

PROYECTO DE INVESTIGACIÓN

Mejora de propiedades de films de polietileno mediante tecnología capa a capa



Mejora de propiedades de films de polietileno mediante tecnología capa a capa.

ÍNDICE

1.INTRODUCCIÓN	2
1.1 LA INDUSTRIA DEL PLÁSTICO EN EL ENVASADO	2
1.2 TECNOLOGÍAS PARA APLICAR PROPIEDADES BARRERA	3
1.3 TECNOLOGÍA CAPA A CAPA	6
1.3.1 DESARROLLO DE LA TECNOLOGÍA	8
1.3.2 FORMAS DE EMPLEO	9
1.3.3 APLICACIONES	12
2. OBJETIVOS	13
3. MATERIALES Y MÉTODOS	14
3.1 MATERIALES UTILIZADOS EN LA EXPERIMENTACIÓN	14
3.1.1 FILM DE LDPE/LLDPE SOMETIDO A TRATAMIENTO CORONA	14
3.1.2 POLIACRILAMIDA	14
3.1.3 CLOISITA	15
3.2 MÉTODOS	16
3.2.1 PREPARACIÓN DE LOS FILMS MEDIANTE TECNOLOGÍA “CAPA A CAPA”	16
3.2.2 ESTUDIO DE LA PERMEABILIDAD AL OXÍGENO	19
3.2.3 DETERMINACIÓN DEL ESPESOR	21
3.2.4 MICROSCOPIA ÓPTICA	21
3.2.5 DETERMINACIÓN DE LA TRANSPARENCIA Y LA TURBIDEZ	22
3.2.6 CARACTERIZACIÓN MEDIANTE FT-IR	23
3.2.7 DETERMINACIÓN DE LA TEMPERATURA DE FUSIÓN	24
3.2.8 ANÁLISIS TERMOGRAVIMÉTRICO	25
4.RESULTADOS	27
4.1 OPTIMIZACIÓN DEL PROCESO “CAPA A CAPA”	28
4.1.1 CARACTERIZACIÓN DEL POLIETILENO DE PARTIDA	28
4.1.2. DETERMINACIÓN DE LOS PARÁMETROS ÓPTIMOS DE FUNCIONAMIENTO DEL EQUIPO	30
4.1.3 CONCENTRACIÓN ÓPTIMA DE LA DISOLUCIÓN ANIÓNICA DE NANOARCILLA MONTMORILLONITA	31
4.1.4 CONCENTRACIÓN ÓPTIMA DE LA DISOLUCIÓN CATIONICA DE POLIACRILAMIDA	32
4.1.5 CONCLUSIONES DE LA OPTIMIZACIÓN DEL PROCESO	33
4.2 FABRICACIÓN DE MUESTRAS DE FILM BARRERA	34
4.2.1 ANÁLISIS ÓPTICO	34
4.2.2 ANÁLISIS TÉRMICO	34
4.2.3 ANÁLISIS ESTRUCTURAL	36
4.2.4 ANÁLISIS DE LA PERMEABILIDAD AL OXÍGENO	41
5. CONCLUSIONES Y FUTURAS LÍNEAS DE TRABAJO	42
6. BIBLIOGRAFÍA	42

Mejora de propiedades de films de polietileno mediante tecnología capa a capa.

1. INTRODUCCIÓN

1.1 LA INDUSTRIA DEL PLÁSTICO EN EL ENVASADO

Los plásticos han experimentado un importante crecimiento en la industria del envasado y embalaje. Hoy en día predominan en el mercado frente a sus principales competidores: el vidrio, el papel y el metal, debido a su precio más reducido y su ligereza, reduciendo de esta manera costes de transporte.

En la industria del envasado y el embalaje los plásticos más utilizados son: polietileno de baja densidad (LDPE), polietileno lineal de baja densidad (LLDPE), polietileno de alta densidad (HDPE), polietilentereftalato (PET), polipropileno (PP), poliestireno (PS) y policloruro de vinilo (PVC) [1].

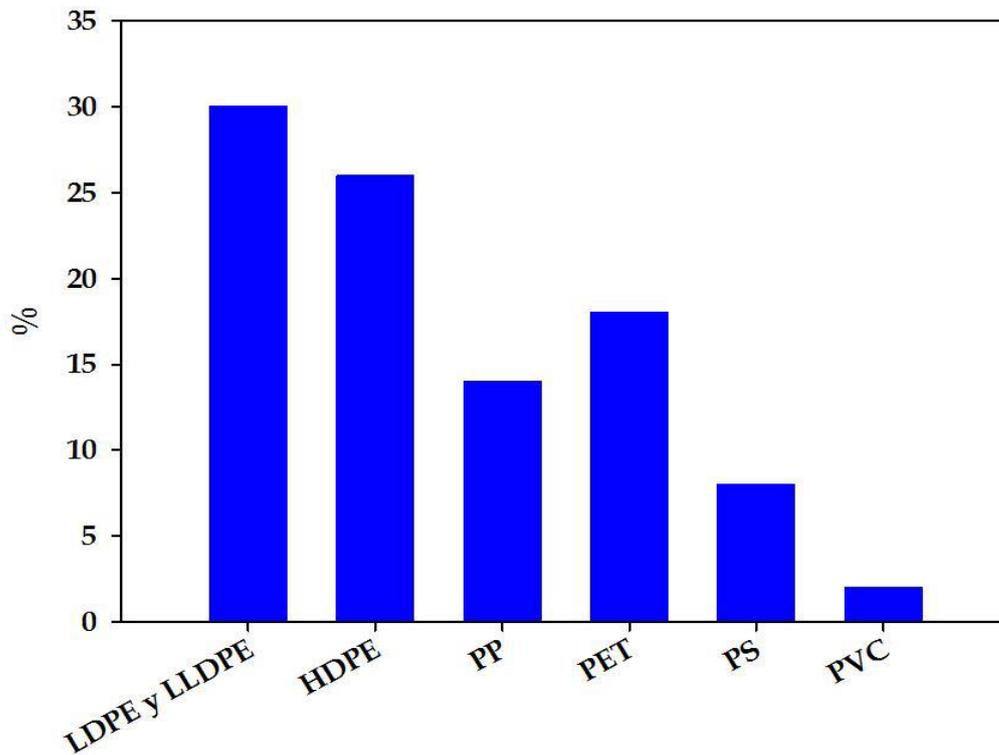


Figura 1.1: Principales plásticos en la industria del envasado y el embalaje

En la Figura 1.1 se muestran los porcentajes de uso de cada uno de estos polímeros, como se puede observar el LDPE y el LLDPE son los dos plásticos más utilizados en la industria del envasado.

Mejora de propiedades de films de polietileno mediante tecnología capa a capa.

El polietileno (PE), cuyo monómero es el etileno ($\text{CH}_2=\text{CH}_2$), y con la fórmula química siguiente $(-\text{CH}_2-\text{CH}_2-)_n$, fue descubierto en 1933 por Reginald Gibson y Eric Fawcett [2]. Comenzó a producirse a escala industrial en 1936, siendo en la actualidad, junto con el polipropileno (PP) uno de los materiales plásticos con mayor aplicación industrial, especialmente en la industria del envasado, esto es debido a sus excelentes propiedades: buen aislante eléctrico, fácil de procesar, gran resistencia química, alta flexibilidad y en películas delgadas presenta transparencia.

Existen diversos procesos industriales para su obtención, según las propiedades a obtener en el producto final, dando lugar a distintos tipos de polietileno. Dependiendo de las condiciones de polimerización se obtienen polímeros con distinto número de ramificaciones, afectando a la densidad y cristalinidad del mismo. Debido a ello, el polietileno se clasifica generalmente por su densidad [3].

El polietileno de baja densidad (LDPE) y lineal de baja densidad (LLDPE) son los más usados en films en la industria del envasado. El LDPE se obtiene a alta presión y temperatura, presentando cadenas ramificadas de diversa longitud. El LLDPE por el contrario, presenta ramificaciones de cadenas cortas.

El principal inconveniente para la aplicación de estos dos tipos de polietileno en la industria alimentaria es su elevada permeabilidad a moléculas de bajo peso molecular, como el O_2 , CO_2 , vapor de agua y compuestos volátiles. Estas sustancias al contacto con el alimento reducen su tiempo de conservación o aportan sabores u olores desagradables. Por este motivo existe un gran interés en el desarrollo de plásticos con excelentes propiedades barrera [4, 5].

1.2 TECNOLOGÍAS PARA APLICAR PROPIEDADES BARRERA

Para mejorar las propiedades barrera de los plásticos es necesario afrontar el problema desde diferentes perspectivas. En la actualidad, las tecnologías más empleadas para el desarrollo de materiales termoplásticos con propiedades barrera mejoradas son las siguientes:

1) **Mezclas de polímeros** (Polymer blends), consiste en la mezcla de varios polímeros de diferente naturaleza para formar uno nuevo con otras propiedades físicas. Generalmente, se utiliza una mezcla entre una pequeña cantidad de un plástico con buenas propiedades barrera y un termoplástico de bajo coste. De esta forma se consigue un material con una buena relación entre sus propiedades barrera y su coste. Sin embargo la gran desventaja al emplear esta técnica es la mala miscibilidad y poca adhesión entre los componentes que forman la

Mejora de propiedades de films de polietileno mediante tecnología capa a capa.

mezcla. Por ello se debe adicionar un agente compatibilizante, que influya en la interfase entre los polímeros provocando una mejor adhesión y dispersión [6].

2) **Recubrimiento con materiales barrera** (Coating), el film sustrato se recubre un una capa de film protección. Los films barrera de óxido de silicio son especialmente utilizados en la industria del embalaje debido a su baja permeabilidad al oxígeno y a su alta transparencia. Los films metalizados con una capa de aluminio también son muy utilizados debido principalmente a sus buenas propiedades barrera a gases y a la radiación UV. La mayor parte de los materiales poliméricos, fundamentalmente el PP y el PET, pueden someterse a la deposición del aluminio por evaporación a alto vacío. El principal inconveniente de esta técnica es que debe existir una gran adhesión entre los componentes [7, 8].

3) **Films multicapa**, el film se forma a partir de diferentes capas de polímero, algunas de ellas con buenas propiedades barrera a gases se sitúan de manera intermedia y otras de polímeros poliolefínicos, como PE y PP, ocupan las capas exteriores. Esta técnica presenta múltiples inconvenientes, entre los que destacan el empleo de técnicas de procesado de elevado coste y limitaciones para ser reciclados debido a su composición de varios polímeros [9].

4) **Formación de "composites"**, están constituidos por una matriz polimérica en la que se dispersa un material de relleno. El empleo de nanocomposites poliméricos podría resolver los inconvenientes de las otras tres tecnologías anteriores, por ello se está impulsando el desarrollo de esta técnica. Las arcillas son uno de los materiales más utilizados en la fabricación de nanocomposites debido a su bajo coste y sus excelentes propiedades [10].

La mejora de las propiedades, tanto mecánicas, ópticas, barrera a los gases, magnéticas, retardo de llama y resistencia al rayado, se consigue con una dispersión uniforme de las nanopartículas y una estructura exfoliada de las capas de la arcilla.

La siguiente Figura 1.2 muestra las diferentes morfologías de los nanocomposites [11].

Mejora de propiedades de films de polietileno mediante tecnología capa a capa.

