



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

**EFFECTO DE SOLVENTES EN LA CONDUCTIVIDAD ELÉCTRICA DE MATERIALES
COMPUESTOS BASADOS EN POLÍMEROS CON NANOESTRUCTURAS DE
CARBONO**

MEMORIA PARA OPTAR AL TÍTULO DE INGENIERO CIVIL QUÍMICO

PABLO ABDIEL CARREÑO HENRÍQUEZ

PROFESOR GUÍA:
HUMBERTO PALZA CORDERO

MIEMBROS DE LA COMISIÓN:
RAÚL QUIJADA ABARCA
FRANCK QUERO

SANTIAGO DE CHILE
2018

RESUMEN EJECUTIVO
MEMORIA PARA OPTAR AL TÍTULO DE
INGENIERO CIVIL QUÍMICO
POR: PABLO CARREÑO HENRÍQUEZ
FECHA: DICIEMBRE 2018
PROFESOR GUÍA: HUMBERTO PALZA CORDERO

EFFECTO DE SOLVENTES EN LA CONDUCTIVIDAD ELÉCTRICA DE MATERIALES
COMPUESTOS BASADOS EN POLÍMEROS CON NANOESTRUCTURAS DE
CARBONO

La producción, uso de solventes orgánicos y la contaminación asociado a estos han ido creciendo durante los últimos años debido al crecimiento de las industrias que hacen uso de estas sustancias. Los solventes orgánicos son responsables de una gran cantidad de efectos adversos para la salud de las personas, por lo que es necesario controlar la contaminación proveniente del uso de estas sustancias. Por este motivo, se emplea el uso de sensores capaces de captar solventes orgánicos y entregar información. Entre los materiales que se utilizan para este fin, están los compósitos poliméricos conductores (CPC), que varían su resistencia eléctrica ante la presencia de solventes orgánicos. En este trabajo, se compara el efecto de la cristalinidad entre matrices de PEBDL y ENGAGE[®], se confeccionan CPC en base a ENGAGE[®] y nanotubos de carbono con distintos contenidos de relleno y se preparan nanocompósitos poliméricos de ENGAGE[®] con TrGO y MWCNT con el objetivo de estudiar el efecto del grado de cristalinidad, el tipo de nanoestructuras de carbono y la concentración de estos sobre los mecanismos de difusión de solventes orgánicos en nanocompósitos poliméricos que puedan ser utilizados potencialmente como sensores resistivos.

En cuanto al efecto de la cristalinidad en la difusión de solventes comparando el ENGAGE[®] con polietileno de baja densidad lineal (PEBDL), se observa que, a mayor porcentaje de cristalinidad, menos es la difusión de un solvente en la matriz polimérica. Respecto al alcance que tiene el contenido de nanotubos de carbono en la difusión de solventes, se logra apreciar que la concentración de nanotubos afecta la difusión de un solvente en un nanocompósito y que la presencia de nanotubos de carbono repercute en la sensibilidad de un polímero ante la presencia de un solvente orgánico determinado. Al analizar cómo afecta el tipo de relleno utilizado en un nanocompósito en la difusión de solventes orgánicos, se observa que la afinidad entre el relleno y el solvente tiene efectos en el comportamiento difusivo del solvente. A menor afinidad relleno/solvente, mayor será la difusión. Estudiando la respuesta eléctrica de un CPC ante la presencia de solventes orgánicos, se observa que, a menor contenido de relleno, mayor es la sensibilidad del nanocompósito ante la presencia de solventes orgánicos. Por último, se confecciona un modelo matemático que busca replicar el comportamiento experimental respecto a la variación de la resistencia eléctrica del nanocompósito expuesto a solventes orgánicos. Se obtuvo que, entre más próximo se esté del umbral de percolación, el modelo más se ajustaba a los datos experimentales.

Como conclusiones generales, es posible comprender los fenómenos que afectan las propiedades eléctricas de un CPC al ser expuesto a un solvente orgánico a través del estudio del comportamiento difusivo de este último, ya sea a través del coeficiente de difusión como a través de los parámetros cinéticos que caracterizan el movimiento de un solvente a través de un nanocompósito. Por último, los nanocompósitos de ENGAGE[®]/MWCNT presentan las características necesarias para poder ser utilizado como sensor de solventes orgánicos.

“Detrás y delante me guarneceste, y sobre mí pusiste tu mano.”
Salmo 139: 5

“Yo me acosté, y dormí, y desperté; porque Jehová me sostuvo.”
Salmo 3: 5

A Dios, porque he visto su mano a lo largo de todo este tiempo,
Por su amor y gracia a través del evangelio,
Por el solo hecho de darme de su paz en los momentos de angustia,
Y verlo reflejado en una buena noche de sueño.

A mis padres, a mi esposa, a mis hermanos,
A aquellos amigos que estuvieron ahí en cada momento,

Para ustedes.

AGRADECIMIENTOS

Quiero dar las gracias a mis padres, por todo el apoyo que me han dado a lo largo de toda mi vida. Por la paciencia ante un cabro distraído, desordenado e inquieto. Por el esfuerzo que les ha significado el entregarme todas las herramientas para poder formarme como persona, como cristiano. Muchas gracias por todo el amor que me han dado y me siguen dando.

A mi Valeria, por todo lo que has hecho por mí. No sabes cuánto significas en mi vida. Has sido mi felicidad, mi consuelo, mi mayor apoyo, mi confidente. He depositado en ti mis alegrías y tristezas, y has estado ahí a mi lado, aun cuando en un comienzo la distancia impedía que estuviésemos juntos.

Al profesor Humberto Palza, por la comprensión y paciencia por un alumno que ya se demoraba en salir de la universidad. Por la buena disposición para responder cualquier duda, por sus constantes visitas al laboratorio, especialmente en el horario de almuerzo, y por el interés demostrado en el trabajo de sus tesis.

A mis amigos que han estado presentes a lo largo de todo el tiempo que estuve durante la universidad. A la Ale, amiga desde los tiempos de la sección 3 en el 2011, que a pesar de que ya no hablamos tanto, sé que cuento con una buena amiga. A los amigos que hice al comienzo de la especialidad y que mantengo hasta ahora, Pablito, Tania y Rodrigo, gracias por todos los buenos momentos que hemos pasado, por las conversaciones que se han tenido, por las horas estudiadas que hemos dedicado. A aquellos que se sumaron más adelante, Nico F. y Rodríguez. Gracias por ese año arduo de trabajo, junto con la Tania, donde pudimos compartir, conocernos, leearnos y reírnos de tonteras. Puedo decir que crecí profesionalmente con ustedes.

Quisiera agradecer especialmente a Rodrigo. Por ser ese amigo fiel en el que pude depositar mi confianza. Gracias por todo lo que me has entregado como amigo, por las risas prolongadas donde apenas podía respirar, por las salidas a comprar donde te aburría con mis discursos y reclamos, pero que aprendiste a soportar, por escucharme en momentos de debilidad y darme tu apoyo. De verdad, muchas gracias.

Al Nico Cerro. Mi gran amigo. Tus sueños te llevaron lejos y ya no somos tan cercanos como antes, pero cuanto puedo dar gracias a Dios por todo lo que has significado en mi vida. Me has enseñado mucho más de lo que yo pude haberte enseñado a ti en cualquier cosa. Muchas gracias por tu amistad.

Finalmente, doy gracias a Dios por su infinito amor por mí. Que yo, sin merecerlo, he recibido su gracia y la he visto día a día. Ha sido mi fortaleza en los momentos de tristeza, de debilidad, de angustia. He visto su protección y resguardo en todo momento que, con solo una oración, una noche de pánico y sufrimiento se tornó en un sueño apacible. Por el evangelio que me dio a través de mis padres e iglesia y que ahora me mantiene en el servicio de su obra, creciendo paso a paso para la gloria de su nombre.

TABLA DE CONTENIDO

CAPÍTULO I. INTRODUCCIÓN.....	1
1.1. ANTECEDENTES GENERALES	1
1.2. PARTÍCULAS DERIVADAS DEL CARBONO	4
1.2.1. Grafeno	4
1.2.2. Grafeno Oxidado y Grafeno Oxidado Reducido	5
1.2.3. Nanotubos de Carbono (CNT).....	6
CAPÍTULO II. ESTADO DEL ARTE.....	7
2.1. TERMODINÁMICA DE SOLUCIONES POLÍMERO – SOLVENTE.....	7
2.2. DIFUSIÓN DE SOLVENTES EN POLÍMEROS.....	9
2.3. EFECTO DE SOLVENTES ORGÁNICOS EN MATERIALES POLIMÉRICOS	11
2.4. PERCOLACIÓN ELÉCTRICA DE NANOCOMPÓSITOS POLIMÉRICOS.....	18
2.5. EFECTO DE SOLVENTES ORGÁNICOS EN LA CONDUCTIVIDAD ELÉCTRICA DE NANOCOMPÓSITOS POLIMÉRICOS	18
2.6. ENGAGE®	25
CAPÍTULO III. OBJETIVOS	27
3.1. Objetivo General.....	27
3.2. Objetivos Específicos	27
CAPÍTULO IV. METODOLOGÍA EXPERIMENTAL	28
4.1. MATERIALES	28
4.2. OBTENCIÓN DE TRGO	28
4.3. CÁLCULO DEL GRADO DE CRISTALINIDAD POR MEDIO DE CALORIMETRÍA DIFERENCIAL DE BARRIDO.....	29
4.4. FABRICACIÓN DE NANOCOMPÓSITOS	29
4.5. CONFECCIÓN DE CURVA DE PERCOLACIÓN	29
4.6. EXPERIMENTOS DE DIFUSIÓN Y CINÉTICA	30
4.7. EXPERIMENTOS DE VARIACIÓN DE RESISTENCIA ELÉCTRICA	30
CAPÍTULO V. RESULTADOS Y DISCUSIONES.....	31
5.1. EFECTO DE LA CRISTALINIDAD EN DIFUSIÓN DE SOLVENTES.....	33
5.2. EFECTO DEL CONTENIDO DE NANOTUBOS DE CARBONO EN LA DIFUSIÓN DE SOLVENTES ORGÁNICOS.....	39
5.3. EFECTO DEL TIPO DE RELLENO EN LA DIFUSIÓN DE SOLVENTES ORGÁNICOS.....	47
5.4. EFECTO DE SOLVENTES ORGÁNICOS EN LAS RESISTENCIA ELÉCTRICA DE NANOCOMPÓSITOS CON DIFERENTES CONTENIDOS DE NANOTUBOS DE CARBONO.....	52

5.5. MODELO MATEMÁTICO DE LA VARIACIÓN DE RESISTENCIA ELÉCTRICA DEPENDIENTE DE LA DIFUSIÓN DE SOLVENTE EN EL NANOCOMPÓSITO.....	57
CAPÍTULO VI. CONCLUSIONES.....	62
BIBLIOGRAFÍA	64
ANEXOS.....	70

ÍNDICE DE TABLAS

Tabla 1. Propiedades físicas de algunos solventes orgánicos. V_s : Volumen molar; μ : Momento dipolar; δ : Parámetro de solubilidad; a: Dato no disponible. [26]	14
Tabla 2. Propiedades físicas de solventes clorados a 25 °C. [29]	14
Tabla 3. Coeficientes de Difusión, sorción y permeación para una muestra de poliuretano expuesto a solventes orgánicos clorados a 25 °C. [29].....	16
Tabla 4. Propiedades físicas y químicas de solventes orgánicos. [48]	31
Tabla 5. Parámetros de solubilidad aproximados de la matriz de ENGAGE [®] y rellenos utilizados.	31
Tabla 6. Parámetros de Flory – Huggins obtenidos a partir de los datos puestos anteriormente. .	32
Tabla 7. Propiedades obtenidas a partir de la técnica DSC realizada en PEBDL y ENGAGE [®] ...	33
Tabla 8. Tabla resumen de resultados obtenidos para experimentos de difusión.....	35
Tabla 9. Constantes de cinética de difusión del PEBDL y ENGAGE [®] en n - heptano y xileno...	38
Tabla 10. Tabla resumen de resultados obtenidos para experimentos de difusión variando la concentración de MWCNT.....	42
Tabla 11. Constantes de cinética de difusión de ENGAGE [®] con distintas concentraciones de MWCNT en n - heptano y xileno.	46
Tabla 12. Tabla resumen de resultados obtenidos para experimentos de difusión con ENGAGE [®] /18% CNT y ENGAGE [®] /18% TrGO.....	50
Tabla 13. Constantes de cinética de difusión de ENGAGE [®] /MWCNT y ENGAGE [®] /TrGO.....	52

ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 1. Mercado global de solventes. Predicción de la tendencia desde el año 2017 hasta el año 2022. [2]	1
Figura 2. Cantidad de residuos resultantes de la producción, la preparación y la utilización de solventes orgánicos desde el año 2010 hasta el año 2016 en Chile. [3]	2
Figura 3. Grafeno como base de materiales derivados del carbono. [14]	5
Figura 4. Curva de sorción Qt^* – raíz cuadrática del tiempo ($t_{0,5}$) para polietileno de alta densidad expuesto a solventes aromáticos a 25 °C. (○) Benceno, (Δ) tolueno, (□) p – xileno, (●) trimetilbenceno, (▲) clorobenceno, (■) 1 – cloronaftaleno y (∇) metoxibenceno. [26]	12
Figura 5. Curva de sorción Ct – raíz cuadrática del tiempo ($t_{0,5}$) para polietileno de alta densidad expuesto a solventes alifáticos a 25 °C. (○) Diclorometano, (Δ) dicloroetano, (□) metiletil cetona, (●) metil isobutil cetona, (▲) ciclohexanona, (■) butiraldehído y (∇) acetona. [26]	13
Figura 6. Cambio porcentual de masa en función de la raíz cuadrática del tiempo de poliuretano expuesto a tres solventes distintos a 25 °C. [29]	15
Figura 7. Gráfico de $\ln MtM^\infty$ vs $\ln(t)$ para una placa de poliuretano a distintas temperaturas. [29]	16
Figura 8. Curva de sorción de solventes aromáticos (tolueno, p – xileno y mesitileno) sobre mezclas de caucho de nitrilo – etilvinilacetato a una temperatura de 23 °C. [27]	17
Figura 9. Variación de resistencia relativa de un nanocompósito polimérico, en base a PLA y nanotubos de carbono de pared múltiple, al ser expuesto a etanol durante 600 segundos de inmersión y 600 segundos de secado al aire. [33]	19
Figura 10. Ilustración del efecto de tortuosidad en un material expuesto a un fluido.	20
Figura 11. Variación de resistencia relativa en un nanocompósito de polibutadieno/negro de humo respecto al tiempo. [38]	22
Figura 12. Variación de resistencia relativa de nanocompósito de PLA/2%pp MWCNT en varios solventes en pruebas de inmersión y secado al aire (metanol, etanol, n – hexano y agua). [39] ..	23
Figura 13. Variación de resistencia eléctrica de nanocompósito de PLA/MWCNT ante la presencia de solventes orgánicos aromáticos y halogenados. [12]	24
Figura 14. Variación de la resistencia eléctrica de nanocompósitos de PLA/MWCNT ante la presencia de solventes orgánicos (etanol y n – hexano). Se realiza experimento de inmersión y secado. [12]	24
Figura 15. Variación de la resistencia relativa de nanocompósito de policarbonato/CNT expuesto a varios tipos de cetonas con diferentes volúmenes molares. [11]	25
Figura 16. Ilustración de las probetas utilizadas durante experimento de detección de líquidos. .	30
Figura 17. Variación de Qt en función de la raíz cuadrática del tiempo de nanocompósitos de PEBDL y ENGAGE [®] expuestos a n – heptano.	34
Figura 18. Variación de Qt en función de la raíz cuadrática del tiempo de nanocompósitos de PEBDL y ENGAGE [®] expuestos a xileno.	34
Figura 19. Variación de Qt en función de la raíz cuadrática del tiempo de nanocompósitos de PEBDL/MWCNT y ENGAGE [®] /MWCNT expuestos a acetona.	35
Figura 20. Experimento de cinética de difusión de n - heptano en PEBDL y ENGAGE [®]	37
Figura 21. Experimento de cinética de difusión de xileno en PEBDL y ENGAGE [®]	37
Figura 22. Curva de percolación de MWCNT en una matriz de ENGAGE [®]	39
Figura 23. Variación de Qt en función de la raíz cuadrática del tiempo de nanocompósitos de ENGAGE [®] /MWCNT con diferentes contenidos de relleno (0, 9, 11 y 18%) expuestos a n – heptano.	41

Figura 24. Variación de Q_t en función de la raíz cuadrática del tiempo de nanocompósitos de ENGAGE [®] /MWCNT con diferentes contenidos de relleno (0, 9, 11 y 18%) expuestos a xileno.	41
Figura 25. Variación de Q_t en función de la raíz cuadrática del tiempo de nanocompósitos de ENGAGE [®] /MWCNT con diferentes contenidos de relleno (0, 9, 11 y 18%) expuestos a acetona.	42
Figura 26. Coeficientes de difusión en función del contenido de nanotubos de carbono en los nanocompósitos.	43
Figura 27. Concentraciones de equilibrio en función del contenido de nanotubos de carbono en los nanocompósitos.	43
Figura 28. Experimento de cinética de difusión de n - heptano en ENGAGE [®] con distintas concentraciones de MWCNT.	45
Figura 29. Experimento de cinética de difusión de xileno en ENGAGE [®] con distintas concentraciones de MWCNT.	46
Figura 30. Variación de Q_t en función de la raíz cuadrática del tiempo de nanocompósitos de ENGAGE [®] /MWCNT y ENGAGE [®] /TrGO expuestos a n – heptano.	49
Figura 31. Variación de Q_t en función de la raíz cuadrática del tiempo de nanocompósitos de ENGAGE [®] /MWCNT y ENGAGE [®] /TrGO expuestos a xileno.	49
Figura 32. Variación de Q_t en función de la raíz cuadrática del tiempo de nanocompósitos de ENGAGE [®] /MWCNT y ENGAGE [®] /TrGO expuestos a acetona.	50
Figura 33. Experimento de cinética de difusión de n - heptano en ENGAGE [®] /MWCNT y ENGAGE [®] /TrGO.	51
Figura 34. Experimento de cinética de difusión de xileno en ENGAGE [®] /MWCNT y ENGAGE [®] /TrGO.	51
Figura 35. Variación de resistencia relativa de muestras de nanocompósitos con un contenido de 9% de MWCNT.	54
Figura 36. Variación de resistencia relativa de muestras de nanocompósitos con un contenido de 11% de MWCNT.	55
Figura 37. Variación de resistencia relativa de muestras de nanocompósitos con un contenido de 18% de MWCNT.	56
Figura 38. Curvas obtenidas a través del modelo y por datos experimentales. Solvente utilizado: n - Heptano	59
Figura 39. Curvas obtenidas a través del modelo y por datos experimentales. Solvente utilizado: Xileno.	60
Figura 40. DSC de ENGAGE [®] blanco.	70
Figura 41. DSC de PEBDL blanco.	71

GLOSARIO DE TÉRMINOS

CB: *Carbon black* (Carbón Negro)

CNT: *Carbon nanotubes* (Nanotubos de Carbono).

CPC: *Conductive Polymer Composite* (Compósitos Poliméricos Conductivos).

ENGAGE[®]: Polímero comercial compuesto por copolímero de Etileno – Buteno.

G: Grafito.

GO: Grafeno Oxidado.

MWCNT: *Multiwalled Carbon Nanotubes* (Nanotubos de Carbono de Pared Múltiple)

PC: Policarbonato.

PEBDL: Polietileno de Baja Densidad Lineal.

PLA: Ácido Poliláctico.

RESPEL: Residuos Peligrosos.

RILES: Residuos Industriales Líquidos.

rGO: Grafeno Oxidado Reducido.

TrGO: Grafeno Oxidado Térmicamente Reducido.

CAPÍTULO I. INTRODUCCIÓN

1.1. ANTECEDENTES GENERALES

Alrededor del mundo, las industrias químicas asociadas a la producción y utilización de solventes orgánicos han crecido continuamente durante los últimos años. Algunos ejemplos de estas industrias son la farmacéutica, de pinturas y revestimientos, textil, tratamiento de metales, etc. [1] Durante el año 2016, el volumen de producción de solventes orgánicos, en el mundo, alcanzó un total de 31239 [kTon], generando un nivel de ventas de 26,8 billones de dólares estadounidenses [2]. Se espera que la producción de solventes orgánicos permanezca en crecimiento, hasta generar rentas en torno a los 33 billones de dólares, por lo que se espera un gran aumento en la producción de estas sustancias.



Figura 1. Mercado global de solventes. Predicción de la tendencia desde el año 2017 hasta el año 2022. [2]

Una mayor producción de solventes orgánicos conlleva, a su vez, un aumento en los desechos asociados a estos. Esto se ha podido observar en Chile. Chile ha demostrado un rápido crecimiento industrial durante los últimos años. Esto ha llevado a que aumenten los problemas asociados a la contaminación ambiental, como la polución de aire, agua y suelo. Parte de estos contaminantes derivan del uso de solventes orgánicos.

En la Figura 2 se muestra un gráfico que muestra la cantidad de residuos asociados a la producción, preparación y utilización de solventes orgánicos en Chile. Este gráfico fue confeccionado a partir de datos obtenidos del Registro de Emisiones y Transferencias de Contaminantes, base de datos perteneciente al Ministerio del Medioambiente del estado de Chile que contiene información sobre las emisiones y transferencias al medio ambiente de sustancias químicas potencialmente dañinas.

En este se puede observar un aumento sostenido de residuos peligrosos (RESPEL) y residuos industriales líquidos (RILES) que se asocian a solventes orgánicos. Durante el año 2016 se alcanzaron las 9500 toneladas de residuos. Los medios receptores de estos contaminantes fueron directamente medios acuáticos, terrestres o medios de transferencias como ductos de alcantarillado y plantas de tratamiento.

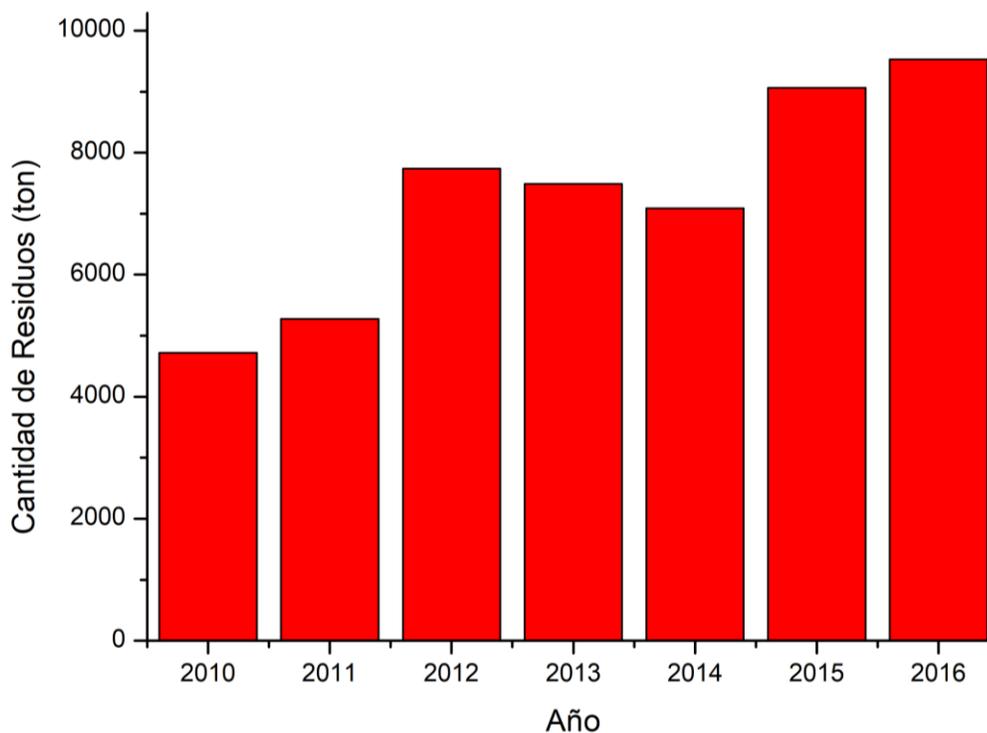


Figura 2. Cantidad de residuos resultantes de la producción, la preparación y la utilización de solventes orgánicos desde el año 2010 hasta el año 2016 en Chile. [3]

Muchos de los solventes orgánicos son de masa molecular relativamente baja, como por ejemplo el tolueno y el xileno, además de carecer de interacciones electrostáticas intermoleculares fuertes, por lo que presentan baja presión de vapor. Esto facilita su inhalación por medio de los vapores que son liberados por estas sustancias. [4]

Existe una amplia variedad de literatura científica que trata sobre la toxicidad de los solventes orgánicos por lo que es bien conocido el efecto que tienen estas sustancias en la salud de las personas. Su toxicidad está relacionada en gran parte a dos aspectos propios de la naturaleza física de estas especies: Su carácter lipofílico y la alta volatilidad de muchos de estos solventes. [4]

Las sustancias lipofílicas se logran distribuir con facilidad a través de muchas de las membranas biológicas, incluyendo aquellas que presentan amplios canales de ingreso al organismo (pulmones, intestinos, piel). Sumado a lo anterior, estas sustancias pueden pasar a través de membranas que cumplen la función de barreras biológicas, como lo son aquellas asociadas al cerebro y la placenta [4]. Esto puede llevar a generar disturbios a nivel cognitivo, motor, sensorial, conductual y a nivel

autónomo, resultando en daños al sistema nervioso central y periférico [5]. Los solventes orgánicos actúan como neurotoxinas que causan daño neurológico a largo plazo. Se ha reportado que los daños causados por estas sustancias se pueden observar por medio de imágenes cerebrales, pruebas neurofisiológicas o por medio de estudios *postmortem* en trabajadores que han sido expuestos. Algunos de los estudios proporcionaron pruebas de anomalías atróficas marginales en el cerebro o déficits en la velocidad de conducción nerviosa. [5]

Por lo tanto, la exposición a solventes orgánicos, y los correspondientes residuos que derivan de estos, es un riesgo que corren tanto quienes trabajan en las industrias que utilizan estos materiales como las personas que están potencialmente en contacto con estas sustancias por medio de la contaminación.

La correcta disposición de estas sustancias disminuye el riesgo de exposición tanto de los trabajadores, que pertenecen a las industrias asociadas a solventes orgánicos, como de la población en general. Esto implica una menor cantidad de casos de enfermedades relacionadas al contacto con estas sustancias. A partir de lo anterior, surge la necesidad de poder monitorear la fuga de solventes orgánicos de los equipos donde se disponen, como también la presencia de estos en el ambiente y en los ductos de desecho de las industrias que los utilizan para llevar a cabo sus actividades productivas.

Por lo tanto, se deben contar con dispositivos que sean capaces de percibir la presencia de estas sustancias, entregue una señal que pueda ser medida y arroje información sobre la liberación de contaminantes a ductos de agua o al ambiente. Los dispositivos que llevan a cabo esta función se conocen como sensores. Un sensor es un dispositivo que, al ser sometido a alguna perturbación externa, es capaz de transmitir una determinada información. Esta acción se logra, básicamente, cuando el sensor recibe una señal de entrada (que puede ser un cambio en la concentración de algún elemento o compuesto), a lo cual entrega una señal de salida, como puede ser el cambio de conductividad eléctrica de este al estar expuesto a un cambio en el medio al que esté expuesto [6] [7].

Para la confección de sensores se utilizan materiales inteligentes. Un material inteligente es aquel que tiene una o más propiedades que pueden ser alteradas de manera controlada ante estímulos externos. Este tipo de materiales pueden ser confeccionados a partir de cerámicos, metales y polímeros. Al comparar los tres tipos de materiales, los polímeros destacan por contar con un bajo peso específico, bajos costos productivos y buena procesabilidad.

Respecto a materiales inteligentes poliméricos, se encuentran los polímeros conductores. Estos se dividen entre polímeros conductores intrínsecos y extrínsecos. Los polímeros conductores intrínsecos son aquellos cuyas macromoléculas son capaces de transmitir la electricidad, por lo que sus propiedades conductivas son propias del material. Por otro lado, los polímeros conductores extrínsecos son aquellos que requieren de un soluto o relleno que les permita conducir la electricidad cuando se ha alcanzado un contenido mínimo de estos. Este contenido mínimo se conoce como punto o umbral de percolación. Estos materiales también son conocidos como compósitos poliméricos conductivos (CPC).

