



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

ESTUDIO DE LA PERMEABILIDAD EN NANOCOMPÓSITOS
OBTENIDOS A PARTIR DE GRAFENO Y POLIAMIDA

MEMORIA PARA OPTAR A TÍTULO DE INGENIERA CIVIL QUÍMICA

PAULA ISIDORA REYES WAGNER

PROFESOR GUÍA:
RAÚL QUIJADA ABARCA

MIEMBROS DE LA COMISIÓN:
HUMBERTO PALZA CORDERO
FRANCISCO GRACIA CAROCA

SANTIAGO DE CHILE

2017

RESUMEN DE LA MEMORIA PARA OPTAR
AL TÍTULO DE: INGENIERA CIVIL QUÍMICA
POR: PAULA ISIDORA REYES WAGNER
FECHA: 28/06/2017
PROFESOR GUÍA: RAÚL QUIJADA ABARCA

ESTUDIO DE LA PERMEABILIDAD DE OXÍGENO EN NANOCOMPÓSITOS OBTENIDOS A PARTIR DE GRAFENO Y DIFERENTES MATRICES POLIMÉRICAS

Nanopartículas de grafito oxidado y grafito oxidado térmicamente reducido a 600°C y a 800°C (GO, TrGO600° y TrGO800°, respectivamente), fueron sintetizadas a partir del método de Hummers-Offeman y, posteriormente, utilizadas 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 concentraciones de estas nanopartículas en las propiedades de barrera y mecánicas de los nanocompósitos formados.

En cuanto a las propiedades de barrera, todos los nanocompósitos preparados presentaron una disminución de la permeabilidad al oxígeno con respecto al polímero puro, debido a la buena dispersión e interacción de las nanopartículas con la matriz polimérica, siendo la máxima disminución de un ~71% en el nanocompósito de PA6 con 5% p/p de TrGO600°.

Para la permeabilidad al vapor de agua, los nanocompósitos de PA6-TrGO600° disminuyeron la permeabilidad al vapor de agua, con una máxima disminución del ~23% para una concentración de 5% p/p de nanopartículas. Por otro lado, los nanocompósitos de PA6-TrGO800° presentaron principalmente un aumento en la permeabilidad al vapor de agua, alcanzando el máximo de ~17% de aumento para la concentración de 5% p/p. Por último, los nanocompósitos de PA6-GO tuvieron un comportamiento dual, pues la permeabilidad aumenta en primera instancia en ~59%, luego disminuye en un ~3% y, finalmente aumenta en un ~52%. Las diferencias entre los resultados para permeabilidad de oxígeno y de vapor de agua se deben, principalmente, al posible grado de interacción de estos gases permeantes con los nanocompósitos. El agua, al ser un compuesto polar, tiene una alta afinidad con la matriz polimérica y, más aun, con los materiales de relleno utilizados, pudiendo actuar como agente plastificante acelerando la difusión del gas a través de la membrana.

Respecto a las propiedades mecánicas, la incorporación de nanopartículas de GO provocó una disminución en la rigidez de hasta un ~32% y un aumento en la elongación a la rotura con un máximo de ~372%. Mientras que las nanopartículas de TrGO600° generaron el efecto contrario, aumentando la rigidez hasta un ~17% y reduciendo la elongación a la rotura llegando a un ~45% de disminución.

Los resultados de este trabajo corroboran que la adición de nanopartículas de grafito tiene un impacto significativo en las propiedades mecánicas y de barrera de matrices poliméricas. Además, muestran que dicho impacto no depende solamente de la concentración y dispersión de las nanopartículas, sino que también de las interacciones gas permeante – membrana y nanopartícula – polímero.

*“Es imposible vivir sin fallar en algo,
a menos que vivas con tanta precaución
que es posible que no hayas vivido en absoluto;
en ese caso, fallas por defecto.”*

J.K. Rowling.

*“La felicidad personal radica en saber que la vida no
es una checklist de logros o adquisiciones.”*

J.K. Rowling.

“Una inteligencia sin límites es el mayor tesoro de los hombres”

Rowena Ravenclaw.

AGRADECIMIENTOS

Como todo en mi vida universitaria, hago esto en el último minuto, lo que no lo hace menos importante.

En primer lugar, quiero agradecer a mi familia, a mis papás, Sergio y Doris, sin ustedes no estaría aquí, doy gracias por las oportunidades que me ayudaron a construir, por apoyarme, preguntarme cómo va la memoria y por creer en mis elecciones. A mis hermanos, Vale, Jo (grax) y Alberto, y mi tío Carlos principalmente por el bullying, las peleas por comida y las risas... ¡sí oh! Voy a salir de la U.

A los profesores del DIQBT, que de una u otra forma contribuyeron a mi formación como ingeniera, espero estar a la altura en el ejercicio de la profesión. A los profesores de mi comisión y, en especial, a mi profesor guía Raúl Quijada por su apoyo, por estar atento a mis progresos y por sus comentarios precisos cuando estaba un poco (o muy) perdida.

Agradezco a la gente del Laboratorio de Polímeros de la Facultad de Ciencias Físicas y Matemáticas, en particular a Juanito, por su infinita ayuda, disposición y preocupación. A Christian por ayudarme en varios de los ensayos y a limpiar el Brabender y a Natalia que hicieron mi paso por el laboratorio más fácil y llevadero, gracias por las conversas y los almuerzos. También al Benja por ayudarme en todo lo que pudo sobre esta memoria.

A las personas del Laboratorio de Polímeros de la Facultad de Ciencias Químicas y Farmacéuticas, por permitirme hacer experimentos allá, por el espacio, la buena disposición y en especial a Héctor por ayudarme con el análisis de resultados.

A Valeria y Camila, que estuvieron ahí desde el principio del plan común (el Team Escalera), gracias por las tardes de “estudio” y por las galletas y helados comidos.

No puedo dejar de lado a mis compañeros del DIQBT: Gus, Coni, Fabián, Caro, Pili, Carmen, Roberto, Richi, Rodrigo (que me ayudó también con la memoria), Juan, Pancho Díaz, Oso, Ana Luisa y varios más, gracias por el compañerismo, amistad y por ayudarme a pasar tantos ramos jajaja. Haber pasado la mayor parte de mi vida universitaria en este departamento ha sido muy grato y entretenido.

A mis amigas de la vida, Monse, Rafa, Domi y Tere, por estar siempre pendientes. Y a los hoggys, especialmente la Tole, que fueron los que más me escucharon rabiar en mi paso por la universidad, que cruzaron los dedos y esperaron lo mejor conmigo en múltiples ocasiones y que constituyeron un espacio de distensión y escape cuando fue necesario.

Al programa de difusión de la Universidad, la gente que conocí en FuturoMechón me dio otras perspectivas de nuestra universidad, lo que significa estudiar en La Chile y enriquecieron mi formación como profesional.

Por último, a Seba, pololo: estos últimos meses has sido un pilar fundamental, gracias por estar ahí, por tu amor y contención, tenías razón, se venía y ahora solo quedan cosas buenas.

Obvio que se me olvida gente, pero solo tengo una página, así que gracias a quienes fueron parte de este proceso.

Tabla de contenido

RESUMEN.....	i
AGRADECIMIENTOS.....	iii
Tabla de contenido	iv
Índice de tablas.....	vi
Índice de figuras	vii
Índice de gráficos.....	viii
CAPITULO 1 Introducción	1
1.1 Propiedades claves para materiales de embalaje	1
1.2 Polímeros	2
1.2.1 Polímeros utilizados en embalaje.....	5
1.3 Nanocompósitos.....	6
1.3.1 Nanopartículas	7
1.3.2 Preparación de nanocompósitos	8
1.4 Propiedades mecánicas y de barrera en compuestos poliméricos.....	9
1.4.1 Permeabilidad en compuestos poliméricos	9
1.4.2 Permeabilidad en nanocompósitos	12
1.4.3 Propiedades mecánicas	12
1.5 Antecedentes	16
1.5.1 Nanocompósitos en embalaje de alimentos	16
1.6 Motivación	18
1.7 Alcances y limitaciones	18
CAPÍTULO 2 Objetivos	20
2.1 Objetivo general	20
2.2 Objetivos específicos.....	20
CAPÍTULO 3 Metodología	21
3.1 Materiales.....	21
3.2 Métodos.....	21
3.2.1 Producción de GO y TrGO	21
3.2.2 Nanocompósitos de PA/GO y PA/TrGO	22
3.2.3 Caracterización y estudio de propiedades.....	22
CAPÍTULO 4 Resultados y Discusiones	25
4.1 Caracterización nanopartículas	25
4.2 Estudio de la dispersión de las nanopartículas en la matriz polimérica...	26

4.3	Propiedades de barrera.....	30
4.3.1	Permeabilidad al oxígeno.....	30
4.3.2	Permeabilidad al vapor de agua.....	37
4.4	Propiedades mecánicas.....	42
4.4.1	Módulo elástico.....	42
4.4.2	Elongación a la rotura.....	45
CAPÍTULO 5 Conclusiones.....		47
CAPÍTULO 6 Glosario y nomenclatura.....		48
6.1	Glosario de términos.....	48
6.2	Nomenclatura.....	48
CAPÍTULO 7 Bibliografía.....		49
CAPÍTULO 8 Anexos.....		53
Anexo A: Método del tiempo de retardo.....		53
Anexo B: Obtención de la permeabilidad.....		54
Anexo C: Curvas ensayo de tracción.....		55

Índice de tablas

Tabla 1: Propiedades de distintos materiales .	5
Tabla 2: Propiedades de polímeros utilizados en embalaje.	6
Tabla 3: Propiedades del Grafeno	8
Tabla 4: Proveedores de nanocompósitos para embalaje.	17
Tabla 5: Nanocompósitos preparados.	22
Tabla 6: Razón de aspecto calculada para cada nanopartícula.	33
Tabla 7: Glosario de términos utilizados.	48
Tabla 8: Nomenclatura utilizada.	48

Índice de figuras

Figura 1: Estructura de los polímeros.	3
Figura 2: Esquema de reacción por adición.....	3
Figura 3: Reacción general de condensación para poliamidas	4
Figura 4: Estructura de polímeros.....	4
Figura 5: Esquema de formación del Nylon 6.	6
Figura 6: Proceso de obtención del grafeno	8
Figura 7: Etapas de la permeación.	9
Figura 8: Volumen libre en matriz polimérica.....	10
Figura 9: Ilustración del camino tortuoso.	12
Figura 10: Probeta de ensayo de tracción..	13
Figura 11: Comportamiento del ensayo esfuerzo-deformación	14
Figura 12: Curva típica de ensayo de tracción-deformación.....	15
Figura 13: Imágenes TEM en escala de 0,5 μm de nanocompuestos	27
Figura 14: Imágenes TEM en escala de 0,2 μm de nanocompuestos	28
Figura 15: Adsorción de vapor de agua en poliamida.....	40
Figura 16: Curva típica de permeación y tiempo de retardo.	53

Índice de gráficos

Gráfico 1: Distribución porcentual del mercado de polímeros	1
Gráfico 2: Patrones de Difracción de Rayos X.....	26
Gráfico 3: Efecto de la carga de nanopartículas sobre la permeabilidad al oxígeno (PO ₂) de la policaprolactama.	31
Gráfico 4: Efecto de carga y morfología de nanopartículas sobre la permeabilidad al oxígeno en nanocompuestos de PA6-GO.....	34
Gráfico 5: Efecto de carga y morfología de nanopartículas sobre la permeabilidad al oxígeno en nanocompuestos de PA6-TrGO600°.....	35
Gráfico 6: Efecto de carga y morfología de nanopartículas sobre la permeabilidad al oxígeno en nanocompuestos de PA6-TrGO800°.....	36
Gráfico 7: Efecto de la carga de nanopartículas sobre la permeabilidad al vapor de agua (WVTR) de la policaprolactama	38
Gráfico 8: Efecto de carga y morfología de nanopartículas sobre la permeabilidad al vapor de agua en nanocompuestos de PA6-TrGO600°.....	41
Gráfico 9: Efecto de la carga de nanopartículas sobre el módulo elástico para nanocompuestos de PA6 con GO y TrGO600°.....	42
Gráfico 10: Efecto de la carga y morfología de nanopartículas sobre el módulo elástico para nanocompuestos de PA6-TrGO600° con ajuste de Halpin-Tsai.....	44
Gráfico 11: Efecto de la carga de nanopartículas en la elongación a la rotura para nanocompuestos de PA6 con GO y TrGO600°.....	45
Gráfico 12: Curva obtenida mediante el método de tiempo de retardo para PA6 con 5% p/p de TrGO 600°C.....	53
Gráfico 13: Sección estacionaria de curvas obtenidas en celda de permeación mediante método de tiempo de retardo para PA6 con 3% TrGO 600°C	54
Gráfico 14: Curva obtenida mediante el método de vaso seco para PA6 con 7% TrGO 800°C.....	55
Gráfico 15: Curvas experimentales de esfuerzo - deformación de los compósitos de PA6-GO.....	55
Gráfico 16: Curvas experimentales de esfuerzo - deformación para nanocompuestos de PA6-TrGO600°.....	56

CAPITULO 1 Introducción

La industria de los polímeros es una de las más importantes a nivel mundial, una de sus principales aplicaciones es el embalaje, que representa el 40% de éste. En el Gráfico 1 se presenta la distribución porcentual del mercado de los polímeros [1].

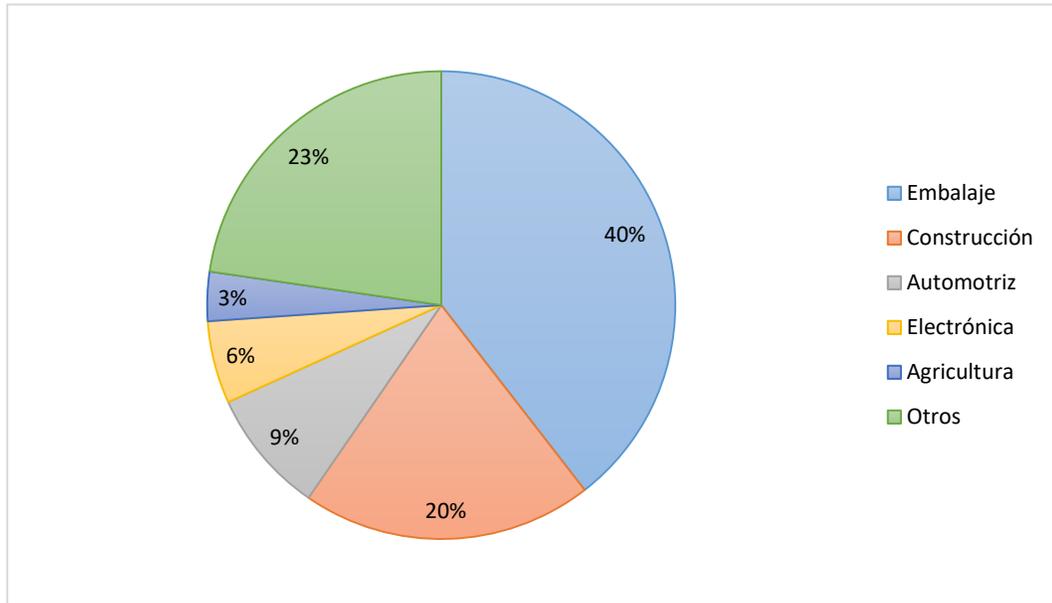


Gráfico 1: Distribución porcentual del mercado de polímeros [1].

El año 2013 el mercado de embalaje tenía un valor aproximado de \$500 billones de dólares, el 30% de la demanda estaba representada por Brasil, Rusia, India y China. Cerca del ~37% del mercado del embalaje correspondía a plásticos, tanto rígidos como flexibles, y era uno de los sectores con crecimiento más rápido, con una proyección de un 4% de crecimiento anual [2].

Para el año 2018 se espera que el mercado global de embalaje alcance los \$975 billones de dólares, siendo Asia el mayor consumidor para esa fecha con una representación de más de un 40% de la demanda global. Específicamente, se espera que el área de embalaje de alimentos, crezca, en promedio, un 3,4% anual para el año 2018, con lo que ese mercado tendrá un valor de \$284 billones de dólares [3].

La industria del embalaje tiene como objetivo llevar un producto hasta el consumidor final en óptimas condiciones, es decir, protegerlo y preservar sus características físicas, químicas, nutricionales y funcionales hasta su consumo. Considerando, a la vez, la minimización de costos asociados a la pérdida de producto y costos asociados a su transporte.

1.1 Propiedades claves para materiales de embalaje

Para evaluar un material para su uso en embalaje, hay ciertas propiedades claves que deben ser consideradas y que pueden marcar la diferencia en cuanto a su buen desempeño. A continuación, se describen las propiedades más relevantes [4].

- **Resistencia a la tracción y elongación:** la resistencia a la tracción es una propiedad que depende de la dirección, ambas propiedades son relevantes en las operaciones de formado, llenado y sellados del envase. Los films deben soportar

la tensión a la que son sometidos al formar un nuevo envase, sin deformarse ni romperse. Las bolsas o sacos, deben soportar el peso del producto que almacenarán y los films para envolver pallets deben tener la elongación requerida.

- **Resistencia a la rotura:** es relevante para embalajes flexibles, tanto en la formación del envase como para la manipulación del mismo, por ejemplo, la facilidad de abrir el envase para el cliente final.
- **Resistencia al impacto:** mide la resistencia el material cuando es sometido a un impacto inesperado, por ejemplo, una caída.
- **Fricción superficial:** indica la facilidad con la que un envase puede ser transportado a través de la línea de producción. También influye en la estabilidad de los pallets en el tránsito de los productos en la cadena de suministros.
- **Propiedades ópticas:** por ejemplo, la transparencia y el brillo del material influyen en la estética del envase. Si el producto es atractivo a la vista y no se ve afectado por la exposición a la luz, es más conveniente tener un material transparente para su embalaje.
- **Estabilidad química:** describe qué tan resistente es un material ante la exposición o contacto directo con algunos químicos, como solventes, aceites, ácidos o bases.
- **Propiedades de barrera:** tanto a la humedad como a diferentes gases, es importante que un material de embalaje sea poco permeable a éstos. Así, el envase funciona como un escudo para que el producto tenga una mayor vida útil.
- **Estabilidad térmica:** considerando la diversidad de aplicaciones que tienen los materiales de embalaje, es importante esta propiedad, pues el material debe ser estable ante las temperaturas a las que se vea expuesto.
- **Densidad:** toma importancia en cuanto al costo, los plásticos en general son livianos, lo cual es muy conveniente, pues se tiene mayor volumen o superficie por un menor peso. Esto influye, por ejemplo, al tener que trasladar un producto a otro país, abaratando los costos asociados a volumen y peso.

1.2 Polímeros

Un polímero es una macromolécula construida por la unión de unidades químicas simples, llamadas monómeros, éstos son la unidad repetitiva del polímero. En algunos casos la unión es lineal, en otros, es ramificada o entrecruzada, formando estructuras tridimensionales, como se presenta en la Figura 1.

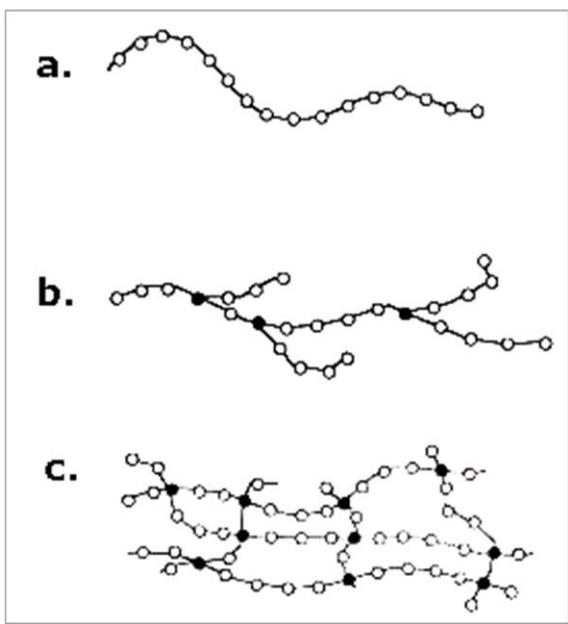


Figura 1: Estructura de los polímeros. (a) Polímero lineal. (b) Polímero ramificado. (c) Polímero entrecruzado.

Estos materiales pueden clasificarse como naturales o sintéticos, dependiendo de su origen. Los sintéticos están conformados por uno a tres monómeros diferentes, mientras que los naturales pueden llegar a tener estructuras mucho más complejas. Los polímeros sintéticos son los conocidos popularmente como plásticos, hoy en día presentan un gran interés desde el punto de vista comercial gracias a la gran variedad de aplicaciones que presentan, producto de la posibilidad de manejar sus propiedades.

Los polímeros pueden estar formados por sólo un tipo de monómero, llamados homopolímeros, también pueden estar formados por más de un monómero y en tal caso se les denomina copolímeros.

Para formar polímeros, los monómeros reaccionan entre sí mediante las reacciones de polimerización. Existen diferentes mecanismos para dichas reacciones, que se dividen en dos grandes grupos: reacciones de adición y de condensación [5].

Los polímeros de adición se forman por la unión sucesiva de monómeros que tienen uno o más enlaces dobles como es el caso representado en la Figura 2. El polímero resultante de una reacción de adición contiene todos los átomos de los monómeros iniciales.

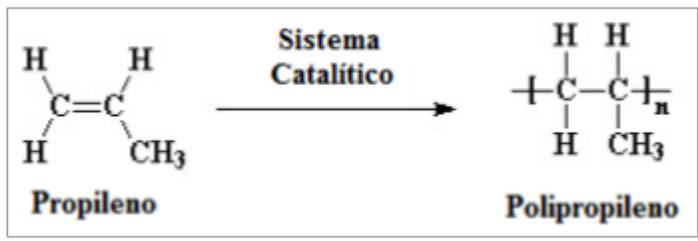


Figura 2: Esquema de reacción por adición [6].

Por otro lado, los polímeros de condensación se forman por dos o más tipos de monómeros y liberan una molécula pequeña, típicamente agua, cada vez que se agrega un nuevo monómero a la cadena. Los monómeros que participan de una reacción de condensación poseen dos o más grupos funcionales, por ejemplo, ácidos carboxílicos,

grupos aminos y alcoholes. En la Figura 3, se presenta un ejemplo de este tipo de polímeros, la poliamida 6.6, formada por una diamina y un diácido carboxílico.

