



**UNIVERSIDAD DE MURCIA**

**FACULTAD DE QUÍMICA**

**Materiales Barrera.  
Nanoestructuras basadas en  
Polietileno y Nanoarcillas**

**D<sup>a</sup>. Carmen Fernández Ayuso**

**2014**

UNIVERSIDAD DE MURCIA

DEPARTAMENTO DE INGENIERÍA QUÍMICA



**MATERIALES BARRERA.  
NANOESTRUCTURAS BASADAS EN  
POLIETILENO Y NANOARCILLAS**

---

**Tesis Doctoral**

Carmen Fernández Ayuso

Septiembre de 2014



UNIVERSIDAD DE MURCIA

DEPARTAMENTO DE INGENIERÍA QUÍMICA



Memoria de Tesis Doctoral presentada por Carmen Fernández Ayuso

A handwritten signature in blue ink, consisting of several overlapping loops and lines, positioned to the right of the text.

Carmen Fernández Ayuso

8 de Septiembre de 2014



UNIVERSIDAD DE  
MURCIA

D. Antonio Bódalo Santoyo, Catedrático Emérito de Universidad del Área de Ingeniería Química en el Departamento de Ingeniería Química, AUTORIZA:

La presentación de la Tesis Doctoral titulada "Materiales Barrera. Nanoestructuras basadas en Polietileno y Nanoarcillas", realizada por Dña. Carmen Fernández Ayuso, bajo mi inmediata dirección y supervisión, y que presenta para la obtención del grado de Doctor por la Universidad de Murcia.

En Murcia, a 10 de Septiembre de 2014



A handwritten signature in blue ink, appearing to read "Antonio Bódalo", written over the official seal.



UNIVERSIDAD DE  
MURCIA

Dña. Elisa Gómez Gómez, Catedrática de Universidad del Área de Ingeniería Química en el Departamento de Ingeniería Química, AUTORIZA:

La presentación de la Tesis Doctoral titulada "Materiales Barrera. Nanoestructuras basadas en Polietileno y Nanoarcillas", realizada por Dña. Carmen Fernández Ayuso, bajo mi inmediata dirección y supervisión, y que presenta para la obtención del grado de Doctor por la Universidad de Murcia.

En Murcia, a 10 de Septiembre de 2014

 *Elisa Gómez*

## AGRADECIMIENTOS

---

Me gustaría mostrar mi agradecimiento a todos los que han hecho posible la realización de esta Tesis Doctoral.

A D. Antonio Bódalo Santoyo y D<sup>a</sup>. Elisa Gómez Gómez, Catedráticos de Ingeniería Química y Directores de este trabajo, por el gran apoyo, guía, interés y cercanía que me han brindado.

A D. Rafael Losana, Director de CETEC (Centro Tecnológico del Calzado y Plástico de la Región de Murcia), por darme la oportunidad de desarrollar esta investigación.

A todos mis compañeros de CETEC, en especial a Fuensanta Monzó por su ayuda y guía en el desarrollo de los nanocomposites y a Alejandro Arribas, por toda la dedicación, explicaciones y consejos prestados al guiarme en la elaboración de esta tesis.

A mis compañeros de laboratorio, Blasi, Virginia, y Jose María por su ayuda en la realización de diferentes ensayos.

A mis padres, a mis hermanos, a mi marido y a mis amigas Lourdes, Carmina, Lucía y M<sup>a</sup> Carmen por estar siempre ahí. Quisiera dedicar esta tesis a mis padres por el gran apoyo incondicional que siempre me han dado.





## ÍNDICE

---

---

<b>ABREVIATURAS Y SÍMBOLOS .....</b>	<b>1</b>
<b>RESUMEN .....</b>	<b>6</b>
<b>ABSTRACT.....</b>	<b>9</b>
<b>1. INTRODUCCIÓN Y ANTECEDENTES .....</b>	<b>11</b>
<b>1.1. INTERÉS DEL TRABAJO.....</b>	<b>11</b>
<b>1.2. PRESENTACIÓN DEL CENTRO TECNOLÓGICO DEL CALZADO Y PLÁSTICO DE LA REGIÓN DE MURCIA (CETEC).....</b>	<b>12</b>
<b>1.3. LA INDUSTRIA DEL PLÁSTICO.....</b>	<b>13</b>
1.3.1. EVOLUCIÓN .....	13
1.3.2. LA INDUSTRIA DEL PLÁSTICO EN LA UNIÓN EUROPEA.....	14
1.3.3. SECTORES DE APLICACIÓN .....	15
<b>1.4. PRINCIPALES POLÍMEROS UTILIZADOS EN LA INDUSTRIA DEL ENVASADO Y EMBALAJE .....</b>	<b>16</b>
1.4.1. POLIETILENO .....	17
1.4.1.1. FILMS DE POLIETILENO.....	21
<b>1.5. PROPIEDADES FUNDAMENTALES DE LOS POLÍMEROS PARA SU APLICACIÓN EN LA INDUSTRIA DEL ENVASADO Y EMBALAJE .....</b>	<b>23</b>

1.5.1. PROPIEDADES BARRERA .....	23
1.5.1.1. FACTORES QUE AFECTAN A LA PERMEACIÓN.....	28
1.5.2. PROPIEDADES TÉRMICAS.....	31
1.5.3. PROPIEDADES ÓPTICAS .....	33
1.5.3.1. BRILLO.....	33
1.5.3.2. TURBIDEZ.....	33
1.5.4. PROPIEDADES SUPERFICIALES: ENERGÍA SUPERFICIAL.....	34
1.5.4.1. TRATAMIENTOS SUPERFICIALES .....	34
1.5.4.1.1. TRATAMIENTO CORONA.....	35
<b>1.6. TECNOLOGÍAS PARA PROPORCIONAR PROPIEDADES BARRERA A POLÍMEROS .....</b>	<b>37</b>
<b>1.7. NANOCOMPOSITES POLIMÉRICOS .....</b>	<b>40</b>
1.7.1. NANOARCILLAS.....	41
1.7.2. MORFOLOGÍAS DE LOS NANOCOMPOSITES.....	47
1.7.3. FORMACIÓN DE LOS NANOCOMPOSITES .....	48
1.7.4. FORMACIÓN DE LOS NANOCOMPOSITES POLIETILENO- NANOARCILLA POR INTERCALACIÓN EN FUNDIDO.....	52

1.7.4.1. NANOARCILLAS MODIFICADAS EN NANOCOMPOSITES DE POLIETILENO.....	53
1.7.5. PERMEABILIDAD DE LOS NANOCOMPOSITES POLIMÉRICOS.	56
<b>1.8. CONSTRUCCIÓN DE PAREDES BARRERA AL OXÍGENO MEDIANTE ENSAMBLAJE “CAPA A CAPA”.....</b>	<b>59</b>
1.8.1. EVOLUCIÓN. ESTADO ACTUAL.....	60
1.8.2. METODOLOGÍA DE ENSAMBLAJE CAPA A CAPA.....	64
1.8.3. APLICACIONES DEL ENSAMBLAJE CAPA A CAPA.....	67
<b>2. OBJETIVOS Y PLAN DE TRABAJO.....</b>	<b>68</b>
<b>3. MATERIALES Y MÉTODOS.....</b>	<b>70</b>
<b>3.1. MATERIALES UTILIZADOS EN LA EXPERIMENTACIÓN .....</b>	<b>70</b>
3.1.1. MATERIALES UTILIZADOS EN LA FORMACIÓN DE NANOESTRUCTURAS DE POLIETILENO MEDIANTE LA TECNOLOGÍA CAPA A CAPA .....	70
3.1.1.1. FILM DE LDPE SOMETIDO A TRATAMIENTO CORONA .....	70
3.1.1.2. FILM DE LDPE/LLDPE SOMETIDO A TRATAMIENTO CORONA.....	70
3.1.1.3. POLIACRILAMIDA.....	71
3.1.1.4. CLOISITA .....	72

3.1.2. MATERIALES UTILIZADOS EN LA PREPARACIÓN DE LOS NANOCOMPOSITES DE POLIETILENO-NANOARCILLA .....	72
3.1.2.1. GRANZA DE POLIETILENO DE BAJA DENSIDAD.....	72
3.1.2.2. GRANZA DE POLIETILENO LINEAL DE BAJA DENSIDAD .....	73
3.1.2.3. COPOLÍMERO ETILENO-ACETATO DE VINILO .....	73
3.1.2.4. CLOISITA 15A .....	74
3.1.2.5. CLOISITA 20A .....	74
3.1.2.6. TEGOMER E 525.....	75
3.1.2.7. TEGOPREN 5885 .....	75
<b>3.2. EQUIPOS UTILIZADOS .....</b>	<b>77</b>
3.2.1. EQUIPOS UTILIZADOS EN LA PREPARACIÓN DE LAS MUESTRAS.....	77
3.2.1.1. SISTEMA DE PULVERIZACIÓN DE LAS DISOLUCIONES. LBL-SPRAY.....	77
3.2.1.2. SISTEMA PARA REALIZAR EL TRATAMIENTO CORONA.....	78
3.2.1.3. BALANZA DE PRECISIÓN.....	79
3.2.1.4. AGITADOR MAGNÉTICO.....	80
3.2.1.5. EXTRUSORA DE DOBLE HUSILLO.....	80

3.2.1.6. EXTRUSORA DE SOPLADO DE FILMS .....	83
3.2.1.7. ESTUFA DE SECADO .....	84
3.2.2. EQUIPOS UTILIZADOS EN LA CARACTERIZACIÓN DE LAS MUESTRAS Y ESTUDIO DE PROPIEDADES.....	85
3.2.2.1. ESPECTROFOTÓMETRO INFRARROJO.....	85
3.2.2.2. MICROSCOPIO ÓPTICO .....	86
3.2.2.3. CALORÍMETRO DIFERENCIAL DE BARRIDO (DSC).....	86
3.2.2.4. CORTADORA DE PRECISIÓN.....	87
3.2.2.5. MICROBALANZA .....	88
3.2.2.6. ANALIZADOR TERMOGRAVIMÉTRICO.....	88
3.2.2.7. PERMEABILÍMETRO .....	89
3.2.2.8. ESPECTROFOTÓMETRO UV/VIS CON ESFERA INTEGRADORA. ....	89
3.2.2.9. MICRÓMETRO.....	90
3.2.2.10. DIFRACTÓMETRO DE RAYOS X.....	91
3.2.2.11. MICROSCOPIO ELECTRÓNICO DE TRANSMISIÓN .....	91
<b>3.3. MÉTODOS.....</b>	<b>93</b>
3.3.1. PREPARACIÓN DE LAS MUESTRAS .....	93

3.3.1.1. PREPARACIÓN DE LAS MUESTRAS MEDIANTE TECNOLOGÍA “CAPA A CAPA” .....	93
3.3.1.1.1. PREPARACIÓN DE DISOLUCIÓN DE NANOARCILLA .....	93
3.3.1.1.2. PREPARACIÓN DE DISOLUCIÓN DE POLIACRILAMIDA....	93
3.3.1.1.3. PREPARACIÓN DE LOS FILMS BICAPA POLIACRILAMIDA-NANOARCILLA MEDIANTE TECNOLOGÍA “CAPA A CAPA” POR SPRAY.. .....	94
3.3.1.1.4. PREPARACIÓN DE LOS FILMS BICAPA POLIACRILAMIDA-NANOARCILLA MEDIANTE TECNOLOGÍA “CAPA A CAPA” POR INMERSIÓN.....	95
3.3.1.2. PREPARACIÓN DE LAS MUESTRAS DE NANOCOMPOSITES MEDIANTE EXTRUSIÓN .....	96
3.3.2. CARACTERIZACIÓN DE LOS MATERIALES UTILIZADOS Y DE LAS MUESTRAS .....	100
3.3.2.1. CARACTERIZACIÓN ESTRUCTURAL.....	100
3.3.2.1.1. MICROSCOPIA ÓPTICA .....	100
3.3.2.1.2. DIFRACCIÓN DE RAYOS X.....	100
3.3.2.1.3. MICROSCOPIA ELECTRÓNICA DE TRANSMISIÓN .....	102
3.3.2.1.4. CARACTERIZACIÓN MEDIANTE FTIR.....	103
3.3.2.2. ESTUDIO DE LAS PROPIEDADES TÉRMICAS .....	104

3.3.2.2.1. DETERMINACIÓN DE LA TEMPERATURA DE FUSIÓN MEDIANTE CALORIMETRÍA DIFERENCIAL DE BARRIDO (DSC)...	104
3.3.2.2.2. ANÁLISIS TERMOGRAVIMÉTRICO .....	107
3.3.2.3. ESTUDIO DE LAS PROPIEDADES BARRERA. PERMEABILIDAD AL OXÍGENO .....	110
3.3.2.4. ESTUDIO DE LAS PROPIEDADES ÓPTICAS.....	113
3.3.2.4.1. DETERMINACIÓN DE LA TRANSPARENCIA Y TURBIDEZ MEDIANTE ESPECTROSCOPIA UV/VIS.....	113
<b>4. RESULTADOS Y DISCUSIÓN .....</b>	<b>115</b>
<b>4.1. TECNOLOGÍA “CAPA A CAPA” .....</b>	<b>117</b>
4.1.1. TECNOLOGÍA “CAPA A CAPA” POR SPRAY .....	117
4.1.1.1. CARACTERIZACIÓN TÉRMICA.....	117
4.1.1.1.1. ESTUDIO DE LA TEMPERATURA DE FUSIÓN .....	117
4.1.1.1.2. ANÁLISIS TERMOGRAVIMÉTRICO .....	119
4.1.1.2. CARACTERIZACIÓN FÍSICO-QUÍMICA .....	124
4.1.1.2.1. ESPECTROSCOPIA FTIR .....	124
4.1.1.2.2. DETERMINACIÓN DEL ESPESOR DE LAS CAPAS.....	133
4.1.1.2.3. MICROSCOPIA ÓPTICA .....	134

4.1.1.3. CARACTERIZACIÓN ÓPTICA.....	136
4.1.1.4. PROPIEDADES BARRERA AL OXÍGENO .....	139
4.1.2. TECNOLOGÍA CAPA A CAPA POR INMERSIÓN.....	141
4.1.2.1. CARACTERIZACIÓN TÉRMICA.....	142
4.1.2.1.1. ESTUDIO DE LA TEMPERATURA DE FUSIÓN .....	142
4.1.2.1.2. ANÁLISIS TERMOGRAVIMÉTRICO .....	145
4.1.2.2. CARACTERIZACIÓN FÍSICO-QUÍMICA .....	147
4.1.2.2.1. ESPECTROSCOPÍA FTIR .....	147
4.1.2.2.2. DETERMINACIÓN DEL ESPESOR DE LAS CAPAS.....	154
4.1.2.2.3. MICROSCOPIA ÓPTICA .....	155
4.1.2.3. CARACTERIZACIÓN ÓPTICA.....	157
4.1.2.4. PROPIEDADES BARRERA AL OXÍGENO .....	159
<b>4.2. NANOCOMPOSITES DE POLIETILENO Y NANOARCILLAS .....</b>	<b>162</b>
4.2.1. NANOCOMPOSITES SIN COMPATIBILIZANTE.....	162
4.2.1.1. CARACTERIZACIÓN TÉRMICA.....	162
4.2.1.1.1. ESTUDIO DE LA TEMPERATURA DE FUSIÓN .....	162
4.2.1.1.2. ANÁLISIS TERMOGRAVIMÉTRICO .....	164



4.2.1.2. CARACTERIZACIÓN FÍSICO-QUÍMICA .....	168
4.2.1.2.1. ESPECTROSCOPIA FTIR .....	168
4.2.1.2.2. DIFRACCIÓN DE RAYOS X (XRD).....	175
4.2.1.3. CARACTERIZACIÓN ÓPTICA.....	177
4.2.1.4. PROPIEDADES BARRERA AL OXÍGENO .....	179
4.2.2. NANOCOMPOSITES CON COMPATIBILIZANTE .....	180
4.2.2.1. CARACTERIZACIÓN TÉRMICA.....	181
4.2.2.1.1. ESTUDIO DE LA TEMPERATURA DE FUSIÓN .....	181
4.2.2.1.2. ANÁLISIS TERMOGRAVIMÉTRICO .....	183
4.2.2.2. CARACTERIZACIÓN FÍSICO-QUÍMICA .....	186
4.2.2.2.1. ESPECTROSCOPIA FTIR .....	186
4.2.2.2.2. DIFRACCIÓN DE RAYOS X (XRD).....	190
4.2.2.2.3. MICROSCOPIA ELECTRÓNICA DE TRANSMISIÓN (TEM) .	192
4.2.2.3. CARACTERIZACIÓN ÓPTICA.....	194
4.2.2.4. PROPIEDADES BARRERA AL OXÍGENO .....	196
<b>4.3. COMPARATIVA DE LOS RESULTADOS EN FUNCIÓN DE LA METODOLOGÍA UTILIZADA.....</b>	<b>198</b>

5. CONCLUSIONES Y TRABAJOS FUTUROS .....	201
5.1. CONCLUSIONES.....	201
5.2. TRABAJOS FUTUROS.....	209
6. ÍNDICE DE FIGURAS .....	210
7. ÍNDICE DE TABLAS.....	220
8. BIBLIOGRAFÍA .....	224

## ABREVIATURAS Y SÍMBOLOS

---

A	Área de permeación
ABS	Acrilonitrilo Butadieno Estireno
Al	Aluminio
ASTM	American Society for Testing and Materials
atm	Atmósferas
b	Constante de afinidad de huecos en isoterma de Langmuir
C	Concentración de permeante
°C	Grados centígrados
Ca	Calcio
Ch	Constante de saturación de huecos en isoterma de Langmuir
CIS	Comunidad de estados independientes
Cu	Cobre
ClNa <sup>+</sup>	Cloisita
cm <sup>3</sup>	Centímetros cúbicos
d	Espesor
D	Coefficiente de difusión
DSC	Calorimetría diferencial de barrido
E	Energía
EVA	Copolímero de etileno y vinilacetato
EVOH	Copolímero de etil vinil alcohol
FTIR	Espectroscopía de infrarrojos por transformada de Fourier

g	Gramos
HDPE	Polietileno de alta densidad
HR	Humedad relativa
HMWPE	Polietileno de muy alto peso molecular
Hz	Herzios
I	Intensidad de corriente
ICDD	International Center for Diffraction Data
IR	Espectroscopía infrarroja
ISO	International Organization for Standardization
J	Flujo por difusión
KW	Kilowatio
keV	Kiloelectrón-voltio
LbL	Tecnología capa a capa
LbL-inmersión	Tecnología capa a capa llevada a cabo mediante inmersión
LbL-spray	Tecnología capa a capa llevada a cabo mediante spray
LDPE	Polietileno de baja densidad
LLDPE	Polietileno lineal de baja densidad
LDPE/LLDPE	Mezcla de polietileno de baja densidad y polietileno lineal de baja densidad
70LDPE/30LLDPE	Mezcla de polietileno de baja densidad y polietileno lineal de baja densidad en proporción 70/30
LDPE15A4%	Nanocomposite de polietileno y Cloisita 15A al 4%
LDPE20A4%	Nanocomposite de polietileno y Cloisita 20A al 4%
LDPE15A6%	Nanocomposite de polietileno y Cloisita 15A al 6%
LDPE20A6%	Nanocomposite de polietileno y Cloisita 20A al 6%

## Abreviaturas y Símbolos

LDPE15A4%-C	Nanocomposite de polietileno y Cloisita 15A al 4% con compatibilizante
LDPE20A4%-C	Nanocomposite de polietileno y Cloisita 20A al 4% con compatibilizante
LDPE <sub>Corona</sub>	Polietileno sometido a tratamiento corona
m	Masa
meq	Miliequivalente
m <sup>2</sup>	Metros cuadrados
m <sub>s</sub>	Masa antes del calentamiento
M <sub>L</sub>	Pérdida de masa
m <sub>f</sub>	Masa después del calentamiento
MB	Masterbatch
MDPE	Polietileno de media densidad
Mg	Magnesio
mm	milímetros
MMT	Montmorillonita
Mn	Manganeso
M <sub>n</sub>	Peso molecular promedio en número
M <sub>w</sub>	Peso molecular promedio en peso
MPa	Megapascales
n	velocidad
Na	Sodio
O <sub>2</sub> GTR	Velocidad de transmisión al oxígeno
p	Presión parcial
P	Permeabilidad
P <sub>A</sub>	Presión atmosférica

Pa	Pascales
PA	Poliamida
PAA	Poliacrilamida
PAN	Poliacrilonitrilo
PANI	Polianilina
PDDA	Polidimetil-dialilamonio
PE	Polietileno
PET	Polietiléntereftalato
PEO	Óxido de polietileno
PMMA	Polimetacrilato de metilo
Pr	Permeación
PP	Polipropileno
PPO	Poli(óxido de fenileno)
PPS	Polisulfuro de fenileno
PS	Poliestireno
PVC	Policloruro de Vinilo
PVdC	Cloruro de polivinilideno
PVP	Polivinil pirrolidona
Q	Flujo de calor transferido
rpm	Revoluciones por minuto
s	Segundos
S	Desviación estándar
$S_B$	Coefficiente de solubilidad
Si	Silicio

T	Temperatura absoluta
T <sub>c</sub>	Temperatura de cristalización
TEM	Microscopía electrónica de transmisión
T <sub>g</sub>	Temperatura de transición vítrea
TGA	Análisis termogravimétrico
T <sub>m</sub>	Temperatura de fusión
T <sub>t</sub>	Transmitancia luminosa total
T <sub>d</sub>	Transmitancia de la luz difusa total
U	Voltaje
U <sub>0</sub>	Voltaje para el valor-zero
UHMWPE	Polietileno de ultra-alto peso molecular
ULDPE	Polietileno de ultrabaja densidad
UV	Ultravioleta
VLDPE	Polietileno de muy baja densidad
W	Watios
WVTR	Velocidad de transmisión de vapor de agua
x	Distancia en la dirección del flujo en Ley de Fick
XRD	Espectroscopía de difracción de rayos X
α	Relación longitud / ancho
Ø	Fracción de relleno en volumen
λ	Longitud de onda
θ	Ángulo de incidencia o reflexión
μm	Micras

## RESUMEN

---

El desarrollo de nanoestructuras a partir de nanoarcillas es una nueva y prometedora estrategia para mejorar las propiedades barrera al oxígeno de los polímeros. Una de las nanofases más utilizadas es la montmorillonita.

El trabajo se ha dividido en varias fases con el objetivo de evaluar y comparar diferentes métodos de incorporación de las nanoarcillas a la matriz polimérica:

En la **primera fase** se ha utilizado la **tecnología “capa a capa”** para crear films de polietileno con nanoarcillas. Estos films se han construido intercalando capas sucesivas de poliácridamida y montmorillonita (*Cloisita Na+*, no modificada orgánicamente) sobre un film de polietileno sometido a tratamiento corona, con esta tecnología se logra una disminución de la permeabilidad al oxígeno, lo cual se debe a la nanoestructura formada en el film, que provoca un camino tortuoso para la difusión de las moléculas de oxígeno. Las propiedades ópticas han sido analizadas encontrando que los valores de transparencia son superiores al 90% en todas las muestras.

Esta tecnología ha sido llevada a cabo mediante dos metodologías:

-Inicialmente se construyeron las **nanoestructuras aplicando las bicapas mediante spray**. Los resultados mostraron que tras **20 bicapas los valores de permeabilidad al oxígeno disminuyen en un 67% respecto al LDPE puro**, pero al incrementar el número de bicapas a 30 los resultados obtenidos sólo mejoran los valores de permeabilidad en un 40,22% respecto al LDPE puro. La tecnología utilizada para formar las bicapas mediante dispersión con spray de las disoluciones en la matriz polimérica, da lugar a capas muy finas, de aproximadamente 0,2 micras/bicapa. Al acumular un exceso de bicapas, y ser éstas tan finas, la estructura se desmorona.

- Posteriormente, se construyeron las nanoestructuras mediante **tecnología “capa a capa” por inmersión de la matriz polimérica en las disoluciones**. Con tan sólo **9 bicapas se lograron excelentes valores de permeabilidad, con una**



**reducción del 99,92% respecto al polietileno puro**, pasando de un film barrera al oxígeno pobre, a un film con una alta capacidad barrera al oxígeno ( $3,66 \text{ cm}^3/\text{m}^2 \cdot \text{día}$ ), **con tan sólo 48 micras de espesor total**. Ello demuestra que las bicapas formadas por inmersión, aunque de mayor espesor (aproximadamente 0,4 micras/bicapa), son más homogéneas y estables, formando una nanoestructura más eficiente, lo que permite, con un film substrato más delgado, obtener mejores resultados de permeabilidad al oxígeno.

En la **segunda fase** de la tesis **las nanoarcillas** (modificadas orgánicamente) han sido **incorporadas en el seno de la matriz de polietileno en forma de masterbatch**<sup>1</sup> mediante mezclador con extrusora de doble husillo y posterior obtención de films con extrusora de soplado.

- En primer lugar, se probaron dos tipos de nanoarcillas comerciales modificadas orgánicamente (*Cloisita 15A* y *Cloisita 20A*) no obteniendo con ninguna de las dos, mejora apreciable sobre las propiedades del polietileno, lo cual se ha atribuido a la formación de estructuras agregadas y a la baja adhesión entre el polietileno y la nanoarcilla, permitiendo así la difusión del oxígeno.

- Ante los resultados obtenidos, se incorporó a los masterbatches un compatibilizante polietileno-nanoarcilla. Como consecuencia, los mejores resultados mostraron una reducción en la permeabilidad al oxígeno de 22,90% con una concentración de nanoarcilla Cloisita 15A del 4%. Al incorporar el compatibilizante se consigue una mejor homogeneización y dispersión de las nanoarcillas, dando lugar a mejores resultados.

Finalmente, cabe destacar que **los mejores resultados han sido obtenidos con la tecnología “capa a capa” mediante inmersión**, lo que se atribuye al gran control en la formación de las nanoestructuras, obtenido por la precisión en la orientación de las nanopartículas y sobre la morfología de la matriz polimérica, lo cual no se puede alcanzar con las tecnologías convencionales de extrusión, las

---

<sup>1</sup> Masterbatch: grana de plástico que contiene una alta concentración de aditivos, la cual mezclada con el polímero base durante el proceso de transformación le confiere propiedades específicas.

cuales ofrecen sólo un control parcial sobre la morfología del relleno disperso en la matriz polimérica.

## ABSTRACT

---

The development of nanostructures from nanoclays is a new and promising strategy to improve oxygen barrier properties of polymers. One of the nanoscale size fillers more used is montmorillonite.

This research work has been split into several phases in order to evaluate and compare different methods of nanoclays incorporation into polymer:

In the **first phase, “layer by layer” technology** has been used to create polyethylene nanoclays films. These films have been constructed inserting successive layers of polyacrylamide and montmorillonite (*Cloisite Na+*, non-organic modification) grown on a LDPE film substrate submitted to corona treatment. Using this technology oxygen permeability is decreased, as consequence of a brick wall nanostructure present within the film that produces a tortuous path for diffusing oxygen molecules. Optical properties have been analyzed and transparency greater than 90% has been showed in all samples.

This technology has been carried out through two methodologies:

- Firstly, **nanostructures were built by spray**. Results showed that **after 20 bilayers the oxygen permeability is decreased around 67% below the pure LDPE**, but increasing to 30 bilayers results only decreased a 40,22% below the pure LDPE. Spray technology used to build these bilayers generate very thin ones, only about of 0,2 micron. When an excess of bilayers are accumulated, and also due to their thickness, the nanobrick structure is collapsed.

- After that, **nanostructures were built by immersion** of polymer film into solutions. Excellent **oxygen permeability** results were reached with only **9 bilayers**, with a **reduction of 99,92% below pure polyethylene**, changing from a poor oxygen barrier film to a high oxygen barrier one ( $3,66 \text{ cm}^3/\text{m}^2 \cdot \text{day}$ ), with a **total thickness of 48 microns**. This fact show that bilayers built by immersion, although having a high thickness (around 0,4 microns/bilayer), are

more homogeneous and uniform, making a more efficient structure, which allow, with a thinner substrate film, to reach better oxygen permeability results.

In the **second phase** of this doctoral thesis, **nanoclays (organically modified)** have been **incorporated to the polyethylene matrix as masterbatch**<sup>2</sup> mixing the components in a twin screw extruder, and after obtaining the films using a blown film extruder.

- Firstly, two types of commercial organically modified nanoclays (*Cloisite 15A* y *Cloisite 20A*) were tested, and no substantial improvements were obtained in the polyethylene properties. This fact is attributed to the aggregate structures formed and a low adhesion between polyethylene and nanoclay, allowing the oxygen diffusion through the film.

- After these obtained results, a polyethylene-nanoclay compatibilizer was aggregated to masterbatches. Consequently, the best results showed an oxygen permeability reduction of 22,90% with 4% concentration of nanoclay Cloisite 15A. Therefore, compatibilizer incorporation gives a better homogenization and dispersion of nanoclays, giving rise to better results.

Finally, it is emphasized **that the best results have been reached using “layer by layer” technology by immersion**, which is attributed to the high control over nanostructures formation, obtained by an excellent accurate on nanoparticles orientation and polymer matrix morphology, these cannot be reached by conventional extrusion technologies, which only offer a partial control over filling morphology scattered in polymer matrix.

---

<sup>2</sup> Masterbatch: is a concentrated mixture of additives, mixed with polymer during the plastics manufacturing process allows imparting specifically properties.

## 1. INTRODUCCIÓN Y ANTECEDENTES

---

### 1.1. INTERÉS DEL TRABAJO

---

La tesis propuesta sigue la línea de investigación en nanocomposites poliméricos iniciada en el año 2006 por el Centro Tecnológico del Calzado y Plástico de la Región de Murcia.

La introducción de nanoarcillas se presenta como una interesante ruta para mejorar las propiedades barrera del polietileno, que por sí sólo presenta el gran inconveniente de una alta permeabilidad al oxígeno. Mediante la incorporación de una baja concentración de las mismas se pueden obtener excelentes propiedades que permitan optimizar la utilización del polietileno en sus aplicaciones industriales.

Hasta ahora, las investigaciones sobre nanocomposites se han basado en partir de matrices poliméricas con medias o buenas propiedades barrera al oxígeno (como polietiléntereftalato, o poliamida) consiguiendo obtener films con excelentes propiedades [1]. Pero **hasta ahora no se conoce el desarrollo de films con propiedades barrera al oxígeno partiendo de matrices poliméricas de barrera pobre, como el polietileno, que son los más utilizados en la industria debido a su bajo coste y buena procesabilidad.**

Atendiendo a todo lo anterior, **resulta de gran interés el desarrollo de films barrera al oxígeno partiendo de polímeros utilizados comúnmente en la industria del plástico (económicos, procesables, y accesibles).**

## 1.2. PRESENTACIÓN DEL CENTRO TECNOLÓGICO DEL CALZADO Y PLÁSTICO DE LA REGIÓN DE MURCIA (CETEC)

---

El Centro Tecnológico del Calzado y del Plástico de la Región de Murcia (CETEC) es un **centro privado de investigación** que dirige su actividad a la promoción y desarrollo de proyectos y servicios de I+D+i en empresas pertenecientes a los sectores de Calzado y Plástico.

Las principales líneas de investigación y desarrollo actuales son:

- Desarrollo de nanocomposites con muy altas propiedades mecánicas y propiedades ópticas selectivas para la fabricación de films de invernadero de larga duración.
- Compatibilización avanzada de reciclados de polietileno contaminados para la elaboración de tuberías de microirrigación.
- Sustitución de componentes metálicos por componentes termoplásticos en sistemas de riego.
- Desarrollo de material de suela a partir de un termoplástico de poliolefinas y triturado de caucho.
- Desvulcanización de caucho procedente de neumáticos usados para su aplicación como materia prima.
- Desarrollo de composites ecológicos.
- Mejora de la estabilidad térmica del poliuretano mediante la incorporación de nanoaditivos.
- **Films alimentarios con altas propiedades barrera y adecuadas propiedades ópticas mediante nanoaditivos, línea en la que se encuadra el desarrollo de esta tesis.**

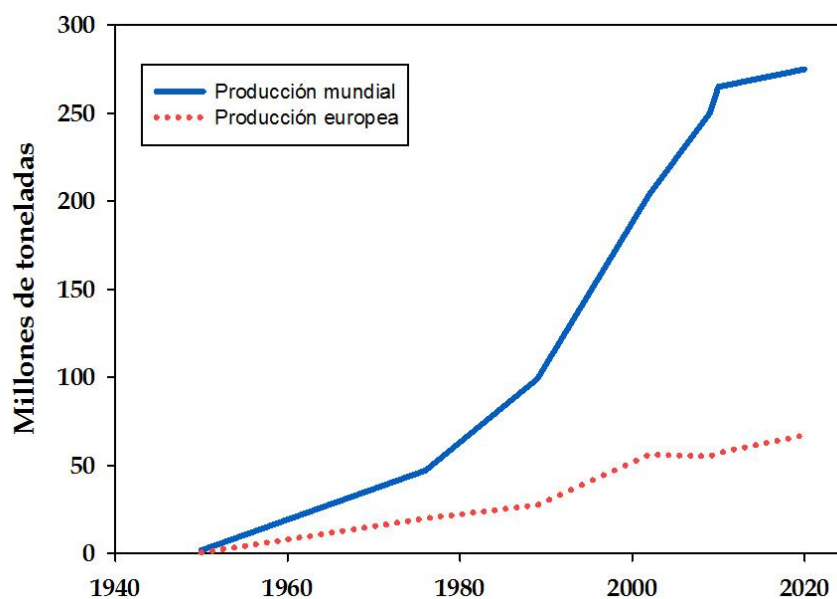
### 1.3. LA INDUSTRIA DEL PLÁSTICO

Los plásticos se han convertido en parte esencial de nuestra vida moderna. En la segunda mitad del siglo XX los plásticos se convirtieron en uno de los materiales universalmente utilizados con múltiples propósitos, influyendo de manera directa en la economía mundial.

#### 1.3.1. EVOLUCIÓN

La industria del plástico ha experimentado una gran expansión desde el año 1950 hasta la actualidad, Figura 1.

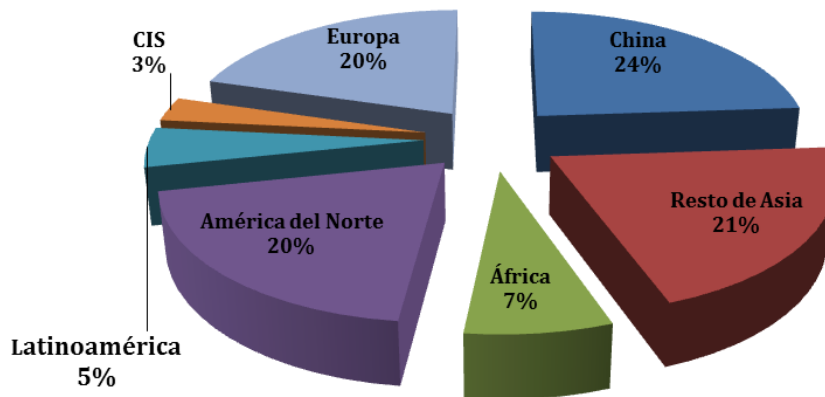
Su crecimiento ha sido continuo durante más de 50 años. De 2009 a 2011, la producción mundial de plásticos aumentó en 15 millones de toneladas (6%), desde 250 hasta 265 millones, lo que confirmó la tendencia a largo plazo del crecimiento de la fabricación de plásticos, casi un 5% anual durante las dos últimas décadas. A partir del 2012 el crecimiento fue más modesto comparado con los años anteriores, debido un decrecimiento del 3% en Europa provocado por la crisis económica, además de la competencia de una industria que está en constante crecimiento e inclinada hacia los países asiáticos, especialmente China.



**Figura 1:** Producción mundial de plásticos de 1950 a 2013.

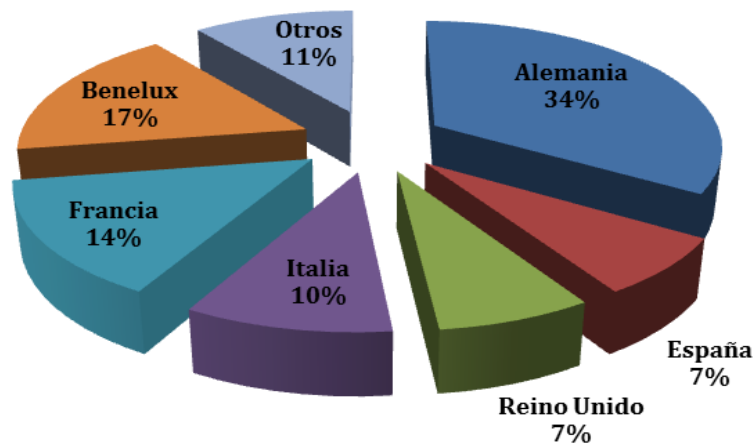
### 1.3.2. LA INDUSTRIA DEL PLÁSTICO EN LA UNIÓN EUROPEA

Actualmente, la Unión Europea se encuentra en la tercera posición en cuanto a la producción mundial de plásticos con valores de 20.4%. Liderando la producción mundial se encuentra China con un 23.9%, seguida del resto de Asia, incluyendo a Japón, con 20.7 %, Figura 2.



**Figura 2:** Producción mundial de plásticos en 2014<sup>3</sup>.

En Europa, la mayor producción de plásticos se encuentra en Alemania, seguida de Benelux (la unión aduanera y económica de Bélgica, Países Bajos y Luxemburgo), y Francia, Figura 3.



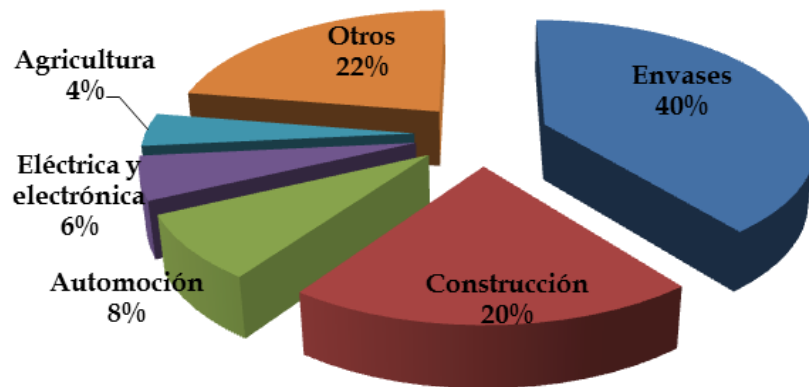
**Figura 3:** Producción europea de plásticos.

<sup>3</sup> CIS: Comunidad de estados independientes (Armenia, Azerbaijan, Bielorusia, Georgia, Kazakhstan, Kyrgyzstan, Moldavia, Rusia, Tajikistan, Ucrania, y Uzbekistan).



### 1.3.3. SECTORES DE APLICACIÓN

La mayor demanda de plástico proviene del sector de envasado y embalaje representando 39.4 % de la demanda total, seguido por el sector construcción con un 20.3%, automoción 8.2%, eléctrica y electrónica 5.5%, agricultura 4.2% y otros 22.4% (deporte, ocio, seguridad, salud, industria mecánica, electrónica e industria del mueble), [2] Figura 4.



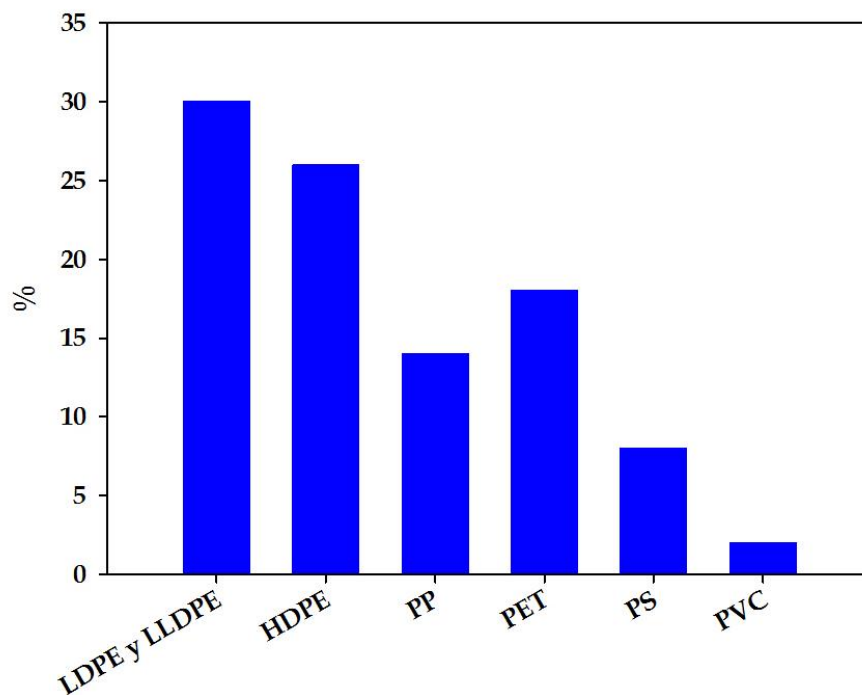
**Figura 4:** Principales sectores de aplicación de plásticos.

#### 1.4. PRINCIPALES POLÍMEROS UTILIZADOS EN LA INDUSTRIA DEL ENVASADO Y EMBALAJE

---

Los plásticos han experimentado un gran crecimiento en la industria del envasado y embalaje. Actualmente predominan en el mercado frente a sus principales competidores: el vidrio, papel y metal, debido a que son menos costosos de fabricar y más ligeros, reduciendo costes en el transporte.

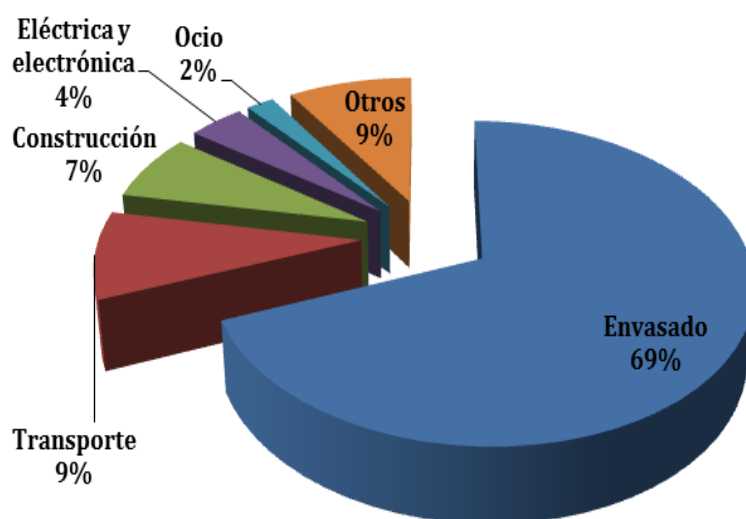
Como ya se ha expuesto, los plásticos más utilizados en este sector industrial son: polietileno de baja densidad (LDPE), polietileno lineal de baja densidad (LLDPE), polietileno de alta densidad (HDPE), polietiléntereftalato (PET), polipropileno (PP), poliestireno (PS) y policloruro de vinilo (PVC) [3]. En la Figura 5 siguiente, se exponen los porcentajes de uso de cada uno de ellos.



**Figura 5:** Principales plásticos en la industria del envasado y embalaje.

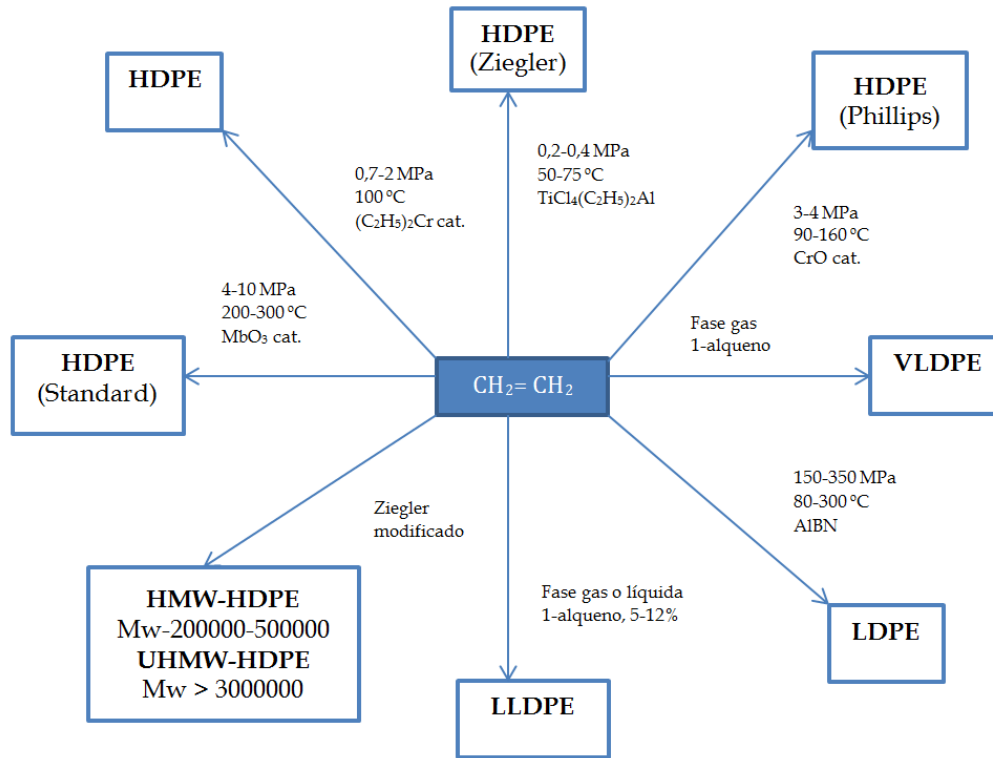
### 1.4.1. POLIETILENO

El polietileno (PE), cuyo monómero es el etileno ( $\text{CH}_2=\text{CH}_2$ ), con fórmula  $(-\text{CH}_2-\text{CH}_2)_n$ , fue descubierto en 1933 por Reginald Gibson y Eric Fawcett [4], comenzó a producirse a escala comercial en 1939, siendo en la actualidad junto con el polipropileno (PP) uno de los materiales plásticos con mayor aplicación industrial, especialmente en la industria del envasado, ya que posee excelentes propiedades: es un buen aislante eléctrico, fácil de procesar, tiene excelente resistencia química, alta flexibilidad y en películas delgadas presenta transparencia. Además, puede utilizarse como alternativa a otros materiales convencionales como papel, metal o vidrio. En la Figura 6, se exponen porcentualmente las aplicaciones más relevantes del polietileno.



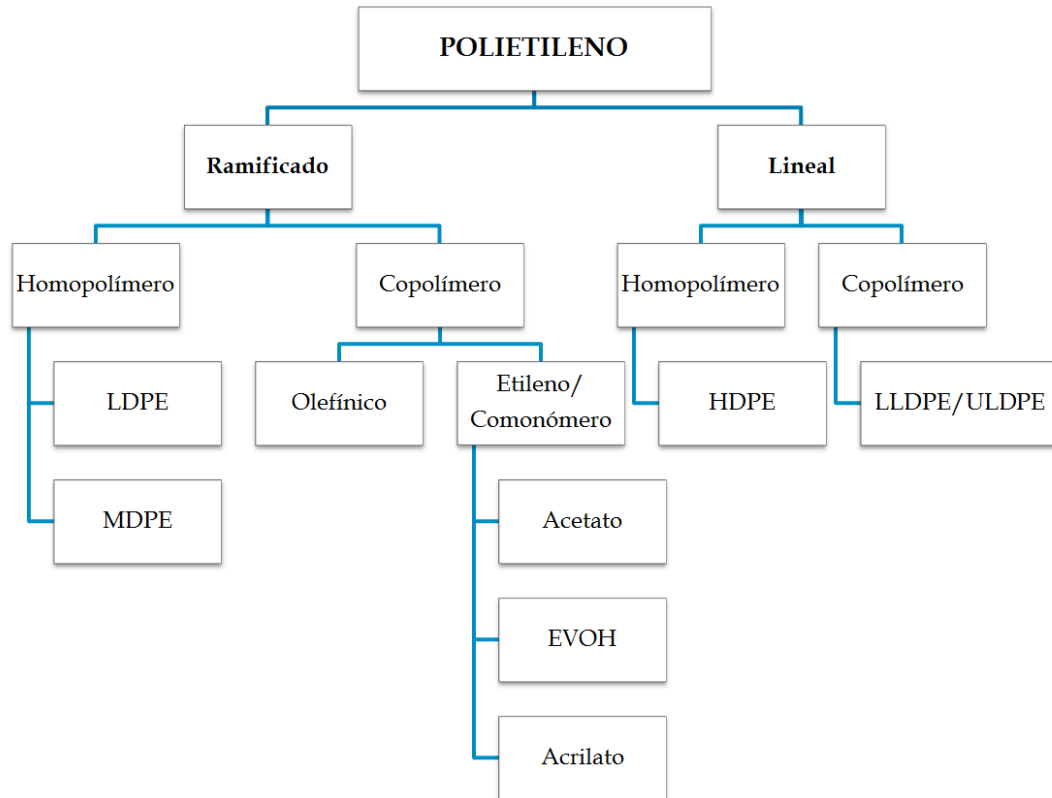
**Figura 6:** Principales aplicaciones del polietileno.

Existen diversos procesos industriales para su obtención, en presencia de catalizadores, según las propiedades a obtener en el producto final, dando lugar a varios tipos de polietileno. En la Figura 7 se muestran diferentes rutas de producción de PE comercial [4].



**Figura 7:** Procesos de producción de PE a escala industrial.

Dependiendo de las condiciones de polimerización se obtienen polietilenos con diferentes ramificaciones, es decir, con diferente densidad y cristalinidad. Debido a ello, los diferentes tipos de polietileno, generalmente se clasifican según su densidad. En la Figura 8, se muestra una clasificación de los polietilenos, además de los principales homopolímeros (formados por la polimerización de etileno como monómero), también se muestran algunos de los copolímeros (formados por la copolimerización de distintas unidades monómeras) más importantes.



**Figura 8:** Clasificación de los diferentes tipos de polietileno.

La estructura física del polietileno varía fundamentalmente en función de su cristalinidad. En general, un polietileno posee una estructura parcialmente cristalina y varía gradualmente hasta el estado completamente fundido al aumentar la temperatura. Según el grado de ramificación de la cadena, los polietilenos serán más o menos cristalinos [5].

A continuación se realiza una descripción de los principales tipos de polietileno:

Polietileno de baja densidad (LDPE):

También se conoce como polietileno ramificado, ya que algunos carbonos están unidos a ramificaciones de polietileno de cadenas largas y cortas, por lo que presenta una estructura poco compacta, lo que le hace que posea menor densidad y cristalinidad que los polietilenos poco ramificados.

Es un material ligero y moldeable, con excelentes propiedades eléctricas. Es mecanizable y soldable. Además posee un buen índice de fluidez y gran resistencia química. Es flexible y transparente en films.

Las desventajas son: su baja resistencia (fuerza estructural), rigidez y elevada permeabilidad a los gases (sobre todo al CO<sub>2</sub>).

La longitud de las cadenas ramificadas que posee produce un polímero más amorfo y con menor punto de fusión que el LLDPE. Y además también posee menores resistencias físicas (fuerza de tracción, elongación y resistencia al desgarro).

Sus principales aplicaciones son, la producción de bolsas y de films para envasado.

### Polietileno de alta densidad (HDPE):

El HDPE no posee ramificaciones, o posee algunas muy cortas, lo que hace que las cadenas se puedan aproximar mejor, obteniéndose una mayor compactación y, por tanto, mayor densidad. Debido a ello posee baja elongación a rotura y alta resistencia mecánica.

Es un material, translúcido, fácil de procesar, poco costoso, y con gran resistencia química.

Es uno de los materiales plásticos con mayor resistencia al impacto y menor absorción a la humedad.

También es parcialmente amorfo y parcialmente cristalino, dependiendo el grado de cristalinidad, del peso molecular, de la cantidad de monómero presente, y del tratamiento térmico aplicado.

La menor densidad del LDPE respecto al HDPE se debe a que las moléculas de LDPE poseen muchas cadenas ramificadas más largas fuera de la cadena principal. Esto hace también que el LDPE sea más flexible, ya que en el HDPE

las cadenas están más empaquetadas, siendo así un polímero más rígido, aunque aún flexible.

El HDPE es menos transparente que el LDPE y posee mejores propiedades barrera al vapor de agua. Sin embargo, las propiedades barrera al oxígeno y al dióxido de carbono son aún bajas.

El HDPE es más costoso por unidad de masa y más difícil de procesar que los de baja densidad debido a su mayor viscosidad.

Sus principales aplicaciones son, producción de botellas, envases y tuberías.

### Polietileno de media densidad (MDPE):

Resulta ser una mezcla de LDPE y HDPE, por lo que presenta propiedades intermedias entre ambos materiales.

Posee buena resistencia al impacto y tiene mejor resistencia a la rotura que el HDPE, pero menor dureza y rigidez.

Se utiliza fundamentalmente en tuberías para gases, sacos de plástico y films para envasado y embalaje.

### Polietileno lineal de baja densidad (LLDPE):

LLDPE tiene cadenas ramificadas, pero más cortas que el LDPE, lo que mejora la fuerza, dureza y resistencia al desgarro. A diferencia del LDPE y HDPE que son homopolímeros formados de la polimerización de etileno, el LLDPE es un copolímero de etileno y otro comonomero de olefina (buteno, hexeno, octeno). Se suele utilizar mezclado con el LDPE en la obtención de films.

#### 1.4.1.1. FILMS DE POLIETILENO




---

El polietileno de baja densidad y el polietileno lineal de baja densidad son los films más usados en la industria del envasado.

El LDPE es obtenido a elevada presión y temperatura por lo que presenta cadenas bastante ramificadas, largas y cortas. El LLDPE se obtiene a temperaturas similares al de alta densidad, resultando cadenas ramificadas de menor longitud. Ambos son materiales flexibles.

En la Tabla 1, se muestran las propiedades de los principales films de polietileno [4],[5],[6],[7],[9],[10].

**Tabla 1:** Principales propiedades de los films de PE.

	LDPE	LLDPE	HDPE
<b>Estructura molecular</b>			
<b>Grado de ramificación</b>	Alto, ramificaciones de cadenas largas y cortas.	Medio, ramificaciones de cadenas cortas.	Bajo
<b>Temperatura de fusión (°C)</b>	105-115	122-124	128-138
<b>Densidad (g/cm<sup>3</sup>)</b>	0,915-0,940	0,915-0,935	0,940-0,970
<b>Esfuerzo de rotura (MPa)</b>	8-31	20-45	17-45
<b>Alargamiento (%)</b>	100-965	350-850	10-1200
<b>WVTR* a 37.8°C y 90% HR (g · μm/m<sup>2</sup> · atm · día)</b>	375-500	-	125
<b>Permeación al O<sub>2</sub> a 25°C (10<sup>3</sup> · cm<sup>3</sup> · μm/m<sup>2</sup> · atm · día)</b>	160-210	-	40-73
<b>* WVTR velocidad de transmisión de vapor de agua. HR humedad relativa</b>			



## 1.5. PROPIEDADES FUNDAMENTALES DE LOS POLÍMEROS PARA SU APLICACIÓN EN LA INDUSTRIA DEL ENVASADO Y EMBALAJE

---

### 1.5.1. PROPIEDADES BARRERA

---

El transporte de gases o vapores a través de envases, o films alimentarios, puede influir bastante en la calidad del alimento.

El paso de oxígeno puede provocar la oxidación de lípidos (especialmente en carnes, huevos, quesos y en comidas cocinadas), lo que provoca pérdida de sabores, color y disminución del valor nutricional.

El vapor de agua infiltrado provocaría que el alimento ganara humedad favoreciendo el crecimiento microbiano, mientras que el vapor de agua que escapara del envase produciría pérdidas de la humedad necesaria.

Por otro lado y en ocasiones, el transporte de gases y vapores a través del envase, o film, es deseable. Es el caso de productos que necesitan mantener una óptima composición de gas para su adecuada conservación, por ejemplo en el café tostado, la salida de gases al exterior del envase es necesaria para prevenir un exceso de CO<sub>2</sub> que emite aún después del envasado.

El término “barrera” se refiere a la oposición que ofrece un material para oponerse a los mecanismos que provocan el intercambio de gases y vapores a través del sistema alimento-envase-entorno, y por ello es una propiedad bastante importante en el envasado de alimentos. Por tanto, un polímero de “alta barrera” se referirá a valores de permeabilidad bajos, o muy bajos. Generalmente, los polímeros poseen un elevado volumen libre y un pobre empaquetamiento molecular, lo que favorece el paso de gases y vapores a su través. Para obtener una baja permeabilidad es necesario que la fracción de volumen libre sea lo menor posible y su densidad de energía cohesiva muy alta. Así, sus cadenas permanecerán fuertemente unidas e impedirán el paso de sustancias a su través. En la Tabla 2, se muestran los valores de permeabilidad de los polímeros más frecuentes en la industria del envasado.

Tabla 2: Permeabilidad de los principales polímeros comerciales, [11].

Polímero	Transmisión de vapor de agua, (38°C/90% HR). (g/m <sup>2</sup> · día)	Permeabilidad a los gases, (films 25 micras a 25°C). (cm <sup>3</sup> /m <sup>2</sup> · atm · día)	
		O <sub>2</sub>	CO <sub>2</sub>
LDPE	18	7800	42000
HDPE	7-10	2600	7600
Nylon 6	84-3100	40	150-190
Nylon 6,6	45-90	78	140
Nylon 11	5-13	500	2000
Poliéster orientado	25-30	50-130	180-390
Poliéster orientado recubierto de PVdC	1-2	9-15	20-30
PET	40-50	90-100	-
EVOH	16-18	3-5	-
PVC rígido	30-40	150-350	450-1000
PVC plastificado	15-40	500-30000	1500-4600
Polipropileno fundido	10-12	3700	10000
Polipropileno orientado	6-7	2000	8000
Polibutileno	8-10	5000	-
Etileno-Acetato de vinilo	40-60	12500	50000

La norma ASTM D3985 [12] realiza la siguiente clasificación de los materiales de envasado de alimentos según su capacidad barrera al oxígeno, Tabla 3.

**Tabla 3:** Clasificación de materiales barrera al oxígeno.

Capacidad barrera	Permeabilidad (cm <sup>3</sup> /m <sup>2</sup> · día)	Materiales
Muy alta	< 1	Vidrio
Alta	1 - 5	Papel aluminio Sándwich PVdC/adhesivo/poliamida Sándwich poliolefina/adhesivo/EVOH/adhesivo /poliolefina
Media	6 - 100	PVC PET PA
Baja	> 100	PE PP

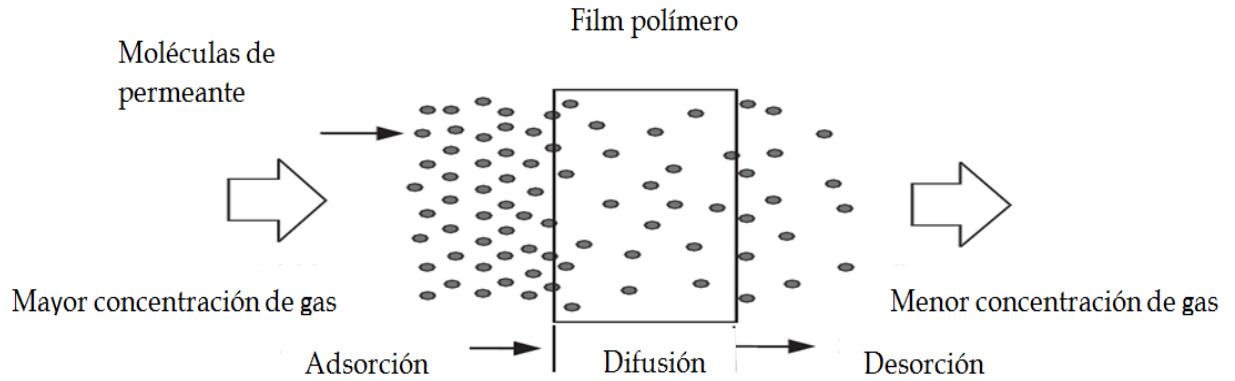
Existen dos **mecanismos a través de los cuales gases y vapores pasan a través del envase, o el film**: permeación (que es el intercambio de gases y vapores a través del material constituyente del film, o del envase) e infiltración (que es el intercambio de gases y vapores a través de pequeños poros que, por defectos, pueda tener el material).

#### Mecanismo de permeación:

La permeación de una sustancia a través de una matriz polimérica es conducida por un gradiente de concentraciones en la dirección de mayor a menor concentración.

El mecanismo comprende tres pasos, Figura 9:

1. Adsorción del permeante sobre el lado de mayor concentración de la superficie del film, o envase.
2. Difusión del permeante a través de la matriz.
3. Desorción desde el lado de menor concentración de la superficie del film, o del envase.



**Figura 9:** Mecanismo de permeación a través de un film.

En la **difusión** las moléculas se mueven desde la región de mayor concentración a la de menor concentración, según la Primera Ley de Fick:

$$J = -D \cdot (dC/dx) \quad \text{(Ecuación 1)}$$

Dónde:

$J$  = flujo por difusión ( $\text{mol}/\text{cm}^2 \cdot \text{s}$ )

$D$  = coeficiente de difusión ( $\text{cm}^2/\text{s}$ )

$C$  = concentración de permeante ( $\text{mol}/\text{cm}^3$ )

$x$  = distancia en la dirección del flujo (cm)

Cuando en un sistema termodinámico multicomponente hay un gradiente de concentraciones, se origina un flujo irreversible de materia, desde las altas concentraciones a las bajas. A este flujo se le llama difusión. La difusión tiende a devolver al sistema a su estado de equilibrio, de concentración constante. La ley de Fick indica que el flujo difusivo que atraviesa una superficie es directamente proporcional al gradiente de concentración, siendo el coeficiente de proporcionalidad el coeficiente de difusión.

El signo menos de la ecuación indica que el sentido del flujo es hacia la zona de menor concentración [3], [7].

La **adsorción y la desorción** dependen de las fuerzas de interacción entre el permeante y el polímero.

La capacidad de adsorción/desorción de un permeante en un polímero, puede expresarse matemáticamente a través de leyes de equilibrio. En sistemas en los que el polímero está rodeado de una fase gaseosa, este equilibrio puede describirse en su forma más simple por el coeficiente de solubilidad ( $S_B$ ) definido por la ley de Henry:

$$C = p \cdot S_B \quad \text{(Ecuación 2)}$$

Dónde:

$C$  = concentración de equilibrio entre el permeante y el polímero

$p$  = presión parcial del permeante en la fase fluida

$S_B$  = coeficiente de solubilidad

En el caso de polímeros, sin embargo, esta ley sólo se cumple para bajas presiones de permeante, es decir, en el intervalo en el que el coeficiente de solubilidad es independiente de la concentración, o de la presión parcial.

En los casos en los que no se cumpla la ley de Henry, las isothermas de adsorción pueden describirse con otras expresiones, la más usada es la isoterma de Langmuir:

$$C = (C_h \cdot b \cdot p) / [1 + (b \cdot p)] \quad \text{(Ecuación 3)}$$

Dónde:

$p$  = presión parcial

$C_h$  = constante de saturación

$b$  = constante de afinidad

En este modelo la solubilidad va aumentando a medida que aumenta la presión parcial, hasta que todos los sitios disponibles están ocupados por el permeante, y el material deja de absorber alcanzándose la saturación [13].

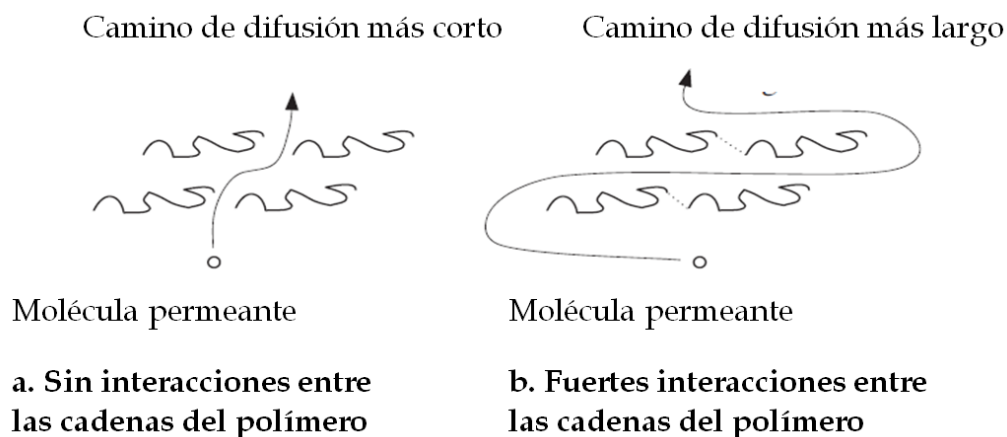
### 1.5.1.1. FACTORES QUE AFECTAN A LA PERMEACIÓN

#### a. Naturaleza del polímero:

Normalmente los polímeros usados como barrera disminuyen su permeabilidad aumentando su polaridad, ya que al aumentar ésta se incrementa la energía cohesiva entre las cadenas del polímero y, en consecuencia, disminuye su permeabilidad. Grupos funcionales como OH<sup>-</sup>, Cl<sup>-</sup> y CN<sup>-</sup>, disminuyen las permeabilidades al O<sub>2</sub> y al CO<sub>2</sub> debido a las fuertes interacciones que se crean en las cadenas poliméricas.

La fuerza de las interacciones entre los enlaces, lógicamente influye en el camino que sigue el permeante a través de la matriz:

- Cuando no hay, o hay una muy débil interacción entre las cadenas del polímero, como es el caso del polietileno, el permeante se difunde siguiendo el camino más corto.
- Cuando existen fuertes interacciones moleculares entre las cadenas del polímero, como es el caso del etilvinilalcohol (EVOH), éstas bloquean el paso del permeante, lo que le hace tomar un camino más largo, Figura 10. Este aumento en la longitud del camino disminuye la permeabilidad.



**Figura 10:** Efectos de las interacciones en los caminos de difusión.

La permeabilidad también disminuye al aumentar la cristalinidad y la orientación molecular en la matriz polimérica, ya que ambas situaciones son obstáculos para el paso del permeante.