Los compósitos poliméricos conductivos (CPC) han contado con una amplia atención durante los últimos años para la confección de materiales inteligentes. Además de contar con las ventajas propias de ser un material polimérico, estos han demostrado ser sensibles a diferentes estímulos externos, como esfuerzos mecánicos, temperatura y la presencia de líquidos orgánicos volátiles [8]. Los CPC permiten obtener señales de variaciones eléctricas, las cuales se deben a la destrucción y reposición de las redes conductoras percoladas en una matriz polimérica. Gracias a este fenómeno, es posible detectar los distintos estímulos descritos anteriormente, por lo que los vuelve aptos para confeccionar distintos tipos de sensores. [8]

Se han empleado CPC para el estudio de detección de solventes orgánicos. Esto se debe a la habilidad de los materiales poliméricos a hincharse [9]. Si un solvente tiene la capacidad de difundir dentro de la matriz polimérica de un CPC, esto provoca que el material se expanda, induciendo un aumento en la distancia entre las partículas conductoras, generando una variación en las propiedades eléctricas del material. Esta variación es posible medirla y monitorearla constantemente, sirviendo como una forma de estudiar el efecto de distintos solventes orgánicos sobre el CPC. [9]

Dentro de los polímeros utilizados para la confección de CPC utilizados en la detección de solventes orgánicos, se encuentran los polímeros elastoméricos. Estos son aptos para la detección de solventes orgánicos, en particular porque son susceptibles al hinchamiento cuando son expuestos a estos. Por otro lado, este tipo de polímeros son ampliamente utilizados para aislación y sellado de equipos y contenedores, con tal de evitar fugas imprevistas. Por lo tanto, los polímeros elastoméricos son aptos para diseñar y producir sensores capaces de detectar fugas de disolventes orgánicos. [9]

1.2. PARTÍCULAS DERIVADAS DEL CARBONO

Se han empleado distintos tipos de relleno para la elaboración de CPCs. Entre estos destacan las partículas derivadas del carbono debido a su versatilidad, asociada a las propiedades que han manifestado. Entre estos se encuentran partículas de negro de humo (CB) [10], nanotubos de carbono (CNT) [9] [11], grafeno [7] y grafeno oxidado reducido (rGO).

Las primeras investigaciones realizadas en CPCs fueron en base a partículas de carbón negro (CB) dispersos en una matriz polimérica elastomérica. Estos materiales poliméricos demostraron ser sensibles ante la presencia de líquidos y vapores [9] [11].

A continuación, se realiza una descripción de las partículas derivadas del carbono mayormente estudiadas en el contexto de CPC utilizados en sensores de solventes orgánicos.

1.2.1. Grafeno

El grafeno se describe como una lámina compuesta por una red de carbono policíclica aromática, con todos sus átomos de carbono dispuestos de forma hexagonal, en un sistema de anillo planar condensado [13], conocido como una red de tipo panal debido a su semejanza con un panal de

abejas. El grafeno es considerado como el bloque de construcción básico de los materiales gráfiticos de todas las otras dimensiones. Puede envolverse, sobre sí mismo, para formar fullerenos de 0 dimensiones (0D), enrollarse en nanotubos de carbono de 1 dimensión (1D) o apilarse en capas para crear una estructura tridimensional (3D), que sería el grafito [14]. Las diferentes estructuras de partículas derivadas del carbono se logran explicar a través del grafeno, como se muestra en la Figura 3.

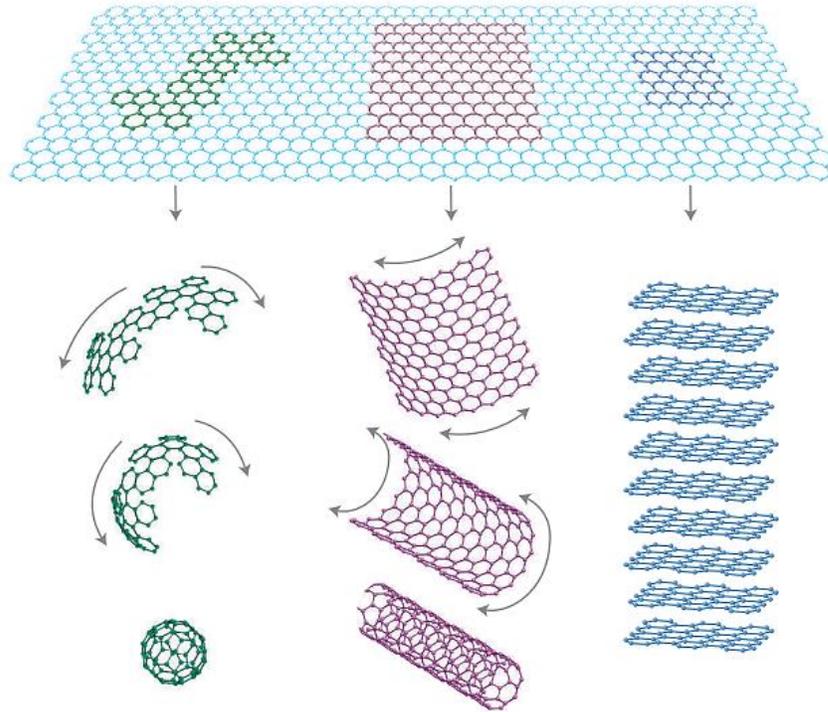


Figura 3. Grafeno como base de materiales derivados del carbono. [14]

El grafeno ha sido objeto de estudio intenso desde su descubrimiento por parte de Geim y Novoselov en el año 2004, puesto que ha demostrado tener excelentes propiedades como una extremadamente alta movilidad de carga ($230.000 \text{ cm}^2/\text{Vs}$), alta conductividad térmica (3.000 W/mK), elevado módulo elástico ($\sim 1 \text{ TPa}$) y la superficie específica teórica más alta ($2.600 \text{ m}^2/\text{g}$) [15]. Debido a todas las propiedades que el grafeno ha demostrado, este se ha utilizado en la confección de CPC en el contexto de sensores [13] [14] [15]. Sin embargo, la obtención de grafeno prístino es difícil y costosa, por lo que se ha optado por otros tipos de nanopartículas que puedan aportar a los CPC propiedades similares a las que el grafeno es capaz de contribuir.

1.2.2. Grafeno Oxidado y Grafeno Oxidado Reducido

El grafeno oxidado se puede describir de manera similar al grafeno, pero considerando que, al arreglo de átomos de carbono dispuesto de forma laminar, se suman varios grupos funcionales oxigenados. Cuenta con una razón de C : O entre 2 y 3 [13]. Este material no se puede utilizar

como sustituto del grafeno en todas sus aplicaciones, dado que este no es un buen conductor [16]. El grafeno oxidado reducido es el resultado de reducir el GO (ya sea térmica, químicamente o una mezcla de ambos). Si se reduce por medios térmicos, lo que se logra es eliminar grupos funcionales oxigenados con la formación de CO, CO₂ y H₂O, recuperando parte de la red cristalina bidimensional original. Sin embargo, presentaría una gran cantidad de vacancias que afectan a la continuidad del material [17]. Si se reduce químicamente, se eliminan grupos funcionales oxigenados, pero sin la formación de vacancias. Sin embargo, habría un remanente de grupos nitrogenados en la red cristalina [17]. A partir de los métodos de reducción mencionados, se busca recuperar parte de la estructura del grafeno prístino. El rGO contaría con un remanente de átomos de oxígeno funcionalizados, teniendo una fracción de este elemento de un 10% o menor [13] dentro de las láminas del compuesto. Finalmente, el rGO se le utiliza como una alternativa al uso de grafeno prístino dado que su obtención es más sencilla, de menor costo y a mayor escala [18], además de considerar que cuenta con una estructura similar y con propiedades físicas y químicas parecidas [19], convirtiéndolo en una alternativa plausible para la confección de sensores de solventes orgánicos por medio de CPCs.

1.2.3. Nanotubos de Carbono (CNT)

Los nanotubos de carbono (CNT) son estructuras cilíndricas que se pueden entender como láminas de grafeno enrollado, de manera que los enlaces que están presentes son covalentes con hibridación sp^2 , al igual que el grafeno. Su composición se basa en átomos de carbono. Existen varios tipos de nanotubos de carbono, sin embargo, la clasificación más usual para identificarlos es entre nanotubos de pared simple y de pared múltiple. Los de pared simple constan de una sola capa grafítica, mientras que los de pared múltiples consisten en varias capas grafíticas concéntricas. Los nanotubos pueden tener un largo equivalente a unas cuantos nm hasta alcanzar tamaños de hasta milímetros o incluso centímetros [20]. La disposición de los átomos de carbono en forma de anillos aromáticos de forma periódica permite la formación de nubes π de electrones deslocalizados que pueden circular a través del material. Es por este motivo que es un material conductor utilizado para la confección de nanocompósitos a los cuales se les quiere conferir esta propiedad. Luego, los nanocompósitos que utilizan de relleno a los nanotubos de carbono se les utiliza en aplicaciones como sensores piezoeléctricos y químicos [21].

Desde 1990, con la publicación del descubrimiento de los nanotubos de carbono por Iijima, las investigaciones en CPCs se focalizaron en utilizar este nuevo material como relleno conductor de electricidad. Los CNTs presentan una elevada razón de aspecto, largo/diámetro, alcanzando valores de hasta 1000 [9]. Además, han demostrado tener un bajo umbral de percolación eléctrica en los CPCs [9]. Sumado a lo anterior, los CNTs han demostrado tener una combinación única de propiedades eléctricas, mecánicas, ópticas y térmicas que ha provocado que sean utilizados en nanocompósitos poliméricos, llevando a un rápido crecimiento de diversas áreas de la nanotecnología [12]. Por lo tanto, los nanotubos han sido implementados en la confección de CPCs con la finalidad de ser utilizados en sensores, los cuales demostraron ser sensibles a la presencia de biomoléculas, gases, vapores, componentes relacionados con el sabor, esfuerzos mecánicos, temperatura, pH [12] y solventes orgánicos [9] [11]. Los cambios en las propiedades eléctricas debido a estímulos externos terminaron por demostrar que estos materiales podían ser utilizados como sensores.

CAPÍTULO II. ESTADO DEL ARTE

2.1. TERMODINÁMICA DE SOLUCIONES POLÍMERO – SOLVENTE

Existen distintas formas de predecir la afinidad entre un polímero y un solvente. Parte del marco teórico que facilita este tipo de análisis es la termodinámica de soluciones. Un parámetro termodinámico ampliamente utilizado para el estudio de CPCs expuestos a solventes orgánicos es el parámetro de Flory – Huggins, χ , el cual se relaciona con la afinidad que habrá entre un solvente y un polímero. Cuanto menor sea el valor de χ para un par polímero – solvente, mayor afinidad existirá entre estos. Este parámetro puede ser utilizado para estimar la sensibilidad de un CPC ante la presencia de diferentes sustancias [10]. Para comprender mejor el significado de este parámetro, es necesario empezar por el marco teórico que lo define.

La ecuación termodinámica que describe el comportamiento de una solución compuesta por un polímero y un solvente es [22]:

$$\Delta G_{\text{solución}} = \Delta H_{\text{solución}} - T\Delta S_{\text{solución}} \quad (1)$$

Donde $\Delta G_{\text{solución}}$ es la energía libre de mezcla, es decir, la variación de la energía libre de Gibbs al realizar la mezcla entre el polímero y el solvente; $\Delta H_{\text{solución}}$ representa el cambio de entalpía debido a la mezcla; T es la temperatura absoluta; $\Delta S_{\text{solución}}$ es el cambio en la entropía de la solución. Si $\Delta G_{\text{solución}}$ es menor a cero, la solubilización del polímero es un proceso espontáneo.

La energía libre de mezcla también se puede representar mediante la ecuación de Flory – Huggins [22] [23]:

$$\Delta G_{\text{solución}} = R \cdot T \cdot \{N_s \cdot \ln(\theta_s) + N_p \cdot \ln(\theta_p) + \chi \cdot N_s \cdot \theta_p\} \quad (2)$$

Donde R es la constante universal de los gases; N_s , N_p los moles de solvente y polímero, respectivamente; θ_s , θ_p las fracciones volumétricas de solvente y polímero, respectivamente; χ es el parámetro de interacción de Flory – Huggins.

Los dos primeros términos de la ecuación (2) corresponden a la variación de la entropía de mezcla y siempre son negativos. Luego el signo de $\Delta G_{\text{solución}}$ se define a partir del tercer término de la expresión. Por lo tanto, el valor de χ determina finalmente el valor de la energía libre de la solución.

La ecuación (2) es una de las primeras expresiones encontradas que establecen una relación entre un polímero y un solvente. Ha permitido realizar diversas aplicaciones desde el área de la ingeniería, permitiendo realizar una aproximación al comportamiento de este tipo de soluciones. [23]

El parámetro de interacción de Flory – Huggins, χ , se relaciona con la energía de interacción polímero – solvente. Es un parámetro de energía libre que contiene los términos asociados a la entropía y a la entalpía de solución. Este parámetro se expresa de la siguiente manera [23]:

$$\chi = 0,34 + \frac{V_s \cdot (\delta_p - \delta_s)^2}{R \cdot T} \quad (3)$$

Donde V_s es el volumen molar del solvente; δ_p , δ_s son los parámetros de solubilidad del polímero y el solvente, respectivamente. La ecuación (3) cuenta con dos términos. La constante 0,34 se relaciona a la porción entrópica, la cual ha sido obtenida de forma empírica. La segunda parte de la ecuación se relaciona con la entalpía de mezcla.

Considerando lo expresado en la ecuación (2), $\Delta G_{solución}$ será menor que cero siempre y cuando el término $\chi \cdot N_1 \cdot \theta_2$ sea lo suficientemente pequeño. Luego, entre más pequeño sea el valor de χ , menor será el valor de la energía libre asociada a la solución. Por lo tanto, al observar la ecuación (3), un solvente será más efectivo para disolver un polímero cuanto más se parezcan los valores de los parámetros de solubilidad respectivos, es decir, δ_s y δ_p [22].

El cálculo de los parámetros de solubilidad, δ_s y δ_p , se puede realizar a partir de la teoría de Hilderbrand – Scott, la cual define la entalpía de mezcla en un sistema polímero – solvente como [22]:

$$\Delta H_{solución} = V_m \cdot \left\{ \left(\frac{\Delta E_s}{V_s} \right)^{\frac{1}{2}} - \left(\frac{\Delta E_p}{V_p} \right)^{\frac{1}{2}} \right\}^2 \cdot \theta_s \cdot \theta_p \quad (4)$$

Donde V_m es el volumen total de la mezcla; ΔE_s , ΔE_p son las energías de vaporización del solvente y el polímero, respectivamente; V_s , V_p el volumen molar del solvente y del polímero, respectivamente; θ_s , θ_p las fracciones volumétricas del solvente y el polímero, respectivamente.

El término $\frac{\Delta E}{V}$ es llamado “densidad de energía cohesiva”, lo que corresponde a la energía de vaporización por mol de moléculas de solvente o polímero. Es una medida de la cantidad de energía necesaria para superar las fuerzas intermoleculares. El parámetro de solubilidad, δ , se define como [22]:

$$\delta = \left(\frac{\Delta E}{V} \right)^{\frac{1}{2}} \quad (5)$$

En el caso de los solventes no polares, o levemente polares, se puede determinar el parámetro de solubilidad de la siguiente forma [22] [23]:

$$\delta_s = \left[\frac{(\Delta H_v - R \cdot T)}{V_s} \right]^{\frac{1}{2}} \quad (6)$$

Donde ρ es la densidad del solvente; ΔH_v es la entalpía de vaporización del solvente; M la masa molar del solvente.

2.2. DIFUSIÓN DE SOLVENTES EN POLÍMEROS

La permeación de solventes a través de láminas poliméricas es, principalmente, un mecanismo de difusión a nivel molecular que puede ser descrito por medio de la primera ley de Fick [24] [25]:

$$J = -D \cdot \left(\frac{dC_z}{dz} \right) \quad (7)$$

Donde J es la tasa de permeación por unidad de área [$g \cdot cm^{-2} \cdot s^{-1}$]; D es el coeficiente de difusión del solvente orgánico en la membrana polimérica [$cm^2 \cdot s^{-1}$]; C_z es la concentración de solvente en la membrana [$g \cdot cm^{-3}$]; z es la posición en la membrana [cm].

La difusión en un film polimérico de grosor L en una sola dimensión puede ser expresada por la segunda ley de Fick, considerando al coeficiente de difusión D como una constante [24] [25]. Esta ley se expresa de la siguiente forma:

$$\frac{\partial C}{\partial t} = D \cdot \left(\frac{\partial^2 C}{\partial z^2} \right) \quad (8)$$

Para el estudio de inmersión de una membrana polimérica en un solvente orgánico, se pueden definir las condiciones de borde para la ecuación (8), como que la concentración de solvente en las caras de la placa polimérica es igual a la solubilidad S_i [$g \cdot cm^{-3}$] del solvente orgánico en el film de polímero en cualquier momento. [24]

Existen varios modelos que definen la variación de la concentración C de un polímero expuesto a solventes orgánicos. Uno de estos define la concentración, C_t , como la variación de la cantidad de solvente en la membrana polimérica, la cual se cuantifica a partir de los cambios de masa del film. C_t se determina como [24] [25]:

$$C_t = \frac{M_t - M_0}{M_\infty - M_0} \quad (9)$$

Donde M_t es la masa de la membrana polimérica en el tiempo t [g]; M_0 es la masa inicial del polímero [g]; M_∞ es la masa de la membrana polimérica en el equilibrio [g].

La definición de la concentración expuesta en la ecuación (9) es apta para el estudio de la cinética de difusión. Para ello, se analiza la zona inicial de la curva $C_t - \sqrt{t}$ (es decir, antes de alcanzar el 50 – 55% del equilibrio). Este análisis se realiza a partir de la siguiente relación [24] [25] [26]:

$$C_t = K \cdot t^n \quad (10)$$

Donde K y n son constantes. K engloba el grado de interacción entre el solvente y el polímero, tanto la afinidad química como el efecto del tamaño de la molécula [27]. El parámetro n define el mecanismo de transporte de solvente a través de la placa polimérica. Si $n = 0,5$ el mecanismo obedece a la ley de Fick, lo cual ocurre cuando la matriz polimérica no se ve afectada ante la presencia de un solvente. Además, el coeficiente de difusión no depende de la concentración de solvente [28]. Si $n < 0,5$ se considera un mecanismo pseudo Fickeano. Por otro lado, si $n \geq 1$ corresponde a un mecanismo de relajación, donde la matriz polimérica se ve afectada por la concentración de solvente, generando una plastificación del material, tornándose en gel [28]. La velocidad de relajación del polímero es más rápida que la velocidad de difusión del solvente [28]. Y si $0,5 < n < 1$ se considera como difusión anómala, donde la velocidad de relajación del polímero se equipara con la velocidad de difusión del solvente. Se induce hinchamiento del polímero, pero en menor medida. [28]

Sin embargo, Joseph et al [27] y Swamy et al [29] resuelven la ecuación (8) definiendo la concentración como la variación porcentual de solvente relativa a la masa inicial de la placa polimérica. Para diferenciar esta definición de concentración de la dicha anteriormente (C_t), se simbolizará como Q_t . Esto se muestra en la ecuación (11):

$$Q_t = \left(\frac{M_t - M_0}{M_0} \right) \cdot 100 \quad (11)$$

La ventaja de este modelo radica en la facilidad de poder observar las diferencias entre los comportamientos que manifiesta un material polimérico al ser expuesto a solventes orgánicos con mayor claridad.

Una variante a este último modelo, planteado por Aminabhavi et al [26], considera el efecto de la masa molar dentro del modelo que utiliza para definir la concentración. Esta concentración, simbolizada como Q_t^* , se define como:

$$Q_t^* = \left(\frac{M_t - M_0}{M_0} \right) \cdot \frac{1}{W} \cdot 100 \quad (12)$$

Donde los términos presentados en la ecuación (12) son equivalentes a aquellos presentados en la ecuación (11), con la salvedad de W , el cuál es la masa molar del solvente estudiado.

Se puede estimar el coeficiente de difusión D del solvente en una membrana de polímero de grosor L a partir de la curva de sorción en el gráfico de Q_t respecto a la raíz cuadrada del tiempo (\sqrt{t}). La expresión que define a D es [24] [25]:

$$D = \pi \cdot \left(\frac{L \cdot \theta}{4 \cdot Q_\infty} \right)^2 \quad (13)$$

Donde θ es la pendiente inicial (es decir, la pendiente previa al 55% alcanzado del equilibrio) de la curva de sorción $Q_t - \sqrt{t}$; Q_∞ es la concentración relativa en el equilibrio solvente – polímero.

La solubilidad S del solvente en un material polimérico se puede estimar utilizando los datos de la curva de sorción cuando esta ha alcanzado el equilibrio [24]:

$$S = \frac{M_\infty - M_0}{V_0} \quad (14)$$

Donde V_0 es el volumen del polímero sumergido [cm^3]. Esta expresión también se utiliza en nanocompuestos poliméricos [24].

2.3. EFECTO DE SOLVENTES ORGÁNICOS EN MATERIALES POLIMÉRICOS

Se ha estudiado el efecto de diversos solventes orgánicos sobre materiales poliméricos. Este efecto dependerá del tamaño de las moléculas del solvente en estudio, cuantificado a partir del volumen molar. Además, las interacciones entre el nanocompuesto y las diferentes sustancias a las que se expone dependerán de la polaridad de ambos componentes. Esto tendrá repercusiones directas en la sensibilidad del material polimérico respecto a su exposición a solventes orgánicos.

Para estudiar el efecto de los solventes orgánicos en materiales poliméricos, se determinan los coeficientes de difusión de cada solvente respecto al material ensayado por medio de la realización de cinéticas de sorción y desorción. Los coeficientes de difusión, tal como se presenta en la ecuación (13), dependen tanto de la pendiente de las curvas Q_t en función de la raíz cuadrática del tiempo, θ , como de la concentración de equilibrio alcanzada, Q_∞ . A mayor pendiente, mayor el coeficiente de difusión, mientras que mayor es la concentración de equilibrio, menor será el coeficiente. Luego, existe una competencia entre ambos términos.

Aminabhavi et al [26] reportó el efecto de solventes aromáticos y alifáticos sobre membranas de polietileno de alta densidad (HDPE por sus siglas en inglés). Parte del interés de estudiar el HDPE es por su inherente habilidad de prevenir el paso de químicos a través de él, sin que este sufra daños importantes. A pesar de sus propiedades de barrera, es posible que líquidos, gases y vapores permeen a través de él a nivel molecular [26].

Se ha analizado el efecto de solventes orgánicos en placas de HDPE por medio de experimentos de inmersión. Estos consisten en sumergir placas poliméricas en un solvente determinado, estudiando la variación de la masa de este en el tiempo, hasta alcanzar el equilibrio de sorción. Los resultados obtenidos se analizaron a partir del modelo de concentración definido en la ecuación (12). También se lleva a cabo un estudio de cinética de difusión, donde se utiliza la expresión definida en la ecuación (10).

En la Figura 4 y en la Figura 5 se muestran los resultados de una cinética de sorción realizada sobre HDPE en solventes aromáticos y alifáticos, respectivamente, a una temperatura de 25 °C. Acorde a estos gráficos, el HDPE presenta mayor resistencia a la difusión de solventes alifáticos. Esto se logra apreciar, a primera vista, por medio de las asíntotas alcanzadas por las curvas en los gráficos presentados. Esto se corrobora al comparar las concentraciones (Q_t^*) de equilibrio alcanzados por los solventes aromáticos con las concentraciones logradas por solventes alifáticos, siendo mayoritariamente menores en estos últimos. De la misma manera, las pendientes de las curvas entregan información respecto a afinidad entre los solventes y el polímero, donde a mayor pendiente, mayor afinidad.

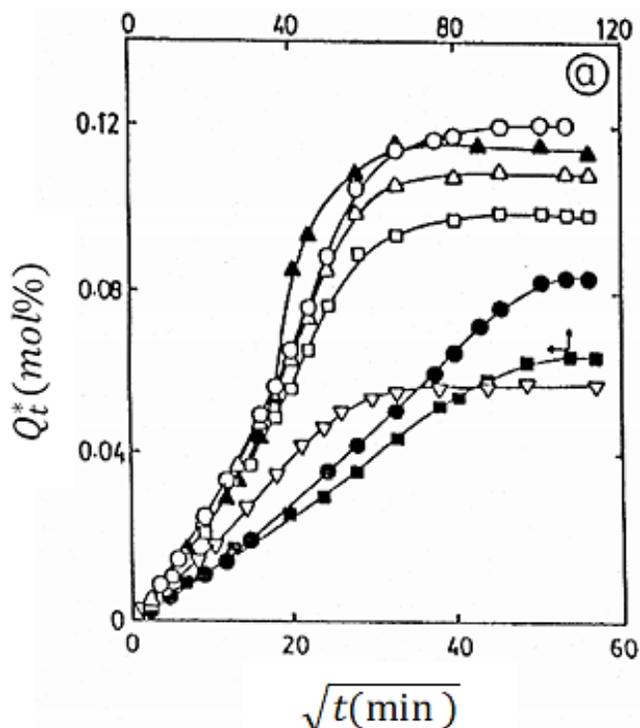


Figura 4. Curva de sorción Q_t^* – raíz cuadrática del tiempo ($t^{0,5}$) para polietileno de alta densidad expuesto a solventes aromáticos a 25 °C. (\circ) Benceno, (Δ) tolueno, (\square) p – xileno, (\bullet) trimetilbenceno, (\blacktriangle) clorobenceno, (\blacksquare) 1 – cloronaftaleno y (∇) metoxibenceno. [26]

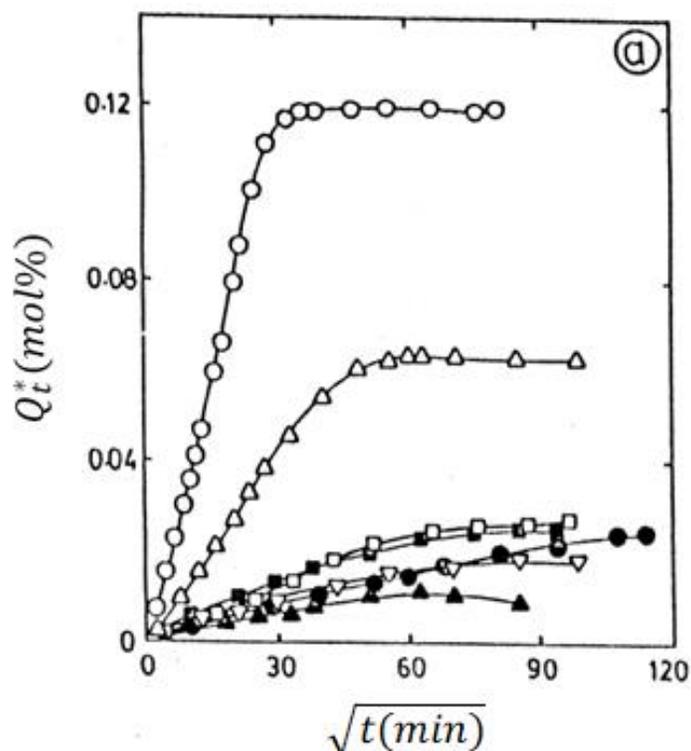


Figura 5. Curva de sorción $Q_t - \text{raíz cuadrática del tiempo } (t^{0,5})$ para polietileno de alta densidad expuesto a solventes alifáticos a 25 °C. (O) Diclorometano, (Δ) dicloroetano, (\square) metiletil cetona, (\bullet) metil isobutil cetona, (\blacktriangle) ciclohexanona, (\blacksquare) butiraldehido y (∇) acetona. [26]

Lo anterior se sustenta en los resultados numéricos obtenidos a partir del modelo planteado anteriormente. En la Tabla 1 se muestran los valores de coeficiente de difusión obtenidos para los distintos solventes probados. Cabe destacar que, al observar las curvas obtenidas para cada solvente, las pendientes iniciales de cada una de estas se asocian directamente con los valores de coeficiente de difusión.