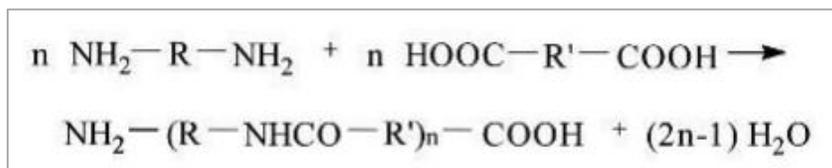


Figura 3: Reacción general de condensación para poliamidas [5].

Las propiedades y posibles aplicaciones de un polímero se ven determinadas por las características del o los monómeros que lo conforman, como su naturaleza química, masa molecular, estructura, morfología y propiedades físicas.

Un polímero puede ser cristalino, semicristalino o amorfo de acuerdo a su morfología. Las moléculas de un polímero cristalino (Figura 4 A) se encuentran ordenadas, formando cristales, esto lleva a que exista una menor movilidad en la estructura del polímero haciendo que éste sea rígido, tenga un alto punto de fusión, pero también una menor resistencia al impacto. Mientras que un polímero amorfo (Figura 4 B) posee cadenas con ramificaciones o grupos funcionales que no se pueden ordenar lo suficiente para formar cristales, esto provoca que el polímero amorfo sea menos rígido. Por último, los polímeros semicristalinos (Figura 4 C) son aquellos que poseen en su estructura regiones tanto cristalinas como amorfas, éstos polímeros pueden ser más o menos flexibles dependiendo del porcentaje de regiones cristalinas que posee [7].

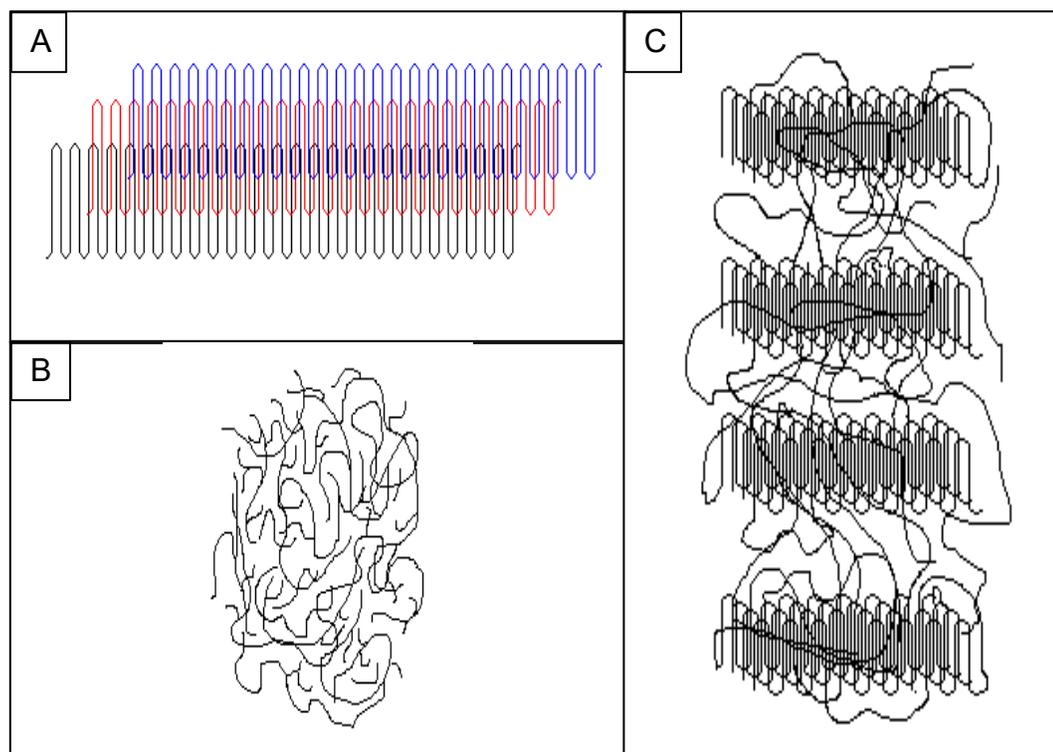


Figura 4: Estructura de polímeros. (A) Polímero cristalino. (B) Polímero Amorfo. (C) Polímero Semicristalino [7].

Dos de las propiedades más características de los polímeros son la temperatura de fusión (T_m) y la temperatura de transición vítrea (T_g). La temperatura de fusión es una propiedad de los polímeros cristalinos, y corresponde a la temperatura a la cual el polímero pasa de fase sólida a líquida, entonces cuando el material está sobre su T_m se encuentra en estado líquido y cuando está bajo esa temperatura está en estado sólido [8]. Por otro lado, la temperatura de transición vítrea es una propiedad de los polímeros amorfos y es la temperatura a la cual la porción amorfa del polímero se encuentra en estado fundido, entonces cuando un polímero se encuentra bajo su T_g está en estado vítreo y son más frágiles y rígidos, mientras que cuando se encuentra sobre ella, es más blando y flexible [9].

Existe un amplio espectro de polímeros con diversas propiedades y aplicaciones, esto debido a las diferencias que existen en cuanto a composición y estructura. Se destacan de otros materiales gracias a sus propiedades físicas, facilidad de procesamiento, versatilidad y bajo costo, para ilustrar lo anterior, en la Tabla 1 se pueden apreciar algunos de los materiales más notables y sus propiedades.

Tabla 1: Propiedades de distintos materiales [9-18].

Material	Densidad [$\frac{g}{cm^3}$]	Módulo de Young [GPa]	Conducción térmica [$\frac{W}{m \cdot K}$]	Temperatura de transición vítrea °C	Temperatura de fusión °C
Polietileno (PE)	0,9 – 1,4	0,18 – 1,6	0,42 – 0,51	–78	100
Polipropileno (PP)	0,9 – 1,24	1,4	0,1 – 0,22	–10	173
Nylon 6.6 (PA6.6)	1,15	2 – 3,6	0,25	50	255
Nylon 6 (PA6)	1,23	2,3 – 2,5	0,24 – 0,28	47	220
Acero	7,7 – 8	205	16	–	1.510
Aluminio	2,7	69	205	–	660

1.2.1 Polímeros utilizados en embalaje

Debido al amplio rango de valores que presentan sus propiedades, poco peso, bajo costo, alta capacidad de procesamiento y buenas propiedades mecánicas, los polímeros han reemplazado a materiales convencionales en una serie de aplicaciones y en la actualidad son ampliamente utilizados. Como se mencionó anteriormente, su principal aplicación es la industria del embalaje y dentro de ella, el embalaje para preservar alimentos.

Los polímeros que más se utilizan son el polietilentereftalato (PET), polipropileno (PP), polietileno (PE), poliestireno (PS) y las poliamidas (PA) [1].

Las poliamidas son polímeros polares obtenidos vía proceso de condensación a partir de diaminas y diácidos y son llamadas de acuerdo al número de átomos de carbono en estos compuestos, por ejemplo, cada unidad repetitiva de la poliamida 6.6 de la Figura 3, tiene dos extensiones de átomos de carbono, con una longitud de seis átomos de carbono.

porque las fases que los componen son reconocibles. La concentración de la fase dispersa es alta, alcanzando valores del 40% [21].

Entonces, un nanocompósito polimérico consiste en la adición de nanopartículas a una matriz polimérica para generar un cambio en sus propiedades gracias a la interacción entre el polímero y la nanopartícula [22].

Este tipo de materiales constituyen una opción para mejorar las propiedades tanto de permeabilidad como mecánicas de los polímeros utilizados en embalaje y de esta manera, disminuir la cantidad de material que se utiliza para embalar cierto producto, es decir, en vez de utilizar un embalaje multicapa, se podría utilizar un solo material con mejores propiedades, generando así, una disminución en los costos. Y también significa un ahorro con respecto a los compósitos, pues la fase dispersa en este caso son nanopartículas que, con una concentración muy pequeña (<10%) generan grandes cambios en las propiedades del material.

Un concepto importante a considerar en los nanocompósitos es la razón de aspecto (α), que dependiendo de la geometría de la nanopartícula se puede expresar mediante diferentes expresiones matemáticas. En el caso de las nanoláminas, la razón de aspecto puede ser la relación entre el área superficial y las dimensiones de las nanopartículas en un nanocompósito, que viene dada por la Ecuación 1 o simplemente el cociente entre largo y ancho de la nanopartícula, como indica la Ecuación 2 [23].

$$\alpha = 2 \cdot \left(\frac{(w + l)/2}{t} \right) \quad 1$$

$$\alpha = \frac{l}{w} \quad 2$$

dónde w es el ancho de la nanopartícula, l es largo y t es el espesor.

Conocer el valor de la razón de aspecto de una nanopartícula entrega información sobre el efecto que ésta tendrá al adicionarse a una matriz sobre sus propiedades.

1.3.1 Nanopartículas

Existen diferentes tipos de nanopartículas que se pueden usar como relleno en un nanocompósito, éstas se clasifican por el número de dimensiones que posee en la escala nanométrica:

- **Nanopartículas de dimensión cero:** aquí se encuentran las nanoesferas, en las cuales, las tres dimensiones están en régimen nanométrico.
- **Nanopartículas de una dimensión:** corresponde a los nanoalambres y nanotubos, que tienen longitud variable y sólo dos de sus dimensiones están en régimen nanométrico.
- **Nanopartículas de dos dimensiones:** como el caso del grafeno y las nanoarcillas. Tienen áreas de tamaño indefinido y mantienen su espesor entre un átomo y 100 nm.
- **Nanopartículas de tres dimensiones:** como los policristales, que son sólidos tridimensionales formados por unidades nanométricas.

1.3.1.1 Grafeno

El grafeno es una estructura del carbono que consiste en una monocapa exfoliada a partir del grafito. Debido a sus excelentes propiedades mecánicas y de barrera, el grafeno ha generado gran interés y se ha transformado en uno de los materiales más ampliamente investigados en el último tiempo. Una nanolámina cristalina de grafeno, sin fallas no sólo tiene buenas propiedades mecánicas y alta transparencia, sino que también es impermeable a los gases [24,25].

Tabla 3: Propiedades del Grafeno [25].

Propiedad del Grafeno	Valor
Módulo de Young [TPa]	1
Conductividad térmica $\left[\frac{W}{m \cdot K}\right]$	5.300
Área superficial $\left[\frac{m^2}{g}\right]$	2.630

El grafeno se puede obtener a partir de diferentes métodos, sin embargo, el más ampliamente utilizado y que tiene potencial para ser llevado a escala comercial es la exfoliación y reducción del grafito oxidado. Éste generalmente se produce mediante el proceso de Hummers, donde el grafito es oxidado usando $KMnO_4$ y $NaNO_3$ en presencia de ácido sulfúrico como se describe más adelante [26]. Este grafito oxidado (GO) luego es reducido a altas temperaturas, para obtener óxido de grafito térmicamente reducido (TrGO) de manera de disminuir el grado de funcionalización de él [24]. La Figura 6 presenta el proceso de obtención de grafeno, en ella se observa el alto grado de funcionalización que poseen tanto el GO como el TrGO y que pueden significar una alta interacción con polímeros polares.

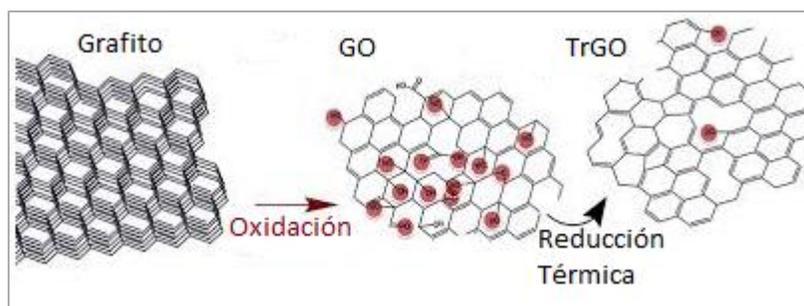


Figura 6: Proceso de obtención del grafeno [27].

1.3.2 Preparación de nanocompuestos

Para producir un nanocompuesto polimérico existen diferentes métodos, los tres procesos más usados serán descritos a continuación [28-30]:

- **Polimerización *in-situ*:** método que consiste en las nanopartículas están dispersas con el monómero en un medio donde sea soluble y luego la mezcla es polimerizada. Las cadenas del polímero se forman entre las nanopartículas logrando un alto grado de dispersión. Este proceso tiene dificultades al llevarse a gran escala.
- **Mezcla en solución:** las nanopartículas y el monómero están disueltos en un solvente y son agitados para obtener una mezcla. Luego se extrae el solvente para

formar el nanocompósito. Si bien es un proceso sencillo, la principal dificultad está en separar el solvente del producto final.

- **Mezcla en estado fundido:** las nanopartículas son agregadas a la matriz polimérica en estado fundido y son mezclados mediante sistemas de agitación en una cámara a una temperatura, 20°C o 30°C sobre el punto de fusión. Esta técnica es recomendada por su fácil escalamiento a la industria.

1.4 Propiedades mecánicas y de barrera en compuestos poliméricos

Las propiedades de un material, en este caso de un nanocompósito, son relevantes según el uso que se le quiera dar. Para la industria del embalaje se necesitan materiales con baja permeabilidad a gases y vapor de agua, para asegurar la conservación de los productos envasados. Además, para una película, es necesario tener un material flexible, que no sufra daños o roturas debidas a su manipulación y transporte y que, al fin y al cabo, permitan su viabilidad como material de embalaje.

1.4.1 Permeabilidad en compuestos poliméricos

La permeabilidad es el proceso en que un fluido, denominado permeante, atraviesa un material sólido, producto de diferencias de presión o concentración. La resistencia de un material a la permeación, son las propiedades de barrera.

La permeación se puede modelar como un proceso de tres etapas de transferencia de masa, como se muestra en la Figura 7 y que se describen a continuación [31]:

1. Adsorción de las moléculas permeantes sobre la superficie sólida.
2. Difusión de las moléculas adsorbidas a través del material.
3. Desorción, las moléculas abandonan la superficie desorbiéndose.

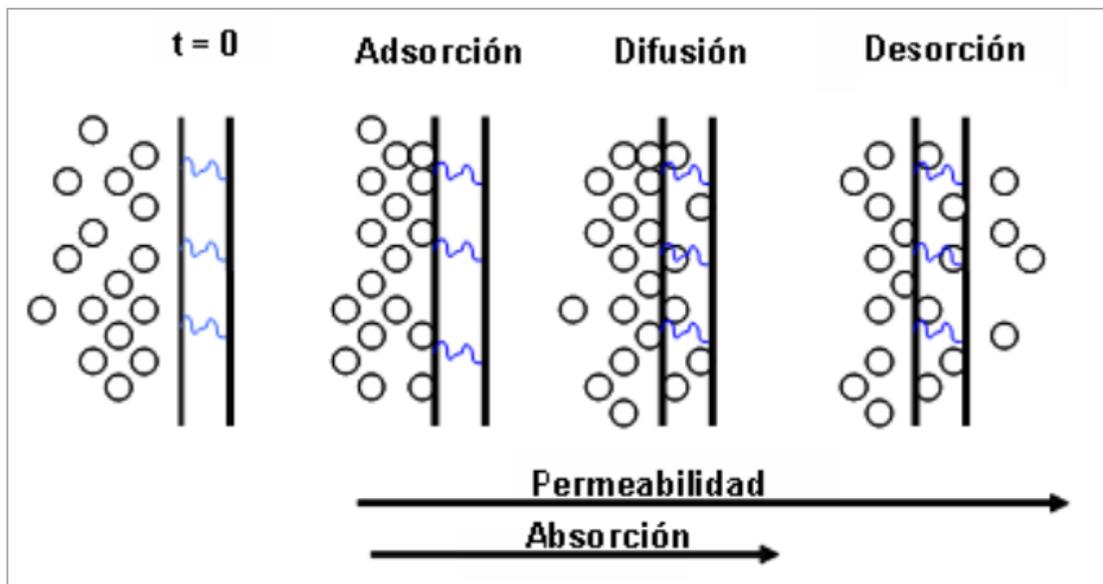


Figura 7: Etapas de la permeación.

El proceso de permeabilidad a través de una matriz polimérica abarca los tres fenómenos mencionados anteriormente, la etapa limitante de la transferencia de masa es la difusión (es la etapa más lenta), por lo que controla el proceso global [32].

El buen desempeño de un material como barrera para los gases es determinado principalmente por tres factores: las propiedades del material de relleno (resistencia a la difusión del gas, razón de aspecto y fracción volumétrica); la propiedad de barrera intrínseca de la matriz polimérica; y la dispersión del relleno (aglomeración, volumen libre generado y orientación de las nanoláminas del relleno) [24].

1.4.1.1 Teoría de volumen libre

El volumen libre se genera a partir de los espacios vacíos que quedan entre las cadenas poliméricas debido al movimiento de ellas generado por la oscilación térmica, como se puede observar en los óvalos rojos de la Figura 8. La ubicación al interior de la matriz polimérica del volumen libre, no es fija, pues cuando ocurre un cambio de temperatura, este puede hacerse mayor, menor o cambiar de posición [33].

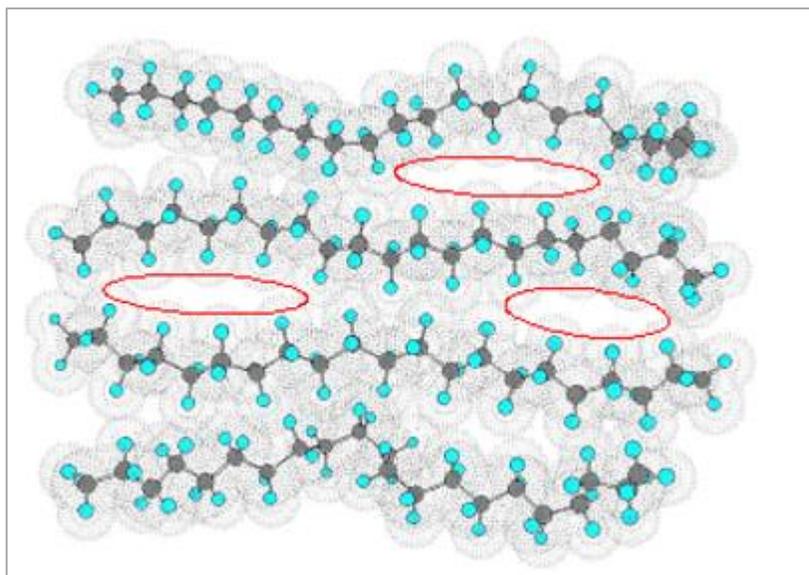


Figura 8: Volumen libre en matriz polimérica [33].

A menor cantidad de volumen libre, menor será la transmisión de un gas a través de la matriz, porque si el tamaño de la partícula de gas es mayor al volumen libre del material, más difícil será la difusión. La difusión del gas también se ve favorecida cuando las uniones intermoleculares de la matriz son más débiles, pues, en ese caso, la movilidad de las cadenas es mayor y se podría generar mayor volumen libre [33].

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. 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. La adsorción depende principalmente de factores termodinámicos, como son el grado de interacción membrana-gas 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 [34].

1.4.1.2 Propiedades que influyen en la permeabilidad

La permeabilidad de un material se puede ver afectada por las propiedades del mismo, del permeante y del ambiente. A continuación, se describen los factores que afectan la permeabilidad de los polímeros [35].

- **Estructura química:** la composición química de una matriz polimérica influye fuertemente en la difusión de pequeñas moléculas a través de la matriz. Los polímeros polares, como las poliamidas, tienen gran afinidad con moléculas polares, como el agua, esto gracias a la existencia de grupos funcionales y ramificaciones que poseen. Por lo mismo, en conjunto con el volumen libre intrínseco a una matriz polimérica, pueden tener una influencia sobre la permeabilidad del material, generando caminos favorables para las moléculas y, por consiguiente, aumentando la permeabilidad. Mientras que los polímeros apolares, como el polipropileno, tienen una interacción considerablemente menor.
- **Cristalinidad:** las estructuras cristalinas se caracterizan por tener un menor porcentaje de volumen libre, por lo que mientras más cristalino sea el material, más impermeable será.
- **Orientación molecular:** cuando un polímero es procesado mediante un método que produce una orientación molecular preferente (extrusión, inyección, entre otros) el volumen libre que se genere será diferente del que se genere en un polímero con orientación molecular aleatoria. Si un polímero es semicristalino, la orientación puede generar mayor cristalinidad y, consecuentemente, menor volumen libre y mejores propiedades de barrera.
- **Fracción volumétrica de vacíos:** los vacíos, al igual que los poros, son producto de la generación de defectos durante el procesamiento del material, aunque también pueden generarse durante el uso del mismo (por ejemplo, por estrés del material o exposición a químicos). Mientras mayor sea la fracción volumétrica de vacíos, mayor será la permeabilidad del material, debido a la generación de canales preferentes para la difusión del gas.
- **Porosidad:** los poros son sitios donde las moléculas pueden ser absorbidas con mayor facilidad que en el polímero sólido. Un alto nivel de porosidad aumentará la permeabilidad del material, más aún, si los poros están conectados, se generarán canales preferentes para la difusión del gas, aumentando dramáticamente la permeabilidad del polímero.
- **Temperatura:** mientras la temperatura aumenta, la movilidad de las cadenas que conforman al polímero aumenta, generando expansión térmica y una menor densidad, por lo cual, el volumen libre del sistema aumenta, llevando a una mayor permeabilidad.
- **Propiedades del permeante:** el tamaño de la molécula y la afinidad con la matriz afectan la difusión a través de ésta. Dependiendo de la polaridad de él, también puede verse afectada la adsorción, ya que, si existe un alto grado de interacción entre la matriz y el permeante, se puede ver favorecido el proceso de permeación.
- **Humedad relativa:** la exposición a la humedad puede favorecer el proceso de permeación a través de un material. En especial en polímero con alta

afinidad por el agua, ya que el vapor de agua acelera la difusión de gases y vapores en dichos polímeros actuando como agente plastificante incrementando la movilidad molecular y, consecuentemente, aumentando el espacio entre cadenas, facilitando la permeación.

1.4.2 Permeabilidad en nanocompuestos

La adición de nanopartículas a un material puede afectar las propiedades de barrera del mismo, haciendo que el proceso de difusión sea más lento, pues el fluido deberá recorrer un camino más tortuoso a través del material, como lo ilustra la Figura 9.