**b. Naturaleza del permeante:**

La permeabilidad también depende del tamaño de las moléculas del permeante y de su afinidad química con la matriz polimérica.

Las moléculas de mayor tamaño generalmente poseen menor difusividad, pero mayor solubilidad que las más pequeñas.

En la Tabla 2, puede observarse que los valores de permeabilidad al CO<sub>2</sub>, son normalmente entre 3 y 7 veces más altos que los de permeabilidad al O<sub>2</sub>. Ello se explica porque la permeabilidad es el producto del coeficiente de difusión por el coeficiente de solubilidad:

$$P = D \cdot S_B \quad \text{(Ecuación 4)}$$

Dónde:

P= permeabilidad (cm<sup>3</sup>/ cm<sup>2</sup> · Pa · s)

D= coeficiente de difusión (cm<sup>2</sup>/s), volumen de oxígeno que pasa a través de 1 cm de material en 1 segundo.

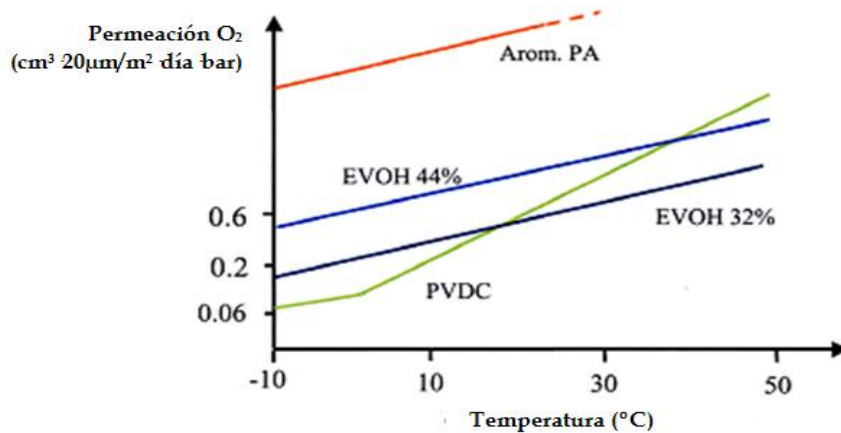
S<sub>B</sub> = coeficiente de solubilidad (cm<sup>3</sup>/cm<sup>3</sup> · Pa), volumen de oxígeno que a una presión parcial dada se disuelve en 1 cm<sup>3</sup> de material.

Aunque la difusión del CO<sub>2</sub> es mucho más lenta que la del O<sub>2</sub>, su solubilidad es mucho mayor, lo cual determina que los valores de permeabilidad al CO<sub>2</sub> sean más altos.

### c. Condiciones ambientales:

Los factores ambientales más importantes son la temperatura y la humedad relativa.

Al aumentar la temperatura la permeabilidad a los gases también suele aumentar. A continuación se puede observar la evolución de la permeabilidad al oxígeno de diferentes materiales barrera frente a la temperatura, Figura 11 [11].



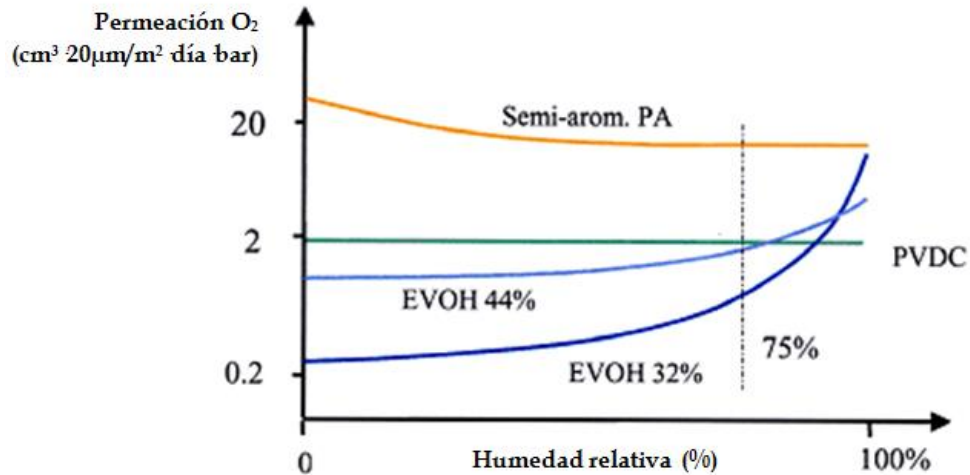
**Figura 11:** Permeabilidad al oxígeno en función de la temperatura.

La **humedad** actúa de distinta forma en diferentes tipos de polímeros:

- Es absorbida en polivinilalcohol (PVOH), etilvinilalcohol (EVOH) y Nylon 6,6. Cuando el agua es absorbida en el polímero e interacciona con los grupos polares deshace la estructura del polímero, aumentando su permeabilidad.
- Es poco absorbida en polímeros no polares como PP y algunos tipos de polímeros polares, como cloruro de polivinilideno (PVdC) y poliacrilonitrilo (PAN) [3].

En la siguiente gráfica se representa la variación de la permeabilidad al oxígeno con la humedad en diferentes materiales barrera, Figura 12 [11].





**Figura 12:** Permeabilidad al oxígeno en función de la humedad.

### 1.5.2. PROPIEDADES TÉRMICAS

Es importante conocer las propiedades térmicas de los polímeros para poder predecir su comportamiento a determinadas temperaturas. Lo cual es indispensable en el proceso de fabricación, así como una vez producido el envase, o film, durante sus condiciones de almacenamiento y uso.

Los parámetros más importantes que describen el comportamiento térmico de un polímero son:

1. Temperaturas de fusión ( $T_m$ ) y cristalización ( $T_c$ ): indican la temperatura a la que funden o cristalizan la mayor parte de los cristales del polímero. No se observarán en polímeros con estructura totalmente amorfa y van asociadas a polímeros semicristalinos.

En moléculas pequeñas, la temperatura de fusión se caracteriza por un pico endotérmico (energía absorbida para la fusión) y estrecho. En cambio, en los polímeros (debido a la distribución de tamaños y al grado de imperfección de los cristales) la temperatura de fusión se caracteriza por una curva endotérmica más ancha (más anchura cuanto más heterogénea es su morfología cristalina), siendo el punto de fusión el

máximo pico (temperatura a la que funden la mayoría de los cristales), que dependerá de la historia térmica de la muestra, la velocidad de calentamiento y el espesor del film. El valor de esta temperatura es utilizado para la determinación de tipos de plásticos, ya que es una característica de cada material.

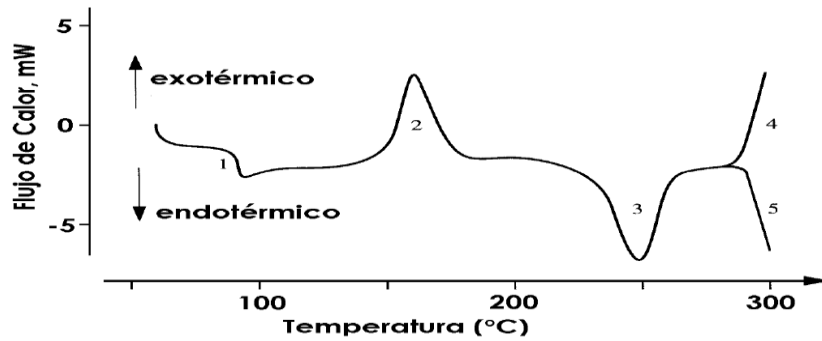
2. Entalpías de fusión y cristalización: ambas se obtienen a partir del área bajo la curva de fusión y cristalización, respectivamente.

La entalpía de fusión (calor requerido para fundir un material a presión constante) permite conocer la fracción de masa cristalina en el polímero que funde durante un barrido de calentamiento, y la entalpía de cristalización (calor liberado para cristalizar un material a presión constante) se cuantifica en un período de enfriamiento.

3. Temperatura de transición vítrea ( $T_g$ ): es la temperatura a la que tiene lugar dicha transición, es decir, el cambio reversible en un polímero amorfo, o parcialmente cristalino, desde un estado gomoso y flexible hasta un estado rígido y quebradizo.

La transición vítrea sólo se manifiesta en la parte amorfa de los polímeros, es decir, en aquella en la que sus cadenas no tienen un ordenamiento cristalino, sino que están distribuidas al azar. Incluso los polímeros que llamamos cristalinos tienen alguna porción amorfa. Así se explica, porque una misma muestra de polímero puede tener temperatura de transición vítrea y temperatura de fusión; la porción amorfa experimentará la transición vítrea y la cristalina la fusión [14], [15].

La técnica de calorimetría diferencial de barrido, DSC, proporciona información sobre efectos térmicos tales como temperaturas de transición vítrea (1), cristalizaciones (2), fusiones (3), reacciones de oxidación (4) o degradaciones de material (5), Figura 13.



**Figura 13:** Transiciones en polímeros termoplásticos semicristalinos.

### 1.5.3. PROPIEDADES ÓPTICAS

Las propiedades ópticas más interesantes de los plásticos, Figura 14, desde el punto de vista de sus aplicaciones comerciales, son las relacionadas con su capacidad de transmitir luz y disponer de brillo. Los principales fenómenos que acompañan a estas propiedades son:

- Transmisión de luz.
- Reflexión de luz.
- Absorción de luz.

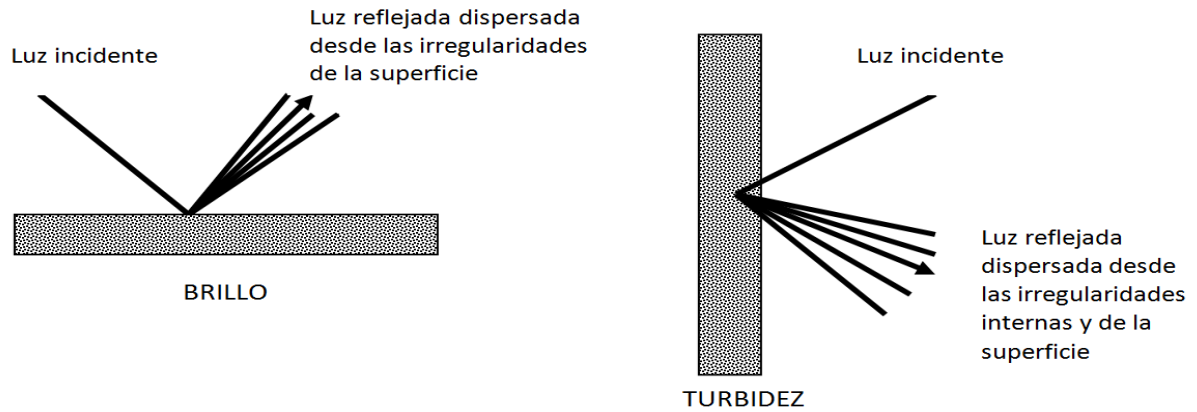
#### 1.5.3.1. BRILLO

Es la reflexión de la luz desde la superficie, Figura 14. Un alto brillo requiere una superficie lisa. Durante el procesado de los films suelen producirse imperfecciones, que producirán una disminución de esta propiedad.

#### 1.5.3.2. TURBIDEZ

La turbidez es la dispersión interna de la luz, Figura 14, la cual dificulta ver claramente un objeto a través de un film, como resultado de la interferencia de la luz dispersa al azar con la luz directa al objeto.

La cristalinidad, los defectos ópticos, contaminantes, aditivos y pigmentos dispersos, son estructuras que incrementan la turbidez [7].



**Figura 14:** Brillo y turbidez.

---

#### 1.5.4. PROPIEDADES SUPERFICIALES: ENERGÍA SUPERFICIAL

---

Generalmente, los plásticos tienen superficies químicamente inertes, no porosas y con bajas tensiones superficiales, lo que les hace poco receptivos a enlazarse con otras sustancias, hacer impresiones en los mismos, así como utilizar adhesivos y recubrimientos.

##### 1.5.4.1. TRATAMIENTOS SUPERFICIALES

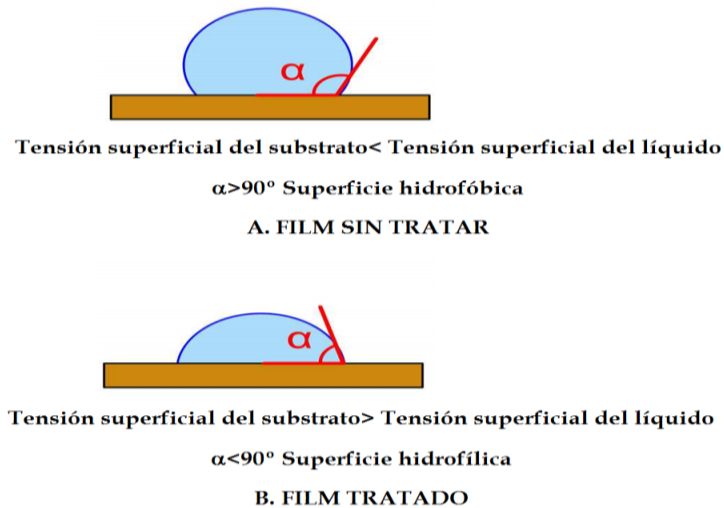
---

Los tratamientos superficiales pueden mejorar la capacidad de enlazarse de todos los materiales plásticos y algunos no plásticos.

El objetivo del tratamiento de la superficie del material es mejorar la humectabilidad y, por tanto, la capacidad para enlazarse con disolventes, adhesivos o recubrimientos.

Para que la superficie del material sea empapada por un líquido, la energía superficial del plástico debe ser mucho mayor que la tensión superficial del líquido (idealmente la energía superficial del plástico debe ser mayor entre 7 y 10 dinas/cm, que la tensión superficial del líquido o disolvente).

En las siguientes imágenes de la Figura 15, se puede observar la diferencia en la humectabilidad de un film tratado y otro sin tratar [16].



**Figura 15:** Gota en la superficie de A. film no tratado y B. film tratado.

Dentro de la gran variedad de plásticos, el polietileno y el polipropileno son los que poseen menor energía superficial y, por tanto, los más sometidos a tratamientos para mejorar sus características para enlazarse [16].

La capacidad de adhesión de la superficie de los films puede ser incrementada mediante diferentes tratamientos oxidantes como: corona, llama, imprimación (priming) o protección (subcoating).

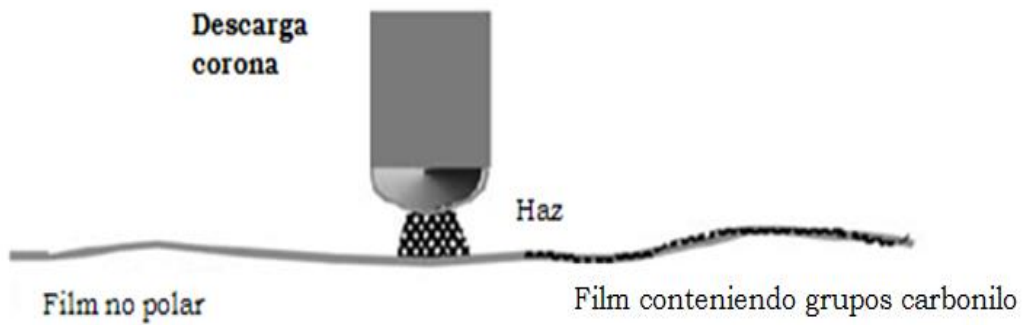
#### 1.5.4.1.1. TRATAMIENTO CORONA

El tratamiento corona es el más utilizado. En él, se produce la oxidación de la superficie del film, dando lugar a grupos funcionales polares. El aumento de la polaridad, incrementará la energía superficial y por tanto la mojabilidad de tintas y adhesivos sobre el mismo. Como resultado, los materiales tratados mejorarán su calidad de impresión y recubrimiento [7].

La técnica consiste en aplicar una descarga eléctrica de alto voltaje a la superficie de un substrato en forma de film u hoja, Figura 16. El film pasa entre dos electrodos, uno de los cuales es una lámina metálica que está conectada a un alto voltaje (generador de alta frecuencia) y el otro es una bobina conectada

a tierra y separada del anterior electrodo por un estrecho hueco. La descarga eléctrica va acompañada de formación de ozono.

La oxidación de la superficie del film lo transforma en polar [16].



**Figura 16:** Tratamiento corona en la superficie de un film.

## 1.6. TECNOLOGÍAS PARA PROPORCIONAR PROPIEDADES BARRERA A POLÍMEROS

---

Como ya se ha expuesto, el inconveniente de los polímeros para aplicaciones en la industria alimentaria es su elevada permeabilidad a sustancias de bajo peso molecular, como los gases O<sub>2</sub>, CO<sub>2</sub>, vapor de agua y compuestos orgánicos volátiles, que al tomar contacto con el producto reducen el tiempo de conservación del mismo o aportan sabores u olores desagradables. Por ello, existe un gran interés en el desarrollo de plásticos con mejores propiedades barrera, así como por conocer la influencia de la estructura del polímero sobre dichas propiedades [3], [17].

Se han desarrollado numerosas tecnologías para proporcionar propiedades barrera a films utilizados en la industria del envase y embalaje. Las más frecuentes son:

- Mezclas de polímeros (Polymer blends), en las que al menos dos polímeros son mezclados para formar un nuevo polímero con diferentes propiedades físicas [18].

Una pequeña cantidad de material barrera se mezcla con un termoplástico de bajo coste con la finalidad de obtener una buena relación entre el coste del producto y sus propiedades barrera. Sin embargo, uno de los principales obstáculos es la mala miscibilidad y poca adhesión de los polímeros que la componen. Se debe elegir un buen agente compatibilizante, pues éste influirá en la interfase entre los dos polímeros incompatibles, aumentando su adhesión y permitiendo una mejor dispersión [19].

- Recubrimiento con materiales barrera (Coating): se recubre el film sustrato con una capa de film protección. Son particularmente utilizados en la industria del embalaje los films barrera de óxido de silicio debido a su baja permeabilidad al oxígeno y elevada transparencia. También son muy utilizados los films metalizados, cubiertos con una capa metálica de aluminio, proporcionando una excelente barrera a gases y a la radiación

UV. La mayoría de materiales poliméricos, y fundamentalmente el PP Y el PET, pueden ser sometidos a la deposición de metal (aluminio) en su superficie por evaporación a alto vacío.

El inconveniente de esta técnica es que debe existir una gran adhesión entre los materiales implicados[20], [21].

- Uso de films multicapa: se realizan múltiples capas de polímeros, alguna de las mismas con altas propiedades barrera.

Una capa de material con buenas propiedades barrera al O<sub>2</sub>, CO<sub>2</sub>, u otros gases, se sitúa como capa intermedia, y otros polímeros poliolefínicos (cómo PE o PP), las cuales tienen altas propiedades barrera a la humedad, ocupan las capas exteriores formando un film multicapa [22].

Existen algunos inconvenientes al fabricar film con esta estructura tipo “sándwich”. Éstas son:

- Diseño complicado, ya que en las estructuras multicapa el comportamiento del material final dependerá de las características de cada capa. Ello exige una buena definición de dichas propiedades en las especificaciones del envoltorio, según el producto a envasar, las condiciones en que se va a almacenar, y el período de conservación.
  - Técnicas de procesado de elevado coste.
  - Control del proceso complejo, debido a las características de las extrusoras y uso de cabezales múltiples, adecuados adhesivos y operaciones en varias etapas.
  - Limitaciones para ser reciclados, pues se añaden distintos polímeros en una misma estructura.
- Formación de “composites”: compuestos formados por una matriz polimérica (fase continua) en la que se dispersa un material de relleno (fase discontinua)[19].

Aunque las tres primeras tecnologías permiten obtener films y envases con adecuadas propiedades barrera, presentan importantes inconvenientes, como



son grandes costes de material y producción, así como el uso de aditivos y adhesivos que complican su regulación en el mercado por las agencias oficiales, además de una dificultad añadida en el reciclado.

Los nanocomposites poliméricos son materiales que podrían resolver estos problemas. Por todo ello, la industria del plástico está impulsando la generación de los mismos. En la Tabla 4, se muestran las principales compañías en este campo.

**Tabla 4:** Principales compañías que comercializan nanocomposites poliméricos, [17].

<b>Compañía</b>	<b>Matriz</b>	<b>Nanofase</b>	<b>Características</b>	<b>Industria</b>
Polyone	Poliolefinas	Nanoarcilla	Propiedades barrera, impacto	Envase, automóvil
NanoBioMatters	EVOH, PET, LDPE, PLA	Nanoarcilla	Propiedades barrera	Films
Sabic	PPO/Nylon	NT	Conductividad	Automóvil
Lanxess	Poliamida	Nanoarcilla	Propiedades barrera	Films
Hyperion catalysis	PET, PP, PC	NT	Conductividad	Automóvil, eléctrica
Mitsubishi	Nylon	Nanoarcilla	Propiedades barrera	Envase alimentario
Noble Polymer	PP	Nanoarcilla	Propiedades de impacto	Automóvil
Honeywell	Nylon	Nanoarcilla	Propiedades barrera	Botellas, films
Kabelberck Eupen AG	EVA	NT, Nanoarcilla	Retardante de llama	Cables
Putsch Kunststoffe	PP/PS	Nanoarcilla	Resistencia al rayado	Automóvil

## 1.7. NANOCOMPOSITES POLIMÉRICOS

---

Los nanocomposites son una novedosa alternativa a las tecnologías convencionales para mejorar las propiedades de los polímeros. Se crean dispersando nanoaditivos en el seno de una matriz polimérica, de manera, que con pequeñas cantidades de ellos se pueden conseguir excelentes propiedades mecánicas, ópticas, magnéticas, barrera a los gases, retardo de llama y resistencia al rayado.

Al menos una de las dimensiones de estas nanopartículas estará en el rango de los nanómetros [23].

Los aditivos pueden ser nanoarcillas, nanopartículas, nanotubos de carbón, grafeno, nanocristales de almidón, nanofibras de celulosa y otros materiales inorgánicos [24].

Los nanoaditivos deben tener una longitud inferior a 100 nm. La Organización Internacional de Normalización define el término «nanomaterial» como *“material que tenga cualquier dimensión externa en la nanoescala o con una estructura interna o superficial en la nanoescala”*. El término «nanoescala» se define como intervalo de tamaños entre 1 y 100 nm [25].

Una dispersión uniforme de las nanopartículas produce una enorme superficie de contacto entre éstas y la matriz del polímero. La causa de las excepcionales cualidades que exhiben los nanocomposites es el aumento de las interacciones polímero-nanopartícula, que limitan las conformaciones que puede adoptar las cadenas del polímero. Se explicaría, por tanto, que pequeñas concentraciones de nanofases modifiquen de manera sorprendente las propiedades de los polímeros. Otra variable a tener en cuenta es la posible organización espacial de las nanofases en la matriz del polímero, que depende de la forma de las mismas: esférica, tubular (monodimensional como los nanotubos), o laminar (bidimensional como las nanoarcillas) [24].

Los nanocomposites poliméricos ofrecen importantes ventajas para la industria del envasado y embalaje frente a las tecnologías convencionales, pues además de mejorar sus propiedades mecánicas, ópticas y barrera, los nanocomposites también suponen un ahorro económico importante, pues permiten disminuir el espesor de los films y envases utilizados, dado que serán necesarias menores cantidades de polímero para obtener productos de iguales o mejores propiedades. A todo esto se suma una gran ventaja medioambiental, ya que se generan menores cantidades de residuos [17].

---

### 1.7.1. NANOARCILLAS

---

Las arcillas son rocas sedimentarias de mezclas de varios minerales, fundamentalmente silicatos hidratados de aluminio, hierro y magnesio. Son muy utilizadas para preparar nanocomposites, debido a sus propiedades y estructura únicas [26].

#### **Estructura:**

La estructura cristalina de los minerales arcillosos está formada fundamentalmente por dos grupos: grupos de sílice tetraédricos y grupos de alúmina octaédricos. La estructura final de las nanoarcillas se forma por la compartición de los oxígenos de la capa tetraédrica con los de la capa octaédrica. Si el mineral presenta un empaquetamiento de una capa tetraédrica y una octaédrica se denomina bilaminar (tipo 1:1), y si es de una octaédrica entre dos tetraédricas se denomina trilaminar (tipo 2:1), Figura 17.

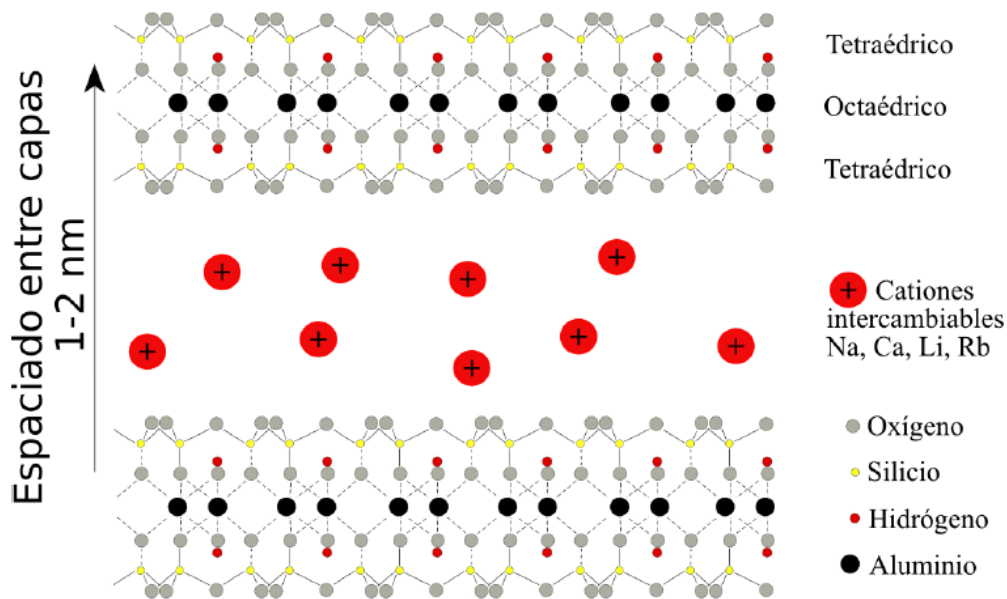
El  $\text{Si}_4^+$  y el  $\text{Al}_3^+$  pueden ser sustituidos por otros elementos de radio iónico adecuado para adaptarse a la estructura. Este fenómeno se conoce como sustitución isomórfica y es responsable de muchas propiedades de las arcillas. Un catión  $\text{Si}_4^+$  puede ser reemplazado por un  $\text{Al}_3^+$ , y un  $\text{Al}_3^+$  por un  $\text{Mg}_2^+$ ,  $\text{Mn}_2^+$ ,  $\text{Ca}_2^+$ . Debido a las sustituciones isomórficas se crea una densidad de carga negativa, que es compensada por cationes que se encuentran en el

espaciado interlaminar (generalmente el Na+) y que normalmente son intercambiables por otros de igual carga.

**Montmorillonita:**

Es el silicato laminar más utilizado para la producción de nanocompuestos comerciales debido a su alta relación de aspecto, procesabilidad y bajo coste. Pertenece a la familia de arcillas **esmeclitas**, que son minerales de gran valor para aplicaciones industriales debido a su elevada capacidad de intercambio iónico, área superficial, y reactividad superficial [27].

La estructura cristalina, Figura 17, está formada por finas capas de óxido de aluminio octaédrico entre láminas de silicato tetraédrico en forma de sándwich; dichas capas están separadas entre sí entre uno y dos nanómetros [28].



**Figura 17:** Estructura general de las arcillas tipo esmeclitas.

Su fórmula química es  $M_x (Al_{4-x}Mg_x) Si_8O_{20}(OH)_4$ .

Posee una gran capacidad de sustitución isomórfica, así como cationes hidratados entre sus láminas. El conjunto tiene una carga desequilibrada

provocada por la sustitución de aluminio por silicio en la lámina tetraédrica y, de hierro y magnesio por aluminio en la capa octaédrica. Por ello, y por la contigüidad de las capas tetraédricas, cuando las láminas están apiladas la tracción que las mantiene unidas es débil, lo cual determina que resulte fácil la inserción de moléculas de agua que provocan la dilatación de la estructura cristalina hasta seis veces su volumen. Otros cationes y moléculas polares también pueden entrar en el espacio interlaminar causando expansión.

Como estas arcillas en su estado natural son hidrofílicas, también está dificultada su dispersión en la mayoría de las matrices poliméricas [29].

### **Modificación orgánica de los silicatos laminares para su aplicación en nanocomposites poliméricos:**

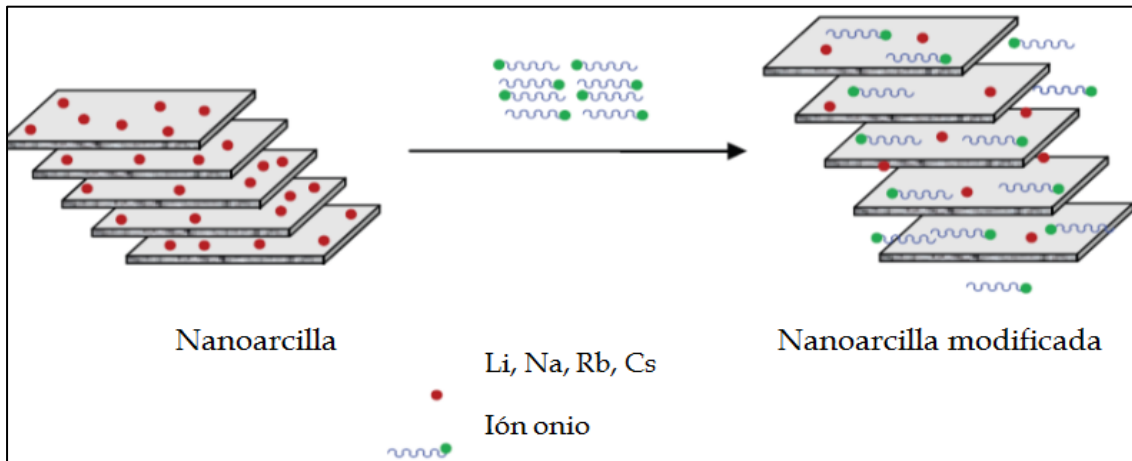
**La modificación de las arcillas laminares con agentes hidrofóbicos es necesaria para aumentar su compatibilidad con los polímeros que también lo sean.** Esta modificación consiste en una disminución en la energía superficial de las láminas de arcilla, que empareja su polaridad con la del polímero. Como es natural estas nanoarcillas modificadas orgánicamente, “organoclays”, presentan mayor compatibilidad con los polímeros.

La modificación superficial se realiza mediante un proceso de intercambio iónico a través del cual se reemplazan los cationes sodio y calcio presentes en el espacio interlaminar por un ión onio <sup>4</sup> (generalmente alquilamonio o alquilsosfonio), cuya incorporación, además de incrementar la hidrofobicidad de las láminas, también aumenta el espacio interlaminar y, por tanto, su intercalación en el composite.

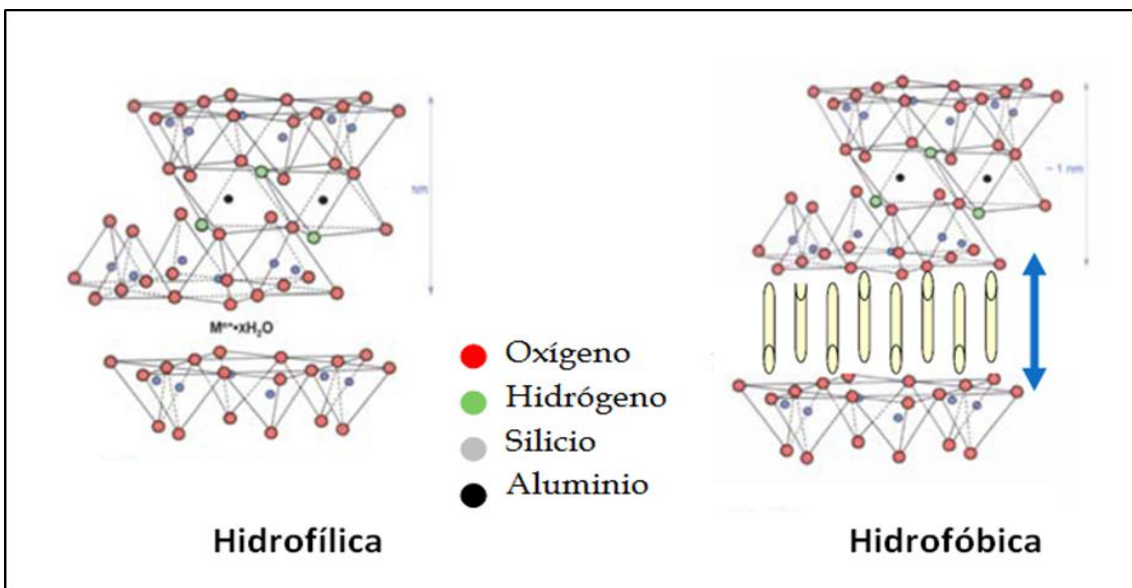
La Figura 18 y la Figura 19 muestran la modificación orgánica de las arcillas laminares mediante intercambio iónico con cationes alquilamonio [31].

---

<sup>4</sup> Cation formado por un átomo central portador de una carga positiva formal que está unido a un hidruro mononuclear o a grupos univalentes. Ejemplo: amonio ( $\text{NH}_4^+$ ), tetraalquilamonio ( $\text{R}_4\text{N}^+$ ) [30].



**Figura 18:** Esquema de la modificación de las arcilla laminar por cationes orgánicos.



**Figura 19:** Tratamiento superficial de las nanoarcillas.

La modificación superficial incrementa el espacio de separación entre las láminas y sirve como compatibilizante entre la nanoarcilla y el polímero.

Los modificadores superficiales más adecuados para nanocomposites poliméricos en términos de grado de exfoliación y mejora de las propiedades incluyen varios tipos de iones alquilamonio [32].

Por tanto, las dos características que hacen importantes a los silicatos laminares para formar nanocomposites poliméricos son:

- La capacidad de las láminas de silicato para dispersarse en láminas individuales.
- La habilidad de modificar su superficie química mediante reacciones de intercambio iónico con cationes orgánicos e inorgánicos [33].

En la Tabla 5 siguiente se muestran las principales nanoarcillas comerciales.

**Tabla 5:** Principales nanoarcillas comerciales.

<b>Producto</b>	<b>Productor</b>	<b>Características</b>	<b>Aplicaciones</b>
<b>Cloisite and Nanofil [34]</b>	Southern Clay Products (Rockwood Additives)	Natural, organofílica	Mejora en propiedades mecánicas, retardantes de llama y barrera de termoplásticos.
<b>Nanomers [35]</b>	Nanocor	Polvo	Aditivos para nylon, resinas epoxi, poliésteres insaturados y poliolefinas.
<b>Masterbatch [36]-[38]</b>	PolyOne Corporation; Clariant Corporation; RTP Company	Pellet (Concentrados)	Aditivos para termoplásticos de: estireno-etileno, butileno-estireno, y etileno-vinil-acetato.
<b>Bentone [39]</b>	Elementis Specialties	Amplio rango de polaridades y aplicaciones.	Adhesivos, pinturas, lubricantes y recubrimientos.
<b>Planomers [40]</b>	TNO	Retardantes de llama	Tecnologías eléctrica y electrónica, industria médica, adhesivos, y materiales de construcción.
<b>Claytone, Tixogel [34]</b>	Southern Clay Products (Rockwood Additives)	Elevada capacidad de hinchamiento	Automoción, pinturas de tráfico, e imprimaciones.
<b>Bentolite [34]</b>	Southern Clay Products (Rockwood Additives)	Muy elevada pureza.	Pinturas, adhesivos, y materiales cerámicos.
<b>Laponite [34]</b>	Southern Clay Products (Rockwood Additives)	Nanoarcilla sintética.	Agente formador de films en recubrimientos antiestáticos y que mejoran las propiedades barrera de las superficies. Pinturas protectoras de larga duración. Geles decorativos. Cuidado personal.
<b>Dellite [41]</b>	Laviosa	Nanoarcilla modificada orgánicamente	Mejora en las propiedades mecánicas, retardantes de llama y en las propiedades barrera de los termoplásticos.
<b>Bentonite [42]</b>	Laviosa	Hectorita natural principalmente formada por Montmorillonita	Mejora en las propiedades mecánicas, retardantes de llama y en las propiedades barrera de los termoplásticos.



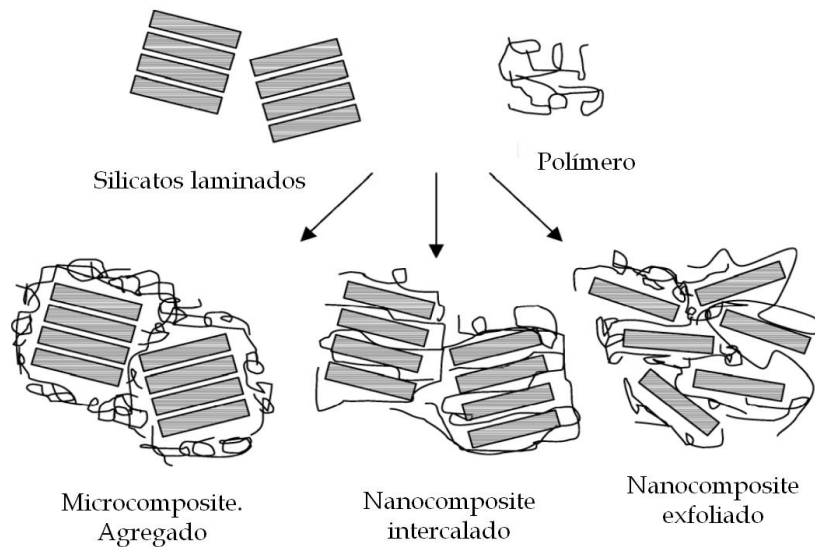
---

### 1.7.2. MORFOLOGÍAS DE LOS NANOCOMPOSITES

---

Existen tres tipos de nanocomposites de arcillas laminares (Figura 20), en función de las interacciones polímero-nanoarcilla:

- **Agregados:** las cadenas de polímero no son capaces de romper la estructura laminar de las arcillas y se presentan como pequeños agregados de laminillas con tamaño superior a la micra. Este tipo de morfología se da cuando la arcilla y el polímero son incompatibles, produciéndose una dispersión no uniforme de la nanoarcilla, quedando regiones poliméricas exentas de carga. Las propiedades obtenidas son similares a los microcomposites tradicionales.
- **Intercalados:** el polímero se introduce entre las láminas de arcilla incrementando el espacio interlaminar, pero quedando aún fuerzas atractivas entre las láminas, a causa de las cuales la ordenación laminar puede adoptar estructuras irregulares.
- **Exfoliados:** el espacio interlaminar aumenta tanto que desaparecen las fuerzas atractivas entre las láminas, distribuyéndose éstas uniformemente en la matriz polimérica. Las cadenas de polímero pueden insertarse en la galería interlaminar de la arcilla gracias a las interacciones favorables entre los grupos polares de la arcilla y del polímero, consiguiendo separar las laminillas. Esto hace que la superficie de contacto de las nanoarcillas aumente exponencialmente, dando lugar a las excepcionales cualidades de los nanocomposites.



**Figura 20:** Morfologías de nanocomposites.

Generalmente, los nanocompuestos con silicatos laminares no presentan un único tipo de estructura, sino una combinación de las tres [43].

### 1.7.3. FORMACIÓN DE LOS NANOCOMPOSITES

Las principales rutas de formación de los nanocomposites basados en polímeros y nanoarcillas son:

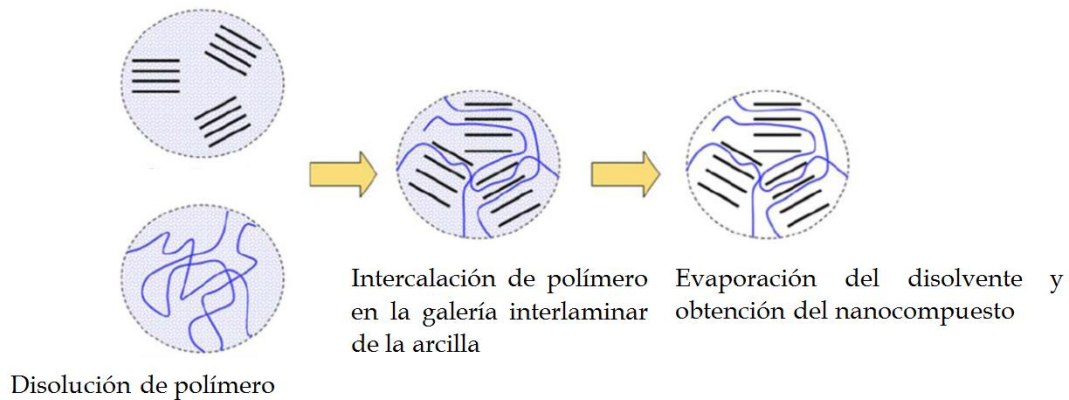
**Vía líquida:** se disuelve el polímero y se suspende la arcilla en un disolvente en el que ambos sean solubles.

Los nanocomposites se forman en varias etapas, Figura 21:

- Hinchamiento de las láminas de arcilla.
- Intercalación de las cadenas de polímero en la galería interlaminar de la arcilla, desplazando las moléculas de disolvente fuera de la galería.
- Calentamiento para evaporar todo el disolvente, de forma que queda la arcilla intercalada y se forma el nanocompuesto.

Los polímeros más comunes usados son polivinilalcohol (PVOH), polietileno (PE), óxido de polietileno (PEO) [44], [45].

Nanoarcilla suspendida en disolvente



**Figura 21:** Síntesis de nanocomposites mediante vía líquida.

Aunque es un método sencillo, en la práctica es complicado encontrar un disolvente capaz de disolver completamente el polímero y que disperse totalmente las láminas de arcilla. Además, la aplicación industrial de esta vía está limitada porque requiere el empleo de disolventes orgánicos peligrosos en gran cantidad (por ejemplo, el xileno), que son perjudiciales para la salud y el medio ambiente [27],[31],[46].

**Síntesis de la nanocarga in situ (tecnología sol-gel):** esta vía no es muy utilizada. Se forma “in situ” el silicato en una disolución acuosa que contiene el polímero disuelto.

Está basada en las fuerzas de atracción del polímero y de la nanocarga, el polímero ayuda a la nucleación y al crecimiento de cristales de la carga inorgánica, y los atrapa en la matriz dando lugar a una estructura exfoliada.

Esta técnica es apropiada para los polímeros solubles en agua como polivinil pirrolidona (PVP), poliacrilonitrilo (PAN), polianilina (PANI), polidimetil-dialilamonio (PDMA).

Aunque esta vía facilita la dispersión de las capas de silicato en una sola etapa generando estructuras exfoliadas, presenta grandes inconvenientes:

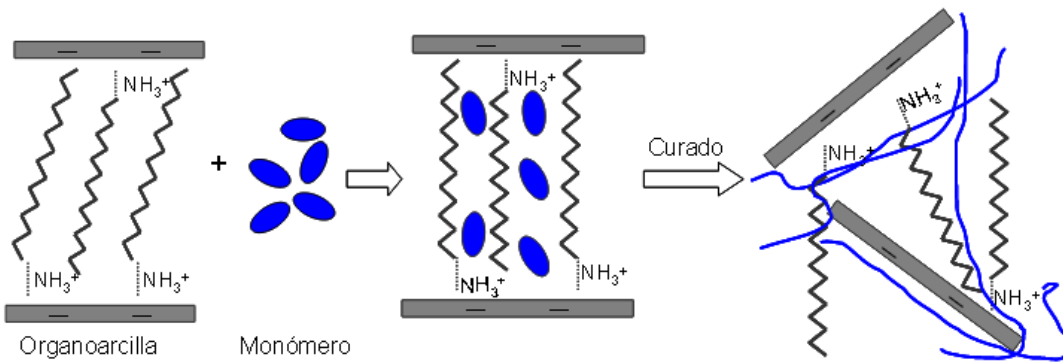
Necesita la aplicación de una elevada temperatura para la formación de las láminas de arcilla lo que generalmente causa la degradación del polímero. Únicamente la hectorita es sintetizada a no muy altas temperaturas.

Otro problema es la tendencia de las láminas de silicato a agregarse mientras crecen, de manera que las laminillas obtenidas no pueden competir en tamaño con el de las nanocargas naturales. La longitud de las laminillas obtenidas es bastante menor, aproximadamente un tercio menor, que en las nanocargas naturales [31].

*Alexandre y Dubois* [23], así como *Zanetti et al.* [47],[48] señalan que solamente algunos nanocomposites formados por hectorita y polivinilalcohol, polianilina y poliacrilonitrilo han sido fabricados mediante esta técnica, pero apenas se ha utilizado en otros silicatos.

**Polimerización in situ:** tal y como se observa en la Figura 22, en primer lugar se intercalan los monómeros (en estado líquido o en disolución) entre las láminas de arcilla, y posteriormente se produce una polimerización “in situ” (puede ser iniciada por radiación o por calor, por catalizadores o iniciadores insertados en la galería interlaminar). La disolución se introduce en un reactor a alta presión y temperatura. Al polimerizar el monómero en el espacio interlaminar se provoca la rotura de la estructura laminar consiguiendo así una buena dispersión de las laminillas en el polímero. Normalmente este procedimiento se utiliza para preparar nanocomposites a base de polímeros polares o de resinas termoestables.

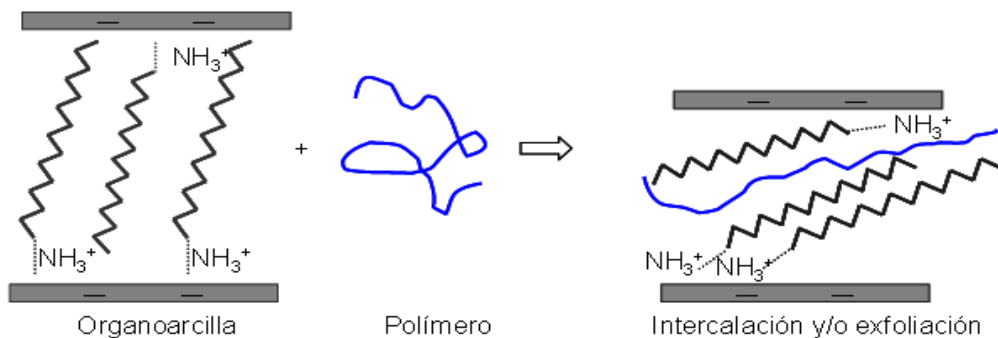
La primera patente de obtención de nanocomposites mediante esta técnica fue desarrollada por el grupo Toyota en 1988 para la obtención de poliamida-nanoarcilla [27]. Posteriormente esta vía se ha aplicado a otros polímeros como poliestireno (PS)[49], resinas epoxi [50], polietiléntereftalato (PET), polietileno (PE) o polimetacrilato de metilo (PMMA).



**Figura 22:** Esquema de la obtención de nanocomposites mediante polimerización in-situ [51].

A nivel industrial, la presencia de cargas en el sistema complica las condiciones de reacción, haciendo compleja la producción en grandes reactores industriales. Además, los nanocomposites obtenidos suelen poseer unas propiedades mecánicas limitadas debido al bajo peso molecular obtenido en la polimerización [52]–[54].

**Intercalación en fundido:** Figura 23, consiste en introducir la arcilla con el polímero fundido. Así las cadenas de polímero pueden insertarse en el espacio interlaminar y formar un nanocompuesto intercalado o exfoliado.



**Figura 23:** Formación de nanocomposites mediante mezclado en fundido [51].

Este método fue publicado por primera vez por *Giannelis et al.* [55] en 1996 y desde entonces ha sido ampliamente utilizado para la fabricación de nanocomposites.

Aunque se pueden obtener nanocompuestos mediante cualquiera de las técnicas usadas en la industria del plástico (inyección, mezclado, extrusión, etc.), se suele realizar en una extrusora de doble husillo, en donde el calor y la fricción generados facilitan la intercalación/exfoliación de la arcilla.

Desde el punto de vista industrial, esta ruta es la más apropiada [27],[31].

---

#### 1.7.4. FORMACIÓN DE LOS NANOCOMPOSITES POLIETILENO-NANOARCILLA POR INTERCALACIÓN EN FUNDIDO

---

La mayoría de los trabajos encontrados en la bibliografía para la obtención de nanocomposites polietileno-nanoarcillas utilizan la vía de intercalación del polímero en fundido, ya que los otros métodos, como se ha comentado anteriormente, presentan mayores inconvenientes de aplicación industrial.

En el mezclado en fundido la intercalación y/o exfoliación de las láminas de arcilla se produce por dos factores:

- La rotura de agregados de arcilla en agregados de menor tamaño, debido a las fuerzas de fricción producidas durante el mezclado en fundido.
- La difusión de las cadenas de polímero en la galería interlaminar, rompiendo los enlaces entre las láminas: Para ello es fundamental una adecuada compatibilidad polímero-nanoarcilla [56].

El grado de dispersión alcanzado de las nanoarcillas [57] depende fundamentalmente de:

- El equipo utilizado. Puede ser una mezcladora, una extrusora monohusillo, o una de doble husillo. Las extrusoras monohusillo no suelen proporcionar suficiente cizalla para romper los agregados, mientras que las mezcladoras de dos rotores y las extrusoras de doble husillo suelen ser bastante eficaces para dispersar cargas laminares en la matriz polimérica.
- Las condiciones de procesado (temperatura, velocidad de extrusión, velocidad de alimentación, grado de cizalla y perfil del husillo).

- La afinidad e interacciones nanoarcilla-polímero (factor fundamental para poder obtener una morfología exfoliada de los nanocomposites).

#### 1.7.4.1. NANOARCILLAS MODIFICADAS EN NANOCOMPOSITES DE POLIETILENO

---

Como ya se ha comentado en apartados anteriores, es fundamental el **tratamiento interlaminar de las arcillas** con sustancias orgánicas afines al polímero, transformando la arcilla en organofílica de forma que posea mayor afinidad con el polietileno hidrofóbico.

Generalmente, el tratamiento interlaminar que se da a las arcillas tipo montmorillonita es la reacción de intercambio catiónico con **sales de amonio cuaternario**. Al introducir cationes en la región interlaminar se favorece la afinidad con la matriz de polietileno y, además, se aumenta la distancia interlaminar inicial de la arcilla provocada por la mayor tamaño de los nuevos cationes. El incremento del espacio interlaminar dependerá de la longitud de las cadenas que forman parte de los cationes y de la disposición de dichos cationes. Los radicales más habituales que forman parte de las sales de amonio son grupos metilo, cadenas alquílicas (C8-C18) y grupos fenilo.

Las sales de amonio cuaternario son térmicamente estables hasta unos 200°C (al superar esta temperatura la arcilla pierde su modificación). Cuando se requiere una elevada estabilidad térmica se utilizan otras sales para modificar las nanoarcillas: imidazolio (resistente hasta 300°C), o fosfonio (resistente hasta 370°).

En la Tabla 6 se muestran algunas montmorillonitas modificadas orgánicamente, observando el mayor o menor espaciado basal interlaminar en función de los diferentes modificadores utilizados [33], [58]–[62].

**Tabla 6:** Arcillas montmorillonitas modificadas.

<b>Modificador</b>	<b>Substrato</b>	<b>Espaciado basal (nm)</b>
<b>Ninguno</b>	Na-MMT	1,21
<b>MT2EtOH:metil(bis-2-hidroxi)etilamonio (Cloisita 30B)</b>	Na-MMT	1,84
<b>2M2HT:dimetildihidrógenoamonio (Cloisita 20A,Cloisita 15A )</b>	Na-MMT	2,42
<b>Cloruro de octadeciltrimetilamonio</b>	Na-MMT	1,85
<b>Bromuro de dioctadecildimetilamonio</b>	Na-MMT	2,66
<b>Bromuro de trioctadecilmetilamonio</b>	Na-MMT	3,58
<b>Bromuro de tetraoctadecilamonio</b>	Na-MMT	3,94
<b>Octadecil amina (Nanomer I30P)</b>	Na-MMT	2,2
<b>Disteraril dimetil amina (Nanofil 15)</b>	Na-MMT	2,8

Existe una extensa bibliografía sobre nanocomposites basados en polietileno y nanoarcillas modificadas orgánicamente. Los diferentes trabajos que fabrican estos nanocomposites, PE-organoarcillas, por intercalación en fundido, muestran que es posible dispersar la arcilla modificada en pequeños tactoides en la matriz de polímero y obtener una exfoliación parcial de la misma. Debido a la baja polaridad del polietileno se suele mezclar con un compuesto polar, generalmente un copolímero etileno-acetato de vinilo (EVA), que incrementará la compatibilidad polímero-nanoarcilla. La presencia de grupos polares mejora la capacidad del polímero para intercalarse en las arcillas modificadas orgánicamente.



En la mayoría de los trabajos se consigue una estructura mixta donde predomina la intercalación y la agregación que proporciona una ligera mejora en las propiedades del polietileno [63],[64].

Otras investigaciones [46], indican que para alcanzar una estructura altamente exfoliada, además de arcillas modificadas, habrá que utilizar agentes compatibilizantes, cuyos grupos polares interaccionen con los oxígenos de las capas de silicato de las nanoarcillas y faciliten la intercalación de las cadenas de polímero, obteniendo así una mejor dispersión de las nanoarcillas. Aunque en algunos casos también se señala que la morfología de los nanocomposites puede llegar a ser extremadamente complicada por la presencia de compatibilizantes, así como causa de empeoramiento en las propiedades físicas del polietileno debido a la interacción de los componentes del sistema ternario, además de producir un incremento en el coste de material.

La función del compatibilizante es cubrir la superficie de la nanoarcilla para hacerla compatible con el polietileno. Generalmente, los compatibilizantes contienen una pequeña cantidad de polietileno, además de grupos hidrofílicos que poseen gran afinidad con la nanoarcilla. Cuando son añadidos a la mezcla de polietileno y nanoarcilla, el compatibilizante se orienta a nivel molecular de forma que los grupos hidrofílicos se orientan hacia la nanoarcilla y los enlaces de polietileno se orientan hacia la matriz de polietileno. Según la cantidad de grupos hidrofílicos en el compatibilizante, el compatibilizante puede ser totalmente miscible, o sólo parcialmente miscible.

En la mayoría de los casos expuestos sobre nanocomposites de PE y nanoarcillas modificadas orgánicamente se utiliza polietileno funcionalizado con anhídrido maleico como agente compatibilizante [60], [61], [63], [65]–[73].

Otros agentes utilizados son [67]: copolímeros de etileno y polietilenglicol, copolímeros de etileno-vinilalcohol, copolímeros de etileno y ácido metacrílico [74], parafinas oxidadas [75], polietilenos oxidados que contienen ésteres,

ácidos carboxílicos o cetonas [76], polietileno funcionalizado con silanos [66], [74],[75].

---

#### 1.7.5. PERMEABILIDAD DE LOS NANOCOMPOSITES POLIMÉRICOS

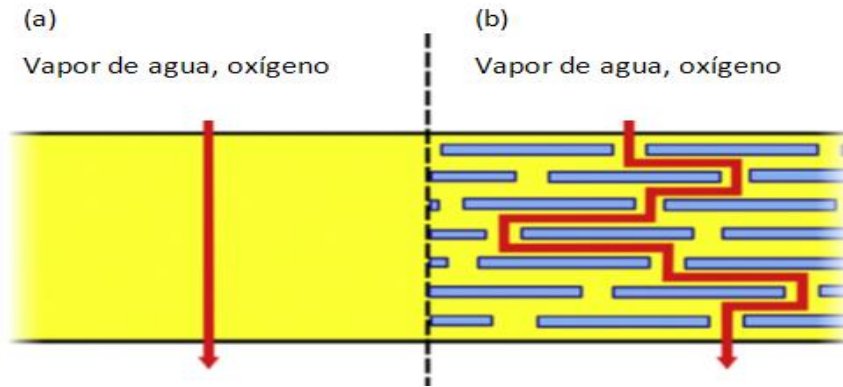
---

La permeabilidad de los films depende de: el tamaño de los huecos libres, grado de polimerización y de las interacciones polímero-polímero y polímero gas. Todos estos factores, a su vez, pueden verse afectados por la química intrínseca del polímero, la temperatura y la presión. Además, la difusión del gas es directamente dependiente del espesor del film.

Para conseguir una permeabilidad al oxígeno baja es necesario que la fracción de volumen libre del material sea lo más baja posible, y que la densidad de energía cohesiva sea lo más alta, para que de este modo las cadenas poliméricas se mantengan fuertemente unidas, impidiendo así el paso de sustancias a su través [79].

Las nanopartículas dispersas en la matriz polimérica afectan a la permeabilidad del film creando un “camino tortuoso” para la difusión del gas. Esto se debe a que las nanopartículas dispersas son esencialmente cristales inorgánicos impermeables, por lo que las moléculas de gas no pueden atravesarlos y se difunden a su alrededor en lugar de seguir un camino recto perpendicular a la superficie como ocurre en los films constituidos sólo de polímero.

El resultado es un camino más largo, Figura 24, para la difusión del gas a través del film, lo que en términos de operación se traduce en conseguir una mayor efectividad en las propiedades barrera del film con un menor espesor y, por tanto, con menores cantidades de polímero.



**Figura 24:** (a) Difusión de moléculas de gas siguiendo un camino perpendicular a la superficie del film compuesto por sólo polímero. (b) Difusión de moléculas de gas siguiendo un “camino tortuoso” creado por la incorporación de nanoarcillas laminares exfoliadas.

El efecto producido por las nanopartículas dispersas en el camino seguido por las moléculas de gas puede ajustarse a un modelo teórico [22],[80],[81],[82].

El modelo más simple es el propuesto por Nielsen. En él, se asume que las nanopartículas se dispersan en la matriz de forma uniforme y toman la forma de rectángulos del mismo tamaño. También supone que la tortuosidad del camino solo afecta a la velocidad de difusión del gas.

En el modelo de Nielsen la permeabilidad viene dada por:

$$P_{\text{composite}} / P_{\text{matriz}} = (1 - \emptyset) / [1 + (\alpha/2) \cdot \emptyset] \quad \text{(Ecuación 5)}$$

Dónde:

$P_{\text{composite}}$  = permeabilidad del nanocomposite

$P_{\text{matriz}}$  = permeabilidad de la matriz polimérica sin relleno

$\emptyset$  = fracción de relleno en volumen

$\alpha$  = relación longitud/ancho de las partículas individuales de relleno, equivalente al grado de exfoliación.

La Ecuación 6 muestra que, a medida que las partículas son más laminares, el efecto barrera esperado aumentará. Esta predicción se ha verificado experimentalmente [83].

En la práctica este modelo sólo es válido para pequeñas cantidades de carga ( $\phi < 10\%$ ), pues a mayor cantidad de carga se producen aglomeraciones de las partículas y, por tanto, disminuye la superficie de contacto de las partículas de relleno con la matriz polimérica, disminuyendo las propiedades barrera del film.

Modelos posteriores han introducido mejoras a esta teoría, tales como: ajustes de la posición del relleno en la matriz, forma del relleno (hexagonal, discos, etc.), uniformidad en el tamaño, orientación angular respecto al film, grado de aglomeración, o posibilidad de usar mayor cantidad de nanoarcillas.

En general, todos estos modelos predicen que, a mayores fracciones de volumen de nanopartículas y a mayor exfoliación de las partículas individuales, mayor será la disminución de la permeabilidad del film estudiado [84], [85],[86].

## 1.8. CONSTRUCCIÓN DE PAREDES BARRERA AL OXÍGENO MEDIANTE ENSAMBLAJE “CAPA A CAPA”

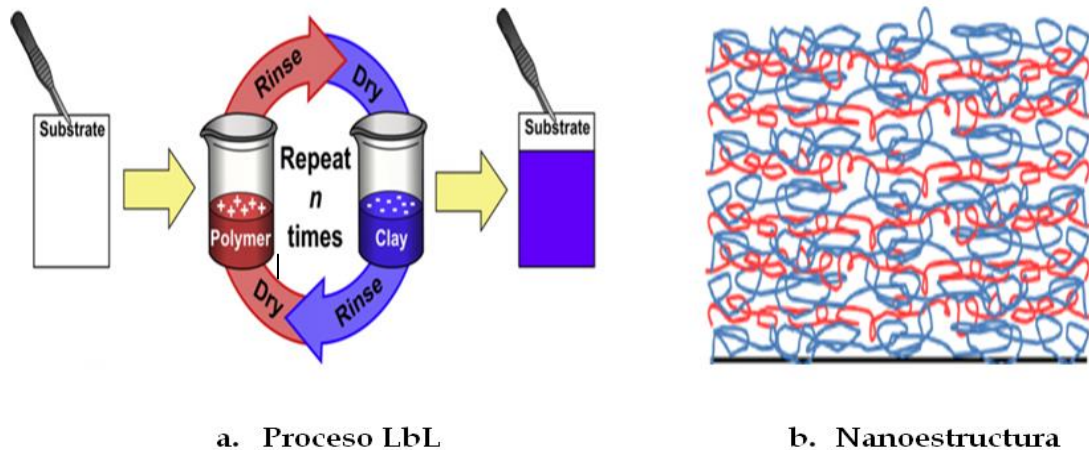
---

Hasta ahora, la mayoría de las tecnologías de fabricación de nanocomposites poliméricos suponen un control parcial de la morfología del relleno disperso en la matriz polimérica.

Aunque prácticamente todos los polímeros pueden mejorar sus propiedades barrera por dispersión de nanoarcillas en su matriz, en la mayoría de los casos estas mejoras son bastante pequeñas. Lo cual se debe, fundamentalmente, al principal factor de control en los nanocomposites barrera: la exfoliación completa de las nanoarcillas dispersas, del que depende la formación del “camino tortuoso” para el paso de las moléculas de gas. Además, en estos casos, la transparencia de los films es bastante pobre, otra característica importante en sus aplicaciones para la industria del envasado y embalaje [17], [20].

El proceso “capa a capa” para fabricar films es bastante sencillo y permite controlar el crecimiento del film con exactitud para **fabricar films multicapa con una organización predefinida de los nanocomponentes integrados en las capas.**

La construcción de films se basa en poner en contacto el polímero substrato con una disolución catiónica y posteriormente una aniónica, con pasos intermedios de enjuague y secado. Así se forma una “bicapa” unida fuertemente por las atracciones electrostáticas entre las capas, debido a su opuesta polaridad [87]. Este ciclo se repite hasta alcanzar el número de bicapas deseadas, Figura 25.



a. Proceso LbL

b. Nanoestructura

**Figura 25:** (a) Esquema de la tecnología de ensamblaje “capa a capa” mediante intercalación de disolución de polímero cargado positivamente y de disolución de nanoarcillas, cargada negativamente, para formar paredes con altas propiedades barrera. (b) Imagen simulada de la intercalación de la nanoarcilla en el polímero.

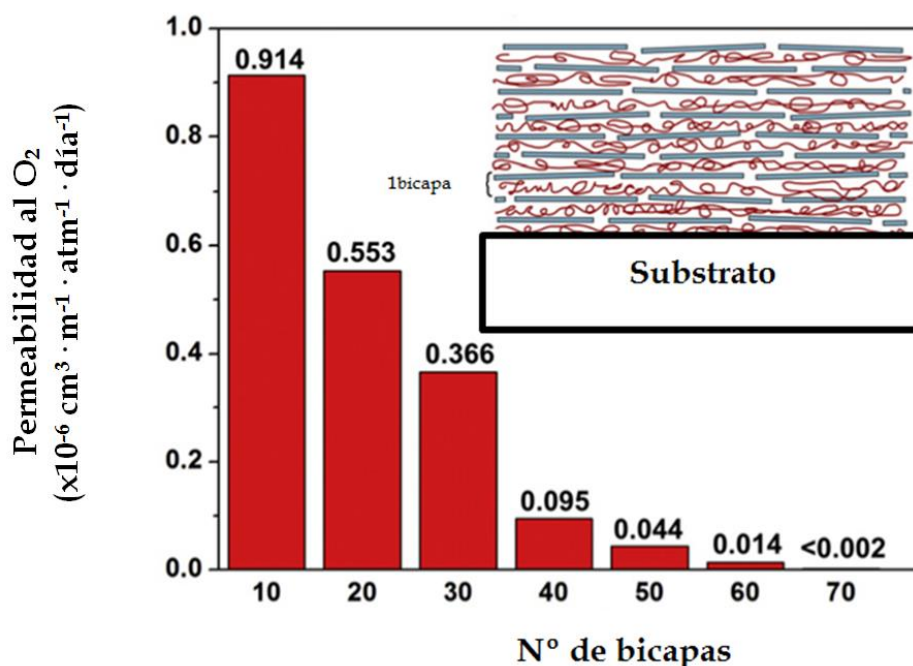
Los materiales obtenidos presentan una alta impermeabilidad a los gases, un gran retardo de llama (alta capacidad para resistir la combustión) [88], [89], [90] elevada transparencia [20] y alta humectabilidad (permitiendo que un líquido se extienda fácilmente en su superficie), característica muy importante para posibles procedimientos a los que se pueda someter el film, como pegado, engomado y recubrimiento, en los que el adhesivo necesita extenderse, formar el mayor área de contacto y maximizar la fuerza de adhesión [17], [91].

### 1.8.1. EVOLUCIÓN. ESTADO ACTUAL

El ensamblaje “capa a capa” (LbL) fue realizado de forma pionera en 1966 por Iler [92], aunque su importancia no fue reconocida hasta que fue redescubierto por Decher y sus colaboradores a principios de la década de los 90. Desde entonces se ha realizado un gran avance en el campo de LbL [93]-[97].

Grunlan *et al.* (2008) [20] fueron pioneros en el uso de ensamblaje “capa a capa” para fabricar films “polímero-nanoarcilla” con excelentes propiedades barrera. En sus investigaciones, realizaron films, mediante esta tecnología, utilizando Montmorillonita/Poliacrilamida y Montmorillonita/Polietilenimina obteniendo valores de permeabilidad por debajo del límite de detección del instrumento de medida. Estos autores observaron que la permeabilidad al oxígeno dependía del número de bicapas y del pH de la disolución del polímero. La velocidad de transmisión del oxígeno a través del film disminuía al aumentar el número de bicapas y al aumentar el pH de la disolución polimérica (pues a mayor pH la densidad de carga baja y se deposita en el polímero de forma más gruesa). Una permeabilidad inferior a  $2 \times 10^{-9} \text{ cm}^3 \cdot \text{m}^{-1} \cdot \text{día}^{-1} \cdot \text{atm}^{-1}$  fue obtenida con un film de 70 bicapas de sólo 230,75 micras de espesor y con pH de 10, utilizando polietilentereftalato (PET) como sustrato.

