



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

EFFECTO DE LA MORFOLOGÍA DE NANOPARTÍCULAS SOBRE PROPIEDADES DE BARRERA EN POLIAMIDAS

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

RODRIGO GUILLERMO MÉNDEZ HERNÁNDEZ

PROFESOR GUÍA:

RAÚL QUIJADA ABARCA

MIEMBROS DE LA COMISIÓN:

HUMBERTO PALZA CORDERO

MELANIE COLET LAGRILLE

SANTIAGO DE CHILE
2015

RESUMEN DE LA MEMORIA PARA OPTAR AL
TÍTULO DE: INGENIERO CIVIL QUÍMICO
POR: RODRIGO GUILLERMO MÉNDEZ
HERNÁNDEZ
FECHA: 09/09/2015
PROFESOR GUÍA: RAÚL QUIJADA ABARCA

EFECTO DE LA MORFOLOGÍA DE NANOPARTÍCULAS SOBRE PROPIEDADES DE BARRERA EN POLIAMIDAS

Nanoarcillas laminares comerciales (Cloisite® C20A y C30B), nanopartículas esféricas de sílice (NSE o SiO₂), sintetizadas mediante el método sol-gel, y nanotubos de carbono comerciales (NTC) fueron utilizados como material de relleno en la preparación de nanocompósitos de policaprolactama (PA6) mediante mezclado en estado fundido, con el objetivo principal de estudiar el efecto de la incorporación de diferentes nanopartículas en las propiedades de barrera y mecánicas de los nanocompósitos.

En propiedades barreras, los nanocompósitos con partículas esféricas de SiO₂ y nanotubos de carbono incrementaron la permeabilidad al oxígeno, respecto a la matriz, debido a la formación de canales preferentes, mientras que las nanoarcillas laminares mostraron un comportamiento dual, incrementando la permeabilidad alrededor del 130% para una concentración del 5% p/p y disminuyéndola, respecto de la matriz, en torno al 45% para una concentración de 15% p/p. La permeabilidad al vapor de agua mostró una disminución del orden del 12% para nanoesferas, entre 30% y 50% para arcillas, mientras que los nanotubos provocaron un aumento de hasta un 32%. Estas tendencias fueron producto de la generación de espacio libre interfásial, (debido a aglomeraciones en el caso de nanoarcillas, mala interfaz en nanoesferas y baja interacción partícula-polímero para NTC) creando caminos preferentes, facilitando la permeación de gases a través de la matriz. Este fenómeno compite con el aumento de la superficie disponible para la adsorción, observándose así aumentos en la permeabilidad al oxígeno y disminución para el vapor de agua, con excepción de los nanocompósitos con NTC, todo esto debido a la interacción permeante-nanocompósito.

Con respecto a las propiedades mecánicas, la incorporación de nanopartículas aumentó la rigidez de los diferentes nanocompósitos, reflejado en un aumento del módulo elástico. Por otro lado, la elongación al quiebre, se ve reducida drásticamente en todos los nanocompósitos, disminuyendo hasta en un 98% para todos los casos.

Los resultados de este trabajo muestran que la adición de nanopartículas (con diferente razón de aspecto) en policaprolactama tiene un significativo impacto sobre sus propiedades de barrera y mecánicas. Además, el efecto de las nanopartículas no sólo depende de la concentración y dispersión, sino que también depende fuertemente de las interacciones partícula-polímero.

*A todos los que de alguna u otra forma
me han permitido ser lo que ahora soy.*

*En especial a mi familia,
Mariano, Matilde, Roberto y Rodolfo*

*“Ninguna existencia puede ser válidamente realizada
si se limita a si misma.”
Simone de Beauvoir.*

*“Una pila de piedras deja de ser una pila de piedras
en el momento en que un solo hombre la contempla,
concibiendo por dentro la imagen de una catedral.”
Antoine De Saint-Exupery.*

*“Si tuviera la suerte de alcanzar alguno de mis ideales
sería en nombre de toda la humanidad.”
Nikola Tesla.*

AGRADECIMIENTOS

Antes que todo, agradezco a mi familia Mariano, Matilde, Roberto y Rodolfo, a mi Nona, mi mami Aní, mis tatas, tíos, tías, primos y primas por siempre apoyarme en todo, soportarme, sacarme a pasear, por las peleas, por los retos. Han sido fundamentales a lo largo de mi vida, gracias por estar siempre. Gracias también Nona por la alcancía que ha estado juntado para este momento, aunque se la hayan robado y haya quedado vacía.

A mi profesor guía Raúl Quijada por darme la oportunidad de desarrollar esta memoria, por su apoyo, preocupación y paciencia en este período. Aprovecho de incluir mis sinceras disculpas por las rabias que le hice pasar.

A los profesores que forman parte de esta comisión, Melanie Colet y Humberto Palza, por su buena disposición además de ayuda y comentarios.

Agradezco también la posibilidad de haber trabajado en el Laboratorio de Polímeros, porque me permitió conocer a grandes personas (Mauricio, Pato, Darío, Made, Moisés Godoy, Jorge, Ariel, René, Cristián y los parceros Omar, Christian y Julián [y algún otro aparecido]) que hicieron muy grato mi trabajo (tal vez mucho), y además de disfrutar de unos muy buenos asados. Mención especial para Juanito, por su ayuda, buena onda e invitaciones a pichangas (nos faltó campeonar), y a Moisés Gómez por su excelente disposición al enseñarme a utilizar todos los equipos e introducirme en este trabajo.

A la sección 6 y mis amigos de plan común, Juampi, Andrés, Japón, Seba, Pedro, Camilo, Caro, Pichón, Alex, Ale y Pablo (Ya no tanto) porque sin ellos evidentemente hubiese terminado este trabajo antes. A mi generación IQBT y en especial a mis amigos, el Chirri, Antoine, Fordo, Pancho, Gus, Juanra, Angelo. Gracias por todos esos momentos de conversación, diversión, en fin de amistad.

Y también en particular a mis amigos del colegio, Juanito, Sazón, Eguren, Muñoz, Quevedo, VNX y mi gran amigo Roberto por siempre estar ahí, apañarme en todas, escucharme y jugar pokémon con la DS.

Dado lo reciente, agradezco haber tenido la oportunidad de haber viajado con Cristóbal, Constanza, Roberto, Andrés y las personas que conocimos. Sin duda estos casi tres meses fueron una experiencia indeleble en mi vida.

Este trabajo significa el fin de mis años de pregrado, período que estoy muy agradecido de haber vivido, de las cosas que hice, las personas que conocí, los proyectos en que participe, los carretes a los que fui, los partidos de baby..... en fin, me tomo la libertad de agradecer a todas las personas con las que he compartido en estos últimos 6 años, pues fue de ellos de quienes más aprendí. No fue algebra, no fue fenómenos de transporte. Eso lo puedo encontrar en un libro, a la gente con la que compartí NO, y tal vez ese es mi mayor agradecimiento a la universidad, el darme la instancia de conocer a personas increíbles. Gracias a todos ellos, que puede que tal vez ya no vea, pero agradezco que hayan sido parte de este tramo del camino.

Tabla de contenido

Resumen	i
AGRADECIMIENTOS	iii
Tabla de contenido	iv
Índice de tablas.....	vi
Índice de figuras	vii
Capítulo 1 INTRODUCCIÓN	1
1.1 Polímeros y su uso en la industria del embalaje	1
1.1.1 Polímeros	1
1.1.2 Industria del embalaje	4
1.2 Polímeros utilizados en embalaje.....	6
1.2.1 Policaprolactama	7
1.3 Nanocompuestos.....	8
1.3.1 Preparación de nanocompuestos poliméricos	9
1.4 Nanopartículas	10
1.4.1 Arcillas	11
1.4.2 Nanoesferas de sílice.....	14
1.4.3 Nanotubos de carbono.....	16
1.5 Propiedades de barrera y mecánicas en compuestos poliméricos	18
1.5.1 Permeabilidad en compuestos poliméricos	19
1.5.2 Permeabilidad en nanocompuestos	23
1.5.3 Propiedades mecánicas.....	26
1.6 Motivación.....	28
Capítulo 2 OBJETIVOS.....	29
2.1 Objetivo General	29
2.2 Objetivos Específicos	29
Capítulo 3 METODOLOGÍA	30
3.1 Materiales y Métodos	30
3.1.1 Matriz polimérica	30
3.1.2 Partículas inorgánicas.....	30
3.1.3 Preparación de nanocompuestos poliméricos	31
3.1.4 Preparación de muestras para análisis.....	31
3.2 Caracterización y estudio de propiedades	31
3.2.1 Microscopía de transmisión electrónica (TEM).....	32

3.2.2 Permeabilidad al oxígeno	32
3.2.3 Permeabilidad al vapor de agua	32
3.2.4 Ensayo tracción-deformación	33
Capítulo 4 RESULTADOS Y DISCUSIONES	34
4.1 Estudio de la dispersión de las nanopartículas en la matriz polimérica	34
4.2 Propiedades de barrera	36
4.2.1 Permeabilidad al oxígeno	36
4.2.2 Permeabilidad al vapor de agua	39
4.3 Propiedades mecánicas	44
4.3.1 Módulo elástico	44
4.3.2 Elongación a la rotura	47
Capítulo 5 CONCLUSIONES	48
Capítulo 6 GLOSARIO Y NOMENCLATURA.....	50
6.1 Glosario de términos.....	50
6.2 Nomenclatura	51
Capítulo 7 BIBLIOGRAFÍA	53
Capítulo 8 ANEXOS	63
8.1 Solución a ley de Fick para film polimérico con adsorción regida por ley de Henry	63
8.2 Método del tiempo de retardo	64
8.3 Obtención de la permeabilidad	66
8.3.1 Permeabilidad al oxígeno	66
8.3.2 Permeabilidad al vapor de agua	66

Índice de tablas

TABLA 1. PRODUCCIÓN MUNDIAL DE POLÍMEROS EN EL PERÍODO 2002-2013.	1
TABLA 2. PROPIEDADES DE DISTINTOS MATERIALES.	3
TABLA 3. PROPIEDADES DE POLÍMEROS COMÚNMENTE USADOS PARA EMBALAJE.	5
TABLA 4. CARACTERÍSTICAS DE LAS ARCILLAS UTILIZADAS.	30
TABLA 5. GLOSARIO DE TÉRMINOS UTILIZADO A LO LARGO DEL ESTUDIO.	50
TABLA 6. NOMENCLATURA UTILIZADA A LO LARGO DEL ESTUDIO.	51

Índice de figuras

FIGURA 1.1. REACCIÓN GENERAL POR ADICIÓN PARA POLIPROPILENO. ...	2
FIGURA 1.2. REACCIÓN GENERAL DE CONDENSACIÓN PARA POLIAMIDAS..	2
FIGURA 1.3. DISTRIBUCIÓN DEL MERCADO ASOCIADO A LOS MATERIALES POLIMÉRICOS, 2009.	3
FIGURA 1.4. DISTRIBUCIÓN DEL MERCADO DE ENVASES Y EMBALAJES EN CHILE, 2012.....	5
FIGURA 1.5. PARTICIPACIÓN POR SEGMENTOS DE LA PRODUCCIÓN DE PLÁSTICOS PARA EMBALAJE.....	6
FIGURA 1.6. PRODUCCIÓN MUNDIAL DE ENVASES FLEXIBLES EN EL AÑO 2009.	7
FIGURA 1.7. ESQUEMA DE FORMACIÓN DE NYLON 6.....	8
FIGURA 1.8. CLASIFICACIÓN DE NANOPARTÍCULAS.....	10
FIGURA 1.9. ESQUEMA GENERAL DE LA ESTRUCTURA DE LA MONTMORILLONITA.	12
FIGURA 1.10. ESTRUCTURAS ARCILLA-POLÍMERO.	12
FIGURA 1.11. ESTRUCTURA DE LOS MODIFICADORES ORGÁNICOS.....	13
FIGURA 1.12. ESQUEMA GENERAL DE POLIMERIZACIÓN DE SÍLICE POR SOL-GEL.....	15
FIGURA 1.13. ESTRUCTURA DEL TETRAETIL ORTOSILICATO (TEOS).....	15
FIGURA 1.14. REACCIÓN DE HIDRÓLISIS.	16
FIGURA 1.15. REACCIONES DE CONDENSACIÓN.	16
FIGURA 1.16. GRAFENO, COMPONENTE ESTRUCTURAL DE DIFERENTES ALÓTROPAS DE CARBONO.	17
FIGURA 1.17. TRANSPORTE DE MASA A TRAVÉS DE UN MATERIAL SÓLIDO.	19
FIGURA 1.18. DIFUSIÓN DE GAS A TRAVÉS DE UNA MATRIZ CON NANOPARTÍCULAS Y SIN ELLAS.....	24
FIGURA 1.19. MODELO DE FELSKE MODIFICADO.....	25
FIGURA 1.20. CURVA TÍPICA DE ENSAYO TENSIÓN-DEFORMACIÓN PARA MATERIALES TERMOPLÁSTICOS.....	27
FIGURA 4.1. IMÁGENES TEM DE NANOCOMPÓSITOS DE PA6 AL 10% P/P CON; (A) Y (B) NTC, Y (C) Y (D) C30B.....	35
FIGURA 4.2. EFECTO DE CARGA Y GEOMETRÍA DE NANOPARTÍCULAS SOBRE LA PERMEABILIDAD AL OXÍGENO (PO ₂) EN POLICAPROLACTAMA.	37
FIGURA 4.3. ESQUEMA DE REPRESENTACIÓN DE LA FORMACIÓN DE CANALES EN MATRICES POLIMÉRICAS POR LA PRESENTA DE MATERIAL RELLENO..	38
FIGURA 4.4. EFECTO DE CARGA Y GEOMETRÍA DE NANOPARTÍCULAS SOBRE LA PERMEABILIDAD AL VAPOR DE AGUA (WVTR) EN POLICAPROLACTAMA.	39
FIGURA 4.5. ADSORCIÓN DE VAPOR DE AGUA EN POLIAMIDA.	40

FIGURA 4.6. EFECTO DE CARGA Y MORFOLOGÍA DE NANOPARTÍCULAS SOBRE LA PERMEABILIDAD AL VAPOR DE AGUA EN NANOCOMPÓSITOS DE PA6 Y AJUSTE DE MODELOS PREDICTIVOS..	42
FIGURA 4.7. EFECTO DE LA CARGA Y GEOMETRÍA DE NANOPARTÍCULAS SOBRE EL MÓDULO ELÁSTICO PARA NANOCOMPÓSITOS DE PA6 CON C30B, C20A, NTC Y NSE.	45
FIGURA 4.8. EFECTO DE LA CARGA Y GEOMETRÍA DE NANOPARTÍCULAS SOBRE EL MÓDULO ELÁSTICO PARA NANOCOMPÓSITOS DE PA6 Y AJUSTE DE MODELO HALPIN-TSAI. (A) C30B Y C20A; (B) NTC Y NSE..	46
FIGURA 4.9. EFECTO DE LA CARGA Y GEOMETRÍA DE NANOPARTÍCULAS SOBRE LA ELONGACIÓN A LA ROTURA PARA NANOCOMPÓSITOS DE POLICAPROLACTAMA.	47
FIGURA 8.1. ESQUEMA DE SISTEMA PARA RESOLUCIÓN DE LEY DE FICK EN MATRICES POLIMÉRICAS	63
FIGURA 8.2. CURVA TÍPICA DE PERMEACIÓN Y TIEMPO DE RETARDO.	65
FIGURA 8.3. CURVA OBTENIDA MEDIANTE MÉTODO DE TIEMPO DE RETARDO PARA PA6 CON 5% P/P DE C30B	65
FIGURA 8.4. SECCIÓN ESTACIONARIA DE CURVAS OBTENIDAS EN CELDA DE PERMEACIÓN MEDIANTE MÉTODO DE TIEMPO DE RETARDO PARA PA6 CON 5% P/P DE C30B.	66
FIGURA 8.5. CURVA OBTENIDA MEDIANTE EL MÉTODO DE VASO SECO PARA PA6 CON 5% P/P DE NSE.	67

Capítulo 1 INTRODUCCIÓN

1.1 Polímeros y su uso en la industria del embalaje

La industria de los polímeros es una de las más importantes a nivel mundial, presentando un crecimiento continuo durante los últimos 50 años. La producción mundial en 2013 alcanzó 299 millones de toneladas, como se muestra en la Tabla 1, lo que significa un aumento del 3,9% en comparación con la producción del 2012, y se estima una demanda creciente para años posteriores [1].

Tabla 1. Producción mundial de polímeros en el período 2002-2013 [1].

Año	Producción anual polímeros, Mt
2002	204
2007	257
2009	250
2010	270
2011	279
2012	288
2013	299

1.1.1 Polímeros

Un polímero es una macromolécula construida por la unión de pequeñas unidades químicas simples, llamadas monómeros, considerados como la unidad repetitiva del polímero. En algunos casos la repetición es lineal, similar a una cadena con sus eslabones, mientras que en otros las cadenas son ramificadas o interconectadas, formando retículos tridimensionales.

Dependiendo de su origen, los polímeros pueden ser clasificados como sintéticos o naturales. Los sintéticos contienen normalmente entre uno y tres tipos de monómeros, mientras que los naturales o biopolímeros (como la celulosa, el ácido desoxirribonucleico (ADN) o las proteínas) presentan estructuras mucho más complejas. Los polímeros sintéticos o también llamados plásticos, tienen hoy por hoy, mayor interés desde el punto de vista comercial debido a su versatilidad, producto del manejo sobre sus propiedades.

Los polímeros pueden estar formados por un solo tipo de monómero, en dicho caso se les denomina homopolímeros, mientras que si está compuesto por dos o más tipos de monómeros se habla de copolímeros.

Los monómeros reaccionan para formar polímeros mediante las denominadas reacciones de polimerización, las que se dividen en dos grandes grupos: reacciones de adición y de condensación. En los polímeros de adición la unidad estructural de repetición tiene la misma composición que el monómero de partida. El grupo más importante de polímeros de adición corresponde a los formados a partir de monómeros que contienen un doble enlace carbono-carbono, como es el caso representado en la Figura 1.1.

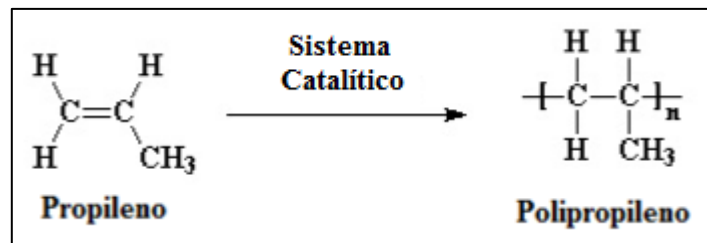


Figura 1.1. Reacción general por adición para polipropileno [2].

Los polímeros de condensación se forman a partir de monómeros polifuncionales a través de diversas reacciones con eventual eliminación de pequeñas moléculas, como el agua. Un ejemplo típico es la formación de las poliamidas a partir de la reacción de diaminas y ácidos dicarboxílicos, como se muestra en la Figura 1.2, correspondiente al tipo de polímero que se utilizó en el presente estudio.

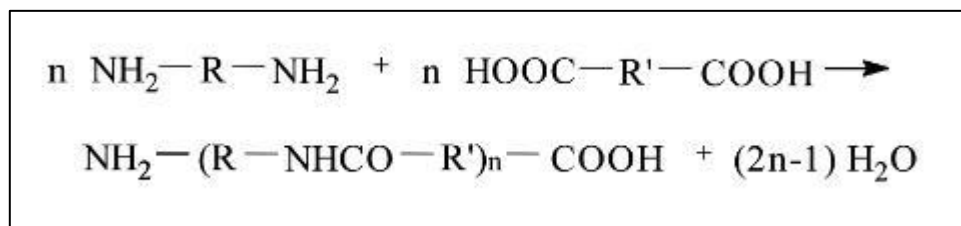


Figura 1.2. Reacción general de condensación para poliamidas [3].

Las características del monómero, como su naturaleza química, masa molecular, estructura y otras propiedades físicas, determinan las propiedades y posibles aplicaciones del polímero.

Hay un gran número de polímeros, con diversas propiedades debido a sus grandes diferencias en composición y estructura, pero se distinguen de otros materiales, principalmente por sus propiedades mecánicas. En la Tabla 2, se muestran algunas propiedades distintivas de los polímeros.

Tabla 2. Propiedades de distintos materiales.

Material	Densidad, $\frac{g}{cm^3}$	Conducción térmica, $\frac{W}{m \cdot K}$	Conducción eléctrica, S
PE	0,9-1,0	0,32-0,4	10^{-13}
PC	1,0-1,2	0,19-0,22	10^{-15}
PVC	1,2-1,4	0,12-0,25	10^{-15}
Acero	7,8	17,50	5,6
Aluminio	2,7	211	38,5
Aire	0,0012	0,05	-

Debido al amplio rango de valores que presentan en sus propiedades, sumado a la alta capacidad de procesamiento, versatilidad y bajos costos de producción, los polímeros son atractivos para aplicaciones en diversas áreas, como se muestra en la Figura 1.3. El principal de estos rubros es en la industria del embalaje, debido a que poseen propiedades relevantes como resistencia mecánica y química, flexibilidad, propiedades de barrera a los gases, entre otras.

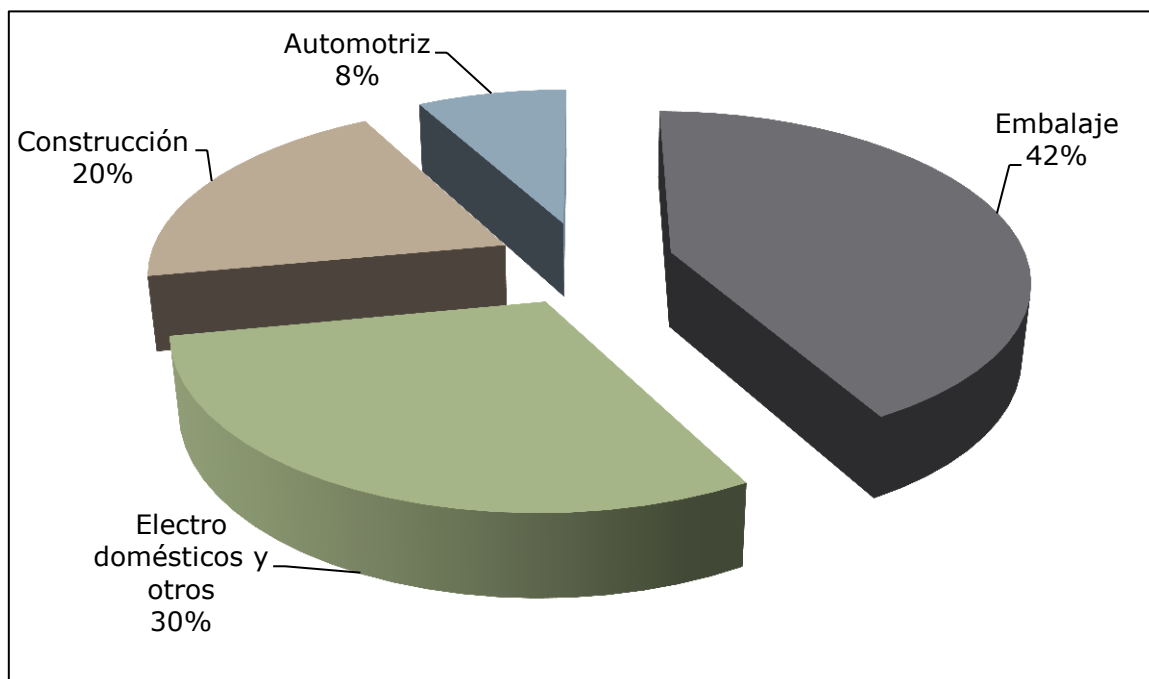


Figura 1.3. Distribución del mercado asociado a los materiales poliméricos, 2009 [4].

1.1.2 Industria del embalaje

La industria del embalaje tiene como objetivo generar herramientas que permitan llevar un producto hasta el consumidor final en óptimas condiciones.

Cuando se refiere a alimentos, esto significa preservar sus características físicas, químicas, biológicas y nutricionales. Es por esto que los embalajes de alimentos deben tener propiedades mecánicas y fisicoquímicas que permitan cumplir con su propósito. A continuación se detalla las exigencias para lograr dicho fin:

- Mecánicas: el embalaje debe ser capaz de resistir (sin roturas) el estrés asociado, principalmente, al almacenamiento y transporte de los productos.
- Fisicoquímicas: se debe mantener relativamente constante la composición de la atmósfera dentro del embalaje, por lo tanto ha de contar con baja permeabilidad. Otro aspecto importante es que el embalaje debe ser inerte e inocuo con el producto que se envasa, esto para no generar contaminación química de los alimentos.
- Comerciales: para ello, se necesitan envases versátiles, capaces de adquirir formatos y colores muy diversos, con una calidad de impresión buena que permita incluir imágenes en los paquetes. Uno de los aspectos mas valorados es la posibilidad de ver el alimento a través del envase, esto tiene relación con las propiedades ópticas, en particular la transparencia.