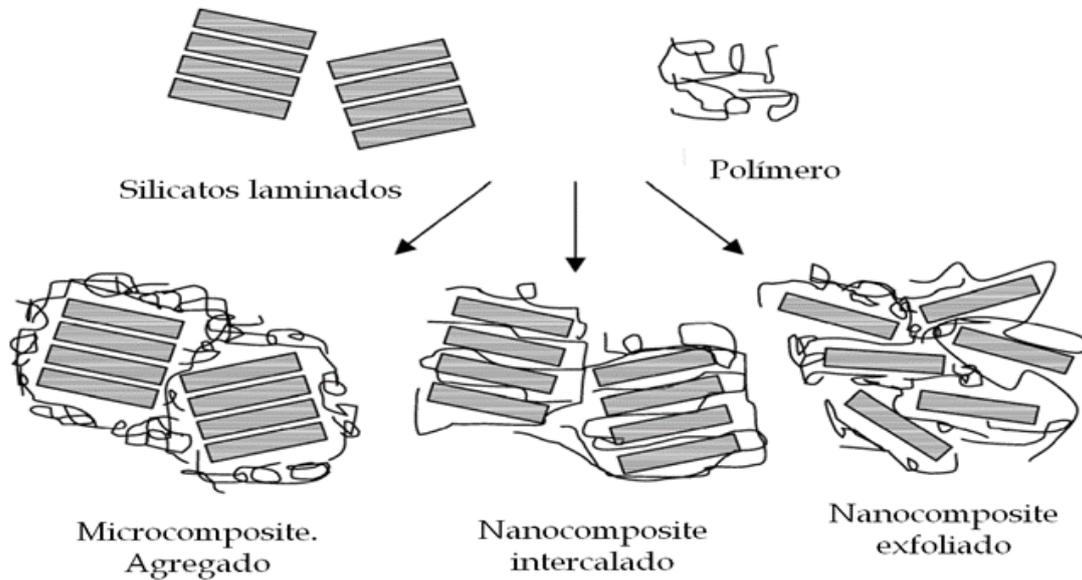


Figura 1.2: Posibles morfologías de nanocomposites

En la mayoría de trabajos realizados con nanocomposites de polietileno se muestra que se ha obtenido una estructura mixta en la que predomina la intercalación y la agregación, lo cual proporciona una ligera mejora en las propiedades del polietileno. Esto es debido a la baja polaridad del polietileno lo que lo hace difícil de compatibilizar [12-14]

La permeabilidad del film disminuye con la dispersión de nanopartículas debido a la creación de un "camino tortuoso" para la difusión del gas. Las nanopartículas dispersas son cristales inorgánicos impermeables por lo que el gas no puede atravesarlo y se difunde alrededor en lugar de seguir el camino recto, perpendicular a la superficie [15].

Mejora de propiedades de films de polietileno mediante tecnología capa a capa.

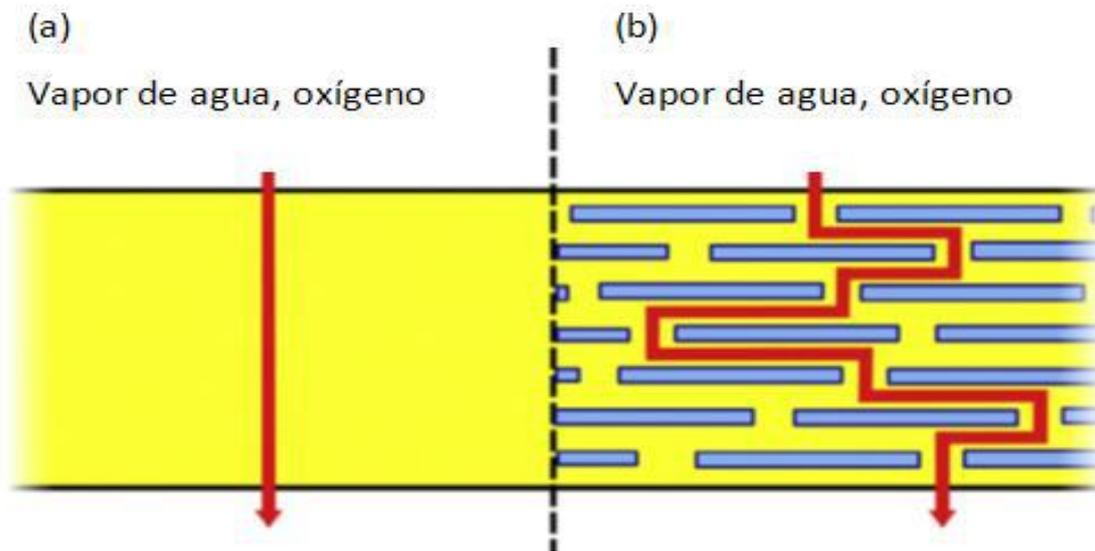


Figura 1.3: (a) Difusión de moléculas de gas siguiendo un camino perpendicular a la superficie del film compuesto por un solo polímero. (b) Difusión de moléculas de gas siguiendo un "camino tortuoso" creado por la incorporación de nanoarcillas.

En todos los estudios realizados se afirma que a mayores fracciones de volumen de nanopartículas, mayor es la disminución de permeabilidad del film [16,17].

1.3 TECNOLOGÍA CAPA A CAPA

Aunque la aplicación de las tecnologías de fabricación de nanocomposites poliméricos mediante dispersión de nanoarcillas en su matriz ha conseguido mejoras en las propiedades barrera de los films, éstas son bastante pequeñas en la mayoría de los casos. Esto se debe a que es necesario una exfoliación completa de las nanoarcillas dispersas para la formación del camino tortuoso que impida el paso de las moléculas de gas. Además, la transparencia de los films, es bastante pobre, otra propiedad importante para sus aplicaciones en el sector del envasado y del embalaje.

La tecnología capa a capa para la fabricación de films es un proceso sencillo y permite fabricar films multicapa con una organización predefinida de los nanocomposites integrados en las capas, permitiendo un control total sobre el crecimiento del film [17,18].

La construcción de films empleando esta tecnología se basa en poner en contacto el polímero substrato con una disolución catiónica y posteriormente una aniónica, de forma repetida. Esto se va intercalando con el proceso de enjuague y secado después de cada disolución. Este

Mejora de propiedades de films de polietileno mediante tecnología capa a capa.

procedimiento completo se va repitiendo hasta que se consiga la cantidad de bicapas deseada [19].

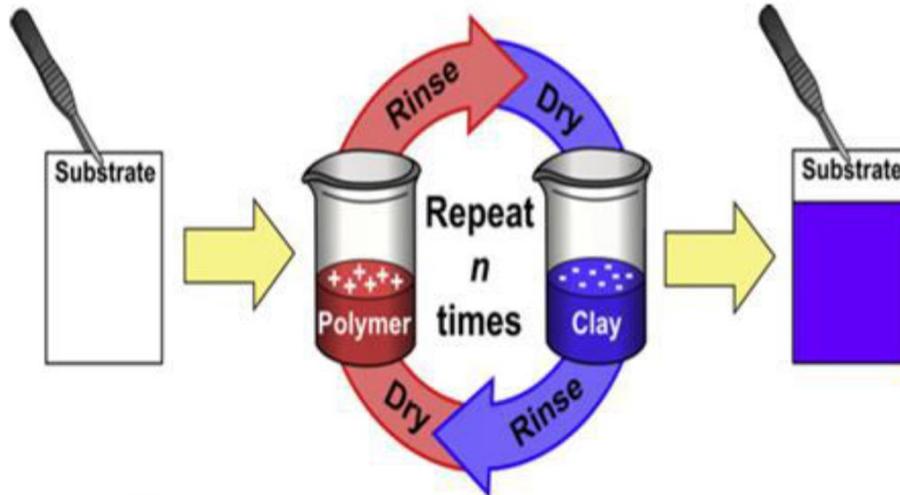


Figura 1.4: Esquema de la tecnología "capa a capa"

Las interacciones electrostáticas entre las capas producen que las bicapas estén unidas fuertemente debidas a su opuesta polaridad. Con esto se consigue una gran estabilidad en la estructura.

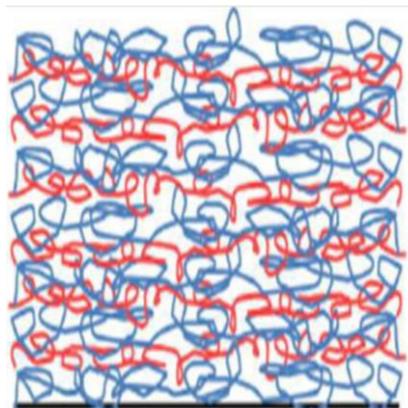


Figura 1.5: Simulación de la estructura formada mediante tecnología LbL

Los materiales que se obtienen, presentan buenas propiedades como son, una alta impermeabilidad a gases, una elevada transparencia y una alta humectabilidad (permitiendo que un líquido se extienda fácilmente en su superficie)[18].

Mejora de propiedades de films de polietileno mediante tecnología capa a capa.

DESARROLLO DE LA TECNOLOGÍA

La tecnología capa a capa fue desarrollada por primera vez en 1966 por Iler [20], aunque no fue reconocida hasta que Decher [21] la volvió a introducir en la década de los 90. Desde ese momento se han realizado grandes avances en el campo de LbL.

Grunlan et al. (2008) [22] fueron pioneros en la fabricación de films polímero-nanoarcilla utilizando el ensamblaje "capa a capa" para mejorar las propiedades barrera. En sus investigaciones utilizaron Montmorillonita/Poliacrilamida y Montmorillonita/Polietilenimina para el recubrimiento de los films. Con ellos obtuvieron unos resultados de permeabilidad inferiores al límite de detección del equipo de medida. Además observaron que se conseguían menores valores de permeabilidad al oxígeno conforme se aumentaba el número de bicapas. De esta manera consiguieron una permeabilidad de $2 \cdot 10^{-9} \text{ cm}^3 \cdot \text{m}^{-1} \cdot \text{día}^{-1} \cdot \text{atm}^{-1}$ con un film de 230,75 micras de espesor y 70 bicapas, empleando polietilentereftalato (PET) como sustrato.

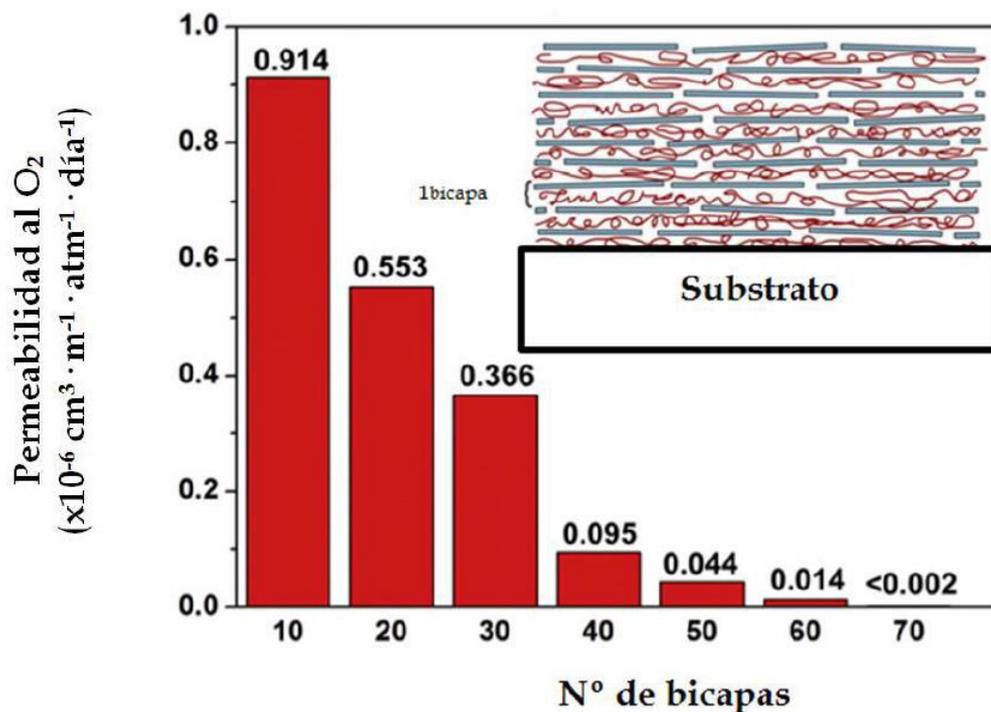


Figura 1.6: Permeabilidad en función del número de bicapas MMT/PEI

Posteriormente Grunlan et al. [23] emplearon un sistema formado por tres componentes, Montmorillonita, poliácridamida y polietilenimina usando como sustrato polietilentereftalato. Para este estudio se realizó el mismo procedimiento anterior, sin embargo, en esta ocasión se utilizaron capas cuádruples formadas por capas de los siguientes compuestos Montmorillonita/polietilenimina/poliácridamida/polietilenimina. Se obtuvieron valores de

Mejora de propiedades de films de polietileno mediante tecnología capa a capa.

permeabilidad muy bajos ($< 5 \cdot 10^{-22} \text{ cm}^3 \text{ (STP) cm/cm}^2 \cdot \text{s} \cdot \text{Pa}$) con tan solo 200 micras de espesor.