En la siguiente gráfica, Figura 26, podemos observar la evolución de los valores de permeabilidad de un film creado mediante tecnología “capa a capa” formado por bicapas de Montmorillonita/polietilenimina a pH=10 [98].



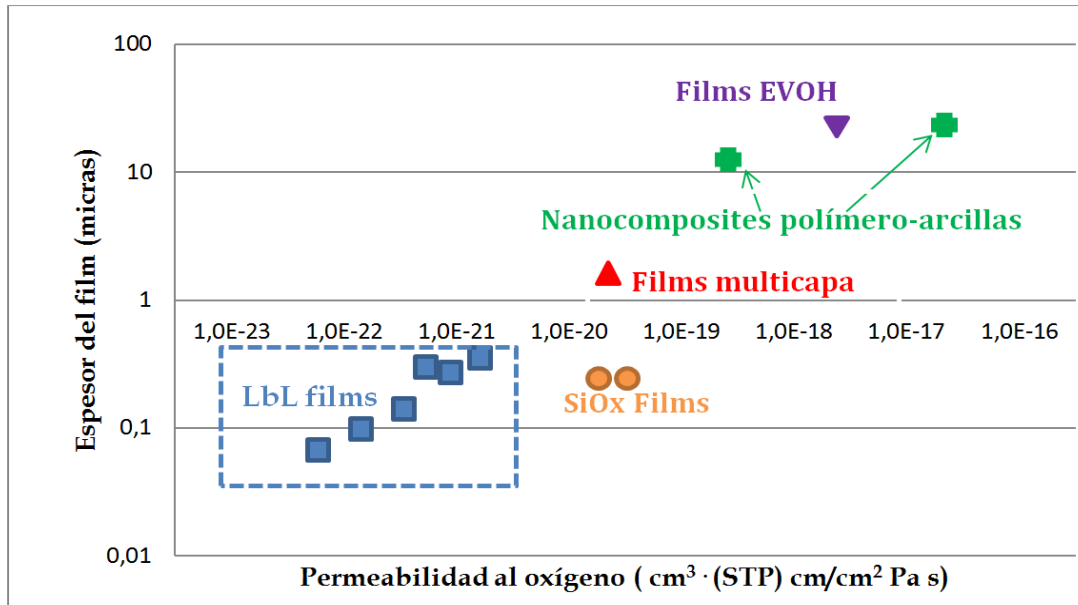
**Figura 26:** Valores de permeabilidad vs número de bicapas en film MMT/PEI.

En estudios posteriores [17], [99], *Grunlan et al.* utilizaron un sistema de tres componentes Montmorillonita, poliacrilamida, polietilenimina. Utilizaron como sustrato polietilentereftalato y realizaron capas cuádruples compuestas por Montmorillonita/ polietilenimina/poliacrilamida/ polietilenimina, mediante la misma tecnología “capa a capa” expuesta anteriormente. Con 32 capas (8 capas cuádruples) consiguieron obtener los valores de permeabilidad al oxígeno muy bajos ( $\leq 5 \times 10^{-22} \text{ cm}^3 \text{ (SIP) cm/cm}^2 \cdot \text{s} \cdot \text{Pa}$ ) con tan solo 200 micras de espesor.

Posteriormente, se ha mejorado aún más la tecnología (mediante la optimización de la distancia entre capas de nanoarcilla) [100], obteniendo valores de permeabilidad al oxígeno de  $9,85 \times 10^{-22} \text{ cm}^3 \text{ (SIP) cm/cm}^2 \cdot \text{s} \cdot \text{Pa}$  con sólo 4 capas de nanoarcilla intercaladas con varias bicapas de polialilamina/ácido poliacrílico sobre un sustrato de PET, con un espesor total de 100 micras y una excelente transparencia y flexibilidad. Estos valores de permeabilidad son 3 órdenes de magnitud menores que los mejores composites y 4 órdenes de magnitud inferiores a los del EVOH (uno de los films más utilizados como barrera en la industria del envasado y el embalaje). Estos excelentes resultados, como ya se ha explicado, se deben a la elevada separación creada entre las capas de nanoarcillas, aumentando aún más el camino tortuoso a recorrer por las moléculas de gas.

En la Figura 27, basada en los diferentes trabajos del equipo de Grunlan [90], [100]-[121] se representan los espesores de los films frente a valores de permeabilidad al oxígeno obtenido mediante diferentes tecnologías de formación de polímeros barrera. En ella se observa que **con films de tecnología “capa a capa” de pequeño espesor se obtienen valores de permeabilidad mucho menores comparados con otros films más gruesos obtenidos mediante las técnicas de formación de nanocomposites y de polímeros multicapa [99].**





**Figura 27:** Espesor vs permeabilidad al oxígeno en diferentes tecnologías de obtención de films barrera.

Los excelentes valores de permeabilidad obtenidos se deben a que cada partícula está fundamentalmente orientada de forma perpendicular a la dirección de migración del gas, por lo que se optimiza la tortuosidad del camino seguido, tal y como predice el modelo teórico. Existe un control preciso sobre la orientación de las partículas y la morfología dentro de la matriz polimérica, lo cual no se puede alcanzar con las otras tecnologías [17], [122].

Hay estudios que señalan, que la permeabilidad al oxígeno de las nanoestructuras creadas mediante ensamblaje “capa a capa” puede ser sensible a la humedad, [17], [122], por ello deberán utilizarse con materiales barrera a la misma. No obstante Grunlan, en recientes investigaciones, [99], señala que todos los films de polietilenimina y poliácridamida mantienen valores de permeabilidad al oxígeno por debajo de  $1 \cdot 10^{-21} \text{ cm}^3 (\text{STP}) \text{ cm/cm}^2 \cdot \text{Pa} \cdot \text{s}$  en condiciones del 100% de humedad.

---

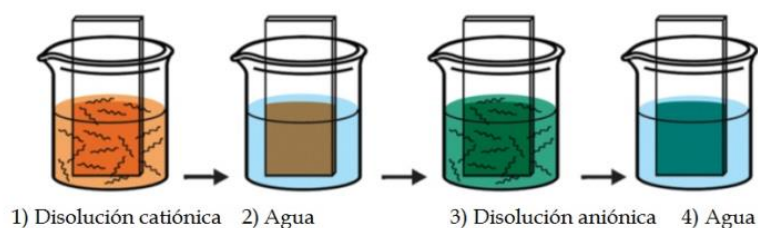
### 1.8.2. METODOLOGÍA DE ENSAMBLAJE CAPA A CAPA

---

En la bibliografía aparecen dos métodos principales para llevar a cabo la tecnología “capa a capa” a nivel laboratorio:

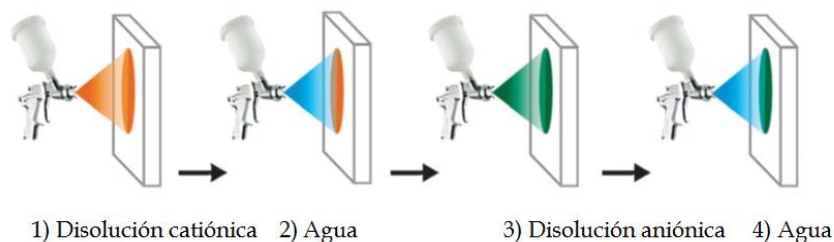
- Mediante inmersión.
- Mediante spray

La **inmersión** es la vía tradicional para llevar a cabo la impregnación capa a capa. Consiste en la inmersión sucesiva del film en las respectivas disoluciones iónicas con los pasos intermedios de enjuague y secado, Figura 28. Cada una de las capas individuales depositadas suelen tener un espesor medio de varios nanómetros, por lo que su fabricación es lenta cuando se requiere un elevado número de bicapas, ya que al irse haciendo las capas más gruesas requieren un elevado tiempo de secado (aproximadamente 10 minutos/capa) [87].



**Figura 28:** Ensamblaje "capa a capa" mediante inmersión.

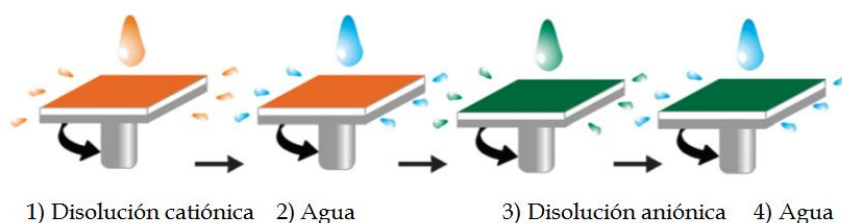
Para fabricar capas más finas y por tanto agilizar el proceso, *Schlenoff et al.* en el año 2000 [123], probaron la realización del proceso “capa a capa” mediante **spray** obteniendo resultados similares, en cuanto a uniformidad y morfología, a la tradicional inmersión, aunque con capas más finas, Figura 29. La tecnología de spray fue entonces desarrollada por *Decher y Schaaf* [124] con el objetivo de obtener un método más rápido y aplicable para el ensamblaje “capa a capa”. Las disoluciones dispersadas desde la boquilla, de forma que se asegure la deposición en toda la superficie del film a tratar durante el tiempo requerido.



**Figura 29:** Ensamblaje "capa a capa" mediante spray.

La aplicación en spray permite agilizar el proceso y obtener capas de menor espesor. Sin embargo las nanoestructuras formadas son menos resistentes, y sus aplicaciones más limitadas.

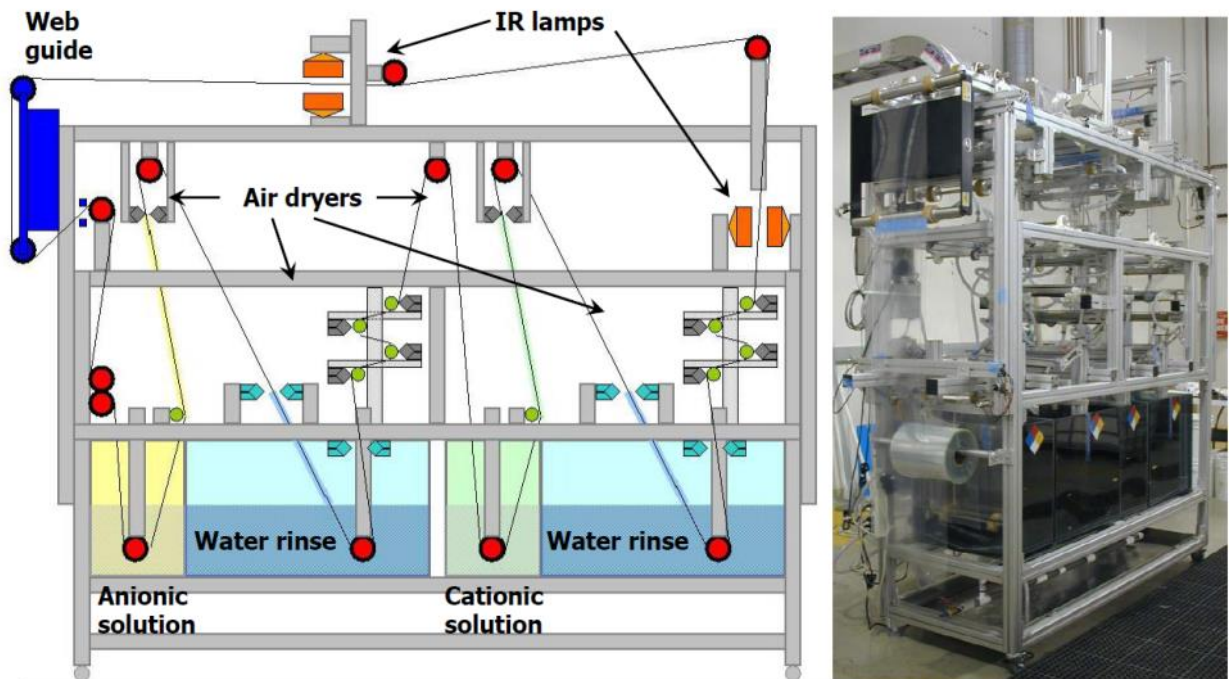
En la práctica, uno de los problemas más frecuentes encontrados al aplicar esta técnica es que los films no quedan homogéneos en las zonas de los extremos debido a que estas zonas no se han empapado adecuadamente por las disoluciones. Este inconveniente puede ser superado mediante la rotación del film a baja velocidad (unas 10 rpm) mientras es dispersada la disolución por el spray. Tras cada enjuague con agua se rota el film para el posterior secado, que así es mucho más rápido, Figura 30. Esta variante se denomina **"spray-dirigido (spray-assisted)"**, y fue desarrollada por *Char et al.* [125] permitiendo un proceso más rápido y con una estructura más homogénea. Sin embargo, también presenta importantes inconvenientes: no puede ser aplicado en superficies no planas, ni en superficies muy extensas.



**Figura 30:** Ensamblaje "capa a capa" mediante spray-dirigido.

Para el desarrollo de esta tecnología a **nivel industrial** se busca optimizar los tiempos de proceso y la realización en continuo del mismo, para poder tratar grandes longitudes de films. A escala piloto *Grunlan et al.* han desarrollado un proceso en continuo (basados en la patente desarrollada por *Mehrabi et al.* [126]) en los que los films pasan a través de rodillos que les sirven de guía, aunque no se han encontrado datos acerca de los resultados obtenidos, se presenta como un proceso escalable a nivel industrial [127].

La Figura 31 presenta una planta piloto para la realización en continuo de estos procesos.



**Figura 31:** Planta piloto para el desarrollo en continuo de la tecnología capa a capa.

---

### 1.8.3. APLICACIONES DEL ENSAMBLAJE CAPA A CAPA

---

Además de permitir obtener films con excelentes propiedades barrera al oxígeno, elevada transparencia y bajo espesor, la tecnología “capa a capa” posee otras interesantes aplicaciones halladas en diversas investigaciones. Entre las más destacadas se encuentran el desarrollo de:

**Films barrera biodegradables** [128], [129], [130]. Las investigaciones se basan en utilizar como polímero substrato ácido poliláctico o polivinilalcohol, dos de los polímeros biodegradables más utilizados e investigados.

**Materiales plásticos antimicrobianos** [131]. En este caso se adiciona en la capa aniónica, o en la catiónica, un agente antibacteriano, de forma que cuando el film se exponga a ambientes húmedos los agentes antibacterianos se difundan hacia el exterior inhibiendo los microorganismos.

**Materiales retardantes de llama** [132],[133],[134],[135]. Los más usados son: algodón, poliéster o espumas de poliuretano. La nanoestructura formada en la superficie del material actúa como barrera, generando una capa carbonosa al contacto con el fuego aislando el material, actuando como barrera al calor, al aire/O<sub>2</sub>, y a los productos de la pirólisis.

**Materiales biomédicos.** Las investigaciones se basan en obtener microagujas [136],[137], vendas [138], implantes [139],[140] y biosensores [141],[142]. El ensamblaje “capa a capa” presenta una gran ventaja en esta área ya que al utilizar disoluciones acuosas permite mantener adecuadamente las propiedades de las moléculas de las sustancias terapéuticas.

## 2. OBJETIVOS Y PLAN DE TRABAJO

---

El objetivo principal en este trabajo ha sido el desarrollo de un film de polietileno con buenas propiedades barrera mediante adición de nanoarcillas, y que además conserve las propiedades térmicas y ópticas, teniendo en cuenta que dado su interés industrial se consiga una buena relación entre sus propiedades y el coste del producto.

El plan de trabajo se ha dividido en dos estrategias para la obtención de los films barrera:

- 1. Formación de nanoestructuras sobre la superficie de los films de polietileno a partir de la tecnología “capa a capa”,** utilizando polietileno sometido a tratamiento corona como substrato y bicapas sucesivas de poliacrilamida/Montmorillonita (Cloisita). Para ello se han llevado a cabo dos técnicas:

1.1. Inmersión

1.2. Spray

- 2. Incorporación de las nanoarcillas al seno de la matriz de polietileno a partir de masterbatches por extrusión.** Esta estrategia ha sido llevada a cabo bajo dos metodologías:

2.1. Preparación de nanocomposites polietileno-nanoarcillas sin compatibilizante.

2.2. Preparación de nanocomposites polietileno-nanoarcillas con compatibilizante.

A lo largo de este trabajo se realizarán en los diferentes materiales las siguientes tareas:

- Análisis de las propiedades térmicas, pretendiendo mantener la estabilidad térmica de los films, o mejorarla.

- Estudio de las propiedades ópticas, en el interés de mantener la transparencia del film de partida, en torno a un valor superior al 90%.
- Determinación de las propiedades barrera al oxígeno, intentando obtener films de capacidad barrera alta, atendiendo a la normativa ASTM D3985 de clasificación de estos materiales.
- Análisis de la influencia del número de bicapas en las propiedades estudiadas.
- Estudio de la influencia del tipo y concentración de nanoarcillas en las propiedades del polietileno al formar los nanocomposites.
- Determinación de la influencia del compatibilizante entre el polietileno y la nanoarcilla en las propiedades de los nanocomposites, comparando los resultados obtenidos con los nanocomposites sin compatibilizante.
- Conclusiones respecto al método más adecuado mediante la comparación de los resultados obtenidos.

### 3. MATERIALES Y MÉTODOS

#### 3.1. MATERIALES UTILIZADOS EN LA EXPERIMENTACIÓN

##### 3.1.1. MATERIALES UTILIZADOS EN LA FORMACIÓN DE NANOESTRUCTURAS DE POLIETILENO MEDIANTE LA TECNOLOGÍA CAPA A CAPA

###### 3.1.1.1. FILM DE LDPE SOMETIDO A TRATAMIENTO CORONA

En la Tabla 7 se muestran las propiedades del film de polietileno de baja densidad sometido a tratamiento corona utilizado en este trabajo para la fabricación de nanoestructuras mediante la tecnología “capa a capa” por spray.

**Tabla 7:** Propiedades del LDPE corona.

<b>Variable</b>	<b>Valor</b>
<b>Índice de fluidez (190°C;2,16 Kg)</b>	0,25 g/10 min
<b>Densidad (23°C)</b>	921 Kg/m <sup>3</sup>
<b>Esfuerzo de rotura (films)</b>	20/21 MPa
<b>Alargamiento a rotura (films)</b>	475/520 %
<b>Turbidez</b>	8 %
<b>Tratamiento Corona</b>	38-40 dinas/cm
<b>Espesor</b>	65 micras

###### 3.1.1.2. FILM DE LDPE/LLDPE SOMETIDO A TRATAMIENTO CORONA

Este film se ha utilizado para la fabricación de nanoestructuras mediante la tecnología “capa a capa” por inmersión. Las propiedades se muestran en la Tabla 8 siguiente.



**Tabla 8:** Propiedades del film de LDPE/LLDPE corona.

<b>Variable</b>	<b>Valor</b>
<b>Índice de fluidez (190°C;2,16 Kg)</b>	0,25 g/10 min
<b>Densidad (23°C)</b>	925 Kg/m <sup>3</sup>
<b>Esfuerzo de rotura (films)</b>	25/27 MPa
<b>Alargamiento a rotura (films)</b>	540/580 %
<b>Turbidez</b>	5 %
<b>Tratamiento Corona</b>	38-40 dinas/cm
<b>Espesor</b>	45 micras

### 3.1.1.3. POLIACRILAMIDA

Es un polímero catiónico de alta densidad de carga y con un elevado peso molecular.

La poliacrilamida utilizada en este proyecto ha sido el Actipol C-490 K, suministrado por BRENNTAG Química S.A. Se presenta como un sólido granular soluble en agua.

En la Tabla 9 se encuentran las principales propiedades, suministradas por el fabricante:

**Tabla 9:** Propiedades del Actipol C-490 K.

<b>Variable</b>	<b>Valor</b>
<b>Estabilidad</b>	24 meses
<b>Granulometría</b>	> 10 mesh → 2% < 100 mesh → 6%
<b>Densidad</b>	0,75 kg/l
<b>Concentración máxima de la disolución</b>	5 gramos/litro
<b>Tiempo de disolución en agua destilada, 5 g/l, 25 °C</b>	120 minutos
<b>Estabilidad de la disolución en agua destilada</b>	1 día
<b>pH, 5 g/l</b>	2,5-4,5

### 3.1.1.4. CLOISITA

La Cloisita Na<sup>+</sup> es una Montmorillonita natural, con Na<sup>+</sup> como catión metálico intercambiable, usada como aditivo para polímeros y así mejorar sus propiedades físicas, servir de refuerzo y mejorar su efecto barrera. Ha sido suministrada por Southern Clay Products. En la Tabla 10 se recogen sus propiedades.

**Tabla 10:** Propiedades de la Cloisita Na<sup>+</sup>.

<b>Variable</b>	<b>Valor</b>
<b>Composición</b>	No está modificada orgánicamente
<b>Granulometría</b>	< 2 micras → 10 % < 6 micras → 50 % < 13 micras → 90 %
<b>Humedad</b>	4-9 %
<b>Densidad</b>	2,86 g/cm <sup>3</sup>
<b>Distancia entre capas XRD</b>	1,17 nanómetros
<b>Color</b>	Blanco

## 3.1.2. MATERIALES UTILIZADOS EN LA PREPARACIÓN DE LOS NANOCOMPOSITES DE POLIETILENO-NANOARCILLA

### 3.1.2.1. GRANZA DE POLIETILENO DE BAJA DENSIDAD

El polietileno de baja densidad ALCUDIA 2202F utilizado para formar los nanocomposites fue suministrado por Repsol Química. Las propiedades se definen en la Tabla 11.

**Tabla 11:** Propiedades del LDPE ALCUDIA 2202F.

<b>Variable</b>	<b>Valor</b>
<b>Índice de fluidez (190°C;2,16 Kg)</b>	0,25 g/10 min
<b>Densidad (23°C)</b>	921 Kg/m <sup>3</sup>
<b>Esfuerzo de rotura (films)</b>	20/21 MPa
<b>Alargamiento a rotura (films)</b>	475/520 %
<b>Turbidez de los films</b>	13 %

### 3.1.2.2. GRANZA DE POLIETILENO LINEAL DE BAJA DENSIDAD

Para mejorar la resistencia al rasgado y la procesabilidad de los films se utilizó polietileno lineal de baja densidad DOWLEX 2045 G, suministrado por Dow Chemical Company. Las especificaciones técnicas se indican en la Tabla 12.

**Tabla 12:** Propiedades del LLDPE DOWLEX 2045 G.

<b>Variable</b>	<b>Valor</b>
<b>Índice de fluidez (190°C;2,16 Kg)</b>	1 g/10 min
<b>Densidad (23°C)</b>	920 Kg/m <sup>3</sup>
<b>Esfuerzo de rotura (films)</b>	41/47 MPa
<b>Alargamiento a rotura (films)</b>	600/740 %
<b>Turbidez de los films</b>	10 %

### 3.1.2.3. COPOLÍMERO ETILENO-ACETATO DE VINILO

Para incrementar la polaridad se utilizó un copolímero etileno-acetato de vinilo LD358BW de ExxonMobil Química.

En la Tabla 13 se muestran las propiedades suministradas por el fabricante.

**Tabla 13:** Propiedades de LDPE-EVA LD358BW Exxonmobil.

<b>Variable</b>	<b>Valor</b>
<b>Índice de fluidez (190°C;2,16 Kg)</b>	0,28 g/10 min
<b>Densidad (23°C)</b>	926 Kg/m <sup>3</sup>
<b>Esfuerzo de rotura (films)</b>	27/29 MPa
<b>Alargamiento a rotura (films)</b>	500/650 %
<b>Turbidez de los films</b>	9,1 %

### 3.1.2.4. CLOISITA 15A

Cloisita 15A<sup>5</sup> es una Montmorillonita natural modificada orgánicamente con una sal de amonio cuaternario, suministrada por Southern Clay Products. En la Tabla 14 se especifican sus propiedades más características.

**Tabla 14:** Características de la Cloisita 15A.

Variable	Valor
<b>Modificador</b>	2M2HT (dimetil amonio) <i>Concentración=125 meq/100 g MMT</i>
	$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\   \\ \text{CH}_3 - \text{N}^+ - \text{HT} \\   \\ \text{HT} \end{array}$
<b>Granulometría</b>	< 2 micras → 10 % < 6 micras → 50 % < 13 micras → 90 %
<b>Humedad</b>	< 3 %
<b>Densidad</b>	1,66 g/cm <sup>3</sup>
<b>Distancia entre capas XRD</b>	3,63 nanómetros
<b>Color</b>	Blanco

### 3.1.2.5. CLOISITA 20A

Cloisita 20A<sup>6</sup> es una Montmorillonita natural modificada orgánicamente con una sal de amonio cuaternario, suministrada por Southern Clay Products. En la Tabla 15 se muestran sus características.

<sup>5,6</sup> Se utilizaron estas dos tipos de nanoarcillas modificadas orgánicamente para su agregación al polietileno por ser recomendadas como las más adecuadas, por la marca comercial donde se adquirieron (Sigma-Aldrich), para su uso en esta matriz polimérica.

**Tabla 15:** Características de la Cloisita 20A.

Variable	Valor
<b>Modificador</b>	2M2HT(dimetil amonio) <i>Concentración=95 meq/100 g MMT</i>
	$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\   \\ \text{CH}_3 - \text{N}^+ - \text{HT} \\   \\ \text{HT} \end{array}$
<b>Granulometría</b>	< 2 micras → 10 % < 6 micras → 50 % < 13 micras → 90 %
<b>Humedad</b>	< 3 %
<b>Densidad</b>	1,77 g/cm <sup>3</sup>
<b>Distancia entre capas XRD</b>	3,16 nanómetros
<b>Color</b>	Blanco

### 3.1.2.6. TEGOMER E 525

Tegomer E 525, fabricado por Evonik, es una cera anfílica de polietileno, recomendada como aditivo compatibilizante en dispersiones en polietileno. En la Tabla 16 se resumen sus principales propiedades.

**Tabla 16:** Propiedades del Tegomer E 525.

Variable	Valor
<b>Estado</b>	Polvo
<b>Color</b>	Amarillento
<b>Temperatura de fusión</b>	120°C
<b>Densidad</b>	0,95 g/cm <sup>3</sup>

### 3.1.2.7. TEGOPREN 5885

TEGOPREN 5885, fabricado por Evonik, es un poliéter siloxano hidrofóbico, no iónico, utilizado como agente dispersante de rellenos incorporados a matrices de PE o EVA. En la Tabla 17 se muestran las principales características suministradas por el fabricante.

**Tabla 17:** Propiedades del TEGOPREN 5885.

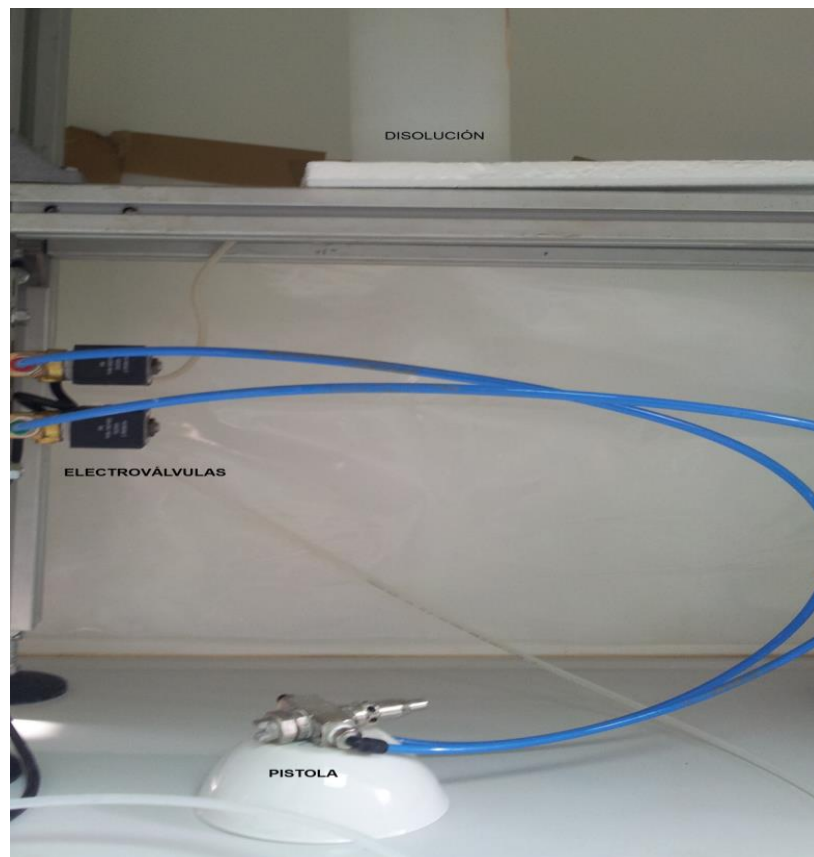
<b>Variable</b>	<b>Valor</b>
<b>Estado</b>	Líquido
<b>Color</b>	Pardo
<b>Viscosidad</b>	70-250 mPa · s
<b>Densidad</b>	0,97-1,03 g/cm <sup>3</sup>

## 3.2. EQUIPOS UTILIZADOS

### 3.2.1. EQUIPOS UTILIZADOS EN LA PREPARACIÓN DE LAS MUESTRAS

#### 3.2.1.1. SISTEMA DE PULVERIZACIÓN DE LAS DISOLUCIONES. LBL-SPRAY

Para dispersar las disoluciones de nanoarcilla y poliacrilamida en la matriz polimérica de polietileno y crear las sucesivas bicapas de poliacrilamida-nanoarcilla, se ha utilizado un sistema de pistola, impulsado con aire, que pulveriza las disoluciones. Se muestra en la siguiente imagen, Figura 32.

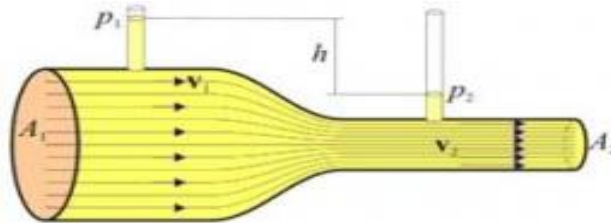


**Figura 32:** Sistema de pulverización.

La disolución que contiene el recipiente superior cae por gravedad hasta llegar a la pistola, que a su vez está conectada a una red de aire comprimido.

El flujo de ambos fluidos, aire y disolución está controlado por una electroválvula.

El funcionamiento se basa en el “efecto Venturi”, Figura 33, donde la disolución es succionada y pulverizada por la depresión creada, por el aire comprimido.



**Figura 33:** Efecto Venturi.

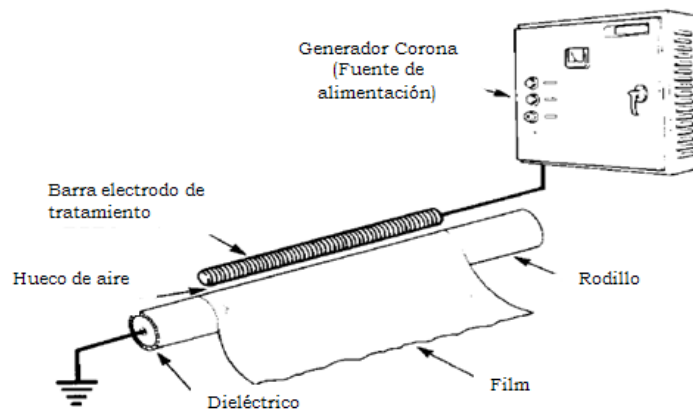
El efecto Venturi se genera cuando la corriente de un fluido dentro de un conducto cerrado pasa por una zona de sección menor, en la cual disminuye la presión del fluido al aumentar su velocidad. Si en este punto del conducto se introduce el extremo de otro se produce una aspiración del fluido contenido en este segundo conducto [13].

### 3.2.1.2. SISTEMA PARA REALIZAR EL TRATAMIENTO CORONA

El sistema está formado por dos componentes principales, Figura 34:

1. **Fuente de alimentación.** Acepta energía eléctrica estándar (50/60 Hz) y la convierte en corriente monofásica a mayor frecuencia (nominal 10 a 30 kHz), la cual es suministrada a la estación de tratamiento.
2. **Estación de tratamiento.** Aplica la energía suministrada a la superficie del material, vía un par de electrodos, uno a mayor potencial que el otro. El de mayor potencial, normalmente es un cilindro, el cual soporta enrollado el material a tratar. El otro electrodo es una barra también cilíndrica que opera encima del anterior. Sólo la superficie del material que esté de cara al electrodo de mayor potencial experimenta un aumento de la tensión en su superficie.





**Figura 34:** Sistema para realizar el tratamiento corona.

### 3.2.1.3. BALANZA DE PRECISIÓN

En la preparación de las disoluciones de nanoarcilla y poliacrilamida, para pesar las cantidades necesarias de Cloisita Na<sup>+</sup> y de Actipol C-490K se utilizó una balanza analítica Sartorius Basic Modelo BA 110, Figura 35.



**Figura 35:** Balanza de precisión.

#### 3.2.1.4. AGITADOR MAGNÉTICO

---

Para agitar las disoluciones preparadas durante la experimentación se ha utilizado un agitador magnético SBS A-06 Serie H, como el de la Figura 36.



**Figura 36:** Agitador magnético.

#### 3.2.1.5. EXTRUSORA DE DOBLE HUSILLO

---

Para la dispersión de las nanopartículas en la matriz de polietileno se ha utilizado una extrusora de doble husillo marca Leistritz, modelo ZSE 18HP, Figura 37.



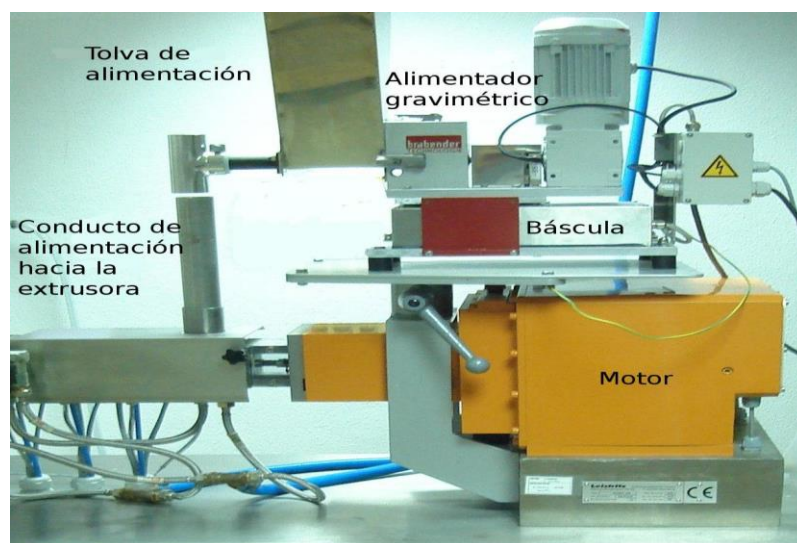
**Figura 37:** Extrusora Leistritz ZSE 18HP.

Las características de la extrusora se describen en la Tabla 18.

**Tabla 18:** Características de la Extrusora Leistritz ZSE 18HP.

<b>Distancia entre ejes de los husillos</b>	15 mm
<b>Diámetro del husillo</b>	17,8 mm
<b>Diámetro del bloque/disco de amasado</b>	17,6 mm
<b>Diámetro del cilindro</b>	18 mm
<b>Longitud del husillo</b>	40 D (diámetro del husillo)
<b>Modo de accionamiento</b>	Motor de corriente continua
<b>Potencia de accionamiento</b>	4,7 kW
<b>Nº revoluciones máximas del motor</b>	3000 rpm
<b>Nº revoluciones máximas del husillo</b>	600 rpm
<b>Nº zonas de calefacción</b>	8
<b>Potencia calorífica</b>	7,5 kW
<b>Nº zonas de refrigeración</b>	7
<b>Presión máxima de la masa fundida</b>	150 bar

La mezcla del polímero con las nanopartículas se introduce en el alimentador gravimétrico, Figura 38, el cual dosifica en la cantidad programada, 2-3 kg/h.



**Figura 38:** Alimentador gravimétrico.

El material pasa a las zonas de transporte y alta cizalla del husillo donde es calentado, fundido y sometido a esfuerzos de cizalla que permiten la dispersión de las nanoarcillas.

El polímero, en estado fundido, es dirigido hacia la boquilla de salida bajo una presión de 9 bares, donde se obtiene un macarrón, Figura 39.



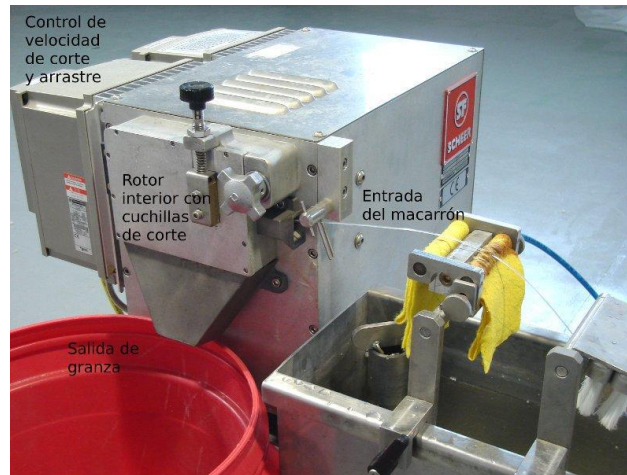
**Figura 39:** Salida del macarrón.

El macarrón se hace pasar por una bañera de enfriamiento, Figura 40, y de aquí a una peletizadora, Figura 41, donde se corta y obtiene la granza.



**Figura 40:** Bañera de enfriamiento.

En la bañera de enfriamiento se recircula agua permanentemente para evitar un aumento de la temperatura, a medida que el macarrón disipa calor en el agua.

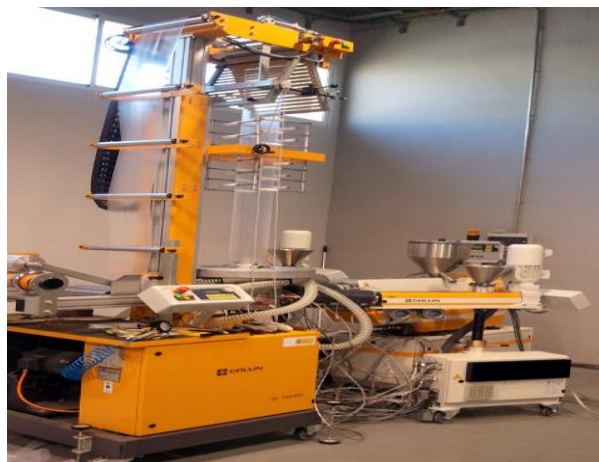


**Figura 41:** Peletizadora.

La peletizadora, Figura 41, consta de un rodillo de arrastre y unas cuchillas de velocidad ajustable mediante variador de velocidad electrónico para adecuar la velocidad de corte de la granza y obtener un tamaño entre 1 y 2 mm de largo.

### 3.2.1.6. EXTRUSORA DE SOPLADO DE FILMS

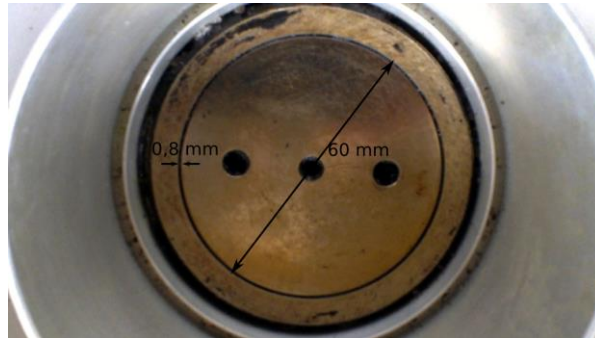
Para la fabricación de los films se ha utilizado una extrusora con boquilla de soplado Dr. Collin GmbH del tipo E30Px25 L/D con una potencia de 8,8 kW y una relación de compresión del husillo de 1:1,83, Figura 42.



**Figura 42:** Extrusora de soplado.



La boquilla de soplado tiene un diámetro de 60 mm y la ranura de la boquilla es de 0,8 mm, Figura 43.



**Figura 43:** Boquilla de soplado.

### 3.2.1.7. ESTUFA DE SECADO

Para el secado de los polímeros antes de proceder a su extrusión, así como para el secado de las nanoestructuras formadas mediante la tecnología “capa a capa” se ha utilizado una estufa WTB Binder 7200 con calefacción eléctrica y ventilación asistida, Figura 44. La velocidad de calentamiento es de 5°C/min y la de enfriamiento oscila entre 0,2 y 1,5°C/min. El rango de calentamiento se encuentra entre temperatura ambiente y 300°C.



**Figura 44:** Estufa de secado.

### 3.2.2. EQUIPOS UTILIZADOS EN LA CARACTERIZACIÓN DE LAS MUESTRAS Y ESTUDIO DE PROPIEDADES

#### 3.2.2.1. ESPECTROFOTÓMETRO INFRARROJO

Para obtener los espectros de la poliacrilamida, la Cloisita Na<sup>+</sup>, el polietileno sometido a tratamiento corona, así como para estudiar el efecto de la adición de las sucesivas capas de poliacrilamida/nanoarcilla en la matriz polimérica se utilizó un espectrofotómetro FT-IR Bruker Vertex 70, con Software OPUS, que se expone en la Figura 45.



**Figura 45:** Espectrofotómetro FT-IR.

Las características de este aparato son:

- Condiciones óptimas de funcionamiento: 18-35°C y humedad relativa ≤ 80%
- Purga continua de aire seco en el compartimento de la muestra y el banco óptico (compartimento del detector y el interferómetro)
- Detector: DLaTGS con dos ventanas de KBr.
- Diámetro de apertura variable.
- Láser que genera una haz de luz monocromática de 633 nm
- Interferómetro ROCKSOLID alineado permanentemente (modula el haz de luz para generar una señal sinusoidal)

- Cartuchos desecantes en el compartimento del detector y en el del interferómetro.
- Librería de espectros.

### 3.2.2.2. MICROSCOPIO ÓPTICO

---

Se ha utilizado un microscopio óptico FT-IR HYPERION 2000, acoplado al espectrofotómetro FT- IR, que posee un analizador de imagen para determinar el espesor de las distintas capas de poliacrilamida-nanoarcilla formadas mediante la tecnología “capa a capa”, así como para determinar su homogeneidad. Una imagen del mismo se expone en la Figura 46.



**Figura 46:** Microscopio óptico.

### 3.2.2.3. CALORÍMETRO DIFERENCIAL DE BARRIDO (DSC)

---

Para determinar las propiedades térmicas de todos los materiales de partida, así como de las muestras de los polímeros barrera formados, se ha utilizado un calorímetro diferencial de barrido DSC-822 de Mettler Toledo, Figura 47.

Las características principales del equipo son:

- Intervalo de temperatura: -50 - 1100 °C.
- Exactitud térmica:  $\pm 0,2$  °C.
- Reproducibilidad térmica  $< 0,1$  °C.



- Velocidad de calentamiento de 0 a 200 °C/min en incrementos de 0,01 °C.
- Resolución: 0,04  $\mu$ W.
- Temperatura modulada.
- Software STARe versión 8.10.
- Controlador de gases de purga.



**Figura 47:** Calorímetro Diferencial de Barrido.

#### 3.2.2.4. CORTADORA DE PRECISIÓN

---

El corte de las distintas probetas para su caracterización microscópica se ha realizado utilizando un micrótopo Modelo CUT 6062 SLEE Mainz, Figura 48, que permite obtener probetas entre 0,5 y 300 micras.



**Figura 48:** Microtomo.

### 3.2.2.5. MICROBALANZA

---

Para pesar las muestras necesarias para realizar los ensayos térmicos mediante calorimetría diferencial de barrido, con una precisión de  $\pm 0,01$  mg se ha utilizado una microbalanza modelo Mettler Toledo XP205 Delta Range, como la que se muestra en la Figura 49.



**Figura 49:** Microbalanza

### 3.2.2.6. ANALIZADOR TERMOGRAVIMÉTRICO

---

El análisis termogravimétrico de los polímeros puros y de las muestras se realizó en una termobalanza Mettler Toledo TGA/SDTA 851<sup>e</sup>, que puede verse en la Figura 50.

El equipo consta de lo que se conoce como célula de medida, es decir, un horno y una balanza con las siguientes características:

- Temperatura máxima de horno:  $1100 \pm 0,25$  °C
- Capacidad de la balanza:  $1 \text{ g} \pm 1 \mu\text{g}$

Los cálculos de las variables termogravimétricas se realizaron mediante el software STARe versión 8.10.



**Figura 50:** Analizador termogravimétrico.

### 3.2.2.7. PERMEABILÍMETRO

Para determinar la permeabilidad al oxígeno de los diferentes films se ha utilizado un permeabilímetro MOCON OX-TRAN-MH modelo 2/21. Consta de dos células de ensayo. Cada celda queda dividida en dos mitades al poner la muestra de film. Los bordes de cada celda son cerrados herméticamente para prevenir que se filtre aire del exterior hasta la celda, Figura 51.



**Figura 51:** Permeabilímetro de oxígeno.

### 3.2.2.8. ESPECTROFOTÓMETRO UV/VIS CON ESFERA INTEGRADORA

Para determinar la transparencia y turbidez de las muestras se ha utilizado un espectrofotómetro Ultravioleta/Visible de alta resolución Lambda 750 con esfera

integradora PekinElmer, que funciona en el rango espectral del ultravioleta (UV), del visible (Vis) y del infrarrojo cercano (NIR). El equipo, Figura 52, funciona con el software UV Winlab.



**Figura 52:** Espectrofotómetro Ultravioleta/Visible.

El instrumento está provisto con una lámpara de deuterio, situada en el interior de una esfera integradora. Dentro de la esfera, la radiación ultravioleta se difunde en todos los ángulos y sale atravesando la muestra. Por lo tanto, la muestra es irradiada con radiación ultravioleta difusa. Después de atravesar la muestra un detector recoge la radiación perpendicular a la misma.

### 3.2.2.9. MICRÓMETRO

Para medir el espesor de los films se ha usado un micrómetro Mitutoyo como el de la Figura 53.



**Figura 53:** Micrómetro utilizado en la determinación del espesor de los films.

### 3.2.2.10. DIFRACTÓMETRO DE RAYOS X

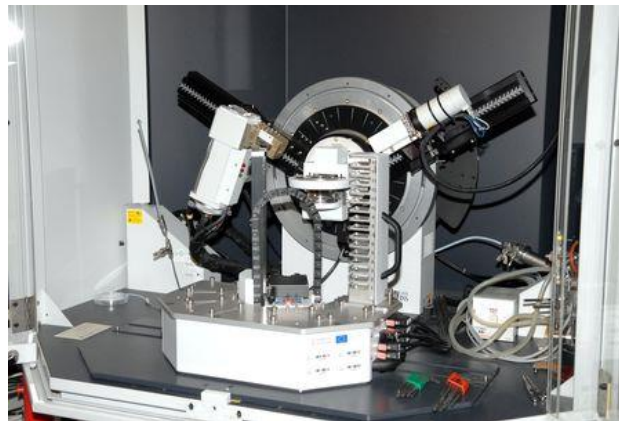
---

Los análisis por difracción de rayos X para medir la separación entre las capas de nanoarcillas y determinar el grado de exfoliación, se han realizado en la Universidad de Alicante con el equipo Bruker D8 Advance, Figura 54.

El equipo utilizado presenta las siguientes prestaciones:

- Operación en horizontal y vertical.
- Amplitud de paso mínimo de  $0,0001^\circ$ .
- Posicionamiento angular mediante codificadores ópticos.
- Margen angular (Theta):  $0^\circ$  a  $360^\circ$ .
- Rango de medida (2Theta):  $0^\circ$  a  $168^\circ$ .

Posee un generador de rayos X KRISTALLOFLEX K 760-80F, con una potencia de 3.000 W y una tensión de 20-60 kV, regulable continuamente.



**Figura 54:** Difractómetro de rayos x Bruker D8-Advance.

### 3.2.2.11. MICROSCOPIO ELECTRÓNICO DE TRANSMISIÓN

---

Los estudios mediante microscopía electrónica de transmisión se llevaron a cabo en la Universidad de Alicante.

Se utilizó un Microscopio Electrónico de Transmisión (TEM), Jeol JEM-2010, Figura 55.



**Figura 55:** Microscopio electrónico de transmisión Jeol JEM-2010.

El microscopio lleva acoplado un sistema de microanálisis (EDS) de la marca OXFORD Instruments modelo INCA Energy TEM100 y está equipado con una cámara de adquisición de imágenes MegaView II de la marca SIS de alta resolución y elevada sensibilidad, integrada dentro del programa de adquisición y tratamiento de imágenes ANALYSIS.



### 3.3. MÉTODOS

---

#### 3.3.1. PREPARACIÓN DE LAS MUESTRAS

---

##### 3.3.1.1. PREPARACIÓN DE LAS MUESTRAS MEDIANTE TECNOLOGÍA “CAPA A CAPA”

---

###### 3.3.1.1.1. PREPARACIÓN DE DISOLUCIÓN DE NANOARCILLA

Se preparó una disolución 0,2 % en peso de Cloisita Na<sup>+</sup> en agua destilada, Figura 56, agitándola durante 12 horas, a temperatura de 60 °C y con un pH de 7,3.



**Figura 56:** Agitación de disolución de Cloisita Na<sup>+</sup> 0,2 % en peso.

###### 3.3.1.1.2. PREPARACIÓN DE DISOLUCIÓN DE POLIACRILAMIDA

Se preparó una disolución 0,25 % en peso de poliacrilamida, Actipol C-490 K, en agua destilada, agitándola durante 24 horas a temperatura ambiente y a pH de 3,3. En la Figura 57 se expone una imagen de esta preparación.



**Figura 57:** Agitación de disolución de poliacrilamida 0,25 % en peso.

### 3.3.1.1.3. PREPARACIÓN DE LOS FILMS BICAPA POLIACRILAMIDA-NANOARCILLA MEDIANTE TECNOLOGÍA “CAPA A CAPA” POR SPRAY

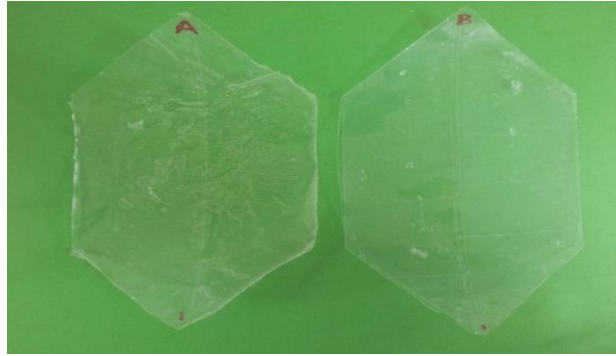
Los films fueron preparados mediante la tecnología “capa a capa” por spray siguiendo los siguientes pasos, Figura 58:

1. El film de polietileno fue pulverizado con poliacrilamida por la cara sometida a tratamiento corona, manteniendo la superficie impregnada durante un tiempo de cinco minutos.
2. Después se enjuagó dicha superficie con agua destilada, para eliminar el exceso de poliacrilamida.
3. Se secó con una corriente de aire.
4. A continuación se pulverizó con la disolución de nanoarcilla, manteniéndola impregnada durante un tiempo de cinco minutos.
5. Posteriormente, se enjuagó con agua destilada para eliminar el exceso de nanoarcilla.
6. Se secó con un flujo de aire. Obteniendo así la primera bicapa poliacrilamida- nanoarcilla.
7. En base a resultados encontrados en la bibliografía [143], [118], [109] y a pruebas realizadas en CETEC se repitió el mismo proceso pero en las siguientes bicapas sólo se mantuvieron impregnadas durante un minuto las disoluciones de poliacrilamida y nanoarcilla.
8. Se obtuvieron probetas de 10, 20 y 30 bicapas.
9. Para proteger las probetas de la humedad, fueron recubiertas con un film adhesivo de polipropileno, Figura 59.



**Figura 58:** Proceso de pulverización-lavado-secado.





**Figura 59:** Probetas recubiertas con adhesivo protector.

#### 3.3.1.1.4. PREPARACIÓN DE LOS FILMS BICAPA POLIACRILAMIDA-NANOARCILLA MEDIANTE TECNOLOGÍA “CAPA A CAPA” POR INMERSIÓN

Los films preparados para aplicar la tecnología “capa a capa” por inmersión fueron fijados sobre un soporte sólido, que permitiera mantenerlos completamente extendidos y con la cara sometida a tratamiento corona opuesta al soporte. Las nanoestructuras se crearon según los pasos siguientes, Figura 60:

1. El film de polietileno fue sumergido en un recipiente que contenía la disolución de poliacrilamida, manteniéndolo durante un tiempo de cinco minutos.
2. Después se enjuagó dicho film con agua destilada mediante inmersión durante 30 segundos, para eliminar el exceso de poliacrilamida.
3. Se secó con una corriente de aire en la estufa a 60 °C durante 15 minutos.
4. Luego se realizó su inmersión en la disolución de nanoarcilla, manteniendo el film sumergido durante un tiempo de cinco minutos.
5. Posteriormente, se enjuagó con agua destilada durante 30 segundos para eliminar el exceso de nanoarcilla.
6. Se secó nuevamente con un flujo de aire en la estufa a las mismas condiciones del paso tres. Obteniendo así la primera bicapa poliacrilamida- nanoarcilla.

7. Se repitió el mismo proceso desde el paso 1 al 6, pero en las siguientes bicapas sólo se mantuvieron sumergidos durante un minuto, en las disoluciones de poliacrilamida y de nanoarcilla.

8. Se obtuvieron probetas de 3, 5 y 9 bicapas.



**Figura 60:** Proceso de inmersión-lavado-secado.

### 3.3.1.2. PREPARACIÓN DE LAS MUESTRAS DE NANOCOMPOSITOS MEDIANTE EXTRUSIÓN

Se han obtenido dos tipos de nanocomposites de polietileno con dos nanoarcillas modificadas orgánicamente, Cloisita 15A y Cloisita 20A, en diferentes concentraciones. La matriz polimérica utilizada ha sido una mezcla LLDPE/LDPE. Como ya se ha comentado previamente el LLDPE se suele utilizar en la fabricación de films para mejorar la resistencia al desgarro y alargamiento del LDPE.

#### Nanocomposites sin compatibilizante:

Las nanoarcillas han sido **incorporadas en el seno de la matriz de polietileno en forma de masterbatch** mediante mezclado con extrusora de doble husillo y posterior obtención de films con extrusora de soplado. Los masterbatches constan de un 10 % de EVA (donde el EVA aporta los grupos polares éster del vinilacetato, que facilitan la intercalación del polímero entre las láminas de la nanoarcilla) un 10 % de nanoarcilla y un 80 % de LDPE.

### **Nanocomposites con compatibilizante:**

En una segunda parte de la investigación, se realizaron pruebas añadiendo un compatibilizante a los masterbatches para tratar de lograr una mejor homogeneización y exfoliación de las nanoarcillas en el polietileno. Se realizaron pruebas con las dos nanoarcillas probadas previamente (Cloisita 15A y Cloisita 20A) en las concentraciones que mejores resultados mostraron sin compatibilizante.

Como compatibilizante (C) se ha utilizado una mezcla de: cera de polietileno oxidado, Tegomer E525 y poliéter siloxano, Tegopren 5885, ya que ambos poseen una alta polaridad, lo cual les hace muy afines a las nanoarcillas. Son considerados muy efectivos, aunque su solubilidad en el polietileno es limitada.

Los masterbatches constan de un 20% de EVA, un 20% de nanoarcilla, 2% de compatibilizante Tegomer, un 0,2% de Tegopren y un 57,8 % de LDPE.

### **Los pasos a seguir para preparar los nanocomposites son los siguientes:**

#### **1. Preparación de los masterbatches:**

1.1. Secado en estufa, 6 horas a 70°C, de la granza de polietileno a utilizar para eliminar toda la humedad antes de pasar por la extrusora para su posterior mezclado.

1.2. Formación del masterbatch de cada tipo de nanoarcilla, concentrado que contendrá la nanoarcillas, el EVA para aumentar la polaridad y el agente compatibilizante si es el caso, incorporando las nanoarcillas y el EVA al polietileno previamente secado y mezclado en la extrusora de doble husillo. Se dispone la mezcla en el alimentador gravimétrico de la extrusora Leistritz 18HP y se procede a su extrusión. Los parámetros controlados durante el proceso de extrusión han sido los siguientes:

- Velocidad del husillo (500-600 rpm)
- Par (50-80 %)

- Alimentación (2-3 kg/h)
- Presión de fundido (5-20 bar)
- Temperatura de las distintas zonas de la extrusora (220-250 °C)

## 2. Preparación de los nanocomposites en forma de granza.

Una vez formados los masterbatches de cada nanoarcilla, con y sin compatibilizante, se procede a formar los nanocomposites de polietileno en las diferentes concentraciones mediante extrusión, de la siguiente manera:

2.1. Se secan los masterbatches (MB) en estufa, 6 horas a 70 °C, para eliminar la humedad.

2.2. Se añade a la granza de polietileno la cantidad necesaria de masterbatch para obtener la concentración requerida en el nanocomposite.

En la Tabla 19 se muestran los nanocomposites obtenidos y su composición final.

**Tabla 19:** Nanocomposites de polietileno-nanoarcillas.

Nomenclatura	Composición del MB	Composición del composite
LDPE15A4%	10% Cloisita 15A-10% EVA-80 % LDPE	4% Cloisita 15A-4% EVA-30% LLDPE-62%LDPE
LDPE15A6%	10% Cloisita 15A-10% EVA-80 % LDPE	6% Cloisita 15A-6% EVA-30% LLDPE-58%LDPE
LDPE20A4%	10% Cloisita 20A-10% EVA-80 % LDPE	4% Cloisita 20A-4% EVA-30% LLDPE-62%LDPE
LDPE20A6%	10% Cloisita 20A-10% EVA-80 % LDPE	6% Cloisita 20A-6% EVA-30% LLDPE-58%LDPE
LDPE15A4%-C	20% Cloisita 15A-20% EVA-2,2% C-57,8 % LDPE	67%LDPE-25%LLDPE-4% EVA-4% Cloisita 15A-0,4% C1-0,04% C2
LDPE20A4%-C	20% Cloisita 20A-20% EVA-2,2% C-57,8 % LDPE	67%LDPE-25%LLDPE-4% EVA-4% Cloisita 20A-0,4% C1- 0,04% C2

### 3. Preparación de los films de nanocomposites.

3.1. Una vez obtenidos los nanocomposites en forma de granza de cada una de las nanoarcillas y en cada una de las concentraciones requeridas pasan a ser secados en estufa durante 6 horas a 70 °C, para eliminar la humedad.

3.2. Se forman los films mediante extrusión por soplado. Las condiciones de soplado se especifican en la Tabla 20.

**Tabla 20:** Condiciones de extrusión.

Material	LDPE/LLDPE
T <sub>1</sub> (°C)	32
T <sub>2</sub> (°C)	235
T <sub>3</sub> (°C)	260
T <sub>4</sub> (°C)	275
T <sub>5</sub> (°C)	275
T <sub>6</sub> (°C)	275
T <sub>7</sub> (°C)	275
T <sub>8</sub> (°C)	275
T <sub>9</sub> (°C)	270
T <sub>m</sub> (°C)	265
P (bar)	135
n (rpm)	25
I (Amperios)	1,9
Tiraje (m/ min)	1,5
Bobinador (% de tiraje)	55
Soplador (% de potencia)	55

En la Figura 61 se muestran los films obtenidos.



**Figura 61:** Films de nanocomposites obtenidos.

### 3.3.2. CARACTERIZACIÓN DE LOS MATERIALES UTILIZADOS Y DE LAS MUESTRAS

#### 3.3.2.1. CARACTERIZACIÓN ESTRUCTURAL

##### 3.3.2.1.1. MICROSCOPIA ÓPTICA

Las muestras formadas mediante tecnología “capa a capa” fueron caracterizadas estructuralmente identificando los diferentes componentes de las mismas: matriz polimérica de polietileno, las bicapas de poliacrilamida-nanoarcilla, así como el recubrimiento protector de polietileno.

En primer lugar se obtuvieron probetas de cada muestra de un espesor de 50 micras. Para ello se utilizó un micrótopo Modelo CUT 6062 SLEE Mainz.

Posteriormente se observaron al microscopio óptico FT-IR HYPERION 2000, identificando cada capa según sus espesores correspondientes. El microscopio está conectado a una cámara lo que permitió tomar imágenes de las diferentes muestras.

##### 3.3.2.1.2. DIFRACCIÓN DE RAYOS X

La distancia interlaminar entre las capas consecutivas de nanoarcillas en los nanocomposites formados fue determinada mediante difracción de rayos X.

#### PRINCIPIO DEL MÉTODO

Cuando los electrones emitidos por un filamento calentado a temperatura elevada se hacen incidir sobre un ánodo metálico, de forma que las capas más

internas de los átomos que lo constituyen puedan producir transiciones, se generan rayos X cuya longitud de onda se sitúa entre  $10^{-7}$  y  $10^{-11}$  m. Normalmente se utiliza un ánodo de cobre y se obtiene un espectro de rayos X formado por una banda ancha responsable de la radiación blanca y unas líneas características ( $\text{CuK}\alpha$  y  $\text{CuK}\beta$ ) que se pueden separar mediante filtros adecuados.

La difracción de rayos X sigue el principio de Huygens, donde cada rendija presente en el cristal actúa como un nuevo foco emisor de ondas que interfieren constructiva o destructivamente para producir la difracción. Únicamente se produce interferencia constructiva cuando se cumple la ley de Bragg:

$$n \cdot \lambda = 2 \cdot d \cdot \sin \theta \quad \text{(Ecuación 6)}$$

Dónde:

$d$  = espaciado de los planos de Miller

$\theta$  = ángulo de incidencia o reflexión

$n$  = número de orden

$\lambda$  = longitud de onda de la radiación utilizada

## PROCEDIMIENTO DE ENSAYO

En los análisis realizados en el difractómetro Bruker D8 Advance para caracterizar las muestras nanocomposites, se ha usado la radiación  $\text{K}\alpha$  del Cu ( $\lambda = 0,154$  nm), con una apertura de  $0,05^\circ$  y un paso de 3 s.

Para realizar el ajuste de los difractogramas y la identificación de las fases presentes en cada muestra se ha empleado la base de datos ICDD (International Center for Diffraction Data).

### 3.3.2.1.3. MICROSCOPIA ELECTRÓNICA DE TRANSMISIÓN

Para la determinación del grado de exfoliación e intercalación de las nanoarcillas en las muestras de nanocomposites se utilizó la microscopía electrónica de transmisión.

#### PRINCIPIO DEL MÉTODO

Esta técnica es capaz de resolver estructuras a nivel atómico y molecular y presenta un importante papel con respecto al análisis morfológico de los polímeros. Su principal limitación es el efecto destructivo que ejercen los electrones sobre los polímeros y las muestras orgánicas en general. Aunque morfológicamente la muestra parezca inalterada, el deterioro de la estructura cristalina se manifiesta con la extinción progresiva del diagrama de difracción. No sólo se destruyen las interacciones moleculares de tipo secundario, sino también los propios enlaces covalentes. El control riguroso de la dosis de radiación y el uso de sistemas de registro extraordinariamente sensibles hacen posible obtener los mejores diagramas de difracción de electrones.

La TEM se ocupa de la información suministrada por los electrones que traspasan una muestra delgada sobre la que se ha hecho incidir un haz electrónico coherente y a gran velocidad.

En el microscopio electrónico de transmisión se irradia una muestra delgada con un haz de electrones de 200 keV. Parte de esos electrones son transmitidos, otra parte son dispersados y otra parte da lugar a interacciones que producen distintos fenómenos como emisión de luz, electrones secundarios, rayos X, etc. El microscopio electrónico de transmisión emplea la transmisión/dispersión de los electrones para formar imágenes; la difracción de los electrones permite obtener información acerca de la estructura cristalina y, finalmente, la emisión de rayos X característicos posibilita conocer la composición elemental de la muestra.



Para que se produzca la transmisión de electrones a través de la muestra es necesario que ésta sea delgada. A este respecto es recomendable no utilizar muestras de más de 100 nm de grosor, ya que de esta manera se puede obtener mejor calidad de las imágenes.

#### PROCEDIMIENTO DE ENSAYO

Para la preparación de las muestras de films de nanocomposites se utilizó un ultramicrotomo de la marca RMC, modelo MTXL. Los cortes, de unos 100 nm de espesor, se realizaron con cuchilla de diamante y fueron depositados sobre rejillas de cobre (300 mesh de cuadrícula) recubiertas de una película de polímero Formvar® reforzado con carbono y sin agujeros.

#### 3.3.2.1.4. CARACTERIZACIÓN MEDIANTE FTIR

Tanto los materiales de partida, como las muestras obtenidas fueron caracterizados mediante espectrofotometría de infrarrojo.

#### PRINCIPIO DEL MÉTODO

La espectroscopia infrarroja es una técnica muy usada, tanto en química inorgánica como orgánica, para obtener información estructural y, combinada con otras técnicas, para la caracterización de determinados compuestos químicos complejos.

Cuando la radiación infrarroja incide sobre una muestra, es capaz de provocar cambios en los estados vibracionales de las moléculas constituyentes de la misma. La absorción de radiación por parte de una muestra es indicativa del tipo de enlaces y grupos funcionales presentes en la misma.

La técnica se basa en la excitación ocasionada en los modos de vibración de las moléculas por la absorción de la radiación infrarroja. Aunque esta radiación comprende longitudes de onda ( $\lambda$ ) entre el visible y el microondas, la región de infrarrojo medio, entre  $4.000-650\text{ cm}^{-1}$ , Figura 62 siguiente, es la más empleada en la práctica.

