36] S. Goodwin, C. Peterson, C. Hoh, C. Bittner, Targeting and retention of magnetic targeted carriers (MTCs) enhancing intra-arterial chemotherapy, *J. Magn. Magn. Mater.* 194 (1999).
- [37] D.L.W. S.R. Rudge, T.L. Kurtz, C.R. Vessely, L.G. Catterall, Preparation, characterization, and performance of magnetic iron-carbon composites microparticles for chemotherapy, *Biomaterials.* 21 (2000).
- [38] J.W.I. S. Serphen, Polymeric systems for modulated drug delivery, *Adv. Drug Deliv. Rev.* 54 (2002).
- [39] a. G. Osorio, L.G. Pereira, J.B.M. Da Cunha, C.P. Bergmann, Controlling the magnetic response of carbon nanotubes filled with iron-containing material, *Mater. Res. Bull.* 48 (2013) 4168–4173. doi:10.1016/j.materresbull.2013.06.045.

- [40] I. de ciencia y tecnología de Polímeros, Reología de polímeros fundidos y disoluciones, in: Cienc. Y Tecnol. Mater. Poliméricos, Madrid, 2004: pp. 285–317.
- [41] F.W. Billmeyer, Ciencia de los polímeros, Reverté, Barcelona, 2004.
- [42] I. de ciencia y tecnología de Polímeros, ed., Estado Sólido: Comportamiento Mecánico, in: Cienc. Y Tecnol. Mater. Poliméricos, Madrid, 2004: pp. 205–220.
- [43] J.C. Halpin, J.L. Kardos, The Halpin-Tsai equations: A review, Polym. Eng. Sci. 16 (1976) 344–352. doi:10.1002/pen.760160512.
- [44] R. Abraham, S.P. Thomas, S. Kuryan, J. Isac, K.T. Varughese, S. Thomas, Mechanical properties of ceramic-polymer nanocomposites, Express Polym. Lett. 3 (2009) 177–189. doi:10.3144/expresspolymlett.2009.23.
- [45] S. Takahashi, D.R. Paul, Gas permeation in poly(ether imide) nanocomposite membranes based on surface-treated silica. Part 1: Without chemical coupling to matrix, Polymer (Guildf). 47 (2006) 7519–7534. doi:10.1016/j.polymer.2006.08.029.
- [46] G. Choudalakis, a. D. Gotsis, Permeability of polymer/clay nanocomposites: A review, Eur. Polym. J. 45 (2009) 967–984. doi:10.1016/j.eurpolymj.2009.01.027.
- [47] L.E. Nielsen, Models for the Permeability of Filled Polymer Systems, J. Macromol. Sci. Part A - Chem. (1967).
- [48] Estado sólido: Cristalización, in: Cienc. Y Tecnol. Mater. Poliméricos, Madrid, 2004: pp. 167–188.
- [49] M. Hoha, B. Kim, Thermal properties and crystallization behavior of polyolefin ternary blends, Polym. Eng. Sci. 44 (2004).
- [50] R. Serway, Capítulo 27: Corriente y resistencia, in: McGraw-Hill (Ed.), Electr. Y Magn., n.d.
- [51] C.-W. Nan, Y. Shen, J. Ma, Physical Properties of Composites Near Percolation, Annu. Rev. Mater. Res. 40 (2010) 131–151. doi:10.1146/annurev-matsci-070909-104529.
- [52] T. McNally, P. Pötschke, Polymer-carbon nanotube composites, 2011.
- [53] Instituto Nacional de tecnología Industrial / INTI Córdoba, Generalidades sobre imanes permanentes y su caracterización, Córdoba, 2008.
- [54] R. Serway, Capítulo 30: Fuentes de campo magnético, in: Electr. Y Magn., 3era edici, McGRAW-HILL, n.d.
- [55] Petroquim S.A., PH 2621- Datasheet, (2012).

