



industriales
etsii

Escuela Técnica
Superior
de Ingeniería
Industrial

UNIVERSIDAD POLITÉCNICA DE CARTAGENA

Escuela Técnica Superior de Ingeniería
Industrial

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

TRABAJO FIN DE GRADO

GRADO EN INGENIERÍA QUÍMICA INDUSTRIAL

Autor: Diego Reverte Cañadas
Director: Ramón Pamies Porras
Codirector: Carmen Fernández Ayuso

Cartagena, 7 de julio de 2017



Universidad
Politécnica
de Cartagena

AGRADECIMIENTOS

Me gustaría terminar esta gran etapa de mi vida dando las gracias a todas esas personas que me han ayudado a hacer esto posible.

En primer lugar, gracias a mis tutores Ramón Pamies y Carmen Fernández por toda la ayuda prestada para la realización de este proyecto. Además, agradecer al personal del CETEC, Fuensanta, Jose María, Virginia, Blasi, Pedro, Alejandro el haberme brindado las herramientas para la realización de la investigación.

Muchas gracias a mis compañeros de prácticas, Jesús Merlos, Tere Pemartín y a mi primo Antonio Fernández por haber compartido con vosotros cada día de la realización de este trabajo. Agradecer también a mis compañeros de universidad, en especial a “Los Colorantes”, todos los momentos divertidos vividos en clase y sobretodo fuera de las aulas.

Por último, no me gustaría despedirme sin darles las gracias a mis padres, simplemente por tener que soportarme día tras día y hacerlo con el mayor de los amores, os quiero mucho.

¡Muchas gracias a todos!

Índice

1	INTRODUCCIÓN	5
1.1	LA INDUSTRIA DEL PLÁSTICO EN EL ENVASADO	5
1.2	TECNOLOGÍAS PARA APLICAR PROPIEDADES BARRERA	6
1.3	TECNOLOGÍA CAPA A CAPA	9
1.3.1	DESARROLLO DE LA TECNOLOGÍA	10
1.3.2	FORMAS DE EMPLEO	12
1.3.3	APLICACIONES	14
2	OBJETIVOS	15
3	MATERIALES Y MÉTODOS	16
3.1	MATERIALES UTILIZADOS EN LA EXPERIMENTACIÓN	16
3.1.1	FILM DE LDPE/LLDPE SOMETIDO A TRATAMIENTO CORONA	16
3.1.2	POLIACRILAMIDA	16
3.1.3	CLOISITA	17
3.2	MÉTODOS	19
3.2.1	PREPARACIÓN DE LOS FILMS MEDIANTE TECNOLOGÍA “CAPA A CAPA”	19
3.2.2	ESTUDIO DE LA PERMEABILIDAD AL OXÍGENO	21
3.2.3	DETERMINACIÓN DEL ESPESOR	24
3.2.4	MICROSCOPIA ÓPTICA	24
3.2.5	DETERMINACIÓN DE LA TRANSPARENCIA Y LA TURBIDEZ	25
3.2.6	CARACTERIZACIÓN MEDIANTE FT-IR	27
3.2.7	DETERMINACIÓN DE LA TEMPERATURA DE FUSIÓN	27
3.2.8	ANÁLISIS TERMOGRAVIMÉTRICO	30
4	RESULTADOS	34
4.1	CARACTERIZACIÓN DEL POLETILENO DE PARTIDA	34
4.1.1	DETERMINACIÓN DEL ESPESOR DEL FILM	34
4.1.2	ANÁLISIS ÓPTICO	34
4.1.3	ANÁLISIS TÉRMICO	36
4.1.4	PROPIEDADES BARRERA	38

4.2	EVALUACIÓN DEL EFECTO DE LA CONCENTRACIÓN DE MMT	38
4.2.1	DETERMINACION DEL ESPESOR DE LAS CAPAS	38
4.2.2	ANÁLISIS ÓPTICO	39
4.2.3	ESPECTROSCOPÍA FTIR	41
4.2.4	PROPIEDADES BARRERA	44
4.3	INFLUENCIA DEL pH	45
4.3.1	DETERMINACION DEL ESPESOR DE LAS CAPAS	47
4.3.2	ANÁLISIS ÓPTICO	48
4.3.3	ESPECTROSCOPÍA FT-IR	48
4.3.4	PROPIEDADES BARRERA	53
4.4	INFLUENCIA DEL NÚMERO DE CAPAS	54
4.4.1	DETERMINACION DEL ESPESOR DE LAS CAPAS	54
4.4.2	MICROSCOPÍA ÓPTICA	55
4.4.3	ANÁLISIS ÓPTICO	57
4.4.4	TEMPERATURA DE FUSIÓN	58
4.4.5	ANÁLISIS TERMOGRAVIMÉTRICO	59
4.4.6	ESPECTROSCOPÍA FTIR	61
4.4.7	PROPIEDADES BARRERA	63
5	CONCLUSIONES Y FUTURAS LINEAS DE ACTUACIÓN	65
6	BIBLIOGRAFÍA	66
	ÍNDICE DE TABLAS	72
	ÍNDICE DE FIGURAS	73

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].

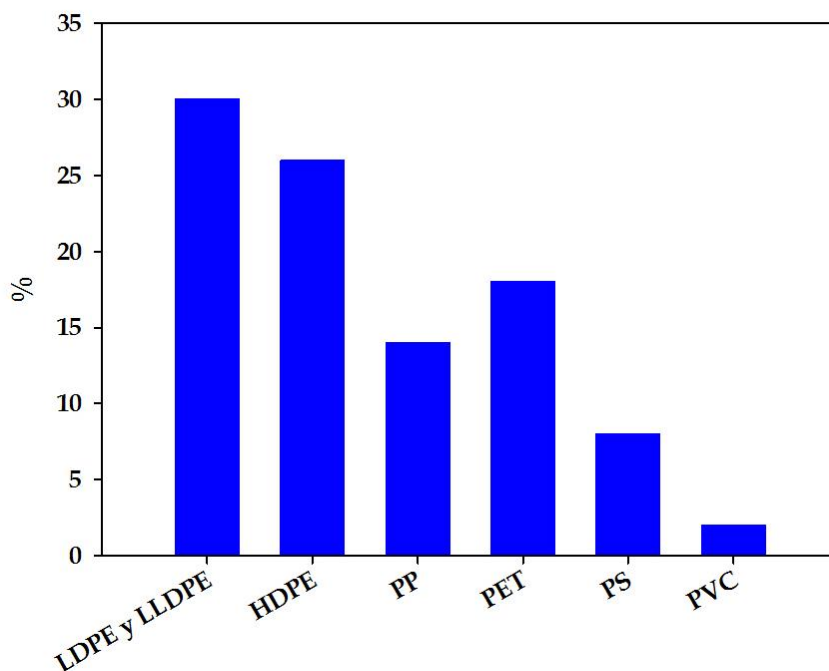


Figura 1.1: Principales plásticos en la industria del envasado y el embalaje

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.

El polietileno (PE), cuyo monómero es el etileno ($\text{CH}_2=\text{CH}_2$), con fórmula química $(-\text{CH}_2-\text{CH}_2)_n$, 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 O₂, CO₂, 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 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 poliolefinicos, 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 Figura 1.2 muestra las diferentes morfologías de los nanocomposites [11].

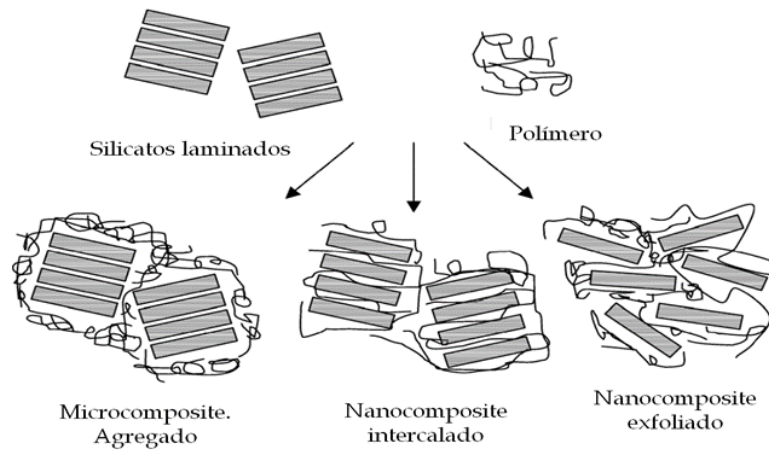


Figura 1.2: Posibles morfologías de nanocomposites

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].

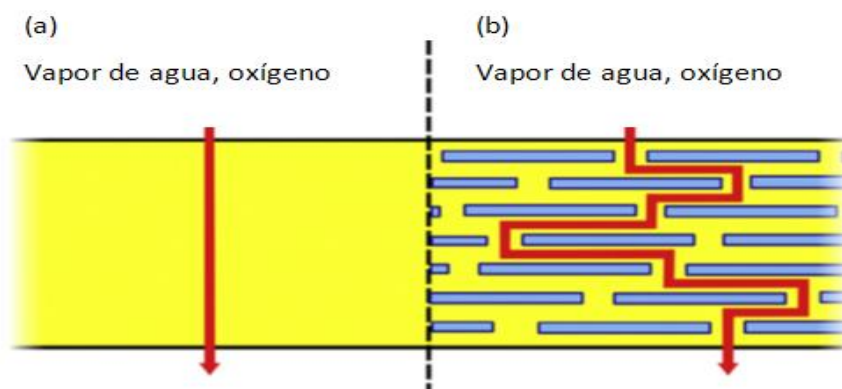


Figura 1.3: (a) Difusión de moléculas de gas siguiendo un camino perpendicular a la superficie del film compuesto por un solo polímero. (b) Difusión de moléculas de gas siguiendo un "camino tortuoso" creado por la incorporación de nanoarcillas.

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

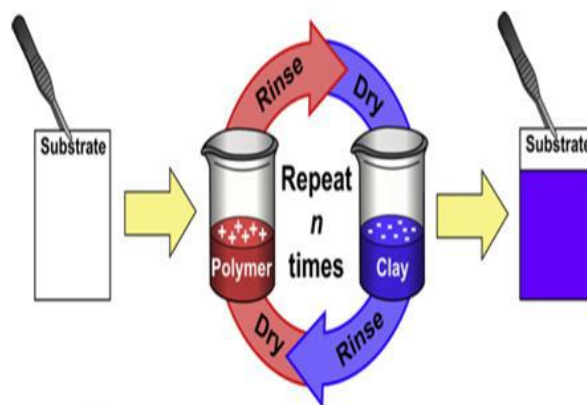


Figura 1.4: Esquema de la tecnología "capa a capa"

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.

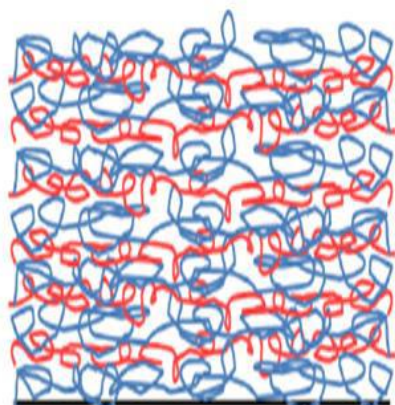


Figura 1.5: Simulación de la estructura formada por LbL

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). Esta última propiedad es muy importante para posibles procesos a los que se pueda ver sometido el film con posterioridad, como pegado, engomado y recubrimiento. En todos ellos necesita extenderse un adhesivo en la superficie para formar el mayor área de contacto y maximizar la fuerza de adhesión [18].

1.3.1 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.

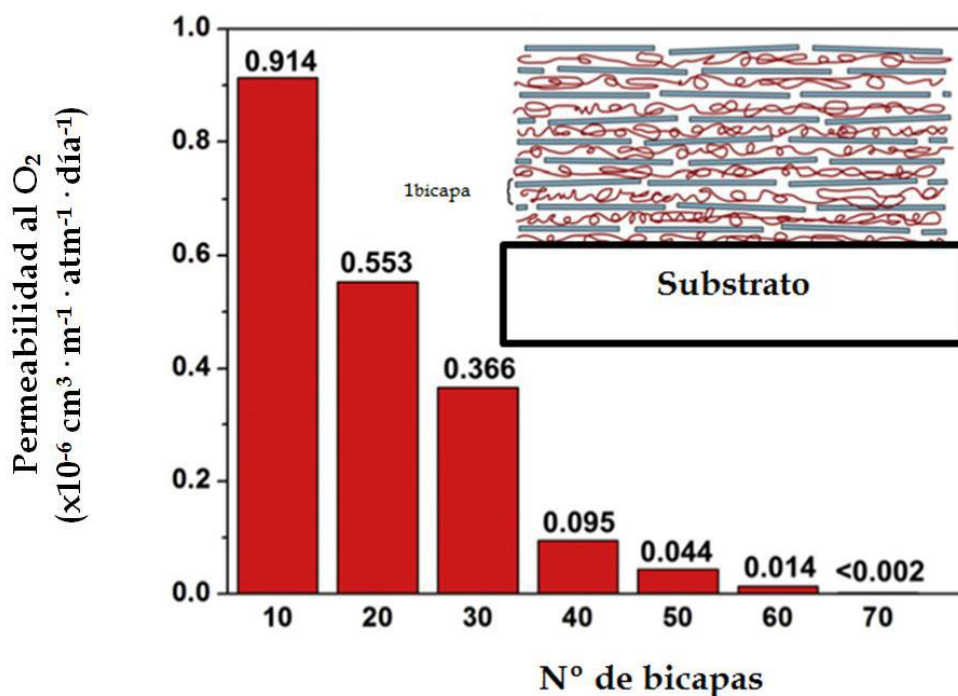


Figura 1.6: Permeabilidad en función del número de bicapas MMT/PEI

Posteriormente Grunlan et al. [23] emplearon un sistema formado por tres componentes, Montmorillonita, poliacrilamida y polietilenimina usando como substrato polietilentereftalato. Para este estudio se realizó el mismo procedimiento anterior, sin embargo, en esta ocasión se utilizaron capas cuádruples formadas por Montmorillonita/polietilenimina/poliacrilamida/polietilenimina. Se obtuvieron valores de permeabilidad muy bajos ($< 5 \cdot 10^{-22}$ cm³ (STP) cm/cm² · s · 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 $9,85 \cdot 10^{-22}$ cm³ (STP) cm/cm² · s · 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]

1.3.2 FORMAS DE EMPLEO

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.

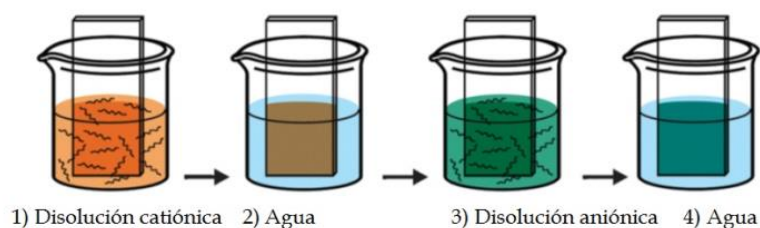


Figura 1.7: Ensamblaje "capa a capa" por inmersión

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 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.