Es posible relacionar el comportamiento difusivo de cada solvente con sus respectivas propiedades, como lo son el volumen molar y el momento dipolar. Los solventes con menor coeficiente de difusión son los alifáticos en general. Se puede apreciar que estos son los solventes con mayor momento dipolar, por lo que se puede concluir que el grado de afinidad química en función de la polaridad es determinante en el comportamiento de un solvente al difundir en un material polimérico. Sumado a lo anterior, los solventes con mayor momento dipolar presentan menores concentraciones de equilibrio de sorción, en comparación a aquellos de momento dipolar menores, a excepción del clorobenceno. Estos comportamientos se ven reflejados en los valores obtenidos para los coeficientes de difusión asociados a cada solvente.

La naturaleza apolar del HDPE influye en el comportamiento difusivo de los solventes, lo que concuerda al comparar los coeficientes de difusión obtenidos con respecto al momento dipolar neto de cada sustancia en la mayoría de los casos.

También se puede deducir de estos resultados que, a pesar del mayor volumen molar presentado por los solventes aromáticos, estos presentan mayores coeficientes de difusión. Por lo tanto, el efecto que tiene la polaridad es mayor que el efecto que pueda tener el tamaño molecular de los solventes que interactúan con un polímero.

Tabla 1. Propiedades físicas de algunos solventes orgánicos. V_s : Volumen molar; μ : Momento dipolar; δ : Parámetro de solubilidad; a : Dato no disponible. [26]

Solvente	Fórmula Química	V_s [$\frac{cm^3}{mol}$]	μ [D]	δ [$(\frac{J}{cm^3})^{0,5}$]	Coef. de Difusión [$10^{-7} \cdot \frac{cm^2}{s}$]
Benceno	C_6H_6	89,4	0,00	9,17	0,64
Tolueno	$C_6H_5CH_3$	106,9	0,31	8,91	0,68
p – Xileno	$C_6H_4(CH_3)_2$	123,9	0,02	8,77	0,64
Trimetilbenceno	$C_6H_3(CH_3)_3$	139,6	0,00	8,80	0,34
Metoxibenceno	$C_6H_5OCH_3$	109,3	1,25	9,50	0,21
Clorobenceno	C_6H_5Cl	102,2	1,62	9,68	0,54
1 – Cloronaftaleno	$C_{10}H_7Cl$	137,7	1,33	a	0,07
Diclorometano	CH_2Cl_2	64,5	1,14	9,88	0,82
1, 2 – Dicloroetano	$C_2H_4Cl_2$	79,4	1,83	9,78	0,42
Acetona	CH_3COCH_3	74,0	2,69	10,00	0,17
Metiletil cetona	$CH_3CH_2COCH_3$	90,2	2,76	9,30	0,19
Metil isobutil cetona	$(CH_3)_2CHCH_2COCH_3$	125,8	a	a	0,07
Ciclohexanona	$C_5H_{10}CO$	104,7	3,80	9,90	0,16
Butiraldehido	$CH_3(CH_2)_2CHO$	89,6	a	0,43	0,34

En el caso de polímeros que presenten grupos funcionales que les otorgan polaridad, Swamy et al [29] estudió el efecto de solventes orgánicos en muestras de poliuretano. Reportó su interacción con solventes clorados con distintos grados de polaridad, expresado en función de su momento dipolar. Los solventes utilizados fueron cloruro de metileno, cloroformo y tetracloruro de carbono. Las propiedades físicas de estos solventes se muestran en la Tabla 2.

Tabla 2. Propiedades físicas de solventes clorados a 25 °C. [29]

Solvente	Volumen Molar [$\frac{cm^3}{mol}$]	Temperatura de Ebullición [°C]	Momento Dipolar [D]	Parámetro de Solubilidad [$(\frac{cal}{cm^3})^{0,5}$]
Cloruro de metileno	64,5	42	1,36	9,70
Cloroformo	80,7	61	1,02	9,20
Tetracloruro de carbono	97,1	77	0,00	7,28

Parte de los resultados obtenidos en este estudio se muestran en la Figura 6 y en la Figura 7. La definición de concentración utilizada para este estudio es la que se expresa en la ecuación (11), utilizando Q_t . Observando el gráfico de la Figura 6, tanto el tetracloruro de carbono como el cloroformo y el cloruro de metileno presentan curvas con un comportamiento similar al comienzo del proceso de difusión de solvente, presentando pendientes parecidas en los primeros minutos de difusión. Sin embargo, difieren en la asíntota alcanzada por cada solvente, lo que se refleja en el valor de alcanzado para la concentración de equilibrio de cada solvente. Por lo tanto, a pesar de contar con pendientes similares en las curvas de los tres solventes, el parámetro que conlleva a diferenciar los coeficientes de difusión es la concentración de equilibrio.

Observando la Tabla 2 y la Tabla 3, se puede apreciar que el coeficiente de difusión es mayor a menor volumen molar del solvente, lo que se puede relacionar a la compatibilidad del material polimérico con el solvente en función de su polaridad. Sin embargo, la sorción alcanzada por el tetracloruro de carbono en las placas de poliuretano mostró ser la mayor alcanzada. Luego, la cantidad de solvente que un polímero puede sorber hasta el equilibrio depende, al parecer, del parámetro de solubilidad y, por lo tanto, del parámetro de interacción de Flory – Huggins, más que del tamaño de las moléculas del solvente

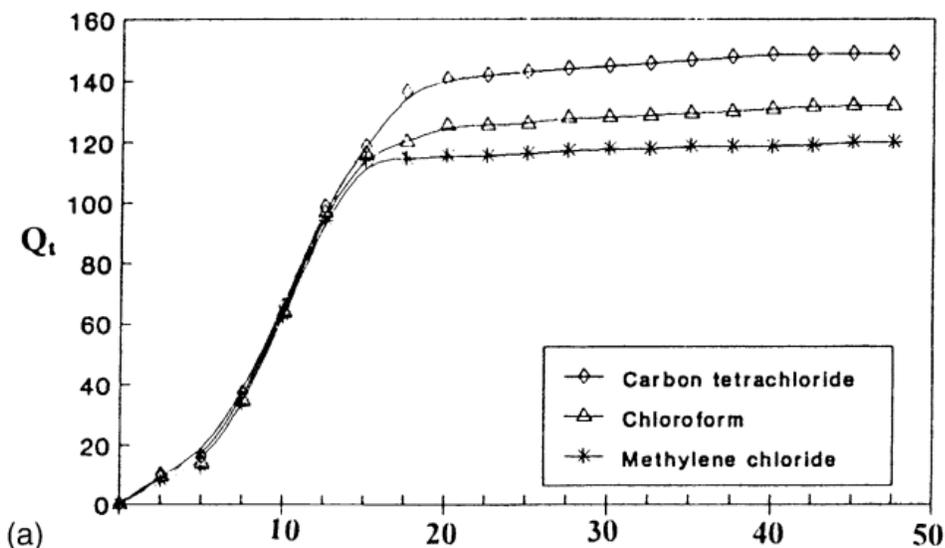


Figura 6. Cambio porcentual de masa en función de la raíz cuadrática del tiempo de poliuretano expuesto a tres solventes distintos a 25 °C. [29]

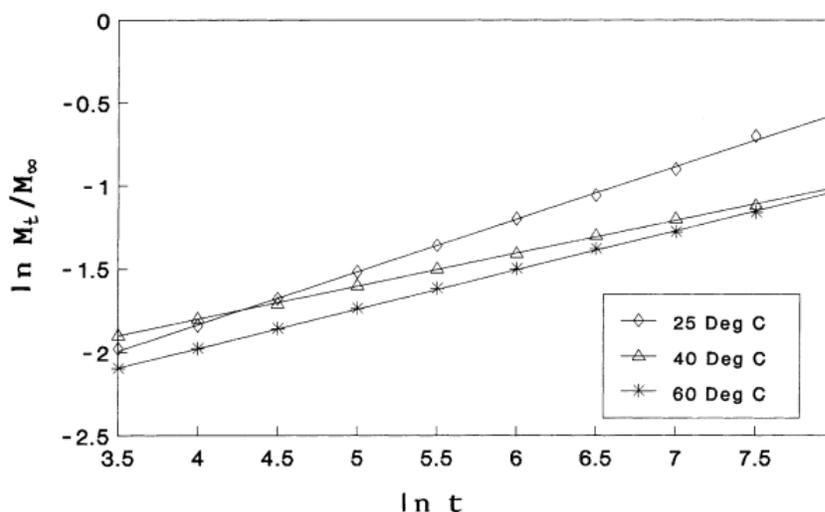


Figura 7. Gráfico de $\ln\left(\frac{M_t}{M_\infty}\right)$ vs $\ln(t)$ para una placa de poliuretano a distintas temperaturas. [29]

La Figura 7 presenta las curvas obtenidas para el estudio de cinética de difusión. Estas se obtienen al linealizar la expresión mostrada en la ecuación (10). Luego, haciendo un ajuste lineal es posible recuperar los parámetros cinéticos de difusión, K y n .

Luego, en la Tabla 3 se presentan todos los valores que se pudo rescatar a partir de los gráficos de la Figura 6 y la Figura 7. Al observar los valores del coeficiente de difusión, aquel que cuenta con menor valor es el tetracloruro de carbono, mientras que el solvente con mayor coeficiente es el cloruro de metileno. Como se ha dicho anteriormente, las tres curvas presentadas cuentan con pendientes muy parecidas. Luego, la diferencia en los valores de los coeficientes se debe a la diferencia en las concentraciones de equilibrio alcanzados. Por otro lado, los valores de K reportados, presentan la misma tendencia que los valores de coeficiente de difusión.

Tabla 3. Coeficientes de Difusión, sorción y permeación para una muestra de poliuretano expuesto a solventes orgánicos clorados a 25 °C. [29]

Solvente	Coefficiente de Difusión $\left[10^{-7} \cdot \frac{cm^2}{s}\right]$	Sorción $\left[10^{-2} \cdot \frac{g}{g}\right]$	Coefficiente de Permeación $\left[10^{-7} \cdot \frac{cm^2}{s}\right]$	n	K
Cloruro de metileno	3,25	120	3,90	0,502	4,06
Cloroformo	2,06	132	2,71	0,508	3,32
Tetracloruro de carbono	1,83	149	2,72	0,590	2,00

Acorde a los valores obtenidos de n a partir del gráfico de la Figura 7, tanto el cloruro de metileno como el cloroformo presentan valores de n semejantes a 0,5, demostrando un comportamiento

difusivo Fickeano, mientras que el tetracloruro de carbono se aleja levemente del valor 0,5, lo que indica que la transferencia de masa a través de difusión se comporta de forma levemente anómala con respecto a la ley de Fick. [29]

Con respecto a los valores obtenidos para K , estos parecen mostrar cierta relación con el tamaño molecular del solvente, sin embargo, también puede tener relación con las interacciones que se dan a nivel intermolecular entre las cadenas poliméricas y el solvente, siendo estas del tipo dipolo – dipolo, considerando que tanto el cloruro de metileno como el cloroformo son polares, presentando mayores valores de K en comparación al tetracloruro de carbono. [29]

Joseph et al [27] estudió el efecto de solventes orgánicos aromáticos sobre un caucho de nitrilo mezclado con etilvinilacetato, mezcla polimérica cuyas cadenas se entrecruzaron para dar paso a un polímero con comportamiento elastomérico. Este fue expuesto a solventes aromáticos, en particular tolueno, p- xileno y mesitileno. Acorde a lo expuesto en la Figura 8, se observó una mayor sorción por parte del tolueno, mientras que la menor se vio con el mesitileno. Considerando que el tolueno es el solvente con menor volumen molar, mientras que el mesitileno es el de mayor, podría existir una relación entre el tamaño molecular y el equilibrio de sorción alcanzado. Sin embargo, la explicación real se relaciona al parámetro de interacción de Flory – Huggins. El valor de este parámetro para el tolueno, p – xileno y mesitileno fue de 0,0424, 0,0701 y 0,0804 respectivamente. Luego, el tolueno, con menor valor de χ , puede sorberse más dentro de la placa polimérica, seguido por el p – xileno y el mesitileno. De la misma forma, la pendiente del tolueno es la mayor, frente a las pendientes obtenidas con p – xileno y mesitileno, demostrando que este factor también permite observar el grado de afinidad de un solvente con un polímero.

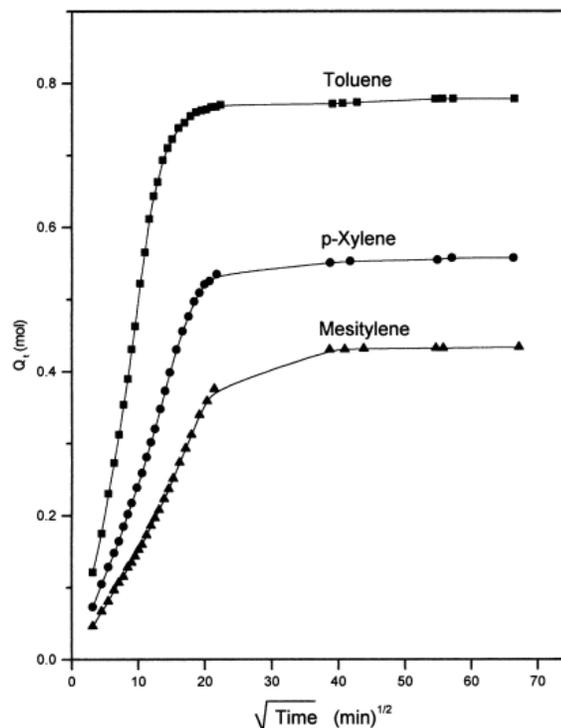


Figura 8. Curva de sorción de solventes aromáticos (tolueno, p – xileno y mesitileno) sobre mezclas de caucho de nitrilo – etilvinilacetato a una temperatura de 23 °C. [27]

2.4. PERCOLACIÓN ELÉCTRICA DE NANOCOMPÓSITOS POLIMÉRICOS

El concepto de percolación es aplicable a muchos y diferentes tipos de sistemas heterogéneos, en particular en nanocompuestos. Está relacionado al cambio que sufre un material cuando la estructura y distribución espacial de sus elementos constituyentes son modificados. En la percolación eléctrica en nanocompuestos, existe una red interconectada de nanopartículas conductoras por la cual viajan los electrones libremente a lo largo del material. El umbral de percolación se conoce como la concentración crítica de relleno conductor necesaria para la formación de una red dentro de la matriz que permita la conducción eléctrica. Este se caracteriza por un aumento drástico en la conductividad en varios órdenes de magnitud. [30]

Uno de los modelos matemáticos del fenómeno de percolación eléctrica es la ley de potencia, la cual está dada por la siguiente expresión [30]:

$$\sigma = \sigma_f \cdot (\theta - \theta_c)^t \quad (15)$$

Donde σ es la conductividad eléctrica del material compuesto, σ_f es la conductividad del material conductor, θ es la concentración volumétrica del material conductor, θ_c es el punto o umbral de percolación, y t es el exponente crítico de la conductividad. Este modelo supone el contacto entre las nanopartículas responsables de la conductividad eléctrica del material. Por medio de la ley de potencia, es posible realizar un ajuste de parámetros para una curva de percolación dada, de manera de poder encontrar el umbral de percolación, es decir, la fracción volumétrica mínima a la cual el nanocompuesto conducirá la electricidad.

Los nanotubos de carbono son ampliamente utilizados para obtener nanocompuestos poliméricos conductivos debido a su elevada razón de aspecto, permitiendo obtener umbrales de percolación bajos [31]. Se ha reportado que estas nanopartículas derivadas del carbono han presentado umbrales de percolación de hasta 0,045% en peso en polietilenos de ultra alto peso molecular [32]. También ha presentado umbrales de percolación en polietilenos de baja densidad entre 2 y 15% en peso, considerando MWCNT [32].

2.5. EFECTO DE SOLVENTES ORGÁNICOS EN LA CONDUCTIVIDAD ELÉCTRICA DE NANOCOMPÓSITOS POLIMÉRICOS

Se ha estudiado el efecto de la concentración de nanopartículas derivadas del carbono en la variación de la conductividad eléctrica de un nanocompuesto polimérico cuando este es expuesto a solventes orgánicos de diferentes naturalezas.

En la Figura 9 se aprecia la variación de la resistencia eléctrica relativa de un nanocompuesto de PLA con nanotubos de carbono de pared múltiple (MWCNT). Para el cálculo de la resistencia relativa, se utilizó la expresión descrita por la ecuación (16):

$$R_{rel} = 1 - \frac{R_i}{R_0} \quad (16)$$

Donde R_{rel} es la resistencia relativa de la muestra ensayada, R_i es la resistencia absoluta en el tiempo i [Ω], y R_0 es la resistencia absoluta inicial de la muestra [Ω].

Este material fue sumergido durante 600 segundos en etanol, para luego dejarlo secar al aire libre durante la misma cantidad de tiempo. Se observa que la sensibilidad del material está fuertemente ligada al contenido de relleno en este. La sensibilidad del material disminuye en la medida que aumenta la concentración de MWCNT en el nanocompósito. Esto se explica a partir del concepto de percolación. En la medida que un solvente ingresa al nanocompósito, la composición del material cambia, disminuyendo la concentración de nanotubos de carbono en la medida que el solvente ocupa volúmenes libres dentro del material. Este cambio en la composición implica variaciones en las fracciones volumétricas de cada componente, afectando la percolación de las nanopartículas y, por lo tanto, la conductividad del nanocompósito. A la vez, otro fenómeno que explica la sensibilidad del material es el hinchamiento del nanocompósito por efecto del solvente. No solo se ocupan los volúmenes libres, sino que el volumen de la muestra aumenta al ser expuesto al solvente, lo que provoca que los nanotubos se separen entre sí, alejándose y dificultando el flujo de electrones a través del nanocompósito. Por lo tanto, si la concentración de relleno es cercana al umbral de percolación eléctrica, entonces mayor es el efecto del solvente en la separación de las nanopartículas. Luego, si la concentración es lo suficientemente elevada, el efecto de hinchamiento por la presencia de un solvente no se hace evidente. [33]

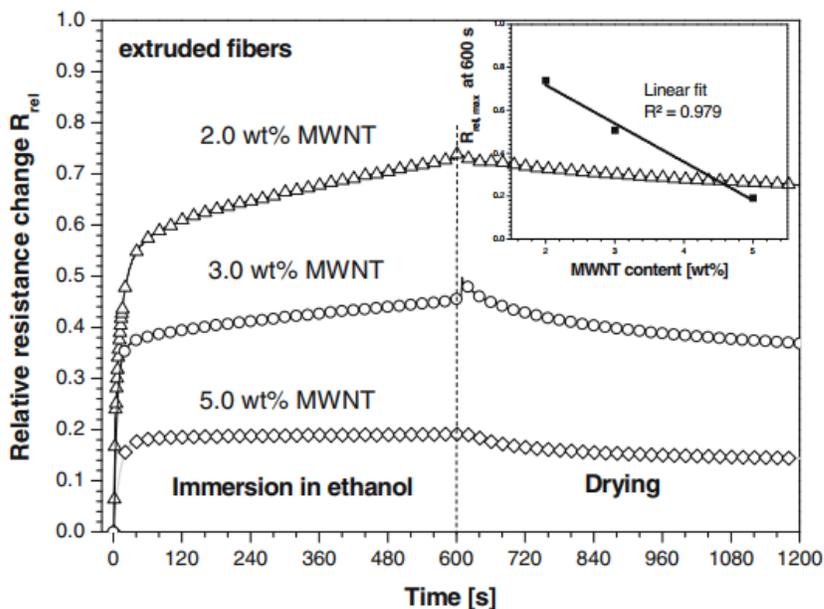


Figura 9. Variación de resistencia relativa de un nanocompósito polimérico, en base a PLA y nanotubos de carbono de pared múltiple, al ser expuesto a etanol durante 600 segundos de inmersión y 600 segundos de secado al aire. [33]

El comportamiento anterior se confirma a partir de lo obtenido por Kobashi et al [12], quienes probaron una matriz de PLA con MWCNT, exponiendo el material a etanol. Estudiaron el proceso de inmersión y secado del nanocompuesto, y verifican que, a menor contenido de relleno, mayor es la sensibilidad de este.

Un aspecto importante que considerar es el hecho de que el polímero probado es polar, el cual fue expuesto a un solvente igualmente polar. Esto conlleva a que exista interacciones entre ambos, facilitando el hinchamiento del nanocompuesto, provocando las variaciones en las propiedades eléctricas del material.

Otro aspecto que considerar es el efecto de tortuosidad que pueden inducir las nanopartículas en un compuesto. Esto aumenta las propiedades de barrera en materiales poliméricos. Esto se ilustra a través de la Figura 10.

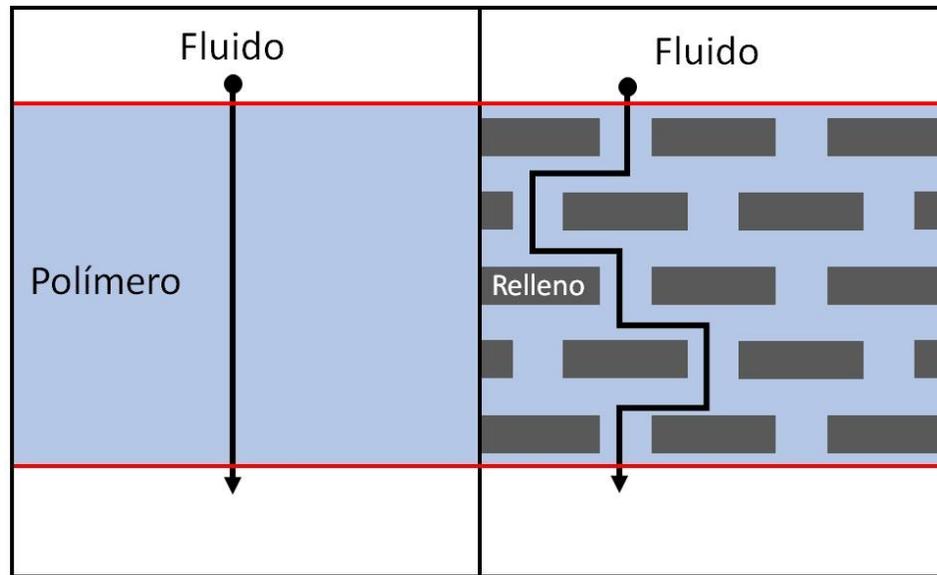


Figura 10. Ilustración del efecto de tortuosidad en un material expuesto a un fluido.

Nielsen desarrolló un modelo que explica el efecto sobre la tortuosidad de un medio polimérico cuando a este se le integran nanopartículas [34]. En su modelo define la permeabilidad relativa (k), la cual consiste en la razón entre la permeabilidad del compuesto y la matriz. La permeabilidad relativa depende de un factor de tortuosidad (τ). Las ecuaciones (17) y (18) definen el modelo propuesto por Nielsen [34]:

$$\tau = 1 + \frac{\alpha}{2}\phi \quad (17)$$

$$k = \frac{1 - \phi}{\tau} = \left(\frac{1 + \frac{\alpha}{2}\phi}{1 - \phi} \right)^{-1} \quad (18)$$

Donde ϕ es la fracción volumétrica de nanopartículas en el nanocompósito y α es la razón de aspecto del relleno, la cual corresponde a una razón entre el largo y ancho de la nanopartícula. Luego, a mayor razón de aspecto, mayor tortuosidad y, por lo tanto, menor permeabilidad relativa, lo que implicaría que el fluido que permea se moverá con mayor dificultad por el nanocompósito.

Sin embargo, este modelo considera partículas orientadas y con un buen grado de dispersión [35].

Existen modelos que integran el efecto del desorden de las nanopartículas. Bharadwaj [36] introduce un término S llamado parámetro de orden, el cual se utiliza para corregir la permeabilidad relativa de un solvente en un nanocompósito. El parámetro S y la permeabilidad relativa corregida se presentan en las ecuaciones (19) y (20), respectivamente:

$$S = \frac{1}{3} \cdot \langle 3 \cdot \cos^2(\theta) - 1 \rangle \quad (19)$$

$$k = \frac{1 - \phi}{1 + \alpha \cdot \phi_s \cdot \left(\frac{2}{3}\right) \cdot \left(S + \frac{1}{2}\right)} \quad (20)$$

Donde θ representa el ángulo entre la dirección de orientación preferencial de las nanopartículas y el vector normal a la nanopartícula.

De todas formas, ya sea el modelo propuesto por Nielsen o por Bharadwaj, ambos dependen de la razón de aspecto, donde entre más alta es esta razón, menor será la permeabilidad en el nanocompósito. Por lo tanto, los nanotubos de carbono deberían ser capaces de disminuir la velocidad de difusión de un solvente en un nanocompósito polimérico.

Sin embargo, existe un modelo que predice el aumento de permeabilidad en nanocompósitos debido a la formación de volúmenes libres alrededor de las partículas. Esto se produce por una reducida afinidad entre la nanopartícula y la matriz polimérica [37] Este modelo es conocido como el modelo de Felske modificado.

Para efectos de estudio, se expone a distintos nanocompósitos a interactuar con distintos solventes orgánicos. Luego, factores como el volumen molar de estas sustancias y su polaridad serán factores determinantes al momento de analizar los resultados.

Marquez et al [38] investigó el efecto de diferentes solventes orgánicos sobre un nanocompósito elastomérico conductor en base a polibutadieno y negro de humo. Observó que al sumergir el material en estas sustancias provocaba que esta se hinchase a la vez que su resistencia eléctrica aumentaba considerablemente. Esto se puede apreciar en la Figura 11, donde se grafica la resistencia relativa o normalizada con respecto al tiempo de inmersión.

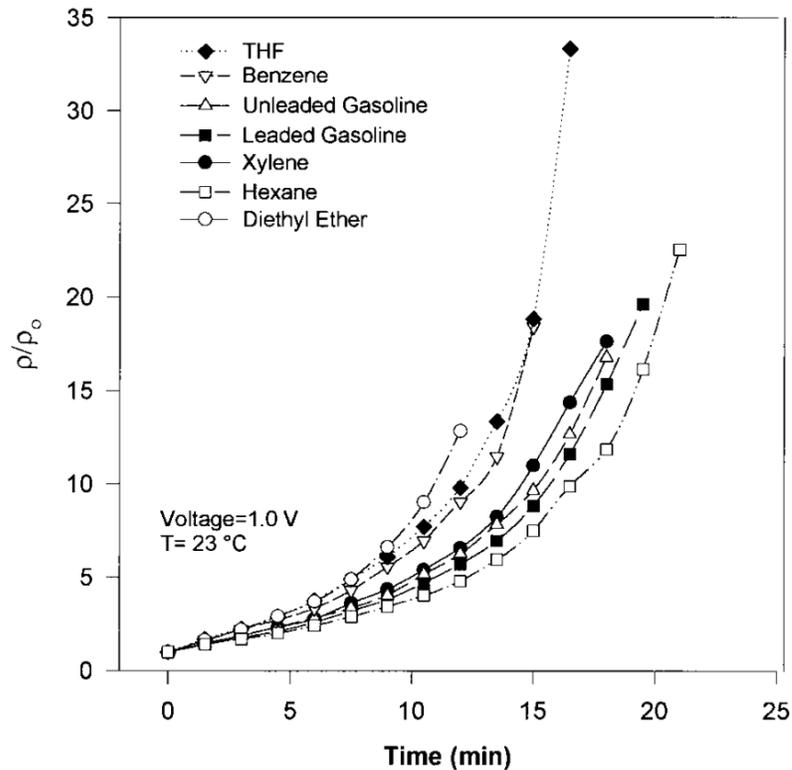


Figura 11. Variación de resistencia relativa en un nanocompuesto de polibutadieno/negro de humo respecto al tiempo. [38]

En la Figura 12 se puede apreciar el efecto que tienen distintos solventes orgánicos (metanol, etanol, n – hexano) y agua sobre un nanocompuesto compuesto por PLA y MWCNT. Considerando que el PLA es un polímero con cierto grado de polaridad, los solventes que más interactúan con este polímero son el metanol y el etanol, lo que se puede explicar por su carácter alifático y polar. Además, cabe destacar que el metanol y el etanol se componen de moléculas de bajo volumen molar. [39]

El agua no interactúa con el PLA dado el carácter hidrofóbico de este, a pesar de ser un polímero polar, lo que implica una baja sensibilidad a esta sustancia. Por otro lado, la respuesta del nanocompuesto al n – hexano es baja, lo que se puede explicar tanto por su apolaridad y mayor volumen molar con respecto a los demás solventes orgánicos probados. [39]

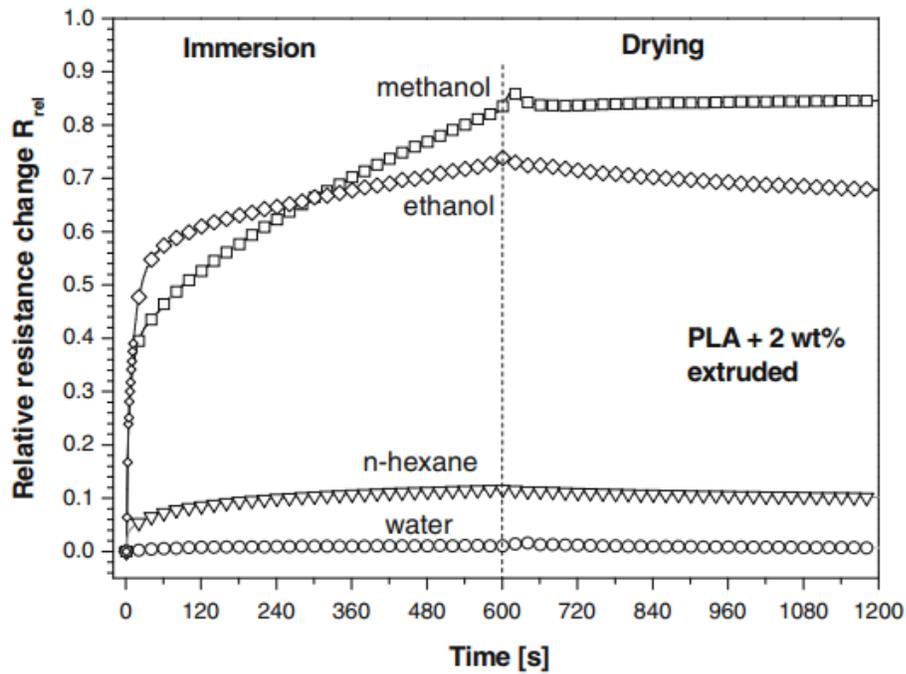


Figura 12. Variación de resistencia relativa de nanocompósito de PLA/2%pp MWCNT en varios solventes en pruebas de inmersión y secado al aire (metanol, etanol, n – hexano y agua). [39]

Otra forma de analizar el efecto de solventes sobre nanocompósitos poliméricos conductores en sus propiedades eléctricas es por medio de los parámetros de solubilidad, los cuales están estrechamente ligados al parámetro de Flory – Huggins.