En estudios sucesivos se han conseguido resultados incluso mejores mediante la optimización del espaciado entre capas de nanoarcilla. Se redujo la permeabilidad al oxígeno a $9,85 \cdot 10^{-22} \text{ cm}^3 \text{ (STP) cm/cm}^2 \cdot \text{s} \cdot \text{Pa}$ con solo cuatro capas de nanoarcilla intercaladas con varias bicapas de polialilamina/ ácido poliacrílico en un substrato de PET, con un espesor total de 100 micras. Además presentaban una excelente transparencia y flexibilidad.

Estos resultados son tres órdenes de magnitud inferiores que los mejores composites y cuatro órdenes de magnitud menores que los del EVOH, uno de los films más utilizados en la industria del envasado y el embalaje.

Los excelentes valores de permeabilidad se deben a la elevada separación que existe entre las diferentes capas de nanoarcilla, lo que aumenta aún más el camino tortuoso que debe atravesar el oxígeno. [24,25]

MÉTODOS DE APLICACIÓN DE LA TECNOLOGÍA

El recubrimiento "capa a capa" se puede aplicar principalmente de dos maneras, por inmersión y mediante spray.

La **aplicación por inmersión** es el método habitual de llevar a cabo el recubrimiento "capa a capa". Ésta consiste en la inmersión sucesiva del film en diferentes disoluciones, aplicando además los procesos de enjuague y secado entre cada capa.

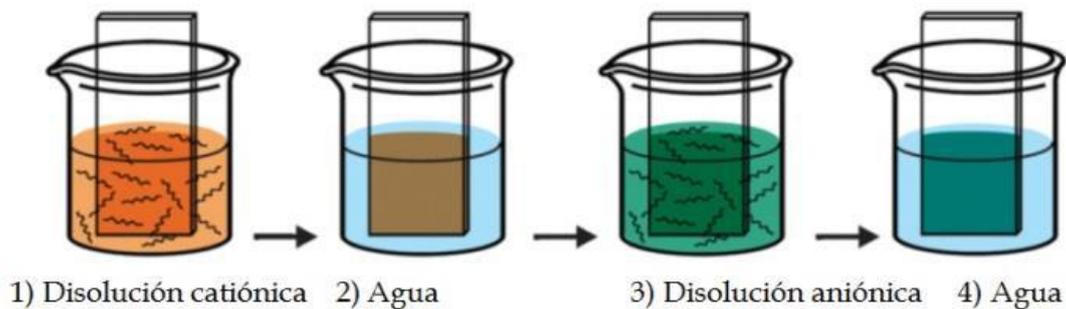


Figura 1.7: Ensamblaje "capa a capa" por inmersión

El espesor medio de cada una de las capas suele ser de varios nanómetros, sin embargo se requiere de un mayor tiempo de secado conforme se va aumentando el espesor. Esto provoca

Mejora de propiedades de films de polietileno mediante tecnología capa a capa.

que los tiempos de fabricación sean elevados cuando se requiere un gran número de bicapas [26].

En el año 2000, Schlenoff et al. [27] realizaron el **recubrimiento mediante spray** con el objetivo de obtener capas más finas y agilizar el proceso. Se obtuvieron resultados similares tanto en uniformidad como en morfología, obteniendo además capas más finas. A partir de estos resultados, esta metodología fue desarrollada con el objetivo de obtener un método más rápido y aplicable. La disolución es dispersada por una boquilla para asegurar que la totalidad de la superficie del film queda cubierta.

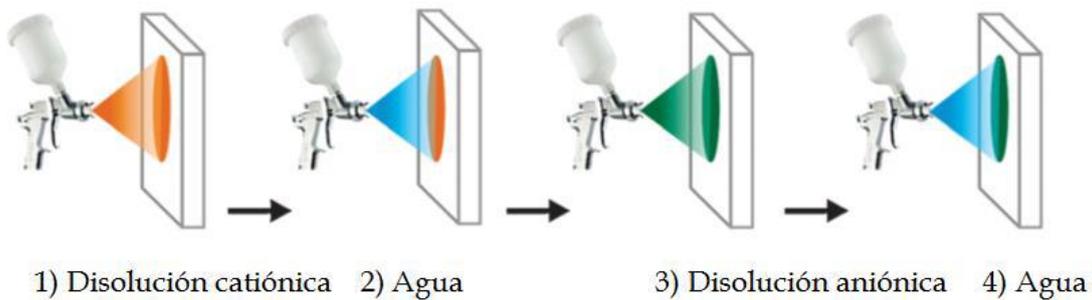


Figura 1.8: Ensamblaje "capa a capa" por spray.

A pesar de que con la aplicación del recubrimiento en spray se obtienen capas con un menor espesor y se agiliza el proceso, las nanoestructuras que se forman suelen ser menos resistentes. El principal problema que se obtiene al poner en práctica esta técnica es que en los bordes del film no se obtiene un recubrimiento homogéneo. Este inconveniente se produce debido a que los extremos no se empapan adecuadamente por las disoluciones. Para solucionar este problema se introdujo un movimiento de rotación en el film a baja velocidad, de unas 10 rpm, mientras se aplica la disolución mediante spray. Esta técnica denominada "spray asistido (spray-assisted)", permite realizar el proceso en menos tiempo y con una estructura más homogénea. No obstante, presenta graves inconvenientes como que únicamente puede aplicarse en superficies planas y no muy extensas. [28]

Mejora de propiedades de films de polietileno mediante tecnología capa a capa.

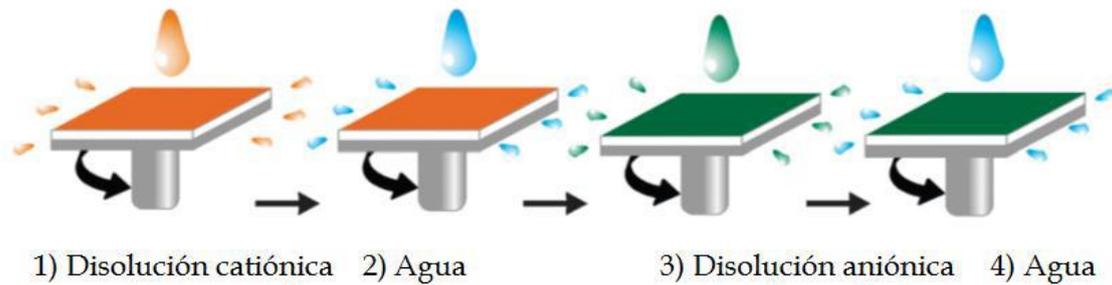


Figura 1.9: Ensamblaje "capa a capa" por spray-dirigido

La utilización de la tecnología "capa a capa" a nivel industrial tiene el objetivo de realizar el proceso en continuo y disminuir los tiempos del proceso. Grunlan et al. han puesto en marcha una planta piloto en el que se lleva a cabo un proceso en continuo, basado en la patente desarrollada por Mehrabi et al. [29], en el que el film pasa a través de rodillos que sirven de guía. A pesar de que no se han encontrado datos acerca de los resultados, se plantea como un proceso viable a nivel industrial. [23]

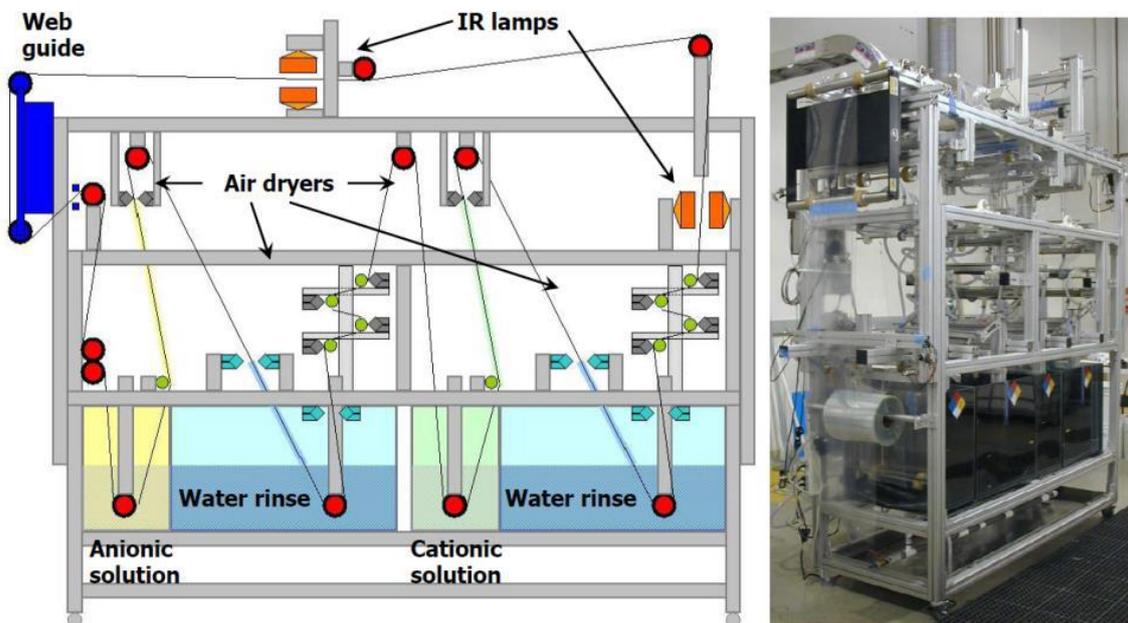


Figura 1.10: Planta piloto para el desarrollo continuo de la tecnología "capa a capa" .

Mejora de propiedades de films de polietileno mediante tecnología capa a capa.

APLICACIONES

Con la tecnología "capa a capa" además de poder obtener films con extraordinarias propiedades barrera, elevada transparencia y bajos espesores, posee otras aplicaciones con un gran interés desarrolladas en diversas investigaciones. Las más relevantes se centran en el desarrollo de:

Films biodegradables. Estas investigaciones se basan en la utilización de ácido poliláctico o polivinilalcohol como substrato, dos de los polímeros biodegradables más utilizados e investigados. [30,31]

Materiales plásticos antimicrobianos. Un agente antimicrobiano se adiciona a una de las capas, la aniónica o la catiónica, de manera que éstos se difundan hacia el exterior cuando se esponga a ambientes húmedos. [32,33]

Materiales biomédicos. El objetivo del recubrimiento "capa a capa" en este área es el de desarrollar microagujas, vendas, implantes, biosensores y demás útiles médicos. La gran ventaja de la utilización de esta técnica es que es posible el mantenimiento de las propiedades de las moléculas de las sustancias terapéuticas gracias al empleo de disoluciones acuosas. [34,35]

Materiales retardantes de llama. Los materiales más usados son el algodón, el poliéster y las espumas de poliuretano. En la superficie del material se pueden generar una capa carbonosa que lo aisle al contacto con el fuego, actuando como barrera al calor, al oxígeno y a productos de la pirólisis. [36,37]

Mejora de propiedades de films de polietileno mediante tecnología capa a capa.

2. OBJETIVOS

El propósito del trabajo es la obtención de un film de polietileno que mejore las propiedades barrera al oxígeno. Para ello se empleará la tecnología capa a capa mediante un coater que automatiza los procesos de secado, enjuague e inmersión en las distintas disoluciones.

Para el recubrimiento se utilizarán dos disoluciones iónicas (disolución catiónica de Poliacrilamida y disolución aniónica de Montmorillonita y) que se irán alternando en la superficie del film creando bicapas. La adhesión será posible gracias al tratamiento corona previo al que está sometido el film por una de sus caras.

Empleando este proceso, además de mejorar la permeabilidad se deben respetar otras propiedades del film, como sus propiedades térmicas y su transparencia. Esta última es de gran importancia en la industria alimentaria, para la cual está enfocado el trabajo.

Se comenzará determinando las propiedades del film de partida para posteriormente compararlo con las muestras realizadas.

Posteriormente se estudiarán las condiciones óptimas de ensayo, como son los tiempos de inmersión, la temperatura de secado, la velocidad de inmersión, y la concentración de las disoluciones.

Por último se realizará el análisis de cómo afecta el número de bicapas a las propiedades del plástico.

Mejora de propiedades de films de polietileno mediante tecnología capa a capa.