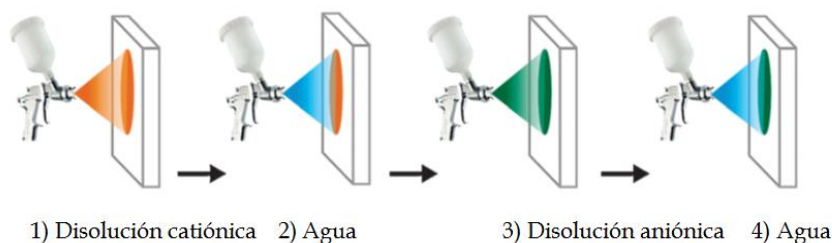


Figura 1.8: Ensamblaje "capa a capa" por spray

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 son menos resistentes y por tanto sus aplicaciones son limitadas. 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].

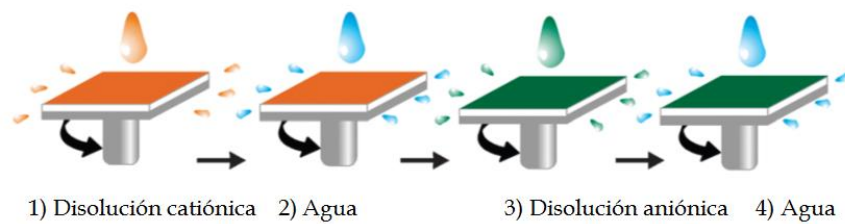


Figura 1.9: Ensamblaje "capa a capa" por spray-dirigido

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]

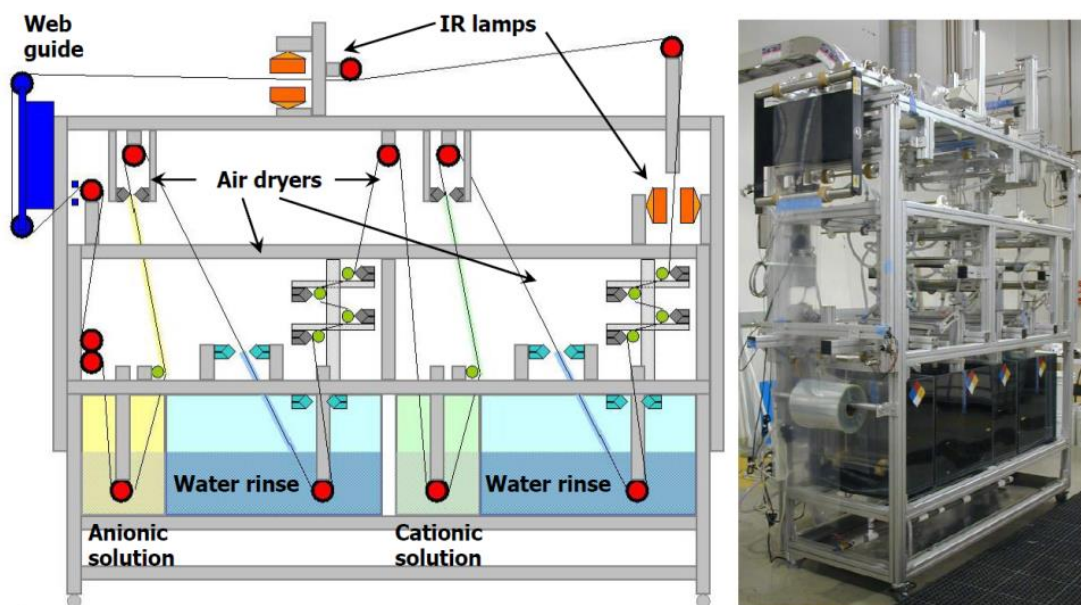


Figura 1.10: Planta piloto para el desarrollo continuo de la tecnología "capa a capa"

1.3.3 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 sustrato, 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 exponga 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]

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 nanocomposites 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 la concentración de la disolución y el pH de la misma.

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

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 3.1: Propiedades del film de LDPE/LLDPE corona

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

3.1.2 POLIACRILAMIDA

La poliacrilamida es un polímero catiónico de alta densidad de carga y con un peso molecular muy alto. Se presenta en forma de solido 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.

Tabla 3.2: Propiedades del Actipol C-490K

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

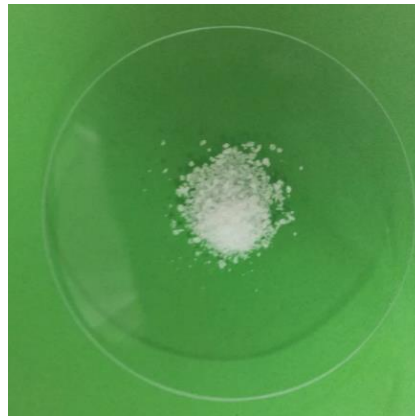


Figura 3.1: Poliacrilamida

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.

Tabla 3.3: Propiedades de la Cloisita Na+

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



Figura 3.2: Cloisita Na+

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.

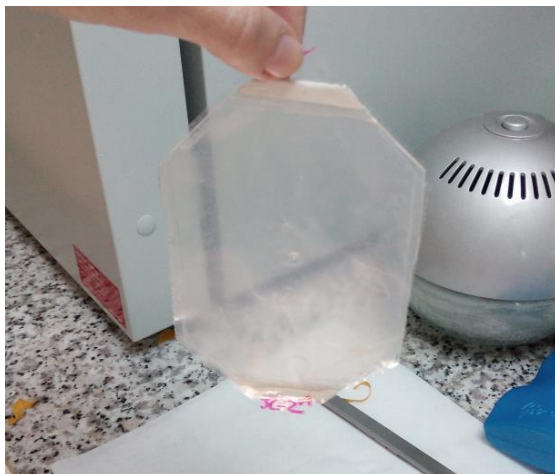


Figura 3.3: Probetas colocadas en el portamuestras

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

La disolución de poliacrilamida se ha realizado para todos los ensayos en agua destilada con una concentración de 0,25 % en masa. El pH de esta disolución es de 3. Para su preparación se mantenía en agitación durante 24 horas.



Figura 3.4: 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 3.5: Disolución de cloisita en agitación

El equipo 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.

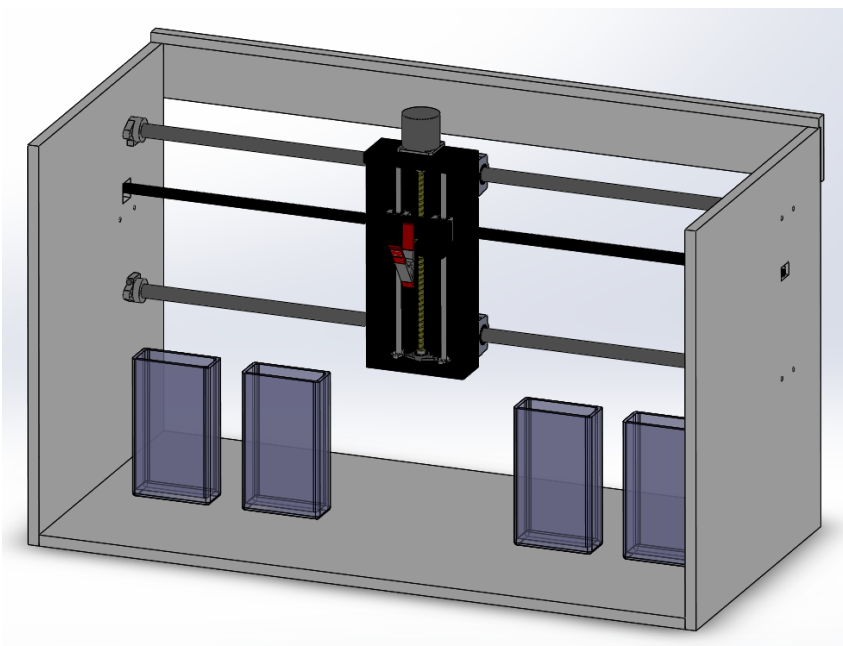


Figura 3.6: Coater

Como se puede ver en la Figura 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 sacado programada a 80 °C para todas los ensayos realizados.

El proceso de recubrimiento está dividido en 6 etapas, la secuencia de éstas se recogen en la Tabla 3.4.

Tabla 3.4: Secuencia del recubrimiento "capa a capa"

Etapas	Proceso	Tiempo de aplicación (primera capa)
1	Inmersión disolución PAA	1 min (5 min)
2	Enjuague PAA	30 seg
3	Secado	3 min 30 seg
4	Inmersión disolución MMT	1 min (5 min)
5	Enjuague MMT	30 seg
6	Secado	3 min 30 seg

Esta secuencia corresponde con una bicapa de recubrimiento, se puede repetir cíclicamente para obtener mayores números de bicapas.

El diseño y fabricación de este equipo ha sido realizado por David Pérez, como parte de su trabajo de fin de grado [38].

3.2.2 ESTUDIO DE LA PERMEABILIDAD AL OXÍGENO

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 coulombimétrico que genera una corriente eléctrica proporcional a la cantidad de oxígeno transmitido.

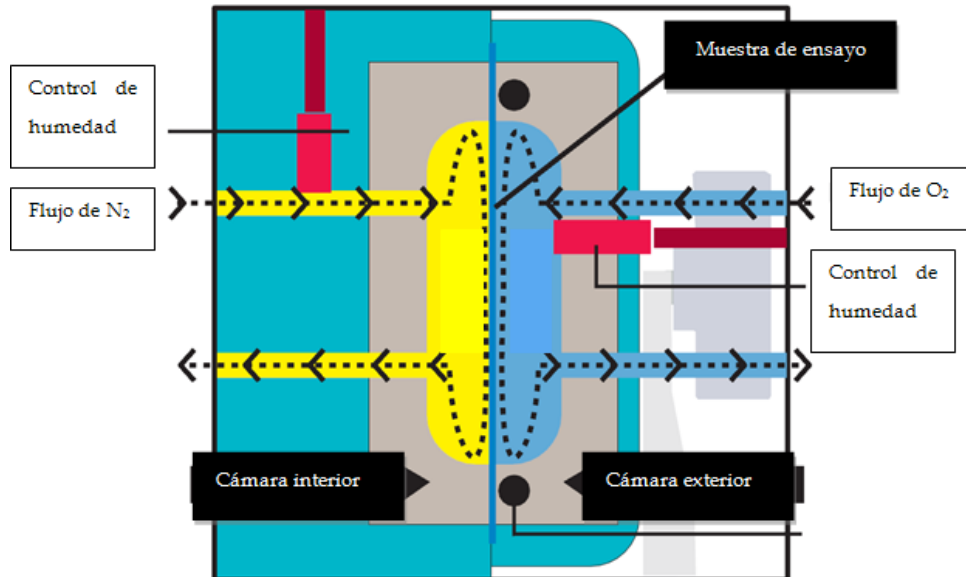


Figura 3.7: Esquema de una celda del permeabilímetro

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”.

El equipo proporciona directamente la velocidad de transmisión al oxígeno en $\text{cm}^3/\text{m}^2 \cdot \text{día}$, mediante la siguiente formula:

$$O_2GTR = \frac{K(U - U_0)}{A} \cdot \frac{P_A}{P_0} \quad \text{ec. (3.1)}$$

Dónde:

O_2GTR = 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

Además proporciona la permeación del film 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:

$$Pr = O_2GTR \cdot d \quad \text{ec. (3.2)}$$

Siendo:

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

d = espesor de la muestra, μm

Para la determinación de la permeabilidad y la permeación al oxígeno de las muestras se ha empleado un permeabilímetro MOCON OX-TRAN-MH modelo 2/21, Figura 3.8. (39-41)



Figura 3.8: Permeabilímetro

3.2.3 DETERMINACIÓN DEL ESPESOR

Para la determinación de los espesores de los films se ha empleado un micrómetro Mitutoyo 227-221, Figura 3.9



Figura 3.9: Micrómetro

3.2.4 MICROSCOPIA ÓPTICA

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.



Figura 3.10: Microscopio óptico

3.2.5 DETERMINACIÓN DE LA TRANSPARENCIA Y LA TURBIDEZ

El porcentaje de la luz transmitida y de turbidez se determinó con un espectrofotómetro UV/Vis con esfera integradora. Se analizaron estas propiedades para el rango de luz visible del espectro electromagnético, Figura 3.11, que se comprende entre los 380 y 780 nm.



Figura 3.11: Espectro visible

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, Tabla 3.5.

Tabla 3.5: Lecturas recogidas por el espectrofotómetro

Lectura	Cantidad representada
T ₁	Luz incidente
T ₂	Luz total transmitida por la muestra
T ₃	Luz dispersada por el instrumento
T ₄	Luz dispersada por el instrumento y por la muestra

A partir de estos valores el equipo calcula y proporciona directamente los resultados de porcentaje de luz transmitida y de turbidez de la siguiente manera:

La transmitancia luminosa total es la relación entre la luz transmitida por la muestra y la luz incidente.

$$T_t = \frac{T_2}{T_1} \quad \text{ec. (3.3)}$$

Si, T_3 , la luz dispersada por el instrumento es cero, la transmitancia luminosa difusa T_d se calcula:

$$T_d = \frac{T_4}{T_1} \quad \text{ec. (3.4)}$$

Si T_3 es mayor que 0, debido a la luz difusa por el instrumento, la luz difusa total, T_4 , será mayor que la luz dispersada por la muestra y una cantidad proporcional a T_3 e igual a T_3 veces T_2/T_1 . La cantidad corregida de luz dispersada por la muestra será entonces la siguiente:

$$T_d = \frac{T_4 - T_3 \cdot (T_2 - T_1)}{T_1} \quad \text{ec. (3.5)}$$

El porcentaje de turbidez se calcula a partir de la relación de la transmitancia difusa, T_d , y de la transmitancia total, T_t . (42)

$$\text{turbidez, \%} = \left[\left(\frac{T_4}{T_2} \right) - \left(\frac{T_3}{T_1} \right) \right] \cdot 100 \quad \text{ec. (3.6)}$$

En la determinación de la transparencia y turbidez de las muestras se ha empleado un espectrofotómetro UV/Vis, Figura 3.12, 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 3.12: Espectrofotómetro UV/Vis

3.2.6 CARACTERIZACIÓN MEDIANTE FT-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 contituyentes. La absorción de radiación es indicativa del tipo de enlace y los grupos funcionales que lo componen.

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

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 3.13: Espectrofotómetro FT-IR

3.2.7 DETERMINACIÓN DE LA TEMPERATURA DE FUSIÓN

La temperatura de fusión de las muestras se ha determinado mediante calorimetría diferencial de barrido (DSC). 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 entalpia que se producen en la muestra.