En la Figura 13 se aprecia el efecto de solventes orgánicos aromáticos y halogenados sobre un nanocompósito compuesto por ácido poliláctico y MWCNT. Se muestran los valores de los parámetros de solubilidad del diclorometano, tetrahidrofurano, cloroformo y tolueno, remarcando el parámetro asociado al PLA. Se aprecia una rápida variación de la resistencia del material polimérico durante la inmersión, donde se alcanzó una mayor resistencia con aquellos solventes que presentaron valores más cercanos de parámetro de solubilidad con respecto al PLA.

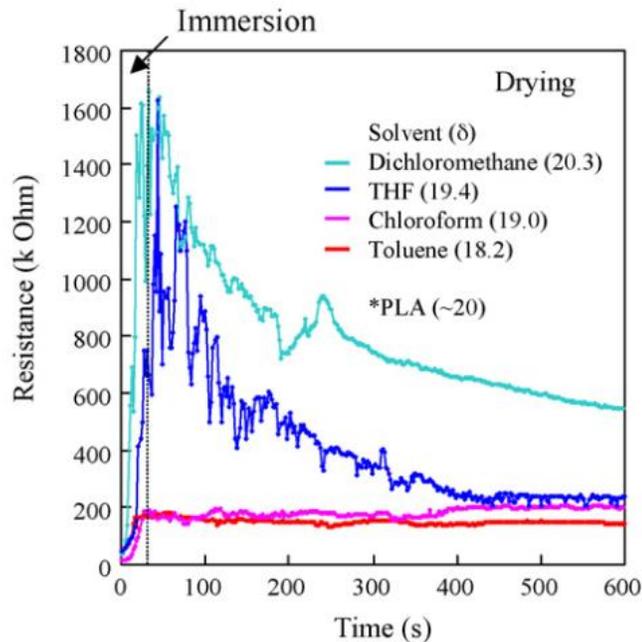


Figura 13. Variación de resistencia eléctrica de nanocompuesto de PLA/MWCNT ante la presencia de solventes orgánicos aromáticos y halogenados. [12]

En la Figura 14 se muestra el efecto de dos solventes, etanol y n – hexano, sobre la resistencia eléctrica de PLA con MWCNT. Estos solventes presentan diferentes polaridades, evidenciándose esto en el valor de sus respectivos parámetros de solubilidad. Se aprecia que, al sumergir el nanocompuesto en etanol, este presenta mayor sensibilidad en comparación al n – hexano. Luego, la polaridad del nanocompuesto y el solvente repercute directamente en la sensibilidad del material.

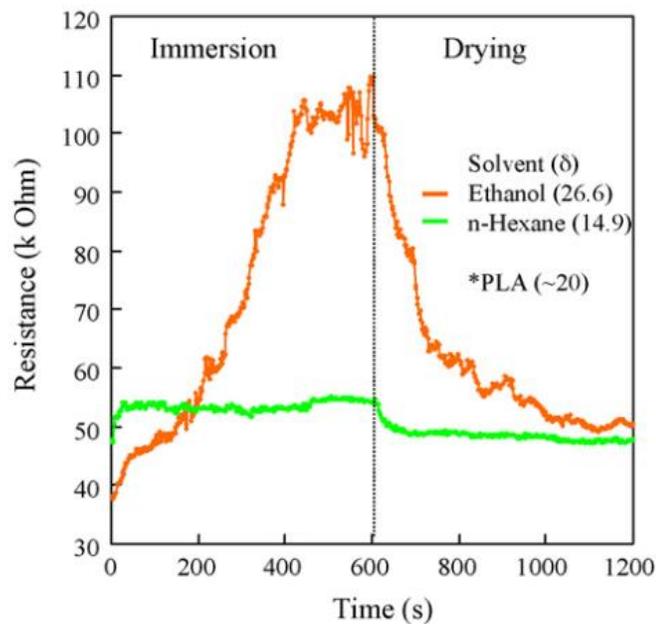


Figura 14. Variación de la resistencia eléctrica de nanocompuestos de PLA/MWCNT ante la presencia de solventes orgánicos (etanol y n – hexano). Se realiza experimento de inmersión y secado. [12]

Por último, Villmow et al [11] estudio la selectividad de un nanocompósito polimérico ante la presencia de diferentes solventes. En particular, se estudia el efecto del volumen molar de distintos solventes sobre PC con CNT. Para ello, se utilizaron varios tipos de cetonas con diferentes volúmenes molares, manteniendo el mismo carácter polar propio de estas sustancias. Al observar la Figura 15, es posible notar que el nanocompósito tuvo mayor sensibilidad a la acetona, solvente de menor volumen. Mientras, las demás cetonas manifestaron tener menor sensibilidad en la medida que aumentaba su volumen molar. Sin embargo, el ciclohexanona no siguió esta tendencia, lo que se puede explicar a partir de la estructura química de este, el cual cuenta con una estructura cíclica no plana, lo que dificulta su difusión en el compósito.

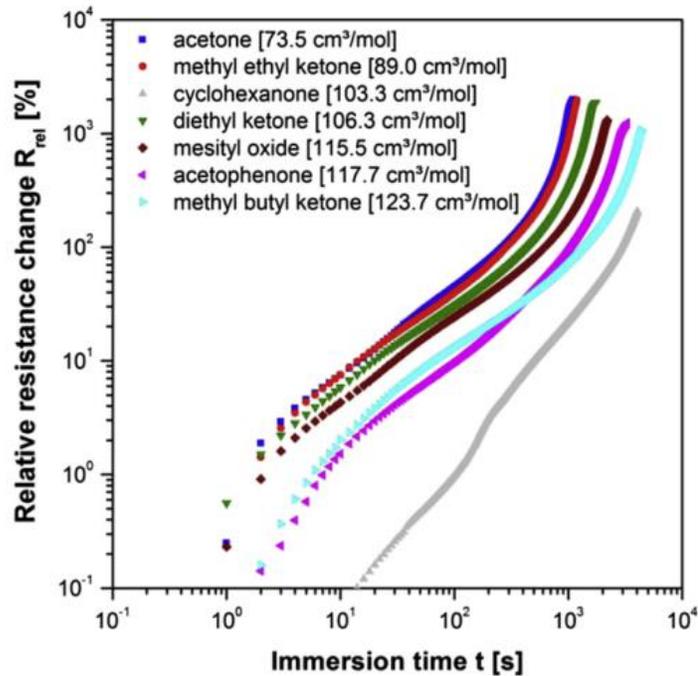


Figura 15. Variación de la resistencia relativa de nanocompósito de policarbonato/CNT expuesto a varios tipos de cetonas con diferentes volúmenes molares. [11]

2.6. ENGAGE®

DuPont – Dow introdujo en el año 1993 los elastómeros poliolefinicos bajo el nombre comercial de ENGAGE® [41]. Estos son copolímeros de etileno – octeno o de etileno – buteno. Estos materiales son producidos por medio de catalizadores avanzados INSITE™ [42], los cuales son catalizadores de geometría restringida. Gracias a estos, los copolímeros producidos tienen una ultra baja densidad, teniendo densidades por debajo de $0,885 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$. Estos se destacan por ser productos altamente amorfos [42]. La confección de los ENGAGE® presentan un elevado control sobre la estructura del polímero, distribución de pesos moleculares, composición uniforme de comonomeros y reología [42]. Los ENGAGE® se aplican como material se sellado, dada su estructura regular y composición no tóxica [42].

Respecto a estudios de percolación eléctrica realizados en ENGAGE[®], se han reportado resultados obtenidos con copolímeros de etileno – octeno. Theravalappil et al [43] lograron obtener un umbral de percolación en torno al 10% en peso con nanotubos de carbono. Vasileiou et al [44] reportaron valores de umbrales de percolación entre 1 y 2,6% en peso de nanotubos de carbono. Respecto a ENGAGE[®] basados en copolímeros de etileno – buteno, Palza et al [45] reportaron valores de umbrales de percolación de dos copolímeros distintos de etileno – buteno en el estudio de materiales piezoresistivos. Los valores alcanzados estuvieron en torno a 2.4 y 4.6% en volumen de nanotubos de carbono.

En cuanto al efecto de solventes orgánicos en ENGAGE[®], no se ha reportado al respecto.

Debido a su composición uniforme y alto control en los pesos moleculares, el cambio en sus propiedades al ser expuesto a solventes orgánicos puede ser homogéneo a lo largo de toda la placa. De la misma forma, al contar con un alto porcentaje de zonas amorfas, se facilitaría la difusión de fluidos a través de su estructura. Finalmente, debido a que los ENGAGE[®] son utilizados como materiales de sellado y aislación de equipos, luego es apto para ser utilizado como polímero a estudiar para la confección de materiales sensibles a solventes orgánicos, puesto que permitiría la detección de fugas en equipos que almacenen solventes orgánicos. [9]

CAPÍTULO III. OBJETIVOS

3.1. Objetivo General

Estudiar el efecto de la cristalinidad de la matriz polimérica y la presencia de nanoestructuras de carbono sobre los mecanismos de difusión de solventes orgánicos en nanocompuestos poliméricos.

3.2. Objetivos Específicos

- Preparar nanocompuestos con una matriz polimérica de ENGAGE® y derivados de carbono como CNT y TrGO.
- Comparar el efecto de la cristalinidad de un polímero en la difusión de un solvente, realizando pruebas de difusión y cinética en muestras de polietileno de baja densidad lineal (PEBDL) y ENGAGE® blanco.
- Realizar pruebas de difusión, cinética y respuesta eléctrica de nanocompuestos poliméricos expuestos a solventes orgánicos.
- Estudiar y analizar estos materiales respecto a su respuesta eléctrica ante la presencia de diferentes solventes orgánicos.
- Relacionar la respuesta eléctrica del material en función del comportamiento difusivo y cinético de los solventes en el material polimérico.
- Confeccionar un modelo que permita

CAPÍTULO IV. METODOLOGÍA EXPERIMENTAL

4.1. MATERIALES

El ENGAGE[®] HM 7487, fue obtenido de Dow. Este material consiste en un copolímero de etileno – 1 – buteno acorde a la ficha técnica proporcionada por Dow. Para estudiar el efecto de la cristalinidad en la difusión de un solvente sobre un polímero, se utilizará polietileno de baja densidad lineal (PEBDL) como referencia. Este polímero fue obtenido de Ipiranga Petroquímica. Es necesario destacar que no cuenta con más información técnica respecto a este material.

Para la elaboración de rGO, se hace uso de polvo fino de grafito (G) extra puro con un tamaño de partícula de <50 [μm], ácido sulfúrico (98.08%, H_2SO_4), permanganato de potasio (99%, KMnO_4), ácido hidrociorhídrico (32%, HCl) y nitrato de sodio (99.5%, NaNO_3), materiales obtenidos de Merck (Germany). El peróxido de hidrógeno (5%, H_2O_2) fue comprado a Kadus S.A.

Para la confección de CPCs se emplean nanotubos de carbono de pared múltiple MWCNT (Baytubes C150P) obtenidos de Bayer Material Science A.G. (Germany). Según la ficha técnica suministrada por Bayer, los MWCNT tienen una pureza mayor a 95%, un número de paredes entre 2 y 15, un diámetro externo medio de 13 – 16 [nm], y un diámetro interno medio de 4 nm, longitud entre 1 y >10 [μm], y una densidad *bulk* alrededor de 150 [$\text{kg} \cdot \text{m}^{-3}$].

Los solventes utilizados para el estudio fueron acetona, con pureza de 99% obtenida de Winkler, n – heptano, con 99% de pureza, fue obtenido de Merck (Germany) y xileno, obtenido de Merck (Germany).

4.2. OBTENCIÓN DE TRGO

Para la obtención del grafeno oxidado reducido, se reduce térmicamente GO. Este último se obtiene por medio del método de Hummers y Offeman [46]. Primero, se oxida el grafito por medio del uso de KMnO_4 y NaNO_3 . Para ello se introducen 10 g de grafito en 250 ml de H_2SO_4 concentrado mientras se agita. A esta mezcla se le adicionan 5 g de NaNO_3 , dejando que se agite durante 30 minutos para luego enfriar la solución hasta los 0 °C por medio de un baño frío. A continuación, se adicionan 30 g de KMnO_4 de forma dosificada a lo largo de 4 h. Una vez agregado el KMnO_4 , la dispersión obtenida se agita, a temperatura ambiente, durante 1.5 h. El proceso de oxidación culmina con la adición de una mezcla de 500 ml de agua destilada con 450 ml de H_2O_2 (5% peso), con tal de que el exceso de KMnO_4 se desintegre. Para separar el grafito oxidado obtenido, primero se filtra lavando con HCl acuoso para continuar con un lavado con agua. El material resultante de la separación se seca en vacío a 110 °C durante 10 h.

Una vez producido el GO, se obtiene el grafeno oxidado reducido por medio del método de reducción térmica. Esto se logra al calentar el GO a ~ 700 °C durante 40 s en una atmósfera inerte, para lo cual se utiliza gas nitrógeno. Esto se lleva a cabo en un horno de tubo vertical.

4.3. CÁLCULO DEL GRADO DE CRISTALINIDAD POR MEDIO DE CALORIMETRÍA DIFERENCIAL DE BARRIDO

Se calculará el porcentaje de cristalinidad del ENGAGE® y el PEBDL por medio de la ecuación (21) [47]:

$$X\% = \frac{H_f}{H_{f,c}} \cdot 100 \quad (21)$$

Donde X es el grado de cristalinidad, H_f es la entalpía de fusión del polímero analizado y $H_{f,c}$ es la entalpía de fusión de un polímero completamente cristalino de referencia que, en este caso, se considerará como $293 [kJ \cdot kg^{-1}]$ asociado a un polietileno completamente cristalino.

Para la obtención de las entalpías de fusión del ENGAGE® y el PEBDL se utiliza un equipo de calorimetría diferencial de barrido DSC Q20 (TA Instruments).

4.4. FABRICACIÓN DE NANOCOMPÓSITOS

Para confeccionar los nanocompósitos de ENGAGE®/rGO, ENGAGE®/MWCNT y PEBDL/CNT a utilizar, se llevará a cabo un mezclado en fundido utilizando un mezclador discontinuo Brabender PlastiCorder (Brabender-Germany) de doble tornillo (capacidad 40 cm^3) a $110 \text{ }^\circ\text{C}$ y 110 rpm , obteniendo mezclas con 7, 9, 11 y 18% p/p de relleno para cada nanocompósito. El procedimiento consiste en verter en el equipo el polímero y el relleno de interés a utilizar de forma alternada, manteniendo una velocidad de giro de premezclado a 10 rpm . La carga de material se lleva a cabo en 4 minutos. Luego, se configura el equipo para elevar el giro de los tornillos hasta alcanzar las 110 rpm con tal de efectuar el mezclado con tal de obtener un material con un alto nivel de dispersión del soluto utilizado. Para ello, se mezcla durante 7 minutos, alcanzando un tiempo total de 11 minutos. El material resultante es prensado mediante una prensa hidráulica HP (con sistema de calentamiento, modelo D-50, y sistema de enfriamiento por agua) a 5000 kPa y $110 \text{ }^\circ\text{C}$ durante 3 minutos.

4.5. CONFECCIÓN DE CURVA DE PERCOLACIÓN

Para la confección de la curva de percolación se utilizará el método de dos puntos estándar para las mediciones de resistividad eléctrica, utilizando un megómetro (Keysight U1461A). Se mide la resistividad para las muestras con concentraciones de nanotubos de carbono de 1%, 3%, 5%, 7%, 9%, 11% y 18% en peso. Para estas pruebas, se utilizan probetas de $40 \times 16 \text{ mm}^2$ y $1,5 \text{ mm}$, aproximadamente, de espesor.

4.6. EXPERIMENTOS DE DIFUSIÓN Y CINÉTICA

Se utilizan probetas de ENGAGE®/MWCNT y ENGAGE®/TrGO de 1 x 4 cm² y 1,5 mm de grosor. Estas se sumergen en distintos solventes a temperatura ambiente hasta alcanzar el equilibrio. Se considera equilibrio cuando la probeta ya no admite más masa de solvente. Se mide la masa de las probetas cada una hora, para lo cual se limpia el exceso de solvente de la superficie del material con una toalla de papel absorbente previo a medir. Este paso se debe realizar rápidamente y con cuidado de no arrastrar parte de la muestra.

4.7. EXPERIMENTOS DE VARIACIÓN DE RESISTENCIA ELÉCTRICA

Para estudiar la variación de las propiedades eléctricas del nanocompósito polimérico ENGAGE®/MWCNT se examinaron muestras con cargas de MWCNT de 9%, 11% y 18%. Se utilizaron probetas con forma de U de un grosor aproximado de 1,5 [mm] obtenidas por medio de cortes sobre placas poliméricas utilizando un troquel. La variación de la resistencia eléctrica se llevó a cabo por medio de un megómetro (Keysight U1461A) cada un minuto durante 15 minutos. Los electrodos se conectaron a ambos extremos de la muestra en forma de U. Se muestra una ilustración en la Figura 16.

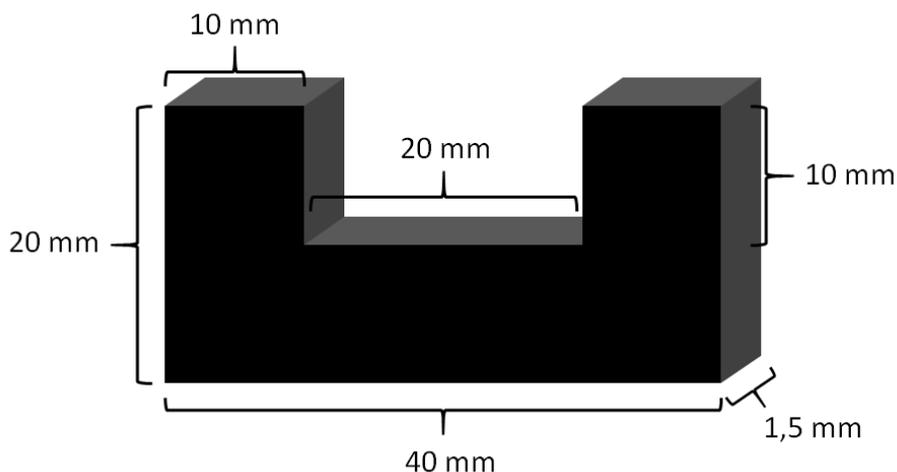


Figura 16. Ilustración de las probetas utilizadas durante experimento de detección de líquidos.

Para la construcción de las curvas de variación de resistencia relativa, se utilizó la expresión descrita por la ecuación (22):

$$R_{rel} = \frac{R_i}{R_0} \quad (22)$$

Donde R_{rel} es la resistencia relativa, R_i la resistencia en el tiempo i y R_0 la resistencia inicial de la probeta al momento de ser expuesta al solvente de interés.

CAPÍTULO V. RESULTADOS Y DISCUSIONES

En el siguiente capítulo se presentan los resultados obtenidos. Para llevar a cabo el estudio, se hizo uso de tres solventes orgánicos: acetona, xileno y n – heptano. Se escogió trabajar con acetona por ser un solvente polar alifático, con tal de observar su interacción con polímeros apolares. Respecto al n – heptano y el xileno, el primero es un solvente apolar alifático, mientras que el segundo es un solvente apolar aromático. Con estos solventes se espera observar una mayor afinidad con los polímeros a estudiar, además de poder estudiar el efecto que tiene la estructura de estos hidrocarburos.

Para efecto de discusión, se considerarán algunas propiedades de los materiales utilizados para el estudio. En la Tabla 4 se presentan las propiedades físicas y químicas de los tres solventes orgánicos con los que se realizó el estudio.

Tabla 4. Propiedades físicas y químicas de solventes orgánicos. [48]

Solvente	Fórmula Química	Volumen Molar $\left[\frac{cm^3}{mol}\right]$	Momento Dipolar $[D]$	Parámetro de Solubilidad $[MPa^{0,5}]$
Acetona	C_3H_6O	74,0	10,4	20,5
Xileno	C_8H_{10}	121,8	1,3	18,2
n - Heptano	C_7H_{16}	147,5	0,0	15,3

Por otro lado, para poder predecir el grado de interacción que pueda existir entre los solventes y los nanocompuestos poliméricos, se adjuntan los parámetros de solubilidad asociados a las nanopartículas utilizadas como rellenos y a la matriz a utilizar. Cabe destacar que se aproxima el valor del parámetro de solubilidad del ENGAGE[®] al de un copolímero de etileno – 1 – buteno con un 48% de composición en buteno [50], dado que no se encuentra reportado el valor asociado al copolímero comercial. Por otro lado, se aproxima el valor del parámetro de solubilidad del TrGO al valor reportado para el grafeno, dada su semejanza a nivel químico.

Tabla 5. Parámetros de solubilidad aproximados de la matriz de ENGAGE[®] y rellenos utilizados.

Especie	Parámetro de Solubilidad $[MPa^{0,5}]$	Referencia
PEBDL	17,81	[49]
ENGAGE[®]*	15,65	[50]
Nanotubos de Carbono	20,9	[51]
Grafeno	23	[52]

**El valor asociado al Poli (Etileno – 1 – Buteno) se asume como valor aproximado para el ENGAGE[®].*

A partir de los datos anteriores, se calculan los parámetros de Flory – Huggins utilizando la ecuación (3) y los datos de parámetros de solubilidad presentados en la Tabla 4 y la Tabla 5. A partir de estos, es posible predecir el grado de afinidad que tendrán los diferentes elementos que interactuarán al sumergir las probetas en solventes orgánicos.

Tabla 6. Parámetros de Flory – Huggins obtenidos a partir de los datos puestos anteriormente.

Solvente	Parámetro de Flory – Huggins (χ)			
	ENGAGE®*	Polietileno de Baja Densidad	Nanotubos de Carbono	TrGO**
Acetona	1,02	0,55	0,53	0,53
Xileno	0,66	0,35	0,34	1,46
n - Heptano	0,35	0,70	0,74	3,81

*El valor asociado al Poli (Etileno – 1 – Buteno) se asume como valor aproximado para el ENGAGE®. ** El valor asociado al grafeno se asume como valor aproximado para el TrGO utilizado.

Debido a la carencia de información técnica respecto al polietileno de baja densidad lineal (PEBDL), se aproxima su parámetro de solubilidad al de un polietileno de baja densidad para la obtención del parámetro de Flory – Huggins (χ).

Los parámetros de solubilidad y de Flory – Huggins han sido ampliamente utilizados para estimar la miscibilidad y solubilidad de materiales orgánicos como solventes o polímeros [51]. Dado el carácter orgánico de los nanotubos de carbono y del TrGO, se han reportado estudios que buscan obtener los parámetros de solubilidad asociados a estos materiales [51] [52] [53] con tal de mejorar la dispersión de estos en un medio, ya sea en un solvente o en una matriz polimérica. Es posible utilizar esta aproximación para estudiar la afinidad que tendrá un determinado relleno con un solvente o una matriz polimérica.

A partir de los parámetros de Flory – Huggins obtenidos, se observa que para el caso del ENGAGE® el n - heptano es el solvente con mayor afinidad, seguido por el xileno y la acetona. Mientras, el solvente con mayor afinidad con los nanotubos de carbono sería la acetona, seguido por el n – heptano y el xileno. Finalmente, respecto al grafeno, la acetona presenta mayor afinidad, luego el n – heptano y. por último, el xileno.

Las propiedades físicas reportadas, así como los parámetros de solubilidad de los solventes, polímeros y rellenos a utilizar, permitirán poder realizar el análisis de resultados. Sumado a lo anterior, los parámetros de Flory – Huggins permitirán estudiar el efecto de la afinidad química predicha por la teoría frente al comportamiento real, entregando información de la fenomenología presente.

Se espera que, en la medida que el valor del parámetro de Flory – Huggins sea menor, mayor sea la concentración de equilibrio alcanzada por el nanocompósito [27]. De la misma forma, una mayor

afinidad química se traduciría en un mayor valor del parámetro cinético de difusión K . Luego, a menor valor del parámetro de Flory – Huggins, se espera contar con un mayor valor de K .

5.1. EFECTO DE LA CRISTALINIDAD EN DIFUSIÓN DE SOLVENTES

Se estudió el efecto de la cristalinidad de un polímero en la difusión de solventes orgánicos por medio de experimentos de difusión y cinética. Para ello, se comparó el ENGAGE[®] blanco con polietileno de baja densidad lineal (PEBDL). Ambos polímeros fueron procesados en el equipo de mezclado en fundido previo al análisis de cristalinidad. Para llevar a cabo el análisis se empleó la técnica de calorimetría diferencial de barrido (DSC por sus siglas en inglés). Se calculó la cristalinidad a partir de la ecuación (21). Los gráficos obtenidos por medio de esta técnica se muestran en el Anexo A. Se muestran los resultados obtenidos en la Tabla 7.

Tabla 7. Propiedades obtenidas a partir de la técnica DSC realizada en PEBDL y ENGAGE[®].

Muestra	Temperatura de Fusión [°C]	Entalpía de Fusión [$\frac{J}{g}$]	Cristalinidad [%]
PEBDL	118,5	109,0	37,2
ENGAGE [®]	42,2	4,9	1,7

Se realizaron pruebas de difusión en probetas compuestas por ENGAGE[®] y PEBDL utilizando el modelo empleado por Joseph et al [27] y Swamy et al [29], utilizando la definición de concentración relativa Q_t mostrada en la ecuación (11).

Como se ha mencionado anteriormente, el coeficiente de difusión depende tanto de la pendiente de la curva Q_t en función de la raíz cuadrática del tiempo, al comienzo de la difusión del solvente, como de la concentración de equilibrio alcanzada, como se puede apreciar en la ecuación (13). A mayor pendiente, mayor coeficiente de difusión, mientras que, a mayor concentración de equilibrio, menor es el valor de este. Por lo tanto, el análisis a realizar en adelante será observando los valores obtenidos en los coeficientes de difusión y las concentraciones de equilibrio.