Conociendo las exigencias mínimas que deben cumplir los embalajes de alimentos, es posible comprender por qué los polímeros son una buena opción para cumplir con este propósito. En efecto, los polímeros presentan, como ya se mencionó, un amplio espectro de propiedades específicas de interés para el área, como se muestra en la Tabla 3. Los más utilizados en la industria son el polietilentereftalato (PET), el polipropileno (PP), el polietileno (PE), el poliestireno (PS), el polivinil alcohol (PVC) y las poliamidas (PA), cuyo uso dependerá del propósito y uso final del envase [5,6].

Tabla 3. Propiedades de polímeros comúnmente usados para embalaje [6-8].

Polímero	Permeabilidad al oxígeno, $\frac{\text{cm}^3 \cdot \text{mm}}{\text{m}^2 \cdot \text{día} \cdot \text{atm}}$	Permeabilidad al vapor de agua, $\frac{\text{g} \cdot \text{mm}}{\text{m}^2 \cdot \text{día}}$	Densidad, $\frac{\text{kg}}{\text{m}^3}$	Temperatura de transición vítrea, °C
PET	1-5	0,5-2	1.360	67
PP	50-100	0,2-0,4	880-920	5
PE	50-200	0,5-2	910-965	-30
PS	100-150	1-4	1.070	90-100
PVC	2-8	1-2	1.230	80
PA	0,5	1,3	1.150	50

1.1.2.1 Mercado del embalaje en Chile

En Chile el consumo aparente de plásticos (importaciones y producción nacional, descontando exportaciones) llegó a 922 Mt el año 2014, reportando un aumento del 1% respecto del año anterior [9]. El uso de polímeros para embalaje representa alrededor del 40% del valor del mercado asociado, siendo el de mayor importancia, el resto está repartido entre madera, vidrio, metales y papel, como se observa en la Figura 1.4. Es importante recalcar que la industria del embalaje en Chile está fuertemente indexada con las exportaciones chilenas, principalmente de productos silvoagropecuario. Por lo tanto de haber un crecimiento de estas se tendría un efecto sobre la producción de envases [10,11].

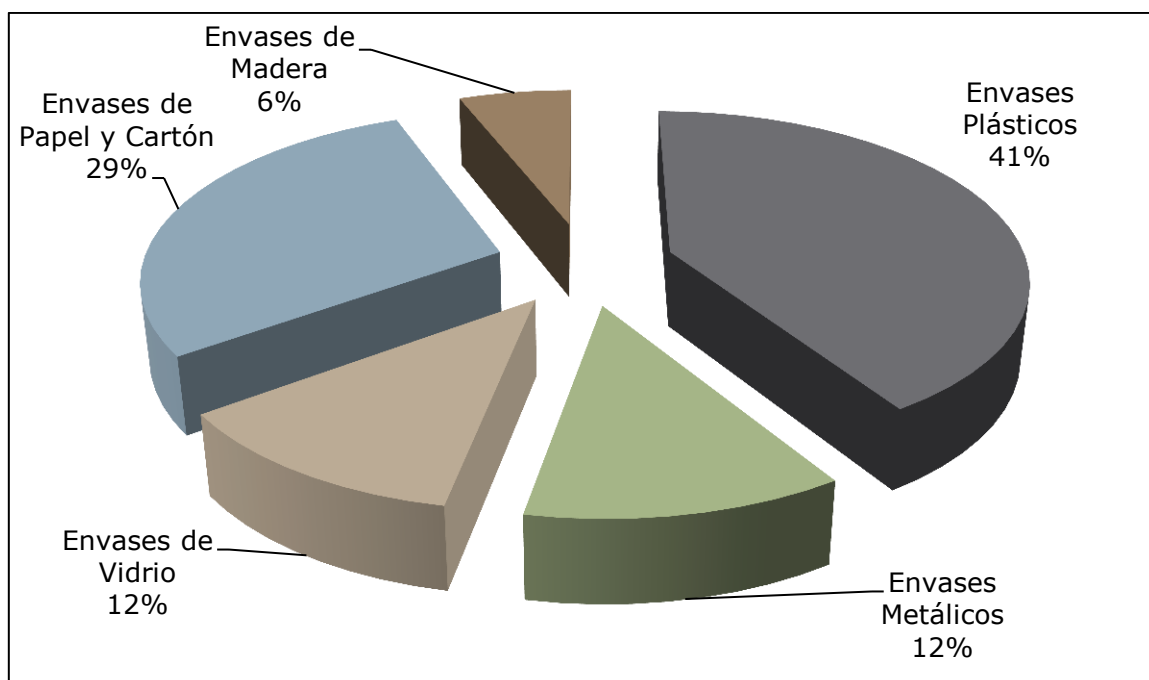


Figura 1.4. Distribución del mercado de envases y embalajes en Chile, 2012 [12].

La producción de embalajes en Chile para el año 2012 fue de más de 2 Mt, donde la mayor parte correspondió a envases de papel y cartón, que representaron el 33% de la producción anual, seguido de cerca por los envases de vidrio, dejando en el tercer lugar a los plásticos con una producción cercana a las 0,43 Mt [12]. Estos últimos son utilizados para diversas formas de embalaje, las que se muestran en la Figura 1.5, concentrándose un 37% en el segmento de films y bolsas, seguido por botellas de bebida y preformados PET con un 16%.

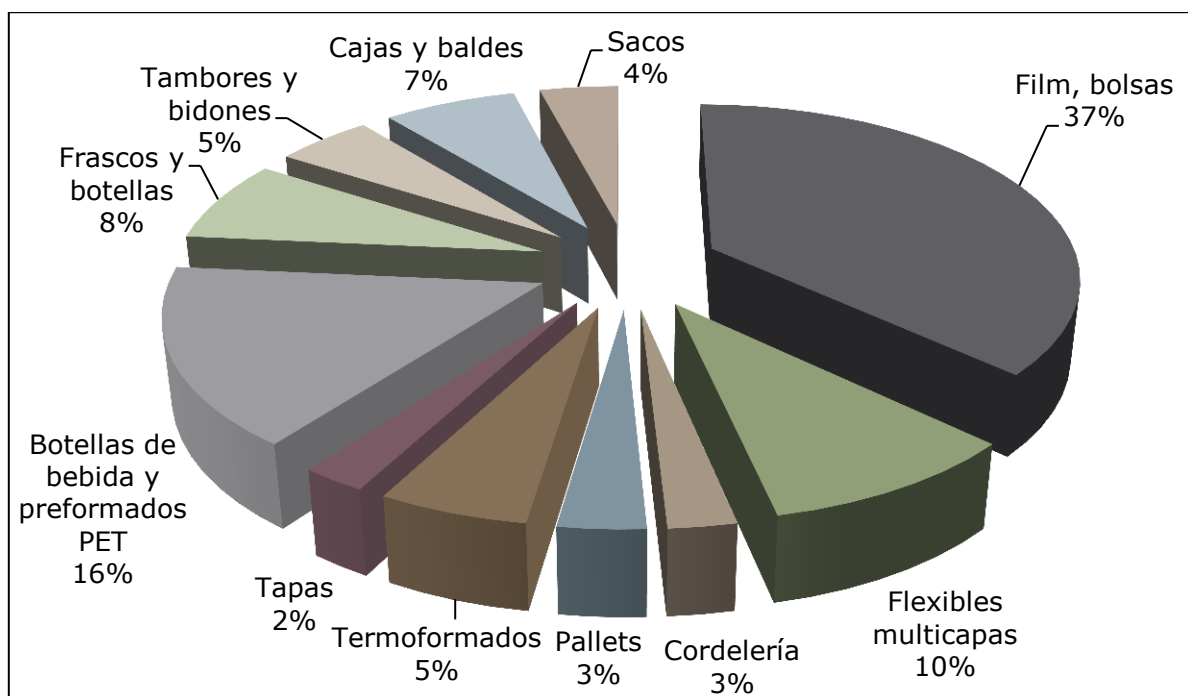


Figura 1.5. Participación por segmentos de la producción de plásticos para embalaje [13].

De esta manera, la industria del plástico en Chile, en particular en el área de envases y embalaje de alimentos y líquidos, representa un rol importante en la economía a nivel nacional. Además, la producción exhibe una clara tendencia al crecimiento, convirtiendo a este subsector en un nicho atractivo para el desarrollo y avance de nuevas tecnologías.

1.2 Polímeros utilizados en embalaje

Como ya se indicó en la Tabla 3, son diversos los polímeros utilizados en la industria del embalaje, y su uso responde al tipo de alimento a preservar, el tiempo y las condiciones a las que se verá expuesto el envase. En particular para este estudio se trabajó con policaprolactama (Poliamida o Nylon 6).

1.2.1 Policaprolactama

En el envasado de alimentos las poliamidas juegan un rol importante, muestra de ello es que en el año 2002 se utilizaron 0,26 Mt de este polímero a nivel mundial, principalmente Nylon 6 [14], mientras que para el año 2009 se produjeron 0,6 Mt para uso en envases flexibles, que equivalen al 3,9% de la producción mundial de embalajes de este tipo, como se muestra en la Figura 1.6.

Las poliamidas son polímeros de condensación obtenidos a partir de diaminas y diácidos, y son llamadas de acuerdo al número de átomos de carbono en estos compuestos (Nylon 12, Nylon 6,6, entre otros). También pueden ser obtenidas a partir de aminoácidos, en cuyo caso el nombre solo lleva un número. Este último es el caso del Nylon 6.

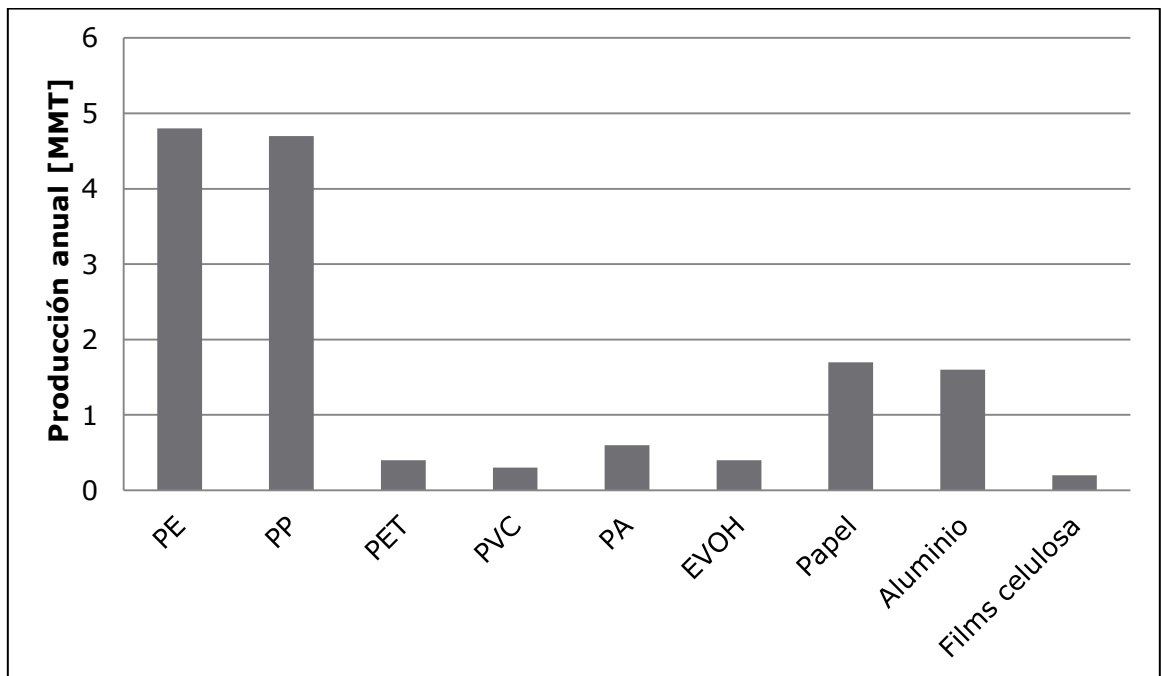


Figura 1.6. Producción mundial de envases flexibles en el año 2009 [15].

El Nylon 6 proviene de la caprolactama que es una estructura cíclica, que en su polimerización se abre y reacciona formando la poliamida, como se muestra en el esquema presentado en la Figura 1.7.

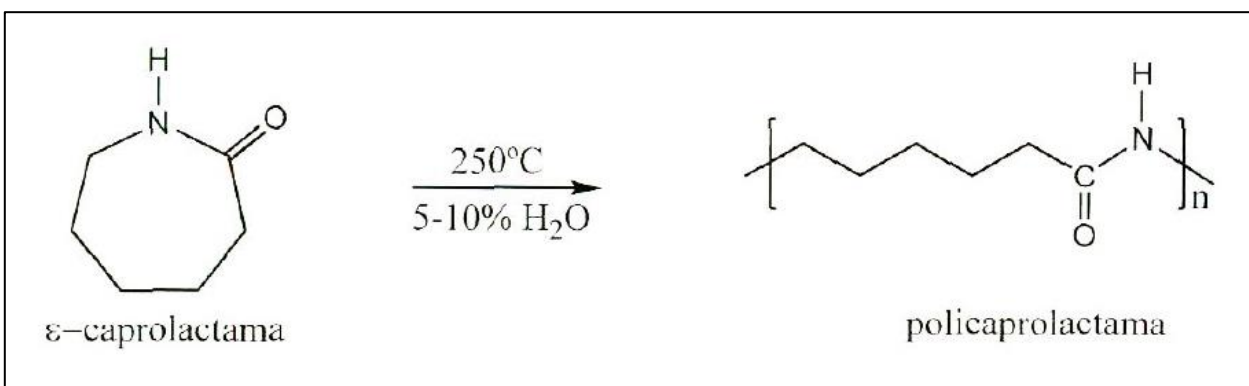


Figura 1.7. Esquema de formación de Nylon 6 [16].

La polycaprolactama se caracteriza por tener un buen balance en sus propiedades mecánicas, alta dureza y resistencia química (salvo para ácidos y bases fuertes). Además presenta alta resistencia al calor, manteniendo sus propiedades hasta aproximadamente 180 °C. También ofrece buenas propiedades de barrera, salvo para el vapor de agua pues estas moléculas interactúan con los grupos amida, lo que se traduce en un aumento del espacio entre las cadenas. Por esta razón se usa recurrentemente en envoltorios multicapa, donde se utilizan distintos polímeros para impedir el paso de los gases [14]. Esto último supone un costo extra al momento de fabricar un envase. Por ello se han dedicado esfuerzos a la mejora de los materiales poliméricos mediante la adición de partículas inorgánicas, como arcillas, que aumenten las propiedades de barrera, disminuyendo así el costo de producción de los envases.

1.3 Nanocompuestos

La industria de embalajes de alimentos está en constante búsqueda de mejoras en las propiedades de sus productos, y es común el desarrollo de nuevos materiales para cumplir con este propósito. Es así como la nanotecnología se convierte en una opción en este campo, y lo hace gracias al desarrollo de nanomateriales y nanocompuestos. El prefijo "nano" identifica el orden de escala de 10^{-9} m, en dimensiones espaciales, significa estar únicamente un orden de magnitud por encima de las dimensiones típicas de los diámetros atómicos ($1 \text{ \AA} = 10^{-10}$ m). Por esta razón, se define a los nanomateriales como aquellos materiales que tienen características estructurales de por lo menos una de sus dimensiones entre 1 y 100 nm.

Los nanocompuestos poliméricos son obtenidos por medio de la adición de nanomateriales a una matriz polimérica con el objetivo de generar un cambio en las propiedades de esta gracias a la interacción entre el polímero y la nanopartícula [17].

La relevancia que han adquirido los nanocompuestos en el desarrollo de nuevos materiales radica en el gran nivel de interacción matriz-nanopartícula, esto debido a las altas áreas de contacto que tienen las partículas nanométricas [18,19]. Esto se traduce en que con bajos porcentajes de incorporación se tienen mejoras en propiedades mecánicas, de barrera, ópticas, eléctricas, biocidas, resistencia química, etc [19,20].

Este tipo de materiales ha abierto nuevas oportunidades para el desarrollo de embalajes con mejores propiedades [21], principalmente apuntando a las propiedades de barrera, pues juegan un importante rol en la preservación de los alimentos. Esta última, se relaciona directamente con la permeación de moléculas gaseosas desde o hacia el exterior del envase, dentro de las que destaca el oxígeno y el vapor de agua. Estos gases afectan el sabor, olor, color, apariencia, entre otros, producto de la degradación química y metabólica de los alimentos [8,17].

1.3.1 Preparación de nanocompuestos poliméricos

Existen diversos métodos para obtener un nanocompuesto polimérico, a continuación se describen brevemente los tres procesos más usados [20,22,23]:

- Polimerización *in-situ*: las nanopartículas son dispuestas con el monómero en un medio donde este sea soluble, y luego se procede a polimerizar. Las cadenas empiezan a proliferar entre las nanopartículas, logrando un buen grado de dispersión e impacto sobre las propiedades del polímero. Este proceso es el que otorga mejores resultados, pero tiene dificultades al momento de llevarse a cabo a gran escala.
- Mezcla en solución: tanto las nanopartículas como el polímero son disueltos en un solvente, donde son agitados para obtener una mezcla. De la cual se extrae el solvente, para formar el nanocompuesto polimérico.
- Mezcla en estado fundido: las nanopartículas son agregadas sobre la matriz polimérica que se encuentra en estado fundido, usualmente a altas temperaturas, 20 °C o 30 °C por sobre el punto de fusión. Posteriormente son mezcladas mediante robustos sistemas de agitación, debido a las altas viscosidades de los polímeros. Esta técnica es ampliamente utilizada para polímeros termoplásticos, caracterizándose por su simpleza y su compatibilidad con las actuales técnicas y equipos de procesamiento de polímeros en la industria.

1.4 Nanopartículas

De acuerdo al número de dimensiones de la partícula que se encuentren en escala nanométrica, se puede clasificar a las nanopartículas de la siguiente manera y se representa en la Figura 1.8:

Nanopartículas de dimensión cero: en este caso las tres 3 dimensiones están en régimen nanométrico; a este grupo corresponden las nanoesferas.

Nanopartículas de una dimensión: tienen una longitud variable conservando solo dos dimensiones en régimen de nanómetros; a estos corresponden los nanoalambres y nanotubos.

Nanopartículas de dos dimensiones: con áreas de tamaño indefinido, mantienen su espesor entre un átomo y 100 nm, como es el caso del grafeno y las nanoarcillas.

Materiales de tres dimensiones: sólidos tridimensionales formados por unidades nanométricas, como son materiales nanoestructurados, policristales, entre otros.

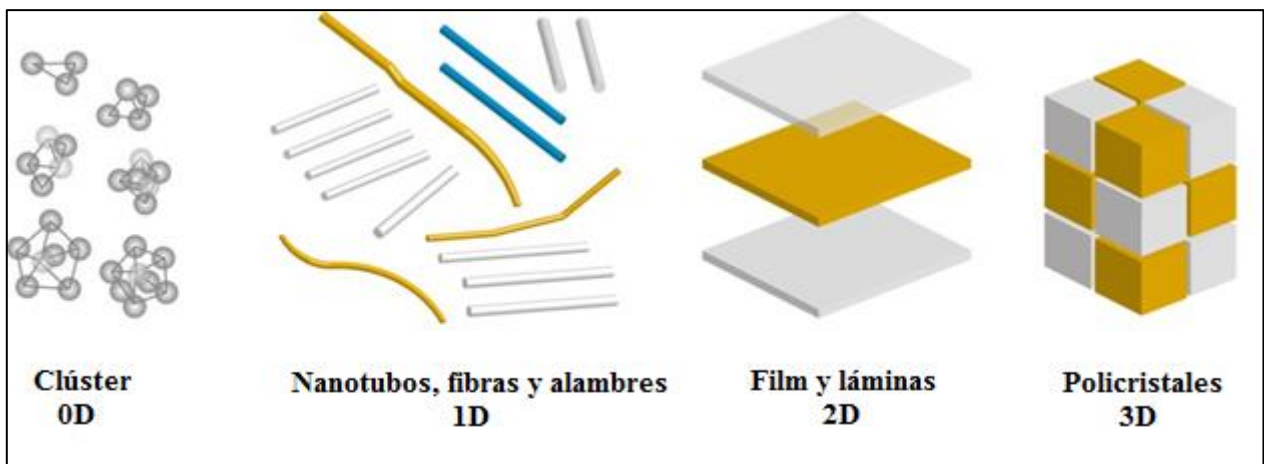


Figura 1.8. Clasificación de nanopartículas.

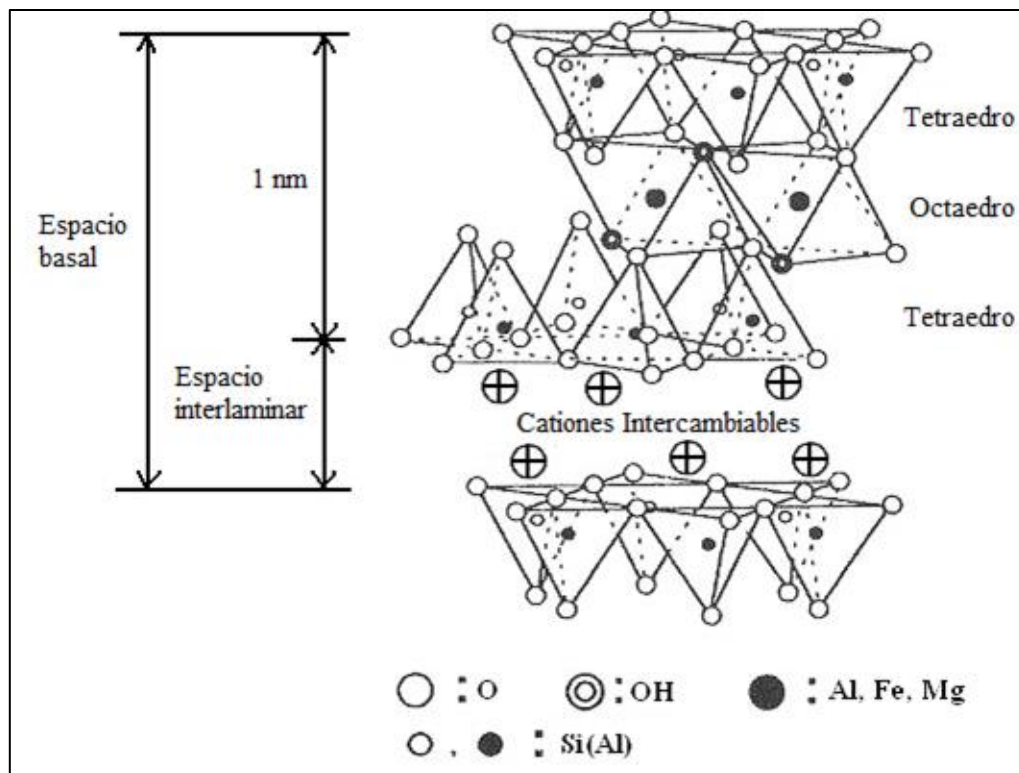
Existen diversas partículas de tamaño nanométrico (y variadas características) que han sido utilizadas en la preparación de nanocompuestos poliméricos. La estructura, tamaño, composición química, forma e interacción que tienen estas partículas con el polímero otorgan diferentes propiedades fisicoquímicas y/o mecánicas a las matrices poliméricas donde son adicionadas. Para este trabajo se usaron tres tipos de nanopartículas, con la finalidad de comparar el efecto de su morfología e interacción con la matriz sobre las propiedades de barrera y mecánicas del Nylon 6, las cuales son: arcillas laminares comerciales de origen natural, sílicas esféricas de origen sintético y nanotubos de carbono comerciales.

1.4.1 Arcillas

Hay una gran variedad de arcillas, ya sean naturales o sintéticas, que se han usado en la preparación de nanocompósitos poliméricos, y que han demostrado ser eficaces para lograr mejoras en las propiedades, especialmente propiedades mecánicas, de barrera y estabilidad térmica.

Debido a su gran área superficial, bajo costo y abundancia, las arcillas naturales, especialmente la montmorillonita (MMT), son utilizadas en mayor proporción. Además poseen una buena capacidad de hinchamiento, es decir la capacidad de separación de las láminas que la forman, y una alta relación de aspecto y capacidad de intercambio catiónico.

La montmorillonita es un silicato laminar perteneciente a la familia de los aluminosilicatos, y su estructura, como se muestra en la Figura 1.9, consiste en dos capas tetraédricas de óxido de silicio (SiO_5^{-2}) y una capa central octaédrica de hidróxido de aluminio ($\text{Al}(\text{OH})_6^{-3}$). Cada lámina posee un espesor aproximado de 1 nm y un largo de 50 a 500 nm; estas láminas se encuentran unidas por fuerzas de Van del Waals formando stacks^a y dejando una región entre láminas denominado espacio interlaminar^b.



