



UNIVERSIDAD DE CHILE

Facultad de Ciencias Químicas y Farmacéuticas

Departamento de Química Orgánica y Físicoquímica

Laboratorio de Polímeros

**Desarrollo de nanocompuestos a base de polipropileno y óxido de grafito  
reducido térmicamente y determinación de sus propiedades mecánicas y de  
barrera**

---

Memoria para optar al Título Profesional de Químico

ALEXIS ANDRÉS DÍAZ GUTIÉRREZ

Director de Memoria: Dr. Raúl Quijada Abarca

Profesor Patrocinante: Dr. Mehrdad Yazdani-Pedram Zobeiri

Santiago, Chile

2017

## **AGRADECIMIENTOS**

En primer lugar quiero agradecer a mi madre María Gutiérrez, por haberme apoyado en todo momento, por sus consejos, sus valores, por la motivación constante que me ha permitido ser una persona de bien, pero más que nada, por su amor. A mi padre Luis Díaz (QEPD), por quererme y apoyarme siempre, esto también se lo debo a él. A mí amado hijo Bruno por ser mi fuente de motivación e inspiración para poder superarme cada día más y así poder brindarle un futuro mejor. A mi amigo de la vida Gastón Cortés por estar tanto en los mejores como peores momentos a mi lado.

Quiero agradecer a todos los profesores que fueron parte de mi formación profesional en especial a mis profesores Mehrdad Yazdani y Raúl Quijada, por haberme brindado la oportunidad de participar en su proyecto y recurrir a sus capacidades y conocimientos científicos, así como también haberme tenido toda la paciencia del mundo para guiarme en todo el desarrollo de la tesis. A los profesores Claudio Saitz y María Báez, por formar parte de mi comisión. Así también a todos los estudiantes y funcionarios del departamento, en especial a Héctor Aguilar por todo el tiempo y ayuda que me brindo en el transcurso de este proceso.

## **EXPOSICIÓN DE RESULTADOS Y FINANCIAMIENTO**

Esta tesis ha sido financiada por la Comisión Nacional de Investigación Científica y Tecnológica (CONICYT), Chile, a través del proyecto FONDECYT 1160521.

Los resultados obtenidos en el desarrollo de esta tesis serán presentados en:

Advanced Nano Material 2017- 1<sup>st</sup> International conference in advanced polymer materials and nanocomposites. University of Aveiro, Aveiro– Portugal

Título: “Study of Barrier Properties of Nanocomposites based on Graphene Derivatives and two Polymer Matrices.”

Autores: Raúl Quijada, Mehrdad Yazdani-Pedram, Benjamín Constant, Alexis Díaz, Paula Reyes.

## ÍNDICE

ÍNDICE .....	iv
ÍNDICE DE FIGURAS .....	vii
ÍNDICE DE TABLAS .....	ix
RESUMEN .....	x
ABSTRACT .....	xi
1.- INTRODUCCIÓN .....	1
2.- MARCO TEÓRICO .....	2
2.1.- Nanocompuestos .....	3
2.2.- Polipropileno.....	5
2.3.- Nanoestructuras de Carbono .....	6
2.3.1.- Grafeno .....	7
2.3.2.- Óxido de grafeno.....	9
2.3.3.- Óxido de grafeno reducido térmicamente .....	11
2.4.- Propiedades de barrera.....	12
2.5.- Propiedades mecánicas.....	14
2.5.1.- Módulo elástico .....	16
2.5.2.- Límite de elasticidad.....	16
2.5.3.- Deformación a la fractura .....	17
3.- HIPÓTESIS .....	17

4.- OBJETIVOS .....	18
4.1.- Objetivo general .....	18
4.2.- Objetivos específicos .....	18
5.- MATERIALES Y EQUIPO .....	18
5.1- Reactivos .....	18
5.2- Equipos .....	19
6.- PARTE EXPERIMENTAL.....	20
6.1- Síntesis de óxido de grafito por método de Hummers y Offeman .....	20
6.2.- Producción del óxido de grafito reducido térmicamente (TrGO) .....	20
6.3.- Preparación de nanocompósitos.....	21
6.4.- Preparación de muestras para análisis .....	21
6.5.- Métodos instrumentales .....	22
6.5.1- Difracción de rayos X .....	23
6.5.2- Microscopia de transmisión electrónica (TEM).....	23
6.5.3- Permeabilidad al oxígeno.....	24
6.5.4- Permeabilidad al vapor de agua.....	26
6.5.5- Ensayo de esfuerzo-deformación.....	27
7.- RESULTADOS Y DISCUSIÓN.....	28
7.1- Caracterización de grafito, GO, TrGO <sub>600</sub> y TrGO <sub>800</sub> .....	28
7.1.1.- Difracción de rayos X (DRX) .....	28

7.1.2.- Microscopia de transmisión electrónica (TEM).....	30
7.2.- Propiedades de barrera.....	33
7.2.1.- Permeabilidad al oxígeno.....	33
7.2.2.- Permeabilidad al vapor de agua.....	35
7.3.- Propiedades mecánicas.....	37
7.3.1.- Módulo elástico.....	39
7.3.2.- Límite de elasticidad.....	42
7.3.3.- Deformación a la fractura.....	43
8.- CONCLUSIONES.....	45
9.- BIBLIOGRAFÍA.....	47

## ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 2.1. Polimerización de polipropileno. ....	5
Figura 2.2. Formas alotrópicas del carbono.....	7
Figura 2.3. a) Estructuras de grafeno, GO y TrGO; b) obtención de TrGO a partir de grafeno [38].....	8
Figura 2.4. Modelos estructurales propuestos para el GO.....	10
Figura 2.5. Tortuosidad provocada por nanoláminas en matriz polimérica, al paso de un gas permeante [80]. ....	14
Figura 2.6. Esquema general de comportamiento mecánico de polímeros termoplásticos en ensayo de esfuerzo ( $\sigma$ )-deformación ( $\epsilon$ ).....	16
Figura 6.1. Ejemplo de curva de permeación de oxígeno y curva en sistema al vacío. ....	25
Figura 6.2. Ejemplo de curva de permeación de vapor de agua.....	27
Figura 7.1. Patrones de difracción de rayos X de grafito, GO, TrGO <sub>600</sub> y TrGO <sub>800</sub> . ....	29
Figura 7.2. Imágenes TEM de nanocompuestos PP/TrGO <sub>600</sub> : a) 2% TrGO a 50K; b) 2% TrGO a 100K; c) 4% TrGO a 50K; d) 4% TrGO a 100K; e) 10% TrGO a 50K; f) 10% TrGO a 100K.....	31

Figura 7.3. Imágenes TEM de nanocompuestos PP/TrGO <sub>800</sub> : a) 2% TrGO a 50K; b) 2% TrGO a 100K; c) 4% TrGO a 50K; d) 4% TrGO a 100K; e) 10% TrGO a 50K; f) 10% TrGO a 100K.....	32
Figura 7.4. Efecto de la temperatura y la carga de TrGO sobre las propiedades de barrera al oxígeno de los nanocompuestos .....	33
Figura 7.5. Efecto de la temperatura y la carga de TrGO sobre las propiedades de barrera al vapor de agua de los nanocompuestos. ....	36
Figura 7.6. Curvas de esfuerzo-deformación para cargas de 2, 4, 6 ,8 y 10% (p/p) de TrGO <sub>600</sub> en polipropileno.....	38
Figura 7.7. Curvas de esfuerzo-deformación para cargas de 2, 4, 6 ,8 y 10% (p/p) de TrGO <sub>800</sub> en polipropileno.....	39
Figura 7.8. Efecto de la carga de nanopartículaTrGO <sub>600</sub> y TrGO <sub>800</sub> sobre la matriz de PP en el módulo elástico.....	40
Figura 7.9. Efecto de la carga de TrGO en el Límite elástico. ....	42
Figura 7.10. Efecto de la carga de TrGO en la elongación al quiebre. ....	43

## ÍNDICE DE TABLAS

Tabla 6.1. Composición de nanocompuestos a base de polipropileno con relleno de TrGO600. ....	22
Tabla 6.2. Composición de nanocompuestos a base de polipropileno con relleno de TrGO800. ....	22
Tabla 7.1. Valores del ángulo de difracción $2\theta$ , distancia interlaminar $d$ y tamaño de cristal $L$ para las muestras de grafito, GO, TrGO <sub>600</sub> y TrGO <sub>800</sub> . ....	30

## RESUMEN

Se realizó la oxidación del grafito usando el método reportado por Hummers y Offeman. Este método permite incorporar diferentes grupos funcionales oxigenados al grafito. Posteriormente, se realizó la reducción térmica del óxido de grafito a dos temperaturas diferentes, 600°C o 800°C, obteniendo de esta forma las nanoláminas de óxido de grafeno reducido térmicamente (TrGO<sub>600</sub>) y (TrGO<sub>800</sub>). La reducción térmica del óxido de grafito a temperaturas elevadas permite eliminar de forma parcial los grupos funcionales oxigenados logrando una exfoliación de las nanoláminas de grafito. Una vez obtenidas estas nanoláminas fueron agregadas al polipropileno (PP) en fase fundida para obtener nanocompósitos de PP/TrGO. Las mediciones de permeabilidad al oxígeno y vapor de agua evidenciaron que el nanocompósito PP/TrGO<sub>800</sub> posee mejores propiedades de barrera que el nanocompósito PP/TrGO<sub>600</sub>. En general, como era esperar, la rigidez de los nanocompósitos aumentó al incorporar las nanoláminas de TrGO al polipropileno, observándose para ambos casos un incremento del módulo elástico al aumentar la carga de nanoláminas de TrGO y una disminución del límite de elasticidad y de deformación a la fractura. Estas pruebas evidenciaron que el nanocompósito PP/TrGO<sub>800</sub> posee mejores propiedades mecánicas que el nanocompósito PP/TrGO<sub>600</sub>. Estas diferencias entre PP/TrGO<sub>600</sub> y TrGO<sub>800</sub> son explicadas mediante las técnicas de microscopía transmisión electrónica (TEM) y difracción de rayos-X (DRX).

# **Desarrollo de nanocompósitos a base de polipropileno y óxido de grafito reducido térmicamente y determinación de sus propiedades mecánicas y de barrera**

## **ABSTRACT**

The oxidation of the graphite was carried out using the method reported by Hummers and Offeman. This method allows to incorporate different oxygenated functional groups to the graphite. Subsequently, the thermal reduction of the graphite oxide was carried out at two different temperatures, 600°C or 800°C, obtaining thermally reduced graphene oxide (TrGO<sub>600</sub>) and (TrGO<sub>800</sub>) nanosheets. The thermal reduction of graphite oxide at elevated temperatures allows partial elimination of the oxygenated functional groups, resulting in an exfoliation of graphite nanosheets. These nanosheets were added to polypropylene (PP) in the molten phase to obtain PP / TrGO nanocomposites. The permeability measurements of the nanocomposites to the oxygen and water vapor indicated that the PP/TrGO<sub>800</sub> nanocomposite has better barrier properties than PP/TrGO<sub>600</sub> nanocomposite. As expected, the stiffness of the nanocomposites increased when TrGO nanosheets were added to the polypropylene. For both cases, an increase of the elastic modulus was observed by increasing the loading of TrGO nanosheets, while the elasticity limit and the limit of fracture deformation decreased. These tests showed that the PP / TrGO<sub>800</sub> nanocomposite has better mechanical properties than the PP / TrGO<sub>600</sub> nanocomposite. These differences and similarities between PP/TrGO<sub>600</sub> and TrGO<sub>800</sub> nanocomposites are explained by transmission electron microscopy (TEM) and X-ray diffraction (XRD) techniques.

## 1.- INTRODUCCIÓN

En las últimas décadas, el desarrollo de nanocompuestos poliméricos mediante la incorporación de partículas de tamaños nanométricos ha dado lugar a materiales multifuncionales con mejoradas propiedades mecánicas, eléctricas, térmicas y de barrera a los gases, entre otros, los que pueden ser utilizados en diversos campos que van desde la electrónica hasta la industria aeroespacial [1-4]. Las propiedades finales de los nanocompuestos son fuertemente afectados por el tipo de las nanopartículas utilizadas como material de relleno (orgánico / inorgánico o natural / sintético), por lo que la elección de estas partículas juega un papel clave en las propiedades finales del material. Nanopartículas esféricas producidas por la técnica sol-gel han sido utilizadas en poliolefinas, principalmente tratando de mejorar las propiedades de barrera a los gases de los compósitos resultantes [5-7]. Los métodos más utilizados para la preparación de los nanocompuestos son mezclado de polímero en estado fundido, en solución, en suspensión o polimerización *in situ*. Los resultados obtenidos son interesantes sobre todo relacionados con la dispersión de las nanopartículas en la matriz polimérica y la mejora de las propiedades mecánicas de los nanocompuestos resultantes. En este contexto, nanocompuestos de polímero que contienen arcillas, arcillas modificadas, nanotubos de carbono (CNT) y nanopartículas de sílice (SiO<sub>2</sub>) han sido estudiados debido a las mejoras prometedoras en sus propiedades de barrera a los gases [8].

Actualmente, los nuevos tipos de nanopartículas que pueden mejorar las propiedades de permeación se han investigado tratando de superar las limitaciones de nanopartículas a base de sílice y arcillas.

Considerando la variedad de nanopartículas utilizadas para aplicaciones tecnológicas, se destacan materiales basados en carbono como nanoláminas a base de grafito tales como el óxido de grafito (GO) y el óxido de grafito reducido térmicamente (TRGO). Estas nanoláminas no sólo poseen propiedades eléctricas interesantes, sino que también muy alta área superficial y alta resistencia mecánica. Siendo el grafito un recurso natural abundante y de bajo costo, su utilización ofrece ventajas para el diseño a medida de materiales nanocompuestos. Sin embargo, la mayoría de los estudios relacionados con el desarrollo de compósitos poliméricos con grafito o sus derivados, se centran en la mejora de conductividad eléctrica o propiedades mecánicas y térmicas [9-13]. Por lo tanto, el estudio de propiedades de barrera de nanocompuestos a base de derivados de grafito y poliolefinas ofrece un desafío para obtener materiales poliméricos con potencial aplicación como materiales de envases para alimentos.

## **2.- MARCO TEÓRICO**

Durante los últimos años, nanoláminas a base de grafito modificado, tales como el grafeno o sus derivados, han aparecido como rellenos que podrían reemplazar a los costosos CNT. El grafeno y sus derivados tienen propiedades extraordinarias muy similares o superiores a los CNT, mostrando un gran potencial como rellenos

para el desarrollo de nanocompuestos poliméricos con propiedades mejoradas [14].

## 2.1.- Nanocompósitos

Los nanocompósitos o nanocompuestos son materiales constituidos de dos fases, la matriz polimérica que está en mayor proporción y el relleno o refuerzo que corresponde a partículas nanométricas [15]. Estos son obtenidos por medio de la adición de nanomateriales a una matriz polimérica con el objetivo de generar cambios en las propiedades de estas gracias a la interacción entre el polímero y la nanopartícula [16].