Las muestras de ENGAGE[®] y PEBDL fueron sumergidas en n – heptano, xileno y acetona. Los resultados se muestran en la Figura 17, Figura 18 y Figura 19, respectivamente. Se puede observar en los gráficos de Q_t en función de la raíz cuadrática del tiempo, en particular del n – heptano y xileno, que las curvas relacionadas a las muestras de PEBDL cuentan con menor pendiente en el tramo inicial que aquellas asociadas a las muestras de ENGAGE[®]. Además, se logra apreciar que las concentraciones de equilibrio alcanzadas por el PEBDL son bastante reducidas en comparación a las obtenidas con ENGAGE[®].

Es necesario mencionar que las curvas obtenidas con acetona muestran un comportamiento irregular. Sin embargo, mantienen la tendencia observada con los otros dos solventes, donde la curva obtenida para el PEBDL se encuentra por debajo de la obtenida con ENGAGE[®].

A partir de los gráficos expuestos en la Figura 17, Figura 18 y Figura 19, se obtienen los coeficientes de difusión del n – heptano y del xileno. Con respecto a la acetona, su comportamiento irregular impidió aplicar el modelo para el cálculo del coeficiente. Sin embargo, se pudo obtener la concentración de equilibrio, Q_{∞} , para los tres solventes, considerando el valor máximo alcanzado en sus respectivas curvas. Cada uno de los valores obtenidos se resumen en la Tabla 8.

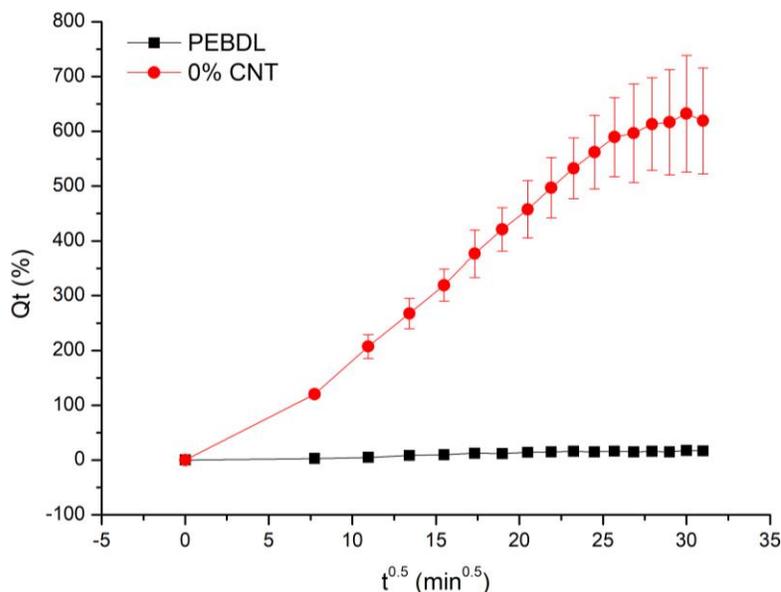


Figura 17. Variación de Q_t en función de la raíz cuadrática del tiempo de nanocompuestos de PEBDL y ENGAGE[®] expuestos a n – heptano.

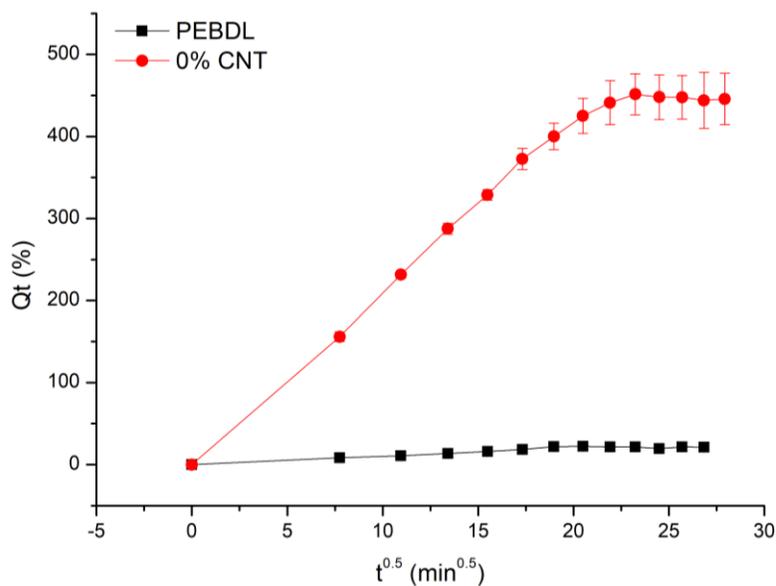


Figura 18. Variación de Q_t en función de la raíz cuadrática del tiempo de nanocompuestos de PEBDL y ENGAGE[®] expuestos a xileno.

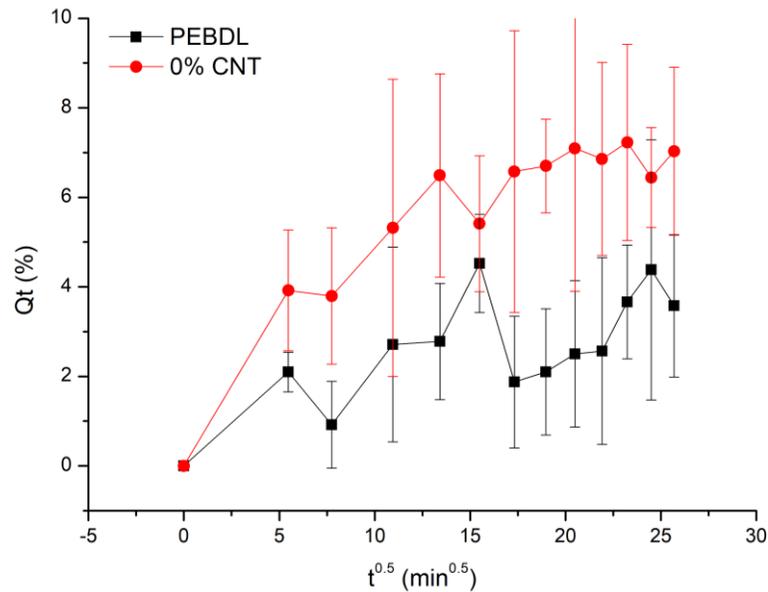


Figura 19. Variación de Q_t en función de la raíz cuadrada del tiempo de nanocompuestos de PEBDL/MWCNT y ENGAGE[®]/MWCNT expuestos a acetona.

Tabla 8. Tabla resumen de resultados obtenidos para experimentos de difusión.

Solvente	Muestra	Coefficiente de Difusión	Q_{∞}
		$\left[10^{-7} \cdot \frac{cm^2}{s} \right]$	[%]
n - Heptano	PEBDL	0,796	17,3
	ENGAGE	1,090	632,1
Xileno	PEBDL	1,510	22,3
	ENGAGE	2,290	451,5
Acetona	PEBDL	-	4,5
	ENGAGE	-	7,2

A partir de los resultados obtenidos, se puede apreciar que, los coeficientes de difusión son mayores en el ENGAGE[®] que en el PEBDL. Esto está conforme a lo observado en los respectivos gráficos. La diferencia que se aprecia entre ambos polímeros se puede explicar a partir del concepto de volumen libre. Lue et al [54] reportaron que, a mayor porcentaje de zonas amorfas, mayor cantidad de volumen libre en la matriz polimérica, lo que se traduciría en una mayor difusión de un solvente dentro del material. Por otro lado, Hedenqvist et al [55] estudiaron el efecto que tiene la fracción de volumen libre en un polietileno en la difusividad de un solvente orgánico volátil, en este caso, n – hexano, observando que entre más sea la fracción de volumen libre, mayor era la difusión del solvente [55]. Por lo tanto, el ENGAGE[®], al contar con un mayor porcentaje de zonas amorfas, como se puede apreciar en la Tabla 7, presenta una mayor fracción de volumen libre, lo que se traduce en mayores valores de coeficientes de difusión en comparación con el PEBDL.

Al observar las concentraciones de equilibrio, los valores asociados al ENGAGE® son mayores que los del PEBDL. Como se mencionó anteriormente, el ENGAGE® presenta una mayor fracción de volumen libre. Esto permite alojar una mayor cantidad de solvente dentro del polímero en comparación al PEBDL.

El parámetro de Flory – Huggins, χ , teóricamente permite observar el grado de afinidad que existe entre un solvente y un polímero. Entre menor sea el valor de χ , mayor será la afinidad. Sin embargo, las concentraciones de equilibrio alcanzadas por el ENGAGE® son siempre mayores a las obtenidas con PEBDL, independiente de los valores de χ observados en la Tabla 6 de ambos polímeros con los distintos solventes. Por lo tanto, este parámetro no es capaz de considerar la diferencia de cristalinidad entre polímeros y su efecto en la interacción con solventes orgánicos.

Observando los valores de la tabla Tabla 6, se puede apreciar que el ENGAGE® es más afín al n – heptano, seguido por el xileno y la acetona. Esto se condice con los valores de Q_∞ obtenidos por el ENGAGE® mostrados en la Tabla 8. En el caso del PEBDL, sus valores de χ anticipan una mayor afinidad por el xileno, seguido por la acetona y por el n – heptano. La mayor concentración de equilibrio se obtuvo, efectivamente, con el xileno, sin embargo, le sigue el n – heptano y finalmente la acetona. Esto no se condice con lo que predicen los valores de χ asociados al PEBDL.

Por lo tanto, el parámetro χ no siempre permite predecir qué par polímero – solvente tendrá mayor afinidad [11], en particular el efecto que la cristalinidad de un polímero tendrá en la difusión de un solvente, por lo que es necesario interpretar los resultados a partir de otros parámetros que permitan explicar el comportamiento de un solvente en una matriz polimérica. Un ejemplo es el momento dipolar de un solvente, el cual permite cuantificar la polaridad de una sustancia. Luego, las incongruencias encontradas en los valores de Flory – Huggins con los valores de Q_∞ en los ensayos con PEBDL se pueden explicar en función del momento dipolar de los solventes. La acetona cuenta con el mayor momento dipolar, lo que lleva a que tenga poca afinidad con el PEBDL, un polímero esencialmente apolar. Esto explica el bajo valor de Q_∞ obtenido con la acetona en comparación al n – heptano y el xileno.

En la Figura 20 y en la Figura 21 se muestran los resultados de cinética de difusión del PEBDL y ENGAGE® en n – heptano y xileno, respectivamente. El modelo utilizado es el que se muestra en la ecuación (10), donde se busca calcular los parámetros cinéticos K y n . K entrega información de la afinidad polímero/solvente, además de considerar efectos del tamaño de las moléculas del solvente. El parámetro n entrega información respecto al mecanismo de difusión del solvente en el material polimérico. No se presentan resultados a partir de la acetona, debido a la irregularidad de los puntos experimentales obtenidos, por lo que no se cuenta con una zona inicial de la curva de concentración en el tiempo que permita obtener los parámetros cinéticos.

Los valores de los parámetros cinéticos obtenidos, K y n , se resumen en la Tabla 9. Se puede apreciar que los valores de K son mayores para el xileno que para el n – heptano, tanto para el PEBDL como para el ENGAGE®. Esto se puede explicar a partir del momento dipolar y el tamaño molecular de cada solvente. Se observa que tanto el xileno como el n – heptano presentan valores de momento dipolar similares, siendo 0 [D] para el n – heptano y 1 [D], mientras que el volumen

molar del xileno es $123,3 \text{ [cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1}]$ y del n – heptano es $147,0 \text{ [cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1}]$. A partir de lo anterior, es posible deducir que el efecto del tamaño molecular del solvente, sumado a la afinidad química, entre estos y los polímeros en términos de polaridad, permiten comprender la diferencia entre los valores de K obtenidos para el n – heptano y el xileno. Como el xileno presenta menor volumen molar y su polaridad es similar al de los polímeros en cuestión, luego su valor de K es mayor al obtenido con el n – heptano.

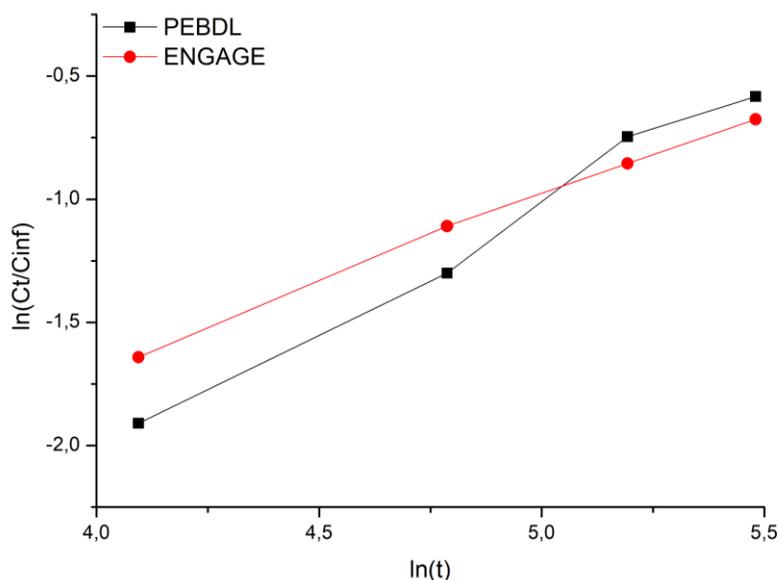


Figura 20. Experimento de cinética de difusión de n - heptano en PEBDL y ENGAGE®.

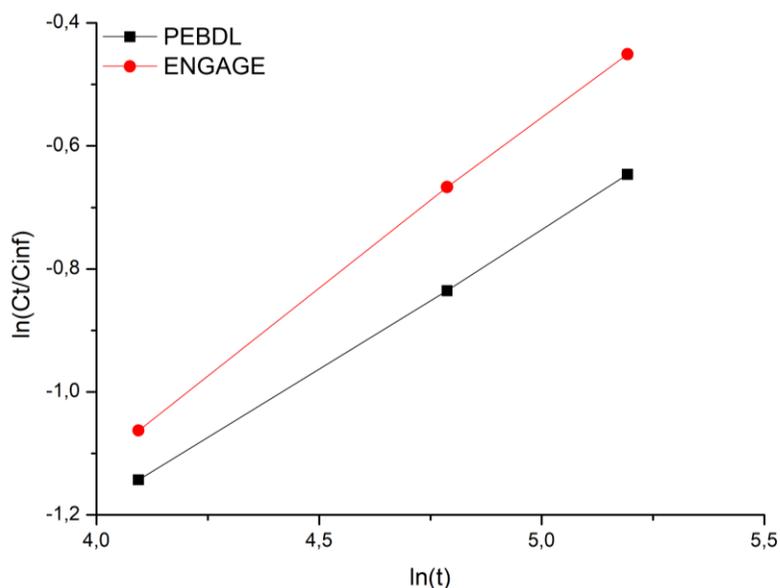


Figura 21. Experimento de cinética de difusión de xileno en PEBDL y ENGAGE®.

Tabla 9. Constantes de cinética de difusión del PEBDL y ENGAGE® en n - heptano y xileno.

Solvente	Muestra	K	n	R^2
n - Heptano	PEBDL	0,0025	0,994	0,987
	ENGAGE®	0,0113	0,697	0,997
Xileno	PEBDL	0,0502	0,451	0,999
	ENGAGE®	0,0352	0,559	0,999

Según los valores de los parámetros de Flory – Huggins, el PEBDL tiene mayor afinidad con el xileno que con el n – heptano, mientras que el ENGAGE® se comporta de la forma opuesta. Este comportamiento se ve reflejado en los valores de K obtenidos, considerando que este parámetro cinético cuantifica el grado de interacción entre el polímero y el solvente, y el efecto del tamaño molecular de este último. Sin embargo, los valores de K no arrojan información respecto a la cristalinidad del polímero al no contar con una tendencia que refleje este efecto, al igual que χ .

Respecto al valor de la constante exponencial n , se puede apreciar que para el n – heptano, se obtuvieron valores entre 0,5 y 1, lo que se considera como difusión anómala [24] [25] [28]. Sin embargo, el valor de obtenido para el PEBDL es cercano a 1, lo que indica un mecanismo cercano al de relajación. Esto quiere decir que las tensiones mecánicas internas dentro del polímero se debilitan por efecto del solvente que ingresa a la matriz polimérica. En cuanto al xileno, el PEBDL presenta una constante inferior a 0,5, lo que se considera difusión pseudo fickiana. En cambio, el ENGAGE® presenta un valor por sobre 0,5, pero cercano. Luego, cuenta con difusión anómala, pero próxima a una difusión acorde a la ley de Fick [24] [25] [28]. El parámetro cinético n tampoco presenta una tendencia que refleje el efecto de la cristalinidad del polímero. Depende exclusivamente del solvente al cual se expone el material.

A partir de las discusiones expuestas en esta sección del capítulo, se concluye que el grado de cristalinidad afecta el comportamiento difusivo de un solvente en un polímero, lo que se explica a partir del concepto de volumen libre. Entre más amorfo es el polímero, mayor fracción de volumen libre y mayor velocidad de difusión de un solvente en el material, lo que se traduce en los valores de coeficientes de difusión obtenidos. El parámetro de Flory – Huggins permite predecir el grado de afinidad entre un polímero y un solvente de forma parcial. Se puede complementar la información que entrega χ con los datos de momento dipolar y volumen molar del solvente de interés. El parámetro cinético K engloba tanto el grado de interacción polímero/solvente como el tamaño molecular del solvente, pero no entrega información respecto al efecto que tiene la cristalinidad del polímero. Este mismo comportamiento se observa en el valor del parámetro n .

5.2. EFECTO DEL CONTENIDO DE NANOTUBOS DE CARBONO EN LA DIFUSIÓN DE SOLVENTES ORGÁNICOS

Debido a la reducida respuesta del PEBDL ante los solventes orgánicos en los experimentos de difusión presentados anteriormente, se opta por el ENGAGE® como material a utilizar para la confección de nanocompuestos poliméricos, utilizando como relleno nanotubos de carbono de pared múltiple (MWCNT).

Se estudia el efecto de la concentración de nanotubos de carbono en una matriz polimérica de ENGAGE® cuando es expuesta a distintos solventes orgánicos. Se escogen los nanocompuestos con sus respectivas concentraciones de relleno a partir de su comportamiento eléctrico. Para ello, se confeccionó una curva de percolación, con la cual fue posible obtener el umbral de percolación y el índice crítico de conductividad a partir de la ley de potencia expuesta en la ecuación (15). Se presenta la curva de percolación de nanotubos de carbono de pared múltiple en una matriz de ENGAGE® en la Figura 22.

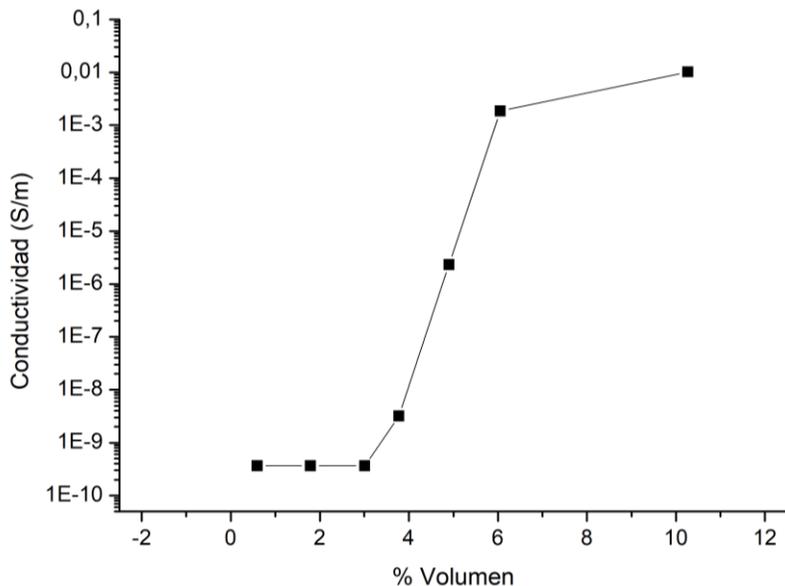


Figura 22. Curva de percolación de MWCNT en una matriz de ENGAGE®.

Se obtiene un umbral de percolación en torno al 3,4% en volumen de MWCNT, lo que es equivalente a un 6,4% en peso. El valor del índice crítico de conductividad fue 2,5. A partir de lo anterior, se escogen aquellas concentraciones que estén por sobre el umbral de percolación para efecto de poder relacionar el comportamiento difusivo y cinético de un nanocompuesto con su comportamiento eléctrico cuando estos son expuestos a solventes orgánicos. Originalmente se confeccionaron probetas con 7, 9, 11 y 18% en peso de MWCNT, pero los valores de resistencia de las muestras con un 7% de contenido de nanotubos solían presentar valores irregulares de resistencia eléctrica. Por este motivo se opta por trabajar con contenidos de 9, 11 y 18% en peso.

Al igual que en los resultados mostrados anteriormente, se calculó la concentración porcentual de solvente relativa a la masa inicial, Q_t , a partir de lo expresado en la ecuación (11). Estos

experimentos se realizaron con n – heptano (Figura 23), xileno (Figura 24) y acetona (Figura 25). Se resumen los resultados obtenidos a partir de estos gráficos en la Tabla 10.

A partir de los resultados, al comparar los gráficos obtenidos, se puede observar que existe una diferencia de sensibilidades de parte de los nanocompósitos frente a los distintos solventes. En el caso del n – heptano, se aprecia una gran diferencia en las asíntotas alcanzadas entre el ENGAGE® blanco respecto a las muestras con nanotubos. Por otro lado, las asíntotas alcanzadas con el xileno son semejantes entre sí, a pesar de que las muestras contaran o no con nanotubos de carbono. Respecto a la acetona, es posible observar, al final de las curvas de difusión, que existe cierto grado de selectividad. Sin embargo, esta sensibilidad se ve afectada por las desviaciones en cada punto, por lo que no se puede concluir que exista una selectividad real por parte de las muestras de nanocompósitos respecto a este solvente.

Por otro lado, se observa una tendencia respecto a las pendientes de las curvas en los gráficos de n – heptano (Figura 23) y xileno (Figura 24). En ambos, se observa que disminuye la pendiente en la medida que aumenta el contenido de MWCNT en los nanocompósitos, salvo por la muestra de ENGAGE® con 11% de relleno en el xileno, cuyo resultado se escapa de la tendencia.

Debido a que los coeficientes de difusión se determinan a partir de la pendiente inicial de las curvas Q_t en función de la raíz cuadrada del tiempo, es de esperar que, a mayor pendiente de la curva, mayor coeficiente de difusión. Sin embargo, esto no se cumple necesariamente siempre. Al observar la ecuación (11), la expresión que permite calcular el coeficiente depende también del valor de la concentración de equilibrio, Q_∞ . A mayor Q_∞ , menor será el valor obtenido del coeficiente.

En la Tabla 10 se resume los resultados obtenidos a partir de los experimentos de difusión con nanocompósitos con distintas cargas de MWCNT. En el caso del n – heptano, los coeficientes de difusión crecen al aumentar el contenido de relleno. Con el xileno, los coeficientes de difusión disminuyen al aumentar la cantidad de nanotubos en los nanocompósitos. Esto se explica por la diferencia en la selectividad de los nanocompósitos respecto al solvente. En el caso del n – heptano, la diferencia entre las concentraciones de equilibrio alcanzadas, observadas por medio de las asíntotas alcanzadas en los gráficos, tienen un mayor efecto en el coeficiente de difusión que la variación de las pendientes de las curvas. En cuanto al xileno, dado que los nanocompósitos no demuestran ser muy selectivos, luego las concentraciones de equilibrio son semejantes, permitiendo que el coeficiente de difusión dependa de las variaciones en las pendientes en vez de las Q_∞ alcanzadas con cada muestra. Lo anteriormente discutido ha sido reportado escasamente, no existiendo discusión que permita explicar el efecto del contenido de nanotubos de carbono en el comportamiento difusivo de solventes orgánicos.

Dentro de lo que ha sido reportado, Vilmow et al [40] presenta que un policarbonato con diferentes contenidos de MWCNT, ante la presencia de etil acetato, disminuirá su coeficiente de difusión en la medida que aumenta la concentración de relleno en el nanocompósito. Esto lo adjudica principalmente al efecto de barrera que las nanopartículas contribuyen por medio del fenómeno de la tortuosidad. Sin embargo, reconoce que no se ha discutido de forma explícita el efecto del

contenido de nanotubos de carbono en el comportamiento difusivo de solventes en literatura anterior.

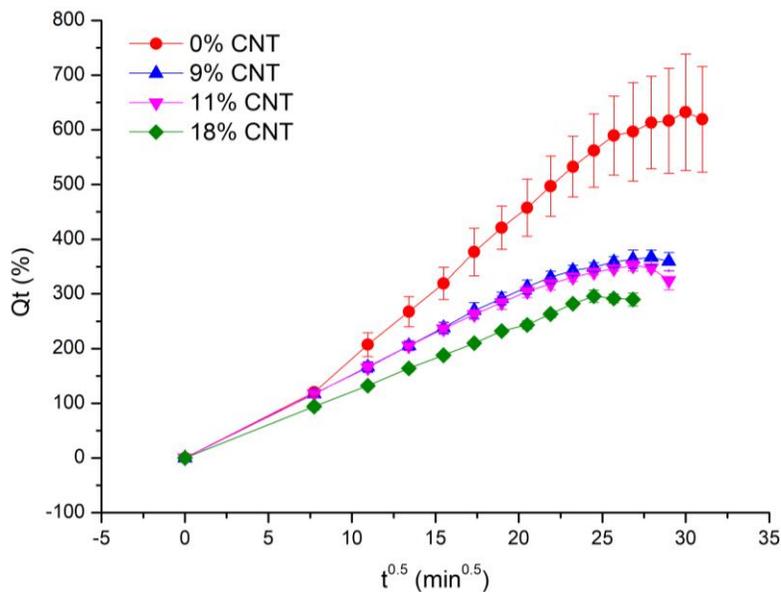


Figura 23. Variación de Q_t en función de la raíz cuadrada del tiempo de nanocompuestos de ENGAGE®/MWCNT con diferentes contenidos de relleno (0, 9, 11 y 18%) expuestos a *n*-heptano.

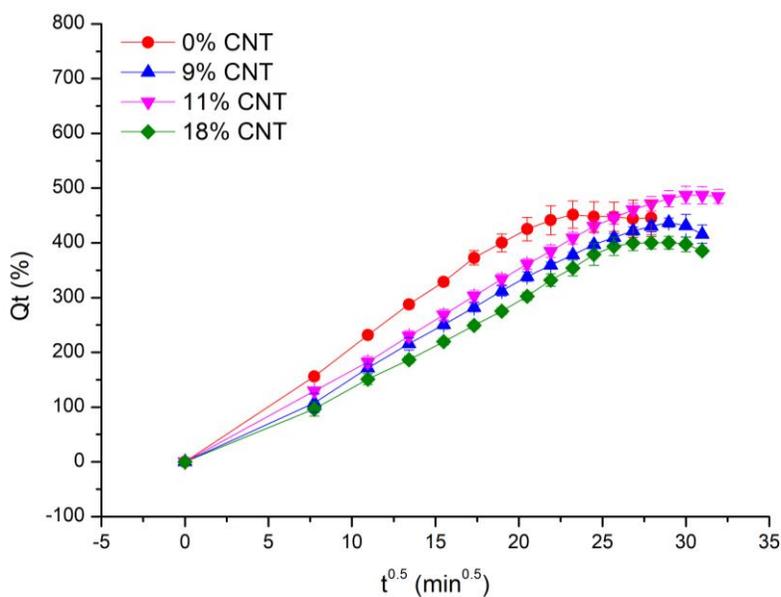


Figura 24. Variación de Q_t en función de la raíz cuadrada del tiempo de nanocompuestos de ENGAGE®/MWCNT con diferentes contenidos de relleno (0, 9, 11 y 18%) expuestos a xileno.