^a El espesor de una lámina y su espacio interlaminar representa la unidad básica de apilamiento y se denomina espacio basal (d_{001}).

^b En el espacio interlaminar se advierte la presencia de cationes metálicos de sodio, potasio, calcio y

^b En el espacio interlaminar se advierte la presencia de cationes metálicos de sodio, potasio, calcio y magnesio [82,100].

Figura 1.9. Esquema general de la estructura de la montmorillonita [23].

1.4.1.1 Nanocompósitos a partir de arcilla

Cuando se forma un nanocompósito polimérico con arcilla se pueden generar diversos ordenamientos, los cuales están dados por la interacción interfasial entre el polímero y la arcilla, que puede dar lugar a tres distintas estructuras, que se muestran en la Figura 1.10 y se describen a continuación:

- Tactóide: el polímero no es capaz de intercalarse entre las láminas, por lo que se observan los stacks completos dispersos en la matriz formando agregados de tamaño micrométrico (denominado microcompósitos).
- Intercalada: el polímero se intercala entre las láminas penetrando en el espacio interlaminar.
- Exfoliada: se produce una total separación de las láminas. Esta es la configuración ideal para un nanocompósito polimérico, pues maximiza el área de contacto, y por tanto, las interacciones en la interfase.

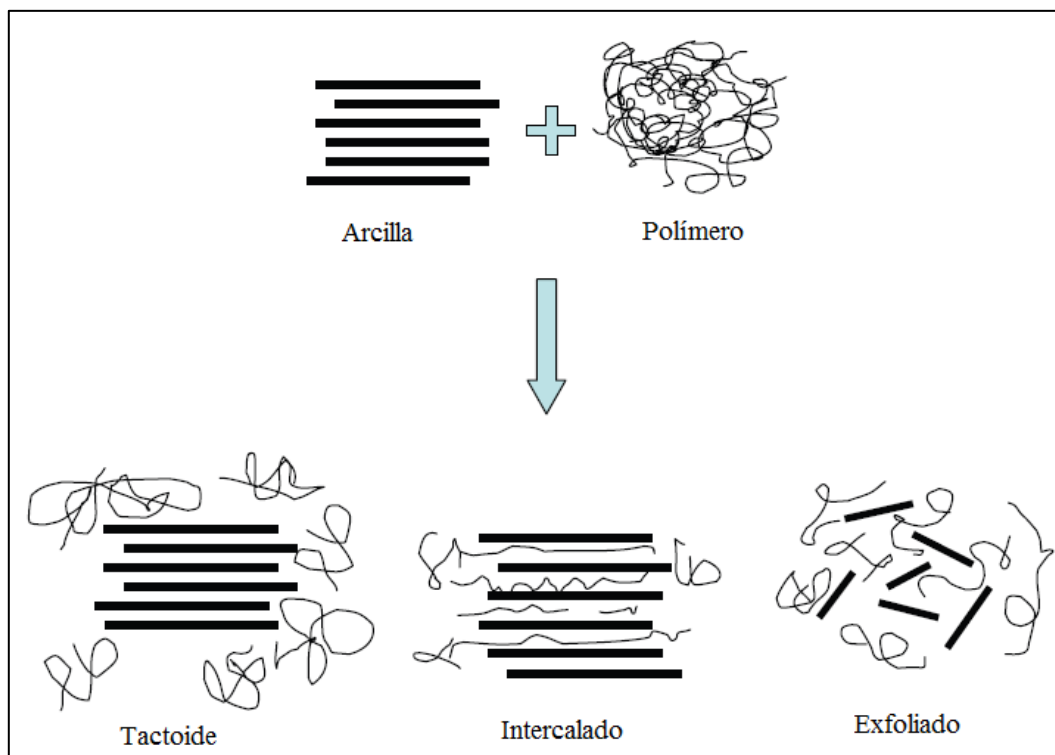


Figura 1.10. Estructuras arcilla-polímero [5].

La estructura exfoliada no siempre se logra, ya que debido a la presencia de cationes interlaminares, las arcillas naturales no se dispersan de buena forma (producto de la diferencia de polaridades con las matrices

poliméricas), o bien, al insuficiente espacio interlaminar que impide el ingreso de las cadenas poliméricas. Por estas razones se hace necesario intercambiar los cationes interlaminares por compuestos que generen el espacio adecuado para permitir el ingreso de las cadenas de polímero, y mejoren la interacción con la matriz^c.

Para aumentar la distancia interlaminar, por lo general, se utilizan compuestos orgánicos, que corresponden a sales de amonio. Estas especies son resistentes a los tratamientos que son sometidos los polímeros, es decir, soportan temperaturas del orden de los 200 °C. Además estas sales tienen a lo menos una cadena alifática larga para así aumentar la distancia interlaminar en un valor suficiente (5-7 Å), y compatibilidad con el polímero a trabajar, con el fin de obtener una buena interacción polímero-partícula.

En el desarrollo de este trabajo se utilizaron dos arcillas comerciales, las denominadas Cloisite 30B (C30B) y Cloisite 20A (C20A), que corresponden a la arcilla natural (MMTNa⁺) modificada con cloruro de bis-(2-hidroxiethyl)-metil-octadecil amonio y cloruro de dimetil-dioctadecil-amonio, respectivamente. Estos modificadores se diferencian tanto en estructura, como en la presencia de grupos polares, esto se puede ver en Figura 1.11. Por un lado la Cloisite 30B presenta grupos polares (OH) en su estructura, lo que favorecen la interacción polímero-arcilla en matrices polares (como la poliamida); mientras que la C20A no presenta grupos polares, pero cuenta con dos cadenas lineales, permitiendo alcanzar un mayor espacio interlaminar [24].

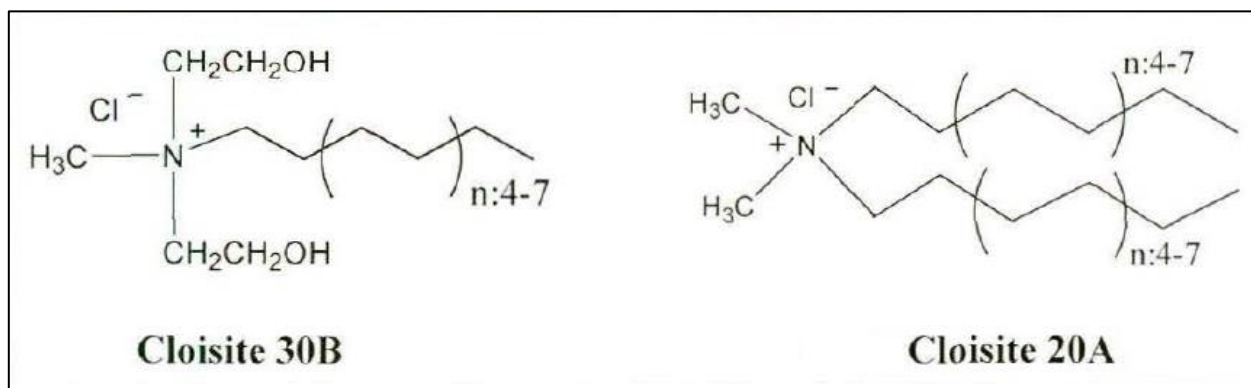


Figura 1.11. Estructura de los modificadores orgánicos.

El uso de arcillas en la formación de nanocompuestos ha sido ampliamente estudiado para diversas matrices poliméricas con el fin de mejorar las propiedades térmicas, mecánicas, de barrera entre otros [25-28]. Particular atención ha recibido la policaprolactama, generando nanocompósitos a partir de C30B que presentaron un buen grado de exfoliación generando mejoras en las propiedades mecánica respecto del

^c La capacidad de producir reacciones de intercambio, principalmente orgánico catiónico, se conoce como capacidad de intercambio catiónico (CEC).

polímero, llegando a aumentar en un 95% el módulo de Young para cargas del 5% p/p, y disminución a la permeabilidad de gases como O_2 , CO_2 , H_2 y vapor de agua [29–32]. También se ha empleado C20A con el fin de comparar el efecto del uso de distinto surfactantes, obteniendo resultados similares al uso de C30B pero con efectos ligeramente menores sobre las propiedades mecánicas [24,33].

1.4.2 Nanoesferas de sílice

En el desarrollo e investigación de nanocompuestos poliméricos se ha reconocido que las características morfológicas de las partículas añadidas juegan un rol importante en la modificación de propiedades. Es común y atractivo añadir partículas naturales, debido a su bajo costo y a que efectivamente mejoran las propiedades de la matriz. Sin embargo, su limitante está dada por lo que se pueda encontrar en la naturaleza, es decir, hay limitaciones en cuanto a la composición, tamaño y forma de las partículas. Con el fin de indagar el efecto que tiene la morfología de las nanopartículas sobre las propiedades mecánicas y de barrera de los nanocompuestos, es que se ha optado por trabajar con partículas esféricas, y compararlas con partículas laminares (arcillas) y cilíndricas (nanotubos de carbono).

Un procedimiento de síntesis de nanoesferas de sílice de amplio uso es el método sol-gel, cuyo esquema general se presenta en la Figura 1.12. Esta es una metodología con la cual se producen materiales cerámicos a partir de una suspensión de óxidos metálicos (sol), la que posteriormente gelifica (gel). Si bien esta metodología se aplica a la síntesis de una gran variedad de materiales, en esta sección se tratará específicamente la formación de dióxido de silicio, SiO_2 .

Existen distintos tipos de iniciadores para la síntesis de SiO_2 por el método sol-gel, como los clorosilicatos y ortosilicatos, entre los que destaca el tetraetil ortosilicato (TEOS), cuya estructura se muestra en la Figura 1.13.

La formación de las esferas ocurre mediante la hidrólisis y condensación de un precursor inorgánico, en este caso TEOS, que reacciona rápidamente con agua. Para lograr una adecuada velocidad de reacción se requiere de la presencia de un catalizador, el que puede ser ácido o base. En el caso de generación de esferas el catalizador suele ser amoniaco [34].

La hidrólisis involucra un ataque nucleofílico del agua sobre los átomos de silicio, desplazando el OR y dejando la especie hidrolizada, como se muestra en la Figura 1.14.

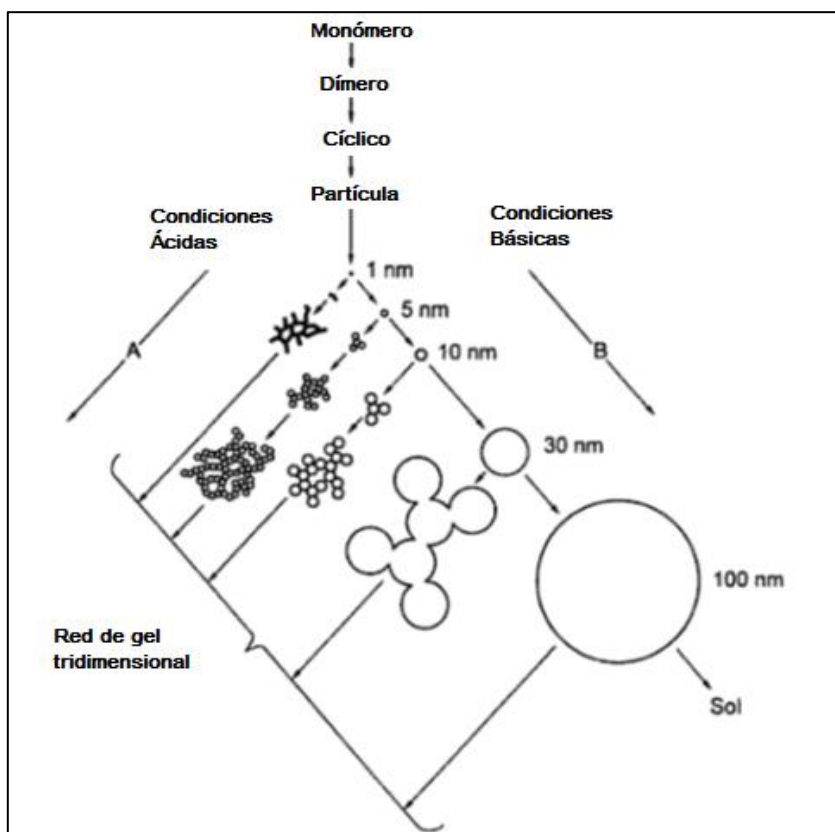


Figura 1.12. Esquema general de polimerización de sílice por sol-gel. En condiciones ácidas (A) y en condiciones básicas (B).

La hidrólisis involucra un ataque nucleofílico del agua sobre los átomos de silicio, desplazando el OR y dejando la especie hidrolizada, como se muestra en la Figura 1.14.

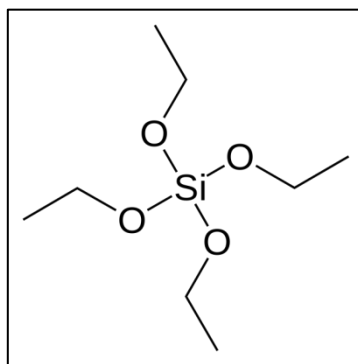


Figura 1.13. Estructura del tetraetil ortosilicato (TEOS).

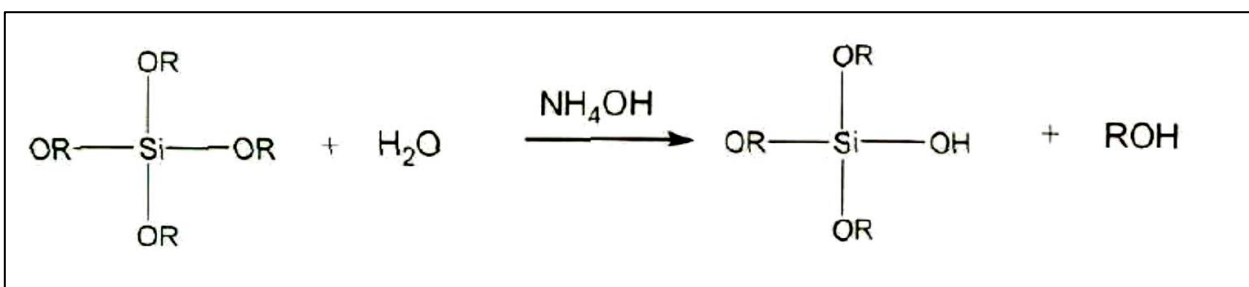


Figura 1.14. Reacción de hidrólisis.

A continuación tienen lugar las reacciones de condensación, donde, en medio básico, las especies hidrolizadas son ionizadas rápidamente por la presencia de iones hidroxilo generando repulsión entre ellas, produciendo un crecimiento por adición de monómeros a partículas altamente condensadas. La reacción consiste en que los grupos silanol desprotonados (Si-O) atacan a los átomos de silicio ácido (Si-OH), formando un enlace siloxano (Si-O-Si) generado agua o alcohol [35], como se representa en la Figura 1.15.

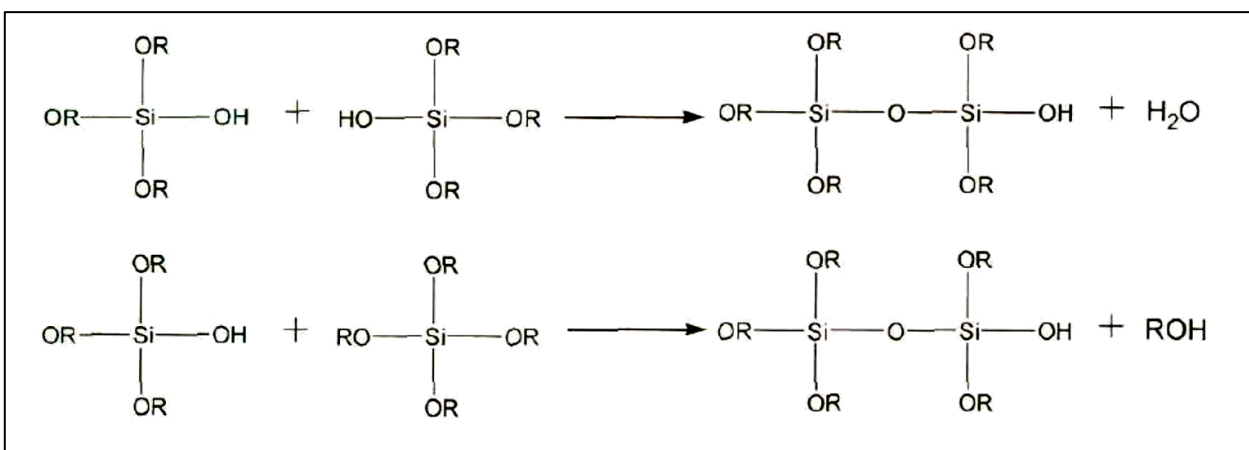


Figura 1.15. Reacciones de condensación.

1.4.2.1 Nanocompósitos con SiO₂

Hay variados trabajos con nanoesferas en matrices poliméricas, reportando aumentos en las propiedades mecánicas y de barrera [28,36,37]. Sin embargo, también se ha reportado aumento en la permeabilidad debido a la interrupción que pueden hacer estas partículas al empaquetamiento de las cadenas poliméricas [38,39]. En particular se tiene el estudio realizado por el grupo del laboratorio de polímeros de la Facultad de Ciencias Físicas y Matemáticas de la Universidad de Chile, donde se reportan aumentos de hasta 58 veces para la permeabilidad del oxígeno en poliamidas [38].

1.4.3 Nanotubos de carbono

Existen diversas formas alotrópicas del carbono, entre las que se encuentra el diamante, grafeno, grafito, fullerenos y nanotubos de carbono

(algunas de estas se muestran en la Figura 1.16). Estos últimos fueron de interés en el desarrollo del presente estudio

Los nanotubos de carbono presentan distintas estructuras, las que dependen de la cantidad de láminas de grafeno que los conforman, y de acuerdo a eso se clasifican en nanotubos de pared simple (SWCNT, *single wall nanotubes*) y nanotubos multipared (MWCNT, *multiple wall nanotubes*). Los primeros pueden ser descritos como el enrollamiento de una capa de grafeno, mientras que un MWCNT corresponde a un ordenamiento de dos o más SWCNT dispuestos concéntricamente.

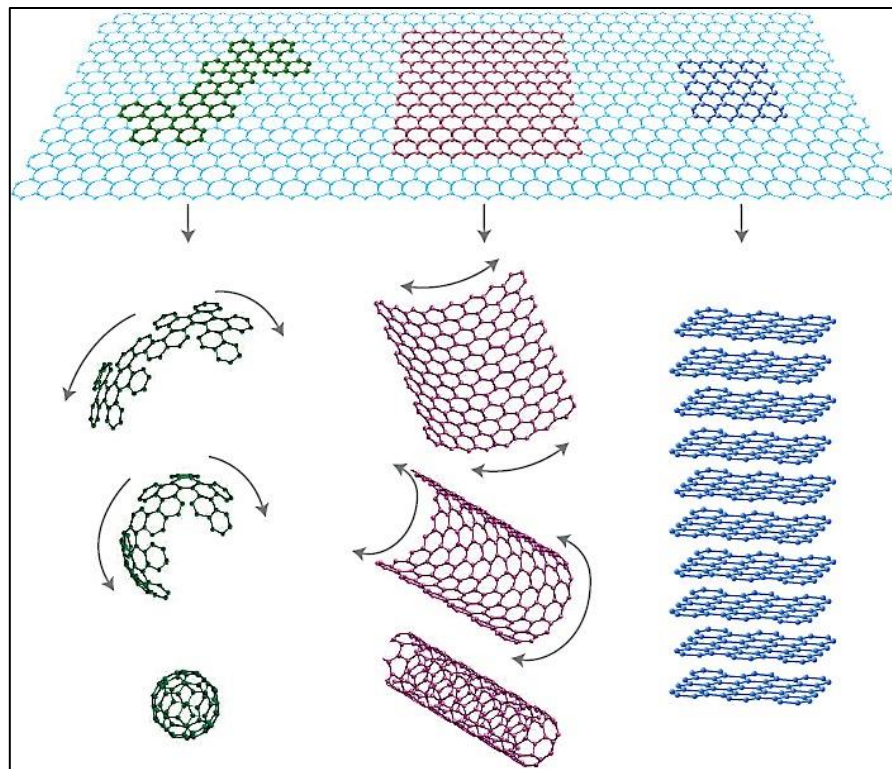


Figura 1.16. Grafeno, componente estructural de diferentes alótropos de carbono [40]. De izquierda a derecha, fullereno, nanotubos y grafito.

Los nanotubos de carbono son una buena alternativa para la elaboración de nanocompuestos poliméricos dado sus sobresalientes propiedades mecánicas, eléctricas y térmicas. En cuanto a sus propiedades mecánicas, se han reportado valores de hasta 1 TPa para el módulo de Young [41]. Respecto a sus propiedades eléctricas, los nanotubos de carbono, de acuerdo a su estructura, se pueden comportar como un metal o semiconductor, presentando conductividades del orden de 10^3 S/cm [42]. Finalmente, en lo que se refiere a propiedades térmicas, se ha reportado una mejora significativa en la conductividad térmica de las matrices poliméricas, así como influencia en su flamabilidad y estabilidad térmica al incorporar nanotubos de carbono [43,44].

Los nanotubos de carbono son una buena opción para lograr mejoras en las propiedades de barrera en polímeros, ya que presentan una alta relación de aspecto, generando una mayor tortuosidad en membranas y posibilitando una alta interacción polímero-partícula. Últimamente, la interacción se potencia mediante las modificaciones superficiales de estos, esto es, mediante la adición de grupos funcionales que le otorguen mayor compatibilidad con la matriz polimérica a trabajar [45].

Las extraordinarias propiedades de los nanotubos de carbono han motivado su uso para el mejoramiento de distintas clases de polímeros, pero el desafío está puesto en alcanzar una dispersión homogénea de los nanotubos, pues estos tienden a aglomerarse debido a la presencia de electrones altamente deslocalizados en su superficie (potenciales Lennard Jones^d). Para compensarlo se han desarrollado técnicas para la modificación tanto de la superficie de los nanotubos, como de la matriz polimérica.

1.4.3.1 Nanocompósitos con NTC

Por las posibilidades que presenta, la incorporación de nanotubos de carbono en busca de mejores propiedades y aplicaciones en la industria del embalaje ha tomado relevancia en el último tiempo, poniendo especial atención sobre las propiedades mecánicas [17,28,37]. En cuanto a su inclusión en policaprolactama, se encuentran estudios principalmente apuntando a mejoras en propiedades eléctricas, térmicas y mecánicas, utilizando nanotubos funcionalizados con grupos carboxilo para mejorar la dispersión de estos en la matriz polimérica [44,46–48]. En general, es poco el interés mostrado por el efecto que pueda tener la incorporación de nanotubos de carbono sobre las propiedades de barrera de la matriz polimérica.

1.5 Propiedades de barrera y mecánicas en compuestos poliméricos

Las propiedades que se estudiaron durante este trabajo fueron las de barrera a los gases, específicamente oxígeno y vapor de agua. Adicionalmente, se analizaron las propiedades mecánicas del polímero, en particular el módulo de Young y la elongación a la rotura. El estudio de las propiedades mencionadas permitiría asegurar la viabilidad de la matriz como material de embalaje de alimentos.

^d Función que describe las interacciones entre dos moléculas que contiene un término de potenciales repulsivos y un término de interacciones atractivas de Van der Waals.

1.5.1 Permeabilidad en compuestos poliméricos

La permeabilidad se relaciona con el proceso de permeación a través de una membrana o film, que es el proceso por el cual un fluido, denominado permeante, atraviesa un material sólido producto de un gradiente de potencial químico que se genera entre los extremos de dicho material, es decir, por diferencias de concentración o presión. La resistencia u oposición de un material a la permeación, corresponde a las denominadas propiedades de barrera.

El modelo de permeación utilizado en este trabajo, y ampliamente aceptado, fue propuesto por Graham en 1866 [49], y se rige por tres etapas de transferencia de masa, representadas en la Figura 1.17, que se detallan a continuación:

1. **Adsorción de las moléculas permeantes** sobre la superficie sólida, en donde las condiciones termodinámicas de este equilibrio dependen de la membrana y del gas.
2. **Difusión de las moléculas adsorbidas** a través del material, esto debido a la agitación térmica de las cadenas, que permite la formación de huecos transitorios que permiten la difusión del gas.
3. **Desorción**, cuando las moléculas de gas alcanzan la superficie opuesta y la abandonan desorbiéndose.