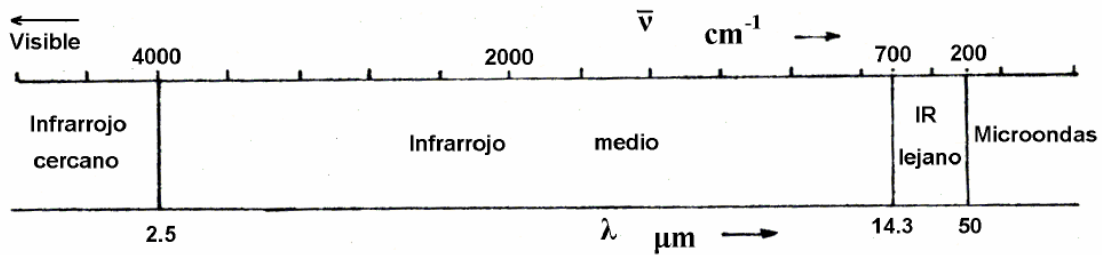


Figura 62: Región Infrarroja.

### PROCEDIMIENTO DE ENSAYO

- En el espectro de cada muestra queda representada la absorbancia frente a la longitud de onda.
- Para identificar cada muestra, su espectro se compara con otros de dichos materiales registrados en la base de datos de CETEC, o bien con la base de datos que lleva incorporado el software del equipo.
- También se realizarán comparativas entre los distintos espectros para estudiar el efecto de la adición de las sucesivas capas de poliacrilamida/nanoarcillas sobre la matriz polimérica.

### 3.3.2.2. ESTUDIO DE LAS PROPIEDADES TÉRMICAS

El conocimiento de las propiedades térmicas de polímeros es muy útil en su caracterización, así como para determinar su estabilidad con la temperatura.

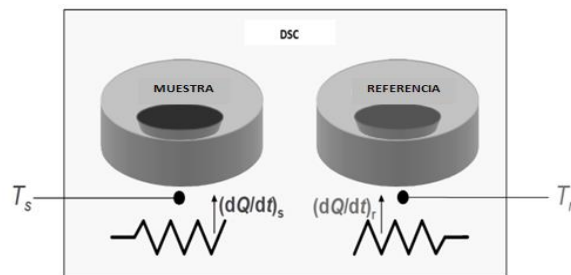
#### 3.3.2.2.1. DETERMINACIÓN DE LA TEMPERATURA DE FUSIÓN MEDIANTE CALORIMETRÍA DIFERENCIAL DE BARRIDO (DSC)

En los polímeros, la temperatura de fusión es aquella a la cual se produce el cambio desde sólido a un estado líquido amorfo, estando dicho proceso acompañado de un cambio endotérmico de entalpía.

## PRINCIPIO DEL MÉTODO

La calorimetría diferencial de barrido (DSC) mide las diferencias entre los flujos de calor que ocurren en una pequeña muestra y en un crisol de referencia, Figura 63, sometidos ambos al mismo programa de temperatura. Estos flujos de calor corresponden a las energías transmitidas y se miden en miliwatios (mW). Integrando la energía con respecto al tiempo obtenemos la cantidad de energía expresada en  $mW \cdot s$ , esto es en mJ. La energía transmitida corresponde a cambios de entalpía de la muestra.

Los ensayos se pueden realizar en atmósfera controlada, lo cual permite estudiar procesos de oxidación y, también, de degradación térmica.



**Figura 63:** Microhornos en DSC.

Las temperaturas de ambos crisoles, el de la muestra y el de referencia, son medidas con sendos termopares y controladas por inyección de calor de forma independiente. Estos suministros de calor se hacen de forma controlada para mantener iguales las dos temperaturas, siguiendo un programa predeterminado.

El calor transferido a la muestra ( $Q = dQ/dt$ )<sub>s</sub> y al dispositivo de referencia ( $Q = dQ/dt$ )<sub>r</sub> son medidos. La diferencia  $\Delta Q = Q_s - Q_r$  es registrada (referida como flujo de calor) en función de la temperatura o del tiempo.

Los cambios en  $\Delta Q$  (variación del flujo de calor) con la temperatura pueden deberse a transiciones de fase, o a transformaciones físico-químicas que ocurran en la muestra.

Si durante el calentamiento la muestra empieza a fundirse, la temperatura de la muestra será inmediatamente retardada con respecto a la temperatura del sistema de referencia. Por ello, habrá que aportar el calor necesario para fundir la muestra completa. En los procesos endotérmicos, como la fusión, aparecerá un pico en la dirección positiva del flujo de calor.

En los procesos exotérmicos aparecerá un pico en la dirección opuesta, debido a la generación interna de calor [14].

#### PROCEDIMIENTO DE ENSAYO

El ensayo se realizó bajo la norma ISO 11357-1,3: Calorimetría diferencial de barrido, según se describe a continuación.

- Etapa 1: calentamiento desde 50 °C hasta 180 °C a una velocidad de 20°C/min en atmósfera de nitrógeno puro.
- Etapa 2: Se mantiene la muestra en una etapa isoterma durante 5 minutos a 180°C, en atmósfera de nitrógeno puro.
- Etapa 3: enfriamiento desde 180 °C hasta 50 °C a una velocidad de 20°C/min en atmósfera de nitrógeno puro.
- Etapa 4: Se mantiene la muestra en una etapa isoterma durante 5 minutos a 50°C, en atmósfera de nitrógeno puro.
- Etapa 5: calentamiento desde 50 °C hasta 180 °C a una velocidad de 20°C/min en atmósfera de nitrógeno puro.

Se realizarán tres ensayos por cada muestra, si los valores no pertenecen al intervalo de  $\pm 10\%$  del valor medio, se repetirá otro análisis hasta conseguir valores que se encuentren en ese intervalo, con un máximo de 5 análisis. Si la dispersión alta de valores se mantiene se considerará que el material es heterogéneo.

### 3.3.2.2.2. ANÁLISIS TERMOGRAVIMÉTRICO

Esta técnica permite determinar la variación de masa de una probeta en función de la temperatura y del tiempo. Ello, y la amplitud de esa variación, indican la estabilidad térmica del material. En consecuencia, los datos de este análisis se pueden usar para evaluar y comparar la estabilidad térmica de polímeros de la misma familia, así como, las interacciones polímero-polímero y polímero-aditivo, realizando las mediciones en las mismas condiciones de ensayo.

#### PRINCIPIO DEL MÉTODO

La probeta se somete a un programa de temperatura controlada, calentándose a velocidad constante, midiendo la variación de masa en función de la temperatura y del tiempo. Alternativamente, la probeta se puede mantener a una temperatura constante dada, y medir la variación de masa sólo en función del tiempo.

La variación de masa se registra en forma de curva de TGA.

En general las reacciones que provocan esta variación de masa suelen ser la descomposición del producto, su oxidación, o volatilización de alguno de sus componentes.

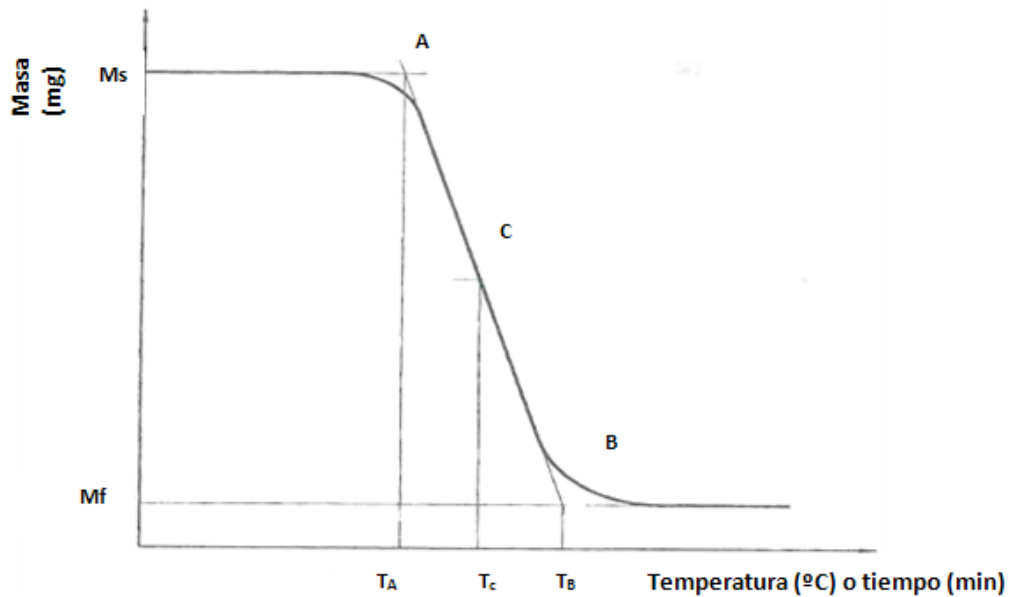
#### PROCEDIMIENTO DE ENSAYO

Los ensayos se realizaron según la norma UNE-EN ISO 11358: Termogravimetría de polímeros.

#### Expresión de los resultados:

Ajustado al software del equipo, se obtiene una representación gráfica en forma de una curva de variación de masa respecto a la temperatura, a partir de la cual se realizan los siguientes cálculos:

### 1. Disminución de masa en una sola etapa: (Figura 64)



**Figura 64:** Curva TGA de pérdida de masa en una sola etapa.

A partir de la curva TGA, se determinan los puntos A, B, C, donde:

A = punto inicial o punto de intersección de la línea de masa inicial y la tangente a la curva de TGA, en el punto de máxima pendiente.

B = punto final o punto de intersección de la línea de masa final y la tangente a la curva de TGA, en el punto de máxima pendiente.

C = punto medio o punto de intersección de la curva de TGA y la línea trazada paralelamente al eje x, en el punto medio entre A y B.

La pérdida de masa expresada en porcentaje,  $M_L$ , se calcula según la ecuación:

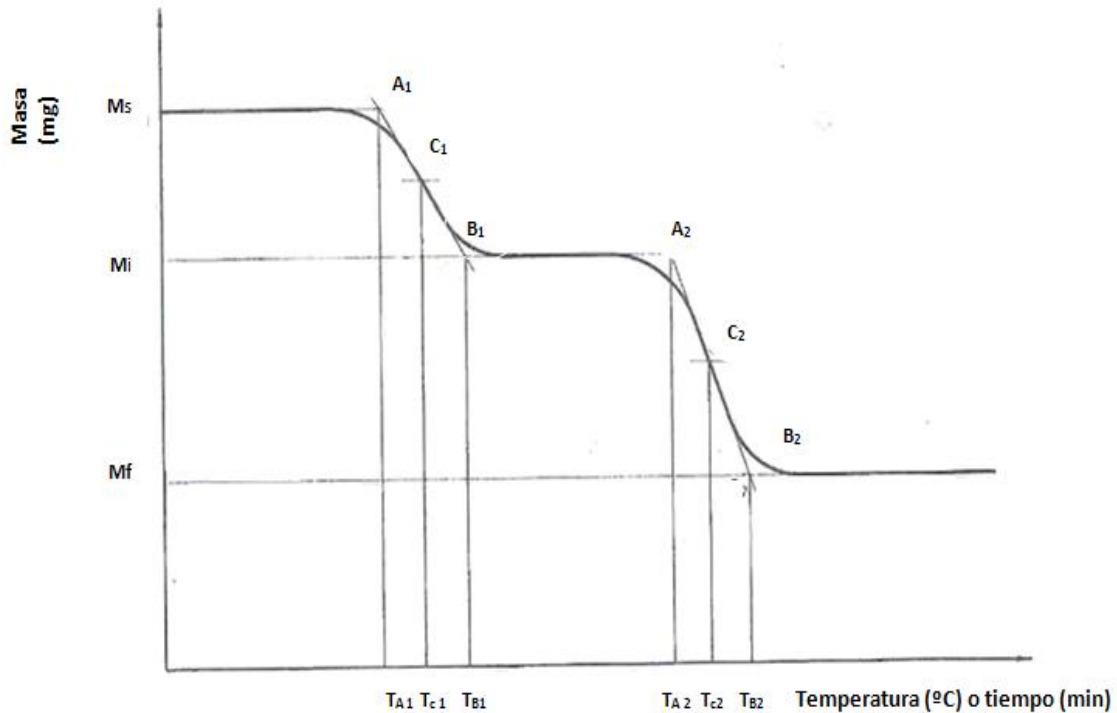
$$M_L = [(M_s - M_f) / M_s] \cdot 100 \quad \text{(Ecuación 7)}$$

Siendo:

$M_s$  = masa, en miligramos, antes del calentamiento.

$M_f$  = masa, en miligramos, a la temperatura final.

## 2. Disminución de masa en varias etapas: (Figura 65)



**Figura 65:** Curva TGA de pérdida de masa en varias etapas.

A partir de la curva TG, se determinan los puntos  $A_1$ ,  $B_1$ ,  $C_1$ ,  $A_2$ ,  $B_2$ ,  $C_2$ , etc. (si hay más de dos etapas). Se determinan las masas  $M_s$ ,  $M_i$  y  $M_f$  y las temperaturas  $T_{A1}$ ,  $T_{A2}$ ,  $T_{B1}$ ,  $T_{B2}$ ,  $T_{C1}$ ,  $T_{C2}$ , correspondientes a los puntos, arriba indicados.

Se calcula la primera pérdida de masa,  $M_{L1}$  :

$$M_{L1} = [(M_s - M_i) / M_s] \cdot 100 \quad \text{(Ecuación 8)}$$

Siendo:

$M_i$  = masa, en miligramos, a la primera temperatura final.

$M_s$  = masa, en miligramos, antes del calentamiento.

Se calcula la segunda pérdida de masa,  $M_{L2}$  :

$$M_{L2} = [(M_i - M_f) / M_s] \cdot 100 \quad \text{(Ecuación 9)}$$

Siendo:

$M_i$  = masa, en miligramos, a la segunda temperatura inicial.

$M_f$  = masa, en miligramos, a la segunda temperatura final.

$M_s$  = masa, en miligramos, antes del calentamiento [144].

### 3.3.2.3. ESTUDIO DE LAS PROPIEDADES BARRERA. PERMEABILIDAD AL OXÍGENO

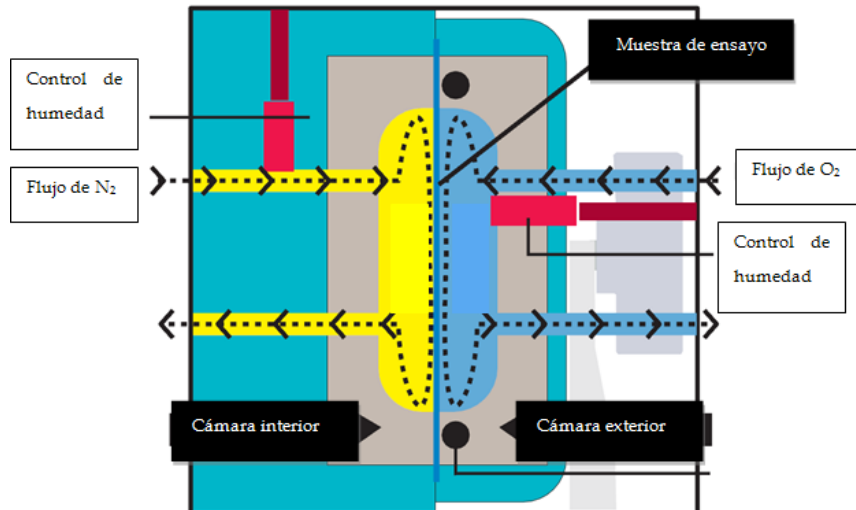
---

#### PRINCIPIO DEL MÉTODO

La técnica de determinación de permeabilidad de oxígeno a través de los films se explica en base a la Figura 66, en donde dos muestras de films son situadas en ambas celdas de ensayo.

La probeta de ensayo se coloca en una celda de transmisión formando una barrera sellada entre dos cámaras, una primera cámara se alimenta con un gas de arrastre (nitrógeno libre de oxígeno) y la segunda cámara con el gas de ensayo que en este caso es oxígeno. La presión total en ambas cámaras es la presión atmosférica, pero al ser la presión parcial del gas de ensayo en la segunda cámara mayor, éste se transmite a través de la lámina probeta de la segunda cámara a la primera cámara. El oxígeno transmitido a través de la lámina que llega a la primera cámara es llevado por el gas de arrastre hasta un detector columbimétrico donde se produce una corriente eléctrica cuya magnitud es proporcional a la cantidad de oxígeno que fluye por el detector por unidad de tiempo.





**Figura 66:** Esquema de funcionamiento de una celda del permeabilímetro.

Una corriente de oxígeno (“gas de muestreo”) está pasando continuamente a través de la mitad externa de la celda de ensayo con salida a través de un puerto situado en la misma.

Una corriente de gas de arrastre (mezcla de 98 % de nitrógeno y 2 % de hidrógeno) es continuamente suministrada a la mitad interna de la celda de ensayo. Antes de entrar a la celda, la corriente de arrastre pasa a través de un catalizador, donde el hidrógeno reacciona con cualquier pequeña cantidad de oxígeno que pueda contener el gas de arrastre para formar vapor de agua, y así se asegura que el gas de arrastre no contiene ninguna traza de oxígeno que pudiera falsear los resultados de permeabilidad. El gas pasa a través de un sensor de oxígeno y sale por su correspondiente puerto.

El gas de muestreo permea a través de la muestra de film, pasando a la mitad interna de la celda de ensayo y siendo por tanto arrastrado por el gas de arrastre y conducido al sensor de oxígeno.

El test realizará los siguientes pasos para evitar que se produzcan interferencias de oxígeno que puedan afectar a la determinación final:

- ReZero:

El equipo realizará el “Rezero”, que consiste en sustraer cualquier cantidad de oxígeno que pueda contener el gas de arrastre. Se realiza al inicio del ensayo y/o cada ciertos ciclos según sea programado.

- Individual Zero:

El programa determina la cantidad de oxígeno que contiene el gas de arrastre por posibles infiltraciones y lo restará a la transmisión de oxígeno medida durante el ensayo.

## PROCEDIMIENTO DE ENSAYO

Los ensayos se han realizado bajo las normas ASTM D 3985-05: “Standard test method for oxygen transmission rate through plastic film and sheeting using a coulometric sensor” y la norma ISO 15105-2:2003: “Plastics-Film and sheeting-Determination of gas transmission rate-Part 2: Equal pressure methods”.

### Expresión de los resultados:

El software del equipo calcula automáticamente la velocidad de transmisión al oxígeno en  $\text{cm}^3/\text{m}^2 \cdot \text{día}$ , mediante la fórmula:

$$\text{O}_2\text{GTR} = [K (U - U_0)/A] \cdot (P_A/P_0) \quad \text{(Ecuación 10)}$$

Dónde:

$\text{O}_2\text{GTR}$  = velocidad de transmisión al oxígeno,  $\text{cm}^3/\text{m}^2 \cdot \text{día}$

K = constante de calibrado del equipo

U = voltaje para la muestra, voltios

$U_0$  = voltaje para el valor-zero, voltios

$P_A$  = Presión ambiental atmosférica, Pascales

$P_0$  = Presión parcial del oxígeno en el gas de muestreo, Pascales

A = área de permeación efectiva, metros cuadrados

También proporciona automáticamente el valor de la permeación en  $\text{cm}^3 \cdot \mu\text{m}/\text{m}^2 \cdot \text{día}$ , que relaciona la velocidad de transmisión al oxígeno con el espesor del film:

$$Pr = O_2GTR \cdot d \quad \text{(Ecuación 11)}$$

Siendo:

Pr = Permeación,  $\text{cm}^3 \cdot \mu\text{m}/\text{m}^2 \cdot \text{día}$

d = espesor de la muestra,  $\mu\text{m}$

Los resultados se expresan como media de los obtenidos en cada una de las dos celdas de ensayo [145]-[147].

### 3.3.2.4. ESTUDIO DE LAS PROPIEDADES ÓPTICAS

---

#### 3.3.2.4.1. DETERMINACIÓN DE LA TRANSPARENCIA Y TURBIDEZ MEDIANTE ESPECTROSCOPIA UV/VIS

Para determinar el porcentaje de turbidez y el porcentaje de luz transmitida se utilizó un espectrofotómetro UV/Vis con esfera integradora, realizando las medidas en el rango espectral visible.

#### PRINCIPIO DEL MÉTODO

El espectrofotómetro computará los datos espectrales usando un sistema de medida óptico con una esfera integradora de 60 mm que ilumina la muestra de manera difusa.

El método consiste en hacer cuatro escanes de transmisión de la muestra desde 380 a 780 nanómetros, cada uno de ellos con diferentes configuraciones de la muestra, y el estándar de reflectancia en la esfera integradora.

Configuración 1: Medida de la luz incidente.

Configuración 2: Medida de la luz total transmitida a través de la muestra.

Configuración 3: Medida de dispersión del equipo.

Configuración 4: Medida de dispersión de la muestra y del equipo [148].

#### PROCEDIMIENTO DE ENSAYO

Los ensayos se realizaron bajo la norma ASTM 1003-07 "Standard Method for Haze and Luminous Transmittance of Transparent Plastics".

#### Expresión de los resultados:

El software proporciona automáticamente, a partir de las cuatro medidas anteriores, el valor de turbidez, el porcentaje de luz transmitida a través de la muestra, y la transmitancia luminosa difusa.

La transmitancia luminosa total,  $T_T$ , es calculada a partir de la relación entre la luz total transmitida a través de la muestra y la luz incidente.

$$T_T = T_2/T_1 \quad \text{(Ecuación 12)}$$

La transmitancia luminosa difusa,  $T_D$ , se calcula como:

$$T_D = [T_4 - T_3 \cdot (T_2 - T_1)] / T_1 \quad \text{(Ecuación 13)}$$

Dónde:

$$[T_4 - T_3 \cdot (T_2 - T_1)] = \text{luz dispersa por la muestra corregida con la relación } T_2/T_1$$

Esta relación se explica de la siguiente manera:

Si  $T_3$  es mayor que cero, debido a la luz difusa del instrumento, entonces la luz difusa total  $T_4$  debe ser mayor que la luz difusa de la muestra en una cantidad proporcional a  $T_2/T_1$  veces  $T_3$  [148].

La turbidez se calcula como:

$$\% \text{ Turbidez} = (T_D/T_1) \cdot 100 = [(T_4/T_2) - (T_3/T_1)] \cdot 100 \quad \text{(Ecuación 14)}$$

#### 4. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

---

Los resultados se han dividido en dos partes en función de la tecnología utilizada para incorporar las nanoarcillas:

1. Incorporación mediante tecnología “capa a capa”, formando nanoestructuras sobre la superficie de los films de polietileno.

A su vez este apartado se ha dividido en dos, según la metodología llevada a cabo para aplicar la técnica:

1.1. Spray

1.2. Inmersión.

2. Incorporación de las nanoarcillas mediante extrusión en fundido formando nanocomposites de polietileno que contienen las nanoarcillas en el seno de la matriz polimérica. En este caso el trabajo también se ha dividido en dos partes:

2.1. Nanocomposites sin compatibilizante.

2.2. Nanocomposites con compatibilizante.

En todos los casos, en primer lugar se han caracterizado tanto los materiales de partida utilizados como las muestras preparadas. Para ello se han realizado los siguientes estudios:

- **Caracterización térmica:** Estudio de la temperatura de fusión (DSC) y estabilidad térmica (TGA).
- **Caracterización físico-química:** Se han identificado los diferentes materiales y muestras mediante espectroscopía FTIR, además se han observado las distintas capas formadas en las muestras preparadas mediante la técnica “capa a capa” por microscopía óptica. En los nanocomposites se ha determinado la distancia interlamina entre las capas consecutivas de nanoarcillas mediante XRD y el grado de exfoliación de las mismas mediante TEM.

- **Caracterización óptica:** Se ha analizado el grado de transparencia y turbidez de la matriz polimérica y de las muestras formadas mediante espectrofotometría UV-Vis.
- **Análisis de las propiedades barrera al oxígeno:** Tanto de la matriz polimérica pura y de las muestras que contienen las capas de nanoarcillas.

A continuación se discuten los resultados, estudiando la influencia de las nanoarcillas en el polietileno, por las distintas técnicas empleadas.

## 4.1. TECNOLOGÍA “CAPA A CAPA”

---

### 4.1.1. TECNOLOGÍA “CAPA A CAPA” POR SPRAY

---

#### 4.1.1.1. CARACTERIZACIÓN TÉRMICA

---

##### 4.1.1.1.1. ESTUDIO DE LA TEMPERATURA DE FUSIÓN

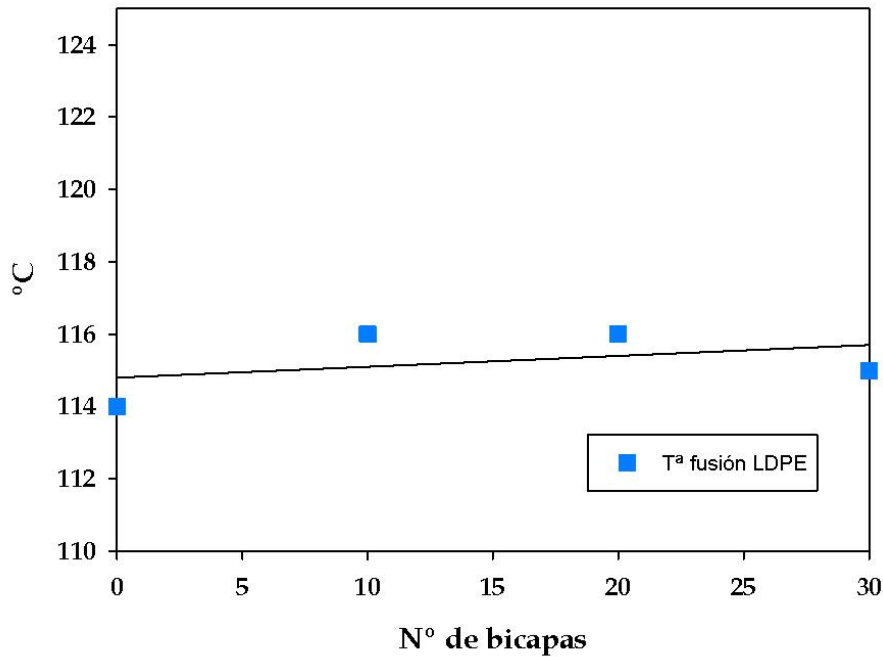
En este apartado se presenta y analiza la temperatura de fusión de todos los materiales de partida y de las muestras preparadas, para así estudiar el efecto que produce la formación de capas de nanoarcilla sobre las mismas.

Se ha usado la calorimetría diferencial de barrido, DSC, con el método descrito en el apartado 3.3.2.2.1. Los resultados se muestran en la Tabla 21.

**Tabla 21:** Temperaturas de fusión de polietileno en muestras obtenidas mediante tecnología “capa a capa” por spray.

Material	T <sup>a</sup> fusión LDPE (°C)±S(°C)
LDPE Corona Puro	114±2
LDPE Corona 10 Capas	116±1
LDPE Corona 20 Capas	116±1
LDPE Corona 30 Capas	115±1

Al analizar los resultados se observa una variación muy pequeña en los puntos de fusión de las diferentes muestras entre sí, y con relación al LDPE puro. Ello también puede observarse en la Figura 67.

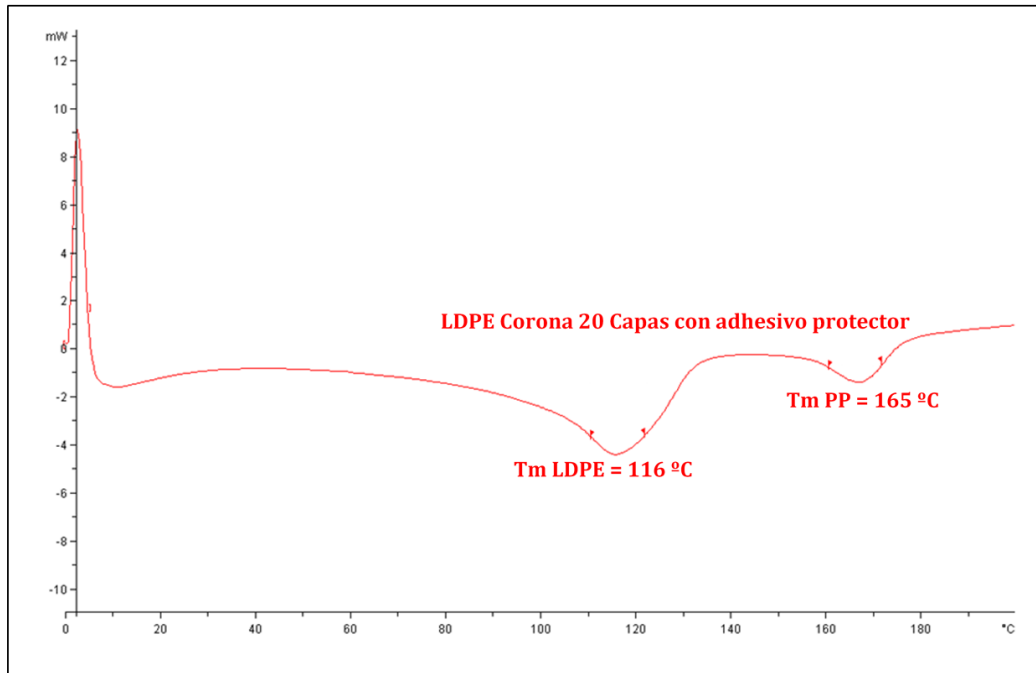


**Figura 67:** Temperatura de fusión del LDPE y de las distintas muestras obtenidas mediante tecnología “capa a capa” por spray.

Lo anterior es consecuencia de que la temperatura de fusión en los polímeros es función del grado de cristalinidad [14], [15], como también han demostrado *Osman et al.*, que han realizado diversos estudios de influencia de adición de montmorillonita a las propiedades del polipropileno y polietileno, afirman que las nanoarcillas no afectan a la cristalinidad del polímero, por lo que la temperatura de fusión permanece prácticamente invariable [149].

En nuestro estudio, se justifica que las nanoarcillas no interaccionan con la matriz polimérica, se encuentran solo formando parte de un recubrimiento sobre una de las caras de dicha matriz. A continuación, y a título de ejemplo, en la Figura 68, se muestra una de las gráficas obtenidas por calorimetría diferencial de barrido (DSC) para la determinación de las temperaturas de fusión. En ella aparece el pico de fusión correspondiente al LDPE y al PP, que llevan las muestras como recubrimiento.





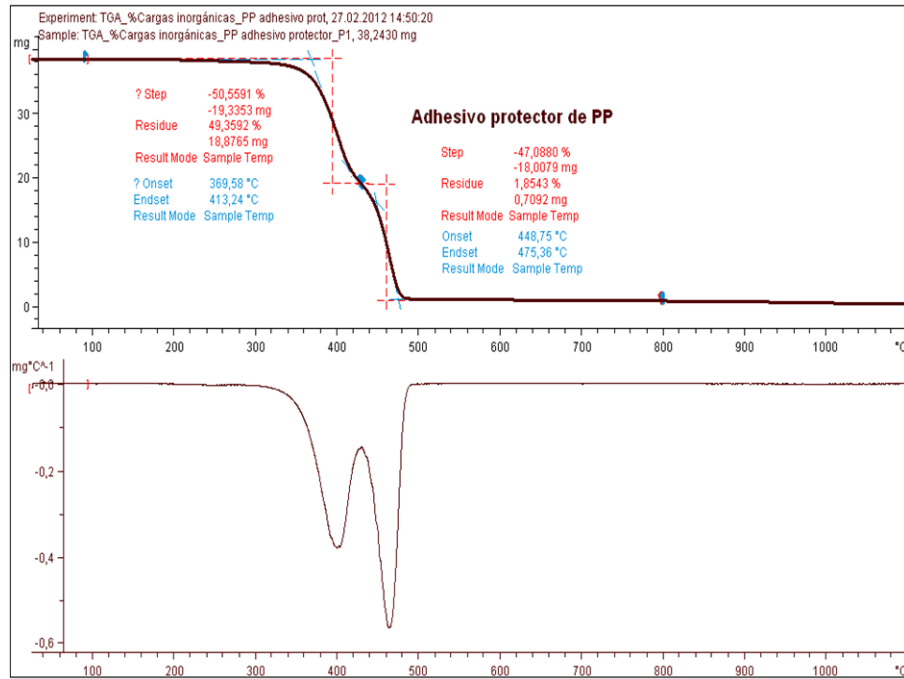
**Figura 68:** Calorimetría diferencial de barrido del LDPE corona con 20 capas de Cloisita y con adhesivo protector de PP.

#### 4.1.1.1.2. ANÁLISIS TERMOGRAVIMÉTRICO

En esta parte del estudio, se analizó el efecto que produce la adición de las bicapas en la estabilidad térmica de la muestra.

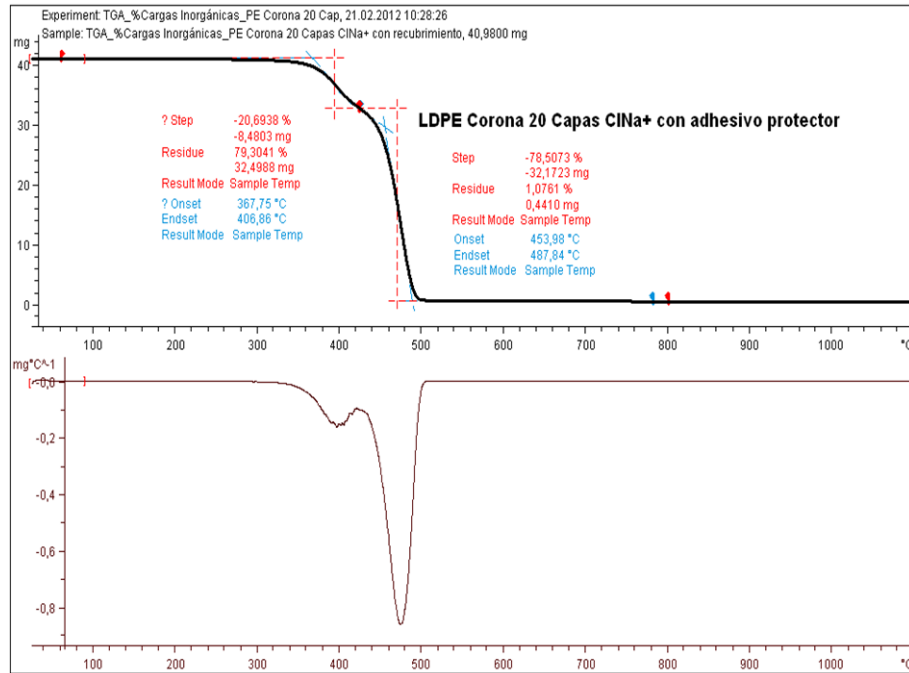
En todos los casos la muestra de polímero se descompone en dos etapas:

- En las muestras del protector de polipropileno, la descomposición se produce en dos pasos: en el primero, se descompone el material adhesivo y en el siguiente el polipropileno, Figura 69.



**Figura 69:** Análisis termogravimétrico del adhesivo protector de PP.

- En los casos del polietileno puro con el protector de PP y en los que tienen 10, 20 y 30 bicapas de poliácridamida-nanoarcillas, también se observan dos escalones en la descomposición: el primero en el que se descompone el adhesivo y el segundo en el que se descomponen el polipropileno y el polietileno, tal y como podemos ver en la siguiente Figura 70.



**Figura 70:** Análisis termogravimétrico del LDPE corona con 20 capas de Cloisita con protector de PP.

En la Tabla 22, aparecen los resultados obtenidos para cada material. En ella se observa que en todas las muestras en la *PRIMERA ETAPA*, entre 0 y 420°C, se pierde aproximadamente un 20 % de masa respecto a la inicial, la cual corresponde al material adhesivo del recubrimiento protector de PP de las probetas, quedando un residuo aproximado del 80 % correspondiente al polímero, en el caso del LDPE corona puro, y al polímero más las bicapas de nanoarcilla-poliacrilamida en el resto de las muestras.

En la *SEGUNDA ETAPA*, entre 420 y 500 °C, se descompone el resto del material orgánico, quedando como residuo la parte inorgánica de la muestra.

En el LDPE corona puro queda un pequeño residuo de un 0,33% correspondiente a la carga inorgánica adcionada al polímero en su fabricación para mejorar las propiedades.

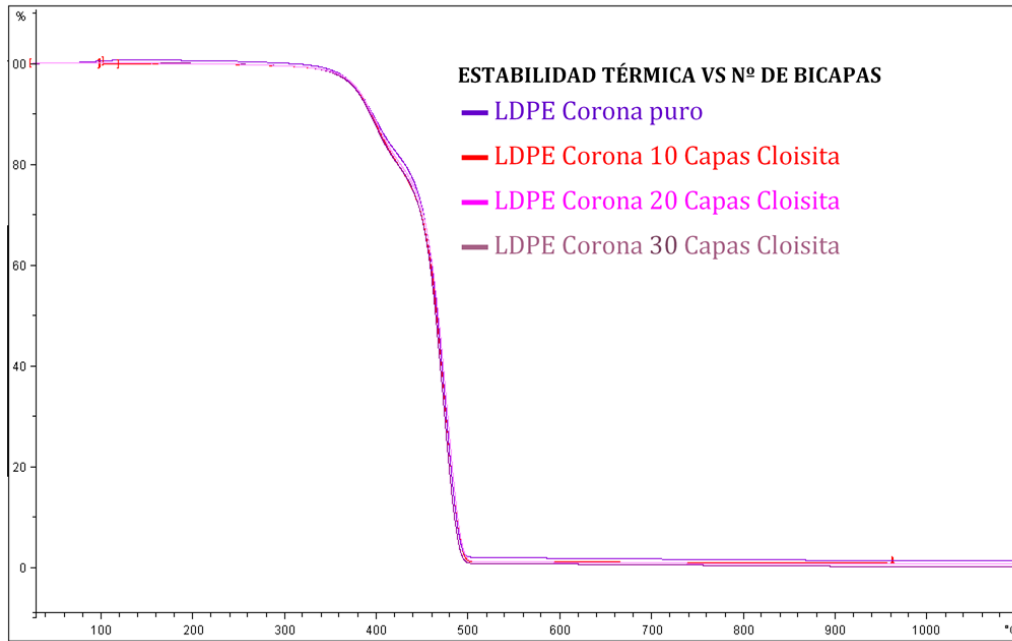
Conforme aumenta el número de capas, observamos también un incremento en el porcentaje de residuo inorgánico final correspondiente al incremento de nanoarcillas en la muestras.

**Tabla 22:** Resultados de análisis termogravimétrico de muestras obtenidas mediante tecnología “capa a capa” por spray.

Material	Etapa 1				Etapa 2			
	Onset (°C)	Endset (°C)	Pérd. Masa (%)	Residuo (%)	Onset (°C)	Endset (°C)	Pérd. Masa (%)	Residuo (%)
<b>LDPE</b>	366±1	408±1	19,93±0,19	80,07±0,20	453±0	485±1	79,92±0,05	0,33±0,05
Corona Puro								
<b>LDPE</b>	368±4	408±1	20,33±0,31	79,65±0,31	454±1	487±2	78,82±0,38	0,63±0,20
Corona 10 Capas								
<b>LDPE</b>	367±3	407±1	19,72±0,84	80,26±0,83	453±1	489±1	79,84±1,21	0,80±0,24
Corona 20 Capas								
<b>LDPE</b>	363±6	409±1	19,97±1,90	80,12±2,12	453±1	493±8	79,59±2,18	0,97±0,52
Corona 30 Capas								

En la Figura 71, se muestran las curvas de porcentaje de pérdida de masa frente a la temperatura, en el LDPE puro y en el LDPE con las capas de nanoarcillas.

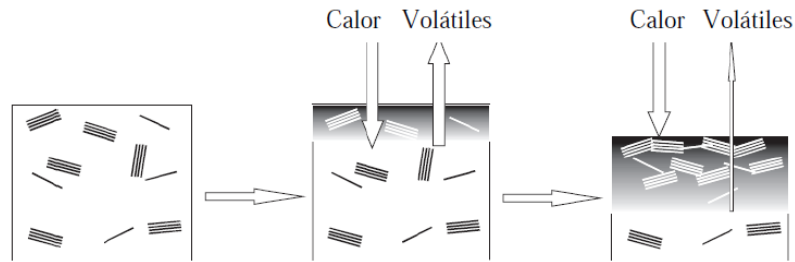
Observamos, que el inicio de pérdida de masa en cada muestra se produce aproximadamente a la misma temperatura, por lo que la adición de nanoarcillas no provoca que las muestras comiencen a degradarse a mayor temperatura que el LDPE puro. El resto del trayecto es similar en todos los casos y para todas las muestras.



**Figura 71:** Estabilidad térmica de las diferentes muestras según el número de bicapas.

Estudios previos afirman que la incorporación de nanoarcillas en la matriz polimérica mejora la estabilidad térmica, ya que las laminillas de arcilla actúan como barrera al transporte de calor (aislantes) y al transporte de masa de los productos volátiles generados durante la descomposición del material. Algunos autores, que han estudiado con detalle el mecanismo de degradación en nanocompuestos de polietileno, afirman que las nanoarcillas provocan un retraso en la pérdida de masa mejorando la estabilidad térmica en los nanocompuestos, aumentando la temperatura de inicio de degradación de la muestra [89],[150],[151],[152],[153].

*Gilman et al.* [152] y *Zanetti et al.* [48] explican que este efecto barrera se debe a la reorganización de la arcilla en la superficie durante el proceso de volatilización, formando una capa aislante en la superficie del nanocompuesto de LDPE, tal y como se muestra en la Figura 72.



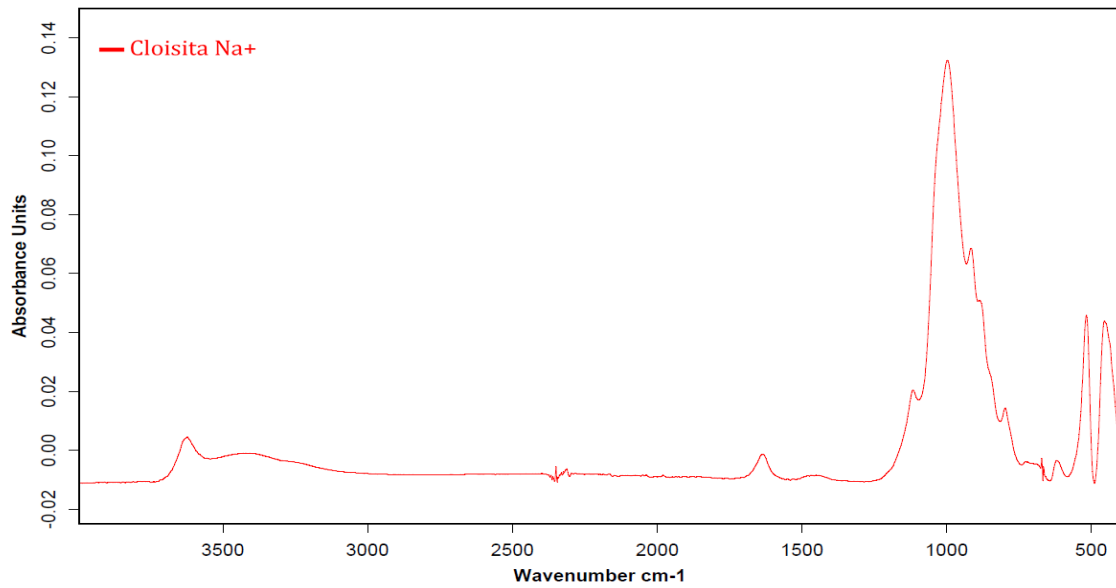
**Figura 72:** Mecanismo de reorganización de la nanoarcilla, integrada en la matriz polimérica, durante la degradación del nanocompuesto [152].

En estos estudios citados las nanoarcillas están integradas en el seno de la matriz polimérica, mientras que en nuestro caso, las nanoarcillas están formando una capa exterior muy delgada en una de las caras del film de LDPE, por lo que el efecto producido no se reproduce de la misma manera. Las temperaturas de inicio de degradación permanecen prácticamente constantes, no produciéndose variación en la estabilidad térmica.

#### 4.1.1.2. CARACTERIZACIÓN FÍSICO-QUÍMICA

##### 4.1.1.2.1. ESPECTROSCOPÍA FTIR

En primer lugar, se obtuvieron los espectros de los materiales de partida. Estos compuestos fueron identificados al ser comparados con la base de datos de CETEC [154].

**Nanoarcilla:****Figura 73:** Espectro de Cloisita Na+.

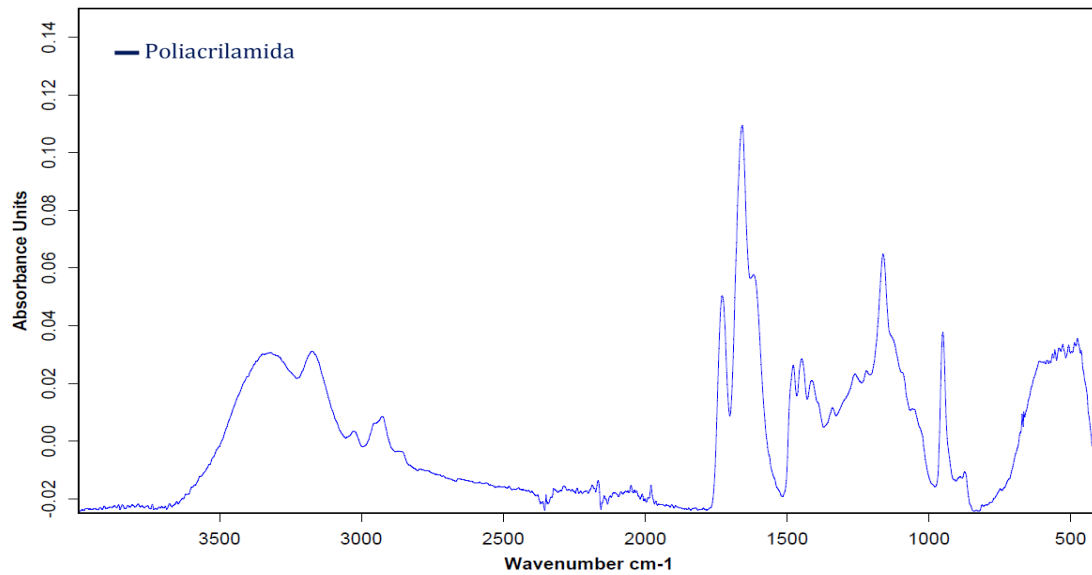
En la Figura 73, podemos ver el espectro de la Cloisita Na+ utilizada en la experimentación. Observamos los picos característicos de la misma que posteriormente nos serán de utilidad para comparar la intensidad de la señal de los mismos en las muestras de 10, 20 y 30 capas y así poder caracterizarlas.

El pico de mayor intensidad se observa a  $1010\text{ cm}^{-1}$  y corresponde al doblamiento de los enlaces Si-O de la capa tetraédrica. A  $455\text{ cm}^{-1}$  y  $521\text{ cm}^{-1}$  aparecen otras dos bandas de media intensidad debidas al doblamiento de los enlaces Al-O de la capa octaédrica formada por grupos de alúmina. Con señales más débiles aparece un pico en  $1600\text{ cm}^{-1}$  debido al doblamiento de los enlaces O-H y a  $3650\text{ cm}^{-1}$  el correspondiente al estiramiento del enlace O-H [155], [156].

**Poliacrilamida:**

En la Figura 74, se muestra el espectro de la poliacrilamida. A  $3126\text{ cm}^{-1}$  se observa la banda característica de la amida no sustituida (CO-NH<sub>2</sub>). A  $1735\text{ cm}^{-1}$

y  $1670\text{ cm}^{-1}$  los picos correspondientes a las vibraciones del enlace C=O de la poliacrilamida [157], [158] .



**Figura 74:** Espectro de poliacrilamida.

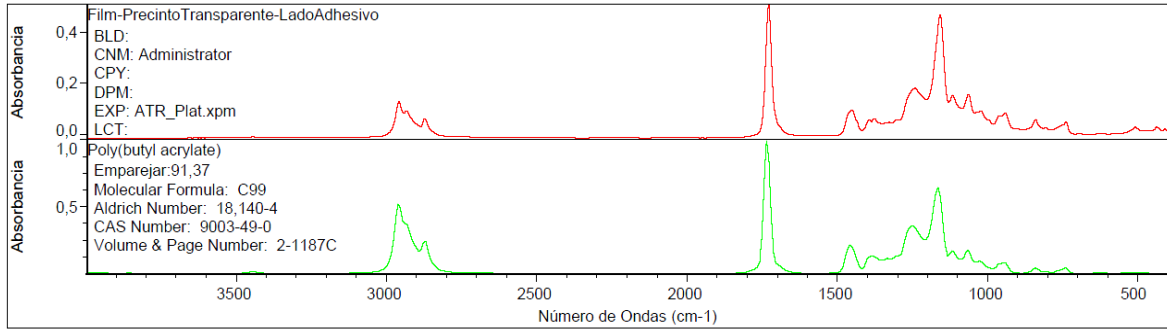
### **Recubrimiento protector de polipropileno:**

Se analizó por las dos caras, la del lado adhesivo y la del no adhesivo.

#### Cara con adhesivo:

El espectro IR obtenido, Figura 75, fue comparado con los registros de la biblioteca del software del equipo [155], obteniendo como resultado que el adhesivo es de polibutilacrilato. Se observan 3 picos característicos a  $1170\text{ cm}^{-1}$  debidos a los enlaces C-C, a  $1760\text{ cm}^{-1}$  del grupo C=O y a  $2970\text{ cm}^{-1}$  debidos a los enlaces C-H, [157].

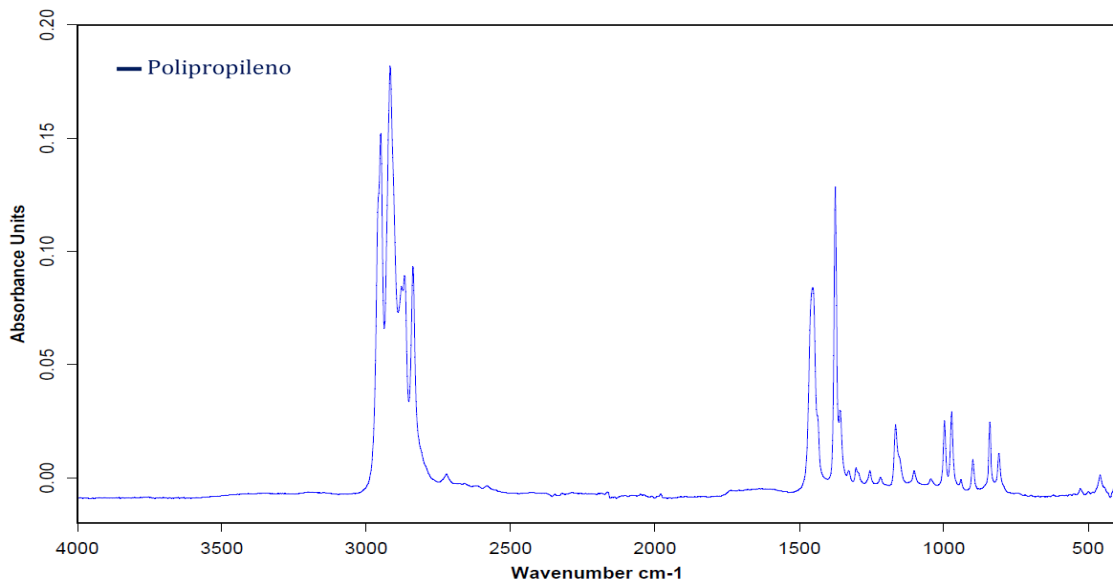




**Figura 75:** Comparativa del espectro del recubrimiento por el lado con adhesivo.

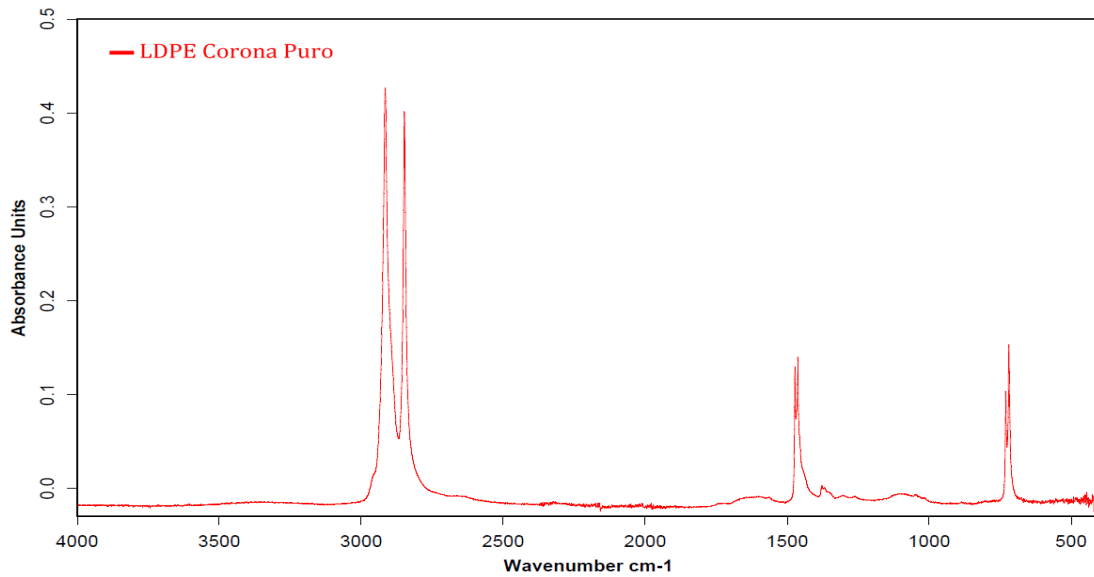
Cara sin adhesivo:

El espectro realizado en la cara no adhesiva del film protector, Figura 76, nos permite confirmar el material como polipropileno.



**Figura 76:** Espectro de polipropileno (lado sin adhesivo).

Los picos debidos a los enlaces C-H del metilo,  $-CH_3$ , se muestran a 2962/2952 (pico partido), 2868 y 1377  $cm^{-1}$ . Las vibraciones de los enlaces C-H del metilo,  $-CH_3$ , se solapan con las del metileno,  $-CH_2-$ , a 1458  $cm^{-1}$  [154], [155], [159].

**Polietileno Corona Puro:**

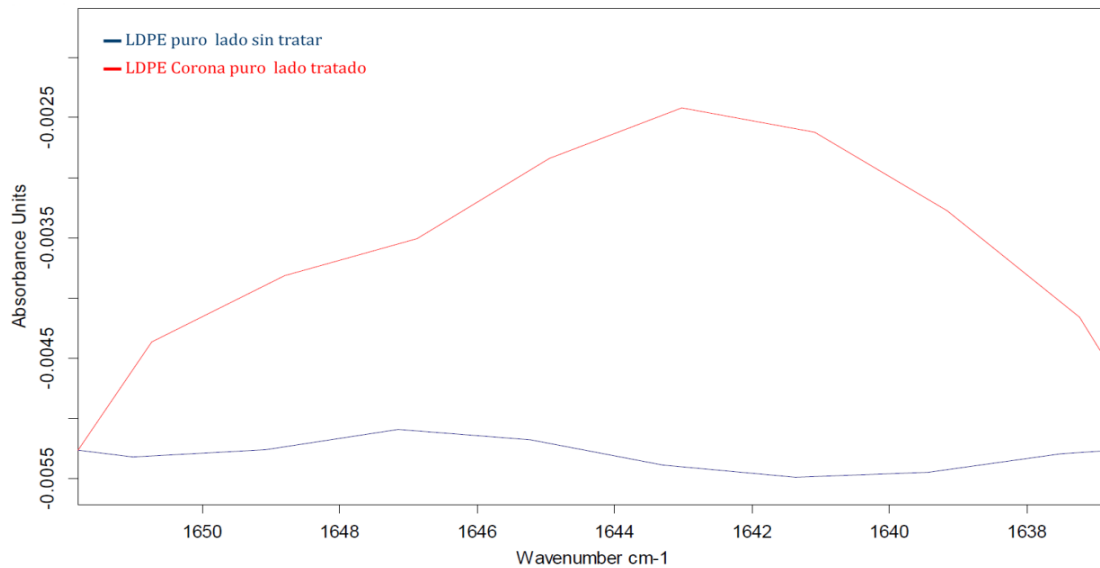
**Figura 77:** Espectro de LDPE corona puro.

En la Figura 77 anterior, observamos el espectro del LDPE corona puro. Podemos ver que aparecen cuatro picos, que son comparados con los picos que los identifican como característicos del polietileno. Los picos a 2920 y 2850  $\text{cm}^{-1}$  corresponden a los estiramientos de los enlaces C-H del metileno,  $-\text{CH}_2-$ . Los picos a 1464 y 719  $\text{cm}^{-1}$  (correspondientes a las vibraciones del metileno) están partidos (debido a la cristalinidad del polietileno), por lo que observamos picos adicionales a 1473 y 731  $\text{cm}^{-1}$  [154], [155], [159].

En el lado del film sometido a tratamiento corona suelen aparecer algunos picos que revelan la evolución de los grupos funcionales con presencia de oxígeno en la superficie del film [160],[161],[162]. Estos grupos funcionales se localizan en el espectro FTIR-ATR como grupo carbonilo  $[\text{C}=\text{O}]$  presente a 1.647  $\text{cm}^{-1}$  y a 1.720  $\text{cm}^{-1}$ , aunque de forma muy débil, y siendo el grupo éter  $[\text{C}-\text{O}-\text{C}]$  localizado a 1.166  $\text{cm}^{-1}$ .

En nuestro caso se observa un pico a 1644  $\text{cm}^{-1}$ , Figura 78, debido a la formación de grupos carbonilo. Esto demuestra que se ha producido un incremento de

enlaces con presencia de átomos de oxígeno debido a la funcionalización de la superficie por el tratamiento de la descarga corona.

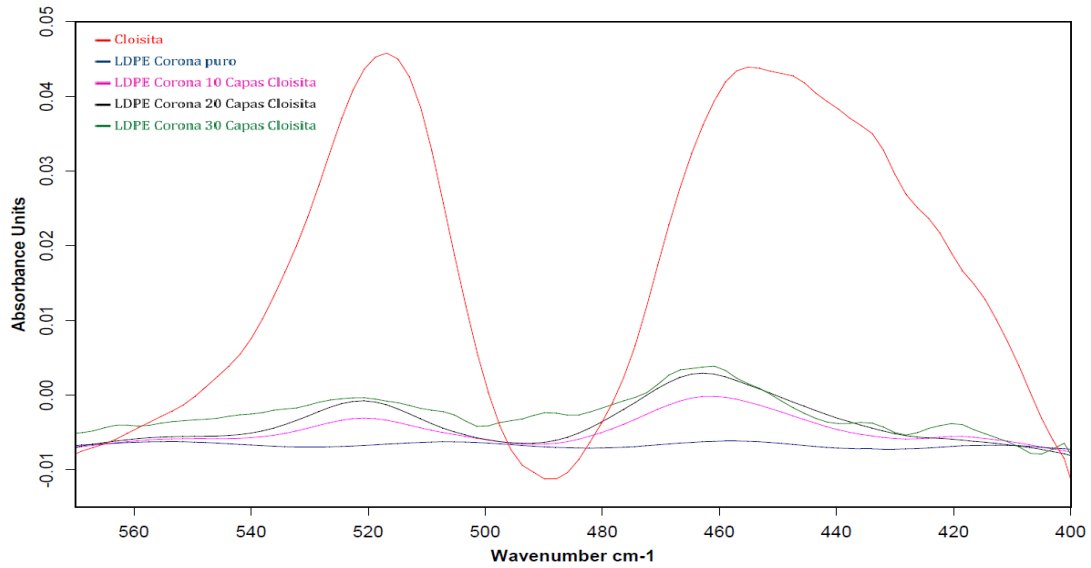


**Figura 78:** Comparativa espectro FTIR del polietileno puro y del polietileno sometido a tratamiento corona.

#### Comparativa de las diferentes muestras:

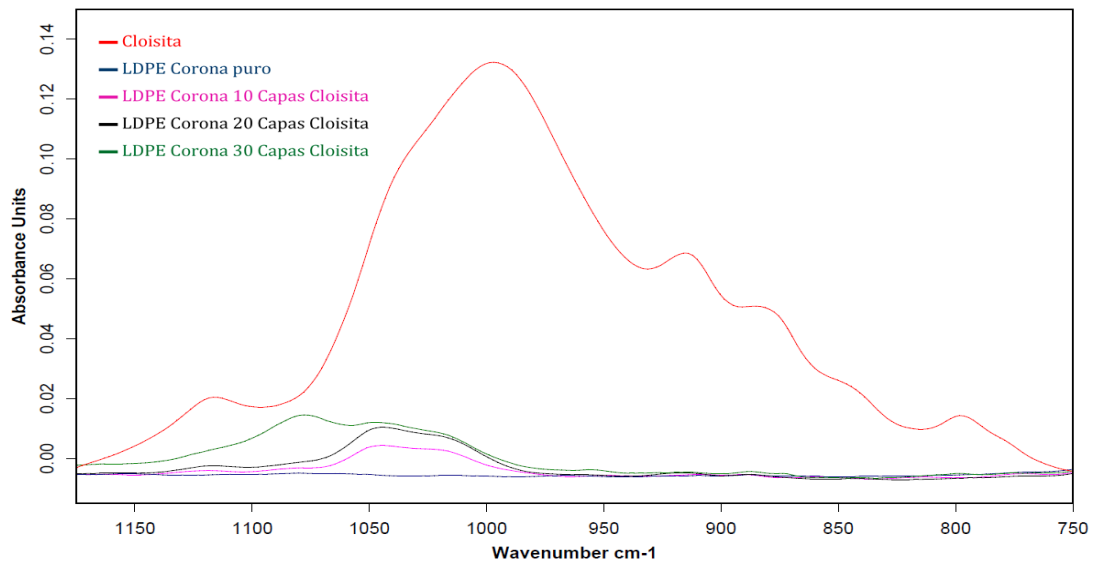
Se ha realizado una comparativa del espectro FTIR de transmisión de LDPE puro y de LDPE con 10, 20 y 30 bicapas de poliacrilamida-nanoarcilla, con los espectros de la nanoarcilla y de la poliacrilamida.

En primer lugar han sido comparadas con la nanoarcilla pura en dos rangos, donde aparecen los picos identificativos de la misma, Figura 79 y Figura 80. Posteriormente, se ha realizado la misma comparativa con la poliacrilamida, Figura 81 y Figura 82.



**Figura 79:** Comparativa del espectro 400-580  $\text{cm}^{-1}$  de LDPE corona con “n” bicapas de Cloisita frente al de Cloisita pura.

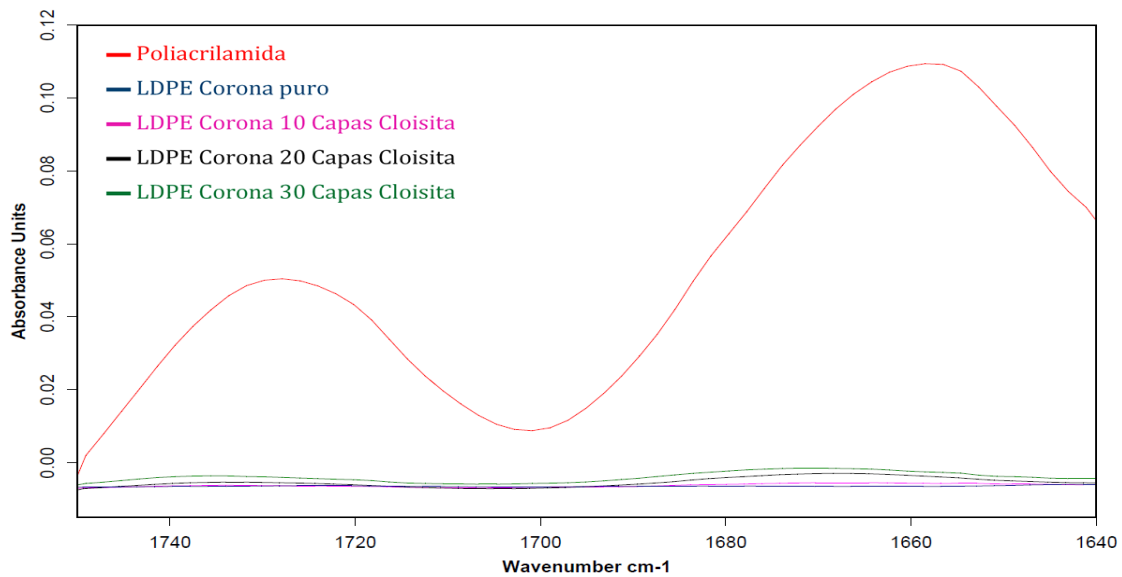
La Figura 79, presenta dos picos a 521 y 455  $\text{cm}^{-1}$ , correspondientes a los doblamientos del enlace Al-O de las láminas que componen las nanoarcillas [155], [156], aquí puede observarse como aumenta la intensidad de su señal, picos más altos, a medida que aumenta la concentración de las nanoarcillas.



**Figura 80:** Comparativa del espectro 800-1200  $\text{cm}^{-1}$  de LDPE corona con “n” bicapas de Cloisita frente al de Cloisita pura.

En la Figura 80, el pico a  $1010\text{ cm}^{-1}$  corresponde a los estiramientos del enlace Si-O [155],[156], aumentando también la señal a medida que aumenta la proporción de nanoarcilla en el LDPE.

