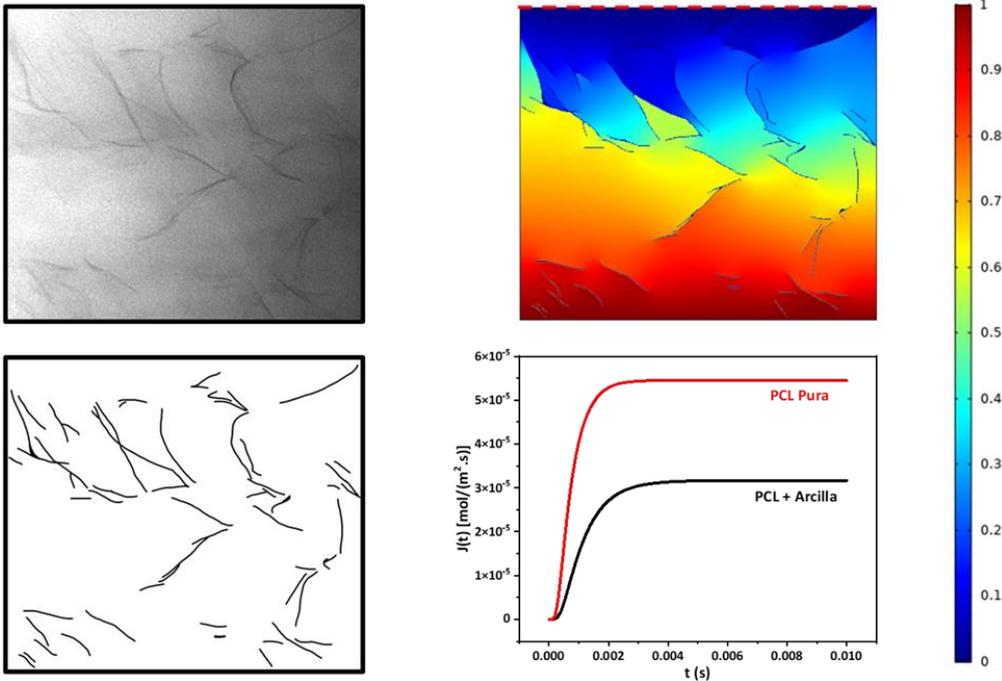




Universidad Nacional de Mar del Plata  
Facultad de Ingeniería  
Departamento de Ingeniería en Materiales

# Desarrollo y aplicación de modelos de permeabilidad y difusión en nanocompuestos poliméricos

Demoor Rodrigo



Tesis presentada para optar por el grado académico de  
Doctor en Ciencia de Materiales.



División Ciencia e Ingeniería de Polímeros, INTEMA-CONICET, Mar del Plata.  
Dirigida por Juan Pablo Tomba y codirigida por Vera Alejandra Alvarez.  
Mayo 2024.

# Índice

Índice .....	i
Agradecimientos .....	vi
Resumen .....	vii
Abstract.....	ix
0 Anexo.....	xi
0.1 Polímeros .....	xii
0.1.1 Poli dimetil siloxano (PDMS) .....	xii
0.1.2 Epoxi BDE.....	xiii
0.1.3 Epoxi DGEBA.....	xiv
0.1.4 Policaprolactona .....	xv
0.2 Especie penetrante.....	xv
0.3 Nanopartículas.....	xvi
0.3.1 Bentonita prístina .....	xvii
0.3.2 Bentonita modificada.....	xvii
0.3.3 Grafeno.....	xviii
0.3.4 Copolímero PE-b-PEO.....	xix
0.4 Bibliografía.....	xxi
1 Introducción .....	1
1.1 Antecedentes y motivación .....	1
1.2 Objetivos .....	5
1.2.1 General.....	5
1.2.2 Específicos.....	5
1.3 Organización de la tesis .....	6
1.4 Bibliografía.....	8
2 Técnicas experimentales.....	9

2.1	Preparación de muestras .....	10
2.1.1	Muestras de PDMS .....	10
	Mezclado y curado .....	10
	Tallado de muestras: ablación láser y corte manual.....	12
	Otros.....	13
2.1.2	Matrices epoxi.....	14
	Epoxi con curado térmico .....	15
	Epoxi fotocurada.....	15
2.1.3	Membranas de PCL.....	16
	Mezclado intensivo/prensado.....	16
	Casting .....	18
2.2	Técnicas de caracterización .....	20
2.2.1	Ensayos de absorción.....	20
2.2.2	Permeabilidad.....	21
	Celda de permeabilidad .....	21
	Método con disecante .....	24
2.2.3	Microscopía Raman confocal.....	24
2.2.4	Reometría.....	29
2.2.5	Ensayos de calorimetría diferencial de barrido (DSC) .....	29
2.2.6	Termogravimetría (TGA) .....	30
2.2.7	Ensayos de difracción de rayos X (DRX).....	31
2.2.8	Espectroscopía Infrarroja por Transformada de Fourier (FTIR).....	32
2.2.9	Microscopía.....	33
	Óptica.....	33
	SEM.....	34
	TEM.....	34
2.2.10	Ensayos mecánicos .....	35
2.3	Bibliografía.....	37
3	Modelado analítico y computacional.....	38
3.1	Modelos analíticos .....	39
3.1.1	Concepto de permeabilidad y difusividad .....	39
3.1.2	Membranas con solución analítica .....	40
3.1.3	Factores geométricos relevantes en modelos analíticos.....	41

3.1.4	Modelos analíticos de reducción de permeabilidad .....	42
3.1.5	Predicción de modelos analíticos en materiales reales.....	44
	Orientación angular.....	44
	Orden angular.....	46
	Aglomeración.....	47
	Dispersidad de tamaños de obstáculos.....	48
	Dispersión bimodal.....	48
	Dispersiones Continuas .....	51
3.2	Nuevo modelo analítico .....	54
3.2.1	Diseño de muestras.....	55
3.2.2	Ajuste de datos y desarrollo de modelo.....	59
3.3	Simulaciones numéricas de casos reales .....	62
3.3.1	Simulación directa del ensayo de permeabilidad.....	62
	Procesamiento de imágenes.....	62
	Simulación .....	63
	Postprocesamiento.....	64
3.3.2	Membranas multicapa.....	65
3.4	Bibliografía.....	68
4	Técnica de medición de difusividad .....	69
4.1	Plataforma de medición.....	70
4.1.1	Membrana homogénea .....	70
4.2	Membranas con obstáculos grandes.....	75
4.2.1	Efecto local.....	75
4.3	Membranas con obstáculos pequeños .....	80
4.3.1	Efecto global.....	80
4.3.2	Comparación de modelos.....	83
4.3.3	Datos experimentales vs modelos.....	85
4.4	Bibliografía.....	87
5	Nanocompuestos amorfos con obstáculos .....	88
5.1	PDMS+Arcilla/Grafeno .....	90
5.2	Epoxi+Grafeno.....	98

5.3	Bibliografía.....	105
6	Copolímero epoxi/PE-b-PEO.....	106
6.1	Sistema epoxi+PE-PEO.....	108
6.2	Simulación directa del ensayo de permeabilidad.....	110
6.2.1	Procesamiento de imágenes.....	110
	Selección y binarización.....	110
	Caracterización de largos.....	112
6.2.2	Simulación y procesamiento de resultados.....	114
6.3	Trabajo experimental.....	119
6.4	Bibliografía.....	123
7	Efecto de las cargas sobre la cristalinidad.....	124
7.1	Polímeros semicristalinos.....	126
7.1.1	Sistema PCL+arcilla/grafeno.....	126
7.1.2	Cristalización.....	127
7.2	DSC convencional.....	129
7.3	Cristalización no isotérmica.....	132
7.3.1	Parámetros de distintos modelos para la cristalización no isotérmica.....	135
7.4	Successive Self-nucleation and Annealing (SSA).....	141
7.5	Bibliografía.....	145
8	Sistema policaprolactona/nanopartículas.....	147
8.1	PCL + nanoarcillas/grafeno.....	149
8.2	Ensayo de permeabilidad.....	149
8.2.1	Comparación mezclado intensivo vs casting.....	150
8.2.2	Permeabilidad en muestras por casting.....	152
	Resultados experimentales.....	152
	Comparación con modelos.....	153
8.3	Ensayos de caracterización complementarios.....	159
8.3.1	Difracción de rayos X y TGA.....	159

8.3.2	Ensayos de tracción .....	162
8.3.3	FTIR y Raman.....	165
8.4	Bibliografía.....	169
9	Papers .....	170
9.1	Papers publicados .....	170
9.2	Papers en revisión.....	170
9.3	Papers en desarrollo .....	170
10	Conclusiones y trabajo futuro.....	172
10.1	Conclusiones generales.....	172
10.2	Trabajos futuros.....	176

## **Agradecimientos**

Debo expresar mi más sinceros agradecimientos a las siguientes personas e instituciones:

En primer lugar a mi familia que me acompañó durante todo este largo proceso.

A Pablo Tomba, Javier Pérez, Leo Silva y José Carella, con quienes compartí grupo de trabajo (Ciencia e ingeniería de polímeros, CEIP) y me ayudaron incondicionalmente con todo lo que necesité durante estos años.

A Andrés Torres, Leandro Ludueña y Vera Alvarez del grupo Materiales compuestos de matriz polimérica, con quienes hice gran parte del trabajo experimental y me facilitaron los materiales y el conocimiento para llevar a cabo mi trabajo.

A Adrián Cisilino que me compartió su vasto conocimiento en simulaciones computacionales y me facilitó su cluster de cálculo, lo cual me permitió realizar todas las simulaciones necesarias para el desarrollo de esta tesis.

A Walter Schroeder y Ruth Schmarsow por compartirme su material el cual fue fundamental para simular y entender sistemas con zonas de difusión distintas a la matriz polimérica.

A Valentín Guarepi del Centro de Investigaciones ópticas de La Plata (CIOP), quien operó el láser de femtosegundos utilizado para tallar obstáculos en muestras de PDMS, sin las cuales uno de los objetivo principales de esta tesis no se habrían cumplido.

A María Julia Yañez del Laboratorio de microscopia electrónica de Bahía Blanca, quien me proveyó de imágenes TEM fundamentales para realizar muchas simulaciones.

A Carolina Leimgruber de la Facultad de Ciencias médicas de la Universidad Nacional de Córdoba, quien siendo especialista en cortar muestras biológicas en frío aceptó el desafío de intentar cortar muestras plásticas.

A las siguientes instituciones por el soporte financiero: CONICET (Consejo Nacional de Investigaciones Científicas y Técnicas) a través de la beca de doctorado. Al INTEMA (Instituto de Investigaciones en Ciencia y Tecnología de Materiales) por la disponibilidad de equipamiento para la realización de ensayos y a la UNMdP (Universidad Nacional de Mar del Plata).

## Resumen

El control de las propiedades de barrera en matrices poliméricas es fundamental en aplicaciones de envasado y almacenamiento de alimentos y otros compuestos orgánicos. Si bien estos poseen varias ventajas como bajo costo y facilidad de procesamiento, tienen como desventaja una alta permeabilidad a gases que podrían descomponer o dañar los productos almacenados. Esta tesis buscará abordar esta problemática utilizando partículas esbeltas que actúen como obstáculo a la difusión.

Luego de la presentación de las técnicas experimentales utilizadas, el trabajo comienza con un análisis de la permeabilidad de moléculas a través de una membrana y las expresiones matemáticas que la gobiernan. Este análisis conduce a la presentación de modelos analíticos que predicen la reducción de permeabilidad de un material teniendo en cuenta la geometría, el orden y la orientación de las partículas que actúan como obstáculos. Se muestran los primeros y más simples modelos y finalmente uno desarrollado por el grupo, que mantiene esta simpleza pero se mejora su precisión a partir de simulaciones que la calibran. Por último, a partir de nuevas simulaciones se modifica este modelo para que tenga en cuenta fenómenos que ocurren en materiales reales como la polidispersidad de tamaños y la presencia de zonas de difusión más rápida que la matriz.

A continuación se realizan ensayos de difusión y se evalúan los cambios de permeabilidad en distintos sistemas. En primer lugar se utiliza un sistema matriz/especie penetrante de polidimetilsiloxano/1-hexadecanol, donde los obstáculos son huecos tallados con precisión micrométrica. Esto permite estudiar el comportamiento de la especie penetrante en las cercanías de los obstáculos, evaluar como distintas geometrías afectan al flujo y validar el modelo con todas sus modificaciones de forma experimental.

Posteriormente se seleccionan matrices poliméricas y se le agregan partículas esbeltas, como arcillas o grafeno, para evaluar su comportamiento como barreras a la difusión. Inicialmente se utilizan matrices amorfas, ya que en los polímeros semicristalinos los cristales actúan como obstáculos junto con las cargas, y se quiere estudiar el comportamiento de dichas partículas aisladas. A la matriz anterior se agregan arcillas y grafeno, manteniendo la especie penetrante. Con

estos ensayos se estudia cómo se comportan estas partículas, encontrándose que en materiales reales la aglomeración de cargas es un fenómeno muy común que provoca una sobreestimación de las propiedades de barrera si esto no se tiene en cuenta en los modelos. Luego se utiliza una matriz epoxi cargada con grafeno, en la cual se encontró que el agregado de partículas aumenta la permeabilidad. Estos resultados permiten evaluar una de las modificaciones del modelo utilizado, al cual se le agregó un factor que tiene en cuenta zonas de difusión acelerada que eventualmente aumentan la permeabilidad. Por último, se utiliza una matriz epoxi con un copolímero en bloque de PE-b-PEO que actúa como obstáculo. Este obstáculo tiene la particularidad que el PE actúa como barrera y el PEO se acomoda alrededor de este formando una zona con propiedades difusivas distintas a la matriz. Esto permite validar tanto experimental como computacionalmente (mediante simulaciones) la modificación antes mencionada.

Para concluir se utiliza Policaprolactona (PCL) y se la carga con arcillas y grafeno. Esta matriz es semicristalina y biodegradable, y se está intentando utilizarla en remplazo de otras más comunes como el polietileno o el polietilentereftalato. Como los cristales actúan como obstáculos en conjunto con las cargas, en primer lugar se estudia como el agregado de estas modifica su tamaño, distribución y/o cantidad. Se observa que en general estas partículas actúan como agente nucleante, aumentando la cantidad de cristales y modificando su distribución. Por último se evalúa como estos fenómenos modifican la permeabilidad y otras propiedades de la PCL. Se encuentra una mejora de las propiedades de barrera producto de la contribución de ambos obstáculos (carga y cristales), donde los modelos analíticos incluso con nuevas modificaciones no predicen el comportamiento observado. Por ello el trabajo finaliza con ensayos de difracción que buscan información de las interacciones entre la carga y la matriz, que puedan explicar dichos resultados.

## **Abstract**

The control of barrier properties in polymer matrices is essential in packaging and storage applications for food and other organic compounds. While these materials offer several advantages such as low cost and ease of processing, they are disadvantaged by high gas permeability, which could decompose or damage the stored products. This thesis aims to address this issue by using slender particles that act as diffusion barriers.

After presenting the experimental techniques, the work begins with an analysis of the permeability of molecules through a membrane and the mathematical expressions that govern it. This analysis leads to the presentation of analytical models that predict the reduction of a material's permeability by considering the geometry, order, and orientation of the particles acting as barriers. The initial and simplest models are presented, and finally, a model developed by the group, which maintains this simplicity but improves its accuracy through simulations that calibrate it. Subsequently, this model is modified through new simulations to account for phenomena occurring in real materials, such as size polydispersity and the presence of faster diffusion zones than the matrix.

Next, diffusion tests are conducted, and permeability changes in different systems are evaluated. Firstly, a matrix/penetrant species system of polydimethylsiloxane/1-hexadecanol is selected, where the obstacles are micrometrically precise carved voids. This allows for the study of the penetrant species' behavior in the vicinity of the obstacles, evaluating how different geometries affect the flow, and experimentally validating the model with all its modifications.

Subsequently, polymer matrices are selected, and slender particles such as clays or graphene are added to evaluate their behavior as diffusion barriers. Initially, amorphous matrices are used since, in semicrystalline polymers, the crystals act as barriers along with the fillers, and the behavior of these isolated particles needs to be studied. Clays and graphene are added to the previous matrix while maintaining the same penetrant species. These tests study how these particles behave, finding that in real materials, filler agglomeration is a very common phenomenon that causes an overestimation of the barrier properties if not considered in the models. Then, an epoxy matrix loaded with graphene is used, where the addition of particles was found to increase

permeability. These results allow for the evaluation of one of the model's modifications, which added a factor to account for accelerated diffusion zones that eventually increase permeability. Finally, an epoxy matrix with a PE-b-PEO block copolymer acting as a barrier is used. This obstacle has the peculiarity that the PE acts as a barrier and the PEO accommodates around it, forming a zone with different diffusive properties than the matrix. This allowed for the experimental and computational validation (through simulations) of the modification.

To conclude, polycaprolactone (PCL) is used and loaded with clays and graphene. This matrix is semicrystalline and biodegradable, and efforts are being made to use it as a replacement for more common ones like polyethylene or polyethylene terephthalate. Since the crystals act as barriers along with the fillers, the first step is to study how the addition of these modifies their size, distribution, and/or quantity. It is observed that, in general, these particles act as nucleating agents, increasing the number of crystals and modifying their distribution. Finally, it is evaluated how these phenomena modify the permeability and other properties of the PCL. An improvement in barrier properties was found due to the contribution of both obstacles (filler and crystals), where the analytical models even with new modifications do not predict the observed behavior. Therefore, the work concludes with diffraction tests that seek information on the interactions between the filler and the matrix, which may explain these results.

# 0

---

## *Anexo*

---

En este anexo se detallan los materiales utilizados en los distintos experimentos. Por un lado, las distintas matrices poliméricas con su estructura correspondiente, características y propiedades que justificaron su elección. Por el otro, se presentan los nanomateriales con los cuales se buscó modificar las propiedades de barrera de los polímeros, junto con sus correspondientes propiedades y geometrías moleculares dentro y fuera de la matriz.

---

## 0.1 Polímeros

El objetivo general de este trabajo fue estudiar la permeabilidad de distintas especies penetrantes en matrices poliméricas, para luego reducirla de forma controlada agregando nanopartículas. A continuación, se presentan los polímeros y las nanopartículas utilizadas.

### 0.1.1 Poli dimetil siloxano (PDMS)

Se utilizó una silicona amorfa de baja Tg ( $\sim -100$  °C) con el objetivo de garantizar una elevada movilidad molecular a las temperaturas de trabajo. Se seleccionó una formulación comercial “Sylgard® 184 Silicone Elastomer” (Dow Corning) (1), suministrada como un kit de dos partes líquidas, como se muestra en la **Figura 0.1**. Del lado izquierdo se muestra el polímero base, mientras que el frasco más pequeño del lado derecho es el agente entrecruzante. Estos se deben mezclar en una relación de 10 a 1 respectivamente, lo cual inicia la reacción de curado. El avance de esta reacción se evidencia con un aumento gradual de la viscosidad de la mezcla, y finaliza con la gelación donde cambia de estado líquido a sólido.

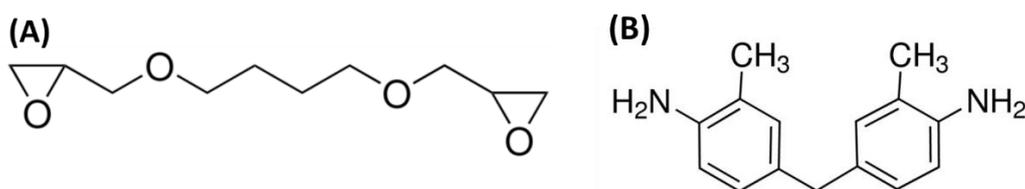


**Figura 0.1.** Componentes de la formulación comercial “Sylgard 184® Silicone Elastomer”.

Una vez entrecruzado, el PDMS es hidrófobo, por lo que los solventes acuosos no pueden penetrar el material. Sin embargo, muchos solventes orgánicos son afines al PDMS y lo penetran fácilmente aumentando su tamaño. Algunos de estos solventes no producen hinchamiento, por lo que se eligió uno de estos como especie penetrante para los ensayos futuros.

### 0.1.2 Epoxi BDE

Se utilizaron también matrices rígidas de alta Tg ( $\sim 60\text{ }^{\circ}\text{C}$ ), ya que son otro tipo de matrices amorfas y se deseaba evaluar la permeabilidad de  $\text{H}_2\text{O}$  en estas. Para ello se seleccionaron dos resinas epoxi que, si bien son hidrofóbicas, hay estudios en donde se mide la permeabilidad de  $\text{H}_2\text{O}$  a través de ellas en tiempos razonables. La primera es una resina ya utilizada en nuestro grupo (2), y consta de un monómero de BDE (1,4-butanodiol diglicidil éter) con 3DCM (4-4' diamino 3-3' dimetil dicitclohexilmetano) como agente de curado, en relación 3:1. El monómero tiene un peso equivalente de 126 g/eq y el entrecruzante 59.6 g/eq y ambas fueron adquiridas en Sigma-Aldrich. En la siguiente figura se muestran las estructuras químicas correspondientes a ambos componentes:

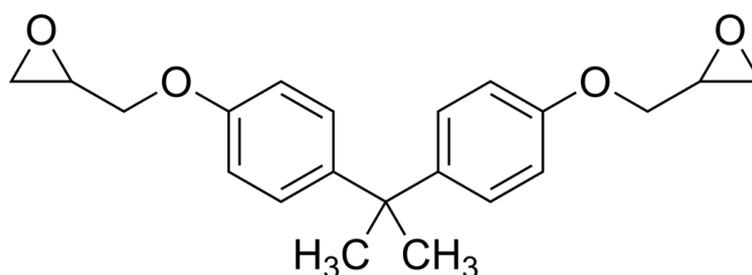


**Figura 0.2.** (A) Estructura química del BDE (B) Estructura química del 3DCM.

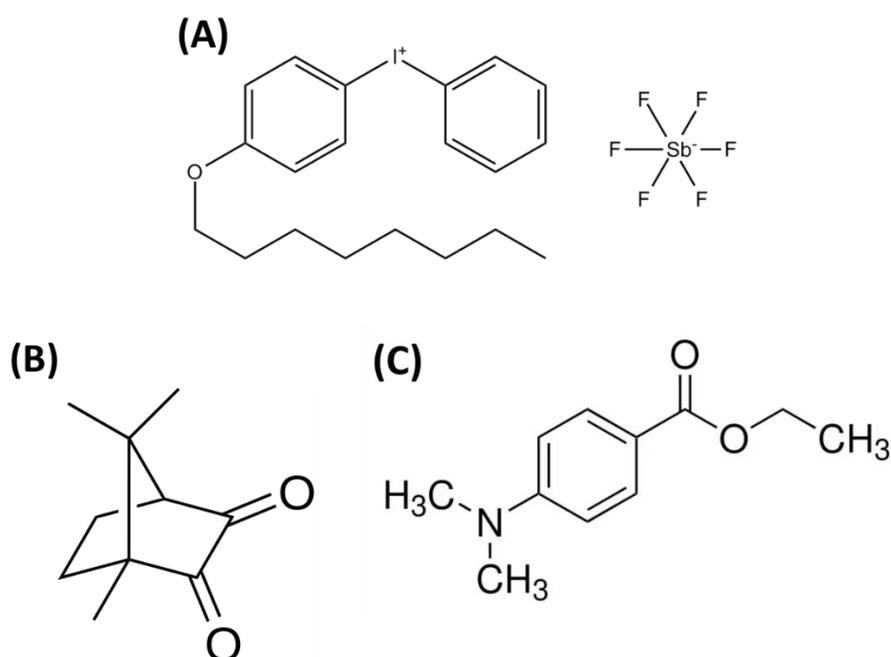
El BDE tiene 2 grupos glicidol (o epoxídicos) en los extremos en los cuales se produce la reacción de entrecruzamiento con el agente de curado. El 3DCM es el agente entrecruzante, en este caso de funcionalidad 4; es decir, a cada uno de ellos se adicionan 4 cadenas de BDE.

### 0.1.3 Epoxi DGEBA

La otra epoxi utilizada es un DGEBA (bisfenol diglicidil éter) con un peso equivalente de 174.3 g/eq, una Tg cercana a 100°C y polimerizada con un sistema de fotocurado. Como iniciador por luz visible se utilizó un sistema de tres componentes de 2 % p/p Ph<sub>2</sub>ISbF<sub>6</sub> (hexafluoroantimoniato de p-octiloxifenil fenilyodonio), 1 % p/p CQ (camforquinona) y 1 % p/p EDMAB (etil 4-dimetil amino benzoato). En la **Figura 0.3** se muestra el monómero DGEBA y en la **Figura 0.4** los tres iniciadores lumínicos:



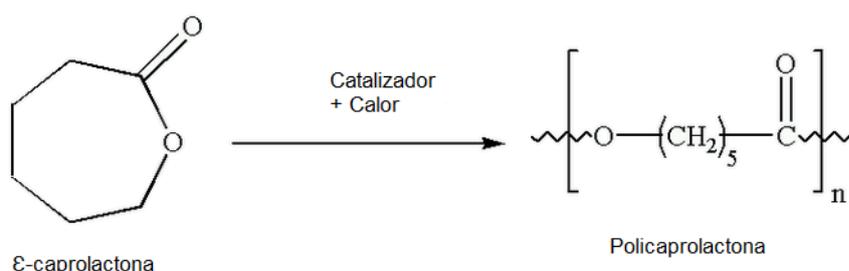
**Figura 0.3.** Monómero de DGEBA.



**Figura 0.4.** Moléculas de: (A) Ph<sub>2</sub>ISbF<sub>6</sub>. (B) CQ. (C) EDMAB.

### 0.1.4 Policaprolactona

Como matriz polimérica semicristalina se utilizó policaprolactona (PCL) Capa™ 6500 (3), la cual es un poliéster lineal biodegradable de alto peso molecular ( $M_w$  50000 g/mol), posee una  $T_g$  de  $-60$  °C, un punto de fusión de  $58$ °C y un grado de cristalinidad del 42%. Este es un polímero termoplástico biodegradable y se lo seleccionó ya que se está intentando utilizarlo en aplicaciones masivas como packaging de alimentos y embotellados, para reducir el daño medioambiental que generan los polímeros convencionales. En la **Figura 0.5** se muestra cómo se obtiene la PCL, a partir de la polimerización de la  $\epsilon$ -caprolactona.

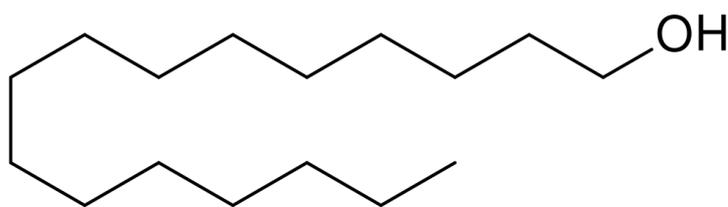


**Figura 0.5.** Polimerización de la  $\epsilon$ -caprolactona en policaprolactona.

Esta forma de polimerización es la mejor ya que al romperse el anillo de  $\epsilon$ -caprolactona no se elimina ninguna molécula pequeña o no se forma ningún producto secundario. Esto reduce la cantidad de reactores que se utilizarán en aplicaciones industriales.

## 0.2 Especie penetrante

Como especie penetrante de las resinas epoxi se utilizó simplemente agua destilada. Para la PDMS en cambio, se utilizó 1-hexadecanol (HDOL). El producto utilizado fue 1-hexadecanol ReagentPlus® 99%, suministrado por Sigma-Aldrich (4) en forma de hojuelas. En la **Figura 0.6** se muestra la estructura del HDOL:

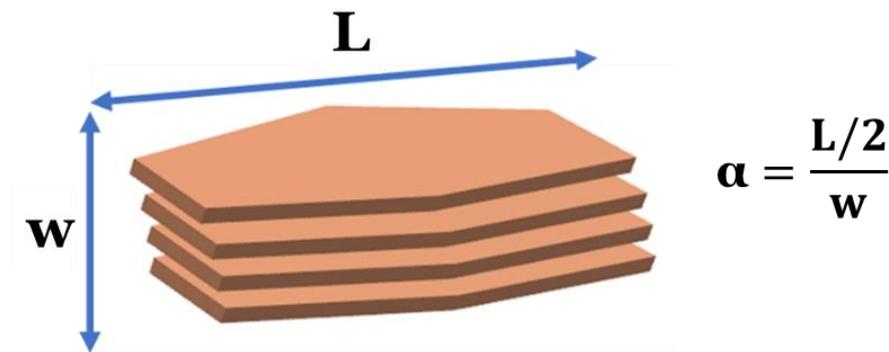


**Figura 0.6.** Estructura química del HDOL

Este alcohol cetílico es sólido a temperatura ambiente, con un punto de fusión de 50 °C y un punto de ebullición es de 345 °C. Si bien no es el único alcohol de cadena larga, se seleccionó este por su amplio rango de temperaturas en estado líquido. Esto facilitó trabajar a temperaturas más bajas, alejadas del punto de ebullición, lo que ayudó a reducir los problemas asociados con la evaporación que presentaba la otra sustancia utilizada en trabajos previos (5).

### 0.3 Nanopartículas

Con el objetivo de reducir y controlar la permeabilidad a distintas especies penetrantes, las matrices poliméricas anteriores fueron cargadas con algunas de las siguientes nanopartículas. Todas estas tienen la particularidad de ser esbeltas (una dimensión una o más órdenes de magnitud menores a las otras dos), característica fundamental para ser un buen obstáculo que mejore las propiedades de barrera. Las partículas seleccionadas, tienen forma de “copo de maíz”, donde dos de sus dimensiones son del orden del micrón y su espesor del orden del nanómetro. En la **Figura 0.7** se muestra un esquema típico de las partículas, donde L es el largo del “copo” más comúnmente medido como diámetro medio, y w es el espesor de los copos apilados.



**Figura 0.7.** Dimensiones de la nanopartícula.

### **0.3.1 Bentonita prístina**

Se utilizó una bentonita nacional Minarmco (6) con una capacidad de intercambio catiónico (CEC) de 105 mequiv/100g, un espaciado interlaminar de 1.3 nm, una densidad molecular de 2.26 g/cm<sup>3</sup>, un diámetro medio de 13.52 μm y un espesor de 8.6 nm. Esta bentonita consiste mayoritariamente de montmorillonita, contiene cuarzo como principal impureza y también tiene trazas de yeso y sepiolita (7). De aquí en adelante, se referirá a este material como bentonita sin modificar o SM.

### **0.3.2 Bentonita modificada**

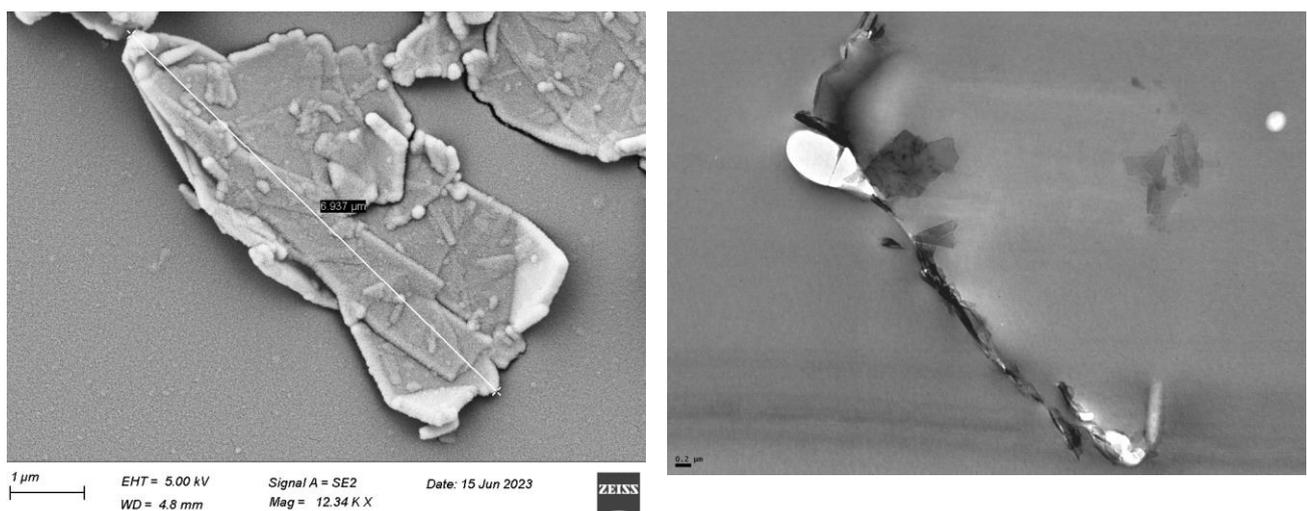
La bentonita anterior fue modificada con cloruro de benzalconio (7,8) para mejorar su afinidad con la PCL. Este producto que es de bajo costo se utiliza comúnmente como biocida y antiviral, y fue comprado en Química Bolívar (Mar del Plata, Argentina). Se llevó a cabo un tratamiento de intercambio catiónico de la bentonita con este producto para obtener una organobentonita, llamada a partir de ahora como CBK. Se dispersaron 200 g de la bentonita en 6 L de agua destilada con agitación constante durante 15 minutos en un reactor de 10 L de capacidad. Luego, la mezcla se calentó a 80 °C y se agregó la cantidad calculada de cloruro de benzalconio, correspondiente a 0.75 veces la CEC, y se permitió reaccionar durante 15 minutos con agitación

constante. La organobentonita se filtró y se lavó varias veces con agua destilada. Finalmente, el arcilla intercambiada se secó en un horno a 100 °C durante 24 horas, se molió y se tamizó (8).

Por lo tanto, el diámetro de partícula medio es el mismo, se modifica su espaciado interlaminar y su densidad molecular. Al intercambiarse los cationes por otros más voluminosos, las capas de la arcilla se separan, aumentando su espaciado interlaminar a 1.8 nm, el espesor de partícula a 12 nm y disminuyendo su densidad a 1.54 g/cm<sup>3</sup>.

### 0.3.3 Grafeno

Se utilizó un grafeno comercial Sigma-Aldrich #900409 (Saint Louis, USA), con un diámetro de partícula medio de 5 µm y una densidad molecular de 2.267 g/cm<sup>3</sup> (9). Los datos reportados son los que informa la hoja técnica citada, los cuales se verificaron con distintas técnicas. Imágenes SEM del grafeno dispersado en diclorometano y depositado sobre un portaobjeto, e imágenes TEM de la epoxi con grafeno demostraron su diámetro medio. En la **Figura 0.8 (A)** se muestra una imagen TEM de partículas de grafeno depositadas sobre un portaobjeto y en **(B)** una micrografía de una muestra de epoxi con un 1% de grafeno, donde se ve el grafeno cortado transversalmente.



**Figura 0.8. (A)** SEM de partícula de grafeno depositada sobre un portaobjetos. **(B)** Micrografía TEM de muestra epoxi con 1% de grafeno en peso.

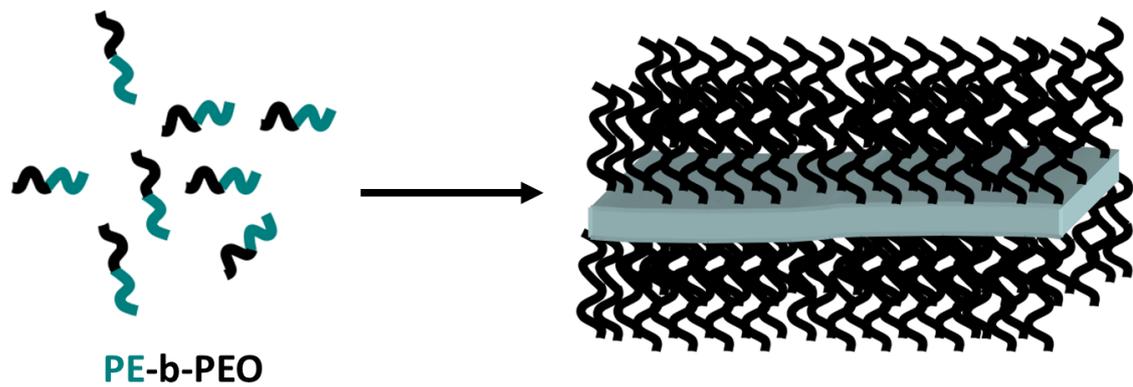
Finalmente, la **Tabla 0.1** muestra las dimensiones y las propiedades más relevantes de las nanopartículas utilizadas. La relación de aspecto fue fundamental para implementar los modelos de reducción de permeabilidad en los resultados experimentales y la densidad molecular fue utilizada para pasar de proporción en peso a fracción volumétrica.

**Tabla 0.1.** Dimensiones y densidades de las nanopartículas utilizadas.

	SM	CBK	Grafeno
<b>Diámetro medio (L) (<math>\mu\text{m}</math>)</b>	13.52	13.52	5
<b>Espesor (w) (nm)</b>	8.6	12	15
<b>Relación de aspecto</b> <b><math>[\alpha = (L/2) / W]</math></b>	786.1	563.4	166.6
<b>Densidad aparente (<math>\text{g}/\text{cm}^3</math>)</b>	0.91	0.32	0.089
<b>Densidad molecular</b> <b>(<math>\text{g}/\text{cm}^3</math>)</b>	2.26	1.54	2.267

#### 0.3.4 Copolímero PE-b-PEO

El último material utilizado como obstáculo es el copolímero en bloque compuesto por polietileno (PE) y poli óxido de etileno (PEO) en un 50% en peso. Este fue comprado en Sigma-Aldrich y posee un peso molecular  $M_n$  de 1400 g/mol. Si bien este material es a priori un polímero, al mezclarse con la DGEBA y habilitarse el curado a temperatura ambiente (10), se acomoda como se muestra en la **Figura 0.9**, generándose una estructura que actúa como obstáculo.



**Figura 0.9.** Reorganización de las moléculas del copolímero al mezclarse en DGEBA que cura a temperatura ambiente.

La estructura que se forma presenta un núcleo de PE cristalino rodeado de lamelas de PEO, las cuales están ancladas químicamente a la DGEBA. Este anclaje permite que la epoxi sea postcurada a altas temperaturas sin que se pierda la forma. El núcleo cristalino de PE es la parte que actúa como obstáculo, presentando un espesor constante de 6.7 nm el cual prácticamente coincide con el valor teórico del largo de la cadena de PE extendida. En cuanto a su diámetro medio, este no puede medirse previo al conformado del compuesto, ya que estas dimensiones varían de acuerdo con la cantidad de copolímero agregado. Por último, la “corona” de PEO forma una interfaz que tiene propiedades distintas a la matriz y al obstáculo.

---

## 0.4 Bibliografía

1. Company TDC. SYLGARD 184 Silicone Elastomer. 2017;(11).
2. Silva LI, Tomba JP, Tognana S, Riccardi C. Ultrasound-induced exfoliation of graphene in 1,4-butanediol diglycidyl ether monomer: a promising free-solvent route to epoxy-based nanocomposites. *Graphene and 2D Materials Technol.* diciembre de 2021;6(3-4):49-58.
3. Hoja Técnica PCL 6500.pdf.
4. Sigma-Aldrich [Internet]. [citado 28 de diciembre de 2023]. Disponible en: <https://www.sigmaaldrich.com/AR/es/specification-sheet/ALDRICH/258741>
5. 2017 - Proyecto Final Melisa García.
6. Hoja Técnica Bentonita Sigma Aldrich.pdf.
7. D'Amico DA, Ollier RP, Alvarez VA, Schroeder WF, Cyras VP. Modification of bentonite by combination of reactions of acid-activation, silylation and ionic exchange. *Applied Clay Science.* septiembre de 2014;99:254-60.
8. Rivas-Rojas PC, Ollier RP, Alvarez VA, Huck-Iriart C. Enhancing the integration of bentonite clay with polycaprolactone by intercalation with a cationic surfactant: effects on clay orientation and composite tensile properties. *J Mater Sci.* marzo de 2021;56(9):5595-608.
9. Hoja Técnica Grafeno.pdf.
10. Puig J, Zucchi IA, Ceolín M, Schroeder WF, Williams RJJ. Evolution of morphologies of a PE-b-PEO block copolymer in an epoxy solvent induced by polymerization followed by crystallization-driven self-assembly of PE blocks during cooling. *RSC Adv.* 2016;6(41):34903-12.

# 1

---

## *Introducción*

---

### **1.1 Antecedentes y motivación**

Uno de los principales mercados de los materiales poliméricos es el de envases para almacenamiento de alimentos y piezas en general. Las especies más utilizadas en dicho mercado son polímeros termoplásticos como el polietileno (PE), polipropileno (PP), polietilentereftalato (PET) o el poliestireno (PS) (1–3). Estos materiales poseen varias ventajas que los hacen útiles para dichas aplicaciones. En primer lugar son inertes a los alimentos y a numerosos componentes orgánicos, son baratos y relativamente fáciles de procesar, y además muchos de ellos son transparentes lo cual los hace adecuados para envasar alimentos y bebidas. Su gran desventaja es la alta permeabilidad a gases como oxígeno o vapor de agua (4), que pueden descomponer los alimentos y/o simplemente dañar el componente que almacenen. Una estrategia implementada en la industria es el uso de multilaminados (tetra pack), donde una de las láminas es un material de permeabilidad extremadamente baja a gases como el aluminio (5).

El deterioro medioambiental producto de la excesiva acumulación de desechos plásticos genera preocupación a nivel mundial, por lo que se intenta reducir el uso de polímeros no degradables o no reciclables. El multilaminado tiene como desventaja que la capa metálica dificulta la reciclabilidad del material, por lo que es de interés reducir la permeabilidad de una matriz polimérica sin perjudicar su reciclabilidad (5). El uso de polímeros biodegradables, como la PCL, ayudaría a reducir dicha acumulación si el reciclaje total de los productos fabricados no fuese posible. Aun así, en su forma prístina, estos polímeros siguen siendo muy permeables a gases, por lo que se sigue buscando mejorar sus propiedades de barrera sin afectar su reciclabilidad o biodegradabilidad. Una estrategia atractiva consiste en dispersar dentro de la matriz

nanopartículas con alta relación de aspecto, que actúen como obstáculos aumentando el camino tortuoso que deben recorrer las moléculas de gases que la atraviesen. En los últimos años han surgido numerosas publicaciones que reportan el uso de arcillas o, últimamente, grafeno (4,6). Sin embargo, la revisión de la literatura (7), muestra que en la práctica la reducción de permeabilidad no ha sido tan grande como se espera desde el punto de vista teórico, llegando en algunos casos a empeorar con el agregado de dichas moléculas. Esto genera algunos de los interrogantes que dieron lugar a este trabajo ¿A qué se debe esta diferencia? ¿Cuáles son los factores que afectan la permeabilidad? ¿Qué factores de estructura interna explican los resultados? ¿Qué fenómenos no tenidos en cuenta al introducir estas nanopartículas pueden inducir a interpretaciones erróneas de los resultados?

Este interés en la mejora de propiedades de barrera con nanopartículas ha motivado el desarrollo de modelos analíticos. Estos modelos buscan predecir la reducción de permeabilidad de una muestra con obstáculos esbeltos, los cuales se basan en estimar dicha reducción a partir de la geometría y cantidad de los obstáculos (8). La gran mayoría de estos fueron desarrollados a partir de hipótesis geométricas, que tienen en cuenta el aumento de longitud del camino que debe recorrer una molécula al atravesar una matriz con obstáculos (tortuosidad), y la reducción del área disponible para la difusión producto de la presencia de estos. El primer problema surge cuando se observa que muchos de estos modelos no están experimentalmente validados. Esta observación da lugar a una de las motivaciones principales de este trabajo, como es diseñar un material modelo donde el control del tamaño y la ubicación de los obstáculos sea lo suficientemente preciso como para validarlos experimentalmente.

Otro punto controversial es cómo se han aplicado estos modelos para interpretar resultados de ensayos de permeabilidad en materiales reales. En la literatura se puede observar cómo los modelos se han aplicado como ecuaciones de ajuste (9), para calcular los parámetros geométricos de los obstáculos utilizados. Esta forma de utilizarlos sólo es correcta en materiales como los explicados anteriormente, donde se tiene un control muy preciso de la geometría, cantidad y distribución de los obstáculos. Las técnicas de producción industrial como mezclado en fundido, e incluso varias de laboratorio como casting, no permiten tal grado de control. Resulta de interés

comprender como se distribuyen las nanopartículas durante el conformado de la pieza y en su estado final ya que estos determinan su permeabilidad. Por ejemplo, uno de los fenómenos más comunes es la aglomeración de partículas debido a una mala afinidad matriz/carga, la cual provoca un cambio en la relación de aspecto efectiva de estas. Otros fenómenos muy recurrentes son la polidispersidad de largos de partícula (10), y orientaciones de obstáculo angulares globales generadas en ciertas etapas del procesamiento (11). Varios de estos factores ya han sido tenidos en cuenta a la hora de desarrollar los modelos, aunque en muchos casos su estudio es muy generalizado y sigue sin describir correctamente lo que ocurre en un material real. Por ejemplo, en un trabajo anterior (10) se considera que puede haber dispersión en los tamaños de partículas, pero su análisis es bastante limitado. Si bien tiene en cuenta que las partículas pueden presentar una dispersión de largos no considera que estas se pueden aglomerar, lo cual ocurre muy habitualmente y agrega una nueva dispersión en el espesor de los obstáculos. Por lo tanto, un análisis exhaustivo de cómo operan estos factores de estructura del obstáculo dentro de un material real es fundamental para aplicar correctamente los modelos y entender sus predicciones.

Para poder realizar este estudio de una manera progresiva, resulta conveniente desacoplar la mayor parte de los efectos de estructura involucrados. Los polímeros semicristalinos tienen la característica de que los cristales actúan como obstáculos en conjunto con las cargas. Además el agregado de estas puede modificar la estructura de cristales dificultando aún más el análisis. Una posible estrategia para desacoplar los efectos de cristal y carga consiste en trabajar con matrices amorfas con nanopartículas. Si bien se esperaría que en una matriz totalmente amorfa se pueda observar como las partículas restringen la difusión solo por el aumento de la tortuosidad, ya se ha mencionado que en literatura hay numerosos casos donde el comportamiento sigue sin coincidir con los modelos (7). Además, otro fenómeno frecuente en estos materiales es la presencia de una interfaz matriz/carga con propiedades distintas a ambas (12). Esto puede ocurrir cuando dos materiales químicamente diferentes interactúan. En el caso de las propiedades difusivas, dicha interfaz puede actuar como zona de difusión preferencial, donde la especie penetrante viaja a mayor velocidad que en la matriz. Como este fenómeno no ha sido muy tenido en cuenta en la

literatura en general, resulta relevante abordarlo desde el punto de vista experimental como del modelado computacional.

Una vez desacoplados y cuantificados los efectos de la introducción de obstáculos, el análisis de la permeabilidad en materiales de fabricación industrial es factible. Evaluar sus propiedades de barrera es fundamental para saber si este puede ser utilizado, por ejemplo, para aislar alimentos o si solo se puede aplicar en packaging secundario como bolsas. Además estos materiales deben soportar diversas sollicitaciones durante su uso y presentar una durabilidad adecuada a su aplicación. Por ello es importante estudiar sus propiedades mecánicas y como se ven afectadas por el agregado de cargas. Como se explicó anteriormente, los polímeros utilizados en su mayoría son semicristalinos, por lo que sus cristales deben ser tenidos en cuenta. En la literatura se encuentra que el agregado de cargas puede modificar el tamaño de los cristales, lo cual repercutirá en las propiedades finales del material (13). Este fenómeno hace necesario estudios de como la adición de cargas afectan la dinámica de cristalización y la morfología de los cristales. Dichos estudios permitirían cuantificar los efectos mencionados y entender en parte las interacciones carga/matriz. Por último y profundizando algo más el análisis, una caracterización de las interacciones a nivel molecular es útil para comprender que procesos podrían estar involucrados durante la adición y el mezclado de las cargas y la matriz, permitiendo optimizar el proceso de producción y las prestaciones del producto final.

---

## **1.2 Objetivos**

### **1.2.1 General**

Validación mediante técnicas experimentales de modelos de reducción de permeabilidad aplicables a nanocompuestos de matriz polimérica. Aplicación de estos modelos para predecir las propiedades de barrera de materiales reales.

### **1.2.2 Específicos**

- Mejorar modelos analíticos de permeabilidad, incorporando efectos de distribuciones no homogéneas y efectos de zonas de difusión preferencial.
- Validar experimentalmente modelos de permeabilidad mediante el uso de materiales modelo.
- Realizar simulaciones directas del ensayo de permeabilidad, a partir de la estructura real del material.
- Verificar las predicciones de permeabilidad en materiales reales de base polimérica con obstáculos basados en nanoarcillas y/o en grafeno.
- Caracterizar el material real seleccionado y evaluar su performance.

---

### **1.3 Organización de la tesis**

En primer lugar se presentan las técnicas experimentales utilizadas, explicando la preparación de las distintas muestras y las técnicas de caracterización seleccionadas. Se describen los modelos analíticos de difusividad en materiales homogéneos y heterogéneos y se explican las distintas simulaciones numéricas realizadas. Los modelos buscan predecir la reducción de permeabilidad considerando la cantidad, forma y distribución de los obstáculos mientras que las simulaciones se utilizan para validar dichos modelos y algunas modificaciones que se les realizaron. Posteriormente se los utilizará para predecir el resultado de los experimentos.

Luego se muestran una serie de experimentos de difusión en distintas matrices poliméricas. En estas matrices el estudio se centra en la influencia de los obstáculos agregados en el cambio de permeabilidad. El orden de presentación se basa en el control del usuario sobre la posición y tamaño de los obstáculos. Se comienza con materiales modelo con control total de su estructura de obstáculos y se finaliza con matrices poliméricas semicristalinas en las cuales el control de la dispersión, cantidad y tamaño de los obstáculos es muy limitado, sumado a una eventual sinergia entre dichas variables a priori independientes.

El material modelo inicial consta de una matriz termorrígida sobre la cual se tallan obstáculos. El elemento de tallado permite un control del posicionamiento y tamaño de los obstáculos micrométrico, por lo que estos ensayos se utilizan para validar los modelos de reducción de permeabilidad presentes en literatura.

Luego se presentan ensayos de absorción en matrices termorrígidas ahora cargadas con arcillas, grafeno y un copolímero que actúan como obstáculos. En este caso el control sobre el posicionamiento de estos se pierde, ya que para introducir y dispersar dichas cargas se realiza un mezclado intensivo. El uso de matrices totalmente amorfas evita la influencia de los cristales a la vez que permite, en alguna de ellas, la obtención de imágenes TEM para caracterizar la estructura interna de obstáculos. Con estos materiales se ponen a prueba las modificaciones realizadas sobre los modelos.

Finalmente se muestra el estudio de una matriz semicristalina cargada con arcillas y grafeno. En primer lugar se analiza como la adición de estas cargas modifica la estructura cristalina de la matriz, y como la interacción entre las especies afecta a la dispersión de las cargas. Por último se muestran ensayos de permeabilidad y caracterización general de estos materiales. En esta etapa se ponen a prueba los modelos analíticos junto a sus modificaciones en un material cuya complejidad es alta. Se analiza el efecto de los cristales junto a las cargas en la reducción de permeabilidad, como estas interactúan entre sí y como afectan a la performance general del material final.

---

## 1.4 Bibliografía

1. Cheikh D, Majdoub H, Darder M. An overview of clay-polymer nanocomposites containing bioactive compounds for food packaging applications. *Applied Clay Science*. enero de 2022;216:106335.
2. Arganis Juárez ML, Hernández Ignacio MF, Rosales Silvestre SL, Osnaya Romero J, Carrizosa Elizondo E. Evaluation of the capacity of PET bottles, water aeration, and water recirculation to reduce evaporation in containers of water. *Journal of King Saud University - Science*. 1 de junio de 2022;34(4):102046.
3. Carullo D, Casson A, Rovera C, Ghaani M, Bellesia T, Guidetti R, et al. Testing a coated PE-based mono-material for food packaging applications: an in-depth performance comparison with conventional multi-layer configurations. *Food Packaging and Shelf Life*. 1 de noviembre de 2023;39:101143.
4. Pierleoni D, Xia ZY, Christian M, Ligi S, Minelli M, Morandi V, et al. Graphene-based coatings on polymer films for gas barrier applications. *Carbon*. 2016;96:503-12.
5. Al Mahmood A, Hossain R, Sahajwalla V. Investigation of the effect of laminated polymers in the metallic packaging materials on the recycling of aluminum by thermal disengagement technology (TDT). *Journal of Cleaner Production*. 20 de noviembre de 2020;274:122541.
6. Ludueña LN, Alvarez VA, Vazquez A. Processing and microstructure of PCL/clay nanocomposites. *Materials Science and Engineering: A*. julio de 2007;460-461:121-9.
7. Wolf C, Angellier-Coussy H, Gontard N, Doghieri F, Guillard V. How the shape of fillers affects the barrier properties of polymer/non-porous particles nanocomposites: A review. *Journal of Membrane Science*. junio de 2018;556:393-418.
8. Dondero M, Tomba JP, Cisilino AP. The effect of flake orientational order on the permeability of barrier membranes: numerical simulations and predictive models. *Journal of Membrane Science*. septiembre de 2016;514:95-104.
9. Tan B, Thomas NL. A review of the water barrier properties of polymer/clay and polymer/graphene nanocomposites. *Journal of Membrane Science*. septiembre de 2016;514:595-612.
10. Lape NK, Nuxoll EE, Cussler EL. Polydisperse flakes in barrier films. *Journal of Membrane Science*. 2004;236(1-2):29-37.
11. Bharadwaj RK. Modeling the barrier properties of polymer-layered silicate nanocomposites. *Macromolecules*. 2001;34(26):9189-92.
12. Schmarsow RN, Ceolín M, Zucchi IA, Schroeder WF. Core-crystalline nanoribbons of controlled length *via* diffusion-limited colloid aggregation. *Soft Matter*. 2019;15(23):4751-60.
13. Merino D, Alvarez VA, Pérez CJ. Non-isothermal crystallization of poly( $\epsilon$ -caprolactone) nanocomposites with soy lecithin-modified bentonite. *Polymer Crystallization [Internet]*. octubre de 2018 [citado 4 de septiembre de 2023];1(3). Disponible en: <https://onlinelibrary.wiley.com/doi/10.1002/pcr2.10020>

# 2

---

## *Técnicas experimentales*

---

En esta sección se presentan los protocolos de preparación de muestras y las técnicas experimentales empleadas en su caracterización. En primer lugar se utilizaron matrices poliméricas entrecruzadas. Estas fueron poli dimetil siloxano comercial (PDMS), y resinas epoxi basada en: monómero 1,4-butanodiol diglicidil éter (BDE) con 4-4' diamino 3-3' dimetil dicitclohexilmetano (3DCM) como agente entrecruzante curada térmicamente; y monómero bisfenol diglicidil éter (DGEBA) con los agentes entrecruzantes hexafluoroantimoniato de octiloxifenil fenilyodonio ( $\text{Ph}_2\text{ISbF}_6$ ), camforquinona (CQ) y etil 4-dimetil amino benzoato (EDMAB), curada mediante luz. Por último se utilizó policaprolactona comercial (PCL), polímero semicristalino biodegradable.

Como obstáculos se seleccionaron materiales cuya geometría tridimensional es de bloque o “copo de maíz”, donde una dimensión es una o más ordenes de magnitud más chica que las otras dos. En primer lugar se utilizaron tres nanopartículas: bentonita comercial, inicialmente en su forma prístina (SM) y luego modificada en el laboratorio con cloruro de benzalconio (CBK), para mejorar la afinidad con la matriz de PCL, y finalmente grafeno. Además, en la matriz de DGEBA se utilizó como obstáculo el copolímero en bloque compuesto por polietileno y poli óxido de etileno en un 50% en peso (PE-b-PEO). Más información de los materiales se brinda en el Anexo.

---

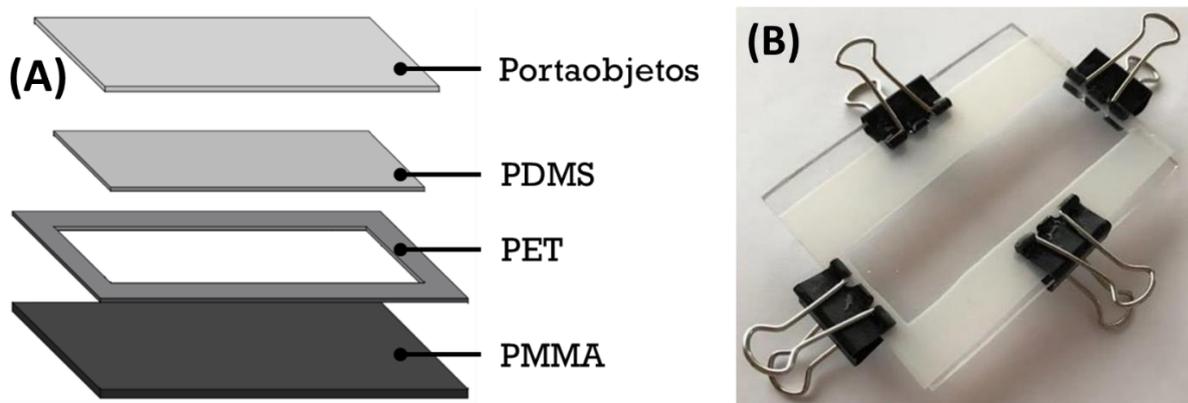
## 2.1 Preparación de muestras

### 2.1.1 Muestras de PDMS

A continuación, se presentan las muestras preparadas a base de PDMS. Se la utilizó en forma de lámina delgada con huecos tallados para validar experimentalmente los modelos de reducción de permeabilidad, y también cargada con arcillas y grafeno para evaluar la influencia de estas partículas en la permeabilidad de su matriz.

#### *Mezclado y curado*

La silicona se preparó a partir de la formulación comercial “Sylgard® 184 Silicone Elastomer” (Dow Corning), suministrada como un kit de dos partes líquidas (1). La reacción de curado se inicia con el proceso de mezclado y se acelera con la aplicación de temperatura, evidenciándose un aumento gradual de la viscosidad, seguido de la gelación y el cambio a un elastómero sólido. El molde utilizado para moldear la película de PDMS, se esquematiza en la **Figura 2.1**.

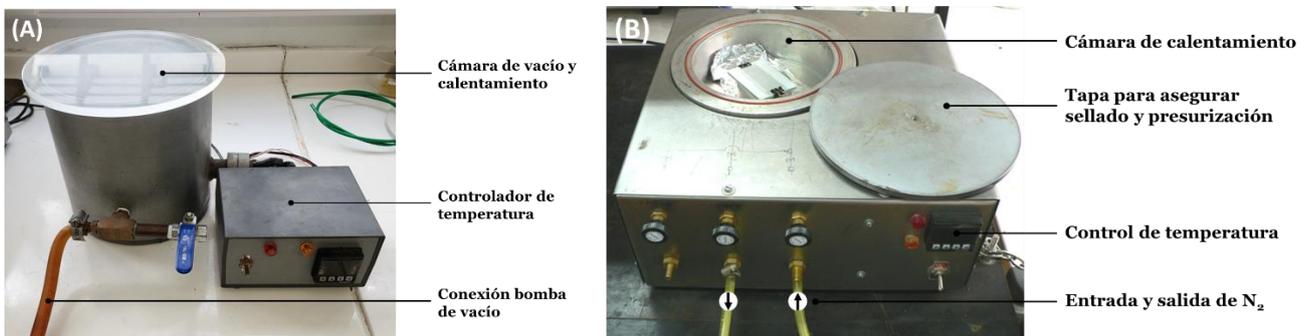


**Figura 2.1.** (A) Esquema del arreglo para el curado de muestras de PDMS. (B) Imagen del dispositivo.

y consta de cuatro partes:

- Una base de PMMA (polimetilmetacrilato) sobre la cual se vierte la mezcla líquida de polímero sin curar;
- Un separador hueco de PET (polietilentereftalato) dentro del cual se conforma la película, otorgándole sus dimensiones finales (espesor aproximado: 200  $\mu\text{m}$ , perímetro aproximado: 20 x 70 mm);
- Un portaobjeto rectangular (26 x 76 mm) de vidrio de microscopio que se coloca como “tapa” sobre las partes anteriores.
- Estas tres partes se sujetan entre sí con cuatro sujetadores metálicos.

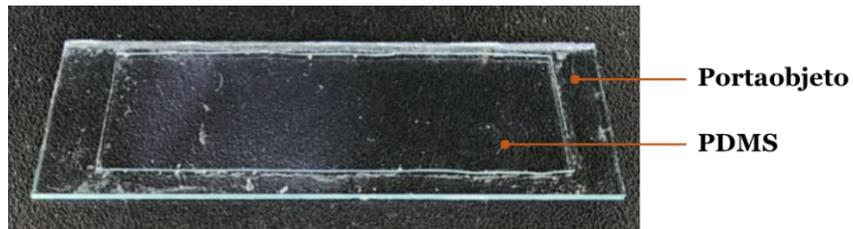
Se comienza mezclando el prepolímero líquido y el agente de curado en proporción 10:1. Una vez que las especies están bien integradas, se coloca el recipiente dentro de una cámara de vacío, como la de la **Figura 2.2 (A)** (1 hora), para extraer las burbujas incorporadas durante el mezclado. Una vez extraídas, la mezcla se vierte dentro de la cavidad que forma el separador de PET con la base de PDMS, hasta llenarla completamente. Luego se coloca el portaobjeto y se ajusta el dispositivo añadiéndole los 4 sujetadores, quedando como el de la **Figura 2.1 (B)**. Finalmente, se coloca el molde dentro de un horno, como el de la **Figura 2.2 (B)**, (80 °C, 3 horas), para activar el curado.