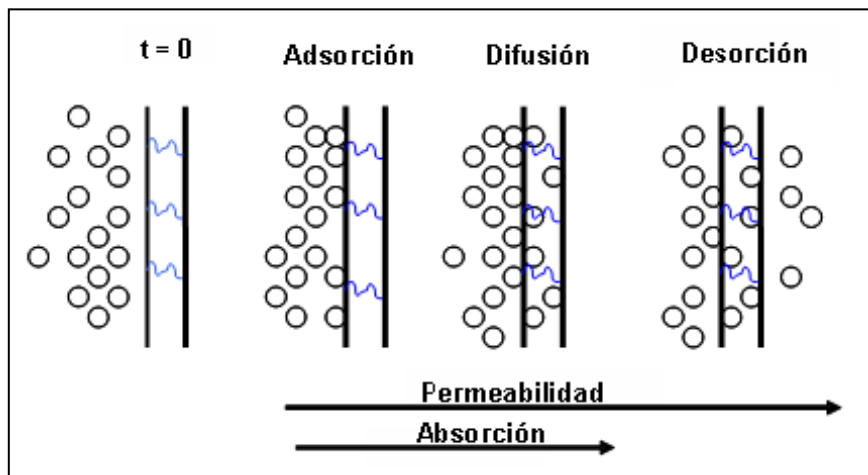


Figura 1.17. Transporte de masa a través de un material sólido.

Si bien la permeabilidad a través de un film polimérico abarca los tres fenómenos señalados anteriormente, la transferencia de masa está limitada por la difusión (etapa más lenta), por lo que controla el proceso global [50]. Es así como el *flux* de gas a través de una membrana polimérica se puede representar mediante la ley de Fick, como se muestra en siguiente ecuación:

$$J_x = -D \cdot \frac{\partial c}{\partial x} \quad (1.1)$$

donde c corresponde a la concentración de gas permeante, x a la posición espacial, D al coeficiente de difusión y J_x al *flux* de gas a través de la membrana.

Las concentraciones de gas permeante en las superficies de la membrana (adsorción y desorción) para elastómeros se rige por la ley de Henry, mientras que para materiales termoplásticos (como la poliamida), se ha explicado mediante el modelo de "doble adsorción" (*dual-sorption*). Este modelo postula que el gas se disuelve en la membrana mediante dos mecanismos. Uno es mediante la adsorción molecular regida por la ley de Henry (Ecuación (1.2)), relacionando la concentración con la presión (p_i) del gas; y el segundo mecanismo es el de adsorción en las microcavidades presentes en la matriz, donde la concentración se relaciona con la presión de equilibrio, de acuerdo a la isoterma de Langmuir (Ecuación (1.3)) [51].

$$c_d = k_d \cdot p_i \quad (1.2)$$

$$c_h = \frac{c'_h \cdot b \cdot p_i}{1 + b \cdot p_i} \quad (1.3)$$

donde c'_h recibe el nombre de constante de saturación del hueco, y b es la constante de afinidad.

Por lo tanto, la concentración total (c_i) que es adsorbida en la matriz, esta dada por la siguiente ecuación:

$$c_i = c_d + c_h = k_d \cdot p_i + \frac{c'_h \cdot b \cdot p_i}{1 + b \cdot p_i} \quad (1.4)$$

Así pues la solubilidad, es decir cuánto gas puede retener la membrana queda dada por la expresión presentada la siguiente ecuación:

$$S = \frac{c_i}{p_i} = k_d + \frac{c'_h \cdot b}{1 + b \cdot p_i} \quad (1.5)$$

Con esto la expresión utilizando ley de Fick (Ecuación (1.1)), para el transporte de gases a través de una membrana polimérica, se obtiene mediante la siguiente ecuación diferencial:

$$J_x = -D_d \cdot \frac{\partial c_d}{\partial x} - D_h \cdot \frac{\partial c_h}{\partial x} \quad (1.6)$$

Para obtener una expresión de la permeabilidad, se debe tener en cuenta que los sitios de adsorción de la isoterma de Langmuir presentan un menor grado de movilidad que los de Henry [51–53]. Por lo cual, se tienen dos supuestos para obtener una expresión analítica, uno es considerar que las moléculas adsorbidas mediante isoterma de Langmuir quedan fijas, es decir, no difunden (ya que estos sitios de adsorción generan menor movilidad de las partículas), y el otro es considerar que estas si pueden difundir. Si se considera el primer supuesto, la solución queda definida por la ecuación (1.7), donde K corresponde al coeficiente de permeabilidad, mientras que en la ecuación (1.8), se muestra la expresión para la permeabilidad (P) para el otro caso. Para ambos casos se supone que $p_i \rightarrow 0$ en el extremo de la membrana donde se produce la desorción de las moléculas. En el Anexos 8.1 se encuentra el detalle de la obtención de la ecuación (1.7), y en [54] más detalles para ecuación (1.8).

$$P = D_a \cdot k_d \cdot \frac{p_0}{e} = K \cdot \frac{p_0}{e} \quad (1.7)$$

$$P = D_a \cdot k_d \cdot \left(1 + F \cdot \frac{W}{1 + bp_0} \right) \quad (1.8)$$

donde $F = D_h/D_a$ y $W = c'_h \cdot b/k_d$.

Tanto el fenómeno de difusión como la adsorción de Langmuir dependen de existencia de microcavidades que se generan en el empaquetamiento de las cadenas poliméricas, permitiendo la adsorción de moléculas en dichos espacios, o el salto de estas a otros sitios libres vacíos. Este mecanismo de transporte se conoce como teoría del volumen libre [22,36].

1.5.1.1 Teoría de volumen libre

Esta teoría busca explicar el proceso de permeación a través de una membrana polimérica, mediante el salto de las moléculas entre sitios disponibles o “volúmenes libres” contiguos existentes en la matriz, o producto del movimiento de las cadenas [22]. Estos saltos dependen del número y tamaño de los espacios (volumen libre estático), y de la formación de nuevos huecos (volumen libre dinámico). El volumen libre estático es independiente del movimiento térmico de las cadenas, mientras que el volumen libre dinámico es producto del movimiento de estas mismas [22,36].

La adsorción depende principalmente de factores termodinámicos, como son el grado de interacción membrana-permeante, de la temperatura crítica del gas permeante (máxima temperatura a la cual un gas puede

condensar), y del número de espacios libres en la superficie de la matriz. Mientras que la difusión responde a parámetros cinéticos, como son el movimiento de las cadenas y la cantidad de volumen libre. Por otro lado, es posible asociar el coeficiente de solubilidad al volumen libre específico v_f como:

$$v_f = v - v_0 = \frac{S}{\rho_g} \quad (1.9)$$

donde v es el volumen específico del polímero, v_0 es el volumen específico ocupado por las cadenas poliméricas y ρ_g corresponde a la densidad del permeante.

Producto de esta forma de entender el proceso de permeación, se tiene que el coeficiente de difusión depende del volumen libre de la matriz, del tamaño de las moléculas permeantes y la velocidad de estas, obteniendo la siguiente expresión:

$$D = g \cdot a^* \cdot \mu \cdot \exp(-\gamma \cdot v_0/v_f) \quad (1.10)$$

donde g es un factor geométrico, a^* es el diámetro molecular del permeante, μ la velocidad de estas, y γ corresponde a un factor que da cuenta del solapamiento de volúmenes libres, es decir, al grado en el que más de una molécula ocupa el mismo volumen libre.

El volumen libre no solo es útil para entender el fenómeno de permeación, si no que también es importante para comprender otro tipo de comportamiento de los polímeros como es la transición vítrea. Además, se ha empleado en la discusión de propiedades físicas como viscosidad, viscoelasticidad, conductividad eléctrica y límite de elasticidad [55].

1.5.1.2 Propiedades que influyen en la permeabilidad

La permeabilidad de un material depende de propiedades intrínsecas del material así como también del permeante, en el caso de los polímeros, depende de la estructura química, volumen libre, cristalinidad, polaridad, entre otros.

Estructura química: la existencia de grupos funcionales y ramificaciones pueden tener influencia sobre la permeabilidad, pues influye sobre la afinidad entre el permeante y la matriz polimérica, así como también sobre la movilidad de las cadenas y el volumen libre entre estas [56].

Cristalinidad: las zonas cristalinas se caracterizan por tener un bajo volumen libre, debido al alto grado de cohesión entre sus cadenas, por lo tanto a mayor cristalinidad se esperaría una disminución en la permeabilidad [57].

Propiedades del permeante: el tamaño de la molécula, así como su afinidad con la matriz inciden en la difusión a través de esta. También es importante la polaridad del permeante, pues si existe un alto grado de interacción con la matriz, la adsorción se vería favorecida [56,58,59].

Temperatura: la permeabilidad se ve favorecida por el aumento de la temperatura, debido al incremento en la movilidad molecular [56], lo que trae efectos, tanto sobre la difusión como la solubilidad, como se muestra en las siguientes ecuaciones:

$$P = P_0 \cdot \exp\left(-\frac{E_d + \Delta H_s}{R \cdot T}\right) \quad (1.11)$$

$$D = D_0 \cdot \exp\left(-\frac{E_d}{R \cdot T}\right) \quad (1.12)$$

$$S = S_0 \cdot \exp\left(-\frac{\Delta H_s}{R \cdot T}\right) \quad (1.13)$$

Humedad relativa: la exposición a la humedad influye en las propiedades de barrera de algunos polímeros, ya que el vapor de agua acelera la difusión de los gases y vapores en polímeros que presentan alta afinidad por el agua, actuando como agente plastificante incrementando la movilidad molecular, y por consiguiente aumentando el espacio entre las cadenas [60,61].

1.5.2 Permeabilidad en nanocompuestos

La inclusión de nanopartículas puede mejorar las propiedades de barrera de un material, ya que la forma, tamaño, grado de dispersión y sobretodo tipo de interacción partícula-polímero tienen efecto sobre las propiedades de transporte de los gases.

Las partículas inorgánicas adicionadas a una matriz polimérica constituyen una fase impermeable, esto es, suponen una barrera física a la difusión haciendo que el camino que deban recorrer los gases para atravesar el material sea más largo, como se muestra en la Figura 1.18. Además pueden actuar como agentes nucleantes, lo que quiere decir que afectan el tamaño y forma de los cristales del polímero, así como también restringiendo el movimiento de las cadenas.

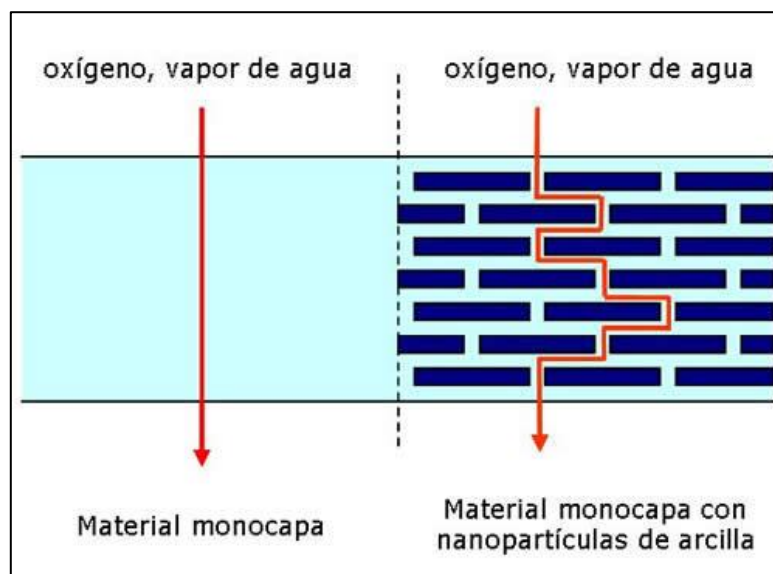


Figura 1.18. Difusión de gas a través de una matriz con nanopartículas y sin ellas.

Se han desarrollado modelos para explicar y predecir el efecto que tiene la adición de partículas sobre la permeabilidad. Por lo general, estos se basan en el efecto de las partículas sobre la tortuosidad de la membrana, pues se considera que las propiedades y características de la matriz polimérica no se ven afectadas por el relleno.

Nielsen fue quien inicialmente desarrolló una explicación para el efecto de la inclusión de partículas en matrices poliméricas, considerando partículas orientadas y con buen grado de dispersión, obteniendo un modelo simple para describir la permeabilidad en polímeros. Para ello definió la permeabilidad relativa (k), como la razón entre la permeabilidad del compuesto y la matriz, y un factor de tortuosidad (τ), ambos dados por las siguientes ecuaciones [62,63]:

$$\tau = 1 + \frac{\alpha}{2} \phi \quad (1.14)$$

$$k = \frac{1 - \phi}{\tau} = \left(\frac{1 + \frac{\alpha}{2} \phi}{1 - \phi} \right)^{-1} \quad (1.15)$$

donde ϕ es la fracción volumétrica de nanopartículas y α corresponde a la razón de aspecto del relleno (largo vs ancho). En este modelo se observa que la permeabilidad decrece al aumentar la razón de aspecto, bajo el supuesto de partículas alineadas, que por lo general no se cumple. Para dar cuenta de ello se han desarrollado modelos de mayor complejidad.

Los modelos desarrollados a partir del propuesto por Nielsen son capaces de predecir bajas en la permeabilidad debido al efecto de la tortuosidad sobre la difusión. Sin embargo, diversas investigaciones han mostrado que en ciertos sistemas existe un aumento en la permeabilidad relativa [38,64,65].

Un modelo que considera este efecto es el de Felske modificado, que proviene del modelo de Felske, que fue inicialmente diseñado para predecir la conductividad térmica en compósitos y posteriormente fue adaptado para predecir permeabilidad^e. El modelo modificado predice un aumento en la permeabilidad en nanocompósitos debido a la formación de volúmenes libres (*voids*) alrededor de las partículas, provocado por una baja interacción en la interfase partícula-polímero [38,66], como se presenta en la Figura 1.19.

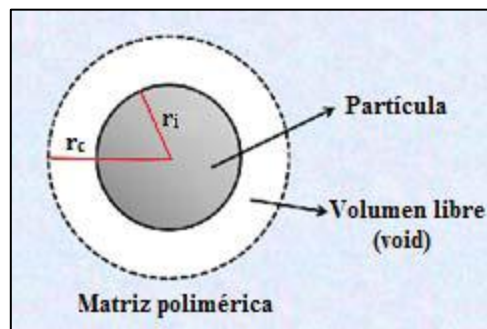


Figura 1.19. Modelo de Felske Modificado.

Las ecuaciones del modelo de Felske modificado para la predicción de permeabilidad en nanocompósitos son [66]:

$$k = \frac{1 + \frac{2\phi(\beta - \gamma)}{\beta + 2\gamma}}{1 - \frac{\psi\phi(\beta - \gamma)}{\beta + 2\gamma}} \quad (1.16)$$

$$\psi = 1 + \left(\frac{1 - \phi_{max}}{\phi_{max}^2} \right) \phi \quad (1.17)$$

$$\beta = (2 + \delta^3)\lambda_{dm} - 2(1 - \delta^3)\lambda_{im} \quad (1.18)$$

$$\gamma = 2 + \delta^3 - (1 - \delta^3)\lambda_{di} \quad (1.19)$$

donde ϕ_{max} corresponde a la carga volumétrica máxima, λ_{di} es la razón de permeabilidad interfasial (permeabilidad de la nanopartícula vs interfase), λ_{im}

^e Este modelo es válido sólo para bajas cargas volumétricas. Además no toma en consideración el tamaño, geometría ni grado de aglomeración de la partículas [101]

es la razón entre las permeabilidades P_i/P_m (P_i es la permeabilidad en el volumen libre o *void*), λ_{dm} es la razón entre la permeabilidad de la nanopartícula y la matriz y δ es la razón entre el radio formado por el volumen libre y el radio de la partícula ($\delta = r_c/r_i$), como se muestra en la Figura 1.19.

Este modelo se puede simplificar tomando en cuenta algunos supuestos: las partículas representan zonas impermeables (comportamiento semejante a los cristales del polímero), de esta forma $\lambda_{dm}, \lambda_{di} \rightarrow 0$. Por otro lado, la permeabilidad del volumen interfásial se ha estimado que es 100 veces mayor a la permeabilidad de la matriz, con lo cual $\lambda_{im} = 100$ [66]. Cabe hacer notar que el modelo Felske modificado tiene las mismas limitaciones del modelo original, ya que sólo es válido cuando se tienen bajas fracciones volumétricas.

1.5.3 Propiedades mecánicas

Como ya se señaló es importante para la elaboración de un sistema de embalaje asegurar que este no sufra daños o roturas, ya que afectaría su función de preservar los alimentos. Es por ello que fueron de particular interés en el presente estudio las propiedades mecánicas, ya que son uno de los aspectos primordiales en la industria del embalaje [4,6,21,28]. Estas propiedades están altamente influenciadas por las fuerzas intermoleculares presentes entre las cadenas de un polímero, el cual al estar formado por miles de cadenas genera una fuerte interacción.

Los polímeros, al ser materiales de naturaleza viscoelástica, no presentan una deformación instantánea frente a una fuerza externa, y frente al cese de esta fuerza se muestra la tendencia de regresar a su estado inicial, por lo que parte de la deformación se recupera, denominándose deformación elástica. Si se continúa aplicando una fuerza externa la deformación no es recuperable, debido al desplazamiento del centro de gravedad de una cadena con respecto a otra, lo que se llama deformación plástica.

La medición de propiedades mecánicas presenta una amplia variedad de ensayos normalizados, pero no siempre se logra obtener información específica o requerida para un estudio o aplicación en concreto. Para efectos de este estudio se trabajó con el ensayo tensión-deformación (ejemplo en Figura 1.20) con el fin de analizar el módulo elástico y deformación al quiebre.

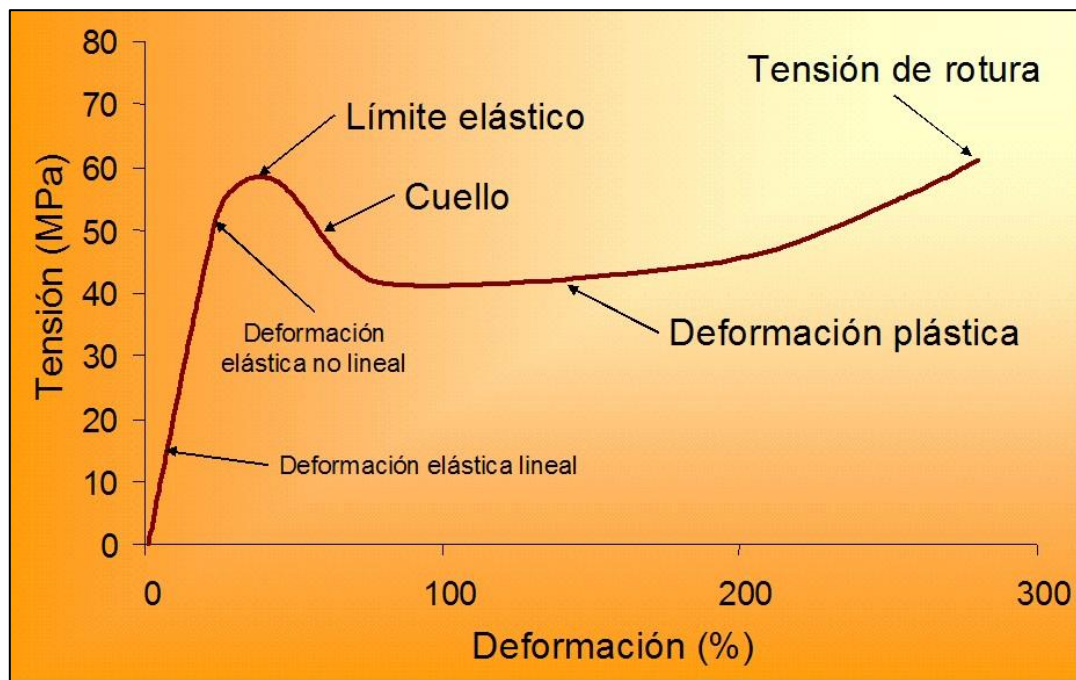


Figura 1.20. Curva típica de ensayo tensión-deformación para materiales termoplásticos.

1.5.3.1 Módulo Elástico

El módulo elástico o de Young indica la rigidez del material, y corresponde a la fuerza que se debe ejercer para deformar elásticamente un material en una unidad de longitud por unidad de área transversal. Para obtener este valor se realiza un ensayo de tracción, y corresponde a la parte lineal de la curva tensión-deformación de la Figura 1.20.

El efecto de la inclusión de nanopartículas en matrices poliméricas sobre el módulo elástico es aún un tema de estudio, pero se ha observado un aumento de esta propiedad debido a la alta interacción polímero-partícula, que se traduce en menor movimiento de las cadenas y, por lo tanto, en una mayor rigidez [67].

Se han desarrollado modelos matemáticos para dar cuenta del efecto que tiene sobre la matriz polimérica la inclusión de nanopartículas, siendo uno de estos la ecuación de Halpin y Tsai, que es usada para compósitos con rellenos unidireccionales [68,69]:

$$\frac{E_c}{E_m} = \frac{1 + 2 \cdot \alpha \cdot \eta \cdot \phi}{1 - \eta \cdot \phi} \quad (1.20)$$

donde E_c y E_m representan el módulo de Young del compósito y de la matriz, respectivamente, α es la relación de aspecto de las partículas que depende de la geometría y el alineamiento de estas, obtenido de forma experimental, ϕ es la fracción volumétrica del relleno y η está dado por la siguiente ecuación:

$$\eta = \frac{E_f/E_m - 1}{E_f/E_m + 2 \cdot \alpha} \quad (1.21)$$

donde E_f corresponde al módulo elástico de las nanopartículas.

1.5.3.2 Deformación al quiebre

Es la máxima deformación que soporta el material antes de romperse. Una vez iniciada la deformación plástica, las cadenas poliméricas empiezan a reordenarse, pero este fenómeno tiene un límite, en el cual el material se fractura. Se observa en el ensayo tensión-deformación (Figura 1.20) como la coordenada abscisa del último punto del gráfico.

En general, la adición de nanopartículas disminuye la máxima elongación producto de la generación de restricciones al reordenamiento de la matriz, debido a que, en la gran mayoría de los casos, no hay una mayor transferencia de carga entre matriz y partícula.

1.6 Motivación

El presente estudio surge de la necesidad de generar materiales con mejores propiedades para la industria del embalaje, y también de la inquietud de estudiar el efecto sobre las propiedades de barrera y mecánicas que ejerce la incorporación de nanopartículas en policaprolactama de distinta morfología y afinidad por la matriz.

Se trabajó con policaprolactama como matriz polimérica pues, a diferencia de otros polímeros, esta presenta una baja permeabilidad al oxígeno, nitrógeno y dióxido de carbono, pero no así al vapor de agua (ver Tabla 3). Se busca corroborar que la incorporación de arcillas comerciales y nanoesferas de sílice mejoran las propiedades tanto de barrera como mecánicas del polímero. Con la inclusión de nanotubos de carbono se busca estudiar su efecto sobre las propiedades de barrera pues hasta ahora no ha recibido mayor interés sobre su impacto en estas.

Capítulo 2 OBJETIVOS

A raíz de las motivaciones de este estudio, se definieron los siguientes objetivos para esta memoria, los que muestran a continuación:

2.1 Objetivo General

- Estudiar las propiedades mecánicas y de barrera de una matriz de policaprolactama con nanopartículas de diferente morfología y estructura química.

2.2 Objetivos Específicos

- Sintetizar nanopartículas esféricas de sílice mediante el método sol-gel.
- Preparar mediante mezclado en fundido nanocompuestos de policaprolactama con distinta concentración de nanoarcillas laminares, nanopartículas esféricas de sílice y nanotubos de carbono.
- Verificar cambios en la permeabilidad al oxígeno y vapor de agua de la matriz polimérica producto de la inclusión de nanopartículas.
- Establecer una relación cualitativa entre la morfología de las nanopartículas y su efecto sobre las propiedades de la matriz.
- Estudiar el módulo de Young y elongación a la rotura de los nanocompuestos.

Capítulo 3 METODOLOGÍA

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

3.1 Materiales y Métodos

3.1.1 Matriz polimérica

La matriz polimérica empleada para la preparación de los nanocompuestos correspondió a policaprolactama (PA6), fabricada por BASF y conocida con el nombre comercial de Ultramid B33 L. Tiene una densidad de aproximadamente 1.400 kg/m^3 , punto de fusión de $220 \text{ }^\circ\text{C}$ y módulo de Young de 2.800 MPa [70,71].

3.1.2 Partículas inorgánicas

Las partículas inorgánicas utilizadas en la preparación de los diferentes nanocompuestos poliméricos correspondieron a arcillas comerciales del tipo montmorillonita, nanoesferas de SiO_2 sintetizadas por el método de sol-gel y nanotubos de carbono.

Todas las arcillas provinieron de la empresa Southern Clay Products, que corresponden a arcillas naturales Cloisite Na^+ modificada con compuestos orgánicos. Las principales características de estos compuestos se presentan en la Tabla 4.

Tabla 4. Características de las arcillas utilizadas.