Con el rápido desarrollo de las nanotecnologías y los nanomateriales desde 1990, el número de estudios basados en nanocompuestos poliméricos ha crecido de manera exponencial y se han centrado principalmente en la dispersión del relleno dentro de la matriz y su relación estructura/propiedades [17]. Esta relevancia que han adquirido los nanocompósitos en el desarrollo de nuevos materiales radica en el gran nivel de interacción matriz-nanopartícula, esto debido a las altas áreas de contacto que tienen las partículas nanométricas [18, 19].

Varios métodos de procesamiento para la producción de nanocompuestos están disponibles, siendo los más utilizados el mezclado en fundido y/o en solución y polimerización *in situ* [20-22].

- **Polimerización *in-situ***: La polimerización del monómero se lleva a cabo en la presencia de las nanoláminas. Las cadenas de polímero empiezan a proliferar entre las nanoláminas, logrando alto grado de dispersión y distribución

homogénea de las nanoláminas en la matriz polimérica. Lo anterior tiene un impacto positivo sobre las propiedades del polímero. Este proceso es el que otorga mejores resultados, pero presenta dificultades al momento de llevarse a cabo a gran escala.

- **Mezcla en solución:** La dispersión de las nanoláminas en la matriz polimérica se efectúa mediante la adición a la disolución del polímero. La homogenización de la mezcla se lleva a cabo mediante agitación. El nanocompósito se obtiene por evaporación del solvente.

- **Mezcla en estado fundido:** Las nanoláminas son incorporadas a la matriz polimérica que se encuentra en estado fundido, usualmente a altas temperaturas, 20°C o 30°C por sobre el punto de fusión del polímero. La dispersión de las nanoláminas en el polímero fundido se realiza mediante el uso de equipos de mezclado con sistemas de agitación robustos, debido a las altas viscosidades de los polímeros fundidos. Esta técnica es ampliamente utilizada para polímeros termoplásticos, caracterizándose por su simpleza y su compatibilidad con las actuales técnicas y equipos de procesamiento de polímeros en la industria.

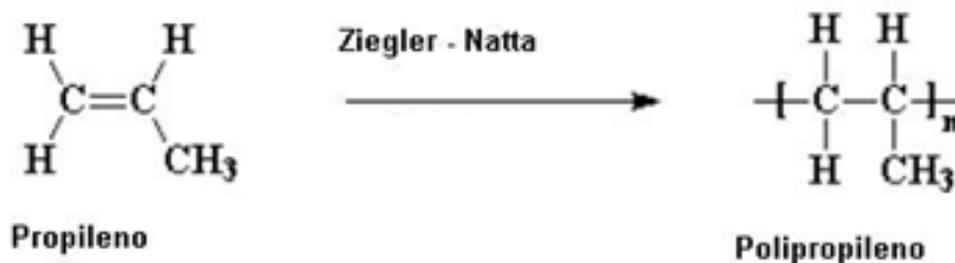
Entre los métodos descritos, el mezclado en fundido es de particular interés dado que combina rapidez y simplicidad de procesamiento. Además es libre de solventes y contaminantes.

En todas las técnicas antes mencionadas, una adecuada dispersión y buena adhesión interfacial (matriz-partícula) son aspectos cruciales para una preparación exitosa de nanocompuestos [23]. Las nanoláminas que pueden ser dispersas

uniformemente producen una gran área superficial por unidad de volumen entre la nanoláminas y la matriz, influenciando las propiedades del material de manera más eficiente en comparación con las macropartículas para una misma concentración de relleno. Lo anterior se traduce en una mejora de las propiedades en varios órdenes de magnitud a bajas concentraciones de relleno [17,24], logrando producir de esta forma, nanocompuestos poliméricos con conductividad eléctrica, estabilidad térmica, elevadas propiedades mecánicas y de barrera.

## 2.2.– Polipropileno

El polipropileno (PP) es un polímero semicristalino perteneciente a la familia de las poliolefinas. El PP se obtiene a partir de la polimerización catalítica del propeno (propileno), como se muestra en la Figura 2.1. Este tipo de polimerización se denomina “polimerización por coordinación” mediante el uso de distintos tipos de catalizadores, entre los que destacan los catalizadores Ziegler-Natta que son de mayor uso industrial. Se utiliza principalmente el PP isotáctico (i-PP) como material de empaque, en donde todos los grupos metilo se encuentran en un mismo lado de la cadena principal del polímero.



**Figura 2.1.** Polimerización de polipropileno.

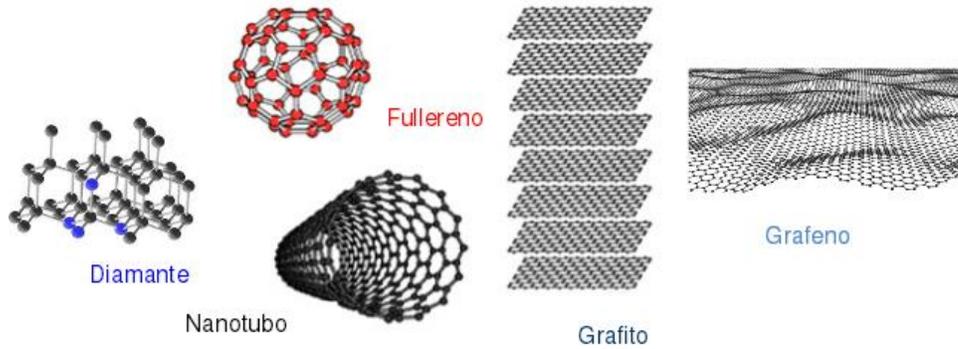
El polipropileno es un termoplástico, es decir, que al aumentar la temperatura ( $\sim 160^{\circ}\text{C}$ ) se funde para transformarse en un material viscoso y moldeable. Su temperatura de transición vítrea  $T_g$  se encuentra alrededor de los  $-10^{\circ}\text{C}$ , por lo que a temperatura ambiente se comporta como un material elástico [25].

El PP es un polímero muy utilizado debido a sus buenas propiedades y bajo costo de producción y procesamiento. Alrededor de un 19% del consumo de materiales plásticos en Europa corresponde a PP, lo que significa que es el segundo polímero más utilizado después del polietileno (17 y 12% para el PE de baja y de alta densidad, respectivamente) [26]. El PP es altamente utilizado en la industria de embalaje de alimentos, medicamentos y otros productos debido a sus buenas propiedades mecánicas, alta temperatura de distorsión térmica, alta cristalinidad, transparencia, por ofrecer una buena barrera contra el agua y también por ser químicamente inerte [25, 27, 28]. Debido al gran interés comercial del PP hoy en día se invierten grandes esfuerzos en la investigación de nuevas tecnologías que permitan mejorar y manejar a medida las propiedades de éste polímero [28].

### **2.3.- Nanoestructuras de Carbono**

El carbono es un elemento versátil, cuyos átomos son capaces de enlazarse a otros átomos de carbono con hibridación  $sp$ ,  $sp^2$  y  $sp^3$ , generando numerosas moléculas estables. Dependiendo de las condiciones se pueden encontrar en la naturaleza en distintas formas moleculares o cristalinas llamadas alótropos, tales como el diamante y grafito, tal como se muestra en la Figura 2.2. Otros alótropos

de carbono tales como nanotubos de carbono, fullereno y grafeno han sido sintetizados [29].



**Figura 2.2.** Formas alotrópicas del carbono.

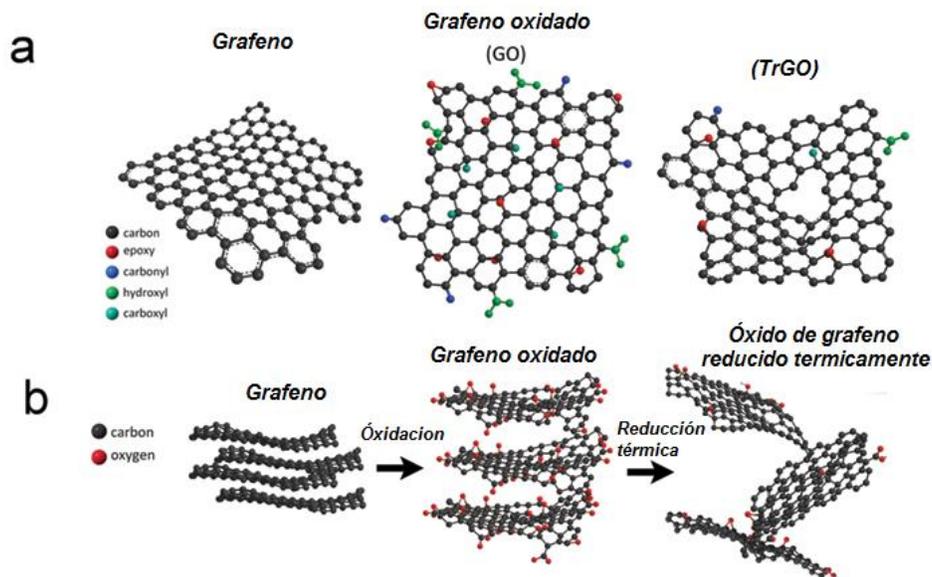
### 2.3.1.- Grafeno

El grafeno es alótropo bidimensional del carbono, con una elevada área superficial de  $2600 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$  y posee interesantes propiedades electroópticas [30, 31]. En el año 2004 se obtuvo grafeno exitosamente a partir del grafito al separar una lámina de grafeno desde la superficie del grafito [32, 33]. El descubrimiento de las macromoléculas de grafeno (2D) ha cerrado la brecha entre los materiales de carbono, tales como el fullereno, que fue descrito en 1895 [34] y nanotubos de carbono (1D) que fueron sintetizados en 1991 [35]. Los estudios relacionados al grafeno se están expandiendo a un ritmo extraordinariamente rápido. Desde 2004 han aparecido más de 4300 trabajos relacionados a este.

Como ya fue mencionado el grafeno es un cristal 2D con una disposición hexagonal de átomos de carbono en un solo plano en forma de panal, con una

rigidez muy alta, con módulo de Young estimado en alrededor de 1000 GPa [36]. El bajo umbral de percolación del grafeno es de particular interés cuando se trata de mejorar las propiedades de los nanocompuestos poliméricos con respecto a la conductividad eléctrica, propiedades de barrera, rigidez, resistencia a la abrasión y retardación al fuego, a muy bajo contenido [37].

Muchos enfoques para la fabricación de grafenos funcionalizados y nanocompuestos de grafeno están explotando al óxido de grafito (GO) como intermediario versátil. Se hace especial hincapié en el papel del GO reducido, en particular el óxido de grafito reducido térmicamente (TrGO) en la mezcla en estado fundido de termoplásticos tales como el polipropileno. La obtención del TrGO a partir de grafeno está esquematizada en la Figura 2.3, donde cada paso es explicado más adelante.



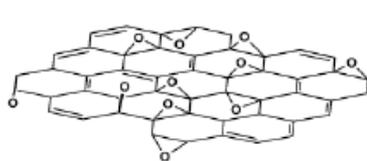
**Figura 2.3.** a) Estructuras de grafeno, GO y TrGO; b) obtención de TrGO a partir de grafeno [38].

### 2.3.2.- Óxido de grafeno

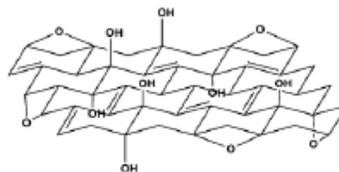
La obtención del grafeno mediante la exfoliación de grafito se ha enfocado principalmente en la intercalación, oxidación-reducción, el uso de surfactantes o combinación de los diferentes procesos [39]. El método comúnmente empleado para exfoliar el grafito se basa en la utilización de fuertes agentes oxidantes capaces de producir óxido de grafito (GO), donde cada capa de GO es esencialmente una hoja de grafeno oxidado comúnmente conocido como óxido de grafeno [40]. Esta oxidación produce la formación de grupos funcionales tales como hidróxido y epóxido con carbonos hibridados de forma  $sp^3$  en la superficie superior e inferior de cada hoja y carbonos hibridados de forma  $sp^2$  conteniendo grupos carboxilo y carbonilo principalmente en los bordes de la hoja [41–43].

La presencia de estos grupos funcionales disminuye considerablemente la estabilidad térmica y la conductividad eléctrica de GO [44, 45], aunque estas propiedades se pueden recuperar en su mayoría por proceso de reducción [43].

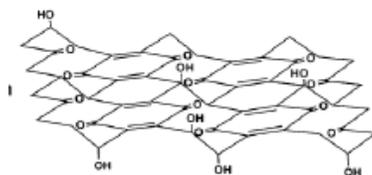
Hoy en día, no existe un consenso acerca de la estructura de este material, encontrando distintos modelos estudiados tal y como se muestra en la Figura 2.4, donde en cada uno de estos modelos se observa la presencia de grupos funcionales oxigenados.



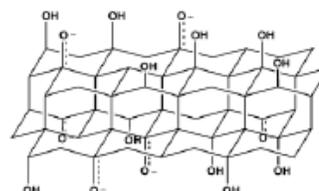
*a.- Hofmann*



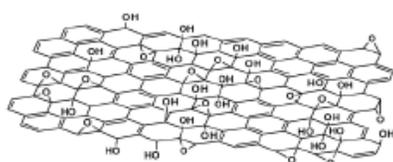
*b.- Ruess*



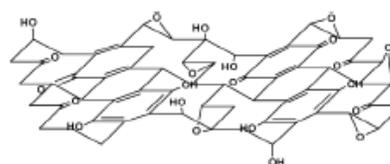
*c.- Scholz-Boehm*



*d.- Nakajima-Matsuo*



*e.- Lerf-Klinowski*



*f.- Dékány*

**Figura 2.4.** Modelos estructurales propuestos para el GO.

El GO fue sintetizado por primera vez por C. Brodie en 1859 mediante la adición de clorato de potasio ( $\text{KClO}_3$ ) a una suspensión de grafito en ácido nítrico ( $\text{HNO}_3$ ) fumante [46]. En 1898, Staudenmaier mejoró el procedimiento usando ácido sulfúrico, así como ácido nítrico fumante y adicionó el clorato de potasio en múltiples alícuotas en el transcurso de la reacción [47]. Estos cambios en el procedimiento hicieron que la producción de GO altamente oxidado fuese una vía mucho más práctica y realizada en un mismo recipiente de reacción [48]. En 1958, Hummers reportó el método más usado hasta la fecha, donde el grafito se oxida mediante el tratamiento con permanganato de potasio ( $\text{KMnO}_4$ ) y nitrato de sodio

( $\text{NaNO}_3$ ) en ácido sulfúrico ( $\text{H}_2\text{SO}_4$ ) concentrado a  $\sim 0^\circ\text{C}$  [49]. Aunque este método permite funcionalizar covalentemente el grafeno causa defectos estructurales en su superficie [50]. Se han desarrollado varios métodos para optimizar la síntesis del óxido de grafeno buscando disminuir los defectos en la estructura. Estos métodos optimizados consisten en disminuir el uso de  $\text{NaNO}_3$  o lo excluyen totalmente [48] e incrementan la cantidad de  $\text{KMnO}_4$  [24,51–55].