3. MATERIALES Y MÉTODOS

3.1 MATERIALES UTILIZADOS EN LA EXPERIMENTACIÓN

3.1.1 FILM DE LDPE/LLDPE SOMETIDO A TRATAMIENTO CORONA

Para la fabricación de las probetas empleadas en los ensayos se ha utilizado un film formado por una mezcla de polietileno de baja densidad (LDPE) y polietileno lineal de baja densidad (LLDPE). Este film fue suministrado ya extruido por la empresa *Plásticos Romero S.A.* Sus propiedades se muestran en la Tabla 3.1.

Tabla 0.1: Propiedades del film de LDPE/LLDPE corona

<i>Propiedad</i>	<i>Valor</i>	<i>Unidad</i>
<i>Índice de fluidez (190°C; 2,16 kg)</i>	<i>0,25</i>	<i>g/10min</i>
<i>Densidad (23°C)</i>	<i>925</i>	<i>kg/m³</i>
<i>Esfuerzo de rotura (films)</i>	<i>25/27</i>	<i>MPa</i>
<i>Alargamiento a rotura (films)</i>	<i>540/580</i>	<i>%</i>
<i>Turbidez</i>	<i>5</i>	<i>%</i>
<i>Tratamiento Corona</i>	<i>38-40</i>	<i>dinas/cm</i>
<i>Espesor</i>	<i>45</i>	<i>Micras</i>

3.1.2 POLIACRILAMIDA

La poliácridamida es un polímero catiónico de alta densidad de carga y con un peso molecular muy alto. Se presenta en forma de sólido blanco granular y es soluble en agua. La que se ha empleado en el proyecto ha sido ACTIPOL C-490K suministrada por la empresa BRENNTAG Química, S.A. La Tabla 3.2 muestra las principales propiedades proporcionadas por el fabricante.

Mejora de propiedades de films de polietileno mediante tecnología capa a capa.

Tabla 0.2: Propiedades del Actipol C-490K

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

3.1.3 CLOISITA

La Cloisita Na⁺ es una montmorillonita natural, mineral perteneciente al grupo de las arcillas. Se emplea como aditivo para plásticos para mejorar varias propiedades físicas, como la capacidad de refuerzo, el coeficiente lineal de expansión térmica y las propiedades barrera. Ha sido suministrada por Southern Clay Products. La Tabla 3.3 muestra las principales propiedades proporcionadas por el fabricante.

Mejora de propiedades de films de polietileno mediante tecnología capa a capa.

Tabla 0.3: Propiedades de la Cloisita Na+

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

3.2 MÉTODOS

3.2.1 PREPARACIÓN DE LOS FILMS MEDIANTE TECNOLOGÍA "CAPA A CAPA"

El procedimiento de recubrimiento del plástico requería de dos pasos previos, colocación del film y preparación de las disoluciones de los dos aditivos empleados. En primer lugar se recortaban las muestras de film de polietileno y se situaban en un portamuestras que permitía colocar dos probetas simultáneamente, una por cada cara.



Figura 3.1: Probetas colocadas en el portamuestras

Mejora de propiedades de films de polietileno mediante tecnología capa a capa.

Por otra parte se realizaban las disoluciones de ambos aditivos, montmorillonita y poliacrilamida.

La concentración de la **disolución de poliacrilamida** ha sido un parámetro a estudiar, realizándose ensayos con disoluciones al 2,25, 0,5 y 1% en masa. El pH de esta disolución es de 3. Para su preparación se mantenía en agitación durante 24 horas.



Figura 3.2: Disolución de Poliacrilamida en agitación

La concentración de **disolución de montmorillonita** ha sido un parámetro de estudio y se realizaron ensayos con 0,2 %, 1 % y 2 % en masa. La agitación se realizaba durante 24 horas, a una temperatura de 60 °C. El pH de esta disolución es de 7.



Figura 3.3: Disolución de Montmorillonita en agitación

Mejora de propiedades de films de polietileno mediante tecnología capa a capa.

El **equipo de inmersión automático** que realizaba el recubrimiento (coater) consiste en un soporte en el que se coloca la muestra y a partir de un mecanismo de desplazamiento permite realizar los procesos de inmersión, enjuague y secado de manera automática. Los tiempos de estas etapas y la velocidad del movimiento son algunos de los parámetros de entrada.

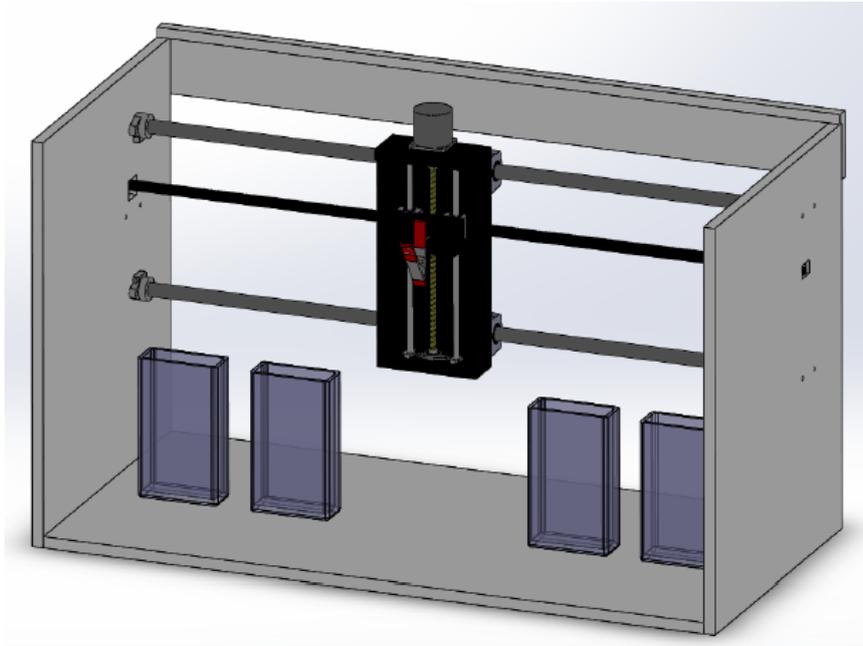


Figura 3.4. Esquema del equipo de inmersión automático utilizado en el proyecto.

Este equipo de recubrimiento automatizado ha sido específicamente diseñado por CETEC [38] para realizar la tecnología capa a capa. En la siguiente imagen se muestra una foto del equipo de inmersión automático utilizado en la experimentación.

Mejora de propiedades de films de polietileno mediante tecnología capa a capa.



Figura 3.5. Equipo de inmersión automático utilizado en el proyecto.

Como se puede ver en las Figuras 3.5 y 3.6, a parte del mecanismo de desplazamiento, el equipo incorpora cuatro recipientes, dos de ellos para verter las disoluciones y los otros dos para el agua de enjuague de cada uno de estas. En el espacio central de equipo se coloca la estación de secado de las muestras.

El proceso de recubrimiento está dividido en 6 etapas, cuya secuencia es la siguiente:

1. Inmersión en la disolución de Poliacrilamida.
2. Enjuague con agua destilada.
3. Secado en las condiciones de tiempo y temperatura adecuadas.
4. Inmersión en la disolución de Montmorillonita.
5. Enjuague con agua destilada.
6. Secado en las condiciones de tiempo y temperatura adecuadas.

Este proceso de repite hasta obtener el número de bicapas deseadas.

3.2.2 ESTUDIO DE LA PERMEABILIDAD AL OXÍGENO

Para la determinación de la permeabilidad al oxígeno de las muestras se ha empleado un permeabilímetro MOCON OX-TRAN-MH modelo 2/21.

Mejora de propiedades de films de polietileno mediante tecnología capa a capa.



Figura 3.6. Permeabilímetro utilizado en el análisis de las muestras

Para determinar las propiedades barrera la muestra se introduce en la celda de transmisión del permeabilímetro, Figura 3.7, esta consiste en dos cámaras selladas entre las cuales se sitúa la probeta. En la primera cámara se introduce nitrógeno puro que se emplea como gas de arrastre. En la segunda cámara se inyecta el gas de estudio, en nuestro caso oxígeno. La presión a la que se realiza el ensayo es la atmosférica, sin embargo la presión parcial de oxígeno es mayor en la segunda cámara, esta diferencia de presión es la fuerza impulsora para la transferencia de oxígeno a través del film. La cantidad que traspasa el film es arrastrada por el nitrógeno en la primera celda hasta un detector columbimétrico que genera una corriente eléctrica proporcional a la cantidad de oxígeno transmitido.

Mejora de propiedades de films de polietileno mediante tecnología capa a capa.

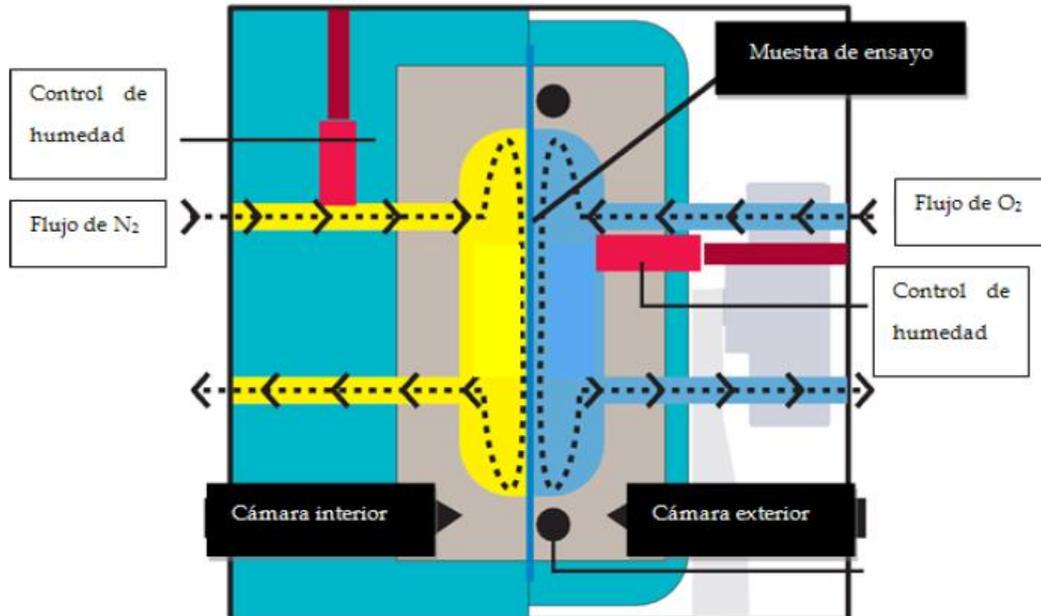


Figura 3.7. Esquema de una celda del permeabilímetro

3.2.3 DETERMINACIÓN DEL ESPESOR

Para la determinación de los espesores de los films se ha empleado un micrómetro Mitutoyo, Figura 3.8.



Figura 0.8: Micrómetro

3.2.4 ANÁLISIS ESTRUCTURAL MEDIANTE MICROSCOPIA

La microscopía óptica ha sido utilizada para realizar una caracterización estructural de las muestras, identificando los distintos componentes que la forman: la matriz de polietileno y el recubrimiento de poliacrilamida-montmorillonita. Además de para medir los espesores de las mismas.

Se ha utilizado un microscopio óptico FT-IR HYPERION 2000, conectado al espectrofotómetro FT-IR, que posee un analizador de imagen.

Mejora de propiedades de films de polietileno mediante tecnología capa a capa.



Figura 0.9: Microscopio óptico.

3.2.5 ANÁLISIS DE LA TRANSPARENCIA DE LAS MUESTRAS

En la determinación de la transparencia de las muestras se ha empleado un espectrofotómetro UV/Vis, Figura 3.10, de alta resolución Lambda 750 con esfera integradora PekinElmer. Su rango espectral comprende el ultravioleta (UV), el visible (Vis) y el infrarrojo cercano (NIR). El software UV Winlab es el utilizado para controlar el equipo.



Figura 0.10: Espectrofotómetro UV/Vis.

Mejora de propiedades de films de polietileno mediante tecnología capa a capa.

Se analizó la transparencia para el rango de luz visible del espectro electromagnético, que se comprende entre los 380 y 780 nm.

El espectrofotómetro analiza los datos usando una esfera integradora de 60 mm de diámetro que mediante una lámpara de deuterio irradia la muestra de manera difusa. Un detector recoge la luz perpendicular al plano de la muestra una vez atravesada.