Arcilla	Modificador orgánico	d_{001} , Å	CMO ^{***} , % p/p
Cloisite 30B	$\text{N}^+(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH})_2(\text{CH}_3)_2\text{T}^*$	18,0	90
Cloisite 20A	$\text{N}^+(\text{HT}^{**})_2(\text{CH}_3)_2$	24,2	95

*T: Cadena alifática construida por 65% C_{18} , 30% C_{16} y 5% C_{12} ; **HT: La mayoría de los dobles enlaces de T han sido hidrogenados; ***CMO: Concentración de modificador orgánico.

Los nanotubos de carbono fueron del tipo multipared fabricados por Bayer Material Science AG (Baytubes C150P). La pureza es del 95% según lo reportado por el fabricante, con un número de paredes que van entre 2 y 15, un diámetro externo entre 13 y 16 nm, e interno de aproximadamente 4 nm, con un largo de 1 a 10 μm [72].

Las nanoesferas fueron sintetizadas utilizando el método sol-gel con base en el trabajo realizado por Chen [34]. Para esto se prepararon dos soluciones: la primera contenía tetraetil ortosilicato (TEOS) y etanol en exceso, y la segunda contenía agua, amoniaco diluido (25%) y etanol. Ambas soluciones se calentaron por separado a 50 °C en baño de agua, y luego la segunda solución fue añadida mediante goteo en la primera. Cuando se terminó la adición, se dejó reaccionar con agitación constante a 50 °C durante 5 horas.

3.1.3 Preparación de nanocompuestos poliméricos

Se utilizó como matriz polimérica policaprolactama (descrita en Sección 3.1.1), la cual fue secada previamente a 80 °C en vacío por 16 horas, al igual que las nanopartículas que se agregaron a la matriz, para eliminar el agua absorbida. Se utilizó el método de mezcla en estado fundido (Sección 1.3.1), en un mezclador discontinuo Brabender Plasti Corder de doble tornillo (capacidad 40 cm³), donde se añadieron todos los componentes a la cámara a 260 °C (40 °C sobre el punto de fusión de la matriz sugerido por el fabricante [73]) y fueron mezclados mediante agitación mecánica generada por el doble tornillo de la cámara a 100 RPM durante 8 minutos, en presencia de un flujo constante de nitrógeno. Concluida esta etapa, se retiró el material fundido y fue prensado en frío para solidificar la muestra, que luego fue pelletizada para su posterior tratamiento, como se indica en la Sección 3.1.4.

3.1.4 Preparación de muestras para análisis

Todas las muestras para análisis fueron preparadas por prensado en fundido en una prensa hidráulica HP con sistema de calentamiento, modelo D-50, y sistema de enfriamiento por agua. La muestra es fundida a 260 °C, en un molde adecuado, y prensada, para luego activar el sistema de enfriamiento por agua y solidificarlas. Para ensayos de tracción-deformación se utilizó un molde de 1 mm de espesor, mientras que para ensayos de permeabilidad de agua se utilizó un espesor de 0,2 mm, de acuerdo a la norma ASTM D638 y E96, respectivamente [74,75].

3.2 Caracterización y estudio de propiedades

Para la caracterización de los nanocompuestos poliméricos se requirieron diversos ensayos para conocer el grado de dispersión, las propiedades de barrera y mecánica de estos. En esta sección se señalan los métodos utilizados para dicho fin.

3.2.1 Microscopía de transmisión electrónica (TEM)

Para determinar cualitativamente el grado de dispersión de los nanocompuestos poliméricos con C30B y NTCs, se tomaron imágenes mediante microscopía de transmisión electrónica, utilizando un microscopio "JOEL JEM 1200ExII" operado a 80 kV. Los cortes finos fueron preparados mediante un crioultramicrotomo equipado con una cuchilla de diamante. Este equipo pertenece a la Universidad Federal Rio Grande do Sul, Brasil.

3.2.2 Permeabilidad al oxígeno

Para la determinación de propiedades de barrera al oxígeno en los nanocompuestos poliméricos se utilizó el método del "tiempo de retardo" (*Time Lag*), con oxígeno puro como gas permeante, descrito en la sección de Anexos 8.2. De acuerdo a este método se mide la variación de presión y no la variación de concentración (por su dificultad de medir), sin embargo, el modelo descrito es el mismo, donde la pendiente representa la variación de presión en el tiempo, y con ello se obtiene la permeabilidad como:

$$k = \left(\frac{v_c \cdot d}{A \cdot R \cdot T \cdot p_0} \right) \left(\frac{\partial p(t)}{\partial t} \right) \quad (3.1)$$

donde v_c es el volumen de la cámara de baja presión, d el espesor de la muestra, A corresponde al área efectiva de la muestra, R a la constante universal de los gases, T es la temperatura, p_0 la presión en la cámara de alta presión y $\frac{\partial p(t)}{\partial t}$ es la pendiente del gráfico en estado de flujo estacionario (Anexos 8.3.1). Mayor información sobre este método puede ser encontrado en [76].

3.2.3 Permeabilidad al vapor de agua

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

aumento relativo de masa en el tiempo, y se calcula la pendiente. Mediante la siguiente ecuación se calcula la permeabilidad al vapor de agua (WVTR):

$$WVTR = \frac{d}{A \cdot p_{sat} \cdot HR} \left(\frac{dm}{dt} \right) \quad (3.2)$$

donde d corresponde al espesor de la muestra, A es el área efectiva de la muestra, p_{sat} es la presión de saturación del agua a la temperatura de análisis, HR es la humedad relativa dentro de la cámara y $\frac{dm}{dt}$ es la pendiente del gráfico de masa vs tiempo (Anexos 8.3.2). Mayor información sobre este método puede ser encontrado en [75].

3.2.4 Ensayo tracción-deformación

Las propiedades mecánicas de los nanocompuestos poliméricos se determinaron mediante ensayos de tracción-deformación, con un dinamómetro HP Instron D-500, a una velocidad de deformación de 50 mm/min a temperatura ambiente. Las muestras fueron preparadas cortando probetas de ensayo desde una placa de 1 mm de espesor, utilizando un molde de acero según la norma ASTM D638 [74]. Se realizó un mínimo de 3 ensayos por material, de los cuales se reporta su valor promedio.

Capítulo 4 RESULTADOS Y DISCUSIONES

Los nanocompuestos fueron preparados utilizando las nanopartículas esférica de sílice sintetizadas (NSE), las arcillas comerciales (C20A y C30B), y nanotubos de carbono multipared comerciales (NTC), con cargas másicas del 5, 10 y 15% a través del método de mezclado en estado fundido. La matriz fue policaprolactama (PA6). En esta sección se incluyen los resultados obtenidos y su respectiva discusión, para el estudio de propiedades de barrera y mecánicas en los nanocompuestos preparados.

4.1 Estudio de la dispersión de las nanopartículas en la matriz polimérica

Mediante las imágenes obtenidas por microscopia de transmisión electrónica (TEM), presentadas en la Figura 4.1, es posible observar el grado de dispersión de las nanopartículas en dos de los nanocompuestos poliméricos preparados. Los nanocompuestos caracterizados fueron los que contenían un 10% p/p de NTC y C30B, que representa la concentración intermedia trabajadas. Se realizó sólo para NTC y C30B pues de esta forma se puede comparar respecto al grado de afinidad con la matriz polimérica, y además se consideró que la C30B es un buen representante del comportamiento de ambas arcillas, debido a que esta presenta una estructura polar que favorece la dispersión, por lo tanto se observaría la dispersión máxima obtenida para las arcillas.

Para los nanotubos de carbono (Figura 4.1.A y B) se logró preparar un nanocompuesto con un buen grado de dispersión, teniendo pequeños aglomerados e incluso partículas individuales dispersas como se muestra en la Figura 4.1.B. Se observan pocos aglomerados de tamaño micrométrico, (en esquina superior izquierda e inferior derecha de la Figura 4.1.A,). Por otro lado se observan regiones con alta presencia de nanotubos de carbono, formando una especie de red (Figura 4.1.B. zona inferior). Esto se logró a pesar de la baja afinidad matriz-partícula y a la tendencia de estos a aglomerarse (Sección 1.4.3), probablemente debido a que el esfuerzo de corte producto de la agitación fue capaz de vencer las fuerzas de Van der Waals, permitiendo la dispersión de los nanotubos [77,78].

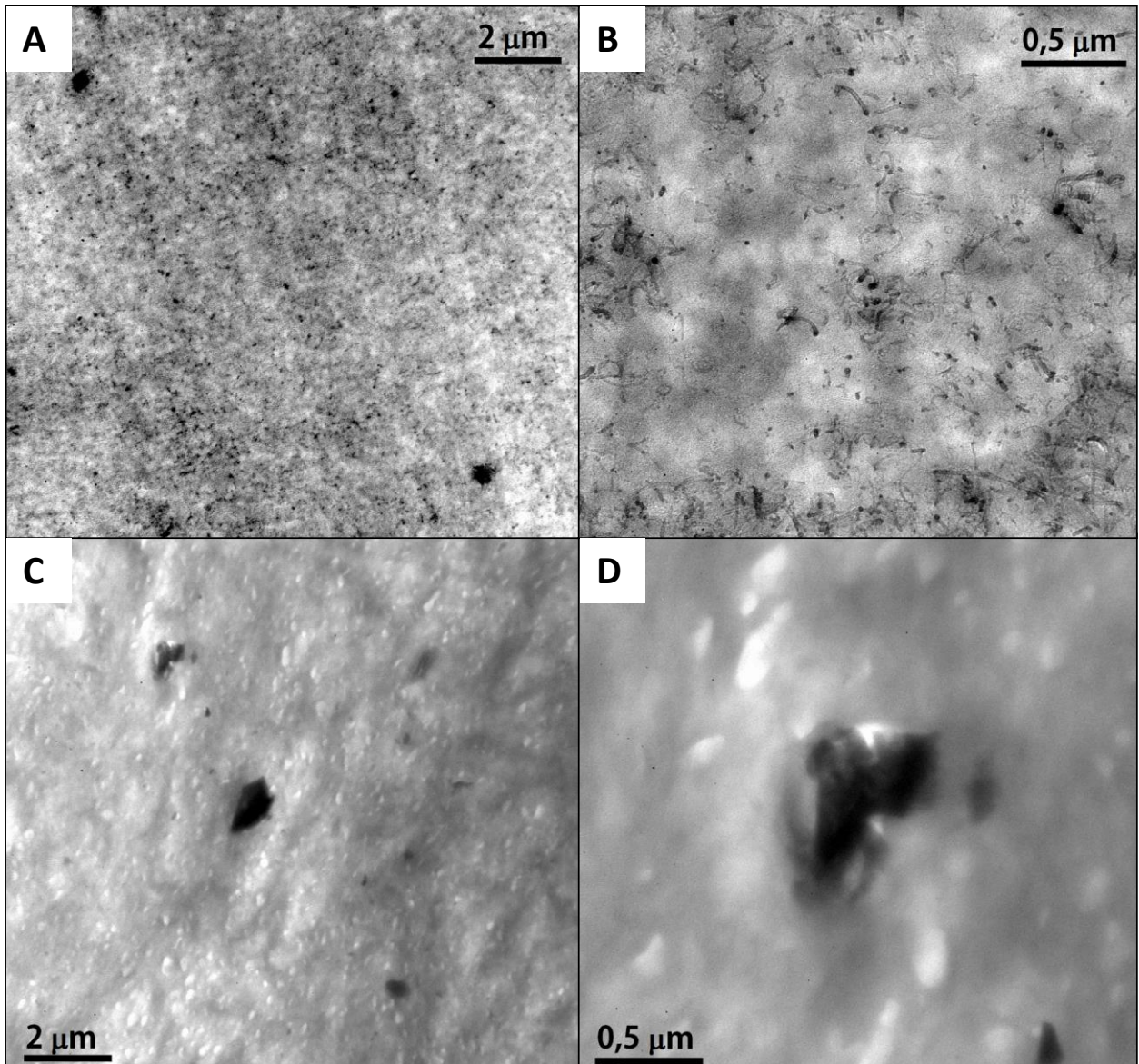


Figura 4.1. Imágenes TEM de nanocompuestos de PA6 al 10% p/p con; (A) y (B) NTC, y (C) y (D) C30B.

Por el contrario, en los compuestos con arcilla C30B se observa una baja dispersión (Figura 4.1.C y D). Se tienen grandes aglomeraciones repartidas en la matriz, llegando a tamaños de $1 \mu\text{m}$, y amplias regiones donde no hay partículas (zonas claras), observándose de esta forma una estructura tactoide. Se esperaba una mejor dispersión para la Cloisite dada la presencia de grupos OH en su estructura lo que le otorgaba a priori una mayor interacción polímero-partícula y a que, por lo general, se han reportado altos grados de dispersión en PA6 [33,79–81]. Es probable que esta dispersión se deba a la interacción entre las láminas de arcillas producto de los grupos polares presentes, y los que los esfuerzos de corte asociados a las condiciones de procesamiento no fueron capaz de romper impidiendo la entrada de las cadenas de PA6 en la región interlaminar. Sin embargo,

también existe la posibilidad de que el corte estudiado no sea representativo de la dispersión en el nanocompósito.

4.2 Propiedades de barrera

Las propiedades que se estudiaron en los nanocompuestos preparados fueron la permeabilidad al oxígeno (PO₂) y al vapor de agua (WVTR). En esta sección se incluyen los resultados y discusiones de los estudios realizados, clasificándolos según el tipo de partícula utilizada, con el fin de evaluar los efectos al utilizar diferentes surfactantes en arcillas, la morfología de las partículas, y finalmente la interacción polímero-partícula. Los resultados reportados corresponden a la permeabilidad que presentan los nanocompuestos en función de la carga másica de nanopartículas.

Además se incluye el uso de modelos predictivos para facilitar la comprensión de los resultados y extraer información adicional mediante los ajustes realizados. Se realizaron distintas aproximaciones, utilizando el modelo de Felske modificado, variando la carga máxima de partículas que soporta la matriz para dar cuenta de la morfología, y ajustes mediante el modelo de Nielsen, considerando dos casos: cuando se asume una razón de aspecto independiente de la carga; y cuando esta varía con la carga producto de la formación de aglomerados. Si bien, estos modelos hacen referencia principalmente a efectos físicos sobre la matriz, los que no son suficientes para explicar el comportamiento reportado, es posible obtener información a partir de la evaluación de los supuestos de cada modelo, ya que el efecto sobre las propiedades tiene una alta dependencia del área de contacto que existe con la matriz, que genera mayor tortuosidad, adsorción, volumen libre, según sea la naturaleza de la interacción con la matriz [82], y es por ello, que es atinente el uso de modelos predictivos para comprender de mejor forma el comportamiento de los nanocompuestos.

4.2.1 Permeabilidad al oxígeno

En la Figura 4.2 se muestran los resultados obtenidos para los estudios de permeabilidad al oxígeno (PO₂) en nanocompuestos de PA6 con C30B, C20A, NTC y NSE. Se observa para las arcillas que la permeabilidad al oxígeno tiene un comportamiento dual, en el que se observa en un principio un aumento en la permeabilidad seguido de una disminución, fenómeno que se tiene tanto para la Cloisite 30B, como C20A. Por lo demás, el comportamiento observado no se encuentra reportado previamente para arcillas en PA6 [29,32,83,84], aun así se encuentran estudios donde se observan comportamientos duales como el que se tiene con el oxígeno [32,85]. Para NTC y NSE se observa un aumento de la permeabilidad, conforme se incrementa la concentración de nanopartículas en la matriz, llegando a aproximadamente 530% en el caso de NTC y de 140% para NSE para una carga de 15% p/p.

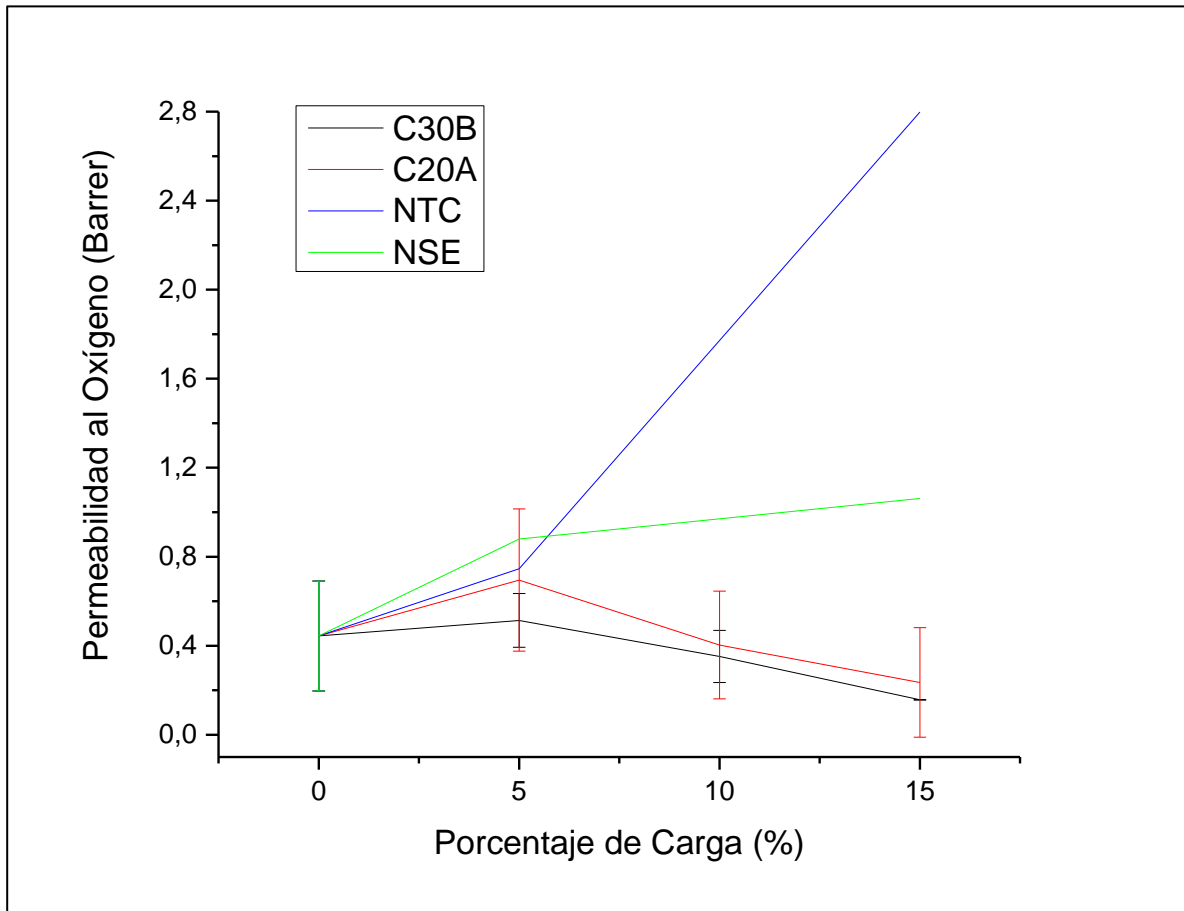


Figura 4.2. Efecto de carga y geometría de nanopartículas sobre la permeabilidad al oxígeno (PO₂) en policaprolactama.

Los resultados mostrados para las arcillas (C30B y C20A) presentan una alta desviación que se representa en las barras de error, por lo que se hizo necesario realizar un análisis estadístico de estos valores. El cual estableció que no hay diferencia significativa entre las mediciones realizadas para distintas cargas máscas de arcillas, esto probablemente producto de la errores asociados a la medición, como la sensibilidad del equipo y el tiempo de exposición de la muestra al ambiente, esta última relacionada con el efecto plastificante que tiene el agua sobre membranas polares que produce un desplazamiento de las cadenas debido a la adsorción de esta. Si bien las muestras fueron secadas antes de ser medidas, el montaje no responde a un tiempo estandarizado pudiendo adsorberse agua en distintas proporciones teniéndose distintos niveles de actividad de agua en la membrana, lo que tiene efecto sobre la permeabilidad de esta.

En base al análisis anterior se tiene que el añadir arcillas comerciales no genera cambios en la permeabilidad al oxígeno, lo que es consistente con las imágenes TEM (Figura 4.1.C y D) donde se observa una estructura tactoide de tamaño micrométrico. Pues para microcompósitos se requieren

altas concentraciones para tener efectos sobre las propiedades de barrera de la matriz ya que el efecto sobre la tortuosidad no es significativo, e incluso no se puede descartar la presencia de volúmenes libres que podrían anular el impacto de las micropartículas sobre la tortuosidad.

Si se analiza el comportamiento de los nanocompuestos en el caso de NSE y NTC, se puede inferir la presencia de volúmenes libres que permiten explicar el aumento de la permeabilidad. A su vez se observan, abruptos cambios en los valores registrados, lo que cual tiene causa probable en la formación de canales preferentes debido a la superposición de volúmenes libres generados, tal como se muestra en la Figura 4.3, teniendo un comportamiento similar al estudiado para la percolación eléctrica en nanocompuestos [86], y se ve reforzado al observar las imágenes TEM tomadas a este tipo de nanocompuestos a partir de NTC (Zona inferior Figura 4.1.B), donde se tiene una amplia dispersión de nanotubos que parecen formar una red que probablemente de lugar al solapamiento de volúmenes libres. Este fenómeno (percolación eléctrica) se produce cuando se mejora drásticamente la conductividad eléctrica de matrices poliméricas debido a la formación de caminos de conducción continuos o red percolada. Es así como se observa que a partir del 5% de carga másica se tiene un drástico cambio en las permeabilidades medidas.

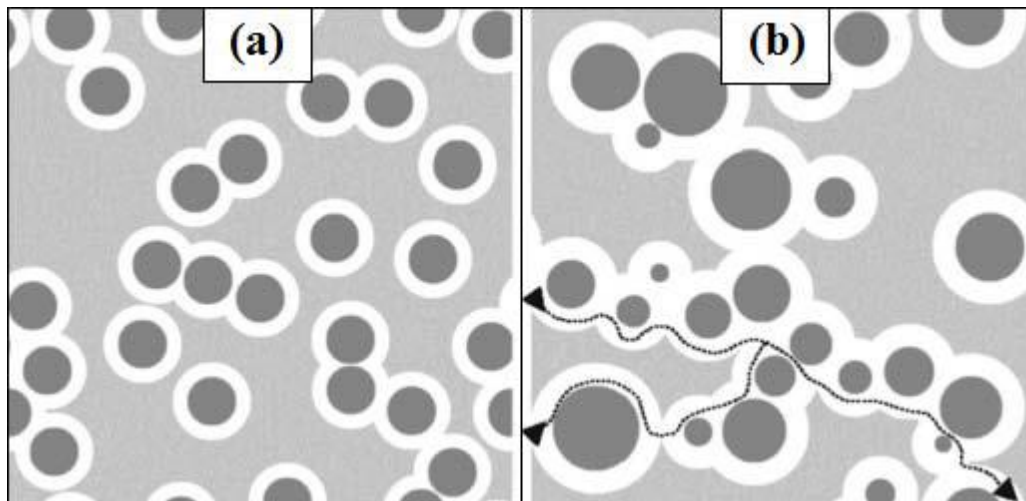


Figura 4.3 Esquema de representación de la formación de canales en matrices poliméricas por la presencia de material relleno. (a) Formación de *voids* por aglomerados de partículas; (b) Formación de canales preferentes debido al aglomerado de partículas [87].

Esta hipótesis (canales preferentes) se ve reforzada, para el caso de NTC al considerar la baja interacción que existe entre estos, de naturaleza apolar, con la matriz, de carácter polar, y para el caso de NSE ya que ha sido reportado que la geometría esférica de estas, irrumpe con el empaquetamiento de las cadenas, generando *voids* que permiten el paso del

gas [38,88]. Esto a pesar del carácter polar de las nanoesferas de sílice que a priori le otorga una mayor interacción con la matriz.

4.2.2 Permeabilidad al vapor de agua

En la Figura 4.4 se muestran los resultados obtenidos para los estudios de permeabilidad al vapor de agua en nanocompuestos de PA6 con C30B, C20A, NTC y NSE. Para ambas arcillas se observa una sostenida disminución de la permeabilidad respecto de la matriz que va de 31% a 52% para el caso de la C30B y de 30% a 48% para la C20A, mientras que para NSE se tiene una disminución del 14% al 5% p/p, manteniéndose relativamente constante y llegando a una disminución del 11% para la carga más alta. Distinto es el caso de los NTC's pues se observa un sostenido aumento de la permeabilidad que va desde un 5% a un 31%.