### **2.3.3.- Óxido de grafeno reducido térmicamente**

El GO es reducido mediante un choque térmico a altas temperaturas bajo atmósferas inertes, tales como Ar o  $\text{N}_2$ , dando como resultado un óxido de grafeno reducido térmicamente (TrGO, por sus siglas en inglés) [49, 55, 56]. Este proceso elimina parcialmente los grupos funcionales oxigenados y como resultado exfolia al GO, aumentando su área superficial [45, 57]. Tanto la evaporación del agua como la eliminación de los grupos oxidados pueden causar una pérdida de masa de  $\approx 30\%$ , dejando defectos estructurales, lo que reduce, generalmente, las propiedades mecánicas y eléctricas del TrGO [45,58]. Sin embargo, la conductividad del TrGO está entre  $\approx 10^3$  y  $10^4 \text{ S m}^{-1}$ , lo que indica una reducción del GO y la restauración de la estructura electrónica del material [58]. Basado en estas propiedades, el TrGO puede considerarse como un adecuado relleno para el desarrollo de nanocompuestos poliméricos funcionales, basados tanto en matrices polares como apolares. Esto se logra utilizando frecuentemente los métodos de mezclado en solución [59-62] o mezclas en estado fundido [63] o combinaciones de ambos.

## **2.4.- Propiedades de barrera**

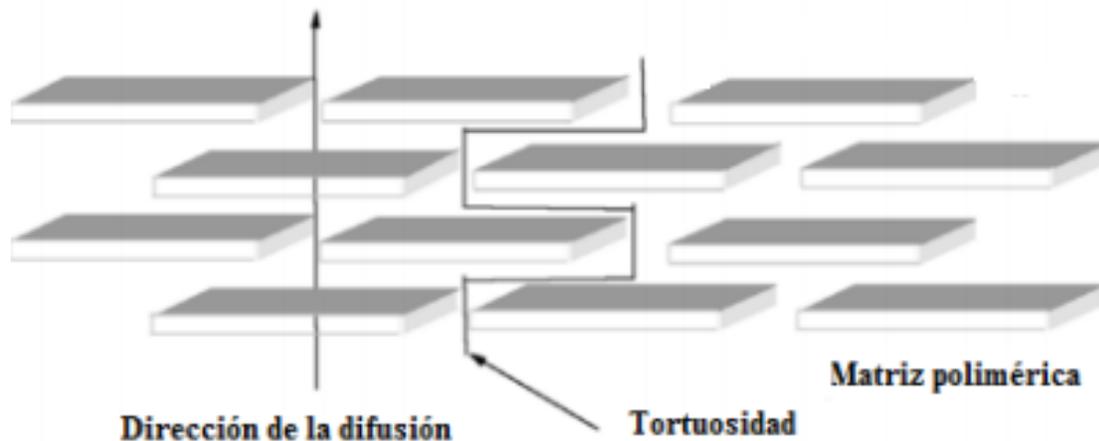
Las propiedades de barrera corresponden al impedimento de la permeación de un gas a través de un material. Se entiende por permeación al proceso por el cual un fluido permeante (gas, líquido o vapor) atraviesa un material sólido, como por ejemplo una membrana polimérica, impulsado por una fuerza motriz como lo es una diferencia de concentraciones o presiones entre ambas caras de la membrana. Dependiendo de la aplicación particular para cada material pueden existir distintas condiciones de diseño en cuanto a propiedades de barrera o permeabilidad. En la práctica, los usos industriales de membranas poliméricas para la separación de gases están ampliamente extendidos [64]. Diversas investigaciones han sido realizadas en propiedades de barrera para nanocompuestos poliméricos, con distintos resultados [27, 65-70]. Como ya se ha comentado antes, mediante el uso de rellenos nanométricos es posible mejorar las propiedades de barrera de un material.

Para aplicaciones en la industria del empaque para alimentos es necesario buscar materiales que presenten una alta barrera a los gases, es decir, una baja permeabilidad especialmente para gases como oxígeno y vapor de agua [71,72].

La permeación de gases a través de una membrana es un proceso físico-químico complejo, en donde existen diferentes mecanismos dependiendo de la naturaleza del permeante y del material. La permeación de gases a través de polímeros está descrito por el modelo de solución-difusión, el cual consiste en tres etapas: sorción, difusión y desorción. En la etapa de sorción, las moléculas gaseosas se

solubilizan en la superficie del polímero (en el lado donde existe una mayor presión o concentración), luego estas moléculas difunden a través de la membrana polimérica, impulsado por una fuerza motriz como lo es una diferencia de concentraciones o presiones entre una cara de la membrana, hasta que son desorbidas en la otra cara, pasando al medio de menor presión o concentración [73-76].

En el caso de la difusión, los principales factores que afectan la transferencia de moléculas a través de una película polimérica son el tamaño, conocido como diámetro cinético, y el volumen libre del polímero [77,78]. Este volumen libre corresponde al volumen de sitios vacantes o cavidades que no están ocupados por las cadenas poliméricas, en donde las moléculas gaseosas difunden a través de ellas mediante saltos entre esos espacios libres continuos [73, 75, 79]. Además del tamaño, también la forma de la molécula permeante es importante [80], así como el camino que esta recorre a través de la película polimérica, dado que la adición de nanoláminas al polímero provoca que la difusión del gas permeante sea más lenta y tenga que recorrer un camino más tortuoso tal como se muestra en la Figura 2.5.



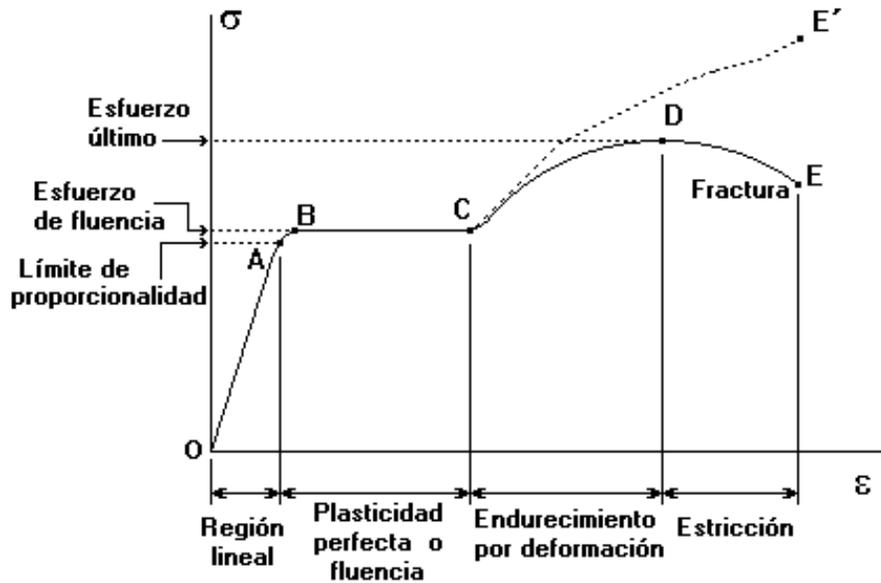
**Figura 2.5.** Tortuosidad provocada por nanoláminas en matriz polimérica, al paso de un gas permeante [81].

## 2.5.- Propiedades mecánicas

Los primeros materiales poliméricos compuestos fueron materiales reforzados, con el fin de buscar propiedades mecánicas mejoradas para cada aplicación en particular (rigidez, resistencia al impacto, dureza, etc.). La adición de partículas en una matriz polimérica permite modificar/mejorar variadas propiedades de la misma, entre ellas las propiedades mecánicas, térmicas, eléctricas, de barrera, magnéticas, ópticas, etc [73, 82]. La aplicación comercial de compuestos poliméricos con propiedades mecánicas mejoradas ya ha sido implementada en distintas industrias, tales como la automotriz, construcción, edificación, entre otras [82, 83]. Diferentes investigadores han buscado e investigado la utilización de diferentes matrices poliméricas, así como distintos rellenos nanométricos que mejoren las propiedades mecánicas del material [83-86].

Para la medición de las propiedades mecánicas de polímeros, se ha desarrollado una amplia variedad de ensayos mecánicos, de los cuales la mayoría están normalizados. Los ensayos mecánicos más empleados son: Ensayo de fluencia, de relajación de esfuerzo, de esfuerzo-deformación, mecanodinámicos y al impacto [86]. Los ensayos esfuerzo-deformación a alta velocidad pueden considerarse un tipo especial de ensayos de impactos.

Entre los ensayos mencionados, el ensayo de esfuerzo-deformación es el más utilizado, aunque a veces la interpretación tecnológica de los resultados puede resultar difícil debido a las posibles fluctuaciones del esfuerzo originadas por defectos en el material y también a la posible concurrencia de diferentes procesos durante la deformación, tales como la reestructuración de las entidades cristalinas en polímeros semicristalinos y la reorientación de los segmentos de cadena en polímeros amorfos. En la Figura 2.6 se muestran los comportamientos típicos de este ensayo. Este proporciona información de interés, tal como: módulo elástico, límite de elasticidad y deformación a la fractura, entre otras, donde son de gran utilidad en la mayoría de las aplicaciones de los polímeros [75, 87].



**Figura 2.6.** Esquema general de comportamiento mecánico de polímeros termoplásticos en ensayo de esfuerzo ( $\sigma$ )-deformación ( $\epsilon$ ).

### 2.5.1.- Módulo elástico

El módulo elástico o también conocido como módulo de Young es una medida de la rigidez del material que representa la resistencia que pone el material frente a una deformación mecánica, el cual tiene unidades de presión. En un ensayo de tracción, el módulo elástico se obtiene como la pendiente de la parte lineal de la curva, región lineal en la Figura 2.6.

### 2.5.2.- Límite de elasticidad

Cuando materiales poliméricos son deformados sufren inicialmente una deformación elástica, es decir, si se libera el esfuerzo aplicado el material vuelve a su forma original sin pérdidas energéticas. Si el material sigue siendo deformado bajo un esfuerzo lo suficientemente alto, se puede alcanzar el límite elástico, el

cual corresponde a un punto de transición entre la deformación elástica y la deformación plástica. Este límite de elasticidad es el máximo esfuerzo que resiste un material antes de deformarse irreversiblemente, medido en unidades de presión. En el ensayo de tracción se determina como el máximo punto tras la región lineal, mientras que la zona posterior corresponde a la deformación plástica, en la cual ocurre un reordenamiento de la estructura interna del material la cual disipa energía, por lo que el material no vuelve a su estado original si es liberado del esfuerzo. En la Figura 2.6 corresponde al valor donde el polímero cambia del comportamiento elástico al comportamiento plástico.

### **2.5.3.- Deformación a la fractura**

La deformación al quiebre o fractura se define como la máxima deformación que soporta un material antes de romperse. Una vez que el polímero comienza a deformarse plásticamente, las cadenas poliméricas comienzan a reordenarse. Este reordenamiento tiene un límite, en el cual el material se rompe. El mecanismo por el cual se quiebran los materiales poliméricos depende del material, así como las condiciones bajo las cuales fueron deformados, como la velocidad de deformación. En la Figura 2.6 se observa como el último punto del gráfico, denominado fractura.

## **3.- HIPÓTESIS**

Los nanocompuestos a base de polipropileno con relleno de óxido de grafito reducido térmicamente (TrGO), presentarán mejores propiedades mecánicas y de barrera al oxígeno y agua comparado con polipropileno.

## **4.- OBJETIVOS**

### **4.1.- Objetivo general**

Preparar y caracterizar nanocompósitos de polipropileno y óxido de grafito reducido térmicamente.

### **4.2.- Objetivos específicos**

- a. Sintetizar óxido de grafito mediante método propuesto por Hummers y Offeman.
- b. Estudiar la reducción térmica de óxidos de grafito a diferentes temperaturas para obtener el óxido de grafito reducido térmicamente (TrGO).
- c. Caracterizar los óxidos de grafito reducidos térmicamente.
- d. Obtener nanocompósitos de polipropileno y TrGO mediante el mezclado en estado fundido.
- e. Evaluar propiedades mecánicas y de permeación a gases, tales como oxígeno y vapor de agua, de los nanocompósitos.

## **5.- MATERIALES Y EQUIPO**

### **5.1- Reactivos**

- Polipropileno grado comercial (PH 2621), Petroquim S.A., Chile.
- Polvo fino de grafito (G) extra puro, tamaño de partícula >50  $\mu\text{m}$ , Merck (Germany).
- Ácido sulfúrico (98.09%,  $\text{H}_2\text{SO}_4$ ), Merck (Germany).
- Permanganato de potasio (99%,  $\text{KMnO}_4$ ), Merck (Germany).

- Ácido clorhídrico (32%, HCl), Merck (Germany).
- Nitrato de Sodio ( $\text{NaNO}_3$ ), Merck (Germany).
- Pentóxido de fósforo, Merck (Germany).
- Peróxido de hidrógeno (5%,  $\text{H}_2\text{O}_2$ ), Kadus S.A.
- Oxígeno (Indura, Chile, 99.999%).
- Agua desionizada.

## 5.2- Equipos

- Mezclador discontinuo Brabender Plasti-Corder (Brabender-Germany) de doble tornillo (capacidad 40  $\text{cm}^3$ ).
- Prensa hidráulica HP (con sistema de calentamiento, modelo D-50, y sistema de enfriamiento por agua).
- Balanza analítica precisa, modelo 125 A, SwissQuality.
- Reactor de cuarzo.
- Horno de tubo vertical.
- Difractómetro Bruker, modelo D8.
- Microscopio "JOEL JEM 1200ExII" operado a 80 Kv.
- Dinamómetro HP Instron D-500.
- Cámara sellada herméticamente, con sensores de 0 a 0.25 y de 0 a 25 bares.

## **6.- PARTE EXPERIMENTAL**

### **6.1- Síntesis de óxido de grafito por método de Hummers y Offeman**

Se utilizó el método de oxidación de Hummers y Offeman modificado para oxidar el grafito [88]. Esta oxidación se realizó utilizando 200 ml de H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> concentrado como medio de dispersión por 10 g de grafito. Se adicionó a la dispersión 5 g de NaNO<sub>3</sub> y se dejó agitando durante 30 minutos para luego ser enfriada a 0°C usando un baño frío. Después, se adicionaron 30 g de KMnO<sub>4</sub> en el transcurso de 4 horas. Un vez adicionado la totalidad del KMnO<sub>4</sub>, la dispersión resultante se mantuvo con agitación a temperatura ambiente por 1.5 horas. La reacción fue finalizada vertiendo la dispersión en 0.5 L de agua destilada y adicionando 450 ml de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> (5% peso) hasta eliminar el exceso de KMnO<sub>4</sub>. El Grafito Oxidado (GO) se separó por filtración, se lavó con HCl acuoso y subsecuentemente fue lavado con agua. El GO purificado fue secado al vacío a 110°C durante 10 h.