El método está basado en la norma ASTM 1003-07 "Standard Method for Haze and Luminous Transmittance of Transparent Plastics". Éste consiste en cuatro escáneres, con distintas configuraciones de la muestra y el estándar de reflectancia en la esfera integradora que recogen distintos valores de lectura. El equipo calcula y proporciona directamente los resultados de porcentaje de luz transmitida.

3.2.6 ANÁLISIS MEDIANTE ESPECTROFOTOMETRÍA FR-IR

Para realizar los espectros de las muestras se ha utilizado un espectrofotómetro FT-IR Bruker Vertex 70, Figura 3.13. El software OPUS es el empleado para controlar su funcionamiento.



Figura 0.11: Espectrofotómetro IR.

La espectroscopía infrarroja es una técnica que se emplea para obtener información estructural para la caracterización de determinados compuestos químicos.

Cuando la radiación infrarroja incide sobre una muestra, provoca cambios en los estados vibracionales de las moléculas constituyentes. La absorción de radiación es indicativa del tipo de enlace y los grupos funcionales que lo componen.

Mejora de propiedades de films de polietileno mediante tecnología capa a capa.

Los resultados proporcionados son recogidos en forma de gráfica que representa la absorbancia frente a la longitud de onda.

3.2.7 ANÁLISIS DE LA TEMPERATURA DE FUSIÓN

Para obtener la temperatura de fusión de las muestras producidas así como del film de partida se ha empleado un calorímetro diferencial de barrido DSC-822 de Mettler Toledo.



Figura 0.12: Calorímetro diferencial de barrido.

Esta técnica consiste en la determinación de los flujos de calor que ocurren entre una pequeña cantidad de muestra y un crisol de referencia. El flujo de calor (mW) entre la muestra y la referencia, al integrarse con respecto al tiempo se obtiene la energía transmitida (mJ). Esta energía corresponde con los cambios de entalpía que se producen en la muestra.

El aparato cuenta con un controlador de gases de purga y la temperatura está modulada. El software que controla el equipo es STARe v8.10. Las principales características del equipo se muestran en la Tabla 0.4.

Mejora de propiedades de films de polietileno mediante tecnología capa a capa.

Tabla 0.4: Características del DSC

<i>Propiedad</i>	<i>Valor</i>	<i>Unidad</i>
<i>Intervalo de temperatura</i>	-50 - 1100	°C
<i>Exactitud térmica</i>	± 0.2	°C
<i>Reproducibilidad térmica</i>	< 0.1	°C
<i>Velocidad de calentamiento</i>	0 a 200	°C/min
<i>Resolución</i>	0.04	mW

Los ensayos se realizaron bajo la norma ISO 11357-1,3: Calorimetría diferencial de barrido. El programa de temperaturas que se utilizó se muestra en la Tabla 3.5.

Tabla 0.5: Programa de DSC utilizado en los ensayos

<i>Etapa</i>	<i>T^a inicial (°C)</i>	<i>T^a final (°C)</i>	<i>Velocidad (°C/min)</i>	<i>Tiempo (min)</i>
1	50	180	20	-
2	180	180	-	5
3	180	50	20	-
4	50	50	-	5
5	50	180	20	-

3.2.7 ANÁLISIS TERMOGRAVIMÉTRICO

Para realizar el análisis termogravimétrico de las muestras se ha utilizado un equipo TGA/SDTA 851e de Mettler Toledo.

El aparato consta de un horno que alcanza una temperatura máxima de 1100°C y de una balanza que va midiendo la masa de la muestra. El software empleado es STARe v8.10.

Mejora de propiedades de films de polietileno mediante tecnología capa a capa.



Figura 0.13: Analizador termogravimétrico.

El análisis termogravimétrico es una técnica que se realiza para conocer la estabilidad térmica del material. Consiste en la determinación de la variación de la masa en función de la temperatura y del tiempo.

Durante el ensayo la muestra es sometida a un calentamiento a velocidad constante a la vez que se mide la variación de la masa en función de la temperatura y del tiempo. Estos resultados se representan en forma de curva de TGA.

Los cambios en la masa generalmente son debidos a la volatilización de alguno de los componentes o a la oxidación o descomposición del material.

Los ensayos se realizaron según el procedimiento establecido en la norma UNE-EN ISO 11358-1:1997: Termogravimetría de polímeros.

Mejora de propiedades de films de polietileno mediante tecnología capa a capa.

4. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Este **trabajo de investigación se ha dividido en tres fases** con el objeto de estudiar todas las etapas del proceso de incorporación de nanoarcillas a un film de polietileno mediante tecnología capa a capa por inmersión.

En la **primera fase** (mes 1 a mes 6) se realizó un estudio de los valores óptimos del proceso de tecnología capa para mejorar las propiedades barrera de un film de polietileno mediante la formación de estructuras superficiales a partir de disoluciones de nanoarcilla y poliacrilamida. También se caracterizó el film de partida. Los valores obtenidos en esta fase serán los utilizados en la fase 2 y fase 3:

- ✓ Tiempos óptimos de inmersión son 5 minutos para la primera capa y un minuto para las capas posteriores.
- ✓ Temperatura óptima de secado de 80°C y un tiempo medio de secado de 240 segundos por capa.
- ✓ Velocidad óptima de procesado 8 mm/s.
- ✓ Concentración óptima de disolución de nanoarcilla es del 1% en peso.
- ✓ Concentración óptima para la disolución de poliacrilamida es del 0.25% en peso.
- ✓ Caracterización del film de LDPE/LLDPE puro: espesor medio de 49 micras; dos temperaturas de fusión distintas una en torno a los 110°C (correspondiente al LDPE) y la otra alrededor de 124°C (correspondiente al LLDPE); T^a de descomposición 458°C (T^a inicio de descomposición) y 491°C (T^a final de descomposición); transparencia 92,5%; permeabilidad al oxígeno 4.443,98 cm³/m²-día, indicando una capacidad barrera al oxígeno muy pobre del polietileno de partida.

En la **segunda fase** del trabajo (mes 7 a mes 9) se construyeron estructuras de 5 y 10 capas sobre un film de polietileno sometido a tratamiento corona, y se analizaron los principales parámetros objeto de este estudio: propiedades barrera, transparencia, térmicas y espesor de las nanoestructuras formadas. En esta fase se logró una mejora en las **propiedades barrera del polietileno en un 96.6%**. Con una estructura de 10 bicapas, **se logró obtener un film de polietileno de baja densidad con un valor de permeabilidad al oxígeno de 150 cm³/m² día, un espesor de tan sólo 52 micras, y con un buen valor de transparencia en torno al 93%**. Sin

Mejora de propiedades de films de polietileno mediante tecnología capa a capa.

embargo, según la clasificación de materiales barrera al oxígeno el film aún presenta una capacidad barrera al oxígeno baja.

En la **tercera fase** del trabajo (mes 9 a mes 12) se han construido estructuras de 15 y 25 capas sobre un film de polietileno sometido a tratamiento corona, y se han analizado los principales parámetros objeto de este estudio, comprándolos con los resultados obtenidos en la segunda fase de trabajo. Con una estructura de 25 bicapas, **hemos logrado obtener un film de polietileno de baja densidad con un valor de permeabilidad al oxígeno de $0,4 \text{ cm}^3/\text{m}^2 \text{ día}$, un espesor de tan sólo 50 micras, y con un buen valor de transparencia en torno al 90%**. Además, se **ha mejorado la estabilidad térmica del polietileno**, pasando de una temperatura de descomposición inicial de 458 y 491 °C a una temperatura de descomposición inicial y final de 472 y 506 °C respectivamente.

4.1 OPTIMIZACIÓN DEL PROCESO "CAPA A CAPA"

4.1.1 Caracterización del polietileno de partida.

En esta tarea se realizó la caracterización del polietileno de partida para poder comparar sus propiedades con las muestras obtenidas tras el tratamiento. Es un **film LDPE/LLDPE** sometido por una de las caras a tratamiento corona (38-40 dinas/cm) para incrementar su energía superficial y permitir la mojabilidad y capacidad de adhesión de las disoluciones sobre el mismo. A continuación se muestran los resultados de caracterización de dicho film.

Espesor: El espesor del polietileno de partida se midió con un micrómetro para films. El espesor medio obtenido es de 49 micras con una desviación estándar de ± 1 micras.

Temperatura de fusión: analizada mediante calorimetría diferencial de barrido (DSC). Debido a que nuestro film está compuesto de una mezcla de LDPE y LLDPE aparecen dos picos en la gráfica. Éstos se corresponden con dos temperaturas de fusión distintas, una en torno a los 110°C (correspondiente al LDPE) y la otra alrededor de 124°C (correspondiente al LLDPE).

La primera temperatura de fusión corresponde al LDPE. Éste se caracteriza por un único pico de fusión que se encuentra entre 106 y 112 °C dependiendo de la densidad del plástico (entre 916 y 924 g/m³). En el LLDPE los picos de fusión son independientes de la densidad (entre 917 y 922 kg/m³), a causa de la distribución heterogénea de los comonomeros. Las endotermas de

Mejora de propiedades de films de polietileno mediante tecnología capa a capa.

fusión comprenden un alto rango de temperaturas, presentando un pico menor entre 106 y 110 °C y otro mayor entre 120 y 124 °C. El pico de menor tamaño no se puede apreciar ya que aparece en el rango de temperaturas del LDPE.

Estabilidad térmica: mediante análisis termogravimétrico se determinó la temperatura de descomposición del polietileno. El resultado medio de los ensayos muestra que la descomposición tiene lugar entre 458°C (T^a inicio de descomposición) y 491°C(T^a final de descomposición) y se realiza en una sola etapa.

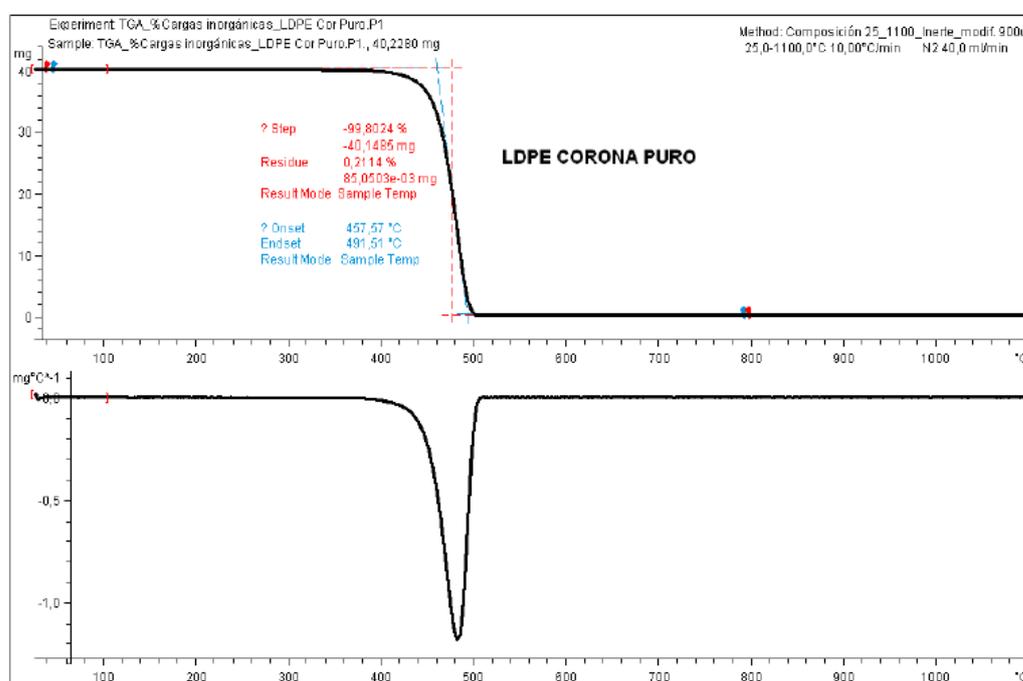


Figura 4.1: Análisis termogravimétrico del film de polietileno puro.

Transparencia: determinada mediante espectroscopía UV-Vis se determinó el porcentaje de luz transmitida a través del film, obteniendo un valor de 92,5%.

Permeabilidad al oxígeno: determinada mediante permeabilímetro de oxígeno, se obtuvo un valor muy elevado de 4.443,98 cm³/m²·dia, indicando una capacidad barrera al oxígeno muy pobre del polietileno de partida.

Mejora de propiedades de films de polietileno mediante tecnología capa a capa.