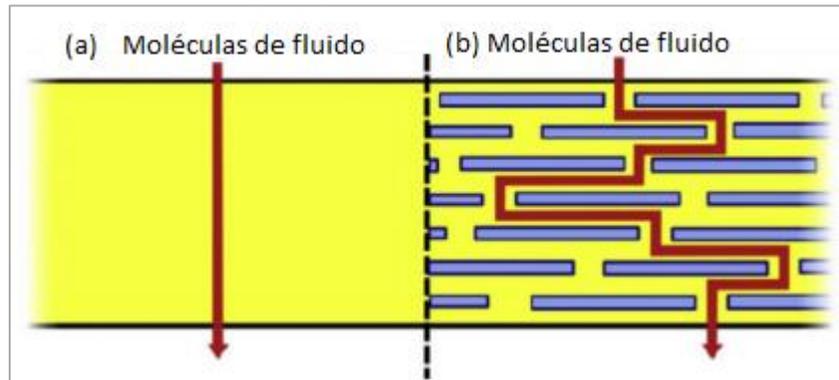


Figura 9: Ilustración del camino tortuoso. (a) Matriz sin adición de nanoláminas, el fluido difunde a través de la matriz perpendicular a ella. (b) Matriz con nanoláminas, el fluido debe navegar alrededor de las nanoláminas impermeables [24].

Nielsen desarrolló una explicación para el efecto descrito anteriormente, considerando partículas orientadas y con buen grado de dispersión en la matriz. Es así, que se tiene un modelo simple para describir la permeabilidad en estos materiales. Se definió la permeabilidad relativa (k), como la razón entre la permeabilidad del compuesto y la matriz, y un factor de tortuosidad (τ), dados por [24]:

$$\tau = 1 + \frac{\alpha}{2}\phi \quad 3$$

$$k = \frac{1 - \phi}{\tau} = \left(\frac{1 + \frac{\alpha}{2}\phi}{1 - \phi} \right)^{-1} \quad 4$$

dónde ϕ es la fracción volumétrica de nanopartículas y α es la razón de aspecto del relleno (largo vs. ancho).

1.4.3 Propiedades mecánicas

Como ya se ha mencionado anteriormente, es importante, para su uso en embalaje, que los nanocompuestos conserven buenas propiedades mecánicas, ya que, asegurar la integridad del material, que no sufra daños o roturas por su uso, es de vital importancia para preservar los productos a envasar [4].

Para evaluar las propiedades mecánicas de un material existen distintos ensayos, de compresión, cizalladura, torsión y, el que se utiliza en este trabajo, de tracción [36]. El ensayo de tracción, también conocido como de esfuerzo-deformación, consiste en

someter una probeta del material a estudiar a un esfuerzo que deforme la probeta hasta la rotura, la Figura 10 presenta un esquema de una probeta sometida al ensayo de tracción.

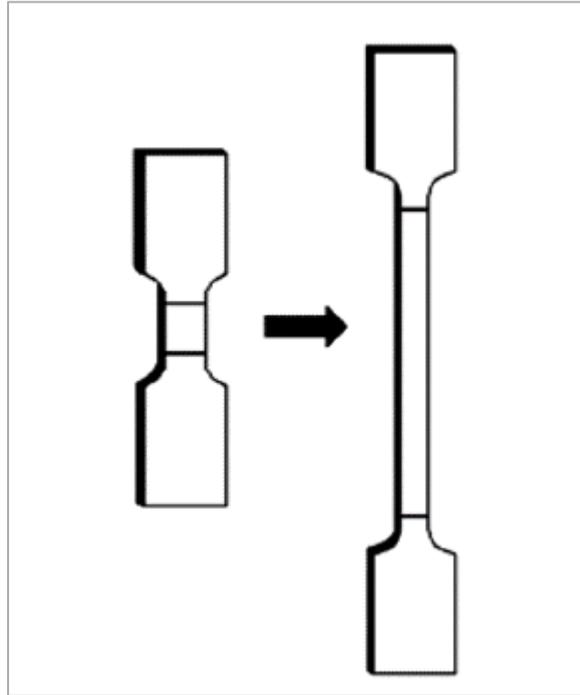


Figura 10: Probeta de ensayo de tracción. Izquierda: probeta antes de la deformación. Derecha: Probeta después de la deformación y antes de la rotura [37].

Los polímeros son materiales de naturaleza viscoelástica, al ser sometidos a una fuerza externa no se deforman instantáneamente, incluso tienen la capacidad, hasta cierto punto, de regresar a su estado original. Mientras sea capaz de volver a ese estado original, la deformación que sufre es elástica. Ahora bien, si se continúa ejerciendo la fuerza externa, la deformación puede volverse permanente y es llamada deformación plástica. Entonces, los materiales poliméricos pueden clasificarse en tres tipos de acuerdo a sus propiedades mecánicas, la Figura 11 presenta las curvas de esfuerzo-deformación típicas para cada uno de ellos.

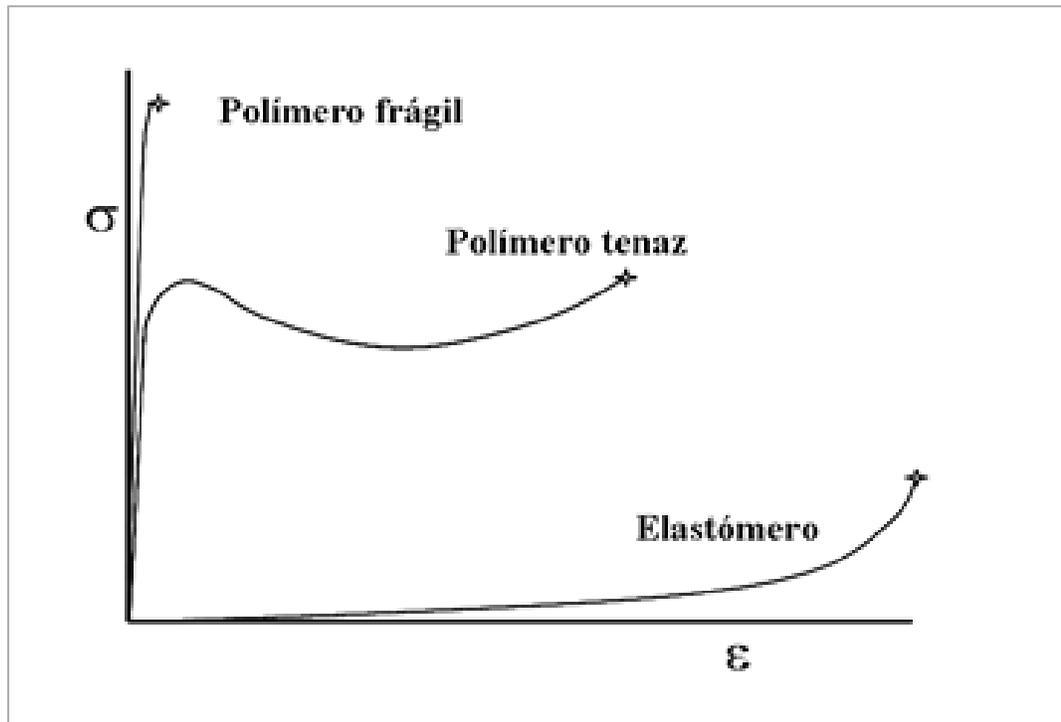


Figura 11: Comportamiento del ensayo esfuerzo-deformación [38].

Los polímeros frágiles, son polímeros que tienen una temperatura de transición vítrea (T_g) superiores a la temperatura ambiente, éstos son capaces de soportar una gran fuerza antes de romperse, pero una pequeña deformación, es decir, son resistentes y rígidos. Los polímeros tenaces, tienen una alta cristalinidad, por lo tanto, son materiales rígidos, pero no son capaces de soportar grandes fuerzas sin deformarse definitivamente. Por último, los elastómeros son materiales dúctiles a temperatura ambiente, debido a que su T_g se encuentra a temperaturas menores a la temperatura ambiente, cuando estos materiales dejan de ser sometidos a una fuerza externa, tienen la capacidad de regresar, total o parcialmente a sus dimensiones originales [39].

Las propiedades mecánicas que toman mayor importancia, son el módulo de Young y la deformación a la rotura. Ambas propiedades se pueden cuantificar a partir de un ensayo de esfuerzo (σ)-deformación (ϵ). La Figura 12 presenta la curva típica de un ensayo de tracción-deformación.

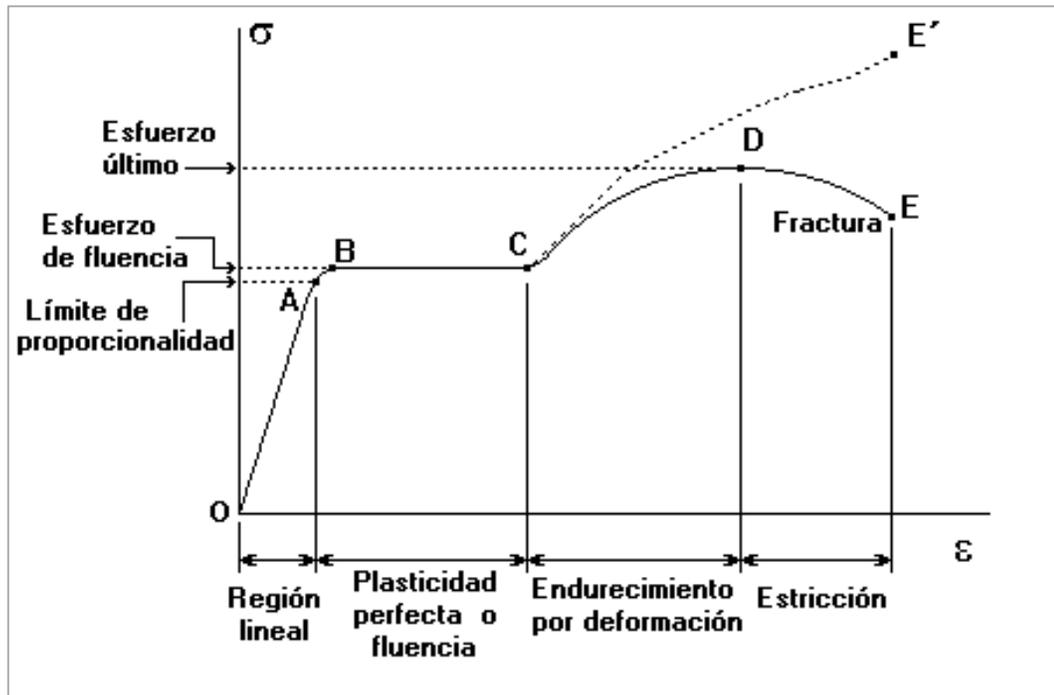


Figura 12: Curva típica de ensayo de tracción-deformación.

1.4.3.1 Módulo de elasticidad o de Young

El módulo de elasticidad o de Young indica la rigidez del material, es la fuerza que se debe ejercer para deformar elásticamente un material en una unidad de longitud por unidad de área transversal y corresponde a la región lineal de la curva tracción-deformación. Mientras mayor sea el valor del módulo de elasticidad, más rígido será el material.

El módulo de Young se representa por la constante E que se obtiene a partir de la Ecuación 5 [40].

$$\frac{F}{S} = E \left(\frac{l - l_0}{l} \right) \quad 5$$

dónde F es la fuerza aplicada sobre el material, S es el área transversal, l_0 es la longitud inicial y l es la longitud final. La Ecuación 5 se puede generalizar como sigue:

$$E = \frac{\sigma_x}{\varepsilon_x} \quad 6$$

dónde σ_x es el esfuerzo aplicado y ε_x la deformación total.

Se ha observado que la incorporación de nanopartículas a una matriz polimérica resulta en el aumento del módulo de Young, produciendo materiales más rígidos [41]. Se han desarrollado modelos matemáticos para cuantificar el efecto que tiene sobre la matriz la concentración de nanopartículas, un ejemplo de esto es el modelo de Halpin y Tsai [42] para predecir la rigidez de un compuesto en función de la razón de aspecto, el modelo está dado por la Ecuación 7.

$$\frac{E_c}{E_m} = \frac{1 + 2 \cdot \alpha \cdot \eta \cdot \phi}{1 - \eta \cdot \phi} \quad 7$$

dónde E_c y E_m son el módulo de Young del compuesto y de la matriz respectivamente, α es la razón de aspecto, ϕ es la fracción volumétrica del relleno y η está dado por:

$$\eta = \frac{\frac{E_f}{E_m} - 1}{\frac{E_f}{E_m} + 2 \cdot \alpha} \quad 8$$

dónde E_f es el módulo de Young de las nanopartículas.

1.4.3.2 Deformación a la rotura

La deformación a la rotura es la máxima deformación que alcanza el material antes de romperse. Corresponde al punto E de la curva de la Figura 12. Cuando un material es sometido a una fuerza externa, sus moléculas comienzan a reordenarse hasta cierto punto, que es cuando el material se fractura.

Cuando se incorporan nanopartículas a una matriz polimérica, la máxima deformación que puede alcanzar el material se ve disminuida [41], pues la presencia de las nanopartículas provoca que el reordenamiento sea más restringido.

1.5 Antecedentes

Debido a sus excelentes propiedades el grafeno ha acaparado la atención de equipos de investigación en varias partes del mundo, en marzo de 2017 se desarrolló en Barcelona la conferencia *Graphene 2017* donde se presentaron diferentes aplicaciones del grafeno, tanto en el ámbito de la electrónica (pantallas táctiles), la medicina (biosensores para controlar parámetros biométricos y prótesis que responden a estímulos nerviosos), sensores de contaminación, materiales altamente resistentes al impacto, entre otros [43]. Si bien los estudios se han enfocado en sus propiedades eléctricas, en los últimos años se han enfocado en sus propiedades de barrera.

1.5.1 Nanocompuestos en embalaje de alimentos

La utilización de nanocompuestos para embalaje de alimentos se ha estudiado para diferentes nanopartículas, con especial énfasis en arcillas. Específicamente, se ha observado una mejora en las propiedades mecánicas y de barrera de diferentes polímeros cuando se incorporan, incluso pequeñas cantidades (<2% v/v) de nanoláminas de arcilla [41]. Éstas crean una estructura laberíntica para los gases (como el O₂ y vapor de agua), provocando un aumento en la tortuosidad y consecuentemente una disminución de la permeabilidad a esos gases.

En 1990 *Toyota Central R&D Laboratories* desarrolló y divulgó tecnologías de obtención de una nanoestructura de poliamida con arcilla montmorilonita (4% p/p) que generaba mejoras significativas en las propiedades mecánicas, de barrera y de resistencia térmica con respecto al polímero puro. Esta tecnología fue patentada y se empezó a utilizar en los autos fabricados por *Toyota* el año 1995. Las empresas *Nanocor* y *Bayer AG*, entre otras, utilizan esta tecnología para producir nanocompuestos para

diferentes aplicaciones, como embalaje de bebidas, productos sensibles a oxidación y en la industria automotriz principalmente [44]. La Tabla 4 presenta algunos de los actuales proveedores de nanocompuestos de polímeros para embalaje.

Tabla 4: Proveedores de nanocompuestos para embalaje [44].

Proveedor (Nombre comercial)	Matriz polimérica	Nanopartícula	Mercado – Objetivo
Bayer AG (Durethan LPDU)	Poliamida 6	Arcilla organofílica	Filmes – barrera de gases.
Clariant	Polipropileno	Arcilla organofílica	Embalaje.
Honeywell (Aegis)	Poliamida 6	Arcilla organofílica	Embalaje y films de barrera de gases para aplicaciones en general.
Nanocor (Nanomer) (Imperm)	Poliamida 6 Polipropileno Poliamida MXD6	Arcilla organofílica	Embalaje, barrera de gases, moldeo de piezas, embalaje para cerveza.

Se ha estudiado el efecto de la morfología de las nanopartículas que se incorporan a un compuesto de policaprolactama, encontrando que las nanoesferas tienen poco efecto cuando la intención es disminuir la permeabilidad del material, pues no constituyen un aumento en la tortuosidad. Lo mismo ocurre para nanotubos, se ha establecido que existe una mala interacción de éstos con la matriz debido a su baja funcionalización, lo cual imposibilita un análisis comparativo [45].

Se ha reportado que las propiedades de barrera de nanoláminas de grafeno son aproximadamente 25 – 130 veces superiores a las de las arcillas usadas como relleno en nanocompuestos en bajas concentraciones [46]. Estructura de grafeno completamente exfoliadas y con buena dispersión en la matriz polimérica pueden maximizar las propiedades de barrera de los nanocompuestos poliméricos [25].

El artículo *Gas barrier performance of Graphene/polymer nanocomposites* (Cui, et al) publicado el año 2016 en la revista *Carbon* da cuenta de una gran cantidad de investigaciones que se han hecho entorno al uso de estructuras del grafeno como relleno para matrices poliméricas y su efecto en las propiedades de barrera de éstas. Mostrando resultados para diferentes polímeros con distintos métodos de preparación, rellenos y gases permeantes. Para cada matriz polimérica y nanopartícula, se observó una considerable disminución en la permeabilidad, y, en particular, se observó una disminución del ~47% para el Nylon 11 y 12 con una carga de 0,3% p/p de grafeno funcionalizado preparado mediante la técnica de mezcla en estado fundido. El Nylon 11 y 12 se utilizan en el rubro industrial desde la industria automotriz hasta la fabricación de cañerías para petróleo, como también cañerías submarinas para la producción de aceite [24,47]. Hasta ahora, no se ha investigado el efecto de las estructuras del grafeno, como el GO y TrGO, en las propiedades de barrera de la policaprolactama, que es la más ampliamente utilizada en embalaje de alimentos.

Teóricamente la orientación de las nanoláminas, así como también la aglomeración de éstas, también debe influenciar el desempeño de un material como

barrera, postulándose que, si la orientación es perpendicular a la dirección del fluido, menos permeable será el material. Existen métodos de preparación de los compósitos que permiten tener una mayor dispersión de las láminas, sin embargo, son métodos que aún existen sólo a escala de laboratorio [24].

1.6 Motivación

El 70% de los plásticos de embalaje es usado en comidas y bebidas, el porcentaje restante se utiliza para almacenar químicos, productos farmacéuticos, cosméticos entre otros usos, además de productos para industrias como films y bolsas [40].

Chile es un país exportador de frutas, verduras y carnes, entre otros productos, cuyos destinos son países de los cinco continentes. Exportar productos del área alimenticia requiere de materiales que preserven sus características físicas, químicas, biológicas y nutricionales y que, además, soporten el estrés asociado al transporte, es decir, que tengan propiedades mecánicas y fisicoquímicas que les permitan cumplir su propósito.

El nivel de exportaciones que ha tenido el país en dicha área, ha ido en aumento a lo largo del tiempo [48], lo cual significa un aumento en el requerimiento de materiales para embalaje y la necesidad de preservar alimentos.

En Chile ya se han estudiado maneras y materiales para mejorar la preservación de alimentos, a través del embalaje. Por ejemplo, se ha estudiado cómo inhibir hongos que pudren las frutas cuando son trasladadas modificando los componentes que constituyen los envases de las mismas, con extractos naturales con acción anti fúngica [49].

También, se han interesado en la opción de utilizar tecnología de atmósfera controlada, donde el alimento (cerezas, kiwis, arándanos) se envasa alterando la composición de oxígeno y dióxido de carbono en el interior del envase. La atmósfera se mantiene gracias a la interacción de la respiración del producto con la permeabilidad del envase. Si bien, el controlar la atmósfera es de gran utilidad para preservar estos alimentos, hay factores que son muy relevantes para que esta técnica tenga total éxito, entre ellos están: la temperatura, el tamaño del envase y la permeabilidad del envase a los gases [50].

Este estudio se enfoca en estudiar el efecto sobre las propiedades mecánicas y de barrera que ejerce la incorporación de nanopartículas de grafeno en policaprolactama con diferentes grados de funcionalización, de manera tal de enfrentar el problema de preservación de alimentos envasados. Se busca corroborar que la incorporación de nanoláminas de GO y TrGO mejoren las propiedades de barrera del polímero, manteniendo en lo posible sus propiedades mecánicas.

1.7 Alcances y limitaciones

El estudio de la permeabilidad de oxígeno en nanocompósitos obtenidos a partir de grafeno y diferentes matrices poliméricas, pretende entregar resultados sobre las propiedades mecánicas y de barrera de nanocompósitos de GO/policaprolactama y TrGO/policaprolactama con distintos grados de funcionalización y distintas concentraciones para aplicaciones industriales. Los resultados tendrán validez sólo para las condiciones en que se preparen los materiales y pretenden entregar un acercamiento

al resultado que se obtendría en la escala industrial, sin embargo, no asegura que sean repetibles, dado que otros factores influirían en la producción industrial de los mismos, como el nivel de agitación de los equipos, entre otros, que en escala de laboratorio son más controlables.

Este estudio no tiene como objetivo manipular ni establecer relaciones respecto a la orientación de las nanoláminas en la matriz.

CAPÍTULO 2 Objetivos

2.1 Objetivo general

Desarrollar nanocompuestos poliméricos a base de policaprolactama/grafeno, con diferentes estados de funcionalización del grafeno, para poder controlar y determinar sus propiedades de barrera.

2.2 Objetivos específicos

- Sintetizar grafito oxidado (GO).
- Sintetizar GO térmicamente reducido (TrGO) a 600°C y 800°C.
- Caracterizar el GO, TrGO600° y TrGO800°.
- Preparar nanocompuestos de poliamida con diferentes concentraciones de GO, TrGO600° y TrGO800°.
- Caracterizar los nanocompuestos y evaluar sus propiedades mecánicas y de barrera.
- Comparar resultados con modelos matemáticos.

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, a su vez se describen los métodos empleados para estudiar sus propiedades.

3.1 Materiales

La matriz polimérica empleada para la preparación de los nanocompuestos corresponde a policaprolactama (PA6), fabricada por BASF y conocida con el nombre comercial de Ultramid B33 L. Tiene una densidad aproximada de 1.400 kg/m^3 , punto de fusión de 220°C y módulo de Young de 2.800 MPa [51,52].

El polvo de grafito extra puro (tamaño de partícula menor a 50 micrones), el ácido sulfúrico (H_2SO_4) con pureza del 98,08%, el permanganato de potasio (KMnO_4) con pureza del 99%, ácido clorhídrico (HCl) en concentración 32% y el nitrato de sodio (NaNO_3) con pureza del 99,5% fueron obtenidos de la empresa Merck (Alemania).

El peróxido de hidrógeno (H_2O_2) se compró a Kadus S.A.

3.2 Métodos

3.2.1 Producción de GO y TrGO

El óxido de grafito (GO) y del óxido de grafito térmicamente reducido (TrGO) fueron obtenidos mediante el proceso de oxidación del grafito en solución utilizando el método de Hummers-Offeman [53], seguido de un tratamiento térmico de reducción a alta temperatura.