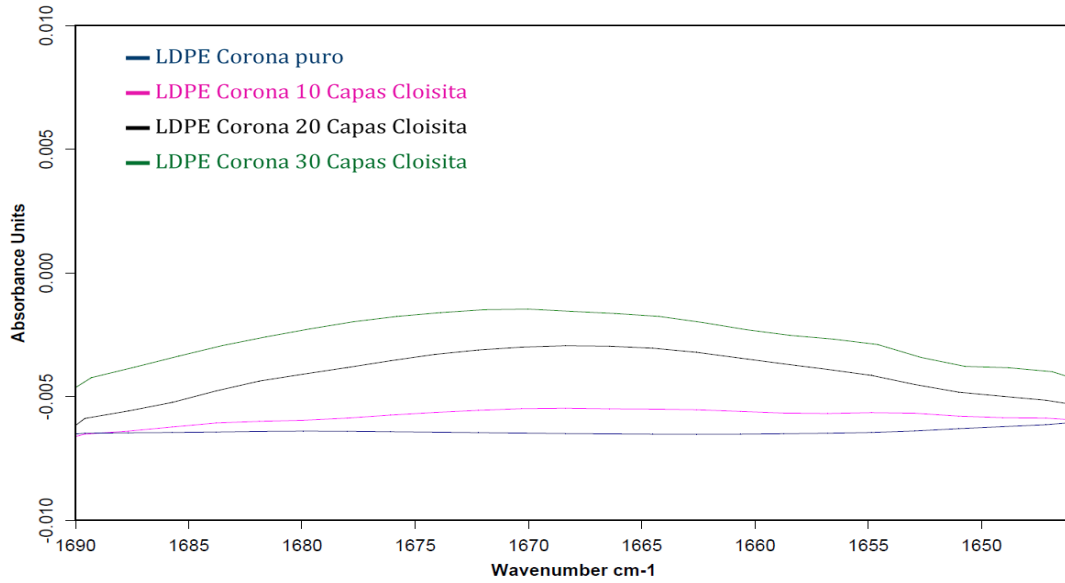
De la misma manera, se ha observado el aumento de intensidad en la señal de la poliacrilamida al aumentar el número de bicapas, tal y como se muestra en el espectro de la Figura 81.



**Figura 81:** Comparativa del espectro  $1640\text{-}1750\text{ cm}^{-1}$  de LDPE corona con “n” bicapas de Cloisita frente al de poliacrilamida.

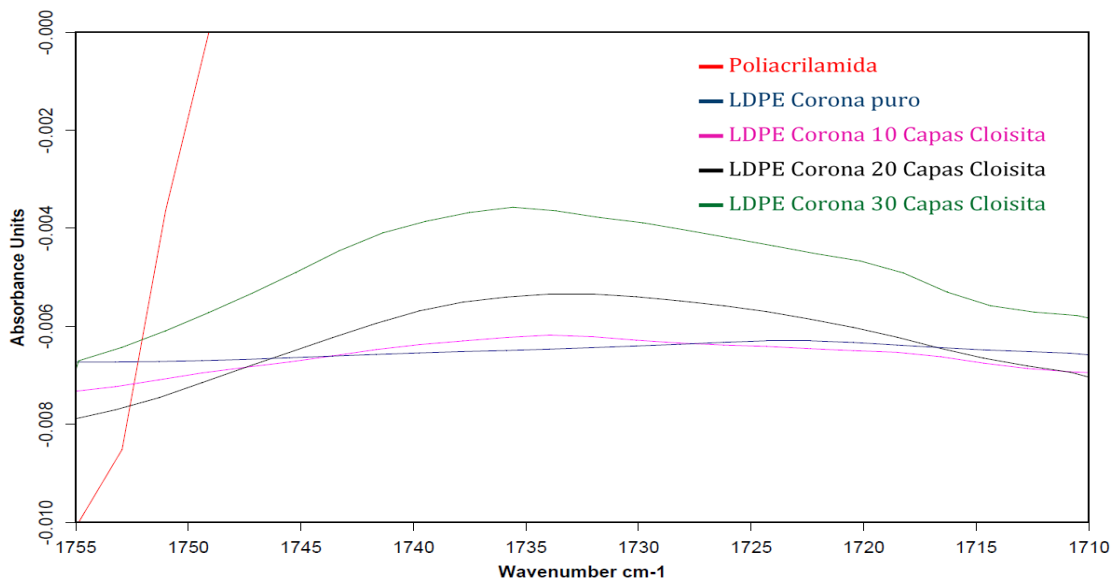
En la Figura 81, se observa como el pico a  $1670\text{ cm}^{-1}$ , correspondiente a las vibraciones del enlace C=O de la poliacrilamida [157], aumenta a medida que se incrementa la concentración de poliacrilamida en el film de LDPE.

En la siguiente Figura 82, que es una ampliación del espectro de poliacrilamida en torno a  $1670\text{ cm}^{-1}$ , debido a las vibraciones del enlace C=O [157],[158], se puede observar mejor el aumento de los picos.



**Figura 82:** Comparativa del espectro  $1670\text{ cm}^{-1}$  de LDPE Corona con “n” bicapas de Cloisita frente al de poliacrilamida.

Se ha realizado una ampliación en torno a  $1735\text{ cm}^{-1}$ , observando mejor el incremento en la intensidad de la señal al aumentar el número de bicapas poliacrilamida-nanoarcilla, tal y como se observa en la Figura 83.



**Figura 83:** Comparativa del espectro  $1735\text{ cm}^{-1}$  de LDPE Corona con “n” bicapas de Cloisita frente al de poliacrilamida.

#### 4.1.1.2.2. DETERMINACIÓN DEL ESPESOR DE LAS CAPAS

Se han realizado medidas de los espesores de los films de todas las probetas, utilizando un micrómetro específico para estos materiales, en las siguientes situaciones:

1. Se mide el espesor de la matriz polimérica (polietileno corona puro) de cada probeta antes de ser tratada.
2. Una vez añadidas las bicapas, se determina el espesor del material formado.
3. Tras proteger las muestras con el protector de polipropileno se mide el nuevo espesor.

Los resultados se muestran en la Tabla 23:

**Tabla 23:** Medidas de los espesores de las muestras LbL-spray.

<b>LDPE Corona puro con adhesivo protector de PP</b>		
<b>Material</b>	<b>Espesor (micras)</b>	<b>S (micras)</b>
LDPE <sub>Corona Puro</sub>	69	0,45
LDPE Corona Puro con protector	111	0,71
<b>LDPE Corona 10 capas de Cloisita con el protector</b>		
<b>Material</b>	<b>Espesor (micras)</b>	<b>S (micras)</b>
LDPE Corona Puro	70	0,52
LDPE Corona con 10 Capas	72	0,89
LDPE Corona con 10 Capas y PP	114	0,89
<b>LDPE Corona 20 capas de Cloisita con el protector</b>		
<b>Material</b>	<b>Espesor (micras)</b>	<b>S (micras)</b>
LDPE Corona Puro	69	0,45
LDPE Corona con 20 Capas	73	0,45
LDPE Corona con 20 Capas y PP	115	0,45
<b>LDPE Corona 30 capas de Cloisita con el protector</b>		
<b>Material</b>	<b>Espesor (micras)</b>	<b>S (micras)</b>
LDPE Corona Puro	70	0,52
LDPE Corona con 30 Capas	75	0,84
LDPE Corona 30 Capas y PP	118	0,84

Con estas medidas podemos determinar el espesor medio de cada zona de las muestras:

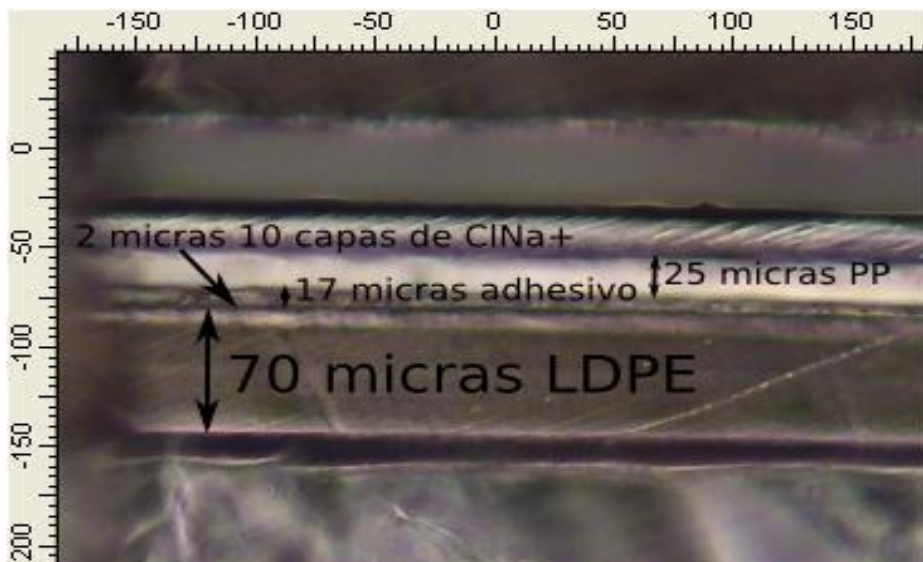
- LDPE Corona puro: 69,5 micras
- Recubrimiento (adhesivo + protector de PP): 42 micras
- 10 capas Cloisita-poliacrilamida: 2 micras
- 20 capas Cloisita-poliacrilamida: 4 micras
- 30 capas Cloisita-poliacrilamida: 5 micras

Por tanto el espesor medio de cada bicapa formada mediante la tecnología “capa a capa” por spray es de 0,2 micras.

#### 4.1.1.2.3. MICROSCOPIA ÓPTICA

También aquí se han medido las diferentes capas de las muestras, observando que los espesores concuerdan con los obtenidos en el apartado anterior utilizando un micrómetro para films.

#### MUESTRA DE 10 BICAPAS

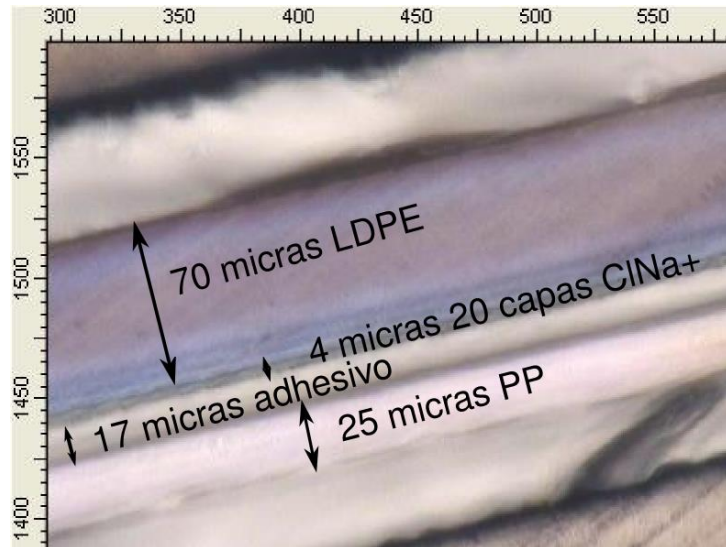


**Figura 84:** Micrograma del LDPE corona con 10 capas de Cloisita y protector de PP, tecnología “capa a capa” por spray.



En la Figura 84, se pueden distinguir claramente las distintas capas que componen la muestra. Podemos ver una delgada bicapa de poliacrilamida-nanoarcilla, que es bastante homogénea y lineal, lo que confirma que se ha formado adecuadamente.

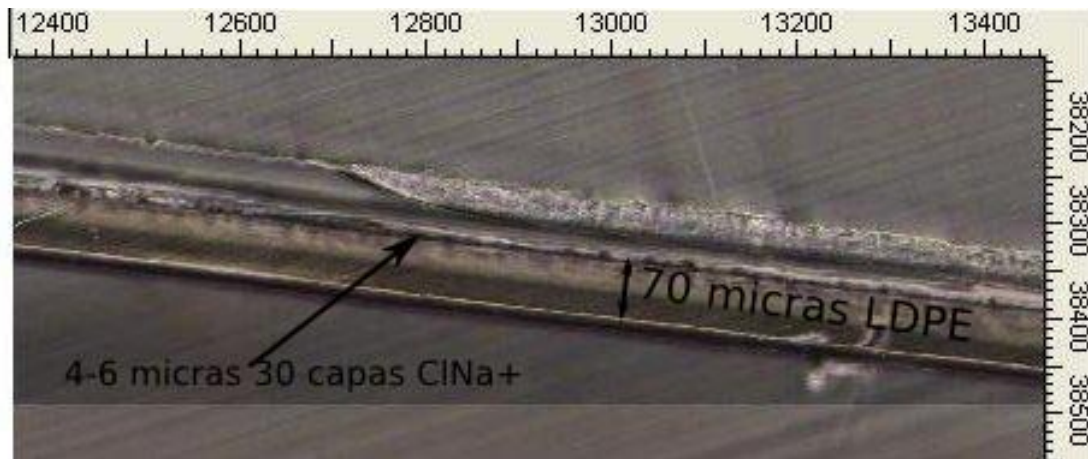
#### MUESTRA DE 20 BICAPAS



**Figura 85:** Micrograma del LDPE corona con 20 capas de Cloisita y protector de PP, tecnología “capa a capa” por spray.

En el caso de la muestra de 20 capas, Figura 85, el estrato de poliacrilamida-nanoarcilla también es bastante homogéneo, y con un espesor del doble que el anterior de 10 capas.

## MUESTRA DE 30 BICAPAS



**Figura 86:** Micrograma del LDPE corona con 30 capas de Cloisita y protector de PP, tecnología “capa a capa” por spray.

En el caso de la probeta de 30 capas, Figura 86, la fase de poliacrilamida-nanoarcilla aparece bastante irregular, mostrándose muy heterogénea. Lo cual, concuerda bastante con los resultados del resto de los experimentos en las probetas de 30 capas, en los que no se obtienen buenos resultados.

Se confirma, por tanto, que las capas se han desmoronado quedando una estructura irregular, bastante alejada de la esperada que, como veremos posteriormente, no impide el paso del oxígeno a través del LDPE.

#### 4.1.1.3. CARACTERIZACIÓN ÓPTICA

Aquí, se han determinado, mediante espectrofotometría UV-Vis, el grado de transparencia y turbidez de la matriz polimérica y de los nanocomposites formados. Las medidas se realizaron en el rango espectral de la radiación visible, comprendido entre 380 y 780 nanómetros. Se muestran los resultados en la Tabla 24 y en la Figura 87.

**Tabla 24:** Porcentaje de turbidez y de luz transmitida en muestras formadas mediante tecnología “capa a capa” por spray.

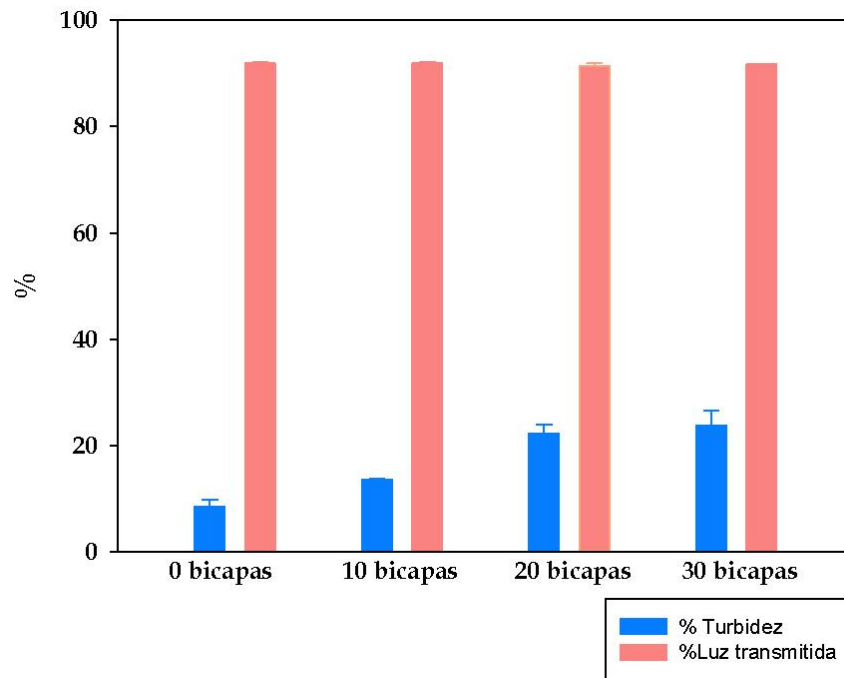
Material	Turbidez (%)	S (%)	Luz transmitida (%)	S (%)
LDPE Corona Puro	8,53	1,28	91,95	0,16
LDPE Corona 10 Capas	13,53	0,18	91,94	0,21
LDPE Corona 20 Capas	22,32	1,69	91,43	0,45
LDPE Corona 30 Capas	23,79	2,76	91,75	0,08

En estas medidas, se observa un aumento progresivo de la turbidez al aumentar el número de bicapas, manteniéndose, en cambio, prácticamente constante el porcentaje de luz transmitida.

Los **resultados de turbidez** están relacionados con la heterogeneidad de la superficie y sus defectos internos, los cuales provocan que ese porcentaje de luz transmitida se desvíe del rayo incidente por dispersión [7].

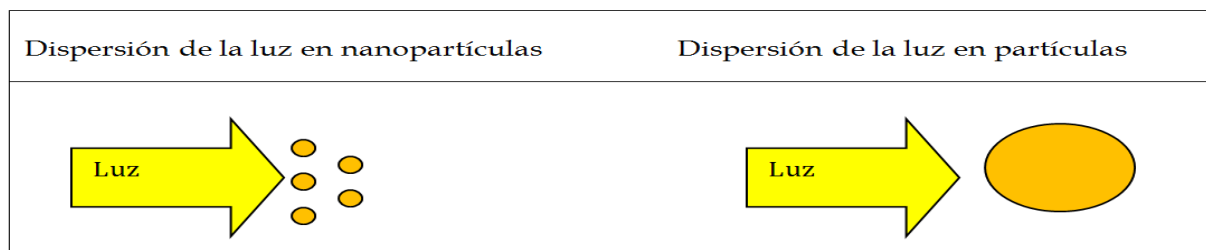
En las probetas formadas al ir agregando bicapas, la superficie es cada vez más heterogénea, como hemos confirmado por las imágenes de la Figura 86, provocando que la turbidez aumente progresivamente hasta llegar a 20 bicapas. Al analizar las muestras de 30 bicapas se observa un pequeño incremento de la turbidez, comparado con los anteriores, las capas están desordenadas (tal y como se ha observado en el microscopio óptico) y las nanoarcillas se aglomeran más en unas zonas que en otras provocando medidas irregulares en la turbidez (observamos probetas con turbidez más elevada, 27%, y otras en las que la turbidez no varía mucho respecto a las de 20 capas).

Debido al pequeño tamaño de las nanopartículas, las irregularidades serán muy pequeñas, por lo que la dispersión de luz provocada por la turbidez es muy pequeña, no dificultando ver claramente a través del film.



**Figura 87:** % Turbidez y % de Luz transmitida según el n° de bicapas poli(acrilamida)-nanoarcilla en muestras LbL-spray.

En el caso del **porcentaje de luz transmitida**, no se observa ninguna influencia de las bicapas de poli(acrilamida)-nanoarcilla, pues los resultados son prácticamente iguales a los del polietileno corona puro. Esto tiene que ver con la longitud de onda de la luz y el tamaño de las nanoarcillas. Las nanopartículas pueden ser hasta 20 veces menores que la longitud de onda de la luz visible, **Figura 88**. Por lo tanto, si están bien distribuidas en la matriz polimérica apenas interfieren en la transmisión de la luz, mostrando una excelente transparencia óptica [163].



**Figura 88:** Dispersión de la luz en nanopartículas y en partículas.

#### 4.1.1.4. PROPIEDADES BARRERA AL OXÍGENO

En la Tabla 25, se muestran los resultados obtenidos en la medida de la permeabilidad al oxígeno de las diferentes muestras.

**Tabla 25:** Valores de permeabilidad y permeación al oxígeno de las diferentes muestras formadas por tecnología LbL-spray.

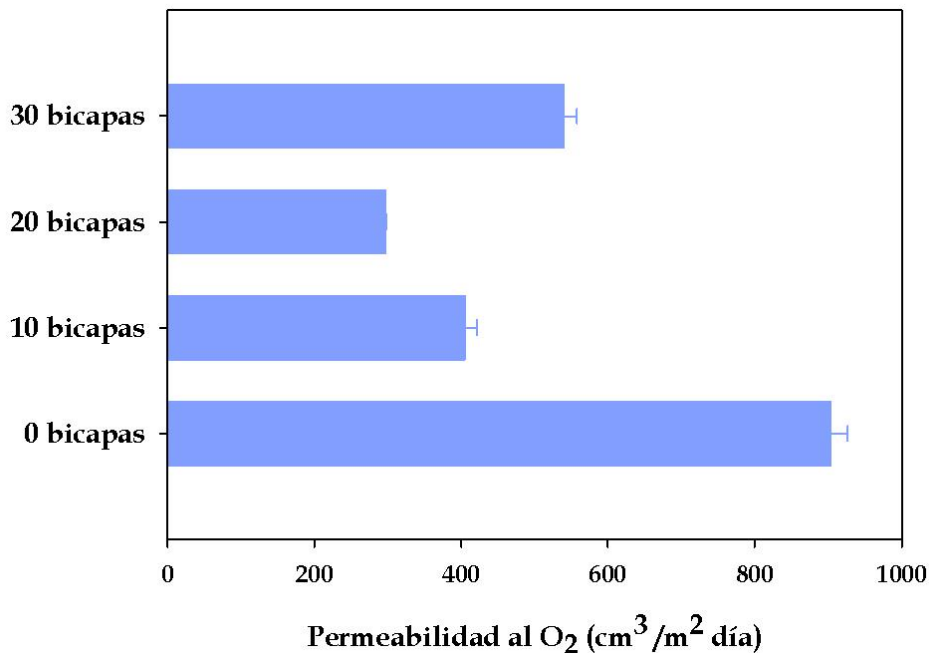
Muestra	Espesor ( $\mu\text{m}$ )	Permeabilidad ( $\text{cm}^3/\text{m}^2 \cdot \text{día}$ )	S ( $\text{cm}^3/\text{m}^2 \cdot \text{día}$ )	Permeación ( $\text{cm}^3 \mu\text{m}/\text{m}^2 \cdot \text{día}$ )	S ( $\text{cm}^3 \mu\text{m}/\text{m}^2 \cdot \text{día}$ )
LDPE <sub>Corona</sub>	65,00	2586,79	22,80	168141,35	1482
LDPE <sub>Corona</sub> + PP	109,00	903,63	22,66	98035,05	1820
LDPE <sub>Corona</sub> 10 Capas Cloisita + PP	105,00	404,83	16,53	42102,33	1720
LDPE <sub>Corona</sub> 20 Capas Cloisita + PP	109,00	296,68	1,29	32190,41	349
LDPE <sub>Corona</sub> 30 Capas Cloisita + PP	113,00	540,21	17,80	61043,95	2012

En primer lugar se ha determinado el valor de permeabilidad al oxígeno del polietileno corona puro, obteniendo un valor de  $2586,79 \text{ cm}^3/\text{m}^2 \cdot \text{día}$ , bastante elevado tal y como indican los valores teóricos expuestos en la Tabla 2. Como las muestras formadas de poliacrilamida-nanoarcilla podrían ser sensibles a la humedad [17], [20], [122], fue por lo que fueron recubiertas con un adhesivo protector de polipropileno evitando así que las capas depositadas se vieran afectadas.

Los datos de permeabilidad al oxígeno del film de polietileno corona puro recubierto de PP adhesivo protector, proporcionan un valor de referencia para poder comparar los de las muestras de n-capas de poliacrilamida-nanoarcilla con las que se ha experimentado.

A este respecto, en la Tabla 25 anterior, se observa una importante disminución, 65%, de la permeabilidad al oxígeno con este protector respecto al LDPE Corona Puro. Así mismo, al analizar las probetas de 10 capas de poliacrilamida-nanoarcilla protegidas con PP la permeabilidad se reduce hasta un 55% respecto al LDPE puro con adhesivo protector. En el caso de las probetas de 20 bicapas con protector los valores de permeabilidad disminuyen hasta un 67,17%.

Las muestras de 30 bicapas protegidas sólo mejoran los valores de permeabilidad en un 40,22% respecto al polietileno corona puro con adhesivo de PP. Esto, como ya se ha expuesto, se debe a que la mayoría de las bicapas se han desmoronado. Dado que la tecnología utilizada para formar las bicapas mediante dispersión con spray de las disoluciones en la matriz polimérica, da lugar a capas muy finas, al acumular un exceso de bicapas, y al ser éstas tan finas se derriba parte de la estructura, no pudiendo así conformar aquel camino tortuoso esperado, descrito en la Figura 24. En la Figura 89 se muestra una comparativa de los valores de permeabilidad obtenidos según el número de bicapas depositadas.



**Figura 89:** Permeabilidad en función del n° de bicapas de poliacrilamida-nanoarcilla.

Los mejores resultados obtenidos, para 20 capas, aunque suponen una disminución importante en el valor de permeabilidad respecto al polietileno puro, aún están alejados de ser considerados buena barrera al oxígeno, al encontrarse por encima de  $100 \text{ cm}^3/\text{m}^2 \cdot \text{día}$ . La normativa ASTM D3985 establece unos valores de permeabilidad para clasificar a los materiales según su capacidad barrera, Tabla 26. Los aquí obtenidos están siempre por encima de los  $200 \text{ cm}^3/\text{m}^2 \cdot \text{día}$  y, por tanto, su capacidad barrera sería baja.

**Tabla 26:** Clasificación de la capacidad barrera al oxígeno de los materiales [30].

Capacidad barrera	Permeabilidad ( $\text{cm}^3/\text{m}^2 \cdot \text{día}$ )
Muy alta	< 1
Alta	1 - 5
Media	6 - 100
Baja	> 100

#### 4.1.2. TECNOLOGÍA CAPA A CAPA POR INMERSIÓN

En esta apartado se caracterizaron las muestras fabricadas mediante la tecnología “capa a capa” por inmersión, comparando los resultados con los obtenidos mediante la tecnología spray.

Aquí, las muestras no han sido protegidas con polipropileno, como en el estudio anterior, con el objeto de evaluar si la humedad del ambiente afecta a la estructura mientras se trabaja con las muestras. En base a los resultados obtenidos se ha comprobado que la humedad no afecta a las nanoestructuras en estas condiciones de trabajo.

El film substrato, sometido a tratamiento corona, también difiere del utilizado en el estudio anterior. Posee un menor espesor (45 micras frente a las 65 del film utilizado para el tratamiento spray), lo que supondrá un mayor reto para proporcionar capacidad barrera al polímero a estudiar. Realmente, es una

mezcla LDPE/LLDPE, ya que el pequeño porcentaje de LLDPE proporcionará mayor resistencia al desgarro y al alargamiento de los films.

#### 4.1.2.1. CARACTERIZACIÓN TÉRMICA

##### 4.1.2.1.1. ESTUDIO DE LA TEMPERATURA DE FUSIÓN

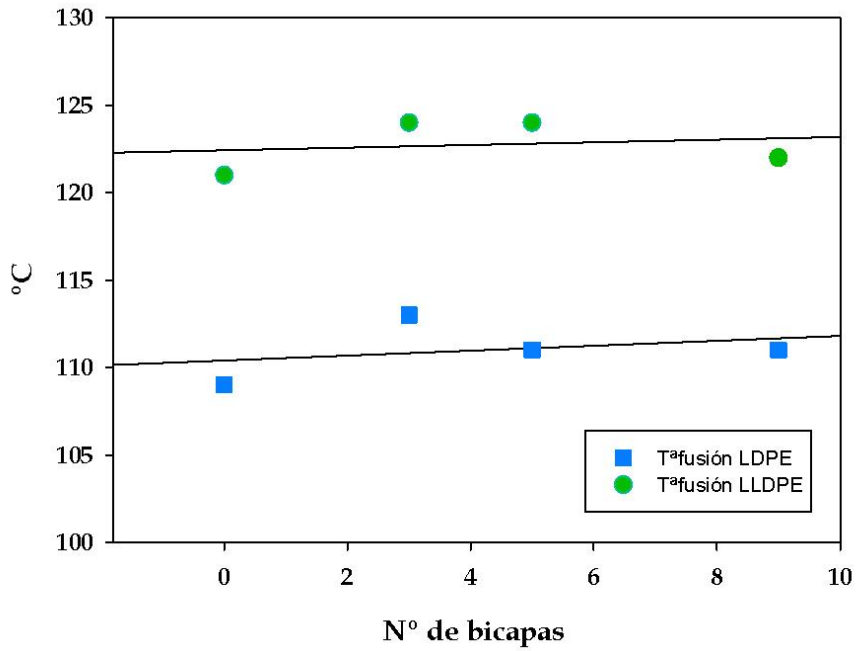
En este apartado se presenta y analiza la temperatura de fusión de las muestras, y se estudia el efecto que produce la formación de capas de nanoarcilla sobre las mismas, usando la calorimetría diferencial de barrido, DSC. En la Tabla 27 se muestran los resultados obtenidos.

**Tabla 27:** Temperaturas de fusión en muestras LbL mediante inmersión.

Material	T <sup>a</sup> fusión LDPE(°C)±S(°C)	T <sup>a</sup> fusión LLDPE (°C)±S(°C)
LDPE Corona Puro	109±1	121±0
LDPE Corona 3 Capas	113±1	124±2
LDPE Corona 5 Capas	111±1	124±1
LDPE Corona 9 Capas	111±1	122±1

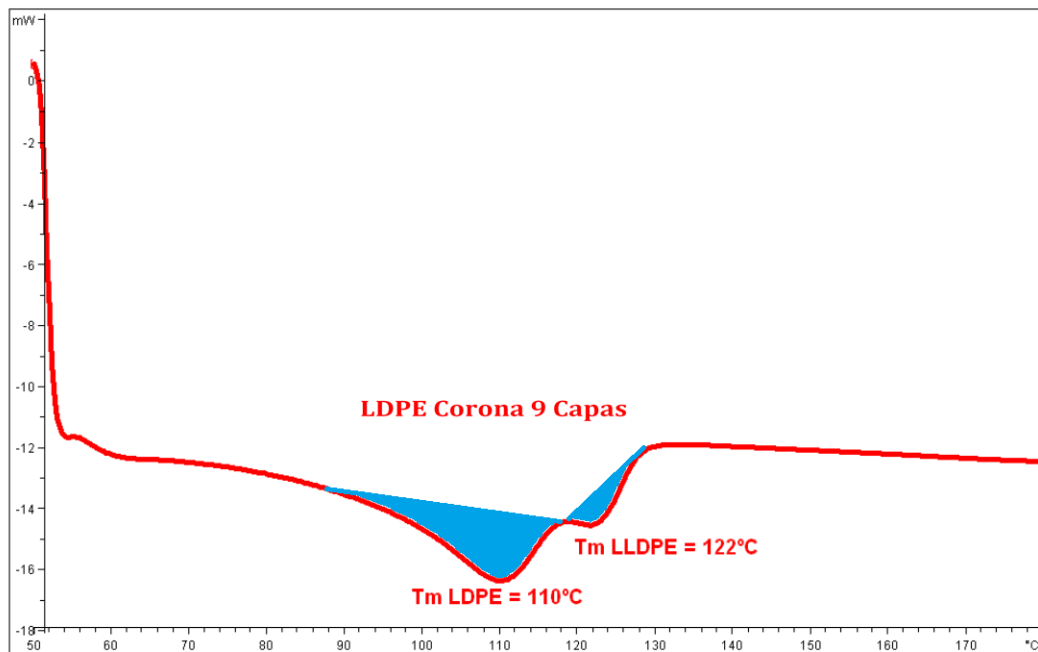
Al analizar los resultados se observa, Figura 90, una variación mínima en la temperatura de fusión tanto del LDPE como del LLDPE. Esto nos indica que las formaciones de las bicapas no tiene un efecto significativo sobre la temperatura de fusión en el film, tal y como ocurría en las muestras formadas por spray, ya que la temperatura de fusión afecta solamente a la parte cristalina de los polímeros y las nanoarcillas no afectan a la cristalinidad de los mismos [14], [15], [149]. Además, en nuestro caso, las nanoarcillas forman una nanoestructura externa que no interacciona con el interior de la matriz.





**Figura 90:** Tª fusión de LDPE y LLDPE en función del nº de bicapas.

En la Figura 91 se expone una de las gráficas obtenidas para la determinación de las temperaturas de fusión.



**Figura 91:** Calorimetría diferencial de barrido del LDPE corona con 9 capas de Cloisita.

**En todas las probetas analizadas aparecen dos puntos de fusión**, el primero en torno a 110 °C y el otro sobre 122 °C. La primera temperatura de fusión **corresponde a LDPE** y la segunda a **LLDPE**.

La endoterma en el DSC del film de LDPE se caracteriza por un único pico de fusión, que varía con la densidad del mismo (916 a 924 kg/m<sup>3</sup>) y se encuentra entre 106 y 112 °C [164].

En el caso del LLDPE los puntos de fusión son independientes de la densidad (entre 917 y 922 kg/m<sup>3</sup>), debido a la distribución heterogénea de los comonomeros. Las endotermas de fusión se caracterizan por un amplio rango de puntos de fusión, con un pico menor en torno a 106-110 °C y otro mayor entre 120-124 °C [164].

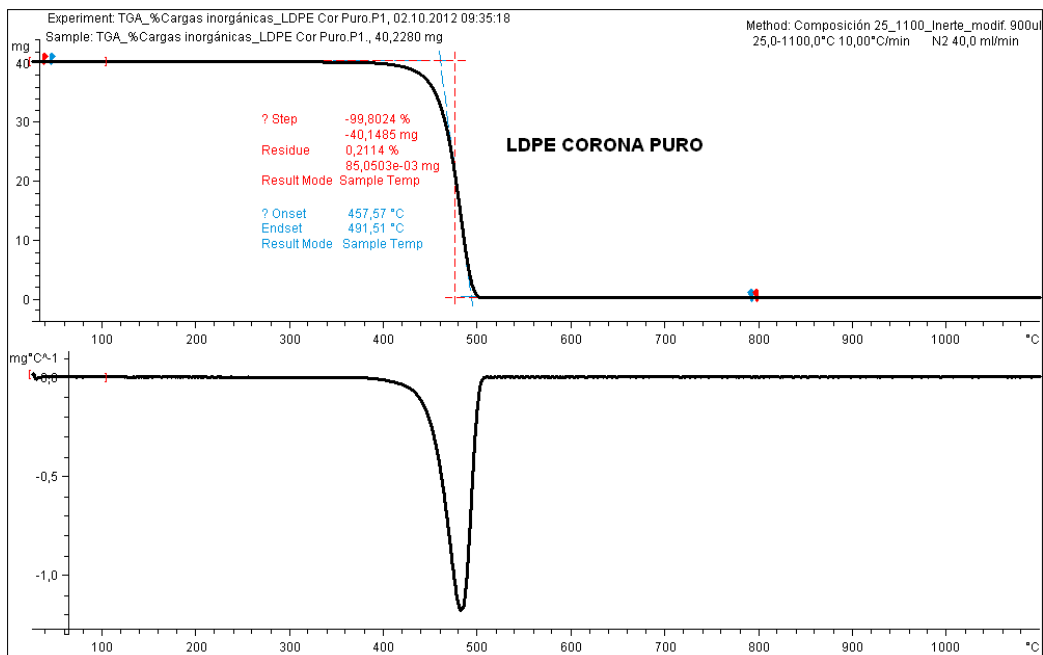
Las muestras formadas por LDPE y LLDPE se caracterizan por presentar varias endotermas de fusión [164]. En nuestro caso el primer punto de fusión de 110°C del LDPE aparece dentro del dominio del LLDPE.

*Stein et al.* [165] demostraron que los componentes de mayor punto de fusión de LLDPE en este caso, cristalizan primero formando esferulitas y después el LDPE cristaliza dentro de las esferulitas preformadas del LLDPE. Así, los dos componentes se segregan en laminillas separadas. Del mismo modo ocurriría en la consecución de la fusión, uno fundiría primero y el otro después.

Dado que, **el área en la curva de las endotermas de fusión es proporcional a la cantidad de cada componente presente en la mezcla** [164], [165], como podemos observar en estas gráficas DSC, Figura 91, **el área de la curva es mayor en el rango del LDPE y mucho menor en el del LLDPE, lo que indica, como es evidente, una proporción bastante mayor de LDPE que de LLDPE en la muestra.**

#### 4.1.2.1.2. ANÁLISIS TERMOGRAVIMÉTRICO

Por esta técnica se analiza el efecto que podría producir la adición de las bicapas en la estabilidad térmica de la muestra. En todos los casos la descomposición se produce en una sola etapa en la que se elimina el polímero, quedando como residuo la parte inorgánica de la muestra, tal y como se expone en la Figura 92.



**Figura 92:** Análisis termogravimétrico de polietileno corona puro.

En este TGA del film de polietileno corona puro queda un pequeño residuo promedio de un 0,18%, correspondiente a la carga inorgánica que se ha adicionado al polímero en su fabricación para mejorar sus propiedades.

Conforme aumenta el número de capas, se ha observado también un incremento en el porcentaje de residuo inorgánico final correspondiente al incremento de nanoarcillas en la muestras.

En la Tabla 28 se muestran los resultados del análisis termogravimétrico realizado a las diferentes muestras.

**Tabla 28:** Resultados de análisis termogravimétrico en muestras LbL-inmersión.

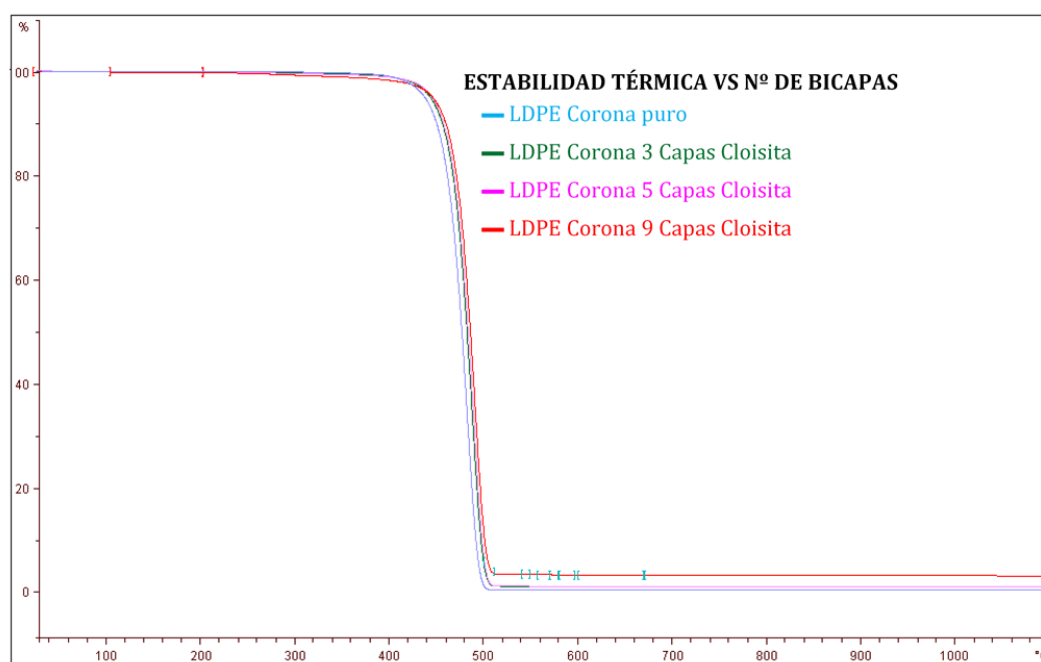
<b>MATERIAL</b>	<b>Onset (°C)</b>	<b>Endset (°C)</b>	<b>Pérd. Masa (%)</b>	<b>Residuo (%)</b>
<b>LDPE</b> Corona Puro	458±1	491±1	99,83±0,04	0,18±0,03
<b>LDPE</b> Corona 3 Capas	464±1	499±1	99,43±0,05	0,64±0,05
<b>LDPE</b> Corona 5 Capas	464±0	499±0	99,10±0,22	1,01±0,21
<b>LDPE</b> Corona 9 Capas	464±1	499±2	96,50±0,47	3,61±0,51

Respecto a la estabilidad térmica, Figura 93 y Tabla 28 , el inicio de pérdida de masa se produce a mayor temperatura en las muestras que contienen nanoarcillas respecto al polímero puro, a unos 6°C más de la temperatura de inicio de la degradación “onset” y unos 8°C más de la temperatura final de degradación “endset”, lo cual indica un ligero incremento en la estabilidad térmica. Por tanto, en este caso las nanoarcillas provocan un retraso en la pérdida de masa, mejorando así la estabilidad térmica de las muestras. Este aumento de la temperatura de inicio de la degradación de la muestra, el cual indica la bibliografía, referente a la adición de nanoarcillas a materiales poliméricos [89],[150],[151],[152],[153], concluyendo que es debido a la reorganización de la arcilla en la superficie durante el proceso de volatilización, formando una capa aislante en la superficie del nanocompuesto de LDPE.

Con todo lo anterior, se observa, por tanto, una mejora del uso del método de tecnología “capa a capa” por inmersión, respecto al de spray, en el que la estabilidad térmica no variaba. Este hecho se puede atribuir a que las capas formadas mediante spray son más finas y la nanoestructura formada sobre la superficie es mucho más débil, desmoronándose fácilmente durante el proceso de volatilización y no produciendo efecto barrera. En cambio, en las muestras formadas mediante inmersión, al ser las bicapas más gruesas y estables, logran formar una nanoestructura sobre la superficie del film de polietileno que

producirá un efecto barrera al paso del calor y los gases de combustión, retrasando la descomposición del LDPE.

En la Tabla 28 no se observa ninguna diferencia entre las muestras con diferentes capas de nanoarcillas, lo que podemos atribuir a que la diferencia en el contenido de nanoarcillas es pequeña, tal y como se observa en los resultados del residuo final correspondientes al porcentaje de nanoarcilla presente en las muestras.



**Figura 93:** Estabilidad térmica frente al número de bicapas en muestras LbL-inmersión.

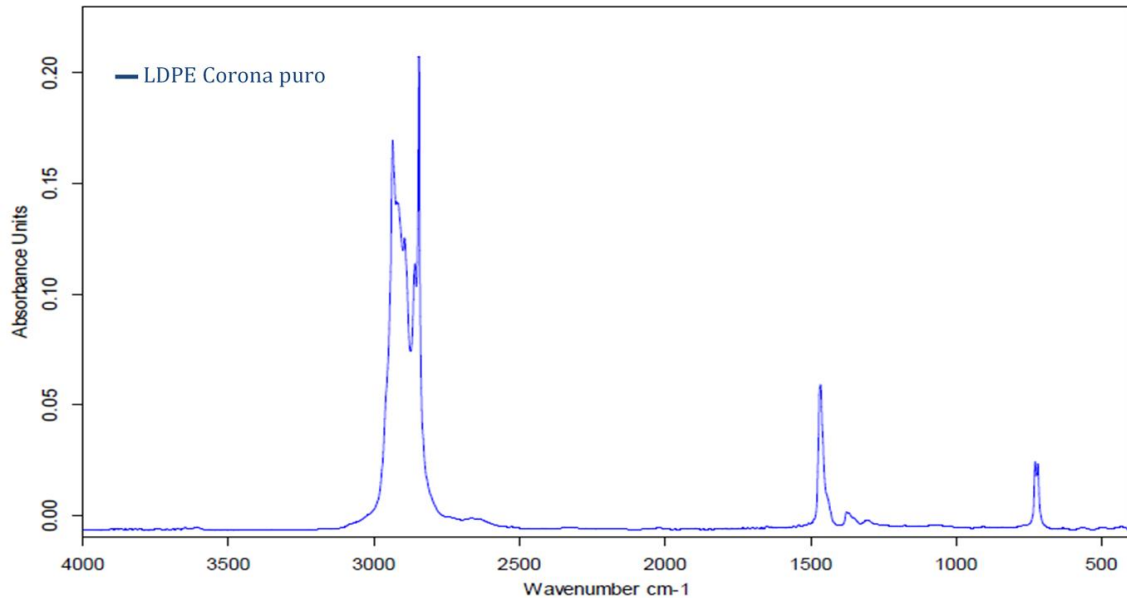
#### 4.1.2.2. CARACTERIZACIÓN FÍSICO-QUÍMICA

##### 4.1.2.2.1. ESPECTROSCOPÍA FTIR

Los espectros de la nanoarcilla utilizada (Cloisita Na<sup>+</sup>) y de la poliacrilamida ya se obtuvieron en la caracterización físico-química de las probetas realizadas mediante LbL-spray. Los espectros de los otros materiales utilizados se describen a continuación.

**Polietileno corona puro:**

En la Figura 94 podemos observar el espectro del polietileno corona puro utilizado como sustrato en la formación de nanoestructuras mediante LbL-inmersión.



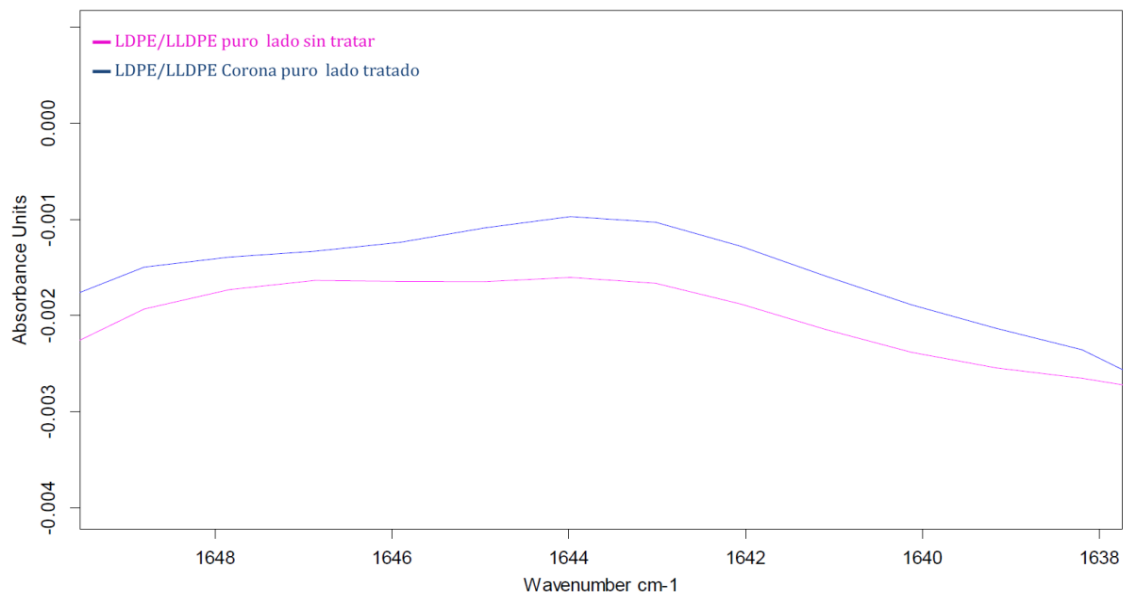
**Figura 94:** Espectro del polietileno corona puro (LDPE/LLDPE) utilizado como sustrato en la formación de nanoestructuras mediante LbL-inmersión.

En este espectro podemos ver que aparecen los cuatro picos principales característicos del mismo [154], [155], [159]:

- los picos a 2920 y 2850  $\text{cm}^{-1}$  son los correspondientes a los estiramientos de los enlaces C-H del metileno  $-\text{CH}_2-$ .
- los picos a 1464 y 719  $\text{cm}^{-1}$ , correspondientes a las vibraciones del metileno, están partidos, debido a la cristalinidad del polietileno, que da lugar, entonces, a picos adicionales, 1473 y 731  $\text{cm}^{-1}$ , respectivamente.

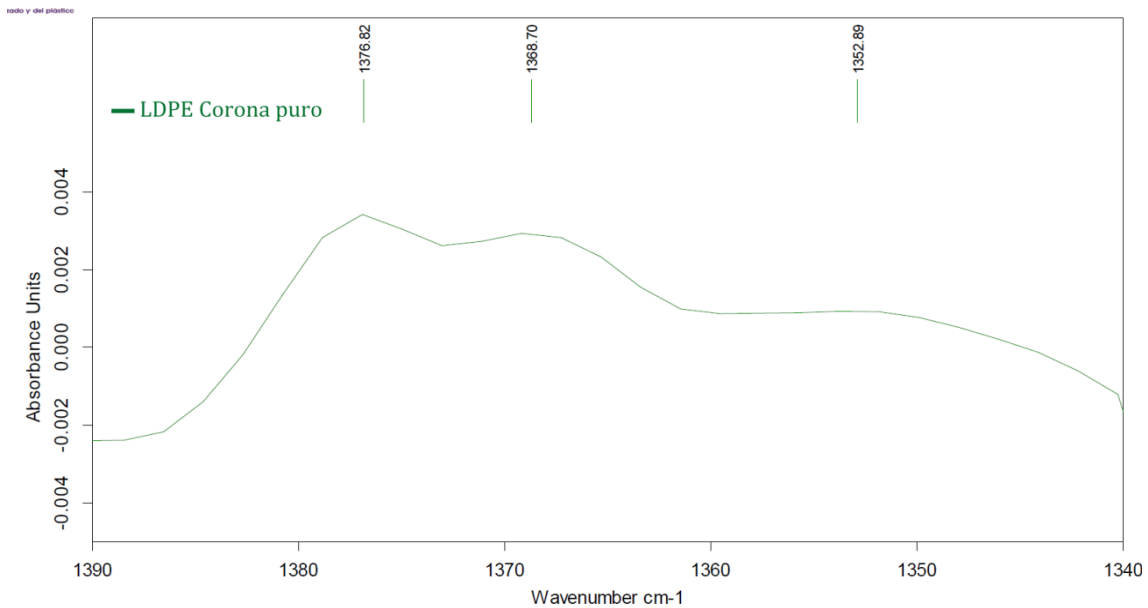
La bibliografía indica que se pueden observar algunos picos en el lado del film sometido a tratamiento corona, lo cual muestra la evolución de los grupos funcionales con presencia de oxígeno en la superficie del film [160],[161],[162].

Estos grupos funcionales se suelen localizar en el espectro FTIR-ATR en un grupo carbonilo [C=O] presente a  $1.647\text{ cm}^{-1}$  y a  $1.720\text{ cm}^{-1}$  aunque de forma muy débil y un grupo éter [C-O-C] localizado a  $1.166\text{ cm}^{-1}$ . En nuestro caso se observa un pico a  $1643\text{ cm}^{-1}$  debido a la formación de grupos carbonilo, Figura 95. Esto demuestra que se ha producido un incremento de enlaces con presencia de átomos de oxígeno debido a la funcionalización de la superficie por el tratamiento por descarga corona. El resto de los picos no se observan, lo que puede deberse a que el tratamiento corona al que está sometido el film proporciona una tensión superficial 38-40 dinas/cm, mínima para impresión gráfica en general, y además que la técnica FTIR-ATR produce una señal muy baja en los picos que puedan generarse.



**Figura 95:** Comparativa del espectro FTIR del polietileno puro y del polietileno sometido a tratamiento corona.

En la región del espectro comprendida entre  $1300\text{ y }1400\text{ cm}^{-1}$ , Figura 96, se observan tres bandas de menor intensidad.



**Figura 96:** Espectro del polietileno corona puro (LDPE/LLDPE) entre 1300 y 1400  $\text{cm}^{-1}$ .

Banda 1:  $1377 \text{ cm}^{-1}$ , debida a la deformación simétrica del metilo ( $-\text{CH}_3$ ).

Banda 2:  $1366 \text{ cm}^{-1}$ , debida a la deformación por los movimientos del enlace C-H del  $-\text{CH}_3$ .

Banda 3:  $1351 \text{ cm}^{-1}$ , también debida a la deformación por los movimientos del enlace C-H del  $-\text{CH}_3$ .

Estas tres bandas permiten diferenciar los tres tipos principales de polietileno (HDPE, LDPE y LLDPE) [166] según la intensidad de la señal (correspondiente a los grupos  $-\text{CH}_2$  y  $-\text{CH}_3$  presentes) de las muestras en estas zonas, ya que la mayor diferencia entre los tres tipos de polietileno se encuentra en su grado de ramificaciones, esto es, en su número y tipo de ramificaciones, como ya se describió con anterioridad.

- La banda 3 ( $1351 \text{ cm}^{-1}$ ) es constante para los tres tipos de polietileno.
- Cuando la intensidad de la señal es mayor en la banda 1 ( $1377 \text{ cm}^{-1}$ ) que en la 2 ( $1366 \text{ cm}^{-1}$ ) el polímero es LDPE (polietileno ramificado), y cuando la banda 2 es más intensa que la 1 es LLDPE (polietileno con cadenas ramificadas pero más cortas).



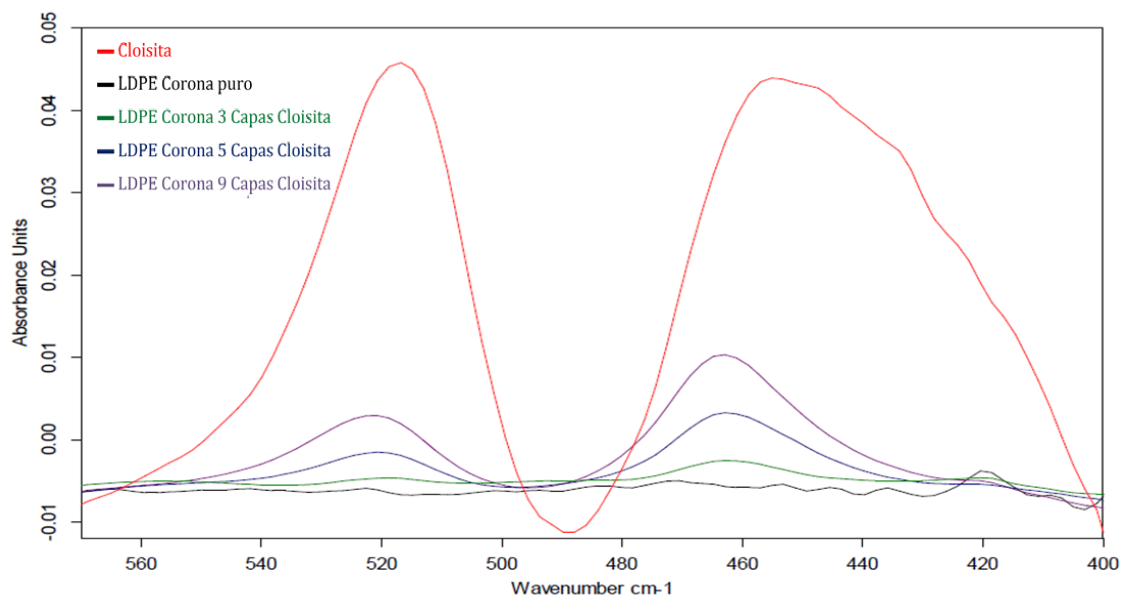
- Si la banda 1 está ausente, se trata de HDPE (polietileno no ramificado o con ramificaciones muy cortas).

En nuestro caso, observamos una mayor intensidad de la señal en la banda 1 a  $1377\text{ cm}^{-1}$  que en la 2 de  $1366\text{ cm}^{-1}$ , aunque ésta última es algo mayor que la referenciada en la bibliografía. Ello se atribuye a que la muestra es LDPE que contiene una pequeña cantidad de LLDPE, lo que se confirma con el análisis térmico (DSC) realizado, descrito en el apartado 4.1.2.1.1.

### Comparativa de las diferentes muestras:

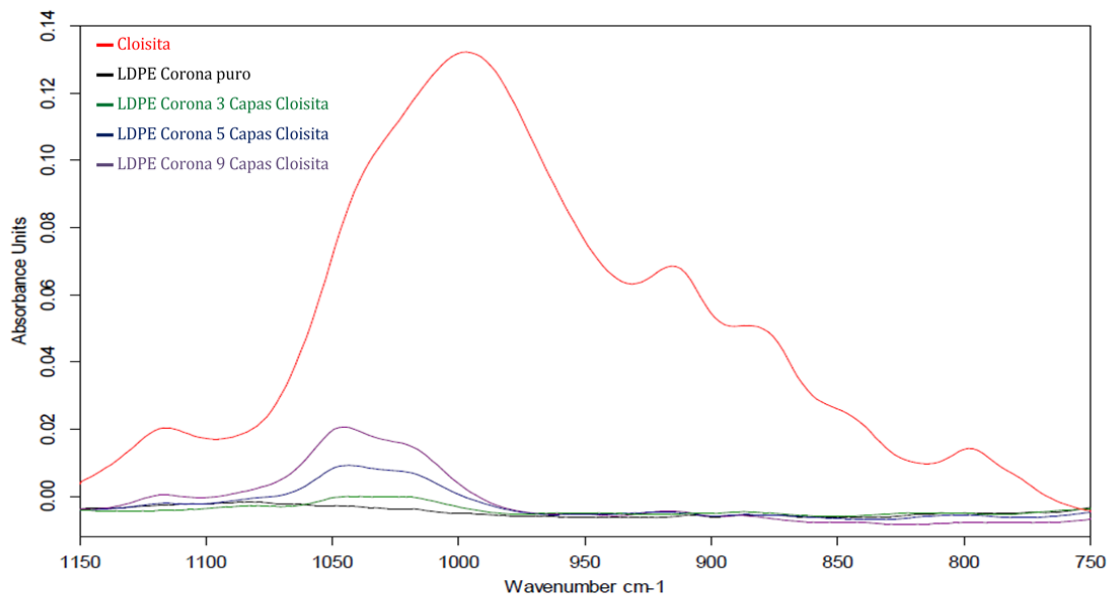
Se ha realizado una comparativa del espectro FTIR de transmisión del polietileno puro y del film de polietileno con 3, 5, 9 bicapas de poliacrilamida-nanoarcilla, con los espectros de nanoarcilla, así como con los de poliacrilamida.

Primero, los espectros de las muestras se han comparado con el de la nanoarcilla pura en dos rangos, en los cuales aparecen los picos característicos de la misma. En las Figura 97 y Figura 98 pueden verse los resultados.



**Figura 97:** Comparativa del espectro  $400\text{-}560\text{ cm}^{-1}$  del LDPE corona con “n” bicapas en muestras LbL-inmersión frente al de Cloisita pura.

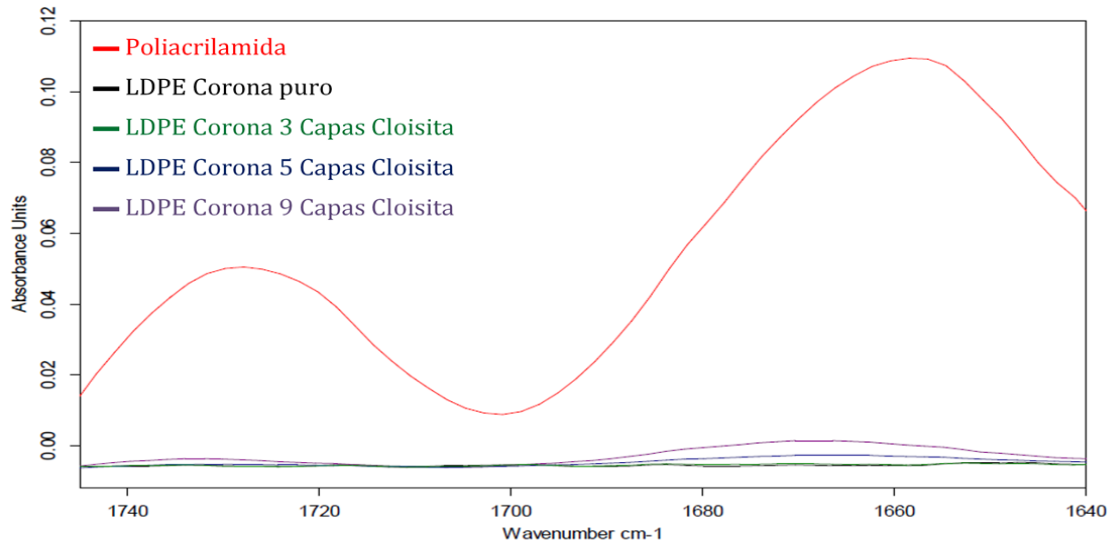
La Figura 97 presenta dos picos a 521 y 455  $\text{cm}^{-1}$  característicos de la nanoarcilla correspondientes a los enlaces Al-O [155], [156]. En la misma, se observa como aumenta la intensidad de su señal, incremento de los picos al aumentar la concentración de las nanoarcillas en las muestras debido al mayor número de capas.



**Figura 98:** Comparativa del espectro 750-1150  $\text{cm}^{-1}$  del LDPE corona con “n” bicapas en muestras LbL-inmersión frente al de Cloisita pura.

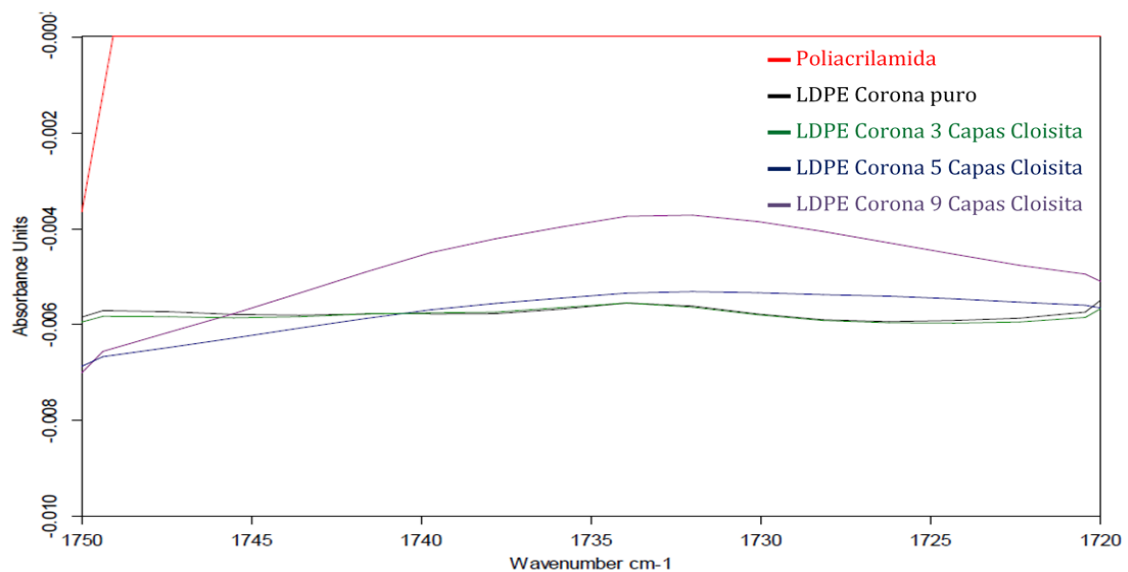
En la Figura 98, se puede observar otro de los picos característicos de la nanoarcilla a 1010  $\text{cm}^{-1}$  correspondiente al doblamiento de los enlaces Si-O [155], [156], aumentando también la señal conforme aumenta la proporción de nanoarcilla en el las muestras.

Igualmente, tal y como se muestra en el espectro de la Figura 99, se produce un aumento de intensidad en la señal de la poliacrilamida al aumentar el número de bicapas.



**Figura 99:** Comparativa del espectro  $1640-1750\text{ cm}^{-1}$  del LDPE corona con “n” bicapas en muestras LbL-inmersión frente al de poliacrilamida.

El pico a  $1650\text{ cm}^{-1}$ , correspondiente a las vibraciones del enlace  $\text{C}=\text{O}$  de la poliacrilamida [157], [158], aumenta a medida que aumenta la concentración de poliacrilamida en el film de polietileno, Figura 99. En la Figura 100, que es una ampliación del espectro de la poliacrilamida en torno a  $1720-1750\text{ cm}^{-1}$ , se puede observar mejor el aumento de los picos, que estamos comentando.



**Figura 100:** Comparativa del espectro  $1720-1750\text{ cm}^{-1}$  del LDPE Corona con “n” bicapas en muestras LbL-inmersión frente al de poliacrilamida.

#### 4.1.2.2.2. DETERMINACIÓN DEL ESPESOR DE LAS CAPAS

Utilizando un micrómetro para films se han medido los espesores de los mismos en todas las probetas. Para realizar las medidas se ha seguido el siguiente procedimiento:

1°. Se mide el espesor de la matriz polimérica (polietileno corona puro) de cada probeta antes de ser tratada.

2°. Una vez añadidas las bicapas, se mide el espesor del material formado.

Los resultados obtenidos se muestran en la Tabla 29.

**Tabla 29:** Medidas de los espesores de las muestras LbL-inmersión.

<b>LDPE Corona Puro</b>		
<b>Material</b>	<b>Espesor (micras)</b>	<b>S (micras)</b>
LDPE Corona Puro	45	0,35
<b>LDPE Corona 3 bicapas</b>		
<b>Material</b>	<b>Espesor (micras)</b>	<b>S (micras)</b>
LDPE Corona Puro	45	0,46
LDPE Corona 3 Capas	46	0,52
<b>LDPE Corona 5 bicapas</b>		
<b>Material</b>	<b>Espesor (micras)</b>	<b>S (micras)</b>
LDPE Corona Puro	45	0,35
LDPE Corona 5 Capas	47	0,88
<b>LDPE Corona 9 bicapas</b>		
<b>Material</b>	<b>Espesor (micras)</b>	<b>S (micras)</b>
LDPE Corona Puro	45	0,70
LDPE Corona 9 Capas	48	0,93

El espesor medio de las n-bicapas formadas en las muestras es:

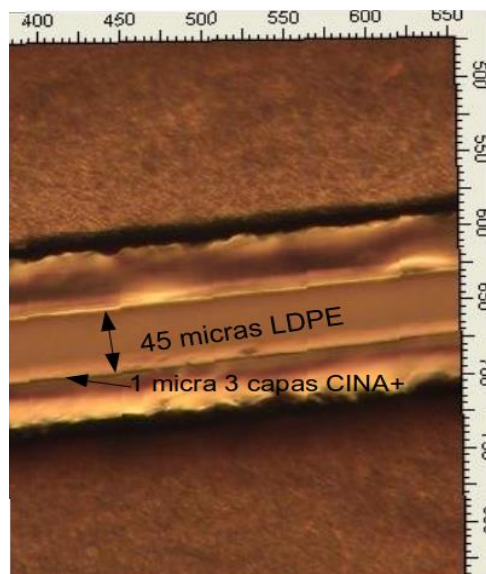
- **3 capas Cloisita-Poliacrilamida: 1 micras**
- **5 capas Cloisita-Poliacrilamida: 2 micras**
- **9 capas Cloisita-Poliacrilamida: 3 micras**

El espesor medio de cada bicapa obtenida por inmersión es de 0,36 micras. Como era de esperar, las bicapas obtenidas mediante inmersión son más gruesas que las obtenidas por aplicación con spray (de tan solo 0,2 micras). También son más estables y homogéneas, tal y como se muestra en el análisis siguiente de las mismas realizado por microscopía óptica.