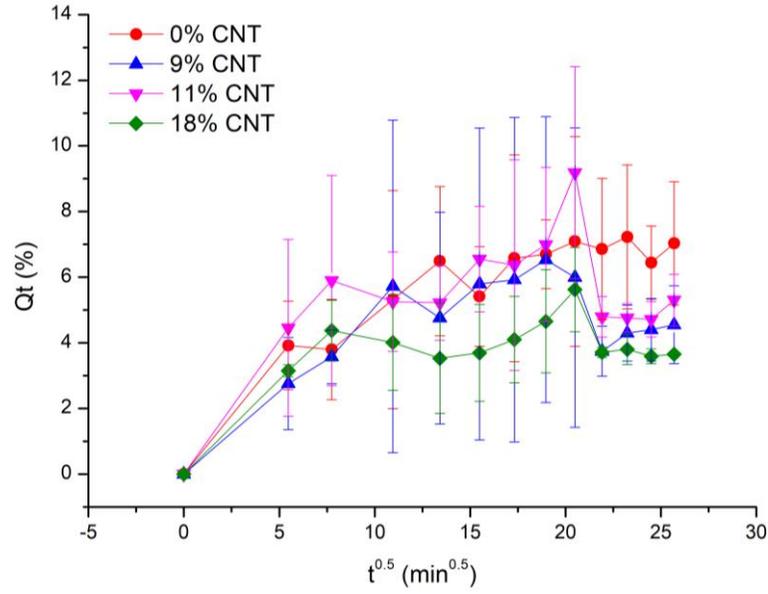


Figura 25. Variación de Q_t en función de la raíz cuadrada del tiempo de nanocompuestos de ENGAGE[®]/MWCNT con diferentes contenidos de relleno (0, 9, 11 y 18%) expuestos a acetona.

Tabla 10. Tabla resumen de resultados obtenidos para experimentos de difusión variando la concentración de MWCNT.

Solvente	Muestra	Coefficiente de Difusión	Q_{∞}
		$\left[10^{-7} \cdot \frac{cm^2}{s} \right]$	[%]
n - Heptano	0% CNT	1,090	632,1
	9% CNT	1,497	366,8
	11% CNT	1,557	351,7
	18% CNT	1,803	295,9
Xileno	0% CNT	2,290	451,5
	9% CNT	1,400	436,9
	11% CNT	1,023	487,4
	18% CNT	1,301	400,4
Acetona	0% CNT	-	7,2
	9% CNT	-	6,5
	11% CNT	-	9,2
	18% CNT	-	5,6

Con tal de apreciar mejor los resultados obtenidos, se grafican los coeficientes de difusión y las concentraciones de equilibrio obtenidos en función del contenido de nanotubos de carbono en el nanocompuesto. Estos gráficos se muestran en la Figura 26 y en la Figura 27, respectivamente.

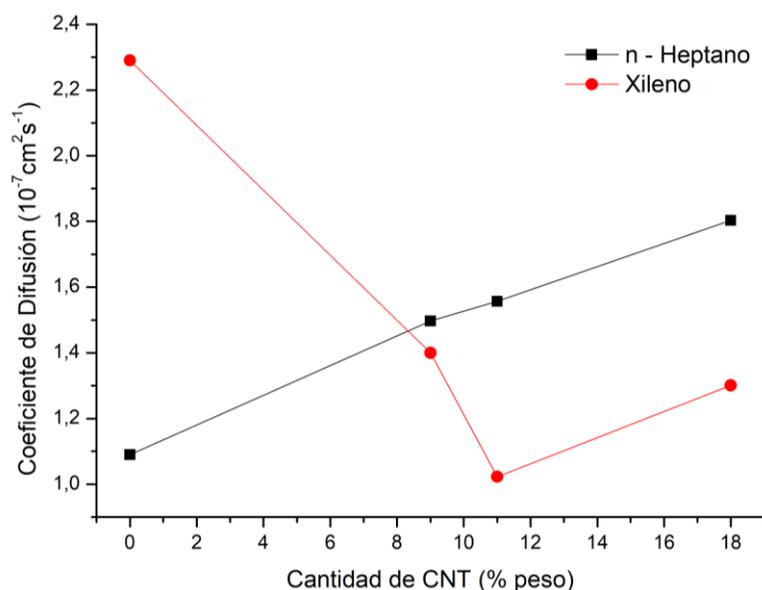


Figura 26. Coeficientes de difusión en función del contenido de nanotubos de carbono en los nanocompuestos.

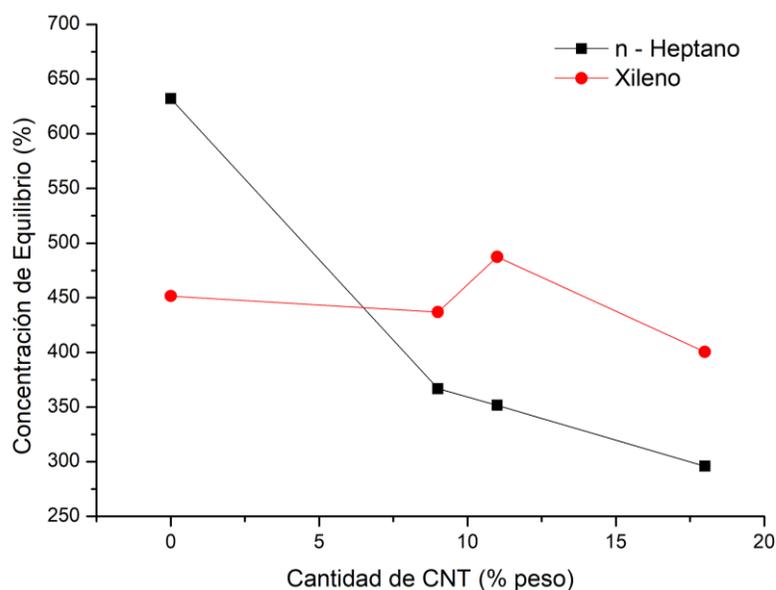


Figura 27. Concentraciones de equilibrio en función del contenido de nanotubos de carbono en los nanocompuestos.

Para explicar la diferencia en las concentraciones de equilibrio alcanzadas, es necesario considerar la afinidad entre los solventes probados con todos los elementos que componen a los nanocompuestos, es decir, la matriz polimérica y el relleno utilizado. Las concentraciones de equilibrio alcanzadas por las muestras en n – heptano decrecen ampliamente en la medida que

aumenta el contenido de MWCNT. El n – heptano presenta un parámetro de Flory – Huggins, χ , más pequeño con el ENGAGE® en comparación al obtenido con los nanotubos de carbono, por lo que es más afín a la matriz que al relleno utilizado. Luego, en la medida que aumente el contenido de relleno, menos afín es el solvente al nanocompósito por la presencia de los nanotubos, disminuyendo el Q_∞ alcanzado.

Las concentraciones de equilibrio alcanzadas por las muestras en xileno se mantienen relativamente estables, disminuyendo levemente al aumentar el contenido de MWCNT, a excepción de la muestra con 11% de relleno. El xileno presenta un valor de χ más pequeño con los nanotubos que con el ENGAGE®, por lo que tendrá mayor afinidad con el relleno que con la matriz. Por lo tanto, el aumento del contenido de nanotubos de carbono en el nanocompósito no genera mayores diferencias en las concentraciones de equilibrio alcanzadas, considerando que es la matriz polimérica la que se hincha, aumentando en masa y en volumen.

Huang et al [56] reportó el efecto de las interacciones solvente – polímero y solvente – relleno en la difusión de agua en un nanocompósito de GO/poli (vinil alcohol), demostrando que, ante una mayor afinidad entre el solvente y el polímero, habrá mayor difusión de un solvente en la matriz polimérica. Luego, este mismo fenómeno es el que se observa, considerando un polímero y solventes apolares.

Se ha reportado el efecto de la afinidad entre el polímero y el solvente en la difusión de este último, utilizando agua y distintas matrices poliméricas. Dependiendo de la polaridad de la matriz, el agua es capaz de difundir con mayor o menor velocidad. Si el polímero es polar, el agua difundirá a mayor velocidad, mientras que, si la matriz es apolar, se reportó que se forman *clusters* de agua que generaban una retención del fluido y una ralentización de la difusión de este. [57]

Considerando lo explicado anteriormente, es posible comprender las tendencias observadas en los coeficientes de difusión. Teniendo en cuenta que la presencia de nanotubos de carbono en el nanocompósito de todas formas restringe la difusión de solvente si se compara con el polímero blanco, se observa que, en el n – heptano, al aumentar la concentración de relleno, aumenta el coeficiente de difusión. Como el solvente tiene mayor afinidad por la matriz polimérica que por el relleno, luego este tendrá preferencia a difundir a través del polímero por medio del volumen libre disponible. La mayor interacción entre el solvente y el polímero disminuye el efecto de tortuosidad que los nanotubos de carbono puedan efectuar en el nanocompósito. Por otro lado, la inclusión de nanopartículas conlleva la formación de volumen libre [37], por lo que, al aumentar el contenido del relleno, mayor preferencia tendrá el solvente por difundir a través de la matriz.

Por otro lado, el xileno presenta menores coeficientes de difusión en la medida que aumenta el contenido de nanotubos de carbono. En este caso, el xileno presenta mayor afinidad con los MWCNT que con la matriz polimérica. Esto provoca que el solvente tenga preferencia a circular en torno a las nanopartículas, causando retención del solvente y aumentando el efecto que estas tienen en la tortuosidad. Sumado a esto, se debe considerar la formación de *clusters* de xileno en la matriz polimérica, dificultando aún más la circulación del solvente por el material [57].

Nuevamente, la acetona no presenta una tendencia clara, a la vez de que no es posible calcular los coeficientes de difusión respectivos. Cabe mencionar que las concentraciones de equilibrio alcanzadas por este solvente son menores a las obtenidas con n – heptano y xileno, lo que se puede explicar por la diferencia de polaridad entre los diferentes nanocompuestos y la acetona. [39]

A continuación, se presentan los resultados obtenidos para las cinéticas de difusión del ENGAGE® con distintas concentraciones de MWCNT ante n – heptano (Figura 28) y xileno (Figura 29). Se resumen los resultados obtenidos, a partir de la confección de cada curva cinética, en la Tabla 11. De los resultados obtenidos para el n – heptano, se puede ver una ligera tendencia a elevarse el valor de K al aumentar la concentración de nanotubos de carbono. Luego, se respalda lo observado en los coeficientes de difusión obtenidos para el n – heptano.

De la misma forma, al aumentar el contenido de relleno, el valor de n decrece, alcanzando valores cercanos a 0,5. Esto quiere decir que el ENGAGE®, sin la presencia de nanotubos de carbono, presenta una velocidad de movimiento y relajación de las cadenas poliméricas similar a la velocidad de difusión del solvente en la matriz. Mientras que, en la medida que aumenta el contenido de MWCNT, la velocidad de relajación polimérica decrece para dar paso a un mecanismo de difusión fickiana, donde el polímero es indiferente a la presencia y concentración del solvente. Esto quiere decir que los nanotubos de carbono cumplen una función estabilizadora de las cadenas poliméricas al servir como puntos de anclaje, impidiendo la relajación y movilidad de estas mientras el solvente difunde a través de la matriz. Luego, el efecto que tienen las nanopartículas en las propiedades mecánicas del material termina definiendo también el mecanismo de difusión del sistema [58].

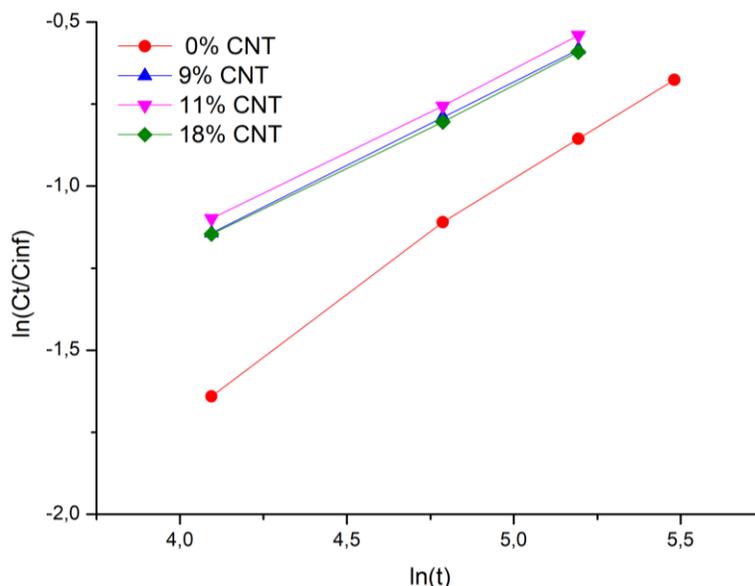


Figura 28. Experimento de cinética de difusión de n - heptano en ENGAGE® con distintas concentraciones de MWCNT.

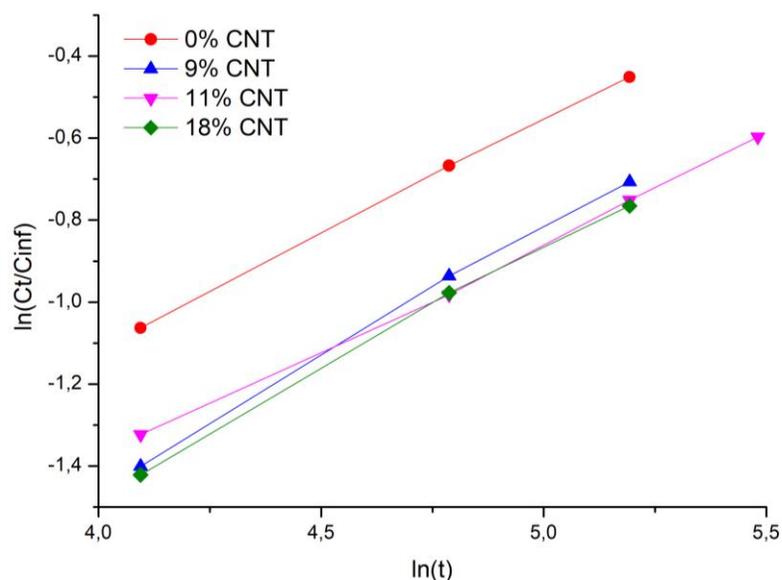


Figura 29. Experimento de cinética de difusión de xileno en ENGAGE® con distintas concentraciones de MWCNT.

Tabla 11. Constantes de cinética de difusión de ENGAGE® con distintas concentraciones de MWCNT en n - heptano y xileno.

Solvente	Muestra	K	n	R^2
n - Heptano	0% CNT	0,0113	0,697	0,997
	9% CNT	0,0396	0,509	0,999
	11% CNT	0,0418	0,507	0,999
	18% CNT	0,0403	0,504	0,999
Xileno	0% CNT	0,0352	0,559	0,999
	9% CNT	0,0184	0,636	0,998
	11% CNT	0,0308	0,525	0,999
	18% CNT	0,0207	0,602	0,997

Al observar los valores de K y n obtenidos para el xileno, se puede apreciar que no cuentan con una tendencia clara. Sin embargo, el valor más alto de K se obtiene cuando el contenido de nanotubos de carbono es nulo, mientras que, al agregar relleno, este parámetro reduce su valor. Esto se puede explicar por el hecho de que el parámetro χ asociado a la interacción MWCNT/xileno es menor al obtenido con la interacción ENGAGE®/xileno. Por lo tanto, los MWCNT y el xileno demostrarán mayor afinidad. Luego, en la medida que aumenta la cantidad de nanotubos, la afinidad del solvente con el nanocompósito, en su totalidad, decrece. Este resultado se condice con lo observado con el coeficiente de difusión. Menor valor en K , menos afinidad nanocompósito/solvente y, por lo tanto, menor coeficiente de difusión.

Considerando la discusión anterior, es posible concluir que el valor de K permite observar el grado de afinidad de un solvente con respecto al nanocompósito completo.

Viendo los valores del parámetro cinético n obtenidos para el xileno, cada una de las muestras presentó valores entre 0,5 y 1. Esto quiere decir que el mecanismo de difusión imperante fue el mecanismo anómalo, donde la velocidad de difusión del solvente es similar a la velocidad de movimiento y relajación de las cadenas poliméricas. Esto se puede explicar en función de la mayor afinidad que tiene el xileno con los MWCNT en comparación al que tiene con la matriz que se observa a través del parámetro χ . Al existir mayor afinidad, el solvente interactúa con las nanopartículas, impidiendo que estas puedan cumplir su función como puntos de anclaje para las cadenas poliméricas, permitiendo que las cadenas poliméricas se muevan y relajen.

En resumen, se observa que la concentración de nanotubos de carbono afecta el desempeño de un solvente que difunde a través de un nanocompósito polimérico. Se evidencia la capacidad del nanocompósito a reaccionar con diferente sensibilidad ante distintos solventes, presentando mayor sensibilidad ante el n – heptano y menor por el xileno. Esto se refleja en los valores de concentraciones de equilibrio, Q_{∞} , alcanzados por cada muestra. El comportamiento anterior se puede explicar a partir de la competencia entre el efecto de la afinidad del solvente con la matriz polimérica y del solvente con los MWCNT. Si el solvente tiene mayor afinidad al polímero, luego el solvente tendrá mayor preferencia a difundir a través del volumen libre. Además, la adición de nanopartículas genera volumen libre en la interface entre estas y la matriz polimérica, lo que lleva a que, al aumentar el contenido de relleno, aumente el coeficiente de difusión. Por otro lado, si el solvente presenta mayor afinidad por el relleno, este tenderá a circular por las zonas donde se encuentren las nanopartículas, lo que permitirá que el efecto de la tortuosidad se haga evidente. Esto lleva a que, al aumentar el contenido de relleno, disminuya el coeficiente de difusión. Lo anterior se sustenta en el comportamiento cinético observado a partir de los valores de K y n . El valor de K refleja la afinidad global del nanocompósito por un solvente, incluyendo el efecto de la preferencia del solvente por alguno de los elementos del nanocompósito, ya sea la matriz o el relleno. Por otro lado, el valor de n , que entrega información respecto al mecanismo de difusión, permite deducir el efecto de los nanotubos de carbono en la matriz polimérica cuando se lleva a cabo un proceso de difusión de solvente, al igual que también demuestra tener relación con el grado de interacción entre el solvente y el relleno.

5.3.EFECTO DEL TIPO DE RELLENO EN LA DIFUSIÓN DE SOLVENTES ORGÁNICOS

Se estudia el efecto que tiene el tipo de relleno en un nanocompósito polimérico cuando este es expuesto a distintos solventes orgánicos. Los rellenos utilizados fueron MWCNT y TrGO a una concentración de 18% en peso en una matriz de ENGAGE®.

Se realiza el experimento de difusión utilizando la expresión de concentración definida en la ecuación (11), estudiando la variación de Q_t en función de la raíz cuadrática del tiempo. A partir de estos estudios se obtiene un gráfico para el n – heptano, presentado en la Figura 30. En esta figura se puede apreciar una marcada diferencia en las pendientes y en las asíntotas alcanzadas por cada nanocompósito. Las muestras de ENGAGE®/TrGO presentan una mayor pendiente y concentración de equilibrio en comparación al ENGAGE®/MWCNT. También se obtuvo un gráfico para el xileno, mostrado en la Figura 31, donde se aprecia que ambos nanocompósitos cuentan con una pendiente similar, pero con asíntotas diferentes, siendo mayor aquella asociada a los MWCNT. Finalmente, la Figura 32 muestra las curvas obtenidas con la acetona, donde se

observa un comportamiento similar entre estas, donde se ve que cuentan con los valores de concentración Q_t más pequeños.

Se aprecia que ambas muestras demostraron ser selectivas con cada solvente, donde las asíntotas alcanzadas por cada nanocompósito varían dependiendo del solvente utilizado. Luego, ambos materiales serían aptos para ser estudiados para la confección de sensores. Esto se relaciona con el grado de afinidad que el nanocompósito demuestra con respecto al solvente y, por lo tanto, con el relleno utilizado.

Al observar las asíntotas alcanzadas en cada muestra con cada solvente, se puede apreciar que con el n – heptano la muestra con MWCNT alcanzó una asíntota menor que la muestra con TrGO. Por otro lado, el xileno presenta el comportamiento contrario, donde la muestra con MWCNT alcanzó un valor mayor que la muestra con TrGO. Sin embargo, las asíntotas observadas no parecen tener alguna tendencia que se vea reflejada en los valores del parámetro de Flory – Huggins.

A partir de los gráficos se obtienen los coeficientes de difusión y las concentraciones de equilibrio. Estos resultados se resumen en la Tabla 12. De los valores conseguidos se puede observar que, para el n – heptano, el coeficiente de difusión es mayor en el nanocompósito con TrGO y menor en aquel que contiene MWCNT. El xileno repite esta tendencia, demostrando mayor coeficiente de difusión con la muestra que contiene TrGO y menor coeficiente con la muestra con MWCNT.

El motivo de porque el nanocompósito de ENGAGE[®]/TrGO presenta mayor coeficiente de difusión que los nanocompósitos de ENGAGE[®]/MWCNT se debe a la menor afinidad que tiene el TrGO con la matriz de ENGAGE[®]. Esto se evidencia a partir de los valores del parámetro de solubilidad del ENGAGE[®] y del TrGO, dispuestos en la Tabla 5, donde ambos presentan una mayor diferencia de valores en comparación a la diferencia entre los MWCNT y el ENGAGE[®]. Luego, el TrGO será más propenso a generar volúmenes libres en torno a las nanopartículas [37], facilitando más el ingreso y difusión de los solventes en el nanocompósito que lo que los nanotubos de carbono permiten [55]. Por otro lado, los MWCNT, al contar con mayor afinidad con la matriz, genera menos volúmenes libres y cumple la función de obstaculizar la difusión del solvente a través del nanocompósito, es decir, tener un mayor efecto de tortuosidad en el polímero en comparación al TrGO [55].

No se pudo calcular valores de coeficientes de difusión de la acetona debido a, nuevamente, el carácter accidentado de los resultados obtenidos con este solvente. Sin embargo, a partir de la Figura 32 se observa que el comportamiento de la acetona en ENGAGE[®]/MWCNT y en ENGAGE[®]/TrGO es similar. Los parámetros de Flory – Huggins calculados para el MWCNT y el TrGO tienen el mismo valor, lo que permitiría explicar la similitud que hay en el comportamiento de sus respectivas curvas.

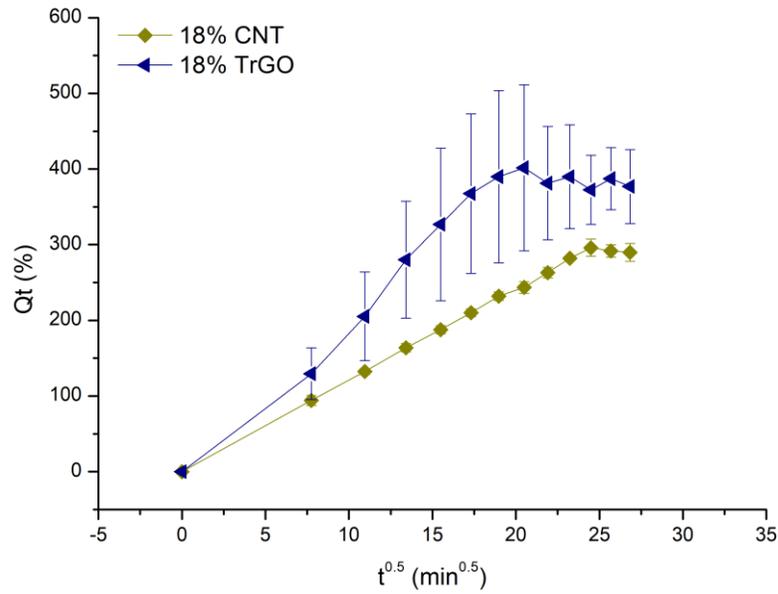


Figura 30. Variación de Q_t en función de la raíz cuadrática del tiempo de nanocompuestos de $ENGAGE^{\text{®}}$ /MWCNT y $ENGAGE^{\text{®}}$ /TrGO expuestos a *n* – heptano.

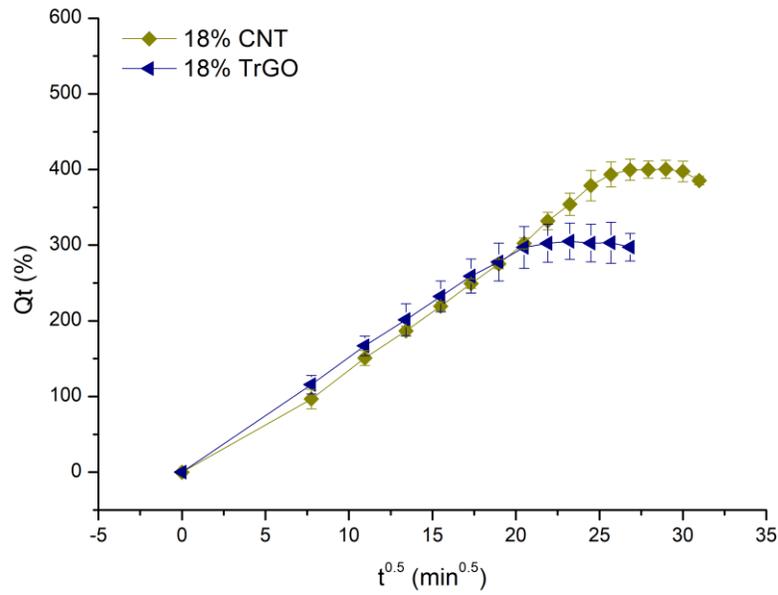


Figura 31. Variación de Q_t en función de la raíz cuadrática del tiempo de nanocompuestos de $ENGAGE^{\text{®}}$ /MWCNT y $ENGAGE^{\text{®}}$ /TrGO expuestos a xileno.

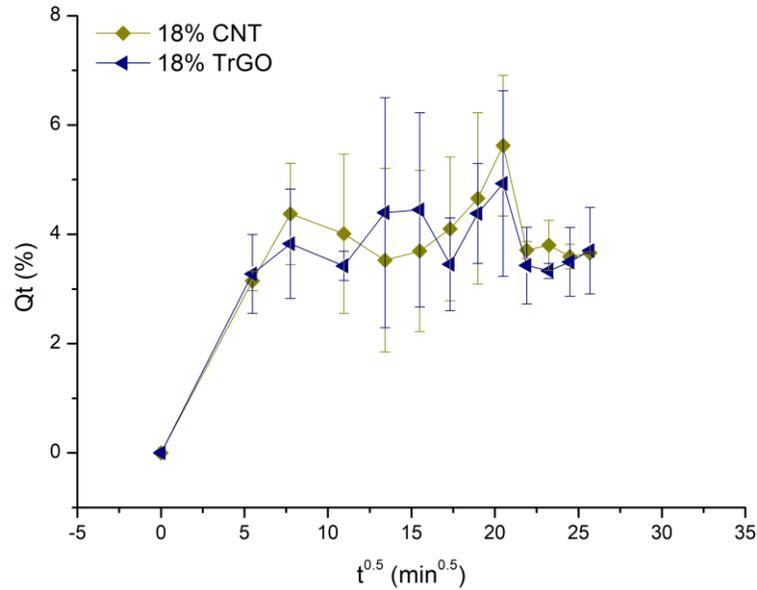


Figura 32. Variación de Q_t en función de la raíz cuadrada del tiempo de nanocompuestos de ENGAGE[®]/MWCNT y ENGAGE[®]/TrGO expuestos a acetona.

Tabla 12. Tabla resumen de resultados obtenidos para experimentos de difusión con ENGAGE[®]/18% CNT y ENGAGE[®]/18% TrGO.

Solvente	Muestra	Coefficiente de Difusión	Q_{∞}
		$\left[10^{-7} \cdot \frac{cm^2}{s} \right]$	[%]
n - Heptano	18% CNT	1,803	295,9
	18% TrGO	2,181	401,6
Xileno	18% CNT	1,301	400,4
	18% TrGO	2,584	305,2
Acetona	18% CNT	-	5,6
	18% TrGO	-	4,9

Se presentan los resultados obtenidos para el estudio de cinética de difusión de n – heptano (Figura 33) y de xileno (Figura 34) en las muestras de ENGAGE[®]/MWCNT y ENGAGE[®]/TrGO. Los parámetros cinéticos obtenidos a partir de los gráficos se muestran en la Tabla 13, los cuales se construyeron a partir del modelo presentado en la ecuación (10).