3.2.1.1 Modificación del grafito

Se empleó el proceso de oxidación en solución de Hummers y Offeman para oxidar el grafito [53]. El primer paso, fue la oxidación del grafito con KMnO_4 y NaNO_3 en ácido sulfúrico concentrado. Esta oxidación se realizó usando 250ml de H_2SO_4 concentrado por 10g de grafito como medio de dispersión. A la dispersión agitada se le adicionó 5g de NaNO_3 y 30min después de agitación se enfrió a 0°C usando un baño frío. Después, 30g de KMnO_4 son dosificados durante 4h. Cuando la adición de KMnO_4 ha finalizado, la dispersión resultante se agitó a temperatura ambiente por 30min. La reacción es terminada vertiendo la dispersión dentro de 0,5L de agua y adicionando 450ml de H_2O_2 (5% p/p) hasta que el exceso de KMnO_4 es destruido. Después de 24h, el GO se separó por filtración y se lavó con HCl acuoso. Subsecuentemente, 48h después del lavado con ácido, el GO es lavado con agua. El GO purificado es secado en vacío a 110°C durante 10h.

Para obtener TrGO, el GO seco fue térmicamente reducido en atmósfera de nitrógeno mediante un rápido calentamiento del GO a $\sim 600^\circ\text{C}$ u $\sim 800^\circ\text{C}$, según se necesite durante 40s usando un reactor de cuarzo calentado en un horno de tubo vertical. El TrGO obtenido es como un polvo negro de muy baja densidad bulk. El choque térmico es el principal requerimiento para lograr la exfoliación del GO.

3.2.1.2 Caracterización

Para caracterizar las nanopartículas obtenidas se utilizó la técnica de difracción de rayos X (XRD, por sus siglas en inglés), se realizó en un difractómetro Siemens D-5000 con un sistema de difracción con detector de centelleo y geometría Bragg-Brentano que funciona con una fuente de radiación de $\text{CuK}\alpha_1$ filtrada con un monocromador de grafito ($\lambda=1,5406\text{\AA}$) a 40 kV y 30 mA en el rango 2θ de 2° - 80° a una tasa de barrido de $0,02^\circ/\text{s}$.

3.2.2 Nanocompuestos de PA/GO y PA/TrGO

Los nanocompuestos fueron preparados mediante la técnica de mezclado en estado fundido. Luego los materiales obtenidos se caracterizaron para evaluar la interacción de las nanopartículas con la matriz.

3.2.2.1 Preparación de nanocompuestos

Previo a la mezcla, la policaprolactama (descrita en la sección 3.1) es secada en una cámara de vacío a 80°C por 10h, asimismo las nanopartículas se secan en estufa a 60°C .

Se utilizó el método de mezcla en estado fundido en un mezclador discontinuo Brabender Plasti Corder de doble tornillo (capacidad 40cm^3), donde se añadieron todos los componentes a la cámara a 10 RPM por 4-5min, luego fueron mezclados mediante agitación mecánica generada por el doble tornillo de la cámara a 110 RPM durante 10 min, en presencia de un flujo constante de nitrógeno. Concluida esta etapa, el material fundido fue retirado y prensado en frío para solidificar la mezcla que luego fue peletizada para generar las muestras que fueron estudiadas.

La concentración de relleno varió como se muestra en la Tabla 5.

Tabla 5: Nanocompuestos preparados.

Nanocompuesto	Concentración de relleno [% p/p]			
PA/GO	3	5	7	—
PA/TrGO 600°C	3	5	7	10
PA/TrGO 800°C	3	5	7	10

3.2.2.2 Preparación de muestras para análisis

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 , con un pre contacto de 105s y prensado a 5000kPa por 105s más, en un molde de espesor adecuado: $0,2\text{mm}$ para ensayos de permeabilidad y 1mm para ensayos de tracción.

3.2.3 Caracterización y estudio de propiedades

Para a caracterización y estudio de las propiedades de los nanocompuestos poliméricos preparados se requirieron diversos ensayos que a continuación son descritos.

3.2.3.1 Microscopía de transmisión electrónica (TEM)

Para determinar cualitativamente el grado de dispersión de las nanoláminas de grafeno en la matriz polimérica se tomaron imágenes mediante microscopía de transmisión electrónica, utilizando un microscopio “JOEL JEM 1200ExII” operado a 80kV. Este equipo pertenece a la Universidad Federal Rio Grande do Sul, Brasil.

3.2.3.2 Permeabilidad al oxígeno

Para determinar las propiedades de barrera al oxígeno de los nanocompuestos poliméricos preparados se utilizó el método del “*tiempo de retardo*” (*Time Lag* [54]), con oxígeno puro como gas permeante. Este método consiste en medir la variación de presión y no la variación de concentración, por la complejidad que tiene medir esta última, el modelo calcula la permeabilidad como se muestra en la siguiente ecuación:

$$k = \left(\frac{v_c \cdot d}{A \cdot R \cdot T \cdot p_0} \right) \left(\frac{\partial p(t)}{\partial t} \right) \quad 9$$

dónde v_c es el volumen de la cámara de baja presión, d es el espesor de la muestra, A corresponde al área efectiva de la muestra, R a la constante universal de los gases, T es la temperatura, p_0 la presión inicial en la cámara de alta presión y $\left(\frac{\partial p(t)}{\partial t} \right)$ es la pendiente del gráfico en estado de flujo estacionario.

En los Anexos A y B se detallan el procedimiento seguido.

3.2.3.3 Permeabilidad al vapor de agua

Para evaluar la permeabilidad al vapor de agua de los compuestos preparados se utilizó el método del “Vaso Seco” (*Dry Cup Method* [55]). Éste consiste en cubrir un recipiente sellado herméticamente con una película del material en estudio. Al interior del recipiente se agregaron aproximadamente 2g de pentóxido de fósforo como agente desecante. El conjunto se ingresó a una cámara acrílica cerrada con una humedad relativa del 99,9% y una temperatura que varía entre los 25°C y 30°C. Utilizando una balanza analítica se mide la masa total del recipiente por un período de dos semanas. El aumento de la masa de cada recipiente corresponde al vapor de agua que ha permeado a través de la película de nanocompuesto y que fue absorbido por el agente desecante. Con esto se construye un gráfico de aumento relativo de la masa en función del tiempo y se calcula la pendiente. Mediante la siguiente ecuación se calcula la permeabilidad al vapor de agua (WVTR):

$$WVTR = \frac{d}{A \cdot p_{sat} \cdot HR} \left(\frac{dm}{dt} \right) \quad 10$$

dónde 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 antes mencionado.

En el Anexo B se encuentra descrito el procedimiento seguido para procesar los datos.

3.2.3.4 *Ensayo de tracción deformación*

Las propiedades mecánicas de los nanocompuestos se determinaron mediante ensayos de tracción-deformación, con un dinamómetro HP Instron D-500, a una velocidad de deformación de 50mm/min a temperatura ambiente. Las muestras fueron preparadas cortando probetas de ensayo de una placa 1mm de espesor utilizando un molde de acero según la norma ASTM D638 [56].

CAPÍTULO 4 Resultados y Discusiones

Los nanocompuestos fueron preparados utilizando policaprolactama (PA6) y las nanopartículas de grafeno preparadas (GO, TrGO600°, TrGO800°), con cargas máxicas de 3%, 5%, 7% y 10% mediante el método de mezcla en estado fundido. En esta sección, se incluyen los resultados de la caracterización de materiales y del estudio de las propiedades de barrera y mecánicas de los nanocompuestos.

4.1 Caracterización nanopartículas

La caracterización de las nanopartículas de GO, TrGO600 y TrGO800 se hizo a través de difracción de rayos x (DRX), que permite detectar la distancia interlamina para cada nanopartícula y permite determinar el grado de exfoliación del TrGO. El Gráfico 2 muestra los patrones de difracción del grafito y los tres tipos de nanopartículas utilizadas en este estudio.

Para analizar los patrones de difracción se utilizaron las ecuaciones de Bragg (Ecuación 11) y de Scherrer (Ecuación 12) para distancia interlamina (d) y tamaño de cristal (L), respectivamente. Además, se utilizó el ajuste hecho por Kaniyoor et al (Ecuación 13), para calcular el número de láminas (N) para cada partícula [57].

$$2d\sin\theta = n\lambda \quad 11$$

$$L = \frac{K\lambda}{\beta\cos\theta} \quad 12$$

$$N \sim \frac{L}{d + 1} \quad 13$$

dónde θ es el ángulo de los rayos incidentes y los planos de dispersión, λ es la longitud de onda de los rayos X, n es un número entero, K es un factor de forma igual a 0,9 y β es el ensanchamiento medio del perfil de difracción.

El pico del grafito está ubicado en $2\theta=26,4^\circ$ con una distancia interlamina de 0,34nm. El grafito oxidado (GO) en cambio, tiene un pico en $2\theta=12,1^\circ$ con una distancia interlamina de 0,729nm, mientras que el del TrGO600° está en $2\theta=23,7^\circ$ con una distancia interlamina de 0,374nm y, por último, el pico del TrGO800° está en $2\theta=25,0^\circ$ con una distancia interlamina de 0,355.

El GO, además, presenta otro pico en $2\theta=26,6^\circ$ con una distancia interlamina de 0,335nm que indica la presencia de un pequeño porcentaje de grafito sin oxidar. Por otro lado, en el patrón de difracción del TrGO600° se observa un pico doble que indica que hay dos tipos de distancias entre cristales que son muy parecidas entre sí, por lo que para su estudio se consideró solo uno de estos picos.

A partir de los datos expuestos, es consistente decir que el óxido de grafito térmicamente reducido a 600°C es más funcionalizado que las otras nanopartículas, utilizadas en el estudio, ya que posee una mayor distancia interlamina que el grafito puro. Por otro lado, se puede afirmar que el TrGO800° se grafitiza [58], lo que quiere decir que

gran porcentaje de los grupos funcionales oxigenados fueron eliminados por medio de la reducción a alta temperatura, haciendo que estas nanopartículas sean más exfoliadas, es decir, que sus láminas sean más independientes las unas de otras.

Finalmente, se obtuvo el número de láminas (N) para cada material, que son expuestos en el Gráfico 2. A partir de estos datos, se observa que el proceso de exfoliación fue exitoso, pues el valor de N disminuyó considerablemente para cada nanopartícula en relación al grafito.

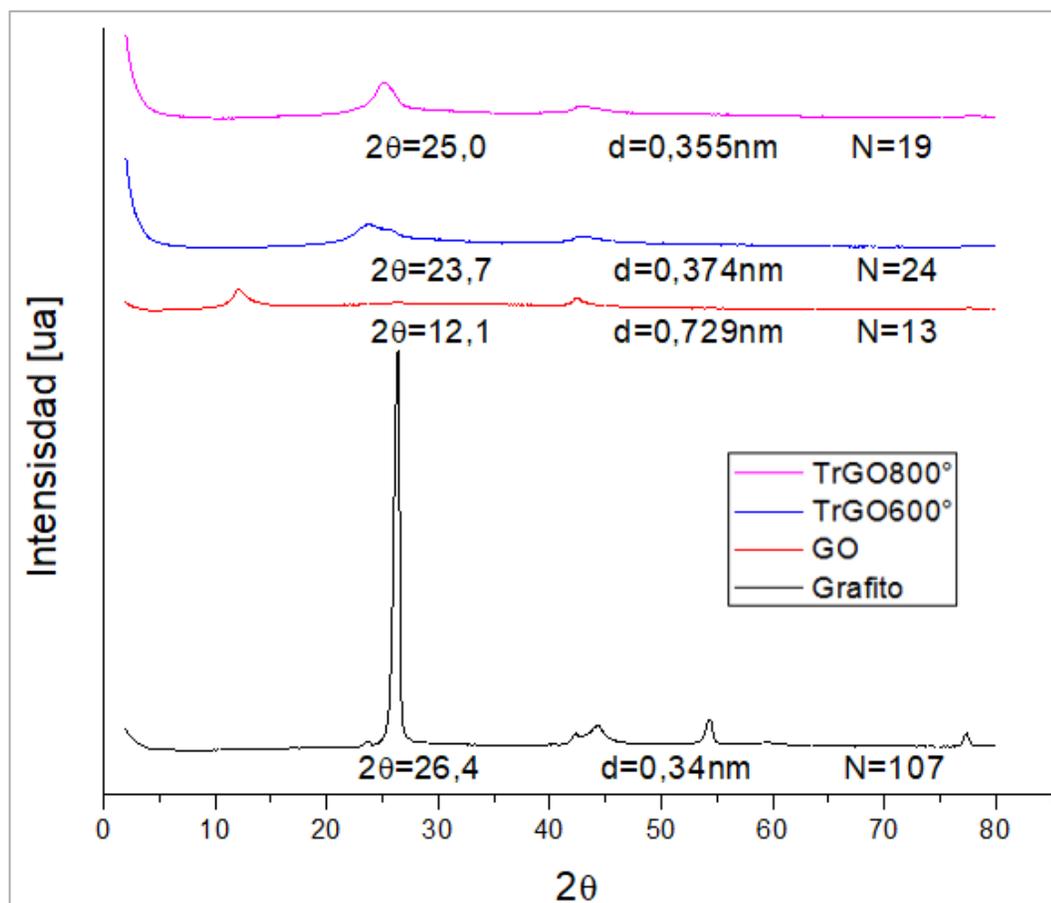


Gráfico 2: Patrones de Difracción de Rayos X.

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

El estudio de la dispersión de las nanopartículas en la matriz se realizó a través de microscopía electrónica de transmisión (TEM), de la cual se puede hacer un análisis principalmente cualitativo.

En las Figuras 13 y 14, se pueden observar las imágenes TEM de algunos de los compósitos preparados a diferentes escalas. Se tomaron imágenes para los compósitos de PA6-3%GO, PA6-7%GO, PA6-3%TrGO600, PA6-7%TrGO600, PA6-3%TrGO800 y PA6-7%TrGO800, estos representan las concentraciones mínimas y máximas utilizadas que coinciden para los tres tipos de nanopartículas. A partir de estas figuras, se puede apreciar el grado de dispersión de las diferentes nanopartículas utilizadas (GO, TrGO600 y TrGO800) en la matriz para las concentraciones de 3% p/p y 7% p/p, preparados por mezclado en estado fundido.

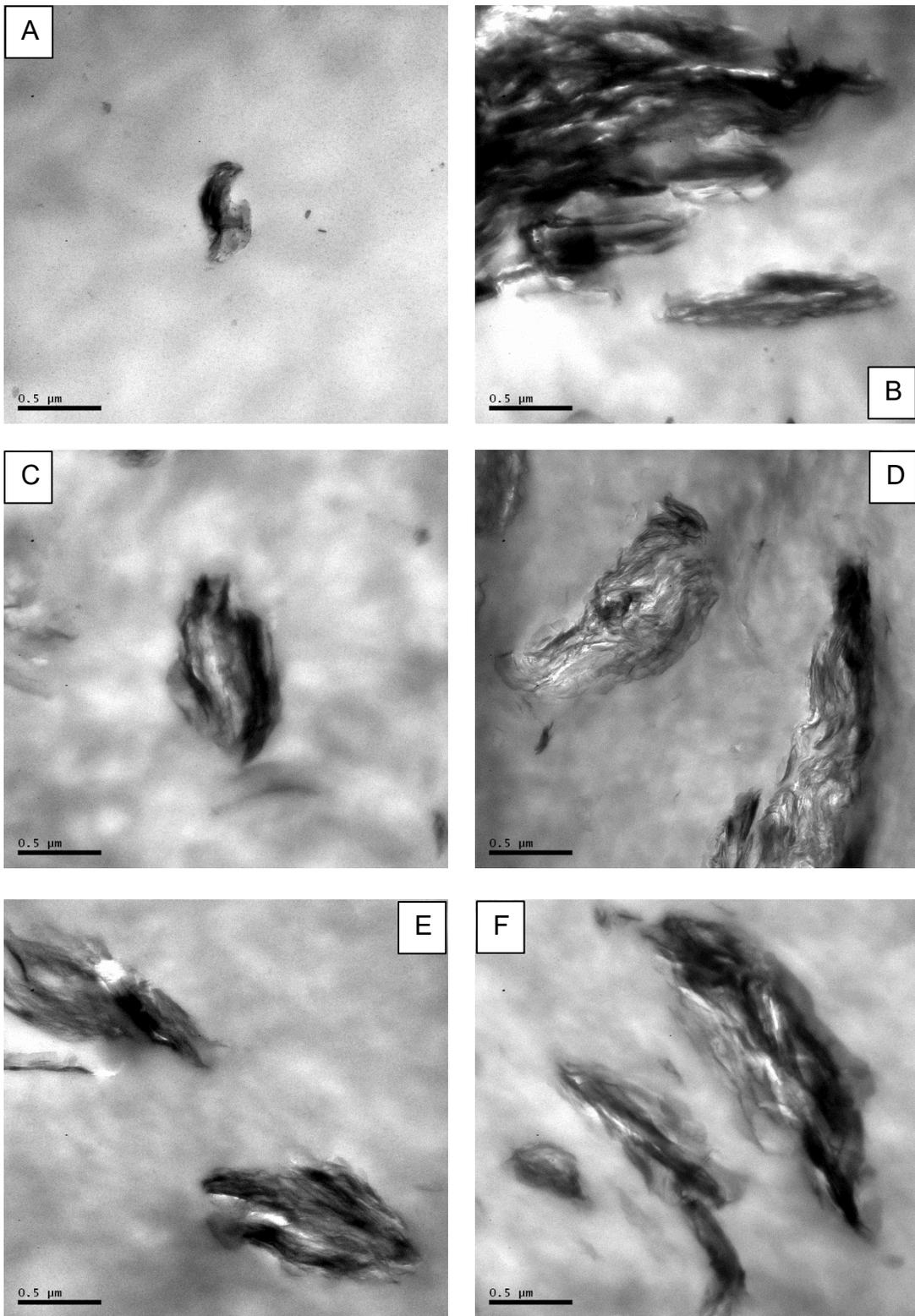


Figura 13: Imágenes TEM en escala de 0,5 μm de nanocompuestos de (A) PA6-3%GO. (B)PA6-7%GO. (C)PA6-3%TrGO600°. (D)PA6-7%TrGO600°. (E)PA6-3%TrGO800°. (F)PA6-7%TrGO800°.

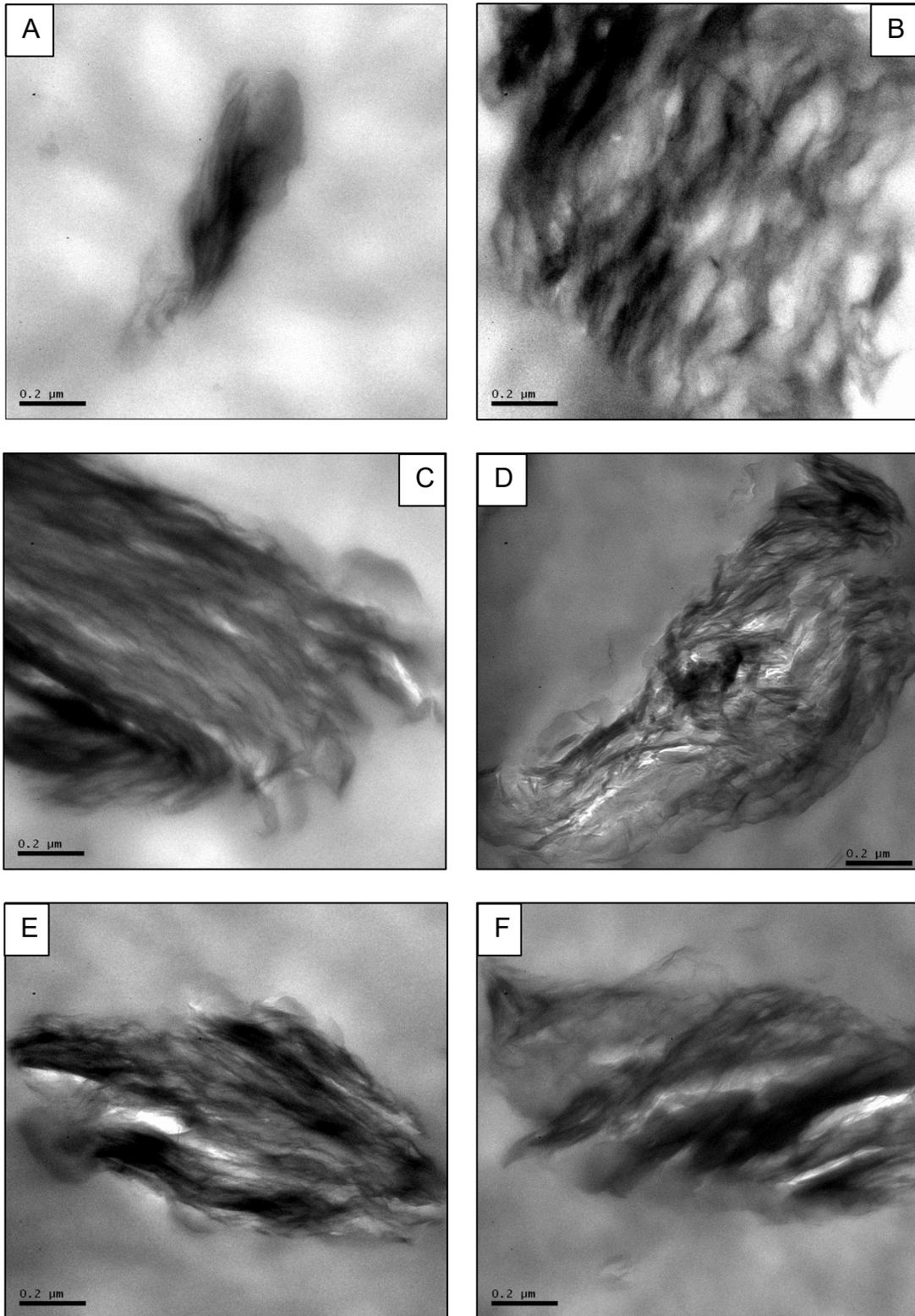


Figura 14: Imágenes TEM en escala de 0,2 μm de nanocompuestos de(A)PA6-3%GO. (B)PA6-7%GO. (C)PA6-3%TrGO600°. (D)PA6-7%TrGO600°. (E)PA6-3%TrGO800°. (F)PA6-7%TrGO800°.

En las imágenes TEM de ambas figuras, las zonas oscuras corresponden a zonas de alta densidad electrónica, a través de las cuales no pasa el haz de electrones del microscopio y corresponden al material de relleno. Mientras las zonas más claras, corresponden a la matriz de policaprolactama.

Las imágenes TEM de la Figura 13 se realizaron a la escala de 0,5 μm y muestran, principalmente, el grado de dispersión de conjuntos de aglomeraciones en la matriz, destacándose que tanto el TrGO600° y TrGO800° tienen dispersiones más favorables para aumentar el camino tortuoso de los gases permeantes.