### **6.2.- Producción del óxido de grafito reducido térmicamente (TrGO)**

El GO seco fue reducido térmicamente para obtener TrGO a dos temperaturas distintas, en atmósfera de nitrógeno mediante un rápido calentamiento del GO a aproximadamente 600°C o 800°C durante 40 s usando un reactor de cuarzo calentado en un horno de tubo vertical. El TrGO fue obtenido como un polvo negro de muy baja densidad aparente. El choque térmico es el principal requerimiento para lograr la exfoliación del GO. Se designaron a TrGO preparado a 600°C como TrGO<sub>600</sub> y al TrGO preparado a 800 °C como TrGO<sub>800</sub>.

### **6.3.- Preparación de nanocompuestos**

El nanocompuesto de PP/TrGO se preparó mediante mezclado en fundido de PP con TrGO en un mezclador discontinuo Brabender Plasti-Corder (Brabender-Germany) de doble tornillo (capacidad 40 cm<sup>3</sup>) a 190°C y 110 rpm. La concentración de relleno varió de 0 a 10% en peso de TrGO, como se puede apreciar en la tabla 6.1 y 6.2. Primero se adicionó una porción del polímero al mezclador, seguido de una porción de TrGO y se dejó mezclar unos segundos para luego repetir el mismo proceso hasta adicionar todo el polímero y el relleno en el transcurso de 5 minutos. Finalmente, se mantuvo la velocidad de mezclado constante en 10 rpm por 10 minutos más, proporcionando un tiempo total de mezclado de 15 minutos. Luego, se realizó un prensado en frío del material fundido usando una prensa hidráulica HP con sistema de calentamiento y sistema de enfriamiento por agua para solidificar la muestra, que luego fue pelletizada para su posterior tratamiento, como se indica en la sección 6.4.

### **6.4.- Preparación de muestras para análisis**

Todas las muestras para análisis fueron preparadas por prensado en fundido en la prensa hidráulica HP. Los pellets de nanocompuestos son colocados en moldes de distinto espesor (dependiendo del ensayo a realizar) para luego ser llevados a la prensa hidráulica y ser fundidos a 190°C durante 2.5 minutos. Transcurrido este tiempo de prensado en fundido se activa el sistema de enfriamiento con agua para la solidificación del nanocompuesto. Para ensayos de esfuerzo-deformación se

utilizó un molde de acero de 1cm de espesor, mientras que para los ensayos de permeabilidad a oxígeno y vapor de agua se utiliza un molde de 1mm de espesor.

**Tabla 6.1.** Composición de nanocompuestos a base de polipropileno con relleno de TrGO600.

TrGO <sub>600</sub> (% en peso)	Polipropileno/g
2	35.30
4	34.58
6	33.84
8	33.14
10	32.44

**Tabla 6.2.** Composición de nanocompuestos a base de polipropileno con relleno de TrGO800.

TrGO <sub>800</sub> (% en peso)	Polipropileno/g
2	35.30
4	34.56
6	33.85
8	33.14
10	32.40

### 6.5.- Métodos instrumentales

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

### 6.5.1- Difracción de rayos X

La difracción de rayos X (XRD, por sus siglas en inglés) se realiza 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  $2\theta$  de  $2-80^\circ$  a una tasa de barrido de  $0,02^\circ/\text{s}$ . Las distancias entre capas de los materiales grafiticos fueron determinadas mediante la ley de Bragg:

$$d_{00l} = \lambda / 2 \sin \theta_{00l}, \quad (1)$$

Donde ( $d_{001}$ ) corresponde a la distancia interlamina y  $\theta$  el ángulo de difracción con  $d_{001}$ .

Mientras que el tamaño del cristal fue determinada mediante la ley de Scherrer:

$$D_p = \frac{K\lambda}{\beta \cos \theta} \quad (2)$$

Donde  $D_p$  corresponde al tamaño del cristal,  $\theta$  el ángulo de difracción,  $K$  es la constante de Scherrer y  $B$  es el ancho del pico a la altura media.

### 6.5.2- Microscopia de transmisión electrónica (TEM)

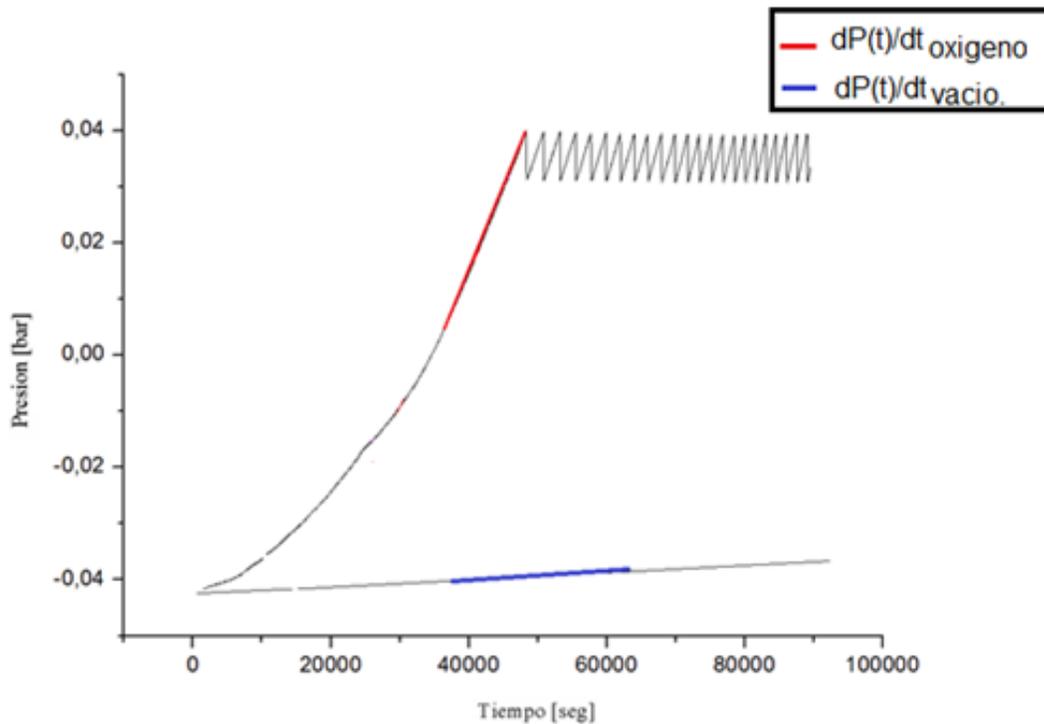
Para determinar de forma cualitativa el grado de dispersión de los nanocompuestos poliméricos con distinto porcentaje en peso de TrGO, se tomaron imágenes mediante la microscopia de transmisión electrónica, utilizando un microscopio

“JOEL JEM 1200ExII” operado a 80 Kv, los cortes finos fueron preparados mediante un crioultramicrotomo equipado con una cuchilla de diamante. Este equipo pertenece a la Universidad Federal Rio Grande do Sul, Brasil.

### 6.5.3- Permeabilidad al oxígeno

Para la determinación de propiedades de barrera frente al oxígeno en los nanocompuestos poliméricos se utilizó el método del “tiempo de retardo” (Time Lag), con oxígeno gaseoso como permeante. El método consiste en aislar 2 cámaras separadas por una película del material polimérico a analizar. En la primera cámara se introduce el gas permeante a una presión determinada ( $P_0$ ), mientras en la segunda cámara se mantiene a una presión cercana al vacío. Se registra el aumento de presión en la segunda cámara con respecto al tiempo. Una vez obtenido el aumento de presión en el tiempo ( $(dP(t)/dt)_{\text{oxígeno}}$ ), se hace una segunda medición pero esta vez se realiza a presiones cercanas al vacío, con el fin de medir posibles variaciones de presión que pueda sufrir la cámara ( $(dP(t)/dt)_{\text{vacío}}$ ). Con esta información se construye un gráfico con ambas curvas tal como se muestra en la Figura 6.1. La diferencia entre los valores de ambas pendientes, una vez que alcanzan el estado estacionario, nos da cuenta de la variación de presión en el tiempo ( $dP(t)/dt$ ), dado por:

$$dP(t)/dt = (dP(t)/dt)_{\text{oxígeno}} - (dP(t)/dt)_{\text{vacío}} \quad (3)$$



**Figura 6.1.** Ejemplo de curva de permeación de oxígeno y curva en sistema al vacío.

De acuerdo a ese método se mide la variación de presión y no la variación de concentración, sin embargo, el modelo descrito es el mismo, en donde la pendiente representa la variación de presión en el tiempo, y con ello se obtiene la permeabilidad (K) como:

$$K = \left( \frac{v_b \cdot e}{A \cdot R \cdot T \cdot P_0} \right) \left( \frac{dP(t)}{dt} \right) \quad (4)$$

Donde  $v_b$  es el volumen de la cámara de baja presión,  $e$  es el espesor de la muestra,  $A$  corresponde al área efectiva de la muestra,  $R$  es la constante universal

de los gases, T es la temperatura, P<sub>0</sub> es la presión en la cámara, y dP(t)/dt es calculada mediante la ecuación 3, como ya fue mencionado [89].

#### 6.5.4- Permeabilidad al vapor de agua

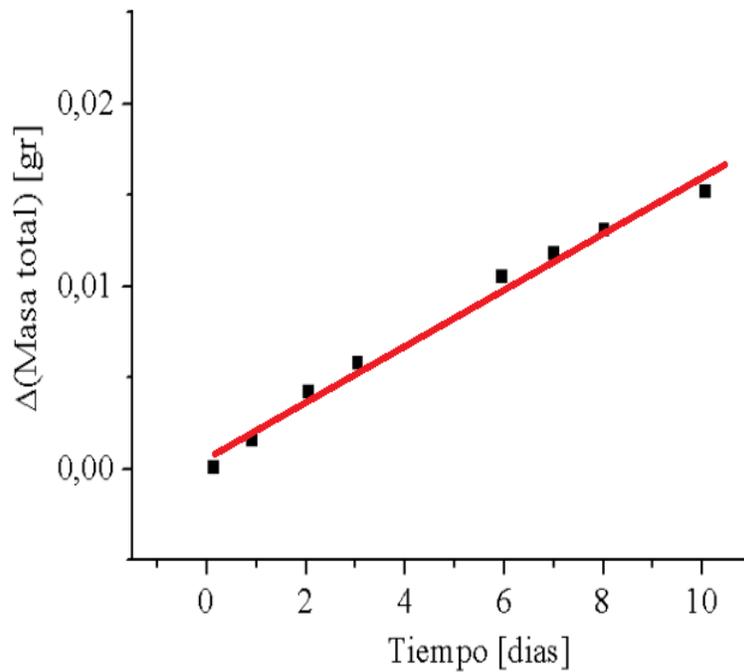
Para el estudio de permeabilidad al vapor de agua para los nanocompuestos poliméricos se utilizó el método “copa húmeda” (Wet Cup Method). La técnica consiste en cubrir un recipiente sellado herméticamente con una película del material en estudio. Al interior del recipiente se colocan aproximadamente 2 gr de Pentóxido de fósforo como agente desecante, y es dispuesto el recipiente dentro de una cámara acrílica cerrada con humedad relativa de 99,9% y una temperatura de aproximadamente 25°C. Utilizando una balanza analítica se mide la masa total del recipiente diariamente por un periodo de 2 semanas. El aumento en la masa total del recipiente corresponde al vapor de agua que ha permeado a través de la película de la muestra y fue absorbido por el agente desecante, con lo cual se construye un gráfico con el aumento de la masa en el tiempo como se muestra en la Figura 6.2, y se calcula la pendiente de dicho gráfico.

Mediante la siguiente ecuación se calcula la permeabilidad al vapor de agua (WVTR):

$$WVP = \frac{e}{A \cdot P_{sat} \cdot RH} \left( \frac{dm}{dt} \right) \quad (5)$$

Donde e corresponde al espesor de la muestra, A es el área efectiva de la muestra, P<sub>sat</sub> es la presión de saturación del agua a la temperatura de análisis, RH

es la humedad relativa dentro de la cámara y  $dm/dt$  es la pendiente del gráfico de masa vs tiempo, tal como se observa en la Figura 6.2 [89, 90].



**Figura 6.2.** Ejemplo de curva de permeación de vapor de agua.

#### 6.5.5- Ensayo de esfuerzo-deformación

Las propiedades mecánicas de los nanocompuestos poliméricos se determinaron mediante ensayos de tracción-deformación, con un dinamómetro HP Instron D-500, a una velocidad de deformación de 50 mm/min a temperatura ambiente. Las muestras se prepararon cortando probetas de ensayo de una placa de 1 cm de espesor, utilizando un marco de acero según la norma ASTM D638 [91]. Se realizaron 3 ensayos por muestra de nanocompuesto polimérico, de las cuales se reporta su valor promedio.

## 7.- RESULTADOS Y DISCUSIÓN

### 7.1- Caracterización de grafito, GO, TrGO<sub>600</sub> y TrGO<sub>800</sub>

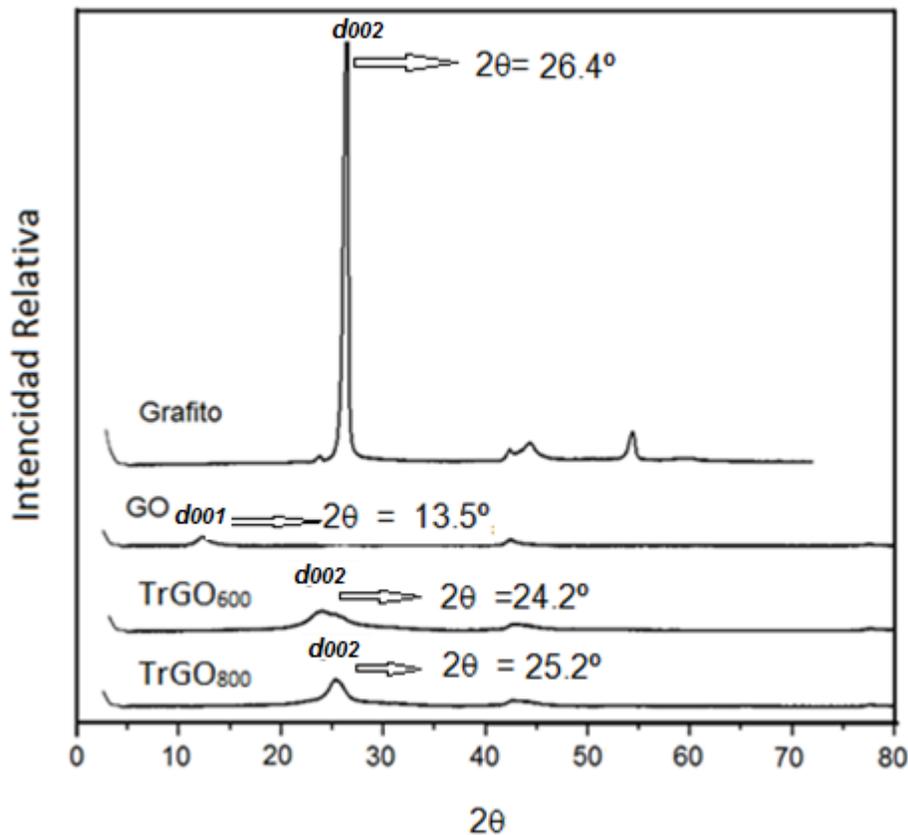
#### 7.1.1.- Difracción de rayos X (DRX)

La difracción de rayos X nos permite detectar la distancia interlaminar entre las hojas de grafeno, el tamaño del cristal, cambios en su morfología y además confirmar el estado de exfoliación del TrGO.