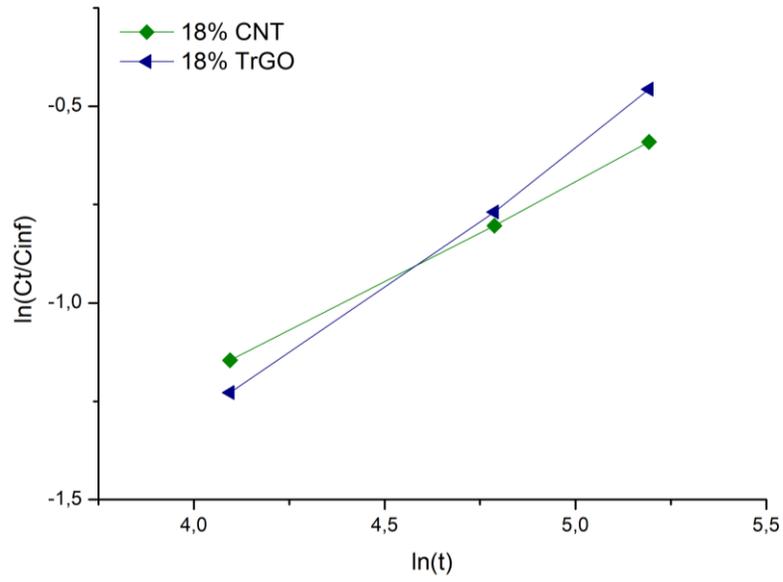


Figura 33. Experimento de cinética de difusión de *n* - heptano en ENGAGE[®]/MWCNT y ENGAGE[®]/TrGO.

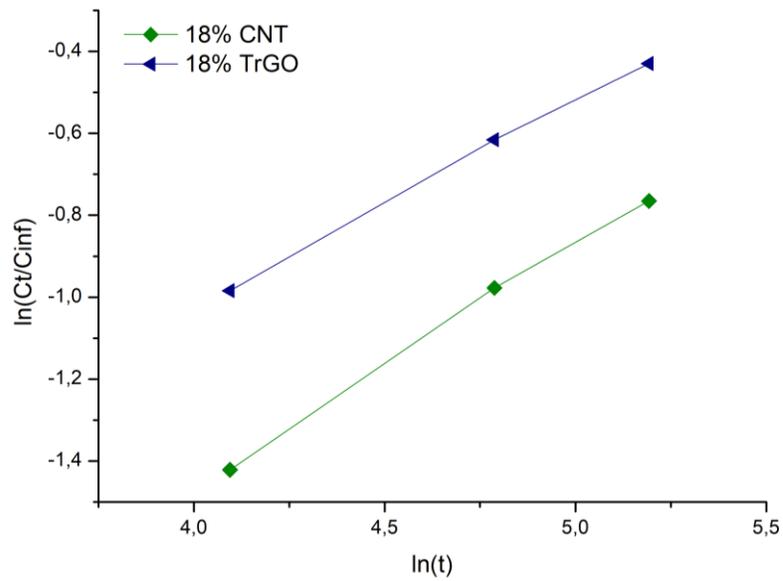


Figura 34. Experimento de cinética de difusión de xileno en ENGAGE[®]/MWCNT y ENGAGE[®]/TrGO.

Tabla 13. Constantes de cinética de difusión de ENGAGE[®]/MWCNT y ENGAGE[®]/TrGO.

Solvente	Muestra	K	n	R^2
n - Heptano	18% CNT	0,0403	0,504	0,999
	18% TrGO	0,0167	0,698	0,998
Xileno	18% CNT	0,0207	0,602	0,997
	18% TrGO	0,0469	0,508	0,999

Para analizar los resultados obtenidos en el estudio de cinética de difusión, es necesario tener en cuenta la afinidad química que representa el valor de K . Al observar los resultados obtenidos con las muestras de ENGAGE[®]/MWCNT, se ve que el valor de K es mayor con el n – heptano que con el xileno, lo que se condice con el comportamiento visto en los coeficientes de difusión. Esto se replica en las muestras de ENGAGE[®]/TrGO, donde se observa que el valor de K es mayor con el xileno que con el n – heptano, lo que se refleja, finalmente, con los respectivos coeficientes de difusión. Finalmente, la afinidad del solvente con respecto a un nanocompósito en particular se termina reflejando en los coeficientes de difusión y en el parámetro cinético K . Los valores obtenidos de n no demuestran tener una tendencia.

En resumen, la afinidad del relleno con la matriz polimérica define en gran parte el comportamiento difusivo de un solvente a través del nanocompósito. Si la afinidad es pobre, habrá mayor cantidad de volumen libre que se traduce en un aumento de la difusión del solvente [37]. Si la afinidad relleno/matriz es buena, luego es posible apreciar el efecto de la tortuosidad en el sistema. Los coeficientes de difusión permiten reflejar el efecto de la afinidad relleno – matriz. Los valores de K se condicen con lo obtenido en los coeficientes de difusión. El parámetro n no aporta información respecto a las tendencias observadas anteriormente en este caso de estudio.

5.4. EFECTO DE SOLVENTES ORGÁNICOS EN LAS RESISTENCIA ELÉCTRICA DE NANOCOMPÓSITOS CON DIFERENTES CONTENIDOS DE NANOTUBOS DE CARBONO

En este apartado se muestran los resultados obtenidos en los ensayos de resistencia eléctrica al exponer nanocompósitos de ENGAGE[®]/MWCNT con contenidos de 9, 11 y 18% en peso de nanotubos de carbono.

No se realizan estudios sobre nanocompósitos de ENGAGE[®]/TrGO. Esto se debe a que, habiendo obtenido muestras con un 18% en peso de contenido de TrGO, el material no había alcanzado la percolación eléctrica. Esto se puede deber a la existencia de posibles grupos funcionales remanentes, lo que conlleva a que tenga una mayor polaridad, en comparación a los nanotubos de carbono. Luego, es menos afín a la matriz polimérica, que es un polímero apolar, provocando que no se distribuyan las nanopartículas correctamente en la matriz polimérica [58]. Esto se respalda con los valores de parámetro de solubilidad del ENGAGE[®] y el TrGO. El TrGO cuenta con una mayor diferencia en este valor en comparación de los MWCNT. Luego, tendrá menor afinidad química, menos interacciones y, por lo tanto, menor dispersión en el nanocompósito.

Originalmente se confeccionaron probetas con un 7% en peso de MWCNT, pero los valores de resistencia de estas muestras solían ser irregulares. Por este motivo se opta por trabajar con contenidos de 9, 11 y 18% en peso.

A continuación, se presentan los experimentos de variación de resistencia eléctrica realizados con muestras de ENGAGE[®]/MWCNT, con contenidos de 9, 11 y 18% en peso de relleno, que fueron expuestas a n – heptano, xileno y acetona durante un periodo de 15 minutos. El principal motivo de realizar estos estudios en 15 minutos radica en que, pasado este límite de tiempo, la muestra adquiriría un carácter muy resistivo, alcanzando el límite superior del rango de medición del equipo.

Cabe destacar que, dado el tiempo de duración de estas pruebas, la difusión del solvente dentro del nanocompósito se encuentra dentro de la zona correspondiente al 55% previo a alcanzar el equilibrio en las curvas de Q_t en el tiempo. Esto significa que, tanto los valores de coeficiente de difusión como los parámetros cinéticos de difusión obtenidos son relevantes para poder explicar los resultados obtenidos.

Este experimento permite observar el grado de selectividad que tiene un nanocompósito al momento de ser expuesto a un solvente orgánico por medio de variaciones en su resistividad eléctrica. Para cuantificar de forma homogénea la variación de resistencia eléctrica en las muestras, se normalizó el valor de estas por sus respectivas resistencias iniciales.

Los resultados se muestran en la Figura 35, la Figura 36 y en la Figura 37. Desde una perspectiva general, se puede observar que los nanocompuestos, al ser sumergidos en solventes orgánicos, empiezan a aumentar su resistencia relativa. Esto se debe a que, al exponer las muestras a solventes orgánicos, estas empiezan a captarlos, aumentando su volumen en la medida que más solvente ingresa en la placa polimérica y disminuyendo la concentración efectiva de los nanotubos de carbono. Este aumento de volumen se debe al solvente orgánico que se aloja entre medio de las cadenas poliméricas, lo que lleva a que estas empiecen a distanciarse entre sí y, por lo tanto, las nanopartículas alojadas en el polímero se separen afectando la percolación eléctrica y, por ende, la conductividad del material. [9] [38]

La Figura 35 muestra la variación de la resistencia relativa de muestras con concentraciones de 9% en peso de nanotubos de carbono. Se puede apreciar que el solvente que presenta mayor variación de resistencia relativa en el tiempo es el n – heptano, seguido por el xileno, ambos alcanzando valores de resistencia alrededor de 13 veces su valor original. Por debajo de ambos se presenta la acetona, la cual manifiesta variaciones que no superan el doble de su resistencia original. El comportamiento manifestado por los distintos solventes en este resultado es acorde a las propiedades de los solventes y a los resultados obtenidos en los experimentos de difusión. La naturaleza apolar del n – heptano y del xileno se manifiesta en una mayor sensibilidad de parte de la muestra de 9% frente a la leve respuesta obtenida con la acetona. Por lo tanto, la polaridad del solvente y el polímero juega un rol en las respuestas eléctricas de un CPC [11].

La mayor sensibilidad de la muestra de 9% hacia el n – heptano, frente al xileno, se puede explicar a partir de los resultados presentados en la Tabla 10. Se puede observar que el coeficiente de

difusión de la muestra en n – heptano es de $1,49 \cdot 10^{-7} [cm^2 \cdot s^{-1}]$, mientras que el coeficiente asociado al xileno es de $1,40 \cdot 10^{-7} [cm^2 \cdot s^{-1}]$. Luego, la velocidad de difusión del n – heptano en la muestra es mayor, provocando una mayor variación en la resistencia eléctrica del material. Este fenómeno se ve respaldado por lo obtenido en los resultados de cinética de difusión, donde el valor de K obtenido con n – heptano es mayor que con xileno.

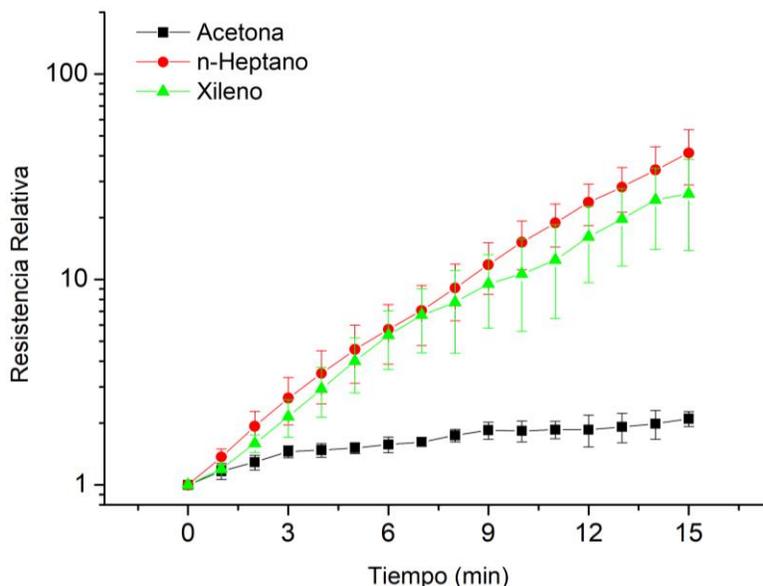


Figura 35. Variación de resistencia relativa de muestras de nanocompuestos con un contenido de 9% de MWCNT.

En la Figura 36 se muestra el resultado del mismo experimento anterior, pero con muestras de ENGAGE® con un contenido de 11% en peso de MWCNT. Se observa que el n – heptano es el solvente que manifiesta la mayor variación de resistencia relativa, seguido por el xileno y finalmente la acetona, donde se puede apreciar que los comportamientos de estos dos últimos solventes son comparables. Cabe destacar que, al observar el comportamiento difusivo del n – heptano y el xileno, el n – heptano presenta un coeficiente de difusión mayor, siendo de $1,56 \cdot 10^{-7} [cm^2 \cdot s^{-1}]$, mientras que el xileno presentó un coeficiente de $1,02 \cdot 10^{-7} [cm^2 \cdot s^{-1}]$. Esto provoca una mayor diferencia en la variación de concentración de solvente dentro del nanocompuesto, alterando en mayor medida la resistencia relativa.

Por lo tanto, el comportamiento eléctrico se condice con el fenómeno químico – físico descrito por la difusión del solvente en el material. Nuevamente, el valor del parámetro cinético K se condice con el comportamiento del nanocompuesto al medir la variación de resistencia eléctrica al exponerlo a un solvente orgánico.

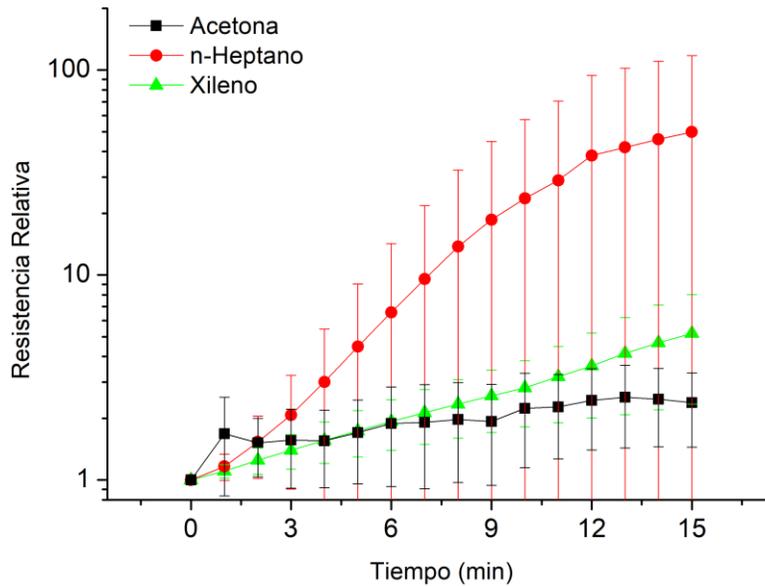


Figura 36. Variación de resistencia relativa de muestras de nanocompuestos con un contenido de 11% de MWCNT.

Finalmente, la Figura 37 muestra el resultado obtenido en el experimento, utilizando muestras de ENGAGE[®] con un contenido de 18% en peso de MWCNT. En este caso se aprecia una diferencia respecto al comportamiento obtenido en los resultados anteriores. En este caso, quien presenta mayor variación de resistencia eléctrica a los 15 minutos de exposición es la muestra sumergida en xileno. A pesar de que este comportamiento se podría explicar en función del parámetro de Flory – Huggins, donde el xileno presenta una alta afinidad por los nanotubos de carbono en comparación al n – heptano, los resultados de los experimentos de difusión y cinética no presentan resultados que permitan explicar de forma directa este comportamiento. El coeficiente de difusión de xileno en el nanocompósito obtenido fue de $1,30 \cdot 10^7 [cm^2 \cdot s^{-1}]$, mientras que con el n – heptano se obtuvo $1,80 \cdot 10^7 [cm^2 \cdot s^{-1}]$. Luego, un mayor coeficiente de difusión no explica el comportamiento visto en la Figura 37. Sin embargo, se puede explicar este comportamiento observando los valores de los parámetros cinéticos, K y n . Como se ha dicho antes, K representa el grado de afinidad entre el solvente y el polímero, a la vez que integra el efecto del tamaño molecular del solvente. Por otro lado, n define qué mecanismo de difusión es el que prima cuando el polímero se sumerge en el solvente. Al comparar los valores K y n obtenidos con el n – heptano y el xileno en muestras de ENGAGE[®] con 18% en peso de MWCNT, vemos que el valor de K es mayor con el n – heptano, por lo que tendría mayor afinidad. Mientras, el valor de n es mayor con el xileno, en particular estando entre 0,5 y 1, lo que define un comportamiento anómalo donde la velocidad de relajación de las cadenas poliméricas es similar a la velocidad de difusión, cuando con el n – heptano el valor de n es cercano a 0,5, donde el mecanismo sigue las leyes de Fick y la velocidad de difusión es mayor que la velocidad de relajación de las cadenas poliméricas. Teniendo en cuenta la observación general hecha anteriormente, si la velocidad de relajación de las cadenas poliméricas es mayor, luego la separación de las nanopartículas conductoras también lo será, lo que alterará aún más la percolación eléctrica de las partículas.

Por lo tanto, existe una competencia entre los mecanismos de difusión en polímeros y la afinidad química expresada en el parámetro K y que se termina reflejando en el coeficiente de difusión. En el caso del xileno en las muestras con 18% de MWCNT, el efecto que tuvo el mecanismo de difusión fue más relevante que la afinidad química.

Respecto a las desviaciones estándar presentes en los datos obtenidos del nanocompósito con un 11% en peso de MWCNT, esto se puede deber a una gran cantidad de factores. El principal factor es la posibilidad de contar con algunas probetas donde la distribución del relleno no fuese homogénea, llevando a formar cúmulos de nanotubos en lugar de dispersarse a través de la matriz. Esto pudo haber sido un error experimental, sobre todo en la fase de la confección de alguno de los nanocompósitos con 11% en peso de MWCNT.

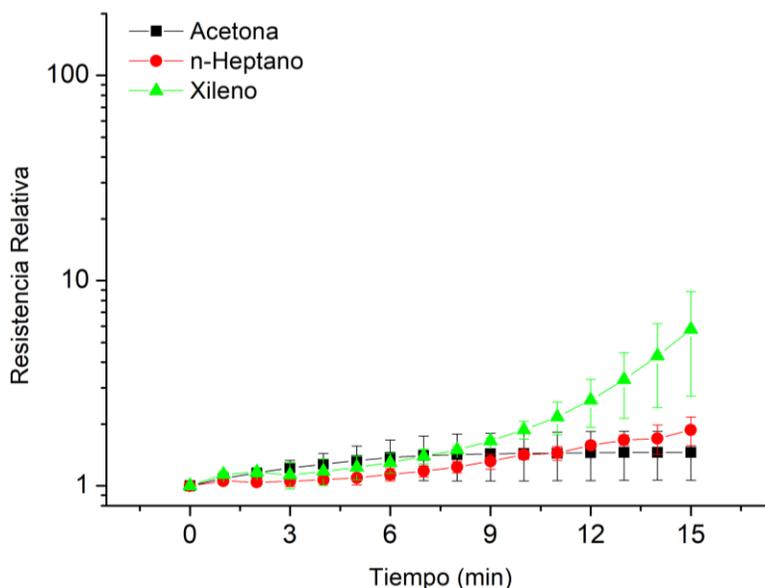


Figura 37. Variación de resistencia relativa de muestras de nanocompósitos con un contenido de 18% de MWCNT.

Se observa que la variación de la resistencia relativa para las muestras con 18% de MWCNT fue menor en comparación a lo obtenido en las muestras con 11 y 9% de MWCNT. Esto se debe a que, al existir una mayor cantidad de relleno, es más difícil separar las conexiones y, por lo tanto, afectar la percolación eléctrica. [33]

Por último, la muestra de ENGAGE[®] con un 9% de MWCNT demostró tener mayor sensibilidad y un comportamiento más estable en comparación a las otras dos muestras. Presentó resultados con menores desviaciones en comparación al obtenido con 11% de MWCNT. Además, mostró tener mayor selectividad frente a la muestra de 18% de relleno. Por otro lado, la menor cantidad de nanotubos en la matriz permitía que este nanocompósito fuese más sensible al efecto de los solventes orgánicos, así como mantener los resultados con bajas desviaciones en torno al valor medio de cada punto en la curva.

5.5. MODELO MATEMÁTICO DE LA VARIACIÓN DE RESISTENCIA ELÉCTRICA DEPENDIENTE DE LA DIFUSIÓN DE SOLVENTE EN EL NANOCOMPÓSITO

A continuación, se propone un modelo matemático que permita correlacionar el comportamiento difusivo de un solvente en un nanocompósito con la variación de la resistencia eléctrica de este.

Para llevar a cabo este modelo, se empleó el modelo de percolación presentado en la ecuación (15). Este modelo es conocido como ley de potencia, el cual considera el efecto de la geometría de las nanopartículas y el sistema como el factor determinante para lograr la percolación eléctrica, suponiendo que existe contacto entre las nanopartículas. [30]

Respecto al modelo difusivo utilizado, se emplea la definición de concentración expresada en la ecuación (9), C_t . Con la variación de C_t en el tiempo, y a partir de los resultados experimentales mostrados anteriormente, se obtuvieron los datos para confeccionar el modelo.

Los supuestos empleados para la confección del modelo fueron:

- La percolación eléctrica se puede modelar a partir de la ley de potencia.
- Se ignoran efectos de interacción solvente – polímero que puedan afectar al volumen del sistema total. Esto implica que el volumen total del sistema será igual a la suma del volumen del relleno, del polímero y del solvente.

Con estos supuestos, se procede a confeccionar un modelo matemático que permita replicar los resultados obtenidos de variación de resistencia relativa por efecto de solventes orgánicos.

Luego:

$$\sigma = \sigma_f \cdot (\theta - \theta_c)^t \quad (23)$$

Donde:

$$\theta = \frac{V_{CNT}}{V_{CNT} + V_{Pol} + V_{Sol}} \quad (24)$$

Donde V_{CNT} , V_{Pol} y V_{Sol} son el volumen de MWCNT, polímero y solvente, respectivamente.

Empleando las ecuaciones (9) y (13), es posible recuperar una expresión que entregue la cantidad de masa de solvente que ingresa al material polimérico en función del tiempo:

$$M_{Sol} = \frac{2}{l} \cdot \sqrt{\frac{D}{\pi}} \cdot \sqrt{t} \cdot (M_{\infty} - M_0) \quad (25)$$

Donde M_{Sol} es la masa de solvente que ingresa al material polimérico, l es el grosor de la muestra, D es el coeficiente de difusión, t el tiempo transcurrido, M_{∞} la masa de solvente cuando se ha alcanzado en la concentración de equilibrio y M_0 la masa inicial de la probeta utilizada.

Al dividir M_{Sol} por la densidad del solvente de interés, se obtiene el volumen de solvente que ha ingresado dentro de la placa polimérica.

Luego:

$$V_{Sol} = \frac{M_{Sol}}{\rho_{Sol}} \quad (26)$$

Donde ρ_{Sol} es la densidad del solvente de interés.

Finalmente, el modelo quedaría expresado de la siguiente forma:

$$\sigma = \sigma_f \cdot \left(\frac{V_{CNT}}{V_{CNT} + V_{Pol} + \frac{2}{l \cdot \rho_{Sol}} \cdot \sqrt{\frac{D}{\pi}} \cdot \sqrt{t} \cdot (M_{\infty} - M_0)} - \theta_c \right)^t \quad (27)$$

Los valores del umbral de percolación, θ_c , y del índice crítico de conductividad, t , se obtienen por medio de la curva de percolación respectiva.

El primer supuesto se utiliza por el hecho de que en la ley de potencia aparece el término de umbral de percolación. Luego, si el solvente ingresa al nanocompósito, llegará un momento en que el volumen del sistema aumentará lo suficiente hasta el punto de que la fracción volumétrica asociada al umbral de percolación se alcance y, por lo tanto, el material ya no conduzca. Luego, la ley de potencia se propone como apta para reflejar el comportamiento del nanocompósito cuando es expuesto a solventes orgánicos.

El segundo supuesto se emplea por simplicidad, dado que a partir del modelo de difusión es posible recuperar la cantidad de solvente que ingresa al nanocompósito, pero no es posible cuantificar el volumen real del sistema.

Es necesario destacar que no se obtuvieron resultados respecto a la acetona debido a que no se pudo calcular el valor de los coeficientes de difusión en los experimentos respectivos.

Se presentan los resultados del modelo para el n – heptano (Figura 38) y el xileno (Figura 39). Todos los gráficos presentados demuestran que no existe una gran diferencia entre el modelo y los resultados experimentales en términos de grados de magnitud. Cabe destacar que la diferencia entre las curvas del modelo y experimental se cierra en la medida que disminuye la concentración de nanotubos de carbono.

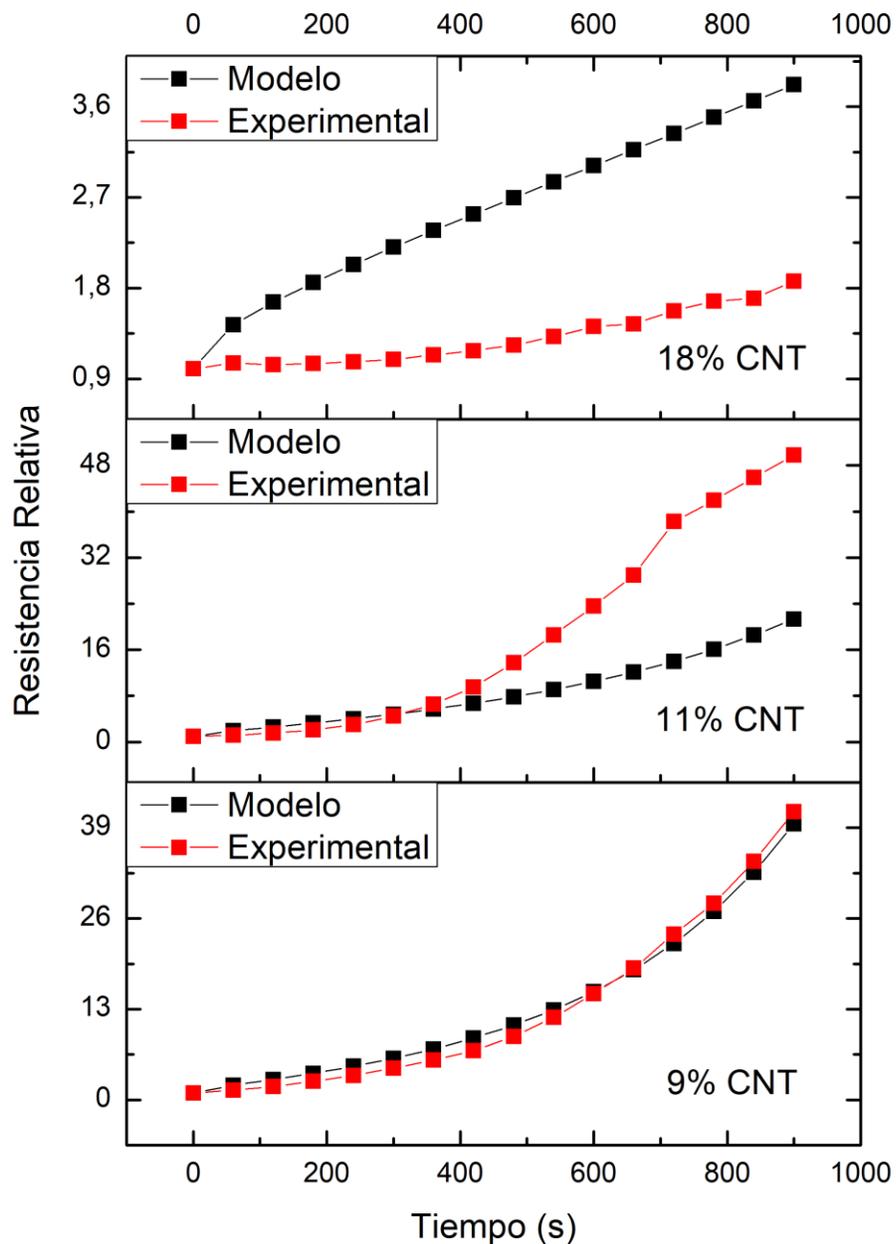


Figura 38. Curvas obtenidas a través del modelo y por datos experimentales. Solvente utilizado: n - Heptano

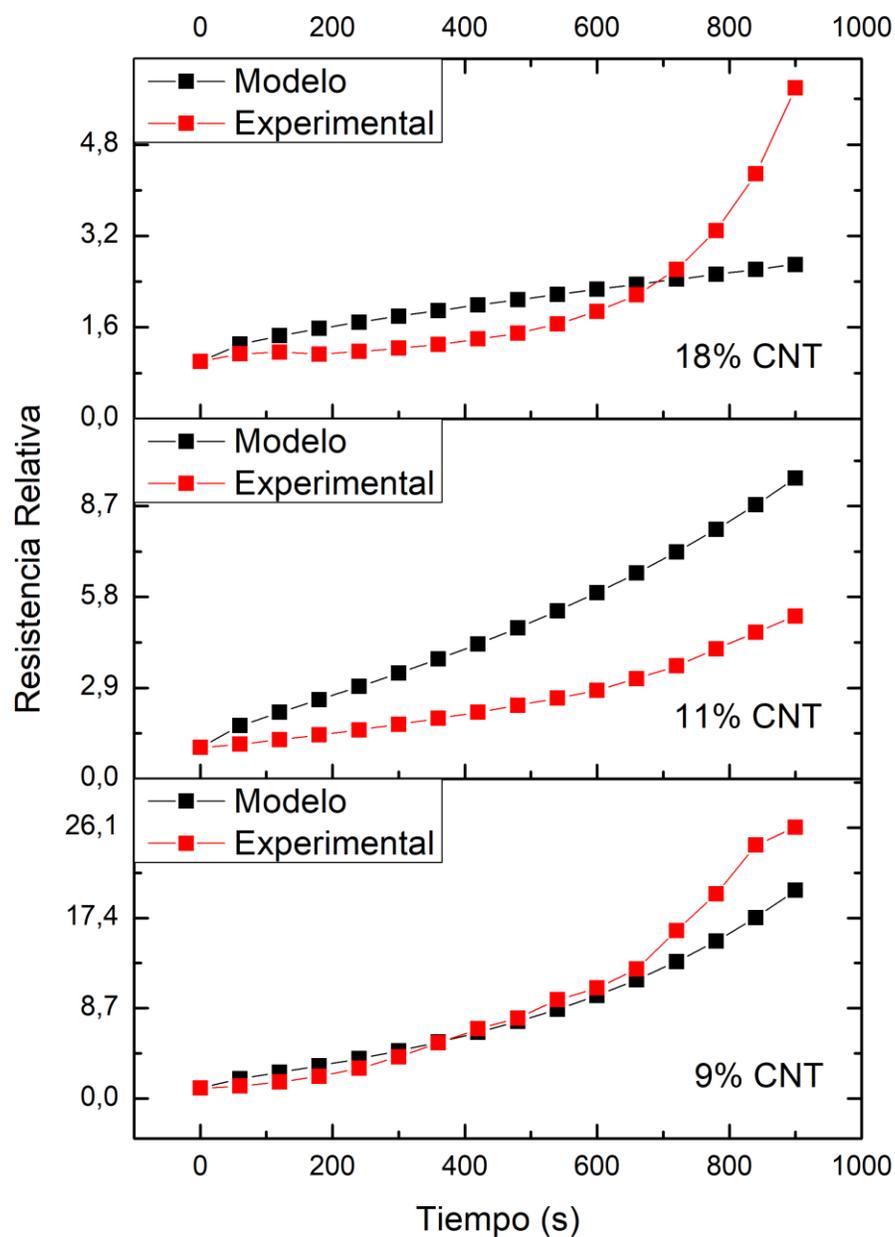


Figura 39. Curvas obtenidas a través del modelo y por datos experimentales. Solvente utilizado: Xileno.