**Figura 2.2.** (A) Cámara de vacío para la extracción de burbujas. (B) Estufa para el curado del PDMS y activación de la difusión de ODOL/HDOL.

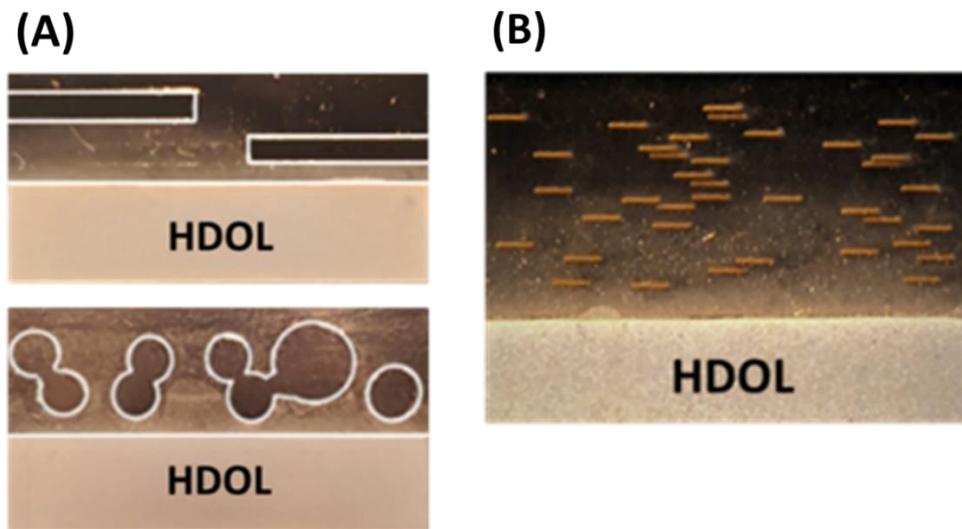
### **Tallado de muestras: ablación láser y corte manual**

Una vez curado el PDMS, se retira el separador de PET y la base de PMMA y queda la lámina de PDMS pegada al portaobjetos, como se ve en la **Figura 2.3**. El espesor final es de 200  $\mu\text{m}$  y en cada portaobjeto se produce una muestra tallada con obstáculos y otra homogénea como contraste.



**Figura 2.3.** Lámina de PDMS (200  $\mu\text{m}$ ) curada sobre un portaobjetos de vidrio.

En la **Figura 2.4** se presentan las distintas muestras utilizadas.



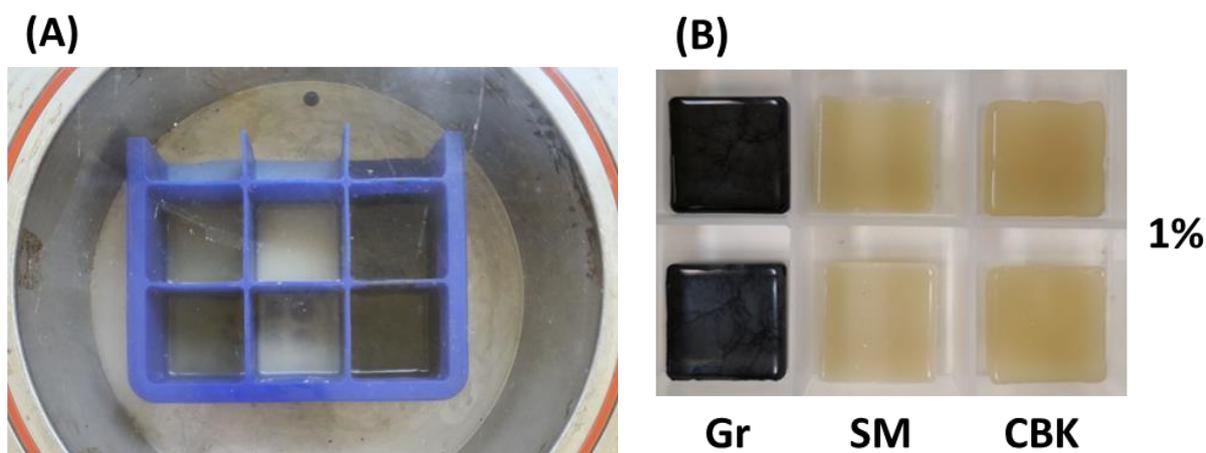
**Figura 2.4.** (A) Muestras de PDMS talladas manualmente: (arriba) cuters, (abajo) sacabocados. (B) Muestra de PDMS tallada por ablación láser.

Las muestras con obstáculos de dimensiones similares a la muestra (**Figura 2.4 (A)**) tuvieron como propósito evaluar la difusión bidimensional de la especie penetrante en los alrededores del obstáculo (ver Capítulo 4). Se utilizaron cúter para tallar obstáculos rectangulares alargados, y sacabocados de distintos diámetros para los circulares.

Para el tallado de obstáculos pequeños y esbeltos (**Figura 2.4 (B)**) se empleó la técnica de ablación láser. Esta consiste en remover zonas específicas de la película mediante la incidencia de un láser de pulsos de femtosegundos (MAITAI-SPITFIRE de Spectra Physics, USA) que se encuentra en el Centro de Investigaciones Ópticas de la Universidad de La Plata (CIOp). Dicho láser se sitúa montado sobre una mesa de control de movimiento motorizada y computarizada (CNC), la cual permite realizar los tallados con precisión microscópica. La dimensión mínima de tallado es del orden de los 10  $\mu\text{m}$ . Este nivel control de posición y tamaño de obstáculos permitieron analizar cómo estos afectan la difusión de la especie penetrante de manera global una vez atravesados, y se los utilizó para validar experimentalmente los modelos de reducción de permeabilidad (ver Capítulo 4).

### Otros

El PDMS también se utilizó como matriz para evaluar el efecto de las arcillas y el grafeno en la permeabilidad polímeros amorfos (Capítulo 5). Para ello se utilizó un molde de silicona como el de la **Figura 2.5 (A)**, para curar muestras de 5 mm de espesor y 3 cm de lado, compatibles con los experimentos de absorción. Se utilizaron cantidades de 0.5, 1 y 2% en peso de cada arcilla y de grafeno. Estos porcentajes son similares en todas las muestras cargadas, y fueron seleccionados teniendo en cuenta la cantidad utilizada en otros trabajos (2–4).



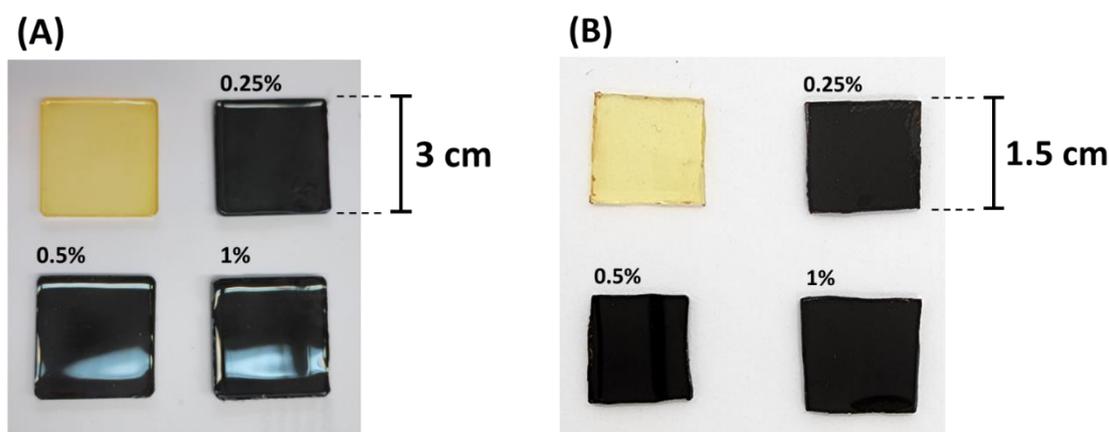
**Figura 2.5.** (A) Molde de muestras para ensayo de absorción de HDOL. (B) Muestras para ensayo de absorción.

Para curar estas muestras se utilizó la cámara de vacío de la **Figura 2.2 (A)**, que además tiene un controlador de temperatura. El proceso de fabricación constó de las siguientes etapas:

1. Por cada muestra se mezcla: monómero de PDMS, la mitad (en masa) de diclorometano para reducir la viscosidad, y el porcentaje correspondiente de nanopartícula. Se introdujeron en un vaso de precipitado y se agitaron en un mezclador intensivo (40 °C, 30 min) hasta que se evapore el solvente.
2. Se agregó el agente entrecruzante y continuó con la agitación (25 °C, 10 min).
3. Se vertió la mezcla en el molde y se lo introdujo en la cámara de vacío (25 °C, 1 h) hasta la eliminación del aire incorporado por la agitación.
4. Se dejó el molde durante una noche a 60 °C, hasta completar el curado.

### 2.1.2 Matrices epoxi

Otras matrices amorfas utilizadas fueron resinas epoxi. Una de ellas consta de un monómero de BDE curado con 3DCM ya utilizada en nuestro grupo (5), y cargada con 0.25, 0.5 y 1% en peso de grafeno (Capítulo 5). La otra, es un sistema compuesto por DGEBA fotopolimerizado y cargado con los mismos porcentajes del copolímero PE-b-PEO. Este sistema fue desarrollado en el grupo del Dr. Walter Schroeder (6), y tiene la ventaja de que el copolímero genera obstáculos muy bien caracterizados y rodeados por un halo (o zona) de mayor difusividad (Capítulo 6).



**Figura 2.6. (A)** Mezcla epoxi-nanopartículas curadas. **(B)** Muestras para absorción de H<sub>2</sub>O.

### ***Epoxi con curado térmico***

El protocolo de fabricación fue el siguiente:

1. Mezclado intensivo del BDE y la carga correspondiente de grafeno (15 minutos).
2. Agregado del agente de curado (3DCM) y dispersión con punta ultrasónica (2 minutos).
3. Vertido en el molde (mismo de la **Figura 2.5 (A)**) y colocado en la cámara de vacío de la **Figura 2.2 (A)**, (80 °C, 1 h) para eliminar el aire incorporado por el mezclado y comenzar a curar.
4. Postcurado a 160 °C durante 3 horas.

### ***Epoxi fotocurada***

El protocolo de fabricación fue el siguiente:

1. Mezclado intensivo (25 °C, 15 min) de la DGEBA en dos partes:
  - a. Mitad de DGEBA con el doble la cantidad elegida de PE-b-PEO
  - b. La otra mitad de DBEBA con el doble los entrecruzantes (4% de Ph<sub>2</sub>ISbF<sub>6</sub>, 2 % CQ y 2% EDMAB)
2. Unión de ambas partes y nuevo mezclado intensivo (25 °C, 15 min).
3. Vertido en el molde (mismo de la **Figura 2.5 (A)**) y colocado en la cámara de vacío de la **Figura 2.2 (A)**, (25 °C, 1 h) para eliminar el aire incorporado por el mezclado.
4. Fotocurado bajo vacío (25 °C, 1 h), hasta solidificar la resina.
5. Postcurado a 150 °C durante 2 horas.

Luego del postcurado de ambos materiales, se obtienen muestras cuadradas de 3 cm x 3 cm y 1 mm de espesor. Estos fueron moldeados como se ve en la **Figura 2.6 (B)**. La muestra original se dividió en cuatro, quedando sus dimensiones finales en 1 mm de espesor y 1.5 cm de lado.

### **2.1.3 Membranas de PCL**

Para fabricar las membranas poliméricas, los materiales seleccionados fueron los siguientes:

- PCL Capa™ 6500, de peso molecular  $M_w = 50,000$  g/mol.
- Nanoarcillas, ambas de un diámetro medio de  $13.5 \mu\text{m}$ :
  - Bentonita nacional Minarmco (SM).
  - La Bentonita anterior modificada con cloruro de benzalconio (CBK).
- Grafeno Sigma-Aldrich, de  $5 \mu\text{m}$  de tamaño de partícula promedio.
- Diclorometano puro “Anedra”

Las membranas poliméricas con su correspondiente adición de nano componentes se conformaron de dos formas distintas: 1) mediante mezclado intensivo con posterior prensado y 2) mediante casting.

#### ***Mezclado intensivo/prensado***

En este caso se siguió un protocolo ya desarrollado (4) que se explica a continuación. El procedimiento consiste en precalentar un mezclador intensivo tipo Brabender a  $100 \text{ }^\circ\text{C}$  (**Figura 2.7 (A)**), e ir introduciendo paulatinamente la PCL. Una vez que está completamente fundida, se introduce la arcilla y se deja funcionando la máquina durante 10 minutos para lograr la mejor dispersión posible. Luego, se retira la mezcla final de la máquina y se la deja solidificar. Por último, con el nanocompuesto resultante se moldean placas de 0.5 mm de espesor por compresión, colocando dicho material durante otros 10 minutos bajo presión en una prensa hidráulica a  $100 \text{ }^\circ\text{C}$  (**Figura 2.7 (B)**).



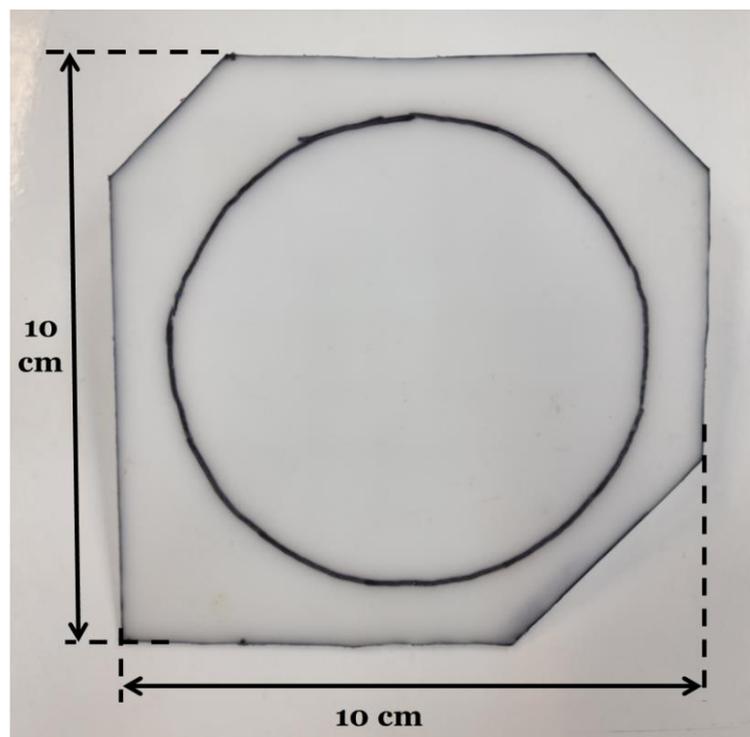
**(A)**



**(B)**

**Figura 2.7.** Equipos para el conformado de placas poliméricas: **(A)** Mezclador intensivo tipo Brabender **(B)** Prensa hidráulica para el moldeo por compresión de la placas.

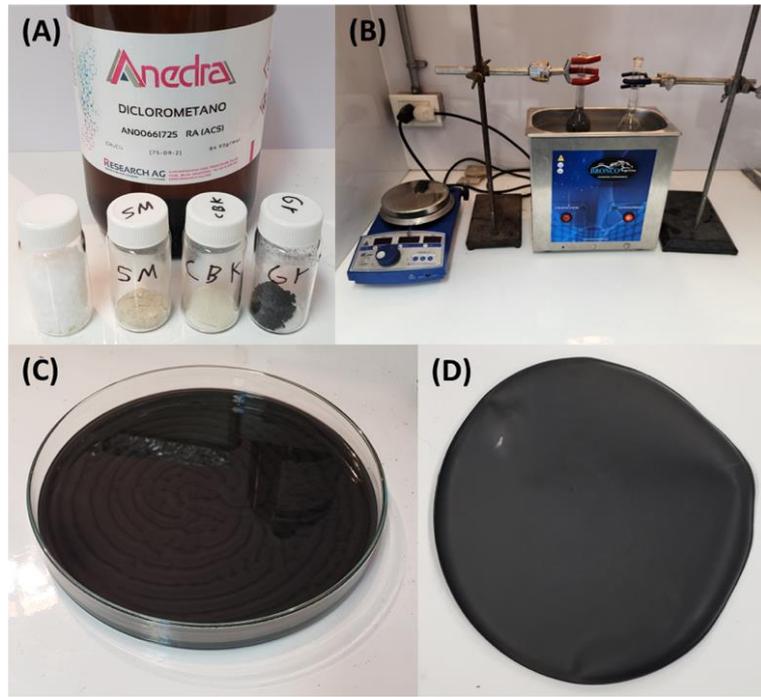
Luego del prensado, se obtiene una placa de 0.5 mm de espesor y de 20 cm x 10 cm de lado. De esta se obtienen dos cuadrados de 10 cm x 10 cm que luego se recortan como en la siguiente figura para el ensayo de permeabilidad. Las muestras para el resto de los ensayos de caracterización se toman de placas con la misma preparación.



**Figura 2.8.** Placa de PCL para ensayo de permeabilidad.

### ***Casting***

Para este proceso se utilizó un protocolo de casting ya utilizado en materiales similares por Ludueña y colaboradores (4) y se lo optimizó para los nuestros. En la **Figura 2.9 (A)** se muestran la materia prima utilizada, donde al PCL, arcillas y grafeno se le agrega diclorometano como solvente. El protocolo final consta de 3 etapas, de 30 minutos cada una, a presión y temperatura ambiente. En la primera etapa la PCL y la carga fueron dispersadas en diclorometano en recipientes separados, y sometidas a un baño de ultrasonido. Luego se unieron y mezclaron ambas suspensiones mediante un mezclado intensivo con buzo magnético. En la **Figura 2.9 (B)** se ve el mezclador ultrasónico (derecha) y la placa calefactora con mezclado intensivo (izquierda). En la tercera etapa, se sometió nuevamente la mezcla en un baño ultrasónico con el fin de lograr la mejor homogenización posible del sistema. Por último, la suspensión final fue vertida en una cápsula de Petri de 16 cm de diámetro (**Figura 2.9 (C)**) y se la dejó bajo campana una noche para que se evapore el solvente, conformándose una membrana circular de entre 150 y 180 micrones de espesor como en la **Figura 2.9 (D)**.



**Figura 2.9.** (A) Materiales utilizados en la fabricación de membranas delgadas por casting. (B) Arreglo de equipos para el trabajo experimental. (C) Mezcla final vertida en una cápsula de Petri. (D) Membrana delgada conformada.

Como en el caso anterior, de la membrana resultante se sacaron las muestras para todos los ensayos de caracterización realizados.

---

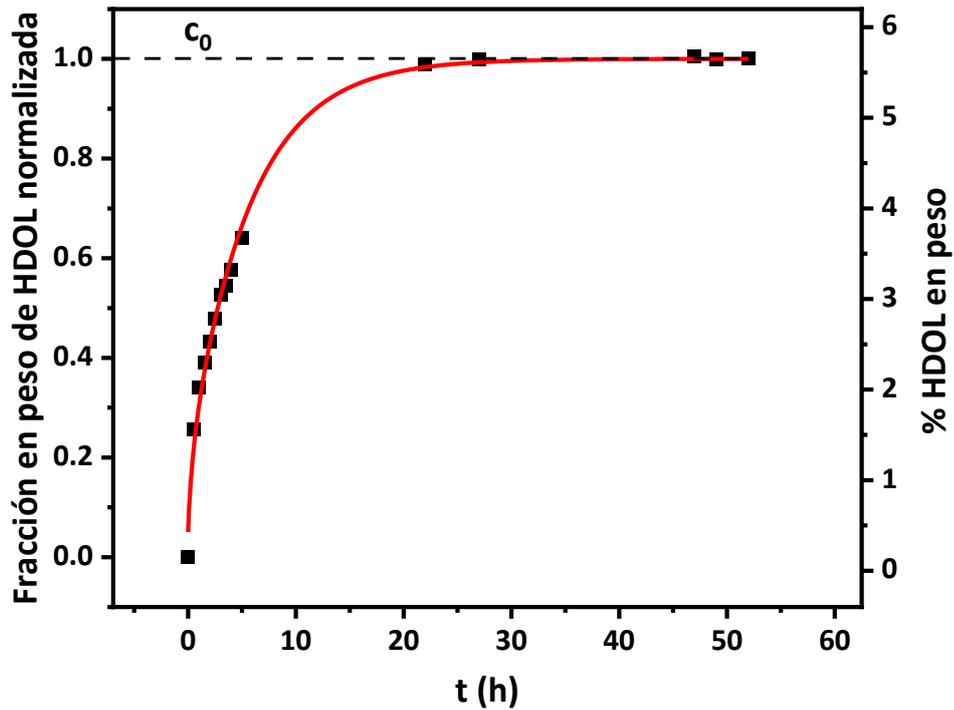
## 2.2 Técnicas de caracterización

Los nanocompuestos previamente descritos fueron fabricados principalmente para evaluar el efecto que las cargas o refuerzos producen sobre la difusividad de cada matriz polimérica. Por lo tanto, los ensayos presentados a continuación apuntan a evaluar la permeabilidad de los distintos materiales y luego caracterizar su estructura. Para medir permeabilidad se utilizaron ensayos de absorción y de transmisión de la especie penetrante correspondiente. Luego, la caracterización constó de distintas etapas: verificación de la presencia de las cargas con DRX y TGA, un análisis térmico con DSC, un estudio estructural con FTIR y Raman, y una evaluación de las propiedades mecánicas con tracción uniaxial.

### 2.2.1 Ensayos de absorción

Para el ensayo de absorción se siguió la norma ASTM D 570 (7), si bien esta está diseñada para absorción de agua en polímeros, puede ser aplicada en el caso de absorción de HDOL en PDMS. El ensayo consiste en sumergir la muestra en el líquido seleccionado, y cada cierto intervalo de tiempo definido por el usuario se la retira, se seca rápidamente la superficie y se registra su aumento de peso. El experimento finaliza cuando luego de varias pesadas, no se registra cambio en el peso de la muestra, indicativo de que se llegó a la saturación.

Como se explicó anteriormente, el tiempo entre pesadas lo elige quien lleva a cabo el ensayo. Lo ideal es, como se ve en la **Figura 2.10**, al principio del experimento hacer mediciones en lapsos de tiempo cortos para definir bien la curva e ir espaciando las mediciones a medida que se llega a la concentración de saturación ( $c_0$ ).

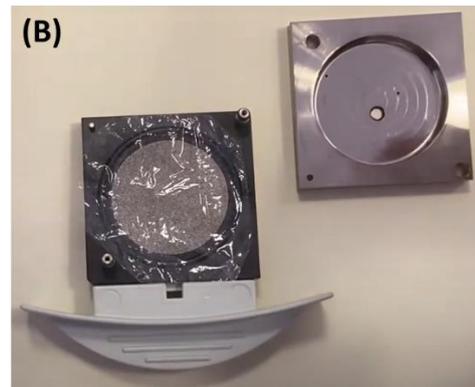
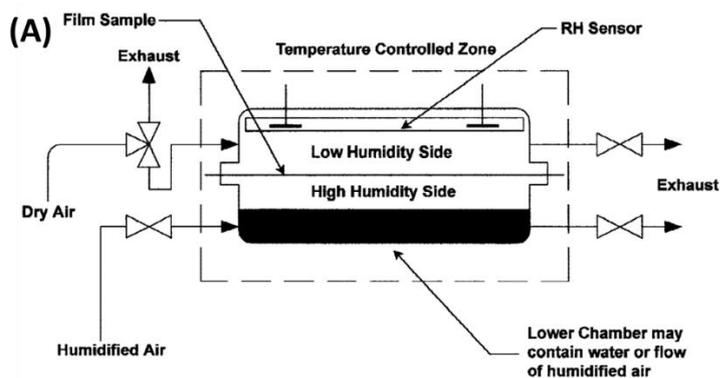


**Figura 2.10.** Evolución temporal de la concentración de HDOL absorbida.

## 2.2.2 Permeabilidad

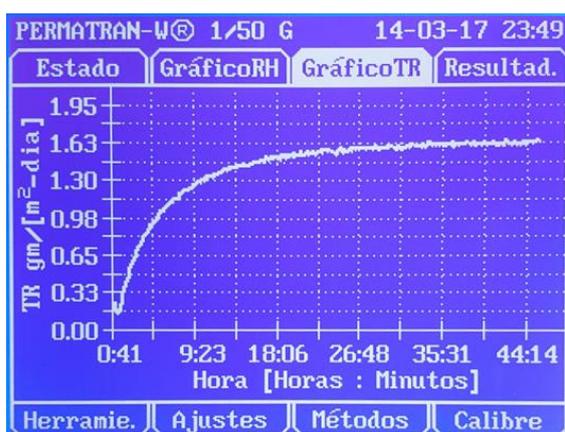
### *Celda de permeabilidad*

Para medir la permeabilidad de las membranas se utilizó una celda de permeabilidad comercial Permatran Alpha 1/50, con el fin de monitorear el efecto que producen las cargas agregadas sobre la matriz de PCL. El ensayo se realizó siguiendo la norma ASTM E 398 (8), midiendo la velocidad a la cual el vapor de agua se transfiere de una cámara de alta humedad a otra de baja humedad hasta que se llega a un estado estacionario. La **Figura 2.11** muestra como es la cámara de ensayos y esquematiza cómo funciona.



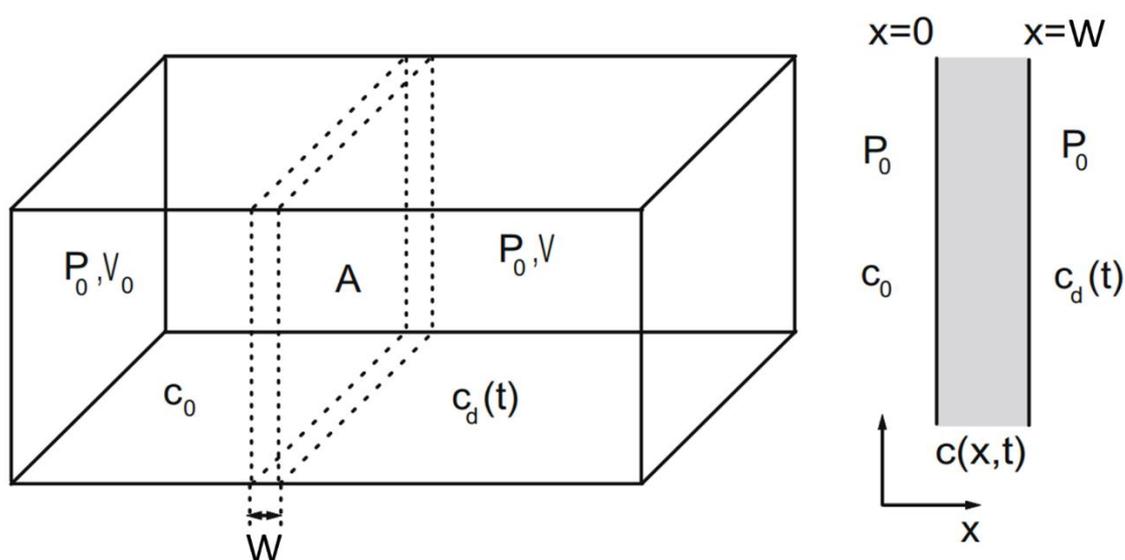
**Figura 2.11.** (A) Diagrama típico de una cámara de ensayo de una celda de permeabilidad (8). (B) Cámara de ensayo de la celda utilizada.

En la **Figura 2.11 (A)** se muestra el esquema que sugiere la norma, donde la membrana separa las cámaras de alta y baja humedad. La difusión ocurre desde la zona húmeda hacia la seca, donde hay un sensor de humedad que registra el aumento de la concentración de vapor de agua. Del lado **(B)** se ve la cámara de ensayos de la celda utilizada, donde el film transparente (membrana) se coloca sobre la cámara de baja humedad y la tapa gris, una vez colocada, crea la zona de alta humedad. Una vez finalizado el ensayo, el equipo entrega la curva de WVTR (water vapor transmission rate) en función del tiempo. Un ejemplo se muestra en la **Figura 2.12**.



**Figura 2.12.** Celda de permeabilidad Permatran Alpha 1/50.

El WVTR (TR en el caso de nuestra celda) posee unidades de  $\left[ \frac{\text{masa}}{\text{area} \cdot \text{tiempo}} \right]$ , y físicamente representa al flujo  $J$  de especie penetrante que atraviesa la membrana. Esta curva tiene solución analítica para membranas homogéneas, con la cual se ajustaron los resultados obteniéndose el  $D$  de cada muestra. En la **Figura 2.13** se muestra un esquema de dicho experimento, a partir del cual se deduce la ecuación analítica de la curva  $J(t)$ . En este una membrana, de espesor  $w$  y área  $A$ , separa la celda en dos compartimentos. Se introduce gas en un volumen  $V_0$  a una presión constante,  $P_0$ . La concentración del gas es  $c_0$  en la superficie izquierda de la barrera y  $c_d(t)$  en la superficie derecha. La concentración del gas dentro de la barrera es  $c(x, t)$ .



**Figura 2.13.** Esquema de una celda de permeabilidad.

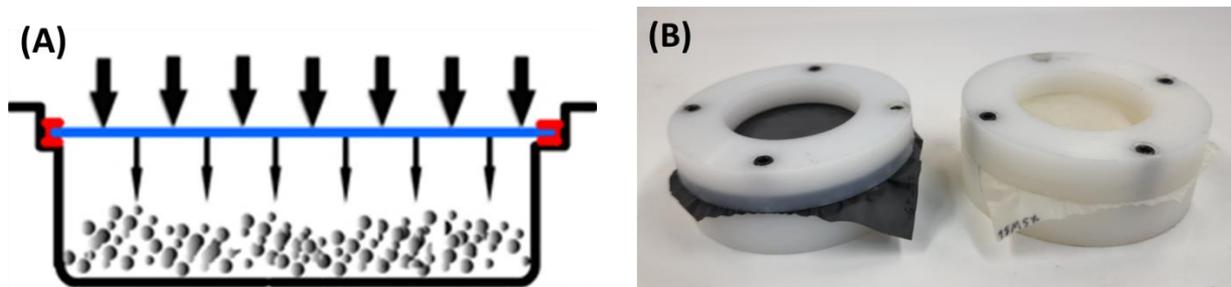
La solución de este sistema está sujeta a las siguientes condiciones temporales (9):

- A  $t=0$ , la celda completa está bajo vacío. El gas se introduce instantáneamente dentro del volumen  $V_0$  (lado izquierdo) a presión  $P_0$ , por lo que  $c(x; t=0)=0$ .
- A  $t>0$ , el compartimento izquierdo se mantiene a presión constante. La concentración de saturación del gas en la membrana es proporcional a su solubilidad

por la presión impuesta, por lo que en su superficie izquierda se cumple que  $c(x=0; t)=c_0=S.P_0$ .

### **Método con disecante**

Como la celda de permeabilidad se averió y no pudo ser reparada, se continuó con un ensayo de permeabilidad alternativo. Este método se lo conoce como “método disecante” y es explicado en la norma ASTM E 96 (10). La **Figura 2.14** muestra un esquema (A) y un caso real (B) de las cápsulas utilizadas.



**Figura 2.14.** (A) Esquema de la cápsula de permeabilidad. (B) Cápsulas con membranas de PCL con grafeno y arcillas.

La membrana sella el interior de la cápsula, dentro de la cual se le coloca un disecante (cloruro de calcio) que es el encargado de absorber el vapor de agua que atraviesa la membrana. Las cápsulas se introducen dentro de una zona de atmósfera húmeda controlada, en nuestro caso una cámara de humedad con un 65% constante. El experimento consiste en registrar periódicamente el aumento de peso de estas cápsulas, y luego de obtener los puntos suficientes se ajusta la recta resultante con una ecuación analítica para obtener el WVTR.

### **2.2.3 Microscopía Raman confocal**

Para seguir el proceso de difusión de HDOL el PDMS se utilizó microscopía confocal Raman. Para el protocolo se utiliza un microscopio Raman confocal modelo Renishaw in-Via Reflex (ver

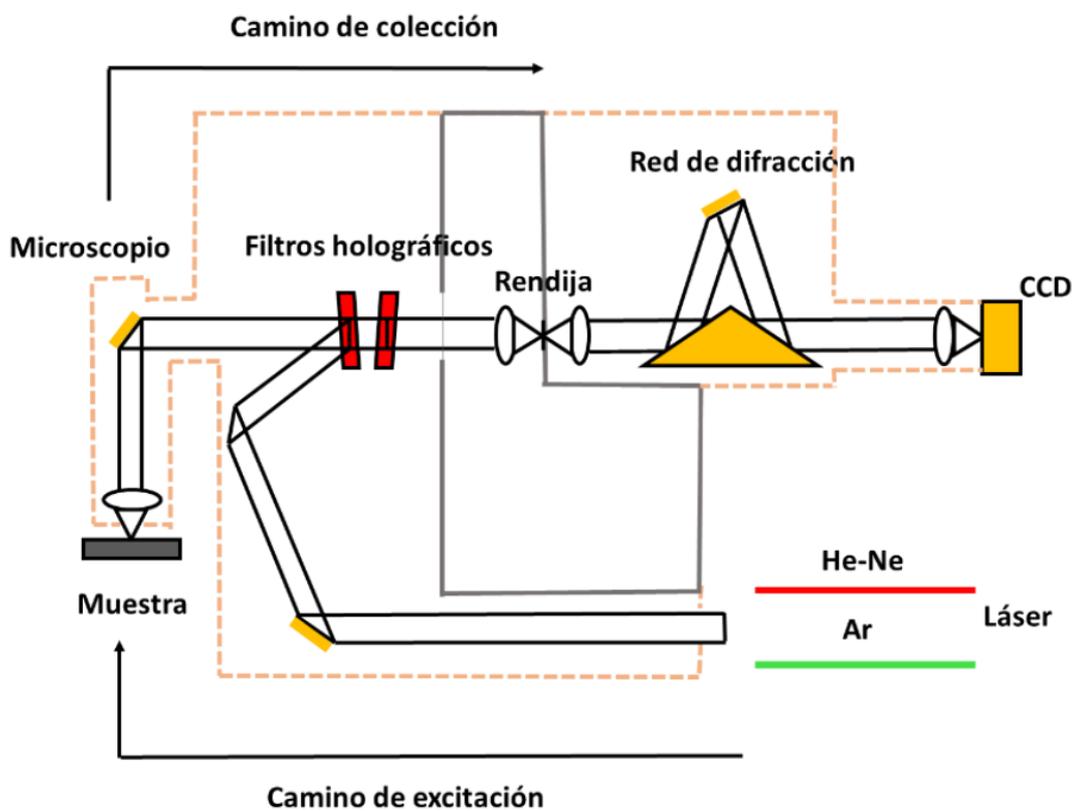
**Figura 2.15 (A)**), equipado con una mesa móvil controlada computacionalmente en sus ejes x-y-z con una precisión de 100 nm (ver **Figura 2.15 (B)**).



**Figura 2.15. (A)** Microscopio Confocal Raman Renishaw in-Via Reflex. **(B)** Mesa del microscopio y acoplamiento de la muestra.

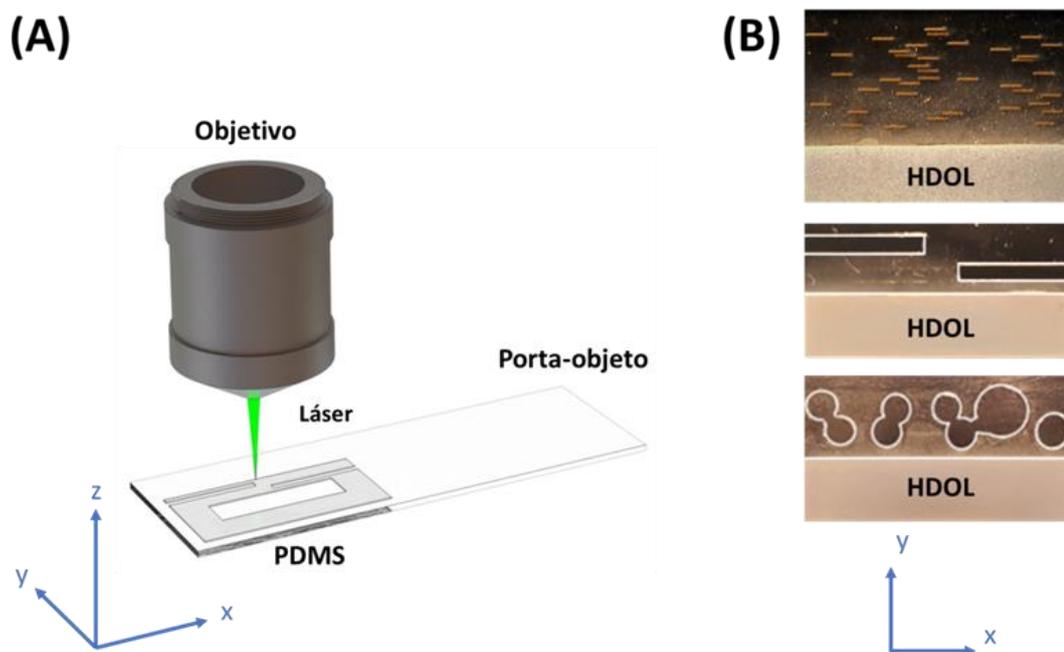
La **Figura 2.16** muestra un esquema de los componentes principales del equipo. El equipo consta de dos fuentes de luz monocromáticas intercambiables, láser He-Ne (rojo) y láser de Ar (verde) que funcionan como fuente de excitación (camino de excitación). En este caso se empleó la línea de láser de Ar (514 nm, 50mW). El láser irradia la muestra a través de un objetivo de microscopio que se encuentra montado en la mesa del equipo. La luz dispersada por la muestra vuelve a través del mismo objetivo hasta llegar a los filtros holográficos, que separan la parte inelástica de la parte elástica de la luz dispersada. La parte inelástica consiste en la diferencia en longitud de onda entre lo que emite el láser y lo que dispersa la muestra. La red de difracción de 2400 líneas/mm dispersa la luz en diferentes longitudes de onda, que se detectan en un dispositivo tipo CCD (charge coupled device) de 1024 x 256 pixeles. Se emplea un sistema confocal para reducir la zona de análisis o volumen de colección. El sistema conjuga la rendija del espectrómetro

con el número de píxeles de la CCD para eliminar contribuciones fuera de foco y para producir un espectro correspondiente a una región de la muestra con dimensiones de pocos micrones. El instrumento utiliza dos combinaciones preestablecidas de confocalidad: alta (3 píxeles en la CCD/20  $\mu\text{m}$  apertura de slit) y normal (6 píxeles en la CCD/65  $\mu\text{m}$  apertura de slit). La dimensión exacta del volumen de colección depende de la combinación láser, objetivo de microscopio y confocalidad utilizados para la medida.



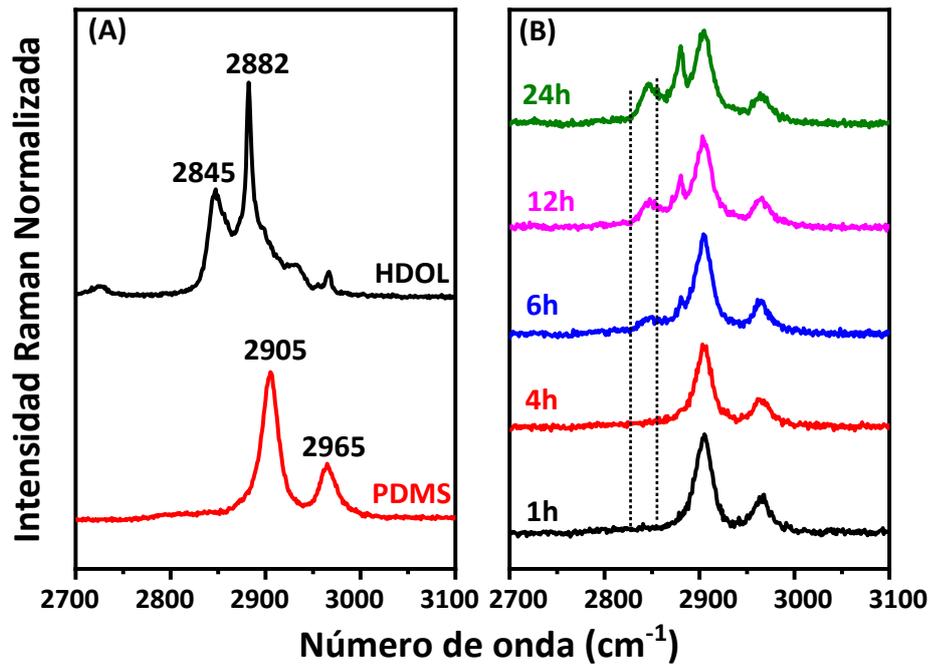
**Figura 2.16.** Esquema de funcionamiento de un microscopio Raman.

La **Figura 2.17 (A)** muestra la configuración utilizada para medir la variación concentración de HDOL en PDMS. La muestra se sitúa sobre un portaobjetos, el cual se coloca debajo del objetivo a partir del cual se toman los espectros Raman. En la **Figura 2.17 (B)** se ven las muestras típicas. La de arriba es una de las que poseen obstáculos pequeños y esbeltos tallados, y las dos de debajo corresponden a obstáculos grandes, rectangulares y circulares.



**Figura 2.17.** Configuración para la caracterización por microscopía Raman. (B) Muestras típicas con obstáculos tallados.

La **Figura 2.18 (A)** muestra los espectros Raman del HDOL y PDMS puros, en el rango de estiramiento del enlace C-H, a temperatura ambiente. Estos representan la intensidad en función del desplazamiento Raman. Dicho desplazamiento corresponde a la parte inelástica de la luz dispersada, siendo ésta la diferencia en longitud de onda entre lo que emite el láser y lo que dispersa la muestra, como se explicó anteriormente. Esta región fue seleccionada en lugar de la clásica “huella dactilar” ya que presenta picos más grandes y mejor definidos. El HDOL exhibe picos principales a  $2845\text{ cm}^{-1}$  y  $2882\text{ cm}^{-1}$ , relacionados con el estiramiento de los enlaces C-H de las unidades  $\text{CH}_2$  más una contribución menor de los grupos terminales  $\text{CH}_3$ . La **Figura 2.18 (B)** muestra la evolución temporal del espectro de una muestra de PDMS con cierto grado de difusión de HDOL. La teoría Raman predice que, en ausencia de interacciones, el espectro de la mezcla es una combinación lineal de los correspondientes a los componentes puros, donde los coeficientes de la combinación lineal están directamente relacionados con la masa de cada componente (11). Por lo tanto, el incremento gradual de la altura del pico correspondiente al HDOL evidencia su difusión dentro de la matriz de PDMS, y su descomposición lineal permitió cuantificar dicho aumento de concentración.



**Figura 2.18.** (A) Espectro Raman del HDOL y PDMS puros. (B) Espectros Raman a una distancia de  $y = 4000 \mu\text{m}$  desde el reservorio de HDOL a diferentes tiempos.

En nuestros experimentos, las condiciones de adquisición de espectros fueron las siguientes:

- Láser de Ar, 514nm Edge (Modo de confocalidad: Regular)
- Tiempo de exposición: 1 segundo
- 5 acumulaciones por adquisición
- Potencia del láser: 10% (para evitar dañar la muestra y obtener buena calidad de espectro)
- Objetivo: Leica 50X (0.75 NA))
- Confocalidad: normal

La resolución espacial en estas condiciones de medida es de alrededor de  $8 \mu\text{m}$  en profundidad y de  $5 \mu\text{m}$  en forma lateral. Estos valores se obtuvieron a través del mapeo en profundidad y lateral de una oblea de Silicio (11). Además, se utilizó la opción de seguimiento de foco (focus track) en cada medición para encontrar de manera precisa la localización de la superficie de la muestra, con una precisión de  $\pm 0.1 \mu\text{m}$ .

## 2.2.4 Reometría

Se realizaron ensayos de reometría rotacional en la PDMS con el objetivo de evaluar como el grado de entrecruzamiento de la matriz aumenta con el tiempo de curado. Se utilizó un Reómetro rotacional (Anton Paar Physica MCR 301. Por un lado, los ensayos de reometría consistieron en barridos en frecuencias (0.1-500 rad/s) a diferentes temperaturas (-40 °C-1 20°C), con el objetivo de conocer el comportamiento reológico del PDMS. El equipo se muestra en la **Figura 2.19**.



**Figura 2.19.** Reómetro rotacional.

## 2.2.5 Ensayos de calorimetría diferencial de barrido (DSC)

Los ensayos de DSC se realizaron a fines de analizar los efectos del grado de dispersión sobre la temperatura de fusión y grado de cristalinidad de la matriz polimérica. Para ello se utilizó un TA Instruments Q2000, se aplicó un ciclo simple de enfriamiento y calentamiento (previo borrado de historia térmica) a 10 °C/min, en un rango de temperaturas de -80 °C– 100 °C y bajo una atmósfera de nitrógeno. Luego, con el mismo equipo se hicieron análisis dinámicos y de autonucleación (SSA). El análisis dinámico consiste hacer un ciclo como el primero mencionado, pero a distintas velocidades de calentamiento, en nuestro caso 5, 10, 20 y 30 °C/min (12). El

análisis de autonucleación o SSA (Successive Self-nucleation and Annealing) consiste en fusiones consecutivas a temperaturas cada vez menores, manteniendo la temperatura correspondiente durante varios minutos para permitir el crecimiento isotérmico de cristal (13). En nuestro caso, las temperaturas de mantenimiento fueron: 72, 69, 66, 63, 60, 57, 54 and 51 °C, cada una durante 5 minutos.



**Figura 2.20.** DSC. Calorímetro diferencial de barrido.

### **2.2.6 Termogravimetría (TGA)**

Con el TGA se verifica que el contenido de carga de las muestras sea el pesado y añadido durante su preparación. Para ello se utilizó un TA Instruments Q200 donde se realizó un calentamiento desde los 25 °C hasta 900 °C a 10 °C/min, en atmósfera oxidante, utilizando el remanente sin degradar como indicativo de la presencia de arcillas y grafeno.



**Figura 2.21.** TGA. Equipo de análisis termogravimétrico.

### **2.2.7 Ensayos de difracción de rayos X (DRX)**

La difracción de rayos X (DRX) se utilizó para verificar la presencia y el grado de exfoliación de las especies. Esta técnica permite monitorear estructuras tridimensionales cristalinas y/o periódicas, pudiendo calcular el espaciado entre capas si es que estas estructuras están formadas por varias de ellas, como es el caso de las arcillas o el grafeno. Para ello se observa si el pico principal correspondiente a estas especies sufre modificaciones. Se utilizó un equipo XEUSS 2.0 de la marca XENOCS, y se tomaron los espectros en un rango de ángulo  $2\theta$  de  $0-40^\circ$ .



**Figura 2.22.** Difractómetro de Rayos x.

### **2.2.8 Espectroscopía Infrarroja por Transformada de Fourier (FTIR)**

Para verificar si existe interacción a nivel molecular entre la matriz y la carga se realizaron ensayos de espectroscopía infrarroja por transformada de Fourier (FTIR). Con estos se analizó si los picos del espectro correspondiente a dichas interacciones sufren cambios. En materiales poliméricos se estudia principalmente el pico Carbonilo, el cual se corre al entrar en contacto con especies como los nanomateriales utilizados. Los espectros de FTIR fueron registrados mediante un Thermo Scientific Nicolet 6700 para un rango de frecuencias entre 4000 y 400  $\text{cm}^{-1}$ . Se realizó un promedio de 32 barridos con una resolución de 4  $\text{cm}^{-1}$  a temperatura ambiente.



**Figura 22.23.** Espectrómetro infrarrojo FTIR.

### 2.2.9 Microscopía

Para verificar la morfología de las nanopartículas, en especial su relación de aspecto, se utilizó microscopía óptica y electrónica (TEM y SEM). Además, para evaluar la velocidad de crecimiento de las esferulitas de la PCL también se utilizó microscopía óptica.

#### *Óptica*

En un microscopio óptico Leica DM LB se intentó medir dimensiones de las cargas y observó el crecimiento esferulito de la PCL. En el primer caso se detectó la presencia de las cargas con las magnificaciones más grande (50x y 100x) pero la resolución no alcanzó para tomar medidas fiables. Para el crecimiento esferulítico, acoplada al microscopio se utilizó una plataforma calefactora Linkam THMS 600. Las muestras se calentaron hasta 100°C, alcanzando la fusión, y luego se la enfrió bruscamente hasta alcanzar una temperatura por debajo del rango de fusión (38, 40 y 42°C en nuestro caso). Se mantiene a dichas temperaturas permitiendo una cristalización isotérmica. Para observar la morfología de las esferulitas, se empleó luz polarizada. Se capturaron imágenes de las esferulitas en distintos momentos y se calcularon sus radios utilizando una herramienta de software. Asimismo, se grabaron una serie de imágenes en lapsos de tiempo para evaluar la velocidad de crecimiento de estas estructuras.



**Figura 2.24.** Microscopio óptico Leica DM LB

## ***SEM***

Se utilizó un microscopio JEOL JSM-6460 LV, en donde se observaron arcillas y grafeno depositadas sobre un portaobjeto de vidrio. Las muestras se prepararon suspendiendo muy bajas concentraciones de cargas en diclorometano, luego se aplicó unas gotas de la suspensión sobre el portaobjetos y se lo dejó hasta evaporar el solvente.



**Figura 2.25.** Microscopio electrónico de barrido JEOL JSM-6460 LV.

## ***TEM***

Para observar la estructura interna de las muestras de epoxi con grafeno y PE-PEO, se utilizó un microscopio electrónico de transmisión (TEM) JEOL 100 CX II, en un voltaje de aceleración de 100kV. Estas fueron cortadas a temperatura ambiente usando un equipo LKB ultra micrótomo con una punta de diamantes, y secciones ultrafinas de 60 nm en grillas de cobre. Las especies que contenían el copolímero se tiñeron mediante la exposición de vapores de una solución acuosa de RuO<sub>4</sub> 0.5 % p/p por 15 min.

### 2.2.10 Ensayos mecánicos

Por último, para evaluar el comportamiento bajo sollicitaciones mecánicas se realizaron ensayos de tracción uniaxial cuasi estáticos. Para ello se utilizó una Instron Emic 23-50 a una velocidad de 50mm/min, siguiendo la norma ASTM D 882-10 (14). Se realizaron ensayos de tracción uniaxial para evaluar las propiedades mecánicas de todas las membranas fabricadas. Por un lado, con las preparadas mediante mezclado intensivo se seleccionó una velocidad de ensayo de 50 mm/min como lo sugiere la norma. Por otro lado, como las membranas fabricadas por casting presentan burbujas internas que debilitan su estructura, se bajó la velocidad de ensayo de 50 mm/min a 10 mm/min. Para reducir varianza se ensayaron entre 8 y 10 probetas de cada muestra.



**Figura 2.26.**Equipo universal de ensayos mecánicos INSTRON.

En la **Figura 2.27** se ven las probetas de tracción utilizadas. A las preparadas por casting se las sometió al mismo tratamiento térmico que las membranas de permeabilidad (secado en vacío a 40°C durante 3 días para evaporar todo el diclorometano atrapado en el interior). En cuanto a sus dimensiones, presentaban en su región calibrada, un ancho promedio de 5.5 mm y un espesor de 1 mm las preparadas por mezclado intensivo y de entre 0.13 y 0.2 mm las de casting.



**Figura 2.27.** Probetas de tracción uniaxial antes y después de ser ensayadas.

---

## 2.3 Bibliografía

1. Company TDC. SYLGARD 184 Silicone Elastomer. 2017;(11).
2. Tan B, Thomas NL. A review of the water barrier properties of polymer/clay and polymer/graphene nanocomposites. *Journal of Membrane Science*. septiembre de 2016;514:595-612.
3. Ludueña LN, Vázquez A, Alvarez VA. Effect of the type of clay organo-modifier on the morphology, thermal/mechanical/impact/barrier properties and biodegradation in soil of polycaprolactone/clay nanocomposites. *J Appl Polym Sci*. 5 de junio de 2013;128(5):2648-57.
4. Ludueña LN, Alvarez VA, Vazquez A. Processing and microstructure of PCL/clay nanocomposites. *Materials Science and Engineering: A*. julio de 2007;460-461:121-9.
5. Silva LI, Tomba JP, Tognana S, Riccardi C. Ultrasound-induced exfoliation of graphene in 1,4-butanediol diglycidyl ether monomer: a promising free-solvent route to epoxy-based nanocomposites. *Graphene and 2D Materials Technol*. diciembre de 2021;6(3-4):49-58.
6. Schmarsow RN, Ceolín M, Zucchi IA, Schroeder WF. Core-crystalline nanoribbons of controlled length *via* diffusion-limited colloid aggregation. *Soft Matter*. 2019;15(23):4751-60.
7. Standard Test Method for Water Absorption of Plastics [Internet]. [citado 14 de noviembre de 2023]. Disponible en: <https://www.astm.org/d0570-98r18.html>
8. Standard Test Method for Water Vapor Transmission Rate of Sheet Materials Using Dynamic Relative Humidity Measurement [Internet]. [citado 15 de noviembre de 2023]. Disponible en: <https://www.astm.org/e0398-03.html>
9. Choudalakis G, Gotsis AD. Permeability of polymer/clay nanocomposites: A review. *European Polymer Journal*. 2009;45(4):967-84.
10. Standard Test Methods for Water Vapor Transmission of Materials [Internet]. [citado 14 de noviembre de 2023]. Disponible en: <https://www.astm.org/e0096-00e01.html>
11. Miguel M de la P, Pablo Tomba J. A comparison of different approaches for depth profiling of films and coatings by confocal Raman microscopy. *Progress in Organic Coatings*. 1 de mayo de 2012;74(1):43-9.
12. Merino D, Alvarez VA, Pérez CJ. Non-isothermal crystallization of poly( $\epsilon$ -caprolactone) nanocomposites with soy lecithin-modified bentonite. *Polymer Crystallization* [Internet]. octubre de 2018 [citado 4 de septiembre de 2023];1(3). Disponible en: <https://onlinelibrary.wiley.com/doi/10.1002/pcr2.10020>
13. Fillon B, Wittmann JC, Lotz B, Thierry A. Self-nucleation and recrystallization of isotactic polypropylene ( $\alpha$  phase) investigated by differential scanning calorimetry. *J Polym Sci B Polym Phys*. septiembre de 1993;31(10):1383-93.
14. Standard Test Method for Tensile Properties of Thin Plastic Sheeting [Internet]. [citado 17 de noviembre de 2023]. Disponible en: <https://www.astm.org/d0882-18.html>

# 3

---

## *Modelado analítico y computacional*

---

Se emplearon herramientas computacionales analíticas y numéricas para simular los experimentos de difusión/permeabilidad. Se utilizó MathCad para graficar, comparar y estudiar modelos de reducción de permeabilidad producto del agregado de obstáculos esbeltos. Se analizaron cuales son y como influyen los factores geométricos más relevantes, y como estos operan en materiales reales. Utilizando COMSOL Multyphysics 5.4 se desarrolló un nuevo modelo analítico que considera que entre los obstáculos y la matriz existe una zona donde la difusión es más rápida. Si bien hay algunos autores que tratan este tema (1,2), recurrente en reportes de permeabilidad de materiales compuestos, la aplicabilidad de sus modelo es compleja y limitada. Se tomó como base el modelo creado por nuestro grupo, que utiliza simulaciones por Elementos Finitos (EF) para ser calibrado, y se lo modificó para que incluir esta zona de difusión acelerada de manera simple y aplicable.

También se usó COMSOL, junto con rutinas de Matlab, para simular los experimentos de difusión/permeabilidad en materiales reales. Por un lado, se implementó el cálculo directo del ensayo de permeabilidad por EF. Este permitió reproducir el transporte de vapor de H<sub>2</sub>O dentro de una membrana polimérica cargada, a partir de imágenes TEM que detallan la estructura de obstáculos interna del material. Por el otro, se simularon geometrías multicapa que dan origen a respuestas particulares de permeabilidad, también asociadas a su estructura interna, y que no tienen solución analítica. El plan original era fabricar multicapas para ensayarlos en la celda de permeabilidad y luego contrastar resultados con simulaciones, pero sólo se realizaron las simulaciones, ya que la celda tuvo un desperfecto que todavía no ha podido ser reparado.

---

## 3.1 Modelos analíticos

### 3.1.1 Concepto de permeabilidad y difusividad

La permeabilidad de moléculas a través de una membrana es un proceso que consta de 4 etapas: adsorción de las moléculas sobre la superficie de la membrana; disolución de estas dentro de la membrana; la difusión a través de ella; y finalmente la desorción desde la otra superficie (3). En líneas generales, el mecanismo de transporte que siguen las membranas poliméricas es representado por la ley de Fick (4), en la cual el coeficiente de permeabilidad  $P$  ( $\text{mol Pa}^{-1} \text{m}^{-1} \text{s}^{-1}$ ) se define como el producto entre el coeficiente de difusión o difusividad,  $D$  ( $\text{m}^2 \text{s}^{-1}$ ), y el coeficiente de absorción o solubilidad,  $Sl$  ( $\text{mol m}^{-3} \text{Pa}^{-1}$ ):

$$P = D \times Sl \quad \text{Ecuación 3-1}$$

$Sl$  es la cantidad de soluto que admite el sistema en equilibrio, depende de la presión impuesta, de la temperatura y de la interacción termodinámica del par matriz-especie penetrante. Como con cada conjunto de materiales se trabajó bajo las mismas condiciones de presión y temperatura y además se asumió que el agregado de cargas no modifica dicha interacción termodinámica, se asume que  $S$  permanece constante y sólo  $D$  se ve afectado por el aumento de tortuosidad que genera el agregado de cargas. Entonces, redefiniendo  $P$  y  $D$  como las propiedades de una matriz polimérica con obstáculos y  $P_0$  y  $D_0$  como las de la matriz pura, se puede calcular:

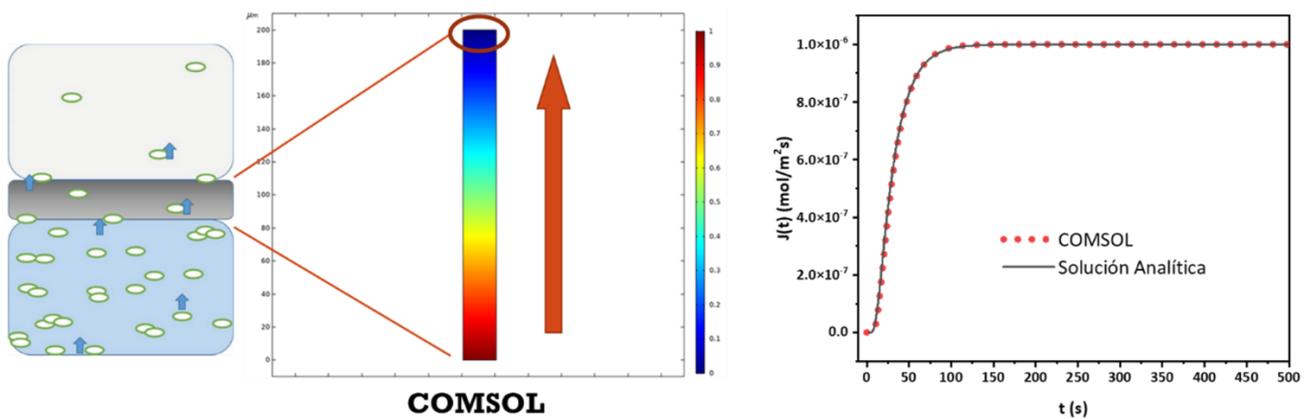
$$\frac{P}{P_0} = \frac{D}{D_0} \times \frac{Sl}{Sl} \quad \text{Ecuación 3-2}$$

Por lo que resulta lo mismo hablar de reducción de  $P$  o reducción de  $D$ , en términos de permeabilidad relativa ( $P/P_0$ ) o difusividad relativa ( $D/D_0$ ).

### 3.1.2 Membranas con solución analítica

Se comenzó el aprendizaje de COMSOL simulando casos de permeabilidad en membranas con solución analítica. El resultado se contrastó con lo que predice la ecuación correspondiente corroborando su correcta implementación.

$$J(t) = \frac{DSIPr}{d} \left[ 1 + \sum_{m=1}^{\infty} 2 \cos(m\pi) \exp\left(-\frac{m^2\pi^2Dt}{d^2}\right) \right]$$



**Figura 3.1.** Izquierda: Simulación de permeabilidad en una membrana delgada con su respectiva solución analítica. Derecha: comparación de los flujos difusivos resultantes.

Se centra el análisis en la curva  $J(t)$ , es decir, el flujo de especie penetrante a la salida de la membrana. Como se ve en la **Figura 3.1**, la curva del caso analítico coincide con la de la simulación, utilizando los mismos parámetros de espesor ( $d$ ), presión impuesta ( $Pr$ ),  $D$ , y  $SI$ . El espesor de membrana es el único parámetro que afecta de forma inversa al flujo, disminuyéndolo cuanto más gruesa sea la membrana. Los otros tres lo afectan de forma directamente proporcional. Además, como se puede observar en la figura, esta curva consta de dos partes, un estado transitorio que representa el estadio donde la especie penetrante ingresa a la membrana y un estado estacionario ( $J$  constante en el tiempo) donde la membrana alcanzó la saturación (4).