4.1.2 Determinación de los parámetros óptimos de funcionamiento del equipo: tiempos de inmersión, tiempos de secado y velocidad de inmersión.

En el desarrollo de este proyecto se utilizó un equipo de recubrimiento automatizado específicamente diseñado por CETEC para realizar la tecnología capa a capa. Con este proyecto se puso en marcha dicho equipo, por lo que fue necesario **optimizar los parámetros de funcionamiento (tiempos de inmersión y de secado, y velocidad de inmersión) para las disoluciones a utilizar**. Para ello, se realizaron probetas de tres bicapas de poliacrilamida (0.25%w) y nanoarcilla Montmorillonita (0.2%w).

El equipo realiza los pasos necesarios para formar una estructura sobre la superficie del film (sobre la cara sometida a tratamiento corona): inmersión en disolución catiónica, enjuague con agua destilada para eliminar el exceso de disolución, secado, inmersión en disolución aniónica, enjuague con agua destilada y secado. Así se habría formado la primera bicapa. El proceso continúa hasta obtener el número de bicapas deseadas.

- En base a los resultados encontrados en la bibliografía, se realizaron las siguientes **pruebas para determinar los tiempos de inmersión**:

Tabla 4.1. Pruebas de tiempos de inmersión

Prueba	Permeabilidad media (cm³/m² día)
Tiempo de inmersión de todas las capas: 5 minutos.	840
Tiempo de inmersión primera capa 5 minutos y resto de capas 1 minuto.	829
Prueba 3: Tiempo de inmersión primera capa 2 minutos y resto 1 minuto.	1.379
Prueba 4: Tiempo de inmersiones de todas las capas 1 minuto.	1.690

En las pruebas se observa una diferencia insignificante entre realizar las probetas con un tiempo de inmersión de 5 minutos en todas las capas, y realizar las probetas con un tiempo de inmersión de 5 minutos sólo en la primera capa. En este caso, el tiempo total de procesado para obtener una probeta se optimiza bastante con un ahorro de tiempo del 60%.

En el caso de disminuir los tiempos de inmersión de la primera capa observamos que los resultados de permeabilidad empeoran.

Mejora de propiedades de films de polietileno mediante tecnología capa a capa.

Por tanto, consideramos que **los tiempos óptimos de inmersión son 5 minutos para la primera capa y un minuto para las capas posteriores.**

- Para determinar los **tiempos de secado** se realizaron pruebas de secado manual en la estación de secado determinando una **temperatura óptima de secado de 80°C y un tiempo medio de secado de 240 segundos por capa.**
- Se probaron distintas **velocidades de inmersión**, de 2 a 8 mm/s (máxima velocidad permitida por el equipo). No se observó diferencia significativa en los resultados de permeabilidad a diferentes velocidades de inmersión por lo que se consideró como **velocidad óptima de procesado 8 mm/s.**

4.1.3 Concentración óptima de la disolución aniónica de nanoarcilla Montmorillonita.

En esta tarea se ha obtenido la **concentración óptima de nanoarcilla en disolución** para realizar el recubrimiento por inmersión. Para ello **se han valorado el aumento de espesor, la permeabilidad y la transparencia en probetas con concentraciones de 0.2%, 1% y 2% en peso.**

Se parte de estos valores en base a los resultados encontrados en la bibliografía. Para realizar esta tarea se prepararon **muestras con un recubrimiento de 5 bicapas con cada una de las concentraciones.** Para la disolución de poliacrilamida se utilizó una concentración de 0.25% en peso, al ser la concentración óptima encontrada en la bibliografía.

La **determinación del espesor** de las muestras obtenidas muestra un espesor medio por cada bicapa de 0,2 micras para las disoluciones con concentraciones de 0.2% y del 1%, y de 0,6 micras para concentraciones nanoarcilla del 2%. En la siguiente tabla se muestran los resultados de espesor.

Tabla 4.2. Espesor en función de la concentración de Montmorillonita.

% MMT	Espesor inicial (mm)	Espesor final (mm)	Espesor/bicapa (mm)
0,2	49 ± 2	50 ± 2	0,2 ± 0,8
1	49 ± 2	50 ± 2	0,2 ± 0,8
2	47 ± 2	50 ± 2	0,6 ± 0,8

Mejora de propiedades de films de polietileno mediante tecnología capa a capa.

Los **resultados de permeabilidad** muestran una mejora significativa respecto al polietileno puro. Se observa que la permeabilidad disminuye al pasar de 0.2 a **1%**, pero no se aprecia mejora al incrementar la concentración en un 2%, lo que se atribuye a que esta concentración las nanoarcillas forman agregados no logrando el efecto deseado.

Tabla 4.3 Permeabilidad en función de la concentración de Montmorillonita.

% MMT	Permeabilidad (cm ³ /m ² día)	
0,2	300	± 100
1	200	± 100
2	200	± 100

Los **resultados de transparencia** no muestran alteración en el porcentaje de luz transmitida en ninguna de las concentraciones. Las nanopartículas pueden ser hasta 20 veces menores que la longitud de onda de la luz visible por lo que si están bien distribuidas no interfieren de forma significativa en la transmisión de luz, mostrando todas las muestras una excelente transparencia óptica.

Tabla 4.4. Transparencia en función de la concentración de Montmorillonita.

% MMT	Luz transmitida (%)
0	92,5 ± 0,1
0,2	92,6 ± 0,2
1	92,7 ± 0,6
2	92,7 ± 0,4

Por tanto, determinamos que la **concentración óptima de disolución de nanoarcilla es del 1% en peso.**

4.1.4 Concentración óptima de la disolución catiónica de poliacrilamida.

En base a los resultados encontrados en la bibliografía se realizaron pruebas a distintas concentraciones de poliacrilamida: 0.25%, 0.5% y 1% en peso. Se realizaron probetas de 5 bicapas. Para la disolución de nanoarcilla se utilizó una concentración de 1% en peso.

Se analizó la influencia de la concentración de poliacrilamida en el espesor, la permeabilidad y la transparencia de las muestras.

Mejora de propiedades de films de polietileno mediante tecnología capa a capa.

En el **análisis del espesor**, se observó que a mayor concentración de poliacrilamida mayor espesor de las muestras.

Tabla 5.5 Espesor en función de la concentración de poliacrilamida.

% PAA	Espesor inicial (mm)	Espesor final (mm)	Espesor/bicapa (mm)
0,25	49 ± 2	50 ± 2	0,2 ± 0,8
0,50	49 ± 2	51 ± 2	0,4 ± 0,8
1	49 ± 2	52 ± 2	0,6 ± 0,8

En el **análisis de la permeabilidad y de la transparencia** se mostró una variación insignificante. Podemos decir que en todos los casos se obtuvieron los mismos resultados de la tarea 2, no encontrando influencia al variar la concentración de poliacrilamida.

Tabla 4.6. Permeabilidad y transparencia en función de la concentración de poliacrilamida

% PAA	Permeabilidad (cm ³ /m ² día)		%PAA	Luz transmitida (%)
0,25	220	± 100	0,25	92,5±0,1
0,50	210	± 100	0,50	92,8±0,1
1	235	± 100	1	92,4±0,1

Por tanto, se consideró que la **concentración óptima para la disolución de poliacrilamida es del 0.25% en peso.**

4.1.5 Conclusiones de la optimización del proceso

En esta primera fase del proyecto hemos optimizado las condiciones del proceso de tecnología capa para mejorar las propiedades barrera de un film de polietileno mediante la formación de estructuras superficiales a partir de disoluciones de nanoarcilla y poliacrilamida.

Además, se ha logrado una **mejora de las propiedades barrera del polietileno en un 95%**. Con una estructura de tan sólo 5 bicapas, **hemos logrado obtener un film de polietileno de baja densidad con un valor de permeabilidad al oxígeno de 200 cm³/m² día, un espesor de tan sólo 50 micras, y con excelente valor de transparencia de 92.7%**. En la siguiente imagen, obtenida mediante microscopía óptica, se observa la estructura formada sobre el film de polietileno.

Mejora de propiedades de films de polietileno mediante tecnología capa a capa.

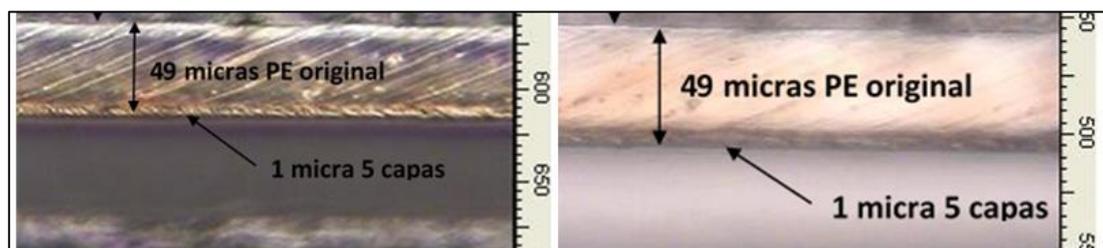


Figura 4.2. Microgramas de las muestras de PE con una estructura de 5 bicapas.

4.2 FABRICACIÓN DE MUESTRAS DE FILM BARRERA

4.2.1 Análisis óptico.

En esta tarea se analizó la transparencia de las muestras según el número de bicapas mediante espectroscopía UV-Visible y comparándolas con el film puro (sin tratar).

Tabla 4.7 Resultados de transparencia

Capas	Luz transmitida (%)	
0	92,5	± 0,1
5	92,3	± 0,6
10	93,0	± 0,4
15	92,6	± 0,6
25	89,0	± 1,0

Observamos que el porcentaje de luz transmitida se mantiene prácticamente constante hasta alcanzar las 25 capas donde experimenta una ligera disminución, aun mostrando un buen valor de transparencia.

4.2.2 Análisis térmico.

Temperatura de fusión

Se determinó la temperatura de fusión de las muestras, mediante calorimetría diferencial de barrido (DSC), para observar si ésta se ve alterada al realizar el recubrimiento.

Mejora de propiedades de films de polietileno mediante tecnología capa a capa.

Tabla 4.8 Resultados de Temperatura de fusión

Capas	Tm LDPE(°C)	Tm LLDPE(°C)
0	111± 1	125± 1
5	111± 1	124± 1
10	111± 1	125± 1
15	111± 1	124± 1
25	111± 1	124± 1

Observamos que **la temperatura de fusión permanece constante**, por tanto la estructura superficial formada no afecta a la cristalinidad del polímero, y por tanto no afecta a su temperatura de fusión.

La temperatura de fusión es consecuencia del grado de cristalinidad, además en estudios previos realizados con polipropileno y polietileno se afirma que las nanoarcillas no afectan a la cristalinidad del polímero, y por lo tanto la temperatura de fusión permanece constante. En nuestro caso, las nanoarcillas se encuentran formando parte de un recubrimiento y no interactúan con la matriz polimérica.

Estabilidad térmica

Se realizó un análisis termogravimétrico (TGA) a las muestras para estudiar el efecto de la adición del número de capas a la estabilidad térmica del material.

Tabla 4.9 Resultados de Temperaturas de degradación

Capas	Tonset (°C)	Tendset(°C)
0	458± 1	491± 1
5	472± 1	506± 1
10	472± 1	506± 1
15	471± 1	505± 1
25	471± 1	506± 1

Podemos observar un incremento en la temperatura inicial de descomposición (Tonset) y en la temperatura final de descomposición (Tendset). Es decir, la descomposición de las muestras se produce a mayor temperatura en aquellas que contienen nanoarcillas respecto al polímero puro, a unos 14°C más de la temperatura de inicio de degradación y unos 15°C más en la temperatura final de degradación, lo que indica un **incremento en la estabilidad térmica** lo

Mejora de propiedades de films de polietileno mediante tecnología capa a capa.

que se atribuye a que las nanoarcillas forman una capa aislante sobre la superficie del film de polietileno.