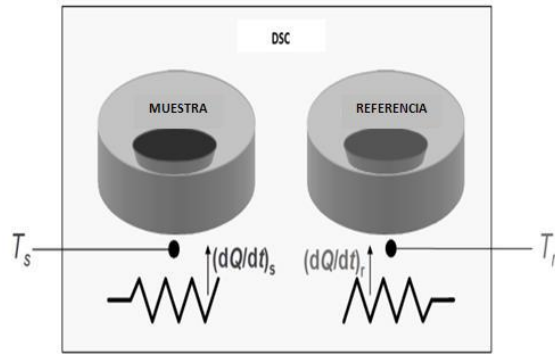


Figura 3.14: Microhornos en DSC

Estos ensayos se realizan en atmosfera de nitrógeno lo que permite estudiar procesos de oxidación y degradación térmica.

Las temperaturas de los dos crisoles, muestra y referencia, se miden con termopares independientes y el flujo de calor se controla de forma separada.

El equipo determina el calor transferido a la muestra ($Q = dQ/dt$)_s y al crisol de referencia ($Q = dQ/dt$)_r. La diferencia entre ambas es el flujo de calor $\Delta Q = Q_s - Q_r$ y queda registrado en función de la temperatura o del tiempo.

Las variaciones en el flujo de calor con la temperatura son debidas a cambios de fase en la muestra o a transformaciones físico-químicas.

Cuando se calienta la muestra y ésta comienza a fundirse, la temperatura quedará retardada con respecto a la referencia. Por tanto, será necesario un aporte extra de calor a la muestra para igualar las temperaturas. En los procesos endotérmicos, como la fusión, se verá reflejado en la gráfica con un pico en la dirección negativa del flujo de calor. Por el contrario, en los procesos exotérmicos el pico se producirá en la dirección opuesta debido a la generación externa de calor [43].

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 3.6.

Tabla 3.6: Programa de tiempos y temperaturas del DSC

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

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 3.15



Figura 3.15: Calorímetro diferencial de barrido (DSC)

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 3.7.

Tabla 3.7: Características del DSC

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

3.2.8 ANÁLISIS 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.

Las gráficas y resultados que se realizan, en función del número de etapas, son los siguientes:

Si la disminución de la masa se produce en una sola etapa, Figura 3.16, se determinan los puntos A, B y C, Tabla 3.8.

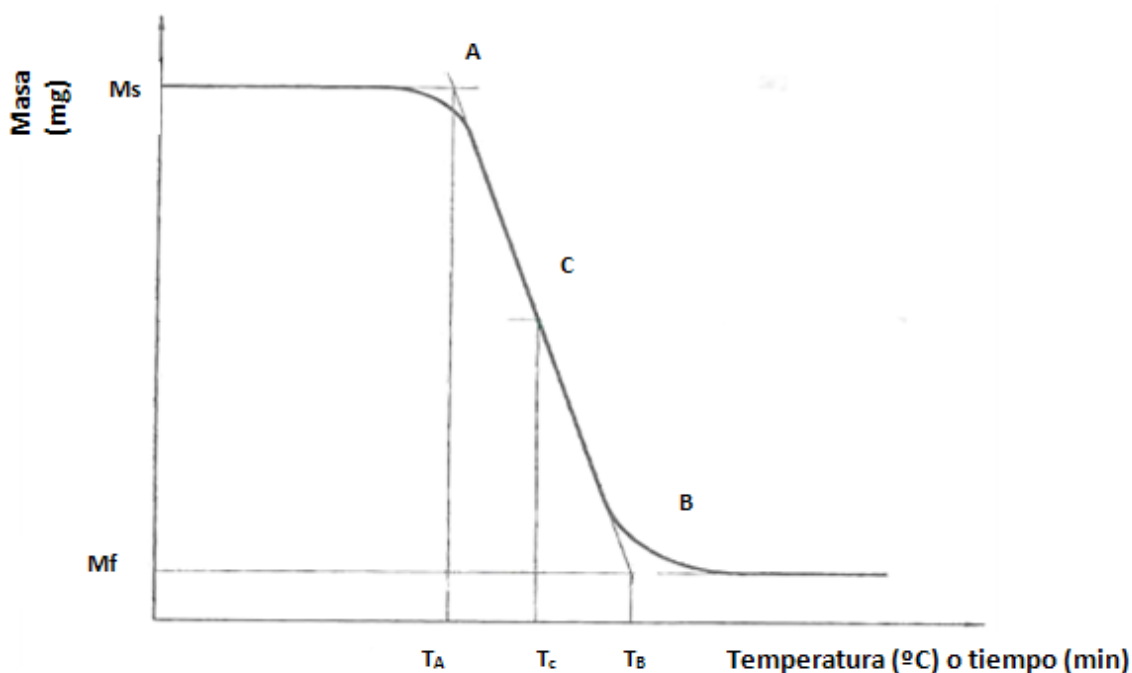


Figura 3.16: Curva TGA en una etapa

Tabla 3.8: Puntos representativos en una curva TGA

Punto	Descripción
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 Ay B

A partir de estos puntos se obtiene la masa correspondiente a cada uno de ellos. Para determinar la pérdida de masa porcentual se aplica la siguiente ecuación:

$$M_L = \frac{M_S - M_F}{M_S} \cdot 100 \quad \text{ec. (3.7)}$$

Siendo:

M_S = masa, en miligramos, antes del calentamiento

M_F = masa, en miligramos, a la temperatura final

Si la disminución de masa se produce en etapas múltiples, Figura 3.17, sin pérdida de generalidad podemos considerar dos, se determinan los puntos A₁, B₁, C₁, A₂, B₂, C₂ con sus correspondientes masas.

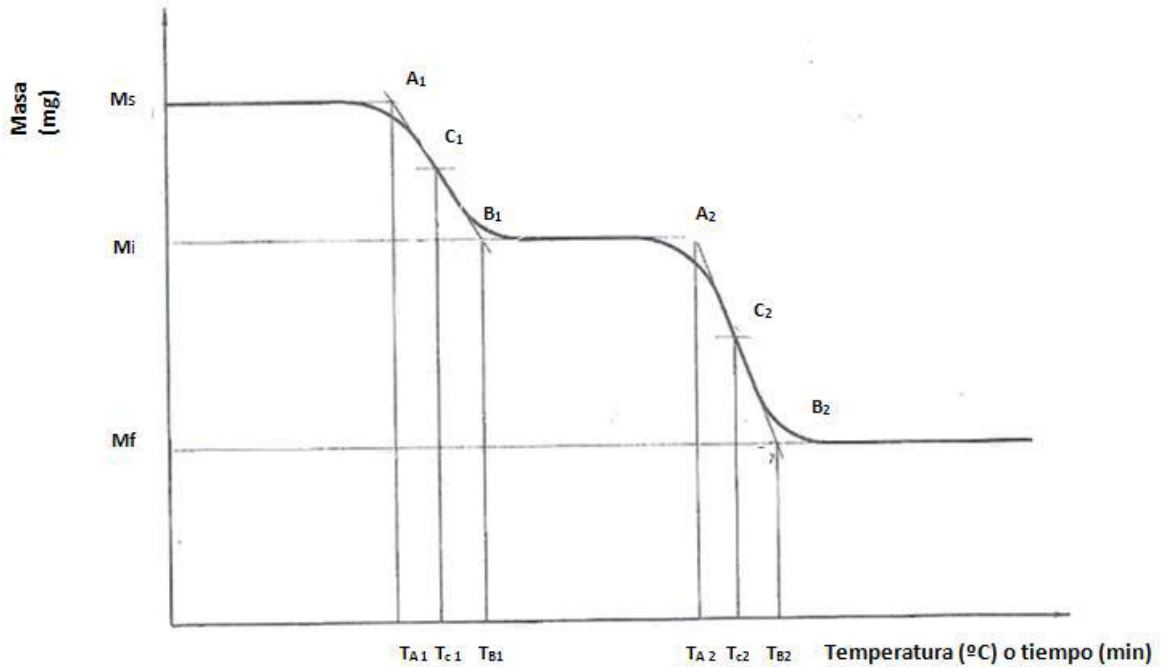


Figura 3.17: Curva TGA en múltiples etapas

La primera pérdida de masa porcentual, M_{L1} se calcula:

$$M_{L1} = \frac{M_S - M_i}{M_S} \cdot 100 \quad \text{ec. (3.8)}$$

Siendo:

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

M_S = masa, en miligramos, antes del calentamiento.

La siguiente pérdida de masa de masa, M_{L2} se calcula:

$$M_{L2} = \frac{M_i - M_F}{M_S} \cdot 100 \quad \text{ec. (3.9)}$$

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. [44]

Para realizar el análisis termogravimétrico de las muestras se ha utilizado un equipo *TGA/SDTA 851e* de *Mettler Toledo*, Figura 3.18.

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*.

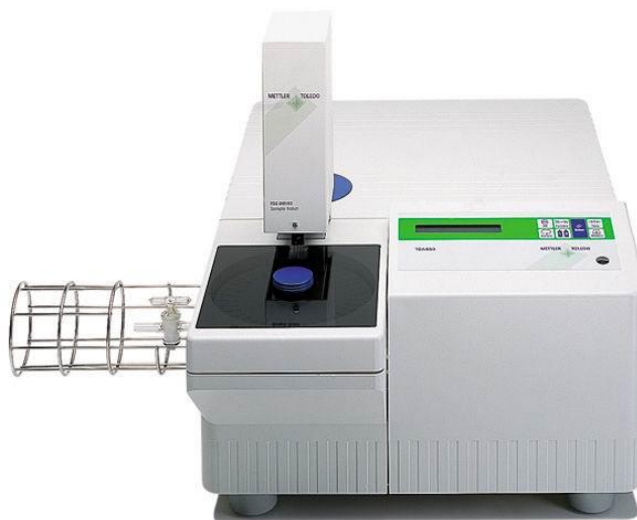


Figura 3.18: Analizador termogravimétrico (TGA)

4 RESULTADOS

Los resultados se pueden clasificar en cuatro secciones. En la primera se realiza una caracterización del polietileno corona puro. En la segunda se determina la concentración óptima de montmorillonita para realizar el recubrimiento de los films. La tercera consiste en un estudio sobre cómo afecta la modificación del pH de las disoluciones a las propiedades de la muestra. Por último se analizan y comparan las distintas propiedades del film realizando el recubrimiento con distinto número de capas.

4.1 CARACTERIZACIÓN DEL POLETILENO DE PARTIDA

4.1.1 DETERMINACIÓN DEL ESPESOR DEL FILM

El espesor del polietileno de partida se midió con un micrómetro para films en cada una de las muestras que posteriormente se emplearían para realizar el recubrimiento LbL. La medida se realizó cinco veces en distintas zonas de cada muestra. El espesor medio obtenido es de 49 micras con una desviación estándar de ± 1 micras.

4.1.2 ANÁLISIS ÓPTICO

El espectro infrarrojo del polietileno se muestra en la Figura 4.1. En ella se observan cuatro picos principales, los cuales son comparados con los característicos del polietileno. Los picos a 2920 y 2850 cm^{-1} corresponden a los estiramientos de los enlaces C-H del metileno -CH₂-. Los picos a 1464 y 719 cm^{-1} están debidos a las vibraciones del metileno. Estos últimos se encuentran partidos, a causa de la cristalinidad del polietileno, por lo que observamos picos adicionales en 1473 y 731 cm^{-1} . [45-47]

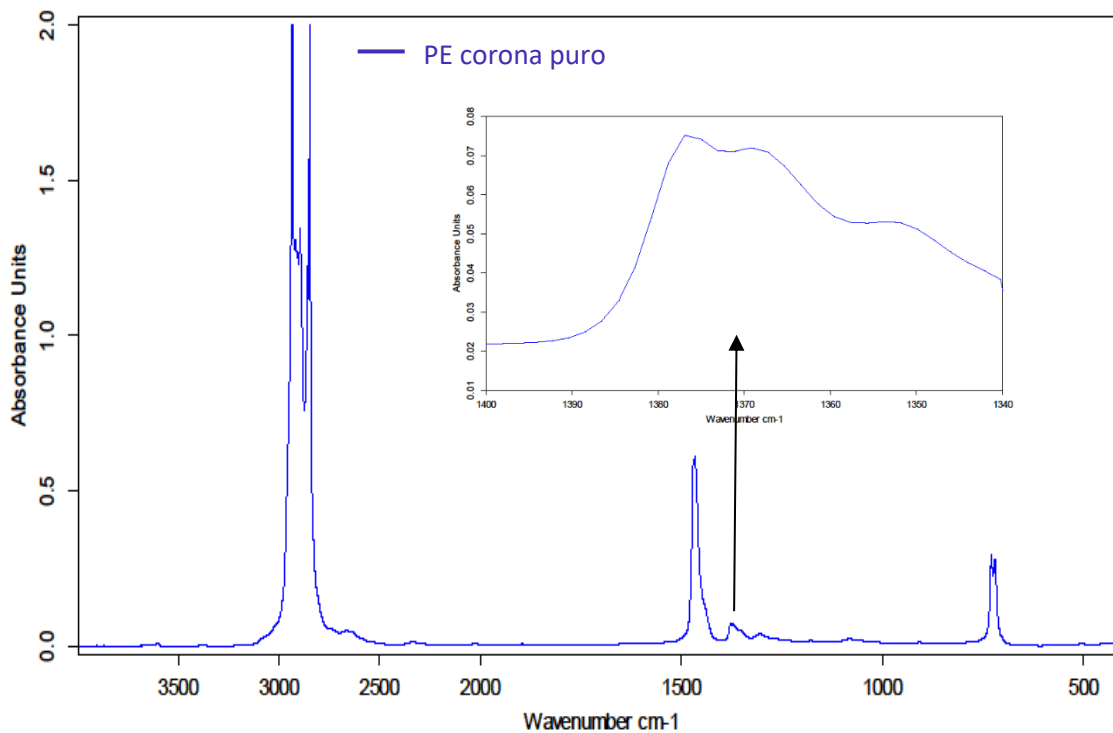


Figura 4.1: Espectro polietileno corona puro

Se observan además tres picos secundarios en la zona del espectro comprendida entre 1300 y 1400 cm^{-1} .

La banda 1 se encuentra a 1377 cm^{-1} y se debe a la deformación simétrica del metilo ($-\text{CH}_3$).

La banda 2 se localiza en los 1366 cm^{-1} y está causada por los movimientos del enlace C-H del $-\text{CH}_3$.

La banda 3 se encuentra a 1351 cm^{-1} y también se debe a los movimientos del enlace C-H del $-\text{CH}_3$.

Según la intensidad de estas tres bandas se puede diferenciar entre los principales tipos de polietileno: HDPE, LDPE y LLDPE. Esto se debe a que estas bandas se corresponden a los grupos $-\text{CH}_2-$ y $-\text{CH}_3-$ y la mayor diferencia entre los distintos tipos de polietileno es el número y tipo de ramificaciones. [48]

La banda 3 es constante para los tres tipos de polietileno. Si la intensidad de la banda 1 es mayor que la de la banda 2, el polímero será LDPE, si por el contrario, la banda 2 es mayor que la banda 1, se tratará de LLDPE. Si la banda 1 no está presente, el polietileno será HDPE. En nuestra muestra se observa una mayor intensidad en la banda

1 que en la banda 2. Por lo que podemos determinar que se trata de LDPE. Sin embargo la banda 2 presenta una intensidad mayor a la que se le atribuye al LDPE en la bibliografía. Esto se debe a que nuestra muestra también contiene LLDPE en una menor cantidad, como ya se determinó mediante el análisis térmico con el DSC.