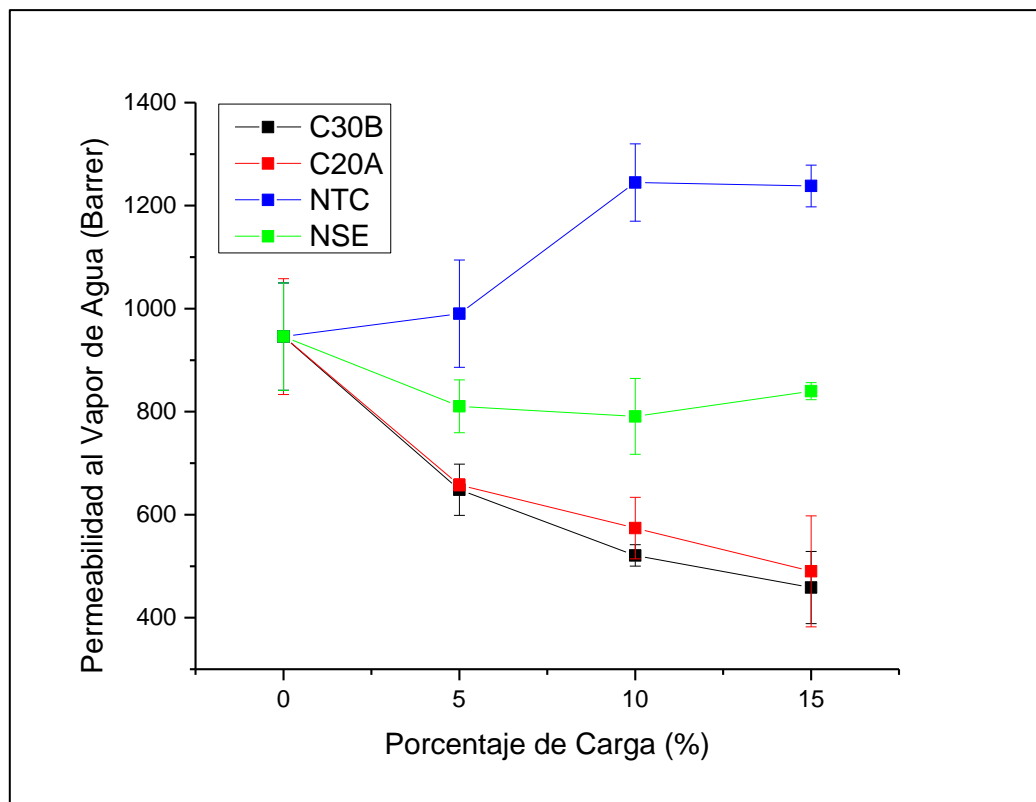


Figura 4.4. Efecto de carga y geometría de nanopartículas sobre la permeabilidad al vapor de agua (WVTR) en policaprolactama.

El caso de arcillas presenta una disminución sostenida en la permeabilidad, esto no responde al aumento en la tortuosidad, es decir, al aumento del recorrido que debe realizar el gas para atravesar la membrana [68,89,90] ya que no se observaron cambios en la permeabilidad al oxígeno al añadir arcillas. Es por ello que el comportamiento observado responde a la fuerte interacción fisicoquímica que existe entre el vapor de agua y los

nanocompósitos en cuestión, las que pueden tener influencia sobre el fenómeno de adsorción. Fenómeno que no es usualmente estudiado debido a que se considera que las barreras físicas generan un mayor efecto sobre la permeabilidad, particularmente sobre la difusión [22]. Aun así, ha recibido cierta atención debido a su relación con el grado de interacción que existe entre la membrana y el permeante, teniendo en ocasiones una influencia importante sobre la permeabilidad [39,49,65,91-93].

Los sistemas estudiados (WVTR y PO2) se diferencian principalmente en el grado de interacción que existe entre la molécula gaseosa y el nanocompósito. El oxígeno es un compuesto apolar, por tanto no presenta una buena afinidad con la membrana compuesta de PA6 y arcilla, ambos de naturaleza polar, en cambio el agua tiene una alta afinidad debido a su carácter polar, e incluso puede llegar a formar puentes de hidrógeno con los grupos amida del polímero como se muestra en la Figura 4.5 y con los grupos OH presentes en las arcillas [92,94]. Se han realizado estudios previos donde se ha estudiado el efecto en la adsorción, al agregar arcillas en poliamidas, y se ha observado que, en ocasiones, se presenta un aumento de esta propiedad debido a la naturaleza polar de las partículas añadidas, y al aumento del volumen libre [32].

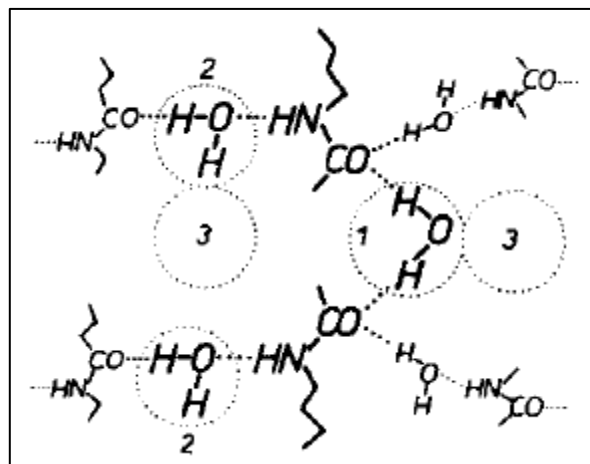


Figura 4.5. Adsorción de vapor de agua en poliamida. (1) Agua fuertemente unida; (2) agua débilmente unida; (3) sitios de condensación.

Por lo tanto el comportamiento observado para la permeabilidad al vapor de agua de los nanocompósitos a partir de arcillas comerciales, es atribuible al fenómeno de adsorción, el cual se ve favorecido al añadir arcillas, que debido a su naturaleza polar aumentan la afinidad membrana-permeante y sumado a la eventual existencia de volúmenes libres, se tienen condiciones que potencian la adsorción tanto por Ley de Henry como mediante isoterma de Langmuir (ver Ecuación (1.4)), teniendo un film con mayor capacidad de adsorción. Debido a ello, se esperaría que este fenómeno provoque un aumento de la permeabilidad, dada la dependencia directa que tiene con la difusión y adsorción (Ecuación (1.8)), no obstante el

aumento en la adsorción resulta ser la causa de la disminución en la permeabilidad, debido a que se favorece la formación de clústeres de agua en la membrana, los que ralentizan el transporte a través de esta pues actúan como cuerpos fijos dentro de la matriz, es decir, producto del aumento de las superficies polares en la membranas, se forman grandes conglomerados de moléculas de agua, para los cuales la difusión es más difícil producto de su tamaño [57,92,95].

Para NSE y NTC se tienen volúmenes libres, sin embargo no se observa mismo comportamiento que frente al oxígeno, lo que se debe probablemente a la diferencia en las interacciones fisicoquímicas que hay entre las especies permeantes y los nanocompuestos. Específicamente en cuanto a la capacidad de adsorción de la membrana, ya que debido a la generación de volúmenes libres aparecen más sitios de interacción con las cadenas hidrofílicas de la policaprolactama, favoreciendo la adsorción por isoterma de Langmuir [96]. Además para el caso de NSE se tiene una buena afinidad entre las nanopartículas y el vapor de agua, al ser ambas de carácter polar, produciendo un mayor aumento de la capacidad de adsorción, a diferencia de los nanotubos de carbono que son apolares.

Probablemente debido a lo anterior, se observa un estancamiento en la permeabilidad al vapor de agua en nanocompuestos con NTC a partir del 10% p/p y en NSE a partir de 5% p/p (ver Figura 4.4 y) ya que si se agregan más nanopartículas es probable que se generen más canales preferentes aumentando la permeabilidad, tal como sucede con el oxígeno, pero esto a su vez genera mas volúmenes libres que dan lugar a un aumento en la adsorción, generando una competencia entre la formación de clústeres y la formación de canales preferentes producto de la superposición de volúmenes libres.

4.2.2.1 Modelos predictivos para WVTR en nanocompuestos de PA6

En la Figura 4.6 se incluyen en particular los resultados obtenidos para la permeabilidad al vapor de agua^f, y su comparación con modelos predictivos con la finalidad de obtener información acerca de la morfología del nanocompuesto y evaluar los supuestos que sustentan cada modelo.

Para el caso de C20A y C30B, el modelo de Nielsen es el que presenta una mejor correlación (R^2 entre 0,97 y 0,99), pues está concebido para predecir un descenso en la permeabilidad a diferencia del modelo de Felske modificado, que mediante la inclusión de volúmenes libres predice el

^f No se incluye el uso de modelos para la permeabilidad al oxígeno ya que no se obtuvieron aproximaciones que permitiesen obtener información relevante para el análisis de los resultados.

aumento de esta propiedad. Debido a lo cual se aproximó el modelo de Felske modificado asumiendo que no había volúmenes libres, es decir para términos del modelo $\delta = 1$, con lo cual se obtuvo una disminución en la permeabilidad que sin embargo, no logra dar cuenta del comportamiento observado.

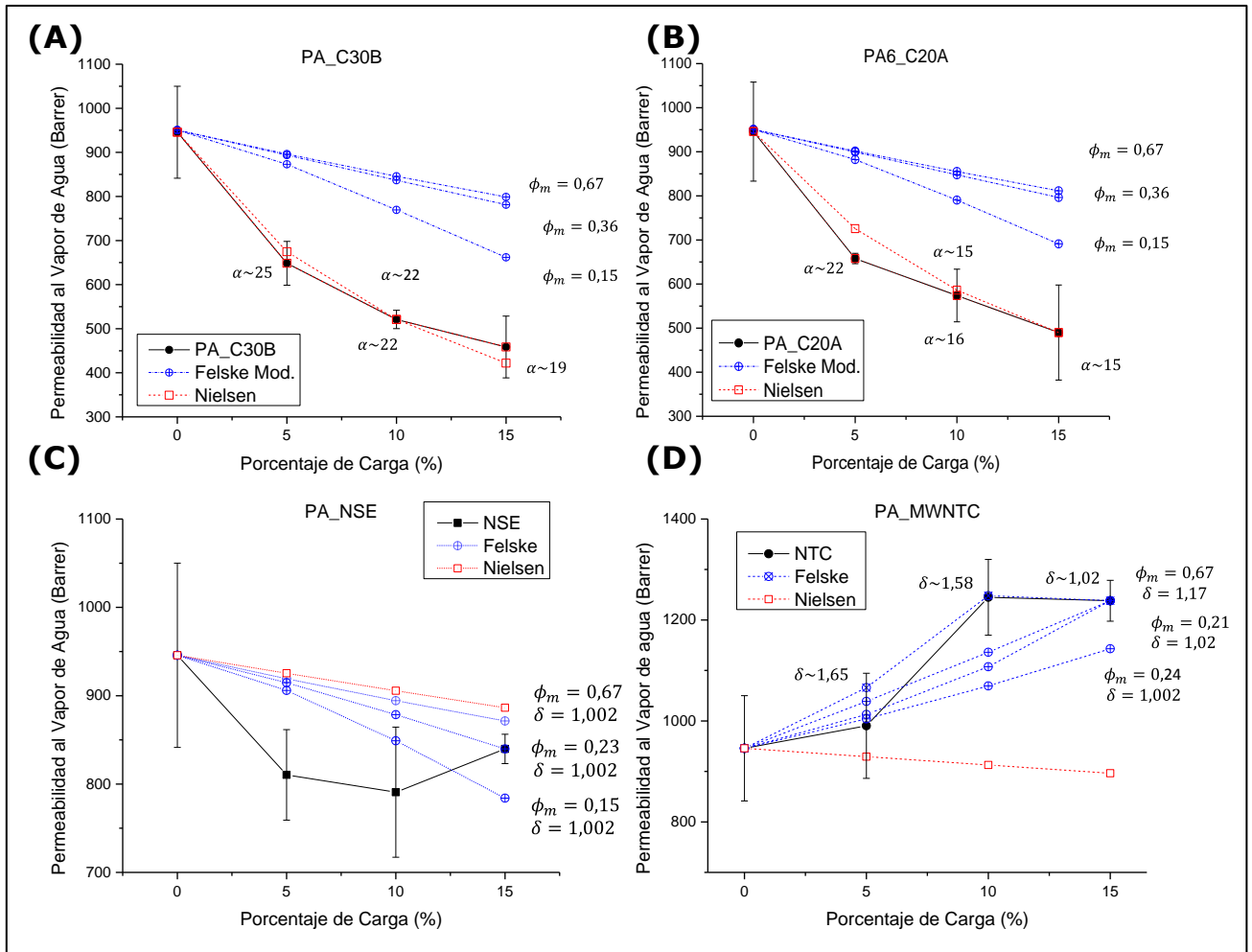


Figura 4.6. Efecto de carga y morfología de nanopartículas sobre la permeabilidad al vapor de agua en nanocompuestos de PA6 y ajuste de modelos predictivos. (A) Cloisite 30B; (B) Cloisite 20A; (C) NSE; (D) NTC.

Por otro lado, a partir del modelo propuesto por Nielsen se obtienen valores para la relación de aspecto, que entrega indicios del grado de dispersión de las arcillas, ya que se interpreta como las dimensiones aparentes que presentan las partículas en el nanocompuesto. Es así como se tiene que la relación de aspecto es del orden de 15 a 25, lejos de la observada en las imágenes TEM ($\alpha \sim 2$ en Figura 4.1.C y D), esto pues la inclusión de partículas genera la inmovilización de las cadenas a su alrededor así como también un aumento de capacidad de adsorción vapor de agua, tienen efectos positivos sobre las propiedades de barrera que no son incluidos en el desarrollo del modelo.

Cabe señalar que la diferencia en las permeabilidades obtenidas para ambas arcillas es baja, y se corrobora al analizar los parámetros obtenidos para el modelo de Nielsen, esto permite inferir acerca de la real importancia de los modificadores orgánicos añadidos a la montmorillonita. En el caso de la C30B, se le añade una cadena alifática con dos grupos hidroxilo, generando afinidad por matrices polares, mientras que la C20A tiene dos cadenas alifáticas unidas a dos grupos metil, que permite alcanzar una mayor distancia interlaminar, y afinidad por matrices apolares. Por lo tanto, es gracias a la interacción de los grupos hidroxilo con las cadenas de poliamida que se podría obtenerse una mejor dispersión de la Cloisite 30B, pero también es importante el espacio interlaminar generado por la inclusión del modificador orgánico que permite que la Cloisite 20A, pese a no tener grupos polares un grado de dispersión similar al de la C30B [24,33,97], que sin embargo es baja, como se muestra en las imágenes TEM (Figura 4.1), y se corrobora por los bajos valores obtenidos para la relación de aspecto en los ajustes del modelo de Nielsen.

Cuando se toma en cuenta el uso de modelos predictivos en NSE (Figura 4.6.C), se refuerza lo ya planteado (volumen libre y adsorción) ya que se tiene una disminución en la permeabilidad que no responde al modelo de Nielsen y el aumento posterior tampoco se rige por el modelo de Felske modificado, interpretándose esto como la coexistencia de dos fenómenos donde en la primera sección (5-10% p/p) predomina la adsorción formando clústeres, y en la segunda sección mayor presencia de volúmenes libres, probablemente debido a la mayor cantidad de nanoesferas presentes.

Si se analiza el caso de los NTC (Figura 4.6.D), se sugiere la existencia de volúmenes libre ya que las mejores aproximaciones se tienen a través del modelo de Felske modificado. A partir del cual se puede inferir que la matriz presenta una menor capacidad para los nanotubos de carbono, pues los mejores ajustes presentan un valor de carga máxima (ϕ_m) entorno al 25%, siendo que para esferas y laminas se utiliza un 63% y 36%, respectivamente [66]. Dicho valor tiene directa relación con la geometría de la partícula, ya que mientras mayor sea la dimensión de la partícula, menor es la capacidad de la matriz. Si se observa el ajuste donde se varía la razón de radios (relación entre el radio de la partícula, y la distancia entre el centro de la partícula y el inicio de la matriz), se ve una disminución, esto probablemente se debe a la mayor formación de canales o aglomerados, ya que la mala interacción polímero-partícula no cambia, es decir, se puede establecer que todos los nanotubos tienen el mismo volumen libre asociado, sin embargo cuando se forman canales y/o aglomerados se produce el solapamiento de volúmenes libres.

4.3 Propiedades mecánicas

En esta sección se estudia y discute los resultados obtenidos para el módulo de elasticidad y elongación a la rotura, en los nanocompósitos preparados. Esto con especial énfasis en el efecto generado por la morfología de las partículas, así como la carga másica. Los resultados son contrastados con modelos predictivos para comprender de mejor forma el comportamiento de los nanocompósitos.

4.3.1 Módulo elástico

En la Figura 4.7 se muestran los resultados para los estudios del módulo de Young en nanocompósitos de PA6 con cargas másicas de 5%, 10% y 15% de arcillas C20A y C30B, nanotubos de carbono y nanosílicas esféricas, obteniendo para todos los casos un refuerzo sobre esta propiedad. La nanopartícula que presenta un mayor incremento es la Cloisite 30B, que promueve un aumento de entre un 51% y 90% respecto a la policaprolactama (matriz), para cargas de 5% y 15% p/p respectivamente, luego viene la C20A con un aumento desde 20% a 57%, para el mismo rango. Los NTC presentan un comportamiento relativamente constante con un aumento de 25% aproximadamente independiente de la carga, mientras que las NSE presentan un sostenido aumento entre 13% y 30%.

El módulo de Young depende de la interfaz polímero-partícula y del grado de dispersión de estas últimas dentro la matriz. Por tal razón, es en función de estas propiedades que se puede comprender los resultados presentados. Mientras mayor sea el grado de interacción entre la partícula y el polímero, se genera una mejor interfaz provocando así una mayor restricción al movimiento de las cadenas, aumentando el módulo de Young, al mismo tiempo, una mayor dispersión asegura una mayor transferencia de la fuerza aplicada, evitando puntos de tensión.

En función de lo anterior, y del comportamiento observado, se puede establecer que la arcilla C30B presenta una mejor interacción con la matriz polimérica, lo que permite una mayor restricción en el movimiento de las cadenas y una mejor distribución de los esfuerzos, probablemente debido a que el modificador orgánico utilizado en la C30B contiene grupos hidroxilo que forman puentes de hidrógeno con los grupos amida del polímero, a diferencia de la C20A que no presenta grupos polares en el modificador orgánico, por lo que se esperaría un menor grado de interacción respecto a la Cloisite 30B, hecho que se corrobora al observar los resultados de la Figura 4.7.

Para el caso las NSE se tiene un sostenido aumento, pero en proporción menor a lo que se tiene para arcillas, lo cual tiene origen en la

baja relación de aspecto de las partículas, y la interfaz polímero-partícula producto de la geometría que interrumpe el empaquetamiento de las cadenas. Distinto a los casos anteriores es el comportamiento al incluir nanotubos de carbono, pues se tiene un aumento que se estanca al llegar al 5% p/p, lo cual corrobora la hipótesis planteada anteriormente que sostiene que se genera la red percolada producto de las aglomeraciones, generando canales preferentes en la matriz que impiden desarrollar una buena adherencia polímero-partícula impidiendo la transferencia de esfuerzos.

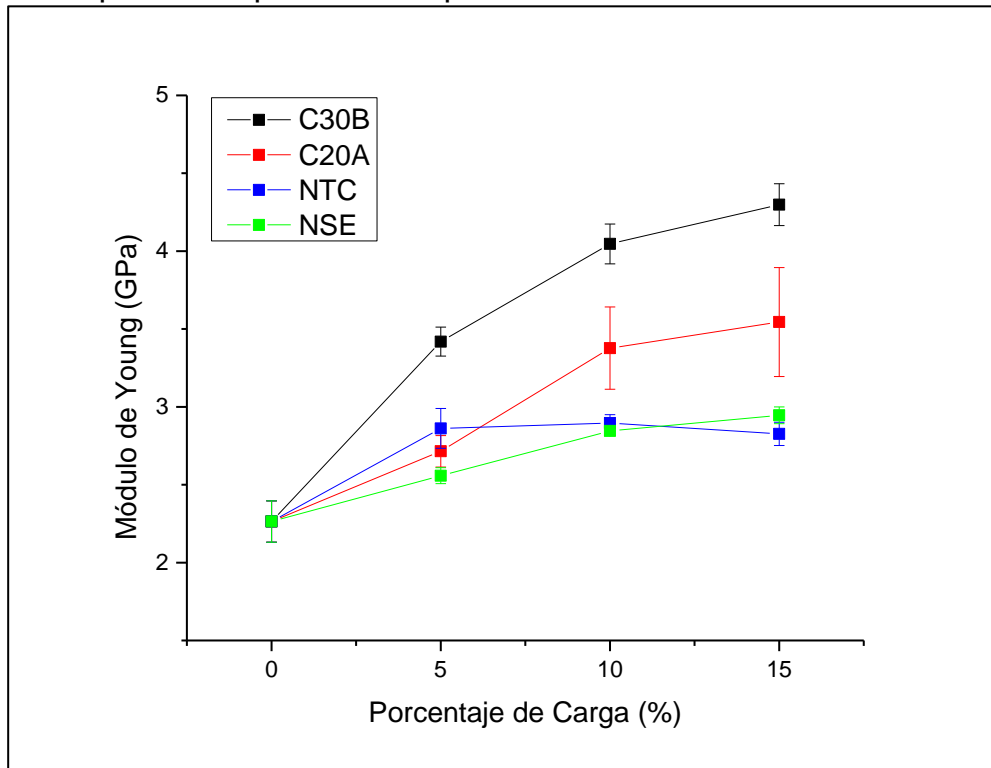


Figura 4.7. Efecto de la carga y geometría de nanopartículas sobre el módulo elástico para nanocompuestos de PA6 con C30B, C20A, NTC y NSE.

En la Figura 4.8 se incluye el ajuste realizado a los valores medidos utilizando el modelo de Halpin-Tsai que supone una adhesión perfecta entre el polímero y la partícula. Para el caso de las arcillas (Figura 4.8.A) se corrobora la mejor interacción para el caso de la C30B al observar los valores obtenidos para la relación de aspecto, pero además se puede inferir acerca del grado de dispersión y/o interacción de las partículas en la matriz, esto pues se incluye la simulación del modelo de Halpin-Tsai con $\alpha = 10$, valor arbitrariamente presentado, pero que se aleja de valores reportados en otros estudios, que son del orden de 40 a 300 [19,68,98] siendo consistente con las imágenes TEM (Figura 4.1). Aun así se sobrestima el aumento sobre el módulo de Young, lo cual tiene probable causa en que no se cumple el supuesto de adhesión perfecta, producto de la formación de aglomerados y la posible presencia de volúmenes libres en la interfaz polímero-partícula, que son responsable de los aumentos en la permeabilidad reportados previamente, y se condice con la mala dispersión observada en la imagen

TEM. Cabe destacar que los valores de relación obtenidos mediante la aproximación por Halpin-Tsai difieren de los de Nielsen, pues el primero tiene supuestos que no se cumplen como lo es la perfecta dispersión y adhesión polímeros partícula, en cambio para el modelo de Nielsen, si bien no se cumplen ciertos supuestos se presentan condiciones que refuerzan la propiedad (adsorción).

Si se analiza la Figura 4.8.B se puede ver que las NSE se ajustan bien al modelo de Halpin-Tsai, salvo para un 15% p/p donde se sobrestima el efecto, lo cual puede entenderse como una buena dispersión o que se presentan aglomerados de geometría esférica, debido a que se asumió $\alpha = 1$. Esto viene a corroborar que no se genera una adhesión perfecta entre las nanopartículas y la policaprolactama producto de los volúmenes libres generados. Misma explicación se tiene para el caso de NTC, donde se observa la disminución progresiva de la relación de aspecto producto de las aglomeraciones, y se tiene por otro lado que el ajuste global se tiene para $\alpha \approx 1$, situación improbable pues implicaría que los aglomerados de nanotubos tuviesen geometría cuasi esférica, lo que no se da en la práctica como se puede corroborar en las imágenes TEM de la Figura 4.1.

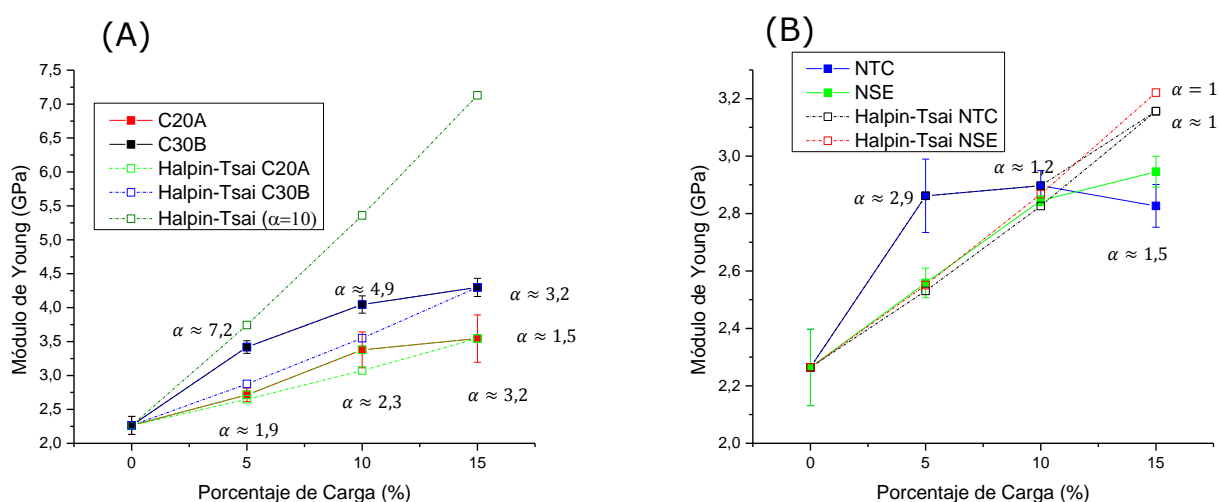


Figura 4.8. Efecto de la carga y geometría de nanopartículas sobre el módulo elástico para nanocompuestos de PA6 y ajuste de modelo Halpin-Tsai. (A) C30B y C20A; (B) NTC y NSE.