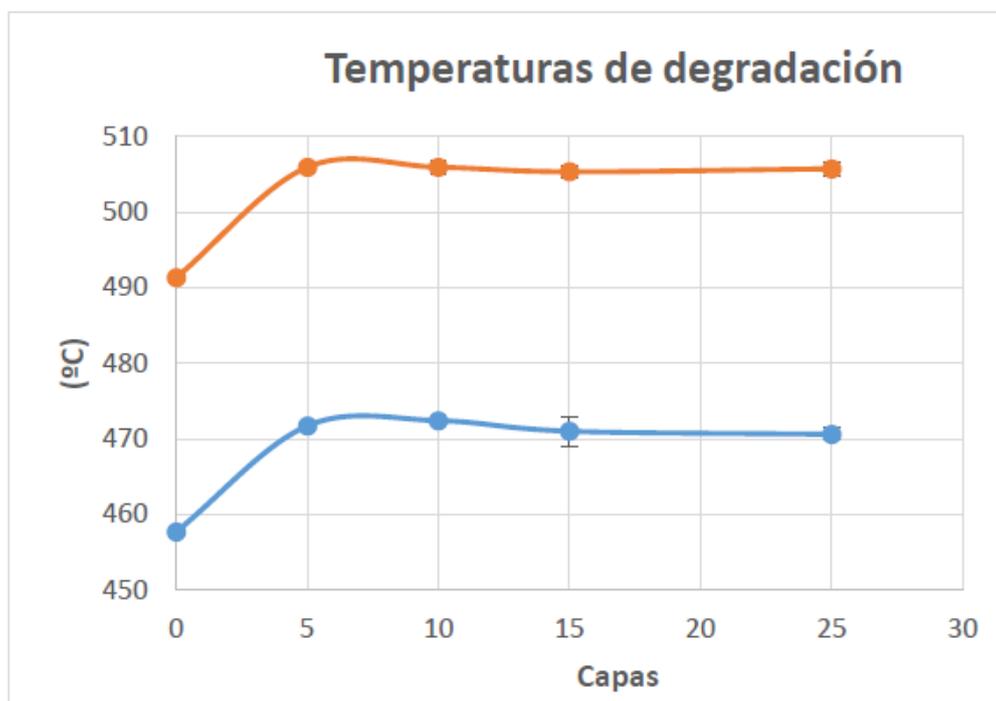


Figura 4.3 : Temperatura de descomposición del film según el número de bicapas.

No se observa diferencia entre las muestras con diferentes capas de nanoarcillas, lo que se atribuye a que la diferencia en el contenido de nanoarcillas es pequeña.

4.2.3 Análisis estructural.

En esta tarea se analizó la estructura formada mediante microscopía óptica y mediante espectroscopía IR analizando su espesor y su estructura química en función del número de bicapas.

Espesor y microscopía óptica

Utilizando un micrómetro de films se determinó el espesor de todas las muestras. En primer lugar se midió el espesor de la matriz polimérica antes de ser tratada y después una vez añadidas las bicapas.

Mejora de propiedades de films de polietileno mediante tecnología capa a capa.

Tabla 4.10 Resultados de espesor

Capas	Espesor puro (micras)	Espesor tras tratamiento (micras)
5	49	50
10	50	52
15	49	52
25	49	57

El **espesor medio de las bicapas** formadas fue:

- ✓ 5 bicapas de poliacrilamida-nanoarcilla: 1 micra
- ✓ 10 bicapas de poliacrilamida-nanoarcilla: 2 micras
- ✓ 15 bicapas de poliacrilamida-nanoarcilla: 3 micras
- ✓ 25 bicapas de poliacrilamida-nanoarcilla: 8 micras

La **microscopía óptica** se utilizó para diferenciar con claridad los distintos estratos que compone la muestra. La realización de este ensayo también sirvió para confirmar los espesores obtenidos empleando el micrómetro.

En la siguiente figura podemos ver las imágenes obtenidas al microscopio de las diferentes estructuras formadas.

Mejora de propiedades de films de polietileno mediante tecnología capa a capa.

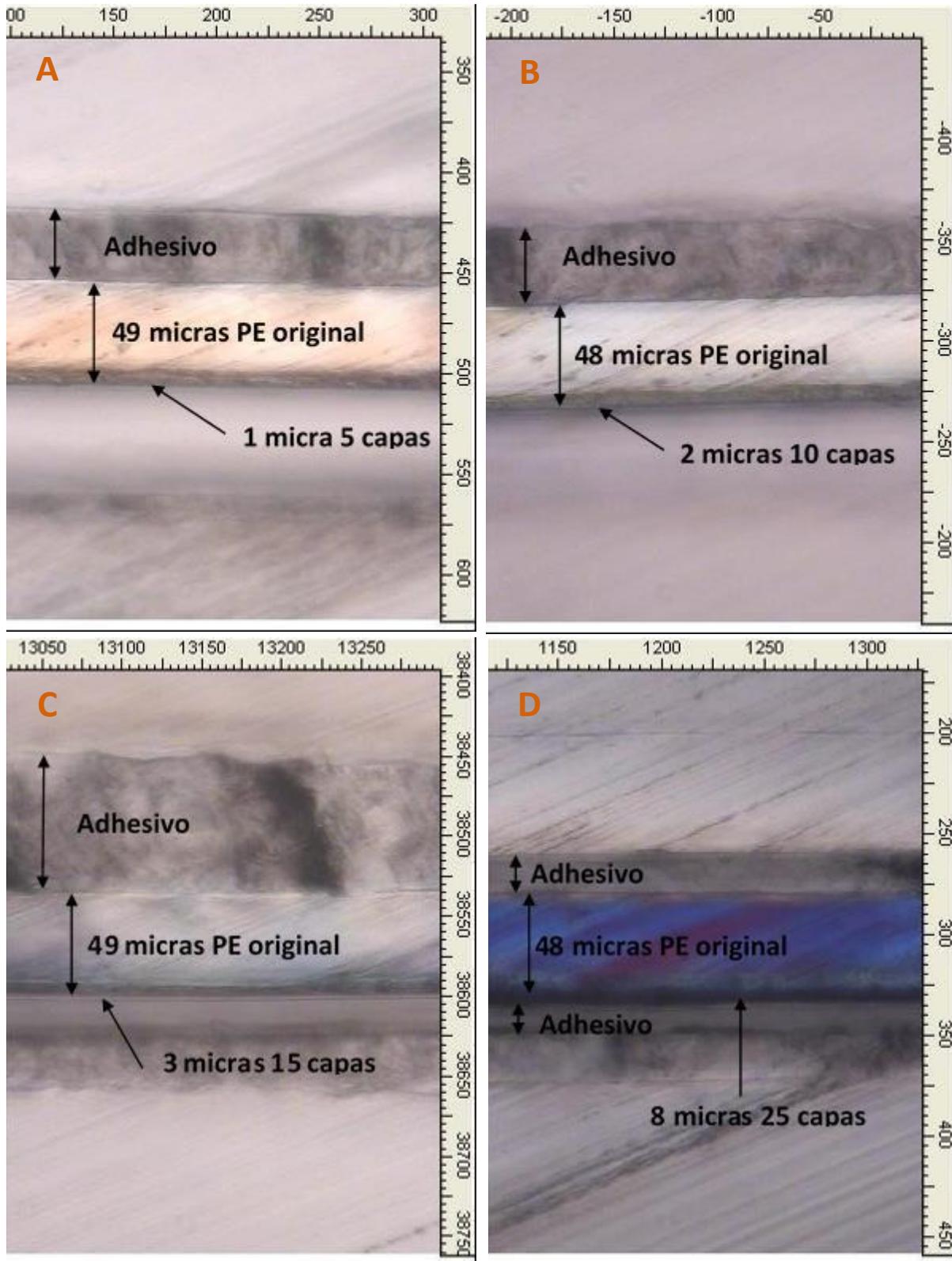


Figura 4.4. Microgramas de muestras con 5, 10, 15 y 25 bicapas de poliácridamida-nanoarcilla.

Mejora de propiedades de films de polietileno mediante tecnología capa a capa.

En la Figura 3, imagen A se observa una delgada capa, casi imperceptible, de 1 micra de espesor. En todas las imágenes se observa el film sustrato, además de la capa de adhesivo que se empleaba para pegar el corte al portamuestras. En la imagen B se puede observar que el estrato de recubrimiento presenta el doble de espesor que la anterior, 2 micras. En la C, de 15 bicapas, ya se aprecia con mayor claridad el estrato de recubrimiento. Éste presenta una estructura lineal y bastante uniforme, lo que indica que se ha formado correctamente. Por último en la imagen D, se puede apreciar que con 25 bicapas, el estrato formado es de considerable grosor, 8 micras.

En todas las imágenes se confirma que las muestras se han formado correctamente, al presentar estructuras homogéneas y lineales.

Espectroscopía IR

Mediante la espectroscopia infrarroja se ha podido comparar la intensidad de los picos característicos de los dos aditivos empleados en el recubrimiento para los distintos números de capas ensayados.

En la Figura 4 se muestran los espectros comparativos de las muestras con el de la nanoarcilla en dos de sus picos característicos, 521 y 455 cm^{-1} . Se observa un aumento en la intensidad de la señal al aumentar la concentración de nanoarcillas en las muestras debido al mayor número de capas.

Mejora de propiedades de films de polietileno mediante tecnología capa a capa.

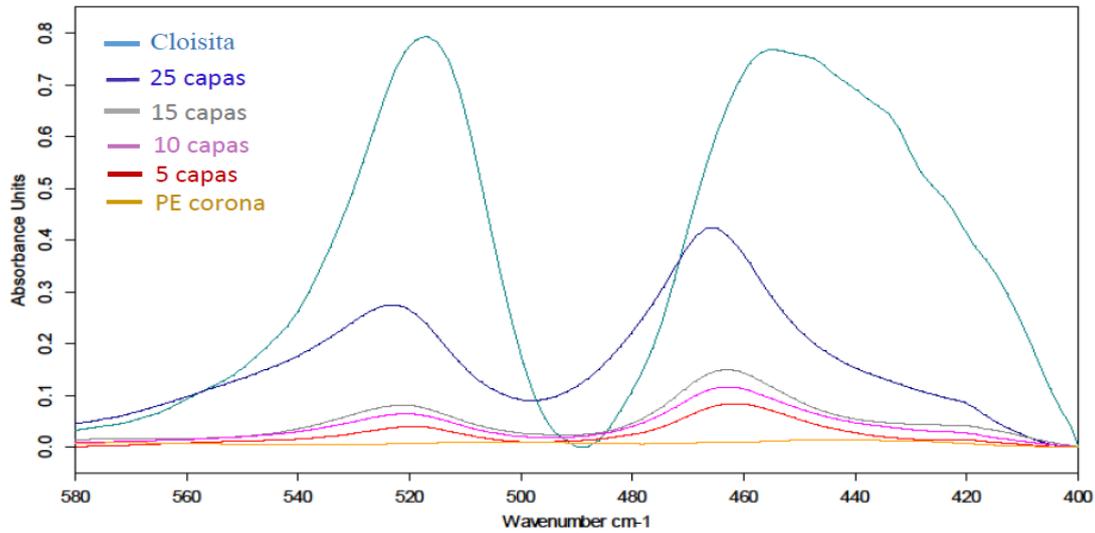


Figura 1.5. Espectro FTIR comparando la presencia de nanoarcilla en función del número de capas entre 400 y 580 cm⁻¹

Igualmente, tal y como se muestra en la figura 5, se produce un aumento de intensidad en la señal de la poliacrilamida al aumentar el número de bicapas.

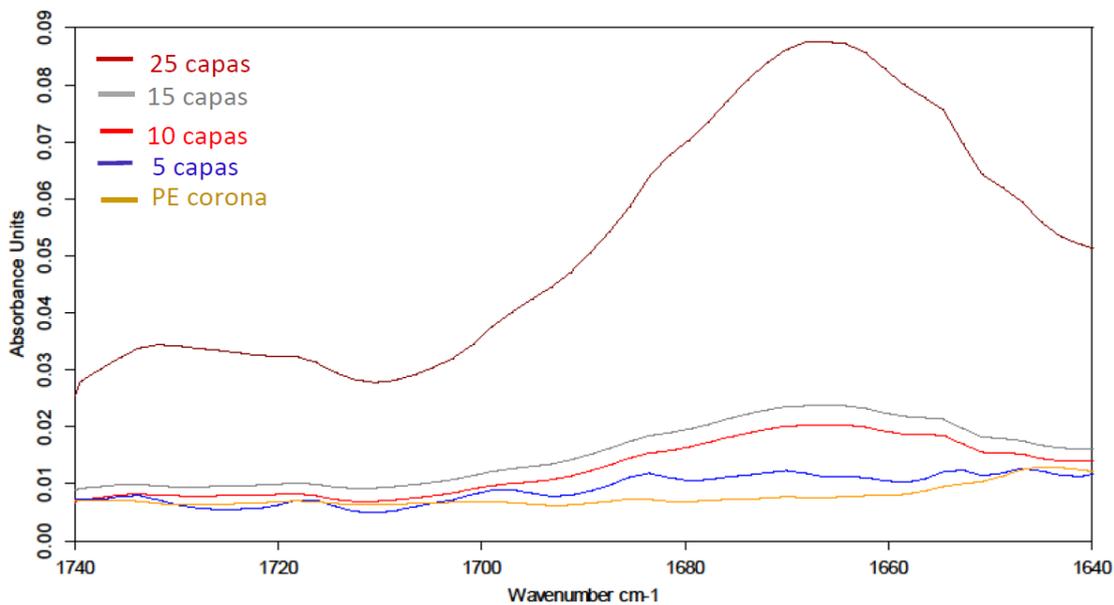


Figura 4.6. Espectro FTIR comparando la presencia de poliacrilamida en función del número de capas entre 400 y 580 cm⁻¹

La espectroscopía IR de las diferentes muestras confirma el adecuado anclaje de las disoluciones para formar la estructura sobre la superficie del film de polietileno.