- [56] Petroquim S.A., PH 1310 - Datasheet, (2012).
- [57] Petroquim S.A., PH 0130 - Datasheet, (2012).
- [58] Bayer Material Science, Multi-wall Carbon Nanotubes Preliminary Data Sheet for Product Development, (n.d.).
- [59] Evonik Industries, AEROSIL® 200 Hydrophilic fumed silica, (2015).
- [60] SIGMA-ALDRICH, Ferrocene Safety Datasheet, (2015) 1–7.
- [61] Brabender Measurement & Control Systems, Measuring Mixer Docking Station, (2008).
- [62] a. G. Osorio, C.P. Bergmann, Effect of surface area of substrates aiming the optimization of carbon nanotube production from ferrocene, *Appl. Surf. Sci.* 264 (2013) 794–800. doi:10.1016/j.apsusc.2012.10.134.
- [63] ASTM, Standard Test Method for Tensile Properties of Plastics, (1996) 45–52.
- [64] B. Cheng, C. Zhou, W. Yu, X. Sun, Evaluation of rheological parameters of polymer melts in torque rheometers, *Polym. Test.* 20 (2001) 811–818. doi:10.1016/S0142-9418(01)00008-3.
- [65] W.M.J.W.J. Spruiell, Experimental Investigation of Influence of Molecular Weight Distribution on the Rheological Properties of Polypropylene Melts, *Polym. Eng. Sci.* 20 (1980).
- [66] D.W. Chaea, B.C. Kim, Thermal and rheological properties of highly concentrated PET composites with ferrite nanoparticles, *Compos. Sci. Technol.* 67 (2007).
- [67] D.W. Chaea, K.J. Kimb, B.C. Kim, Effects of silicalite-1 nanoparticles on rheological and physical properties of HDPE, *Polymer (Guildf)*. 46 (2006).
- [68] T.P. Mohan, Effects of Synthetic and Processing Methods on Dispersion Characteristics of Nanoclay in Polypropylene Polymer Matrix Composites, *Mater. Sci. Appl.* 02 (2011) 785–800. doi:10.4236/msa.2011.27108.
- [69] G.R. Kasaliwal, A. Gödel, P. Pötschke, Influences of polymer matrix melt viscosity and molecular weight on MWCNT agglomerate dispersion, *Polymer (Guildf)*. 52 (2011).
- [70] E. Bond, J. Spruiell, Antec conference proceedings, in: *Plast. Bridg. Millenn.*, New York, 1999.
- [71] Y. Churdpant, A. Isayeb, Crystallization and microstructure of ziegler natta and metallocene based isotactic polypropylen, in: *Met. Technol. Commer. Appl.*, Institute of polymer Engineering, 1999.

- [72] E. Moghbella, R.L. Browninga, W.-J. Booa, S.F. Hahn, L.J.E. Feick, H.-J. Sue, Effects of molecular weight and thermal history on scratch behavior of polypropylene thin sheets, *Tribol. Int.* 45 (2008).
- [73] R.R. Tiwari, D.R. Paul, Effect of organoclay on the morphology, phase stability and mechanical properties of polypropylene/polystyrene blends, *Polymer (Guildf)*. 52 (2011) 1141–1154. doi:10.1016/j.polymer.2011.01.019.
- [74] M.A. Parvez, M. Rahaman, M.A. Suleiman, J.B.P. Soares, I.A. Hussein, Correlation of Polymerization Conditions with Thermal and Mechanical Properties of Polyethylenes Made with Ziegler-Natta Catalysts, *Int. J. Polym. Sci.* (2014).
- [75] K. Jordens, G.L. Wilkesa, J. Janzenb, D.C. Rohlfiingb, M.B. Welchb, The influence of molecular weight and thermal history on the thermal, rheological, and mechanical properties of metallocene-catalyzed linear polyethylenes, *Polymer (Guildf)*. 41 (2000).
- [76] V. Singh, D. Joung, L. Zhai, S. Das, S.I. Khondaker, S. Seal, Graphene based materials: Past, present and future, *Prog. Mater. Sci.* 56 (2011) 1178–1271. doi:10.1016/j.pmatsci.2011.03.003.
- [77] R. Sengupta, M. Bhattacharya, S. Bandyopadhyay, A.K. Bhowmick, A review on the mechanical and electrical properties of graphite and modified graphite reinforced polymer composites, *Prog. Polym. Sci.* 36 (2011) 638–670. doi:10.1016/j.progpolymsci.2010.11.003.
- [78] P. Steurer, R. Wissert, R. Thomann, R. Mülhaupt, Functionalized graphenes and thermoplastic nanocomposites based upon expanded graphite oxide, *Macromol. Rapid Commun.* 30 (2009) 316–327. doi:10.1002/marc.200800754.
- [79] S. Mohanty, S.K. Nayak, Effect of clay exfoliation and organic modification on morphological, dynamic mechanical, and thermal behavior of melt-compounded polyamide-6 nanocomposites., *Polym. Compos.* 28 (2007).
- [80] S. Manabe, Supermolecular Structure of Polymer Solids and Its Effects on Penetrant Transport, in *Diffusion in polymers*, in: *Diffus. Polym.*, New York, 1996: pp. 211–250.
- [81] A. Guinaulta, C. Sollogouba, V. Ducruet, S. Domenek, Impact of crystallinity of poly(lactide) on helium and oxygen barrier properties, *Eur. Polym. J.* 48 (2012).
- [82] K.K. Mokwena, J. Tang, Ethylene Vinyl Alcohol: A Review of Barrier Properties for Packaging Shelf Stable Foods, *Crit. Rev. Food Sci. Nutr.* 52 (2012) 640–650. doi:10.1080/10408398.2010.504903.
- [83] R. a. Khan, S. Beck, D. Dussault, S. Salmieri, J. Bouchard, M. Lacroix, Mechanical and barrier properties of nanocrystalline cellulose reinforced