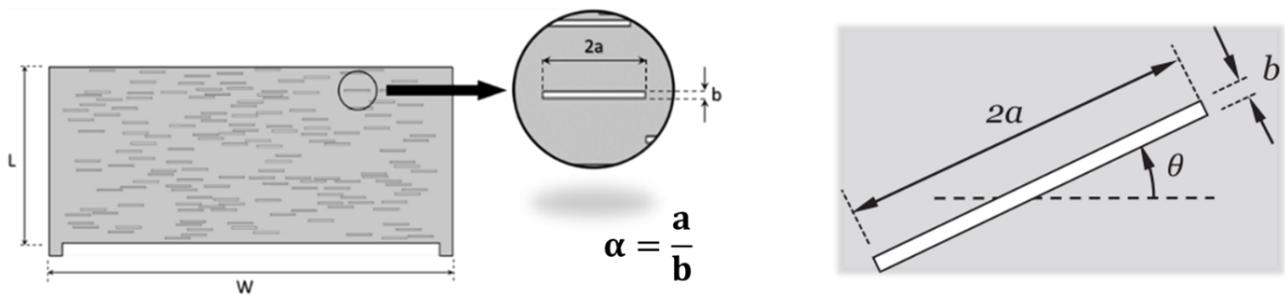
### 3.1.3 Factores geométricos relevantes en modelos analíticos

Se trabajó con modelos analíticos que predicen la reducción de la permeabilidad cuando a una matriz homogénea se le introducen obstáculos esbeltos. Desde un punto de vista geométrico, existen cuatro factores principales que gobiernan la permeabilidad de la membrana: la fracción volumétrica de obstáculos ( $\phi$ ), la relación de aspecto o esbeltez ( $\alpha$ ), la orientación con respecto a la dirección de difusión ( $\theta$ ) y el grado de desorden angular ( $S$ ). El incremento de dicho desorden angular conduce eventualmente a barreras orientadas al azar, situación que se encuentra frecuentemente en materiales barrera reales.

La  $\phi$  y la  $\alpha$  trabajan en conjunto, en términos del producto  $\alpha\phi$ , ya que permite dividir los especímenes en tres categorías de acuerdo con su concentración de obstáculos (5):

- Régimen diluido: ocurre cuando  $\alpha\phi \ll 1$ . Los obstáculos se encuentran tan separados que ambos parámetros actúan independientemente uno del otro y la reducción de permeabilidad se debe solo al aumento de la tortuosidad del camino.
- Régimen semi-diluido: se da cuando  $1 < \alpha\phi < 5$ . Los obstáculos se encuentran más cerca entre sí, por lo que entra en juego la reducción del área disponible para la difusión, obteniéndose una reducción de la difusividad aún mayor. Este régimen es el de mayor interés práctico ya que es el que representa a la mayoría de las aplicaciones (ver Capítulo 5 y 6), donde el  $\phi$  promedio está en el orden de 0.05 y el  $\alpha$  promedio ronda los 20 ( $\alpha\phi \approx 1$ ).
- Régimen concentrado: es el caso extremo donde  $\alpha\phi$  alcanza valores mayores a 5. La cantidad de obstáculos es tal que ya no se encuentran al azar como lo suponen los modelos, sino que esta aleatoriedad empieza a condicionarse por la exclusión mutua y aparecen efectos no contemplados en los modelos tradicionales. Un ejemplo podrían ser los polímeros semicristalinos, donde además de las cargas los cristales actúan como obstáculos. Estos materiales tienen una cristalinidad típica del 50% (ver Capítulo 7).

La **Figura 3.2** describe los factores geométricos incluidos en dichos modelos, donde:  $2a$  es el largo del obstáculo;  $b$  es ancho de la inclusión u obstáculo;  $\alpha$  es la relación de aspecto, definida como el cociente entre la mitad del largo y el ancho de esta;  $\theta$  es el ángulo de inclinación de las inclusiones respecto de la horizontal. Además,  $L$  y  $W$  son el ancho y largo global de la muestra que resultan relevantes en las simulaciones.



**Figura 3.2.** Notación para la geometría y orientación de los obstáculos

### 3.1.4 Modelos analíticos de reducción de permeabilidad.

A continuación, se describen los modelos analíticos de predicción de permeabilidad usados en el desarrollo de este trabajo. Si bien existe una gran cantidad de estos, sólo se presentarán los más importantes en términos conceptuales y de aplicación.

El modelo de Nielsen (6) es uno de los más simples ya que solo tiene en cuenta el aumento de tortuosidad que genera la presencia de partículas alineadas perpendicularmente al flujo difusivo y parte de obstáculos regularmente espaciados. Dicha tortuosidad se define como el cociente entre la distancia real que la especie penetrante debe recorrer, y la distancia más corta que hubiese recorrido en ausencia de carga, dependiendo directamente de la geometría de los obstáculos. Como resultado, la reducción de la difusividad se expresa en términos de  $\alpha$  y  $\phi$ :

$$\frac{D}{D_0} = \frac{1 - \phi}{1 + \alpha\phi} \quad \text{Ecuación 3-3}$$

El modelo de Lape (7) tiene en cuenta dos efectos resultado de la adición de partículas impermeables: la reducción del área disponible para la difusión y el aumento de la tortuosidad. Además, es el que mejor funciona con obstáculos horizontales al considerar ambos efectos (5), lo cual se refleja con el cambio de funcionalidad 1 a 2:

$$\frac{D}{D_0} = \frac{1 - \phi}{\left(1 + \frac{2}{3}\alpha\phi\right)^2} \quad \text{Ecuación 3-4}$$

Por otro lado, el modelo de Bharadwaj (8) se basa en el modelo de Nielsen e incorpora el concepto de orden angular. Para ello, se parte del modelo original de Nielsen y se realiza una modificación que considera cómo el factor de tortuosidad depende del orden angular de los obstáculos mediante el parámetro S.

$$S = \frac{1}{2} \langle 3 \cos^2 \theta - 1 \rangle \quad \text{Ecuación 3-5}$$

Donde  $\theta$  representa el ángulo entre las inclusiones y la horizontal (ver **Figura 3.2**). Los corchetes angulares en la **Ecuación 3-5** se utilizan para calcular un promedio que abarca todos los obstáculos en el sistema. El parámetro de orden varía desde  $S = 1$  cuando  $\theta = 0$ , lo que significa que todas las inclusiones están alineadas perfectamente en la dirección longitudinal de la membrana, hasta  $S = -1/2$  cuando  $\theta = 90^\circ$ , lo que indica que todos los obstáculos están perfectamente alineados en la dirección del espesor de la membrana. Cuando S es igual a 0, los obstáculos tienen una orientación completamente aleatoria. La expresión propuesta es la siguiente:

$$\frac{D}{D_0} = \frac{1 - \phi}{1 + \frac{2}{3}\alpha \cdot \phi \left(S + \frac{1}{2}\right)} \quad \text{Ecuación 3-6}$$

Se debe enfatizar que el parámetro “S” no describe el ángulo medio, sino la desviación de los valores del ángulo con respecto a un ángulo medio que, para este modelo, es siempre 0°.

Finalmente, nuestro grupo desarrolló el modelo “DCT” (Dondero-Cisilino-Tomba) (5). La diferencia con los modelos anteriores es que este utiliza cálculos numéricos para refinar la expresión analítica final. Para ello se modelaron una geometrías reales con obstáculos tallados de distintos  $\alpha\phi$  utilizando elementos de borde (BEM) (5). Se utiliza como base el modelo de Lape y se le agrega un parámetro de ajuste (C) que mejora su capacidad de predicción. El parámetro C que se obtiene por ajuste de datos es de 5/4, y se obtiene en base a la **Ecuación 3-7** para estructuras de obstáculos con S=1. Además, este modelo utiliza el concepto de orden angular presentado por Bharadwaj, a través del parámetro S, definido como en la ecuación 3.5. El resultado final es la siguiente expresión:

$$\frac{D}{D_0} = DCT(\alpha, \phi, S) = \frac{1 - \phi}{\left[1 + C \cdot \frac{4}{9} \alpha \cdot \phi \left(S + \frac{1}{2}\right)\right]^2} \quad \text{Ecuación 3-7}$$

### 3.1.5 Predicción de modelos analíticos en materiales reales

El modelo DCT es el más simple y realista del que se dispone hasta el momento. El modelo se aplicó para predecir distintas situaciones que se presentan frecuentemente en materiales reales: obstáculos con cierta orientación angular respecto al flujo difusivo, desorden angular, aglomeración, y dispersidad de tamaños de obstáculo.

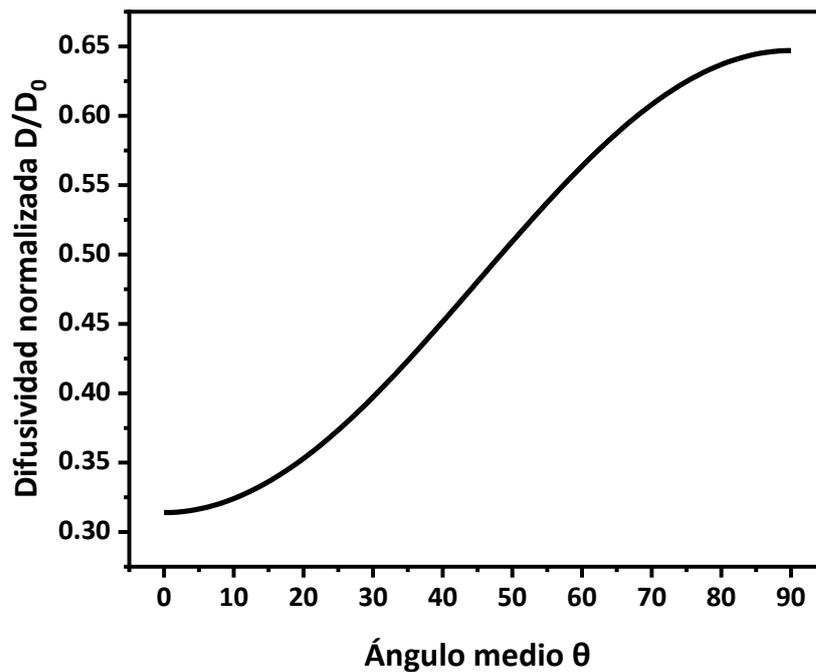
#### ***Orientación angular***

Todos los modelos anteriormente descritos, aun aquellos que presentan desorden angular, fueron diseñados considerando que el ángulo de inclinación medio es nulo. En el caso de que los obstáculos presenten cierta orientación angular, D puede ser recalculado con la siguiente ecuación:

$$\frac{D}{D_0} = D_{11} \cdot \sin^2 \theta + D \cdot \cos^2 \theta$$

**Ecuación 3-8**

Donde  $\theta$  es ángulo medio de los obstáculos,  $D$  es el coeficiente de difusión paralelo al flujo difusivo y  $D_{11}$  es el perpendicular. La difusividad bidimensional de un material puede ser representada como un tensor de segundo orden (matriz de 2x2), y la **Ecuación 3-8** surge de aplicar la ecuación de rotación a dicho tensor (5). Asumiendo un  $D/D_0=0.314$  y un  $D_{11}/D_0=0.647$ , en la **Figura 3.3** se muestra la evolución de la difusividad a medida que el ángulo de inclinación cambia. Se observa como una muestra cargada con obstáculos pierde sus propiedades de barrera a medida que el ángulo de inclinación aumenta.



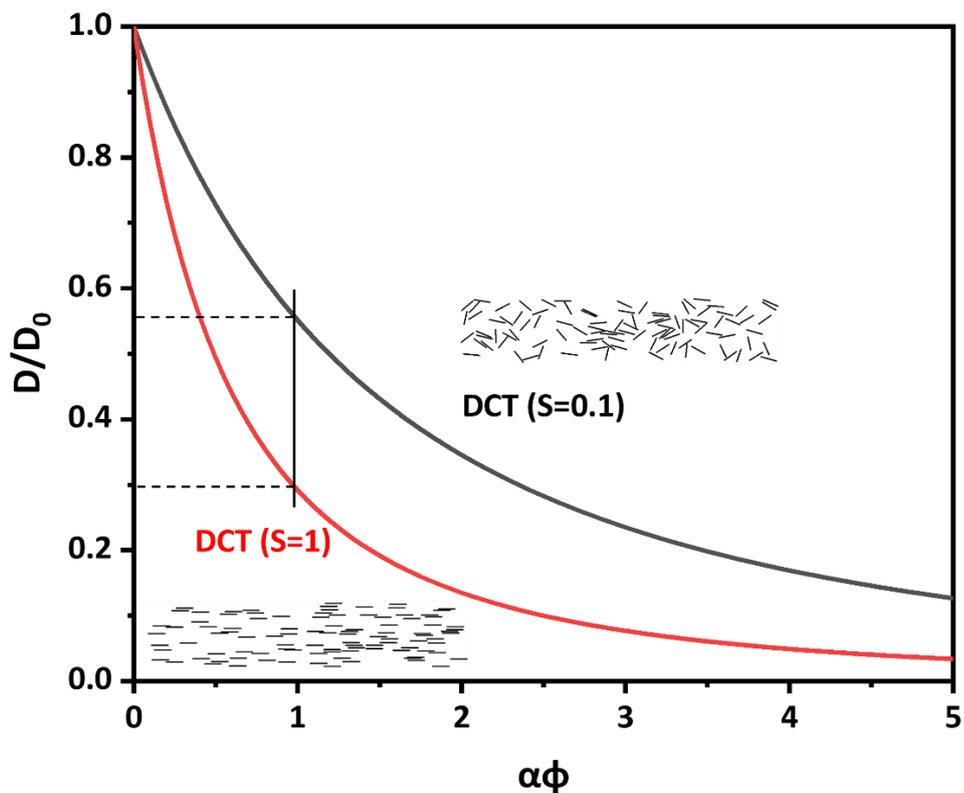
**Figura 3.3.** Evolución de la difusividad a medida que varía el ángulo medio de los obstáculos.

Eitzman (9) encontró que modificando la dispersión desde  $0^\circ$  hasta  $10^\circ$ , el efecto de barrera se reduce en un 40% aproximadamente. Además, los datos experimentales ajustaban a simulaciones de Monte-Carlo, sugiriendo una dependencia  $\cos^2\theta$  con el ángulo (se tomó  $\alpha=10$  y  $\phi=0.1$ ). Sin embargo, la dispersión en los resultados no permitió estudiar el comportamiento de la

orientación para ángulos mayores. En nuestro caso, en el gráfico 3.4 se muestra como para un  $\alpha\phi=1$  la difusividad relativa se reduce de aproximadamente 0.55 a 0.3 ( $\approx 45\%$ ).

### Orden angular

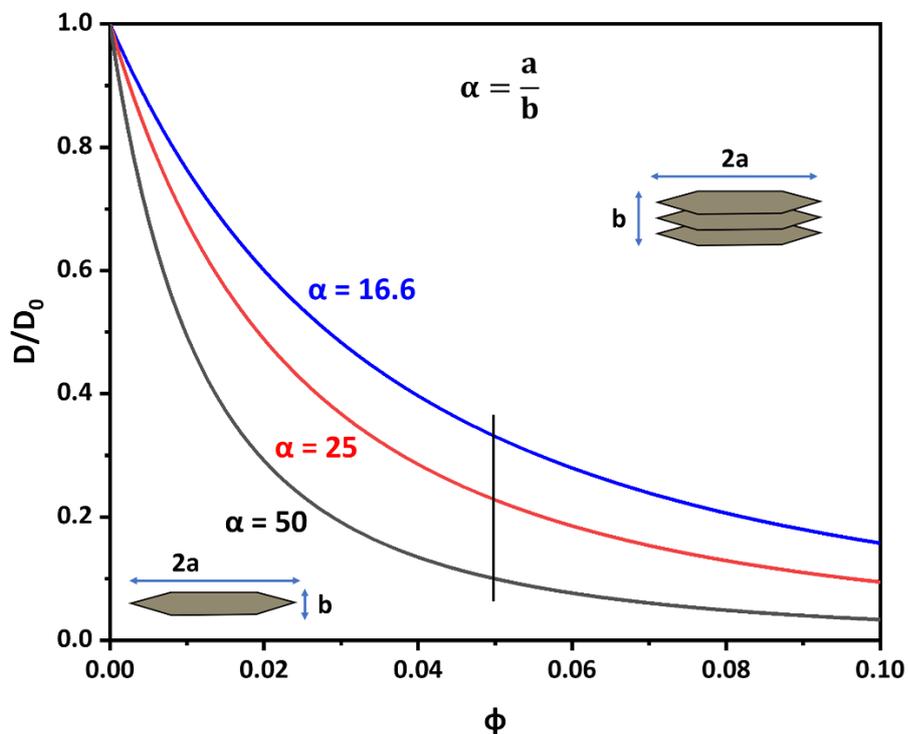
La orientación de los obstáculos en relación con el gradiente de concentración ya sea alineada o perpendicular, tiene un profundo impacto en la difusividad ( $D$ ). Por lo tanto, se espera que la dispersión de los ángulos de también lo tenga y se abordará a partir del parámetro  $S$ . En la **Figura 3.4** se muestra la influencia del orden angular de los obstáculos en la permeabilidad relativa de una membrana. En ella se comparan dos curvas obtenidas mediante el modelo DCT para un orden angular de  $S=1$  (perfectamente orientados) y  $S=0.1$  (casi al azar). Aquí se observa como un mayor ordenamiento se traduce en propiedades de barrera más efectivas.



**Figura 3.4.** Influencia del orden angular en la permeabilidad relativa.

## Aglomeración

Un fenómeno muy recurrente en materiales compuestos es que las partículas que actúan como obstáculos no se dispersen bien o se aglomeren, actuando varios de ellos en conjunto como un solo obstáculo y modificándose la relación de aspecto efectiva de estos. La **Figura 3.5** muestra el efecto de variar la relación de aspecto, utilizando el modelo DCT para  $\alpha = 50$ ;  $50/2$  and  $50/3$ . Cuanto mayor sea el aglomeramiento, menor es el  $\alpha$  y menos eficiente es la reducción de permeabilidad.



**Figura 3.5.** Influencia del cambio de espesor de los obstáculos en la permeabilidad relativa.

En este caso, para una fracción volumétrica de 0.5 se ve como la mejora de las propiedades de barrera no se duplica al igual que el  $\alpha$ , sino que el aumento es mayor. Entre el  $\alpha$  de 16.6 y el de 25, la disminución de la difusividad es del 31%, mientras que al pasar de 25 a 50 la disminución es del 56%.

### ***Dispersidad de tamaños de obstáculos***

En general, para obstáculos esbeltos como arcillas o grafeno, las dimensiones de los obstáculos no son uniformes, sino que presentan una distribución de tamaños. En esta sección se trata de entender que efecto tiene esta distribución sobre D y qué promedio representa adecuadamente esta distribución.

### ***Dispersión bimodal***

En primer lugar, se abordó el problema de distribución de largos bimodal, por tratarse del caso más simple. Para ello, siguiendo el análisis de Lape, se vuelve a calcular la longitud de trayectoria modificada y el área ocupada para representar un conjunto aleatorio de obstáculos, asumiendo una distribución de tamaños discreta. Este análisis supone que los obstáculos se comportan de manera independiente y no interaccionan entre sí (régimen diluido,  $\alpha\phi \ll 1$ ). Por lo tanto, debe tenerse en cuenta esta limitación cuando se aplican los modelos. En este caso, se asume que los obstáculos solo varían en su dimensión longitudinal manteniendo constante el espesor de los obstáculos. Se sigue la propuesta de Lape et al (7), aplicada al modelo DCT, que resulta en:

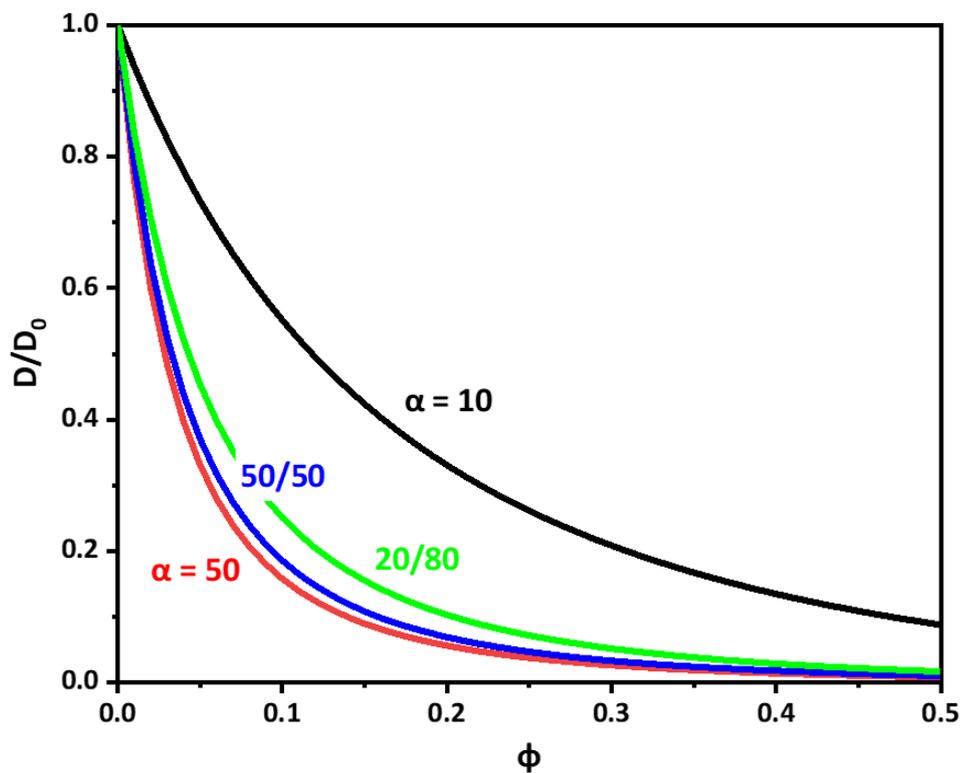
$$\frac{D}{D_0} = \frac{1 - \phi}{\left[ 1 + C \cdot \frac{4\phi}{9b} \cdot \left( S + \frac{1}{2} \right) \cdot \frac{\sum_i n_i \cdot R_i^2}{\sum_i n_i \cdot R_i} \right]^2} \quad \text{Ecuación 3-9}$$

En esta nueva expresión  $R=2a$  es el largo de los obstáculos del subconjunto  $i$  y  $b$  es el espesor.

Un primer problema que se plantea es qué obstáculos tienen más peso en la reducción de permeabilidad, si los obstáculos grandes o los chicos. Para investigar el efecto, se asume un  $b=1$ , un  $R=100$  para los obstáculos grandes y un  $R=20$  para los chicos. Esto resultó en inclusiones con relaciones de aspecto de 50 y 10 respectivamente.

La **Figura 3.6** muestra curvas de permeabilidad relativa para cuatro muestras distintas. Las de los extremos representan muestras monodispersas, donde la del extremo inferior contiene las

partícula más grandes ( $\alpha=50$ ) y la del extremo superior las chicas ( $\alpha=10$ ). Las del medio con combinaciones en distintas proporciones, siendo la curva azul una proporción 50/50 y la verde con un 20% de partículas grandes y un 80% de las chicas. Aquí se ve claramente como son las partículas de mayor tamaño las que determinan la performance de todo el conjunto, ya que con apenas un 20% de estas se alcanza una mejora de las propiedades de barrera casi tan grande como con un 100%.



**Figura 3.6.** Curvas de permeabilidad relativa con distinta proporción de tamaño de obstáculos en una distribución bimodal.

Otro aspecto por considerar es qué promedio representa más adecuadamente el efecto barrera. En la mayoría de los casos reales es difícil obtener la distribución real de tamaños dentro del material. Si bien a veces es fácil obtenerla fuera, el desafío es obtener una buena distribución con un bajo costo experimental. Incluso teniendo acceso a imágenes TEM que revelen la estructura interna, se necesitan numerosas imágenes para que la información de estas sea representativa. En casi la totalidad de la literatura, en la comparación de datos experimentales con predicciones de

modelos analíticos, se utiliza un largo promedio en número obtenido a partir de la caracterización del obstáculo. En una distribución de variables, ya sea continua o discreta, existen distintos promedios (o momentos). Se basan en una generalización del concepto de valor medio, donde se calculan como la media aritmética de la j-sima potencia de los valores de la variable (10). En las Ecuaciones 3-10 y 3-11 se muestran los momentos de grado 1 y 2; donde la ecuación de primer grado corresponde a la media aritmética, la segunda al segundo momento de la dispersión también conocido como “promedio en peso”.

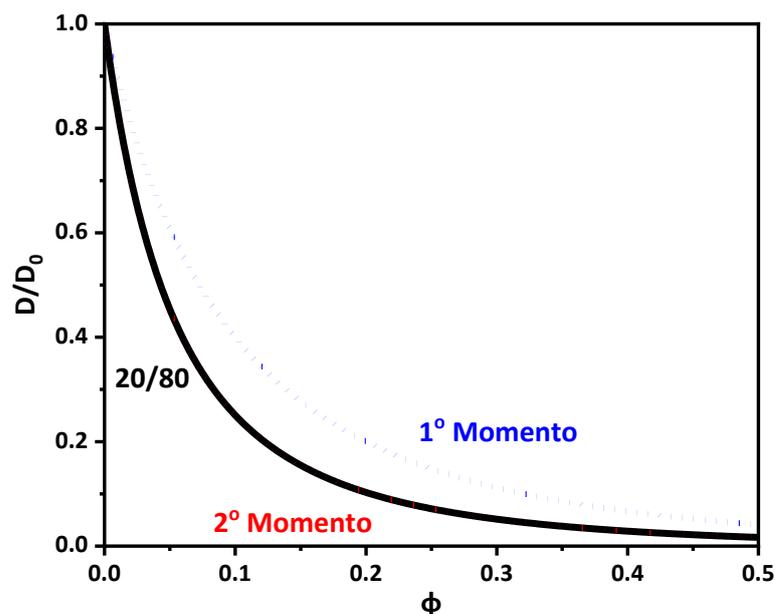
$$M1 = \frac{\sum_i n_i \cdot M_i}{\sum_i n_i}$$

**Ecuación 3-10**

$$M2 = \frac{\sum_i n_i \cdot M_i^2}{\sum_i n_i \cdot M_i}$$

**Ecuación 3-11**

Observando la **Ecuación 3-11**, se ve que esta es la sumatoria que aplica Lape para calcular el largo de partícula promedio. Por lo tanto, el comportamiento visto en la figura anterior se debe a que el largo de las muestras se promedia utilizando un momento de segundo orden y no una media aritmética. Para demostrar este comportamiento, se graficó la **Figura 3.7**.



**Figura 3.7.** Curva de permeabilidad relativa con una distribución bimodal 20/80 (línea llena) y de distribución simple con dos promedios distintos.

La curva negra representa la permeabilidad relativa de una muestra con 20% de partículas grandes y 80% de las chicas, mientras que las curvas punteadas a un sistema monodisperso con tamaño de partícula correspondiente al primer (rojo) y segundo (azul) momento de la distribución. Se puede ver como la permeabilidad relativa de la muestra polidispersa coincide con la monodispersa con promedio de segundo orden. En materiales reales M2 puede ser considerablemente mayor que M1, por lo que usando M1 se estaría sobreestimando la permeabilidad, lo cual hay que tenerlo en cuenta cuando se estima un tamaño de partícula a partir de resultados experimentales. Por un lado, si se tiene acceso a la distribución de tamaños de los obstáculos, dentro del modelo se debe utilizar como promedio el momento de grado 2 o “promedio en peso”. Por el otro, si se ajusta la relación de aspecto de un modelo de permeabilidad con datos experimentales, se debe tener en cuenta que el valor obtenido no es un promedio aritmético, sino que un valor cercano a la mitad. De utilizar directamente el  $\alpha$  obtenido del ajuste, se estaría sobreestimando la permeabilidad del material ensayado.

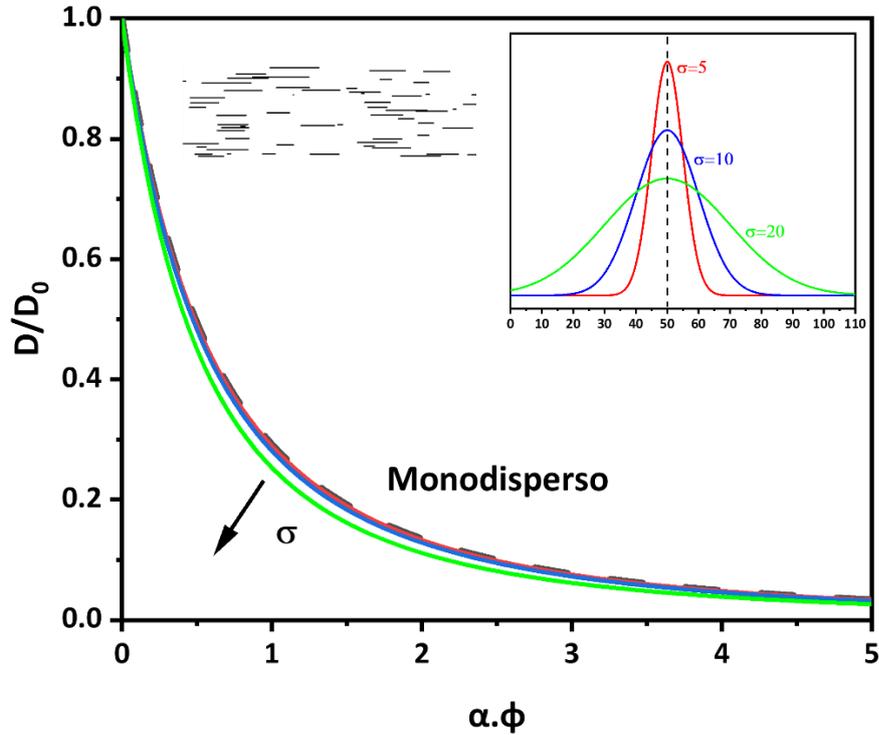
### **Dispersiones Continuas**

Se extendió la propuesta de Lape a distribuciones continuas de obstáculos. La **Ecuación 3-12** presenta el modelo DCT con una distribución Gaussiana de obstáculos independientes.

$$\frac{D}{D_0} = \frac{1 - \phi}{\left[ 1 + C \cdot \frac{4\phi}{9bRm} \cdot \left( S + \frac{1}{2} \right) \cdot \int_{-\infty}^{\infty} R^2 \left( \frac{e^{-\frac{(R-Rm)^2}{2\sigma^2}}}{\sqrt{2\pi}\sigma} \right) dR \right]^2} \quad \text{Ecuación 3-12}$$

donde Rm es el largo de obstáculo medio,  $\sigma$  es el grado de dispersión y se fijó un espesor constante igual a 1. La integral utilizada calcula un largo de obstáculo promedio y corresponde nuevamente al segundo momento de la distribución. En la **Figura 3.8** se muestra cómo, al contrario del caso anterior, los obstáculos grandes tienen muy poca influencia a la hora de reducir la permeabilidad, a pesar de utilizar un promedio de largos en peso. Si bien un mayor  $\sigma$  implica una dispersión más

amplia y por lo tanto la presencia de obstáculos más grandes, estos no generan un efecto tan marcado como en las distribuciones bimodales.

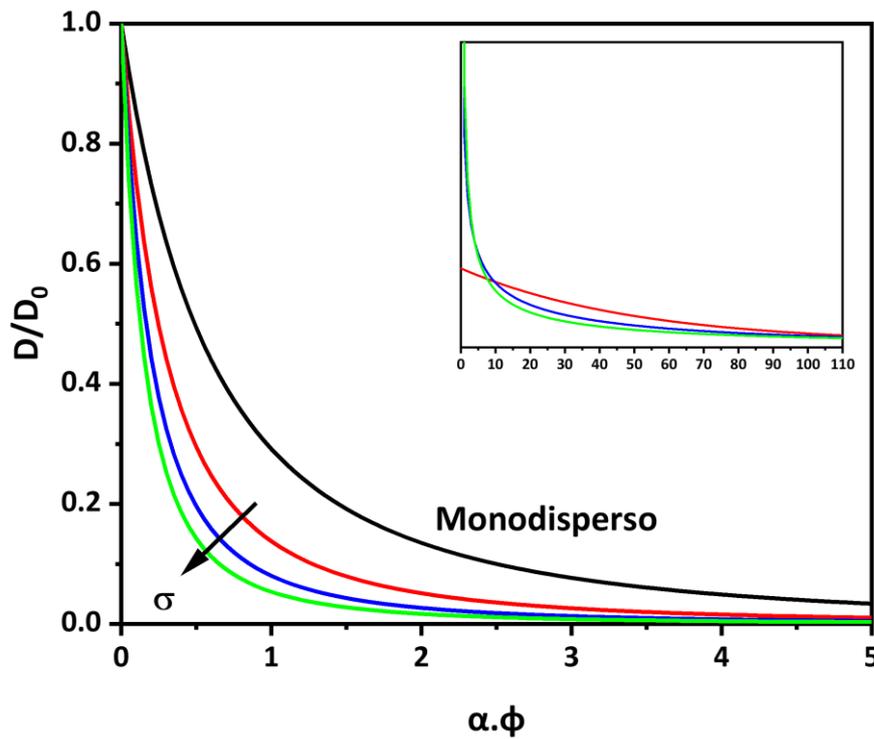


**Figura 3.8.** Influencia de la polidispersidad de espesores sobre la permeabilidad relativa.

Esto se debe a que la simetría de las distribuciones Gaussianas provoca que en M1 esté muy cercano al M2, por lo que para ver disminuciones de permeabilidad considerables se necesiten dispersiones excesivamente grandes. Una distribución más asimétrica es la de Schulz-Zimm, ya que encontramos que su forma sigue mucho más las distribuciones de largos de obstáculos en materiales reales (ver capítulo 6). Modificando nuevamente el modelo DCT, se obtiene la siguiente expresión:

$$\frac{D}{D_0} = \frac{1 - \phi}{\left[ 1 + C \cdot \frac{4\phi}{9bRm} \cdot \left( S + \frac{1}{2} \right) \cdot \int_{-\infty}^{\infty} R^2 \left( \frac{z^{z+1}}{\int_{-\infty}^{\infty} t^z e^{-t} dt} \cdot \frac{Rm^{z-1}}{Rm^z} \cdot e^{-\left(\frac{zR}{Rm}\right)} \right) dR \right]^2} \quad \text{Ecuación 3-13}$$

Con esta nueva ecuación, se repitió la figura anterior para analizar la influencia de la polidispersidad. **Figura 3.9** muestra la variación de la difusividad relativa al aumentar la dispersión de tamaños, y asumiendo una distribución Schulz-Zimm.



**Figura 3.9.** Influencia de la polidispersidad de espesores sobre la permeabilidad relativa, para una distribución tipo Schulz-Zimm.

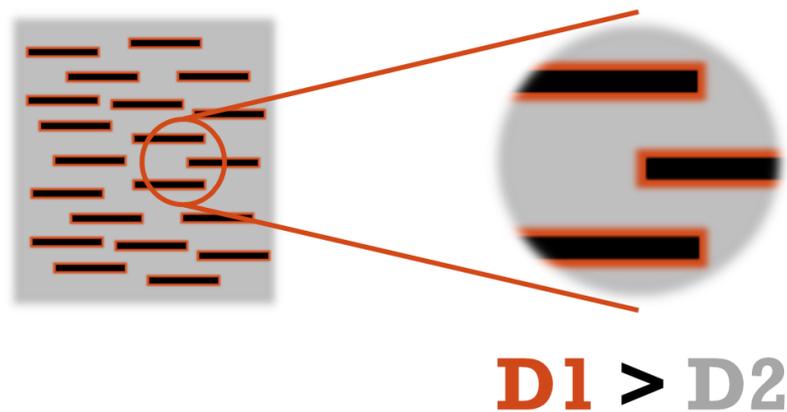
En este caso, como el promedio de largos de segundo orden se separa considerablemente del aritmético, se observan mejoras de las propiedades de barrera comparables a las observadas en distribuciones bimodales.

---

### 3.2 Nuevo modelo analítico

Todos los modelos utilizados anteriormente predicen que si se agregan obstáculos esbeltos la permeabilidad caerá siempre. En materiales reales, como polímeros con arcillas o grafeno, sucede muy a menudo que la permeabilidad relativa a gases, permanece constante o incluso sube (11). Para explicar este fenómeno, se ha postulado que debido a efectos de interacción entra las superficies de la matriz y la carga, se genera una interfaz con mayor volumen libre que la matriz polimérica pura. Este aumento permitiría que ingrese mayor cantidad de especie penetrante y/o viaje a mayor velocidad, empeorando las propiedades de barrera. Trabajos previos intentaron describir este fenómeno, pero resultaron en expresiones demasiado complejas (2) o poco aplicables (1), ya que utilizan muchos parámetros que son muy complejos de estimar.

Es por eso que decidimos crear un modelo más aplicable, a base de simulaciones numéricas de muestras reales con obstáculos y dicha zona, mediante EF. Para ello se utilizó de base el modelo DCT y la estrategia que le da sustento, que consiste en simular distintas configuraciones para calibrar el modelo; agregándole una expresión simple y fácil de aplicar, la cual se calibró a base de simulaciones. En la **Figura 3.10** se presenta un esquema ilustrativo del fenómeno antes descrito:

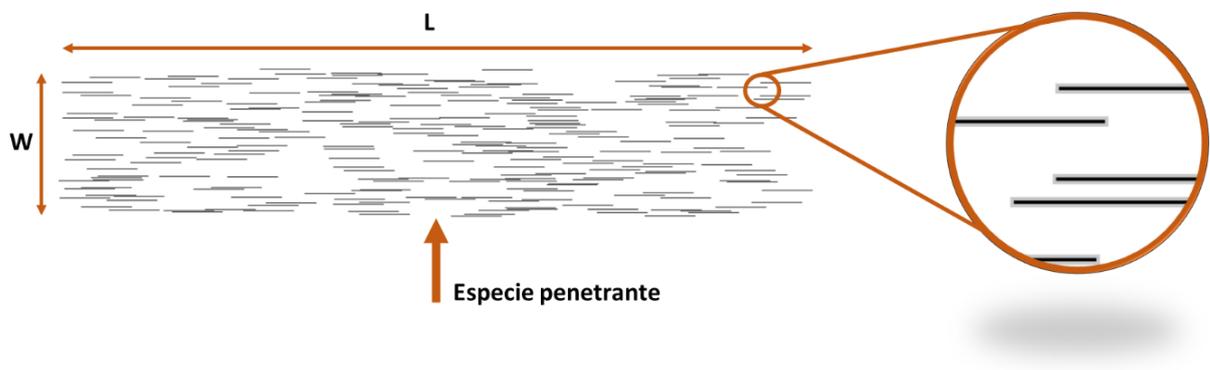


**Figura 3.10.** Ilustración de las zonas preferenciales de difusión.

La región negra son los obstáculos, la gris la matriz polimérica y la roja la interfaz entre ambas. Como en dicha zona se asume que la especie penetrante viaja más rápido, su coeficiente de difusión será mayor que el de la matriz.

### 3.2.1 Diseño de muestras

Para evaluar el efecto de zonas preferenciales de difusión se generaron muestras con obstáculos rectangulares distribuidos al azar. A estos se les agregó una zona con una difusividad característica y diferente a la de la matriz. Se simula la permeabilidad del sistema y se ajustan los datos a los parámetros geométricos del mismo. En la **Figura 3.11** se muestra un esquema típico de una muestra simulada. En esta se ve una muestra de largo  $L$  y espesor  $W$ , donde la región blanca representa la matriz polimérica, la parte gris la interfaz y la negra los obstáculos. La difusión de la especie penetrante comienza donde indica la flecha, en esa dirección, hasta el otro extremo de la muestra.



**Figura 3.11.** Geometría típica de las muestras simuladas.

En trabajos anteriores, Dondero (5) plantea la estrategia para que las muestras sean representativas de un material compuesto, en donde se asume que el material es infinito en la dirección perpendicular al flujo de especie penetrante y que los obstáculos tienen una esbeltez tal

que una dimensión es despreciable respecto a la otra. Respetando este procedimiento se decidieron los siguientes parámetros:

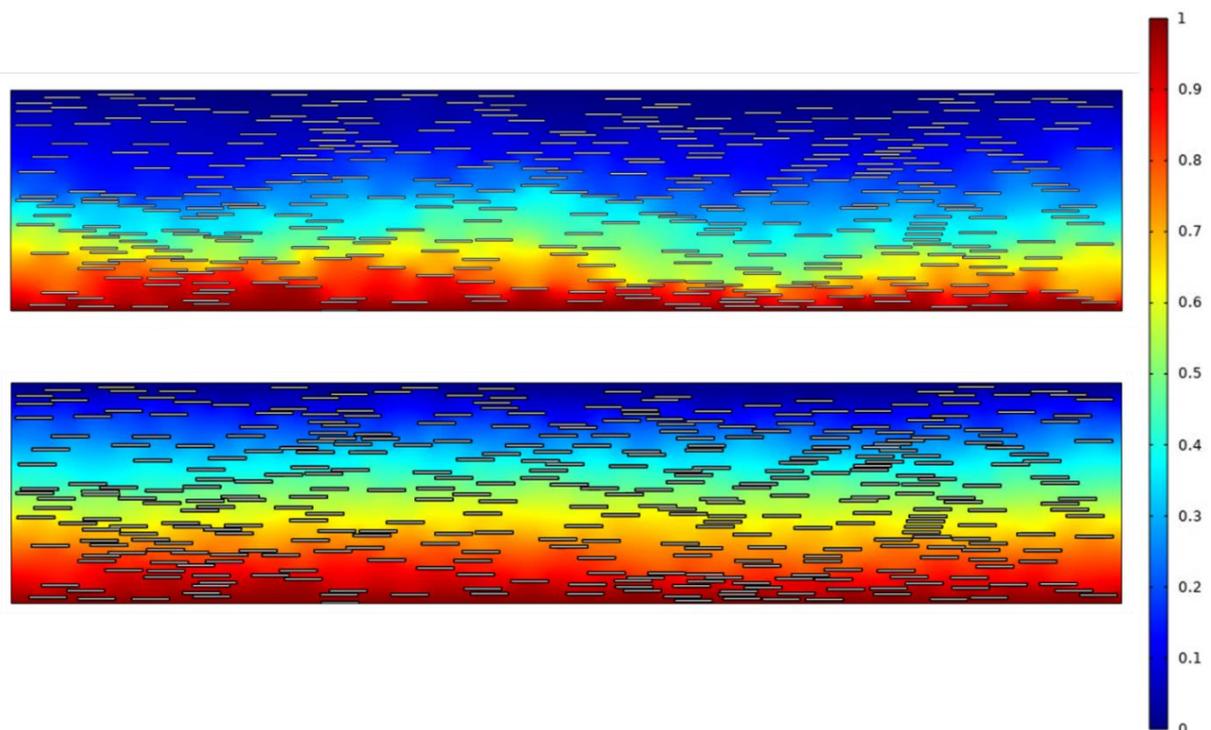
- $L/W = 5$  ( $L=15\text{mm}$  y  $W=3\text{mm}$ ) y entre 100 y 500 obstáculos, reduce a menos del 1% el error en el gradiente de concentraciones.
- Obstáculos con relaciones de aspecto  $\alpha = 10, 30$  y  $50$  (espesor fijo igual a  $0.01\text{mm}$ ); y fracciones volumétricas (de área en este caso)  $\phi = 0.02, 0.05$  y  $0.1$  para alcanzar valores de  $\alpha\phi$  de  $0.2, 0.5, 0.6, 1, 1.5, 2, 3$  y  $5$ ; abarcando todos los regímenes de concentración.
- Coeficientes de difusión del halo:  $x_0$  (sin halo),  $x_5, x_{10}, x_{100}, x_{250}, x_{500}$  y  $x_{1000}$  veces la difusividad de la matriz polimérica. El espesor del halo es fijo, del orden del espesor del obstáculo, y tiene un valor de  $0.01\text{mm}$ .

Por lo tanto, se realizaron simulaciones para 8 valores de  $\alpha\phi$ , con 7 velocidades de halo y para reducir varianza se utilizaron 3 muestras para cada configuración ( $8 \times 7 \times 3 = 168$  simulaciones en total).

Para crear las muestras se utilizó el algoritmo diseñado por el Dr. Marco Dondero (5). En este se introducen los parámetros deseados, como la fracción de área de los obstáculos, su geometría, ángulo de inclinación, etc y el programa entrega una tabla (en formato .txt) con las coordenadas de ubicación de cada inclusión. Entre otras características, este programa está diseñado para que las inclusiones no se toquen entre sí y que su localización sea al azar, por lo que se pueden obtener distintas muestras con las mismas características simplemente repitiendo la corrida. Luego, para agregarle la zona de difusión preferencial se diseñó un algoritmo que toma el .txt y le agrega el área gris teniendo en cuenta las dimensiones indicadas. Como los obstáculos tienen una posición bien definida, se vectorizó la imagen obtenida para tener las tres regiones diferenciadas y se la importó al programa de simulación numérica.

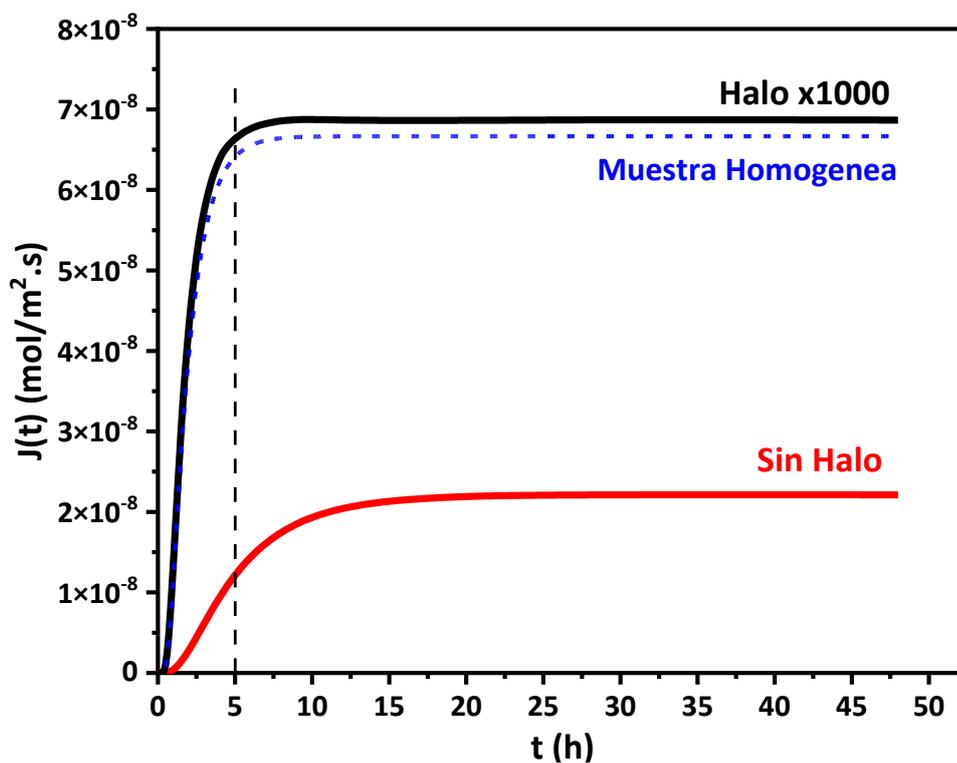
Finalmente, utilizando COMSOL Multiphysics 5.4 se simularon casos de permeabilidad en membranas delgadas, donde el espesor de dichas membranas coincide con el  $W$  de las muestras obtenidas. Se utilizó un modelo 2D, con el módulo de interfaz física “Transporte de especies

diluidas”, seleccionando el estudio temporal. Este módulo permitió importar directamente la imágenes vectorizadas, en formato .dxf. La geometría consiste en el rectángulo que representa la muestra, con las regiones de halo y matriz diferenciadas, y los obstáculos como huecos. Para estudiar apropiadamente el transporte de la especie penetrante a través de la muestra, se establecieron los siguientes parámetros. Se utilizó el coeficiente de difusión del par PDMS/HDOL (ver anexo) para la matriz, al halo se le asignó el correspondiente a su diferencia velocidad. Se asumió que el transporte se debe solo al gradiente de difusión de dicha especie, desestimando cualquier reacción química o efectos de convección, asumiendo también temperatura ambiente y constante. En cuanto a las condiciones iniciales, en el instante  $t=0$  la concentración de especie penetrante es nula en toda la muestra. En cuanto a las condiciones de borde, la concentración en la parte inferior de la muestra es siempre unitaria y en la parte superior siempre nula. Por último, el mallado se realizó por separado en las dos regiones, seleccionando las opciones “triangular libre”, “malla controlada por la física” y tamaño de elemento “extrafino”. Dos resultados simulaciones se muestran en la **Figura 3.12**.



**Figura 3.12.** Mapas de concentraciones en muestras con  $\alpha\phi=1$  ( $\alpha=10$  y  $\phi=0.1$ ). La muestra de arriba no tiene halo y la de abajo un halo de 0.01mm y un coeficiente de difusión 1000 veces más rápido que la matriz.

En esta figura se presenta el resultado para una muestra sin halo (arriba) y otra con un halo 1000 veces más rápido que la matriz (abajo). Las imágenes son mapas de concentraciones normalizadas al mismo tiempo (4 horas), donde el color rojo indica saturación de especie penetrante y el azul ausencia de esta. Estas muestras en particular presentan una configuración  $\alpha\phi=1$  ( $\alpha=10$  y  $\phi=0.1$ ) y 360 obstáculos. Se puede observar como la muestra sin canales de difusión preferencial muestra áreas con menor cantidad de especie penetrante (zona azul) que la muestra con canales 1000 veces más rápidos que la matriz. Para evaluar cuantitativamente este efecto, se calculó el flujo difusivo  $J$  al final de la muestra, el cual se lo ve representado en la **Figura 3.13**.



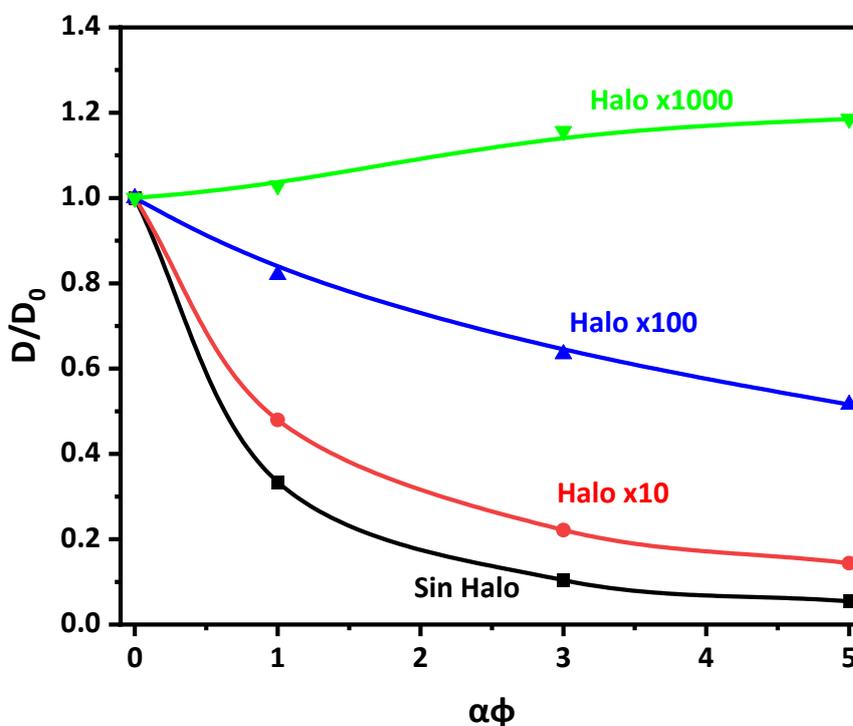
**Figura 3.13.** Flujo difusivo en la parte superior de las muestras con y sin halo anteriores. La línea punteada indica el tiempo al que se tomaron las imágenes de la Figura 3.12.

Estas gráficas de  $J$  corresponden a las muestras de la **Figura 3.12**. Esta es otra forma de mostrar que, para esta configuración, una zona de difusión preferencial 1000 veces más rápida que la matriz provoca un aumento de la permeabilidad. Además, la línea punteada representa el flujo

de una muestra homogénea de las mismas dimensiones, mostrando que en presencia de halos con coeficiente de difusión muy grandes puede ocurrir que el agregado de cargas empeore las propiedades de barrera del material puro. Estas curvas de flujo fueron ajustadas con la ecuación de la Figura 3.1, obteniéndose el coeficiente de difusión aparente. En estos casos, el  $D$  de la matriz homogénea es denominado  $D_0$  y su valor es  $2 \times 10^{-6} \text{ cm}^2/\text{s}$ , el de la muestra sin halo es  $2.1 \times 10^{-6} \text{ cm}^2/\text{s}$  y el de la muestra con halo x1000 es  $5.7 \times 10^{-5} \text{ cm}^2/\text{s}$ .

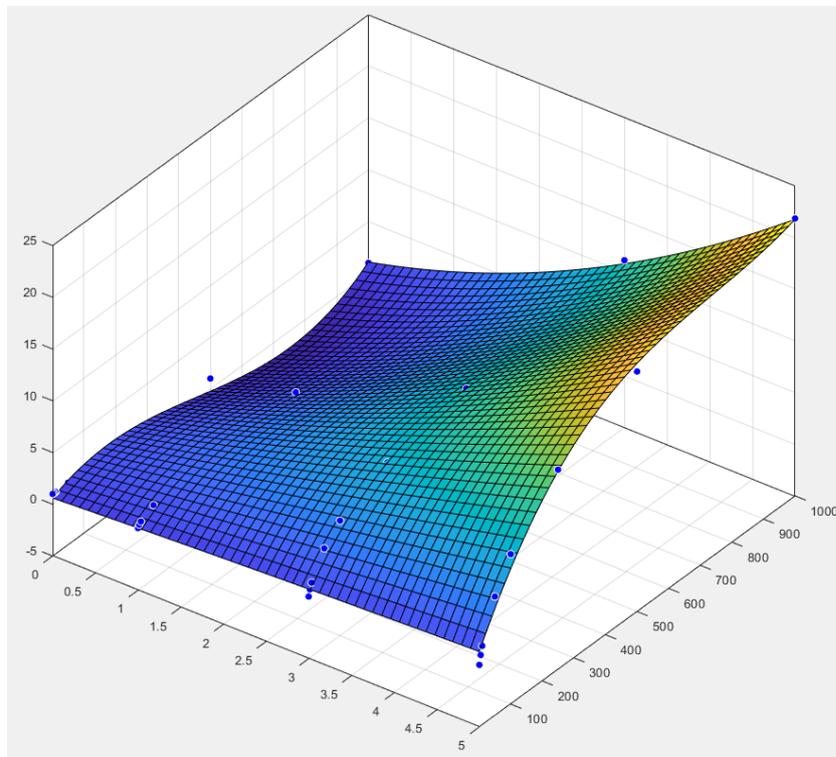
### 3.2.2 Ajuste de datos y desarrollo de modelo

Repitiendo el análisis anterior en todas las muestras se construyó la **Figura 3.14**. En esta se observan curvas de  $D/D_0$  respecto a  $\alpha\phi$  para muestras con halos de distinto  $D$ . Se ve como a medida que la difusividad de la zona de difusión preferencial aumenta el efecto de barrera empeora, llegando a límites donde incluso la permeabilidad de muestras con obstáculos es mayor a la de la matriz pura.



**Figura 3.14.** Difusividad relativa respecto al  $\alpha\phi$  en muestras con distintos niveles de difusividad en la región de difusión preferencial.

Los datos de esta figura fueron validados mediante el ajuste del modelo DCT en las muestras con obstáculos sin halo (curva negra). Luego, se dividió dicho cociente por la reducción de difusividad en las mismas muestras, pero sin zona de difusión preferencial para trabajar solamente con el efecto de los halos. El resultado se representó de forma tridimensional en la **Figura 3.15**, donde el eje x contiene los valores de  $\alpha\phi$  y el eje y el cociente entre el D de la zona preferencial de difusión y el D de la matriz pura. Estos datos fueron ajustados con un polinomio cuadrático en el eje x y cúbico en el eje y, y el resultado se muestra también en dicha figura.



**Figura 3.15.** Ajuste polinomial de los resultados de las simulaciones.

La expresión analítica obtenida es la presentada a continuación:

$$\begin{aligned}
 h(x,y) = & 0.586 + 0.4187x + 0.01541y - 0.01844x^2 + 0.007968xy \\
 & - 5.324 * 10^{-5}y^2 + 0.0004604x^2y - 6.463 * 10^{-6}xy^2 \\
 & + 3.832 * 10^{-8}y^3
 \end{aligned}
 \tag{Ecuación 3-14}$$

donde  $x$  son valores de  $\alpha\phi$ ,  $e$  y son los valores de cuantas veces más grande es el coeficiente de difusión del halo respecto al de la matriz ( $D_h/D_0$ ). Este polinomio se utilizó multiplicando directamente el modelo DCT (**Ecuación 3-7**) para ajustar datos experimentales de muestras en las cuales se sospechaba la presencia de zonas preferenciales de difusión. La ecuación final queda:

$$DCT_h(\alpha, \phi, S) = DCT(\alpha, \phi, S) \cdot h(\alpha\phi, D_h/D_0) \quad \text{Ecuación 3-15}$$

De manera que, si tengo definido  $\alpha$ ,  $\phi$ ,  $S$  y  $D_h/D_0$  puede calcularse la permeabilidad relativa con halo. Cabe destacar que se realizaron algunas simulaciones en muestras con halo y obstáculos con angularmente dispersos, en las cuales se observó que la **Ecuación 3-5** de desorden angular se sigue respetando.

---

## 3.3 Simulaciones numéricas de casos reales

### 3.3.1 Simulación directa del ensayo de permeabilidad

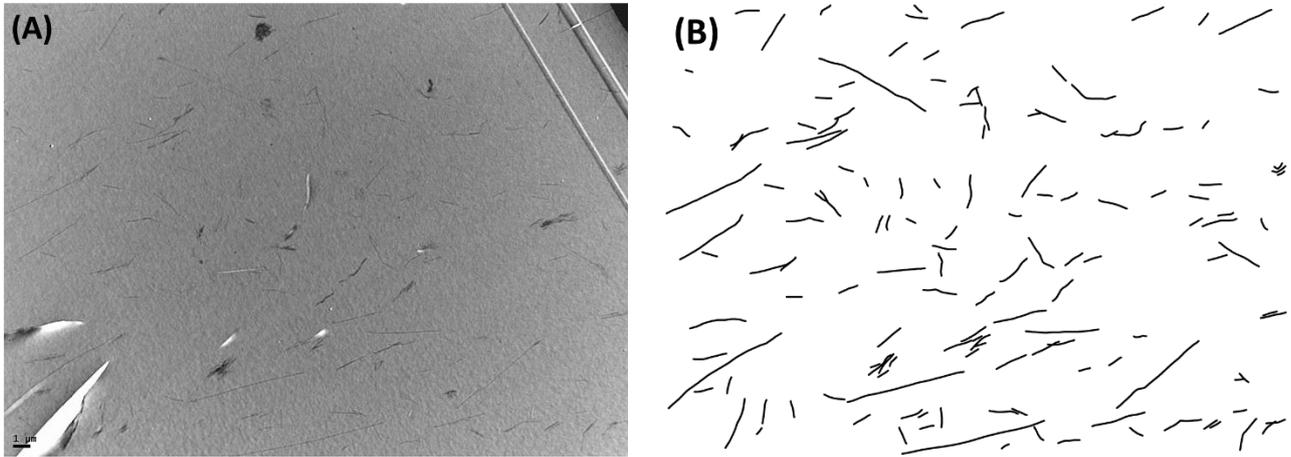
Se delineó un protocolo para simular de forma directa la permeabilidad de un material a partir de su estructura, para luego aplicarlos en los capítulos 5, 6 y 8. El método consiste en tres etapas: procesamiento de imágenes representativas de la estructura interna del material compuesto (idealmente TEM), simulación numérica del proceso difusivo y postprocesamiento de los resultados.

#### *Procesamiento de imágenes*

Para simplificar la información que debe procesar el programa se binarizó la imagen. Esto consiste en tomar una imagen cualquiera sea su formato y pasarla a uno en blanco y negro, donde en este caso un color corresponda a la matriz polimérica y el otro a los obstáculos. Para binarizar las imágenes se utilizó una rutina ad hoc de Matlab. Esta consta de dos etapas: primero, luego de cargar la/s imágenes en el programa, se las convierte de su formato de origen (usualmente RGB) a escala de grises utilizando una función predeterminada de Matlab. Luego, se la pasa a formato binario definiendo cuales son las intensidades correspondientes a matriz y cargas. En imágenes donde se observan distintos niveles de luz o sombra, previo a la binarización se la dividió en áreas más pequeñas para que esta sea lo más precisa posible.