Los nanocompuestos de GO muestran una gran dispersión para la concentración de 3% p/p de nanopartículas (Figura 13 A), pero esto no es del todo conveniente, pues al estar tan distante de otros conjuntos de aglomerados pueden generarse defectos como volúmenes libres o vacíos que favorezcan el transporte de gases permeantes a través de la membrana. Por otro lado, para la concentración de 7% p/p de GO se presentan conjuntos de aglomeraciones mayores en tamaño (Figura 13 B), que pueden perjudicar o favorecer la difusión, y eso depende también de la aleatoriedad inherente al proceso mismo.

En cambio, los conjuntos aglomerados de nanopartículas de TrGO se encuentran bien dispersos, pero no excesivamente alejados unos de otros. En este sentido, el TrGO600° (Figura 13 C y D) se encuentra más disperso que los grupos de TrGO800° (Figura 13 E y F), esto se debe probablemente a que el TrGO600° está más funcionalizado y que, por esto, interactúe mejor con la matriz de policaprolactama.

Por otro lado, las imágenes TEM de la Figura 14 se realizaron a la escala de 0,2 μm y corresponde a un acercamiento a los conjuntos de aglomeraciones observados en la Figura 13, en ella se puede apreciar especialmente cómo se encuentran dispuestas las nanoláminas de GO y TrGO dentro de estos conjuntos.

En el caso del GO, se observa que existe una tendencia a la aglomeración de las nanopartículas en algunos sectores (zonas oscuras en Figura 14 A y B), esta aglomeración de nanopartículas es mayor cuando aumenta la concentración de GO en el nanocompuesto (esquina superior izquierda de la Figura 14 B), lo cual tiene sentido, ya que existe una mayor cantidad de nanopartículas con grupos funcionales que pueden interactuar entre ellas y con la matriz.

Las nanopartículas de TrGO se encuentran completamente embebidas en la matriz, siendo esto más evidente para las partículas de TrGO600°, esto debido a que éste se encuentra más funcionalizado que las otras nanopartículas y, como se observa en la Figura 14 C y D, la aglomeración de nanopartículas en este caso no es tan notable como para los otros tipos de relleno utilizados, de hecho, se obtiene una buena dispersión de las mismas dentro del conjunto aglomerado. Aunque, igualmente a mayor concentración se genera mayor aglomeración (parte central de la Figura 14 D).

Por último, se observa que el TrGO800° también tiende a una aglomeración mayor, tanto con una concentración de 3% p/p como a 7% p/p se observan puntos de aglomeración (zonas oscuras en la Figura 14 E y F, respectivamente). Estas nanopartículas poseen una menor cantidad de grupos funcionales oxigenados residuales como se explicó en la sección anterior, lo que significa que su posible interacción con la matriz es menor que en el caso del GO y del TrGO600° y, por esta razón, no siempre se logra una buena dispersión de las nanopartículas.

Por lo expuesto hasta ahora, se puede deducir que las nanopartículas de TrGO600° tienen una interacción más favorable con la matriz de policaprolactama, pues se logra una buena dispersión de nanopartículas, sin grandes puntos de aglomeración.

Una buena dispersión de nanopartículas es importante en este estudio, pues al estar más dispersas en la matriz provocan que el camino tortuoso sea mayor, implicando que el material sea menos permeable a los gases estudiados. Esto significa que los resultados de permeabilidad pueden ser más favorables para los nanocompuestos de policaprolactama con TrGO, en especial con las nanopartículas de TrGO600°, siendo estos materiales menos permeables al oxígeno y vapor de agua [23].

4.3 Propiedades de barrera

Las propiedades de barrera que se estudiaron en los nanocompuestos preparados fueron la permeabilidad al oxígeno (PO₂) y al vapor de agua (WVTR). En esta sección se presentan los resultados y discusiones de los ensayos realizados, con el propósito de evaluar cómo afectan los grupos funcionales presentes en cada tipo de nanopartícula utilizada como relleno a las propiedades de barrera del nanocompuesto.

A la vez, se incluye el uso del modelo predictivo de Nielsen [24] para facilitar la comprensión de los resultados obtenidos experimentalmente. Este modelo hace referencia a los efectos físicos sobre la matriz y, aunque no es suficiente para explicar el comportamiento reportado, es posible obtener información a partir de los supuestos del modelo, ya que el efecto sobre las propiedades depende en gran parte del área de contacto que tienen las partículas con la matriz, que genera mayor tortuosidad o volumen libre, según sea la interacción entre las fases [23].

4.3.1 Permeabilidad al oxígeno

En el Gráfico 3 se presentan los resultados obtenidos para los estudios de permeabilidad de oxígeno (PO₂) en nanocompuestos de PA6 con GO, TrGO600° y TrGO800°. Se observa que para bajas concentraciones de nanopartículas, la permeabilidad disminuye con respecto al polímero puro, obteniendo los valores mínimos para cada nanopartícula al 5% p/p de carga. Mientras que, a partir del 7% p/p de carga, la permeabilidad aumenta en cada caso.

En primer lugar, el valor experimental de permeabilidad al oxígeno de la policaprolactama fue de 0,59 [barrer] desviándose del teórico en sólo un 18% [45], esto le da un grado de validez al estudio y los resultados que se presentan a continuación.

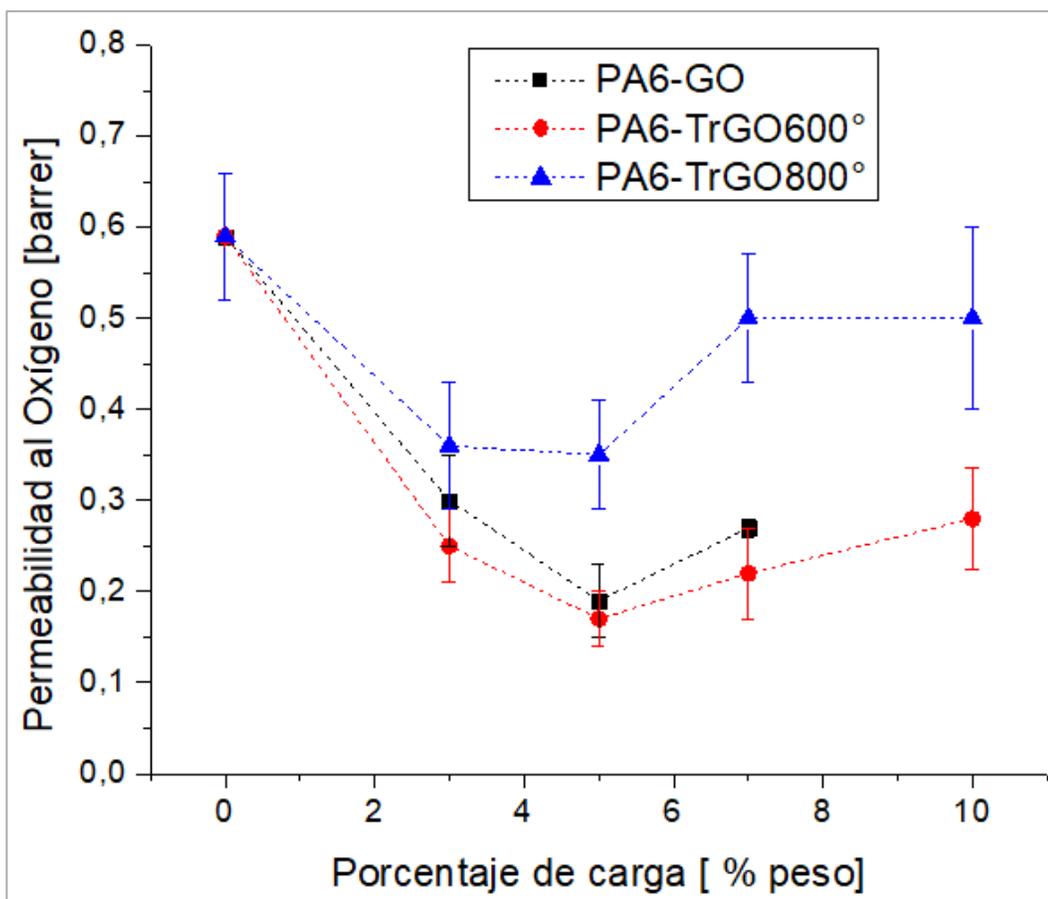


Gráfico 3: Efecto de la carga de nanopartículas sobre la permeabilidad al oxígeno (PO₂) de la policaprolactama.

Los nanocompuestos de PA-TrGO600° son los que presentaron mejores resultados, obteniendo una disminución en el valor de la permeabilidad mayor que en los otros materiales preparados: la mayor disminución fue de un ~71% y se alcanzó con una concentración de nanopartículas de 5% p/p; mientras que para 3% p/p se obtuvo una disminución del ~58%; para 7% p/p, una disminución del ~63%; y para la concentración del 10% p/p, la disminución fue del 53%. Esto indica, que existe una posible interacción de la matriz con estas nanopartículas que es conveniente para disminuir la permeabilidad al oxígeno, esto se puede explicar mediante la presencia de grupos funcionales tanto en la matriz como en las nanopartículas generando una buena dispersión de las nanopartículas de TrGO600, las imágenes de TEM (Figura 13 C y D) corroboran esta afirmación.

En el caso de los nanocompuestos de PA-GO, sólo se estudiaron tres configuraciones (3%, 5% y 7%), pues el GO al ser expuesto a altas temperaturas se expande y se tuvo inconvenientes al momento de preparar los nanocompuestos en el equipo, por lo que se sugiere estudiar otros métodos para prepararlos. Estos nanocompuestos presentaron una disminución respecto al valor de la permeabilidad del polímero puro, obteniéndose: la mayor disminución para la concentración del 5% p/p y fue de un ~68%; una disminución del ~49% para una concentración de 3% p/p; y con un 7% p/p de concentración, la permeabilidad bajó en ~54%. Esto indica que la posible interacción nanopartícula – matriz, debida a la presencia de grupos funcionales en el GO, es bastante favorable, aunque no representa los mejores resultados, debido, probablemente, a que presentan una mayor aglomeración de nanopartículas, como se

puede observar en la Figura 13 A y B, lo cual lleva a la formación de volúmenes libres u otro tipo de fallas en el material, generando vías preferentes para el paso del gas.

Lo mismo ocurre para los nanocompuestos de PA-TrGO800°, dónde se obtienen los mayores valores de permeabilidad al oxígeno. En este caso, la disminución fue de: ~40% en el mejor de los casos, que corresponde a la concentración de 5% p/p; ~39% para la concentración del 3% p/p; ~15% tanto para la concentración de 7% p/p como la de 10% p/p de nanopartículas. Para las nanopartículas de TrGO800, la interacción con la matriz debiera ser menor en relación a las nanopartículas de GO y TrGO600, ya que en el TrGO800 hay menor cantidad de grupos funcionales oxigenados residuales, como se comentó en la sección 4.1, esto produce que las nanopartículas no se dispersen de igual manera, generando mayor porcentaje de volumen libre y facilitando el paso del gas a través del material por vías preferentes. Las imágenes TEM de la Figura 13 E y F, muestran secciones más oscuras donde las nanopartículas se han aglomerado y secciones más claras donde se han generado vacíos que constituyen las vías preferentes antes mencionadas.

A partir de los resultados obtenidos, se ha demostrado que la dispersión del grafeno y sus derivados en la matriz polimérica juegan un rol importante en la fabricación de estos nanocompuestos [24]. Nanopartículas que tengan buena compatibilidad con la matriz polimérica harán decrecer la permeabilidad [24], incluso, teóricamente, la presencia de nanoláminas de grafeno impenetrables dispersas homogéneamente en una matriz polimérica, produce un aumento en el camino tortuoso y, consecuentemente una disminución de la permeabilidad a los gases de los nanocompuestos [23].

Los resultados expuestos en este trabajo, se ajustan a lo expuesto en estudios anteriores. Jin et al, realizaron estudios de permeabilidad en nylon 11 y nylon 12 usando nanoláminas de grafeno como relleno en concentraciones máxicas menores al 1% obteniendo reducciones en la permeabilidad al oxígeno de hasta ~47% y ~38%, respectivamente. En este estudio también se observó el fenómeno de aumento de la permeabilidad al aumentar la concentración de relleno [47].

La mayoría de los polímeros tienen una baja compatibilidad con el grafeno, por lo que las cadenas que conforman al polímero no tienen buena adherencia a las nanoláminas de grafeno, más aun, estas nanoláminas tienden a aglomerarse cuando dicha compatibilidad no es buena [24]. Los grupos funcionales oxigenados residuales presentes en el GO, TrGO600 y TrGO800, contribuyen a una dispersión más homogénea de las nanopartículas en una matriz polimérica polar y mejora significativamente la unión entre las fases que componen el nanocompuesto [59]. Siendo la policaprolactama un polímero polar, se explica la buena interacción que tiene con las nanopartículas utilizadas y la disminución de la permeabilidad al oxígeno obtenida como resultado.

Huang et al han estudiado la interacción entre nanoláminas de grafeno con otros polímeros polares y han planteado que los grupos funcionales presentes en estas nanopartículas promueven exfoliación y buena dispersión de ellos en matrices poliméricas polares. A la vez, estudiaron esta interacción y su influencia en las propiedades de barreras de nanocompuestos formados por polivinilalcohol (PVA) y concentraciones de nanoláminas de grafeno inferiores al 1% v/v, obteniendo una disminución de hasta un 98% en la permeabilidad al oxígeno, y en nanocompuestos formados por ácido poliláctico (PLA) con concentraciones menores 2% v/v de

nanoláminas de grafeno obtuvieron una disminución del 45% en la permeabilidad al oxígeno [59].

Debe tomarse en cuenta que los resultados expuestos en el Gráfico 3 presentan desviaciones (representadas por las barras de error), en algunos casos bastante altas. Existen factores que inciden en las mediciones que no son manipulables y que pueden afectar algunos resultados, como la temperatura ambiente o, en especial, que los sensores se desconectaban cuando el equipo llevaba algunas horas o más de un día midiendo. A priori, cada medición tomaba tres días, pero hubo que acortar varias de ellas debido a los problemas con los sensores. También, la desviación puede deberse a problemas con la manufactura de las láminas a las que se hicieron los ensayos, como la presencia de poros o que el espesor de la lámina no fuera homogéneo. Por último, el buen sellado del sistema en que se hacía el ensayo no podía asegurarse, por la forma de las piezas que conforman al equipo.

Todas las mediciones se realizaron en el mismo equipo y bajo las mismas condiciones controlables. Sin embargo, como se explicó anteriormente, se podían presentar problemas en algunas mediciones, alcanzando valores que se escapaban a la tendencia observada, por lo que, cuando esto ocurría, el ensayo se repetía para esa concentración.

4.3.1.1 Modelo predictivo para PO₂ en nanocompuestos de PA6

A continuación, se incluyen los resultados obtenidos para la permeabilidad de oxígeno y su comparación con el modelo predictivo de Nielsen con el fin de obtener información acerca de la morfología del nanocompuesto y evaluar los supuestos que sustentan el modelo.

A partir de las imágenes TEM se calcularon valores promedio para la razón de aspecto de cada tipo de nanopartícula. El modelo de Nielsen, toma como razón de aspecto el cociente entre largo y ancho de la nanopartícula [23].

Es importante destacar que, dentro de un nanocompuesto existe una distribución de razón de aspecto y no un valor constante, por lo que se calcularon una serie de valores para cada nanopartícula y se utilizó el valor promedio, observándose un aumento de este valor a medida que aumentaba la temperatura de reducción. Los valores obtenidos para razón de aspecto se presentan en la Tabla 6.

Tabla 6: Razón de aspecto calculada para cada nanopartícula.

Nanopartícula	Razón de Aspecto calculada
GO	31
TrGO600°	34
TrGO800°	47

Para cada tipo de nanocompuesto se graficaron las curvas de datos experimentales, y curvas del modelo de Nielsen para diferentes valores de razón de aspecto.

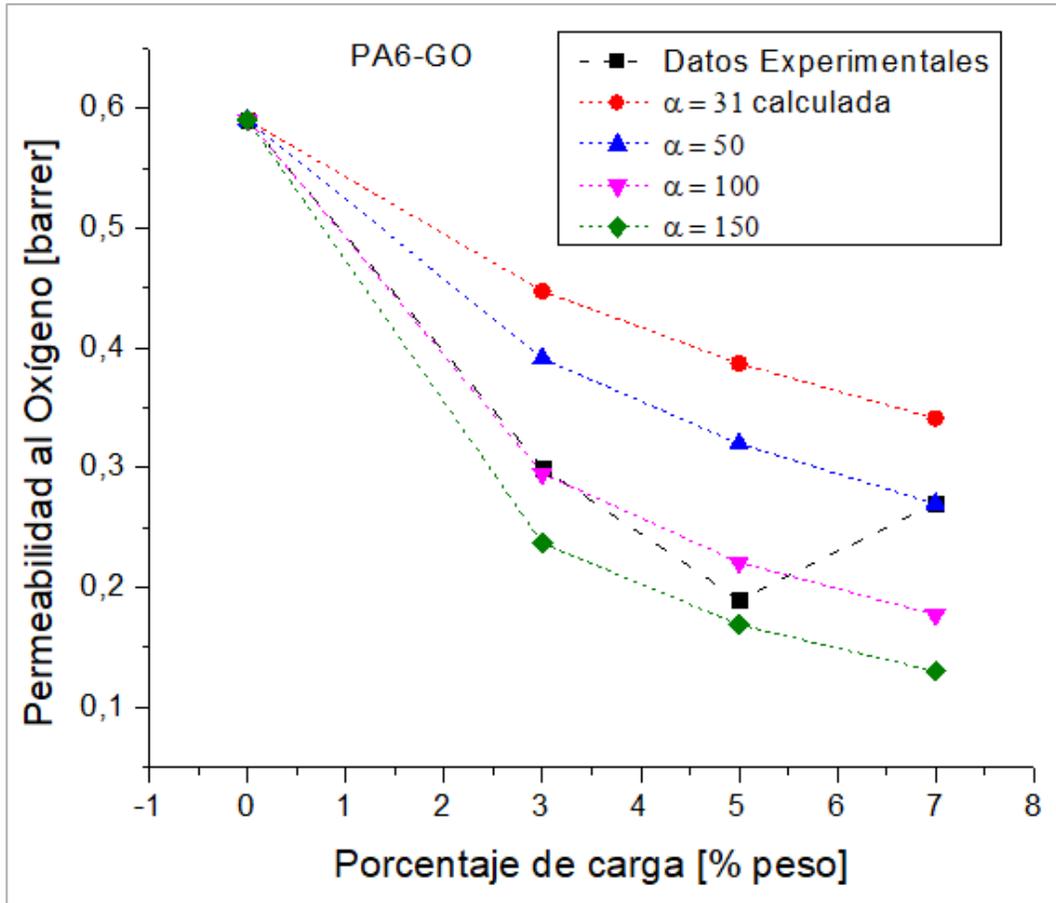


Gráfico 4: Efecto de carga y morfología de nanopartículas sobre la permeabilidad al oxígeno en nanocompósitos de PA6-GO.

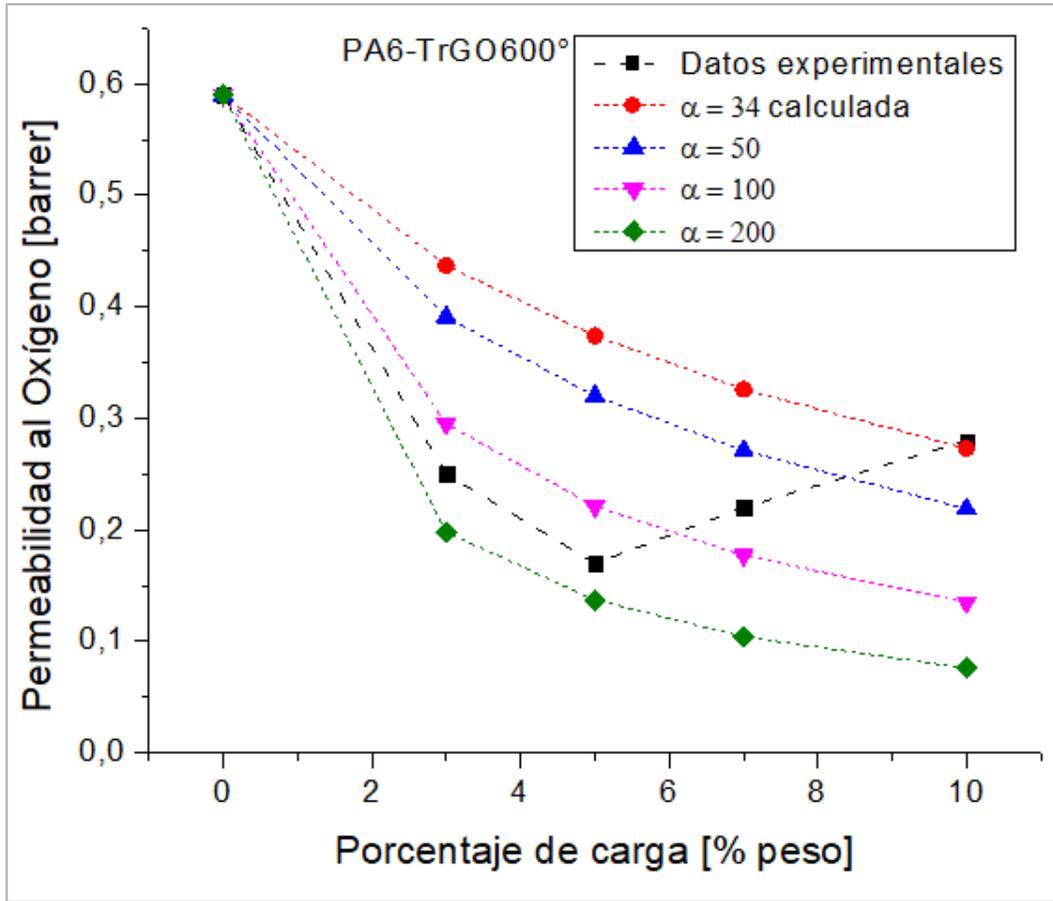


Gráfico 5: Efecto de carga y morfología de nanopartículas sobre la permeabilidad al oxígeno en nanocompósitos de PA6-TrGO600°.