La Figura 7.1 muestra que el grafito posee un pico agudo de difracción (002) a  $2\theta = 26.4^\circ$ , el cual corresponde a un espaciamiento interlaminar de 3.4 Å. Después de la oxidación, este pico se reduce significativamente y cambia a  $2\theta = 13.5^\circ$ , correspondiente a un pico de difracción (001), indicando que la distancia entre hojas se incrementa hasta 6.5 Å, lo que se debe a la intercalación de grupos funcionales que contienen oxígeno o humedad absorbida [49]. Después de la rápida reducción térmica a 600°C o 800°C se observa la desaparición del pico de difracción (001) característico del GO para dar origen a un pico de difracción (002) tanto a 600°C como a 800°C, a  $2\theta = 24.2^\circ$  y  $25.2^\circ$  respectivamente, con una distancia interlaminar de 3.6 Å para TrGO<sub>600</sub> y de 3.5 Å para TrGO<sub>800</sub>. Estos picos de difracción son mucho menos intensos y más anchos que el observado para el grafito, siendo el pico de difracción del TrGO<sub>600</sub> el menos intenso y menos definido de los tres. Esto se puede deber a que al incorporar grupos funcionales oxigenados al grafito, éste presente un cambio en su estructura cristalina y al reducirlo térmicamente se produce una grafitización, viéndose más favorecida a temperaturas mayores, como se puede observar en la Figura 7.1. Además, tanto

en el TrGO<sub>600</sub> como en elTrGO<sub>800</sub>, se produce una disminución en su distancia interlaminar cercana al 55% en comparación al GO, acercándose bastante a la distancia interlaminar del grafito, lo cual confirma la pérdida de los grupos oxigenados, además de la humedad absorbida en gran medida.

En la tabla 7.1 se presentan los valores de ángulo de reflexión  $\theta_{001}$  y  $\theta_{002}$ , además de la distancia interlaminar  $d$ , determinada por la ley de Bragg mediante la ecuación 1 y el tamaño del cristal determinado por la ley de Scherrer mediante la ecuación 2.



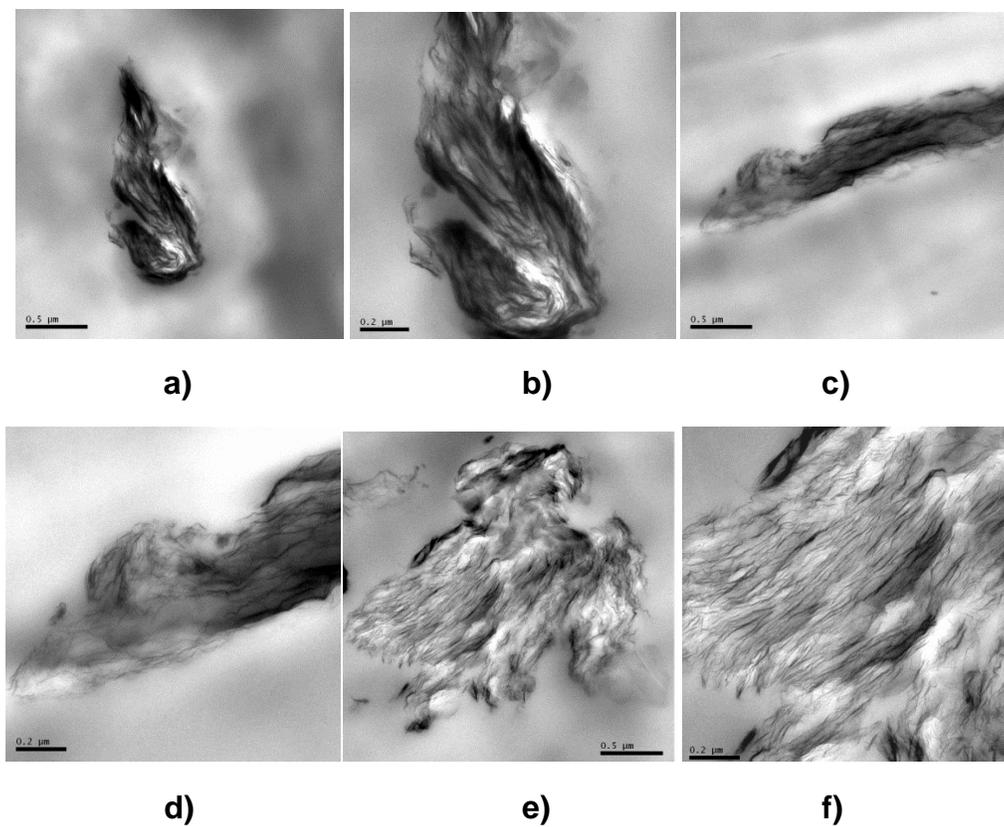
**Figura 7.1.** Patrones de difracción de rayos X de grafito, GO, TrGO<sub>600</sub> y TrGO<sub>800</sub>.

**Tabla 7.1.** Valores del ángulo de difracción  $2\theta$ , distancia interlaminar  $d$  y tamaño de cristal  $L$  para las muestras de grafito, GO, TrGO<sub>600</sub> y TrGO<sub>800</sub>.

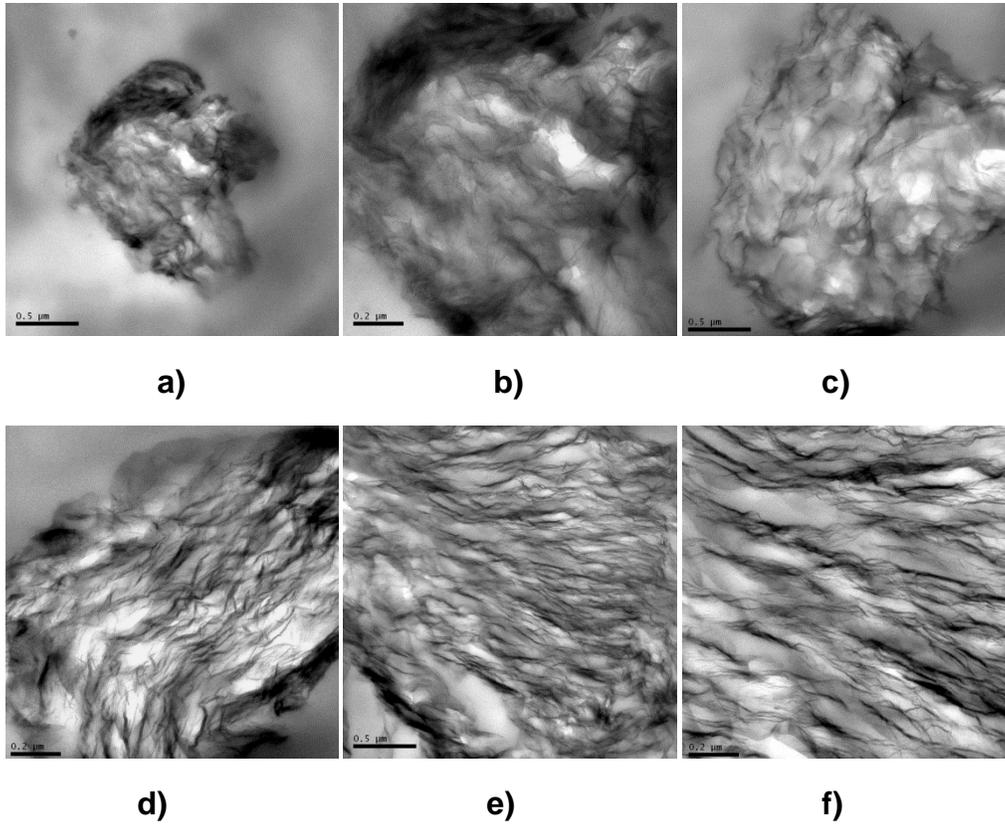
<b>Muestra</b>	<b><math>2\theta</math> (°)</b>	<b><math>d/(\text{Å})</math></b>	<b><math>L</math> (Å)</b>
<b>Grafito</b>	26.4	3.4	212.9
<b>GO</b>	13.5	6.5	111.3
<b>TrGO<sub>600</sub></b>	24.4	3.6	232.5
<b>TrGO<sub>800</sub></b>	25.2	3.5	82.1

### 7.1.2.- Microscopia de transmisión electrónica (TEM)

Se evaluó mediante TEM, la microestructura de los nanocompuestos de PP/TrGO<sub>600</sub> y PP/TrGO<sub>800</sub>, preparados mediante mezclado en fundido. En la Figura 7.2 y 7.3 se observan los diferentes grados en la morfología obtenidas dependiendo del porcentaje de nanopartícula agregada a la matriz polimérica. En los nanocompuestos con TrGO<sub>600</sub> y TrGO<sub>800</sub> se observa un incremento en la dispersión de la estructura arrugada del TrGO en el polímero a medida que se va aumentando el porcentaje de relleno; además de una reducción en la aglomeración de la nanopartícula, provocado por la capacidad del polipropileno para destruir dichas aglomeraciones. En ambos casos a una carga del 10% de nanopartícula se aprecia una estructura lamellar más definida que a porcentajes de carga menores.



**Figura 7.2.** Imágenes TEM de nanocompósitos PP/TrGO<sub>600</sub>: a) 2% TrGO a 50K; b) 2% TrGO a 100K; c) 4% TrGO a 50K; d) 4% TrGO a 100K; e) 10% TrGO a 50K; f) 10% TrGO a 100K.



**Figura 7.3.** Imágenes TEM de nanocompuestos PP/TrGO<sub>800</sub>: a) 2% TrGO a 50K; b) 2% TrGO a 100K; c) 4% TrGO a 50K; d) 4% TrGO a 100K; e) 10% TrGO a 50K; f) 10% TrGO a 100K.

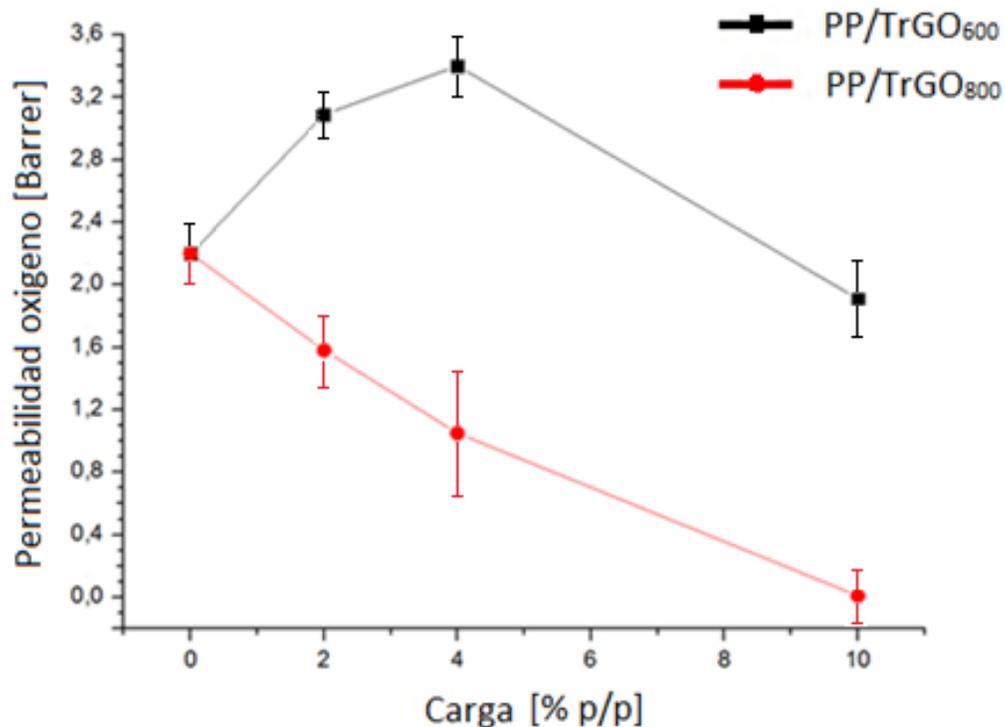
El PP/TrGO<sub>800</sub> presenta una mayor dispersión en la matriz polimérica, así como un menor grado de aglomeración de las nanopartículas a los distintos porcentajes de carga de relleno en contraste al nanocompuesto PP/TrGO<sub>600</sub>. Esto se debe a que presenta una menor cantidad de grupos funcionales oxigenados en comparación a los nanocompuestos de PP/TrGO<sub>600</sub>.

## 7.2.- Propiedades de barrera

### 7.2.1.- Permeabilidad al oxígeno

En la Figura 7.4 se presentan los resultados de permeabilidad al oxígeno para los nanocompuestos de PP con distintos contenidos de relleno en %p/p, donde cada valor corresponde al promedio de 3 mediciones de cada muestra de nanocompuesto bajo estudio.

Como se puede apreciar en la Figura 7.4, hay una evidente diferencia entre ambas curvas, siendo la única variante la temperatura de reducción del GO.



**Figura 7.4.** Efecto de la temperatura y la carga de TrGO sobre las propiedades de barrera al oxígeno de los nanocompuestos.

Para TrGO<sub>800</sub> se observa una marcada disminución en la permeabilidad frente al oxígeno en comparación al polipropileno sin la adición del relleno. Esta disminución se va acrecentando a medida que aumenta el porcentaje de TrGO en el polímero, comenzando con una disminución del 28.2% al adicionar un 2%(p/p) de TrGO a la matriz polimérica, seguido de una disminución del 52.3% y terminando en un marcado aumento en la propiedad barrera alcanzando una reducción del 94.54% frente al paso de oxígeno a través del nanocompósito.