La **Figura 3.16** muestra imágenes de un sistema epoxi cargado con un copolímero en bloque PE/PEO, donde el PE cristaliza y actúa como obstáculo a la difusión. La parte **(A)** es una imagen obtenida de un microscopio TEM y la **(B)** es esta misma procesada y lista para cargar al programa de simulación. La binarización consiste en tomar la imagen TEM, usualmente en formato RGB, y convertirla a un formato binario, asignándole un valor de cero al obstáculo y uno a la matriz. Esta imagen se pasa a un formato de tabla compatible con COMSOL, y si se está en presencia de zonas de difusión preferencial, a esta se le asigna el valor correspondiente a la cantidad de veces que

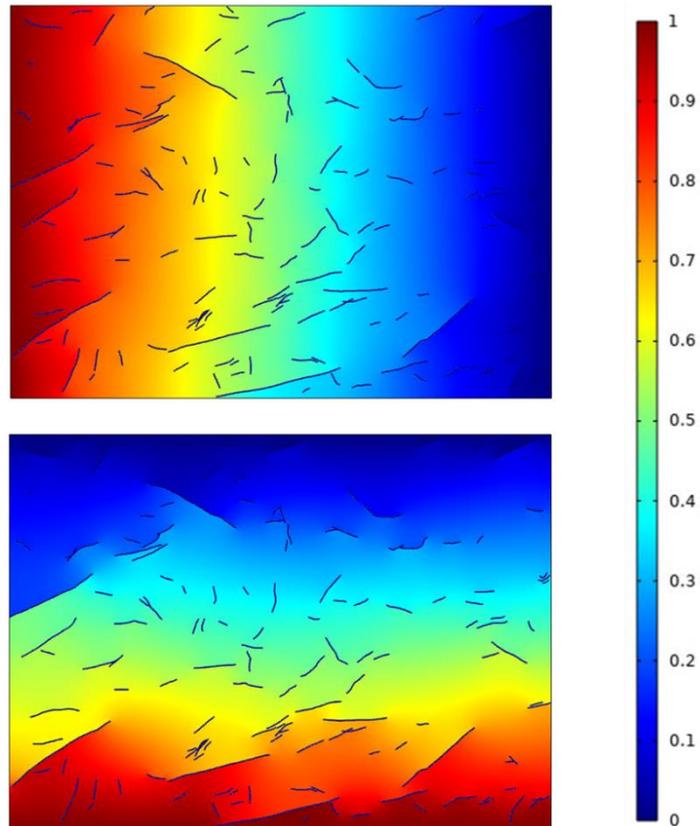
supera la difusividad de la matriz (por ejemplo, si dicha zona es 10 veces más rápida que la matriz, se le asigna un 10).



**Figura 3.16.** (A) Imagen TEM de una muestra Epoxi/PE-PEO, (B) Imagen binarizada lista para simular.

### **Simulación**

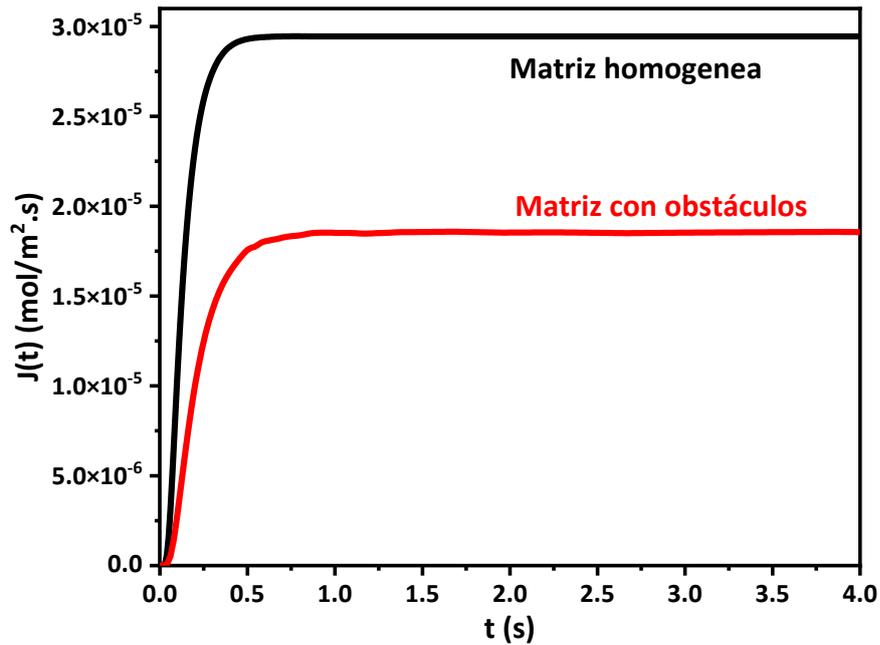
Como se explicó anteriormente, en el COMSOL se carga la imagen en formato de tabla, donde se indica la posición de cada pixel (eje x e y) y su intensidad. Con esto, el programa crea un mapa de intensidades que luego es utilizado para asignarle el coeficiente de difusión a la membrana a simular. Se tomó el tamaño de cada dirección como el espesor total de la membrana y se simuló la permeabilidad de una especie penetrante a través de ella, en ambas direcciones. En este caso, que se utilizó el sistema epoxi/Pe-PEO, la especie penetrante es H<sub>2</sub>O y el coeficiente de difusión del par es  $D_0=7.77 \times 10^{-6} \text{ cm}^2/\text{s}$ . A excepción de las propiedades del material y el cargado de la imagen, el resto de los parámetros son iguales a los detallados en la sección 3.2. La **Figura 3.17** muestra el resultado de la simulación de ambos casos, para una muestra con un 1% en peso de copolímero. Las imágenes son mapas de concentraciones normalizadas a un tiempo determinado, donde nuevamente el color rojo indica saturación de especie penetrante y el azul ausencia de esta. Los obstáculos quedan de color azul, ya que al asignarle un coeficiente de difusión nulo la especie penetrante nunca atraviesa dichas regiones.



**Figura 3.17.** Simulación de permeabilidad en dirección horizontal (arriba) y vertical (abajo).

### ***Postprocesamiento***

Finalmente, para evaluar la influencia de los obstáculos en la mejora de propiedades de barrera, se evalúa el flujo de especie penetrante  $J$  al final de la membrana simulada, de la misma manera que para las muestras con zonas de difusión preferencial. Se calcula el flujo difusivo correspondiente a cada eje ( $J_x$  arriba y  $J_y$  abajo) y se lo promedia para cada tiempo. Graficando  $J(t)$  en función del tiempo se generan curvas como las de la **Figura 3.18**. En este caso, los obstáculos mejoran las propiedades de barrera ya que los valores de  $J$  son menores a los correspondientes a la matriz homogénea. Para cuantificar dicho efecto, se ajustan las curvas con la expresión de la **Figura 3.1**, dejando el coeficiente de difusión como parámetro de ajuste.



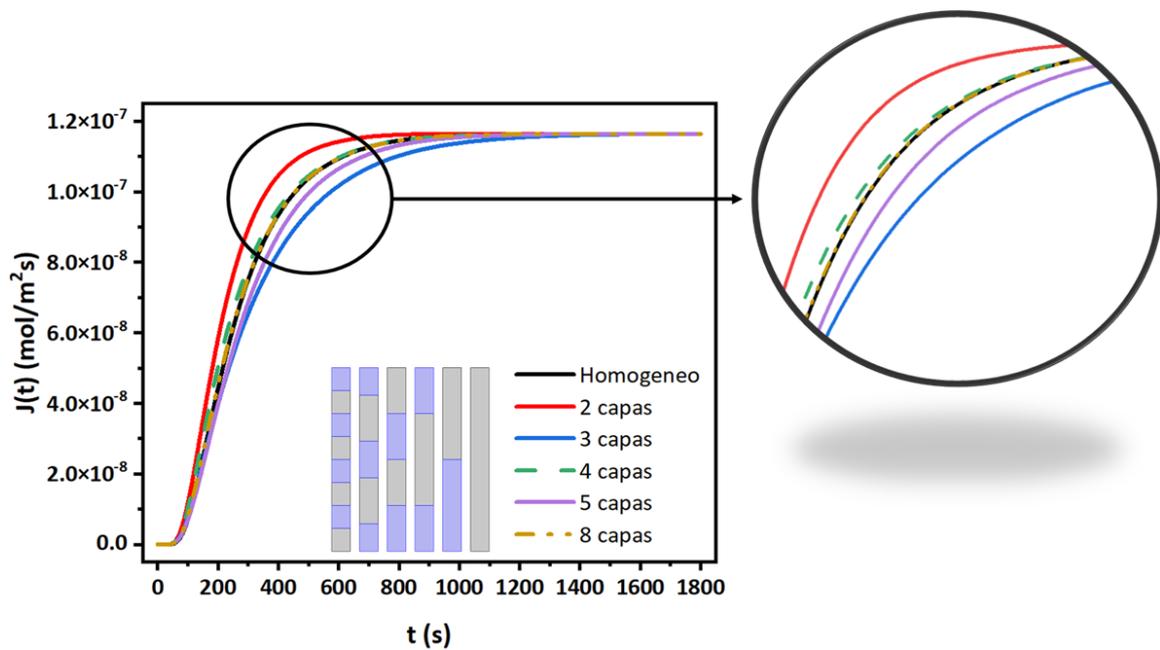
**Figura 3.18.** Flujo difusivo a la salida de la membrana en una matriz homogénea y la membrana con obstáculos, ambas del mismo espesor y matriz polimérica.

### 3.3.2 Membranas multicapa

Por último, se estudió el caso de la permeabilidad en membranas con 3 capas o más, emulando un material extrudado, las tensiones de corte generan líneas de flujo que orientan los obstáculos en la dirección de flujo, generando en los bordes regiones de muy baja difusividad, y un material multicapa con láminas de distintos materiales. Estos casos no tienen solución analítica global, pero si se puede estimar la permeabilidad una vez se alcanza el estado estacionario. En dicho estado, una vez que la membrana está completamente saturada el flujo se iguala en todo su espesor y su permeabilidad puede ser calculada como un promedio de la permeabilidad de cada capa ponderando sus espesores. La **Ecuación 3-16** refleja este comportamiento, donde  $l$  y  $P$  son el espesor total y la permeabilidad global de la membrana y  $l_i$  y  $P_i$  son los de cada capa en particular:

$$\frac{l}{P} = \sum \frac{l_i}{P_i} \quad \text{Ecuación 3-16}$$

Si bien este promedio es un dato útil para estimar la difusividad global, no da información de la estructura interna ya que existen infinitas combinaciones de membranas con diferente arreglo estructural que poseen la misma permeabilidad estacionaria. Como no existe solución analítica de la difusión en estado transitorio de membranas multicapa, se resolvió el problema numéricamente. Para ello, se diseñaron membranas con distintos espesores y número de capas, donde todas posean la misma permeabilidad promedio, es decir, el mismo flujo estacionario.



**Figura 3.19.** Flujo difusivo en función del tiempo en membranas con la misma permeabilidad global y distinta estructura interna.

En la **Figura 3.19** se muestra el flujo difusivo de vapor de  $\text{H}_2\text{O}$  dentro de membranas del mismo espesor total, pero con distinta estructura interna. Dichas estructuras constan de un número determinado de capas con dos difusividades distintas ordenadas de forma alternada. La capa de mayor difusividad (capa gris) posee un coeficiente de difusión  $D_1 = 1.44 \times 10^{-11} \text{ cm}^2/\text{s}$ , mientras que la lenta (capa azul) uno de  $D_2 = 6.606 \times 10^{-11} \text{ cm}^2/\text{s}$ . A la membrana homogénea se le asignó una difusividad promedio igual a  $D = 4.023 \times 10^{-11} \text{ cm}^2/\text{s}$ .

Si bien todas las curvas convergen a un mismo flujo estacionario, el transitorio es diferente. La ubicación relativa de estas respecto a la homogénea dependerá de con que capa se encuentre

primero la especie penetrante, si esta es la de mayor difusión entonces el flujo será inicialmente más rápido, sino ocurrirá lo contrario. Además, se observa que, a medida que aumenta el número de capas el flujo difusivo tiende a igualarse al homogéneo en todo su rango, indicando que cuanto mayor es la cantidad de capas y menor su espesor, la membrana tiende a comportarse como una homogénea. Se concluye que, incluso en membranas que posean la misma permeabilidad promedio, el acomodamiento y la cantidad de capas que la compongan afectan la evolución del estado transitorio. En ese sentido, la forma del gráfico de flujo difusivo nos da información de la estructura interna de la membrana. La verificación experimental de este concepto no pudo realizarse por desperfectos de la celda de permeabilidad.

---

### 3.4 Bibliografía

1. Sorrentino A, Tortora M, Vittoria V. Diffusion behavior in polymer-clay nanocomposites. *Journal of Polymer Science Part B: Polymer Physics*. 15 de enero de 2006;44(2):265-74.
2. Alexandre B, Langevin D, Médéric P, Aubry T, Couderc H, Nguyen QT, et al. Water barrier properties of polyamide 12/montmorillonite nanocomposite membranes: Structure and volume fraction effects. *Journal of Membrane Science*. 20 de febrero de 2009;328(1):186-204.
3. Vieth WR. *Diffusion in and through polymers: principles and applications*. Munich Vienna New York Barcelona: Hanser; 1991. 73-76 p.
4. Crank J. *The mathematics of diffusion*. 2nd Edn.
5. Dondero M, Tomba JP, Cisilino AP. The effect of flake orientational order on the permeability of barrier membranes: numerical simulations and predictive models. *Journal of Membrane Science*. septiembre de 2016;514:95-104.
6. Nielsen LE. Models for the Permeability of Filled Polymer Systems. *Journal of Macromolecular Science: Part A - Chemistry*. agosto de 1967;1(5):929-42.
7. Lape NK, Nuxoll EE, Cussler EL. Polydisperse flakes in barrier films. *Journal of Membrane Science*. junio de 2004;236(1-2):29-37.
8. Bharadwaj RK. Modeling the barrier properties of polymer-layered silicate nanocomposites. *Macromolecules*. 2001;34(26):9189-92.
9. Eitzman DM, Melkote RR, Cussler EL. Barrier membranes with tipped impermeable flakes. *AIChE J*. enero de 1996;42(1):2-9.
10. Rudin A. *The elements of polymer science and engineering: an introductory text and reference for engineers and chemists*. 2nd ed. San Diego, CA: Academic Press; 1999.
11. Wolf C, Angellier-Coussy H, Gontard N, Doghieri F, Guillard V. How the shape of fillers affects the barrier properties of polymer/non-porous particles nanocomposites: A review. *Journal of Membrane Science*. junio de 2018;556:393-418.

# 4

---

## *Mediciones de difusividad por microscopía Raman*

---

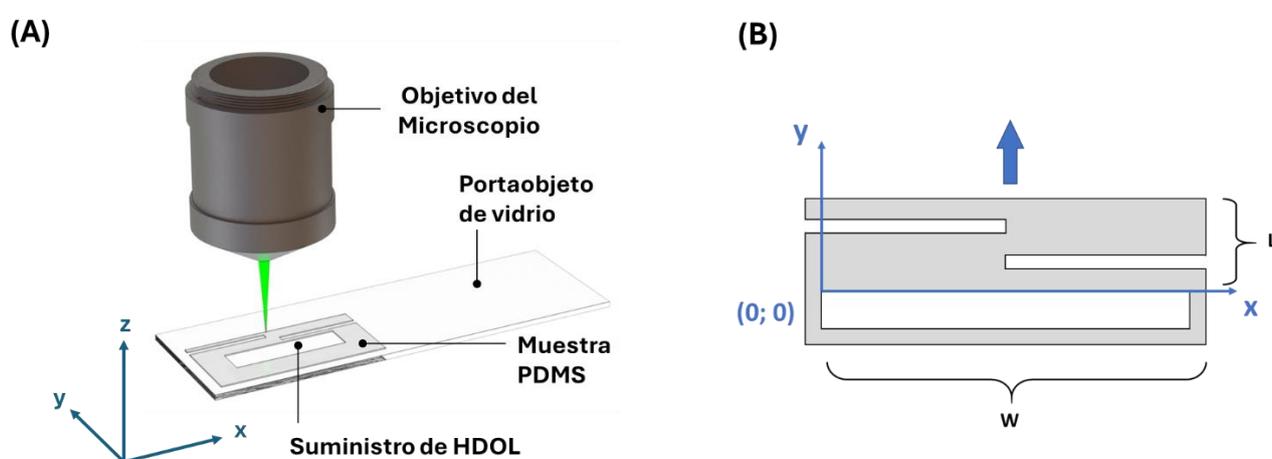
En este capítulo se utiliza microscopía Raman en un experimento diseñado específicamente para medir la difusión de una especie penetrante en una matriz donde priman exclusivamente los efectos de tortuosidad. Para ello se trabajó con muestras con geometría de obstáculos bien controlada, las cuales se produjeron con un equipo específico de ablación laser, montado en una máquina con control numérico computarizado (CNC). Como dichas geometrías son regulares y bien definidas se pudo simular de forma directa mediante elementos finitos (COMSOL Multiphysics 5.4) el experimento de difusión. Se seleccionaron una matriz polimérica entrecruzada de polidimetilsiloxano (PDMS) y como especie penetrante se el alcohol de cadena lineal 1-hexadecanol (HDOL).

En primer lugar, se realizaron ensayos de difusión en matrices homogéneas para estudiar el comportamiento de ambas especies, y para caracterizar propiedades necesarias para este análisis, como el coeficiente de difusión del par ( $D_0$ ) y la concentración de saturación ( $C_0$ ) del HDOL en PDMS. Estos resultados fueron verificados mediante ensayos independientes de absorción.

Luego se abordaron obstáculos con dos niveles de dimensiones. Por un lado, se utilizaron obstáculos grandes, cuyas dimensiones excedían la resolución lateral de la microscopía Raman ( $\approx 5 \mu\text{m}$ ), con el objetivo de estudiar si efectivamente el hueco tallado actúa como barrera a la difusión de HDOL. Por el otro, se utilizaron obstáculos pequeños, con dimensiones del orden de la resolución lateral, con los que se buscó estudiar el efecto global de varios de ellos sobre el frente de difusión, cuyas propiedades difusivas se asemejan a las de un material homogéneo. El control micrométrico logrado al montar el láser en una CNC permitió crear estructuras de obstáculos totalmente controladas, lo que facilitó la comparación de los resultados experimentales con los modelos analíticos (Capítulo 2) o con las simulaciones directas producidas por COMSOL.

## 4.1 Plataforma de medición

Para monitorear el transporte de HDOL en PDMS se utilizó un microscopio confocal Raman Renishaw in-Via Reflex. Las muestras se colocan debajo del objetivo del microscopio como se muestra en la **Figura 4.1 (A)**. Los espectros se tomaron en posiciones x-y especificadas con referencia al origen del sistema de coordenadas que se muestra en la **Figura 4.1 (B)**, utilizando un objetivo Leica con magnificación 50x y un láser de 514 nm. Para obtener las contribuciones individuales de HDOL y PDMS, se utilizó el método de descomposición lineal en los espectros locales. A partir de dicha descomposición se obtienen los respectivos coeficientes de expansión lineal, los cuales son una medida de la fracción de masa de cada componente. Para más información acerca del preparado de las muestras, la plataforma y el método de medición ver Capítulo 2.



**Figura 4.1.** (A) Arreglo para la caracterización de muestras mediante microscopía confocal Raman y esquema de la muestra de PDMS tallada. (B) Coordenadas para las mediciones Raman y los perfiles de difusión.

### 4.1.1 Membrana homogénea

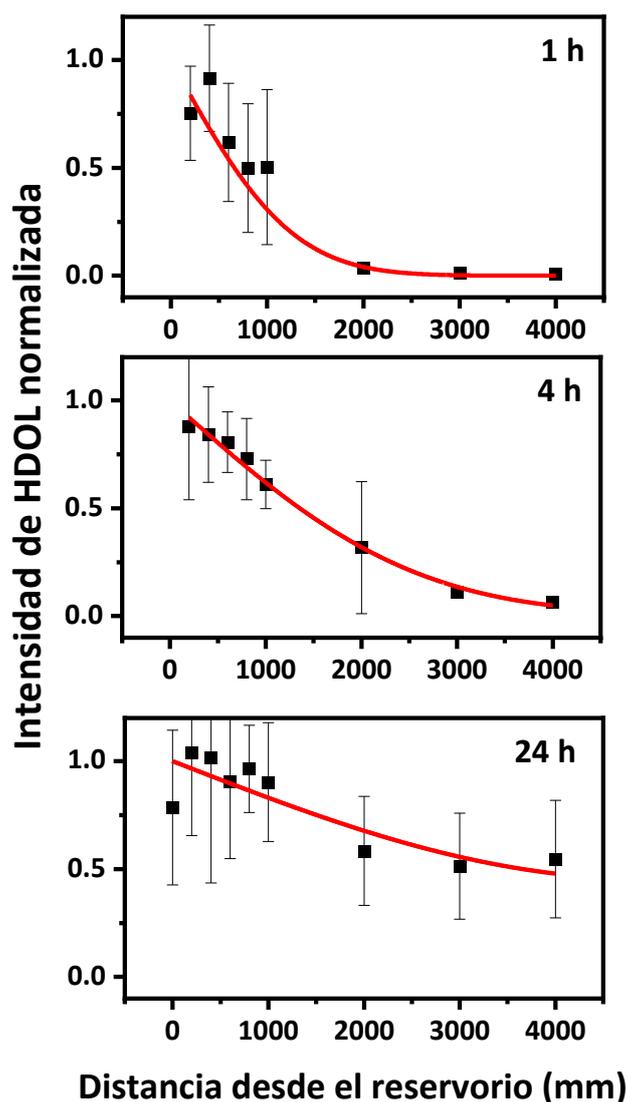
El primer problema por resolver fue cuantificar el límite de saturación, es decir, la cantidad máxima de HDOL absorbida por la matriz de PDMS ( $C_0$ ). Dicho límite se determinó mediante experimentos de absorción como se mostró en el Capítulo 2. Se encontró el  $C_0$  aumentó con el

tiempo hasta alcanzar un límite de saturación de aproximadamente 5 % en peso. Si bien esta cantidad de HDOL es baja para los límites de detección de la técnica, en dicho capítulo también se explicó que al enfriarse la muestra la difusión se frena y el HDOL migra hacia la superficie. Esta migración es temporal ya que al calentarse, se distribuye rápidamente por todo el grosor de la muestra continuando la difusión. Se realizaron experimentos para investigar si el efecto de segregación y distribución posterior afecta a los perfiles de difusión medidos y no se encontraron diferencias significativas (7).

Otro problema fue evaluar si alguna variación en la densidad de entrecruzamiento afecta el coeficiente de difusión, considerando que las muestras están sujetas a un tratamiento térmico prolongado que puede inducir un aumento de la cantidad de entrecruzamientos. Se prepararon muestras con distinta proporción de agente entrecruzante (AE) y se curaron a distintas temperaturas y tiempos. La proporción original Polímero/AE era 10/1 y se la cambió por 10/0.8; 10/0.6 y 10/0.5. Se realizaron experimentos de relajación viscoelástica en conjunto con ensayos de absorción, los cuales mostraron que ni el coeficiente de difusión ni el límite de saturación se ven afectados por una mayor cantidad de entrecruzamientos. En estos se encontró que el PDMS varía el peso molecular entre entrecruzamientos ( $M_e$ ) entre 900 y 700 g/mol. Como el peso molecular del monómero de PDMS ( $M_n$ ) es de 74 g/mol, el cociente entre  $M_e$  y  $M_n$  ( $N_e = M_e/M_n$ ) varía entre solo entre 12 y 9, es decir, la naturaleza química de la red sigue siendo esencialmente invariante. Además, de los ensayos de absorción se obtuvo que el DO de este par permanece invariante al cambiar las proporciones de AE y los tiempos de curado. Por lo tanto, el coeficiente de difusión está controlado principalmente por la interacción termodinámica entre el PDMS y el HDOL más que por cualquier cambio en la arquitectura de la red polimérica.

En cuanto a los experimentos de difusión, la **Figura 4.2** muestra perfiles de intensidad de HDOL a lo largo de la dirección de difusión (eje  $y$ ) en una muestra homogénea de PDMS, es decir, sin obstáculos. Estos se normalizaron de modo que la intensidad sea unitaria en el límite del reservorio de HDOL ( $y = 0$ ), ver **Figura 4.1 (B)**. Los datos se obtuvieron tomando varios espectros Raman a lo largo de  $y$ , entre 100  $\mu\text{m}$  y 4000  $\mu\text{m}$  de dicho reservorio. Se tomaron alrededor de 20 espectros a lo largo de  $x$  para cada posición de  $y$ , y los resultados se promediaron. Las

contribuciones individuales de HDOL y PDMS a cada espectro local se calcularon utilizando una descomposición espectral lineal. Se monitorearon las variaciones en la intensidad del láser entre experimentos y se corrigieron los coeficientes por este efecto. La dispersión de los datos puede parecer alta a primera vista, pero reflejan la segregación de los cristales de HDOL en la superficie del PDMS (ver Capítulo 2 para más detalle).



**Figura 4.2.** Difusión de HDOL en muestras homogéneas de PDMS.

Para las muestras homogéneas, la difusión de HDOL solo está impulsada por gradientes en la dirección y, ya que se suministra uniformemente en las direcciones x y z. Los perfiles muestran un

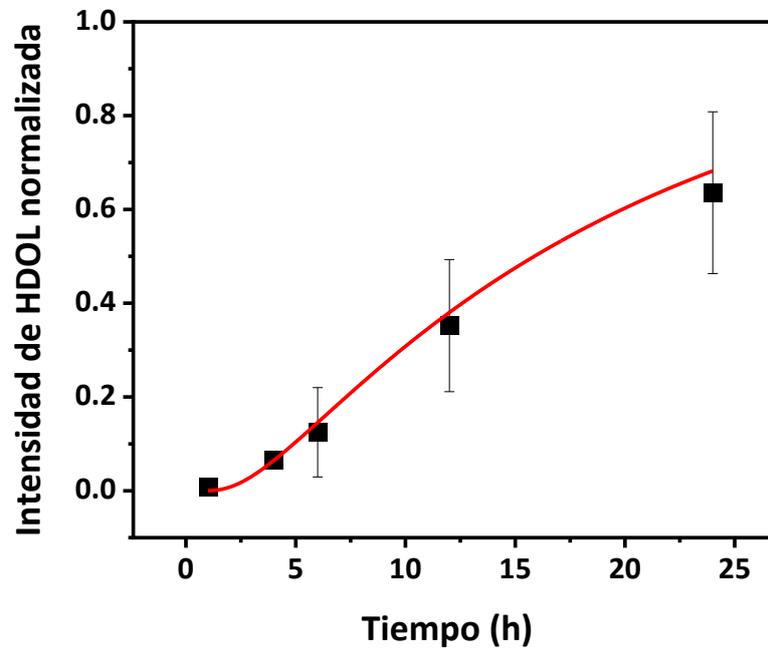
claro comportamiento difusivo donde el HDOL avanza progresivamente en el PDMS hasta acercarse al límite de saturación para tiempos muy largos. Estos perfiles se ajustaron a un modelo de difusión Fickeano para estimar el  $D_0$ . En este caso no se utilizó la ecuación de flujo  $J(t)$  anteriormente presentada ya que con la técnica utilizada se mide concentración en cada punto de la muestra. Por lo que para los ajustes se utilizó la solución analítica para una membrana semi-infinita, la cual asume que la muestra es infinita en la dirección de las  $x$  (8) y se muestra a continuación:

$$C(y, t) = C_0 \left[ \operatorname{erfc} \left( \frac{L - y}{2\sqrt{Dt}} \right) - \operatorname{erfc} \left( \frac{3L - y}{2\sqrt{Dt}} \right) + \operatorname{erfc} \left( \frac{L + y}{2\sqrt{Dt}} \right) - \operatorname{erfc} \left( \frac{3L + y}{2\sqrt{Dt}} \right) \right] \quad \text{Ecuación 4-1}$$

Donde  $t$  es el tiempo de difusión,  $\operatorname{erfc}$  es el complemento de la función error y  $L$  es la longitud de la muestra en la dirección  $y$ . Con esta expresión se realizó un ajuste multivariable utilizando “ $y$ ” y “ $t$ ” como variables independientes, asumiendo una dimensión de la muestra de  $L = 5000 \mu\text{m}$ . Los ajustes resultantes se muestran en la **Figura 4.2** con líneas rojas sólidas. De estos se obtuvo un  $D_0$  a  $80^\circ\text{C}$  de  $2.0 \times 10^{-6} \text{ cm}^2/\text{s}$ . El coeficiente de difusión obtenido de este ajuste muestra un muy buen acuerdo con el obtenido mediante experimentos de absorción ( $2.2 \times 10^{-6} \text{ cm}^2/\text{s}$ ), confirmando que la difusión es Fickeana.

Finalmente, una forma más conveniente de monitorear la difusión de HDOL, especialmente en muestras con obstáculos, es mediante la medición del aumento del  $C_0$  con el tiempo en una posición “ $y$ ” fija. Los datos obtenidos utilizando este enfoque se muestran en la **Figura 4.3**. En este caso, los espectros se tomaron en una línea recta paralela al reservorio de HDOL, ubicada específicamente en  $y = 4000 \mu\text{m}$ . Se tomaron aproximadamente 20 espectros a lo largo de esta línea y los resultados se promediaron. Esto se repitió a distintos tiempos para seguir la evolución temporal de HDOL en dicha posición. La **Ecuación 4-1** se utilizó para ajustar los datos, donde la longitud total de la muestra fue  $L = 5000 \mu\text{m}$ , fijando  $y = 4000 \mu\text{m}$  como la posición de medición y utilizando el tiempo como variable independiente. En la **Figura 4.3** se muestran los datos

experimentales y el ajuste Fickeano. La línea roja representa dicho ajuste, obteniéndose un  $D_0 = 2.2 \times 10^{-6} \text{ cm}^2/\text{s}$ , una vez más en buena concordancia con los datos anteriores.



**Figura 4.3.** Intensidad de HDOL normalizada en función del tiempo, a  $4000 \mu\text{m}$  del reservorio para una muestra homogénea.

---

## 4.2 Membranas con obstáculos grandes

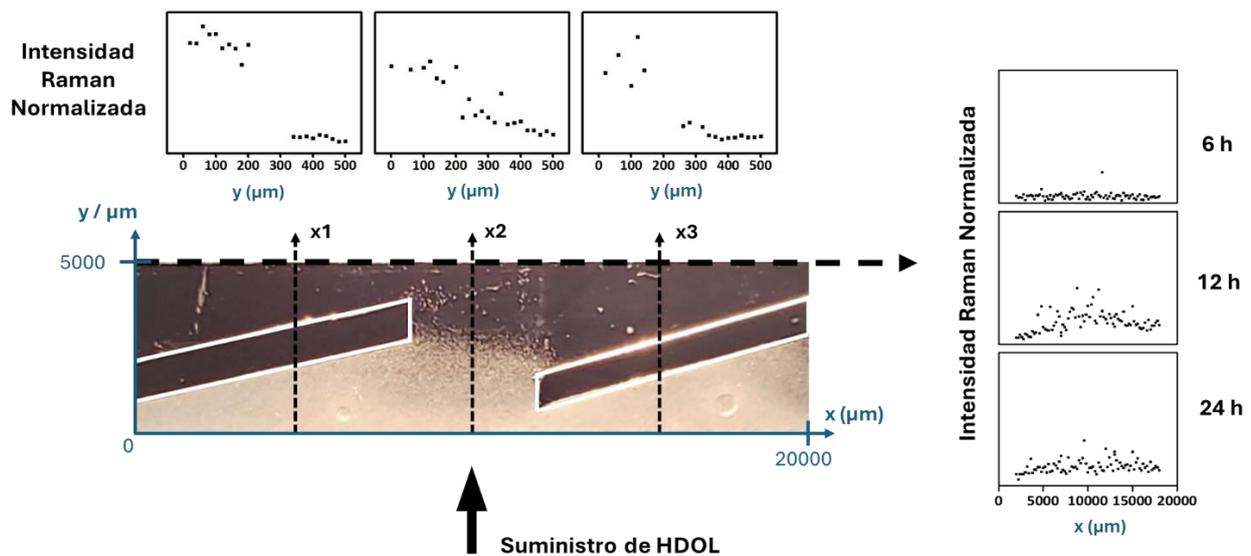
Se ensayaron muestras con obstáculos de dimensiones similares a estas para evaluar el efecto de los obstáculos en la difusión de HDOL, en los alrededores de estos. Se diseñaron 3 muestras distintas, una con obstáculos circulares de 1 y 2 cm de diámetro y otras dos con obstáculos rectangulares alargados. En una de ellas los obstáculos se ubicaban paralelos al eje x y en la otra presentaban una leve inclinación.

### 4.2.1 Efecto local

El efecto local de los obstáculos en el transporte de HDOL fue abordado primero cualitativamente, monitoreando su distribución en los alrededores del obstáculo. La **Figura 4.4** muestra una fotografía de la matriz de PDMS en la cercanía de dos obstáculos, los cuales tienen una orientación angular de aproximadamente  $20^\circ$  respecto al eje x. El reservorio de HDOL está ubicado en la parte inferior de la imagen, por lo que este difunde hacia arriba. En esta se puede ver el blanqueamiento superficial de la muestra transparente producido por la segregación de HDOL, una vez que la muestra se retira del horno y se enfría a temperatura ambiente. El efecto de barrera es claro, el HDOL se acumula frente a los obstáculos mientras que hay falta en las zonas detrás de ellos. Dicho efecto fue verificado mediante microscopía Raman mapeando la intensidad de HDOL en varias direcciones. Se tomaron espectros a lo largo de tres líneas orientadas a lo largo del gradiente principal de HDOL (líneas  $x_1$ ,  $x_2$  y  $x_3$ ) después de 6 horas de difusión. Además, se monitoreó también la intensidad a lo largo de una línea cerca del borde de la muestra ( $4000 \mu\text{m}$  desde el reservorio) en varios tiempos (6, 12 y 24 hs).

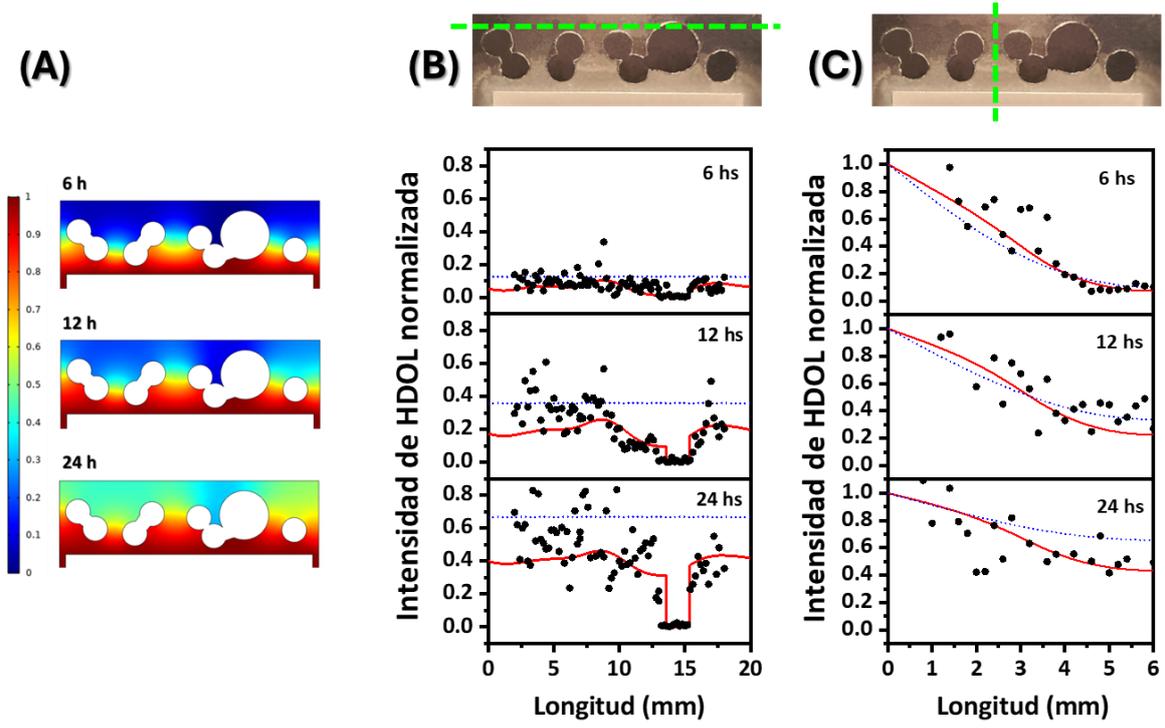
Los perfiles a lo largo de las direcciones verticales  $x_1$  y  $x_3$  muestran caídas considerables en las intensidades de HDOL al pasar por los obstáculos. El perfil a lo largo de  $x_2$  muestra una forma sigmoide similar a una muestra homogénea, ya que no atraviesa ningún obstáculo. Con respecto a los perfiles en la dirección horizontal, solo se observan pequeñas cantidades de HDOL después de 6 horas. A partir de las 12 horas, hay un incremento notable en el centro de la muestra donde no hay

obstrucción al flujo. Finalmente, después de 24 horas se ve que el perfil se ha ensanchado pero no ha aumentado en intensidad, lo que indica que hay transporte de masa en la dirección del eje x una vez que el HDOL supera los obstáculos. Las observaciones anteriores confirman que obstáculos de dimensiones similares a la muestra generan gradientes de concentración bidimensionales, que resultan en un frente de difusión no homogéneo.

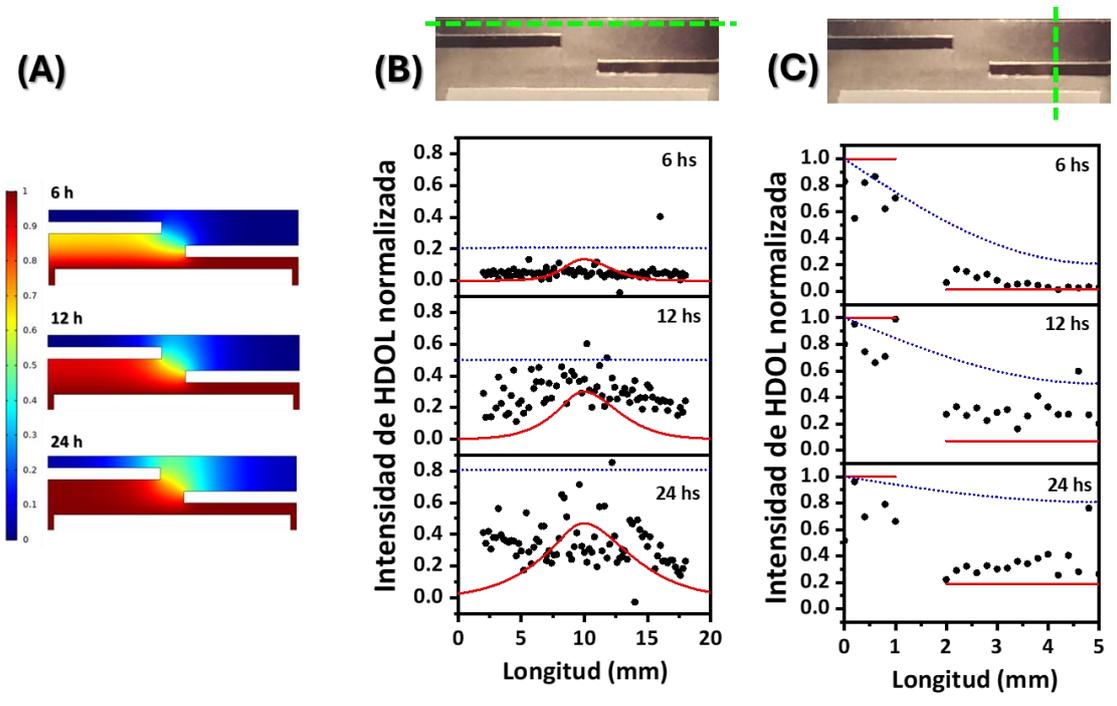


**Figura 4.4.** Perfiles de HDOL en los alrededores de dos obstáculos inclinados en una matriz de PDMS.

Además de los ensayos, se realizaron simulaciones para contrastar sus predicciones con los resultados experimentales. Las **Figura 4.5** y **Figura 4.6** muestran los resultados de dichas simulaciones comparados con los experimentos de difusión, en membranas con obstáculos circulares y rectangulares paralelos al eje x. Estas simulaciones se llevaron a cabo utilizando un valor de  $D_0 = 2.2 \times 10^{-6} \text{ cm}^2/\text{seg}$  obtenido de los experimentos explicados anteriormente. Los mapas de concentración normalizada se muestran en la **Figura 4.5** y **Figura 4.6 (A)** para varios tiempos de difusión. En el código de colores utilizado, el rojo representa la concentración máxima de HDOL (normalizada a 1) y el azul concentración nula.



**Figura 4.5.** Esquema de un ensayo de difusión en una muestra con obstáculos circulares tallados. (A) Mapa de concentraciones a diferentes tiempos. (B, C) Perfiles Raman (puntos), predicciones de muestras talladas y homogéneas (curvas roja y azul punteada respectivamente) a lo largo de la línea a rallas verde en las imágenes de la muestra real.



**Figura 4.6.** Esquema de un ensayo de difusión en una muestra con obstáculos rectangulares tallados. (A) Mapa de concentraciones a diferentes tiempos. (B, C) Perfiles Raman (puntos), predicciones de muestras talladas y homogéneas (curvas roja y azul punteada respectivamente) a lo largo de la línea a rallas verde en las imágenes de la muestra real.

En las partes **(B)** y **(C)** de ambas figuras se muestran resultados del mapeo Raman a lo largo de dos direcciones distintas. El panel **(B)** corresponde a una zona cercana al extremo de la muestra y perpendicular al flujo de HDOL, mientras que el panel **(C)** corresponde a espectros obtenidos en zonas centrales de la muestra, paralela al flujo de difusión. Los caminos de medición se pueden ver en la parte superior de estas figuras, marcados con una línea punteada verde sobre una imagen real de la muestra. Los puntos negros representan mediciones Raman puntuales, las líneas rojas son predicciones de la simulación en la muestra con los obstáculos correspondientes y las líneas azules punteadas son predicciones en muestras homogéneas.

La influencia de los obstáculos circulares se ve en la **Figura 4.5 (A)**. La distribución irregular de colores indica gradientes de concentración de HDOL bidimensionales y no homogéneos en toda la muestra, particularmente en las regiones entre obstáculos. La presencia de estos también se evidencia en las curvas rojas de la **Figura 4.5 (B)**. El perfil predicho muestra un patrón curvo a lo largo de toda la muestra, con un bache a aproximadamente 15 mm. Este se produce en la región donde el camino de medición cruza un obstáculo, y se vuelve más notable a tiempos de difusión más largos. Las predicciones de una muestra homogénea (línea azul) muestran un frente de difusión plano ubicado siempre por encima de los correspondientes a la muestra tallada, lo cual evidencia el efecto de barrera de los obstáculos. Finalmente, la **Figura 4.5 (C)** muestra los perfiles que comienzan junto al depósito de HDOL y termina en el borde de la muestra. Como la línea de medición se colocó en una región libre de obstáculos, el perfil simulado es similar al de la muestra homogénea. La leve diferencia observada se debe a que los obstáculos adyacentes crean gradientes de concentración bidimensionales. En ambos casos, los datos experimentales siguen muy bien las simulaciones de la muestra tallada.

Las muestras con obstáculos alargados presentaron una fracción de área cubierta por estos cercana a 0.2 mientras que los circulares cubren una fracción aproximada de 0.3. A pesar de esto, los datos experimentales mostraron un efecto de barrera más efectivo en aquellas con obstáculos rectangulares. Si bien estas muestras no pueden ser representadas por los modelos de reducción de permeabilidad explicados en el Capítulo 3, esta diferencia puede ser explicada por las distintas relaciones de aspecto de los obstáculos. En dicho capítulo se muestra como las propiedades de

barrera mejoran notablemente cuando la esbeltez de los obstáculos aumenta, siendo esta magnitud considerablemente más grande en rectángulos que en círculos. Además, en las muestras con obstáculos circulares hay al menos tres trayectorias centrales libres de obstáculos, mientras que en las que tienen obstáculos alargados solo hay una rendija central que permite el paso de HDOL. Las simulaciones mostradas en la **Figura 4.6 (B)** (línea roja) revelan que el HDOL solo llega al final de la muestra en su parte central, ubicada a unos 10 mm, y que luego se distribuye lateralmente. En la **Figura 4.6 (C)** se ve cómo los obstáculos impiden la difusión. En el obstáculo derecho que está más cerca del reservorio que el izquierdo, el HDOL se acumula en la pequeña región entre dicho reservorio y el obstáculo llegando a la saturación en tiempos bajos. Además, la concentración más allá de dicho obstáculo permanece muy baja durante todo el experimento (por debajo de 0.2) y el HDOL llega a esa zona solo por difusión lateral.

---

## 4.3 Membranas con obstáculos pequeños

En esta sección se analiza un set de muestras las cuales poseen obstáculos del orden del micrón, mucho más pequeñas que las dimensiones características de las muestras. El objetivo de utilizar obstáculos pequeños es evaluar el efecto global que estos tienen en la mejora de las propiedades de barrera de una membrana. La utilización de muchos obstáculos pequeños, elongados y con posiciones bien definidas permitieron obtener una respuesta asimilable a la de un material homogéneo con propiedades difusivas equivalentes.

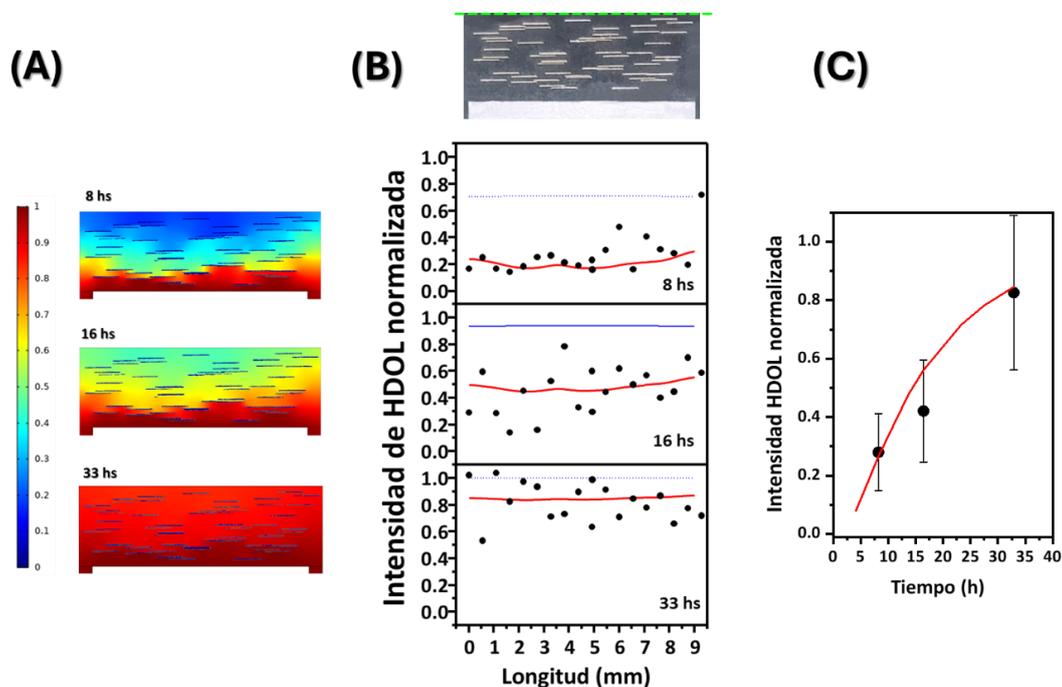
### 4.3.1 Efecto global

Se utilizó la técnica Raman antes explicada para monitorear la concentración de HDOL al final de las muestras, luego de atravesar toda la estructura de obstáculos. Una imagen representativa de este tipo de muestras, producida por ablación láser, se presenta en la parte superior de la **Figura 4.7 (B)**. Se realizaron mapeos lineales cerca del límite superior de la muestra a lo largo de todo el frente de difusión, como se indica en la imagen con una línea punteada verde. Los resultados experimentales se muestran con puntos negros, para varios tiempos. En general, se observa que la cantidad de HDOL que llega al final de la muestra aumenta con el tiempo, y que se alcanza una homogeneización casi completa después de aproximadamente 33 horas.

Para comparar los datos experimentales con las simulaciones, el mapa de concentraciones mostrado en la **Figura 4.7 (A)** fue postprocesado para obtener las cantidades de HDOL en el borde de la muestra en los mismos tiempos que se tomaron los espectros. Los perfiles simulados para la muestra con obstáculos se muestran en la **Figura 4.7 (B)** como líneas rojas. A pesar de la dispersión producto de la ya explicada exudación del HDOL a la superficie en forma de cristales, los perfiles de concentración son bastante uniformes, similares a los de un material homogéneo y notablemente diferentes a los observados en muestras con obstáculos grandes. Se debe recordar que la **Ecuación 4-1** fue desarrollada para sistemas donde el  $W$  de la muestra sea infinito, lo que

es lo mismo que  $W/L = \infty$ . En este caso las muestras tienen un  $W/L = 3$ , lo cual podría parecer muy poco pero provoca diferencias menores al 5% (5). El frente esperado para una muestra sin obstáculos se representa con líneas azules punteadas. Comparando esta con los resultados experimentales y/o con las simulaciones, se evidencia un claro efecto de barrera. Por ejemplo, en la muestra homogénea se predice una saturación casi completa después de 16 horas, mientras que para la muestra tallada fueron necesarias al menos 33 horas. En general, y al igual que en las muestras con obstáculos grande, se ve una muy buena correlación de las simulaciones con los datos experimentales.

La **Figura 4.7 (C)** muestra las cantidades promediadas de HDOL a lo largo del frente de difusivo en función del tiempo. Para evitar efectos de borde, el promedio se toma en las partes centrales de la muestra. Los puntos representan los resultados Raman mientras que la línea roja es un ajuste de datos con la **Ecuación 4-1**. Este ajuste de perfiles de difusión se aplicó en muestras con distintos tamaños y cantidades de obstáculos. En la próxima sección se los presenta en detalle y se los utiliza para validar los modelos analíticos presentados en el Capítulo 3.

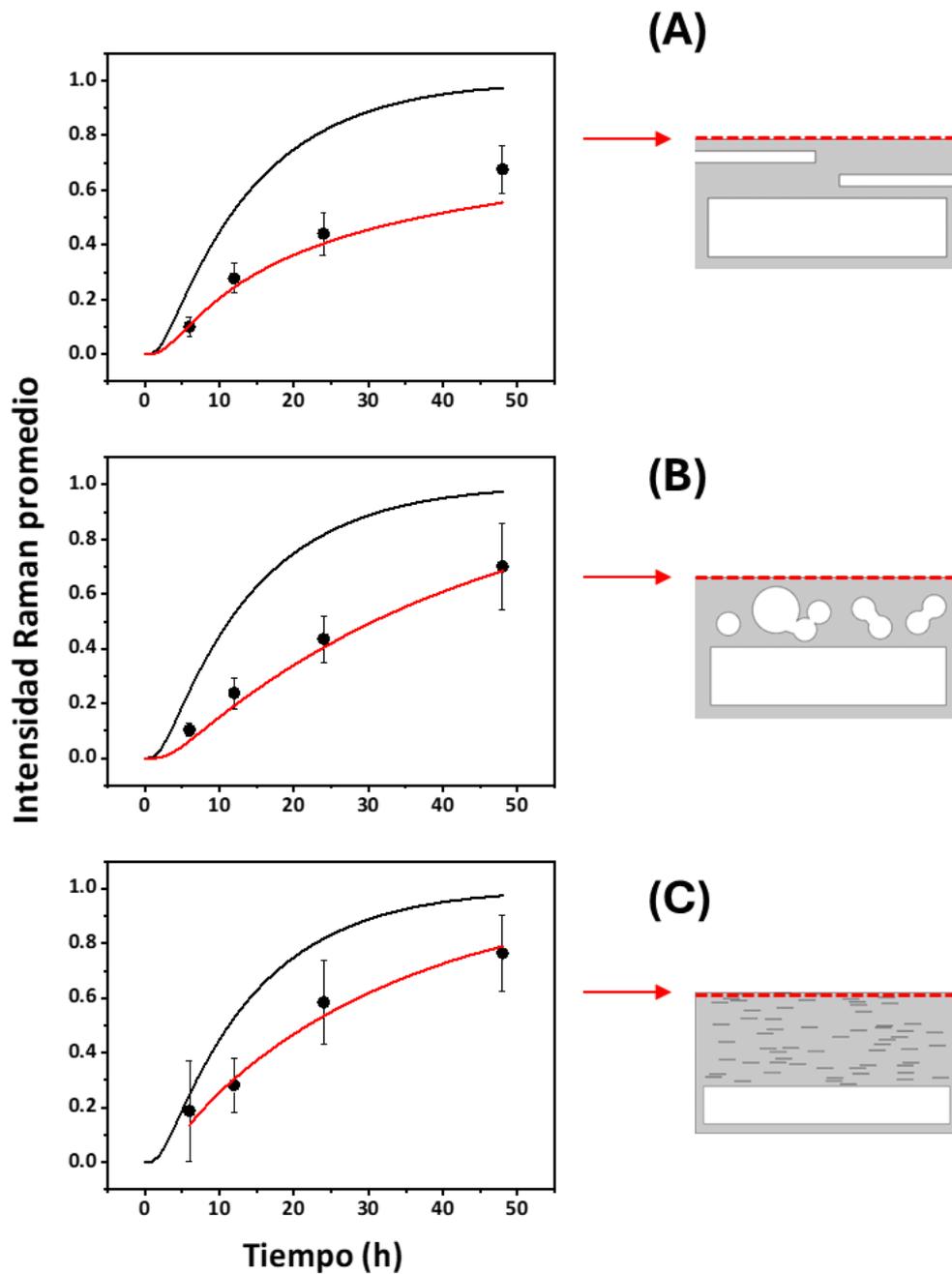


**Figura 4.7.** Esquema de un ensayo de difusión en una muestra con obstáculos tallados laser. **(A)** Mapa de concentraciones a diferentes tiempos. **(B)** Perfiles Raman (puntos), predicciones de muestras talladas y homogéneas (curvas roja y azul punteada respectivamente) a lo largo de la línea a rallas verde en las imágenes de la muestra real. **(C)** Predicción Fickeana.

Finalmente, se compararon los efectos globales en la reducción de permeabilidad de todas las muestras. Para ello se contrastaron los resultados experimentales a lo largo del tiempo, mostrados en las secciones **(B)** de las tres figuras anteriores, y se agrupan en la **Figura 4.8**. Los dos primeros casos **(A y B)** corresponden a las muestras con obstáculos grandes y el tercero (C) corresponde a la muestra con obstáculos pequeños. En todos los casos, la intensidad de HDOL aumenta monótonamente con el tiempo de difusión. Cuando se compara con la respuesta para una muestra homogénea (líneas negras), se observa un marcado efecto de barrera en todos los casos.

Para verificar las mediciones Raman se siguieron diferentes estrategias, dependiendo de si la estructura de barrera se comporta o no como un material homogéneo. Para los dos primeros casos, se simularon sus respuestas mediante modelos de elementos finitos para la estructura exacta de la barrera de la muestra. Los resultados simulados se muestran con líneas rojas punteadas. En ambos casos se encontró una concordancia aceptable con el experimento, donde las predicciones en su mayoría se ubicaban dentro de las barras de error. Esto confirmó que el experimento está detectando cuantitativamente el efecto de barrera general.

Para la tercera muestra, una caracterización cuantitativa del efecto de barrera a través de coeficientes de difusión efectivos ( $D_{Ef}$ ) es factible. Pueden obtenerse mediante el ajuste de datos a una función adecuada, en este caso la **Ecuación 4-1**. En ella se cargan los parámetros correspondientes a la muestra utilizada, y se deja el D como variable de ajuste. Este análisis arrojó un  $D_{Ef} = 0.93 \times 10^{-6} \text{ cm}^2/\text{s}$ , cuya curva de ajuste se muestra en color rojo en la **Figura 4.8 (C)**. El D obtenido es menor que el correspondiente a la matriz homogénea ( $D_o = 2.0 \times 10^{-6} \text{ cm}^2/\text{s}$ ), lo que refleja el efecto de barrera de los obstáculos tallados. El  $D_{eff}$  obtenido puede ser comparado con el que predicen los modelos analíticos de reducción de permeabilidad presentados en el Capítulo 3, lo cual se muestra en la próxima sección.

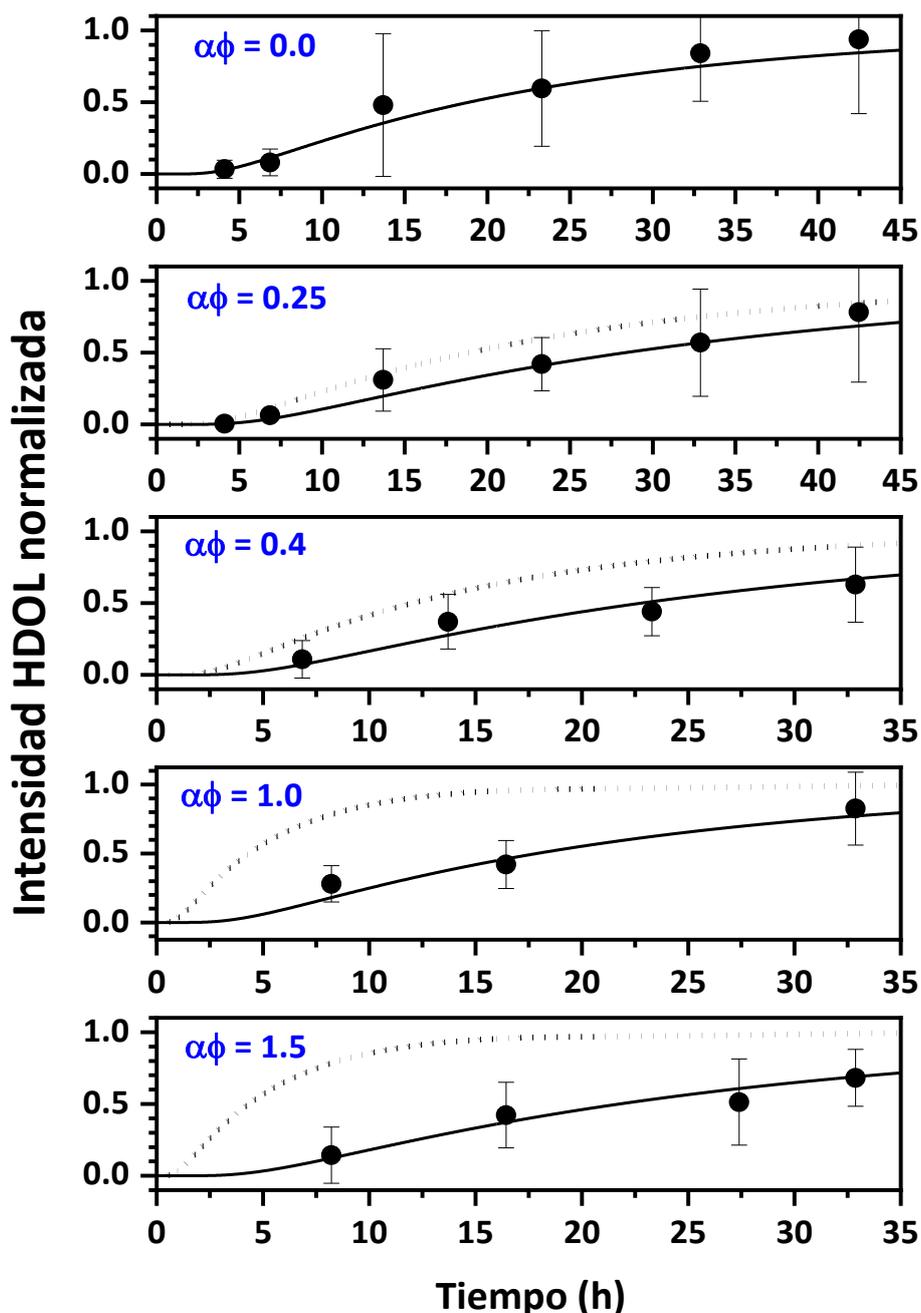


**Figura 4.8.** Difusión de HDOL en tres muestras distintas. La línea negra representa la difusión de una muestra homogénea. En (A) y (B) las líneas rojas fueron obtenidas de simulaciones de COMSOL y en (C) la línea roja representa un ajuste con la Ley de Fick.

### 4.3.2 Comparación de modelos

Para validar los modelos analíticos de reducción de permeabilidad, en especial el modelo “DCT” desarrollado por este grupo (5), se realizaron experimentos de difusión de HDOL en muestras con distintas cantidades y tamaños de obstáculos. Como se explicó en el capítulo anterior,

la fracción volumétrica de obstáculos ( $\phi$ ) y su relación de aspecto ( $\alpha$ ) son los parámetros más importantes a la hora de evaluar propiedades de barrera, por lo que la variación de ambos en conjunto se la evalúa con el producto  $\alpha\phi$ . En la siguiente figura se muestra la evolución de las intensidades de HDOL en muestras homogéneas ( $\alpha\phi = 0$ ) y con distintas cantidades y tamaños de obstáculos.