#### 4.1.2.2.3. MICROSCOPIA ÓPTICA

La microscopía óptica se ha utilizado para poder distinguir claramente las distintas capas que componen la muestra. También, mediante este ensayo, se han confirmado los espesores obtenidos anteriormente haciendo la medida con el micrómetro.

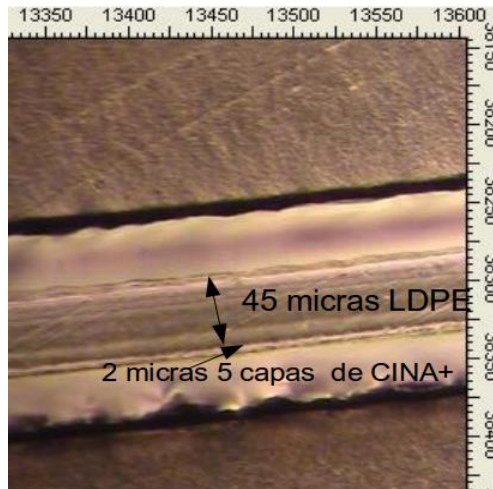
#### MUESTRA DE 3 BICAPAS



**Figura 101:** Micrograma del LDPE corona con 3 capas de Cloisita-poliacrilamida formadas mediante LbL-inmersión.

En la Figura 101, se observa una delgada bicapa de poliacrilamida-nanoarcilla de 1 micra de espesor (confirmando la medida realizada con el micrómetro de films), que es bastante homogénea y lineal, lo que indica que se ha formado adecuadamente.

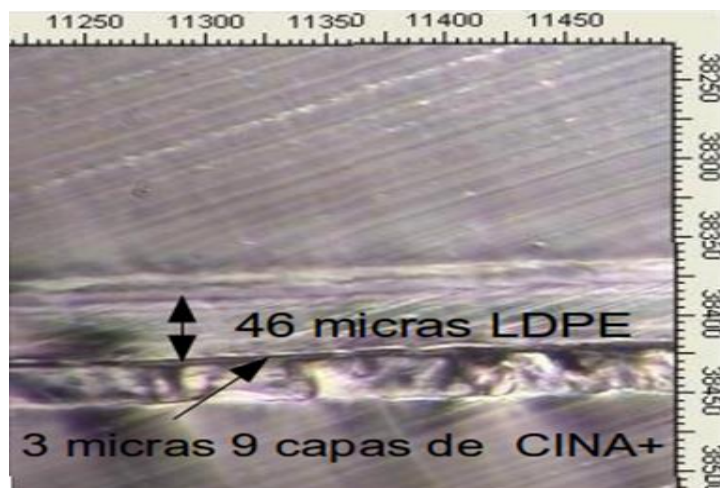
## MUESTRA DE 5 BICAPAS



**Figura 102:** Micrograma del LDPE corona con 5 capas de Cloisita-poliacrilamida formadas mediante LbL-inmersión.

En el caso de la muestra de 5 capas, Figura 102, el estrato de poliacrilamida-nanoarcilla también es bastante homogéneo, y con un espesor del doble que el anterior de 2 micras.

## MUESTRA DE 9 BICAPAS



**Figura 103:** Micrograma del LDPE corona con 9 capas de Cloisita-poliacrilamida formadas mediante LbL-inmersión.

En la muestra con 9 bicapas, Figura 103, el espesor obtenido es el triple del mostrado por la probeta de tres bicapas. De igual forma, se puede observar una estructura muy homogénea y lineal.

En todas las muestras se confirma que las capas se han formado correctamente, tal y como se refleja en los resultados obtenidos en el resto de ensayos de caracterización.

#### 4.1.2.3. CARACTERIZACIÓN ÓPTICA

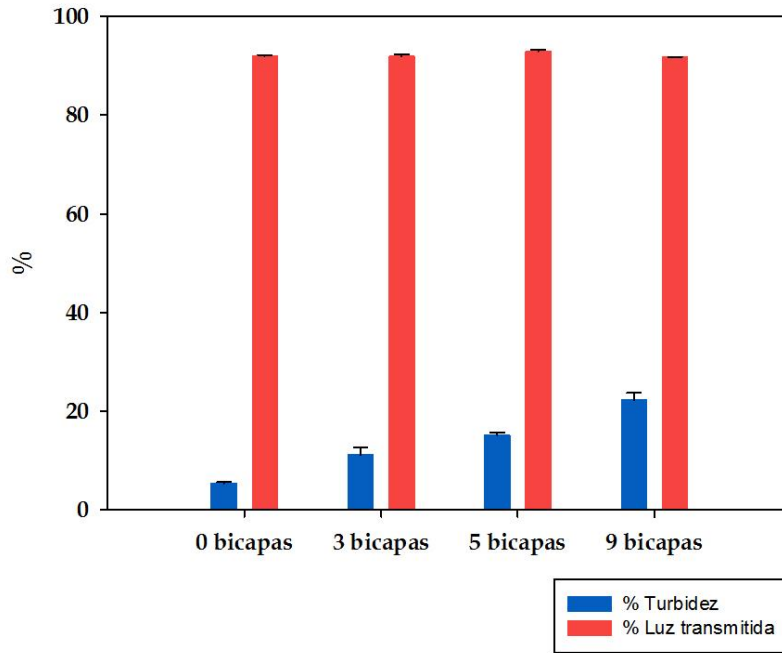
Aquí se ha determinado el grado de transparencia y turbidez de las muestras mediante espectrofotometría UV-Vis. Las medidas se realizaron en el rango espectral de la radiación visible, comprendido entre 380 y 780 nanómetros.

En la Tabla 30 y en la Figura 104 se muestran los resultados obtenidos.

**Tabla 30:** Porcentaje de turbidez y de luz transmitida en muestras formadas mediante tecnología “capa a capa” por inmersión.

Material	Turbidez (%)	S (%)	Luz transmitida (%)	S (%)
LDPE Corona Puro	5,36	0,24	92,03	0,16
LDPE Corona 3 Capas	11,06	1,56	91,89	0,44
LDPE Corona 5 Capas	15,09	0,57	92,93	0,31
LDPE Corona 9 Capas	22,20	1,50	91,78	0,08

Al igual que en las muestras formadas mediante tecnología “capa a capa” por spray, se observa un aumento progresivo de la turbidez al aumentar el número de bicapas, manteniéndose prácticamente constante el porcentaje de luz transmitida.



**Figura 104:** % Turbidez y % de Luz transmitida según el n° de bicapas poliacrilamida-nanoarcilla en muestras LbL-inmersión.

Como ya se ha explicado anteriormente, la **turbidez** está relacionada con la heterogeneidad de la superficie y sus defectos internos, los cuales provocan que un porcentaje de luz transmitida se desvíe del rayo incidente por dispersión de la misma [7].

Al ir agregando bicapas en las muestras, la superficie es cada vez más heterogénea, lo que hace que la turbidez aumente. Aunque la luz se desvía en un porcentaje muy bajo, debido al tamaño de las nanopartículas (que pueden ser hasta 20 veces menores que la longitud de onda de la luz visible). Esto último también se refleja en el **porcentaje de luz transmitida**, dado que no se observa ninguna influencia de las bicapas de poliacrilamida-nanoarcilla, permaneciendo los resultados prácticamente invariables respecto a los del polietileno corona puro. Las nanopartículas, si están bien distribuidas, interfieren de forma insignificante en la transmisión de luz, mostrando una excelente transparencia óptica [163].



#### 4.1.2.4. PROPIEDADES BARRERA AL OXÍGENO

En primer lugar se ha determinado el valor de **permeabilidad al oxígeno del film de polietileno corona puro, en este caso de 45 micras.**

Debido a la limitación del permeabilímetro utilizado (MOCON OX-TRAN-MH 2/21) para analizar valores mayores de  $3000 \text{ cm}^3/\text{m}^2 \cdot \text{día}$ , los valores del polietileno puro se determinaron teóricamente mediante un calculador de permeabilidad<sup>7</sup>, obteniendo un valor de permeabilidad al oxígeno de **4443,98  $\text{cm}^3/\text{m}^2 \cdot \text{día}$** , un valor bastante elevado. En la Tabla 31 se muestran los resultados de permeabilidad al oxígeno de las muestras de 3, 5 y 9 bicapas de nanoarcilla-poliacrilamida formadas por tecnología “capa a capa” por inmersión.

**Tabla 31:** Valores de permeabilidad y permeación al oxígeno de las diferentes muestras formadas por tecnología LbL-inmersión.

Muestra	Espesor ( $\mu\text{m}$ )	Permeabilidad ( $\text{cm}^3/\text{m}^2 \cdot \text{día}$ )	S ( $\text{cm}^3/\text{m}^2 \cdot \text{día}$ )	Permeación ( $\text{cm}^3 \cdot \mu\text{m}/\text{m}^2 \cdot \text{día}$ )	S ( $\text{cm}^3 \cdot \mu\text{m}/\text{m}^2 \cdot \text{día}$ )
LDPE <sub>Corona</sub> 3 Capas	47,00	73,16	8,96	3398,57	365
LDPE <sub>Corona</sub> 5 Capas	47,00	10,61	0,76	498,44	36
LDPE <sub>Corona</sub> 9 Capas	48,00	3,66	0,94	175,44	45

Como puede verse, en todos los casos se observa una importante disminución de la permeabilidad al oxígeno respecto al film de polietileno puro:

- En las probetas de 3 bicapas poliarcilla-nanoarcilla la permeabilidad se reduce en un 98,35%.
- En las muestras de 5 bicapas, se logra una reducción de un 99,76%.
- En las probetas de 9 bicapas se ha obtenido una disminución respecto al polietileno puro de 99,92%.

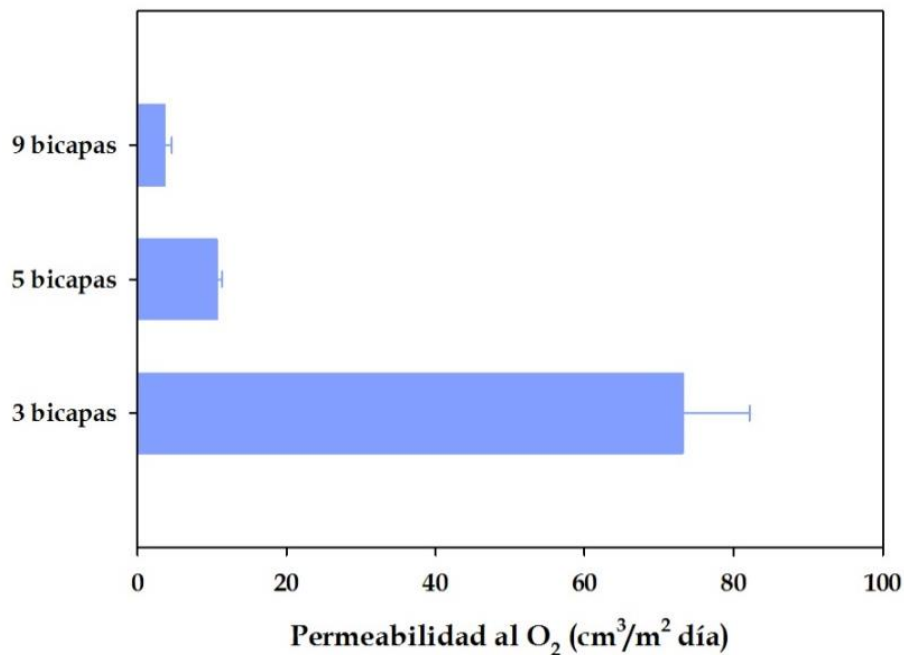
<sup>7</sup> Barrier Calculator, Norner AS. <http://www.norner.no/eng/bcalc/model/otr/film#result>

Según la clasificación ASTM D3985 de los materiales, según su capacidad de barrera al oxígeno, Tabla 26, las muestras quedarían clasificadas como sigue:

- Muestras de 3 y 5 bicapas de poliacrilamida-nanoarcilla: Capacidad de barrera media.
- Muestras de 9 bicapas de poliacrilamida-nanoarcilla: Capacidad de barrera alta.

Es evidente que, **mediante la tecnología “capa a capa” aplicada por inmersión se han obtenido excelentes valores de permeabilidad al oxígeno en films de polietileno de muy bajo espesor, 48 micras, con un elevado grado de transparencia.**

En la Figura 105 se muestra una comparativa de los valores de permeabilidad obtenidos según el número de bicapas.



**Figura 105:** Permeabilidad del LDPE en función del n<sup>o</sup> de bicapas poliacrilamida-nanoarcilla. Muestras LbL-inmersión.

Concluyendo, la tecnología “capa a capa” mediante inmersión ha conseguido obtener films con altas propiedades barrera al oxígeno y con un espesor del film de tan sólo 48 micras, lo que supone una importante mejora respecto a la tecnología “capa a capa” mediante spray, que con films de 67 micras de polietileno y una protección a la humedad de polipropileno de 42 micras consigue obtener un valor de permeabilidad al oxígeno de  $296,68 \text{ cm}^3/\text{m}^2 \cdot \text{día}$ , mucho más alta. Este hecho se ha atribuido a que las bicapas formadas mediante inmersión son más homogéneas y estables, logrando construir una adecuada nanoestructura barrera al paso de gases y vapores.

## 4.2. NANOCOMPOSITES DE POLIETILENO Y NANOARCILLAS

### 4.2.1. NANOCOMPOSITES SIN COMPATIBILIZANTE

#### 4.2.1.1. CARACTERIZACIÓN TÉRMICA

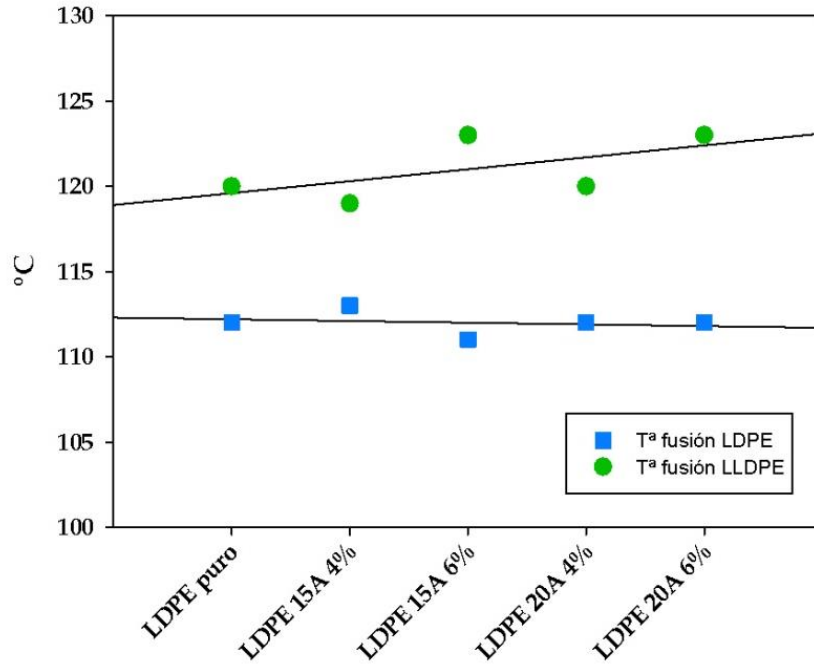
##### 4.2.1.1.1. ESTUDIO DE LA TEMPERATURA DE FUSIÓN

La temperatura de fusión se ha analizado mediante calorimetría diferencial de barrido (DSC), de los materiales de partida utilizados para formar los nanocomposites y de las muestras de los films de nanocomposites preparadas, para así estudiar el efecto que produce la adición de las nanoarcillas sobre la matriz de polietileno (70LDPE/30LLDPE), comparando el tipo de nanoarcilla utilizado y la concentración de la misma. **En todas las probetas analizadas aparecen dos puntos de fusión**, el primero en torno a 112 °C y el otro sobre 121 °C, promedio. La primera temperatura de fusión **corresponde a LDPE** y la segunda **a LLDPE**. Los resultados se muestran en la Tabla 32, siguiente.

**Tabla 32:** Temperaturas de fusión en muestras de films de nanocomposites sin compatibilizante.

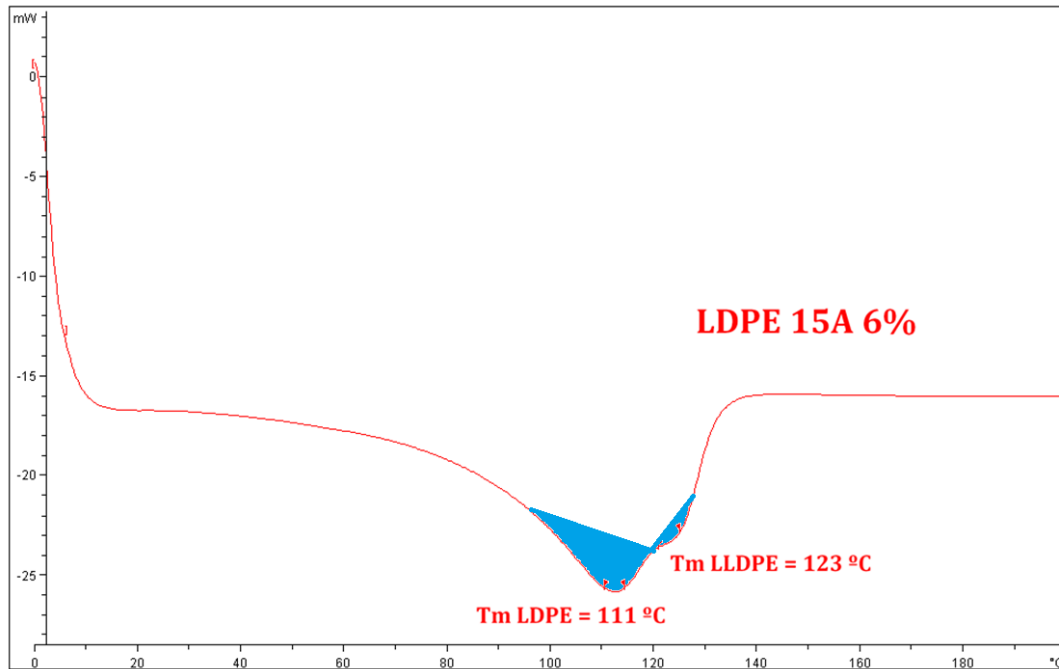
Film	T <sup>a</sup> fusión LDPE(°C)±S(°C)	T <sup>a</sup> fusión LLDPE (°C)±S(°C)
LDPE Puro	112±1	120±0
LDPE 15A 4%	113±4	119±1
LDPE 15A 6%	111±2	123±1
LDPE 20A 4%	112±2	120±0
LDPE 20A 6%	112±3	123±1

En estos resultados se observa en la Figura 106, una variación mínima en la temperatura de fusión tanto del LDPE como del LLDPE. Ello nos indica que las nanoarcillas no han producido ningún efecto sobre la estructura del film de polietileno, lo que se ha atribuido a que la temperatura de fusión solo es dependiente de la parte cristalina de los polímeros y las nanoarcillas no han afectado, en este caso, a la cristalinidad de los mismos [14], [15], [149].



**Figura 106:** Temperatura de fusión del LDPE y del LLDPE en función del tipo y concentración de las nanoarcillas.

En todas las gráficas obtenidas mediante DSC, como la de la Figura 107, se observa que el área de la curva es mayor en la fusión del LDPE y menor en la del LLDPE, lo que confirma una proporción mayor de LDPE que de LLDPE en la muestra, según las mezclas realizadas 62%LDPE/30%LLDPE para concentraciones de nanoarcilla del 4% y 58%LDPE/30%LLDPE para concentraciones de nanoarcilla del 6%, Tabla 19. Como se explicó anteriormente el área en la curva de las endotermas de fusión es proporcional a la cantidad de cada componente presente en la mezcla [164], [165].



**Figura 107:** Calorimetría diferencial de barrido del film de LDPE/LLDPE con el 6% de Cloisita 15A.

#### 4.2.1.1.2. ANÁLISIS TERMOGRAVIMÉTRICO

En primer lugar, se realizó el **análisis termogravimétrico de las nanoarcillas Cloisita 15A y 20A puras** (Figura 108 y 109). Ambas se descomponen en una etapa, primero se degrada la parte orgánica de la nanoarcilla modificada, es decir, el dimetilamonio, y el residuo final corresponde a la parte inorgánica de la misma.

- **Contenido de residuo inorgánico final Cloisita 15A: 53,87 %.**
- **Contenido de residuo inorgánico final Cloisita 20A: 60,57 %.**

De estos resultados se deduce que la Cloisita 15A posee un mayor contenido de modificador orgánico que la Cloisita 20A.

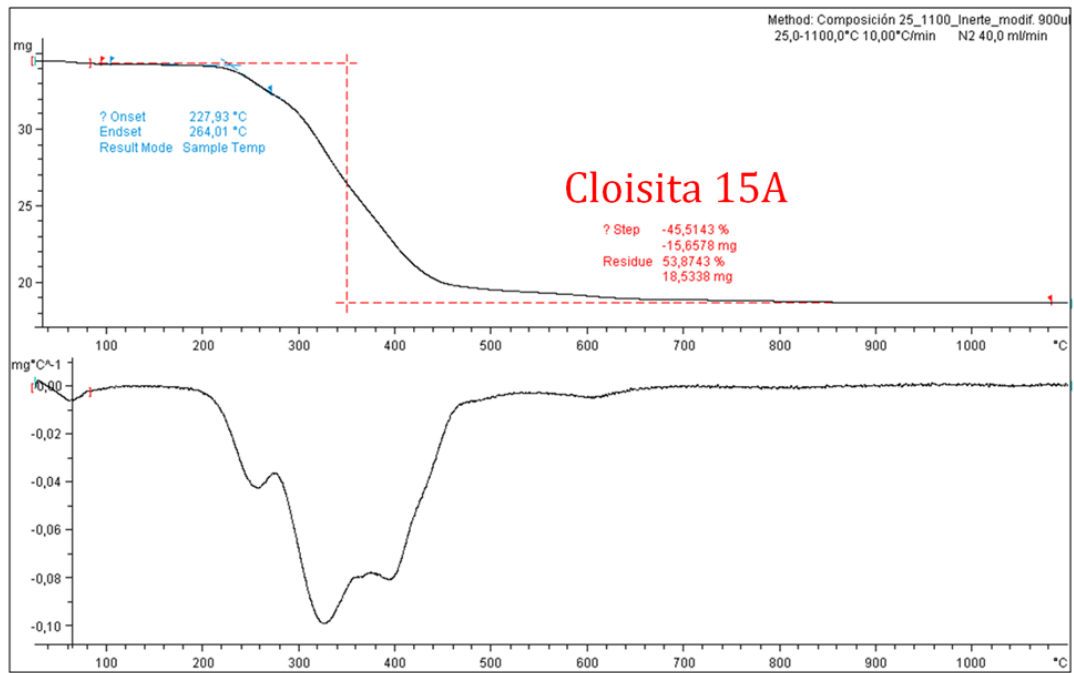


Figura 108: TGA de Cloisita 15A pura.

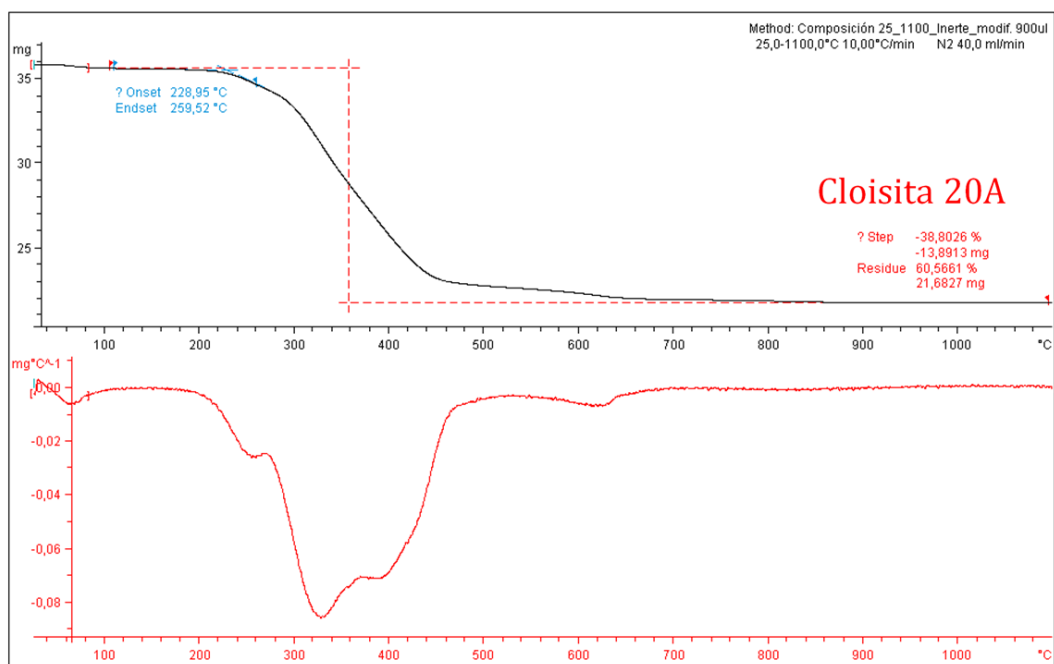


Figura 109: TGA de Cloisita 20A pura.

Posteriormente, se ha estudiado el **efecto que produce la adición de las nanoarcillas**, en la estabilidad térmica de la muestra, atendiendo al tipo y a sus concentraciones.

En todos los casos la descomposición se produce en una sola etapa donde primero se pierde el polímero, quedando como residuo la parte inorgánica de la muestra.

En la Tabla 33 se exponen los resultados obtenidos.

**Tabla 33:** Análisis termogravimétrico en las muestras de films de nanocomposites sin compatibilizante.

MATERIAL	Onset (°C)	Endset (°C)	Pérd. Masa (%)	Residuo (%)	Nanoarcilla (%)
LDPE Puro	460±1	493±1	99,66±0,07	0,31±0,07	-
LDPE 15A 4%	452±1	480±2	97,85±0,09	2,35±0,05	4,36±0,06
LDPE 15A 6%	450±1	478±1	96,72±0,10	3,39±0,16	6,30±0,30
LDPE 20A 4%	452±2	481±2	97,51±0,03	2,85±0,01	4,34±0,02
LDPE 20A 6%	450±1	475±1	96,19±0,09	4,04±0,06	6,67±0,09

En ella puede observarse que al aumentar la concentración de nanoarcilla, del 4 al 6%, en las muestras, aumenta el porcentaje de residuo final que corresponde a las cargas inorgánicas presentes en las mismas. Teniendo en cuenta el porcentaje de nanoarcilla pura que contiene la Cloisita 15A comercial (53,87%) y la Cloisita 20A (60,57%), que hemos calculado inicialmente, se ha obtenido el porcentaje real de Cloisita 15A y 20A en todas las muestras.

$$\% \text{ Nanoarcilla} = (\% \text{ R. inorg. final} / \% \text{ R. inorg. Cloisita}) \cdot 100 \quad \text{(Ecuación 15)}$$

Dónde:

R. inorg. final = Residuo inorgánico final

R. inorg. Cloisita = Residuo inorgánico en Cloisita comercial

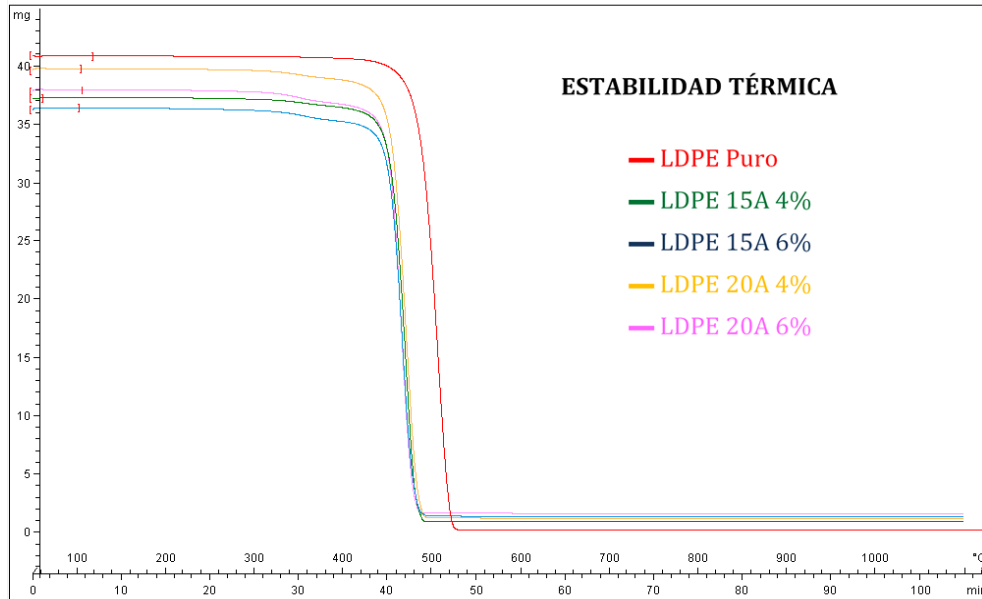


Con estos datos, se confirma la presencia de cada nanoarcilla en el porcentaje que se agregó inicialmente, por lo que no se han producido pérdidas de las mismas en el proceso de formación de los films de polietileno.

Respecto a la estabilidad térmica, Figura 110, no se observa ninguna mejora en las muestras al agregar las nanoarcillas, incluso empeora, pues la degradación térmica de los nanocomposites empieza a menor temperatura que la del polímero puro, unos 8-10 °C por debajo. Este hecho se debe a la descomposición del modificador orgánico de la nanoarcilla, el compuesto de alquilamonio, ya que en su descomposición se forman fracciones moleculares activas que podrían catalizar la degradación térmica de la matriz polimérica.

En la degradación de la Cloisita 15A y también de la Cloisita 20A, la descomposición del alquilamonio se produce mediante una reacción de sustitución nucleófila y entre los productos de degradación se obtienen aminas, cloroalcanos y alquenos. Estos productos se disuelven en la matriz polimérica pero no se evaporan hasta temperaturas muy elevadas, y pueden dar lugar a reacciones secundarias que generen grupos activos que actúen degradando el polímero.

Una mejor dispersión de las nanoarcillas en la matriz polimérica podría mejorar la estabilidad térmica de los nanocomposites debido a que formarían una capa barrera protectora al calor y a los gases de combustión [167]. En nuestro caso, al no existir una adecuada dispersión de las nanoarcillas, no se produce tal efecto.



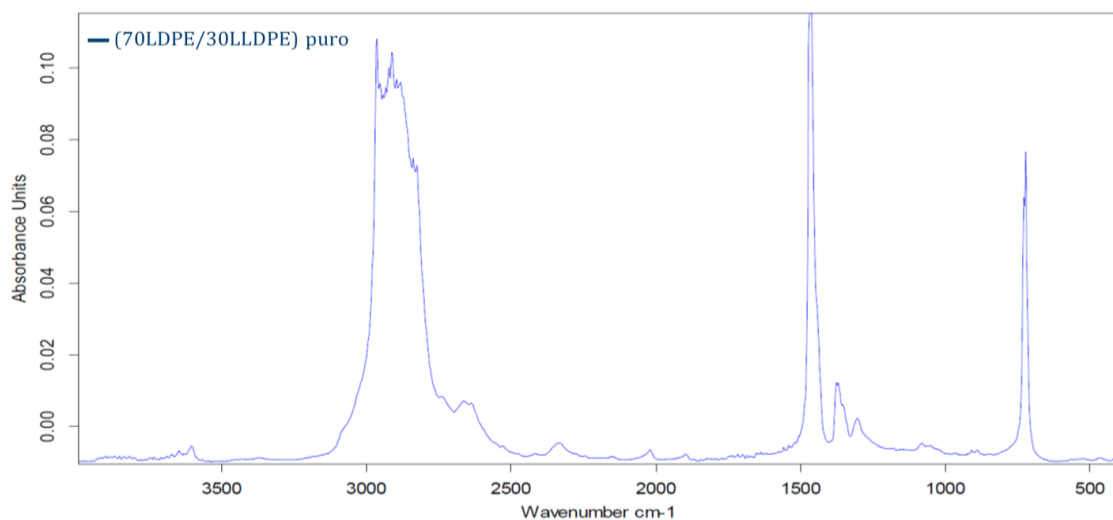
**Figura 110:** Estabilidad térmica de los nanocomposites sin compatibilizante.

#### 4.2.1.2. CARACTERIZACIÓN FÍSICO-QUÍMICA

##### 4.2.1.2.1. ESPECTROSCOPÍA FTIR

En esta parte del estudio, en primer lugar se realizaron los espectros de todos los materiales puros: film de polietileno, Cloisita 15A, Cloisita 20A.

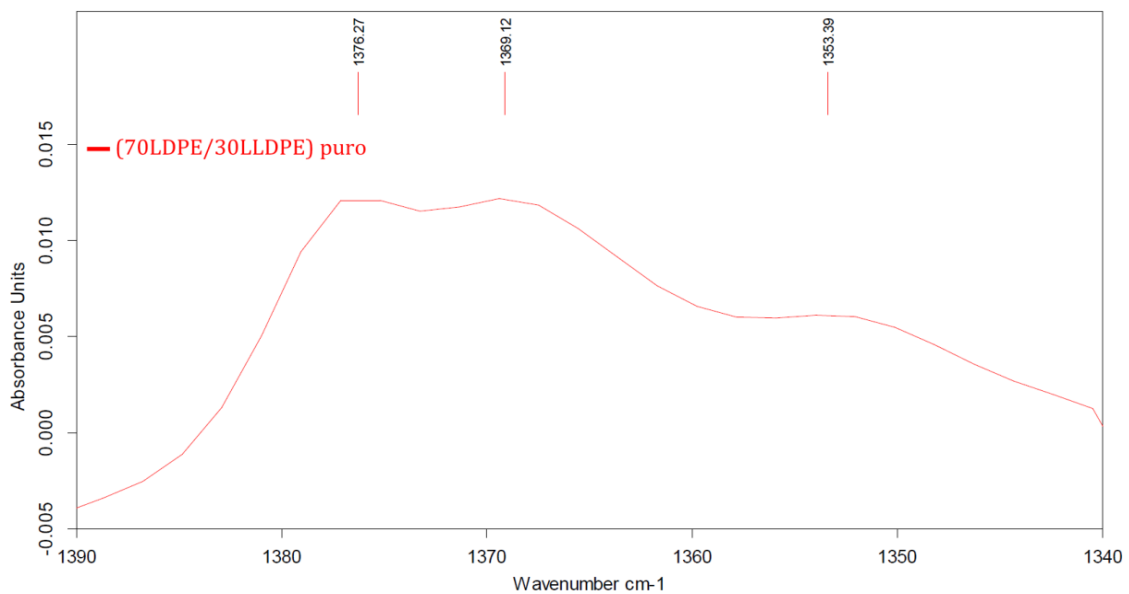
##### Polietileno puro (70LDPE/30LLDPE):



**Figura 111:** Espectro del polietileno puro utilizado en la formación de nanocomposites sin compatibilizante.

En el espectro de la Figura 111 se observan los cuatro picos principales característicos del polietileno [154], [155], [159]: los picos a 2920 y 2850  $\text{cm}^{-1}$  correspondientes a los estiramientos de los enlaces C-H y del metileno,  $-\text{CH}_2-$ . Los picos a 1464 y 719  $\text{cm}^{-1}$  son los correspondientes a las vibraciones del metileno, que están partidos debido a la cristalinidad del polietileno. Por esta razón se obtienen picos adicionales a 1473 y 731  $\text{cm}^{-1}$ , respectivamente.

En la región del espectro comprendida entre 1300 y 1400  $\text{cm}^{-1}$ , aparecen tres bandas de menor intensidad, Figura 112, que permiten diferenciar los tres tipos principales de polietileno (HDPE, LDPE y LLDPE) [166] según la intensidad de los picos de las muestras en estas zonas, que corresponden a los grupos  $-\text{CH}_2-$  y  $-\text{CH}_3$  presentes. Pues la mayor diferencia entre los tres tipos de polietileno, como ya se expuso, se encuentra en su número y tipo de ramificaciones.



**Figura 112:** Espectro ampliado de polietileno puro utilizado en la formación de nanocomposites sin compatibilizante entre 1340 y 1390  $\text{cm}^{-1}$ .

- La banda 3 (1351  $\text{cm}^{-1}$ ), debida a la deformación por los movimientos del enlace C-H), es constante para los tres tipos de polietileno.

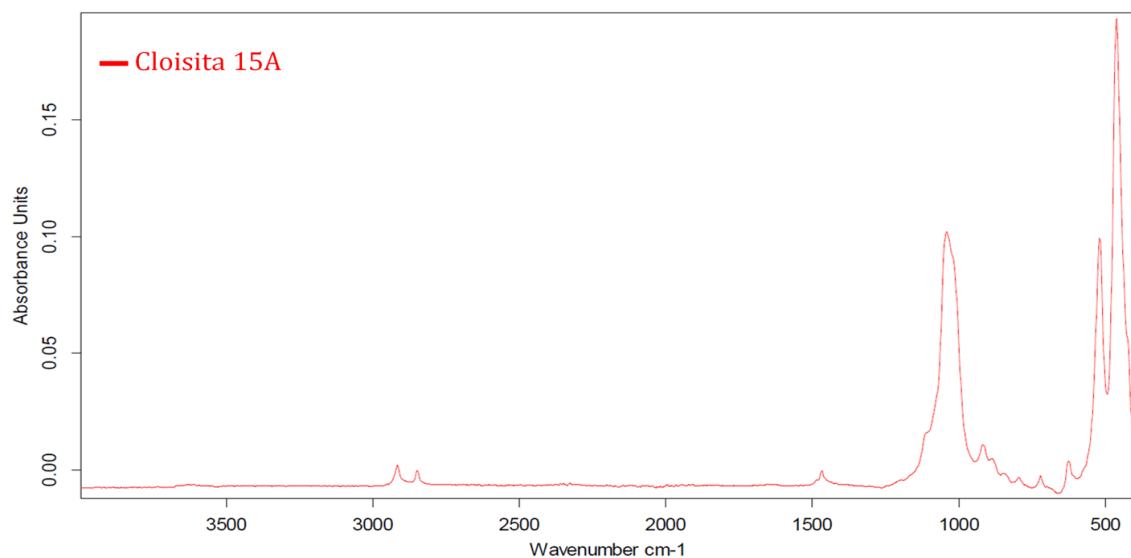
- Cuando la intensidad de la señal es mayor en la banda 1 ( $1377\text{ cm}^{-1}$ , debida a la deformación simétrica del  $-\text{CH}_3$ ) que en la 2 ( $1366\text{ cm}^{-1}$ , debida a la deformación por los movimientos del enlace C-H), el polímero es LDPE (polietileno ramificado) y cuando la banda 2 es más intensa que la 1 es LLDPE (polietileno ramificado pero con las cadenas más cortas).
- Si la banda 1 está ausente, se trata de HDPE.

El espectro muestra una intensidad de la señal similar en la banda 1 y en la banda 2, lo que indica la existencia de ambos en la mezcla de polietileno. Dato que complementado con el análisis de calorimetría diferencial de barrido realizado (apartado 4.2.1.1.1.) ha confirmado una mayor proporción de LDPE que de LLDPE en la mezcla.

#### Nanoarcillas modificadas orgánicamente:

En las nanoarcillas modificadas orgánicamente aparecen las mismas bandas que en la montmorillonita natural:  $1010\text{ cm}^{-1}$  correspondiente a los enlaces Si-O,  $455$ ,  $521\text{ cm}^{-1}$  debidos a los enlaces Al-O [155], [156] y además algunas bandas nuevas correspondientes al modificador orgánico.

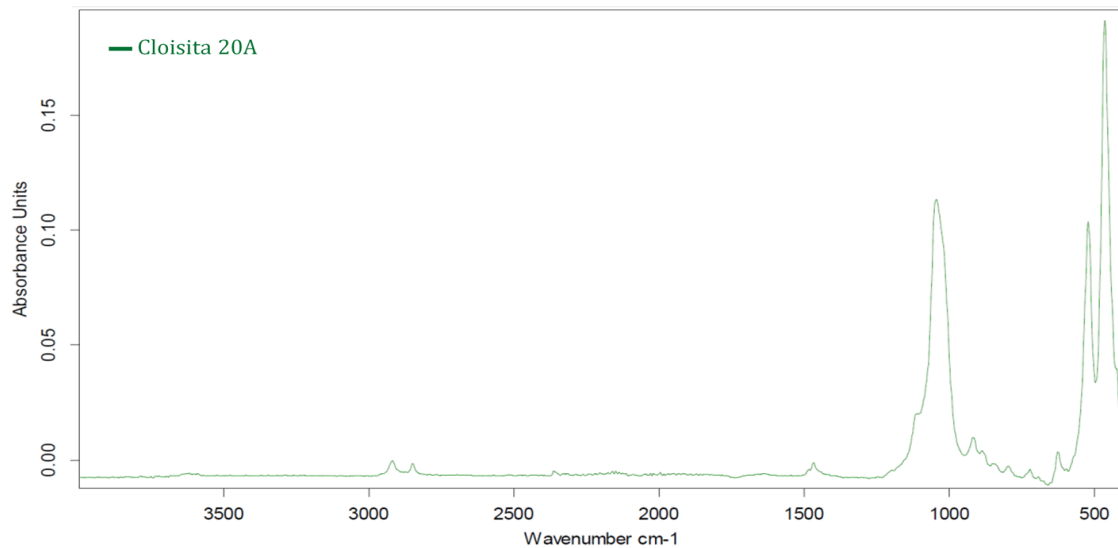
#### Cloisita 15A:



**Figura 113:** Espectro de la Cloisita 15A.

En la Figura 113, podemos ver el espectro de la Cloisita 15A utilizada en la formación de los nanocomposites. Observamos 3 picos de mayor intensidad característicos de la nanoarcilla a 455, 521  $\text{cm}^{-1}$  debidos doblamiento de los enlaces Al-O y a 1010  $\text{cm}^{-1}$  correspondiente a los doblamientos de los enlaces Si-O. A intensidades más bajas aparecen algunos picos correspondientes a la parte orgánica de la nanoarcilla modificada. A 2924  $\text{cm}^{-1}$  aparece un pico correspondiente al estiramiento de los enlaces  $-\text{CH}_2-$ , a 1478  $\text{cm}^{-1}$  otro correspondiente al doblamiento de los enlaces  $-\text{CH}_2-$  y un tercero a 2870  $\text{cm}^{-1}$  debido al estiramiento de los enlaces  $-\text{CH}_3$  [155], [156].

#### Cloisita 20A:



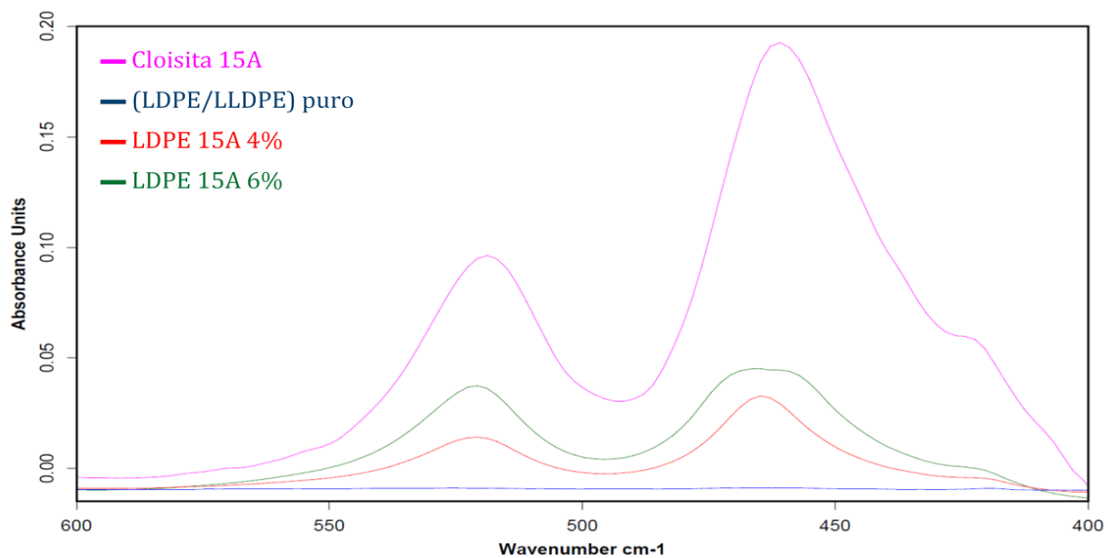
**Figura 114:** Espectro de la Cloisita 20A.

El espectro de la Cloisita 20A, Figura 114, también muestra los picos característicos de la nanoarcilla a 455, 521 y 1010  $\text{cm}^{-1}$  y con muy baja intensidad de la señal los picos correspondientes al modificador orgánico a 2924, 2870 y 1478  $\text{cm}^{-1}$  [155], [156]. La intensidad de la señal de estos picos es menor que en el caso de la Cloisita 15A, debido a que la proporción de modificador orgánico es menor en la Cloisita 20A, tal y como se expuso en el análisis termogravimétrico realizado a ambas nanoarcillas (apartado 4.2.1.1.2).

### Comparativa de las muestras de nanocomposites de Cloisita 15A:

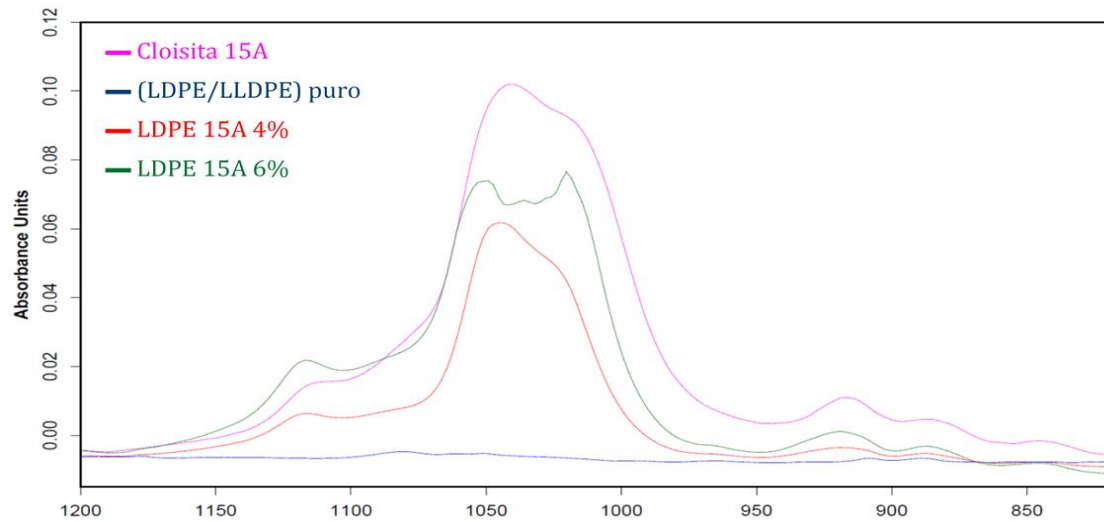
En este apartado se expone la comparativa de los espectros FTIR de transmisión del polietileno puro y de la Cloisita 15A pura, con los espectros de los nanocomposites formados con una concentración del 4% y del 6% de Cloisita 15A, respectivamente.

La Figura 115 presenta el espectro con dos picos característicos de la nanoarcilla, debido a los enlaces Al-O, a  $521$  y  $455$   $\text{cm}^{-1}$  [155], [156]. En dicha figura se observa cómo también aumenta la intensidad de su señal, es decir los picos, al aumentar la concentración de las nanoarcillas en las muestras de nanocomposites.



**Figura 115:** Comparativa del espectro  $400\text{-}600$   $\text{cm}^{-1}$  de nanocomposites 15A frente a Cloisita 15A y a polietileno puros.

En el espectro de la Figura 116, se puede observar otro de los picos característicos de la nanoarcilla a  $1010$   $\text{cm}^{-1}$ , debido a los enlaces Si-O [155], [156], constatando también el aumento de la señal conforme aumenta la proporción de nanoarcilla en las muestras.

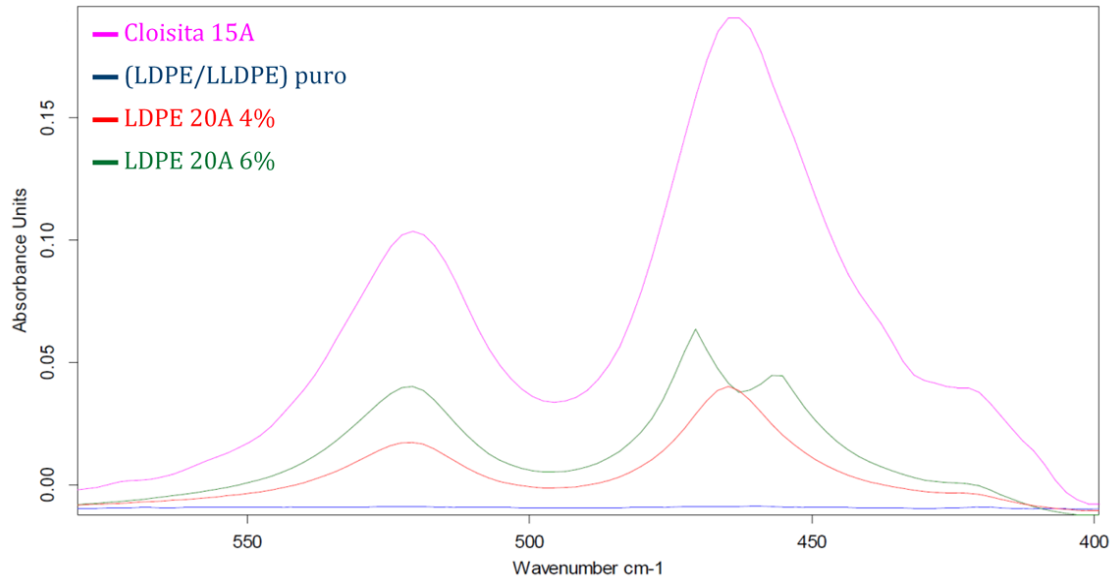


**Figura 116:** Comparativa del espectro  $840-1200\text{ cm}^{-1}$  de nanocomposites 15A frente a Cloisita 15A y a polietileno puros.

#### Comparativa de las muestras de nanocomposites de Cloisita 20A:

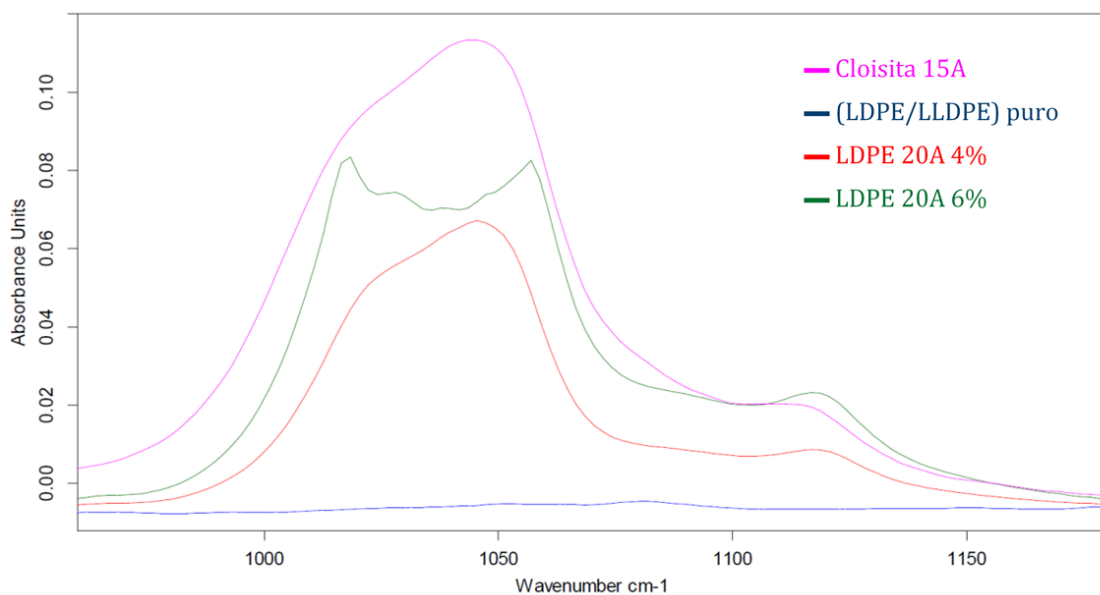
También se ha realizado una comparativa del espectro FTIR de transmisión del polietileno puro y de la Cloisita 20A pura con los espectros de los nanocomposites formados con una concentración del 4% y del 6% de Cloisita 20A.

Las muestras se han comparado, Figura 117 y Figura 118, en los dos rangos, donde aparecen los picos característicos de la misma.



**Figura 117:** Comparativa del espectro 400-600  $\text{cm}^{-1}$  de nanocomposites 20A frente a Cloisita 20A y a polietileno puros.

En el espectro de la Figura 117 aparecen dos de los picos característicos de la nanoarcilla a 521 y 455  $\text{cm}^{-1}$ . En ellos se puede ver que la intensidad de su señal se incrementa conforme aumenta la concentración de las nanoarcillas en los nanocomposites.



**Figura 118:** Comparativa del espectro 950-1200  $\text{cm}^{-1}$  de nanocomposites 20A frente a Cloisita 20A y a polietileno puros.



En la Figura 118 también se observa cómo aumenta la intensidad de la señal del pico característico a  $1010\text{ cm}^{-1}$  [155], [156] al aumentar la concentración de Cloisita 20A en las muestras de nanocomposites.

#### 4.2.1.2.2. DIFRACCIÓN DE RAYOS X (XRD)

En esta parte del estudio, la técnica de difracción de rayos X se ha utilizado para determinar los espacios interlaminares de las láminas de arcillas. En la Tabla 34 se muestran los resultados obtenidos.

**Tabla 34:** XRD en muestras de nanocomposites sin compatibilizante.

<b>Muestra</b>	<b>Distancia interlaminaar d 001 (nm)</b>
<b>Cloisita 15 A</b>	3,456
<b>Cloisita 20 A</b>	3,060
<b>LDPE 15A 4%</b>	2,213
<b>LDPE 15A 6%</b>	1,970
<b>LDPE 20A 4%</b>	2,013
<b>LDPE 20A 6%</b>	2,251

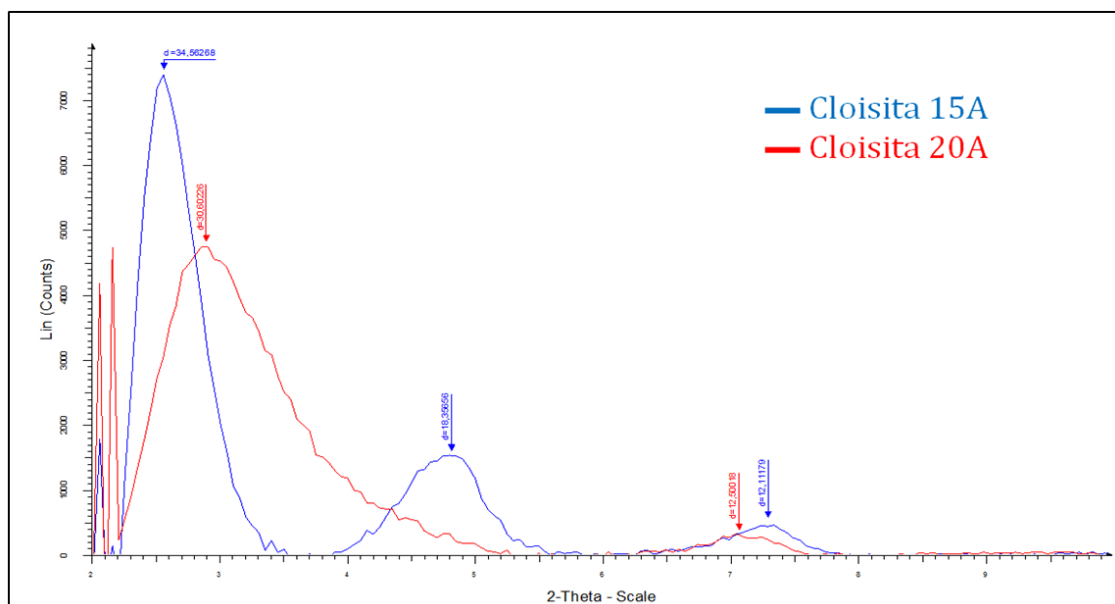
Los resultados obtenidos de “distancia interlaminaar” de las nanoarcillas puras concuerdan con la información suministrada por el proveedor de las mismas [34]. Dado que los picos de mayor intensidad, Figura 119, están situados a menor ángulo en la Cloisita 15A que en la Cloisita 20A, ello indica que se alcanza una mayor intercalación, mayor distancia, en la 15A que en la 20A. Esta mayor distancia en la Cloisita 15A puede ser debido a la mayor extensión de su modificador orgánico y también a poseer una mayor capacidad de intercambio iónico, 125 meq/100 g, mientras que la Cloisita 20A sólo tiene 95 meq/100 g.

En los nanocompuestos polímero-nanoarcilla el espectro de difracción, Figura 120, puede aportar información sobre:

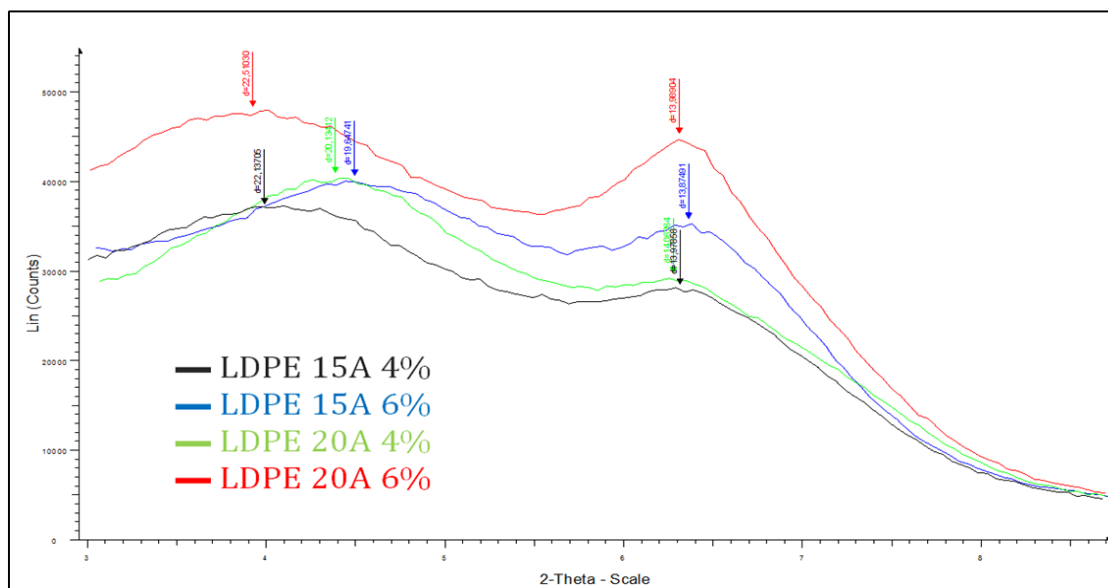
- Estructuras agregadas, cuando no hay variación en el pico de la arcilla.

- Intercaladas, cuando hay desplazamiento del pico de la arcilla hacia ángulos más bajos, aumentando el espacio interlaminar.
- Exfoliadas, cuando la reflexión de la arcilla (ángulo  $2\theta$ ) ha desaparecido por completo debido a una gran interacción de las cadenas de polímero con la arcilla, y a una dispersión total de la arcilla en laminillas.

Como los resultados muestran que no se ha producido un incremento en el espacio entre las láminas de arcillas, ello indica una pobre dispersión de las nanoarcillas en la matriz de polímero, produciéndose agregación de las mismas. Incluso se ha producido una reducción en la distancia interlaminar, lo cual puede ser debido a que se ha producido una pérdida de agente intercalante entre las láminas debido a las temperaturas del proceso de fusión del polímero durante el procesado; las sales de alquilamonio desaparecen de las galerías al degradarse, causando así una disminución en los espacios interlaminares [167].



**Figura 119:** Espectro XRD de la Cloisita 15A y de la Cloisita 20A.



**Figura 120:** Espectro XRD de los nanocomposites sin compatibilizante.

#### 4.2.1.3. CARACTERIZACIÓN ÓPTICA

En esta parte del estudio se ha determinado la transparencia y turbidez de las muestras de films de nanocomposites formados, haciendo uso de la espectrofotometría UV-Vis, en el rango espectral de la radiación visible, comprendido entre 380 y 780 nanómetros. En la Tabla 35 se muestran los resultados obtenidos.

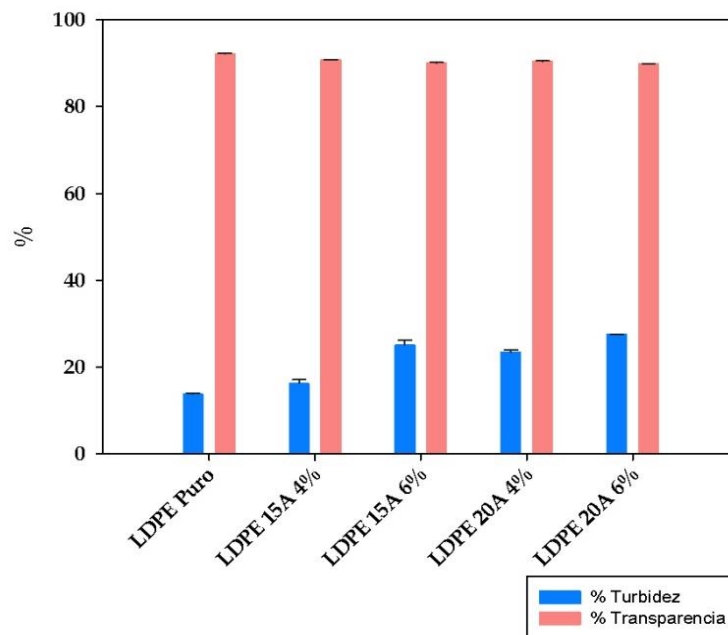
**Tabla 35:** Porcentaje de turbidez y de luz transmitida en muestras de nanocomposites sin compatibilizante.

Material	Turbidez (%)	S (%)	Luz transmitida (%)	S (%)
LDPE Puro	13,77	0,23	92,17	0,20
LDPE 15A 4%	16,21	0,84	90,85	0,03
LDPE 15A 6%	25,09	1,03	90,08	0,10
LDPE 20A 4%	23,45	0,54	90,50	0,08
LDPE 20A 6%	27,41	0,05	89,96	0,03

En dicha Tabla 35, se observa un aumento de la **turbidez** al aumentar la concentración de nanoarcillas en las distintas muestras. La superficie es cada vez más heterogénea, ya que los componentes se agregan entre sí provocando la dispersión de la luz, lo que hace que la turbidez aumente progresivamente [7]. También se observa que la nanoarcilla Cloisita 20A proporcionan una mayor turbidez a los films que la Cloisita 15A a la misma concentración, hecho que se atribuye a una mejor dispersión de la nanoarcilla 15A.

Respecto al **porcentaje de luz transmitida** se observa una disminución en torno a un 2% respecto al film puro para todos los casos. Las nanopartículas pueden ser hasta 20 veces menores que la longitud de onda de la luz visible; por tanto, si están bien distribuidas afectarán de forma escasa a la luz transmitida[163]. En nuestro caso **ambas nanoarcillas, tanto al 4% como al 6%, no están dispersas adecuadamente en la matriz de polietileno, se han formado agregados de nanoarcillas (tal y como demuestra el análisis de difracción de rayos X) que dispersan la luz, disminuyendo la transparencia del film.**

A continuación se representan gráficamente los resultados en la Figura 121.



**Figura 121:** % Turbidez y % de Luz transmitida según tipo y concentración de nanoarcillas en nanocomposites sin compatibilizantes.

#### 4.2.1.4. PROPIEDADES BARRERA AL OXÍGENO

En este apartado se comparan los valores de permeabilidad de los diferentes nanocomposites obtenidos, tomando como referencia la permeabilidad del film de polietileno puro (70LDPE/30LLDPE).

En la Tabla 36 se muestran los resultados obtenidos en esta experimentación.

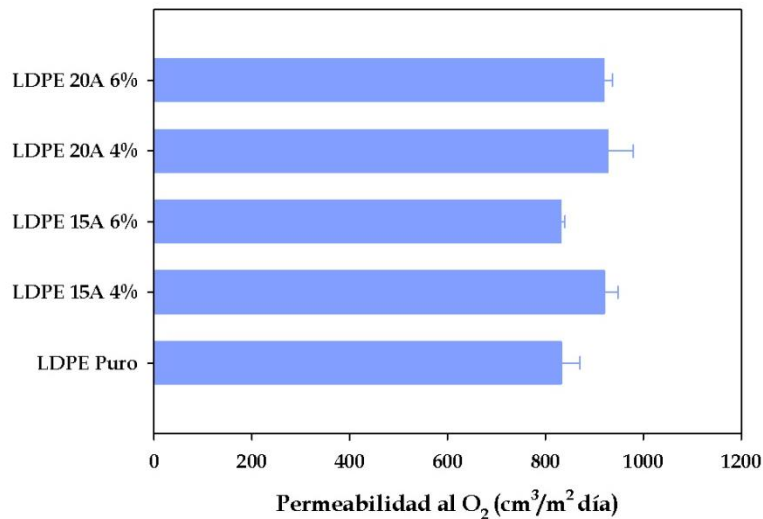
**Tabla 36:** Valores de permeabilidad y permeación al oxígeno de las muestras de nanocomposites sin compatibilizante.