poly(caprolactone) composites: Effect of gamma radiation, *J. Appl. Polym. Sci.* 129 (2013) 3038–3046. doi:10.1002/app.38896.

- [84] A.K. Pradhan, S.K. Swain, Oxygen Barrier of Multiwalled Carbon Nanotube / Polymethyl Methacrylate Nanocomposites Prepared by in situ Method, 28 (2012) 391–395.
- [85] K.G. Gatos, J. Karger-Kocsis, Effect of the aspect ratio of silicate platelets on the mechanical and barrier properties of hydrogenated acrylonitrile butadiene rubber (HNBR)/layered silicate nanocomposites, *Eur. Polym. J.* 43 (2007).
- [86] a. Linares, J.C. Canalda, M.E. Cagiao, M.C. Garcia-Gutiérrez, a. Nogales, I. Martín-Gullón, et al., Broad-band electrical conductivity of high density polyethylene nanocomposites with carbon nanoadditives: Multiwall carbon nanotubes and carbon nanofibers, *Macromolecules.* 41 (2008) 7090–7097. doi:10.1021/ma801410j.
- [87] S.C. Tjong, G.D. Liang, S.P. Bao, Electrical behavior of polypropylene/multiwalled carbon nanotube nanocomposites with low percolation threshold, *Scr. Mater.* 57 (2007).
- [88] Y. Li, J. Zhu, S. Wei, J. Ryu, Q. Wang, L. Sun, et al., Poly(propylene) Nanocomposites Containing Various Carbon Nanostructures, *Macromol. Chem. Phys.* 212 (2011).
- [89] C. Domingo, G. Santoro, Espectroscopía Raman de nanotubos de carbono, *Opt. Pura Y Apl.* 40 (2007) 175–186.
- [90] R. Ojeda-lópez, I.J. Pérez-hermosillo, J.M. Esparza-schulz, A. Domínguez-ortiz, Efecto de la temperatura de calcinación sobre la concentración de grupos silanoles en superficies de SiO<sub>2</sub>, 9 (2014) 21–28.
- [91] X. Liang, Dispersibility, Shape and Magnetic Properties of Nano-Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> Particles, *Mater. Sci. Appl.* 02 (2011) 1644–1653. doi:10.4236/msa.2011.211219.
- [92] Y. Long, Z. Chen, J.L. Duvail, Z. Zhang, M. Wan, Electrical and magnetic properties of polyaniline/Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> nanostructures, *Phys. B Condens. Matter.* 370 (2005) 121–130. doi:10.1016/j.physb.2005.09.009.
- [93] Y. Chen, Y. Wang, H.-B. Zhang, X. Li, C.-X. Gui, Z.-Z. Yu, Enhanced electromagnetic interference shielding efficiency of polystyrene/graphene composites with magnetic Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> nanoparticles, *Carbon N. Y.* 82 (2015) 67–76. doi:10.1016/j.carbon.2014.10.031.
- [94] Z. Mitróová, N. Tomašovi, Č. Ová, G. Lancz, J.K. Č, I. Vávra, et al., Preparation and Characterization of Carbon Nanotubes Functionalized By Magnetite Nanoparticles, (2010) 10–15.