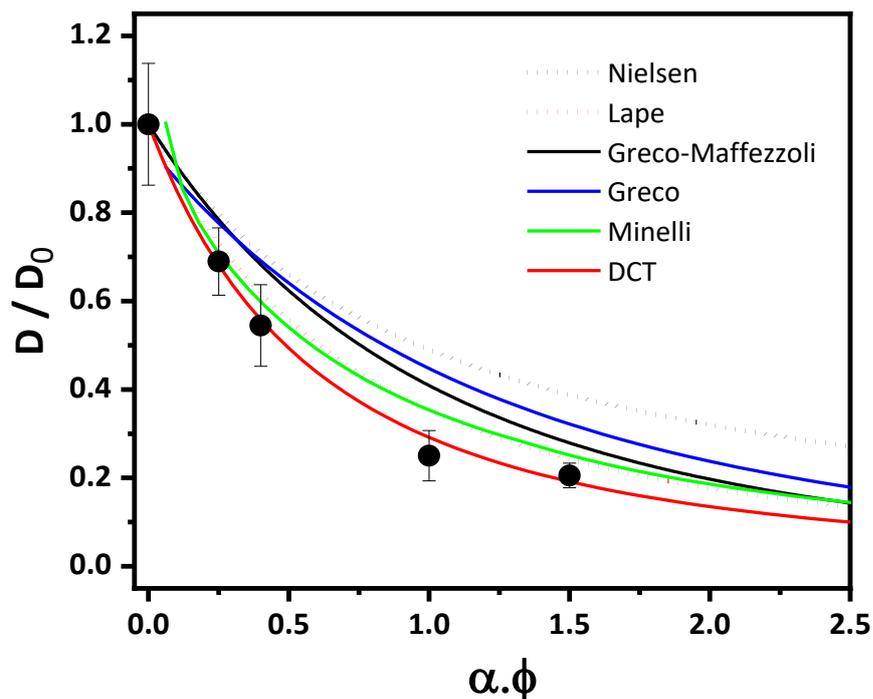


**Figura 4.9.** Evolución temporal de la intensidad de HDOL para muestras con distintos  $\alpha\phi$ . En todos los casos el ángulo de orientación ( $\theta$ ) es nulo. Los puntos son los datos Raman, la línea continua el ajuste Fickeano y la línea punteada la respuesta hipotética de una muestra homogénea.

Se ajustaron esos perfiles con la **Ecuación 4-1** y el resultado se presenta con la línea negra. En las muestras con obstáculos ( $\alpha\phi \neq 0$ ) la línea punteada representa la respuesta de la muestra homogénea. De estos ajustes se obtienen los  $D$  de cada muestra, que se dividen por el  $D_0$  y se obtiene la permeabilidad relativa ( $D/D_0$ ) la cual se compara con las predicciones de los modelos. Como se muestra en la **Figura 4.9**, este análisis se realizó en muestras con varios valores de  $\alpha\phi$ , en el rango de 0 a 1.5, que cubre desde el régimen diluido ( $\alpha\phi < 1$ ) hasta el régimen semi-diluido ( $1 < \alpha\phi < 5$ ).

### 4.3.3 Datos experimentales vs modelos

La **Figura 4.10** muestra el cociente  $D/D_0$  en función del producto  $\alpha\phi$ . Las barras de error se calcularon a partir de los errores individuales de  $D$  y  $D_0$ , obtenidos de los ajustes. El cociente  $D/D_0$  disminuye con el aumento de  $\alpha\phi$ , lo que refleja un aumento en el efecto de la barrera. Los resultados experimentales se comparan con las predicciones de los modelos más relevantes disponibles en la literatura.



**Figura 4.10.** Resultados experimentales y modelos de predicción para la difusividad relativa en función del  $\alpha\phi$ .

Los cálculos de los modelos se realizaron asumiendo obstáculos perpendiculares al gradiente principal de difusión ( $\theta = 0$ ) con una orientación monodispersa ( $\sigma = 0$ ). En general, el modelo de Nielsen (1) predice valores más grandes de  $D/D_0$  que el de Lape (2), ya que este último incluye el efecto de la reducción del área disponible para la difusión debido a la presencia de obstáculos. Las predicciones de esos modelos son similares solo para sistemas muy diluidos ( $\alpha\phi < 0.1$ ). Aunque las predicciones de Lape están bastante cerca de los datos experimentales, las de Nielsen se alejan de los experimentos, con desviaciones del orden del 80-100 % para valores de  $\alpha\phi$  cercanos a 1. El modelo de Minelli (6) produce predicciones casi coincidentes con las de Lape-Cussler, a pesar de su forma analítica mucho más compleja que la del primero. Los modelos de Greco (4) y Greco-Maffezzoli (3) predicen resultados similares a los de Nielsen para  $\alpha\phi < 1$ , pero muestran un mejor rendimiento, cercano al de Lape-Cussler, en el régimen semi-diluido. Finalmente, el modelo DCT (5) es el que mejor sigue los datos experimentales en todo el rango de valores de  $\alpha\phi$ , lo cual es esperado ya que como se explicó en el Capítulo 3, es una mejora a partir de simulaciones computacionales sobre la ya buena forma analítica de Lape.

---

## 4.4 Bibliografía

1. Nielsen LE. Models for the Permeability of Filled Polymer Systems. *Journal of Macromolecular Science: Part A - Chemistry*. agosto de 1967;1(5):929-42.
2. Lape NK, Nuxoll EE, Cussler EL. Polydisperse flakes in barrier films. *Journal of Membrane Science*. 2004;236(1-2):29-37.
3. Greco A, Maffezzoli A. Two-dimensional and three-dimensional simulation of diffusion in nanocomposite with arbitrarily oriented lamellae. *Journal of Membrane Science*. 2013;442:238-44.
4. Greco A. Numerical simulation and mathematical modeling of 2D multi-scale diffusion in lamellar nanocomposite. *Computational Materials Science*. julio de 2014;90:203-9.
5. Dondero M, Tomba JP, Cisilino AP. The effect of flake orientational order on the permeability of barrier membranes: numerical simulations and predictive models. *Journal of Membrane Science*. septiembre de 2016;514:95-104.
6. Minelli M, Baschetti MG, Doghieri F. A comprehensive model for mass transport properties in nanocomposites. *Journal of Membrane Science*. septiembre de 2011;381(1-2):10-20.
7. 2017 - Proyecto Final Melisa García.
8. Crank J. *The mathematics of diffusion*. 2nd Edn.

# 5

---

## *Nanocompuestos amorfos con obstáculos*

---

En el capítulo anterior se estudió la permeabilidad de una especie penetrante en un material modelo, el cual consistía en una matriz polimérica amorfa de baja Tg con obstáculos precisamente tallados. El alto grado de control en la posición y tamaño de los obstáculos, acompañado con un sistema de medición localizado, permitieron analizar como las distintas características de los obstáculos (tamaño, orientación, cantidad, etc) afectan la difusividad de una especie penetrante. Por último, tal nivel de control y precisión permitieron utilizar este sistema para validar de forma experimental los modelos de reducción de permeabilidad analíticos existentes.

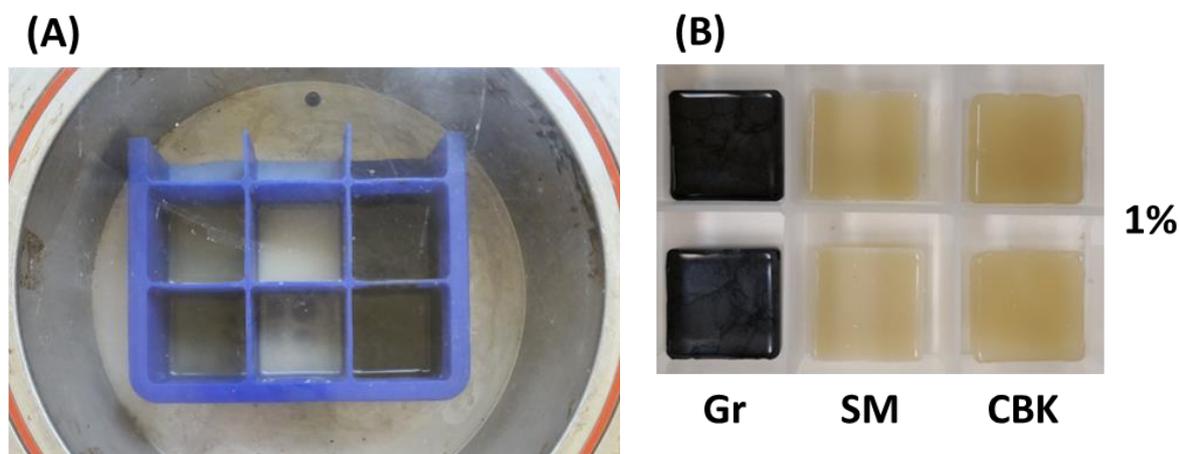
El paso siguiente, fue aplicar los conocimientos adquiridos en materiales reales, con foco en almacenamiento y preservación de alimentos u otros componentes orgánicos. En general, los materiales de uso más común son semicristalinos, por ejemplo: polietilentereftalato para botellas (1), polietileno para envasado de alimentos (2) o polímeros biodegradables como policaprolactona que se está intentando utilizar en remplazo de los anteriores sobre todo en bolsas y envases (3). Para estas aplicaciones los polímeros necesitan buenas propiedades de barrera a gases y agua, pero en su forma pura no cumplen con los requisitos mínimos. Para mejorar estas propiedades se le agregan arcillas u otras partículas esbeltas que retardan la difusión. El problema a la hora de estudiar la permeabilidad en los semicristalinos es que los cristales y las cargas actúan en conjunto como obstáculo a la difusión, y sus contribuciones no pueden ser desacopladas. Para reducir el número de variables que tiene el sistema comenzamos trabajando con matrices amorfas (sin cristales).

Se estudió el par PDMS/HDOL (misma matriz del Capítulo 4) introduciéndole bentonita prístina (SM), bentonita modificada con cloruro de benzalconio (CBK) y grafeno (Gr). La modificación de la bentonita no fue pensada para mejorar la afinidad de la arcilla con el PDMS, sino que fue diseñada para incorporarla a la policaprolactona, polímero biodegradable que se

abordará en capítulos subsiguientes. También se trabajó con una epoxi (amorfo de alta Tg) ya desarrollada en el grupo (4) para ser utilizada con grafeno, y de especie penetrante H<sub>2</sub>O. Este sistema se lo seleccionó ya que los materiales utilizados están bien caracterizados, y la producción de muestras optimizada. A estos sistemas se los sometió a ensayos de absorción para determinar sus propiedades de barrera. Finalmente, se ajustaron los resultados con distintos modelos analíticos con el fin de entender lo que ocurre en un sistema real, y como operan las distintas variables.

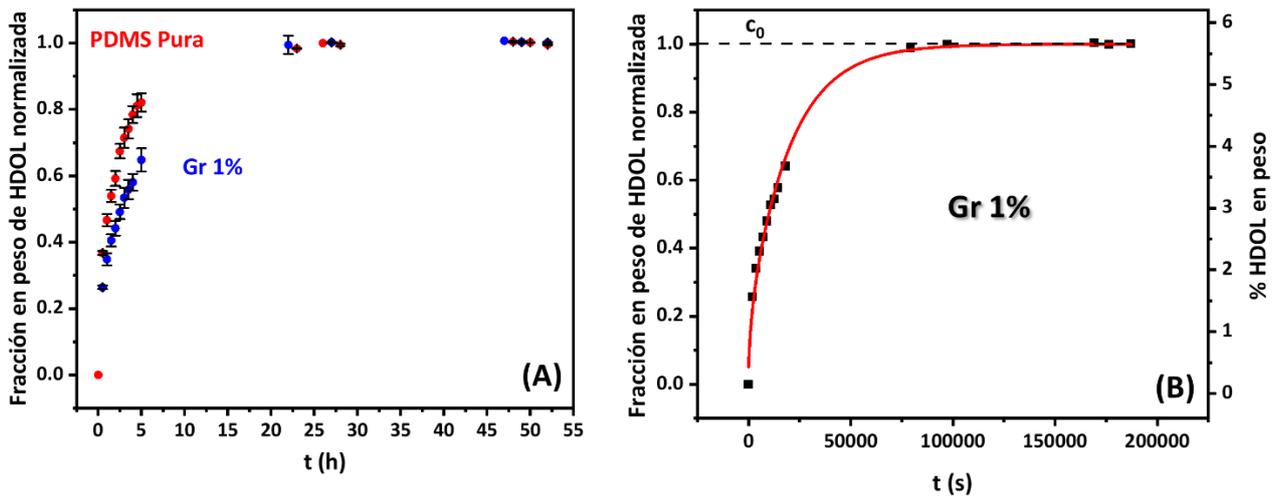
## 5.1 PDMS+Arcilla/Grafeno

Se trabajó con PDMS como matriz y HDOL como especie penetrante. A la matriz se le agregó bentonita SM, CBK y grafeno en porcentajes en peso de 0.5, 1 y 2%. Se moldearon muestras para ensayos de absorción de HDOL como se muestra en la **Figura 5.1**, con un área expuesta cuadrada de 3 cm de lado, y un espesor de 5 mm. Ver Capítulo 2 para más detalles.



**Figura 5.1.** (A) Mezclas vertidas en un molde, dentro de la cámara de curado. (B) Muestras de PDMS con 1% en peso de grafeno, bentonita y bentonita modificada listas para el ensayo.

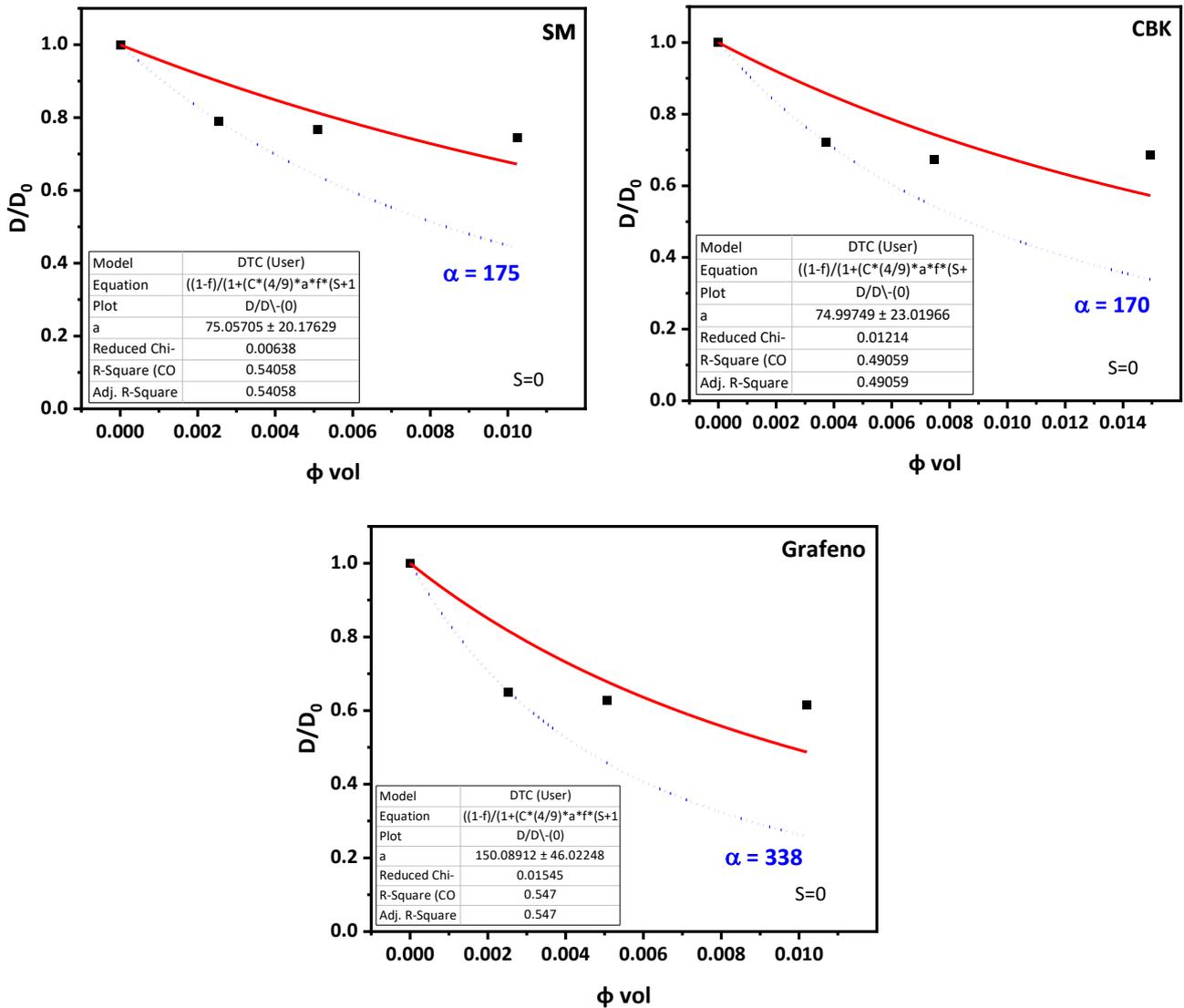
El experimento se diseñó siguiendo lineamientos de la norma ASTM D 570 (5) (ver Capítulo 2), donde se sumerge la muestra de PDMS en HDOL fundido y se registra el aumento de peso a lo largo del tiempo. Se obtuvieron gráficos como el que se muestra a continuación, donde los datos experimentales se normalizaron dividiéndolos por la máxima cantidad de HDOL absorbida. En la **Figura 5.2 (A)** se muestra una comparación de la fracción de HDOL absorbida en muestras de PDMS pura y en las cargadas con 1% de grafeno. Esta comparación evidencia como las cargas mejoran las propiedades de barrera del PDMS, ya que para un mismo tiempo sumergidas en HDOL, la proporción absorbida por los especímenes con grafeno es menor. Además, si bien los valores de meseta (saturación) que alcanzan todas las muestras están normalizados, resultaron todos prácticamente iguales, lo que implica que la adición de grafeno (y las otras cargas también) no modifica la solubilidad del HDOL en PDMS.



**Figura 5.2.** Fracción de HDOL absorbido a lo largo del tiempo: **(A)** Comparativa entre una matriz pura y una cargada con grafeno. **(B)** Ajuste con Ecuación 6-1 en una muestra con un 1% de grafeno.

$$Fr(t) = 1 - \frac{8}{\pi^2} \sum_{m=0}^{\infty} \left[ \frac{1}{(2m+1)^2} e^{\left[ \frac{-D(2m+1)^2 \pi^2 t}{(2l)^2} \right]} \right] \quad \text{Ecuación 5-1}$$

En la **Figura 5.2 (B)** se presenta el resultado para una muestra específica con un 1% en peso de grafeno. Al igual que en las demás, a tiempos bajos se ve un aumento pronunciado de la cantidad de HDOL absorbido, el cual se va frenando a medida que esta se acerca a la concentración de saturación ( $c_0$ ). La curva roja es el ajuste con la **Ecuación 5-1** (6), dejando como parámetro de ajuste el coeficiente de difusión (D). En dicha expresión, además del D los otros parámetros son: tiempo (t) y espesor de muestra (l). Para asegurar la fiabilidad de la medida, se ensayaron 3 especímenes para cada porcentaje de carga. Los D resultantes se dividieron por el de la matriz pura ( $D_0 = 2.2 \times 10^{-6} \text{ cm}^2/\text{s}$ ), obteniéndose la permeabilidad relativa para cada porcentaje de carga, expresada como  $D/D_0$ . Como se explicó en el capítulo anterior, la solubilidad de HDOL en PDMS alcanza valores del 6% en peso. Si bien esta cantidad es baja, los experimentos se diseñaron de forma tal que la cantidad total de especie penetrante sea medible. Las dimensiones de las muestras de absorción se seleccionaron de forma tal que el aumento de peso pueda ser censado por una balanza analítica, y que los tiempos de ensayo sean suficientes para lograr una buena cantidad de puntos sin llegar a ser excesivo.



**Figura 5.3.** Permeabilidad relativa en función de la fracción volumétrica de carga, ajustados con el modelo DCT. La línea punteada representa la predicción del modelo asumiendo el  $\alpha$  de la carga más baja y que las partículas no se aglomeran.

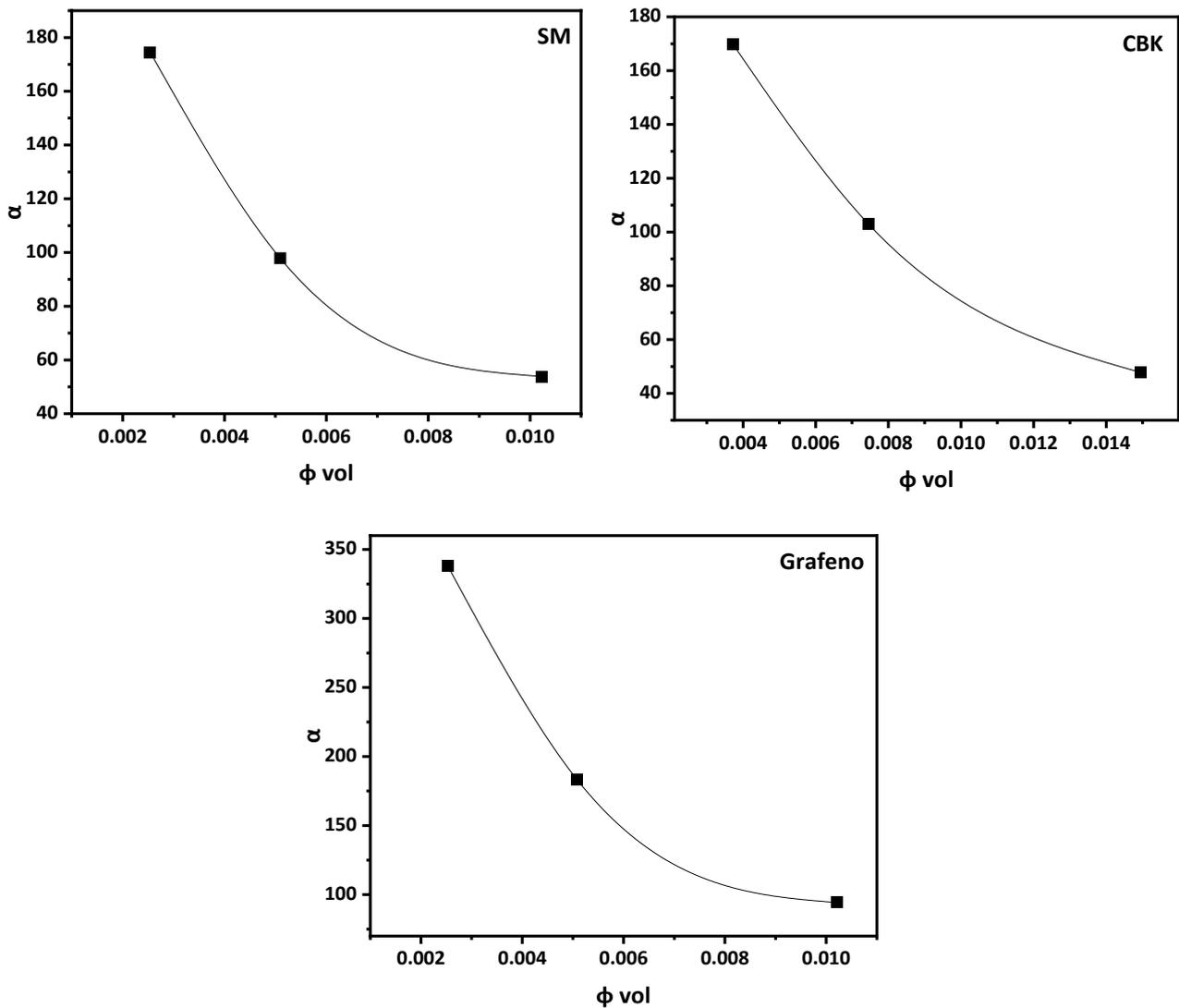
En la **Figura 5.3** se muestran los resultados de  $D/D_0$  para cada sistema matriz/carga. Se intentó ajustar con el modelo DCT (ver capítulo 3), obteniéndose un ajuste bastante pobre, con un  $\langle R^2 \rangle$  aproximado de 0.55. Este modelo predice la reducción de difusividad a partir de los datos geométricos de los obstáculos, su cantidad y orden angular. En este caso la variable de ajuste fue la relación de aspecto de las cargas, la fracción volumétrica corresponde a la calculada a partir del porcentaje en peso, y el grado de orden el correspondiente a una dispersión totalmente al azar ( $S=0$ ). Como se explicó en el Capítulo 3, el análisis con materiales reales resulta complejo ya que se combinan varios efectos. La orientación angular es una característica común y suele ser

desconocida, pero puede ser estimada por microscopía. En nuestro caso, como no disponíamos de esa herramienta, se asumió una distribución angular al azar. Otro factor es la polidispersidad del largo de los obstáculos. Este fenómeno fue considerablemente controlado ya que las cargas fueron tamizadas para homogeneizar dicho tamaño, sumado a que dichas especies tienden a aglomerarse aumentando su espesor antes que su largo. Teniendo presente que dicho control no es total, se asumió que las cargas presentan cierta polidispersidad de tamaños y se utilizó su promedio en peso, siguiendo la hipótesis propuesta en el Capítulo 3. Por último, suponemos que esta diferencia con el modelo podría deberse a los dos fenómenos restantes, aglomeración de la carga o presencia de zonas preferenciales de difusión entre la partícula y la matriz.

Analizando las gráficas anteriores se puede inferir que las cargas se aglomeran, ya que se forma una meseta donde el  $D/D_0$  permanece casi constante mientras que aumenta el  $\phi$ . La línea punteada muestra la predicción del modelo utilizando la relación de aspecto de la carga más baja (0.5% en peso) y asumiendo que estas no se aglomeran. De cumplirse una exfoliación total, las curvas deberían coincidir, pero vemos que la correspondiente al ajuste predice reducciones de permeabilidad menores que la punteada. Para analizar este fenómeno, a partir de la variación de la relación de aspecto ( $\alpha$ ), se construyeron las gráficas de la **Figura 5.4**. En estas se muestra el cálculo de  $\alpha$  de las partículas para cada porcentaje de carga, despejándola de la ecuación DCT y utilizando los resultados de  $D/D_0$  experimentales. Se puede ver como a medida que aumenta la cantidad de partículas, la relación de aspecto de todos los obstáculos disminuye. En los sistemas con arcillas, el nivel de aglomeración es grande. El  $\alpha$  máximo y mínimo son similares, y la pequeña mejora de la CBK sobre la SM (meseta a menor  $D/D_0$ ) podría deberse a una mejor afinidad con la matriz producto de la modificación. Se debe tener en cuenta que, como se explica en el Capítulo 3, el  $\alpha$  ajustado corresponde a un promedio de segundo orden y la relación de aspecto real suele inferior, hasta por un factor de 2, que la calculada. Entonces, considerando que los  $\alpha$  de las arcillas SM y CBK antes de ser mezcladas son 786 y 563 respectivamente (ver anexo) y que los calculados para el porcentaje de carga más bajo son 170 y 175, las muestras tienen partículas con un nivel de aglomeración de como mínimo 7 veces. Con el grafeno en cambio, la tendencia de las cargas a aglomerarse persiste, pero a niveles mucho más bajos. La relación de aspecto del grafeno antes de

ser mezclado es de 166, mientras que la correspondiente al nivel de carga más bajo fue de 338, un poco más del doble. Teniendo en cuenta nuevamente lo descrito en el Capítulo 3, vemos que en este caso el grafeno prácticamente no se aglomera, aunque para cargas más altas si lo hace. Este fenómeno estaría indicando una interacción termodinámica matriz carga mucho más favorable que en el caso de las arcillas.

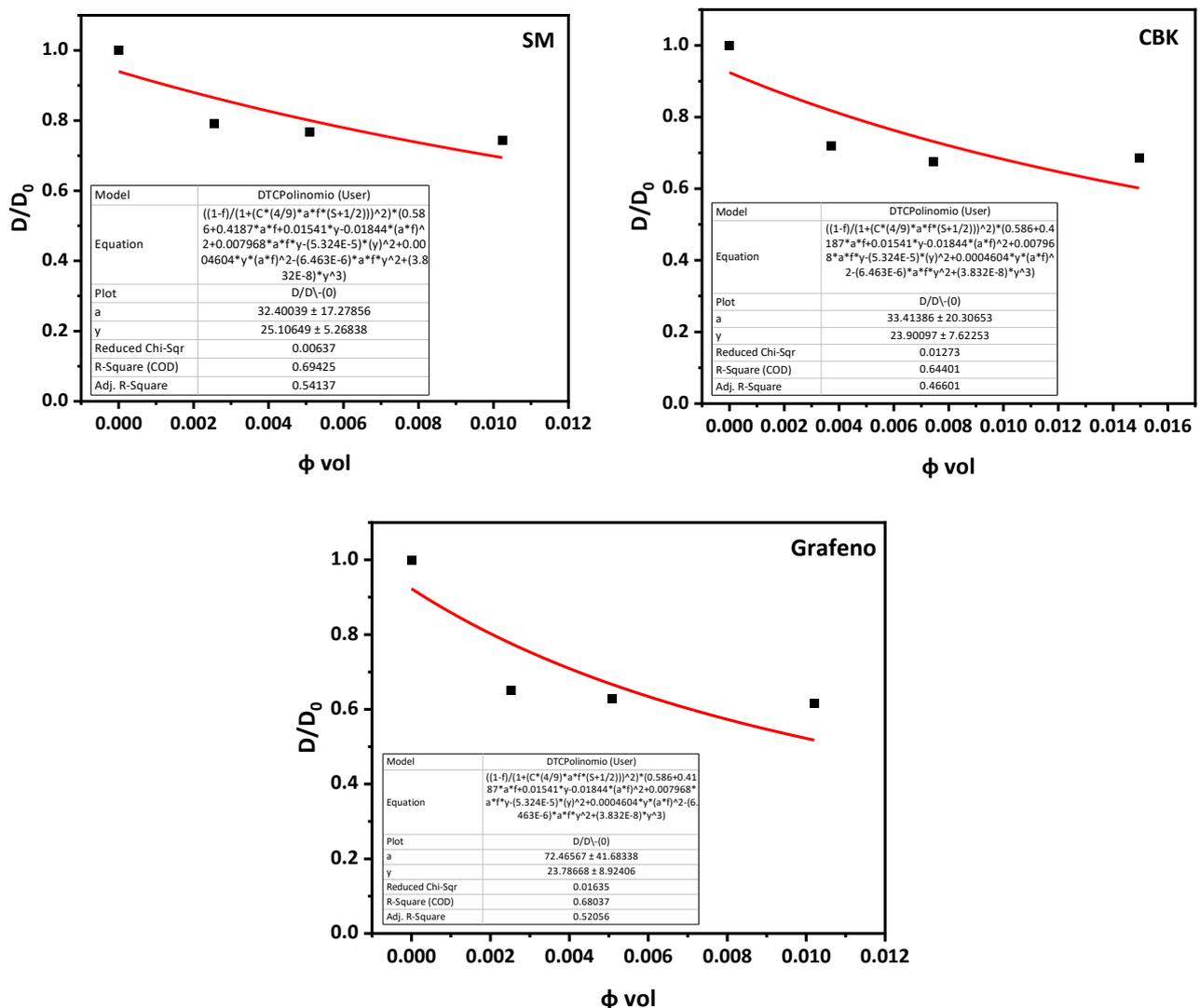
Además, se buscó cuantificar el nivel de aglomeración comparando los resultados ideales con lo que predice el modelo. Para ello se define como fracción aglomerada a la expresión  $1-(\alpha/\alpha_0)$ , donde  $\alpha_0$  es la relación de aspecto estimada para el nivel de carga más bajo y  $\alpha$  es el correspondiente a los dos porcentajes de carga subsiguientes. En todos los casos se encontraron resultados similares: las muestras con 1% de cargas experimentan una aglomeración aproximada del 50% mientras que las muestras con un 2% la reducción es del 65%. En otras palabras, para el 1% los obstáculos son casi 2 veces más anchos, y para 2% 3 veces. Esta tendencia implica que cada vez que se duplique el valor de la carga, en rangos donde no se alcance la percolación, el espesor del obstáculo aumentará en un factor de 1.



**Figura 5.4.** Reducción de la relación de aspecto global de los obstáculos (aglomeración) en función de la fracción volumétrica de carga.

Finalmente, se realizó un ajuste con el modelo DCT modificado, al cual se le agregó un término que tiene en cuenta una zona de difusión más rápida que la matriz, en forma de interfaz matriz/partícula. No tenemos evidencias consistentes de que dichos canales estén presentes en estas muestras, pero es un fenómeno que ocurre ocasionalmente en este tipo de nanocompuestos y debemos evaluar su posible presencia. En este caso, se debe tener en cuenta que la polimerización de la PDMS con nanopartículas se realizó in-situ. La presencia de dichas partículas condiciona la polimerización y la movilidad de cadenas, haciendo probable que dicha interacción provoque una interfaz matriz/carga con distintas características que la matriz pura.

En la **Figura 5.5** se muestran estos resultados, donde los ajustes mejoran un poco, alcanzando un  $\langle R^2 \rangle$  de 0.69 aproximadamente. La zona de difusión preferencial se genera usualmente por un aumento del volumen libre en la interfaz matriz/obstáculo, producto de la discordancia entre las estructuras de las especies, o por la creación de una interfaz con especies de mayor movilidad que el resto de la matriz. En estos casos, el modelo modificado predice cuantas veces más rápida será dicha zona respecto a la matriz, dando en todas ellas un valor aproximadamente 24 veces superior.

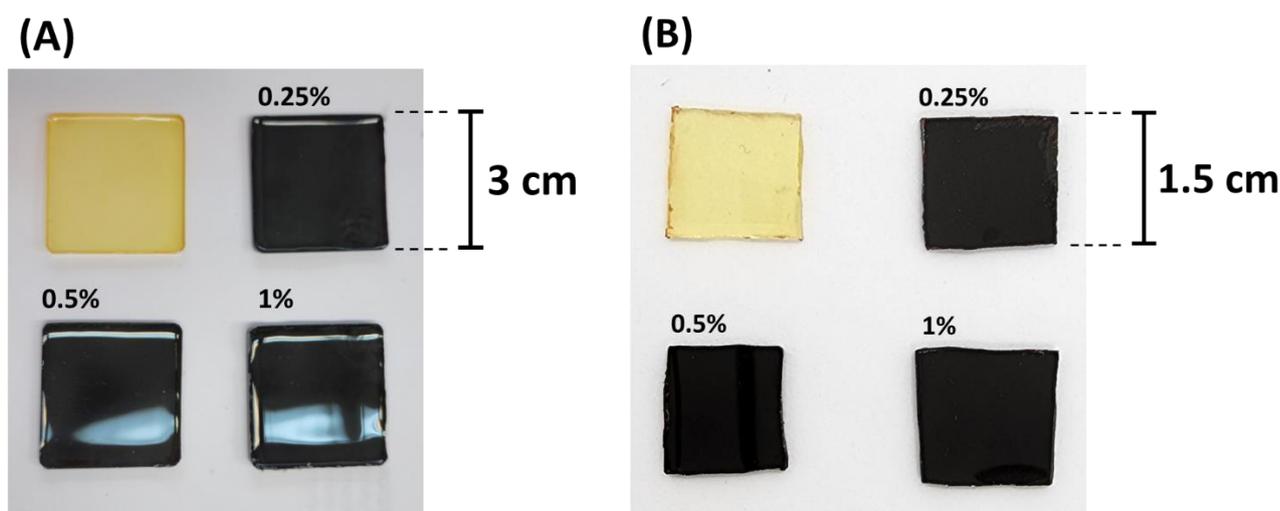


**Figura 5.5.** Permeabilidad relativa en función de la fracción volumétrica de carga para los tres sistemas, ajustados con el modelo DTC corregido.

En resumen, se demostró que el grafeno es mucho más afín a la PDMS que las arcillas ya que, para cargas bajas, este casi no se aglomera mientras que las arcillas se aglomeran alrededor de 7 veces respecto a su  $\alpha$  antes de ser mezcladas. Más allá de este fenómeno, se observan tendencias similares para cada uno de los pares PDMS/cargas. Todos presentan aglomeración de cargas, generándose un límite o umbral de reducción de permeabilidad. La bentonita sin modificar es la menos efectiva, llegando a un límite de  $D/D_0=0.8$ , luego la bentonita modificada con CBK con un  $D/D_0=0.7$  y finalmente la especie más efectiva es el grafeno con un  $D/D_0=0.6$ . Esta evolución puede deberse a la interacción termodinámica entre las superficies de las especies. En el caso de la bentonita, la mejora podría deberse a la modificación con cloruro de benzalconio; mientras que el efecto del grafeno podría deberse que sus electrones libres mejoran la afinidad con el PDMS. Por otro lado, además de demostrar una leve mejora en los parámetros de ajuste sugiere la presencia de canales preferenciales de difusión en la interfaz PDMS/carga.

## 5.2 Epoxi+Grafeno

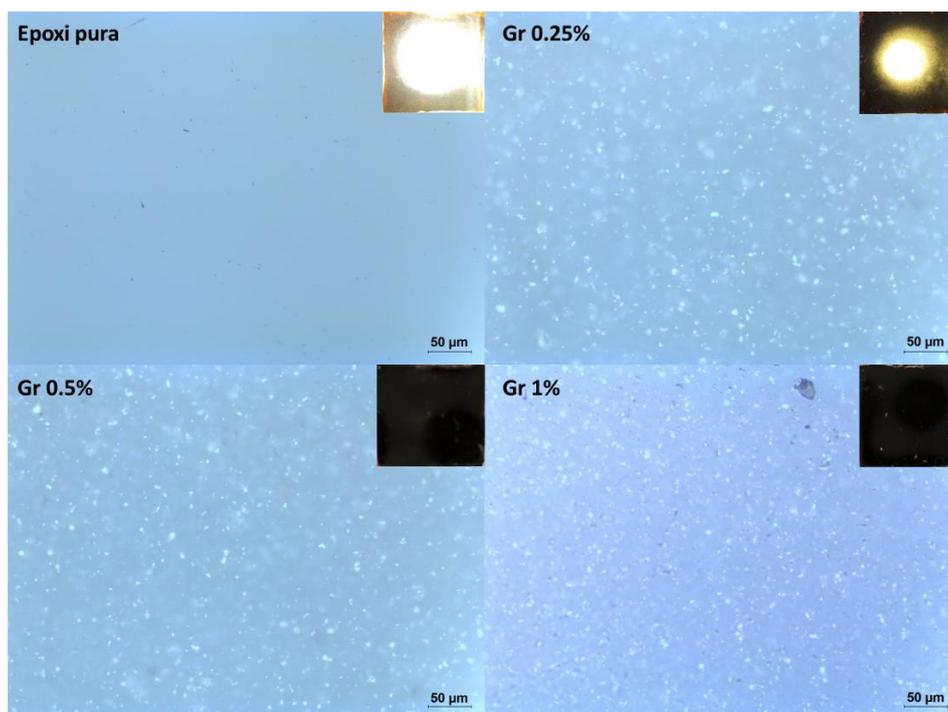
Otras matrices sin cristales, aunque mucho más rígidas (alta  $T_g$ ) son las epoxis. Se trabajó con un monómero de BDE (1,4-butanodiol diglicidil éter) curado con 3DCM, y como especie penetrante se utilizó agua. A esta se la cargó con grafeno en porcentajes de 0.25, 0.5 y 1%. Se eligió este sistema ya que la dispersión de las partículas y el protocolo de fabricación general de muestras fue optimizada por el Dr. Leonel Silva en un trabajo previo (4). Se utilizó el mismo molde que el de la **Figura 5.1**, pero ahora las muestras eran mucho más finas, ya que la velocidad de absorción de  $H_2O$  en estas es muy baja. Las muestras finales (**Figura 5.6 (B)**) tenían un área expuesta cuadrada de 1.5 cm de lado y 1 mm de espesor.



**Figura 5.6.**(A) Mezclas curadas. (B) Muestras finales para ser ensayadas.

En la **Figura 5.6** se muestran (A) las mezclas recién sacadas del molde y (B) las muestras cortadas y listas para el ensayo. En estas se aprecia como el agregado de grafeno tiñe completamente a la epoxi, cuya coloración original es amarilla. Se intentó analizar la dispersión de las cargas mediante microscopía TEM, pero esta epoxi es tan blanda que cuando la cuchilla entra en contacto con los grafenos los arrastra deformando la matriz. La solución a esto es utilizar un ultracriomicrotomo, pero no pudimos acceder a este tipo de equipamiento. Entonces, para evaluar de otras formas la presencia y dispersión del grafeno dentro de la matriz, se tomaron imágenes con

microscopía óptica y fotografías colocando una luz led detrás de la muestra. En la **Figura 5.7** se muestran ambas técnicas. Las imágenes de fondo celeste son las microscopías y las ubicadas en cada esquina superior derecha son las fotos con luz detrás. Por un lado, con las microscopías se puede ver claramente la presencia de grafeno. Como la epoxi es translúcida, la luz que penetra la matriz se refleja en el grafeno y genera las regiones brillantes sobre el fondo celeste. Aprovechando la translucidez de la matriz, las imágenes fueron tomadas haciendo foco no en la superficie (como es usual) sino en el interior de la muestra, lo que permitió observar los grafenos con mayor detalle. Entre las muestras cargadas, las de 0.25 y 0.5 % no presentan mucha diferencia en cuanto a la concentración de cargas, a la vista se ven similares. La de 1% en cambio, evidencia una concentración mayor, además de una coloración general más brillante producto de la mayor cantidad de luz reflejada. Por otro lado, las fotos con una luz detrás permitieron observar que cantidad de luz atraviesa la muestra a medida que el porcentaje de grafeno aumenta. La epoxi pura solo genera algo de dispersión producto de discontinuidades superficiales e internas. La muestra cargada con 0.25% sigue siendo translúcida, pero a un nivel mucho menor. Los dos últimos porcentajes en cambio son totalmente opacos. Con estas imágenes se pudo evaluar de forma cualitativa los distintos niveles de carga. Además, se realizaron ensayos de DRX, donde se observó que el pico correspondiente al grafeno aumentó con el aumento del porcentaje de carga, confirmando lo observado en las imágenes.

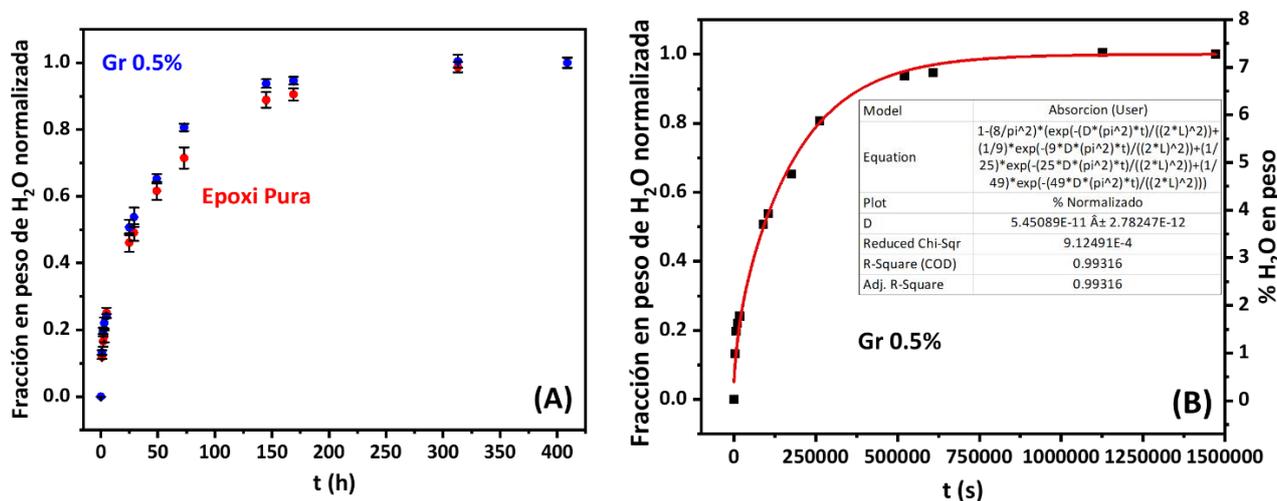


**Figura 5.7.** Microscopía óptica (20x) de cada muestra, tomada en su interior. En la esquina superior derecha está la imagen de una muestra con una luz en su parte trasera.

Los resultados del ensayo de absorción se observan en la **Figura 5.8**. En la parte **(A)** se comparan las fracciones de agua absorbida en una muestra pura y en una cargada. En primer lugar, se puede ver como el tiempo para alcanzar el estado estacionario del par epoxi/H<sub>2</sub>O es mucho más largo que para el sistema PDMS/HDOL, llegando a durar cada ensayo aproximadamente 15 días. En segundo lugar, esta comparación evidencia la mala performance del grafeno a la hora de mejorar las propiedades de barrera de la epoxi. Se ve como la muestra cargada llega más rápido al estado estacionario, lo que indica que el agua atraviesa estas muestras a mayor velocidad que las puras.

En la **Figura 5.8 (B)** se muestran los datos experimentales de una de las muestras con un 0.5% en peso de grafeno. La curva roja es el ajuste con la ecuación 6-1, donde nuevamente el parámetro de ajuste es el coeficiente de difusión. Teniendo en cuenta los tiempos de ensayo, el primer día se hicieron pesadas cada una hora y luego dos o tres pesadas por día, en intervalos de 3 o 4 horas. En esta figura se observa que la matriz admite en su interior cantidades de H<sub>2</sub>O considerables. Si tenemos en cuenta que la PDMS admitía aproximadamente un 5% máximo de

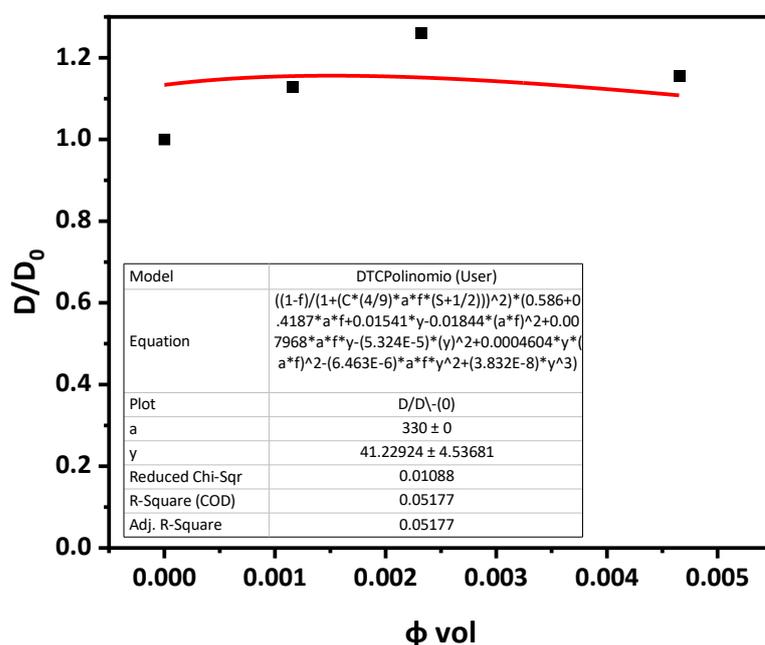
HDOL, y que la matriz del capítulo siguiente suele admitir aproximadamente un 1% (7), el 7.5% alcanzado por esta matriz es alto. Esto podría deberse a que los componentes químicos de esta matriz presentan una mejor compatibilidad con el H<sub>2</sub>O respecto a las anteriores.



**Figura 5.8.** Porcentaje de H<sub>2</sub>O absorbida a lo largo del tiempo: **(A)** Comparativa entre una matriz pura y una cargada con grafeno. **(B)** Ajuste con Ecuación 6-1 en una muestra de epoxi cargada con 0.5% en peso de grafeno.

Para reducir varianza, se ensayaron cuatro especímenes de cada muestra. Se realizaron los ajustes con la **Ecuación 5-1** y se obtuvieron los D efectivos con los que se construyó la **Figura 5.9**. El coeficiente de difusión de la matriz pura ( $D_0$ ) resultó  $4.32 \times 10^{-7} \text{ cm}^2/\text{s}$ . Analizando todas las muestras, se observa que el agregado de grafeno aumenta la difusividad del material, lo cual contradice las predicciones de los modelos basados en aumento de tortuosidad. Esto indicaría la presencia de canales preferenciales de difusión. Al igual que el material anterior, la polimerización de las mezclas es in-situ, por lo que la presencia del grafeno afecta dicha reacción química. En trabajos anteriores se mostró que el grafeno es termodinámicamente afín al monómero de BDE (4), lo que reduce la probabilidad de aglomeración pero genera regiones ricas en BDE, que es un monómero de alta movilidad. El hecho de que el grafeno sea afín al BDE provoca que en los alrededores de la carga se forme una zona de alta concentración de BDE similar al “Halo” de alta difusividad presentado en el Capítulo 3. La buena compatibilidad de estas especies anticiparía una buena dispersión y por lo tanto una mejora de las propiedades de barrera. Sin embargo, esta

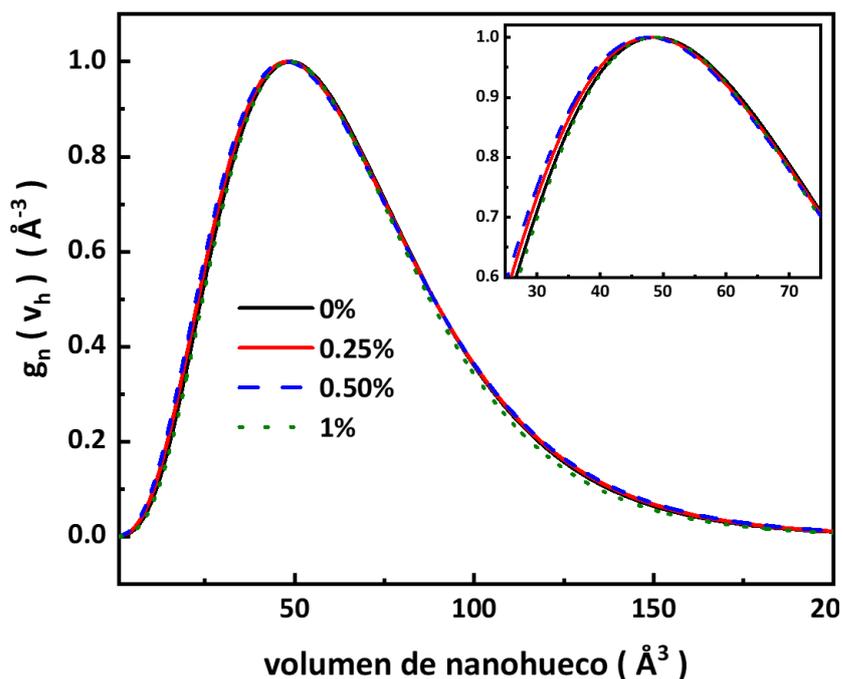
compatibilidad también crea alrededor del obstáculo una zona de alta difusividad con propiedades diferentes al resto de la red, lo que contrarresta el efecto de la buena dispersión de grafeno. Entonces, asumiendo que el grafeno no se aglomera y fijando una relación de aspecto similar a la presentada en el anexo, se ajustaron los resultados (puntos negros) con el modelo DCT modificado (línea roja). Si bien el ajuste es algo pobre ( $\langle R^2 \rangle$  de 0.52) da valores razonables, donde la difusividad de dicha zona resulta 41 veces superior a la de la matriz pura.



**Figura 5.9.** Permeabilidad relativa de la DGEBA en función de la fracción volumétrica de grafeno agregado.

Finalmente, se intentó medir un posible aumento del volumen libre, mediante el análisis de las  $T_g$  de las muestras y también utilizando la técnica de aniquilación de positrones. En primer lugar, se hicieron ensayos de DSC para evaluar si el agregado del grafeno alteró la polimerización de forma tal que genere un aumento global del volumen libre de las muestras, lo cual se vería reflejado en un cambio de la  $T_g$  y además explicaría el aumento de permeabilidad observado en los datos experimentales. Este fenómeno fue descartado ya que se verificó que las  $T_g$  de las muestras permanecen sin cambios, por lo que es correcto asumir que el grafeno no alteró las propiedades de la matriz y el análisis anterior sigue siendo válido.

Por último, se utilizó la técnica de aniquilación de positrones, la cual censa poblaciones de nanohuecos armando un histograma de acuerdo con su presencia proporcional en la muestra. Con esta se intentó medir un aumento de volumen libre en las zonas ricas en BDE. En la **Figura 5.10** se muestran las distribuciones de nanohuecos de cada muestra, las cuales fueron construidas siguiendo el procedimiento propuesto por Estévez et.al (8).



**Figura 5.10.** Distribuciones de volúmenes de nanohuecos obtenidas para las distintas muestras estudiadas.

En este caso, la distribución de volúmenes libres censada por los positrones se modifica muy levemente por el agregado de grafeno. Para todas las muestras, los volúmenes de los nanohuecos son menores a  $\sim 200 \text{\AA}^3$  y con un máximo en  $\sim 50 \text{\AA}^3$ . En esta figura también se hizo zoom en la región cercana al máximo y se observa que hay un muy leve ensanchamiento de la curva para porcentajes de carga de 0.25 y 0.5% y luego un angostamiento para la de 1%. Utilizando estas distribuciones se calculó el valor medio de nanohuecos y la fracción de volumen libre presente en las muestras, obteniéndose en todos los casos un valor medio de  $6 \text{\AA}^3$  y una fracción del 2%. Estos

resultados muestran que el agregado de grafeno no genera cambios en el volumen libre, y si lo hacen es en una proporción tan baja que el equipo no los puede detectar.

En resumen, si bien el agregado de grafeno en esta matriz epoxi está bien optimizado y estos están correctamente dispersados, las propiedades de barrera de la matriz empeoran. Esto podría deberse a que la presencia de cargas durante la polimerización de la epoxi, interfiere en la reacción química y genera una tercera fase donde la difusión es más rápida que en la matriz. La presencia de estas zonas se las evaluó mediante aniquilación de positrones, pero no se observaron variaciones ya que la proporción de zona de difusión preferencial es tan baja que cae dentro del error experimental. Además, que el agregado de grafeno empeore las propiedades de barrera del compuesto demuestra que dichas zonas existen y poseen una difusividad considerablemente más grande que la matriz (40 veces más grande), pero hay tan poca cantidad que el equipo no las pudo detectar.

---

## 5.3 Bibliografía

1. Arganis Juárez ML, Hernández Ignacio MF, Rosales Silvestre SL, Osnaya Romero J, Carrizosa Elizondo E. Evaluation of the capacity of PET bottles, water aeration, and water recirculation to reduce evaporation in containers of water. *Journal of King Saud University - Science*. 1 de junio de 2022;34(4):102046.
2. Carullo D, Casson A, Rovera C, Ghaani M, Bellesia T, Guidetti R, et al. Testing a coated PE-based mono-material for food packaging applications: an in-depth performance comparison with conventional multi-layer configurations. *Food Packaging and Shelf Life*. 1 de noviembre de 2023;39:101143.
3. Ludueña LN, Alvarez VA, Vazquez A. Processing and microstructure of PCL/clay nanocomposites. *Materials Science and Engineering: A*. julio de 2007;460-461:121-9.
4. Silva LI, Mirabella DA, Pablo Tomba J, Riccardi CC. Optimizing graphene production in ultrasonic devices. *Ultrasonics*. 1 de enero de 2020;100:105989.
5. Standard Test Method for Water Absorption of Plastics [Internet]. [citado 14 de noviembre de 2023]. Disponible en: <https://www.astm.org/d0570-98r18.html>
6. Crank J. *The mathematics of diffusion*. 2nd Edn.
7. Schmarsow RN, Ceolín M, Zucchi IA, Schroeder WF. Core-crystalline nanoribbons of controlled length *via* diffusion-limited colloid aggregation. *Soft Matter*. 2019;15(23):4751-60.
8. Estevez-Areco S, Macchi C, Guz L, Goyanes S, Somoza A. Evolution of the free volume during water desorption in thermoplastic starch/citric acid films: In situ positron annihilation studies. *Carbohydrate Polymers*. junio de 2023;310:120739.

# 6

---

## *Materiales barrera basados en epoxi/PE-b-PEO*

---

En el capítulo anterior se redujo el número de variables que afectan la permeabilidad trabajando con matrices amorfas, donde el efecto obstaculizante estaba dado solo por el agregado de nanopartículas. En este capítulo se mantiene la matriz amorfa y se analiza un sistema donde el énfasis está dado en el comprender el efecto de una zona de mayor difusividad dentro de la matriz. Dicha zona se encuentra en el entorno de los obstáculos y afecta directamente la permeabilidad relativa del material.

Se seleccionó bisfenol diglicidil éter (DGEBA) como monómero epoxi y se lo mezcló con un copolímero en bloque compuesto por polietileno y óxido de polietileno (PE-b-PEO). Al fotocurar la epoxi a temperatura ambiente, los núcleos de PE cristalizan en forma de “placa” y actúan como obstáculos. Este sistema fue desarrollado por el grupo Polímeros Nanoestructurados del Dr. Walter Schroeder (1), y fue seleccionado porque posee varias características útiles para nuestro análisis: Por un lado, es el primer material con imágenes de su estructura de obstáculos muy bien definida, donde las microscopías TEM permiten distinguir con claridad cada una de sus regiones. Por el otro, se sabe que las moléculas de PEO se acomodan en el perímetro de los núcleos de PE, generando una nueva fase con características difusivas distintas a la original. Finalmente, este sistema tiene la ventaja de que los obstáculos no se aglomeran en el espesor, sino que a lo largo del mismo. Al curar la epoxi a temperatura ambiente, el PE cristaliza en una geometría similar a una placa manteniendo siempre el mismo espesor, el cual coincide con el valor teórico de la cadena de PE totalmente estirada (2). Esto hace que el espesor del obstáculo sea constante y controlado, pero que su tamaño (diámetro medio) varíe a medida que se agregue copolímero. Por lo tanto, ahora la aglomeración no es una variable para considerar, pero se hace mucho más relevante la polidispersidad.

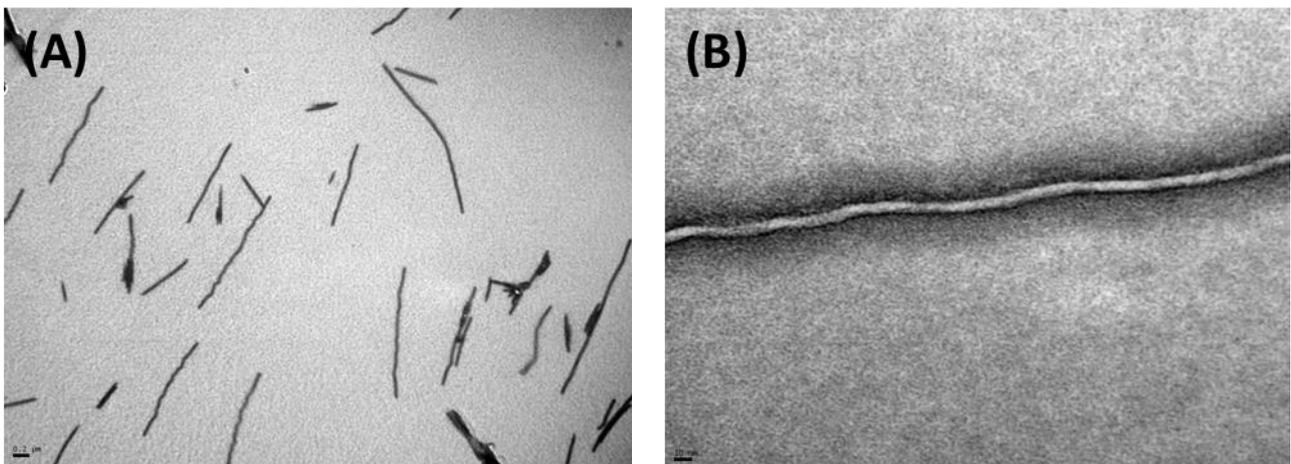
Por un lado, las imágenes TEM nos permitieron medir la relación de aspecto promedio de cada muestra, calcular la dispersión de largos y estimar la desviación angular. Por el otro, se utilizaron dichas imágenes para simular de forma directa el ensayo de permeabilidad, en el cual se asume que estas representan el espesor de la membrana y se simula el paso del agua a través de ella. Al combinar las imágenes con los resultados de las simulaciones, se pudo validar la aplicación del modelo DCT en materiales reales con todas sus modificaciones, exceptuando la influencia de un canal de difusión preferencial. Esto se debe a que este análisis agregaría una variable extra al problema y se necesitaría un mallado mucho más fino, alargando los tiempos de simulación y aumentando la potencia de cálculo necesaria haciéndola impracticable. Cabe aclarar que si bien el modelo DCT fue calibrado con simulaciones para mejorar su aplicabilidad en gran parte del rango de concentraciones de obstáculos (3), en este caso se validó en una condición que no estaba probada que es la presencia de obstáculos con tamaño polidisperso.

Finalmente, se prepararon muestras con porcentajes en peso de PE-b-PEO de 0.25, 0.5 y 1%, se realizaron ensayos de absorción de H<sub>2</sub>O para evaluar sus propiedades de barrera. Comparamos los resultados experimentales con las predicciones del modelo DCT de reducción de permeabilidad (3), utilizando la información de la relación de aspecto, el desorden y la orientación angular medidas en las imágenes, y evaluando la posible presencia de canales de difusión preferencial. Esto último se trató utilizando el propio modelo como herramienta predictiva (ver Capítulo 3).