Cabe destacar que, a pesar de las diferencias entre las curvas obtenidas, gran parte de las curvas asociadas al modelo replican el mismo comportamiento de las curvas experimentales. Se debe destacar la similitud entre las curvas experimentales y las obtenidas por el modelo para las muestras de ENGAGE® con 9% en peso de MWCNT, mientras que las muestras de 11 y 18% muestran

mayores diferencias para ambos solventes probados. Esto se logra explicar por medio del modelo de ley de potencia, el cual se aplica para concentraciones de relleno cercanos al umbral de percolación [45], por lo que, en la medida que el contenido de nanotubos de carbono se aleja del umbral de percolación, más debería divergir.

Por otro lado, al comparar los valores de las resistencias relativas obtenidas a los 15 minutos a través del modelo, estos presentan una disminución en la medida que aumenta el contenido de nanotubos de carbono. Esto se condice con el efecto del solvente en la conductividad eléctrica de los nanocompuestos, donde a mayor concentración de relleno, menor es la variación en las propiedades eléctricas del material.

La diferencia entre el modelo propuesto y los resultados experimentales se deben a los supuestos que se hicieron para la confección del modelo matemático. En primer lugar, el modelo de ley de potencia para definir el comportamiento de las nanopartículas respecto a la percolación eléctrica no es el más indicado, debido a que supone que las nanopartículas se encuentran en contacto. Esto normalmente no ocurre en los nanocompuestos poliméricos, debido a que, al dispersarse las nanopartículas en la matriz, estas quedan envueltas y separadas por las cadenas poliméricas. Luego, el mecanismo preferente de conducción en estos materiales es por medio del efecto túnel, donde no se requiere que las partículas del relleno se encuentren en contacto. Sin embargo, hay una alta dependencia al efecto que tiene la distancia entre las nanopartículas que participan del fenómeno de percolación [30]. Por otro lado, existe afinidad entre los solventes utilizados y el polímero, en este caso, ENGAGE[®]. Luego, al interactuar entre sí el solvente y el polímero, el volumen total no necesariamente será equivalente a la suma del volumen del solvente más el volumen del polímero. Wu et al [59] reportó un estudio de la transición de volumen en hidrogeles, dado que las interacciones en un hidrogel conllevan a que el cálculo de su volumen no sea un proceso trivial ni directo, debido a los efectos que tienen las interacciones químicas, hidrofílicas, hidrofóbicas y electrostáticas, y la deformación mecánica. Este mismo tipo de fenómenos se presentan cuando se expone a los nanocompuestos a los solventes orgánicos.

CAPÍTULO VI. CONCLUSIONES

Se logran llevar a cabo pruebas de difusión y cinética para comparar el efecto de la cristalinidad de dos polímeros distintos: PEBDL y ENGAGE[®]. A partir de la técnica DSC, se obtiene que el PEBDL presenta un porcentaje de cristalinidad de 37,2%, mientras que el ENGAGE[®] presenta un 1,7%. Se concluye que el grado de cristalinidad afecta el comportamiento difusivo de un solvente en un polímero. Entre más amorfo es el polímero, mayor será la difusión del solvente dentro de él.

El umbral de percolación de los nanocompuestos de ENGAGE[®]/MWCNT está en torno al 6,4% en peso de relleno. El valor del índice crítico de conductividad fue 2,5. Se escogieron las muestras con 9, 11 y 18% en peso de MWCNT para ser estudiadas. La concentración de nanotubos afecta la sensibilidad del nanocompuesto al exponerlo a un solvente orgánico y la difusión de este último. Las muestras presentaron mayor sensibilidad ante el *n* – heptano, seguida por el xileno, y la acetona. Existe una competencia de afinidad entre la matriz polimérica y el relleno respecto al solvente. Si el solvente es más afín a la matriz, este tenderá a difundir a través del polímero por medio del volumen libre. Si el solvente es más afín al relleno, el efecto de la tortuosidad de intensifica, disminuyendo los coeficientes de difusión al aumentar el contenido de soluto en la matriz polimérica.

Al comparar el comportamiento difusivo de solventes en dos nanocompuestos diferentes, siendo estos ENGAGE[®]/MWCNT y ENGAGE[®]/TrGO, se observa que la afinidad del relleno con la matriz polimérica definirá el comportamiento difusivo de un solvente a través de un nanocompuesto. A mayor afinidad polímero/relleno, más difícil es la difusión de un solvente en un polímero, y viceversa.

Se observa un aumento en la resistencia relativa del nanocompuesto al ser expuesto a solventes orgánicos. Las muestras de ENGAGE[®]/MWCNT con 9 y 11% mostraron diferencias en el comportamiento eléctrico observado en el xileno, manteniendo el comportamiento del *n* – heptano y la acetona. Por otro lado, las muestras de ENGAGE[®]/MWCNT con 18% en peso de relleno demostraron la menor variación en sus respuestas eléctricas con los tres solventes estudiados.

El parámetro de Flory – Huggins permite predecir la afinidad entre un polímero y un solvente de forma parcial. Es posible complementar la información observando el coeficiente de difusión y los parámetros cinéticos, *K* y *n*. El parámetro cinético *K* integra la información de afinidad del solvente con el nanocompuesto. El parámetro cinético *n* entrega información del mecanismo de difusión, lo que permite dilucidar el efecto que tiene la concentración de MWCNT en el comportamiento de la matriz polimérica al ser expuesta a un solvente.

El material que obtuvo mejor desempeño en su comportamiento eléctrico fue e ENGAGE[®]/MWCNT con 9% en peso de relleno. Presentó un comportamiento más estable, teniendo menores desviaciones en los puntos obtenidos en comparación a la muestra con 11% de MWCNT. Además, manifestó la mayor sensibilidad eléctrica ante los tres solventes en comparación a los otros dos nanocompuestos probados.

Respecto al modelo matemático propuesto, se concluye que el modelo es capaz de replicar el comportamiento de la variación de resistencia eléctrica para el menor contenido en MWCNT. El modelo es capaz de predecir que, a menor contenido de relleno, mayor es el efecto que tiene el solvente orgánico en la red percolada.

A modo de conclusiones generales, es posible comprender los fenómenos que afectan las propiedades eléctricas de un CPC al ser expuesto a un solvente orgánico a través del estudio del comportamiento difusivo de este último, ya sea a través del coeficiente de difusión como a través de los parámetros cinéticos que caracterizan el movimiento de un solvente a través de un nanocompósito.

Los nanocompósitos de ENGAGE[®]/MWCNT presentan las características necesarias para poder ser utilizados como sensores de solventes orgánicos, dada su sensibilidad ante la presencia de estas sustancias, lo que se respalda por su comportamiento difusivo.

BIBLIOGRAFÍA

- [1] Asociación Chilena de Seguridad. Guía para el control y prevención de la contaminación industrial. Santiago. 2001.
- [2] ZION Market Research. 2018. Solvents Market To Elevate Around USD 33.0 Billion By 2022 [en línea]. <<https://www.zionmarketresearch.com/news/global-industrial-solvents-market>> [Consulta: 08 de noviembre, 2018]
- [3] Ministerio del Medio Ambiente. 2018. Registro de Emisiones y Transferencias de Contaminantes RETC [en línea]. < <http://www.retc.cl/datos-retc/>> [Consulta: 30 de julio, 2018]
- [4] Boyes, W. 2009. Chapter 18 - Chemicals: Solvents1. En: Wexler, P., Gilbert, S., Hakkinen, P., Mohapatra, A., Information Resources in Toxicology. Fourth Edition. USA. Academic Press. pp. 167 – 173.
- [5] Aminoff, M. 2014. Neurotoxin Exposure in the Workplace. Aminoff's Neurology and General Medicine. Fifth Edition. pp. 737 – 751.
- [6] Krebsz, M, T Pasinszki, T T Tung, and D Losic. 2017. 14 - Development of Vapor/Gas Sensors From Biopolymer Composites. Biopolymer Composites in Electronics. Elsevier Inc.
- [7] He, Qiyuan, Shixin Wu, Zongyou Yin, and Hua Zhang. 2012. Graphene-based electronic sensors. *Chemical Science* 3 (6). pp. 1764 – 1772.
- [8] Wu, X., Lu, C., Han, Y., Zhou, Z., Yuan, G., Zhang, X. (2016). Cellulose nanowhisker modulated 3D hierarchical conductive structure of carbon black/natural rubber nanocomposites for liquid and strain sensing application. *Composites Science and Technology*, 124, 44-51.
- [9] Villmow, T., Pegel, S., John, A., Rentenberger, R., Pötschke, P. 2011. Liquid sensing: smart polymer/CNT composites. *Materials Today*, 14 (7-8). pp. 340 – 345.
- [10] Wang, N., Xu, Z., Qu, Y., Zheng, G., Dai, K., Liu, C., Shen, C. (2016). Liquid-sensing behaviors of carbon black/polyamide 6/high-density polyethylene composite containing ultrafine conductive electrospun fibrous network. *Colloid and Polymer Science*, 294(8), 1343-1350.
- [11] Villmow, T., John, A., Pötschke, P., Heinrich, G. 2012. Polymer/carbon nanotube composites for liquid sensing: selectivity against different solvents. *Polymer*, 53(14). pp. 2908 – 2918.

- [12] Kobashi, K., Villmow, T., Andres, T., Pötschke, P. 2008. Liquid sensing of melt-processed poly (lactic acid)/multi-walled carbon nanotube composite films. *Sensors and Actuators B: Chemical*, 134(2). pp. 787 – 795.
- [13] Kochmann, S., Hirsch, T., Wolfbeis, O. 2012. Graphenes in chemical sensors and biosensors. *Trends in Analytical Chemistry* 39: 87 – 113.
- [14] Geim, A., Novoselov, K. 2007. The rise of graphene. *Nat. Mater.*6: 183 – 191.
- [15] Singh, V., Joung D., Zhai, L., Das, S., Khondaker, S., Seal, S. 2011. Graphene based materials: Past, present and future. *Progress in Materials Science* 56 (8). pp. 1178 – 1271.
- [16] Compton, O., Nguyen, S. n.d. Graphene Oxide, Highly Reduced Graphene Oxide, and Graphene: Versatile Building Blocks for Carbon-Based Materials ** 6 (6). pp. 711 – 723.
- [17] Jung, I., Dikin, D., Park, S., Cai, W., Mielke, S., Ruoff, R. 2008. Effect of Water Vapor on Electrical Properties of Individual Reduced Graphene Oxide Sheets. *The Journal of Physical Chemistry C* 112 (51). pp. 20264 – 20268.
- [18] Sudibya, H., Y He, Q., Zhang, H., Chen, P. 2011. Electrical detection of metal ions using field-effect transistors based on micropatterned reduced graphene oxide films. *ACS Nano* 5 (3). pp. 1990 – 1994.
- [19] Karaduman, Irmak, Engin Er, Hüseyin Çelikkan, Nevin Erk, y Selim Acar. 2017. Room-temperature ammonia gas sensor based on reduced graphene oxide nanocomposites decorated by Ag, Au and Pt nanoparticles. *Journal of Alloys and Compounds* 722. Elsevier B.V: 569 – 578.
- [20] Allcock, H., 2008, *Materials in Nanoscience and Nanotechnology*, En: Introduction to Materials Chemistry, Hoboken, John Wiley Sons, Inc., p. 398 – 412.
- [21] Zaporotskova, I. V., Boroznina, N. P., Parkhomenko, Y. N., Kozhitov, L. V. (2016). Carbon nanotubes: sensor properties. A review. *Modern Electronic Materials* 2(4). pp. 95 – 105.
- [22] Amelia, R. P. D., Tomic, J. C., Nirode, W. F. (2014). The determination of the solubility parameter (δ) and the Mark-Houwink constants ($K \alpha$) of food grade Polyvinyl Acetate (PVAc). *J Polym Biopolym Phys Chem*, 2(4), 67-72.
- [23] Blanks, R. 1977. *Thermodynamics of Polymer Solutions*, *Polymer-Plastics Technology and Engineering*, 8: 1, 13-33

[24] Chao, K., Wang, P., Wang, Y. 2007. Diffusion and solubility coefficients determined by permeation and immersion experiments for organic solvents in HDPE geomembrane. *Journal of Hazardous Materials* 142: 227 – 235.

[25] Karimi, M. (2011). Diffusion in polymer solids and solutions. In *Mass transfer in chemical engineering processes*. InTech.

[26] Aminabhavi, T. M., Naik, H. G. 1999. Sorption/desorption, diffusion, permeation and swelling of high density polyethylene geomembrane in the presence of hazardous organic liquids. *Journal of hazardous materials*, 64(3): 251 – 262.

[27] Joseph, A., Mathai, A. E., Thomas, S. (2003). Sorption and diffusion of methyl substituted benzenes through cross-linked nitrile rubber/poly (ethylene co-vinyl acetate) blend membranes. *Journal of membrane science*, 220(1-2): 13 – 30.

[28] Preda, F. M., Alegría, A., Bocahut, A., Fillot, L. A., Long, D. R., Sotta, P. (2015). Investigation of water diffusion mechanisms in relation to polymer relaxations in polyamides. *Macromolecules*, 48(16), 5730-5741.

[29] Swamy, B. K. (2003). Sorption and diffusion of chlorinated aliphatic hydrocarbon penetrants into diol chain extended polyurethane membranes. *Journal of hazardous materials*, 99(2), 177-190.

[30] Garzón, C., 2014, Desarrollo de materiales compuestos de polipropileno y nanoestructuras de carbono. Tesis para optar al grado de doctor en ciencias de la ingeniería, mención ciencia de los materiales. Santiago, Chile. Universidad de Chile, Facultad de Ciencias Físicas y Matemáticas: 1-28.

[31] Zhang, Q., Rastogi, S., Chen, D., Lippits, D., Lemstra, P. J. 2006. Low percolation threshold in single-walled carbon nanotube/high density polyethylene composites prepared by melt processing technique. *Carbon*, 44(4): 778 – 785.

[32] Bauhofer, W., Kovacs, J. Z. 2009. A review and analysis of electrical percolation in carbon nanotube polymer composites. *Composites Science and Technology*, 69(10): 1486 – 1498.

[33] Pötschke, P., Andres, T., Villmow, T., Pegel, S., Brünig, H., Kobashi, K., Häußler, L. (2010). Liquid sensing properties of fibres prepared by melt spinning from poly (lactic acid) containing multi-walled carbon nanotubes. *Composites Science and Technology*, 70(2), 343-349.

[34] Nielsen, L. E. (1967). Models for the permeability of filled polymer systems. *Journal of Macromolecular Science—Chemistry*, 1(5), 929-942.

- [35] Thomas, S., Joseph, K., Malhotra, S. K., Goda, K., Sreekala, M. S. (Eds.). (2012). *Polymer Composites, Nanocomposites* (Vol. 2). John Wiley Sons, 192.
- [36] Bharadwaj, R. K. (2001). Modeling the barrier properties of polymer-layered silicate nanocomposites. *Macromolecules*, 34(26), 9189-9192.
- [37] Hashemifard, S. A., Ismail, A. F., Matsuura, T. (2010). Prediction of gas permeability in mixed matrix membranes using theoretical models. *Journal of Membrane Science*, 347(1-2), 53-61.
- [38] Marquez, A., Uribe, J., Cruz, R. 1997. Conductivity variation induced by solvent swelling of an elastomer-carbon black-graphite composite. *Journal of applied polymer science*, 66(12). pp. 2221 – 2232.
- [39] Pötschke, P., Andres, T., Villmow, T., Pegel, S., Brüning, H., Kobashi, K., Häussler, L. (2010). Liquid sensing properties of fibres prepared by melt spinning from poly (lactic acid) containing multi-walled carbon nanotubes. *Composites Science and Technology*, 70(2), 343-349.
- [40] Villmow, T., Pegel, S., Pötschke, P., Heinrich, G. (2011). Polymer/carbon nanotube composites for liquid sensing: model for electrical response characteristics. *Polymer*, 52(10), 2276-2285.
- [41] Nayak, N. C., D. K. Tripathy. 2002. Morphology and Physical Properties of Closed Cell Microcellular Ethylene – Octene Copolymer : Effect of Precipitated Silica Filler and Blowing Agent. *Journal of Applied Polymer Science* 83: 357 – 366.
- [42] Svoboda, Petr, Rajesh Theravalappil, Dagmar Svobodova, Pavel Mokrejs, Karel Kolomaznik, Keisuke Mori, Toshiaki Ougizawa, Takashi Inoue. 2010. Elastic properties of polypropylene / ethylene – octene copolymer blends. *Polymer Testing* 29 (6). pp. 742 – 748.
- [43] Theravalappil, R., Svoboda, P., Vilcakova, J., Poongavalappil, S., Slobodian, P., Svobodová, D. (2014). A comparative study on the electrical, thermal and mechanical properties of ethylene-octene copolymer based composites with carbon fillers. *Materials Design*, 60, 458-467.
- [44] Vasileiou, A. A., Kontopoulou, M., Gui, H., Docoslis, A. (2015). Correlation between the length reduction of carbon nanotubes and the electrical percolation threshold of melt compounded polyolefin composites. *ACS applied materials interfaces*, 7(3), 1624-1631.
- [45] Palza, H., Garzon, C., Rojas, M. (2016). Elastomeric ethylene copolymers with carbon nanostructures having tailored strain sensor behavior and their interpretation based on the excluded volume theory. *Polymer International*, 65(12), 1441-1448.

- [46] Hummers, W., Offeman, R., 1958. Preparation of Graphitic Oxide. *Journal of Chemical Engineering Data* 5 (4). pp. 453 – 455.
- [47] Kontopoulou, M., Wang, W., Gopakumar, T. G., Cheung, C. (2003). Effect of composition and comonomer type on the rheology, morphology and properties of ethylene- α -olefin copolymer/polypropylene blends. *Polymer*, 44(24), 7495-7504.
- [48] Smallwood, I. (2012). *Handbook of organic solvent properties*. Butterworth-Heinemann.
- [49] Hansen, C. M. (2002). *Hansen solubility parameters: a user's handbook*. CRC press.
- [50] Lee, K., Lim, H. J., Yang, S. J., Kim, Y. S., Park, C. R. (2013). Determination of solubility parameters of single-walled and double-walled carbon nanotubes using a finite-length model. *Rsc Advances*, 3(14), 4814-4820.
- [51] Hernandez, Y., Lotya, M., Rickard, D., Bergin, S. D., Coleman, J. N. (2009). Measurement of multicomponent solubility parameters for graphene facilitates solvent discovery. *Langmuir*, 26(5), 3208-3213.
- [52] Menke, T. J., Funke, Z., Maier, R. D., Kressler, J. (2000). Surface tension measurements on ethene–butene random copolymers and different polypropylenes. *Macromolecules*, 33(16), 6120-6125.
- [53] Ham, H. T., Choi, Y. S., Chung, I. J. (2005). An explanation of dispersion states of single-walled carbon nanotubes in solvents and aqueous surfactant solutions using solubility parameters. *Journal of Colloid and Interface Science*, 286(1), 216-223.
- [54] Lue, S. J., Lee, D. T., Chen, J. Y., Chiu, C. H., Hu, C. C., Jean, Y. C., Lai, J. Y. (2008). Diffusivity enhancement of water vapor in poly (vinyl alcohol)–fumed silica nano-composite membranes: correlation with polymer crystallinity and free-volume properties. *Journal of Membrane Science*, 325(2), 831-839.
- [55] Hedenqvist, M., Angelstok, A., Edsberg, L., Larsson, P. T., Gedde, U. W. (1996). Diffusion of small-molecule penetrants in polyethylene: free volume and morphology. *Polymer*, 37(14), 2887-2902.
- [56] Huang, H. D., Ren, P. G., Chen, J., Zhang, W. Q., Ji, X., Li, Z. M. (2012). High barrier graphene oxide nanosheet/poly (vinyl alcohol) nanocomposite films. *Journal of Membrane Science*, 409, 156-163.

[57] Tan, B., & Thomas, N. L. (2016). A review of the water barrier properties of polymer/clay and polymer/graphene nanocomposites. *Journal of Membrane Science*, 514, 595-612.

[58] Kuila, T., Bose, S., Mishra, A. K., Khanra, P., Kim, N. H., Lee, J. H. (2012). Chemical functionalization of graphene and its applications. *Progress in Materials Science*, 57(7), 1061-1105.

[59] Wu, S., Li, H., Chen, J. P., Lam, K. Y. (2004). Modeling investigation of hydrogel volume transition. *Macromolecular theory and simulations*, 13(1), 13-29.

ANEXOS

ANEXO A: ANÁLISIS DE CRISTALINIDAD DE PEBDL Y ENGAGE® POR CALORIMETRÍA DIFERENCIAL DE BARRIDO (DSC)

Para conocer la cristalinidad del PEBDL y del ENGAGE®, después de haber sido expuestos a la metodología de mezclado en fundido utilizando un mezclador discontinuo, se llevó a cabo un análisis por medio de calorimetría diferencial de barrido (DSC por sus siglas en inglés). Para ambas muestras se realizó un ciclo de calentamiento/enfriamiento/calentamiento, desde los 25 °C hasta los 200 °C, con una rampa de calentamiento de 10 °C/min en una atmósfera inerte de nitrógeno. El resultado obtenido para el ENGAGE® se presenta en la Figura 40, mientras que para el PEBDL se presenta en la Figura 41:

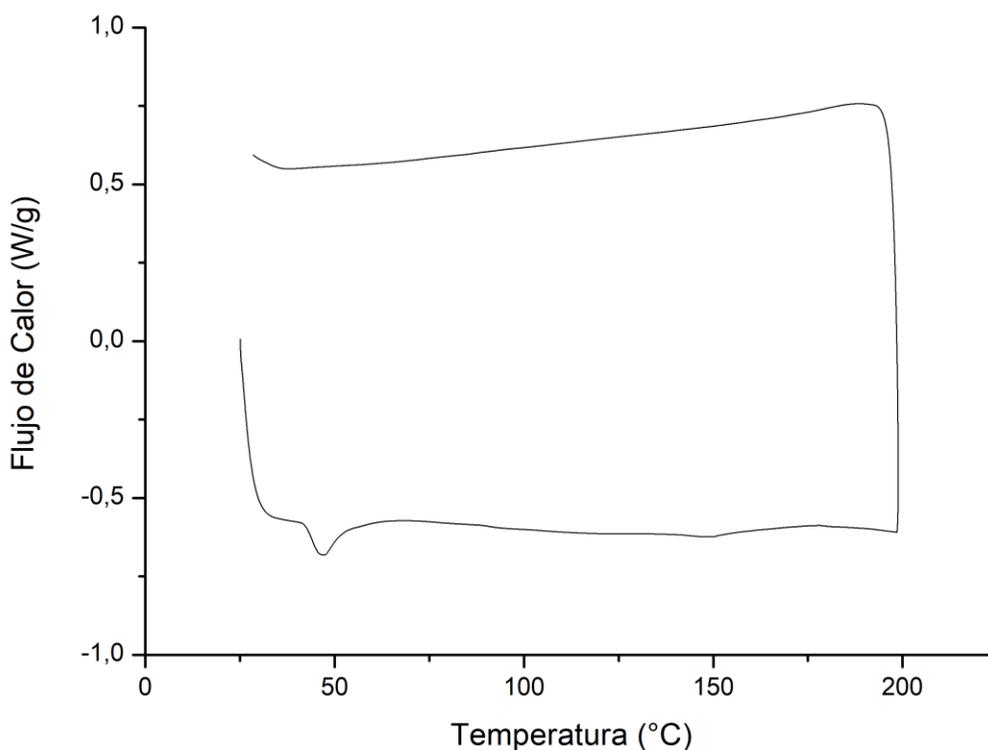


Figura 40. DSC de ENGAGE® blanco.

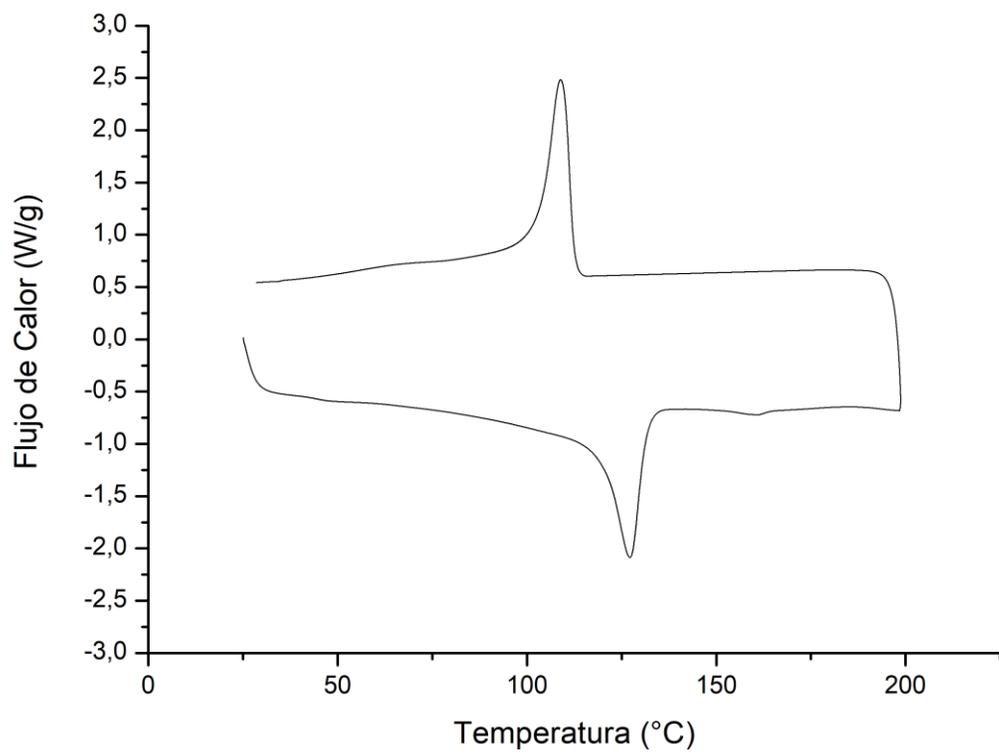


Figura 41. DSC de PEBDL blanco.