- [95] J. Zhao, Y. Xie, M. Li, F. Xu, Z. Le, Y. Qin, et al., Preparation of magnetic-conductive Mn<sub>0.6</sub>Zn<sub>0.4</sub>Fe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>-CNTs/PANI nanocomposites through hydrothermal synthesis coupled with in situ polymerization, *Compos. Sci. Technol.* 99 (2014) 147–153. doi:10.1016/j.compscitech.2014.05.023.
- [96] M.R. Ayatollahi, S. Shadlou, M.M. Shokrieh, M. Chitsazzadeh, Effect of multi-walled carbon nanotube aspect ratio on mechanical and electrical properties of epoxy-based nanocomposites, *Polym. Test.* 30 (2011) 548–556. doi:10.1016/j.polymertesting.2011.04.008.
- [97] D. Bikiaris, a. Vassiliou, K. Chrissafis, K.M. Paraskevopoulos, a. Jannakoudakis, a. Docoslis, Effect of acid treated multi-walled carbon nanotubes on the mechanical, permeability, thermal properties and thermo-oxidative stability of isotactic polypropylene, *Polym. Degrad. Stab.* 93 (2008) 952–967. doi:10.1016/j.polymdegradstab.2008.01.033.
- [98] L. Valentini, Effects of carbon nanotubes on the crystallization behavior of polypropylene, *Polym. Eng. Sci.* 44 (2004) 303–311. <http://onlinelibrary.wiley.com/doi/10.1002/pen.20028/abstract>.
- [99] L. Valentini, J. Biagiotti, J.M. Kenny, S. Santucci, Effects of single-walled carbon nanotubes on the crystallization behavior of polypropylene, *J. Appl. Polym. Sci.* 87 (2003) 708–713. doi:10.1002/app.11469.
- [100] M.-K. Seo, J.-R. Lee, S.-J. Park, Crystallization kinetics and interfacial behaviors of polypropylene composites reinforced with multi-walled carbon nanotubes, *Mater. Sci. Eng. A.* 404 (2005) 79–84. doi:10.1016/j.msea.2005.05.065.
- [101] J. Kim, Y.P. Seo, Y. Seo, S.M. Hong, Non-isothermal crystallization behaviors of HDPE/MWCNT nanocomposites, *AIP Conf. Proc.* 1353 (2011) 761–766. doi:10.1063/1.3589607.
- [102] J.L. Wilson, Synthesis and magnetic properties of polymer nanocomposites with embedded iron nanoparticles, *J. Appl. Phys.* 95 (2004). doi:10.1063/1.1637705.
- [103] M.A. Garza-Navarro, M. Hinojosa-Rivera, V. González-González, Desarrollo de nanocompuestos superparamagnéticos quitosán/magnetita, *Ingenierías.* 9 (2006) 14–20.
- [104] J. Alam, U. Riaz, S. Ahmad, Effect of ferrofluid concentration on electrical and magnetic properties of the Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>/PANI nanocomposites, *J. Magn. Magn. Mater.* 314 (2007) 93–99. doi:10.1016/j.jmmm.2007.02.195.
- [105] A. Sharma, B. Tripathi, Y.K. Vijay, Dramatic Improvement in properties of magnetically aligned CNT/polymer nanocomposites, *J. Memb. Sci.* 361 (2010) 89–95. doi:10.1016/j.memsci.2010.06.005.

[106] W. Jiao, M. Shioya, R. Wang, F. Yang, L. Hao, Y. Niu, et al., Improving the gas barrier properties of Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>/graphite nanoplatelet reinforced nanocomposites by a low magnetic field induced alignment, *Compos. Sci. Technol.* 99 (2014) 124–130. doi:10.1016/j.compscitech.2014.05.022.