---

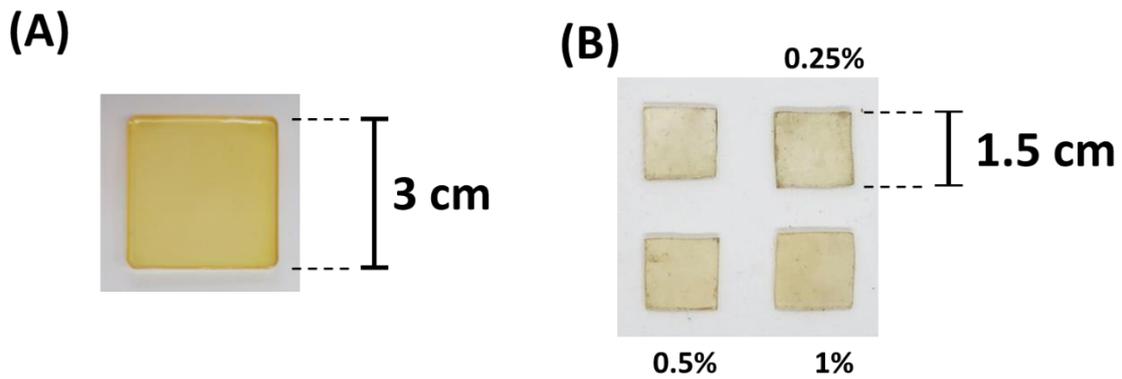
## 6.1 Sistema epoxi+PE-PEO

Se utilizó una matriz epoxi, cargada con un copolímero PE-b-PEO en porcentajes en peso de 0.25, 0.5 y 1%. Este sistema consta de un monómero de DGEBA, donde se activó la polimerización con mediante fotocurado (1). Imágenes TEM, donde cada una de las regiones está perfectamente definida, se muestran en la **Figura 6.1 (A)**. El fondo gris claro corresponde a la matriz epoxi y las líneas negras al copolímero. Esto nos permitió calcular una relación de aspecto promedio para cada nivel de carga, y realizar simulaciones directas del ensayo de permeabilidad. En segundo lugar, se sabe que cuando el monómero de DGEBA polimeriza, el copolímero se acomoda de forma tal que el PE queda en el centro y el PEO se alrededor de este (2), como se puede ver en la **Figura 6.1 (B)**, donde el centro color gris es un arreglo cristalino de PE y el halo negro es el PEO.



**Figura 6.1.** Imágenes TEM de una muestra con un 1% en peso de copolímero con distintas magnificaciones: **(A)** 20000x. **(B)** 450000x.

Las muestras finales se obtuvieron del mismo modo que con la epoxi anterior, como muestra la **Figura 6.2 (A)**, donde del molde salen cuadrados de 1mm de espesor y 3 cm de lado. Luego se los corta formando cuatro muestras de cada porcentaje de carga, de 1.5 cm de lado.



**Figura 6.2.** (A) Mezcla curada. (B) Muestras finales para ser ensayadas.

En la **Figura 6.2 (B)** se puede ver una muestra de epoxi pura y una de cada porcentaje de carga. En este caso es más difícil detectar la presencia de cargas, ya que a simple vista el color de las muestras es el mismo, aunque observándolas de cerca se nota un leve aumento de la opacidad. Por lo tanto, la presencia de estas se verificó mediante difracción de rayos X siguiendo la estrategia utilizada en trabajos anteriores (1,2,4), que consta en seguir la evolución del pico característico del copolímero. En estos trabajos se utilizaron cargas mayores (>10% en peso), donde también se observó un aumento de opacidad de las muestras, pero mucho más intenso. Al igual que con las matrices epoxi anteriores, a estas se las sometió a un ensayo de absorción de agua.

---

## 6.2 Simulación directa del ensayo de permeabilidad

Como se mencionó anteriormente, una de las razones por las cuales se seleccionó este material fue la capacidad de obtener imágenes TEM que proporcionan información detallada sobre la distribución y tamaños de obstáculos. Se emplearon estas microscopías para caracterizar el tamaño de los agregados de PE-b-PEO y se procesaron para simular directamente la permeabilidad de H<sub>2</sub>O a través de la muestra.

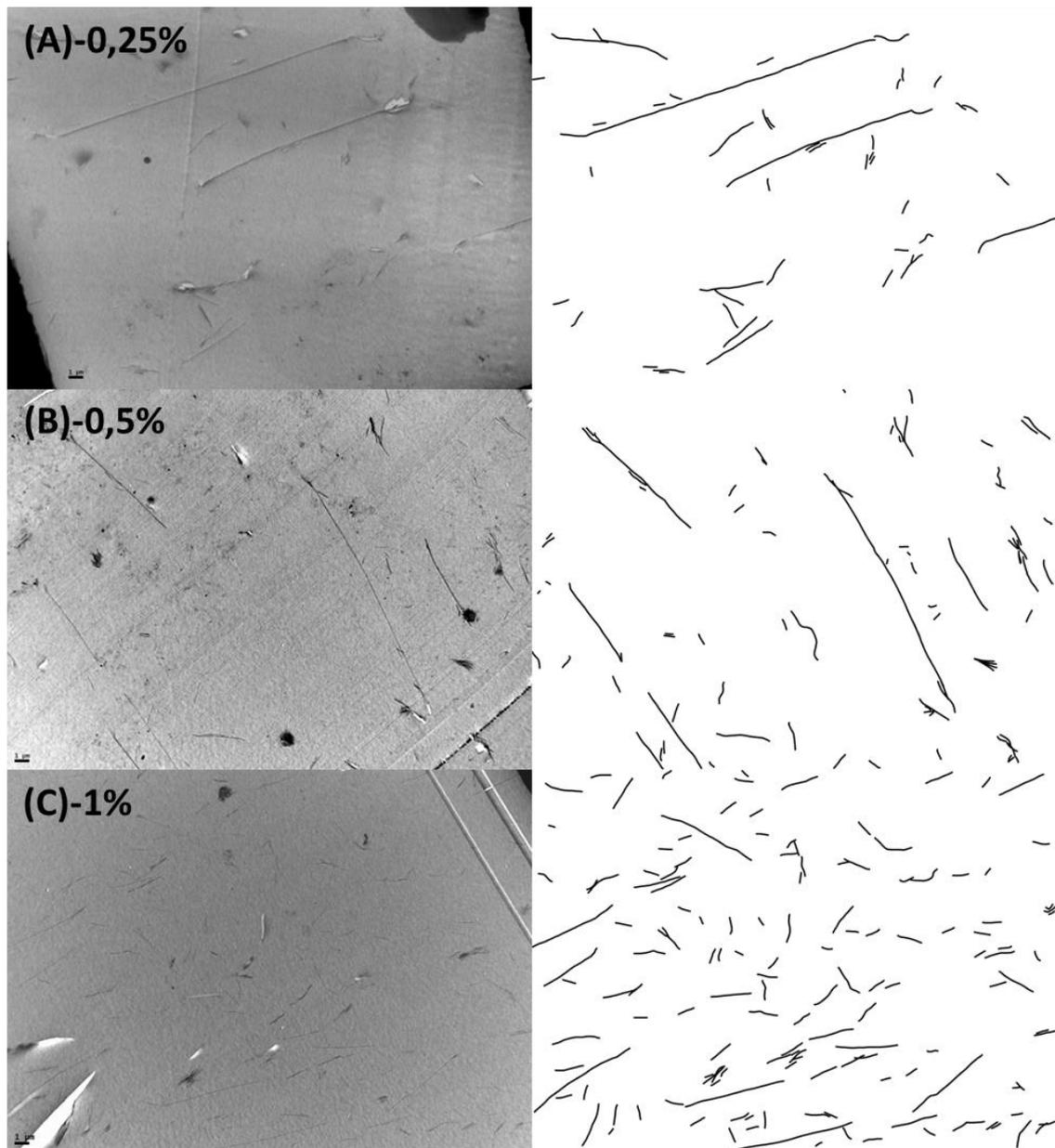
Las imágenes se utilizaron como representación del material real para contrastar con la simulación directa basada en las predicciones del modelo, centrándose especialmente en la polidispersidad de tamaños, que es la variable crítica en este contexto. La simulación se utilizó para calibrar y contrastar el modelo DCT con resultados que, si bien son computacionales, provienen de materiales reales. Es importante aclarar que en este proceso no se considera la presencia del halo en la simulación, ya que el agregado de esta nueva variable implicaría una complejidad adicional, así como la necesidad de un mallado más fino que aumentaría significativamente el tiempo de simulación.

### 6.2.1 Procesamiento de imágenes

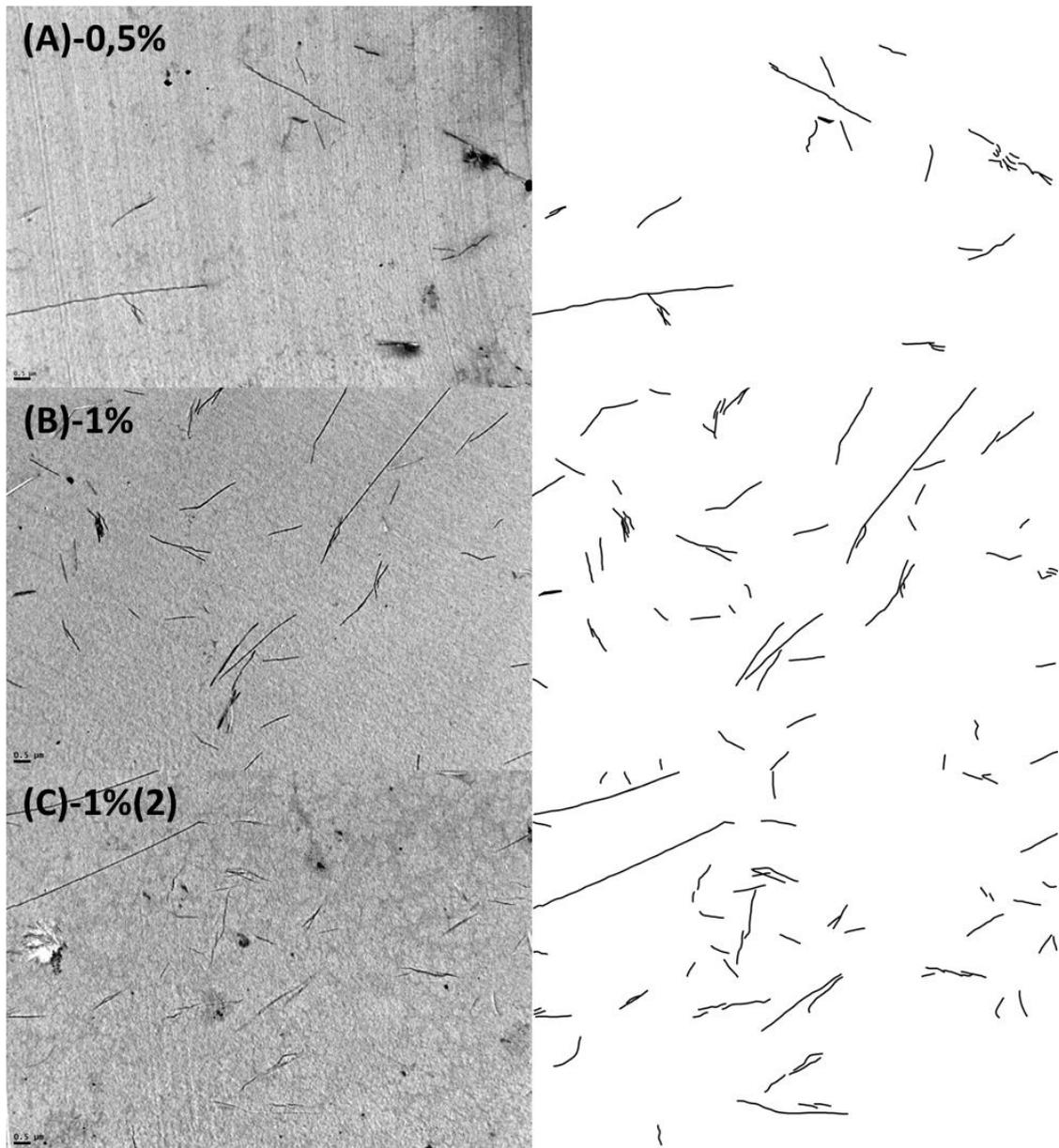
#### *Selección y binarización*

Se realizaron microscopías TEM con magnificaciones 5000x y 10000x ya que son resoluciones donde el volumen de obstáculos es representativo de todo el material, y su visibilidad es suficiente como para medir sus largos y diferenciarlos claramente de la matriz. Se seleccionaron 6 imágenes, 3 de cada magnificación, las cuales se muestran a continuación. Ambas figuras muestran del lado izquierdo las micrografías seleccionadas y del lado derecho las mismas ya binarizadas. Las imágenes de la **Figura 6.3** fueron tomadas con un aumento de 5000x mientras que las de la **Figura 6.4** con uno 10000x. Si bien esta técnica tiene la capacidad de obtener imágenes mucho más magnificadas y detalladas de los obstáculos, como en la **Figura 6.1**, se

seleccionaron estos aumentos ya que permiten mostrar una distribución de obstáculos representativa del material, conservando la suficiente nitidez como para caracterizarlos correctamente.



**Figura 6.3.** Imágenes TEM (izquierda) con distintos porcentajes en peso de copolímero con su correspondiente binarización (derecha). La magnificación es 5000x y la barra de escala es de 1  $\mu\text{m}$ .

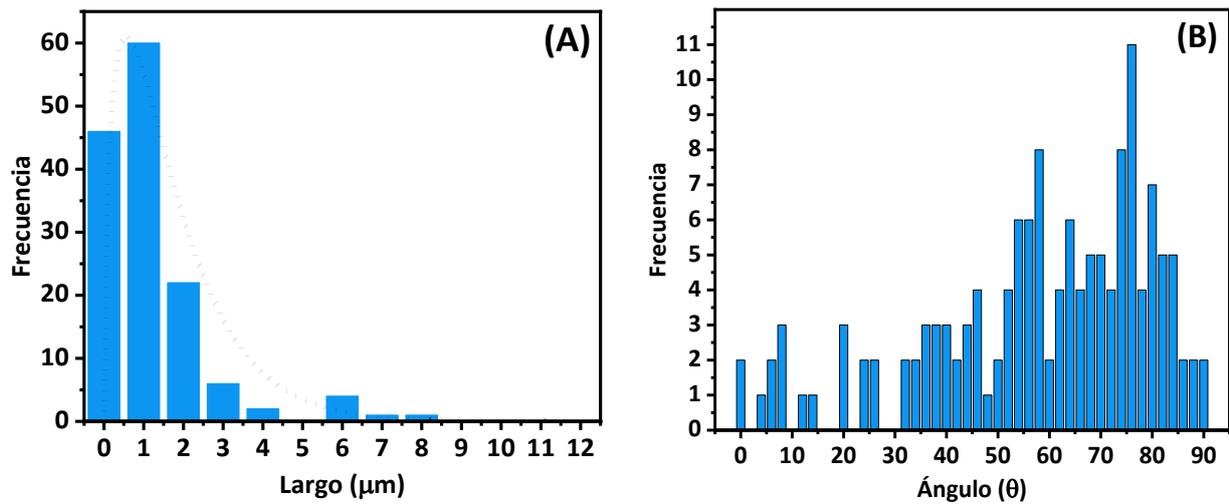


**Figura 6.4.** Imágenes TEM (izquierda) con distintos porcentajes en peso de copolímero con su correspondiente binarización (derecha). La magnificación es 10000x y la barra de escala es de 0.5  $\mu\text{m}$ .

### ***Caracterización de largos***

Se midieron los largos de los obstáculos en cada muestra a partir de las imágenes, para luego incorporarlos en los modelos. Como se mencionó anteriormente, y como se puede observar en las **Figura 6.3** y **Figura 6.4**, las muestras presentan una polidispersidad de tamaños y una aparente orientación angular. En la **Figura 6.5 (A)** se muestra un histograma de tamaños de obstáculo para la muestra de la **Figura 6.3 (C)**, donde se aprecia que hay una mayor cantidad de los

obstáculos pequeños. Además, tal como se mencionó en el Capítulo 3, nuestros materiales siguen una tendencia continua del tipo Schulz-Zimm. La línea punteada representa esta distribución continua, construida con los parámetros calculados a partir de la distribución discreta. **Figura 6.5 (B)** muestra un histograma de orientaciones angulares de los obstáculos. Con estos datos se calculó el ángulo de inclinación medio y de su dispersión se calculó el orden angular ( $S$ ).



**Figura 6.5.** Distribuciones de la muestra 1% (5000x): **(A)** Frecuencias de largos de obstáculos vs distribución continua (Schulz-Zimm); **(B)** Frecuencias de ángulos de inclinación de obstáculos.

En la **Tabla 6.1** se muestran los largos promedios de primer ( $L_n$ ) y segundo orden ( $L_w$ ) de todas las muestras representadas en las figuras anteriores. Además, se calcula la relación de aspecto ( $\alpha$ ) para cada uno de ellos, asumiendo un espesor medido e igual para todos de  $0.1 \mu\text{m}$ , y utilizando la mitad del largo promedio.

**Tabla 6.1.** Promedios en número ( $L_n$ ) y en peso ( $L_w$ ) del largo de obstáculo en cada muestra simulada y su relación de aspecto ( $\alpha_n$  y  $\alpha_w$ ) correspondiente.

Muestra	$L_n$ ( $\mu\text{m}$ )	$L_w$ ( $\mu\text{m}$ )	$\alpha_n$	$\alpha_w$
<b>0.25%</b>	2.5	8.4	12.5	41.9
<b>0.5% (5000x)</b>	1.76	4.79	8.8	23.9
<b>0.5% (10000x)</b>	1.69	2.81	8.4	14.1
<b>1% (5000x)</b>	0.93	2.19	4.6	10.9
<b>1% (10000x-1)</b>	1	1.87	5.0	9.4
<b>1% (10000x-2)</b>	0.98	2.02	4.9	10.1

**Tabla 6.2.** Ángulo promedio ( $\bar{\theta}$ ) en cada muestra simulada y su desorden angular correspondiente.

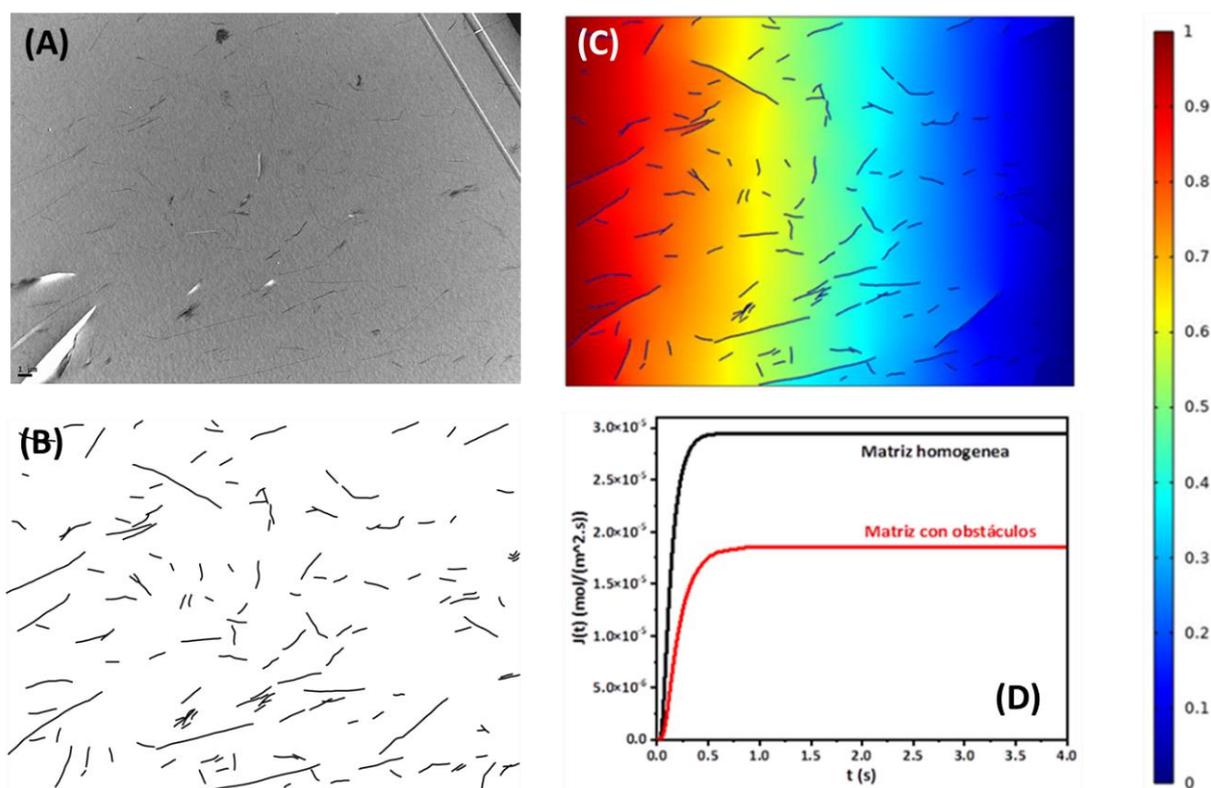
Muestra	$\bar{\theta}$ ( $^{\circ}\text{C}$ )	S
<b>0.25%</b>	51.3	0.69
<b>0.5% (5000x)</b>	39.5	0.78
<b>0.5% (10000x)</b>	52.4	0.77
<b>1% (5000x)</b>	59.1	0.79
<b>1% (10000x-1)</b>	43	0.74
<b>1% (10000x-2)</b>	56.3	0.73

Hay que tener en cuenta que en el caso de utilizar sistemas polidispersos, en los modelos como el DCT se debe utilizar la relación de aspecto de segundo orden ( $\alpha_w$ ).

### 6.2.2 Simulación y procesamiento de resultados

La simulación consiste en 4 etapas, resumidas en la **Figura 6.6**. En primer lugar, se selecciona la imagen a utilizar (**A**), a la cual se le pueden aplicar distintos filtros para resaltar los obstáculos. A continuación, se la binariza eliminando sombras y errores quedando solo visible la matriz blanca y los obstáculos negros (**Figura 6.6 (B)**). Se la guarda en un archivo de texto (.txt) con formato de tabla para poder importarla al software. Luego de importarla al COMSOL, se utiliza la imagen como un mapa de coordenadas que le otorga las propiedades a la matriz y se corre la

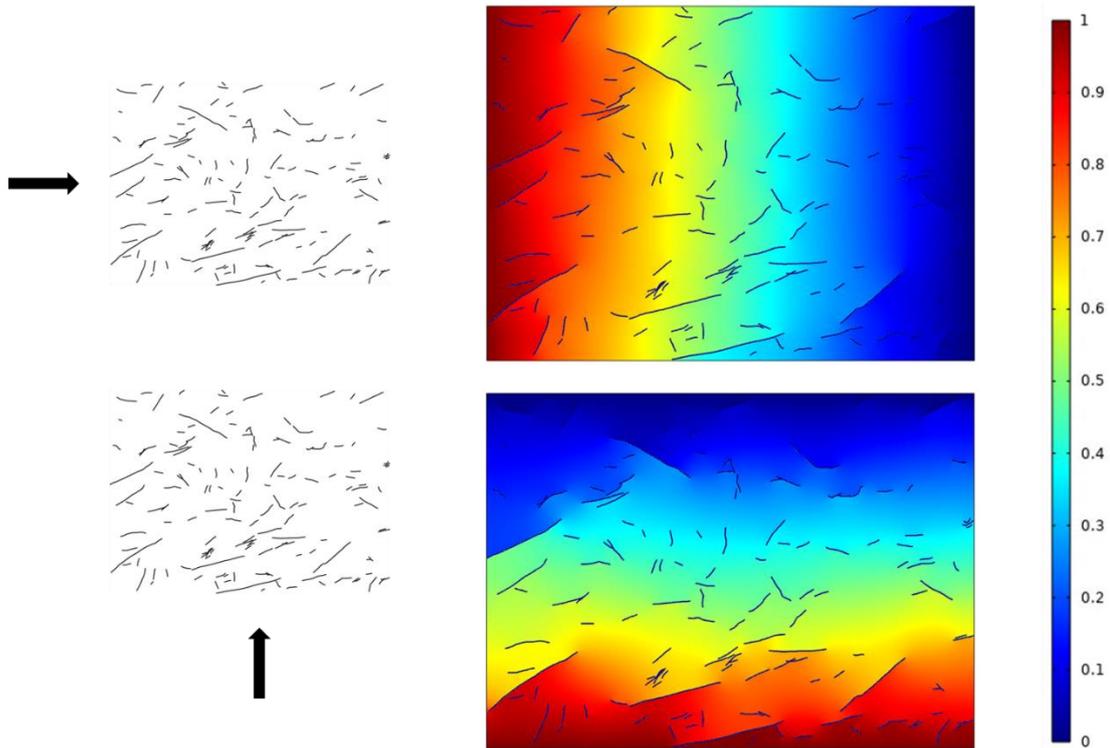
simulación con las condiciones de borde y demás parámetros detallados en el Capítulo 3. Cabe destacar que a diferencia de las simulaciones de materiales modelo con halo, no se trabajó con una geometría vectorizada, sino que con una imagen representativa de la misma, por lo que la selección de un nuevo mallado fue clave para no aumentar el volumen de cálculo de forma excesiva. Se seleccionó una malla regular cuadrada, procurando que dentro del espesor del obstáculo entren 5 o más elementos. El resultado es un mapa de concentraciones como el de la **Figura 6.6 (C)**, donde el color rojo representa la saturación de H<sub>2</sub>O y el azul la ausencia de esta. Finalmente, del extremo contrario a donde inicia la difusión de H<sub>2</sub>O se obtiene con el mismo software el flujo difusivo J, a partir del cual se calcula el D aparente de la muestra y se construyen las gráficas de D/D<sub>0</sub> ya mostradas.



**Figura 6.6.** Protocolo para la simulación directa del ensayo de permeabilidad.

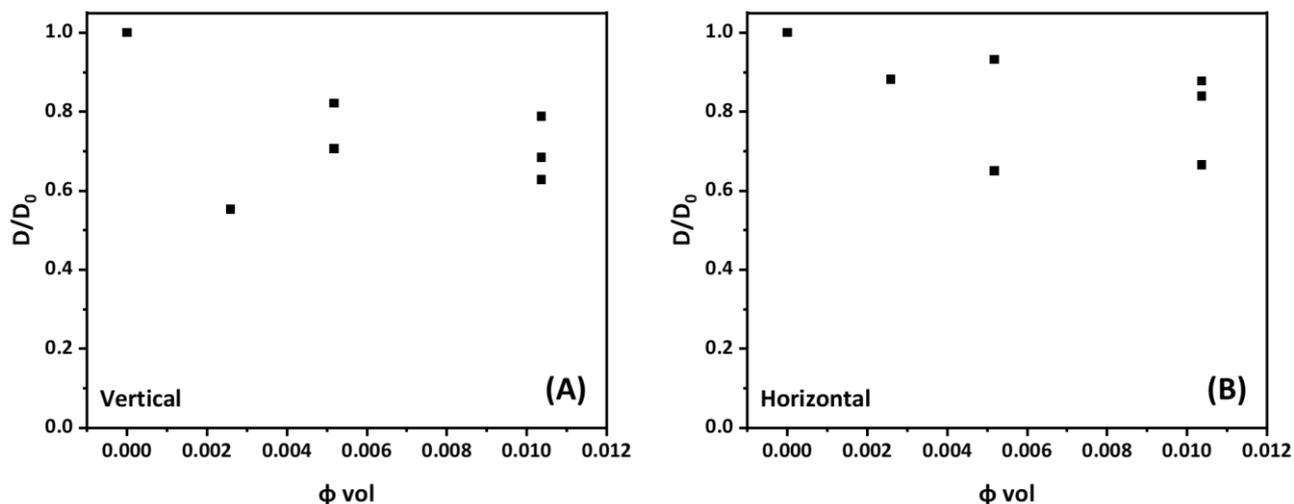
El protocolo resumido en la figura anterior se aplicó a todas las imágenes seleccionadas en las **Figura 6.3** y **Figura 6.4**, y en dos direcciones como se indica en la **Figura 6.7**. Considerar

ambas direcciones dentro de la membrana nos permitió evaluar como la difusividad en materiales reales se ve afectada por el ángulo medio de los obstáculos. En total se realizaron 12 simulaciones: 2 para un porcentaje de carga de 0.25%, 4 (2 de cada magnificación) para un porcentaje de carga de 0.5% y 6 simulaciones para un 1% de carga (2 para 5000x y 4 para 10000x).



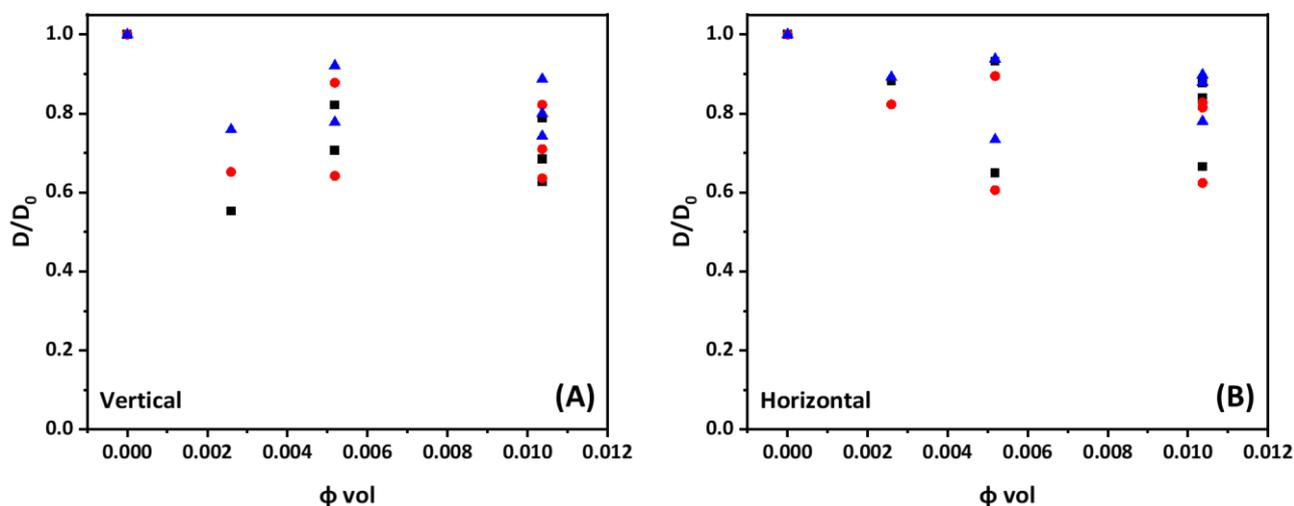
**Figura 6.7.** Simulación de permeabilidad en dirección horizontal (arriba) y vertical (abajo). Las flechas indican el sector de inicio del frente difusivo y su dirección.

En la **Figura 6.8** se muestran los resultados de estas simulaciones. Si bien hay dispersión en los resultados, estos siguen una tendencia similar a los resultados experimentales.



**Figura 6.8.** Permeabilidad relativa de las matrices simuladas con distintos niveles de carga, para un flujo difusivo: **(A)** vertical, **(B)** horizontal.

En este caso, como se tienen todos los parámetros de los obstáculos, no se realizó un ajuste de variables, sino que se compararon los resultados de las simulaciones con lo que predice el modelo DCT. Para ello, se utilizó el modelo DCT convencional (3) y para cada punto se lo cargó con los siguientes datos: fracción volumétrica de carga ( $\phi$ ),  $\alpha_w$ ,  $\bar{\theta}$  y S medida de la imagen correspondiente. Como las simulaciones no tuvieron en cuenta una región de difusión preferencial, dicha modificación fue la única que no se utilizó. La **Figura 6.9** muestra esta comparación para ambas direcciones de flujo.



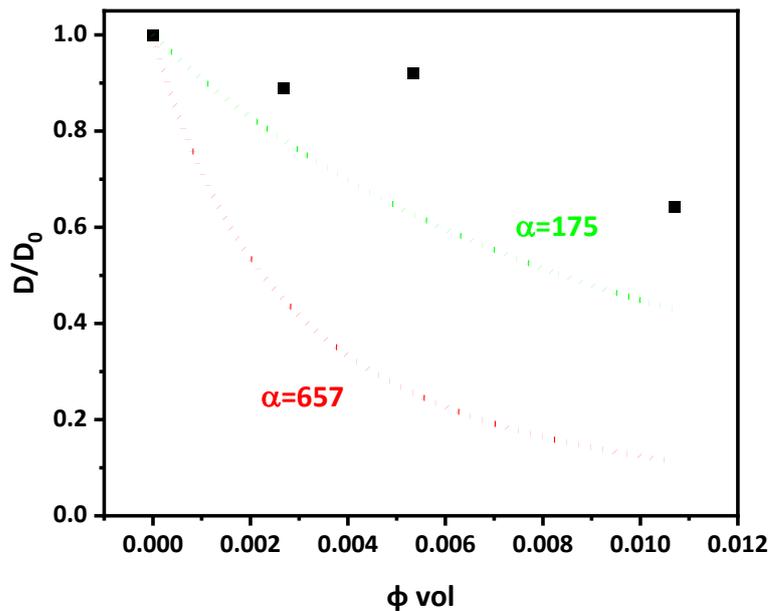
**Figura 6.9.** Comparación de la permeabilidad relativa de : matrices simuladas (negro), las predicciones del modelo DCT con todos los parámetros (rojo) y con S=0 (azul); para un flujo difusivo: **(A)** vertical, **(B)** horizontal.

La nube de puntos negros representa los resultados de las simulaciones, la de puntos rojos las predicciones con el modelo DCT con todos los parámetros y los puntos azules estas mismas predicciones, pero con orden angular aleatorio ( $S=0$ ). Esta última variable se cambió, junto con un ángulo medio nulo, para evaluar como influyen estas variables. Las predicciones con el ángulo medio nulo no se graficaron ya que la diferencia con las predicciones con todos los parámetros es casi imperceptible. Las predicciones con desorden angular total (azul) en cambio, muestran que la influencia del parámetro  $S$  es considerable, aumentando la permeabilidad relativa en algunos casos más de un 50%. Estos resultados confirman que, como se estudió en el Capítulo 3 (sección 3.1.5), los parámetros más relevantes a la hora de predecir resultados con estos modelos son la relación de aspecto y el parámetro de orden angular.

Finalmente, en ambas imágenes se observa que las predicciones del modelo DCT con todos los parámetros incluidos caen considerablemente cerca de los datos de simulación, validando así la aplicación del modelo y sus modificaciones en este tipo de materiales. Las leves diferencias encontradas se deben a dos fuentes de error. Por un lado, el modelo DCT no predice exactamente la estructura de la imagen simulada, sino que predice una estructura equivalente con los mismos parámetros promedio. Por el otro, se está utilizando un modelo desarrollado para sistemas diluidos ( $\alpha\phi < 1$ ) y estos materiales presentan un sistema semi-diluido de obstáculos ( $1 < \alpha\phi < 5$ ).

### 6.3 Trabajo experimental

Al igual que con los materiales del capítulo anterior, el experimento se realizó siguiendo los lineamientos de la norma ASTM D 570 (5), donde se sumerge la muestra de epoxi en H<sub>2</sub>O y se registra el aumento de peso a lo largo del tiempo. El procedimiento para procesar los resultados es el mismo que en el capítulo anterior. La fracción de H<sub>2</sub>O presente en la muestra se normaliza y se ajusta con la ecuación analítica del experimento (Ecuación 6-1), obteniéndose el coeficiente de difusión (D) de cada muestra. Los D se dividen por el de la matriz pura ( $D_0=7.7 \times 10^{-6}$  cm<sup>2</sup>/s) y se obtiene la permeabilidad relativa para cada porcentaje de carga ( $D/D_0$ ), con la cual se genera la **Figura 6.10**.

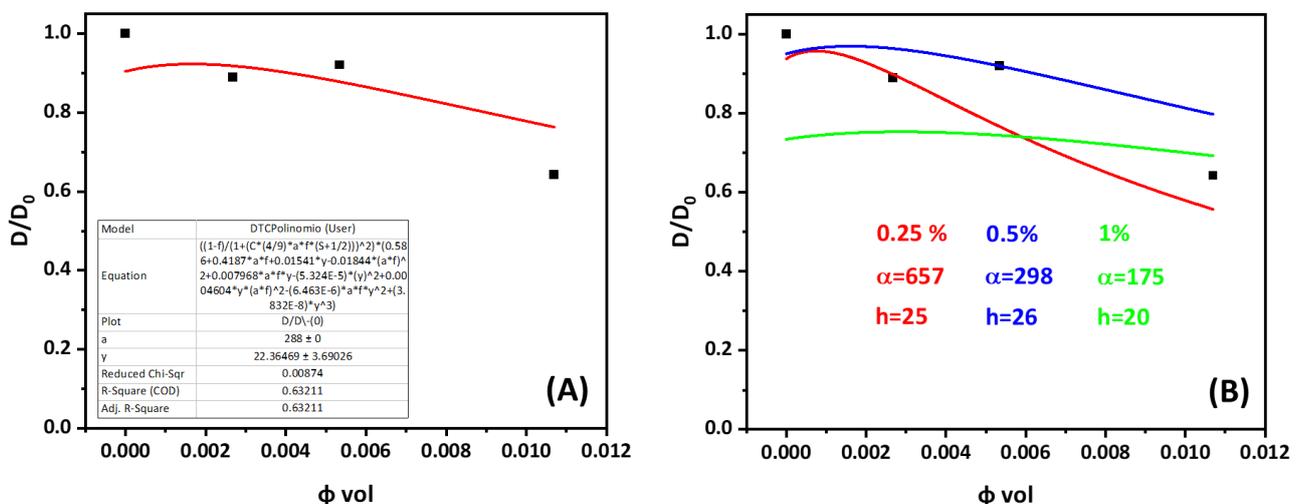


**Figura 6.10.** Permeabilidad relativa de la epoxi en función de la fracción volumétrica de copolímero agregado y predicción de modelo DCT sin modificaciones para el  $\alpha$  máximo y mínimo medido.

En general se puede ver como las propiedades de barrera mejoran a medida que aumenta la cantidad de copolímero agregada. Las curvas punteadas representan la reducción de permeabilidad predicha por el modelo DCT convencional, asumiendo desorden angular total ( $S=0$ ) y con un  $\alpha$  de 657 para la curva roja y 175 para la verde, siendo estos valores el máximo y mínimo calculado de las

imágenes anteriores. El orden angular aleatorio se asume ya que es la situación más extrema (menor reducción de permeabilidad), en la cual para algunos materiales la predicción podría coincidir con los datos experimentales, provocando una interpretación errónea de la situación.

Se ve como, incluso para el caso más conservativo ( $\alpha=175$ ), la reducción de permeabilidad que predice el modelo no representa el comportamiento real. Como se explicó anteriormente, esta diferencia suele deberse a que el material se aglomera reduciéndose la relación de aspecto efectiva, o porque se crean interfaces de difusión preferencial. En este caso sabemos que es imposible un aglomeramiento en el espesor, ya que el obstáculo es un cristal de polietileno y de haber aglomeración es en la dirección del largo (1). Por lo tanto, se evaluará la presencia de regiones de difusión preferencial. Cabe aclarar, que al igual que en el capítulo anterior, se verificó que no haya cambios de volumen libre al corroborar mediante DSC que las  $T_g$  de las muestras permanece constante. Esto permite confirmar que el  $D_0$  (difusividad de la matriz pura) permanece constante al agregar las cargas. Se contrastaron los resultados experimentales con el modelo DCT modificado, que tiene en cuenta una interfaz con distinta difusividad que la matriz. Por un lado, se ajustaron los datos con una relación de aspecto promedio para todas las muestras y por el otro se la calculó individualmente para cada porcentaje de carga. Estas comparaciones se muestran en la **Figura 6.11**.



**Figura 6.11.** Permeabilidad relativa de la epoxi en función de la fracción volumétrica de copolímero agregado. **(A)** Ajuste con modelo DCT modificado con  $\alpha$  promedio fija y velocidad de halo libre. **(B)**  $\alpha$  particular y halo ajustado al punto correspondiente.

La **Figura 6.11 (A)** muestra un ajuste con la relación de aspecto media fijada (115 promedio en número  $\rightarrow$  230 promedio en peso) y solo la velocidad del halo variable. La calidad del ajuste no es muy buena ( $\langle R^2 \rangle = 0.63$ ), pero se puede ver que la curva representa bastante bien la tendencia de la nube de puntos. En la **Figura 6.11 (B)** se muestran predicciones del modelo DCT modificado, con la relación de aspecto correspondiente a cada porcentaje de carga y con una velocidad de halo para que los valores de  $D/D_0$  coincidan con los experimentales.

Como se explicó anteriormente, “h” representa la velocidad relativa del halo respecto a la matriz. Un  $h=22$ , como el correspondiente al ajuste de la **Figura 6.11 (A)**, significa que el halo es 22 veces más rápido que la matriz epoxi. En cuanto a las predicciones del modelo, se observa que independientemente de la relación de aspecto utilizada la velocidad del halo cambia poco. En la **Figura 6.11 (B)** se puede ver como a medida que se aumenta de porcentaje de carga al doble, la relación de aspecto se reduce aproximadamente a la mitad, pero  $h$  varía en un rango de 20-26 lo cual resulta muy consistente. Esto indica que el modelo es aplicable en este tipo de material y describe con precisión aceptable su comportamiento. El  $\alpha\phi$  de este material varía aproximadamente entre 1.2 y 1.75 encontrándose dentro del rango semi-diluido. Como se explicó anteriormente, en este rango los obstáculos comienzan a interaccionar y la polidispersidad deja de ser un fenómeno independiente. A pesar de esto, como se vio en la calibración el resultado del ajuste es razonable. En otras palabras, con la calibración del modelo se garantizó que todas las variables que representan tortuosidad en el problema, incluso la polidispersidad, estén correctamente predichas por el modelo. Por lo tanto, las diferencias solo pueden ser atribuidas a las zonas preferenciales de difusión.

En cuanto a la presencia de una zona con difusividad mayor respecto a la matriz epoxi, esta puede explicarse si se considera que el PEO actúa como “ancla” entre la placa de PE y la matriz epoxi. En trabajos anteriores se muestra que el  $D_0$  del  $H_2O$  en hidrogeles de base PEO es similar al de la epoxi ( $\approx 5.5 \times 10^{-6} \text{ cm}^2/\text{s}$ ) (7), por lo que no se esperaría un aumento de permeabilidad relativa tan marcado. Teniendo en cuenta que las propiedades difusivas entre ambas fases son similares, y que la polimerización de la epoxi se realiza con los obstáculos in situ, este aumento podría deberse a que la rigidez del PEO producto de su función de anclaje genera un “halo” de epoxi alrededor de

este donde dicha zona tiene propiedades difusivas distintas a la matriz. Esta explicación se condice con lo reportado en el capítulo anterior, donde las muestras de epoxi con grafeno muestran el mismo comportamiento. Otra explicación podría ser que el PEO admite en su interior mayor cantidad de H<sub>2</sub>O que la epoxi, lo cual no es contemplado por el modelo. Estos materiales son comercialmente denominados “hidrogeles” y su principal característica es que admiten en su interior grandes cantidades de H<sub>2</sub>O. Como nuestro modelo no tiene en cuenta una variación del límite de saturación del material, este se podría estar censando como un aumento en la difusividad de la especie penetrante.

---

## 6.4 Bibliografía

1. Schmarsow RN, Ceolín M, Zucchi IA, Schroeder WF. Core-crystalline nanoribbons of controlled length *via* diffusion-limited colloid aggregation. *Soft Matter*. 2019;15(23):4751-60.
2. Puig J, Zucchi IA, Ceolín M, Schroeder WF, Williams RJJ. Evolution of morphologies of a PE-b-PEO block copolymer in an epoxy solvent induced by polymerization followed by crystallization-driven self-assembly of PE blocks during cooling. *RSC Adv*. 2016;6(41):34903-12.
3. Dondero M, Tomba JP, Cisilino AP. The effect of flake orientational order on the permeability of barrier membranes: numerical simulations and predictive models. *Journal of Membrane Science*. septiembre de 2016;514:95-104.
4. Zucchi IA, Schroeder WF. Nanoribbons with semicrystalline core dispersed in a visible-light photopolymerized epoxy network. *Polymer*. enero de 2015;56:300-8.
5. Standard Test Method for Water Absorption of Plastics [Internet]. [citado 14 de noviembre de 2023]. Disponible en: <https://www.astm.org/d0570-98r18.html>
6. Lape NK, Nuxoll EE, Cussler EL. Polydisperse flakes in barrier films. *Journal of Membrane Science*. 2004;236(1-2):29-37.
7. Ju H, Sagle AC, Freeman BD, Mardel JI, Hill AJ. Characterization of sodium chloride and water transport in crosslinked poly(ethylene oxide) hydrogels. *Journal of Membrane Science*. 15 de agosto de 2010;358(1-2):131-41.

# 7

---

## *Efecto de las cargas sobre la cristalinidad*

---

En los Capítulos 4 y 5 se trabajó con matrices poliméricas totalmente amorfas a las cuales se les agregaron arcillas y grafeno para evaluar como estas modifican su permeabilidad. El objetivo fue evitar la influencia de los cristales como segundo elemento de obstáculos. El paso siguiente fue utilizar un polímero semicristalino, ya que estos son los que comúnmente se utilizan en envases y recubrimientos, en aplicaciones tales como preservación de alimentos o bebidas, medicamentos y packaging en general (1–3).

En nuestro caso, se utilizó policaprolactona (PCL) que es un poliéster lineal, hidrofóbico, semicristalino y biodegradable que se está intentando utilizar en bolsas y packaging en general (4). Tiene como ventaja que es un material de bajo costo y fácil acceso, a la vez que presenta una procesabilidad buena que permite utilizarlo en técnicas clásicas de procesamiento como: extrusión, inyección o moldeo por soplado, para producir películas de polímero. Sin embargo, también presenta varias desventajas. Su baja rigidez y temperatura de fusión no permiten utilizar la PCL en ciertas aplicaciones, a la vez que su alta permeabilidad al agua y gases, no permite utilizarla de forma pura en aplicaciones de envasado de alimentos u otros materiales orgánicos (5). La industria ha resuelto el problema incorporando a los polímeros un medio impermeable, por ejemplo, una capa metálica entre dos capas poliméricas (tetra pack); el problema es que esto dificulta la reciclabilidad del material (6).

En este caso, se abordó el problema del control de permeabilidad mediante estrategias que no deterioran la reciclabilidad del polímero, como es el agregado de obstáculos esbeltos como arcillas (SM y CBK) y grafeno. El problema es que estas cargas pueden actuar como agente nucleante de cristales, alterando eventualmente la distribución y tamaño de estos. Por lo tanto, antes de abordar el problema de la permeabilidad se estudió la influencia de dichas cargas en la estructura cristalina de la matriz de PCL. Primero se evaluaron las propiedades térmicas de la PCL pura y los

nanocompuestos mediante ensayos de DSC convencionales. Con estos también se analizó si la fracción cristalina sufre modificaciones al agregar cargas. Luego, para evaluar posibles alteraciones en la cinética de cristalización se realizaron ensayos de cristalización no isotérmicos. Estos permiten cuantificar directamente el efecto nucleante de las cargas e indirectamente dan información de cuan bien dispersas están las cargas. Finalmente, para estudiar posibles alteraciones en la relación de aspecto de los cristales, se realizaron ensayos de autonucleación que revelan las principales poblaciones de espesores de cristal.

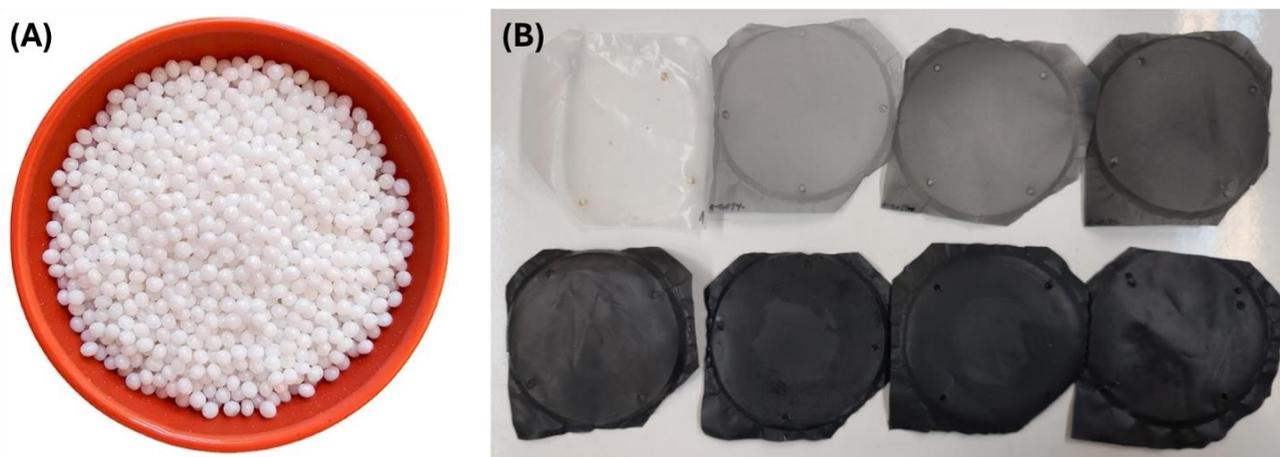
---

## 7.1 Polímeros semicristalinos

Los polímeros semicristalinos constan de regiones amorfas y cristalinas. En matrices poliméricas, la difusión de una especie penetrante se lleva a cabo a través de la parte amorfa y los cristales actúan como obstáculos. Las matrices utilizadas en el capítulo anterior tenían la ventaja de ser amorfas, por lo que se evitaba la influencia de los cristales en la reducción de la permeabilidad. En este capítulo se introduce la PCL que es un polímero semicristalino y biodegradable, la cual se cargará con arcillas y grafeno y se estudiará como dichas cargas afectan la formación de cristales.

### 7.1.1 Sistema PCL+arcilla/grafeno

Se utilizó PCL Capa™ 6500 como matriz, la cual se mezcló con distintas proporciones de cargas. Para las arcillas se eligió un rango desde 0.5% hasta un 5%, mientras que para el grafeno se agregaron proporciones más bajas partiendo de 0.01%. En la **Figura 7.1** se muestra la PCL prístina **(A)** y ya procesada con distintos porcentajes de grafeno **(B)**.



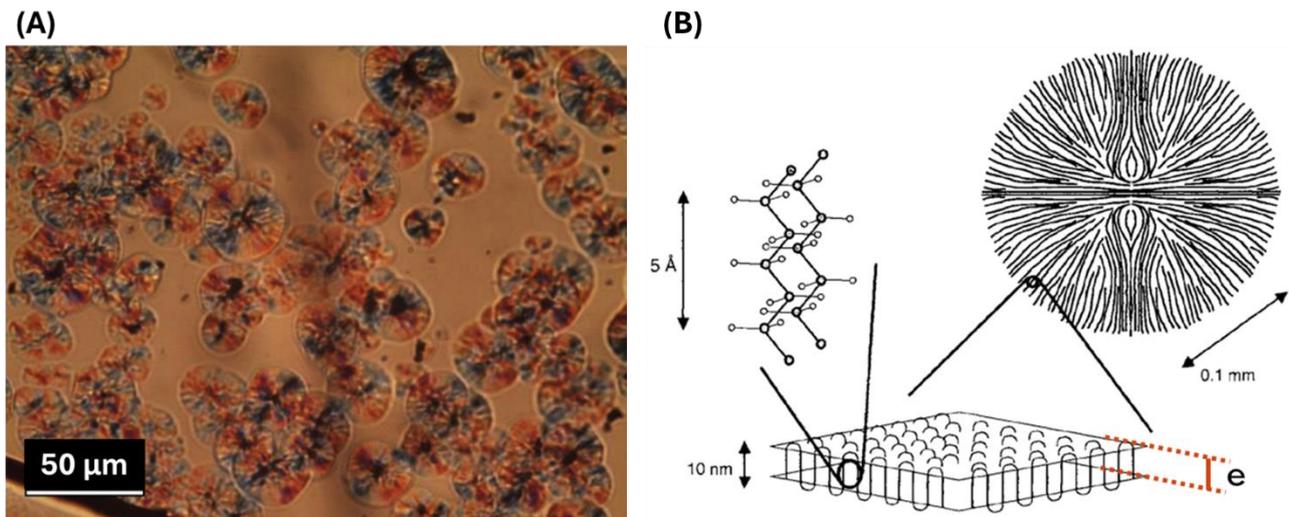
**Figura 7.1.** (A) Pellets de PCL. (B) Muestras de PCL con distinto % de Gr listas para ser ensayadas.

Las muestras finales que se observan en **(B)** se obtuvieron mediante el protocolo de casting explicado en el Capítulo 2. Como también se menciona en dicho capítulo, la idea fue fabricar el

compuesto con procesos industriales para analizar un material lo más parecido posible al que se utilizaría comercialmente. Se analizaron dos métodos posibles, pero para uno de ellos se requería una cantidad excesivamente grande de material y el otro no resultó efectivo a la hora de dispersar las cargas.

### 7.1.2 Cristalización

Como se mencionó anteriormente, la diferencia de la PCL con los polímeros utilizados en los capítulos anteriores es que esta presenta una matriz semicristalina, compuesta por una región amorfa y una cristalina. La zona amorfa está conformada por cadenas poliméricas aleatoriamente distribuidas, mientras que los cristales se forman cuando porciones de dichas cadenas se acomodan de forma ordenada siguiendo un mismo patrón. Cuando estos materiales están fundidos, las cadenas están completamente desordenadas, presentando una estructura similar a los polímeros utilizados anteriormente. Al enfriarlos, los semicristalinos solidifican cuando comienzan a formarse los cristales, los cuales nuclean tridimensionalmente en una geometría cuasi esférica denominada “esferulita”. La **Figura 7.2** muestra dichas esferulitas. En la parte **(A)** se observa una microscopía óptica de una muestra de PCL con 0.05% grafeno parcialmente solidificada, donde los círculos son las esferulitas y el fondo el polímero todavía fundido; y en la parte **(B)** un esquema de dicha esferulita, de un cristal y sus geometrías típicas.



**Figura 7.2.** (A) Microscopía óptica de una muestra de PCL con 0.05% en peso de grafeno parcialmente solidificada (B) Esquema de la estructura interna de una esferulita y dimensiones del cristal.

Cuando el polímero solidifica completamente, su estructura final consta de esferulitas ocupando el 100% del volumen disponible. Estas están compuestas en parte por cristales y el resto de zona amorfa. Como se puede ver en la **Figura 7.2 (B)**, los cristales se forman al plegarse las cadenas poliméricas formando un arreglo ordenado y más compacto de estas. La región amorfa está formada por los remanentes de cadena que quedan fuera de dicho arreglo al plegarse y por grupos finales y eventuales ramificaciones. En dicha figura se puede ver como los cristales tienen una geometría esbelta similar a la de las cargas utilizadas, la cual le otorga una elevada capacidad de reducción de permeabilidad. Como la PCL tiene aproximadamente un 40% de cristales y se demostró en trabajos previos que el agregado de cargas puede hacer variar su espesor ( $e$ ) (7–9), y como además dicho agregado puede también modificar la proporción cristalina, se estudió el efecto del agregado de nanopartículas sobre la cristalización de dicho polímero.

## 7.2 DSC convencional

Todos los análisis térmicos se llevaron a cabo mediante Calorimetría Diferencial de Barrido (DSC) con un calorímetro TA Instruments Q-2000, en atmósfera de nitrógeno. En el caso del análisis convencional, las pruebas se realizaron mediante ciclos de enfriamiento y calentamiento entre 25 y 100 °C a una velocidad de calentamiento de 10 °C/min. Para eliminar el historial térmico previo, las muestras se mantuvieron previamente en estado fundido a 100 °C durante 5 minutos. El grado de cristalinidad de cada material se calculó a partir de la siguiente ecuación:

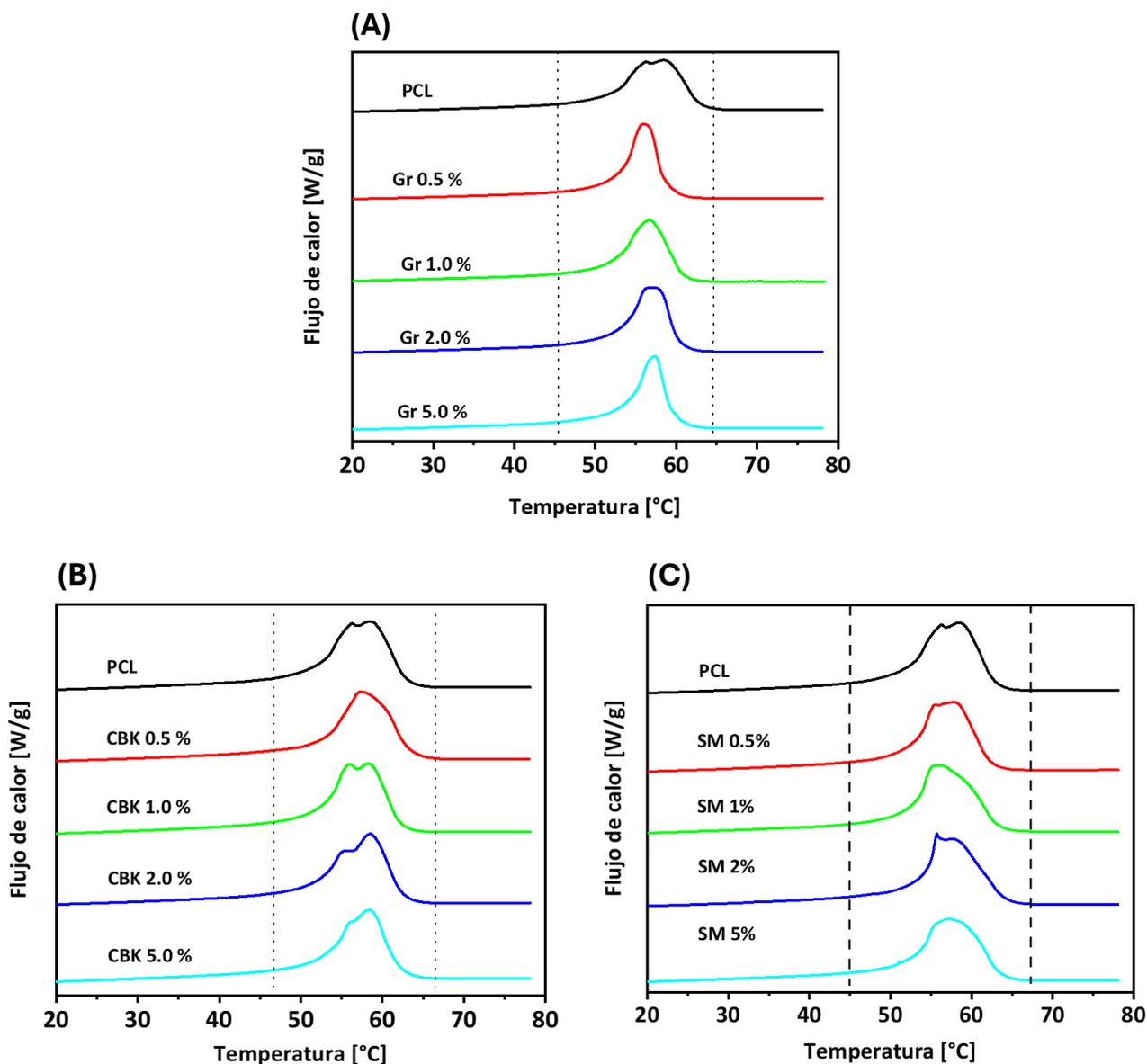
$$X_c (\%) = \frac{\Delta H_f}{w_{PCL} \Delta H_{100\%}} \times 100 \quad \text{Ecuación 7-1}$$

Donde  $\Delta H_f$  es el calor experimental de fusión,  $w_{PCL}$  es la fracción en peso de la PCL y  $\Delta H_{100\%}$  es el calor de fusión de la PCL 100% cristalina, igual a 136 J/g (8). La cristalinidad calculada para cada muestra se reporta en la **Figura 7.1**. En líneas generales, esta aumenta con el aumento del porcentaje de cargas, hasta alcanzar valores del 46.5%. Esto representa un aumento de aproximadamente un 11%. Otras cargas típicas son el óxido de grafeno y el grafito (láminas de grafeno aglomeradas), y en todos estos casos se ha reportado que la cristalinidad aumenta con el aumento del porcentaje de carga (10–13).

**Tabla 7.1.** Cristalinidad ( $X_c$ ) de muestras de PCL con grafeno, SM y CBK.

Muestra	$X_c$	Muestra	$X_c$	Muestra	$X_c$
PCL	41.9	PCL	41.9	PCL	41.9
Grafeno 0.01%	42.9	SM 0.5%	45	CBK 0.5%	44.4
Grafeno 0.05%	41.9	SM 1.0%	46	CBK 1.0%	45.3
Grafeno 0.1%	42.2	SM 2.0%	46	CBK 2.0%	45.7
Grafeno 0.5%	44.8	SM 5.0%	45	CBK 5.0%	46.5
Grafeno 1.0%	43.6				
Grafeno 2.0%	44.5				
Grafeno 5.0%	46.5				

La **Figura 7.3** muestra termogramas DSC (calentamiento) de nanocompuestos de PCL con cantidades similares de **(A)** grafeno, **(B)** CBK y **(C)** SM.