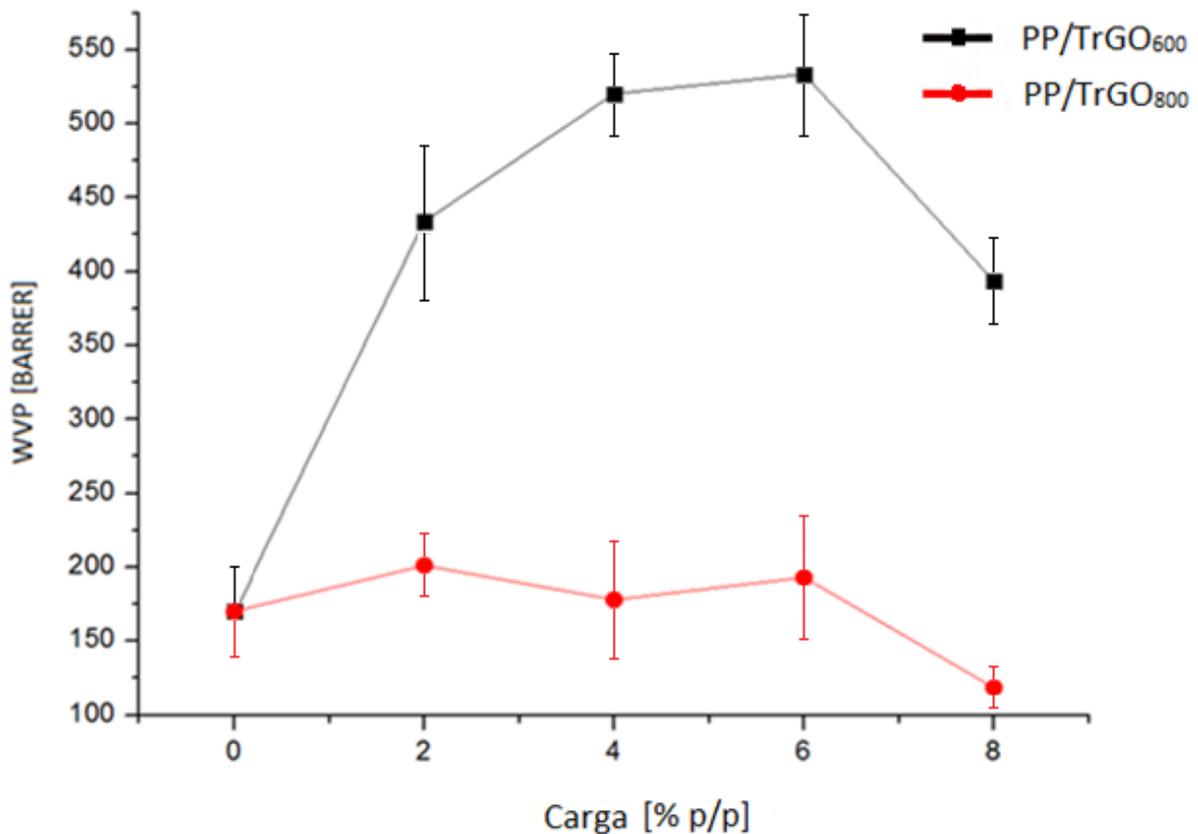
En cambio, para la TrGO<sub>600</sub> al adicionar un 2 y un 4 % de TrGO al PP se observa un aumento en la permeabilidad frente al oxígeno, incrementándose un 40.45% y un 54.55% respectivamente. Este aumento se ve reducido al alcanzar el 10% (p/p) de TrGO en la matriz polimérica obteniendo una reducción en la permeabilidad de 13.18% con respecto al PP sin relleno. A pesar de que al 10% (p/p) de TrGO se alcanza un aumento en la propiedad barrera, no es significativa en comparación a TrGO<sub>800</sub>. Esta diferencia entre ambas curvas se debe a que el TrGO<sub>800</sub> posee pocos grupos polares, favoreciendo una fuerte interacción entre la matriz polimérica y el relleno. Esto permite una mejor dispersión del TrGO en la matriz de PP, tal como se evaluó con TEM en la Figura 7.3, dificultando el paso de oxígeno a través del nanocompósito. Esta disminución del paso de oxígeno se ve favorecida al aumentar el % de relleno, debido a que aumenta la tortuosidad del gas permeante a través del film. Sin embargo, el TrGO<sub>600</sub> tiene un impacto diferente en la matriz polimérica, aumentando la permeabilidad debido a la presencia de algunos grupos funcionales oxigenados que no fueron eliminados en dicha reducción y a las aglomeraciones observadas en la Figura 7.2 a porcentajes

de carga menores al 10%. En ambos casos al alcanzar el 10% de carga de nanopartícula se obtiene un incremento notable en la propiedad de barrera en comparación al polipropileno sin la adición de nanoláminas, lo cual se debe en parte al aumento en la tortuosidad que sufre el oxígeno al pasar por el nanocompuesto, producto de la incorporación de la nanopartícula, así como a las razones antes mencionadas.

### **7.2.2.- Permeabilidad al vapor de agua**

En la Figura 7.5 se presentan los resultados de permeabilidad al vapor de agua (WVP), por sus siglas en inglés, para los nanocompuestos de PP con distintas cargas en %p/p, donde cada valor reportado corresponde al promedio de 3 mediciones de cada muestra de nanocompuesto bajo estudio.

Al analizar la figura 7.5 se puede apreciar un comportamiento similar al obtenido para la permeabilidad al oxígeno descrito en la Figura 7.4, donde se mantiene una marcada diferencia entre ambas curvas, siendo la única variante la temperatura de reducción del GO.



**Figura 7.5.** Efecto de la temperatura y la carga de TrGO sobre las propiedades de barrera al vapor de agua de los nanocompósitos.

Para TrGO<sub>800</sub> se observan unos valores oscilantes de permeabilidad frente al vapor de agua, respecto del valor base del PP a porcentajes bajos de TrGO. Se logra un cambio de este comportamiento al alcanzar un valor alto de relleno del 8%, con una disminución del 30.35% frente al paso de vapor de agua a través del nanocompósito. Por otra parte en el TrGO<sub>600</sub> se observa un incremento del 217.49% al paso de vapor del agua a través del nanocompósito.

Esta diferencia entre ambas curvas se debe, al igual que para la permeabilidad al oxígeno, a que el TrGO<sub>800</sub> posee pocos grupos polares, favoreciendo una fuerte

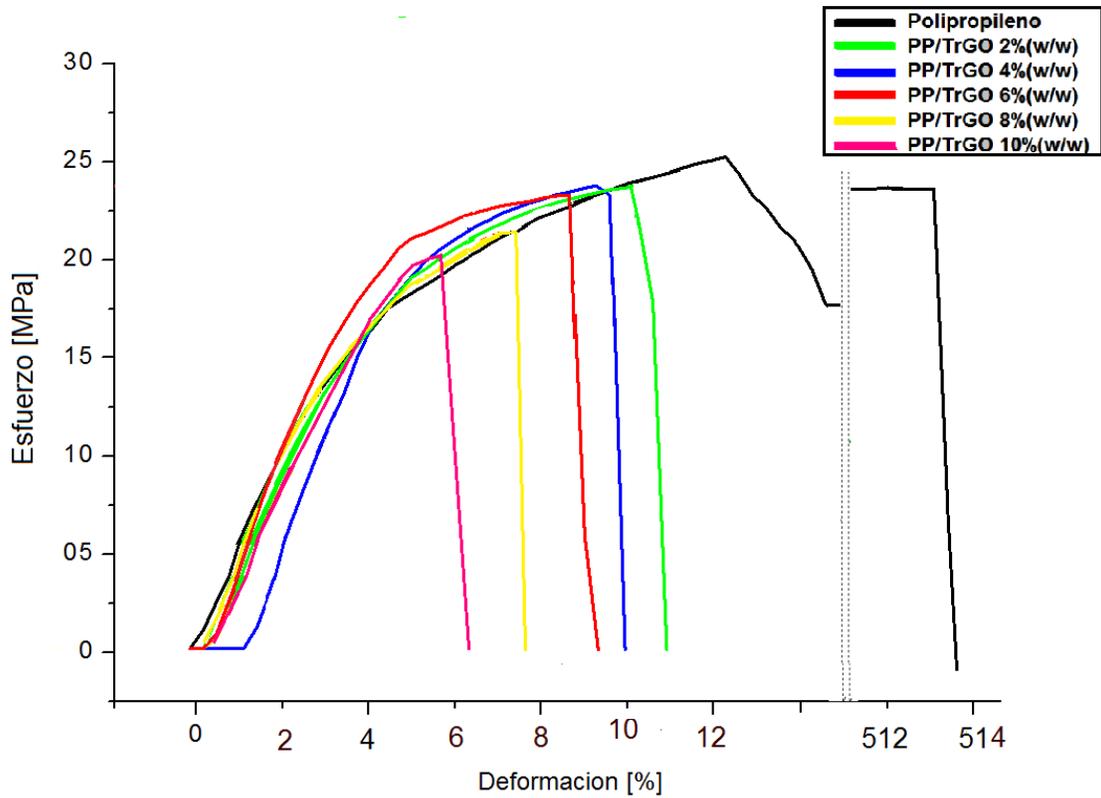
interacción entre la matriz polimérica y el relleno. Esto permite una mejor dispersión del TrGO en la matriz de PP, dificultando el paso del vapor de agua a través del nanocompósito. Esta disminución del paso del vapor de agua se ve favorecida al aumentar el % de carga en al menos un 8% para ambos nanocompuestos, lo cual se puede atribuir a la tortuosidad, dado que la adición de un % elevado de nanoláminas al PP provoca que la difusión del gas permeante sea más lenta y tenga que recorrer un camino más tortuoso. Sin embargo, el TrGO<sub>600</sub> tiene un impacto diferente en la matriz polimérica, aumentando la permeabilidad debido a que posee un mayor porcentaje de grupos funcionales oxigenados.

### **7.3.- Propiedades mecánicas**

Para medir las propiedades mecánicas de los nanocompuestos preparados se realizaron ensayos de tracción a temperatura ambiente, obteniendo sus curvas de esfuerzo-deformación. En esta propiedad se estudia el comportamiento que presenta el módulo elástico, límite de elasticidad y deformación a la fractura para los distintos porcentajes de carga, tanto para TrGO<sub>600</sub> como para TrGO<sub>800</sub>.

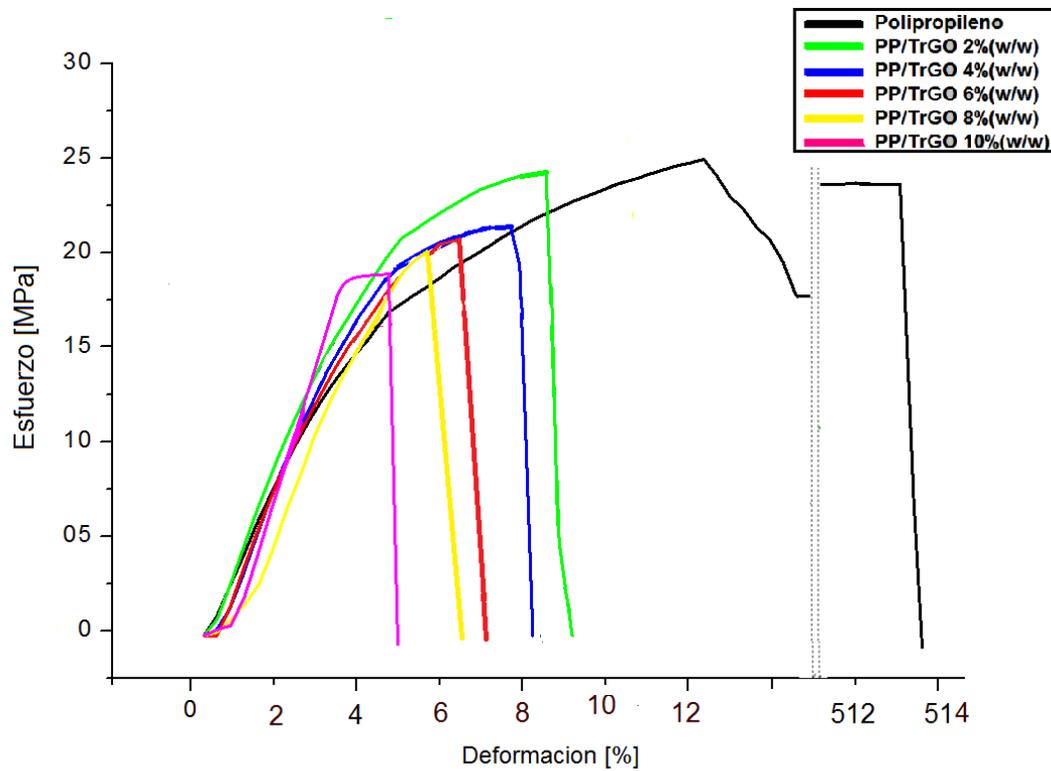
En la Figura 7.6 y 7.7 se muestran las curvas de esfuerzo-deformación obtenidas experimentalmente en nanocompuestos de PP/ TrGO<sub>600</sub> y PP/ TrGO<sub>800</sub>. La matriz polimérica presenta la curva típica de un material termoplástico, marcado por una zona elástica al comienzo de la curva (crecimiento lineal), la cual alcanza un valor máximo en el llamado límite elástico, para posteriormente disminuir nuevamente y llegar a un valor constante (meseta). Posterior a esta meseta, el esfuerzo vuelve a

aumentar hasta alcanzar el punto de quiebre, alcanzando una elongación de hasta ~514%.



**Figura 7.6.** Curvas de esfuerzo-deformación para cargas de 2, 4, 6, 8 y 10% (p/p) de TrGO<sub>600</sub> en polipropileno.

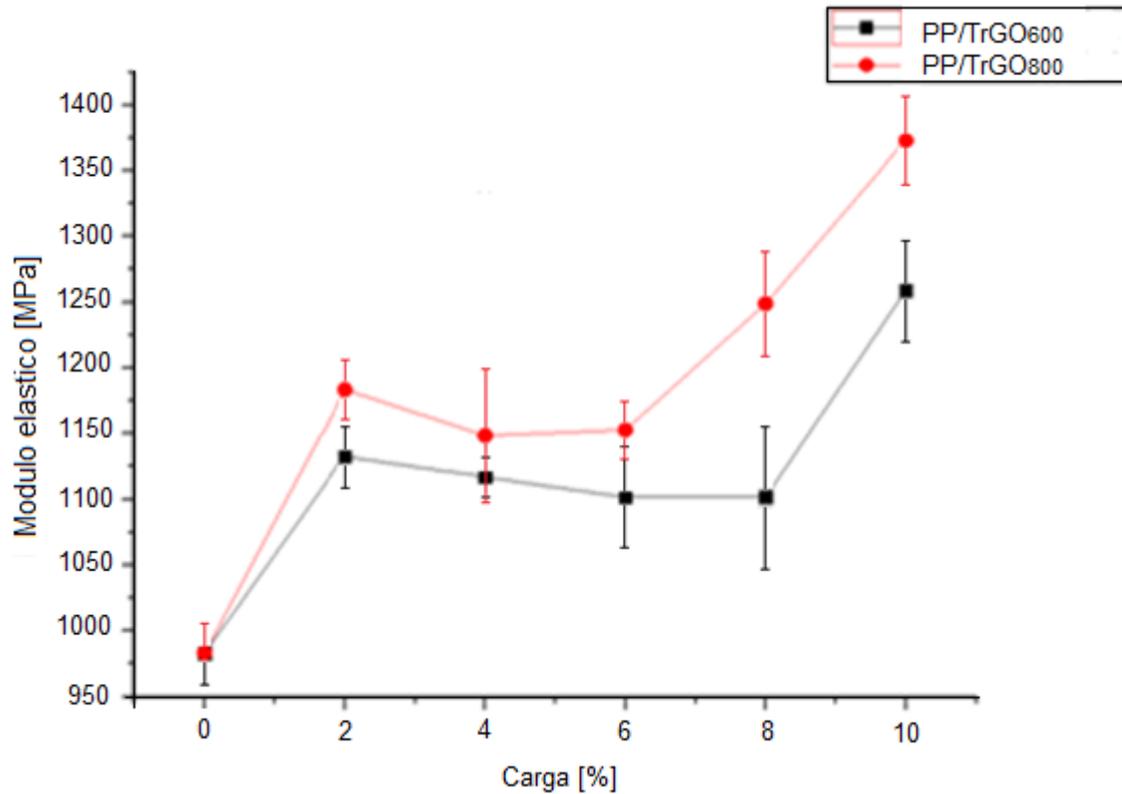
Dentro de la matriz polimérica, las cadenas pueden sufrir cierto grado de restricción al movimiento al adicionar nanoláminas, este grado de restricción varía según la interacción que se presente entre las nanoláminas y el polímero, modificando de esta forma el valor en las propiedades mecánicas bajo estudio.