# ANEXOS

## ANEXO A: Cálculo de la Cristalinidad

Del análisis calorimétrico realizado a las muestras, explicado en la sección 3.4.2, se obtienen curvas como las representadas en la Figura A1.

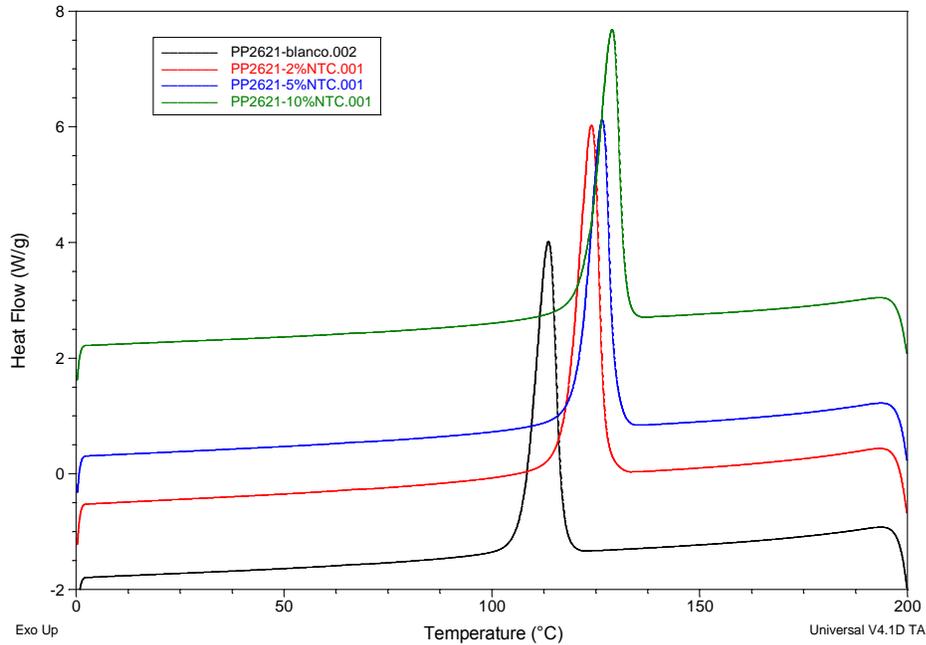


Figura A1. Curvas obtenidas por el ensayo calorimétrico del DCS.

De la integración de cada una de las curvas se obtienen las entalpías de fusión  $\Delta H_f$  para cada muestra, y considerando que el polipropileno 100% cristalino tiene una  $\Delta H_f$  de 209 [J/g], se puede calcular el grado de cristalinidad de la siguiente forma:

$$X_c = \frac{\Delta H_f}{209 * (1 - \phi)} * 100$$

Donde  $\phi$  es la fracción de carga del nanocompósito.

## ANEXO B: Cálculo de la Permeabilidad al O<sub>2</sub>

De la metodología expuesta en la sección 3.4.4 se obtienen las curvas de la presión en el tiempo en la cámara de baja presión, como se muestra en la Figura B1. En una primera instancia se realiza el ensayo con oxígeno en la cámara de alta presión y posteriormente con vacío en ambas cámaras para determinar las pérdidas por fugas.