Por otro lado, se ha determinado el porcentaje de luz transmitida y de turbidez en el film mediante espectroscopia UV-Vis. El rango espectral analizado ha sido el visible, el cual está comprendido entre los 380 y 780 nm.

Los resultados indican un porcentaje de luz transmitida del 92,2 % con una dispersión de $\pm 0,1\%$. Por otro lado la turbidez obtenida es de 5,7 % siendo la dispersión $\pm 0,1$.

4.1.3 ANALISIS TÉRMICO

Realizando un análisis termogravimétrico al film puro se determina que la descomposición de la muestra se realiza en una sola etapa. El resultado medio de los ensayos muestra que la descomposición tiene lugar entre 458 y 491 °C, en la cual se produce una pérdida de masa del 99,85 % del total de la muestra. El residuo restante, 0,18 % corresponde a los aditivos inorgánicos que se añadieron al polímero durante su fabricación para mejorar sus propiedades.

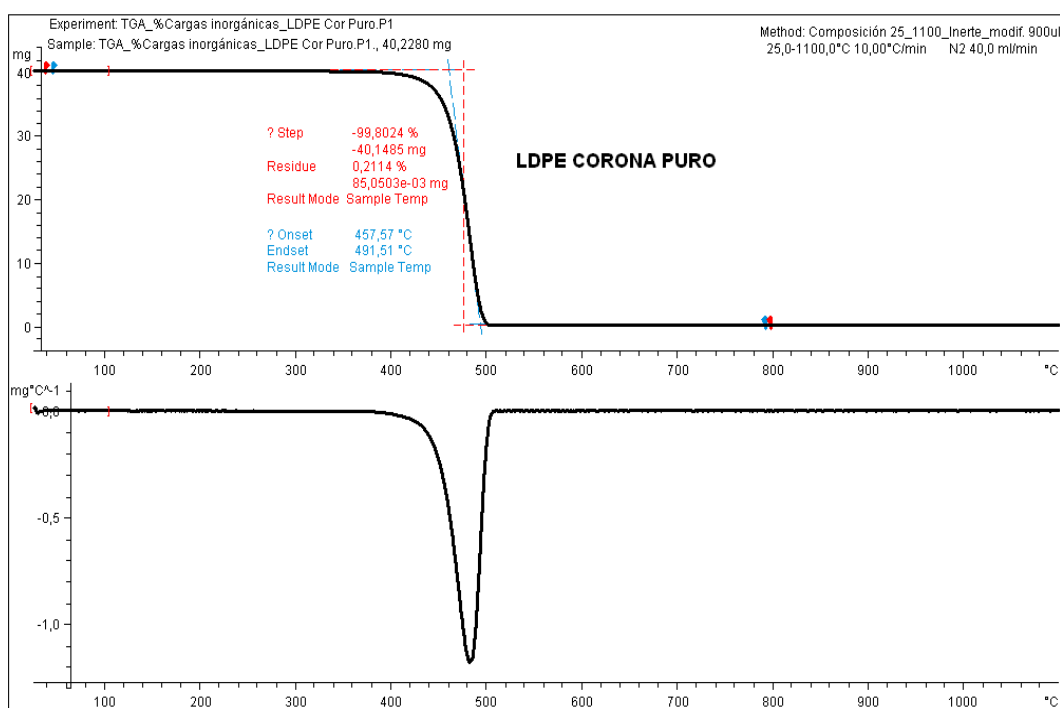


Figura 4.2: Análisis termogravimétrico del polietileno corona puro

Mediante la técnica analítica de DSC se ha obtenido la temperatura de fusión del polietileno de partida. Debido a que nuestro film estaba 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 y la otra alrededor de 124 °C.

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 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 [49].

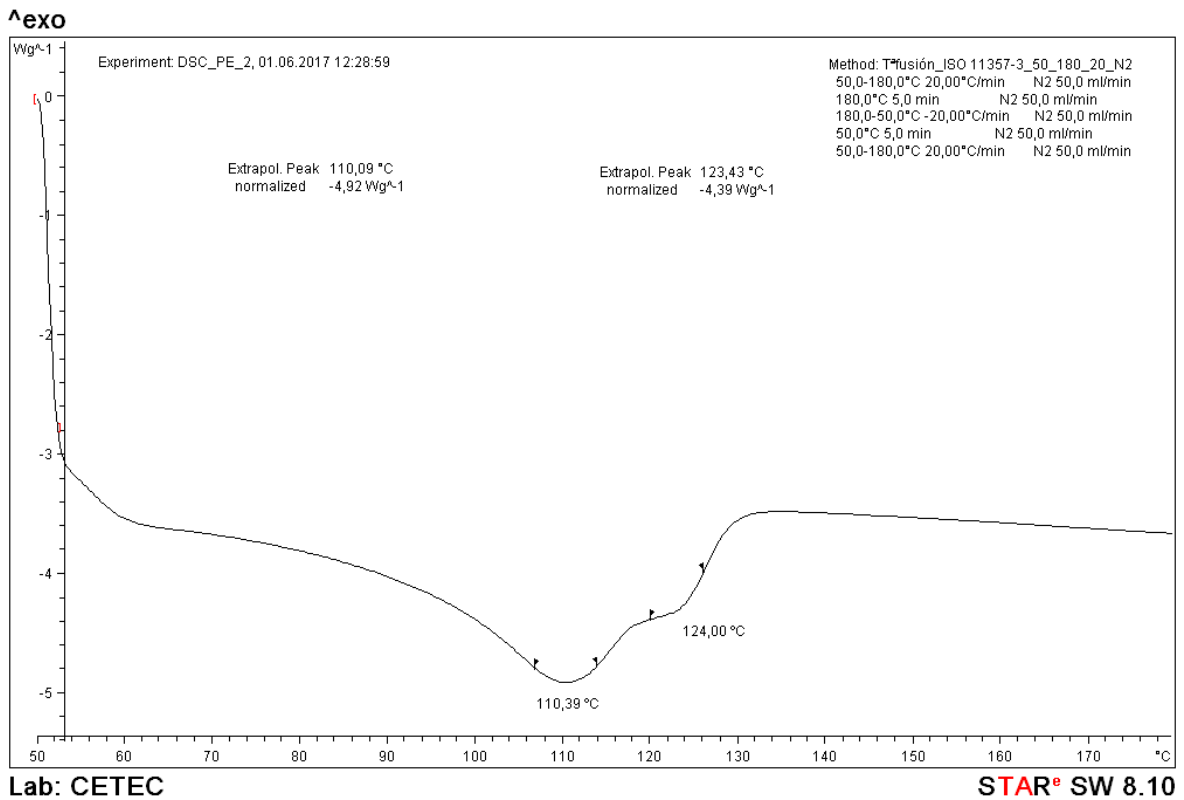


Figura 4.3: Calorimetría diferencial de barrido del polietileno corona puro

4.1.4 PROPIEDADES BARRERA

La permeabilidad al oxígeno del film se ha calculado de forma teórica obteniendo un resultado de $4443,98 \text{ cm}^3/\text{m}^2 \cdot \text{día}$. Para este cálculo se ha utilizado el *Barrier Calculator* de *Norner AS* [50]. Este valor es considerablemente elevado, ya que el polietileno no es un buen material barrera. Debido a esto, el permeabilímetro utilizado (MOCOM OX-TRANMH 2/21) no pudo emplearse para medir este tipo de muestras ya que se alcanzaba el máximo mesurable del equipo, $3000 \text{ cm}^3/\text{m}^2 \cdot \text{día}$.

4.2 EVALUACIÓN DEL EFECTO DE LA CONCENTRACIÓN DE MMT

En primer lugar 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. Además se comparan los espectros FTIR de transmisión de las muestras con los de la MMT y el PE puro. Para este ensayo se prepararon muestras con un recubrimiento de 5 bicapas.

4.2.1 DETERMINACION DEL ESPESOR DE LAS CAPAS

La medida del espesor se ha efectuado dos veces en cada una de las probetas preparadas. La primera, al film de partida sin tratar y la segunda medición una vez realizado el recubrimiento capa a capa. Con esto se pretende determinar el aumento de espesor que se produce al recubrir el film con las bicapas de nanocomposites.

Los resultados se muestran en la Tabla 4.1 y en la Figura 4.4.

Tabla 4.1: Aumento de espesor para diferentes concentraciones de MMT

% MMT	Espesor inicial (μm)	Espesor final (μm)	Δ Espesor (μm)	E/bicapa (μm)
0,2	49 ± 1	50 ± 1	1 ± 2	$0,2 \pm 0,4$
1	49 ± 1	50 ± 1	1 ± 2	$0,2 \pm 0,4$
2	47 ± 1	50 ± 1	3 ± 2	$0,6 \pm 0,4$

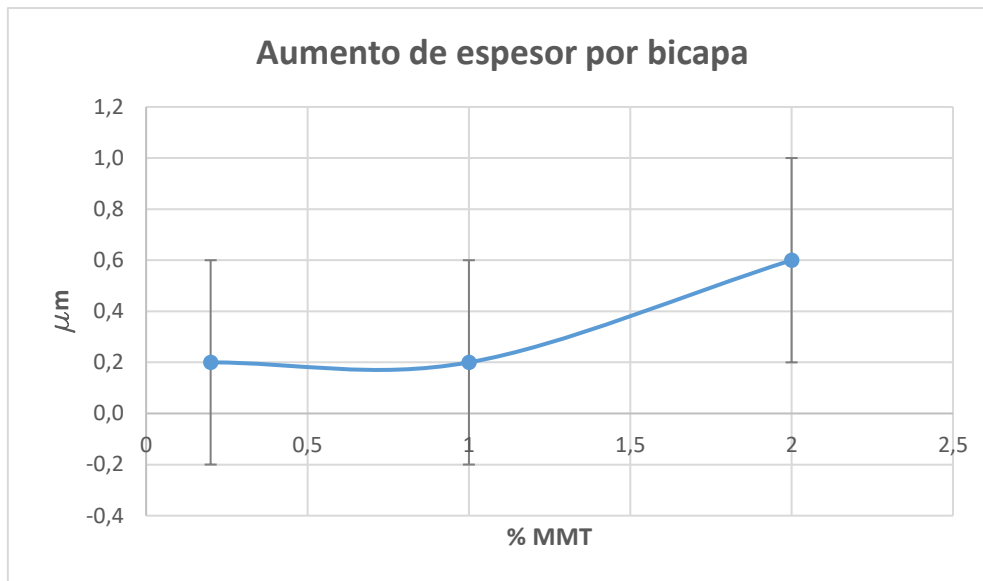


Figura 4.4: Aumento de espesor por bicapa con la concentración de MMT

En relación a los resultados obtenidos no se aprecia una diferencia significativa de espesor al utilizar diferentes concentraciones de nanoarcilla. El aumento de espesor medio por bicapa es de $0,2 \pm 0,8 \mu\text{m}$.

4.2.2 ANALISIS ÓPTICO

Para observar cómo afecta la concentración de MMT al grado de transparencia y de turbidez de las muestras, se realizaron ensayos mediante espectrofotometría UV-Vis en el rango de la radiación visible.

Los resultados se muestran en la Tabla 4.2 y en la Figura 4.5.

Tabla 4.2: Propiedades ópticas para diferentes concentraciones de MMT

% MMT	Luz transmitida (%)	Turbidez (%)
0	92,2 \pm 0,1	5,7 \pm 0,1
0,2	92,6 \pm 0,2	11 \pm 2
1	92,7 \pm 0,6	13 \pm 5
2	92,7 \pm 0,4	15 \pm 6

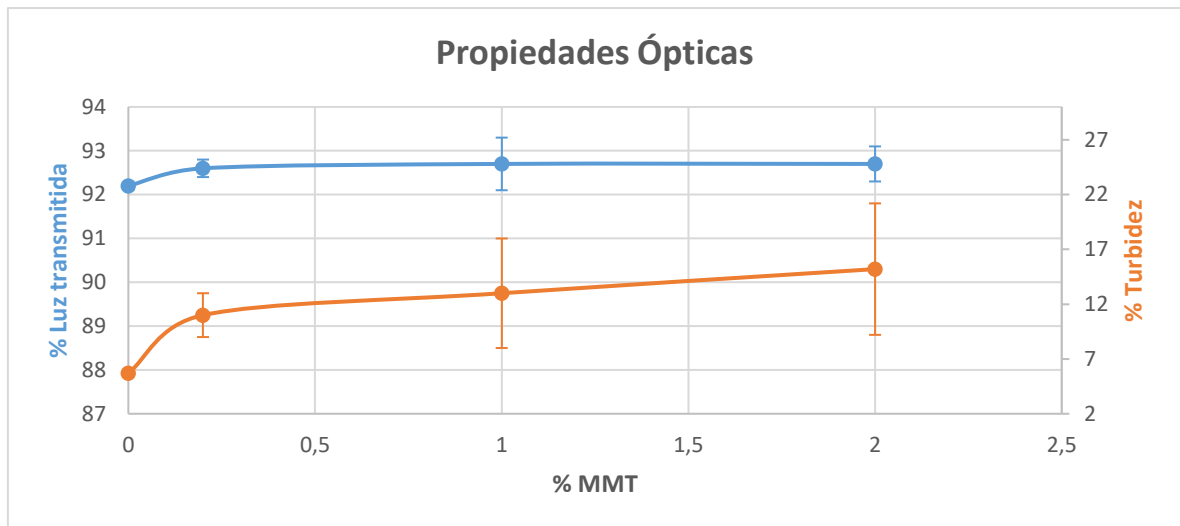


Figura 4.5: Propiedades ópticas frente a la concentración de MMT

Los resultados muestran un aumento progresivo de la turbidez conforme incrementamos la concentración de MMT, mientras que el porcentaje de luz transmitida se mantiene constante. Sin embargo, en el film sin tratar, la luz transmitida es ligeramente inferior que en los que si se les ha realizado el recubrimiento.

La turbidez es la dispersión interna de la luz y se debe a irregularidades internas y superficiales. Ésta dificulta el hecho de ver un objeto a través del film debido a la interferencia de la luz dispersada aleatoriamente que llega al observador además de la que viene directamente del objeto. [51]

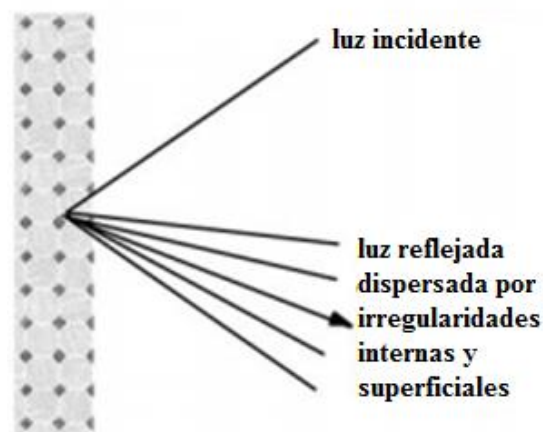


Figura 4.6: Concepto de turbidez

En las probetas realizadas, conforme se aumenta la concentración de MMT, la superficie se vuelve más heterogénea lo que provoca un aumento de la turbidez. Además se produce un aumento de la dispersión de los resultados, debido a que a mayores

concentraciones de MMT se forman pequeños agregados de nanoarcilla en algunas zonas del film provocado medidas irregulares.