En resumen, se tiene que no existe perfecta adhesión polímero-partícula, corroborando la existencia de volúmenes libres, sin embargo se establecen diferencias en el grado de refuerzo al módulo de Young dependiendo del grado de interacción de la partícula, es así como la C30B presenta un mayor impacto sobre esta propiedad dada su mayor afinidad con la matriz, similar es el caso de las NSE pero la afinidad se ve afectada por la geometría esférica que irrumpe el empaquetamiento de las cadenas. En caso extremo se tiene a los NTC que no presentan mayor afinidad con la matriz, generando canalizaciones y que presentan un comportamiento diferente al resto de las partículas estudiadas.

4.3.2 Elongación a la rotura

En la Figura 4.9 se presentan los valores para la elongación a la rotura para los nanocompuestos a partir de policaprolactama, con cargas másicas de 5%, 10% y 15% utilizando arcillas laminares C20A, y C30B, NSE y NTC, obteniendo para todos los casos una disminución con respecto a la matriz, producto de la restricción en la movilidad de las cadenas generada por la inclusión de las nanopartículas.

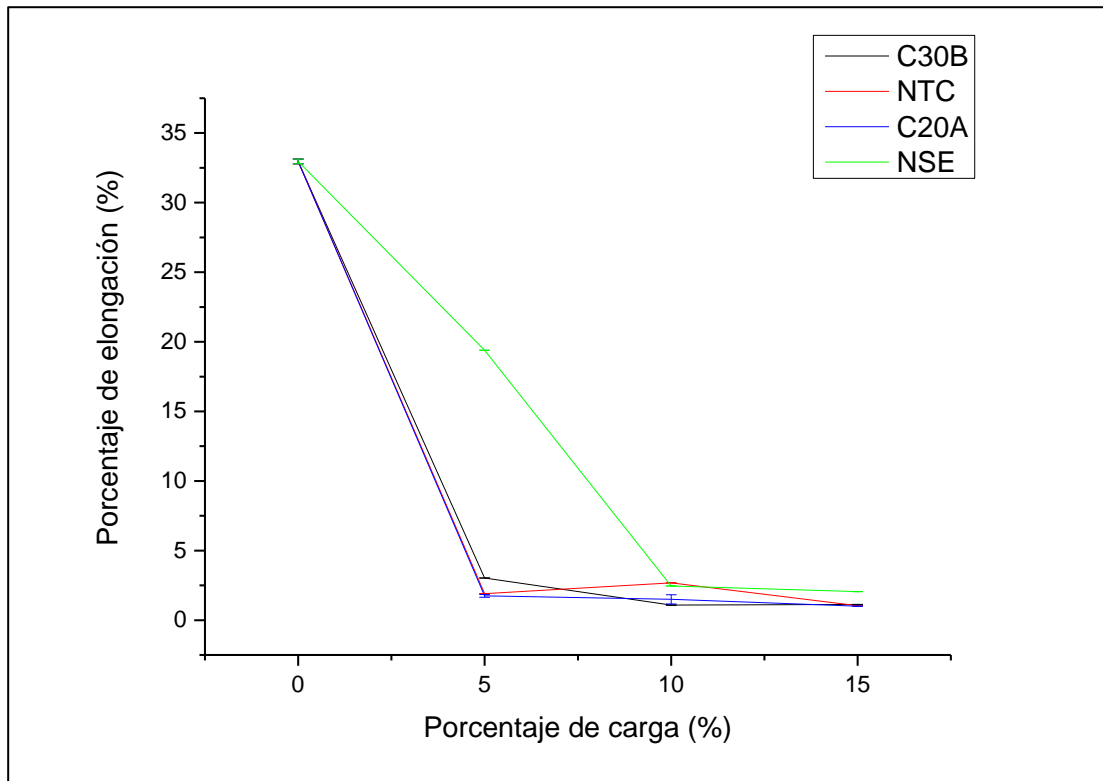


Figura 4.9. Efecto de la carga y geometría de nanopartículas sobre la elongación a la rotura para nanocompuestos de policaprolactama.

Se observan, salvo para las nanoesferas, descensos abruptos en la elongación, pero cabe resaltar que si bien las arcillas tienden a restringir los movimientos de las cadenas producto de las interacciones que tiene con la matriz, los NTC no presentan este comportamiento pero sin embargo logran un efecto similar sobre la deformación al quiebre. El origen de esto último tiene probable relación con la formación de canales preferentes, los cuales irrumpen la continuidad de la matriz generando mayores tensiones sobre ciertas regiones. En el caso de las NSE, el comportamiento se atribuye a la geometría, ya que, las esferas, si bien irrumpen el empaquetamiento no generan el mismo nivel de restricción en el movimiento de las cadenas que las arcillas laminares probablemente debido a que se tuvo una mejor dispersión.

Capítulo 5 CONCLUSIONES

Se prepararon nanocompuestos mediante mezclado en fundido de policaprolactama (PA6), utilizando nanoarcillas comerciales Cloisite (C20A y C30B), nanopartículas sintetizadas de sílice esféricas y nanotubos de carbono comerciales multipared.

Mediante microscopía TEM se determinó un grado de dispersión relativo para los distintos tipos de partículas, teniendo un mayor grado de aglomeración las arcillas debido a la fuerte interacción entre ellas, mientras que el menor grado de aglomeración se tuvo para los NTC ya que el esfuerzo de corte de la agitación fue capaz de vencer las fuerzas de interacción entre los nanotubos.

Los nanocompuestos presentaron incrementos en la permeabilidad al oxígeno, siendo el caso de mayor aumento los NTC llegando a un factor de 5,3 para 15% p/p. En el caso de las nanoesferas se mostró un aumento del 140% al 15% p/p, mientras que para las arcillas comerciales se obtuvieron mediciones con altas desviaciones derivando en mediciones estadísticamente iguales. Estas tendencias tienen origen en la formación de aglomerados, y la existencia de espacio libre en la interfaz polímero-partícula, además de la creación de canales preferentes debido a la superposición volúmenes libres.

La permeabilidad al vapor de agua presenta un comportamiento particular, se presentan disminuciones en la permeabilidad salvo para el caso de los NTC llegando a un aumento del 31% al 15% p/p, mientras se tienen reducciones de 11%, 47%, y 52% al 15% para NSE, C20A, y C30B respectivamente. Estos comportamientos difieren de los obtenidos para el oxígeno debido al grado de interacción que existe entre la molécula de agua y la membrana (polímero y/o partícula), que favorece la adsorción generando la formación de clústeres de agua que ralentizan el proceso difusivo.

En cuanto a las propiedades mecánicas, se aumentó la rigidez de todos los nanocompuestos hasta un 90%, 57%, 25% y 30% para cargas de 15% de C30B, C20A, nanotubos de carbono, y nanopartículas de sílice esféricas, respectivamente. Estos aumentos responden a la restricción al movimiento de las cadenas poliméricas producto de la incorporación de nanopartículas. A su vez, se redujo drásticamente la elongación al quiebre en aproximadamente un 97% al 15% p/p.

Respecto al efecto de la geometría, se obtuvo que las esferas generaron un menor efecto sobre las propiedades de barreras que las partículas laminares. Sin embargo, para nanotubos de carbono no se pudo establecer comparaciones respecto a la geometría tubular, debido a la mala interacción

que presentaron con la matriz, conjugando el factor morfología y afinidad, imposibilitando el análisis comparativo. Para poder llevar a cabo este estudio se requeriría compatibilizar los nanotubos de carbono con la matriz, mediante la funcionalización de estos, para así mejorar la interacción polímero-partícula.

De los nanocompuestos estudiados se tiene que los fabricados a partir de arcilla presentan un mejor potencial para el área de alimentos. Ya que se obtuvo un aumento en las propiedades de barrera al vapor de agua sin afectar la de manera importante la permeabilidad al oxígeno.

Los resultados de este trabajo corroboran el impacto que se tiene sobre las propiedades de matrices poliméricas la adición de nanopartículas con diferente razón de aspecto. Estableciendo que el efecto sobre las características de la matriz no depende solamente de la concentración, las interacciones polímero-partícula que determinan también la dispersión, si no que también de la morfología de la nanopartícula, ya que afecta las propiedades de la matriz.

Capítulo 6 GLOSARIO Y NOMENCLATURA

A continuación se detallan los términos y simbología utilizada en este trabajo.

6.1 Glosario de términos

Tabla 5. Glosario de términos utilizado a lo largo del estudio.

Término	Significado
CEC	Capacidad de intercambio catiónico
C20A	Cloisite 20A
C30B	Cloisite 30B
MMT	Montmorillonita
NSE	Nanopartículas de sílice esféricas
NTC	Nanotubos de carbono
PA	Poliamida
PA6	Policaprolactama
PP	Polipropileno
PE	Polietileno
PS	Poliestireno
PVC	Policloruro de vinilo
PET	Polietilentereftalato
TEOS	Tetraetilortosilicato
PO2	Permeabilidad al oxígeno
WVTR	Permeabilidad al vapor de agua

6.2 Nomenclatura

Tabla 6. Nomenclatura utilizada a lo largo del estudio.

Notación	Significado	Unidades físicas
c	Concentración de gas permeante	$\left[\frac{mol}{m^3}\right]$
d_{001}	Distancia interlaminar	$[nm]$
D	Coefficiente de difusividad	$\left[\frac{m^2}{s}\right]$
E	Módulo elástico o de Young	$[MPa]$
E_d	Energía de activación	$\left[\frac{J}{mol}\right]$
J_x	Flux de gas permeante	$\left[\frac{mol}{m^2s}\right]$
k_d	Constante de Henry	$\left[\frac{mol}{m^3 atm}\right]$
p_i	Presión	$[atm]$
c'_h	Constante de saturación del hueco	$\left[\frac{mol}{kg}\right]$
b	Coefficiente de afinidad	$\left[\frac{m^3}{mol}\right]$
c_i	Concentración adsorbida en la superficie	$\left[\frac{mol}{m^3}\right]$
e	Espesor del film	$[mm]$
v_f	Volumen libre específico del nanocompósito	$[\]$
H_s	Calor de adsorción	$\left[\frac{J}{mol}\right]$
v	Volumen libre específico del polímero	$[\]$
g	Factor geométrico	$[\]$
P	Coefficiente de permeabilidad	$\left[\frac{mol}{m s Pa}\right], [Barrer]$
a^*	Diámetro molecular del permeante	$[nm]$
S	Coefficiente de solubilidad	$\left[\frac{mol}{m^3 Pa}\right]$
t_0	Tiempo de retardo	$[s]$

% p/p	Porcentaje másico	[%]
α	Razón de aspecto	[]
δ	Razón entre el radio del volumen libre y el de partículas	[]
$\lambda_{dm}, \lambda_{im}, \lambda_{di}$	Razón entre las permeabilidades de los componentes; d: relleno nanométrico; m: matriz polimérica; i: espacio libre interfasial.	[]
ρ	Densidad	$\left[\frac{kg}{m^3}\right]$
τ	Factor de tortuosidad	[]
ϕ	Fracción volumétrica del relleno nanométrico	[]
ϕ_{max}	Fracción volumétrica máxima de relleno nanométrico	[]
k	Permeabilidad relativa	[]
v_c	Volumen de la cámara de control	$[m^3]$

Capítulo 7 BIBLIOGRAFÍA

1. PlasticsEurope. Plastics - the Facts 2014. An analysis of European plastics production , demand and waste data. 2014;1-32. Recuperado a partir de: http://www.plasticseurope.org/documents/document/20111107101127-final_pe_factsfigures_uk2011_lr_041111.pdf
2. Mississippi U of S. Polypropylene [Internet]. Dept. of Polymer Science, University of Southern Mississippi; [citado 23/07/2015]. Recuperado a partir de: <http://pslc.ws/macrog/pp.htm>
3. Educarchile - Polimeros organicos e inorganicos sinteticos y naturales [Internet]. [citado 23/07/2015]. Recuperado a partir de: <http://www.educarchile.cl/ech/pro/app/detalle?ID=133195>
4. Silvestre C, Duraccio D, Cimmino S. Food packaging based on polymer nanomaterials. Prog. Polym. Sci. [Internet]. Elsevier Ltd; 2011 [citado 18/07/2014];36:1766-82. Recuperado a partir de: <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0079670011000311>
5. Arora A, Padua GW. Review: Nanocomposites in food packaging. J. Food Sci. [Internet]. 2010 [citado 18/07/2014];75:R43-9. Recuperado a partir de: <http://www.ncbi.nlm.nih.gov/pubmed/20492194>
6. Emblem A. Plastic properties for packaging materials. Packag. Technol. Elsevier; 2012. p. 287-309.
7. Lange J, Wyser Y. Recent Innovations in Barrier Technologies for Plastic Packaging - A Review. Packag. Technol. Sci. 2003;16:149-58.
8. Fereydoon M, Ebnesajjad S. Development of High-Barrier Film for Food Packaging. Plast. Film. Food Packag. [Internet]. First Edit. Elsevier; 2013 [citado 22/12/2014]. p. 71-92. Recuperado a partir de: <http://dx.doi.org/10.1016/B978-1-4557-3112-1.00005-3>
9. ASIPLA - Industriales del plástico. Estadísticas 1º Semestre 2014 - Industria del Plástico. 2014.
10. Bravo Mina J. Boletín frutícola. Of. Estud. y Políticas agrícolas [Internet]. 2014; Recuperado a partir de: http://www.odepa.cl/wp-content/files_mf/1416430664Boletinfruticola201411..pdf
11. CENEM - El Journal del Packaging de Chile - Newsletter Febrero 2014 [Internet]. [citado 01/07/2015]. Recuperado a partir de: <http://www.cenem.cl/newsletter/febrero2014/noticia07.htm>

12. Estadísticas 2013. Cent. Envases y Embalajes Chile - CENEM [Internet]. 2013 [citado 22/12/2014]; Recuperado a partir de: <http://cenem.cl/estadisticas/2013.php>
13. CENEM - El Journal del Packaging de Chile - Newsletter Marzo/Abril 2015 [Internet]. [citado 01/07/2015]. Recuperado a partir de: <http://www.cenem.cl/newsletter/marzo-abril2015/noticia07.htm>
14. Goetz W, BASF A. Polyamide for Flexible Packaging Film. PLACE Conf. Rome; 2003.
15. Global flexible packaging market projected to grow at 3.4% from 2009 through 2014, Flexible packaging films, bags [Internet]. [citado 01/07/2015]. Recuperado a partir de: <http://www.plastemart.com/Plastic-Technical-Article.asp?LiteratureID=1557&Paper=global-flexible-packaging-market-projected-to-grow-from-2009-through-2014-flexible-packaging-films-bags>
16. Mississippi U of S. Nylons [Internet]. Dept. of Polymer Science, University of Southern Mississippi; [citado 23/07/2015]. Recuperado a partir de: <http://pslc.ws/macrog/nylon.htm>
17. Duncan T V. Applications of nanotechnology in food packaging and food safety: Barrier materials, antimicrobials and sensors. J. Colloid Interface Sci. [Internet]. Elsevier Inc.; 2011 [citado 11/07/2014];363:1-24. Recuperado a partir de: <http://www.ncbi.nlm.nih.gov/pubmed/21824625>
18. Henrique P, Camargo C, Satyanarayana KG, Wypych F. Nanocomposites : Synthesis , Structure , Properties and New Application Opportunities. Mater. Res. 2009;12:1-39.
19. Paul DR, Robeson LM. Polymer nanotechnology: Nanocomposites. Polymer (Guildf). [Internet]. 2008 [citado 09/07/2014];49:3187-204. Recuperado a partir de: <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0032386108003157>
20. Jordan J, Jacob KI, Tannenbaum R, Sharaf M a., Jasiuk I. Experimental trends in polymer nanocomposites - A review. Mater. Sci. Eng. A [Internet]. 2005 [citado 11/07/2014];393:1-11. Recuperado a partir de: <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0921509304012328>
21. Chaudhry Q, Scotter M, Blackburn J, Ross B, Boxall A, Castle L, et al. Applications and implications of nanotechnologies for the food sector. Food Addit. Contam. Part A [Internet]. 2008 [citado 14/07/2014];25:241-58. Recuperado a partir de: <http://www.ncbi.nlm.nih.gov/pubmed/18311618>

22. Choudalakis G, Gotsis a. D. Permeability of polymer/clay nanocomposites: A review. *Eur. Polym. J.* [Internet]. Elsevier Ltd; 2009 [citado 13/07/2014];45:967-84. Recuperado a partir de: <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0014305709000214>
23. Sudip R, Siew Young Q, Eastal A, Dong Chen X. The Potencial Use of Polymer-Clay Nanocomposites in Food Packaging. *Int. J. Food Eng.* [Internet]. 2006 [citado 22/12/2014];2:1-11. Recuperado a partir de: <http://www.degruyter.com/view/j/ijfe.2006.2.4/ijfe.2006.2.4.1149/ijfe.2006.2.4.1149.xml>
24. Fornes T., Yoon P., Hunter D., Keskkula H, Paul D. Effect of organoclay structure on nylon 6 nanocomposite morphology and properties. *Polymer (Guildf)*. [Internet]. 2002;43:5915-33. Recuperado a partir de: <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0032386102004007>
25. Liu P. Polymer modified clay minerals: A review. *Appl. Clay Sci.* [Internet]. 2007 [citado 18/07/2014];38:64-76. Recuperado a partir de: <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0169131707000075>
26. Theng BKG. Polymer-clay nanocomposites [Internet]. 2.^a ed. *Dev. Clay Sci.* Elsevier B.V.; 2012. Recuperado a partir de: <http://dx.doi.org/10.1016/B978-0-444-53354-8.00007-4>
27. Lebaron PC, Wang Z, Pinnavaia TJ. Polymer-layered silicate nanocomposites: An overview. *Appl. Clay Sci.* Elsevier Science Publishers B.V.; 1999;15:11-29.
28. Azeredo HMC De. Nanocomposites for food packaging applications. *Food Res. Int.* [Internet]. Elsevier Ltd; 2009 [citado 11/07/2014];42:1240-53. Recuperado a partir de: <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S096399690900091X>
29. Tsai TY, Lin WH, Lin YY, Hsu YC, Ray U, Lin YT, et al. Permeability property of Nylon 6 nanocomposite membranes with various clay minerals. *Desalination* [Internet]. Elsevier B.V.; 2008 [citado 18/07/2014];233:183-90. Recuperado a partir de: <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0011916408004724>
30. Pereira D, Losada PP, Angulo I, Greaves W, Cruz JM. Development of a Polyamide Nanocomposite for Food Industry: Morphological Structure , Processing , and Properties. *Polym. Compos.* 2009;
31. Aït Hocine N, Médéric P, Aubry T. Mechanical properties of polyamide-12 layered silicate nanocomposites and their relations with structure. *Polym. Test.* 2008;27:330-9.

32. Alexandre B, Langevin, D. Méderic P, Aubry T, Couderc H, Nguyen QT, Saiter A, et al. Water barrier properties of polyamide 12/montmorillonite nanocomposite membranes: Structure and volume fraction effects. *J. Memb. Sci.* [Internet]. 2009 [citado 18/07/2014];328:186-204. Recuperado a partir de: <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0376738808010338>
33. Fornes TD, Hunter DL, Paul DR. Nylon-6 Nanocomposites from Alkylammonium-Modified Clay: The Role of Alkyl Tails on Exfoliation. *Macromolecules* [Internet]. 2004;37:1793-8. Recuperado a partir de: <http://pubs.acs.org/doi/abs/10.1021/ma0305481>
34. Chen Y, Zhou S, Chen G, Wu L. Preparation and characterization of polyester/silica nanocomposite resins. *Prog. Org. Coatings* [Internet]. 2005 [citado 14/01/2015];54:120-6. Recuperado a partir de: <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0300944005001268>
35. Sol-gel Science: The Physics and Chemistry of Sol-gel Processing [Internet]. 1990 [citado 14/01/2015]. Recuperado a partir de: <http://books.google.com/books?hl=es&lr=&id=V2vRvsTaCwMC&pgis=1>
36. Zou H, Wu S, Shen J. Polymer/Silica Nanocomposites: Preparation, Characterization, Properties, and applications. *Chem. Rev.* 2008;108:3893-957.
37. Goh PS, Ismail a. F, Sanip SM, Ng BC, Aziz M. Recent advances of inorganic fillers in mixed matrix membrane for gas separation. *Sep. Purif. Technol.* 2011;81:243-64.
38. Dougnac V, Peoples B, Quijada R. The effect of nanospheres on the permeability of PA6/SiO₂ nanocomposites. *Polym. Int.* 2011;60:1600-6.
39. Merkel TC, Freeman BD, Carolina N, He Z, Pinnau I. Sorption , Transport , and Structural Evidence for Enhanced Free Volume in Poly (4-methyl-2-pentyne)/ Fumed Silica Nanocomposite Membranes. *Chem. Mater.* 2003;i:109-23.
40. K. GA, S. NK. The rise of graphene. *Nat. Mater.* 2007;6:183-91.
41. Vohrer, U. U. Carbon nanotubes - a material rising like a Phoenix. *Vak. Forsch. und Prax.* 2008;20:38-46.
42. Sulong AB. Electrical Conductivity Behaviour of Chemical Functionalized MWCNTs Epoxy Nanocomposites. 2009;29:13-21.
43. Kashiwagi T, Grulke E, Hilding J, Groth K, Harris R, Butler K, et al. Thermal and flammability properties of polypropylene/carbon nanotube

nanocomposites. *Polymer (Guildf)*. [Internet]. 2004 [citado 13/01/2015];45:4227-39. Recuperado a partir de: <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0032386104003428>

44. Chen GX, Kim HS, Park BH, Yoon JS. Multi-walled carbon nanotubes reinforced nylon 6 composites. *Polymer (Guildf)*. 2006;47:4760-7.

45. Mahmood N, Islam M, Hameed A, Saeed S. Polyamide 6/Multiwalled Carbon Nanotubes Nanocomposites with Modified Morphology and Thermal Properties. *Polymers (Basel)*. [Internet]. 2013 [citado 14/12/2014];5:1380-91. Recuperado a partir de: <http://www.mdpi.com/2073-4360/5/4/1380/>

46. Rahmat M, Hubert P. Carbon nanotube-polymer interactions in nanocomposites: A review. *Compos. Sci. Technol*. [Internet]. Elsevier Ltd; 2011;72:72-84. Recuperado a partir de: <http://dx.doi.org/10.1016/j.compscitech.2011.10.002>

47. Wang M, Wang W, Liu T, Zhang W De. Melt rheological properties of nylon 6/multi-walled carbon nanotube composites. *Compos. Sci. Technol*. 2008;68:2498-502.

48. Peng C, Kim H-S, Hyoung-Joon J. Preparation, Properties and Application of Polyamide/Carbon Nanotube Nanocomposites. *Macromol. Res*. 2009;17:207-17.