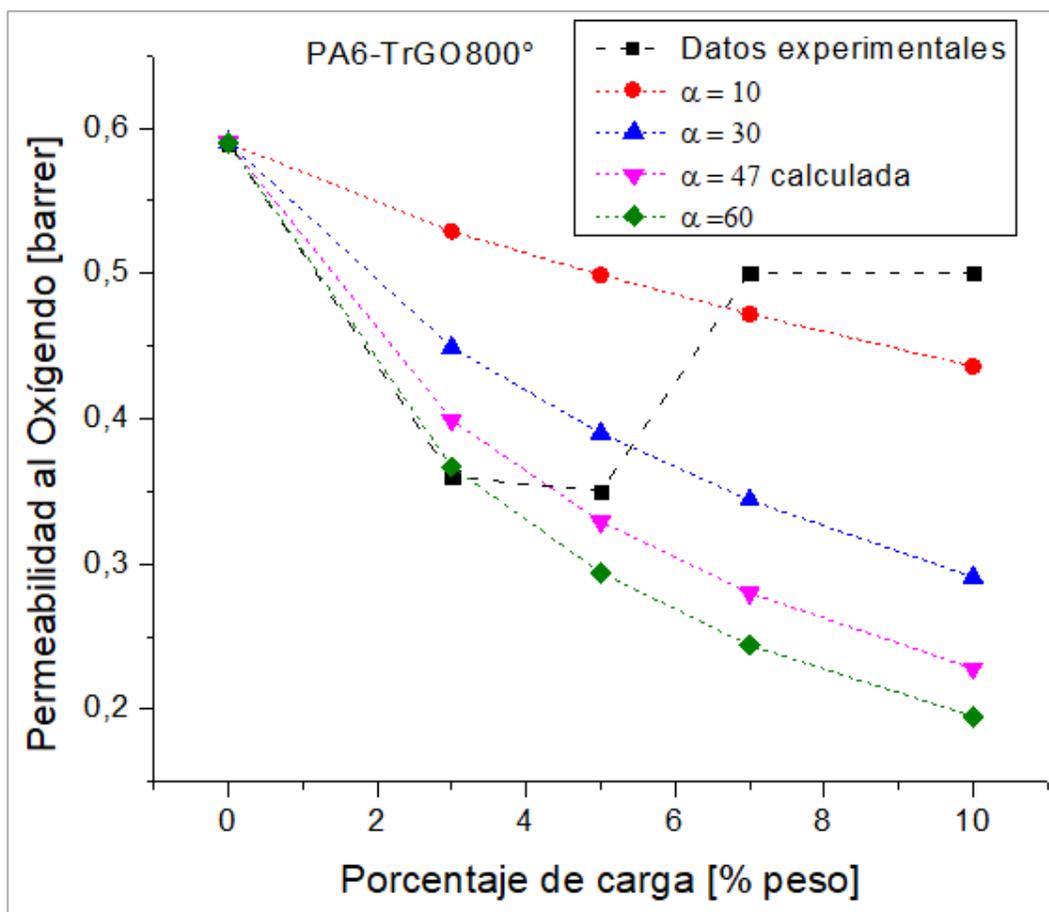


Gráfico 6: Efecto de carga y morfología de nanopartículas sobre la permeabilidad al oxígeno en nanocompuestos de PA6-TrGO800°.

Los Gráficos 4, 5 y 6 presentan los resultados para los nanocompuestos de PA6-GO, PA6-TrGO600° y PA6-TrGO800° respectivamente. En los tres casos se observa que el modelo de Nielsen no refleja completamente el comportamiento observado experimentalmente, si no que cada punto se asemeja a los valores entregados por el modelo para diferentes valores de razón de aspecto.

En particular, para los nanocompuestos de PA6-GO según el modelo de Nielsen, el valor de la razón de aspecto se mueve entre los valores de 50 – 100, bastante lejano del 31 obtenido a partir de las imágenes TEM.

Para los nanocompuestos de PA6-TrGO600, la disminución de la permeabilidad que predice el modelo para el valor de razón de aspecto obtenido a partir de las imágenes TEM, está muy por encima de los valores obtenidos en el ensayo de permeabilidad al oxígeno, salvo para el 10% de carga, donde se obtiene un valor bastante similar. Según el modelo de Nielsen, los resultados obtenidos se asemejan más a una razón de aspecto igual a 200.

Por último, los resultados obtenidos para los nanocompuestos de PA6-TrGO800° sí se ajustan mejor que los casos anteriores a la razón de aspecto obtenida a partir de las imágenes TEM. Esto puede explicarse gracias a que en el caso del TrGO800°, al estar menos funcionalizado, los supuestos del modelo de Nielsen logran describir parte del comportamiento de estos nanocompuestos. Según el modelo de Nielsen, los

resultados obtenidos experimentalmente la razón de aspecto de estos nanocompósitos se mueve entre 10 – 60.

Para los nanocompósitos estudiados, los supuestos del modelo de Nielsen no son suficientes para describir el comportamiento de la permeabilidad al oxígeno de éstos. Esto pues el modelo de Nielsen no considera directamente el nivel de aglomeración de nanopartículas en la matriz, así como tampoco el porcentaje de volumen libre que puede haber, por esto falla al predecir el comportamiento a alto porcentaje de carga, ya que, como se observó en las imágenes TEM, al aumentar la concentración del material de relleno, la aglomeración de partículas aumenta, lo cual genera caminos preferentes para el paso de los gases.

Por otro lado, asume que las nanopartículas están dispuestas de manera perpendicular al flujo de gas, lo que no necesariamente se da. Además, para los casos de PA6-GO y PA6-TrGO600°, la relación de aspecto que entrega el modelo Nielsen para los datos experimentales es mayor a las calculadas a partir de las imágenes TEM, ya que el modelo de Nielsen supone que, a mayor razón de aspecto, mayor será la disminución de la permeabilidad del material, esto puede indicar que el grado de dispersión de las partículas en la matriz es bastante alto, generando una permeabilidad menor a la que predice el modelo.

4.3.2 Permeabilidad al vapor de agua

En el Gráfico 7 se presentan los resultados obtenidos para los estudios de permeabilidad de vapor de agua (WVTR) en nanocompósitos de PA6 con GO, TrGO600° y TrGO800°. Nuevamente los resultados más favorables se obtuvieron para los nanocompósitos de PA6-TrGO600°.

El valor obtenido experimentalmente para la permeabilidad al vapor de agua de la policaprolactama fue de 1.014 [barrer], el que se desvía en un -22% del valor teórico [45], esto confiere cierto nivel de confianza a los resultados que se exponen a continuación.

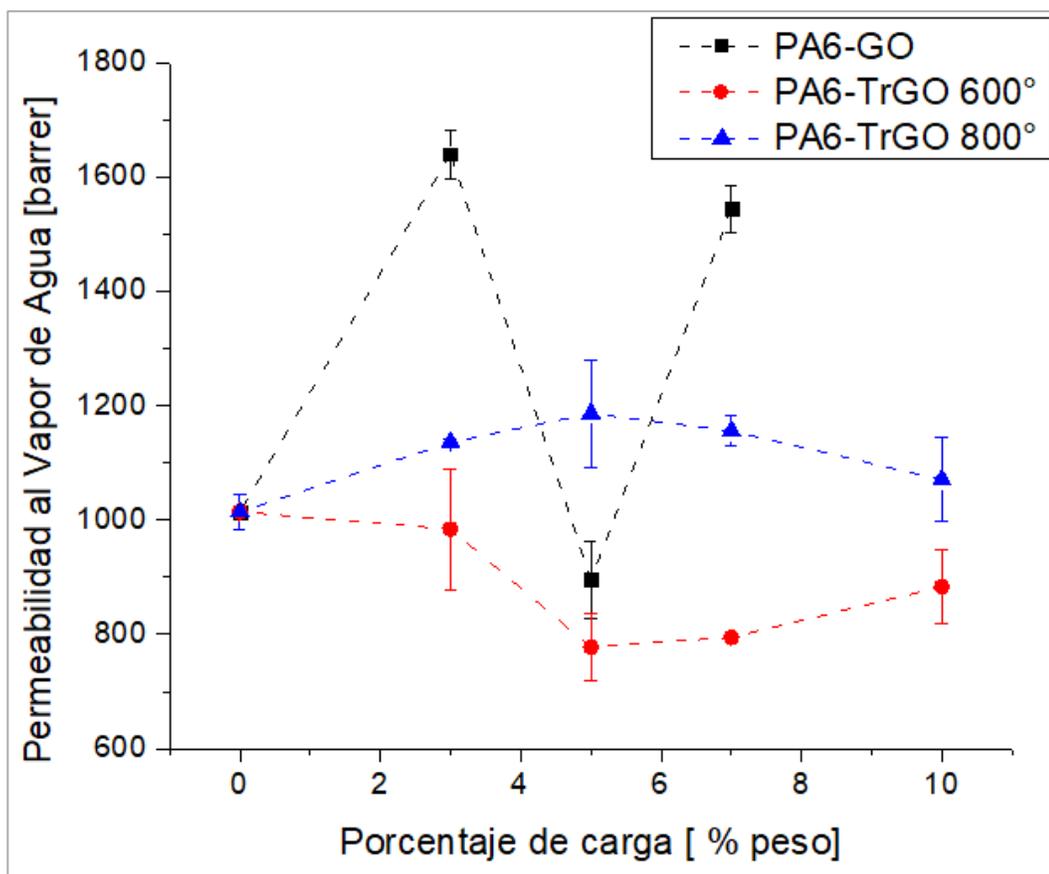


Gráfico 7: Efecto de la carga de nanopartículas sobre la permeabilidad al vapor de agua (WVTR) de la policaprolactama

El comportamiento de los nanocompuestos en este estudio es más errático que en el caso de los resultados para PO2. Si bien los nanocompuestos de PA6-TrGO600° tienen una disminución en la permeabilidad al vapor de agua respecto al polímero puro, no se da la misma tendencia para los compósitos de PA6-GO ni para PA6-TrGO800°.

Los nanocompuestos de PA6-TrGO600° presentan un comportamiento similar a la tendencia que se observó para la permeabilidad al oxígeno, por lo que se puede hacer el mismo análisis. En primera instancia, cuando la concentración de nanopartículas de TrGO600° es de 3% p/p no se aprecia un cambio respecto al polímero puro, la disminución es de sólo un ~3%. El valor mínimo se alcanza cuando la concentración es del 5% p/p, para el cual la disminución fue de ~23%, este a la vez, fue el valor mínimo alcanzado para la totalidad de materiales estudiados. Por otro lado, una vez que aumenta el porcentaje de material de relleno presente en la matriz, la permeabilidad aumenta y cuando se tiene un 10% p/p de relleno, la permeabilidad disminuye en sólo un ~13%.

Los nanocompuestos de PA6-TrGO800° tienen un comportamiento opuesto a los de TrGO600°. A bajas concentraciones de relleno, la permeabilidad aumenta, alcanzándose el máximo cuando se tiene un 5% p/p de concentración de nanopartículas con un aumento en la permeabilidad del ~17%, sin embargo, a medida que aumenta la concentración, se observa una disminución en la permeabilidad, aunque los valores siguen siendo más altos que la permeabilidad del polímero puro.

Por último, los nanocompuestos con GO tienen un comportamiento dual, ya que, en primera instancia, la permeabilidad aumenta considerablemente, siendo para un 3%

p/p de concentración un aumento de ~59%. Luego cuando la concentración de relleno es del 5% p/p, la permeabilidad disminuye en un ~3% y para la concentración de 7% p/p, nuevamente, la permeabilidad aumenta en un ~52%. Que la permeabilidad al vapor de agua en estos nanocompuestos aumentara, era esperable, pues el ensayo de vaso seco se realiza en un ambiente de alta humedad y el agua actúa como agente plastificante acelerando la difusión del gas a través de la matriz cuando la matriz es altamente polar, a esto se suma la presencia de grupos funcionales hidrofílicos en el GO que pueden aumentar este efecto en los nanocompuestos PA6-GO [35].

Estudios anteriores han reportado una disminución general en la permeabilidad al vapor de agua en nanocompuestos de polímeros polares con nanoláminas de grafeno, sin embargo, esta disminución no es tan significativa como en el caso de la permeabilidad al oxígeno. Para nanocompuestos de PLA con menos de 1% v/v de nanoláminas de grafeno, se alcanzó una disminución máxima de 68% [59]. Esto no se ve en todos los resultados obtenidos en este estudio, sin embargo, el nanocompuesto que presentó mayor compatibilidad matriz – nanopartícula, sí presentó este tipo de resultados, por lo que se puede establecer que éste es un factor relevante para obtener buenos resultados en permeabilidad al vapor de agua.

En el Gráfico 7 también se observa que, para algunas de las mezclas preparadas, se presentó una mayor desviación estándar que otras (representada mediante las barras de error). Si bien, todas las mediciones se realizaron bajo las mismas condiciones, existen algunos factores no totalmente controlables que pueden haber afectado los resultados obtenidos, como que alguna de las muestras no se haya sellado bien, que las láminas de nanocompuesto presentaran fallas asociadas a su manufactura como, por ejemplo, presencia de poros o que el espesor de la lámina no fuera homogéneo, entre otras posibilidades. Aun así, la desviación porcentual, no superó el 11% en ninguno de los casos y cuando dicha desviación fue mayor y los resultados de permeabilidad al vapor de agua se escapaban de la tendencia observada, se repetía el ensayo nuevamente con triplicado.

La principal diferencia entre los sistemas estudiados (PO2 y WVTR) es el grado de interacción que existe entre la molécula del gas permeante y el nanocompuesto. El oxígeno es un compuesto apolar, por lo que no presenta buena afinidad con ninguna de las membranas preparadas, ya que tanto la matriz como los rellenos son compuestos polares. Mientras que el agua, al ser un compuesto polar, tiene una alta afinidad y puede llegar a formar puentes de hidrógeno con los grupos amida o los grupos funcionales oxigenados del GO, TrGO600° y TrGO800° [60,61]. La Figura 15 ilustra la adsorción del vapor de agua en la poliamida.

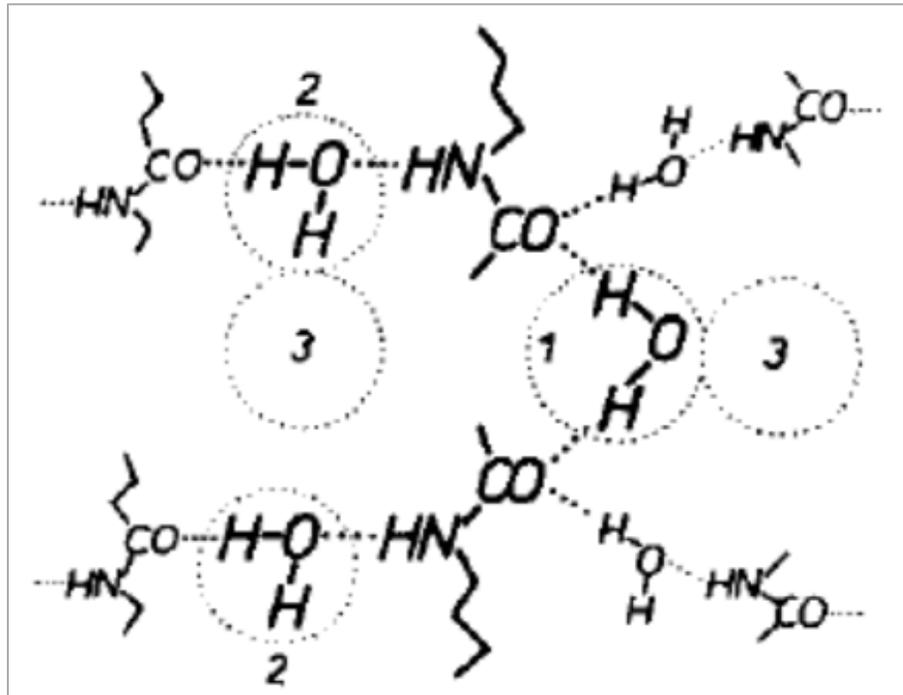


Figura 15: Adsorción de vapor de agua en poliamida. (1) Agua fuertemente unida; (2) agua débilmente unida; (3) sitios de condensación [61].

A partir de los resultados expuestos de permeabilidad al oxígeno (sección 4.3.1) y permeabilidad al vapor de agua, se puede establecer que, de los materiales estudiados, los que tienen mayor potencial en la industria del embalaje de alimentos, son los compuestos por policaprolactama (PA6) y TrGO600°, ya que, tanto para vapor de agua como para oxígeno, presentaron una mejora en las propiedades de barrera

4.3.2.1 Modelo predictivo para WVTR en nanocompuestos de PA6

En el Gráfico 8 se incluyen los resultados para la permeabilidad al vapor de agua y su comparación con el modelo predictivo de Nielsen de los nanocompuestos de PA6-TrGO600°, para obtener información sobre la morfología de las nanopartículas y evaluar los supuestos que sustentan el modelo.

Para este análisis se utilizaron razones de aspecto diferentes a las utilizadas en el mismo análisis para permeabilidad al oxígeno, pues, al ser menor la disminución de la permeabilidad al vapor de agua, no tenía sentido utilizar valores tan altos de razón de aspecto, ya que no reflejarían los resultados obtenidos.

No se incluyen los resultados para PA6-GO ni PA6-TrGO800°, pues el modelo de Nielsen predice la disminución de la permeabilidad, por lo que, dado los resultados experimentales para estos nanocompuestos, no se obtuvieron aproximaciones que permitiesen obtener información relevante para el análisis propuesto.

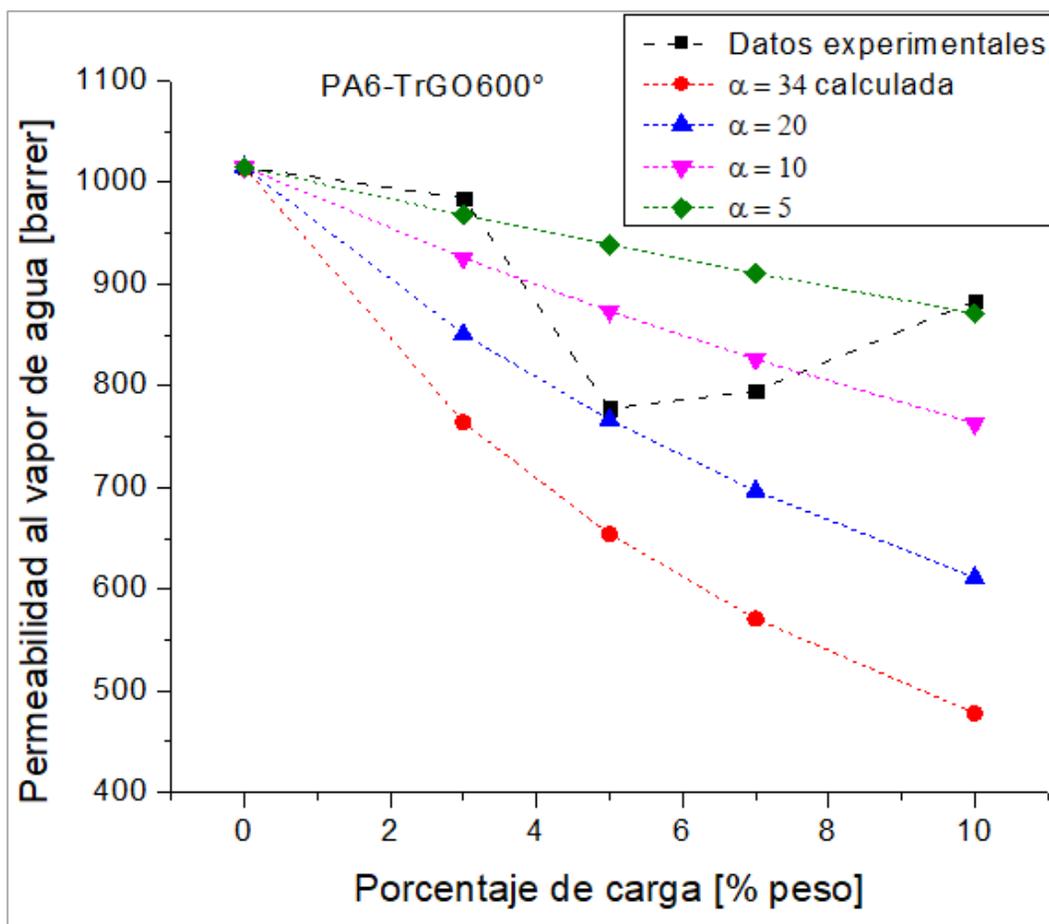


Gráfico 8: Efecto de carga y morfología de nanopartículas sobre la permeabilidad al vapor de agua en nanocompuestos de PA6-TrGO600°.

El Gráfico 8 presenta los resultados para permeabilidad al vapor de agua de los nanocompuestos de PA6-TrGO600°, al igual que ocurre en el caso de la permeabilidad al oxígeno, el modelo de Nielsen no logra reflejar completamente los resultados experimentales. Pero para este caso, el modelo sobreestima la disminución de la permeabilidad para el valor de la relación de aspecto obtenida a partir de las imágenes TEM, e indica que la permeabilidad al vapor de agua de este material responde a una razón de aspecto con valores entre 5 – 20.

Aquí el análisis es similar al descrito para permeabilidad de oxígeno (ver sección 4.3.1.1). Nuevamente el modelo de Nielsen falla al predecir los resultados para permeabilidad y esto es principalmente debido a que los supuestos que los sustentan son insuficientes para describir el comportamiento reportado experimentalmente. En este caso, el modelo aparte de no considerar la aglomeración de las nanopartículas en la matriz y el porcentaje de volumen libre que puede existir, tampoco toma en consideración la afinidad que tiene el nanocompuesto con el material permeante, que es de naturaleza polar al igual que la matriz y el relleno. Esto puede generar la formación de clústeres de agua en la superficie de la membrana que ralenticen el transporte a través de la membrana y la hagan más impermeable.

4.4 Propiedades mecánicas

Por medio del ensayo de tracción deformación se estudiaron el módulo elástico y la elongación a la rotura a los nanocompuestos estudiados. En el Anexo C se adjuntan las curvas obtenidas en el ensayo de tracción deformación.

No se presentan resultados para los nanocompuestos de PA6-TrGO800° debido a que los ensayos realizados no entregaron una tendencia clara y no se tuvo la oportunidad de repetirlos por problemas técnicos del equipo.

4.4.1 Módulo elástico

En el Gráfico 9 se muestran los resultados para el módulo de Young (elástico) en nanocompuestos de PA6 con cargas de 3%, 5% y 7% en peso de GO y TrGO600°, observándose diferentes tendencias para cada caso. En ambos casos se observa que la carga de 3% p/p de relleno no tiene gran incidencia en el módulo de Young.