Los valores de turbidez obtenidos no dificultan ver claramente a través del film debido al pequeño tamaño de las nanopartículas, estas pueden ser de hasta 20 veces menor que la longitud de onda de la luz visible, por lo que si estas están bien distribuidas, el material mostrará una excelente transparencia [52].



Figura 4.7: Dispersión de luz en nanopartículas y en partículas

4.2.3 ESPECTROSCOPIA FTIR

Este análisis se realizó para comprobar la mayor o menor presencia de MMT en el film después de realizar el recubrimiento capa a capa, dependiendo del porcentaje de esta nanoarcilla en la disolución. Se comenzó por obtener el espectro de la Cloisita, el cual se muestra en la Figura 4.8.

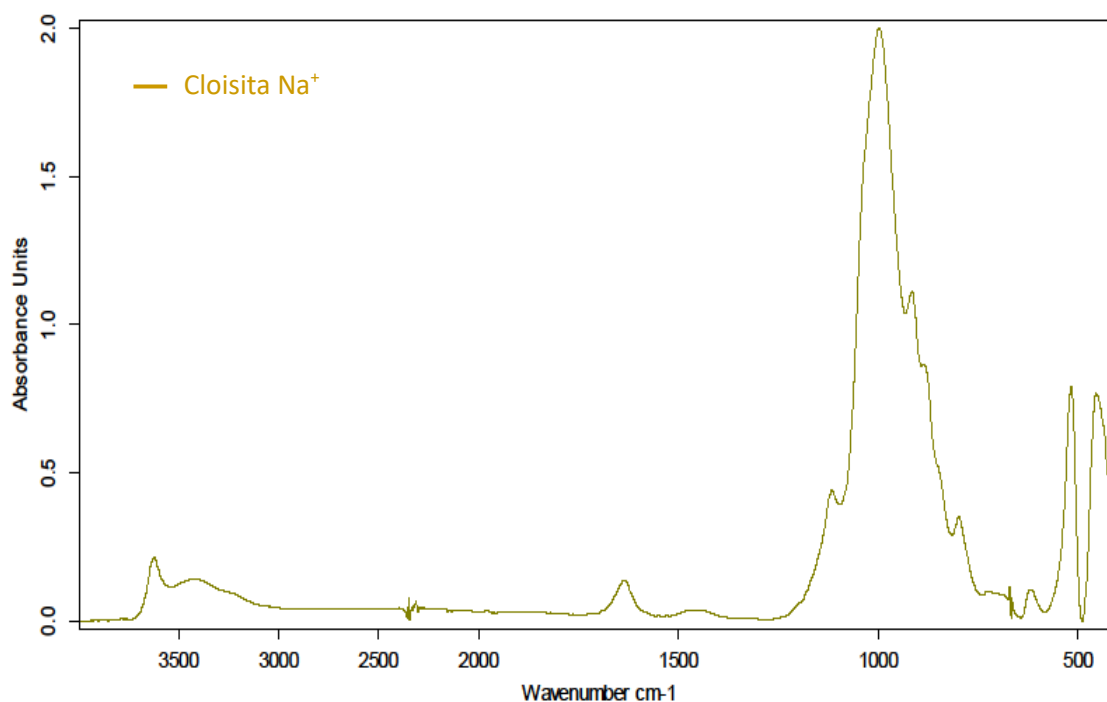


Figura 4.8: Espectro FTIR de la Cloisita Na⁺

Como se observa en la imagen, el pico de mayor intensidad se encuentra en 1010 cm^{-1} , el cual corresponde con el doblamiento de los enlaces Si-O de la capa tetraédrica. Además, aparecen dos picos de media intensidad a 455 y 521 cm^{-1} debidos al doblamiento de los enlaces Al-O de la capa octaédrica formada por grupos de alúmina. También se puede observar, aunque con una intensidad más débil un pico en 1600 cm^{-1} , debido al doblamiento de los enlaces O-H, y otro a 3650 cm^{-1} correspondiente con el estiramiento de los enlaces O-H [46,53].

A partir de este espectro FTIR se ha realizado una comparación con el film puro y con el film recubierto con distintas concentraciones de nanoarcilla. Se han superpuesto los espectros en los dos rangos donde aparecen los picos característicos de la MMT.

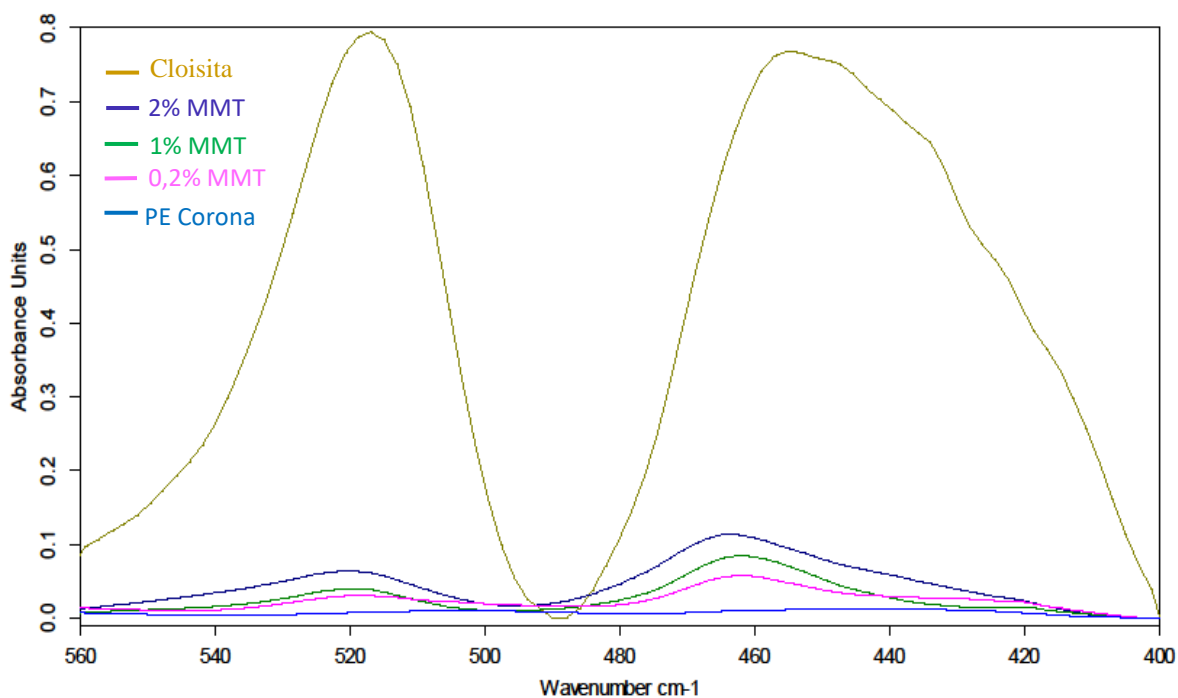


Figura 4.9: Espectro FTIR comparando la concentración de nanoarcilla entre 400 y 560 cm^{-1}

En la Figura 4.9 se presentan los espectros de las muestras entre 560 y 400 cm^{-1} , donde aparecen dos de los picos más importantes de la nanoarcilla. Como puede observarse, la intensidad de la señal aumenta conforme la concentración de la disolución es mayor, como era de esperar.

La Figura 4.10 muestra el mismo rango espectral que la anterior, sin embargo ésta se centra en las muestras de film para que las diferencias de intensidad se aprecien con un mayor grado de detalle.

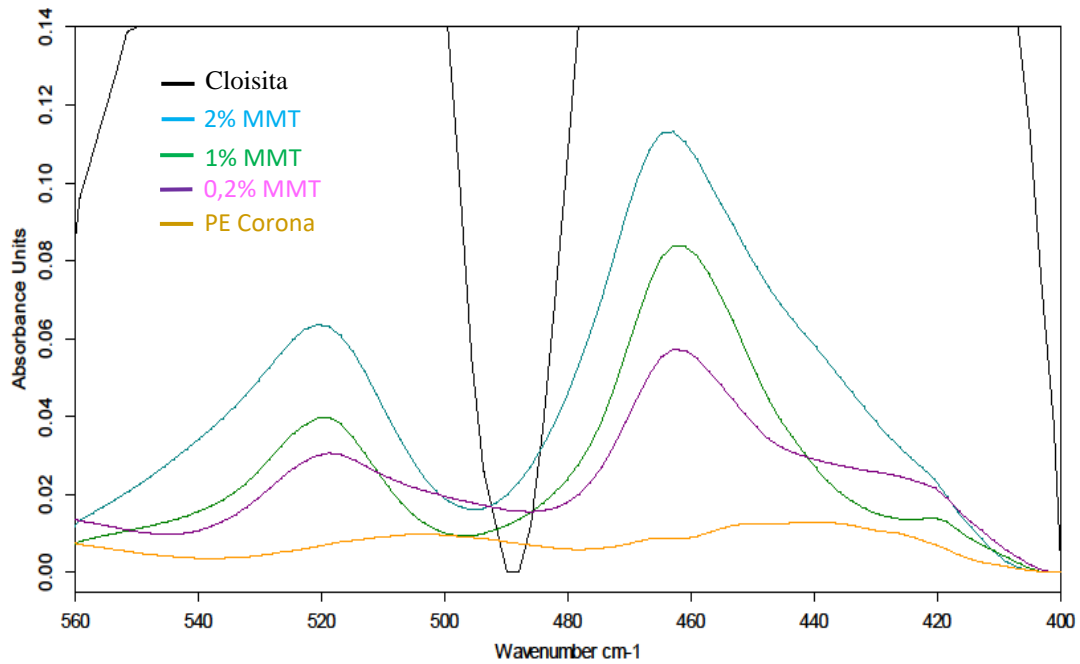


Figura 4.10: Espectro FTIR ampliado comparando la concentración de nanoarcilla entre 400 y 560 cm^{-1}

La Figura 4.11 muestra otro de los picos característicos de la nanoarcilla, abarcando el rango comprendido entre 750 y 1150 cm^{-1} .

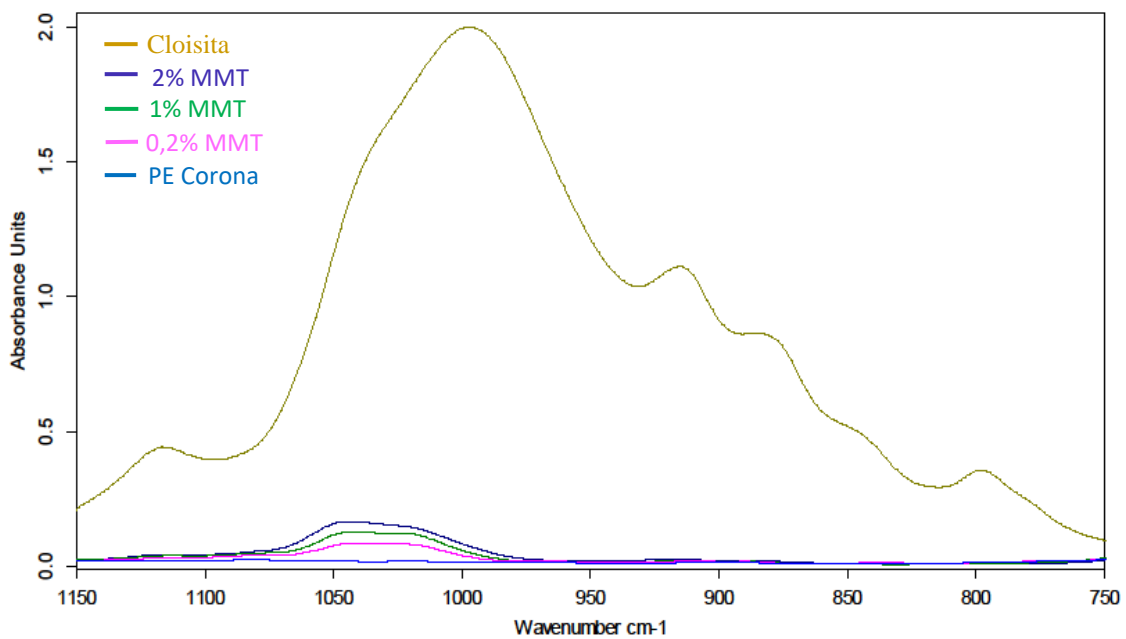


Figura 4.11: Espectro FTIR comparando la concentración de nanoarcilla entre 750 y 1150 cm^{-1}

Como se observa en la imagen, al igual que en el rango anterior, la intensidad del espectro aumenta conforme la concentración de las disoluciones con las que se realizó el recubrimiento a los films era mayor.

La Figura 4.12 es una imagen ampliada de la anterior, mostrando únicamente los espectros de las muestras de film.

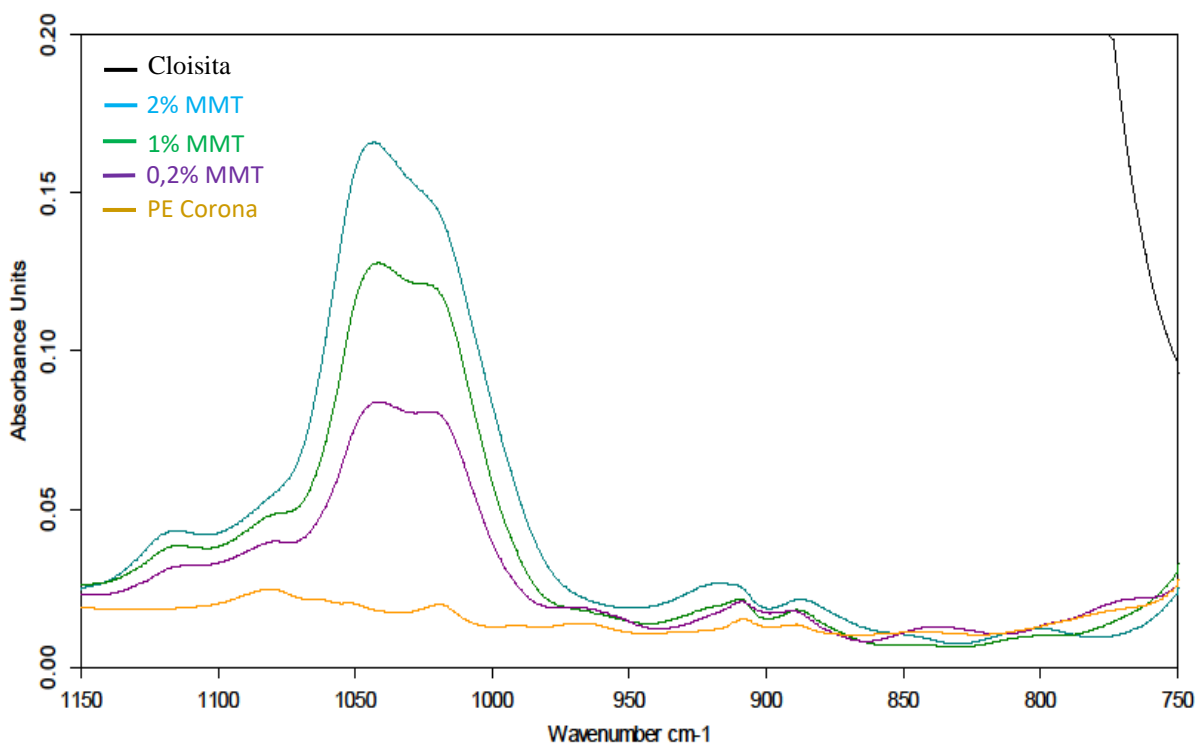


Figura 4.12: Espectro FTIR ampliado comparando la concentración de nanoarcilla entre 750 y 1150 cm-1

4.2.4 PROPIEDADES BARRERA

La permeabilidad y la permeación al oxígeno se han determinado para las tres concentraciones de nanoarcilla ensayadas. Los resultados se muestran en la Tabla 4.3 y en la Figura 4.13, como se puede observar, se produce una disminución de la permeabilidad conforme aumentamos la concentración. Sin embargo a partir de 1 % permanece constante. Por este motivo y por el aumento de la turbidez, se ha decidido que en los ensayos posteriores el recubrimiento se realizará con una concentración de 1 % w/w.