**Figura 7.7.** Curvas de esfuerzo-deformación para cargas de 2, 4, 6, 8 y 10% (p/p) de TrGO<sub>800</sub> en polipropileno.

### 7.3.1.- Módulo elástico

En la Figura 7.8 se muestran los resultados obtenidos del módulo elástico o módulo de Young (región lineal de la Figura 2.6) para los nanocompuestos de PP/TrGO<sub>600</sub> y TrGO<sub>800</sub>, a distintos % de cargas.



**Figura 7.8.** Efecto de la carga de nanopartícula TrGO<sub>600</sub> y TrGO<sub>800</sub> sobre la matriz de PP en el módulo elástico.

Como se observa en la Figura 7.8, ambas curvas presentan una tendencia similar, aumentando su módulo elástico en ~150 MPa para el PP/ TrGO<sub>600</sub> y a ~200 MPa para el PP/ TrGO<sub>800</sub>, a porcentajes de carga del 2%. A porcentajes de relleno entre el 2 y el 6 % el modulo elástico oscila sin presentar una diferencia significativa entre los valores, alcanzando un incremento significativo del módulo de Young al 8 y 10% de carga para el PP/ TrGO<sub>800</sub>. Por otra parte para el PP/ TrGO<sub>600</sub> este cambio significativo en el módulo elástico se presenta al 10% de carga.

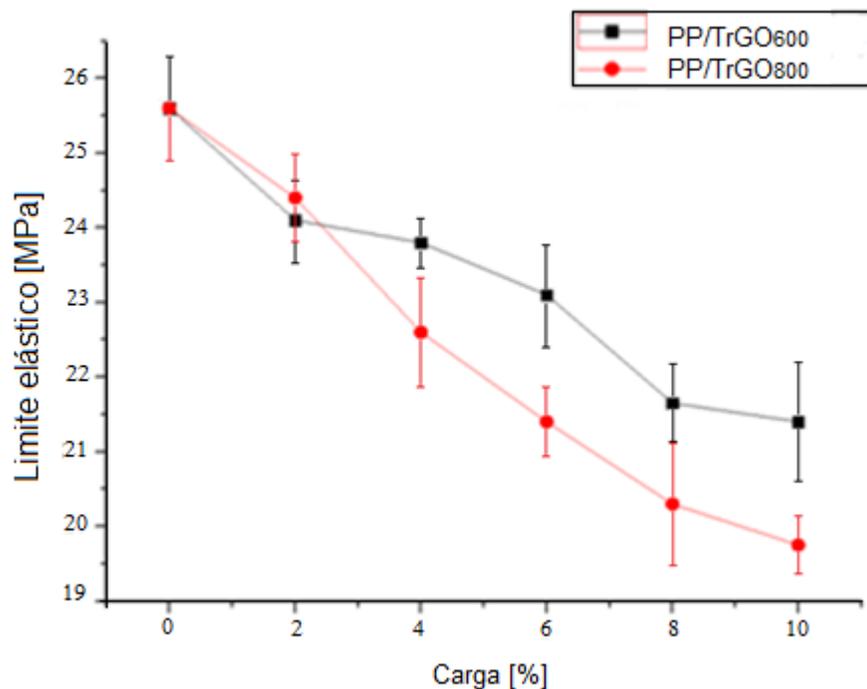
El aumento en esta propiedad que presentan los nanocompuestos PP/ TrGO<sub>600</sub> y PP/ TrGO<sub>800</sub>, en comparación a la matriz de polimérica, puede explicarse

considerando el grado de interacción PP/TrGO y una fuerte unión interfacial aumentada por el anclaje mecánico con la matriz debido a la textura rugosa y arrugada del TrGO. Las distorsiones causadas por la funcionalización de los grupos oxigenados y los defectos resultantes durante la exfoliación térmica del GO, así como el extremadamente pequeño espesor del TrGO, conduce a una topología arrugada a escala nanométrica. Esta rugosidad superficial a escala nanométrica probablemente resulta en un mayor anclaje mecánico con las cadenas poliméricas y consecuentemente una mayor adhesión. A pesar de que ambas curvas presentan diferencias en su módulo elástico, esta no es significativa a cargas bajo el 8%, sin embargo, sobre este valor hay una diferencia marcada de ~200 MPa, la cual se debe al mayor grado de grupos funcionales oxigenados presentes en PP/TrGO<sub>600</sub> en comparación a PP/ TrGO<sub>800</sub>. Mientras mayor sea el grado de interacción entre la partícula y el polímero, se genera una mejor interfaz provocando así una mayor restricción al movimiento de las cadenas, aumentando de esta forma el módulo de Young, por este motivo el PP/ TrGO<sub>800</sub> presenta un valor más elevado en esta propiedad en comparación al PP/ TrGO<sub>600</sub>, dado que al tener una menor cantidad de grupos funcionales polares se da una mayor interacción con el PP que es apolar, lo que provoca una mayor restricción al movimiento de las cadenas, como se mencionó anteriormente.

### 7.3.2.- Límite de elasticidad

Con respecto al límite de elasticidad (punto A en la Figura 2.6), se observa en la Figura 7.9 una disminución en esta propiedad al incluir nanoláminas a la matriz. Estas nanoláminas restringen fuertemente el movimiento de las cadenas poliméricas cuando son sometidas a esfuerzos, impidiendo que éstas puedan alargarse, reduciendo la elasticidad del material.

Hay que tener en cuenta que en materiales frágiles, como los obtenidos de PP con TrGO, no puede ser aplicado el concepto de límite de elasticidad, debido a que no presentan una zona de deformación plástica [83], sin embargo, se presentan en la Figura 7.9 el límite máximo justo antes de la ruptura, de manera de poder comparar los resultados obtenidos.

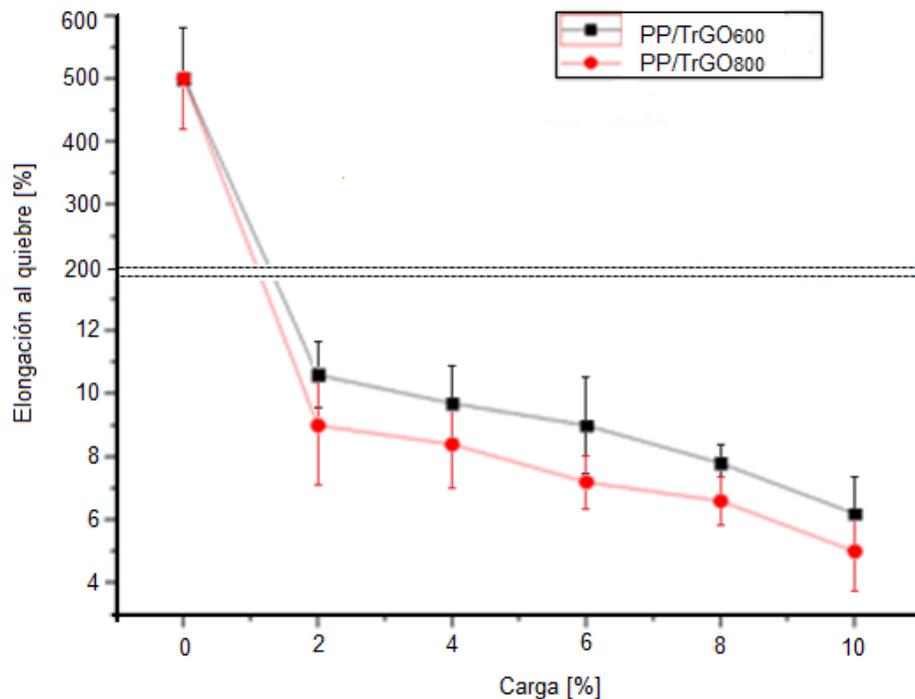


**Figura 7.9.** Efecto de la carga de TrGO en el Límite elástico.

Esta disminución en el límite elástico en los nanocompuestos de PP/TrGO se debe a la restricción en sus cadenas, ocasionada por la incorporación del relleno al polímero. Dicha restricción es mayor en el nanocompuesto PP/ TrGO<sub>800</sub>, dado que la afinidad que presenta la matriz polimérica con las nanoláminas de TrGO es mayor. Esto produce una mayor disminución de esta propiedad por parte del nanocompuesto PP/ TrGO<sub>800</sub> en comparación al PP/ TrGO<sub>600</sub>.

### 7.3.3.- Deformación a la fractura

De la misma manera que para el límite elástico se observa en la Figura 7.10, una disminución en la deformación a la fractura (punto E en la Figura 2.6) al incluir material de relleno a la matriz polimérica, esto ocurre para ambos nanocompuestos.



**Figura 7.10.** Efecto de la carga de TrGO en la elongación al quiebre.

Esta disminución es casi lineal y es menos pronunciada a lo visto en la Figura 7.9. De la misma forma que para el límite de elasticidad, esta caída en su valor se debe a la restricción en sus cadenas, ocasionada por la incorporación del relleno al polímero. Como ya fue mencionado, esta restricción es mayor en el nanocompósito PP/ TrGO<sub>800</sub>, dado que la afinidad que presenta la matriz polimérica con las nanoláminas de TrGO es mayor. Esto produce una mayor disminución de esta propiedad por parte del nanocompósito PP/ TrGO<sub>800</sub> en comparación al PP/ TrGO<sub>600</sub>.

## 8.- CONCLUSIONES

Al reducir térmicamente el GO, obtenido mediante el método de Hummers y Offeman, a 600°C o 800°C se producen cambios en su cristalinidad, debido al aumento en  $2\theta$ , además de la reducción del tamaño de cristal por parte de TrGO<sub>800</sub> y un aumento de este para TrGO<sub>600</sub>, en contraste al grafito y GO.

Mediante la técnica instrumental TEM se determinó el grado de dispersión y de aglomeramiento de las nanoláminas dentro de la matriz polimérica, presentando un menor grado de aglomeración y una mayor dispersión las nanoláminas de TrGO<sub>800</sub>, debido a la mayor interacción que presenta con el polímero. Esto se debe a que presentan una menor presencia de grupos polares en comparación a los nanocompuestos de PP/TrGO<sub>600</sub>.

Los nanocompuestos PP/TrGO<sub>800</sub> presentaron un aumento en la propiedad barrera frente al oxígeno para todas las cargas de nanopartícula bajo estudio, alcanzando una reducción del 94.54% al 10% de carga, mientras que para Los nanocompuestos de PP/TrGO<sub>600</sub> se observa una disminución en esta propiedad para todas las cargas de nanoláminas bajo estudio, excepto para el 10% de carga donde se alcanza un incremento del 13.18%.

La permeabilidad al vapor de agua presenta un comportamiento similar, donde los nanocompuestos PP/TrGO<sub>800</sub> presentan leves mejorías, en contraste a los nanocompuestos PP/TrGO<sub>600</sub> donde ocurre un aumento al paso de vapor de agua en comparación al polipropileno sin adición de nanoláminas.

En cuanto a las propiedades mecánicas, ambos nanocompuestos presentan un comportamiento similar, incrementando su módulo elástico al aumentar la carga y viéndose reducido su límite de elasticidad y su deformación a la fractura, lo cual se explica por el aumento en la restricción en las cadenas poliméricas debido a la incorporación de nanoláminas, lo que vuelve al material más rígido.

Los resultados de este trabajo demuestran que una reducción térmica del GO, a una temperatura elevada de 800°C, permite eliminar de mejor manera los grupos oxigenados que a temperaturas menores como 600°C, favoreciendo la interacción con la matriz polimérica apolar, obteniendo de esta forma mejorías en la propiedad barrera frente a oxígeno y a vapor agua, en comparación al polipropileno sin la adición de nanoláminas. Dicho esto, el nanocompuesto de PP/TrGO<sub>800</sub> tiene un gran potencial para el área de alimentos, destacándose los resultados obtenidos en permeabilidad a oxígeno con un 10% de carga.

## 9.- BIBLIOGRAFÍA

- [1] V. Mittal, *Manufacture of Nanocomposites with Engineering Plastics*, Elsevier, 2015, pp. 15–29.
- [2] M. Kawasumi, N. Hasegawa, M. Kato, A. Usuki, A. Okada, *Macromolecules* 30 (1997) 6333.
- [3] A. Usuki, Y. Kojima, M. Kawasumi, A. Okada, Y. Fukushima, T. Kurauchi, O. Kamigaito, *J. Mater. Res.* 8 (1993) 1179.
- [4] M. Moniruzzaman, K.I. Winey, *Macromolecules* 39 (2006) 5194.
- [5] M. Gómez, D. Bracho, H. Palza, R. Quijada, *Polym. Int.* 64 (2015) 1245.
- [6] H. Palza, C. Garzón, O. Arias, *Express Polym. Lett.* 6 (2012) 639.
- [7] H. Palza, R. Vergara, P. Zapata, *Macromol. Mater. Eng.* 295 (2010) 899.
- [8] R. Méndez, *Efecto de la morfología de nanopartículas sobre propiedades de barrera en poliamidas (tesis de pregrado)*, Universidad de Chile, Santiago, Chile.
- [9] S. Stankovich, D.A. Dikin, G.H.B. Dommett, K.M. Kohlhaas, E.J. Zimney, E.A. Stach, R.D. Piner, S.T. Nguyen, R.S. Ruoff, *Nature* 442 (2006) 282-286.
- [10] H. Kim, A.A. Abdala, C.W. MacOsco, *Macromolecules* 43 (2010) 6515-6530.
- [11] J. Du, H.M. Cheng, *Macromolecular Chemistry and Physics* 213 (2012) 1060-1077.
- [12] R.J. Young, I.A. Kinloch, L. Gong, K.S. Novoselov, *Composites Science and Technology* 72 (2012) 1459-1476.
- [13] R. Verdejo, M.M. Bernal, L.J. Romasanta, M.A. Lopez-Manchado, *Journal of Materials Chemistry* 21 (2011) 3301-3310.
- [14] A. K. Geim , K. S. Novoselov , *Nat. Mater.* 2007, 6,183.