Los nanocompuestos de PA6-GO presentaron una leve disminución en el módulo elástico desde un ~3% para posteriormente alcanzar una profunda disminución de hasta un ~32% a medida que aumenta la concentración de nanopartículas de GO.

Mientras que, en los nanocompuestos de PA6-TrGO600°, la tendencia fue de un aumento del módulo elástico, alcanzándose un valor del ~17% para la concentración de 7% p/p.

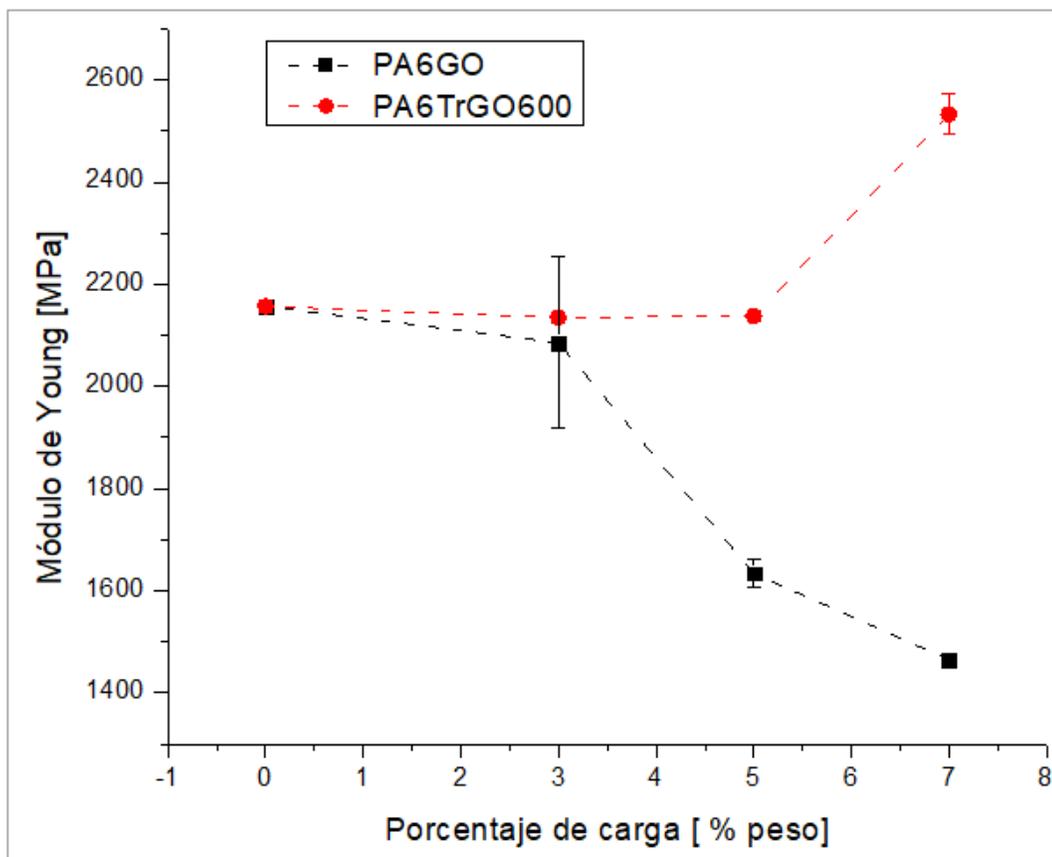


Gráfico 9: Efecto de la carga de nanopartículas sobre el módulo elástico para nanocompuestos de PA6 con GO y TrGO600°.

El valor del módulo de Young de un material depende de la interfaz polímero – partícula y del grado de dispersión de éstas dentro de la matriz. A priori y como se comentó en la sección 1.4.3, la presencia de nanopartículas debería provocar un aumento en esta propiedad y se espera que a medida que aumente la concentración del relleno, mayor sea el aumento, tal como sucede en los nanocompuestos de PA6-TrGO600°. Sin embargo, si el grado de dispersión de las nanopartículas no es óptimo, puede generarse el efecto contrario. Esto último es lo que se observa para los nanocompuestos de PA6-GO, en los que se tiene una disminución en el módulo de Young que puede ser producido por la cantidad de aglomerados de nanopartículas presentes en la matriz debido a su alto porcentaje de grupos funcionales, fenómeno que se observó en las imágenes TEM (Figura 14 A y B).

Por otro lado, cuanto mayor sea la razón de aspecto de las nanopartículas utilizadas como relleno, mayor debe ser el aumento del módulo elástico, haciendo al material más rígido con respecto al polímero puro. Además, como se comentó anteriormente, mientras mayor sea el grado de interacción de las partículas con la matriz polimérica, se genera una mayor restricción al movimiento de cadenas, aumentando el módulo elástico, esto junto con una buena dispersión asegura una mayor transferencia de la fuerza aplicada sobre el material, evitando puntos de tensión.

Se realizó un ajuste de los resultados obtenidos para los nanocompuestos de PA6-TrGO600° mediante el modelo de Halpin-Tsai. Se utilizó el valor de razón de aspecto calculada a partir de las imágenes TEM presentadas (Figura 14 C y D) y se exploraron otros valores que podían ajustarse mejor a los resultados. Estos ajustes se presentan en el Gráfico 10.

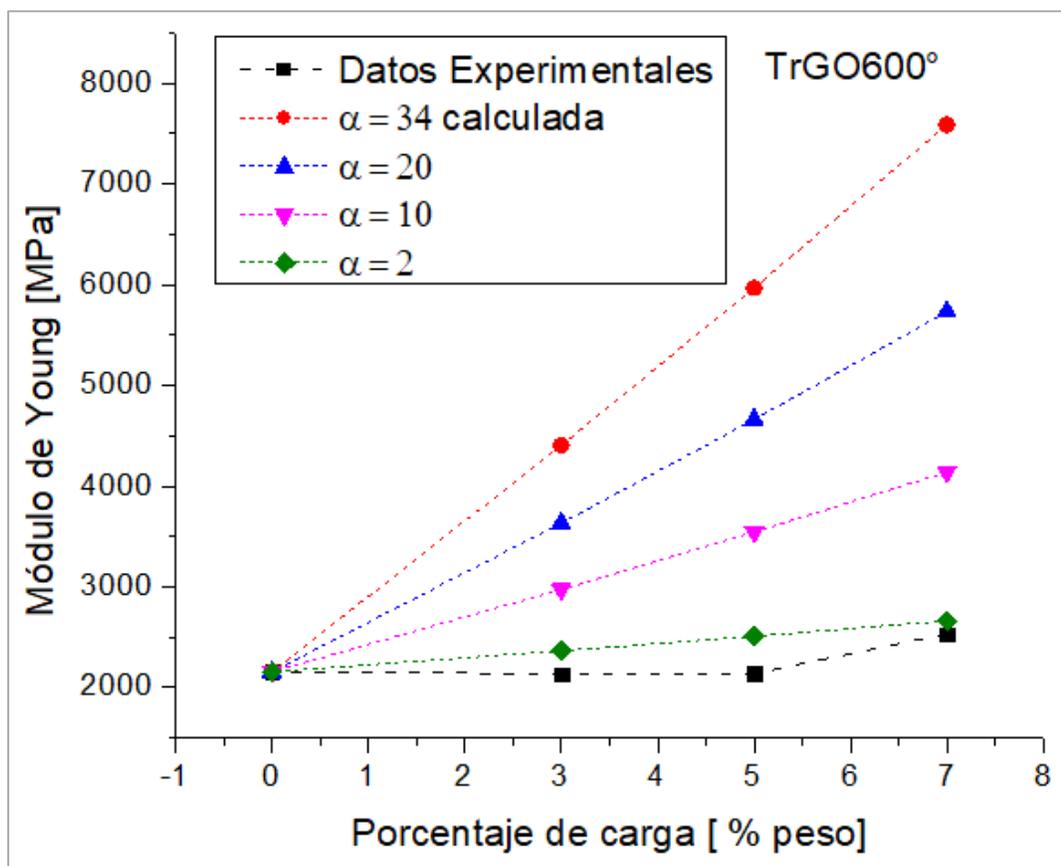


Gráfico 10: Efecto de la carga y morfología de nanopartículas sobre el módulo elástico para nanocompuestos de PA6-TrGO600° con ajuste de Halpin-Tsai.

El modelo de Halpin-Tsai utiliza como parámetros el módulo de elasticidad de la matriz y del material de relleno, además de la fracción volumétrica y la razón de aspecto de las nanopartículas. Este modelo predice un aumento en el valor del módulo de Young a medida que aumenta la concentración de nanopartículas presentes en el nanocompuesto. Para la matriz se utilizó el valor de módulo elástico obtenido experimentalmente e igual a 2.160 [MPa], para el relleno el módulo elástico utilizado fue de 500.000 [MPa] [62].

Del Gráfico 10 se observa que el modelo de Halpin-Tsai no refleja el comportamiento observado experimentalmente, si no que sobreestima el valor del módulo elástico. De acuerdo al modelo de Halpin-Tsai, el módulo elástico de los nanocompuestos de PA6-TrGO600° se comportan como si la relación de aspecto tuviera un valor cercano o menor a tres, bastante lejos del 34 obtenido a partir de las imágenes TEM.

Al igual que como ocurre con el modelo de Nielsen para permeabilidad, el modelo de Halpin-Tsai falla al no considerar algunos factores que influyen en las propiedades mecánicas de los nanocompuestos, como la interacción polímero – nanopartícula y la dispersión de las nanopartículas en la matriz.

No se presenta ajuste con modelo para los nanocompuestos de PA6-GO porque, como se mencionó anteriormente, al modelo de Halpin-Tsai predice el aumento del módulo de Young, y, dados los resultados experimentales para estos nanocompuestos,

no se obtuvieron aproximaciones que permitiesen obtener información relevante para el análisis propuesto.

4.4.2 Elongación a la rotura

En el Gráfico 11 se presentan los valores de elongación a la rotura para nanocompuestos de PA6 con cargas de 3%, 5% y 7% en peso de GO y TrGO600°, obteniendo, nuevamente, tendencias distintas para cada caso.

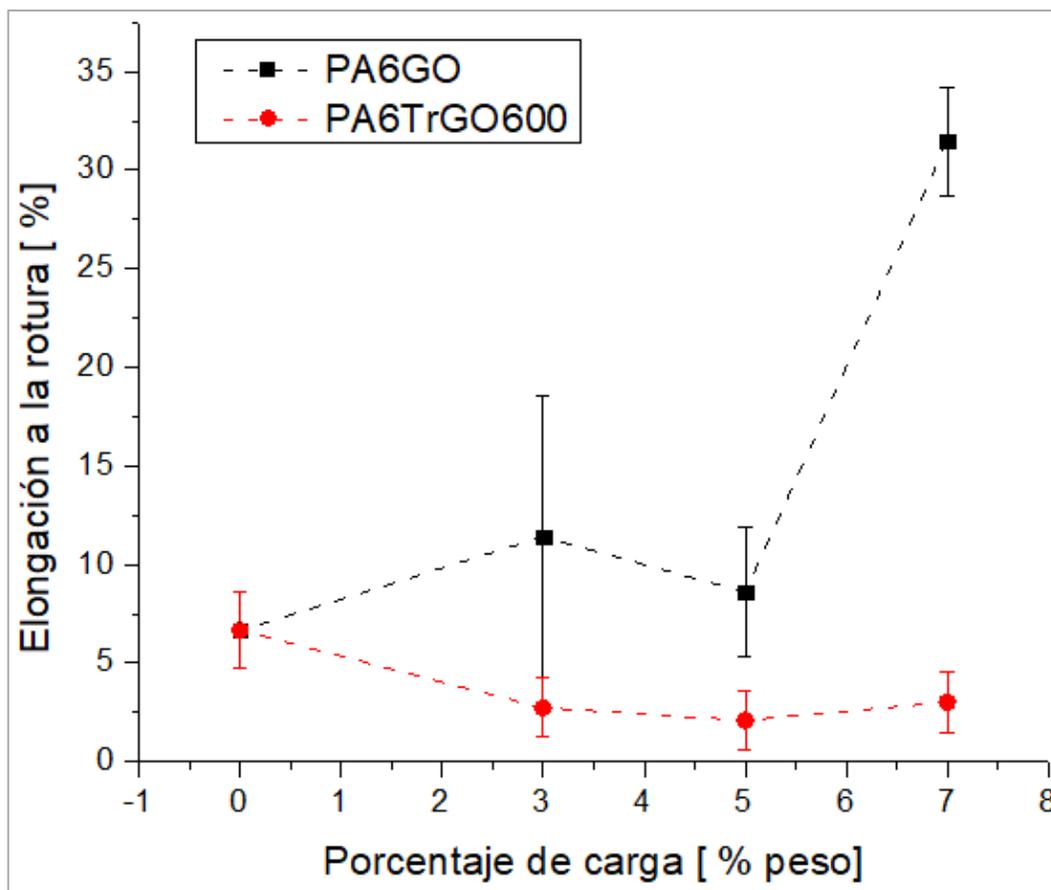


Gráfico 11: Efecto de la carga de nanopartículas en la elongación a la rotura para nanocompuestos de PA6 con GO y TrGO600°.

Los nanocompuestos de PA6-GO presentaron un resultado anómalo a lo esperado, tal como lo encontrado para el módulo elástico, con un aumento en la elongación a la rotura, que va desde el ~28% hasta un ~372%. Este fenómeno puede deberse a la dispersión heterogénea de las nanopartículas y los aglomerados observados en la Figura 13, esto debido al alto grado de grupos funcionales que presenta el GO.

La alta desviación en los resultados (representada por las barras de error) se explica gracias a que, en el caso de los materiales preparados con nanopartículas de GO como material de relleno, se producen aglomeraciones de nanopartículas debido a la mala dispersión de éstas en la matriz y a la posible interacción de los grupos funcionales presentes en el GO con la matriz de policaprolactama, que es polar. Esto genera que en las placas de nanocompuestos existan defectos y que, por lo mismo, no siempre se logre preparar un material homogéneo.

Por otro lado, para los nanocompósitos de PA6-TrGO600° la elongación a la rotura disminuyó entre un ~31% y ~45%, como era esperado. Nuevamente se ve una relación inversa con el módulo elástico, la adición de nanopartículas de TrGO600° provocó un refuerzo en el material, aumentando el módulo elástico, disminuyendo, a la vez, la elongación máxima que alcanzan estos materiales antes de romperse.

CAPÍTULO 5 Conclusiones

Se sintetizaron nanopartículas de grafito oxidado (GO) y grafito oxidado térmicamente reducido a 600°C y a 800°C (TrGO600° y TrGO800°, respectivamente) utilizando el proceso de Hummers-Offeman. Mediante difracción de rayos X (DRX), se demostró que el proceso de exfoliación fue exitoso y que las nanopartículas con mayor grado de funcionalización son las de TrGO600°.

Los nanocompuestos preparados a partir de policaprolactama (PA6) y las nanopartículas sintetizadas, presentaron una disminución de la permeabilidad al oxígeno, siendo el nanocompuesto de PA6 con 5% p/p de TrGO600° el mínimo con valores de disminución del 71%; mientras que el nanocompuesto compuesto por policaprolactama y 10% p/p de TrGO800° presentó una disminución de sólo de un 15%.

La permeabilidad al vapor de agua mostró tendencias diferentes para cada tipo nanopartícula. Los mejores resultados fueron los de los nanocompuestos con TrGO600°, que presentaron una disminución en la permeabilidad al vapor de agua, dándose el valor mínimo para el nanocompuesto de PA6 con 5% p/p de TrGO600° con una disminución del 23% en la permeabilidad con respecto al polímero puro. En cuanto a los nanocompuestos de PA6-TrGO800°, la permeabilidad al vapor de agua aumentó, mientras que los de PA6-GO no presentaron una tendencia definida.

Mediante microscopía electrónica de transmisión (TEM), se calculó un valor promedio de razón de aspecto para cada nanopartícula, y se concluyó que, al aumentar la temperatura de reducción, aumenta la razón de aspecto de las nanopartículas. La mejor dispersión se logró para los nanocompuestos con TrGO600°, mientras el mayor grado de aglomeración se dio cuando el relleno era grafito oxidado (GO). Se concluye que ambos aspectos contribuyen a un aumento del camino tortuoso para los gases, que explica los resultados obtenidos.

Se considera que los supuestos del modelo de Nielsen no son suficientes para reflejar los resultados obtenidos en los ensayos de permeabilidad de oxígeno ni vapor de agua, ya que no considera factores como la aglomeración de las nanopartículas, el porcentaje de volumen libre, la orientación de las nanoláminas ni la interacción entre las moléculas de gas permeante con la membrana.

En cuanto a las propiedades mecánicas, los nanocompuestos de PA6-GO disminuyeron su rigidez hasta un ~32, mientras los de PA6-TrGO600° tuvieron un aumento de hasta un ~17%. A la vez, los nanocompuestos de PA6-GO presentaron un aumento en la elongación a la rotura de hasta un ~372%, y en los de PA6-TrGO600° disminuyó en ~45%. La diferencia entre estos comportamientos se explica, principalmente, gracias a la interacción polímero – nanopartícula.

Los resultados de este estudio corroboran el impacto que tiene la adición de nanoláminas de grafeno en las propiedades de barrera de matrices poliméricas, específicamente, se puede concluir que las nanopartículas utilizadas aumentaron la tortuosidad con respecto al polímero puro. Y, también, que dicho impacto, no depende solamente de la concentración del relleno, sino que también, de la interacción polímero – partícula que determinan la dispersión, la afinidad molécula de gas permeante – membrana y la morfología de la nanopartícula, que tiene un efecto demostrado en 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 7: Glosario de términos utilizados.

Término	Significado
GO	Grafito oxidado
TrGO600°	Grafito oxidado térmicamente reducido a 600°C
TrGO800°	Grafito oxidado térmicamente reducido a 800°C
PA	Poliamida
PA6	Policaprolactama
PP	Polipropileno
PE	Polietileno
PET	Polietilentereftalato
PS	Poliestireno
TEM	Microscopía de transmisión electrónica
PO2	Permeabilidad al oxígeno
WVTR	Permeabilidad al vapor de agua
DRX	Difracción de rayos x

6.2 Nomenclatura

Tabla 8: Nomenclatura utilizada.

Notación	Significado	Unidades físicas
T_g	Temperatura de transición vítrea	°C
T_m	Temperatura de fusión	°C
α	Razón de aspecto	[]
τ	Factor de tortuosidad	[]
k	Permeabilidad relativa	[]
ϕ	Fracción volumétrica del relleno	[]
E	Módulo elástico o de Young	[MPa]

CAPÍTULO 7 Bibliografía

- 1 PlasticsEurope. Plastics – the Facts 2015, An analysis of Europe plastics production, demand and waste date. 2015; 1 -30.
- 2 NEIL-BOSS, N. BROOKS, K. Unwrapping the packaging industry, seven factors for success. [en línea] EY.com. <[http://www.ey.com/Publication/vwLUAssets/Unwrapping_the_packaging_industry_%E2%80%93_seven_factors_for_success/\\$FILE/EY_Unwrapping_the_packaging_industry_-_seven_success_factors.pdf](http://www.ey.com/Publication/vwLUAssets/Unwrapping_the_packaging_industry_%E2%80%93_seven_factors_for_success/$FILE/EY_Unwrapping_the_packaging_industry_-_seven_success_factors.pdf)> [consulta: 28 de abril de 2017]
- 3 Smithers Pira Group. Global packaging market to reach \$975 billion by 2018. [en línea] <<http://www.smitherspira.com/news/2013/december/global-packaging-industry-market-growth-to-2018>> [consulta: 28 de abril de 2017]
- 4 EMBLEM, A. 2012. Plastics properties for packaging materials. Packaging Technology. Elsevier. p: 287-309
- 5 Educar Chile. Polímeros orgánicos es inorgánicos sintéticos y naturales. [en línea] <<http://www.educarchile.cl/ech/pro/app/detalle?ID=133195>> [consulta: 14 de marzo de 2017].
- 6 University of Southern Mississippi. Department of Polymer Science. Polypropilene. [en línea] <<http://pslc.ws/macrog/pp.htm>> [consulta: 14 de marzo de 2017]
- 7 University of South Carolina Upstate. Polymer Chemistry: Polymer Crystallinity. [en línea] <<http://faculty.uscupstate.edu/lleiver/Polymer%20Resources/Crystalline.htm>> [consulta: 25 de abril de 2017]
- 8 KELLER, A. 1992. Morhology of Polymers. Pure & Appl. Chem. 64: 193-204.
- 9 MISUMI. Technical Tutorial: Glass Transition Temperature Tg of Plastics. [en línea] <<http://www.misumi-techcentral.com/tt/en/mold/2011/12/106-glass-transition-temperature-tg-of-plastics.html>> [consulta: 14 de abril de 2017]
- 10 Professional Plastics. Thermal Properties of Plastic Materials. [en línea] <<http://www.professionalplastics.com/professionalplastics/ThermalPropertiesofPlasticMaterials.pdf>> [consulta: 25 de abril de 2017]
- 11 MATBASE. PA 6. [en línea] < <https://www.matbase.com/material-categories/natural-and-synthetic-polymers/thermoplastics/engineering-polymers/material-properties-of-polyamide-6-nylon-6-pa-6.html#properties>> [consulta: 25 de abril de 2017]
- 12 Plastic Moulding. Polyethylene. [en línea] <<http://www.plasticmoulding.ca/polymers/polyethylene.htm>> [consulta: 25 de abril de 2017]
- 13 Polymer Processing. Polyethylene. [en línea] <<http://www.polymerprocessing.com/polymers/PE.html>> [consulta: 25 de abril de 2017]
- 14 Polymer Processing. Polypropylene. [en línea] <<http://www.polymerprocessing.com/polymers/PP.html>> [consulta: 25 de abril de 2017]
- 15 Polymer Processing. Nylonn 6.6. [en línea] <<http://www.polymerprocessing.com/polymers/PA66.html>> [consulta: 25 de abril de 2017]
- 16 Polymer Processing. Nylon 6. [en línea] <<http://www.polymerprocessing.com/polymers/PA6.html>> [consulta: 25 de abril de 2017]

- 17 The Engineering Toolbox. Engineering Materials. [en línea] <http://www.engineeringtoolbox.com/engineering-materials-properties-d_1225.html> [consulta: 15 de marzo de 2017]
- 18 The Engineering Toolbox. Thermal Conductivity. [en línea] <http://www.engineeringtoolbox.com/thermal-conductivity-d_429.html> [consulta: 15 de marzo de 2017]
- 19 HIDALGO, L. Universidad de Valladolid, Escuela de Ingenierías Industriales. Nylon: Obtención del Nylon 6. [en línea] < http://www.eis.uva.es/~macromol/curso05-06/nylon/Nylon_file/page0003.htm> [consulta: 16 de marzo de 2017]
- 20 GOEYZ, W. Polyamide for flexible packaging film. PLACE Conf. Rome; 2003.
- 21 Polymer Composites por Thomas Sabu “et l”. Wiley. 2012. Volumen 1.
- 22 DUNCAN, T. 2011. Applications of nanotechnology in food packaging and food safety: Barrier materials, antimicrobials and sensors. Journal of Colloid and Interface Science. 363: 1-24.
- 23 NIELSEN, L. 1967. Models for the Permeability of Filled Polymer Systems. J. Macromol. Sci. A1(5): 929-942.
- 24 CUI, Y. KUNDALWAL, S. KUMAR, S. 2016. Gas barrier performance of Graphene/polymer nanocomposites. Carbon. 98:313-333.
- 25 YOO, B. SHIN, H. YOON, H. PARK, H. 2014. Graphene and Graphene oxide and their uses in barrier polymers. Journal of Applied Polymer Science. DOI 10.1002/APP.39628.
- 26 HUMMERS, W. OFFEMAN, R. 1958. Preparation of Graphitic Oxide. J. Am. Chem. 80: 1339.
- 27 CheapTubes.com. Graphene Oxida. [en línea] <<https://www.cheaptubes.com/product-category/graphene-oxide/>> [consulta: 5 de mayo de 2017]
- 28 JORDAN, J. JACOB, K. TANNENBAUM, R. SHARAF, M. JASIUK, I. 2005. Experimental trends in polymer nanocomposites – a review. Materials Science and Engineering A. 393: 1-11.
- 29 Stanford University. Chemical Engineering 160/260 Polymer Science and Engineering. [en línea] < <http://web.stanford.edu/class/cheme160/lectures/lecture13.pdf>> [consulta: 16 de marzo de 2017]
- 30 POTTS, J. DREYER, D. BIELAWSKI, C. RUOFF, R. 2011. Graphene-based polymer nanocomposites. Polymer. 52: 5.25.
- 31 ROBERTSON, G. 2005. Food Packaging: Principles and Practice. 2da ed. CRC Press. 568p.
- 32 FREEMAN, B. 1999. Basis of Permeability/Selectivity Tradeoff Relations in Polymeric Gas Separation Membranes. Macromolecules. 32: 375-380.
- 33 SOARNOL. Gas Barrier Seminar. Gas transmission coefficient and free volumen. [en línea] <<http://www.soarnol.com/eng/solution/solution060313.html>> [consulta: 14 de abril de 2017]
- 34 CHOUDALAKIS, G. GOTSIS, AD. 2009. Permeability of polymer/clay nanocomposites: A review. European Polymer Journal. 45: 967-984.
- 35 DUNCAN, B. URQUHART, J. ROBERTS, S. 2005. Review of Measurement and Modelling of Permeation and Diffusion in Polymers. National Physical Laboratory.