Tabla 4.3: Propiedades barrera para diferentes concentraciones de MMT

Capas	Permeabilidad ($\text{cm}^3/\text{m}^2 \text{ día}$)	Permeación ($\text{cm}^3 \text{ micra}/\text{m}^2 \text{ día}$)
5	200 \pm 100	8000 \pm 6000
10	150 \pm 50	7000 \pm 4000
15	100 \pm 100	7000 \pm 6000
25	0,4 \pm 0,7	100 \pm 100

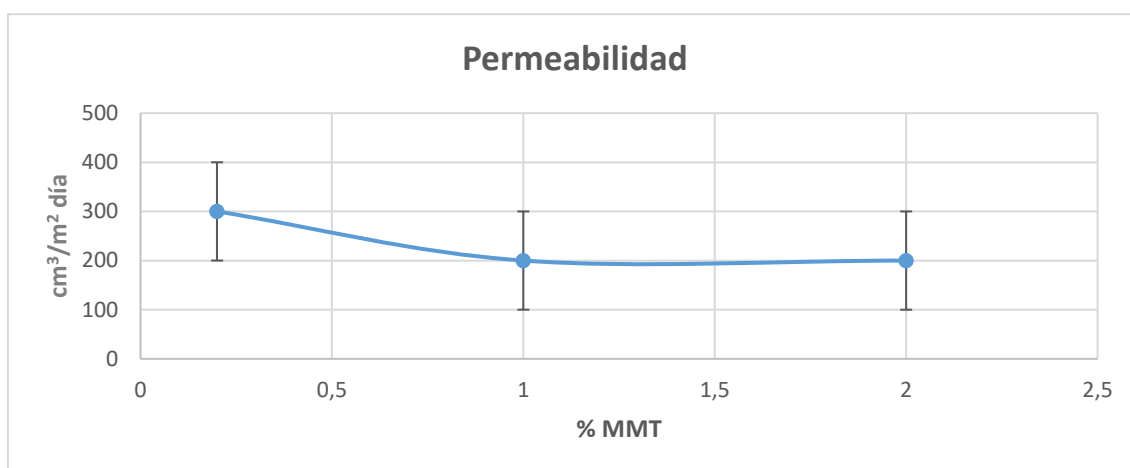


Figura 4.13: Permeabilidad frente a la concentración de MMT

4.3 INFLUENCIA DEL pH

En una variedad de artículos se ha conseguido una mejora de las propiedades del film modificando la acidez, tanto en la disolución catiónica como en la de nanoarcilla, utilizando polietilentereftalato (PET) como sustrato.

La variación del pH en la disolución catiónica afecta a la densidad de carga de la disolución de la manera siguiente. Si el pH es bajo, la densidad de carga del polímero es elevada, de este modo, la cadena polimérica se repele a sí misma quedando aplanada. Por el contrario, cuando el pH es elevado, la densidad de carga es baja y el polímero queda enrollado y más grueso. [54]

Además, se observa que cuanto mayor es el pH de ésta disolución, mayor es el espesor de las capas obtenidas, debido al enrollamiento del polímero, quedando las capas de nanoarcilla más separadas entre sí. En la Figura 4.14 se observa la variación de espesor con el pH y el número de capas.

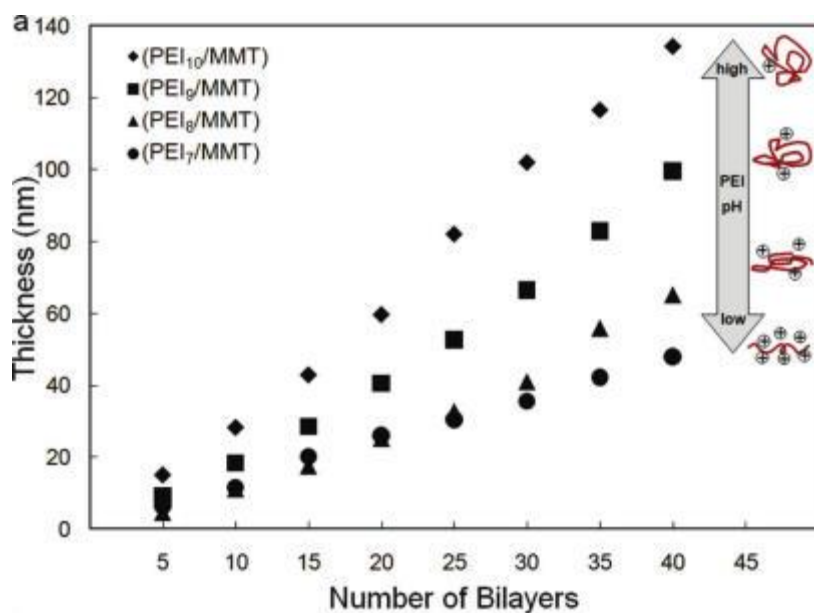


Figura 4.14: Espesor frente al número de capas a diferentes pH de disolución catiónica

Como consecuencia, la permeabilidad al oxígeno disminuye al aumentar el pH de la disolución, debido al mayor espaciado que existe entre las capas de nanoarcilla. Las moléculas de oxígeno atraviesan el film por el camino que menor resistencia opone a su paso y en este caso son los largos canales que existen entre las capas de nanoarcilla, dentro de las capas de polímero catiónico. De esta manera, deben viajar perpendicularmente a la dirección de difusión, creando un camino más largo y reduciendo, por tanto, la velocidad de transmisión. Se determinó que el pH óptimo para la disolución de polímero catiónico es de 10. [54-57]

La influencia del pH en la disolución de nanoarcilla también ha sido objeto de estudio en algunas de estas publicaciones. En ellos se determina que la variación del pH también afecta a la densidad de carga de la disolución. Al aumentar el pH de la disolución de la arcilla empleada, el espesor de las bicapas es menor. El pH óptimo para esta disolución es 6. [57]

Además en los resultados que obtuvieron, la transparencia no se ve afectada al modificar el pH de las disoluciones. [56]

Por todos estos motivos se ha decidido realizar una modificación del pH en nuestras disoluciones, para comparar como afecta el cambio de acidez a las propiedades del film. La disolución de poliácridamida tiene un pH de 4 y mediante la adición de HCl

se incrementó hasta 10. Por el contrario la disolución de MMT se redujo de 8 hasta 6 con NaOH.

Estos ensayos se efectuaron modificando el pH de ambas disoluciones simultáneamente y aplicando 5 bicapas.

4.3.1 DETERMINACION DEL ESPESOR DE LAS CAPAS

Midiendo el espesor de las capas del film de partida y una vez realizado el recubrimiento, se obtuvo el aumento de espesor por bicapa. Los resultados se muestran en la Tabla 4.4 y en la Figura 4.15.

Tabla 4.4: Espesor de las capas modificando el pH

pH	Espesor inicial (μm)	Espesor final (μm)	Δ Espesor (μm)	Δ E/bicapa (μm)
Modificado	48 \pm 1	51 \pm 4	3 \pm 5	0,6 \pm 1,0
Sin modificar	49 \pm 1	50 \pm 2	1 \pm 3	0,2 \pm 0,6

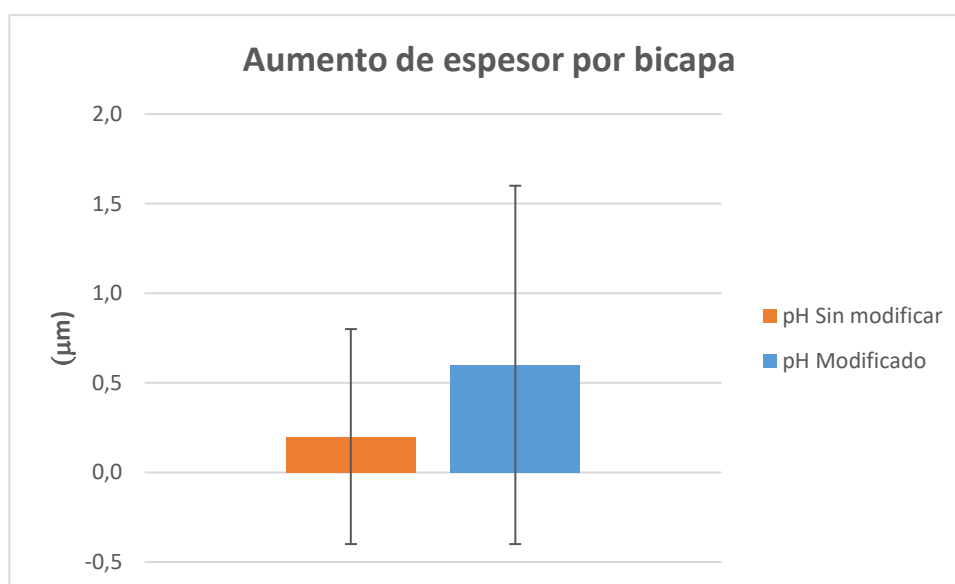


Figura 4.15: Aumento de espesor por bicapa modificando el pH

Como se puede observar se produce un aumento considerable del espesor al modificar el pH. Esto es debido al enrollamiento de las cadenas de polímero, tal como se explicó anteriormente.

4.3.2 ANÁLISIS ÓPTICO

Se determinó nuevamente el porcentaje de luz transmitida y la turbidez de las muestras para compararlas con las muestras a las que no se había alterado el pH. Estos resultados se muestran en la Tabla 4.5 y en la Figura 4.16.

Tabla 4.5: Propiedades ópticas modificando el pH

pH	Luz transmitida (%)	Turbidez (%)
Sin modificar	92,7 ± 0,6	13 ± 5
Modificado	93,0 ± 0,5	18 ± 6

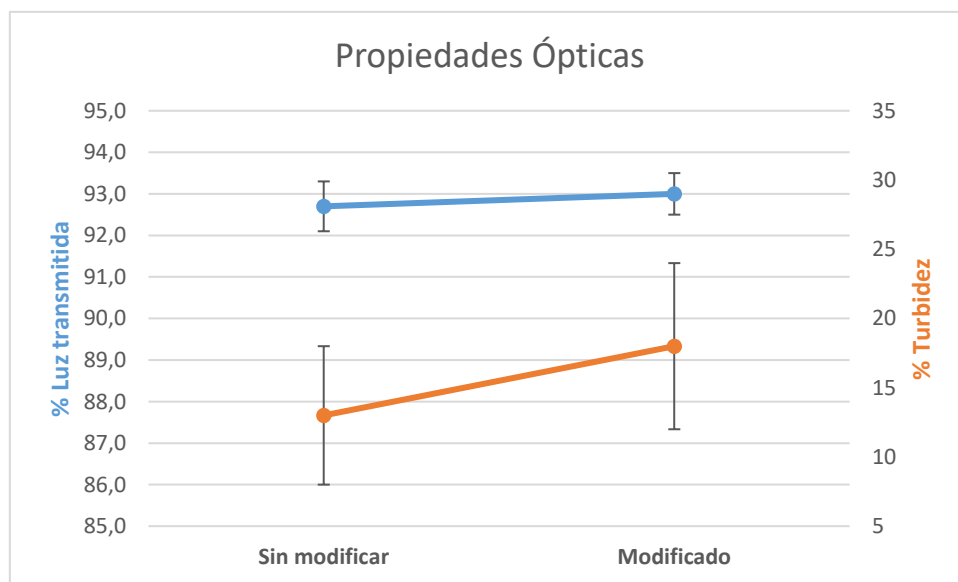


Figura 4.16: Propiedades ópticas modificando el pH

Los resultados obtenidos señalan un aumento significativo de la turbidez, debido a la formación de agregados del polímero catiónico. A pesar de ello, la luz transmitida permanece prácticamente constante.

4.3.3 ESPECTROSCOPIA FT-IR

Se realizó además un análisis de los espectros FT-IR para comprobar la mayor o menor presencia de nanoarcilla y de poliacrilamida en las probetas.

En primer lugar se compara el espectro de la nanoarcilla con el de las muestras de film a las que se realizó el recubrimiento con el pH modificado y sin modificar. En la

Figura 4.17 se representan los espectros entre 400 y 580 cm^{-1} , donde se encuentran dos de los picos característicos de la MMT descritos con anterioridad.

Como se puede observar la señal es más intensa en la muestra con el pH modificado. Esto es debido a que queda una mayor cantidad de MMT depositada entre las capas enrolladas del polímero catiónico, aunque éstas queden menos homogéneas.

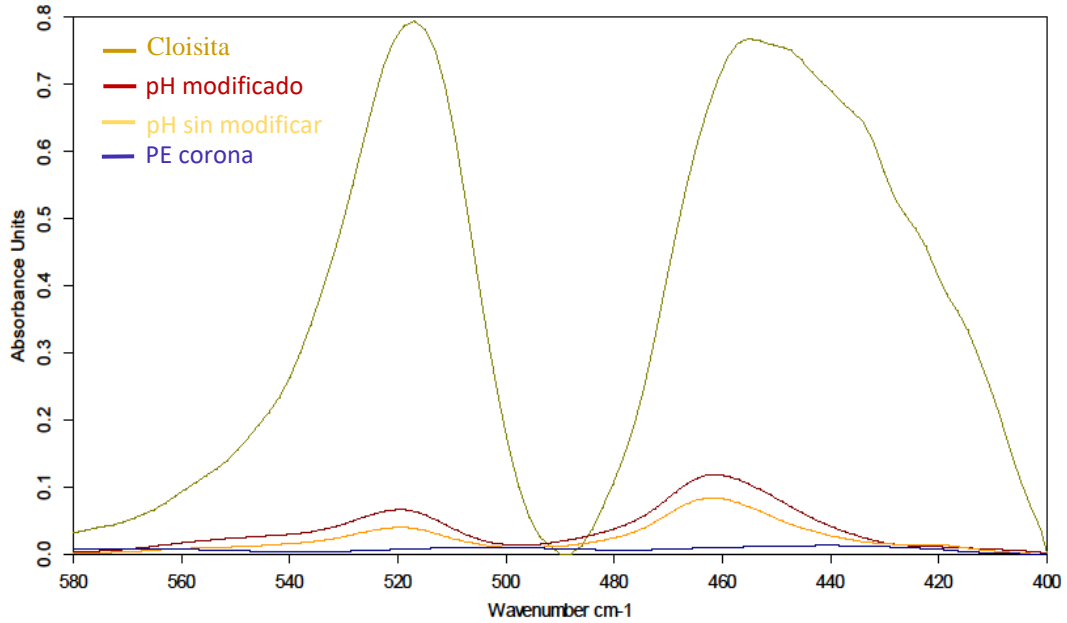


Figura 4.17: Espectro FTIR comparando la presencia de nanoarcilla en función del pH entre 400 y 580 cm^{-1}

La Figura 4.18 muestra una imagen ampliada de la anterior, para observar la diferencia en detalle.