Muestra	Espesor (μm)	Permeabilidad (cm <sup>3</sup> /m <sup>2</sup> · día)	S (cm <sup>3</sup> /m <sup>2</sup> · día)	Permeación (cm <sup>3</sup> · μm/m <sup>2</sup> · día)	S (cm <sup>3</sup> · μm/m <sup>2</sup> · día)
LDPE Puro	200	832,46	48,25	165954,75	5504
LDPE15A 4%	202	920,59	27,65	185489,30	4919
LDPE15A 6%	218	831,41	8,47	180882,95	11836
LDPE20A 4%	190	928,32	51,02	176379,8	9694
LDPE20A 6%	200	919,30	17,80	183372,35	14562

En esta Tabla 36 y en la Figura 122, se constata que la permeabilidad al oxígeno aumenta ligeramente en los films de nanocomposites respecto a la permeabilidad del polímero puro. Como ya se ha explicado, la mejora en las propiedades barrera mediante la incorporación de nanoarcillas se produce cuando las nanoarcillas están dispersas adecuadamente y forman un camino tortuoso al paso de los gases, disminuyendo la permeabilidad [130]. En nuestro caso los films de nanocomposites tienen una pobre dispersión de las nanoarcillas en su interior, tal y como ha sido observado en los resultados de análisis de difracción de rayos X, anteriormente expuestos.

El incremento en la permeabilidad a los gases es debido a la adición de EVA a los nanocomposites, introducido para mejorar la polaridad de la mezcla de

LDPE/LLDPE y mejorar su compatibilidad con las nanoarcillas modificadas. Este aumento en la polaridad permite una mayor permeabilidad al oxígeno, ya que los largos grupos vinil acetato del EVA incrementan el espacio entre las cadenas de polímero, disminuyendo su empaquetamiento y, por tanto, proporcionando un camino libre al transporte de gas [168].



**Figura 122:** Permeabilidad en función del tipo y concentración de nanoarcillas en nanocomposites sin compatibilizante.

#### 4.2.2. NANOCOMPOSITES CON COMPATIBILIZANTE

En este apartado se expone el estudio del comportamiento de los nanocomposites de polietileno-nanoarcilla a los que se ha añadido un compatibilizante para tratar de lograr una mejor homogeneización y exfoliación de las nanoarcillas en el polietileno. El compatibilizante ha sido una mezcla de dos productos comerciales: Tegomer E525 (cera de polietileno oxidado) y Tegopren 5885 (poliéter siloxano).

#### 4.2.2.1. CARACTERIZACIÓN TÉRMICA

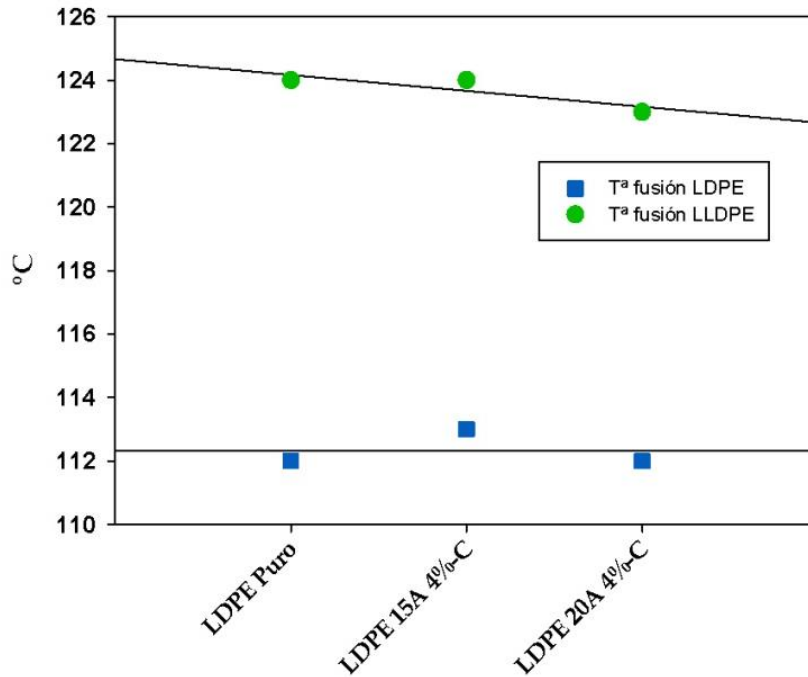
##### 4.2.2.1.1. ESTUDIO DE LA TEMPERATURA DE FUSIÓN

Aquí se ha utilizado la calorimetría diferencial de barrido (DSC) para determinar la temperatura de fusión de las muestras preparadas de los films de nanocomposites con compatibilizantes, para así analizar el efecto que produce, en dicha temperatura, la adición de las nanoarcillas en la matriz de polietileno (LDPE/LLDPE), comparando los tipos de nanoarcillas utilizados y la concentración de las mismas. **En todas las probetas analizadas, Tabla 37, aparecen dos puntos de fusión, el primero en torno a 112 °C y el otro sobre 124 °C. La primera temperatura de fusión corresponde a LDPE y la segunda a LLDPE.**

**Tabla 37:** Temperaturas de fusión en muestras de films de nanocomposites con compatibilizante.

Film	T <sup>a</sup> fusión LDPE(°C)±S(°C)	T <sup>a</sup> fusión LLDPE (°C)±S(°C)
LDPE Puro	112±1	124±0
LDPE 15A 4%-C	113±2	124±2
LDPE 20A 4%-C	112±1	123±1

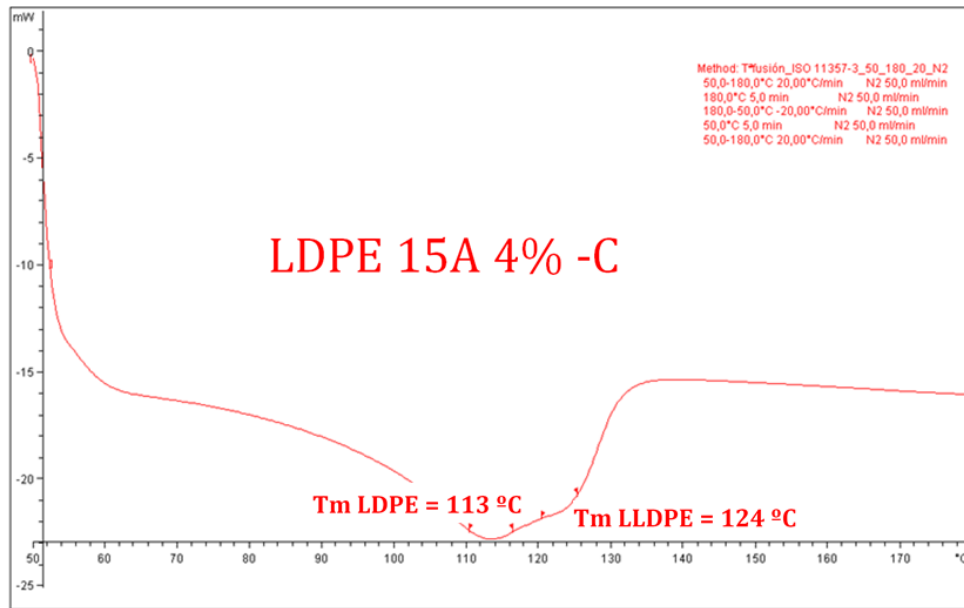
En estos resultados, también expuestos en la Figura 123, no se refleja una variación significativa en las temperaturas de fusión, tanto del LDPE como del LLDPE. Esto nos indica que las nanoarcillas no han un producido ningún efecto sobre la estructura del material del film, en lo que respecta a su grado de cristalinidad [14], [15]. Diversos estudios [149] de influencia de adición de montmorillonita a las propiedades del polipropileno y polietileno, afirman que la adición de nanoarcillas no afecta a la cristalinidad y, por tanto, a la temperatura de fusión.



**Figura 123:** Temperatura de fusión del LDPE y LLDPE en función del tipo y concentración de nanoarcillas.

Como ya se expuso, el área limitada por la curva de las **endotermas de fusión es proporcional a la cantidad de cada componente presente en la mezcla** [164], [165]. Por ello, en todas las gráficas obtenidas mediante DSC, como la de la Figura 124, se observa que **el área de la curva es mayor en la fusión del LDPE y menor en el LLDPE, lo que indica una proporción mayor del primero que del segundo en la muestra. Ello confirma las composiciones de las mezclas realizadas, 67%LDPE/25%LLDPE, para concentraciones de nanoarcilla del 4%** como se expuso en la Tabla 19.





**Figura 124:** Calorimetría diferencial de barrido del film LDPE/LLDPE con 4% de Cloisita 15A con compatibilizante.

#### 4.2.2.1.2. ANÁLISIS TERMOGRAVIMÉTRICO

En este estudio se ha analizado el efecto en la estabilidad térmica de la muestra que produce la adición de las nanoarcillas 15A y 20A compatibilizadas, y con una proporción del 4% referido a la matriz de polietileno.

En la Tabla 38 se muestran los resultados obtenidos. En todas muestras la descomposición se ha producido en una sola etapa donde se elimina el polímero quedando el residuo inorgánico sin descomponer.

En el polietileno puro queda un pequeño residuo de un 0,21% correspondiente a la carga inorgánica con que ha sido aditivado el polímero en su fabricación para mejorar sus propiedades.

En las muestras de nanocomposites, se observa un mayor porcentaje de residuo inorgánico que corresponde al residuo de las nanoarcillas presentes en la muestra.

**Tabla 38:** Análisis termogravimétrico en muestras de films de nanocomposites con compatibilizante.

Material	Onset (°C)	Endset (°C)	Pérd. Masa (%)	Residuo (%)	Nanoarcilla (%)
LDPE Puro	463±1	497±0	99,82±0,07	0,21±0,06	-
LDPE 15A 4%-C	459±2	494±3	98,15±0,35	1,86±0,37	3,45±0,69
LDPE 20A 4%-C	457±1	494±3	97,84±0,10	2,05±0,07	3,38±0,12

Teniendo en cuenta el porcentaje de nanoarcilla pura que contiene la Cloisita 15A (53,87 %) y la Cloisita 20A (60,57 %), comerciales, que hemos calculado inicialmente en el análisis termogravimétrico del apartado 4.2.1.1.2, se ha obtenido el porcentaje real de Cloisita 15A y 20A existente en cada muestra.

$$\% \text{ Nanoarcilla} = (\% \text{ R. inorg.}_{\text{final}} / \% \text{ R. inorg.}_{\text{Cloisita}}) \cdot 100 \quad \text{(Ecuación 15)}$$

Dónde:

R. inorg. <sub>final</sub> = Residuo inorgánico final

R. inorg. <sub>Cloisita</sub> = Residuo inorgánico en Cloisita comercial

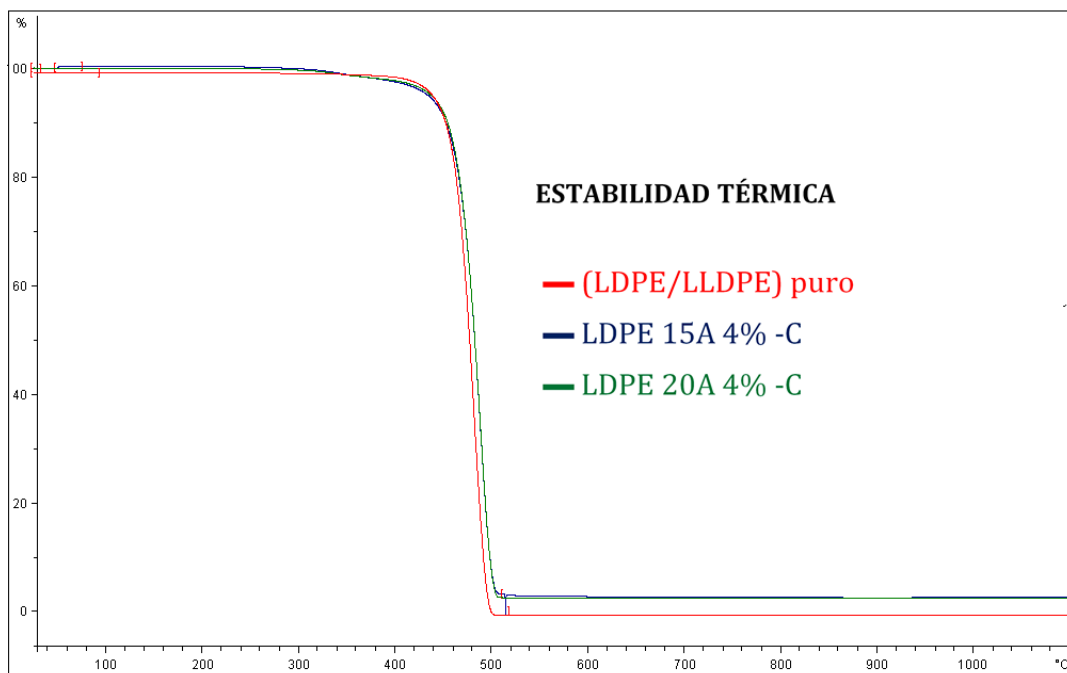
Dado que el porcentaje de nanoarcilla es algo menor que el que se agregó inicialmente (4%), debe concluirse que se han producido pérdidas de las mismas durante el proceso de formación de los films.

#### Estabilidad térmica:

Los estudios encontrados en la bibliografía [89], [150], [153] afirman que la incorporación de nanoarcillas en la matriz polimérica mejora la estabilidad térmica, ya que las laminillas de arcilla actúan como barrera al transporte de calor (aislantes) y al transporte de masa de los productos volátiles generados durante la descomposición del material, provocando un retraso en la pérdida

de masa y mejorando así la estabilidad térmica en los nanocompuestos, aumentando la temperatura de inicio de degradación de la muestra. Este efecto barrera se debe a la reorganización de la arcilla en la superficie durante el proceso de volatilización, formando una capa aislante en la superficie del nanocompuesto de LDPE, [48], [152].

En nuestras muestras, Figura 125, no se observa ninguna mejora al agregar las nanoarcillas, ya que no hay una variación significativa en la temperatura de descomposición, lo cual puede deberse a que las nanoarcillas, aunque presentan dispersión, no se encuentran exfoliadas en la matriz y, por tanto, no permiten una adecuada reorganización en la superficie durante la volatilización en el proceso de combustión. Se encuentran intercaladas o formando pequeños grumos (conocidos como microcomposites), tal y como se observará posteriormente en los ensayos realizados mediante difracción de rayos X y microscopía electrónica de transmisión (TEM).



**Figura 125:** Estabilidad térmica de los nanocomposites con compatibilizante.

#### 4.2.2.2. CARACTERIZACIÓN FÍSICO-QUÍMICA

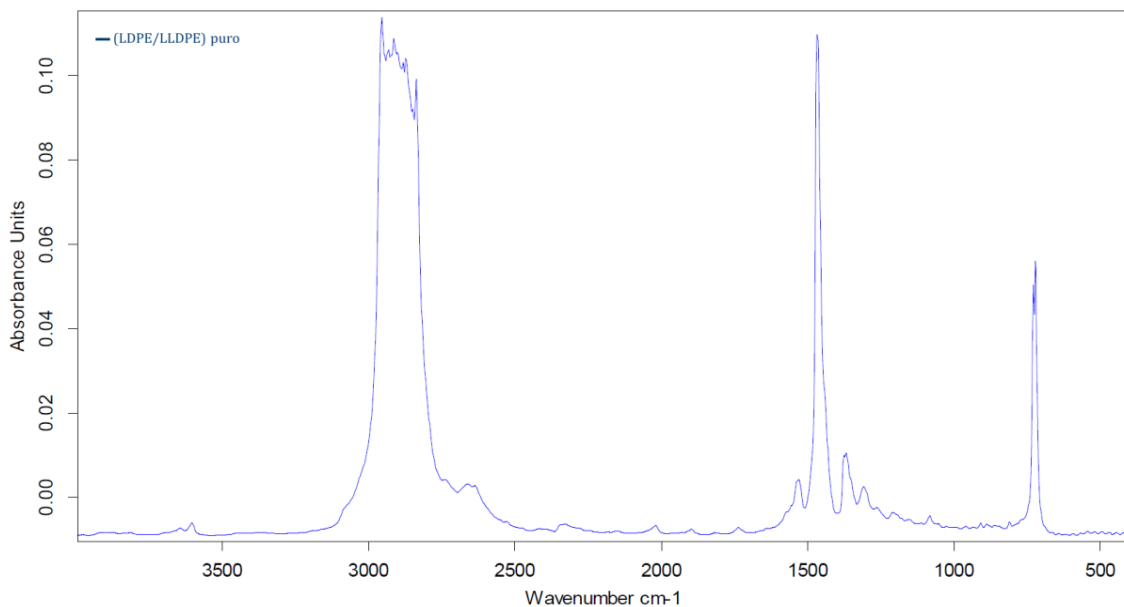
##### 4.2.2.2.1. ESPECTROSCOPIA FTIR

Aquí, se ha realizado una comparativa del espectro FTIR de transmisión del polietileno puro y de la Cloisitas 15A y 20 A puras, con los espectros de los nanocomposites respectivos formados a una concentración de Cloisita del 4%.

##### **Polietileno puro:**

Como en esta parte del estudio se realizaron nuevas mezclas, se analizaron de nuevo las muestras del film de polietileno puro aquí utilizadas.

En el espectro de la Figura 126 se observan los cuatro picos identificativos del polietileno [154], [155], [159]:  $2920\text{ cm}^{-1}$  y  $2850\text{ cm}^{-1}$  (que corresponden a los estiramientos de los enlaces C-H del metileno  $-\text{CH}_2-$ ),  $1464\text{ cm}^{-1}$  y  $719\text{ cm}^{-1}$  (correspondientes a las vibraciones del metileno, que están partidos debido a la cristalinidad del polietileno), observando además picos adicionales a  $1473$  y  $731\text{ cm}^{-1}$ .

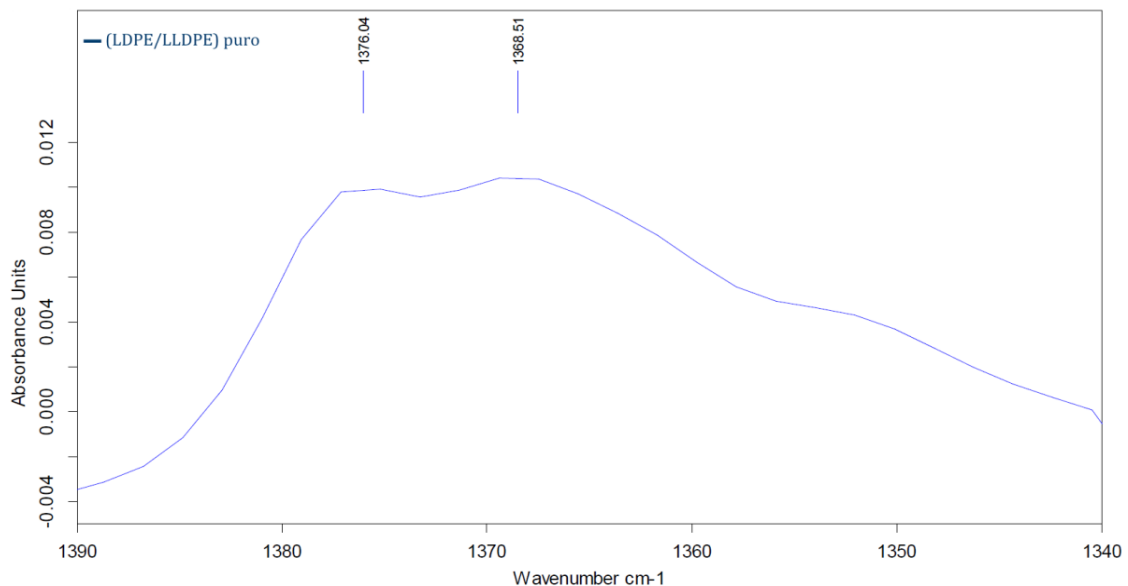


**Figura 126:** Espectro del polietileno puro utilizado en la formación de nanocomposites con compatibilizante.

La zona del espectro comprendida entre 1300 y 1400  $\text{cm}^{-1}$ , Figura 127, nos permitirá identificar el tipo de polietileno presente en la muestra, ya que en esta área aparecen las tres bandas que permiten diferenciar los tres tipos principales de polietileno (HDPE, LDPE y LLDPE) [166] según la intensidad de la señal de estas bandas correspondientes a los grupos  $\text{CH}_2$  y  $\text{CH}_3$  presentes.

- La banda 3 ( $1351 \text{ cm}^{-1}$ ) es constante para los tres tipos de polietileno.
- Cuando la intensidad de la señal es mayor en la banda 1 ( $1377 \text{ cm}^{-1}$ ) que en la 2 ( $1366 \text{ cm}^{-1}$ ), el polímero es LDPE (polietileno ramificado) y cuando la banda 2 es más intensa que la 1 es LLDPE (polietileno ramificado de cadenas más cortas).
- Si la banda 1 está ausente, se trata de HDPE.

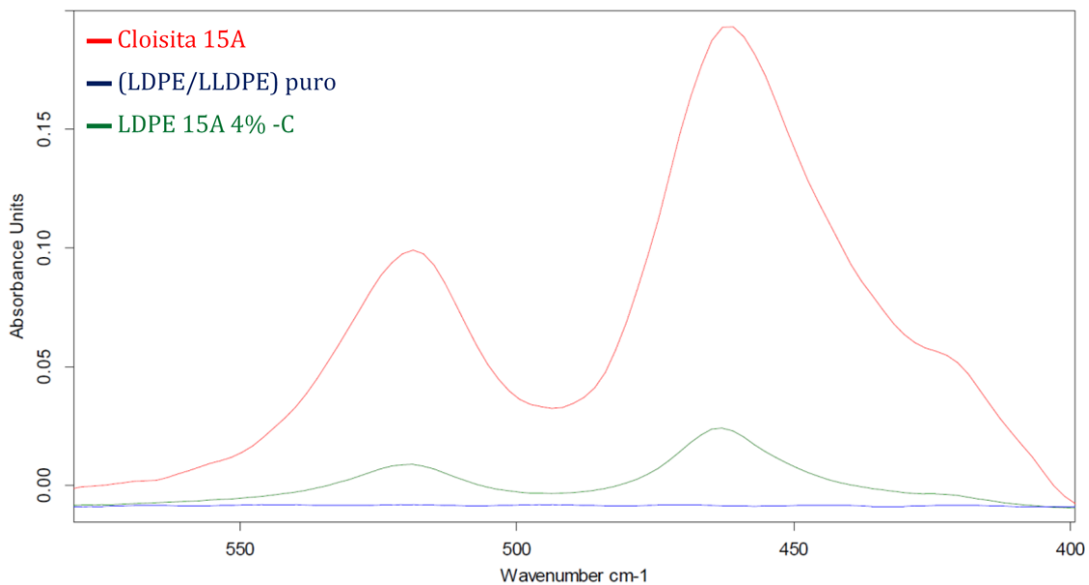
En nuestro caso, el espectro muestra una intensidad de la señal similar en la banda 1 y en la banda 2, lo que indica la existencia de ambos, LDPE y LLDPE, en la mezcla de polietileno. Datos que complementados con el análisis de calorimetría diferencial de barrido confirma una mayor proporción de LDPE que de LLDPE en dicha mezcla.



**Figura 127:** Espectro del polietileno puro, entre 1340 y 1390  $\text{cm}^{-1}$ , utilizado en la formación de nanocomposites con compatibilizante.

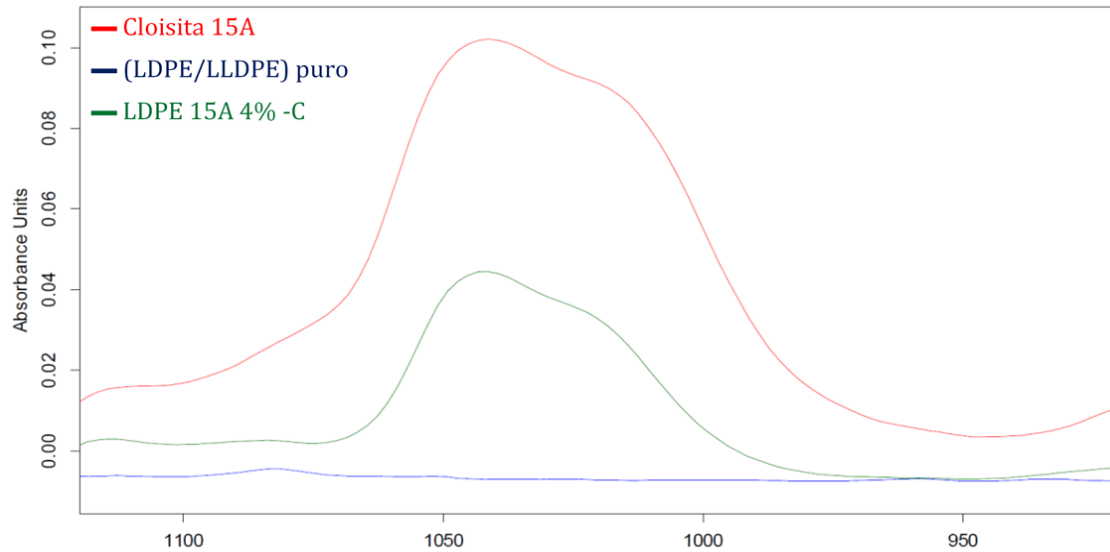
### Comparativa de las muestras de nanocomposites con Cloisita 15A:

La Figura 128 presenta el espectro con dos picos característicos de la nanoarcilla a 521 y 455  $\text{cm}^{-1}$ , correspondientes a los enlaces Al-O de la capa octaédrica que forma las láminas de nanoarcilla [155], [156]. En dicha figura se observa como aumenta la intensidad de su señal, en relación al LDPE/LLDPE puro, debido a la Cloisita 15A en concentración del 4% existente en las muestras de nanocomposites.



**Figura 128:** Comparativa del espectro 400-600  $\text{cm}^{-1}$  del nanocomposite LDPE 15A4%-C frente a Cloisita 15A y a polietileno puros.

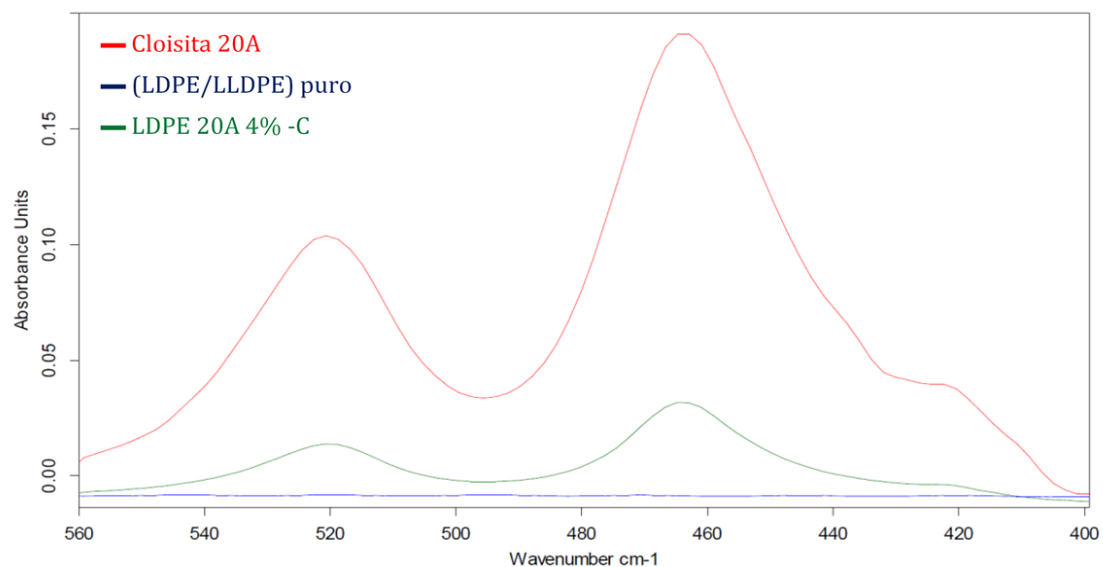
El espectro de la Figura 129, muestra ampliado otro de los picos característicos de la nanoarcilla a 1010  $\text{cm}^{-1}$  correspondiente al enlace Si-O [155], [156], aumentando también la señal conforme lo hace la concentración de nanoarcilla en el nanocomposite.



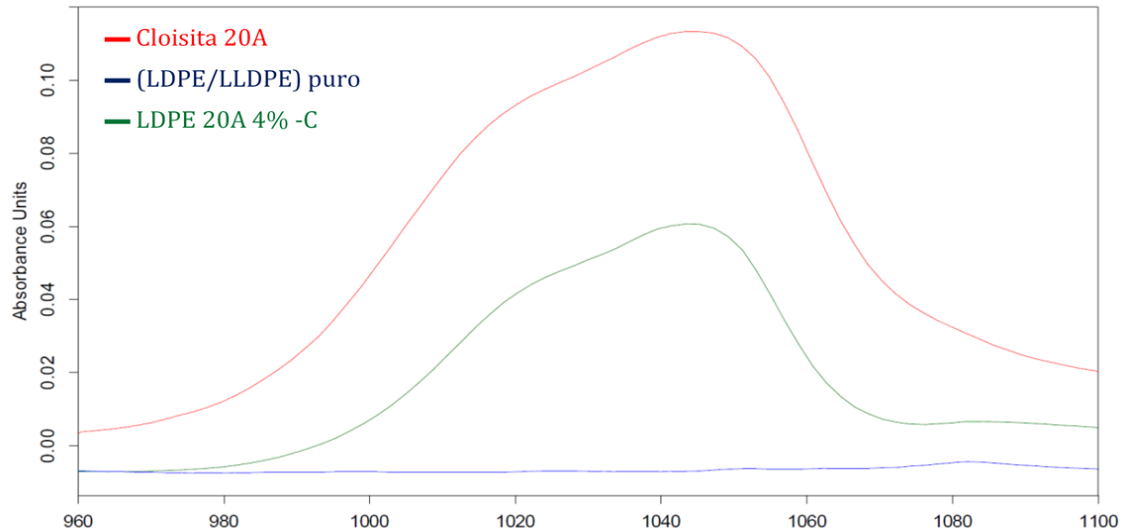
**Figura 129:** Comparativa del espectro 950-1100  $\text{cm}^{-1}$  del nanocomposite LDPE 15A4%-C frente a Cloisita 15A y a polietileno puros.

#### Comparativa de las muestras de nanocomposites de Cloisita 20A:

Al igual que en las muestras de nanocomposite de Cloisita 15A, se observa la intensidad de la señal en los tres picos característicos de la nanoarcilla 521, 455 y 1010  $\text{cm}^{-1}$ , también se observan en la muestra de nanocomposite 20A debido a la adición de nanoarcilla al 4%, como puede verse en las Figura 130 y 131.



**Figura 130:** Comparativa del espectro 400-600  $\text{cm}^{-1}$  del nanocomposite LDPE20A 4%-C, frente a Cloisita 20A y a polietileno puros.



**Figura 131:** Comparativa del espectro 960-110 cm<sup>-1</sup> del nanocomposite LDPE20A 4%- C, frente a Cloisita 20A y a polietileno puros.

#### 4.2.2.2.2. DIFRACCIÓN DE RAYOS X (XRD)

En esta parte del estudio, la difracción de rayos X se ha utilizado para medir el espacio entre las láminas de arcilla, lo que ha permitido analizar si las capas de nanoarcilla están lo suficientemente separadas para permitir la intercalación y la exfoliación en la matriz polimérica.

Los resultados se muestran en la Tabla 39, siguiente:

**Tabla 39:** XRD en muestras de nanocomposites con compatibilizante.

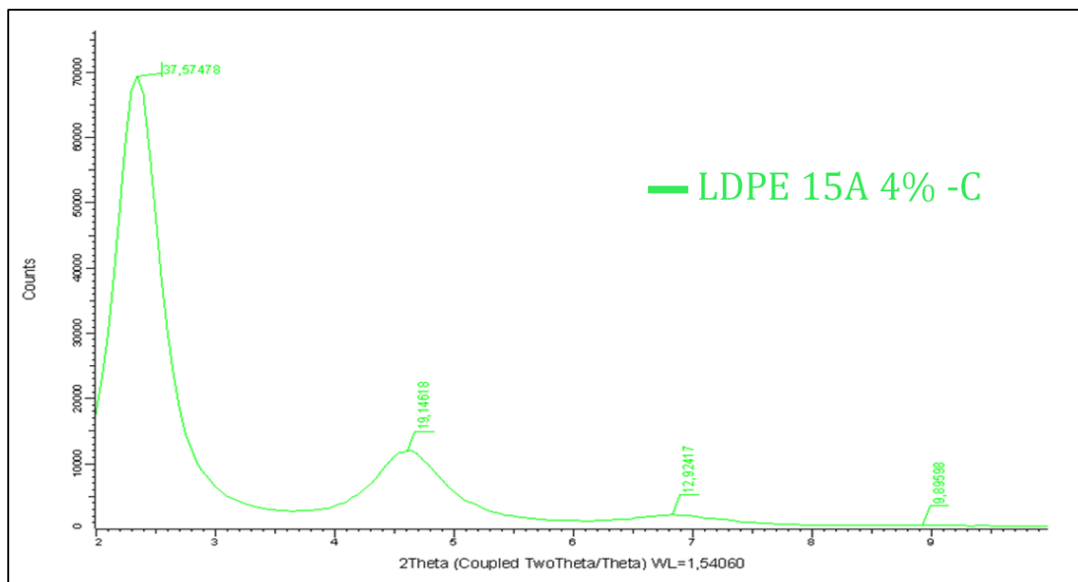
Muestra	Distancia interlamina d 001 (nm)
Cloisita 15 A	3,456
Cloisita 20 A	3,060
LDPE 15A 4%-C	3,757
LDPE 20A 4%-C	3,546

De la observación de los resultados se deduce que ha habido incremento de la distancia interlamina y, por tanto, intercalación en los films de nanocomposites compatibilizados con Tegomer/Tegopren [167].

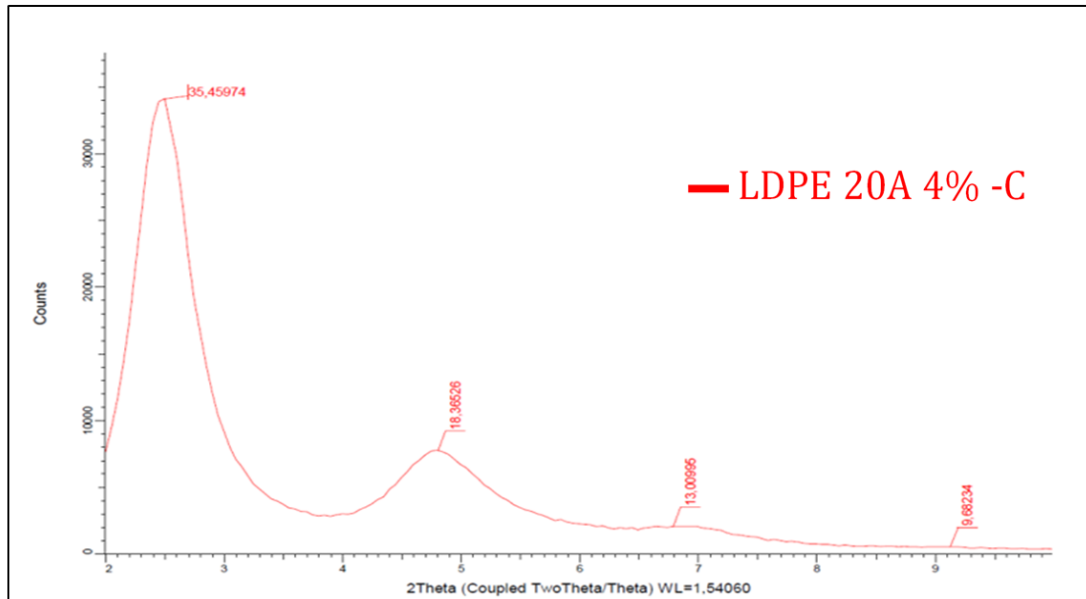


Si existiera una completa exfoliación, el pico 2theta no aparecería en el espectro, ya que la reflexión de la arcilla desaparecería por completo, debido a la gran interacción polímero-nanoarcilla y a la dispersión total de la arcilla en laminillas, tal y como señala la bibliografía referente [169].

Como se observa en los espectros de la Figura 132 y Figura 133, la completa exfoliación no tiene lugar en ninguna de las dos muestras; por tanto, habrá que utilizar otra técnica complementaria, como la microscopía electrónica de transmisión (TEM), para deducir si se ha producido exfoliación parcial o no, cuya aplicación se describe en el apartado siguiente.



**Figura 132:** Espectro XRD del nanocomposite LDPE 15A 4%-C.



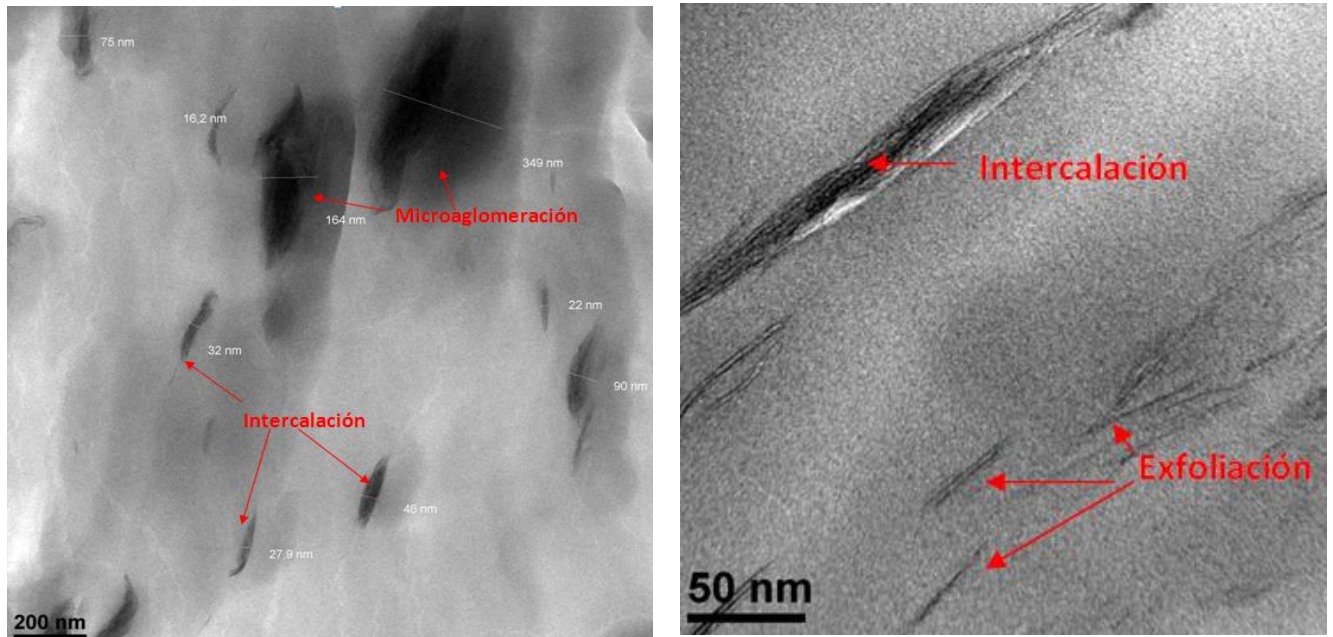
**Figura 133:** Espectro XRD del nanocomposite LDPE 20A 4%-C.

#### 4.2.2.2.3. MICROSCOPIA ELECTRÓNICA DE TRANSMISIÓN (TEM)

Como antes se ha expuesto, para determinar si las nanoarcillas están o no parcialmente exfoliadas, las muestras de nanocomposites se ensayaron mediante esta técnica de microscopía electrónica de transmisión, ya que el objetivo de la elaboración de nanocomposites poliméricos con nanoarcillas es conseguir el máximo grado de exfoliación de las láminas de silicato que las forman. Atendiendo a este grado, se pueden distinguir tres tipos de estructuras [43]:

- Composites convencionales con microaglomeraciones de arcillas, bajo.
- Nanocomposites con arcillas intercaladas, medio.
- Nanocomposites exfoliados, alto.

Aunque en las muestras de nanocomposites preparadas aquí, la intercalación y las microaglomeraciones son los fenómenos dominantes, podemos encontrar ejemplos de exfoliaciones en alguna de ellas.



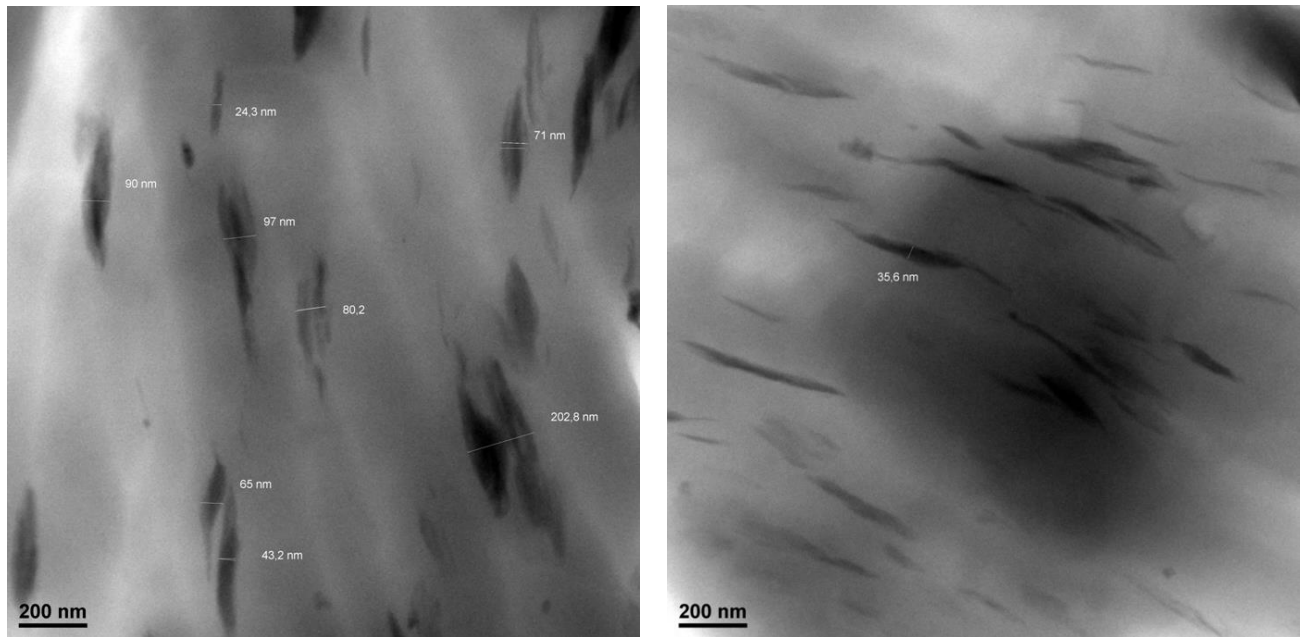
a. LDPE 20A 4%-C

b. LDPE 15A 4%-C

**Figura 134:** Imágenes TEM de nanocomposites con compatibilizante. Ejemplos de exfoliaciones, intercalaciones y microaglomeraciones.

En la Figura 134-a se pueden observar aglomeraciones de capas de nanoarcillas superiores a 100 nm, las cuales se han pasado al tamaño micrométrico, aunque también se observan nanoarcillas intercaladas de menores tamaños. En la Figura 134-b, más ampliada, correspondiente al nanocomposite LDPE 15A4%-C se pueden observar claramente las capas de nanoarcillas intercaladas y también principios de exfoliación.

En base a la observación de las imágenes anteriores y las de la Figura 135, se puede concluir que los compatibilizantes utilizados, Tegomer y Tegopren, producen dispersión de las nanoarcillas pero no exfoliación, ya que la tendencia general de las láminas, como puede verse, es la intercalación y la microaglomeración de las mismas.



a. LDPE 20A 4%-C

b. LDPE 15A 4%-C

**Figura 135:** Imágenes TEM de nanocomposites con compatibilizante. Ejemplos de intercalaciones y microaglomeraciones.

#### 4.2.2.3. CARACTERIZACIÓN ÓPTICA

Para determinar el grado de transparencia y turbidez de las muestras de nanocomposites ensayadas se ha utilizado la espectrofotometría UV-Vis. Las medidas se han realizado en el rango espectral de la radiación visible, comprendido entre 380 y 780 nanómetros.

En la Tabla 40 se muestran los resultados obtenidos.

**Tabla 40:** Porcentaje de turbidez y de luz transmitida en muestras de nanocomposites con compatibilizante.

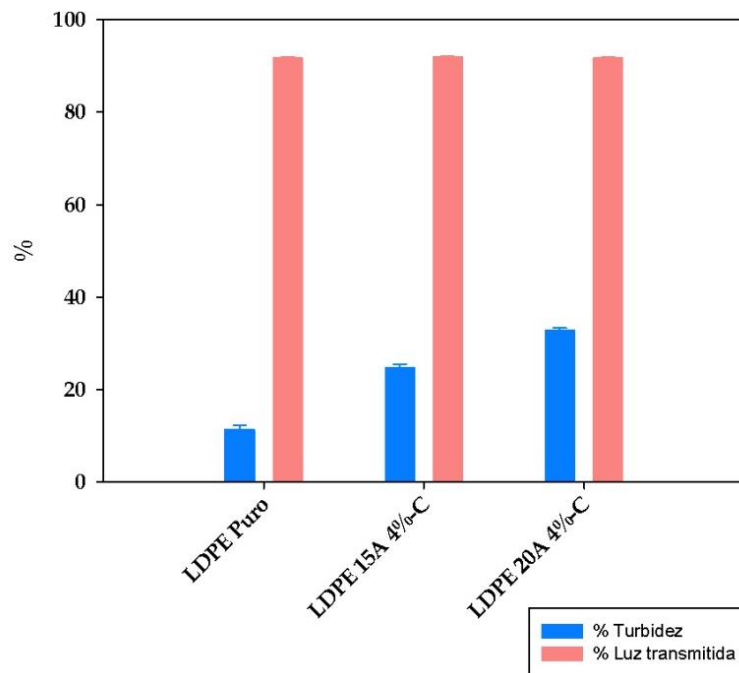
Material	Turbidez (%)	S (%)	Luz transmitida (%)	S (%)
LDPE Puro	11,39	0,82	91,68	0,35
LDPE 15A 4%-C	24,78	0,72	91,89	0,16
LDPE 20A 4%-C	32,83	0,44	91,71	0,20

Como puede observarse existe un aumento de la **turbidez** en las muestras de nanocomposites con respecto al film de polímero puro. Ello se debe a las nanoarcillas, que provocan la dispersión de la luz, aunque en un porcentaje muy pequeño debido a su tamaño nano, lo cual genera que la turbidez aumente [7].

Las nanoarcillas Cloisita 20A proporcionan una mayor turbidez a los films que las Cloisita 15A a la misma concentración, hecho que se atribuye a una mejor dispersión de la nanoarcilla Cloisita 15A que la 20A.

La **luz transmitida** no se ve afectada por las nanoarcillas ya que al estar bien distribuidas en la matriz y ser hasta 20 veces menores que la longitud de onda que la luz visible afectan de forma insignificante a la luz transmitida [163].

Los resultados obtenidos se representan gráficamente en la Figura 136.



**Figura 136:** % Turbidez y % de Luz transmitida según tipo y concentración de nanoarcillas en nanocomposites con compatibilizante.

#### 4.2.2.4. PROPIEDADES BARRERA AL OXÍGENO

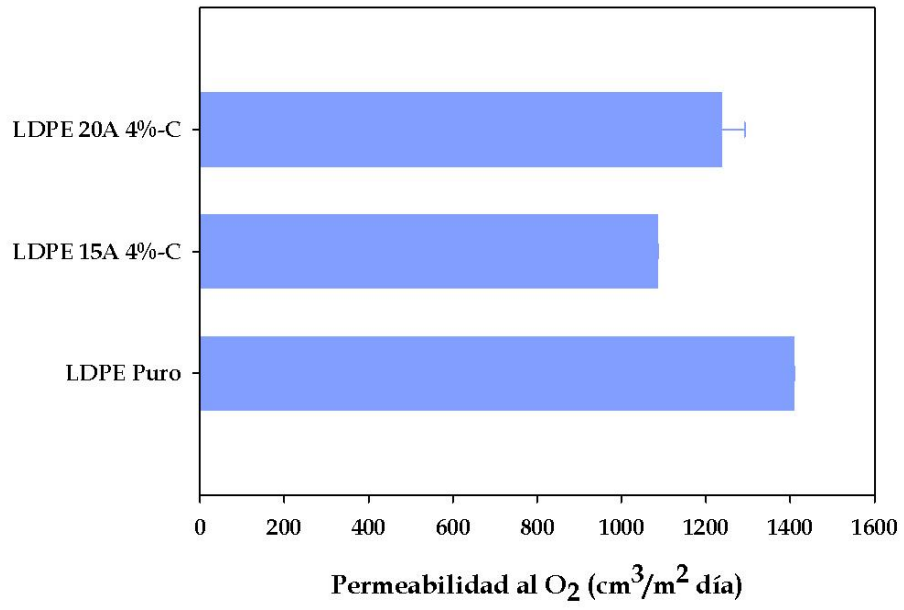
En esta parte del estudio, se han determinado los valores de permeabilidad de los diferentes nanocomposites y se han comparado con la permeabilidad del film de polímero puro. En la Tabla 41 se muestran los resultados obtenidos.

**Tabla 41:** Valores de permeabilidad y permeación al oxígeno de las muestras de nanocomposites con compatibilizante.

Muestra	Espesor ( $\mu\text{m}$ )	Permeabilidad ( $\text{cm}^3/\text{m}^2 \cdot \text{día}$ )	S ( $\text{cm}^3/\text{m}^2 \cdot \text{día}$ )	Permeación ( $\text{cm}^3 \cdot \mu\text{m}/\text{m}^2 \cdot \text{día}$ )	S ( $\text{cm}^3 \cdot \mu\text{m}/\text{m}^2 \cdot \text{día}$ )
LDPE Puro	142	1409,07	1,49	199283,23	1208
LDPE15A4%-C	146	1084,79	2,20	158378,61	321
LDPE20A4%-C	145	1237,72	54,45	179353,16	2645

En estos resultados se observa una menor permeabilidad de los nanocomposites respecto al polímero puro, concretamente una disminución del 12,03% en los films de Cloisita 20A y del 22,90% en los films de nanocomposites de Cloisita 15A. También mejoran las propiedades barrera respecto a los resultados de los nanocomposites sin compatibilizante, aunque los valores aún siguen siendo altos para considerarlos films barrera al oxígeno adecuados. Según la normativa ASTM D3985, que establece unos valores de permeabilidad para clasificar a los materiales según su capacidad barrera, Tabla 26, estos films poseerían una capacidad barrera baja al ser la permeabilidad superior a  $100 \text{ cm}^3/\text{m}^2 \cdot \text{día}$  en todas las muestras.

En la Figura 137 se representan gráficamente estos resultados.



**Figura 137:** Permeabilidad en función del tipo y concentración de nanoarcillas en nanocomposites con compatibilizante.

#### 4.3. COMPARATIVA DE LOS RESULTADOS EN FUNCIÓN DE LA METODOLOGÍA UTILIZADA

---

En este apartado se comparan los resultados obtenidos en función del método de incorporación de las nanoarcillas al polietileno, concretando el más adecuado y discutiendo las razones

Se puede concluir que de toda la experimentación realizada **los mejores resultados, en cuanto a la permeabilidad al oxígeno, se obtienen en las muestras obtenidas mediante la tecnología “capa a capa por inmersión”**. También son las únicas que mejoran la estabilidad térmica de las muestras de PE y además mantienen la transparencia de los films.

Otra gran ventaja obtenida es que con films de muy bajo espesor (48 micras) se obtienen valores de permeabilidad muy bajos, considerados como capacidad barrera alta al oxígeno según la clasificación ASTM D3985. Por tanto, puede decirse que los films obtenidos mediante la tecnología “capa a capa” por inmersión cumplen en buena medida los objetivos establecidos en el planteamiento de este trabajo.

A modo de resumen, se muestran en la Tabla 42 siguiente los principales resultados obtenidos a lo largo de este trabajo.



Tabla 42: Resumen de resultados.

	<b>LbL-spray</b>	<b>LbL-inmersión</b>	<b>Nanocomposites sin compatibilizante</b>	<b>Nanocomposites con compatibilizante</b>
<b>T<sup>a</sup> Fusión</b>	No varía	No varía	No varía	No varía
<b>Estabilidad térmica</b>	No varía	Mejora. Inicio de pérdida de masa a 6-8°C más.	Empeora. Inicio de pérdida de masa a 8-10°C menos.	No varía
<b>Estructura</b>	Capas homogéneas hasta 20 bicapas.	Capas muy homogéneas.	No dispersión de las nanoarcillas en la matriz, disminuye la distancia interlaminar.	Hay dispersión de las nanoarcillas pero no exfoliación.
<b>%Luz transmitida</b>	Permanece constante, en torno a 92%.	Permanece constante, en torno a 92%.	Disminución de la transparencia en un 2%. Valor en torno a 90%.	Permanece constante, en torno a 92%.
<b>%Turbidez</b>	Incremento progresivo. Valor máximo: 22,32% para 20 bicapas.	Incremento progresivo. Valor máximo: 22,20% para 9 bicapas.	Valor máximo: 27,41% para 6% 20A.	Valor máximo: 32,83% para 4% 20A.
<b>Propiedades barrera al O<sub>2</sub></b>	Importante mejora. Disminución de un 67,17% con 20 bicapas. Valor óptimo: 296,68 cm <sup>3</sup> /m <sup>2</sup> · día en muestras de 109 micras.	Gran mejora. Disminución de un 99,92% con 9 bicapas. Valor óptimo: 3,66 cm <sup>3</sup> /m <sup>2</sup> · día en muestras de 48 micras.	Empeora, se incrementa la permeabilidad en torno a un 10%. Valor óptimo: 831,41 cm <sup>3</sup> /m <sup>2</sup> · día en nanocomposites 15A 6% de 218 micras.	Ligera mejora. Disminución de un 22,90%. Valor óptimo: 1084,79 cm <sup>3</sup> /m <sup>2</sup> · día en nanocomposites 15A 4% de 146 micras.

Los resultados obtenidos de permeabilidad y permeación se comparan gráficamente en las Figuras 138 y 139, para cada una de las cuatro tecnologías ensayadas.

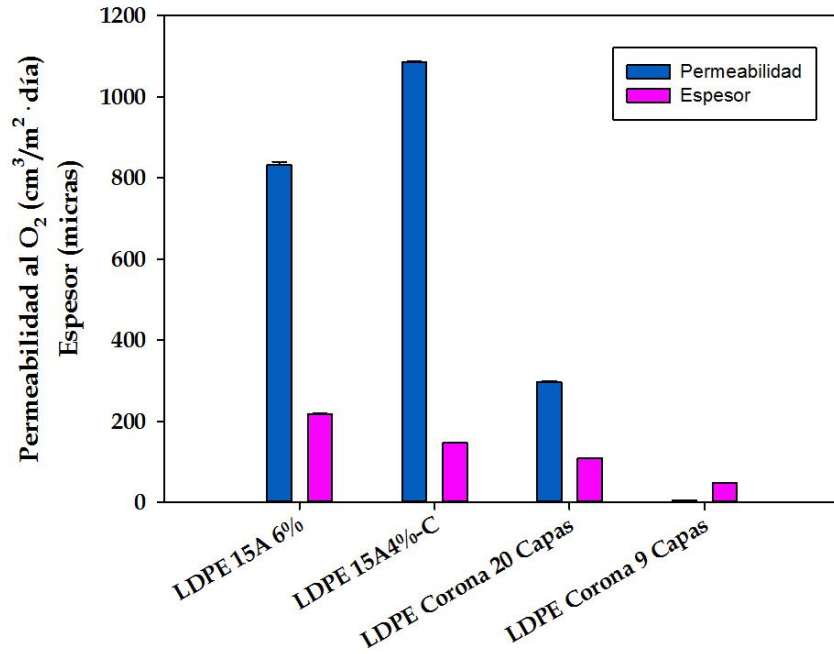


Figura 138: Comparativa de resultados de permeabilidad al oxígeno.

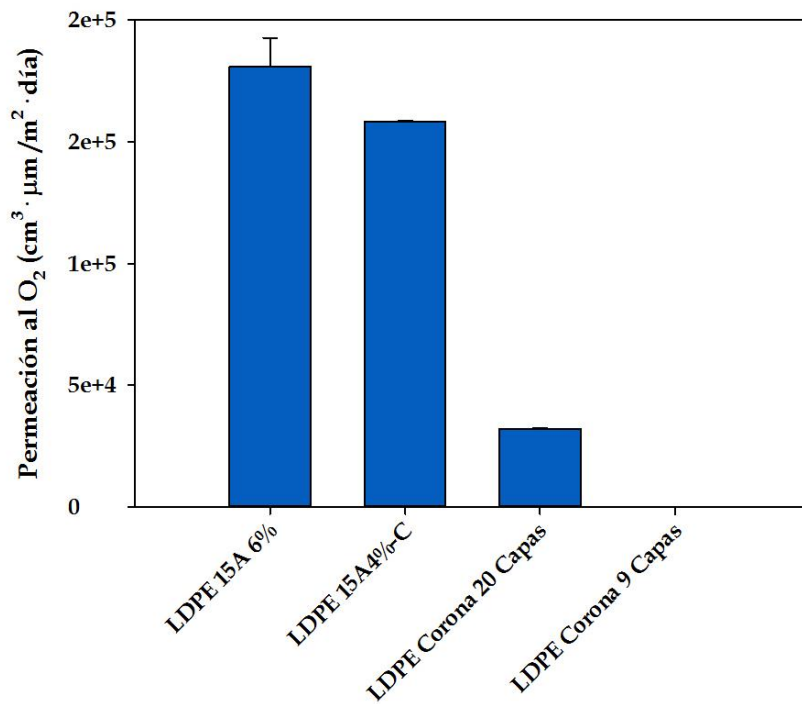


Figura 139: Comparativa de resultados de permeación al oxígeno.

## 5. CONCLUSIONES Y TRABAJOS FUTUROS

---

### 5.1. CONCLUSIONES

---

El trabajo de investigación llevado a cabo en esta tesis doctoral se ha centrado en el desarrollo de nanoestructuras en films de polietileno mediante tecnología “capa a capa” y de nanocomposites, estos últimos por mezcla en fundido con un bajo contenido porcentual de nanoarcillas. Los principales objetivos han sido la mejora de las propiedades barrera al oxígeno del film de polietileno de baja densidad y la conservación de las propiedades térmicas y ópticas del mismo.

El estudio se ha dividido en diferentes apartados, de los cuales se han extraído las siguientes conclusiones:

1. En primer lugar, se ha analizado el estado actual de la industria del plástico, estudiando sus previsiones futuras. Desde el año 1950 se ha producido un gran incremento de este área, siendo en la actualidad una de las más importantes del mercado. El desarrollo de los plásticos contribuye en gran medida al crecimiento económico de diversas áreas industriales, como automoción, eléctrica, electrónica, construcción, envases, alimentación, debido a que sus propiedades únicas se prestan a aplicaciones innovadoras. Por todo ello, se prevé que el éxito de este sector continúe.
2. Se ha realizado una revisión bibliográfica de los plásticos en el sector de envasado y embalaje:
  - Los principales polímeros utilizados en esta área industrial son: polietileno de baja densidad (LDPE), polietileno lineal de baja densidad (LLDPE), polietileno de alta densidad (HDPE), polietiléntereftalato (PET), polipropileno (PP), poliestireno (PS) y policloruro de vinilo (PVC).
  - Las propiedades fundamentales que favorecen las aplicaciones de los polímeros en este sector son: su capacidad barrera al oxígeno, estabilidad térmica, propiedades ópticas, y características superficiales.

3. Se ha realizado un estudio bibliográfico de las tecnologías existentes para proporcionar propiedades barrera a los polímeros. Concretamente, mezclas de polímeros, recubrimientos con materiales barrera, films multicapa, formación de composites, y formación de nanocomposites.

4. Como material a utilizar se seleccionó el polietileno de baja densidad por su precio competitivo y gran aplicación en el mercado, ya que uno de los objetivos de este trabajo es establecer un compromiso entre las propiedades requeridas y el coste del producto.

Debido a los excelentes resultados encontrados en la bibliografía respecto a las nanoarcillas, es por lo que se decidió desarrollar nanoestructuras de LDPE con Montmorillonita mediante tecnología capa a capa.

Como acción comparativa también se conformaron nanocomposites de nanoarcilla-polietileno, para los que se decidió utilizar dos tipos de nanoarcillas modificadas orgánicamente: Cloisita 15A y Cloisita 20A, debido a que son las más compatibles con el polietileno que es altamente apolar.

También, con el objetivo de aumentar su polaridad y favorecer la mezcla de ingredientes en los nanocomposites el polietileno se mezcló con el copolímero etileno-acetato de vinilo (EVA), el cual es un coadyuntante de la dispersión.

5. Para su ensayo se han obtenido estructuras de nanoarcillas con films de LDPE, fabricadas mediante ensamblaje “capa a capa”, añadiendo a la matriz polimérica (sometida a tratamiento corona para mejorar sus propiedades superficiales) sucesivas bicapas de poliacrilamida-nanoarcilla.

La realización de esta técnica se ha llevado a cabo mediante dos tecnologías:

- Ensamblaje “capa a capa” por spray: la adición de las capas se ha realizado mediante rociado de la disolución sobre la cara modificada mediante tratamiento corona. Se han confeccionado muestras de 10, 20 y 30 bicapas. Esta tecnología ha presentado importantes

limitaciones, ya que aunque se obtienen capas mucho más finas, lo cual inicialmente sería una gran ventaja, ello supone que al agregar capas sucesivas las anteriores sean débiles, no soporten el peso de las nuevas bicapas y se desmorone parte de la estructura. La presión que ejerce el proceso de rociado por spray daña la estructura cuando ésta tiene más de 20 capas.

- Ensamblaje “capa a capa” por inmersión: la adición de las capas se ha realizado mediante inmersión de las probetas en cada disolución, realizando muestras de 3, 5 y 9 bicapas. Esta tecnología ha presentado muy buenos resultados de permeabilidad al oxígeno, propiedades térmicas y ópticas, aunque las bicapas obtenidas son más gruesas que en proceso llevado a cabo por rociado spray.

6. Para cerrar el círculo del uso y prospección de las diversas tecnologías, también se han obtenido nanocomposites polietileno-nanoarcillas fabricados mediante extrusión en fundido, agregando en todos los casos EVA al polietileno, para incrementar su polaridad y mejorar su compatibilidad con las nanoarcillas modificadas orgánicamente. La incorporación de las nanoarcillas se ha llevado a cabo mediante dos vías:

- Formación de nanocomposites sin compatibilizante: en este caso se han formado los nanocomposites mediante la mezcla de EVA-LDPE/LLDPE-Cloisita15A y EVA-LDPE/LLDPE-Cloisita20A a concentraciones de 4% y 6% cada uno. Ninguno de los resultados obtenidos han sido satisfactorios, ya que las nanoarcillas forman agregados al no dispersarse adecuadamente en la matriz de polietileno.
- Formación de nanocomposites con compatibilizante: Para mejorar la compatibilidad polímero-nanoarcilla y favorecer la dispersión de las nanoarcillas en la matriz también se han formado nanocomposites mediante la mezcla de EVA-LDPE/LLDPE-Cloisita15A-C y EVA-LDPE/LLDPE-Cloisita20A-C, en ambos casos a concentraciones de

nanoarcillas del 4%. Como compatibilizante se ha utilizado una mezcla de dos productos comerciales: Tegomer E525 (cera de polietileno oxidado) y Tegopren 5885 (poliéter siloxano). Los resultados obtenidos han sido mejores que sin el uso de compatibilizante, pero aún distan de ser buenos, ya que en estos casos las nanoarcillas se dispersan pero no llegan a exfoliarse en la matriz de polietileno.

7. Como medio de poder explicar sus comportamientos también se han caracterizado tanto los materiales de partida, como los productos y las muestras formadas:

7.1. En cuanto a la caracterización térmica se ha encontrado que:

- La temperatura de fusión de los polímeros ha permanecido constante en todos los casos, no viéndose afectada por la adición de nanoarcillas en dichos materiales, lo cual se ha atribuido a que las nanoarcillas no influyen en la cristalinidad de los mismos.

Los films tratados mediante tecnología “capa a capa” usando spray sólo muestran un pico de fusión de polietileno en torno a 115 °C correspondiente a LDPE, mientras que las muestras tratadas mediante la tecnología “capa a capa” por inmersión y las muestras de nanocomposites presentan dos picos; el primero en torno a 110 °C y el otro sobre 122 °C. La primera temperatura de fusión corresponde a LDPE y la segunda a LLDPE. Además, el área en la curva de las endotermas de fusión es proporcional a la cantidad de cada componente presente en la mezcla, y en todos los casos es mayor el área correspondiente a la fusión del LDPE que el área correspondiente a la fusión del LLDPE, lo que indica una mayor proporción de LDPE en las mezclas.

- Respecto a la estabilidad térmica del polietileno no se produce alteración alguna en las muestras formadas mediante tecnología “capa a capa” por spray, ni en los nanocomposites con compatibilizante, comenzando la degradación de las muestras casi a la misma temperatura que el polietileno puro.

En el caso de las muestras de nanocomposites sin compatibilizante, la estabilidad térmica empeora, lo que se atribuye a la descomposición del modificador orgánico de la nanoarcilla, el compuesto de alquilamonio, ya que tras su descomposición se generan posiciones ácidas que podrían catalizar la degradación térmica de la matriz polimérica. Esta situación mejoraría en el caso de una adecuada dispersión de las nanoarcillas que crearían una capa barrera al calor y a los gases de combustión.

Las muestras formadas mediante tecnología “capa a capa” por inmersión, sí mejoran su estabilidad térmica, comenzando su degradación entre 6 y 8 °C por encima de la del polietileno puro, lo que se debe a que la nanoestructura formada muy homogénea crea una capa barrera al calor retrasando la temperatura de degradación del polímero.

7.2. Mediante la caracterización físico-química por espectroscopía infrarroja, FTIR, se ha concluido que:

En los espectros FTIR de las diferentes muestras, se ha observado un aumento progresivo de la intensidad de las señales a 455, 521 y 1010  $\text{cm}^{-1}$ , correspondientes a la Cloisita Na<sup>+</sup> y en la poliacrilamida a 1650  $\text{cm}^{-1}$ , al aumentar el número de bicapas, en las muestras formadas mediante tecnología capa a capa. Estos incrementos de intensidad, correspondientes a las Cloisita 15A y 20A también se han observado en las muestras ensayadas de nanocomposites al aumentar la concentración de estas nanoarcillas en las mismas.