- [15] L.S. Schadler, Polymer-Based and Polymer-Filled Nanocomposites, nanocomposite Science and Technology, Wiley-VCH Verlag GmbH and Co. KGaA2003, pp 77-153.
- [16] Duncan V. Applications of nanotechnology in food packaging and food safety: Barrier materials, antimicrobials and sensors. J. Colloid Interface Sci.[Internet]. Elsevier Inc.; 2011 [citado 10/02/2017]; 363:1-24. Recuperado a partir de:<http://www.ncbi.nlm.nih.gov/pubmed/21824625>.
- [17] K. Crissafis, D. Bikiaris, Thermochim. Acta 523 (2001) 1.
- [18] Henrique P, Camargo C, Satyanarayana KG, Wypych F. Nanocomposites : Synthesis , Structure , Properties and New Application Opportunities. Mater. Res. 2009; 12:1-39.
- [19] Paul DR, Robeson LM. Polymer nanotechnology: Nanocomposites. Polymer (Guildf). [Internet]. 2008[citado citado 10/02/2017]; 49:3187-204. Recuperado a partir de:<http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0032386108003157>.
- [20] Jordan J, Jacob KI, Tannenbaum R, Sharaf M a., Jasiuk I. Experimental trends in polymer nanocomposites - A review. Mater. Sci. Eng. A [Internet]. 2005 [citado 15/02/2017]; 393:1-11. Recuperado a partir de: <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0921509304012328>.
- [21] Choudalakis G, Gotsis D. Permeability of polymer/clay nanocomposites: A review. Eur. Polym. J. [Internet]. ElsevierLtd; 2009 [citado citado 10/02/2017]; 45:967-84. Recuperado a partir de: <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0014305709000214>.

- [22] Sudip R, Siew Young Q, Eastal A, Dong Chen X. The Potencial Use of Polymer-Clay Nanocomposites in Food Packaging. *Int. J. FoodEng.* [Internet]. 2006 [citado 20/02/2017]; 2: 111. Recuperado a partir de: <http://www.degruyter.com/view/j/ijfe.2006.2.4/ijfe.2006.2.4.1149/ijfe.2006.2.4.1149.xml>.
- [23] Y. Jia, K. Peng, X. Gong, Z. Zhang, *Int. J. Plast.* 27 (2011) 1239.
- [24] E. Logakis, E. Pollatos, C. Pandis, V. Peoglos, I. Zuburtikudis, C.G. Delides, A. Vatalis, M. Gjoka, E. Syskakis, K. Viras, P. Pissis, *Compos. Sci. Technol.* 70 (2010) 328.
- [25] Maier, C., Calafut, T., *Polypropylene: the definitive user's guide and data book.* 1998, Norwick, NY: PlasticsDesign Library.
- [26] Plastics Europe, *Plastics –the Facts 2011: Ananalysis of European plastics production, demand and recovery for 2010.* Plastics- The Material for the 21st Century, 2011.
- [27] Villaluenga, J.P.G., Khayet, M., López-Manchado, M.A., Valentin, J.L., Seoane, B., Mengual, J.I., Gas transport properties of polypropylene/ clay composite membranes. *European Polymer Journal*, 2007. 43: p. 1132-1143.
- [28] Osman, M.A., Mittal, Vikas, Suter, Ulrich W., *Poly(propylene)-Layered Silicate Nanocomposites: Gas Permeation Properties and Clay Exfoliation.* *Macromolecular Chemistry and Physics*, 2007. 208: p. 68-75.
- [29] H. Palza, C. Garzón, O. Arias, *Express Polym Lett.* 6 (2012) 639.
- [30] J. Wu, W. Pisula, K. Muellen, *Chem. Rev.* 2007, 107, 718.
- [31] A. K. Geim, P. Kim, *Sci. Am.* 2008, 298, 90.
- [32] K. S. Novoselov, A. K. Geim, S. V. Morozov, D. Jiang, Y. Zhang, S. V. Dubonos, I. V. Grigorieva, A. A. Firsov, *Science* 2004, 306, 666.

- [33] K. S. Novoselov, D. Jiang, F. Schedin, T. J. Booth, V. V. Khotkevich, S. V. Morozov, A. K. Geim, *Proc. Natl. Acad. Sci. USA* 2005, 102, 10451.
- [34] H.W Kroto, J.R. Heath, S.C. O'Brien, R.F. Curl, R.E Smalley, C60: Buckminsterfullerene, *nature* 318(6042) (1985) 162-163.
- [35] S. Iijima, *Helical microtubules of graphitic carbon*, *nature* 354(6348) (1991) 56-58.
- [36] L. T. Drzal, H. Fukushima, *High Performance Fillers 2006, International Conference on Fillers for Polymers, 2nd, Cologne, Germany, Mar. 21–22, 2006, P15/1– P15/8.*
- [37] J. Li, J. K. Kim, *Compos. Sci. Technol.* 2007, 67, 2114.
- [38] E. Jimenez, C. Amieva, J. López, A. Martínez, C. Velasco, Graphene-Based Materials Functionalization with Natural Polymeric Biomolecules [Internet], 2016 [citado 03/03/2017]. Recuperado a partir de: <https://www.intechopen.com/books/recent-advances-in-graphene-research/graphene-based-materialsfunctionalization-with-natural-polymeric-biomolecules>.
- [39] Z. Spitalsky, D. Tasis, K. Papagelis, C. Galiotis, *Prog. Polym. Sci.* 35 (2010) 357.
- [40] G.D. Liang, S.P. Bao, S.C. Tjong, *Mater. Sci. Eng. B* 142 (2007) 55.
- [41] M. Wen, X. Sun, L. Su, J. Shen, J. Li, S. Guo, *Polymer (Guildf)*. 53 (2012) 1602.
- [42] H.-D. Bao, Z.-X. Guo, J. Yu, *Polymer (Guildf)*. 49 (2008) 3826.

- [43] G. Zheming, L. Chunzhong, W. Gengchao, Z. Ling, C. Qilin, L. Xiaohui, J. Ind. Eng. Chem. 16 (2010) 10.
- [44] H. Kim , A. Abdala , C. Macosko , *Macromolecules*2010, 43,6515.
- [45] J. R. Potts , D. R. Dreyer , C. W. Bielawski , R. S. Ruoff , *Polymer*2011, 52, 5.
- [46] B.C. Brodie, On the Atomic Weight of Graphite, Philosophical Transactions of the royal society of London 149 (1859) 249-259.
- [47] L. Staudenmaier, "Verfahren zur Darstellung der Graphitsäure," *Berichte der Dtsch. Chem. Gesellschaft*, vol. 31, no. 2, pp. 1481-1487, 1898.
- [48] M.R. Nobile, Wiley Encyclopedia of Composites, Second Edi, John Wiley & Sons, Inc., 2012.
- [49] W. S. Hummers and R. E. Offeman, "Preparation of Graphitic Oxide." p. 1339, 1958.
- [50] H. Kim, S. Kobayashi, M. a. AbdurRahim, M.J. Zhang, A. Khusainova, M. a. Hillmyer, A. a. Abdala, C.W. Macosko, *Polymer (Guildf)*. 52 (2011) 1837.
- [51] A. Funck, W. Kaminsky, *Compos.Sci. Technol*. 67 (2007) 906.
- [52] O. Valentino, M. Sarno, N.G. Rainone, M.R. Nobile, P. Ciambelli, H.C. Neitzert, G.P. Simon, *Phys. E Low-Dimensional Syst. Nanostructures* 40 (2008) 2440.
- [53] P. Pötschke, M. Abdel-Goad, I. Alig, S. Dudkin, D. Lellinger, *Polymer (Guildf)*. 45 (2004) 8863.
- [54] Y. Pan, L. Li, *Polymer (Guildf)*. 54 (2013) 1218.
- [55] P. Steurer , R. Wissert , R. Thomann , R. Mulhaupt , *Macromol.Rapid Commun*.2009, 30, 316.

- [56] M. J. McAllister, J.-L. Li, D. H. Adamson, H. C. Schniepp, A. A. Abdala, J. Liu, M. Herrera-Alonso, D. L. Milius, R. Car, R. K. Prud'homme, I. A. Aksay, *Chem. Mater.* 2007, 19, 4396.
- [57] S. C. Tjong, *Express Polym. Lett.* 2012, 6, 437.
- [58] V. Singh, D. Joung, L. Zhai, S. Das, S. I. Khondaker, S. Seal, *Prog. Mater. Sci.* 2011, 56, 1178.
- [59] H. Kim, A. Abdala, C. Macosko, *Macromolecules* 2010, 43, 6515.
- [60] L. Ren, X. Wang, S. Guo, T. Liu, *J. Nanopart. Res.* 2011, 13, 6389.
- [61] T. Ramanathan, A. A. Abdala, S. Stankovich, D. A. Dikin, M. Herrera-Alonso, R. D. Piner, D. H. Adamson, H. C. Schniepp, X. Chen, R. S. Ruoff, S. T. Nguyen, I. A. Aksay, R. K. Prud'Homme, L. C. Brinson, *Nat. Nanotechnol.* 2008, 3, 327.
- [62] Y. Guo, C. Bao, L. Song, B. Yuan, Y. Hu, *Ind. Eng. Chem. Res.* 2011, 50, 7772.
- [63] K.-F. Ratzsch, V. Cecen, F. Tolle, K.-A. Wartig, R. Thomann, R. Mulhaupt, C. Friedrich, *Macromol. Mater. Eng.* 2014, 299.
- [64] Müller-Plathe, F., Permeation of Polymers- A Computational Approach, in *Laboratorium für Physikalische Chemie*. 1993, Eidgenössische Technische Hochschule Zürich: Zürich. p. 116.
- [65] Dumont, M.J., Reyna-Valencia, A., Emond, J.P., Bousmina, M., Barrier properties of polypropylene/organo clay nanocomposites. *Journal of Applied Polymer Science*, 2007. 103: p. 600-610.
- [66] Choudalakis, G., Gotsis, A.D., Permeability of polymer/clay nanocomposites: A review. *European Polymer Journal*, 2009. 45: p. 967-984.

- [67] Hiltner, A., Liu, R. Y. F., Hu, Y. S., Baer, E., Oxygen transport as a solid-state structure probe for polymeric materials: A review. *Journal of Polymer Science Part B: Polymer Physics*, 2005. 43: p. 1047-1063.
- [68] Sorrentino, A., M. Tortora, and V. Vittoria, Diffusion behavior in polymer-clay nanocomposites. *Journal of Polymer Science Part B: Polymer Physics*, 2006. 44: p. 265274.
- [69] Dougnac, V.N., Alamillo, R., Peoples, B.C., Quijada, R., Effect of particle diameter on the permeability of polypropylene/SiO<sub>2</sub> nanocomposites. *Polymer*, 2010. 51: p. 29182926.
- [70] Sangil Kim , Joerg R. Jinschek , Haibin Chen , David S. Sholl , Eva Marand Kim., Scalable fabrication of carbon nanotube/polymer nanocomposite membranes for high flux gas transports. *Nano letters*, 2007. 7: p. 2806-11.
- [71] Azeredo, H., L.H. Capparelli, and T. Habig, Nanocomposites in Food Packaging – A Review, in *Advances in Diverse Industrial Applications of Nanocomposites*, B. Reddy, Editor. 2011, In Tech: Rijeka, Croatia. p. 578.
- [72] Manikantan, M. and N. Varadharaju, Preparation and properties of polypropylene-based nanocomposite films for food packaging. *Packaging Technology and Science*, 2011. 24: p. 191-209.
- [73] Zou, H., Wu, S., Shen, J., Polymer/silica nanocomposites: preparation, characterization, properties, and applications. *Chemical reviews*, 2008. 108: p. 3893-957.

- [74] Dumont, M.J., Reyna-Valencia, A., Emond, J.P., Bousmina, M., Barrier properties of polypropylene/organo clay nanocomposites. *Journal of Applied Polymer Science*, 2007. 103: p. 618-625.
- [75] Choudalakis, G. and A.D. Gotsis, Permeability of polymer/clay nanocomposites: A review. *European Polymer Journal*, 2009. 45(4): p. 967-984.
- [76] Takahashi, S. and D.R. Paul, Gas permeation in poly(etherimide) nanocomposite membranes based on surface-treated silica. Part 1: Without chemical coupling to matrix. *Polymer*, 2006. 47(21): p. 7519-7534.
- [77] Freeman, B.D., Basis of Permeability/Selectivity Trade off Relations in Polymeric Gas Separation Membranes. *Macromolecules*, 1999. 32: p. 375-380.
- [78] Vladimirov, V., Dynamic mechanical and morphological studies of isotactic polypropylene/fumed silica nanocomposites with enhanced gas barrier properties. *Composites Science and Technology*, 2006. 66: p. 2935-2944.
- [79] Choudalakis, G. and A.D. Gotsis, Free volume and mass transport in polymer nanocomposites. *Current Opinion in Colloid & Interface Science*, 2012. 17(3): p. 132-140.
- [80] Wan Norharyati, Ahmad Fauzi Ismail, T. Matsuura, Muhammad Sihwan Abdullah., Precursor Selection and Process Conditions in the Preparation of Carbon Membrane for Gas Separation. *Journal of Membrane Science*, 2005. 261(1-2): p. 17-26.
- [81] Choudalakis, G. and A.D. Gotsis, Permeability of polymer/clay nanocomposites: A review. *European Polymer Journal*, 2009. 45(4): p. 967-984.

- [82] Rhim, J.-W., H.-M. Park, and C.-S. Ha, Bio-nanocomposites for food packaging applications. *Progress in Polymer Science*, 2013. 38(10–11): p. 1629-1652.
- [83] Kumar, S.K. and R. Krishnamoorti, Nanocomposites: Structure, Phase Behavior, and Properties. *Annual Review of Chemical and Biomolecular Engineering*, 2010. 1: p. 3758.
- [84] Sheng, M.C. Boyce, D.M. Parks, G.C. Rutledge, J.I. Abes, R.E. Cohen., Multiscale micromechanical modeling of polymer/clay nanocomposites and the effective clay particle. *Polymer*, 2004. 45: p. 487-506.
- [85] Zhang, J., Manias, E., Wilkie, C.A., Polymerically Modified Layered Silicates: An Effective Route to Nanocomposites. *Journal of Nanoscience and Nanotechnology*, 2008. 8: p. 1597-1615.
- [86] SinhaRay, S., Okamoto, M., Polymer/layered silicate nanocomposites: a review from preparation to processing. *Progress in Polymer Science*, 2003. 28: p. 1539-1641.
- [87] Callister, W., *Introducción a la Ciencia e Ingeniería de los Materiales*. 1995. 803.
- [88] M.R. Nobile, in: T. McNally, P. Pötschke (Eds.), *Polym. Nanotub. Compos. Prep. Prop. Appl.*, Woodhead Publishing Limited, 2011, pp. 428–481.
- [89] Rutherford, S.W, Review of time lag permeation technique as a method for characterization of porous media and membranes. *Adsorption*, 1997. 3: p. 283-312.

[90] Hu, Y.T., V. Hiltner, A., Measurement of water vapor transmission rate in highly permeable films. *Journal of Applied Polymer Science*, 2001. 81: p. 1624-1633.

[91] ASTM, E96/E96M-10: Standard Test Methods for Water Vapor Transmission of Materials.