**Figura 7.3.** Termogramas DSC convencionales (calentamiento) de nanocompuestos de PCL con (A) grafeno y (B) CBK.

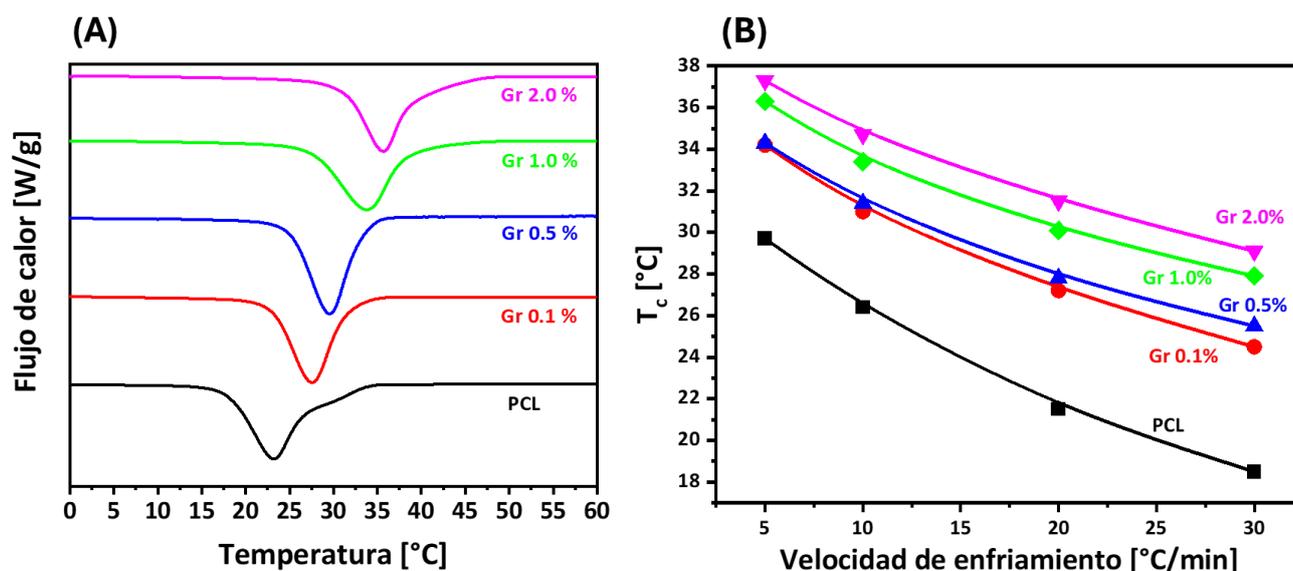
El patrón de calentamiento muestra dos picos superpuestos, indicando dos poblaciones de cristales con dos temperaturas de fusión diferente (56.3 °C y 58.4 °C). Como los cristales se funden a distintas temperaturas dependiendo de su espesor, los dos picos reflejan dos poblaciones de cristales con distinto espesor promedio. Dichas distribuciones bimodales se las ha atribuido a una

fusión parcial seguida de un reordenamiento durante el calentamiento (14). Con la adición de grafeno (0.5 y 1 %), hay un claro predominio de la población de menor temperatura de fusión, casi eliminándose la población de mayor temperatura de fusión. En cuanto a las arcillas, con la CBK predomina levemente la población de mayor temperatura, como se observa en mezclas con 2 y 5 %. Con la SM en cambio, la población de menos punto de fusión es la que ahora muestra una leve dominancia.

Estos resultados a priori indican que el grafeno como agente nucleante de cristales es más efectivo que las arcillas. De la **Tabla 7.1** se observó que todas las cargas inducen un aumento del porcentaje de cristalinidad a valores similares (46%). Sumado a esto, que el grafeno provoque una cuasi eliminación de la población de cristales más grandes, indica que la cantidad de cristales de menor espesor aumente considerablemente. Como se mencionó anteriormente, los cristales actúan como obstáculos a la difusión; y como se explicó en el Capítulo 3, cuanto menor es el espesor de un obstáculo mayor será su relación de aspecto por lo que será más efectivo a la hora de reducir la permeabilidad. Además, un aumento de la cantidad neta de cristales es un indicativo de que las cargas efectivamente actúan como agente nucleante. Por lo tanto, se hicieron ensayos de cristalización no isotérmica para caracterizar dicho efecto nucleante y evaluar como este está relacionado con la dispersión de las cargas.

### 7.3 Cristalización no isotérmica

Para estudiar la cristalización no isotérmica, las muestras fueron enfriadas a distintas velocidades de enfriamiento: 5, 10, 20 y 30 °C/min. Para cada material, se realizó un mínimo de 3 experimentos para reducir varianza. En la **Figura 7.4 (A)** se muestran los termogramas de DSC de los picos de cristalización, a una velocidad de enfriamiento de 10 °C/min, para diferentes cantidades de grafeno. En presencia de dicha nanopartícula, la cristalización se inicia a temperaturas sucesivamente más altas a medida que aumenta su contenido. La necesidad de menos subenfriamiento para iniciar la cristalización refleja un efecto de nucleación. La **Figura 7.4 (B)** muestra la temperatura del pico de cristalización ( $T_c$ ) en función del contenido de grafeno, a diferentes velocidades de enfriamiento. A una cantidad fija de grafeno, la  $T_c$  disminuye con el aumento de las velocidades de enfriamiento. Para una velocidad de enfriamiento dada, la  $T_c$  aumenta a medida que aumenta la cantidad de grafeno en los nanocompuestos, confirmando un efecto de nucleación. Esto concuerda con el trabajo anterior realizados por Lv (12) donde encontró que las partículas con un mayor cociente de aspecto muestran una mejor actividad de nucleación. Un comportamiento similar fue reportado por Díaz (15) en mezclas de PCL con óxido de grafeno.

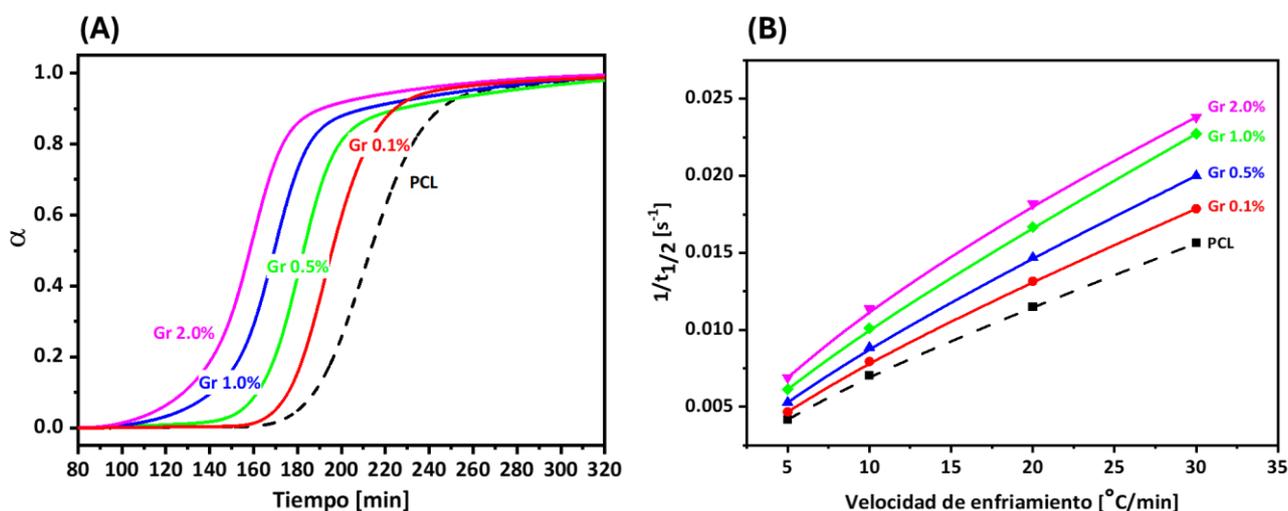


**Figura 7.4.** (A) Termogramas DSC (cristalización) de nanocompuestos PCL/grafeno, a 10 °C/min. (B) Variación del pico de cristalización con el contenido de grafeno en función de las velocidades de enfriamiento.

La integración de los picos exotérmicos proporciona la cristalinidad relativa ( $\alpha$ ) en función de la temperatura o el tiempo. Esta se define como la  $X_c$  dividida por su valor máximo. En la cristalización no isotérmica, el tiempo ( $t$ ) y la temperatura ( $T$ ) están relacionados de la siguiente manera:

$$t = \frac{(T_o - T)}{\phi} \quad \text{Ecuación 7-2}$$

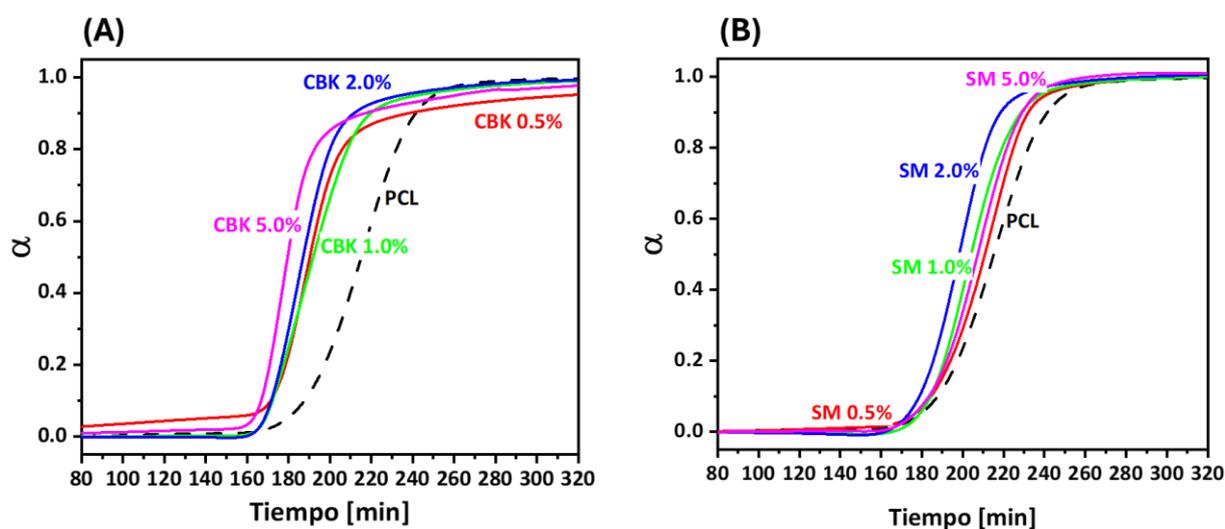
donde  $T_o$  es la temperatura cuando comienza la cristalización y  $\phi$  es la velocidad de enfriamiento. La **Figura 7.5 (A)** muestra las curvas de  $\alpha$  versus  $t$  para las muestras de PCL/grafeno a  $10^\circ\text{C}/\text{min}$ . Todas tienen una forma sigmoidea que se desplaza hacia tiempos más bajos a medida que aumenta la concentración de la carga, lo que indica que a mayor concentración de grafeno, más rápido es el proceso de cristalización, es decir, menos tiempo lleva al nanocompuesto cristalizar completamente ( $\alpha=1$ ).



**Figura 7.5. (A)** Grado de cristalinidad relativo en función del tiempo a  $10^\circ\text{C}/\text{min}$  en muestras de PCL con grafeno. **(B)** Velocidad de cristalización global experimental (OCR) en función de la velocidad de enfriamiento.

Un primer enfoque para la cuantificación es calcular las velocidades de cristalización globales (OCR, por sus siglas en inglés). Este parámetro es el inverso del tiempo de cristalización medio

( $t^{1/2}$ ), el cual es el tiempo en el que la muestra cristaliza un 50% ( $\alpha=0.5$ ). Este parámetro refleja tanto la velocidad de nucleación primaria como el crecimiento de cristales/esferulitas, y es una medida promedio de todo el proceso de cristalización. La **Figura 7.5 (B)** muestra el OCR en función de la velocidad de enfriamiento, donde un OCR más alto indica una cristalización más rápida. Se observa que la OCR aumentó con el aumento de las velocidades de enfriamiento para todos los nanocompuestos. Para una velocidad de enfriamiento fija, el OCR aumentó con el contenido de grafeno, lo que indica que dicha carga acelera el proceso de cristalización y actúa efectivamente como agente nucleante. Los resultados son cualitativamente similares a los informados en otros trabajos con otras cargas como arcillas en PCL y MaterBi-Z (mezcla de PCL y almidón) (8,16). En general, estas aceleran el proceso de cristalización mostrando un OCR más alto a medida que aumenta el contenido de arcilla. En cuanto a las muestras con arcilla SM y CBK, se calculó la OCR para cada muestra. La **Figura 7.6** muestra los resultados.



**Figura 7.6.** Grado de cristalinidad relativo en función del tiempo a 10°C/min en muestras de PCL con: **(A)** CBK. **(B)** SM.

Se realizó una comparación cuantitativa de los compuestos con CBK utilizados en este trabajo, que muestran un OCR, de muestras cristalizadas a 10°C/min, entre  $5.2$  y  $5.5 \times 10^{-3} \text{ s}^{-1}$ . Específicamente, el nanocompuesto modificado con 2 % en peso de Bent-CBK muestra un valor de  $5.5 \times 10^{-3} \text{ s}^{-1}$ , menos de la mitad que el correspondiente a la muestra modificada con 2 % de grafeno

( $1.2 \times 10^{-2} \text{ s}^{-1}$ ), lo que indica un proceso de cristalización más lento y un efecto nucleante menos efectivo. Aunque las partículas de CBK tienen una mayor relación de aspecto que las de grafeno (ver Anexo), lo que anticiparía un efecto de nucleación más efectivo, la mayor eficiencia del grafeno para promover la cristalización puede explicarse por una mejor dispersión (o mejor afinidad) en la matriz de PCL en comparación con CBK. Con la arcilla SM no se hicieron este tipo de análisis, ya que como se ve en la **Figura 7.6 (B)**, su efecto nucleante es leve y no muestra correlación de velocidades de cristalización al aumentar la cantidad de carga.

### 7.3.1 Parámetros de distintos modelos para la cristalización no isotérmica

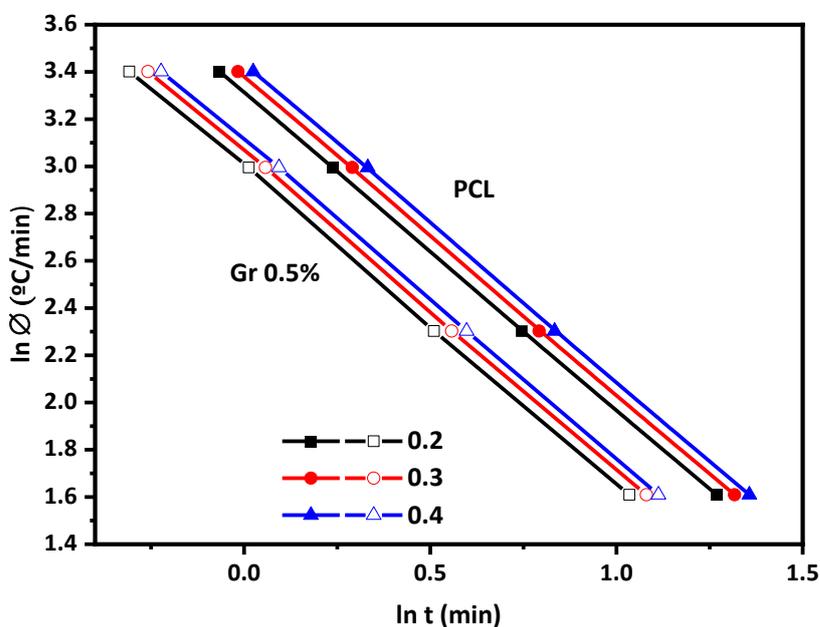
Para analizar la cristalización en mayor profundidad, se utilizaron varios modelos de cristalización analíticos. En primer lugar se aplicó el modelo de Mo para describir el proceso de cristalización no isotérmica, que surge de la combinación de dos ecuaciones de dos métodos ampliamente utilizados en la literatura, los de Avrami y Ozawa (17). Este método relaciona la velocidad de enfriamiento ( $\phi$ ), la temperatura (T) y el tiempo (t) de la siguiente manera

$$\ln \phi = \ln F(T) - \beta \ln t \quad \text{Ecuación 7-3}$$

donde  $\beta = n/m$  es la relación entre el exponente de Avrami y el de Ozawa, y  $F(T)$  es un parámetro cinético relacionado con la velocidad de enfriamiento. La **Tabla 7.2** muestra los parámetros ajustados para todas las muestras, obtenidos con la **Ecuación 7-3**, trazando  $\ln \phi$  versus  $\ln t$ , donde  $\beta$  se obtiene a partir de la pendiente y  $\ln F(T)$  a partir de la intersección con el eje y. Se consideró un rango entre 0.2 y 0.4 de cristalinidad relativa. La **Figura 7.7** muestra ejemplos de gráficos de Mo para PCL pura y nanocompuestos con 0.5 % en peso de grafeno. Los valores de  $\beta$  exhiben un rango estrecho, entre 1.3 y 1.5, mientras que los valores de  $F(T)$  aumentan como función del grado relativo de cristalinidad. Además, en un grado dado de cristalinidad,  $F(T)$  disminuye a medida que aumenta el contenido de grafeno, lo que indica una mayor velocidad de cristalización atribuida al efecto de nucleación del grafeno (12).

**Tabla 7.2.** Parámetros de Mo para la cristalización no isotérmica de la PCL con distintos porcentajes de grafeno.

$\alpha$	0.2		0.3		0.4	
	$\beta$	$F(T)$	$\beta$	$F(T)$	$\beta$	$F(T)$
<b>PCL</b>	1.34	27.4	1.35	29.4	1.35	31.1
<b>Gr 0.1%</b>	1.33	23.4	1.33	24.8	1.33	26.0
<b>Gr 0.5%</b>	1.34	20.0	1.34	21.3	1.35	22.4
<b>Gr 1.0%</b>	1.40	14.7	1.38	16.2	1.38	17.2
<b>Gr 2.0%</b>	1.53	12.6	1.49	14.3	1.46	15.4



**Figura 7.7.**  $\ln \Phi$  vs  $\ln t$  para la ecuación de Mo para la cristalización de PCL pura y con 0.5 de grafeno.

Comparado con compuestos de PCL con arcillas, Merino encontró el mismo efecto en muestras de PCL cargadas con bentonita modificada con lecitina de soja (8).

Otros factores importantes a la hora de analizar la cristalización de un polímero, es evaluar la energía de activación efectiva ( $\Delta E_a$ ) y la actividad de nucleación ( $\varphi$ ). La  $\Delta E_a$  mide el cambio de energía necesario para comenzar el cambio de fase. Para calcular dicha energía, se aplica la ecuación del modelo de Friedman (18), que se muestra a continuación:

$$\ln \left( \frac{d\alpha}{dt} \right) = A - \frac{\Delta E_a}{RT} \quad \text{Ecuación 7-4}$$

Donde  $d\alpha/dt$  es la tasa de cristalización para una dada cristalinidad relativa  $\alpha$  y  $A$  es un factor arbitrario. En cuanto a la actividad de nucleación ( $\phi$ ), este es un parámetro que mide como la nucleación de un cristal se ve afectada por la adición de cargas (19). Si el refuerzo es extremadamente activo, la actividad de nucleación tenderá a cero, mientras que para un refuerzo inerte estará cerca de uno. Para la nucleación desde el fundido, la velocidad de enfriamiento se representa mediante la siguiente ecuación, a temperaturas cercanas a la fusión:

$$\ln \phi = A - \frac{B}{\Delta T_c^2} \quad \text{Ecuación 7-5}$$

Donde  $\phi$  es la velocidad de enfriamiento,  $A$  es una constante y  $\Delta T_c = T_m - T_c$  es el grado de subenfriamiento,  $T_c$  es la temperatura de cristalización,  $T_m$  la temperatura de fusión y  $B$  es el parámetro relacionado con  $\phi$ , calculado a partir de la siguiente ecuación:

$$\phi = \frac{B^*}{B} \quad \text{Ecuación 7-6}$$

Donde  $B$  es el parámetro para el polímero puro y  $B^*$  representa el valor de  $B$  cuando el polímero cristaliza en presencia del relleno. La **Tabla 7.3** muestra las  $\Delta E_a$  para tres cristalinidades relativas distintas y las  $\phi$  de muestras de PCL con grafeno.:

**Tabla 7.3.** Energías de activación y para tres cristalinidades relativas distintas y actividad de nucleación.

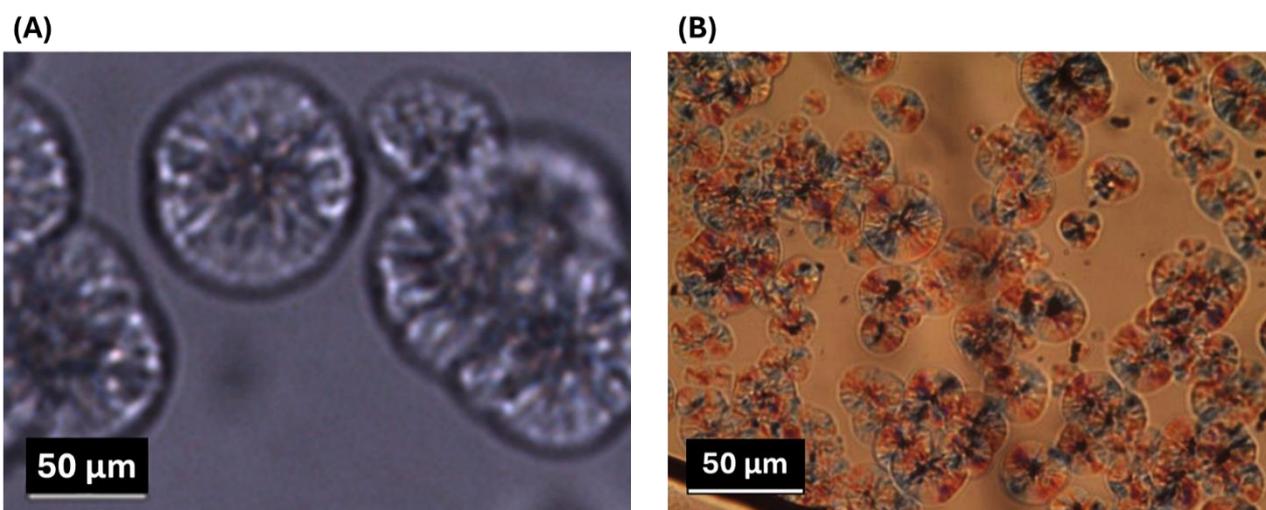
Cristalinidad Relativa	$\Delta E_a$ (kJ/Mol)			Actividad de Nucleación ( $\phi$ )
	0.2	0.3	0.4	
PCL	-90.9	-86.3	-80.1	1
Gr 0.1%	-114.9	-105.7	-97.5	0.62
Gr 0.5%	-120.4	-114.1	-108.0	0.61
Gr 1.0%	-149.1	-137.9	-121.0	0.51
Gr 2.0%	-159.5	-150.6	-128.5	0.47

$\Delta E_a$  aumentó con el grado relativo de cristalinidad, lo que indica que la cristalización se vuelve energéticamente más difícil, ya que los cristales preexistentes dificultan la difusión de los segmentos de cadena macromolecular desde el fundido. Los valores de  $\Delta E_a$  en cualquier conversión definida son negativos y disminuyen con el contenido de grafeno. Estos valores negativos son indicativos de la naturaleza exotérmica de la transición del fundido al estado cristalino. Este efecto es consistente con el aumento de sitios de nucleación que aumentan a medida que aumenta el contenido de grafeno. Con respecto a la PCL con arcillas, Merino (8) mostró un aumento del 20-30% en  $\Delta E_a$  entre muestras puras y las cargadas con 2%. En nuestro caso, el aumento es mayor al 70% (-90.9 a -159.5 kJ/mol) con el mismo contenido de grafeno. Como hemos demostrado previamente, el grafeno es mejor agente nucleante que la CBK. Los cristales preexistentes dificultan la difusión de los segmentos de cadena desde el fundido y, por lo tanto, las muestras con grafeno tienen un mayor  $\Delta E_a$  que las muestras con CBK. Con respecto al mismo porcentaje de partículas, se ven tendencias similares. Aumenta un 30 % de PCL pura a muestras con 2% de arcilla , y aumenta un 35% de PCL pura a muestras con 0.5% grafeno.

En cuanto a la  $\phi$ , los valores disminuyen a medida que aumenta el contenido de grafeno (de 0.62 a 0.47), mostrando nuevamente el efecto de nucleación del grafeno. Un comportamiento similar fue observado por Lv (12), mostrando que la PCL modificada con grafeno presenta la mayor actividad de nucleación entre tres tipos de partículas gráficas. En el caso de la PCL, Merino (8) informó valores de  $\phi$  más altos (0.93 y 0.77) en mezclas de PCL con un 1 y 2% de arcilla modificada con lecitina de soja, lo cual indica un menor efecto de nucleación.

Por otro lado, se monitoreó el crecimiento esferulítico mediante microscopía óptica, mientras se mantenía la muestra a temperatura constante por debajo de la  $T_c$ . Este procedimiento se repitió a diferentes temperaturas, donde a mayores subenfriamientos, las esferulitas crecen más rápido. Solo se realizaron con concentraciones de grafeno de 0.01 y 0.05% y no en concentraciones más altas ( $\geq 0.1\%$ ) porque aumentar el número de sitios de nucleación activos dificultó encontrar esferulitas libres que permitan medir su crecimiento a las temperaturas elegidas.

La **Figura 7.8** muestra imágenes del crecimiento esferulítico, ambas con un aumento de 50x. La **(A)** corresponde a PCL pura y **(B)** a PCL con 0.05% en peso de grafeno. Es evidente que el grafeno genera muchos más sitios de nucleación, lo que resulta en un mayor número de esferulitas más pequeñas. Además, en la **Figura 7.8 (B)**, se puede ver cómo el grafeno actúa como sitios de nucleación heterogéneos, desde los cuales comienzan a crecer la gran mayoría de las esferulitas.



**Figura 7.8.** Microscopía óptica de magnificación 50x de: **(A)** PCL pura **(B)** PCL con 0.05% de grafeno.

Se trazó el radio de las esferulitas en función del tiempo para todas las muestras, donde se midieron al menos diez esferulitas. Los valores obtenidos (a  $T_c = 38, 40$  y  $42\text{ }^\circ\text{C}$ ) se incluyen en la **Tabla 7.4**. Se observó que el radio de las esferulitas aumentaba linealmente con el tiempo en todos los casos. Además, a partir de la pendiente del radio esferulítico en función del tiempo, a cada

temperatura, se puede obtener la tasa de crecimiento esferulítico (G). La incorporación de grafeno en bajo contenido no parece mostrar grandes diferencias en G.

**Tabla 7.4.** Velocidad de crecimiento esferulítico y radio esferulítico medio a un tiempo determinado, para diferentes subenfriamientos.

	38 °C		40 °C		42 °C	
	G exp	Radio Esferulítico	G exp	Radio Esferulítico	G exp	Radio Esferulítico
	µm/s	µm (120 s)	µm/s	µm (180 s)	µm/s	µm (360 s)
<b>PCL</b>	0.16	18.8	0.093	19.4	0.05	20.7
<b>Gr 0.01%</b>	0.14	17.4	0.093	18.8	0.05	19.0
<b>Gr 0.05%</b>	0.12	14.4	0.097	15.6	0.05	16.2

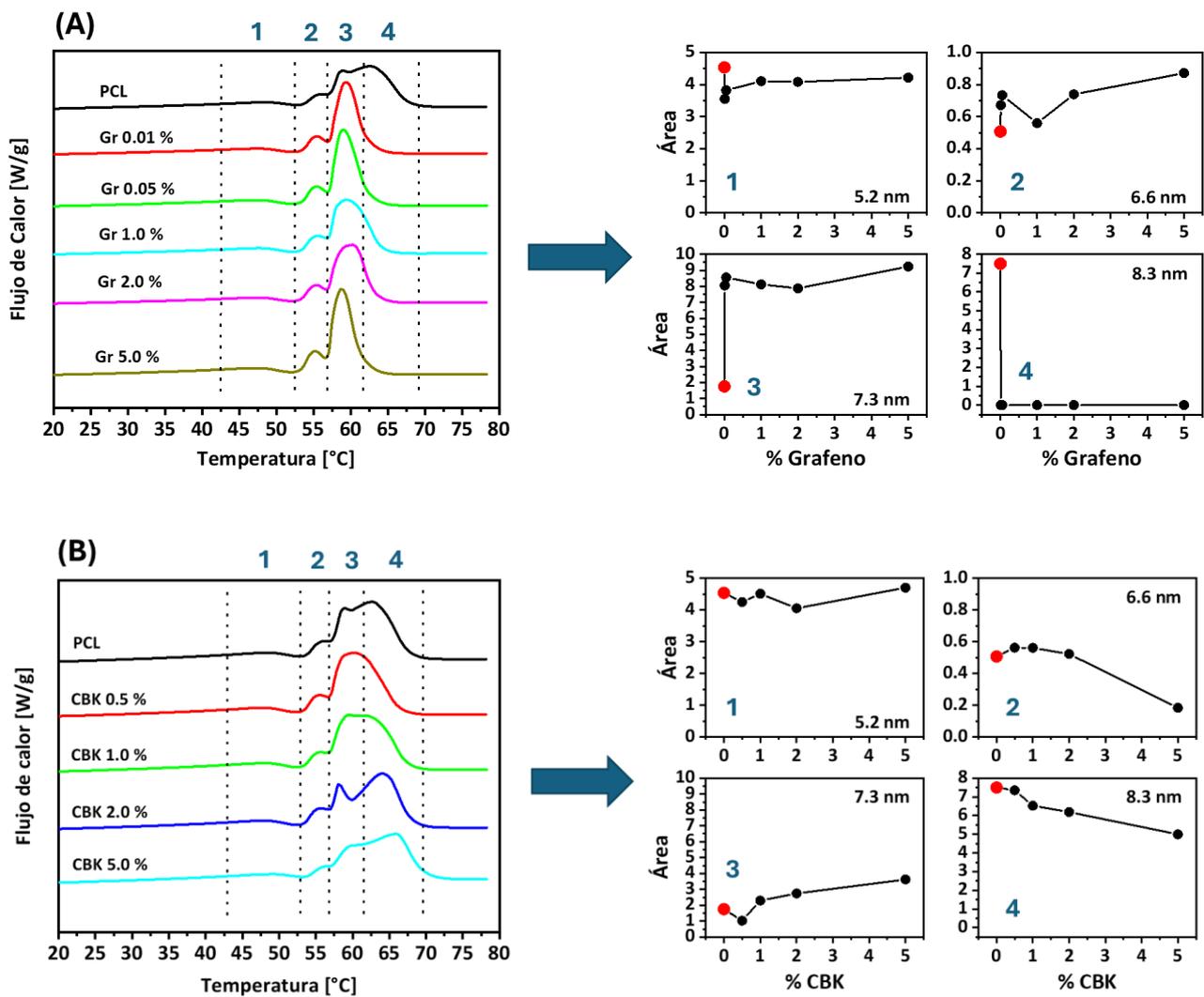
---

## 7.4 Successive Self-nucleation and Annealing (SSA)

Hasta este punto, el grafeno puro se comporta como las arcillas en términos de promover la cristalización, pero de manera más efectiva, lo que indicaría que está mejor disperso en la PCL que la bentonita. Un resultado interesante de este trabajo son las diferencias en los perfiles de fusión observados en la **Figura 7.3** que no solo podrían estar relacionados con una mejor dispersión de una de las cargas, sino también con una forma diferente de interacción con la matriz. Mientras que el grafeno tiende a promover la formación de cristales de PCL con una temperatura de fusión más baja, la bentonita se comporta de manera opuesta. Para investigar este efecto, se realizaron experimentos de Successive Self-nucleation and Annealing (SSA). Con esta técnica, se evaluó la distribución del espesor cristalino y cómo se ve afectado cuando se agregan nanopartículas a la matriz. El SSA consiste en la fusión consecutiva a temperaturas más bajas en cada ciclo, manteniendo dicha temperatura durante varios minutos para permitir el crecimiento cristalino isotérmico. En este caso, las temperaturas de retención ( $T_s$ ) abarcan el rango de fusión observado en los nanocompuestos y fueron 72, 69, 66, 63, 60, 57, 54 y 51 °C; las cuales se mantuvieron durante 5 minutos. Cada cristal tiene un punto de fusión único proporcional a su grosor de lámina y, según la ecuación de Gibbs-Thompson (20). Cuanto mayor sea el grosor, mayor será el punto de fusión.

La **Figura 7.9** muestra los perfiles de fusión después de dicho experimento para PCL pura y sus nanocompuestos. La **(A)** corresponde al grafeno y la **(B)** a CBK. La PCL pura muestra cuatro picos de fusión predominantes, numerados en secuencia 1-4, cuyos rangos están indicados con líneas punteadas. El más alto y grande se encuentra a 64 °C (pico 4), seguido de uno secundario a 58 °C (pico 3), otro relativamente menor a 55 °C (pico 2) y uno último a aproximadamente 48 °C (pico 1), más ancho que el resto, pero mucho más bajo en altura. Estos picos representan diferentes poblaciones de grosor de cristal. Se realizó una descomposición polinómica lineal para obtener las áreas de los picos, las cuales se informan en las figuras a la derecha. La PCL pura se representa con puntos rojos y los nanocompuestos con puntos negros. Los gráficos de la arcilla SM no se muestran ya que presentaron resultados similares a la CBK.

Se observa que las áreas más grandes corresponden a los picos 1 y 4, es decir, a los de temperaturas de fusión mayor y menor, seguidos por el pico 3. En el caso del grafeno, el pico 4 prácticamente se elimina en todas las muestras, y el pico 3 pasa a ser el predominante. Observando los gráficos de área, vemos que el área del pico 2 aumenta levemente y la del pico 1 permanece casi constante. Por el contrario, la CBK posee perfiles de fusión similares a los de la los de la PCL pura. La diferencia principal se encuentra en el pico 4, algo reducido en área pero aun claramente visible.



**Figura 7.9.** Perfiles de fusión SSA (izquierda) y áreas de los picos para nanocompuestos: **(A)** PCL/grafeno y **(B)** PCL/CBK.

El espesor lamelar ( $l$ ) correspondiente a las temperaturas de los picos de fusión se obtuvieron de la ecuación de Gibbs-Thomson (20).

$$l = \frac{2\sigma_e T_m^0}{\Delta H_m^0 (T_m^0 - T_m) r_c} \quad \text{Ecuación 7-7}$$

Donde  $T_m^0$  es la temperatura de fusión de equilibrio,  $\sigma_e$  es la energía libre de superficie plegada,  $\Delta H_m^0$  es el calor de fusión de un cristal de tamaño infinito y  $r_c$  es la densidad cristalina. Para la PCL, los valores reportados son:  $\sigma_e = 0.043 \text{ J/m}^2$ ,  $T_m^0 = 363 \text{ K}$ ,  $\Delta H_m^0 = 117 \times 10^3 \text{ J/kg}$  y  $r_c = 1174 \text{ kg/m}^3$  (20). Se realizaron experimentos de rayos X de bajo ángulo (SAXS) para medir el espesor lamelar promedio y compararlo con los que se obtienen por DSC. Para ello, se utilizaron los DSC convencionales (ver **Figura 7.3**) y se tomó como  $T_m$  la correspondiente al pico de fusión. Para pasar de  $T_m$  a  $l$ , se utilizó la **Ecuación 7-7**. Comparando los valores obtenidos por SAXS vs los obtenidos por DSC, se encontró que ambos coinciden verificando dicha ecuación.

La hipótesis para explicar estos resultados es que el grafeno restringe los movimientos de las cadenas poliméricas, limitando así el crecimiento de las lamelas. Se estima que esto sucede debido a la interacción de los electrones  $\pi$  del grafeno y los grupos de enlace C-H en la PCL. Esta interacción también podría explicar la aparente mejor dispersión del grafeno en PCL, en comparación con la CBK, a pesar de que se ha informado que la modificación con Cloruro de Benzalconio mejora la dispersabilidad de la arcilla en la PCL (9). Finalmente, se debe recordar que este análisis se realizó para intentar predecir la influencia de los cristales en la reducción de permeabilidad, asumiendo que estos actúan como obstáculos a la difusión. En la **Figura 7.9** se ve como el grafeno provoca la eliminación casi total de los cristales más grandes, mientras que con la CBK la reducción es leve. Una menor cantidad de obstáculos de mayor espesor, sumado a un aumento significativo ( $\approx 10\%$ ) del porcentaje de cristalinidad, implica una mayor cantidad de obstáculos más finos. Como se explicó en el Capítulo 3, mayor cantidad de obstáculos y de menor relación de aspecto implica una mayor reducción de permeabilidad. Por otro lado, el efecto nucleante del grafeno es mayor que el de las arcillas, lo cual implica una probable mejor dispersión

en la PCL. Estas diferencias se analizarán en el próximo capítulo, donde encontramos que el grafeno es más efectivo que las arcillas a la hora de mejorar las propiedades de barrera de la PCL.

---

## 7.5 Bibliografía

1. Hu G, Li J, Wang Z, Yang W, Hu Y. PCL/Yam Polysaccharide nanofibrous membranes loaded with self-assembled HP- $\beta$ -CD/ECG inclusion complexes for food packaging. *Food Chemistry*. 16 de abril de 2024;438:138031.
2. Hu G, Huang Q, Li J, Wang Z, Yu Y, Yang W, et al. PCL/Fucoidan nanofiber membrane loaded HP- $\beta$ -CD/ECG inclusion complexes for food packaging based on self-assembly strategy. *Food Hydrocolloids*. 1 de junio de 2024;151:109836.
3. Gürler N, Pekdemir ME, Torğut G, K k M. Binary PCL–waste photopolymer blends for biodegradable food packaging applications. *Journal of Molecular Structure*. 5 de mayo de 2023;1279:134990.
4. Ludueña LN, Alvarez VA, Vazquez A. Processing and microstructure of PCL/clay nanocomposites. *Materials Science and Engineering: A*. julio de 2007;460-461:121-9.
5. Pierleoni D, Xia ZY, Christian M, Ligi S, Minelli M, Morandi V, et al. Graphene-based coatings on polymer films for gas barrier applications. *Carbon*. 2016;96:503-12.
6. Al Mahmood A, Hossain R, Sahajwalla V. Investigation of the effect of laminated polymers in the metallic packaging materials on the recycling of aluminum by thermal disengagement technology (TDT). *Journal of Cleaner Production*. 20 de noviembre de 2020;274:122541.
7. Di Maio E, Iannace S, Sorrentino L, Nicolais L. Isothermal crystallization in PCL/clay nanocomposites investigated with thermal and rheometric methods. *Polymer*. diciembre de 2004;45(26):8893-900.
8. Merino D, Alvarez VA, Pérez CJ. Non-isothermal crystallization of poly( $\epsilon$ -caprolactone) nanocomposites with soy lecithin-modified bentonite. *Polymer Crystallization [Internet]*. octubre de 2018 [citado 4 de septiembre de 2023];1(3). Disponible en: <https://onlinelibrary.wiley.com/doi/10.1002/pcr2.10020>
9. Ludueña LN, Vazquez A, Alvarez VA. Crystallization of polycaprolactone–clay nanocomposites. *J Appl Polym Sci*. 5 de septiembre de 2008;109(5):3148-56.
10. Ahmed J, Luciano G, Schizzi I, Arfat YA, Maggiore S, Arockia Thai TL. Non-isothermal crystallization behavior, rheological properties and morphology of poly( $\epsilon$ -caprolactone)/graphene oxide nanosheets composite films. *Thermochimica Acta*. enero de 2018;659:96-104.
11. Kai W, Hirota Y, Hua L, Inoue Y. Thermal and mechanical properties of a poly( $\epsilon$ -caprolactone)/graphite oxide composite. *J Appl Polym Sci*. 5 de febrero de 2008;107(3):1395-400.
12. Lv Q, Wu D, Qiu Y, Chen J, Yao X, Ding K, et al. Crystallization of Poly( $\epsilon$ -caprolactone) composites with graphite nanoplatelets: Relations between nucleation and platelet thickness. *Thermochimica Acta*. julio de 2015;612:25-33.
13. Balkova R, Hermanova S, Voberkova S, Damborsky P, Richtera L, Omelkova J, et al. Structure and Morphology of Microbial Degraded Poly( $\epsilon$ -caprolactone)/Graphite Oxide Composite. *J Polym Environ*. junio de 2014;22(2):190-9.

14. Córdova ME, Lorenzo AT, Müller AJ, Hoskins JN, Grayson SM. A Comparative Study on the Crystallization Behavior of Analogous Linear and Cyclic Poly( $\epsilon$ -caprolactones). *Macromolecules*. 12 de abril de 2011;44(7):1742-6.
15. Díaz E, Mendivil A, León J. Crystallization Behavior and Morphology of Biodegradable Poly( $\epsilon$ -caprolactone)/Reduced Graphene Oxide Scaffolds. *Biomimetics*. 24 de agosto de 2022;7(3):116.
16. Pérez CJ, Alvarez VA, Stefani PM, Vázquez A. Non-isothermal crystallization of MaterBi-Z/clay nanocomposites. *J Therm Anal Calorim*. junio de 2007;88(3):825-32.
17. Qiu Z, Mo Z, Zhang H, Sheng S, Song C. Isothermal melt and cold crystallization kinetics of poly(aryl ether ketone ether ketone ketone). *J Polym Sci B Polym Phys*. 1 de agosto de 2000;38(15):1992-7.
18. Friedman HL. Kinetics of thermal degradation of char-forming plastics from thermogravimetry. Application to a phenolic plastic. *J polym sci, C Polym symp*. enero de 1964;6(1):183-95.
19. Dobrev A, Gutzow I. Activity of substrates in the catalyzed nucleation of glass-forming melts. II. Experimental evidence. *Journal of Non-Crystalline Solids*. septiembre de 1993;162(1-2):13-25.
20. Su HH, Chen HL, Díaz A, Casas MT, Puiggali J, Hoskins JN, et al. New insights on the crystallization and melting of cyclic PCL chains on the basis of a modified Thomson–Gibbs equation. *Polymer*. enero de 2013;54(2):846-59.

# 8

---

## *Sistema policaprolactona/nanopartículas*

---

Como se mencionó en el capítulo anterior, se utilizó policaprolactona (PCL) como polímero base, por ser un polímero biodegradable que se está intentando utilizar en bolsas y packaging en general (1–3). Como obstáculos esbeltos, se introdujeron nanoarcillas y grafeno. Ambas especies poseen una relación de aspecto elevada, por lo que son ideales para mejorar las propiedades de barrera. La arcilla tiene como ventaja su bajo costo y fácil acceso a cantidades industriales (4). El grafeno, por otro lado, es una fuente barata, pero con un proceso para obtenerlo en grandes cantidades que todavía está en desarrollo. La ventaja de este es que podría otorgarle al material mejoras en sus propiedades eléctricas y térmicas (5). Como se apunta a utilizar este material en aplicaciones reales, se exploraron métodos de procesamiento lo más cercanos posibles a los industriales. Se debe tener en cuenta de que como la PCL presenta una ventana de procesamiento muy reducida, debido a una baja tempera de fusión y una rápida degradación térmica. Esto no permite alcanzar una temperatura lo suficientemente alta como para que la PCL tenga una viscosidad baja que permita una buena dispersión de las partículas agregadas. Por lo tanto, se evaluaron distintos métodos de mezclado, incluidos métodos de laboratorio, con el fin de maximizar la dispersión de cargas.

Superado este obstáculo, el objetivo principal fue evaluar si las cargas efectivamente mejoran las propiedades de barrera y posteriormente intentar aplicar un modelo que prediga dicho comportamiento. En primer lugar se contrastaron los resultados experimentales con las predicciones del modelo DCT original (6), considerando que la reducción de permeabilidad se debe solo al aumento de tortuosidad provocado por las cargas. Como se explicó en el capítulo anterior, la PCL es un polímero semicristalino con un 40% aproximado de cristales, que incluso aumenta su cristalinidad aproximadamente un 10% al agregarle cargas. Además, también se explicó que la difusión de una especie penetrante en un material como la PCL ocurre a través de la parte amorfa,

siendo los cristales otro tipo de obstáculo. Por lo tanto, se abordó un análisis más integral, que tiene en cuenta tanto la carga agregada como los cristales como obstáculos a la difusión.

Finalmente, se realizaron experimentos de caracterización para comprender la interacción carga/matriz, ya que esta determina el grado de dispersión de las cargas. Al análisis térmico del capítulo anterior se le agregaron ensayos de difracción de rayos x (DRX), termogravimetría (TGA) y una examinación visual para corroborar los niveles de carga dentro de la muestra. Luego se realizaron ensayos de tracción para evaluar cómo se modifica la resistencia mecánica de estos materiales al agregarle arcillas o grafeno. De este ensayo se puso especial énfasis en la variación de elasticidad, ya que es una propiedad fundamental si se quiere utilizar dicho material en aplicaciones que exigen ciertos requisitos mínimos de resistencia; se analizó también la deformación a la rotura ya que da información relevante de como interactúan las cargas con la matriz. Finalmente se realizaron ensayos de espectroscopía infrarroja por transformada de Fourier (FTIR) y microscopía Raman, para complementar dicho análisis de interacción.

---

## **8.1 PCL + nanoarcillas/grafeno**

En el capítulo anterior se demostró cómo la inclusión de estas cargas no solo modifica las propiedades de la muestra final por su propia adición, sino que también afecta la estructura cristalina de la PCL. En esta última etapa del trabajo, se completó la caracterización del compuesto PCL con arcillas y grafeno, teniendo en cuenta todos los fenómenos explicados anteriormente. En cuanto a las cargas agregadas, los fenómenos más importantes son la aglomeración, la polidispersidad y el orden angular de obstáculos, discutidos en el Capítulo 3 y ejemplificados en los Capítulos 6 y 7. Por parte de los cristales, se los tratará como una nueva fase rígida, anclada a las cadenas poliméricas de la PCL y en el caso de la permeabilidad, se los tratará como nuevos obstáculos a la difusión.

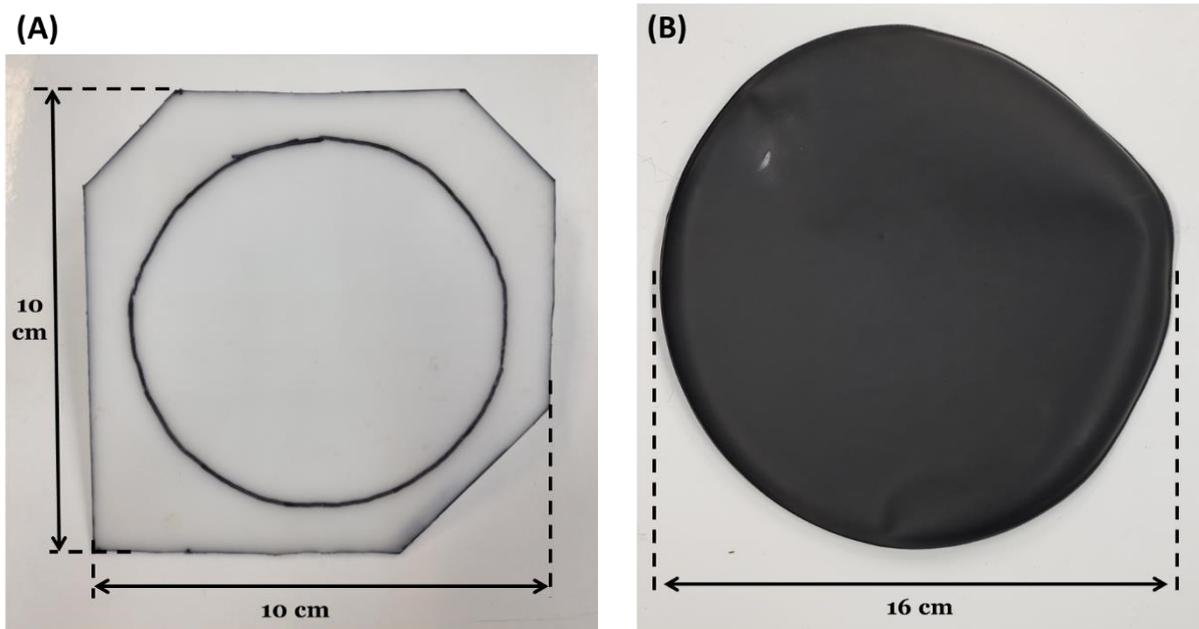
---

## **8.2 Ensayo de permeabilidad**

Para medir la permeabilidad de las muestras se utilizaron dos métodos. En primer lugar una celda de permeabilidad comercial Permatran Alpha 1/50, donde el ensayo se realizó siguiendo la norma ASTM E 398 (7), midiendo la velocidad a la cual el vapor de agua se transfiere de una cámara de alta humedad a otra de baja humedad hasta que se llega a un estado estacionario. Durante los ensayos este equipo tuvo un desperfecto y no pudo ser reparado, por lo que se continuaron los experimentos con un método alternativo. Este se lo conoce como “método disecante” y es explicado en la norma ASTM E 96 (8), el cual consiste en: poner un disecante que absorba humedad dentro de una capsula abierta, aislar dicho disecante con la membrana a estudiar, colocar el artefacto dentro de una cámara de humedad, y finalmente medir el aumento de peso de dicho artefacto producto de la absorción de humedad por parte del disecante.

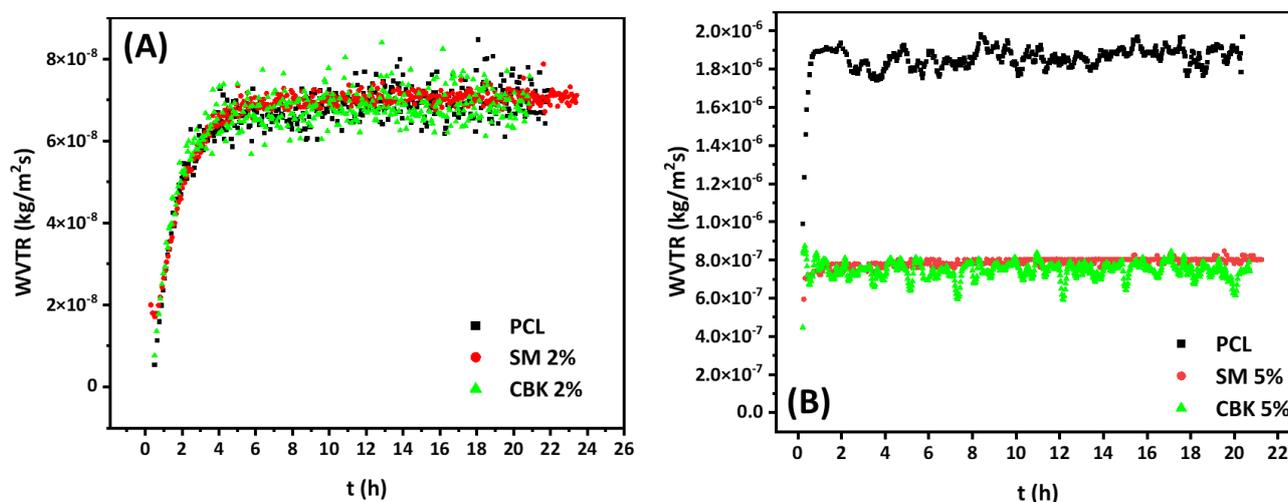
### 8.2.1 Comparación mezclado intensivo vs casting

Existen distintos métodos para fabricar nanocompuestos termoplásticos y cada uno de ellos tienen distintas ventajas y desventajas, donde en nuestro caso, un mezclado y dispersión eficiente de las nanopartículas es clave. Se planteó utilizar una extrusora doble tornillo para dispersar dichas partículas, pero la cantidad de material base y cargas, sobre todo grafeno, necesaria era excesiva para el uso que se tenía planeado. Por lo tanto, se decidió fabricar las muestras mezclando los componentes con un mezclador intensivo tipo Brabender y luego moldear las membranas mediante prensado. Por otro lado, también se moldearon membranas por casting que, si bien es un método exclusivamente de laboratorio, nos permite mejorar la dispersión de las partículas. Esto se debe a que se parte de una mezcla molecular y que la utilización de un solvente líquido (diclorometano) genera una mezcla de baja viscosidad en la cual es más fácil dispersar las cargas. En la **Figura 8.1** se muestran ambas membranas, la **(A)** preparada por mezclado intensivo y posterior compresión y **(B)** por casting. Si bien las dimensiones de ambas son similares, la diferencia sustancial está en su espesor, donde las moldeadas por compresión tienen un espesor promedio de 0.5 mm mientras que las de casting rondan entre 0.15 mm y 0.2 mm.



**Figura 8.1.** Membranas para ensayo de permeabilidad: **(A)** moldeada por compresión y **(B)** preparada por casting.

Inicialmente se prepararon 3 formulaciones por cada método. Una membrana de PCL pura como referencia, otra cargada con un 2% de arcilla SM y otra con un 2% de CBK. Utilizando la celda de permeabilidad, se midió la velocidad de transferencia de vapor de agua (WVTR) en función del tiempo. La **Figura 8.2 (A)** muestra el resultado de experimentos de permeabilidad sobre las tres membranas preparadas por mezclado intensivo y en la **Figura 8.2 (B)** se muestra el mismo ensayo, pero para muestras preparadas por casting.



**Figura 8.2.** Velocidad de transmisión de vapor de agua en placas de PCL de: **(A)** 0.5 mm de espesor fabricadas por mezclado intensivo y **(B)** 180  $\mu\text{m}$  fabricadas por casting.

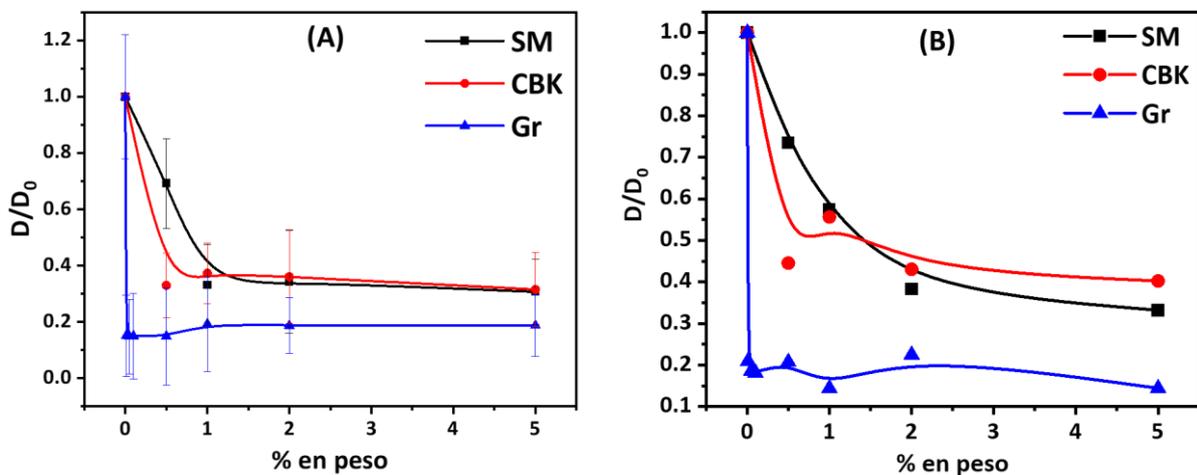
Aquí se observa por qué rápidamente se descartó el mezclado intensivo, aunque este sea el procedimiento más parecido al industrial. El objetivo principal de la introducción de nanopartículas a la matriz es reducir su permeabilidad de forma notoria, lo cual no se logró por mezclado intensivo. Dejando de lado la dispersión de los datos experimentales, la permeabilidad global de las tres muestras es prácticamente igual, lo cual puede deberse a: mala dispersión y/o cantidad insuficiente de arcillas. Se intentó optimizar el proceso de mezclado mejorando la distribución de temperaturas durante el conformado de la membrana, pero los resultados fueron similares. Además, se descartó la idea de que la cantidad de arcilla (2% en peso) era insuficiente ya que se observó en varios papers (4,9,10) y en nuestras muestras preparadas por casting, que utilizando proporciones similares se obtuvieron reducciones considerables de permeabilidad.

## 8.2.2 Permeabilidad en muestras por casting

### Resultados experimentales

Como las membranas anteriores no sufrieron modificaciones en su difusividad, se decidió conformarlas mediante casting y evaluar su performance. Luego de verificar que la inclusión de nanopartículas reduce la permeabilidad, como se observa en la **Figura 8.2 (B)**, para estudiar cómo afectan las cargas a la difusividad total se utilizaron varios porcentajes. Para las arcillas se eligió un rango desde 0.5% hasta un 5%, mientras que para el grafeno se agregaron proporciones más bajas partiendo de 0.01%. Como se mencionó anteriormente, al conformarse mediante casting las nuevas membranas fueron considerablemente más finas, teniendo espesores de entre 150  $\mu\text{m}$  y 200  $\mu\text{m}$ .

Se evaluó la permeabilidad de dichas membranas, para comprobar que las cargas agregadas generasen el efecto deseado. **Figura 8.3** muestra la evolución de la permeabilidad relativa de las muestras de PCL con respecto al porcentaje en peso de carga agregada. La **Figura 8.3 (A)** fue conformada con datos obtenidos a partir del método disecante alternativo a la celda de permeabilidad, ya que esta se rompió y no pudo ser reparada. **Figura 8.3 (B)** muestra los resultados parciales que se pudieron obtener con dicha celda, y en ambas se observa una tendencia similar.



**Figura 8.3.** Permeabilidad relativa de muestras prensadas respecto al porcentaje en peso de carga: (A) casting, (B) mezclado intensivo.

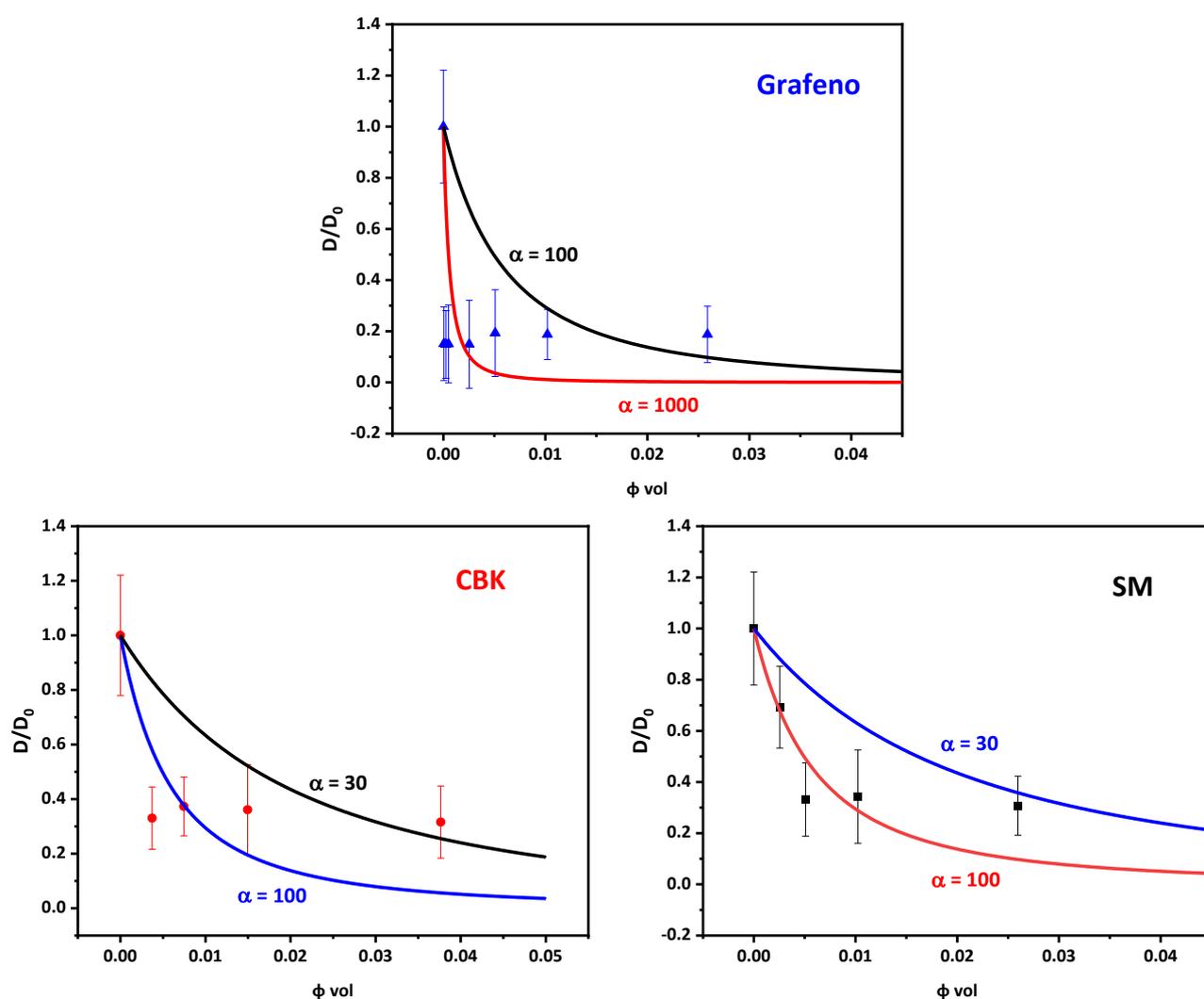
Se ve como el Grafeno es la nanopartícula más eficiente, reduciendo la permeabilidad en aproximadamente un 80% mientras que las arcillas lo hacen en un 60%. Parte de esta diferencia podría atribuirse a que, como se explicó en el capítulo anterior, el grafeno genera una mayor cantidad de cristales de mayor relación de aspecto (menor espesor). Hay que recordar que en materiales semicristalinos, la difusión ocurre a través de la parte amorfa del polímero y los cristales actúan junto a las cargas como obstáculos. Además, se sabe que la relación de aspecto ( $\alpha$ ) nominal del grafeno es 7 veces más baja que la de las arcillas (ver anexo), pero se espera que esté mejor disperso debido a que sus hidrógenos en contacto con el polímero son más afines a la PCL que los grupos funcionales de las arcillas.