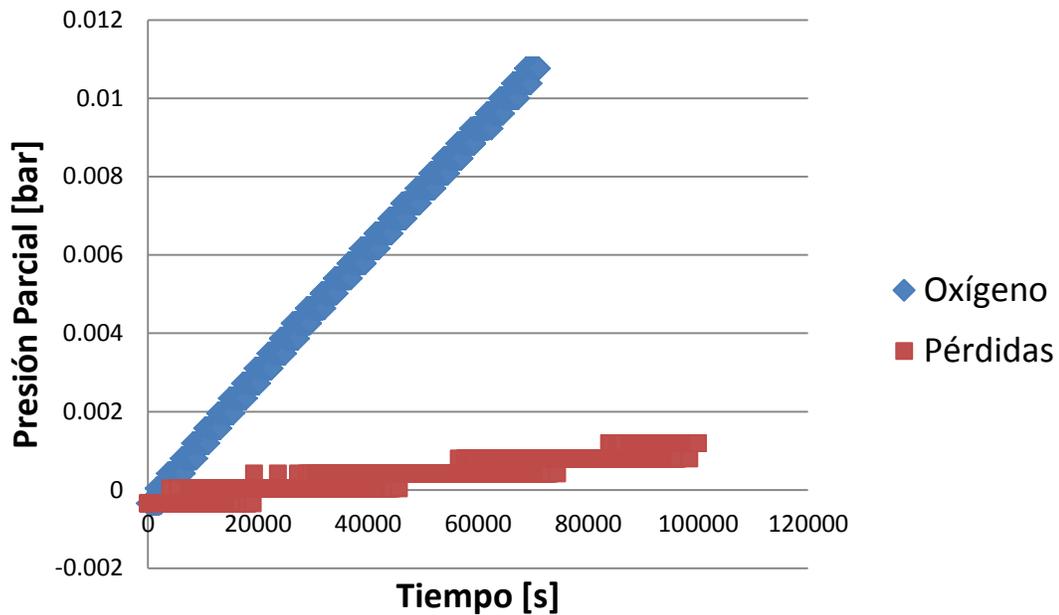


Figura B1. Curva de variación de la presión de oxígeno en la cámara de baja presión

Con la sustracción de las pendientes de las curvas anteriores se tiene la variación real de la presión a lo largo del tiempo, que presenta el film al paso del gas, con lo cual se puede obtener la permeabilidad del material considerando la ecuación 9:

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

Donde  $v_b$  es el volumen de la cámara a 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 de ensayo,  $P_o$  es la presión inicial de la cámara de alta presión y  $\frac{dP(t)}{dt}$  es la pendiente de la variación de la presión en el tiempo de la cámara de baja presión.

## ANEXO C: Medición de la Conductividad Eléctrica

Primero se debe armar el circuito de la Figura C1, donde  $R_c$  es una resistencia conocida,  $V_c$  es un voltaje conocido que pasa por la resistencia y que es medido por medio de un amperímetro,  $V_t$  es el voltaje que sale del megómetro y  $R_m$  es la resistencia de la muestra.

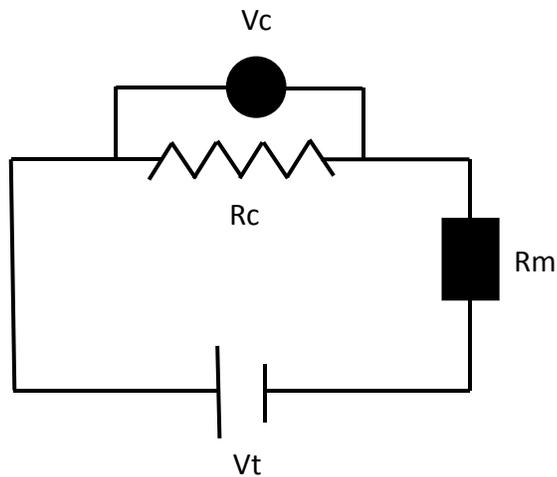


Figura C1. Esquema del circuito para medir conductividad eléctrica

De acuerdo a la ley de Ohm, conociendo  $R_c$  y midiendo  $V_c$  se puede calcular la intensidad total de corriente ( $I_t$ ) que pasa por el circuito de la siguiente forma:

$$I_t = \frac{V_c}{R_c}$$

Conociendo  $I_t$  y  $V_t$ , y sabiendo que las resistencias están puestas en series se puede calcular  $R_m$  de acuerdo a la siguiente ecuación:

$$R_m = \frac{V_t}{I_t} - R_c$$

Luego, con  $R_m$  conocido, se calcula la resistividad de la muestra ( $\delta$ ):

$$\delta = R_c \cdot \frac{S}{l}$$

Donde  $S$  es el área transversal de la probeta y  $l$  es la longitud de esta. Finalmente se puede determinar la conductividad eléctrica de la muestra mediante la siguiente expresión:

$$\sigma = \frac{1}{\delta}$$