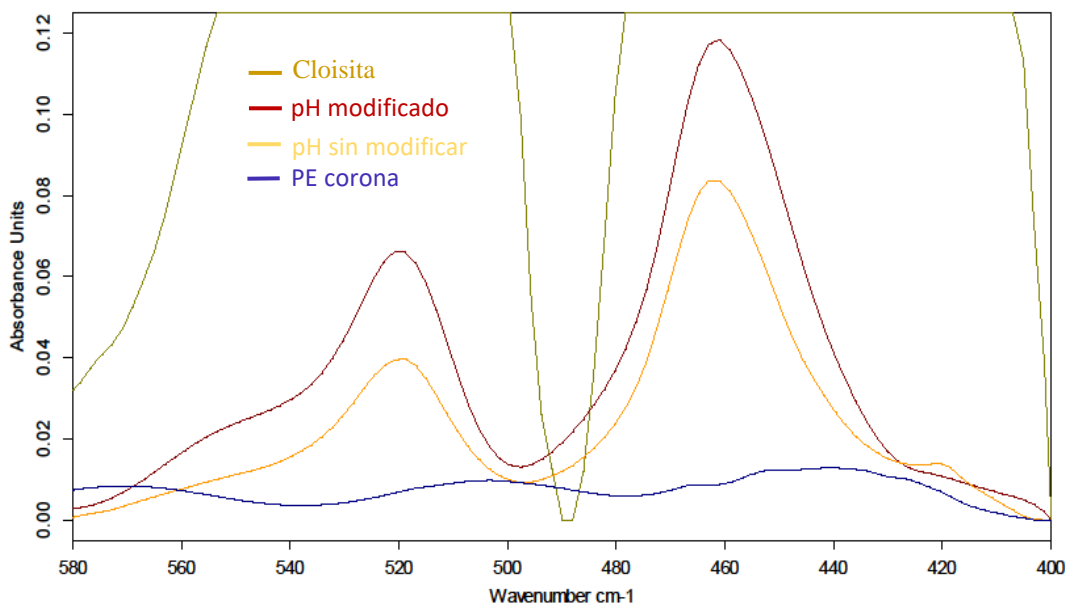


Figura 4.18: Espectro FTIR aumentado comparando la presencia de nanoarcilla en función del pH entre 400 y 580 cm^{-1}

La misma comparación también se ha realizado en otro de los picos característicos de la nanoarcilla. La Figura 4.19 muestra los espectros entre 750 y 1150 cm^{-1} .

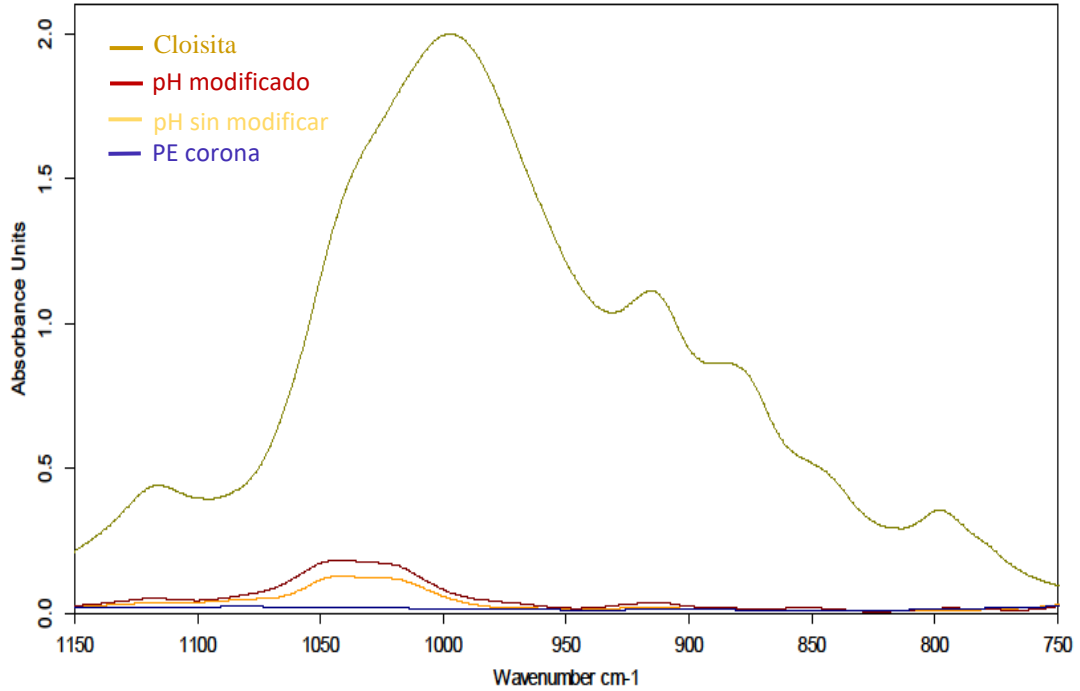


Figura 4.19: Espectro FTIR comparando la presencia de nanoarcilla en función del pH entre 750 y 1150 cm^{-1}

La Figura 4.20 muestra una magnificación de la anterior.

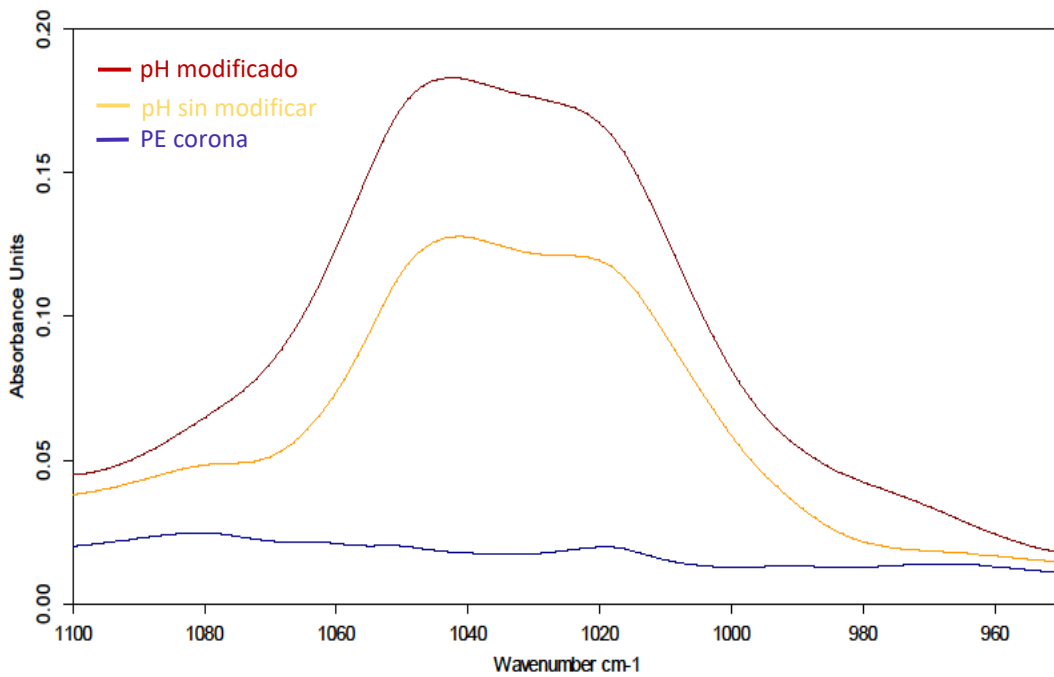


Figura 4.20: Espectro FTIR aumentado comparando la presencia de nanoarcilla en función del pH entre 750 y 1150 cm^{-1}

Esta misma comparativa también se ha realizado para comprobar la cantidad de poliacrilamida que queda depositada en el film en ambos tipos de muestras. El espectro de la poliacrilamida se muestra en la Figura 4.21. La poliacrilamida presenta los siguientes picos característicos: a 3126 cm^{-1} se observa la banda característica de la amida no sustituida (CO-NH₂), a 1735 cm^{-1} y 1670 cm^{-1} los picos correspondientes a las vibraciones del enlace C=O de la poliacrilamida [58,59].

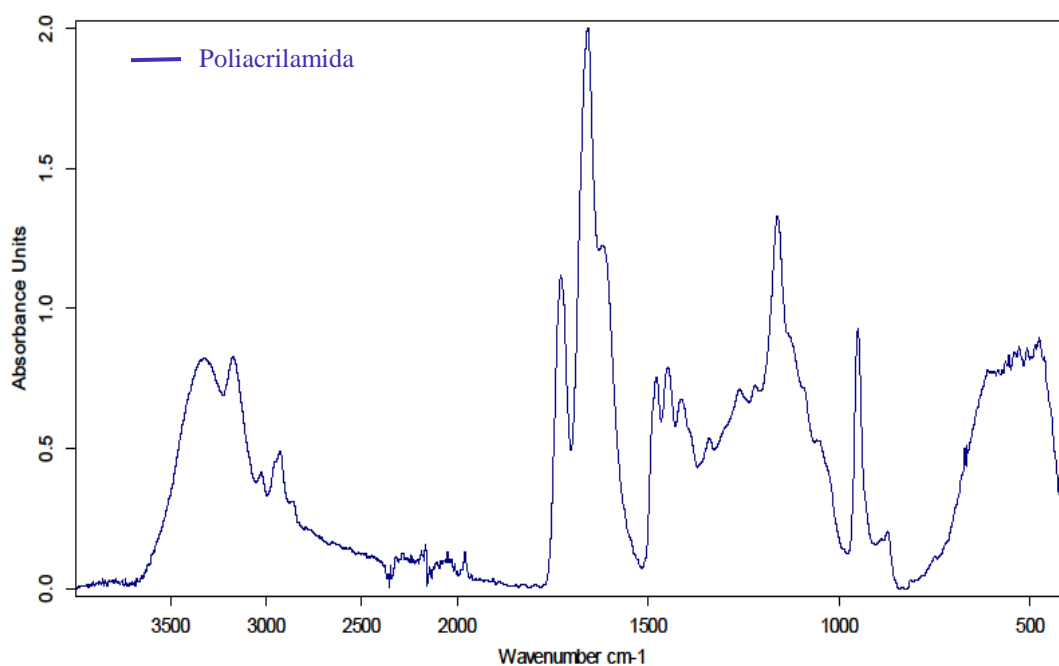


Figura 4.21: Espectro FTIR de la poliacrilamida

La Figura 4.22 muestra la comparativa de los espectros de las muestras realizada y la poliacrilamida entre 1620 y 1740 cm^{-1} , aunque en ella no se aprecia con claridad, debido a la gran diferencia de señal con la PAA pura.

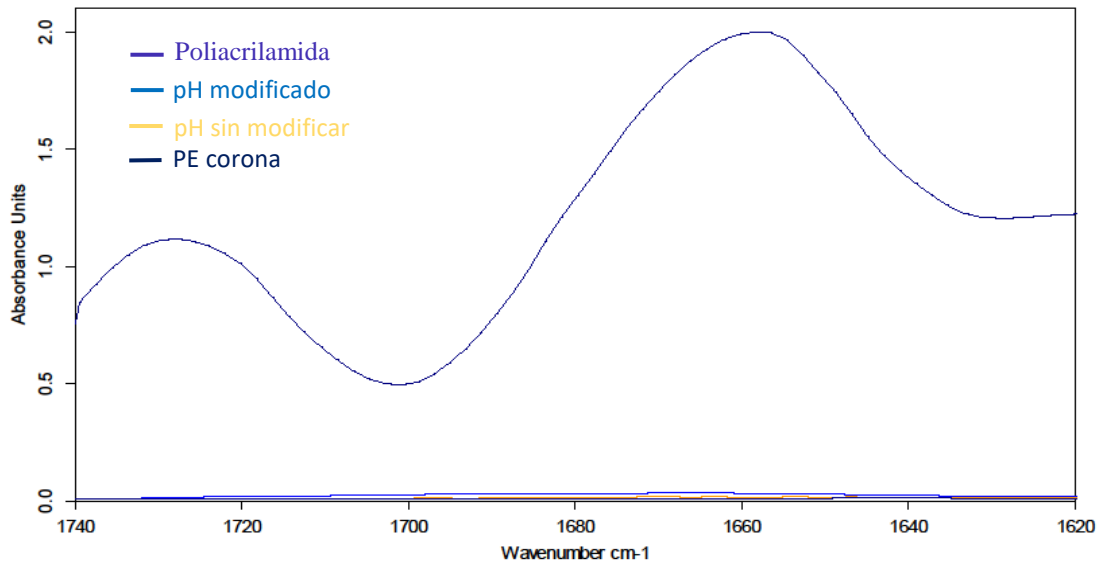


Figura 4.22: Espectro FTIR comparando la presencia de poliacrilamida en función del pH entre 1620 y 1740 cm^{-1}

La Figura 4.23 muestra el mismo rango espectral que la anterior, sin embargo se centra en los espectros de los films. En ella, al igual que ocurría con la nanoarcilla, se observa una mayor intensidad en las muestras del pH modificado. Con esto se puede afirmar que una mayor cantidad de polímero catiónico se adhiere al film. Sin embargo, aunque exista una mayor cantidad de poliacrilamida, esta forma agregados y no queda uniformemente distribuida. Por este motivo se decidió continuar con los siguientes ensayos no modificando el pH de las disoluciones.