Además, comparando los resultados entre arcillas se ve la influencia de la modificación con CBK a porcentajes bajos, donde la reducción de difusividad en las muestras CBK es considerablemente mayor. Finalmente, exceptuando la curva de bentonita SM la cual muestra una caída paulatina de la permeabilidad relativa, la arcilla modificada y el grafeno generan una brusca reducción a porcentajes bajos alcanzando rápidamente un límite a partir del cual esta permanece constante. Es muy probable que dicho límite sea producto de la aglomeración de las partículas, por lo que se puso especial énfasis en el análisis de los ensayos estructurales como FTIR, DRX y Raman. Cabe destacar que la microscopía TEM es el experimento principal para evaluar la posible aglomeración y observar la distribución de cargas dentro de las muestras. Sin embargo, no se pudo llevar a cabo debido a la necesidad de un ultra crio microtomo para cortar las muestras, un equipo escaso en el país y carente de operadores con experiencia en el corte de muestras poliméricas.

### ***Comparación con modelos***

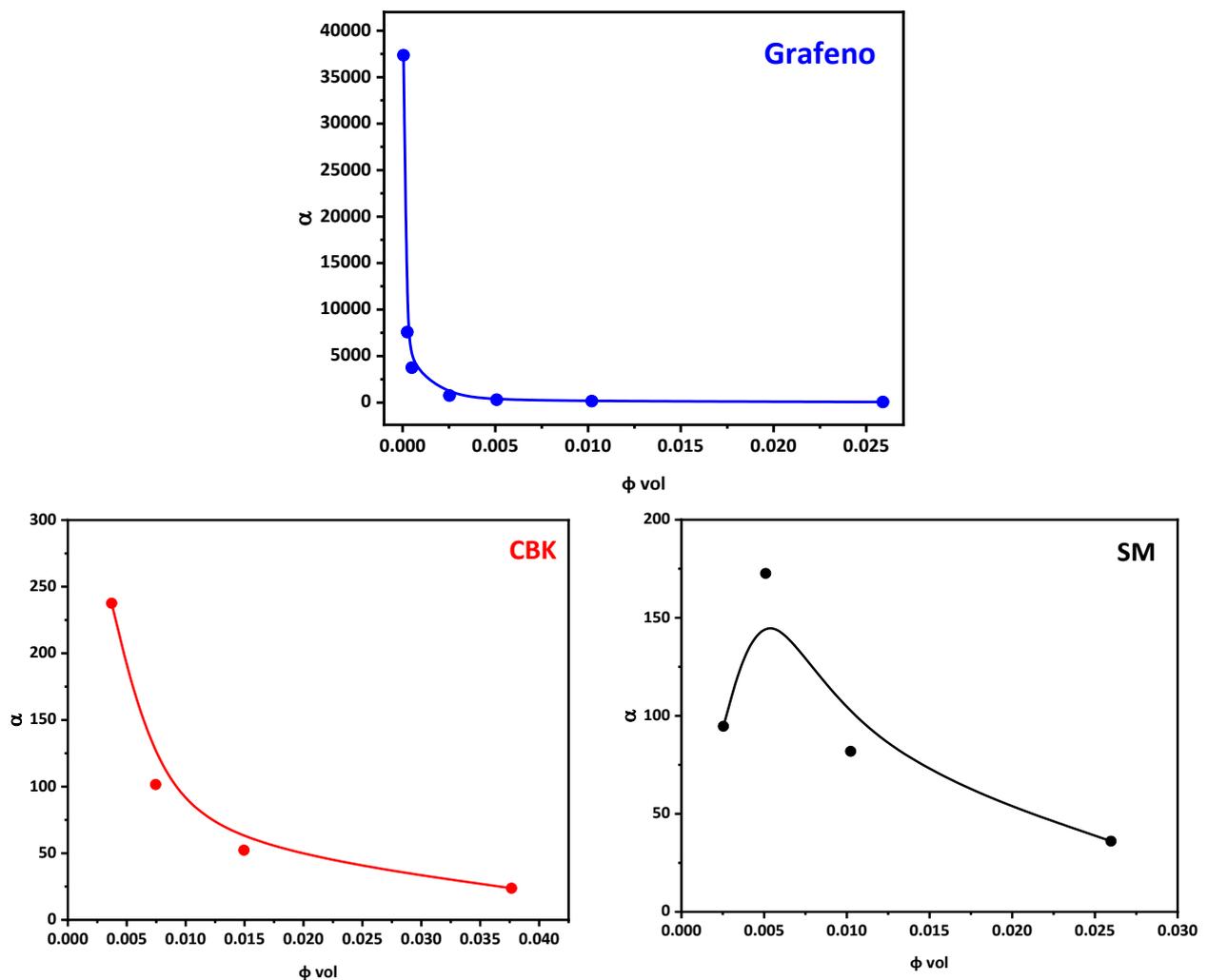
La **Figura 8.1** muestra la permeabilidad relativa ( $D/D_0$ ) para cada sistema PCL/carga. El gráfico se armó utilizando como  $D_0$  la difusividad de la membrana de PCL pura, la cual fue de:  $D_0 = 3.6 \times 10^{-8} \text{ cm}^2/\text{s}$ . Debido a la brusca caída de permeabilidad y posterior meseta que se observa en las muestras, no se hizo un ajuste sino que se graficaron dos curvas con distinta relación de aspecto para mostrar las diferencias entre una gráfica que coincide con los primeros puntos y otra con los últimos. En primera instancia se utilizó el modelo DCT sin modificaciones (6), asumiendo que solo

las nanopartículas general la reducción de permeabilidad. A diferencia de las matrices amorfas utilizadas en los capítulos anteriores, en esta se asume un orden angular total ( $S=1$ ). Esto se debe al protocolo de casting utilizado, donde si bien se mezclan las especies con un agitador magnético, la mezcla final es un líquido de viscosidad similar al agua que se la deja reposar más de 12 horas hasta que se evapore el solvente y se forme la membrana. Se asume que todo este tiempo de reposo sumado a la baja viscosidad de la mezcla permite que las cargas se acomoden perpendiculares al flujo de  $H_2O$ .



**Figura 8.4.** Permeabilidad relativa en función de la fracción volumétrica de carga, ajustados con el modelo DCT. La línea superior representa una predicción del modelo asumiendo el  $\alpha$  de la carga más baja y la inferior otra predicción con el  $\alpha$  más grande.

En líneas generales, se puede ver como las relaciones de aspecto más grande coinciden con las muestras con poca cantidad de cargas mientras que los  $\alpha$  más chicos coinciden con las muestras con mayores cargas. Las únicas muestras que presentan un comportamiento algo similar al modelo son las cargadas con arcilla SM, aunque no en todo su rango. Si se asume que dicha reducción de permeabilidad se debe solo a la presencia de los obstáculos, entonces la aglomeración de cargas es evidente. Para mostrarla se armó la **Figura 8.5**, donde se despeja  $\alpha$  de la ecuación del modelo DCT y se la calcula con la fracción volumétrica y la reducción de permeabilidad experimentales.



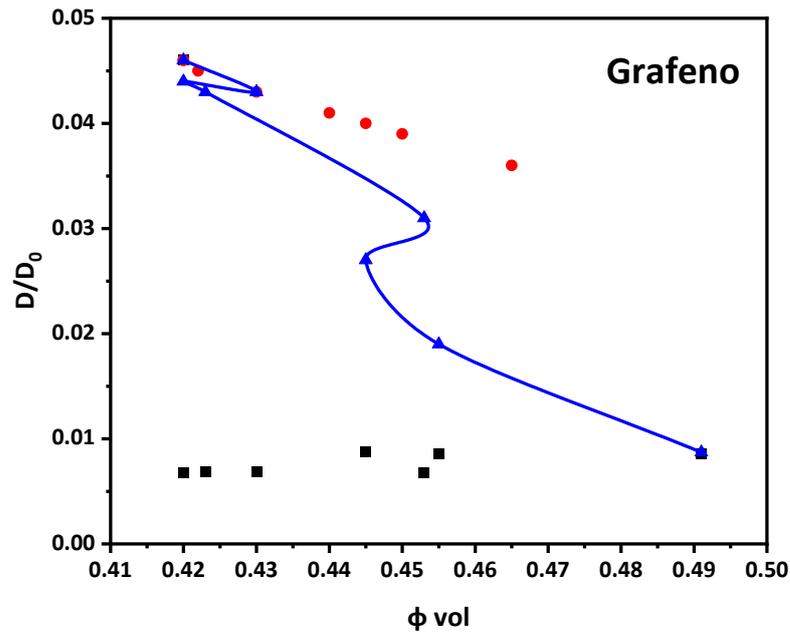
**Figura 8.5.** Reducción de la relación de aspecto global de los obstáculos (aglomeración) en función de la fracción volumétrica de carga.

Se puede ver como la tendencia es similar en todos los casos. Excepto para las muestras con un 1% en peso de arcilla SM, la relación de aspecto baja a mayores cantidades de carga. Esto implicaría una clara aglomeración, sobre todo en las muestras con grafeno, donde el  $\alpha$  calculado cae más de 3 órdenes de magnitud. Este análisis sería correcto si el aumento de tortuosidad solo estuviese dictado por la cantidad de obstáculos agregada, pero como se explicó anteriormente, los cristales de la PCL también actúan como obstáculos a la difusión. Por lo tanto, con un nivel de cristales del 40% se hace imprescindible considerar su contribución a la reducción de permeabilidad.

Para tener en cuenta el efecto de los cristales, se trabajó con la variante del modelo DCT con polidispersidad de relaciones de aspecto bimodal. Esta diferenciación de especies tiene en cuenta por un lado el  $\alpha$  de las nanopartículas y por el otro el  $\alpha$  de los cristales. Este análisis es lo más preciso a lo que se puede apuntar con los modelos y datos utilizados, aunque supone algunas aproximaciones. En primer lugar se está utilizando el modelo DCT fuera del rango para el cual fue diseñado. En el Capítulo 3 se explicó que este modelo fue diseñado para utilizarlo en un rango semi-diluido de obstáculos, donde el  $\alpha\phi$  de estos es cercano a la unidad. Si bien este requisito se cumple con las cargas no se cumple con los cristales, donde el  $\alpha\phi$  es cercano a 10. Otro error importante surge cuando no se tiene en cuenta que las nanopartículas actúan como agente nucleante de los cristales. Esto implicaría que parte de dichas partículas queda atrapada como núcleo de la esferulita y otra parte disperso en la parte amorfa, pero como no hay forma de cuantificar este efecto se asume que dichos obstáculos se encuentran todos libres en el amorfo.

En la **Figura 8.6** se muestran los resultados de este nuevo análisis. Aquí no se realizaron ajustes, sino que se comparó la predicción del modelo con los resultados experimentales, representados con los puntos negros. La predicción consta de cargar en el modelo DCT los datos geométricos de ambos obstáculos y asumiendo ahora que los obstáculos están desordenados ( $S=0$ ). Si bien anteriormente se explicó por qué se asumía un orden total, en este caso la cantidad de cristales aleatoriamente acomodados es considerablemente más grande que la de grafeno o arcillas. Por otro lado, los puntos rojos representan la influencia de los cristales aislados en la PCL, sin presencia de nanopartículas. Estos datos fueron construidos a partir de calcular el  $D_0$  de una matriz

de PCL ideal totalmente amorfa ( $7.9 \times 10^{-7} \text{ cm}^2/\text{s}$ ), utilizando el porcentaje de cristalinidad y el coeficiente de difusión de la muestra de PCL pura ( $3.6 \times 10^{-8} \text{ cm}^2/\text{s}$ ). Este nuevo  $D_0$  se lo carga junto a la relación de aspecto de los cristales ( $\alpha = 22$ ) en un modelo DCT monodisperso y junto a los distintos porcentajes de cristalinidad presentes en otras muestras.

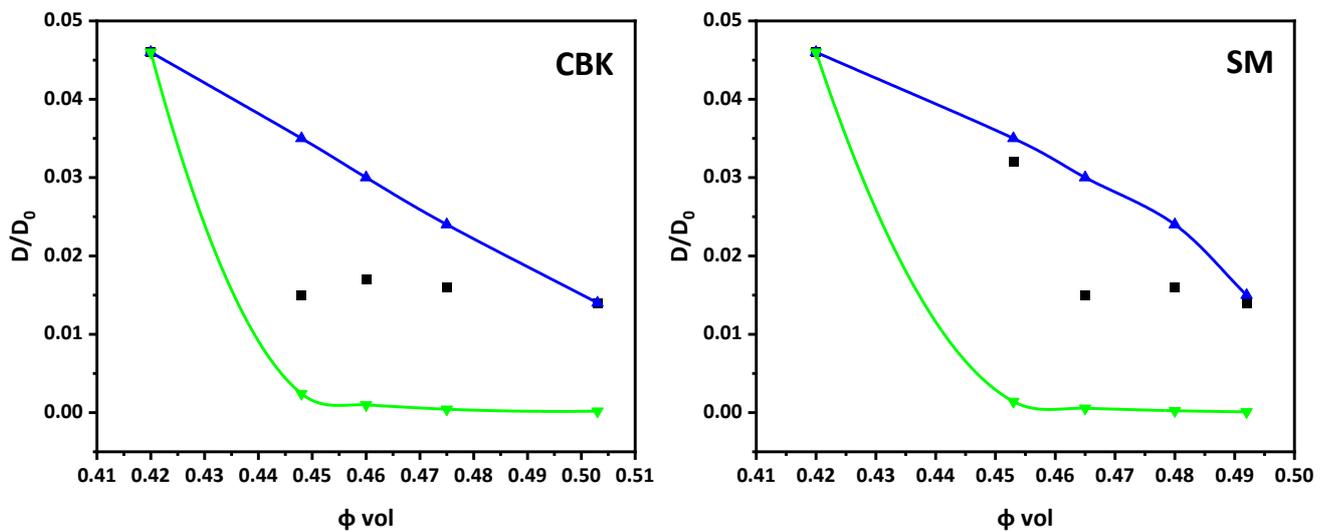


**Figura 8.6.** Reducción de permeabilidad en función de la fracción volumétrica total de obstáculos. Los puntos negros son datos experimentales, los rojos muestran la influencia de los cristales aislados y la curva azul es la predicción del modelo DCT con un  $\alpha = 130$ .

Se puede ver como el aumento de la cantidad cristales reduce la permeabilidad pero en baja proporción. Además, en los datos experimentales se ve el mismo salto al agregar cargas y posterior meseta al aumentar su cantidad. En cuanto a la predicción del nuevo modelo, esta ajusta bien en los puntos iniciales y en el final. Estos resultados junto a la mala predicción por parte del modelo demuestran que puede haber presente otro fenómeno aparte de los utilizados. Una posible explicación sería que el agregado de cargas provoca un reordenamiento de la estructura cristalina, producto del efecto nucleante de las cargas, que cambia masivamente la estructura de obstáculos y hace que la permeabilidad se reduzca abruptamente. En cuanto al tamaño de obstáculos, la

relación de aspecto utilizada para el grafeno (130) resulta muy cercana a la nominal calculada (166), por lo que la hipótesis de que esta especie se aglomera muy poco parecería consistente.

En la **Figura 8.7** se muestra el mismo análisis para las muestras con arcillas SM y CBK. En estos casos se omite la influencia de los cristales aislados ya que resulta igual a la anterior, pero se utilizan dos relaciones de aspecto. La nominal calculada (ver anexo) y una tal que el modelo se comporte de forma similar que para el grafeno.



**Figura 8.7.** Permeabilidad relativa en función de la fracción volumétrica total de obstáculos. Los puntos negros son los datos experimentales, las líneas verde predicciones del modelo con los  $\alpha$  nominales (CBK = 550 y SM = 780) y las azules predicciones con un  $\alpha$  para que este ajuste a los datos.

A diferencia de las muestras de PCL con grafeno, el modelo con las relaciones nominales da predicciones muy alejadas de los datos experimentales, resultando en permeabilidades mucho más bajas que las medidas. Para construir la línea azul y que se comporte de manera similar que en la **Figura 8.6**, se utilizó en ambos casos un  $\alpha = 80$ . Si se asume que la predicción del modelo vale a pesar de todas las aproximaciones, estos resultados son un indicativo importante de que las partículas de arcilla se aglomeran, incluso las de CBK a pesar de estar modificadas para mejorar su afinidad con la PCL.

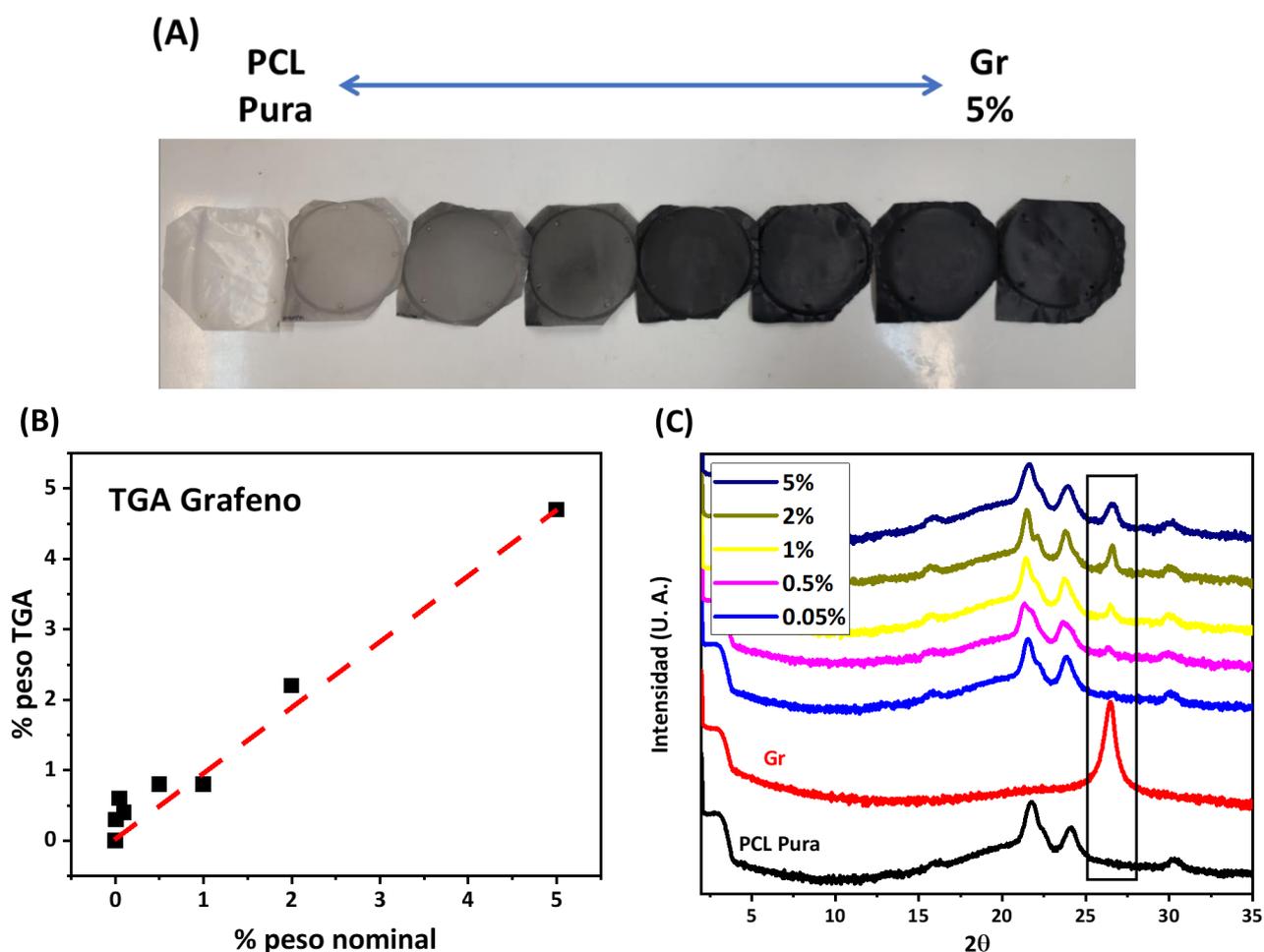
---

## 8.3 Ensayos de caracterización complementarios

Para completar la caracterización de estos materiales se realizaron distintos ensayos. En el capítulo anterior se mostró una exhaustiva caracterización térmica y de la estructura cristalina, mediante distintos protocolos utilizando DSC. De esta se obtuvo principalmente que el agregado de cargas modifica el tamaño de cristal de la PCL, a la vez que aumenta levemente su proporción dentro de la muestra. A continuación se muestran ensayos como DRX o TGA que permitieron estudiar las partículas dentro de las membranas, ensayos de tracción para ver la influencia de las cargas en las propiedades mecánicas y ensayos como FTIR o Raman para evaluar la interacción entre las nanopartículas y la PCL.

### 8.3.1 Difracción de rayos X y TGA

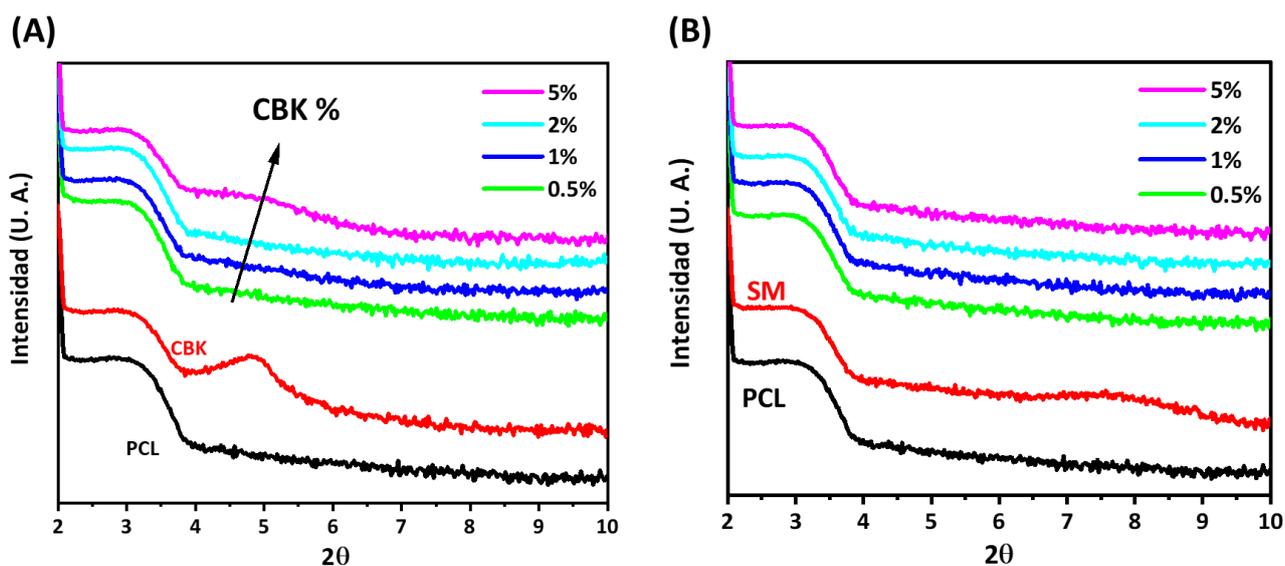
En primer lugar, para verificar que el contenido de carga de las muestras sea el pesado y añadido durante su preparación, se utilizaron tres métodos. Un análisis visual de la coloración de las muestras permitió asegurar de que estas estaban, en principio, correctamente preparadas y los obstáculos aceptablemente dispersos. Luego, como técnicas analíticas se utilizaron TGA y DRX. El TGA consiste en incinerar en atmósfera oxidante un pequeño trozo de la muestra y utilizar el remanente sin degradar como indicativo de la presencia de arcillas y grafeno. Dicho remanente se compara con el porcentaje nominal, debiendo ser en un caso ideal la misma cantidad. Por último, el DRX se utilizó para verificar la presencia y además el grado de exfoliación de las especies. Esta técnica permite monitorear estructuras tridimensionales cristalinas y/o periódicas, pudiendo calcular el espaciado entre capas si es que estas estructuras están formadas por varias de ellas, como es el caso de las arcillas o el grafeno. Para ello se observa si el pico principal correspondiente a estas especies sufre modificaciones. En la **Figura 8.8** se resumen estas tres técnicas, mostrándose los resultados para las muestras con grafeno.



**Figura 8.8.** Verificación de la presencia de cargas en muestras con grafeno: **(A)** Visual, **(B)** TGA y **(C)** DRX.

En la sección **(A)** se puede ver cómo cambia la coloración de las muestras a medida que se le aumenta la cantidad de grafeno. El cambio paulatino de blanco a negro indica que las cantidades agregadas son cada vez más grandes. Para los porcentajes más altos (1, 2 y 5%), la tonalidad parece no cambiar, pero si se los observa a trasluz se puede ver como la muestra se vuelve cada vez más opaca. En la **Figura 8.8 (B)** el porcentaje en peso medido por TGA se compara con el nominal agregado. Si bien hay cierta dispersión a cargas bajas, los valores coinciden aceptablemente y la tendencia es la esperada. Finalmente, la **Figura 8.8 (C)** muestra espectros DRX del polvo de grafeno, de la muestra pura, y de los compuestos con distintos niveles de carga. Se confirma la presencia de grafeno en la muestra ya que se observa que el pico característico de esta especie ubicado a  $2\theta = 26^\circ$ , aumenta paralelamente al incremento del porcentaje de carga.

Los análisis visuales y de TGA también se hicieron en las muestras con arcillas obteniéndose resultados similares. Cuanto mayor es el porcentaje de arcilla más amarillenta se vuelve la muestra, aunque en fotos no se aprecia mucho. En cuanto al TGA, si bien la dispersión a cargas bajas está presente, se observa la misma tendencia que para el grafeno. En la **Figura 8.9** se muestran los espectros DRX para ambos nanocompuestos, **(A)** PCL con CBK y **(B)** con SM:



**Figura 8.9.** Espectros DRX en muestras con arcillas: **(A)** CBK. **(B)** SM.

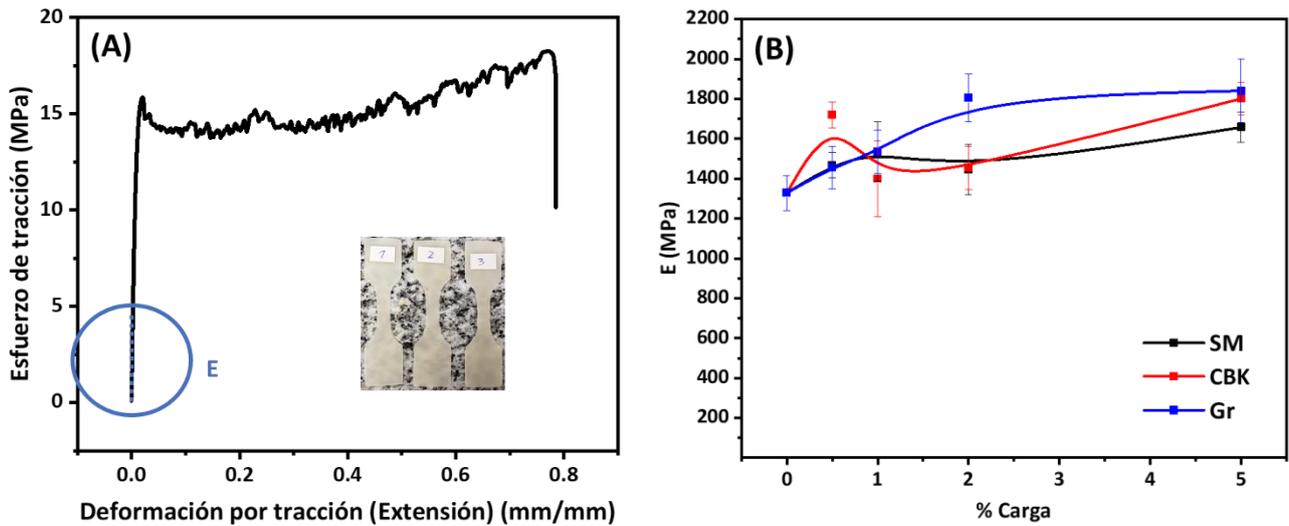
Por el lado de la arcilla CBK se ve que además del pico principal ( $2\theta = 3^\circ$ ) se observa un desdoblamiento a un ángulo de  $2\theta = 4.8^\circ$ , el cual se hace presente en las muestras de mayor porcentaje. En la CBK pura este desdoblamiento se debe a que el agregado del Cloruro de Benzalconio se introduce entre las capas de la Bentonita separándolas. Que este pico secundario solo se vea en las muestras de mayor carga indica un cierto grado de aglomeración y una exfoliación completa de esta subespecie a cargas bajas. En cuanto a la arcilla SM, no se observaron cambios significativos en el pico principal (ubicado a  $2\theta = 3^\circ$ , igual que la arcilla CBK), donde la presencia prácticamente invariante del mismo en todas las muestras indica una alta aglomeración de la arcilla incluso a proporciones bajas.

Además, se calcularon las áreas, posiciones y anchos del pico principal correspondiente a la bentonita, tanto en las membranas con SM como en las que tienen CBK. En líneas generales se obtuvo que el centro de dicho pico se corrió a valores mayores a medida que aumenta el porcentaje de carga, lo cual indica cierto grado de aglomeración (a mayor  $\theta$ , menor espaciado interlaminar). En ambos casos, para cargas del 5% se observa una reducción en dicho valor, lo cual puede indicar que se genera cierta intercalación. En líneas generales, los resultados coinciden con lo encontrado en otros trabajos (4,9,10), donde se observa que la modificación de la arcilla es obligatoria si se busca maximizar su exfoliación.

Finalmente, de los ensayos de DRX en muestras con arcilla modificada se obtuvo que la modificación con cloruro de benzalconio permite una mejor dispersión de la arcilla en la matriz polimérica. El desdoblamiento del pico de difracción indica que se genera un sistema mixto de arcillas, exfoliadas, intercaladas y parte aglomeradas. En cuanto al compuesto con bentonita sin modificar, la existencia de un solo pico indica que el espaciado interlaminar es único, lo cual permite inferir que la arcilla se exfolia poco o nada (4).

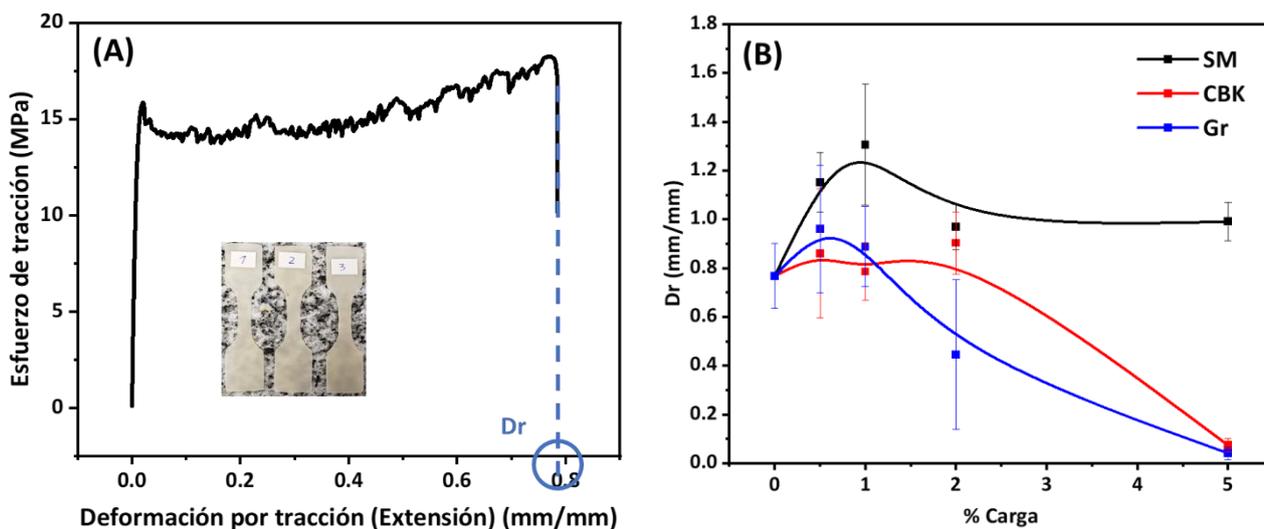
### **8.3.2 Ensayos de tracción**

Para evaluar el comportamiento bajo sollicitaciones mecánicas se realizaron ensayos de tracción uniaxial cuasi estáticos, siguiendo la norma ASTM D 882–10 (11). Como la PCL es un material de muy baja rigidez, que además posee una gran ductilidad al soportar grandes deformaciones luego de superar la fluencia, se utilizó una velocidad de ensayo más alta que la usual (50 mm/s.). Las **Figura 8.10** y **Figura 8.11** muestran las principales propiedades que se calcularon a partir de dichos ensayos. En la parte **(A)** se muestra un esquema de lo que representa dicha propiedad y en **(B)** los resultados experimentales. A continuación se muestra el módulo elástico, también conocido como módulo de Young (E). Este representa la elasticidad del material y se estudiará como se modifica la de la PCL al agregarle arcillas o grafeno.



**Figura 8.10.** (A) Representación gráfica del módulo de elasticidad (E). (B) Resultados experimentales en función del porcentaje de cargas.

Se obtuvo que ambas bentonitas produjeron un aumento de casi un 30% del módulo E, sobre todo para el porcentaje de carga más alto (5%). En este modo de sollicitaciones no entra en juego el desplazamiento de cadenas, por lo que con esta propiedad no es posible evaluar una interacción matriz/carga. El aumento es producto de la suma de dos fenómenos: el agregado de una segunda fase con un módulo mucho más grande que el de la matriz, y la reorganización, cambio de tamaños y cantidad de cristales poliméricos. En la próxima figura se muestra la deformación a la rotura o deformación última, la cual indica cual es la máxima extensión a la que se estira la muestra un instante antes de romperse.



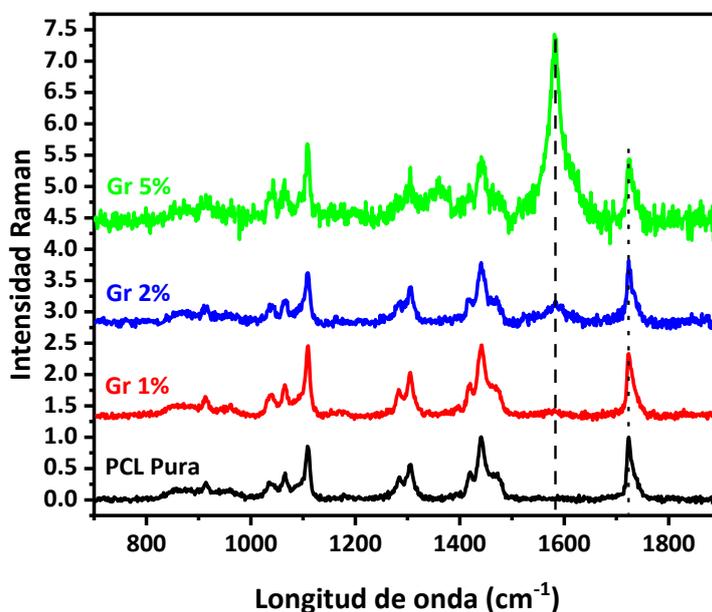
**Figura 8.11.** (A) Representación gráfica de la deformación a la rotura ( $D_r$ ). (B) Resultados experimentales en función del porcentaje de cargas.

En la deformación a la rotura se observó un comportamiento diferente, donde la bentonita sin modificar produjo un aumento de dicha magnitud, mientras que la arcilla modificada (CBK) la disminuyó. Este comportamiento demuestra la efectividad de la modificación de las arcillas con CBK y muestra también que el grafeno tiene buena afinidad con la PCL. La meseta “acerrada” que se observa a aproximadamente 15 MPa en la **Figura 8.11 (A)** se genera por el deslizamiento de cadenas al deformar la matriz polimérica. La forma “acerrada” se la otorga los entanglements que se van generando y destruyendo a medida que la probeta se estira y las cadenas sufren un proceso de deslizamiento/anclaje físico repetitivo hasta la rotura. Este deslizamiento es el que le permite a la PCL alcanzar deformaciones de más del 100% ya que si los anclajes fuesen químicos, cuando estos ya no soporten la tensión aplicada la muestra rompería. Por lo tanto, que las muestras con arcilla SM muestren una deformación a la rotura alta incluso en aquellas con grandes cargas, indica que dicha arcilla y la PCL no interactúan, permitiendo el deslizamiento de cadenas. Con la CBK y el grafeno se ve lo contrario. A medida que se aumenta el porcentaje de carga la deformación a la rotura decae considerablemente, llegando a romper apenas después de la fluencia las muestras con 5% de carga. Esto indica que existe una interacción química con la matriz, disminuyendo la movilidad de las cadenas e incluso impidiendo su deslizamiento. Por último, en la tensión de

fluencia también se vio un aumento leve en las muestras con arcillas, aunque en porcentajes tan bajos que entran en el orden del error experimental.

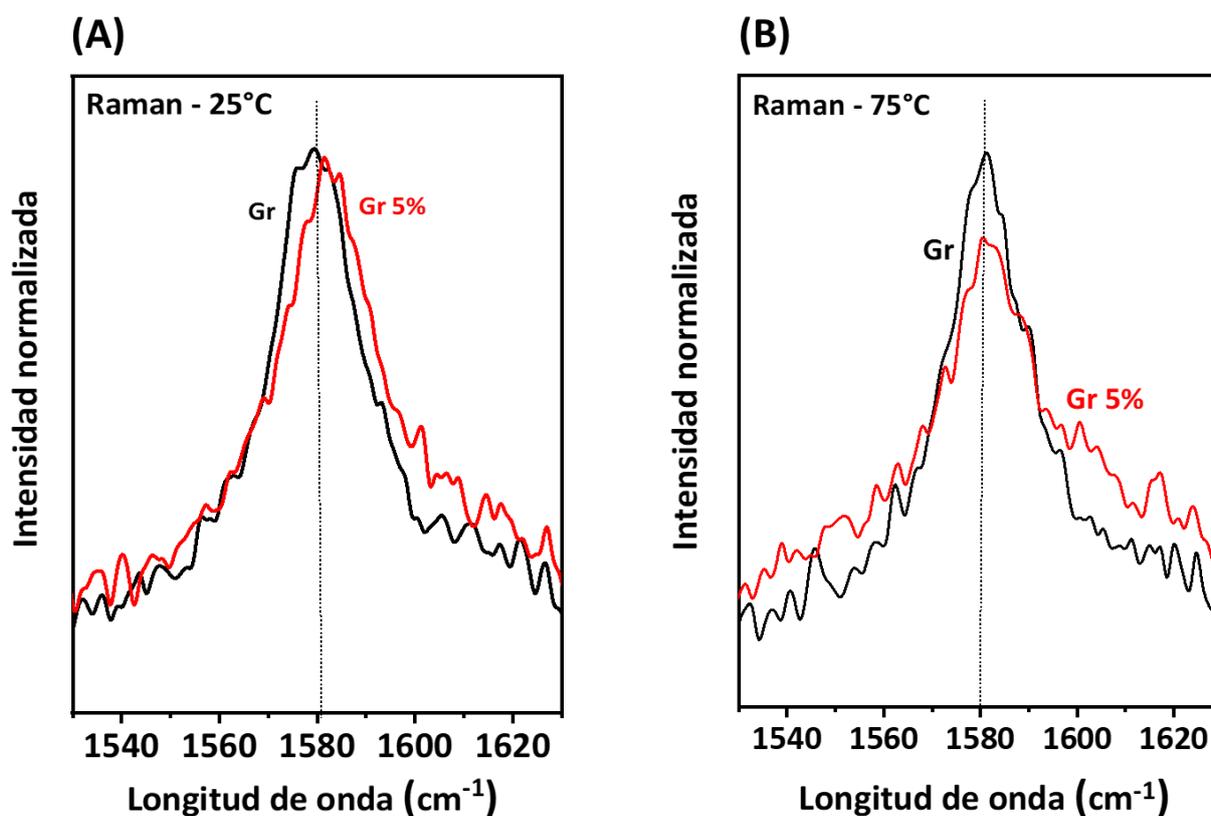
### 8.3.3 FTIR y Raman

Para verificar si hay interacción a nivel molecular entre la matriz y la carga se tomaron espectros Raman y se realizaron ensayos de espectroscopía infrarroja por transformada de Fourier (FTIR). Con estos se analizó si los picos del espectro correspondiente a dichas especies sufren cambios. Los espectros vistos desde la PCL dependen no solo de las interacciones sino que también de la cristalinidad, por lo que cuando se ve un cambio espectral a priori no se sabe a qué fenómeno corresponde. Por ello se compararon muestras sólidas y fundidas para evaluar la influencia de los cristales y luego se midieron espectros en fundido donde evitando dicho efecto pudiendo atribuir cualquier cambio a la interacción carga-matriz. En la siguiente figura se muestran espectros Raman de muestras sólidas de PCL pura y cargada con distintos porcentajes de grafeno.



**Figura 8.12.** Espectros Raman para muestras de PCL pura y con distintos porcentajes en peso de grafeno.

El pico característico del grafeno (pico G) es el marcado por la línea rayada, cercano a los  $1600\text{ cm}^{-1}$ . En el espectro correspondiente al 5% se puede ver como aumento de este no es proporcional a la masa de carga agregada, probablemente porque se haya justo medido en una zona rica en grafeno. Además, aunque las cantidades de carga son bajas el pico se ve detalladamente debido a que es Raman resonante y facilita su detección. Por lo tanto, se analizó en detalle el comportamiento de dicho pico para distintos porcentajes de grafeno. En la siguiente figura se muestran gráficos del pico G, con la PCL sólida **(A)** y fundida **(B)**.

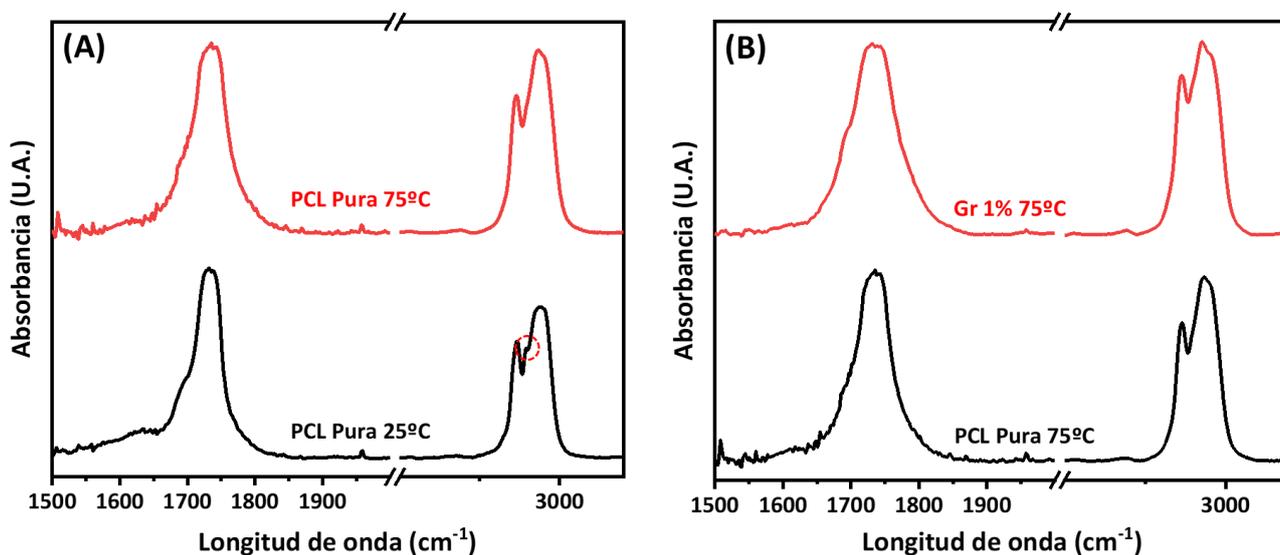


**Figura 8.13.** Espectro raman del pico de grafeno para grafeno puro (negro) y una muestra de PCL con 5% grafeno (rojo): **(A)** muestras sólidas ( $25^{\circ}\text{C}$ ) **(B)** muestras fundidas ( $75^{\circ}\text{C}$ ).

En la **Figura 8.13 (A)** se observa un corrimiento hacia la derecha del pico en la muestra con 5% de carga, lo cual no se ve en la **Figura 8.13 (B)**. Esto se debe al efecto compresivo que ejercen los cristales sobre las partículas de grafeno que actuaron como puntos de nucleación. El proceso de cristalización es básicamente un reordenamiento de moléculas en un estado más ordenado y

compacto, lo cual estaría comprimiendo dichas cargas y provocado el cambio espectral observado. En la muestra fundida al no haber cristales este corrimiento se elimina, pero el pico sufre un ensanchamiento debido a ciertas interacciones entre el grafeno y la PCL que se están investigando. Además del corrimiento, las muestras con 5% de grafeno muestran un hombro en la región de 1600  $\text{cm}^{-1}$ , denominado como “Pico G” el cual es un indicio de interacción entre las fases. En las muestras sólidas este hombro no es muy visible ya que gran parte del grafeno se encuentra comprimido dentro de los cristales y solo interactúa lo que queda libre en la parte amorfa. Al fundir los cristales, la cantidad de grafeno que interactúa con la PCL aumenta por lo cual dicho hombro se hace mucho más marcado.

Por otro lado, se trabajó también con espectros FTIR. Este análisis difiere del Raman en que ahora los cambios espectrales se analizan desde el punto de vista de la PCL y no desde la carga. En estos la influencia de los cristales sigue siendo relevante, por lo que en la **Figura 8.14** se muestra la diferencia entre los espectros de PCL pura sólida y fundida **(A)** y luego la comparación de las muestras fundidas de PCL pura y con cargas **(B)**.



**Figura 8.14.** Espectros FTIR para: **(A)** PCL pura cristalina (25°C, negro) y fundida (75°C, rojo) **(B)** muestras fundidas de PCL pura (negro) y PCL cargada con 1% de grafeno (rojo).

Analizando la comparación entre matrices puras **(A)** se ve que en la zona de  $3000\text{ cm}^{-1}$  el pico de es diferente. El desdoblamiento marcado en el espectro de la muestra sólida (círculo rojo) indica presencia de cristales (12). Además, el pico carbonilo ubicado en la zona de  $1700\text{ cm}^{-1}$  también es afectado por los cristales, ya que se puede ver un ensanchamiento en el espectro correspondiente a la muestra sólida. Por lo tanto, al igual que con el espectro Raman se analizan muestras fundidas para nuevamente evitar la influencia de cristales. Observando la **Figura 8.14 (B)**, el pico carbonilo y el de  $3000\text{ cm}^{-1}$  de la muestra con 1% de grafeno se lo ve más ancho que el de la PCL pura, lo cual indica interacción entre las especies.

---

## 8.4 Bibliografía

1. Hu G, Li J, Wang Z, Yang W, Hu Y. PCL/Yam Polysaccharide nanofibrous membranes loaded with self-assembled HP- $\beta$ -CD/ECG inclusion complexes for food packaging. *Food Chemistry*. 16 de abril de 2024;438:138031.
2. Hu G, Huang Q, Li J, Wang Z, Yu Y, Yang W, et al. PCL/Fucoidan nanofiber membrane loaded HP- $\beta$ -CD/EGC inclusion complexes for food packaging based on self-assembly strategy. *Food Hydrocolloids*. 1 de junio de 2024;151:109836.
3. Gürler N, Pekdemir ME, Torğut G, Kök M. Binary PCL–waste photopolymer blends for biodegradable food packaging applications. *Journal of Molecular Structure*. 5 de mayo de 2023;1279:134990.
4. P. Ollier R, R. Lanfranconi M, A. Alvarez V, N. Ludue L. Polycaprolactone/organoclay biodegradable nanocomposites: dissimilar tendencies of different clay modifiers. *Adv Mater Lett*. 1 de noviembre de 2018;9(11):796-804.
5. Cui Y, Kundalwal SI, Kumar S. Gas barrier performance of graphene/polymer nanocomposites. *Carbon*. marzo de 2016;98:313-33.
6. Dondero M, Tomba JP, Cisilino AP. The effect of flake orientational order on the permeability of barrier membranes: numerical simulations and predictive models. *Journal of Membrane Science*. septiembre de 2016;514:95-104.
7. Standard Test Method for Water Vapor Transmission Rate of Sheet Materials Using Dynamic Relative Humidity Measurement [Internet]. [citado 15 de noviembre de 2023]. Disponible en: <https://www.astm.org/e0398-03.html>
8. Standard Test Methods for Water Vapor Transmission of Materials [Internet]. [citado 14 de noviembre de 2023]. Disponible en: <https://www.astm.org/e0096-00e01.html>
9. Ludueña LN, Alvarez VA, Vazquez A. Processing and microstructure of PCL/clay nanocomposites. *Materials Science and Engineering: A*. julio de 2007;460-461:121-9.
10. Rivas-Rojas PC, Ollier RP, Alvarez VA, Huck-Iriart C. Enhancing the integration of bentonite clay with polycaprolactone by intercalation with a cationic surfactant: effects on clay orientation and composite tensile properties. *J Mater Sci*. marzo de 2021;56(9):5595-608.
11. Standard Test Method for Tensile Properties of Thin Plastic Sheeting [Internet]. [citado 17 de noviembre de 2023]. Disponible en: <https://www.astm.org/do882-18.html>
12. Kotula AP, Snyder CR, Migler KB. Determining conformational order and crystallinity in polycaprolactone via Raman spectroscopy. *Polymer*. mayo de 2017;117:1-10.

# 9

---

## *Papers*

---

### **9.1 Papers publicados**

Hay dos trabajos ya publicados y surgen del análisis del Capítulo 4, estos son:

- “Following mass transport through barrier membranes with confocal Raman microscopy”. Publicado en: *Journal of Raman Spectroscopy*. DOI: 10.1002/jrs.6084
- “Permeability in barrier membranes. Comparison between experiments, direct calculations, and analytical models”. Publicado en: *Polymer Engineering and Science*. DOI: 10.1002/pen.26383

### **9.2 Papers en revisión**

El trabajo basado en el Capítulo 7 está en revisión, se titula “Thermal analysis of crystallization reveals subtle interactions in pristine graphene-polycaprolactone nanocomposites” y fue enviado a la revista *Termochimica Acta*.

### **9.3 Papers en desarrollo**

Hay 4 papers en desarrollo, cuyos temas corresponden a los Capítulos 5, 6 y 8:

- El del Capítulo 5 se basará en matrices amorfas cargadas con arcillas y grafeno. Al trabajar con matrices amorfas se elimina la influencia de cristales y permite analizar exclusivamente fenómenos como la polidispersidad de tamaños y la presencia de zonas preferenciales de difusión. Los aspectos originales son el uso de modelos analíticos mejorados que incluyen estos efectos, para explicar resultados como el

aumento de permeabilidad observado en el sistema epoxi-grafeno. Este tipo de aumento ya ha sido reportado en la literatura para otros materiales, pero sin explicaciones consistentes. La utilización de nuestro nuevo modelo permitiría explicarlo, por primera vez, con una base cuantitativa, extensible a todo tipo de sistema.

- El del Capítulo 6 analizará una matriz Epoxi con un copolímero que actúa como obstáculos muy bien definidos y una zona de difusión preferencial alrededor de los obstáculos bien establecida. El análisis de la permeabilidad en este tipo de sistema no ha sido reportado en la literatura. Al disponer de imágenes TEM del material, poder simular en forma directa su permeabilidad a partir de las imágenes, y disponer de modelos analíticos aplicables al caso, se podrá abordar un estudio original y completo de la permeabilidad, conjugando de manera única todos estos componentes.
- El del Capítulo 8 se basará en el estudio de membranas de PCL con arcillas y grafeno. Si bien se han reportado experimentos de permeabilidad en materiales semicristalinos cargados con nanopartículas, ninguno tiene en cuenta que los cristales y las cargas son obstáculos diferentes que interactúan entre sí. No solo se tendrá en cuenta que los cristales son otro tipo de obstáculos, sino que, además, al agregar las cargas, estas pueden alterar el tamaño y orden de los cristales, afectando la permeabilidad de la muestra final. Esto se complementará con otros ensayos de caracterización como tracción uniaxial para evaluar sus propiedades mecánicas y espectroscopías FTIR y Raman para evaluar las interacciones químicas entre las especies.

# 10

---

## *Conclusiones y trabajo futuro*

---

### **10.1 Conclusiones generales**

En este trabajo se estudió como se modifica la permeabilidad de una matriz polimérica con el agregado de partículas esbeltas. Por ello, en el Capítulo 3 se presentaron distintos modelos analíticos de permeabilidad, los cuales buscan estimar la mejora de las propiedades de barrera a partir de la cantidad, forma y distribución de las nanopartículas. Se buscó entender la aplicación de dichos modelos y como los factores de estructura afectan la permeabilidad predicha. Se estudiaron características estructurales poco desarrolladas en la literatura, como son la polidispersidad de tamaños y la presencia de una interfaz carga/matriz con propiedades difusivas distintas a la matriz, usualmente mucho más altas. Además, conociendo como operan cuantitativamente estos efectos, se pudo modelar computacionalmente y de forma directa la permeabilidad de un material nanocompuesto. Se alcanzó un nivel de detalle que permitió generar dos zonas de distinta difusión alrededor del obstáculo y simular la difusión dentro de dicha estructura.

En el Capítulo 4 se diseñó una técnica experimental la cual a partir de un mapeo superficial de las muestras, permitió verificar que los modelos utilizados son efectivos para cuantificar efectos de tortuosidad. En primer lugar se logró verificar que los huecos tallados actúan como obstáculos y estudió como la especie penetrante actúa en sus alrededores, utilizando muestras con huecos de dimensión mucho mayor al límite de medición de la técnica. Se pudo verificar además como la forma del obstáculo afecta la reducción de permeabilidad, tallando huecos de distinta geometría. El logro más importante fue validar los modelos analíticos antes mencionados, utilizando muestras con obstáculos pequeños cuya distribución y tamaño eran micrométricamente precisas. A partir de

estos ensayos se comparó la eficiencia de los distintos modelos presentes en la literatura, concluyendo que el modelo denominado “DCT” del grupo era el más efectivo.

A continuación se realizaron ensayos de absorción en matrices poliméricas amorfas cargadas con arcillas y grafeno que actúan como obstáculos. El uso de estas evitó la influencia de cristales y en algunas de ellas permitió la obtención de imágenes TEM para caracterizar la estructura interna de obstáculos. De este modo se logró evaluar la performance de los modelos para predecir la permeabilidad de materiales reales, donde el posicionamiento de los obstáculos ya no se puede controlar. En el Capítulo 5 se estudió la difusión de HDOL en muestras de PDMS cargadas con arcilla y grafeno y la difusión de H<sub>2</sub>O en una matriz epoxi con grafeno. En ambos casos se pudo evaluar la aglomeración de cargas y la presencia de zonas preferenciales de difusión afectaron la difusividad de las especies penetrantes, ya que las predicciones de los modelos convencionales no mostraron concordancia con los resultados experimentales. Con un correcto análisis de estos parámetros, como se sugirió en el Capítulo 3, se encontró que el grafeno es más efectivo que la arcillas ya que se aglomera alrededor de 7 veces menos. Además, como el agregado de grafeno en matrices epoxi resultó en un aumento de la permeabilidad se pudo cuantificar el efecto dichas zonas, resultando su difusividad 41 veces superior a la de la matriz pura. Se intentó medir el aumento de volumen libre que estas generan, pero su cantidad era tan baja que resultaron imperceptibles para la técnica de aniquilación de positrones.

En el Capítulo 6, se logró poner a prueba y validar con simulaciones un protocolo diseñado para simular de forma directa el ensayo de permeabilidad en membranas con estructura interna bien definida. Para ello, nuevamente se utilizó una matriz epoxi ahora con obstáculos compuestos por un copolímero en bloque de PE y PEO. La zona con propiedades difusivas distintas a la matriz que genera este copolímero sumado a la obtención de imágenes TEM de la estructura interna perfectamente definida, permitió implementar el protocolo mencionado e hizo posible validar computacionalmente una modificación que se le hizo al modelo analítico para que tenga en cuenta dichas zonas. Además, dicha modificación también se logró validar de forma experimental, a partir de ensayos de difusión de H<sub>2</sub>O. Con este experimento se pudo demostrar que la modificación

realizada es cuantitativamente consistente, ya que para todas las muestras se obtuvo que la zona preferencial de difusión es alrededor de 22 veces más rápida que la matriz epoxi.

Por último se analizaron matrices de PCL semicristalina cargadas con arcillas y grafeno. Este material es lo más cercano a uno de aplicación real que se pudo llegar, y si bien su método de fabricación fue de laboratorio, se logró llegar a conclusiones muy reveladoras e interesantes para aplicar en trabajos futuros. En primer lugar, en el Capítulo 7 se estudió como el agregado de cargas modifica la cinética y la estructura cristalina. Realizando ensayos de DSC convencionales se logró cuantificar en que aproximadamente el volumen de cristales aumenta un 11% al agregarle partículas a la PCL, y se encontró que dependiendo el tipo de carga que se introduzca, se puede favorecer el crecimiento de cristales de distinto espesor. El grafeno incentivó el crecimiento de los cristales de menor espesor y las arcillas lo contrario. Estos resultados además permitieron verificar que el grafeno es más efectivo, ya que no solo se aglomera menos sino que actúa como agente nucleante creando más sitios de nucleación y por lo tanto generando mayor cantidad de cristales de menor espesor. Luego, con ensayos de caracterización isotérmica se logró comprender en parte los fenómenos provocados por las interacciones fisicoquímicas entre las cargas y la matriz. Estos permitieron cuantificar el efecto nucleante de las cargas en términos de cinética de cristalización y energía de activación. En este caso, la velocidad global de nucleación aumentó paulatinamente con el contenido de carga y la energía necesaria para la nucleación disminuyó un 70%. Al final se realizaron ensayos de autonucleación y annealing, con los cuales se logró confirmar de forma cuantitativa lo encontrado en las curvas de DSC convencional. Esto permitió conocer las poblaciones de espesor de cristal de la PCL más comunes y entender como varían al agregarle cada una de las cargas.

Finalmente, en el Capítulo 8, se realizaron ensayos de permeabilidad en las membranas anteriores, además de ensayos de caracterización como tracción uniaxial, DRX, TGA x y espectroscopías como FTIR y Raman. Con los ensayos de permeabilidad junto a otra modificación pertinente del modelo analítico, se logró evaluar como el cambio de la estructura cristalina afecta a la permeabilidad de una membrana semicristalina independientemente de las cargas agregadas. Se confirmó que el grafeno es más efectivo que las arcillas, reduciendo la permeabilidad en un 80%

mientras que las arcillas lo hicieron en un 60%. Si bien las predicciones con el modelo modificado no coincidieron 100% con los datos experimentales, este desacople de contribuciones fue fundamental para comprender el problema y sentar las bases para próximos estudios. Esta falta de coincidencia es un indicio de que hay otros fenómenos todavía desconocidos, pero resulta casi evidente que se deben a la presencia de cristales. Por último, para completar la caracterización se realizaron los otros ensayos mencionados. Mediante DRX y TGA se confirmó que las cargas estaban dentro de las muestras y en porcentajes cercanos a los nominales. Con los ensayos de tracción, se demostró que la funcionalidad superficial de las cargas es fundamental para lograr una buena afinidad matriz/carga. Tanto el grafeno como la arcilla modificada mostraron una deformación a la rotura de apenas el 10% mientras que la arcilla sin modificar superó el 100%. Esta falta de estiramiento posterior a la fluencia reveló un anclaje químico que con la arcilla sin modificar no sucedió. Por lo tanto, se comenzó a estudiar dichas interacciones donde ensayos de FTIR y espectroscopías Raman se pudo demostrar que las interacciones existen y se halló que los cristales nuevamente cumplen un papel fundamental.

---

## 10.2 Trabajos futuros

Durante el desarrollo del trabajo se identificaron distintas líneas para trabajo futuro:

- Como en el instituto se cuenta con instrumentación tanto para hacer TEM como para hacer cortes en frío, el desafío es poder usar ese equipamiento para obtener imágenes TEM de los materiales. Esto sólo se consiguió en algunos de ellos y utilizando equipamiento externo.
- Estudiar sistemas que permitan un desacople de los efectos de cristales y cargas. Un ejemplo es el PET que si bien es difícil de procesar, su cristalización es tan lenta que permite “congelar” la estructura fundida aplicando un enfriamiento rápido. Esto permitiría controlar la cantidad total de cristales en forma independiente de la carga.
- Refinar las simulaciones, sobre todo las utilizadas para evaluar la influencia de zonas preferenciales de difusión. Esto podría con un equipo con mayor potencia computacional que permita simular distintos tamaños y velocidades de “halo”.
- Utilizar procesos de fabricación industrial de matrices termoplásticas cargadas con arcillas o grafeno (como extrusión) e intentar alcanzar los niveles de reducción de permeabilidad que se logran con sistemas de laboratorio. Si esto se logra el paso siguiente es fabricar piezas finales y evaluar su performance.
- Teniendo en cuenta que las zonas de difusión preferencial presentan un volumen muy pequeño, se sugiere buscar evidencia química de que el agregado de cargas modifica la matriz generando dichas zonas alterando la permeabilidad y otras propiedades como las mecánicas.
- Si bien el grafeno ha mostrado muy buena compatibilidad con la PCL siendo el material con mejores propiedades de barrera, podría utilizarse óxido de grafeno ya que es un material con características de obstáculo similares al grafeno, pero con una funcionalización de superficie que podría ser compatible con otros polímeros.