Mejora de propiedades de films de polietileno mediante tecnología capa a capa.

4.2.4 Análisis de la permeabilidad al oxígeno.

En esta tarea se determinó la permeabilidad al oxígeno de las diferentes muestras de films mediante un equipo de análisis de permeabilidad y bajo la norma ASTM D3985-05.

En la siguiente tabla se muestran los resultados de permeabilidad obtenidos, se observa un descenso de la permeabilidad al aumentar el número de capas.

Tabla 4.11. Resultados de permeabilidad

Capas	Permeabilidad ($\text{cm}^3 \cdot \text{m}^2 / \text{día}$)
5	200±100
10	150±100
15	100±100
25	0,4±0,1

Los resultados obtenidos se pueden comparar con la clasificación que establece la norma ASTM D3985, Tabla 4.12. En ella se califica la calidad del material según su permeabilidad al oxígeno.

Tabla 4.12 Clasificación barrera según norma ASTM D3985

Clasificación barrera al O_2 (ASTM D3985)	
Capacidad barrera	Permeabilidad ($\text{cm}^3 \cdot \text{m}^2 / \text{día}$)
Muy Alta	<1
Alta	1-5
Media	6-100
Baja	>100

Las muestras de 5 y 10 capas presentan una baja capacidad barrera. En las de 15 capas el resultado es algo mejor, presentando una capacidad barrera media. Sin embargo, la mejoría más elevada resulta al realizar **25 capas**, de esta forma **se obtienen excelentes resultados, obteniendo una capacidad barrera muy alta, logrando una reducción de permeabilidad al oxígeno del 99,9%**.

Mejora de propiedades de films de polietileno mediante tecnología capa a capa.

5. CONCLUSIONES Y FUTURAS LÍNEAS DE TRABAJO

Mediante la tecnología capa a capa por inmersión aplicada a un film de polietileno se han obtenido excelentes resultados cumpliendo los objetivos establecidos en el proyecto:

-Se ha logrado una **mejora de las propiedades barrera del polietileno en un 99.9%, obteniendo un film de polietileno con muy alta capacidad barrera al oxígeno**. Con una estructura de 25 bicapas, **hemos logrado obtener un film de polietileno de baja densidad con un valor de permeabilidad al oxígeno de 0,4 cm³/m² día, un espesor de tan sólo 50 micras, y con un buen valor de transparencia en torno al 90%**.

-Además, se **ha mejorado la estabilidad térmica del polietileno**, pasando de una temperatura de descomposición inicial de 458 y 491 °C a una temperatura de descomposición inicial y final de 472 y 506 °C respectivamente.

Esta investigación deja abiertas diferentes líneas de actuación de gran interés. Entre las que destacamos:

- ✓ Utilización de otras matrices poliméricas de interés industrial como PP, PS o PET.
- ✓ Empleo de otras disoluciones de polímeros iónicos de alto peso molecular, formando tricapas o tetracapas.
- ✓ Desarrollo de polímeros ignífugos, como las espumas de poliuretano, debido al efecto retardante de llama de las nanoarcillas .
- ✓ Aplicación de la técnica capa a capa mediante spray para comparar resultados.

6. BIBLIOGRAFÍA

1. **Plastics Europe**. Plastics. The facts 2017. An analysis of European plastics production, demand and waste data. <http://plasticseurope.org>.
2. **C. Vasile, M. Pascu, Rapra Technology Limited**. *Practical guide to polyethylene*. UK : Shrewsbury: RAPRA Technology, 2005.
3. **G.W. Ehrenstein,**. *Polymeric Materials: Structure, Properties and Applications*. Munich : Hanser Publisher, 2001.

Mejora de propiedades de films de polietileno mediante tecnología capa a capa.

4. **Malpas, D.B.** *Introduction to industrial polyethylene*. Salem, Massachusetts : John Wiley & Sons, Inc. Hoboken, New Jersey and Scrivener Publishing LCC, 2010.
5. **Barros-Velázquez, J.** *Antimicrobial Food Packaging. Chapter 7. Packaging material in the food industry. 1st ed.* Elsevier, United States : s.n., 2016.
6. **K.L. Yam.** *The Wiley encyclopedia of packaging technology*. United States : Hoboken, N.J., John Wiley & Sons, 2009.
7. **Körner, L.** *Diffusion barrier coatings for polymers by plasma enhanced chemical vapor deposition*. Universität Stuttgart, Zurich, Germany : s.n., 2010. Dissertation ETH No. 19023, 15-21.
8. **Mihindukulasuriya, S.D.F. y Lim, L.T.** *Nanotechnology development in food packaging: A review*. s.l. : Trends in Food Science & Technology, 2014. 40, 2, 149-167.
9. **Arora, A. y Padua, G.W.** *Review: Nanocomposites in Food Packaging*. s.l. : J. Food, 2010. Sci. 75, 1, 43-49.
10. **Avazverdi, E., y otros.** *Evaluation of the Effect of Clay Nanoparticles on Mechanical Properties of Recycled Polyethylene*. s.l. : Progress in Rubber, Plastics & Recycling Technology, 2016. 32, 2, 99-109.
11. **Pereira de Abreu, D.A., y otros.** *Development of new polyolefin films with nanoclays for application in food packaging*. s.l. : Eur. Polym. J., 2007. 43,6, 2229-2243.
12. **Hemati, aF.** *2Garmabi,2H.2Compatibilised2LDPE/LLDPE/Nano-clay Nanocomposites: Structural, Mechanical and Thermal properties*. s.l. : The Canadian Journal of Chemical Engineering, 2011. 89, 1, 187-196.
13. **Hong, S.I. y Rhim, J.W.** *Preparation and properties of melt-intercalated linear low density polyethylene/clay nanocomposite films prepared by blow extrusion*. s.l. : LWT-Food Science and Technology, 2012. 48, 43-51.
14. **Khalili, S., Masoomi, M. y Bagheri, R.** *The effect of organo-modified montmorillonite on mechanical and barrier properties of linear low-density polyethylene/low-density polyethylene blend films*. s.l. : J. Plast. Film Sheet, 2012. 29, 1, 39-55.
15. **F.Bita.** *Nanotechnology and applications in food safety*. San Diego : Global Issues in Food Science and Technology, Academic Press, 2009. Chapter 22, 401-410.
16. **A. Sorrentino, M.Tortora, V. Vittoria.** *Diffusion behavior in Polymer-clay nanocomposites*. s.l. : Journal of Polymer Science, Part B Polymer Physics, 2006. vol. 44, 2, 265-274.

Mejora de propiedades de films de polietileno mediante tecnología capa a capa.

17. **C.Lu, Y.W Mai.** *Permeability modelling of polymer-layered silicate nanocomposites.* s.l. : Composites Science and Technology, 2007. 67, 14, 2895-2902.
18. **Priolo, M.A., y otros.** *Recent advances in gas barrier thin films via layer-by-layer assembly of polymers and platelets.* s.l. : Macromol. Rapid. Commun, 2015. 36, 10, 866–879.
19. **Xiang, F.M., y otros.** *Structural tailoring of hydrogen-bonded poly(acrylic acid)/poly(ethylene oxide) multilayer thin films for reduced gas permeability.* s.l. : Soft Matter, 2016. 11,5, 1001-1007.
20. **Iler, R.K.** *Multilayers of colloidal particles.* s.l. : Journal of Colloid and Interface Science, 1966. 21, 6, 569-594.
21. **G.Decher.** *Self-Assembly and Self-Organisation in Comprehensive Supramolecular Chemistry.* s.l. : Pergamon Press Oxford, 1996. 9, 507-528.
22. **W.S. Jang, I.Rawson, J.C. Grunlan.** *Layer by layer assembly of thin film oxygen barrier.* s.l. : Thon Solid Films, 2008. 516, 4819-4825.
23. **J.C. Grunlan Research Group.** Polymer Nanocomposites Laboratory. Publications, Patents and Projects. [En línea] [Citado el: 3 de Abril de 2017.] <http://nanocomposites.tamu.edu/our-work>. 68
24. **Cho, C., y otros.** *Outstanding low temperature thermoelectric power factor from completely organic thin films enabled by multidimensional conjugated nanomaterials.* s.l. : Adv. Energy Mater, 2016. 6, 7, 1502168-1502176.
25. **J. C. Grunlan, Y.-H. Chiao, K. Li, M. Licon, R. Heydarpour.** *Low permeability materials and coatings. U.S. Patent 6,764,885*
26. **Y. Li, X. Wang, J.Sun.** *Layer by Layer assembly for rapid fabrication of thick polymeric films.* s.l. : Chemical Society Reviews, 2012. 41, 18, 5998-6009.
27. **J.B. Schelenoff, S.T. Dubas, T. Farhat.** *Sprayed polyelectrolyte multilayers.* s.l. : Langmuir, 2000. 16, 9968-9969.
28. **M. Dierendonck, S. De Koker, R. De Rycke.** *Just spray it-LbL assembly enters a new age.* s.l. : Soft. Matter, 2014. 10, 6, 804-807.
29. **Mehrabi et al.** *Continuous Process for Manufacturing Electrostatically Self-Assembled Polymer Coatings. U.S. Patent 2004/0157047A1*
30. **Wei Li, Steven Andrew Castleberry, Paula Therese Hammond.** *Biodegradable Layer-by-Layer (LbL) Films for Cell Capture and Release. US Patent 20150125879 2015. A1.*

Mejora de propiedades de films de polietileno mediante tecnología capa a capa.

31. **Xiong Ding, Guangzhao Mao.** *Design of Biodegradable Layer-By-Layer Films Capable of Localized, Efficient, and Sequential Gene Delivery.* San Francisco : Chemical Engineering and Materials Science, Wayne State University, AIChE Annual Meeting, 2016.
32. **X. Zhu, X.J. Loh.** *Layer by layer assemblies for antibacterial applications.* s.l. : Biomater. Sci., 2015. 3, 1505-1518.
33. **S. Azlim-Hasim, M.C. Cruz-Romero, E. Cummins, J.P. Kerry, M.A. Morris.** *The potential use of a layer-by-layer strategy to develop LDPE antimicrobial films coated with silver nanoparticles for packaging applications.* s.l. : J Colloid Interface Sci., 2016. 1;461:239-48.
34. **Gentile P, Carmagnola I, Nardo T, Chiono V.** *Layer-by-layer assembly for biomedical applications in the last decade.* 2015. 26(42):422001.
35. **Catherine Picart, Frank Caruso, Jean-Claude Voegel.** *Layer by layer films for biomedical applications.* Germany : Wiley-VCH Verlag GmbH & Co, 2015. 69
36. **Haile, M, y otros.** *A wash-durable polyelectrolyte complex that extinguishes flames on polyester-cotton fabric.* 2016. RSC Adv. 6, 40, 33998-34004.
37. **Holder, KM, y otros.** *Carbon nanotube multilayer nanocoatings prevent flame spread on flexible polyurethane foam.* s.l. : Macromol. Mater. Eng., 2016. 301 (6), 665-673.
38. **Pérez, D.** *Diseño, construcción y control de una plataforma de experimentación para la automatización de ensayos con muestras de films de polietileno.* TFG UPCT, CETEC, 2016.