El pico a  $1647\text{ cm}^{-1}$  debido a la formación de grupos carbonilo demuestra que se ha producido un incremento de enlaces con presencia de átomos de oxígeno, debido a la funcionalización de la superficie por el tratamiento por descarga corona en las muestras de films sometidas a dicho tratamiento superficial.

También, mediante la espectroscopía FTIR, junto con los resultados de calorimetría diferencial de barrido, se ha confirmado que el polietileno utilizado en la formación de las nanoestructuras “capa a capa” por inmersión y en los nanocomposites es una mezcla de LDPE, en mayor proporción, con LLDPE en menor.

7.3. En cuanto a la consideración del espesor de las bicapas y conformación de las mismas se ha encontrado que:

En los films formados por tecnología “capa a capa”, mediante la medida de los espesores en cada fase de formación de las muestras, se ha determinado que las bicapas de poliacrilamida-nanoarcilla creadas mediante spray (0,20 micras) son más delgadas que las formadas mediante inmersión (0,36 micras).

Al ser observadas dichas muestras al microscopio, se han podido identificar las diferentes capas que las componen, confirmando el espesor de la fase de poliacrilamida-nanoarcilla anteriormente medido. Esta fase, en las muestras conformadas por spray se muestra bastante lineal y homogénea en las probetas de 10 y 20 bicapas, mientras que en las de 30 bicapas aparece bastante irregular en forma y espesor. En este último caso, la estructura no se ha formado adecuadamente, debido al escaso espesor de las bicapas, lo cual las hace poco resistentes a soportar el peso de las posteriores. En las muestras formadas por inmersión todas las capas observadas al microscopio se ven bastante homogéneas y bien estructuradas.



7.4. Del estudio de la dispersión de las nanoarcillas en los nanocomposites por las distintas técnicas, se han conseguido las siguientes estimaciones:

Los resultados de difracción de rayos X (XRD) en las muestras de nanocomposites sin compatibilizante muestran que no se ha producido un incremento en el espacio entre las láminas de arcillas, sino una reducción en la distancia interlaminar, debido previsiblemente a la degradación del modificador orgánico de alquilamonio de la nanoarcilla a las temperaturas de procesado, dificultando así la dispersión de las nanoarcillas en la matriz de polímero.

Los resultados de XRD de los nanocomposites con compatibilizante (Tegomer + Tegopren) muestran un aumento en la distancia interlaminar, lo que produce intercalación de las nanoarcillas en el polímero, siendo mayor la distancia interlaminar en la Cloisita 15A que en la Cloisita 20A.

En todos los espectros aparece el pico  $2\theta$ , lo que indica que la completa exfoliación no tiene lugar en ninguna de las dos muestras, de manera que para determinar si hay exfoliación parcial en ellas se ha realizado un ensayo de microscopía electrónica de transmisión (TEM), en el que los resultados reflejan que la intercalación es el fenómeno dominante, aunque no la exfoliación.

7.5. En la caracterización óptica, dado que la adición progresiva de nanoarcillas hace que la superficie de los films sea cada vez más heterogénea, genera un incremento de la turbidez al aumentar el número de capas, en el caso de las nanoestructuras formadas mediante tecnología “capa a capa”, y en el caso de los nanocomposites, al aumentar la concentración de nanoarcillas.

Los resultados de luz transmitida, han mostrado una excelente transparencia óptica en todas las muestras, excepto en las de nanocomposites sin compatibilizante en las que las nanoarcillas no se

encuentran bien dispersas en la matriz, formando agregados que interfieren en la luz transmitida. Las nanoarcillas son del orden de 20 veces menor que la longitud de onda, por lo que si están bien dispersas apenas afectan al paso de la luz a través de la matriz polimérica.

7.6. En cuanto a las propiedades barrera al oxígeno, los ensayos de permeabilidad reflejan que en las nanoestructuras formadas mediante tecnología “capa a capa” por spray el camino tortuoso formado lleva a una disminución del 67% en la permeabilidad al oxígeno en las muestras de 20 bicapas. Ello determina un valor de  $296,68 \text{ cm}^3/\text{m}^2 \cdot \text{día}$  en muestras de 109 micras, valor que según la normativa ASTM D3985 de clasificación de materiales se considera una capacidad barrera baja. En el caso de 30 bicapas, al haberse desmoronado parte de la estructura, sólo se logra una reducción del 40%.

En las muestras formadas mediante tecnología “capa a capa” por inmersión se han obtenido los mejores resultados de permeabilidad. Con un espesor de film de tan sólo 48 micras se logra una disminución de un 99,92% con 9 bicapas, valor correspondiente a  $3,66 \text{ cm}^3/\text{m}^2 \cdot \text{día}$ , que según la ASTM D3985 se clasifica como un film con capacidad barrera al oxígeno alta.

En las muestras de nanocomposites sin compatibilizante se produce un aumento en el valor de permeabilidad, producido por el EVA adicionado, ya que los grupos vinil acetato del EVA incrementan el espacio entre las cadenas de polímero, disminuyendo su empaquetamiento y, por tanto, ofreciendo un camino más libre al flujo de las moléculas de gas.

En las muestras de nanocomposites con compatibilizante se produjo una ligera mejora en las propiedades barrera (aunque los valores obtenidos presentan una capacidad baja), ya que los compatibilizantes logran una adecuada dispersión de las nanoarcillas en la matriz. De esta manera, en los nanocomposites de Cloisita 15A4% se produce una disminución del 22,90% en la permeabilidad al oxígeno respecto al polietileno puro, lo que se

traduce en un valor de  $1084,79 \text{ cm}^3/\text{m}^2 \cdot \text{día}$  para un film de 146 micras. En los nanocomposites de Cloisita 20A4% la disminución de permeabilidad al oxígeno ha sido de un 12,03%, correspondiente a un valor de permeabilidad de  $1237,72 \text{ cm}^3/\text{m}^2 \cdot \text{día}$  para un espesor medio de 145 micras.

### 5.2. TRABAJOS FUTUROS

---

A partir de las conclusiones obtenidas en esta tesis se pueden plantear como trabajos futuros los siguientes aspectos:

- Utilizar otras matrices poliméricas de interés industrial.
- Dado que la tecnología “capa a capa” por inmersión ha mostrado excelentes resultados, sería interesante continuar los estudios de esta vía: variando el pH de las disoluciones poliméricas, formando tricapas o tetracapasa, y tratando de robotizar el proceso.
- Como en los nanocomposites se consiguen dispersar adecuadamente las nanoarcillas utilizando Tegomer y Tegopren, pero no se logra la exfoliación, se podría continuar el estudio combinándolos con otros compatibilizantes para tratar de conseguirla.
- Aunque no se han abordado las propiedades retardantes de llama en los nanocomposites con nanoarcilla, está demostrado que las nanoarcillas mejoran el comportamiento al fuego. Sería de interés realizar estudios para intentar obtener polímeros retardantes de llama.
- Aunque en este trabajo de tesis se ha abordado la mejora en las propiedades de films de polietileno, también sería de gran interés el estudio de otras técnicas, como inyección o moldeo, para la obtención de envases y objetos de importancia en la industria de los plásticos en los que estuvieran mejoradas sus propiedades barrera.

## 6. ÍNDICE DE FIGURAS

<b>Figura 1:</b> Producción mundial de plásticos de 1950 a 2013.....	13
<b>Figura 2:</b> Producción mundial de plásticos en 2014. ....	14
<b>Figura 3:</b> Producción europea de plásticos. ....	14
<b>Figura 4:</b> Principales sectores de aplicación de plásticos.....	15
<b>Figura 5:</b> Principales plásticos en la industria del envasado y embalaje.....	16
<b>Figura 6:</b> Principales aplicaciones del polietileno.....	17
<b>Figura 7:</b> Procesos de producción de PE a escala industrial. ....	18
<b>Figura 8:</b> Clasificación de los diferentes tipos de polietileno.....	19
<b>Figura 9:</b> Mecanismo de permeación a través de un film.....	26
<b>Figura 10:</b> Efectos de las interacciones en los caminos de difusión. ....	28
<b>Figura 11:</b> Permeabilidad al oxígeno en función de la temperatura. ....	30
<b>Figura 12:</b> Permeabilidad al oxígeno en función de la humedad.....	31
<b>Figura 13:</b> Transiciones en polímeros termoplásticos semicristalinos.....	33
<b>Figura 14:</b> Brillo y turbidez. ....	34
<b>Figura 15:</b> Gota en la superficie de A. film no tratado y B. film tratado. ....	35
<b>Figura 16:</b> Tratamiento corona en la superficie de un film. ....	36
<b>Figura 17:</b> Estructura general de las arcillas tipo esmectitas.....	42
<b>Figura 18:</b> Esquema de la modificación de las arcilla laminar por cationes orgánicos.....	44
<b>Figura 19:</b> Tratamiento superficial de las nanoarcillas. ....	44

<b>Figura 20:</b> Morfologías de nanocomposites.....	48
<b>Figura 21:</b> Síntesis de nanocomposites mediante vía líquida. ....	49
<b>Figura 22:</b> Esquema de la obtención de nanocomposites mediante polimerización in-situ [51].....	51
<b>Figura 23:</b> Formación de nanocomposites mediante mezclado en fundido [51].	51
<b>Figura 24:</b> (a) Difusión de moléculas de gas siguiendo un camino perpendicular a la superficie del film compuesto por sólo polímero. (b) Difusión de moléculas de gas siguiendo un “camino tortuoso” creado por la incorporación de nanoarcillas laminares exfoliadas. ....	57
<b>Figura 25:</b> (a) Esquema de la tecnología de ensamblaje “capa a capa” mediante intercalación de disolución de polímero cargado positivamente y de disolución de nanoarcillas, cargada negativamente, para formar paredes con altas propiedades barrera. (b) Imagen simulada de la intercalación de la nanoarcilla en el polímero.....	60
<b>Figura 26:</b> Valores de permeabilidad vs número de bicapas en film MMT/PEI. ....	61
<b>Figura 27:</b> Espesor vs permeabilidad al oxígeno en diferentes tecnologías de obtención de films barrera.....	63
<b>Figura 28:</b> Ensamblaje "capa a capa" mediante inmersión. ....	64
<b>Figura 29:</b> Ensamblaje "capa a capa" mediante spray. ....	65
<b>Figura 30:</b> Ensamblaje "capa a capa" mediante spray-dirigido.....	65
<b>Figura 31:</b> Planta piloto para el desarrollo en continuo de la tecnología capa a capa.....	66
<b>Figura 32:</b> Sistema de pulverización.....	77

<b>Figura 33:</b> Efecto Venturi.....	78
<b>Figura 34:</b> Sistema para realizar el tratamiento corona.....	79
<b>Figura 35:</b> Balanza de precisión.....	79
<b>Figura 36:</b> Agitador magnético.....	80
<b>Figura 37:</b> Extrusora Leistritz ZSE 18HP.....	80
<b>Figura 38:</b> Alimentador gravimétrico.....	81
<b>Figura 39:</b> Salida del macarrón.....	82
<b>Figura 40:</b> Bañera de enfriamiento.....	82
<b>Figura 41:</b> Peletizadora.....	83
<b>Figura 42:</b> Extrusora de soplado.....	83
<b>Figura 43:</b> Boquilla de soplado.....	84
<b>Figura 44:</b> Estufa de secado.....	84
<b>Figura 45:</b> Espectrofotómetro FT-IR.....	85
<b>Figura 46:</b> Microscopio óptico.....	86
<b>Figura 47:</b> Calorímetro Diferencial de Barrido.....	87
<b>Figura 48:</b> Microtomo.....	87
<b>Figura 49:</b> Microbalanza.....	88
<b>Figura 50:</b> Analizador termogravimétrico.....	89
<b>Figura 51:</b> Permeabilímetro de oxígeno.....	89
<b>Figura 52:</b> Espectrofotómetro Ultravioleta/Visible.....	90

<b>Figura 53:</b> Micrómetro utilizado en la determinación del espesor de los films.	90
<b>Figura 54:</b> Difractómetro de rayos x Bruker D8-Advance.	91
<b>Figura 55:</b> Microscopio electrónico de transmisión Jeol JEM-2010.	92
<b>Figura 56:</b> Agitación de disolución de Cloisita Na <sup>+</sup> 0,2 % en peso.	93
<b>Figura 57:</b> Agitación de disolución de poliacrilamida 0,25 % en peso.	93
<b>Figura 58:</b> Proceso de pulverización-lavado-secado.	94
<b>Figura 59:</b> Probetas recubiertas con adhesivo protector.	95
<b>Figura 60:</b> Proceso de inmersión-lavado-secado.	96
<b>Figura 61:</b> Films de nanocomposites obtenidos.	100
<b>Figura 62:</b> Región Infrarroja.	104
<b>Figura 63:</b> Microhornos en DSC.	105
<b>Figura 64:</b> Curva TGA de pérdida de masa en una sola etapa.	108
<b>Figura 65:</b> Curva TGA de pérdida de masa en varias etapas.	109
<b>Figura 66:</b> Esquema de funcionamiento de una celda del permeabilímetro.	111
<b>Figura 67:</b> Temperatura de fusión del LDPE y de las distintas muestras obtenidas mediante tecnología “capa a capa” por spray.	118
<b>Figura 68:</b> Calorimetría diferencial de barrido del LDPE corona con 20 capas de Cloisita y con adhesivo protector de PP.	119
<b>Figura 69:</b> Análisis termogravimétrico del adhesivo protector de PP.	120
<b>Figura 70:</b> Análisis termogravimétrico del LDPE corona con 20 capas de Cloisita con protector de PP.	121

<b>Figura 71:</b> Estabilidad térmica de las diferentes muestras según el número de bicapas. ....	123
<b>Figura 72:</b> Mecanismo de reorganización de la nanoarcilla, integrada en la matriz polimérica, durante la degradación del nanocompuesto [152]. ....	124
<b>Figura 73:</b> Espectro de Cloisita Na+. ....	125
<b>Figura 74:</b> Espectro de poliacrilamida. ....	126
<b>Figura 75:</b> Comparativa del espectro del recubrimiento por el lado con adhesivo. ....	127
<b>Figura 76:</b> Espectro de polipropileno (lado sin adhesivo). ....	127
<b>Figura 77:</b> Espectro de LDPE corona puro. ....	128
<b>Figura 78:</b> Comparativa espectro FTIR del polietileno puro y del polietileno sometido a tratamiento corona. ....	129
<b>Figura 79:</b> Comparativa del espectro 400-580 $\text{cm}^{-1}$ de LDPE corona con “n” bicapas de Cloisita frente al de Cloisita pura. ....	130
<b>Figura 80:</b> Comparativa del espectro 800-1200 $\text{cm}^{-1}$ de LDPE corona con “n” bicapas de Cloisita frente al de Cloisita pura. ....	130
<b>Figura 81:</b> Comparativa del espectro 1640-1750 $\text{cm}^{-1}$ de LDPE corona con “n” bicapas de Cloisita frente al de poliacrilamida. ....	131
<b>Figura 82:</b> Comparativa del espectro 1670 $\text{cm}^{-1}$ de LDPE Corona con “n” bicapas de Cloisita frente al de poliacrilamida. ....	132
<b>Figura 83:</b> Comparativa del espectro 1735 $\text{cm}^{-1}$ de LDPE Corona con “n” bicapas de Cloisita frente al de poliacrilamida. ....	132
<b>Figura 84:</b> Micrograma del LDPE corona con 10 capas de Cloisita y protector de PP, tecnología “capa a capa” por spray. ....	134



<b>Figura 85:</b> Micrograma del LDPE corona con 20 capas de Cloisita y protector de PP, tecnología “capa a capa” por spray.....	135
<b>Figura 86:</b> Micrograma del LDPE corona con 30 capas de Cloisita y protector de PP, tecnología “capa a capa” por spray.....	136
<b>Figura 87:</b> % Turbidez y % de Luz transmitida según el n° de bicapas poliacrilamida-nanoarcilla en muestras LbL-spray.....	138
<b>Figura 88:</b> Dispersión de la luz en nanopartículas y en partículas.....	138
<b>Figura 89:</b> Permeabilidad en función del n° de bicapas de poliacrilamida-nanoarcilla. ....	140
<b>Figura 90:</b> T <sup>a</sup> fusión de LDPE y LLDPE en función del n° de bicapas. ....	143
<b>Figura 91:</b> Calorimetría diferencial de barrido del LDPE corona con 9 capas de Cloisita.....	143
<b>Figura 92:</b> Análisis termogravimétrico de polietileno corona puro.....	145
<b>Figura 93:</b> Estabilidad térmica frente al número de bicapas en muestras LbL-inmersión. ....	147
<b>Figura 94:</b> Espectro del polietileno corona puro (LDPE/LLDPE) utilizado como sustrato en la formación de nanoestructuras mediante LbL-inmersión. ....	148
<b>Figura 95:</b> Comparativa del espectro FTIR del polietileno puro y del polietileno sometido a tratamiento corona. ....	149
<b>Figura 96:</b> Espectro polietileno Corona puro (LDPE/LLDPE) entre 1300 y 1400 cm <sup>-1</sup> .....	150
<b>Figura 97:</b> Comparativa del espectro 400-560 cm <sup>-1</sup> del LDPE corona con “n” bicapas en muestras LbL-inmersión frente al de Cloisita pura. ....	151

<b>Figura 98:</b> Comparativa del espectro 750-1150 cm <sup>-1</sup> del LDPE corona con “n” bicapas en muestras LbL-inmersión frente al de Cloisita pura. ....	152
<b>Figura 99:</b> Comparativa del espectro 1640-1750 cm <sup>-1</sup> del LDPE corona con “n” bicapas en muestras LbL-inmersión frente al de poliacrilamida.....	153
<b>Figura 100:</b> Comparativa del espectro 1720-1750 cm <sup>-1</sup> del LDPE Corona con “n” bicapas en muestras LbL-inmersión frente al de poliacrilamida.....	153
<b>Figura 101:</b> Micrograma del LDPE corona con 3 capas de Cloisita-poliacrilamida formadas mediante LbL-inmersión. ....	155
<b>Figura 102:</b> Micrograma LDPE corona con 5 capas de Cloisita-poliacrilamida formadas mediante LbL-inmersión. ....	156
<b>Figura 103:</b> Micrograma del LDPE corona con 9 capas de Cloisita-poliacrilamida formadas mediante LbL-inmersión. ....	156
<b>Figura 104:</b> % Turbidez y % de Luz transmitida según el n° de bicapas poliacrilamida-nanoarcilla en muestras LbL-inmersión.....	158
<b>Figura 105:</b> Permeabilidad del LDPE en función del n° de bicapas poliacrilamida-nanoarcilla. Muestras LbL-inmersión.....	160
<b>Figura 106:</b> Temperatura de fusión del LDPE y del LLDPE en función del tipo y concentración de las nanoarcillas. ....	163
<b>Figura 107:</b> Calorimetría diferencial de barrido del film de LDPE/LLDPE con el 6% de Cloisita 15A.....	164
<b>Figura 108:</b> TGA de Cloisita 15A pura. ....	165
<b>Figura 109:</b> TGA de Cloisita 20A pura. ....	165
<b>Figura 110:</b> Estabilidad térmica de los nanocomposites sin compatibilizante. ....	168

<b>Figura 111:</b> Espectro del polietileno puro utilizado en la formación de nanocomposites sin compatibilizante.....	168
<b>Figura 112:</b> Espectro ampliado del polietileno puro utilizado en la formación de nanocomposites sin compatibilizante entre 1340 y 1390 $\text{cm}^{-1}$ .....	169
<b>Figura 113:</b> Espectro de la Cloisita 15A.....	170
<b>Figura 114:</b> Espectro de la Cloisita 20A.....	171
<b>Figura 115:</b> Comparativa del espectro 400-600 $\text{cm}^{-1}$ de nanocomposites 15A frente a Cloisita 15A y a polietileno puros.....	172
<b>Figura 116:</b> Comparativa del espectro 840-1200 $\text{cm}^{-1}$ de nanocomposites 15A frente a Cloisita 15A y a polietileno puros.....	173
<b>Figura 117:</b> Comparativa del espectro 400-600 $\text{cm}^{-1}$ de nanocomposites 20A frente a Cloisita 20A y a polietileno puros.....	174
<b>Figura 118:</b> Comparativa del espectro 950-1200 $\text{cm}^{-1}$ de nanocomposites 20A frente a Cloisita 20A y a polietileno puros.....	174
<b>Figura 119:</b> Espectro XRD de la Cloisita 15A y de la Cloisita 20A.....	176
<b>Figura 120:</b> Espectro XRD de los nanocomposites sin compatibilizante.....	177
<b>Figura 121:</b> % Turbidez y % de Luz transmitida según tipo y concentración de nanoarcillas en nanocomposites sin compatibilizantes. ....	178
<b>Figura 122:</b> Permeabilidad en función del tipo y concentración de nanoarcillas en nanocomposites sin compatibilizante. ....	180
<b>Figura 123:</b> $T^a$ fusión del LDPE y LLDPE en función del tipo y concentración de nanoarcillas.....	182
<b>Figura 124:</b> Calorimetría diferencial de barrido del film LDPE/LLDPE con 4% de Cloisita 15A con compatibilizante. ....	183

**Figura 125:** Estabilidad térmica de los nanocomposites con compatibilizante. 185

**Figura 126:** Espectro del polietileno puro utilizado en la formación de nanocomposites con compatibilizante..... 186

**Figura 127:** Espectro del polietileno puro, entre 1340 y 1390  $\text{cm}^{-1}$ , utilizado en la formación de nanocomposites con compatibilizante. .... 187

**Figura 128:** Comparativa del espectro 400-600  $\text{cm}^{-1}$  del nanocomposite LDPE 15A4%-C frente a Cloisita 15A y a polietileno puros. .... 188

**Figura 129:** Comparativa del espectro 950-1100  $\text{cm}^{-1}$  del nanocomposite LDPE 15A4%-C frente a Cloisita 15A y a polietileno puros. .... 189

**Figura 130:** Comparativa del espectro 400-600  $\text{cm}^{-1}$  del nanocomposite LDPE20A 4%-C, frente a Cloisita 20A y a polietileno puros..... 189

**Figura 131:** Comparativa del espectro 960-110  $\text{cm}^{-1}$  del nanocomposite LDPE20A 4%- C, frente a Cloisita 20A y a polietileno puros..... 190

**Figura 132:** Espectro XRD del nanocomposite LDPE 15A 4%-C. .... 191

**Figura 133:** Espectro XRD del nanocomposite LDPE 20A 4%-C. .... 192

**Figura 134:** Imágenes TEM de nanocomposites con compatibilizante. Ejemplos de exfoliaciones, intercalaciones y microaglomeraciones. .... 193

**Figura 135:** Imágenes TEM de nanocomposites con compatibilizante. Ejemplos de intercalaciones y microaglomeraciones. .... 194

**Figura 136:** % Turbidez y % de Luz transmitida según tipo y concentración de nanoarcillas en nanocomposites con compatibilizante. .... 195

**Figura 137:** Permeabilidad en función del tipo y concentración de nanoarcillas en nanocomposites con compatibilizante. .... 197

**Figura 138:** Comparativa de resultados de permeabilidad al oxígeno..... 200

**Figura 139:** Comparativa de resultados de permeación al oxígeno..... 200

## 7. ÍNDICE DE TABLAS

---

<b>Tabla 1:</b> Principales propiedades de los films de PE. ....	22
<b>Tabla 2:</b> Permeabilidad de los principales polímeros comerciales, [11].....	24
<b>Tabla 3:</b> Clasificación de materiales barrera al oxígeno. ....	25
<b>Tabla 4:</b> Principales compañías que comercializan nanocomposites poliméricos, [17]. ....	39
<b>Tabla 5:</b> Principales nanoarcillas comerciales. ....	46
<b>Tabla 6:</b> Arcillas montmorillonitas modificadas.....	54
<b>Tabla 7:</b> Propiedades del LDPE corona.....	70
<b>Tabla 8:</b> Propiedades del film de LDPE/LLDPE corona.....	71
<b>Tabla 9:</b> Propiedades del Actipol C-490 K.....	71
<b>Tabla 10:</b> Propiedades de la Cloisita Na+.....	72
<b>Tabla 11:</b> Propiedades del LDPE ALCUDIA 2202F. ....	72
<b>Tabla 12:</b> Propiedades del LLDPE DOWLEX 2045 G. ....	73
<b>Tabla 13:</b> Propiedades de LDPE-EVA LD358BW Exxonmobil.....	73
<b>Tabla 14:</b> Características de la Cloisita 15A.....	74
<b>Tabla 15:</b> Características de la Cloisita 20A.....	75

<b>Tabla 16:</b> Propiedades del Tegomer E 525.....	75
<b>Tabla 17:</b> Propiedades del TEGOPREN 5885. ....	76
<b>Tabla 18:</b> Características de la Extrusora Leistritz ZSE 18HP.....	81
<b>Tabla 19:</b> Nanocomposites de polietileno-nanoarcillas. ....	98
<b>Tabla 20:</b> Condiciones de extrusión.....	99
<b>Tabla 21:</b> Temperaturas de fusión de polietileno en muestras obtenidas mediante tecnología “capa a capa” por spray.....	117
<b>Tabla 22:</b> Resultados de análisis termogravimétrico de muestras obtenidas mediante tecnología “capa a capa” por spray.....	122
<b>Tabla 23:</b> Medidas de los espesores de las muestras LbL-spray. ....	133
<b>Tabla 24:</b> Porcentaje de turbidez y de luz transmitida en muestras formadas mediante tecnología “capa a capa” por spray.....	137
<b>Tabla 25:</b> Valores de permeabilidad y permeación al oxígeno de las diferentes muestras formadas por tecnología LbL-spray.....	139
<b>Tabla 26:</b> Clasificación de la capacidad barrera al oxígeno de los materiales [30]. .....	141
<b>Tabla 27:</b> Temperaturas de fusión en muestras LbL mediante inmersión. ....	142
<b>Tabla 28:</b> Resultados de análisis termogravimétrico en muestras LbL-inmersión. .....	146

**Tabla 29:** Medidas de los espesores de las muestras LbL-inmersión. .... 154

**Tabla 30:** Porcentaje de turbidez y de luz transmitida en muestras formadas mediante tecnología “capa a capa” por inmersión. .... 157

**Tabla 31:** Valores de permeabilidad y permeación al oxígeno de las diferentes muestras formadas por tecnología LbL-inmersión..... 159

**Tabla 32:** Temperaturas de fusión en muestras de films de nanocomposites sin compatibilizante..... 162

**Tabla 33:** Análisis termogravimétrico en las muestras de films de nanocomposites sin compatibilizante..... 166

**Tabla 34:** XRD en muestras de nanocomposites sin compatibilizante. .... 175

**Tabla 35:** Porcentaje de turbidez y de luz transmitida en muestras de nanocomposites sin compatibilizante..... 177

**Tabla 36:** Valores de permeabilidad y permeación al oxígeno de las muestras de nanocomposites sin compatibilizante..... 179

**Tabla 37:** Temperaturas de fusión en muestras de films de nanocomposites con compatibilizante..... 181

**Tabla 38:** Análisis termogravimétrico en muestras de films de nanocomposites con compatibilizante. .... 184

**Tabla 39:** XRD en muestras de nanocomposites con compatibilizante..... 190

**Tabla 40:** Porcentaje de turbidez y de luz transmitida en muestras de nanocomposites con compatibilizante..... 194



<b>Tabla 41:</b> Valores de permeabilidad y permeación al oxígeno de las muestras de nanocomposites con compatibilizante.....	196
<b>Tabla 42:</b> Resumen de resultados. ....	199

## 8. BIBLIOGRAFÍA

---

- [1] A. Arora, G.W. Padua, «Review: Nanocomposites in food packaging», *Journal of Food Science*, vol. 75, n.º 1, pp. 43-49, 2010.
- [2] Plastics Europe, «Analysis of European latest plastics production, demand and waste data». Disponible en: <http://www.plasticseurope.org/Document/plastics-the-facts-2013.aspx> . [Accedido 30 mar-2014].
- [3] K.L. Yam, «The Wiley encyclopedia of packaging technology», Hoboken, N.J.: John Wiley & Sons, United States, 2009.
- [4] C. Vasile, M. Pascu, Rapra Technology Limited, «Practical guide to polyethylene», Shrewsbury: RAPRA Technology, UK, 2005.
- [5] G.W. Ehrenstein, «Polymeric Materials: Structure, Properties and Applications». Hanser Publisher, Munich, 2001.
- [6] F.W. Billmeyer, «Ciencia de los polímeros», Reverté, Barcelona, 2004.
- [7] E.M. Abdel-Bary, Rapra Technology Limited, «Handbook of plastic films», Shawbury: Rapra, UK, 2003.
- [8] F.L. Luis Bilurbina, «Materiales no metálicos resistentes a la corrosión», Colección Productiva, Marcombo, Barcelona, 1990.
- [9] S. Barreto, «Diseño de calzado urbano». Centro Metropolitano de Diseño: Plan Nacional de Diseño, Nobuko, Buenos Aires ,2006.
- [10] E. Primo Yúfera, « Química orgánica básica y aplicada: De la molécula a la industria», Tomo 1, Reverté, Valencia: Universidad Politécnica de Valencia, 1994.

- [11] «Guía técnica de envase y embalaje. Láminas». Centro Tecnológico Ainia. Disponible en:<http://www.guiaenvase.com/bases/guiaenvase>. [Accedido: 31-mar-2014].
- [12] ASTM D3985-05 2010. «Standard Test Method for Oxygen Gas Transmission Rate Through Plastic Film and Sheeting Using a Coulometric Sensor».
- [13] R.H. Perry, D.W. Green, J.O. Maloney, «Perry's chemical engineer's platinum edition. Perry's chemical engineers' handbook», McGraww-Hill, New York, 1999.
- [14] Joao F. Mano, «Propiedades térmicas de los polímeros en la enseñanza de la ciencia de materiales e ingeniería», Journal of Materials Education, vol. 25, n.º 4-6, pp. 155-170, 2003.
- [15] «UNEEN ISO 11357-1,2,3: 1997. Plastics. Differential scanning calorimetry».
- [16] D.A. Markgraf, «Corona Treatment: An Overview», Enercon Industries Corporation. Disponible en: <http://www.enerconind.com> [Accedido: 12-feb-2014].
- [17] T.V. Duncan, «Applications of nanotechnology in food packaging and food safety: Barrier materials, antimicrobials and sensors», Journal of Colloid and Interface Science, vol. 363, pp. 1-24, 2011.
- [18] G.R. Strobl, «The physics of polymers: concepts for understanding their structures and behavior», Springer Verlag, New York , 1996.
- [19] F.L. Matthews, R.D. Rawlings, «Composite materials: engineering and science», Chapman and Hall, London, 1994.
- [20] W.S. Jang, I. Rawson, J.C. Grunlan, «Layer-by-layer assembly of thin film oxygen barrier», Thin Solid Films, vol. 516, pp. 4819-4825, 2008.

- [21] A. Arora, G.W. Padua, «Review: Nanocomposites in Food Packaging», *Journal of Food Science*, vol. 75, n.º 1, pp. 43-49, 2010.
- [22] C. Silvestre, D. Duraccio, S. Cimmino, «Food packaging based on polymer nanomaterials», *Progress in Polymer Science*, vol. 36, n.º 12, pp. 1766-1782, 2011.
- [23] M. Alexandre, P. Dubois, «Polymer-layered silicate nanocomposites: preparation, properties and uses of a new class of materials», *Materials Science and Engineering*, vol. 28, pp. 1-63, 2000.
- [24] D. R. Paul, L. M. Robeson, «Polymer nanotechnology: Nanocomposites», *Polymer*, vol. 49, n.º 15, pp. 3187-3204, 2008.
- [25] «Recomendación de la Comisión Europea relativa a la definición de nanomaterial», *Diario Oficial de la Unión Europea* L 275/38, 20-oct-2011.
- [26] P. Laszlo, «Las arcillas en química orgánica», vol. 102, *Mundo Científico*, España, 1990.
- [27] A. Olad, «Polymer/Clay Nanocomposites», *Advances in Diverse Industrial Applications of Nanocomposites*, B. Reddy, Ed. InTech, Croatia, 2011.
- [28] J. A. Arribas, «Tesis Doctoral: Nanofases en tribología de polímeros y nanocomposites», *Universidad Politécnica de Cartagena*, 2011.
- [29] Suprakas Sinha Ray, «Clay Containing Polymer Nanocomposites». *An Overview of Pure and Organically Modified Clays*, Elsevier, vol.1, pp. 1-24, Oxford, 2013.
- [30] J.M. Costa, «Diccionario de Química-Física», Díaz de Santos Ediciones, España, 2005.
- [31] V. Mittal, «Polymer Layered Silicate Nanocomposites: A Review», *Materials*, vol. 2, n.º 3, pp. 992-1057, 2009.

- [32] C.P. McAdam , N.E. Hudson, R.A. Pethrick, J.A. Liggit «Synthesis and characterization of nylon 6/clay nanocomposites prepared by ultrasonication and in situ polymerization», *Journal of Applied Polymer Science*, vol. 108, n° 4, pp. 2242-2251, 2008.
- [33] S. Sinha Ray, M. Okamoto, «Polymer/layered silicate nanocomposites: a review from preparation to processing», *Progress in Polymer Science*, vol. 28, n.º 11, pp. 1539-1641, 2003.
- [34] « [Cloisite and Nanofil] Rockwood Additives ». Disponible en: [http://www.rockwoodadditives.jp/products/10\\_03.htm](http://www.rockwoodadditives.jp/products/10_03.htm). [Accedido: 04-abr-2014].
- [35] « Nanocor Company. Commercial and Product Lines ». Disponible en: <http://www.nanocor.com/products.asp>. [Accedido:03-abr-2014]
- [36] « Clariant . Plastics and additives. Business Masterbatches». Disponible en: <http://www.clariant.es/corpnew/internet.nsf>. [Accedido: 04-abr-2014].
- [37] « PolyOne Company. Additives. Products and Services ». Disponible en: <http://www.polyone.com/en-us/products/pages/default.aspx>. [Accedido: 04-abr-2014].
- [38] «Plastic Compounds, Compounds Engineered Plastics». Disponible en: <http://www.rtpcompany.com/products/>. [Accedido: 04-abr-2014].
- [39] « Elementis Specialties». Disponible en: <http://elementis-specialties.com>. [Accedido: 04-abr-2014].
- [40] « TNO Company. Planomers® as flame retardants». Disponible en: <https://www.tno.nl/content>. [Accedido: 04-abr-2014].
- [41] «Laviosa Chimica Mineraria - Livorno - Italy | Synthesis of Dellite». Disponible en: <http://www.laviosa.it/index.php>. [Accedido: 04-abr-2014].

- [42] «Laviosa Chimica Mineraria Company - Livorno - Italy | About Bentonite». Disponible en: <http://www.laviosa.it/index.php.about-bentonite>. [Accedido: 04-abr-2014].
- [43] J. Liu, W.J. Boo, A. Clearfield, H.J. Sue, «Intercalation and Exfoliation: A Review on Morphology of Polymer Nanocomposites Reinforced by Inorganic Layer Structures», *Material and Manufacturing Processes*, vol. 21, n.º 2, pp. 143-151, 2006.
- [44] N.Ogata et al., «Poly(vinyl alcohol)-clay and poly(ethylene oxide)-clay blends prepared using water as solvent», *Journal of Applied Polymer Science*, vol. 66, pp. 573, 1997.
- [45] R. Levy, C.W. Francis, «Interlayer adsorption of polyvinylpyrrolidone on montmorillonite», *Journal of Colloid and Interface Science*, vol. 50, n.º 3, pp. 442-450, 1975.
- [46] S. Pavlidoua, C.D. Papaspyridesb, «A review on polymer-layered silicate nanocomposites», *Progress in Polymer Science*, vol. 33, pp. 1119-1198, 2008.
- [47] M. Zanetti, S. Lomakin, G. Camino, «Polymer layered silicate nanocomposites», *Macromolecular Materials and Engineering*, vol. 279, n.º 1, pp. 1-9, 2000.
- [48] M. Zanetti, P. Bracco, L. Costa, «Thermal degradation behaviour of PE/clay nanocomposites», *Polymer Degradation and Stability*, vol. 85, n.º 1, pp. 657-665, jul. 2004.
- [49] M. Okamoto, S. Morita, T. Kotaka, «Dispersed structure and ionic conductivity of smectic clay/polymer nanocomposites», *Polymer*, vol. 42, pp. 2685-2688, 2001.

- [50] O. Becker, R. Varley, G. Simon, «Morphology, thermal relaxations and mechanical properties of layered silicate nanocomposites based upon high-functionality epoxy resin», *Polymer*, vol. 43, pp. 4365-4373, 2002.
- [51] R. M. Bellas García, «Tesis Doctoral: Formulación y Caracterización de Materiales Compuestos Integrados por una Matriz de Caucho Estireno-Butadieno (SBR) Reforzada con Nanoarcilla.», Universidad de La Coruña, 2012.
- [52] Boreddy Reddy, *Advances in Diverse Industrial Applications of Nanocomposites*, Chapter 4, 7,22, Ed. Intech, India, 2011.
- [53] T. Lan, P. D. Kaviratna, T. J. Pinnavaia, «Mechanism of Clay Tactoid Exfoliation in Epoxy-Clay Nanocomposites», *Chemistry of Materials*, vol. 7, n.º 11, pp. 2144-2150, 1995.
- [54] D.W. Jin, S.M. Seol, G.H. Kim, «New compatibilizer for linear low-density polyethylene (LLDPE)/clay nanocomposites», *Journal of Applied Polymer Science*, vol. 114, n.º 1, pp. 25-31, 2009.
- [55] R.A. Vaia, H. Ishii, E.P. Giannelis, «Synthesis and properties of two dimensional nanostructures by direct intercalation of polymer melts in layered silicates», *Chemistry of Materials*, vol. 5, pp. 1694-1696, 1993.
- [56] T.D.Fornes, P.J. Joon, H. Keskkula, D.R. Paul, «Nylon 6 nanocomposites: the effect of matrix molecular weight», *Polymer*, vol. 42, pp. 9513-9518, 2001.
- [57] F. Chavarria, R.K. Shah, D.L. Hunter, D.R. Paul, «Effect of melt processing conditions on the morphology and properties of Nylon 6 nanocomposites», *Polymer Engineering and Science*, vol. 47, n.º 11, pp. 1847-1864, 2007.
- [58] M.A. Osman, J.E.P. Rupp, U.W. Suter, «Tensile properties of polyethylene-layered silicate nanocomposites», *Polymer*, vol. 46, n.º 5, pp. 1653-1660, 2005.

- [59] K. Chrissopoulou, I. Altintzi, S. H. Anastasiadis, E.P. Giannelis, M. Pitsikalis, N. Hadjichristidis, N. Theophilou, «Controlling the miscibility of polyethylene/layered silicate nanocomposites by altering the polymer/surface interactions», *Polymer*, vol. 46, n.º 26, pp. 12440-12451, 2005.
- [60] J. Morawiec , A. Pawlak , M. Slouf , A. Galeski, E. Piorkowska, N. Krasnikowa, «Preparation and properties of compatibilized LDPE/organo modified montmorillonite nanocomposites», *European Polymer Journal*, vol. 41, n.º5, pp. 1115-1122, 2004.
- [61] G. Liang, J. Xu, S. Bao, W. Xu, «Polyethylene/Maleic Anhydride Grafted Polyethylene/ Organic-Montmorillonite Nanocomposites. I. Preparation, Microstructure, and Mechanical Properties», *Journal of Applied Polymer Science*, vol. 91, pp. 3974-3980, 2004.
- [62] G. Malucelli, S. Ronchetti, N. Lak, A. Priola, N.T. Dintcheva, F.P. La Mantia, «Intercalation effects in LDPE/o-montmorillonites nanocomposites», *European Polymer Journal*, vol. 43, n.º 2, pp. 328-335, 2007.
- [63] T.G. Gopakumar, J.A. Lee, M. Kontopoulou, J.S. Parent, «Influence of clay exfoliation on the physical properties of montmorillonite/polyethylene composites», *Polymer*, vol. 43, pp. 5483-5491, 2002.
- [64] J. Xu, R. K. Y. Li, Y. Z. Meng, Y.W. Mai, «Biodegradable poly(propylene carbonate)/montmorillonite nanocomposites prepared by direct melt intercalation», *Materials Research Bulletin*, vol. 41, n.º 2, pp. 244-252, 2006.
- [65] J. Morawiec, A. Pawlak, M. Slouf, A. Gałęski, E. Piórkowska, «Influence of compatibilizer type, polypropylene molecular weight and blending sequence on montmorillonite exfoliation in nanocomposites», *Polimery*, vol. 49, n.º1, pp. 52-55, 2004.



- [66] A. Ranade, K. Nayak, D. Fairbrother, N.A. D'Souza, «Maleated and non-maleated polyethylene-montmorillonite layered silicate blown films: creep, dispersion and crystallinity», *Polymer*, vol. 46, n.º 18, pp. 7323-7333, 2005.
- [67] S.I. Hong, J.W. Rhim, «Preparation and properties of melt-intercalated linear low density polyethylene/clay nanocomposite films prepared by blow extrusion», *LWT-Food Science and Technology*, vol.48, pp. 43-51, 2012.
- [68] M. K. Chang, S.J. Li, K.S. Wu, «A study of strength and thermal stability of low-density polyethylene grafted maleic anhydride/montmorillonite nanocomposites», *International Conference on Industrial Engineering and Operations Management Kuala Lumpur, Malaysia*, ene. 2011.
- [69] H. Wang, P. Fang, Z. Chen, S. Wang, Y. Xu, Z. Fang, «Effect of silane grafting on the microstructure of high-density polyethylene/organically modified montmorillonite nanocomposites», *Polymer International*, vol. 57, n.º 1, pp. 50-56, 2008.
- [70] S. Khalili, M. Masoomi, R. Bagheri, «The effect of organo-modified montmorillonite on mechanical and barrier properties of linear low-density polyethylene/low-density polyethylene blend films», *Journal of Plastic Film and Sheeting*, vol. 29, n.º 1, pp. 39-55, 2012.
- [71] J. Marini, M.C. Branciforti, R.M. Vercelino, R.E. Suman, «Effect of EVA as compatibilizer on the mechanical properties, permeability characteristics, lamellae orientation, and long period of blown films of HDPE/clay nanocomposites», *Journal of Applied Polymer Science*, vol. 118, pp. 3340-3350, 2010.
- [72] M.A. Gunning, O.M. Istrate, L.M. Geever, J.G. Lyons, P. Blackie, B. Chen, C.L. Higginbotham, «The effect of maleic anhydride grafting efficiency on

- the flexural properties of polyethylene composites», *Journal of Applied Polymer Science*, vol.124, pp. 4799-4808, 2012.
- [73] T.P. Mohan, K. Kanny, «Effect of nanoclay in HDPE–glass fiber composites on processing, structure, and properties», *Advanced Composite Materials*, vol. 21, n.º 4, pp. 315-331, 2012.
- [74] M.A. Osman, J.E.P. Rupp, U.W. Suter «Effect of non-ionic surfactants on the exfoliation and properties of polyethylene-layered silicate nanocomposites», *Polymer*, vol.46, pp. 8202-8209, 2005.
- [75] E. Jacquelot, E. Espuche, J.F. Gérard, J. Duchet, P. Mazabraud, «Morphology and gas barrier properties of polyethylene-based nanocomposites», *Journal of Polymer Science, Part B: Polymer Physics*, vol. 44, n.º 2, pp. 431-440, 2006.
- [76] A. Durmus, M. Woo, A. Kasgöz, C. W. Macosko, M. Tsapatsis, «Intercalated linear low density polyethylene (LLDPE)/clay nanocomposites prepared with oxidized polyethylene as a new type compatibilizer: Structural, mechanical and barrier properties», *European Polymer Journal*, vol. 43, n.º 9, pp. 3737-3749, 2007.
- [77] S.M.B. Nachtigall, A.H.O. Felix, R.S. Mauler, «Blend compatibilizers based on silane and maleic anhydride-modified polyolefins», *Journal of Applied Polymer Science*, vol. 88, n.º 10, pp. 2492-2498, 2003.
- [78] M. Bailly, M. Kontopoulou, «Preparation and characterization of thermoplastic olefin/nanosilica composites using a silane-grafted polypropylene matrix», *Polymer*, vol. 50, n.º 11, pp. 2472-2480, 2009.
- [79] F. Bitá, «Nanotechnology and applications in food safety», Chapter 22, pp. 401-410, *Global Issues in Food Science and Technology*, Academic Press, San Diego, 2009.

- [80] H.M.C. Azeredo, «Nanocomposites for food packaging applications», *Food Research International*, vol. 42, n.º 9, pp. 1240-1253, 2009.
- [81] C. Silvestre, D. Duraccio, S. Cimmino, «Food packaging based on polymer nanomaterials», *Progress in Polymer Science*, vol. 36, n.º 12, pp. 1766-1782, 2011.
- [82] Y.W. Mai, Z.Z. Yu, «Polymer nanocomposites», *Barrier properties of polymer/clay nanocomposites*, vol.11, pp. 273-296, Woodhead Publishing, United Kingdom, 2006.
- [83] L. E. Nielsen, «Models for the permeability of filled polymer systems», *Journal of Macromolecular Science, Part A: Pure and Applied Chemistry*, vol. 1, n.º 5, pp. 929-942, 1967.
- [84] A. Sorrentino, M. Tortora, V. Vittoria, «Diffusion behavior in polymer-clay nanocomposites», *Journal of Polymer Science, Part B Polymer Physics*, vol. 44, n.º 2, pp. 265-274, 2006.
- [85] J.M. Lagaron, R. Catalá, R. Gavara, «Structural characteristics defining high barrier properties in polymeric materials», *Journal of Materials Science and Technology*, vol. 20, n.º 1, pp. 1-7, 2004.
- [86] C. Lu, Y.W. Mai, «Permeability modelling of polymer-layered silicate nanocomposites», *Composites Science and Technology*, vol. 67, n.º 14, pp. 2895-2902, 2007.
- [87] Y. Li, X. Wang, J. Sun, «Layer-by-layer assembly for rapid fabrication of thick polymeric films», *Chemical Society Reviews*, vol. 41, n.º 18, pp. 5998-6009, 2012.
- [88] M. Goswami, B.G. Sumpter, «Effect of polymer-filler interaction strengths on the thermodynamic and dynamic properties of polymer nanocomposites», *Journal of Chemical Physics*, vol. 130, n.º 13, pp. 134910-134921, 2009.

- [89] Y.C. Li, J. Schulz, S. Mannen, C. Delhom, B. Condon, S. Chang, M. Zammarano, J.C. Grunlan, «Flame retardant behavior of polyelectrolyte-clay thin film assemblies on cotton fabric», *American Chemical Society Nano*, vol. 4, n.º 6, pp. 3325-3337, 2010.
- [90] G. Laufer, C. Kirkland, A. B. Morgan, J. C. Grunlan, «Exceptionally flame retardant sulfur-based multilayer nanocoating for polyurethane prepared from aqueous polyelectrolyte solutions», *American Chemical Society Macro Letters*, vol. 2, n.º 5, pp. 361-365, 2013.
- [91] «Thierry Corporation | Plasma Technology | RAL Color Cards». Disponible en: <http://www.thierry-corp.com/>. [Accedido: 12-feb-2014].
- [92] R.K. Iler, «Multilayers of colloidal particles», *Journal of Colloid and Interface Science*, vol. 21, n.º 6, pp. 569-594, 1966.
- [93] G. Decher, J. Schmitt, «Buildup of ultrathin multilayer films by a self-assembly process: III. Consecutively alternating adsorption of anionic and cationic polyelectrolytes on charged surfaces», *Thin Solid Films*, vol. 210/211, pp. 831-835, 1992.
- [94] C. Porcel, P. Lavalley, V. Ball, G. Decher, B. Senger, J.C. Voegel, P. Schaaf, «From exponential to linear growth in polyelectrolyte multilayers», *Langmuir*, vol. 22, n.º 9, pp. 4376-4383, 2006.
- [95] G. Decher, «Fuzzy nanoassemblies: toward layered polymeric multicomposites», *Science*, vol. 277, pp. 1232-1237, 1997.
- [96] G. Decher, J.B. Schlenoff, «Multilayer Thin Films: Sequential Assembly of Nanocomposite Materials», John Wiley and Sons, USA, 2003.
- [97] G. Decher, «Self-Assembly and Self-Organization. In *Comprehensive Supramolecular Chemistry*», Pergamon Press Oxford, vol. 9, pp. 507-528, 1996.

- [98] M. A. Priolo, D. Gamboa, J.C. Grunlan, «Transparent clay–polymer nano brick wall assemblies with tailorable oxygen barrier», *American Chemical Society Applied Materials and Interfaces*, vol. 2, n.º 1, pp. 312-320, 2010.
- [99] «Super Gas Barrier», Grunlan Research Group. Texas Univ. Disponible en: <http://nanocomposites.tamu.edu/layerByLayerAssembly/superGasBarrier.php>. [Accedido: 28-feb-2014].
- [100] M.A. Priolo, K.M. Holder, S.M. Greenlee, B.E. Stevens, J.C. Grunlan, «Precisely tuning the clay spacing in nanobrick wall gas barrier thin films», *Chemistry of Materials*, vol. 25, n.º 9, pp. 1649-1655, 2013.
- [101] C.M. Dvoracek, G. Sukhonosova, M.J. Benedik, J.C. Grunlan, «Antimicrobial behavior of polyelectrolyte–surfactant thin film assemblies», *Langmuir*, vol. 25, n.º 17, pp. 10322-10328, 2009.
- [102] G. Decher, J.D. Hong, «Buildup of ultrathin multilayer films by a self-assembly process, consecutive adsorption of anionic and cationic bipolar amphiphiles on charged surfaces», *Makromolekulare Chemie, Macromolecular Symposia*, vol. 46, n.º 1, pp. 321-327, 1991.
- [103] G. Laufer, C. Kirkland, A.A. Cain, J.C. Grunlan, «Clay–Chitosan nanobrick walls: completely renewable gas barrier and flame-retardant nanocoatings», *American Chemical Society Applied Materials and Interfaces*, vol. 4, n.º 3, pp. 1643-1649, 2012.
- [104] «Grunlan Research. Polymer Nanocomposites laboratory». [En línea]. Disponible en: <http://nanocomposites.tamu.edu/our-work>. [Accedido: 28-feb-2014].
- [105] Y.H. Yang, L. Bolling, M. Haile, J.C. Grunlan, «Improving oxygen barrier and reducing moisture sensitivity of weak polyelectrolyte multilayer thin films with crosslinking», *Royal Society of Chemistry Advances*, vol. 2, n.º 32, pp. 12355-12363, 2012.

- [106] M. A. Priolo, K. M. Holder, D. Gamboa, J. C. Grunlan, «Influence of clay concentration on the gas barrier of clay-polymer nanobrick wall thin film assemblies», *Langmuir*, vol. 27, n.º 19, pp. 12106-12114, 2011.
- [107] P. Tzeng, C.R. Maupin, J.C. Grunlan, «Influence of polymer interdiffusion and clay concentration on gas barrier of polyelectrolyte/clay nanobrick wall quadlayer assemblies», *Journal of Membrane Science*, vol. 452, pp. 46-53, 2014.
- [108] Y. S. Kim, R. Harris, R. Davis, «Innovative approach to rapid growth of highly clay-filled coatings on porous polyurethane foam», *American Chemical Society Macro Letters*, vol. 1, n.º 7, pp. 820-824, 2012.
- [109] Y. Li, X. Wang, J. Sun, «Layer-by-layer assembly for rapid fabrication of thick polymeric films», *Chemical Society Reviews*, vol. 41, n.º 18, pp. 5998-6009, 2012.
- [110] F. Carosio, G. Laufer, J. Alongi, G. Camino, J.C. Grunlan, «Layer-by-layer assembly of silica-based flame retardant thin film on PET fabric», *Polymer Degradation and Stability*, vol. 96, n.º 5, pp. 745-750, 2011.
- [111] H. Chen, G. Zhang, Z. Wei, K. M. Cooke, J. Luo, «Layer-by-layer assembly of sol-gel oxide “glued” montmorillonite-zirconia multilayers», *Journal of Materials Chemistry*, vol. 20, n.º 23, pp. 4925-4936, 2010.
- [112] W.S. Jang, I. Rawson, J.C. Grunlan, «Layer-by-layer assembly of thin film oxygen barrier», *Thin Solid Films*, vol. 516, n.º 15, pp. 4819-4825, 2008.
- [113] T.J. Dawidczyk, M.D. Walton, W.S. Jang, J.C. Grunlan, «Layer-by-Layer assembly of UV-resistant poly(3,4-ethylenedioxythiophene) thin films», *Langmuir*, vol. 24, n.º 15, pp. 8314-8318, 2008.
- [114] R.K. Iler, «Multilayers of colloidal particles», *Journal of Colloid and Interface Science*, vol. 21, n.º 6, pp. 569-594, 1966.

- [115] A. Zhuk, R. Mirza, S. Sukhishvili, «Multiresponsive clay-containing layer-by-layer films», *American Chemical Society Nano*, vol. 5, n.º 11, pp. 8790-8799, 2011.
- [116] G. Laufer, C. Kirkland, A.A. Cain, J.C. Grunlan, «Oxygen barrier of multilayer thin films comprised of polysaccharides and clay», *Carbohydrate Polymers*, vol. 95, n.º 1, pp. 299-302, 2013.
- [117] Y.H. Yang, L. Bolling, M.A. Priolo, J.C. Grunlan, «Super gas barrier and selectivity of graphene oxide-polymer multilayer thin films», *Advanced Materials*, vol. 25, n.º 4, pp. 503-508, 2013.
- [118] Y.H. Yang, M. Haile, Y.T. Park, F.A. Malek, J.C. Grunlan, «Super gas barrier of all-polymer multilayer thin films», *Macromolecules*, vol. 44, pp. 1450-1459, 2011.
- [119] M.A. Priolo, D. Gamboa, K.M. Holder, J.C. Grunlan, «Super gas barrier of transparent polymer-clay multilayer ultrathin films», *American Chemical Society Nano Letters*, vol. 10, n.º 12, pp. 4970-4974, 2010.
- [120] M.A. Priolo, K.M. Holder, S.M. Greenlee, J.C. Grunlan, «Transparency, gas barrier, and moisture resistance of large-aspect-ratio Vermiculite nanobrick wall thin films», *American Chemical Society Applied Materials and Interfaces*, vol. 4, n.º 10, pp. 5529-5533, 2012.
- [121] M.A. Priolo, D. Gamboa, J.C. Grunlan, «Transparent clay-polymer nanobrick wall assemblies with tailorable oxygen barrier», *American Chemical Society Applied Materials and Interfaces*, vol. 2, n.º 1, pp. 312-320, 2010.
- [122] Y. Tsai, C.H. Fan, C.Y. Hung, «Improved gas-impermeable, transparent food packaging», *Society of Plastics Engineers*, vol. 32, pp 1-3, 2010.
- [123] J.B. Schlenoff, S.T. Dubas, T. Farhat, «Sprayed polyelectrolyte multilayers», *Langmuir*, vol. 16, pp. 9968-9969, 2000.

- [124] M. Dierendonck, S. De Koker, R. De Rycke, B. G. De Geest, «Just spray it – LbL assembly enters a new age», *Soft Matter*, vol. 10, n.º 6, pp. 804-807, 2014.
- [125] J. Cho, K. Char, J.D. Hong, K.B. Lee, «Fabrication of highly ordered multilayer films using a spin self-assembly method», vol. 13, pp. 1076-1078, 2001.
- [126] Mehrabi et al., «Continuous Process for Manufacturing Electrostatically Self-Assembled Polymer Coatings», U.S. Patent Application 2004/0157047 A1.
- [127] J.C. Grunlan, «BFRL Barrier Fabrics Workshop», Polymer NanoComposites (PNC), Layer by layer seminar, Texas University, 2009.
- [128] C.J. Gua, Y. Yu «Biodegradable multilayer barrier films based on alginate polyethylene imine and biaxially oriented poly(lactic)acid », *Carbohydrate Polymers*, vol. 92, pp. 1579– 1585, 2013.
- [129] C. Aulin, E. Karabulut, A. Tran, L. Wågberg, T. Lindström, «Transparent nanocellulosic multilayer thin films on polylactic acid with tunable gas barrier properties», *American Chemical Society Applied Materials and Interfaces*, vol. 5, n.º 15, pp. 7352-7359, 2013.
- [130] J.C. Grunlan, A. Grigorian, C.B. Hamilton, A.R. Mehrabi, «Effect of clay concentration on the oxygen permeability and optical properties of a modified poly(vinyl alcohol).», *Journal of Applied Polymer Science*, vol. 93, pp. 1102-1109, 2004.
- [131] C.M. Dvoracek, G. Sukhonosova, M.J. Benedik, J.C. Grunlan «Antimicrobial Behavior of Polyelectrolyte-Surfactant Thin Film Assemblies», *Langmuir*, vol. 25, nº 17, pp. 10322-10328, 2009.
- [132] F. Carosio, J. Alongi, G. Malucelli, «Flammability and combustion properties of ammonium polyphosphate-poly(acrylic acid)-based layer by



- layer architectures deposited on cotton, polyester and their blends», *Polymer Degradation and Stability*, vol. 98, n.º 9, pp. 1626-1637, 2013.
- [133] G. Laufer, C. Kirkland, A.A. Cain, J.C. Grunlan, «Clay–chitosan nanobrick walls: completely renewable gas barrier and flame-retardant nanocoatings», *American Chemical Society Applied Materials and Interfaces*, vol. 4, pp. 1643–1649, 2012.
- [134] G. Laufer, C. Kirkland, A.B. Morgan, J.C. Grunlan, «Exceptionally flame retardant sulfur-based multilayer nanocoating for polyurethane prepared from aqueous polyelectrolyte solutions», *American Chemical Society Macro Letters*, vol. 2, pp. 361–365, 2013.
- [135] Y.C. Li, Y. S. Kim, J. Shields, R. Davis, «Controlling polyurethane foam flammability and mechanical behaviour by tailoring the composition of clay-based multilayer nanocoating.», *Journal of Materials Chemistry A*, vol. 1, pp. 12987-12997, 2013.
- [136] P.C. DeMuth, X.F. Su, R.E. Samuel, P.T. Hammond, D.J. Irvine, «Nano-layered microneedles for transcutaneous delivery of polymer nanoparticles and plasmid DNA», *Advanced Materials*, vol. 22, n.º43, pp. 4851-4856, 2010.
- [137] E.M. Saurer, R.M. Flessner, S.P. Sullivan, M.R. Prausnitz, D.M. Lynn, «Layer-by-layer assembly of DNA- and protein- containing films on microneedles for drug delivery to the skin», *Biomacromolecules*, vol. 11, pp. 3136-3143, 2010.
- [138] A. Shukla, K. Fleming, H. Chuang, T. Chau , C. Loose, G. Stephanopoulos, P. Hammond, «Controlling the release of peptide antimicrobial agents from surfaces.», *Biomaterials*, vol. 31, n.º8, pp. 2348-2357, 2010.

- [139] T. Bodou, T. Crouzier, K. Ren, G. Blin, C. Picart, «Multiple functionalities of polyelectrolyte multilayer films: new biomedical applications», *Advanced Materials*, vol. 22, n.º 4, pp. 441-467, 2010.
- [140] C. Detzel, A. Larkin, P. Rajagopalan, «Polyelectrolyte multilayers in tissue engineering», *Tissue Engineering. Part B: Reviews*, vol. 17, n.º 2, pp. 101-113, 2011.
- [141] S. Chen, R. Yuan, Y. Chai, L. Zhang, N. Wang, X. Li, «Amperometric third generation hydrogen peroxide biosensor based on the immobilization of hemoglobin on multiwall carbon nanotubes and gold colloidal nanoparticles», *Biosensors Bioelectronics*, vol. 22, n.º 7, pp. 1268-1274, 2007.
- [142] W. Zhao, J. Xu, C. Shi, H. Chen, «Multilayer membranes via layer by layer deposition of organic polymer protected Prussian blue nanoparticles and glucose oxidase for glucose biosensing», *Langmuir*, vol. 21, pp. 9630-9634, 2005.
- [143] Y.H. Yang, F.A. Malek, J.C. Grunlan, «Influence of Deposition Time on Layer-by-Layer Growth of Clay-Based Thin Films», *Industrial and Engineering Chemistry Research*, vol. 49, n.º 18, pp. 8501-8509, 2010.
- [144] «UNE EN ISO 11358:1997. Termogravimetría de polímeros».
- [145] Gas Permeability Standard. «ISO 15105-2:2003: Plastics-Film and sheeting. Determination of gas transmission rate. Part 2: Equal pressure methods».
- [146] «ASTM D3985-05: Standard test method for oxygen transmission rate through plastic film and sheeting using a coulometric sensor»
- [147] Mocon, Inc., «Manual del fabricante del equipo MOCON OX-TRAN 2/21».
- [148] «ASTM 1003-07: Standard Method for Haze and Luminous Transmittance of Transparent Plastics» .

- [149] M.A. Osman, V. Mittal, U.W. Suter, «Poly(propylene)-layered silicate nanocomposites: gas permeation properties and clay exfoliation», *Macromolecular Chemistry and Physics*, vol. 208, n.º1, pp. 68-75, 2007.
- [150] S. Sánchez-Valdes, M.L. López-Quintanilla, E. Ramírez-Vargas, F.J. Medellín-Rodríguez, J.M. Gutierrez-Rodríguez, «Effect of ionomeric compatibilizer on clay dispersion in polyethylene/clay nanocomposites», *Macromolecular Materials and Engineering*, vol. 291, n.º 2, pp. 128-136, 2006.
- [151] J. Zhang, C.A. Wilkie, «Preparation and flammability properties of polyethylene-clay nanocomposites», *Polymer Degradation and Stability*, vol. 80, n.º 1, pp. 163-169, 2003.
- [152] Gilman et al., «Flammability properties of polymer layered silicate nanocomposites, polypropylene and polystyrene nanocomposites», *Chemistry of Materials*, vol. 12, pp. 1866-1873, 2000.
- [153] S.M. Lomakin, L.A. Novokshonova, P.N. Brevnov, A.N. Shchegolikhin, «Thermal properties of polyethylene/montmorillonite nanocomposites prepared by intercalative polymerization», *Journal of Materials Science*, vol. 43, n.º 4, pp. 1340-1353, 2007.
- [154] CETEC, «Base de datos FTIR», 2011.
- [155] S.T.Japan-Europe GmbH, *Spectral Databases FTIR*, 2009.
- [156] B. Rafiei, F.A. Ghomi, «Preparation and characterization of the Cloisite Na<sup>+</sup>modified with cationic surfactants», *Journal of Crystallography and Mineralogy*, vol. 21, n.º 2, pp. 25-31, 2013.
- [157] M. Font, «Técnicas Espectroscópicas. Química Orgánica y Farmacéutica», Universidad de Navarra, XVII Master MIDI, 2007.

- [158] E. Ortiz Lucio, R. Antonio Cruz, J. Cruz Gómez, A.M. Mendoza Martínez, A.B. Morales Cepeda, «Síntesis y caracterización de hidrogeles de acrilamida y metilcelulosa.», *Revista Iberoamericana de Polímeros*, vol. 7, n.º 4, 2006.
- [159] «Identification of polymers by IR spectroscopy. Online Library». Disponible en: [http://www.thefreelibrary.com/Identification+of+polymers+by+ FT-IR+ spectroscopy-a 0119376722](http://www.thefreelibrary.com/Identification+of+polymers+by+FT-IR+spectroscopy-a+0119376722). [Accedido: 26-ene-2014].
- [160] W.L. Xu, X. Liu, «Surface modification of polyester fabric by corona discharge irradiation», *European Polymer Journal*, vol. 39, n.º 1, pp. 199-202, 2003.
- [161] M. Zenkiewicz, «Influence of corona treatment specific energy on wettability of polyolefine filled film», *Polymer*, vol. 50, n.º 6, pp. 429-435, 2005.
- [162] N. Takahashi, A. Goldman, «Surface modification of LDPE by a corona discharge generated in a point-to-grid system: the influence of geometric parameters of the system on modification power», *Journal of Electrostatics*, vol. 50, n.º 1, pp. 49-63, 2000.
- [163] «Commercializing Nanotechnology. Industry News». Disponible en: <http://www.specialchem4coatings.com/news-trends>. [Accedido: 11-dic-2013]
- [164] A. Prasad, «A quantitative analysis of low density polyethylene and linear low density polyethylene blends by differential scanning calorimetry and fourier transform infrared spectroscopy methods», *Polymer Engineering and Science*, vol. 38, n.º 10, pp. 1716-1728, 1998.
- [165] Stein et al., «Analysis of High Polymers», *American Physical Society*, vol. 45, n.º 5, pp-1167-1176, 1996.

- [166] J. Gulmine, P. Janissek, H. Heise, L. Akcelrud, «Polyethylene characterization by FTIR», *Polymer Testing*, vol. 21, n.º 5, pp. 557-563, 2002.
- [167] F. Hemati, H. Garmabi, «Compatibilised LDPE/LLDPE/Nanoclay Nanocomposites: I. Structural, Mechanical, and Thermal Properties», *The Canadian Journal of Chemical Engineering*, vol. 89, n.º 1, pp. 187-196, 2011.
- [168] S.M. Ali Dadfar, I. Alemzadeh, S.M. Reza Dadfar, M. Vosoughi., «Studies on the oxygen barrier and mechanical properties of low density polyethylene/organoclay nanocomposite films in the presence of ethylene vinyl acetate copolymer as a new type of compatibilizer», *Materials and Design*, vol. 32, pp. 1806-1813, 2011.
- [169] A.B. Morgan, J.W. Gilman, «Characterization of polymer-layered silicate (clay) nanocomposites by transmission electron microscopy and X-ray diffraction: a comparative study», *Journal of Applied Polymer Science*, vol. 87, pp. 1329-1338, 2003.