- 36 BLANCO, F. Universidad de Oviedo. Propiedades Mecánicas: Rotura. [en línea] <<http://www6.uniovi.es/usr/fblanco/TEMAII.2.7.PROPIEDADESMECANICAS.pdf>> [consulta: 14 de abril de 2017]
- 37 MORALES, R. CANDAL, M. ROBLES, J. 2009. Efecto del proceso de transformación sobre el coeficiente de endurecimiento por deformación en polímeros. Revista de la Fac. de Ing. Universidad Central de Venezuela. v24.n4.
- 38 POZUELO DE DIEGO, J. Universidad Carlos III de Madrid. Materiales metálicos, cerámicos y polímeros: Materiales polímeros. Introducción. [en línea] <<http://ocw.uc3m.es/ciencia-e-oin/quimica-de-los-materiales/Material-de-clase/tema-6.-materiales-metalicos-ceramicos-y-polimeros-iii>> [consulta: 10 de abril de 2017]
- 39 I. de ciencia y tecnología de polímeros, ed., Estado sólido: Comportamiento Mecánico. Ciencia y Tecnología de Materiales Poliméricos. Madrid. 2004. pp: 205-220.
- 40 NAVARRO, M. Universidad de Almería. Elasticidad. [en línea] <<http://www.ual.es/~mnavarro/Tema%206%20%20Elasticidad.pdf>> [consulta: 16 de marzo de 2017]
- 41 ARORA, A. PADUA, G. 2010. Nanocomposites in food package. Journal of Food Science. 75: 43-49.
- 42 FORNES, T. PAUL, D. 2003. Modeling properties of nylon 6/clay nanocomposites using composites theories. Polymer. 44: 4993-5013.
- 43 IBARRA, A. 2017. El grafeno abre la puerta a pantallas flexibles, cascos resistentes y biosensores. [en línea] El Mercurio: Economía y Negocios online. 29 de marzo, 2017. <<http://www.economiaynegocios.cl/noticias/noticias.asp?id=347754>> [consulta: 30 de marzo de 2017]
- 44 2003. Nanocompósitos: novas opções em materiais de embalagem. Revista PACK. 70: 52
- 45 MÉNDEZ, R. 2015. Estudio de la morfología de nanopartículas sobre propiedades de barrera en poliamidas. Memoria de Ingeniero Civil Químico. Santiago, Universidad de Chile, Facultad de Ciencias Físicas y Matemáticas. 37, 38p.
- 46 COMPTON, O. KIM, SOYOUNG. PIERRE, C. TORKELSON, J. NGUYEN, S. 2010. Crumpled Graphene Nanosheets as Highly Effective Barrier Property Enhancers. Advanced Materials. 22: 4759 – 4763.
- 47 JIN, J. RAFIQ, R. GILL, Y. SONG, M. 2013. Preparation and characterization of high performance of Graphene/nylon nanocomposites. European Polymer Journal. 49: 2617-2626.
- 48 Ministerio de Relaciones Exteriores: Direcon. Informe anual de comercio exterior 2014-15. 52p.
- 49 Fundación Chile. 2015. Innovadores envases para exportar arándanos. [en línea] Fundación Chile: Alimentos y Acuicultura. 26 de agosto, 2015. <<http://fch.cl/innovadores-envases-para-exportar-arandanos/>> [consulta: 14 de abril de 2017]
- 50 ZOFFOLI, J. 2014. Conservación de cerezas: Los desafíos de los envases con atmósfera modificada. Revista Agronomía y Forestal UC. 50: 34-39.
- 51 BASF. Ultramid B33 L – Datasheet. 2008
- 52 BASF. Ultramid – Processing Datasheet. 2014.
- 53 GARZON, C. PALZA, H. 2014. Electrical behavior of polypropylene composites melt mixed with carbón-based pticles: Effect of the kind of particle and annealing process. Composites Science and Technology. 99: 117-123ar.

- 54 RUTHERFORD, S. 1997. Review of Time Lag Permeation Technique as a Method for Characterisation of Porous Media and Membranes. *Adsorption*. 3: 283 – 312.
- 55 ASTM. E96/E96M-10: Standard Test Methods for Water Vapor Transmission of Materials.
- 56 ASTM. ASTM D 638-00: Standard Test Methods for Tensile Properties of Plastics.
- 57 KANIYOOR, A. BABY, T. AROCKIADOS, T. RAJALAKSHMI, N. RAMAPRABHU, S. 2011. Wrinkled Graphenes: A Study on the Effects of Synthesis Parameters on Exfoliation-Reduction of Graphite Oxide. *J. Phys. Chem.* 115: 17660 – 17669.
- 58 OBERLIN, A. 1984. Carbonization and Graphitization. *Carbon* 22: 521 – 541.
- 59 HUANG, HD, REN, PG, XU, JZ. XU, L. ZHONG, GJ, HSIAO, B. LI, ZM. 2014. Improved barrier properties of poly(lactic acid) with randomly dispersed Graphene oxide nanosheets. *Journal of Membrane Science*. 464: 110-118.
- 60 LIM, L. BRITT, I. TUNG, M. 1999. Sorption and Transport of Water Vapor in Nylon 6.6 Film. *Journal of Applied Polymer Science*. 71: 197-206.
- 61 PUFFR, R. SEBENDA, J. 1967. On the Structure and Properties of Polyamides. XXVII. The Mechanism of Water Sorption in Polyamides. *Journal of Polymer Science*. 16:79-93.
- 62 LEE, J. YOON, D. CHEONG, H. 2012. Estimation of Young's Modulus of Graphene by Raman Spectroscopy. *Nano Letters* 12: 4444- 4448.

CAPÍTULO 8 Anexos

Anexo A: Método del tiempo de retardo

Para obtener la permeabilidad al oxígeno de los nanocompuestos preparados se utilizó el método del “*tiempo de retardo*”.

El “*tiempo de retardo*” es el tiempo característico que se requiere para alcanzar el estado de flujo estacionario cuando una membrana de área definida es atravesada por un flujo de gas en un volumen cerrado. Entonces, construyendo un gráfico concentración vs. tiempo, como el de la Figura 16, para un tiempo lo suficientemente largo, de manera tal de obtener una respuesta lineal (estado estacionario), se puede determinar el tiempo de retardo y el coeficiente de difusión D . La pendiente de este gráfico corresponde a la permeabilidad del material. En el Gráfico 12 se presenta un ejemplo real de curva obtenida en este ensayo.

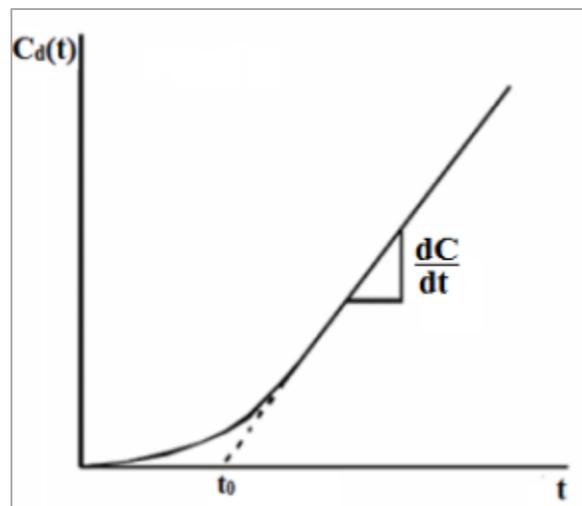


Figura 16: Curva típica de permeación y tiempo de retardo.

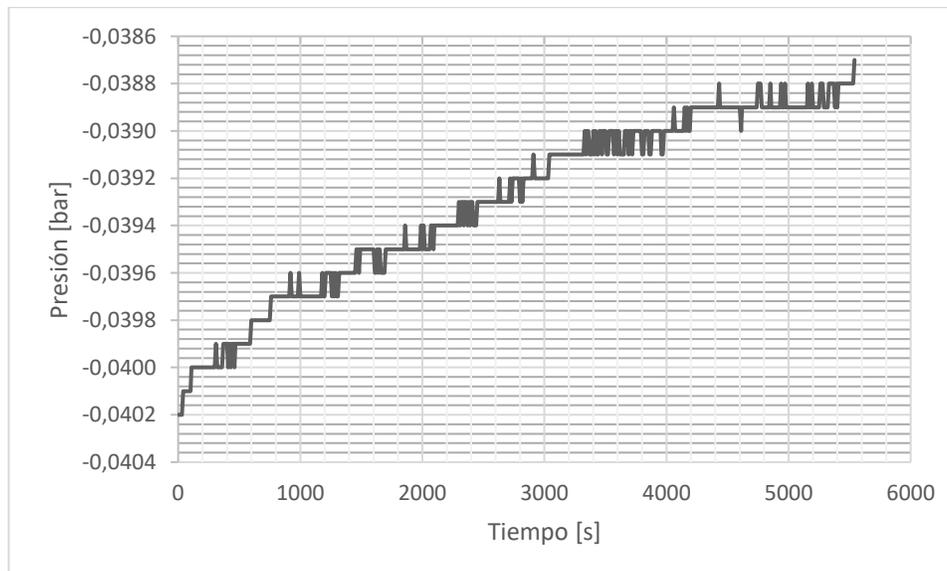


Gráfico 12: Curva obtenida mediante el método de tiempo de retardo para PA6 con 5% p/p de TrGO 600°C.

Anexo B: Obtención de la permeabilidad

A continuación, se describen los procedimientos realizados para obtener el valor de la permeabilidad al oxígeno y al vapor de agua a partir de los datos recogidos en los ensayos realizados a los nanocompuestos de poliamida con grafeno.

Permeabilidad al oxígeno

Para el cálculo de la permeabilidad al oxígeno, se utilizó el ya descrito método del “*tiempo de retardo*”, para ello se obtuvieron curvas de presión vs. tiempo.

Tomando la sección lineal de cada curva, correspondiente al estado estacionario, se obtiene la pendiente que corresponde a la variación de oxígeno en el tiempo. Además, se debe considerar una curva de pérdidas, que son los cambios de presión producto de fugas en el equipo y que se obtiene a partir de realizar mediciones mientras el equipo se encuentra en vacío. En el Gráfico 13 se presentan ambas curvas de un ensayo realizado.

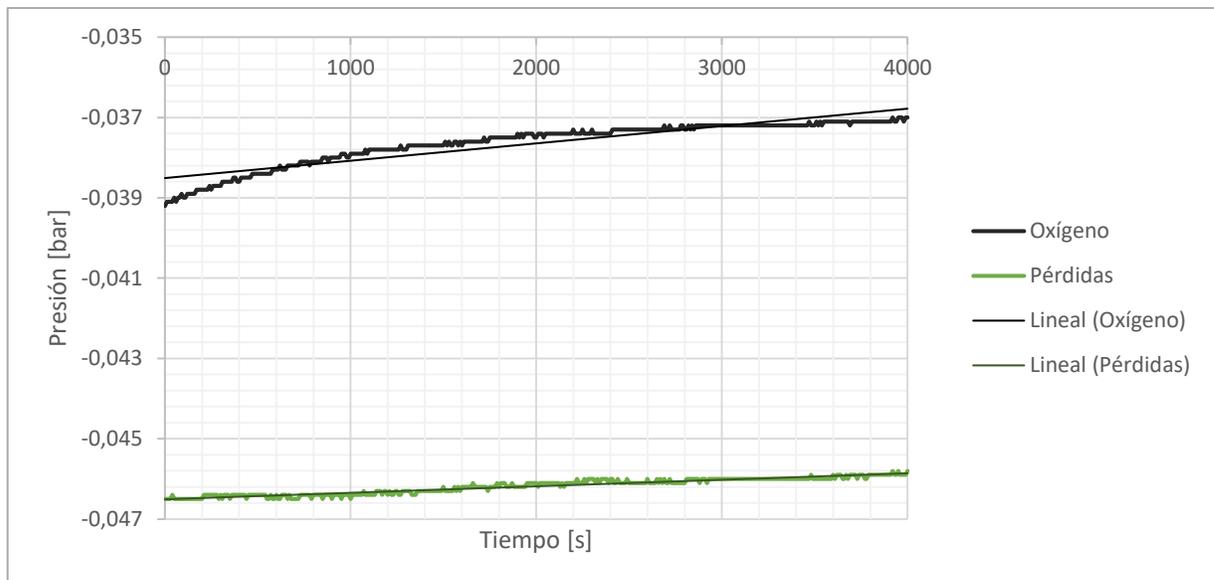


Gráfico 13: Sección estacionaria de curvas obtenidas en celda de permeación mediante método de tiempo de retardo para PA6 con 3% TrGO 600°C

Los valores finales se calculan al restar la pendiente de la curva de pérdidas a la de oxígeno y reemplazando en la Ecuación 9 se obtiene el valor de la permeabilidad.

Permeabilidad al vapor de agua

La permeabilidad al vapor de agua se obtiene mediante el método del vaso seco, donde se rellena un “vaso” con un agente desecante, se sella con un film del material de estudio y se ingresa en una caja sellada con ambiente de alta humedad (mayor a 90%). Luego se monitorea el cambio de masa experimentado debido al paso del agua a través de la membrana favorecido por la presencia del agente desecante, obteniéndose la curva del Gráfico 14.

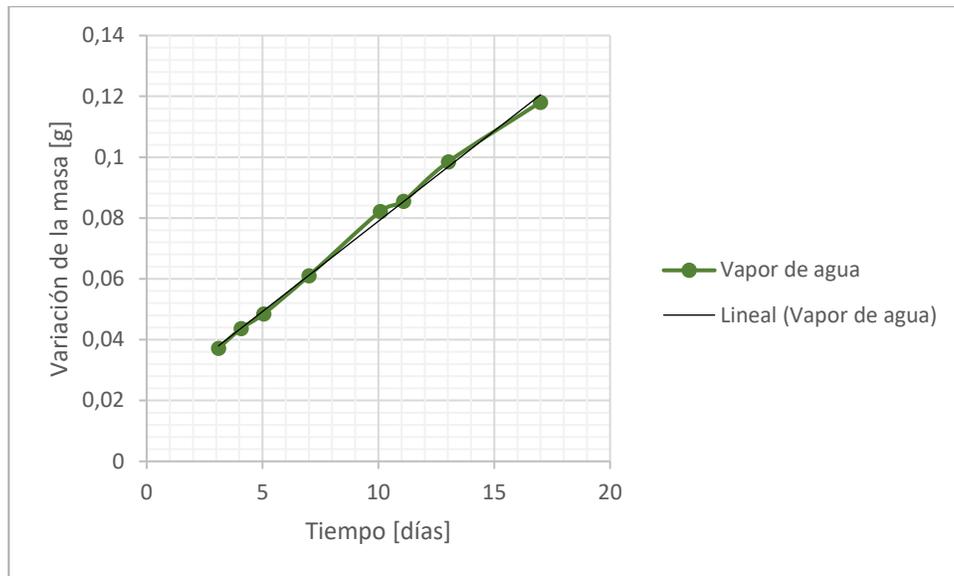


Gráfico 14: Curva obtenida mediante el método de vaso seco para PA6 con 7% TrGO 800°C

La pendiente de la curva experimental se obtiene mediante regresión lineal y representa el cambio de masa en el tiempo, finalmente, utilizando la Ecuación 10 se obtiene la permeabilidad al vapor del agua.

Anexo C: Curvas ensayo de tracción

A continuación, se adjuntan las curvas obtenidas en el ensayo de tracción – deformación para cada tipo de nanocompuesto.

En el Gráfico 15 se presentan las curvas de esfuerzo – deformación para los materiales formados con policaprolactama (PA6) y grafito oxidado (GO).

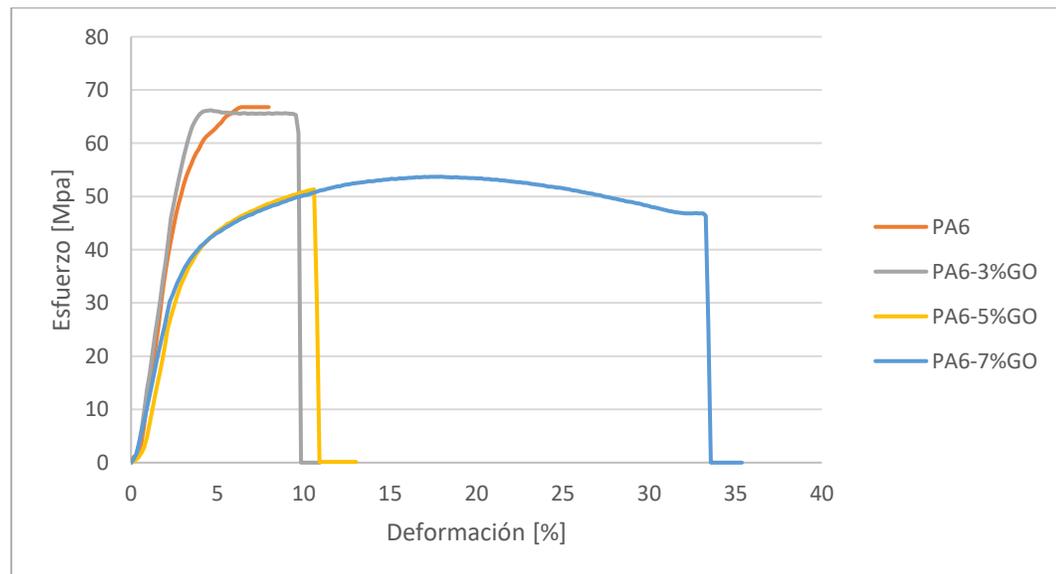


Gráfico 15: Curvas experimentales de esfuerzo - deformación de los compósitos de PA6-GO.

En el Gráfico 16 se presentan las curvas de esfuerzo – deformación para los materiales compuestos de policaprolactama (PA6) y TrGO600°.

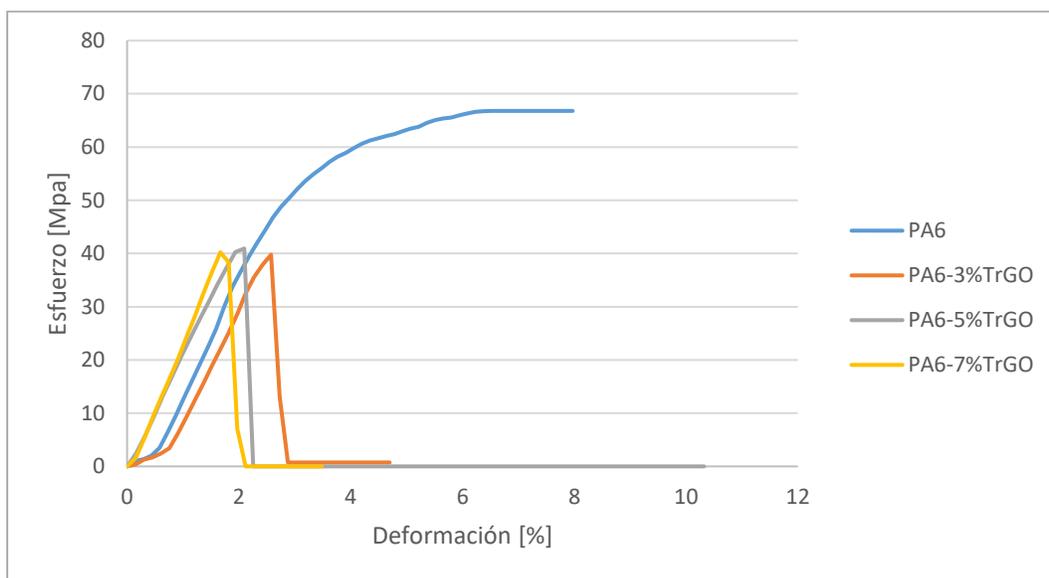


Gráfico 16: Curvas experimentales de esfuerzo - deformación para nanocompuestos de PA6-TrGO600°.