49. Odani H, Uyeda T. Theories of Sorption and Transport in Polymer Membrane. *Polym. J*. 1991;23:467-79.

50. Freeman BD. Basis of Permeability/Selectivity Tradeoff Relations in Polymeric Gas Separation Membranes. *Macromolecules* [Internet]. American Chemical Society; 1999 [citado 20/04/2015];32:375-80. Recuperado a partir de: <http://dx.doi.org/10.1021/ma9814548>

51. Paul DR, Koros WJ. Effect of partially immobilizing sorption on permeability and the diffusion time lag. *J. Polym. Sci. Polym. Phys. Ed*. [Internet]. 1976 [citado 01/07/2015];14:675-85. Recuperado a partir de: <http://doi.wiley.com/10.1002/pol.1976.180140409>

52. Paul DR. Gas Sorption and Transport in Glassy Polymers. *Ber. Bunsenges. Phys. Chem*. [Internet]. 1979;83:294-302. Recuperado a partir de: <http://onlinelibrary.wiley.com/doi/10.1002/bbpc.19790830403/abstract>

53. Petropoulos JH. Quantitative analysis of gaseous diffusion in glassy polymers. *J. Polym. Sci. Part A-2 Polym. Phys*. [Internet]. 1970;8:1797-801. Recuperado a partir de: <http://dx.doi.org/10.1002/pol.1970.160081014>

54. Koros WJ, Chern RT, Stannett V, Hopfenberg HB. A model for permeation of mixed gases and vapors in glassy polymers. *J. Polym. Sci. Polym. Phys. Ed.* [Internet]. 1981;19:1513-30. Recuperado a partir de: <http://onlinelibrary.wiley.com/doi/10.1002/pol.1981.180191004/abstract> \nh <http://doi.wiley.com/10.1002/pol.1981.180191004>
55. Suloff EC. Permeability, Diffusivity, and Solubility of Gas and Solute Through Polymers. *Sorption Behav. an Aliphatic Ser. Aldehydes Presence Poly(ethylene terephthalate) Blends Contain. Aldehyde Scav. Agents.* 2002. p. 29-99.
56. Duncan B, Urquhart J, Roberts S. Review of Measurement and Modelling of Permeation and Diffusion in Polymers. *Nathional Phys. Lab.* 2005.
57. Sorrentino A, Gorrasi G, Tortora M. Barrier properties of polymer/clay nanocomposites. *Polym. Nanocomposites.* Elsevier; 2006.
58. Gallo Quezada JA. Interactions between aroma and edible films. 1. Permeability of methylcellulose and low-density polyethylene films to methyl ketones. *J. Agric. ...* [Internet]. 1999 [citado 23/12/2014];47:108-13. Recuperado a partir de: <http://pubs.acs.org/doi/abs/10.1021/jf980551x>
59. Hernandez-Muñoz P, Catalá R, Gavara R. Food aroma partition between packaging materials and fatty food simulants. *Food Addit. Contam.* [Internet]. 2001 [citado 23/12/2014];18:673-82. Recuperado a partir de: <http://www.ncbi.nlm.nih.gov/pubmed/11469324>
60. Low HY, Liu TX, Loh WW. Moisture sorption and permeation in polyamide 6/clay nanocomposite films. *Polym. Int.* 2004;53:1973-8.
61. Murase S, Inoue A, Miyashita Y, Kimura N, Nishio Y. Structural characteristics and moisture sorption behavior of nylon-6/clay hybrid films. *J. Polym. Sci. Part B Polym. Phys.* 2002;40:479-87.
62. Sabu, Thomas Kuruvilla, Joseph S. K., Malhotra Koichi , Goda M. S. S. *Polymer Composites, Nanocomposites* [Internet]. John Wiley & Sons; 2013 [citado 13/01/2015]. Recuperado a partir de: <https://books.google.com/books?id=qgo0aqG6SnoC&pgis=1>
63. Nielsen LE. Models for the Permeability of Filled Polymer Systems. *J. Macromol. Sci. Part A - Chem.* [Internet]. Taylor & Francis Group; 1967 [citado 13/01/2015];1:929-42. Recuperado a partir de: <http://www.tandfonline.com/doi/abs/10.1080/10601326708053745>
64. Kim S, Pechar TW, Marand E. Poly(imide siloxane) and carbon nanotube mixed matrix membranes for gas separation. *Desalination* [Internet]. 2006

[citado 24/12/2014];192:330-9. Recuperado a partir de: <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0011916406002578>

65. Moore TT, Koros WJ. Non-ideal effects in organic-inorganic materials for gas separation membranes. *J. Mol. Struct.* 2005;739:87-98.

66. Hashemifard S a., Ismail a. F, Matsuura T. Prediction of gas permeability in mixed matrix membranes using theoretical models. *J. Memb. Sci.* [Internet]. 2010 [citado 24/03/2015];347:53-61. Recuperado a partir de: <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0376738809007352>

67. Yuan Q, Misra RDK. Polymer nanocomposites: current understanding and issues. *Mater. Sci. Technol.* [Internet]. 2006 [citado 13/01/2015];22:742-55. Recuperado a partir de: http://www.researchgate.net/publication/233683253_Polymer_nanocomposites_current_understanding_and_issues

68. Fornes TD, Paul DR. Modeling properties of nylon 6/clay nanocomposites using composite theories. *Polymer (Guildf)*. [Internet]. 2003 [citado 15/07/2014];44:4993-5013. Recuperado a partir de: <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0032386103004713>

69. Patterson W, Force A. The Halpin-Tsai Equations: A Review. *Polym. Eng. Sci.* 1976;16.

70. BASF. Ultramid B33 L - Datasheet. 2008.

71. BASF. Ultramid - Product DataSheet. 2014.

72. Bayer Material Science. Multi-wall Carbon Nanotubes Preliminary Data Sheet for Product Development.

73. BASF. Ultramid - Processing Datasheet. 2014.

74. ASTM. ASTM D 638-00: Standard Test Method for Tensile Properties of Plastics.

75. ASTM. E96/E96M-10: Standard Test Methods for Water Vapor Transmission of Materials.

76. Rutherford SW, Do DD. Review of time lag permeation technique as a method for characterisation of porous media and membranes. *Adsorption* [Internet]. 1997 [citado 01/07/2015];3:283-312. Recuperado a partir de: <http://link.springer.com/10.1007/BF01653631>

77. Pegel S, Pötschke P, Petzold G, Alig I, Dudkin SM, Lellinger D. Dispersion, agglomeration, and network formation of multiwalled carbon nanotubes in polycarbonate melts. *Polymer (Guildf)*. 2008;49:974-84.
78. Alig I, Skipa T, Lellinger D, Pötschke P. Destruction and formation of a carbon nanotube network in polymer melts: Rheology and conductivity spectroscopy. *Polymer (Guildf)*. 2008;49:3524-32.
79. García-López D, Gobernado-Mitre I, Fernández JF, Merino JC, Pastor JM. Influence of clay modification process in PA6-layered silicate nanocomposite properties. *Polymer (Guildf)*. 2005;46:2758-65.
80. Fornes TD, Hunter DL, Paul DR. Effect of sodium montmorillonite source on nylon 6/clay nanocomposites. *Polymer (Guildf)*. [Internet]. 2004 [citado 22/12/2014];45:2321-31. Recuperado a partir de: <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0032386104000953>
81. Im SWK, O WHJ, Ee MSL, O MBK, Ho JYJ. Effects of Shear on Melt Exfoliation of Clay in Preparation of Nylon 6 /Organoclay Nanocomposites. 2002;34.
82. Mittal V. Optimization of Polymer Nanocomposite Properties. *Optim. Polym. Nanocomposite Prop*. 2010.
83. Messersmith PB. Synthesis and Barrier Properties of Poly (e-Caprolactone) - Layered Silicate Nanocomposites. *J. Polym. Sci. Part A Polym. Chem*. 1995;
84. Properties P. Modeling the Water Barrier Properties of Nylon. *J. Food Sci*. 2003;68:2017-21.
85. Winberg P, Eldrup M, Pedersen NJ, Van Es M a., Maurer FHJ. Free volume sizes in intercalated polyamide 6/clay nanocomposites. *Polymer (Guildf)*. [Internet]. 2005 [citado 18/07/2014];46:8239-49. Recuperado a partir de: <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S003238610500892X>
86. Garzón C, Palza H. Electrical behavior of polypropylene composites melt mixed with carbon-based particles: Effect of the kind of particle and annealing process. *Compos. Sci. Technol*. [Internet]. 2014 [citado 01/07/2015];99:117-23. Recuperado a partir de: <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0266353814001651>
87. Petsi a. J, Burganos VN. Interphase layer effects on transport in mixed matrix membranes. *J. Memb. Sci*. [Internet]. Elsevier; 2012;421-422:247-57. Recuperado a partir de: <http://dx.doi.org/10.1016/j.memsci.2012.07.021>

88. Takahashi S, Paul DR. Gas permeation in poly(ether imide) nanocomposite membranes based on surface-treated silica. Part 1: Without chemical coupling to matrix. *Polymer (Guildf)*. [Internet]. 2006 [citado 01/07/2015];47:7519-34. Recuperado a partir de: <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0032386106009815>
89. Lim S-H, Dasari a. Nylon-based polymer nanocomposites [Internet]. *Adv. Polym. Nanocomposites*. Woodhead Publishing Limited; 2012. Recuperado a partir de: <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/B9781845699406500093>
90. Lu C, Mai YW. Permeability modelling of polymer-layered silicate nanocomposites. *Compos. Sci. Technol.* [Internet]. 2007 [citado 18/07/2014];67:2895-902. Recuperado a partir de: <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0266353807001819>
91. Mamunya YP, Shtompel VI, Lebedev EV, Pissis P, Kanapitsas a., Boiteux G. Structure and water sorption of polyurethane nanocomposites based on organic and inorganic components. *Eur. Polym. J.* 2004;40:2323-31.
92. Hernandez RJ, Hernandez RJ, Gavara R, Gavara R. Sorption and Transport of Water in Nylon-6 Films. *J. Polym. Sci. Part B-Polymer Phys.* [Internet]. 1994;32:2367-74. Recuperado a partir de: <Go to ISI>://A1994PM29200007
93. Hernandez RJ. Effect of water vapor on the transport properties of oxygen through polyamide packaging materials. *J. Food Eng.* 1994;22:495-507.
94. Puffr R, Šebenda J. On the Structure and Properties of Polyamides. XXVII. The Mechanism of Water Sorption in Polyamides. *J. Polym. Sci. Part C Polym. Symp.* [Internet]. 1967;16:79-93. Recuperado a partir de: <http://doi.wiley.com/10.1002/polc.5070160109>
95. Alexandre B, Marais S, Langevin D, Médéric P, Aubry T. Nanocomposite-based polyamide 12/montmorillonite: relationships between structures and transport properties. *Desalination*. 2006;199:164-6.
96. Garcia A, Iriarte M, Uriarte C, Etxeberria A. Study of the relationship between transport properties and free volume based in polyamide blends. *J. Memb. Sci.* [Internet]. 2006 [citado 22/12/2014];284:173-9. Recuperado a partir de: <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0376738806004996>
97. Fornes TD, Yoon PJ, Paul DR. Polymer matrix degradation and color formation in melt processed nylon 6/clay nanocomposites. *Polymer (Guildf)*.

[Internet]. 2003 [citado 22/12/2014];44:7545-56. Recuperado a partir de: <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0032386103008620>

98. Alix S, Follain N, Tenn N, Alexandre B, Bourbigot S, Soulestin J, et al. Effect of highly exfoliated and oriented organoclays on the barrier properties of polyamide 6 based nanocomposites. *J. Phys. Chem. C*. 2012;116:4937-47.

99. Zeman S, Kubík L. Permeability of Polymeric Packaging Materials. *Tech. Sci.* [Internet]. 2007 [citado 18/07/2014];10:33-4. Recuperado a partir de: <http://versita.metapress.com/openurl.asp?genre=article&id=doi:10.2478/v10022-007-0004-6>

100. Mittal V. Clay exfoliation in polymer nanocomposites: Specific chemical reactions and exchange of specialty modifications on clay surface. *Philos. Mag.* 2010;90:2489-506.

101. Pal R. Permeation models for mixed matrix membranes. *J. Colloid Interface Sci.* 2008;317:191-8.

Capítulo 8 ANEXOS

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

8.1 Solución a ley de Fick para film polimérico con adsorción regida por ley de Henry

Para un film polimérico, se puede obtener la difusión a partir de la resolución del sistema mostrado en la Figura 8.1, donde una membrana polimérica, de espesor d y área A separa una celda en dos compartimentos a temperatura constante [22]. El gas permeante es inyectado en el compartimiento del lado izquierdo, a una presión constante p_0 , mientras que el flujo de gas, J_x , es medido en el compartimiento de la derecha donde inicialmente no hay moléculas de gas permeante.

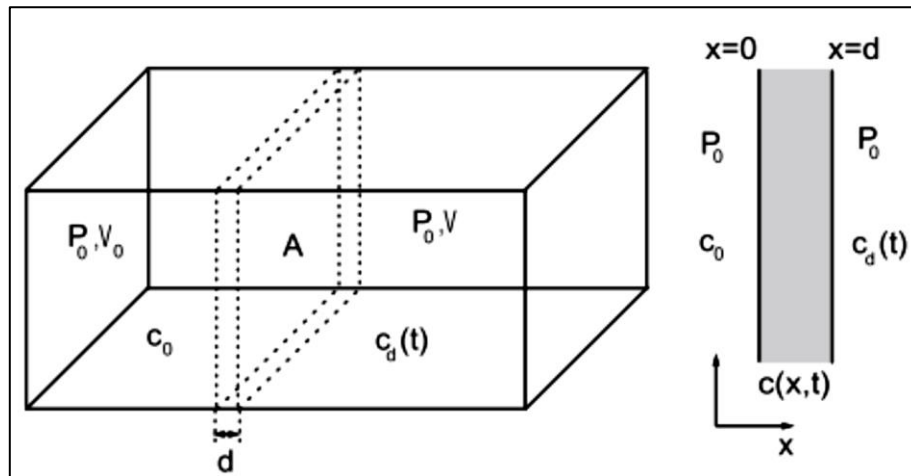


Figura 8.1. Esquema de sistema para resolución de Ley de Fick en matrices poliméricas [22]

Las condiciones de borde son:

- Inicial: al principio $t = 0$, el volumen de control se encuentra vacío, es decir, no contiene gas permeante.

$$c(x, t = 0) = 0 \quad (8.1)$$

- Extremos de la membrana: el gas permeante es introducido a la cámara del lado izquierdo en el tiempo inicial a una presión constante. La transferencia de masa en este proceso es dominada por la difusión, por lo que controla el proceso global. Por lo que las concentraciones del gas permeante en la superficie están descritas por la Ley de Henry.

$$c(x = 0, t) = c_0 = S \cdot p_0 \quad (8.2)$$

- La desorción del gas en el otro extremo de la membrana ($x = d$) ocurre mucho más rápido que la difusión a través de esta, debido al gradiente en las concentraciones.

$$c(x = d, t) = 0 \quad (8.3)$$

Usando estas condiciones de borde, la resolución de la Ecuación (1.6) considerando el caso en que sólo se produce adsorción por ley de Henry, queda expresada como:

$$c(x, t) = S \cdot p_0 \left[1 - \frac{x}{d} - \frac{2}{\pi} \sum_{m=1}^{\infty} \frac{1}{m} \operatorname{sen} \left(\frac{m\pi x}{d} \right) \cdot \exp \left(-\frac{m^2 \pi^2 D t}{d^2} \right) \right] \quad (8.4)$$

En $x = d$, el flux de gas a través de la membrana para una dimensión queda de la siguiente forma:

$$J(x = d, t) = \frac{D \cdot S \cdot p_0}{d} \left[1 + \sum_{m=1}^{\infty} 2 \cos(m\pi) \cdot \exp \left(-\frac{m^2 \pi^2 D t}{d^2} \right) \right] \quad (8.5)$$

En estado estacionario ($t \rightarrow \infty$), la ecuación (8.5) se transforma en:

$$J_{\infty}(x = d) = D \cdot S \cdot \frac{p_0}{d} \quad (8.6)$$

El producto $D \cdot S$ corresponde al coeficiente de permeabilidad k .

8.2 Método del tiempo de retardo

Para obtener la permeabilidad de un polímero, se utilizó el método del "tiempo de retardo". Para ello, se integra la ecuación (8.5) entre 0 y t y desde $J(t) = \frac{dc}{Adt}$ sobre una cámara cerrada de volumen V y una membrana de área A . Si se considera tiempos largos de exposición, la concentración al lado de desorción de la membrana (lado derecho) se expresa:

$$c(x > d, t) = c_d = \frac{A \cdot P_0 \cdot D \cdot S}{V \cdot d} \cdot k \cdot (t - t_0) \quad (8.7)$$

donde:

$$t_0 = \frac{d^2}{6D} \quad (8.8)$$

Este tiempo característico t_0 es una medida del tiempo requerido para alcanzar el estado de flujo estacionario, el que es conocido como "tiempo de retardo". De esta manera, realizando el gráfico de concentración vs. tiempo

(c_d vs. t , presentado en la Figura 8.2) por un tiempo lo suficientemente largo hasta obtener una respuesta lineal (estado estacionario), se puede determinar el tiempo de retardo y el coeficiente de difusión D . Además, la pendiente de este gráfico entrega la permeabilidad ($D \cdot S$), y en consecuencia también se puede obtener el coeficiente de solubilidad (S). Se incluye además, en la Figura 8.3, un ejemplo real de curva obtenida por este método.

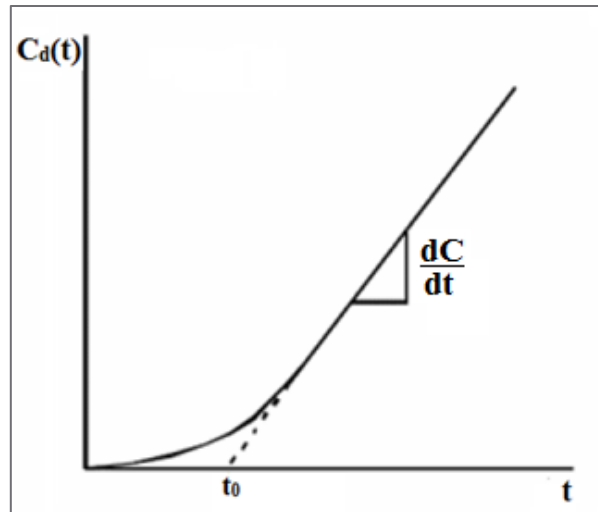


Figura 8.2. Curva típica de permeación y tiempo de retardo [99].

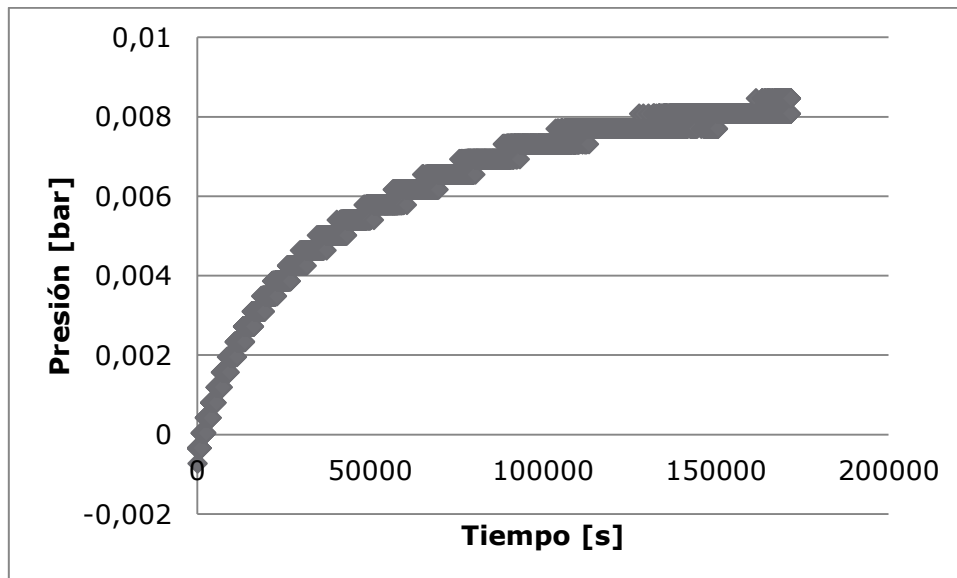


Figura 8.3. Curva obtenida mediante método de tiempo de retardo para PA6 con 5% p/p de C30B

8.3 Obtención de la permeabilidad

A continuación se muestra como se obtuvieron los valores de permeabilidad para el oxígeno y vapor de agua, a partir de los datos obtenidos de los equipos de medición.

8.3.1 Permeabilidad al oxígeno

Para el cálculo de la permeabilidad al oxígeno, se utilizó el método del "tiempo de retardo", para ello se obtuvieron curvas de presión vs. tiempo, como se ilustra en la Figura 8.2.

Tomando la sección lineal de cada curva, correspondiente al estado estacionario, se tienen las curvas representadas en la Figura 8.4. A partir de la pendiente se obtiene la variación de presión de oxígeno en el tiempo, también se incluye una curva de pérdidas, correspondiente a los cambios de presión producto de fugas en el equipo.

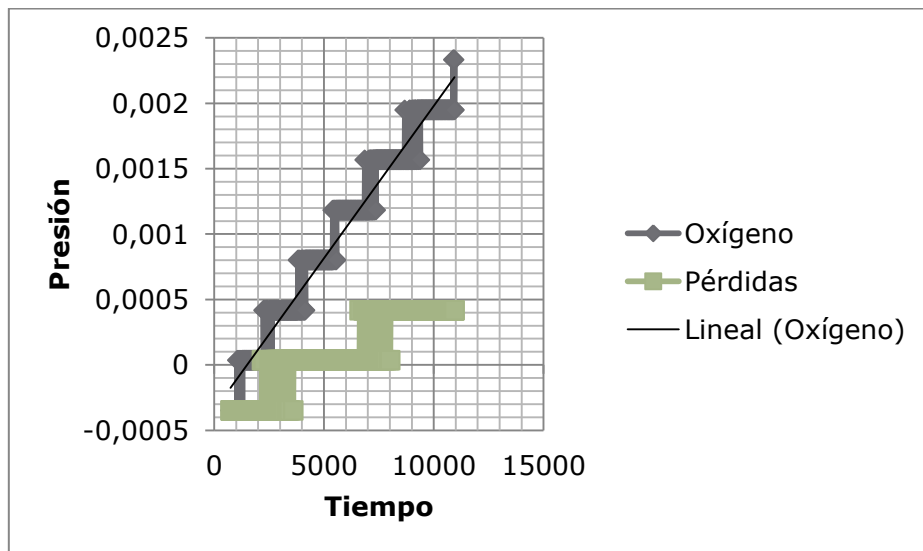


Figura 8.4. Sección estacionaria de curvas obtenidas en celda de permeación mediante método de tiempo de retardo para PA6 con 5% p/p de C30B.

Los valores finales se calculan al restar la pendiente, obtenida mediante regresión lineal, de la curva de pérdida a la de oxígeno, y remplazando en la ecuación (3.1), se obtiene la permeación del film.

8.3.2 Permeabilidad al vapor de agua

Para el cálculo de la permeabilidad al vapor de agua, se utilizó el método del vaso seco, donde se rellena un "vaso" con un agente secante y se sella con el film a estudiar. Luego se monitorea el cambio de masa debido

a la al paso de agua a través de la membrana, favorecida por el uso del agente secante, obteniéndose la curva de la Figura 8.5.

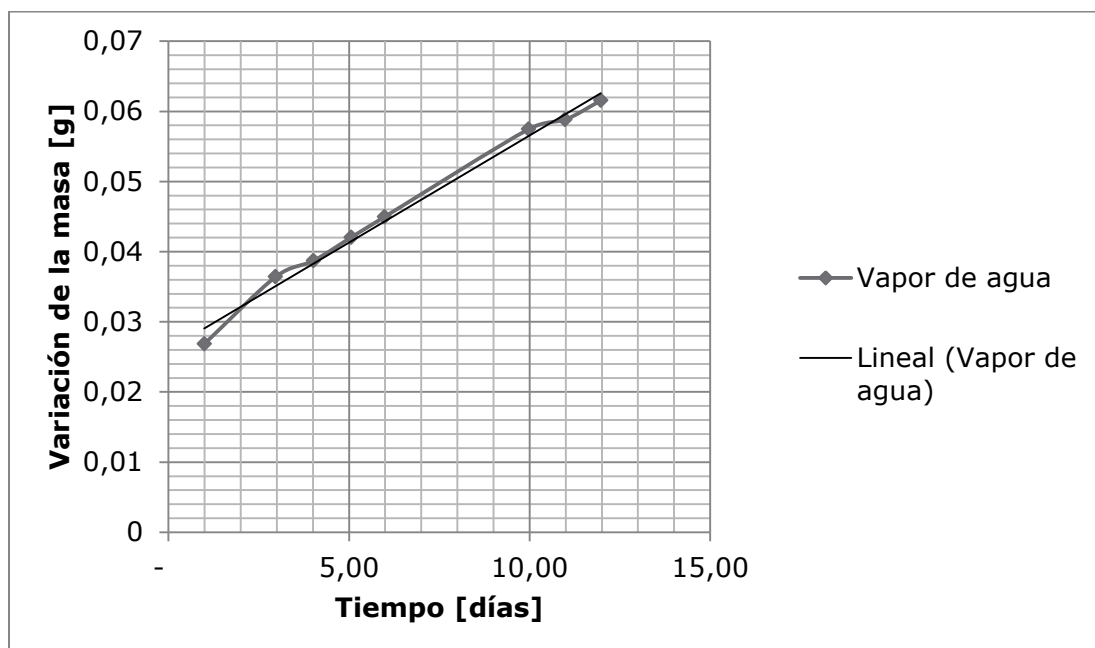


Figura 8.5. Curva obtenida mediante el método de vaso seco para PA6 con 5% p/p de NSE.

La curva es obtenida experimentalmente, en donde la pendiente de la obtenida mediante una regresión lineal da el cambio de masa en el tiempo, y utilizando la ecuación (3.2) se obtiene la permeabilidad al vapor de agua.