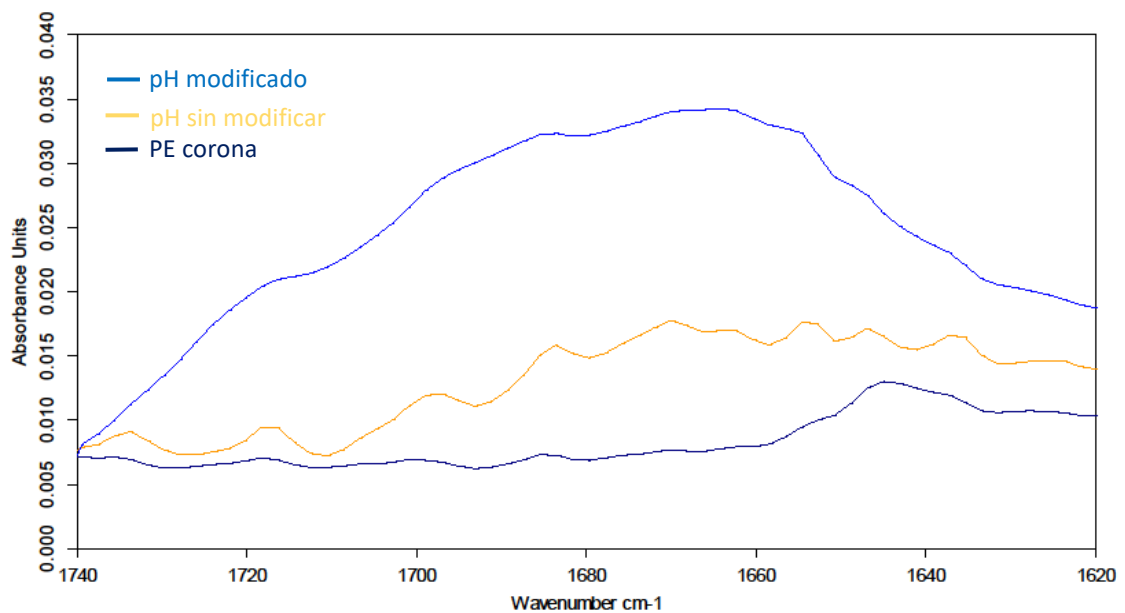


Figura 4.23: Espectro FTIR aumentado comparando la presencia de poliacrilamida en función del pH entre 1620 y 1740 cm^{-1}

4.3.4 PROPIEDADES BARRERA

La permeabilidad al oxígeno también se determinó para observar la influencia del pH. Los resultados se muestran en la Tabla 4.6 y en la Figura 4.24.

Tabla 4.6: Propiedades barrera modificando el pH

pH	Permeabilidad (cm ³ /m ² día)	Permeación (cm ³ micra/m ² día)
Sin modificar	200 ± 100	8000 ± 6000
Modificado	300 ± 200	10000 ± 10000

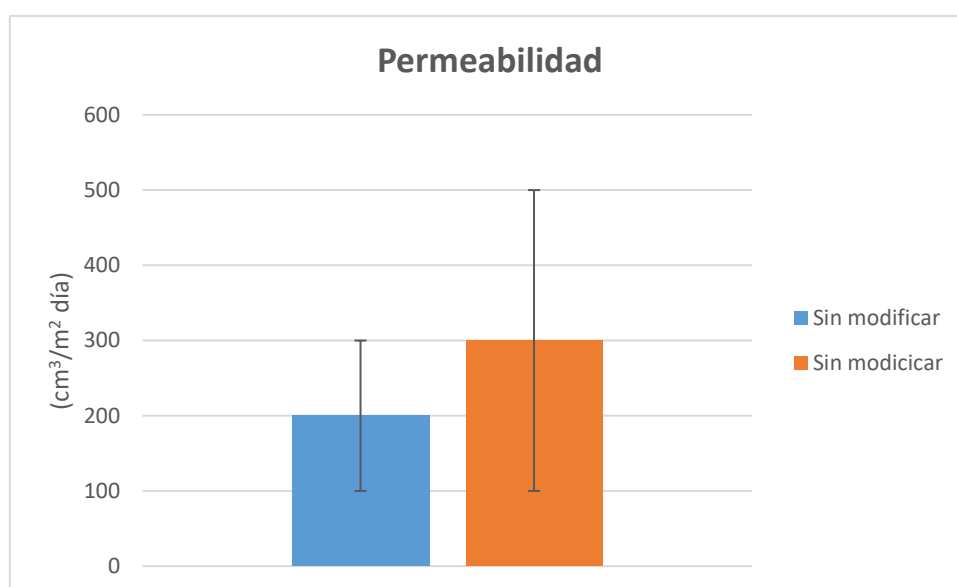


Figura 4.24: Permeabilidad modificando el pH

Los resultados muestran que las propiedades barrera no mejoran al modificar el pH. El principal motivo es que la disolución de PAA se desnaturalizaba y se formaban grandes agregados como se muestra en la Figura 4.25. Debido a esto no se consigue una gran uniformidad en el recubrimiento.



Figura 4.25: Disolución de PAA modificando el pH

4.4 INFLUENCIA DEL NÚMERO DE CAPAS

En esta última sección de los resultados se estudió como afecta la cantidad de capas de recubrimiento que se aplica al film de polietileno a las propiedades de éste.

El recubrimiento se realizó con una concentración de montmorillonita de 1% en masa y el pH original en ambas disoluciones, tal como se estableció en apartados anteriores. Se prepararon muestras de 5, 10, 15 y 25 capas.

4.4.1 DETERMINACION DEL ESPESOR DE LAS CAPAS

El espesor del film se ha medido antes y después de realizar el recubrimiento para obtener el aumento del grosor que experimenta la muestra. Los resultados se muestran en la Tabla 4.7.

Tabla 4.7: Espesores para distintos número de capas

Capas	Espesor inicial (μm)	Espesor final (μm)	Δ Espesor (μm)	$\Delta E/\text{bicapa}$ (μm)
5	49 \pm 1	50 \pm 1	1 \pm 2	0,2 \pm 0,4
10	48 \pm 1	50 \pm 1	2 \pm 2	0,2 \pm 0,2
15	49 \pm 1	52 \pm 1	3 \pm 2	0,2 \pm 0,1
25	48 \pm 2	56 \pm 2	8 \pm 4	0,3 \pm 0,2

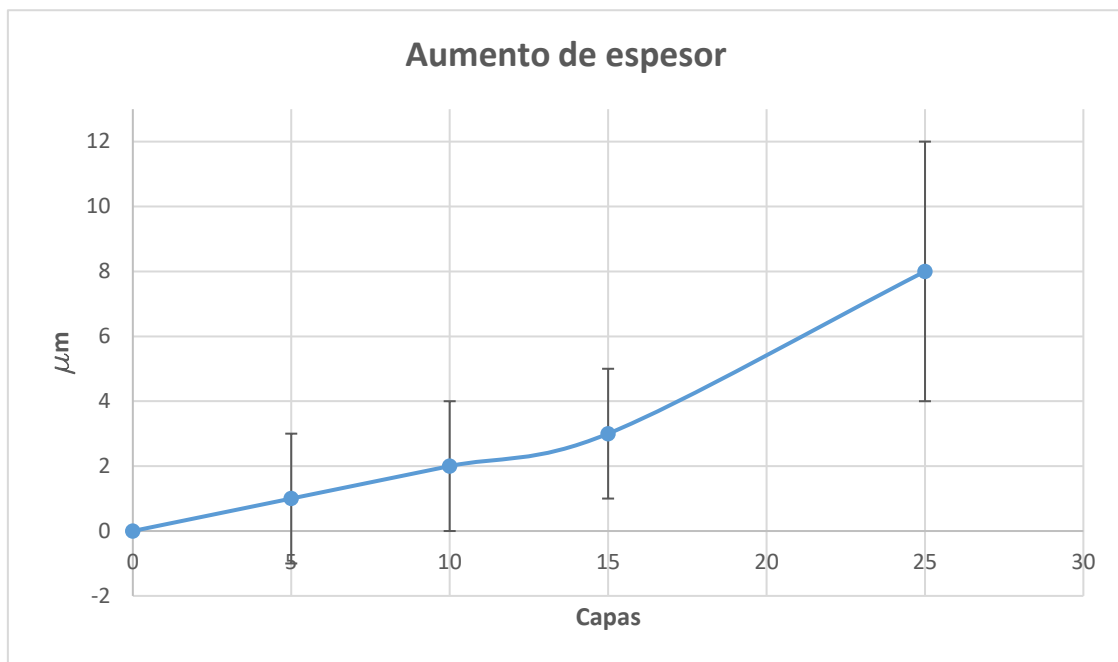


Figura 4.26: Aumento de espesor en función del número de capas

Se han obtenido espesores por bicapa similares con cada uno de los grupos de muestras, esto supone un aumento progresivo del espesor al ir aumentando el número de bicapas.

4.4.2 MICROSCOPIA ÓPTICA

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

Cada una de las muestras analizadas ha sido observada con un filtro de luz que permitiera ver con mayor nitidez el contorno de cada capa.

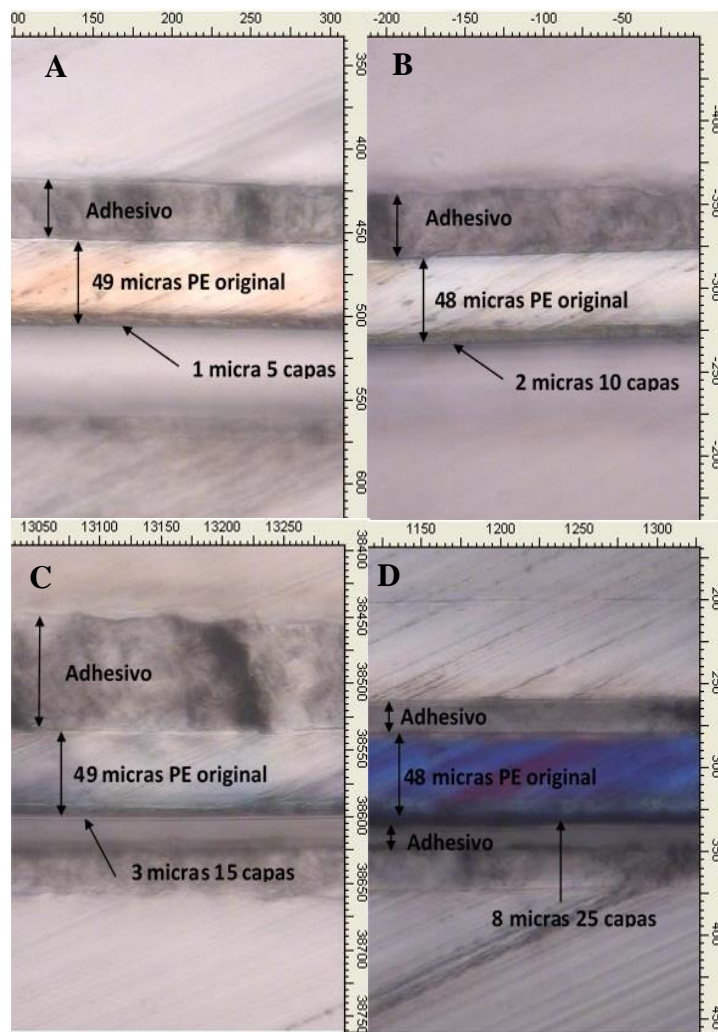


Figura 4.27: Micrograma del PE con diferentes capas de Cloisita-poliacrilamida

En la Figura 4.27, 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.

4.4.3 ANÁLISIS ÓPTICO

En este apartado se ha determinado la transparencia y la turbidez de las muestras con distinto número de capas mediante espectrofotometría UV-Vis en el rango visible. Los resultados se muestran en la Tabla 4.8 y en la Figura 4.28

Tabla 4.8: Propiedades ópticas para distintos números de capas

Capas	Luz transmitida (%)	Turbidez (%)
0	92,2 ± 0,1	5,7 ± 0,1
5	92,3 ± 0,6	10 ± 5
10	93,0 ± 0,4	15 ± 2
15	92,6 ± 0,6	20 ± 6
25	89,0 ± 1,0	39 ± 6

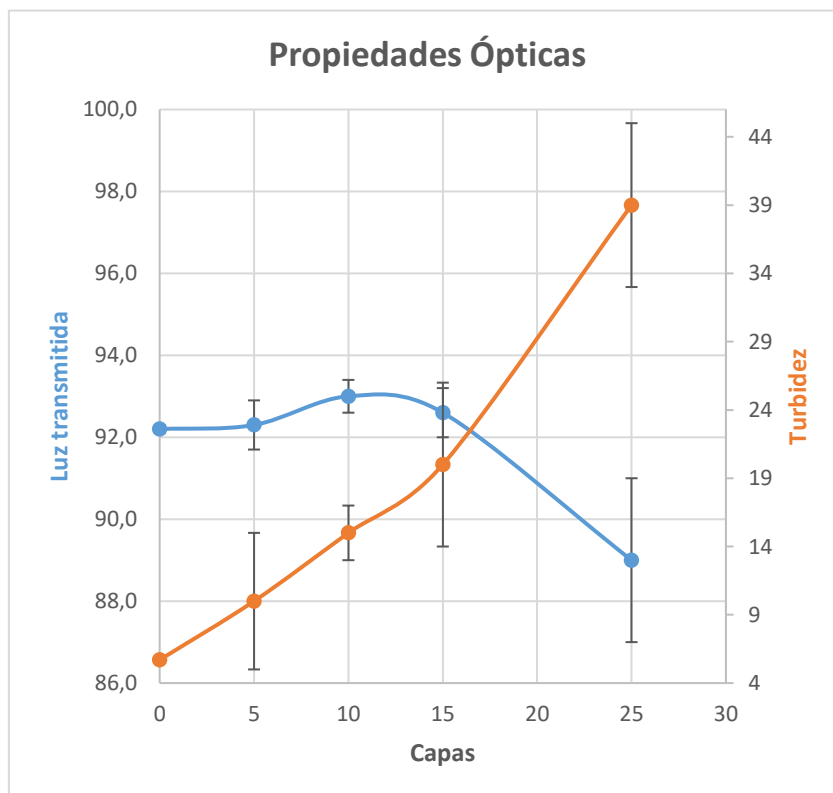


Figura 4.28: Propiedades ópticas en función del número de capas

Se observa un aumento progresivo de la turbidez al aumentar el número de bicapas, manteniéndose el porcentaje de luz transmitida prácticamente constante hasta alcanzar las 25 capas donde experimenta una ligera disminución.

Al agregar un mayor número de bicapas la superficie de la muestra se vuelve más heterogénea, lo que provoca un aumento de la turbidez. Sin embargo el porcentaje de luz transmitida permanece casi invariable con respecto a la del polietileno empleado debido al tamaño de las nanopartículas (que pueden ser de hasta 20 veces menor que la longitud de onda de la luz visible). Las nanopartículas si están bien distribuidas interfieren de manera insignificante en la transmisión de la luz, mostrando una excelente transparencia [52].

4.4.4 TEMPERATURA DE FUSIÓN

En esta sección se ha determinado mediante calorimetría diferencial de barrido la temperatura de fusión de las muestras, para observar si esta se ve alterada al realizar el recubrimiento.

Los resultados obtenidos se representan en la Tabla 4.9 y en la Figura 4.29. Debido a que el film empleado está formado por una mezcla de dos polímeros, LDPE y LLDPE, aparecen dos temperaturas de fusión. Como se puede observar ambas temperaturas permanecen prácticamente invariables.

Tabla 4.9: Temperaturas de fusión para distintos números de capas

Capas	T1 (°C)	T2 (°C)
0	111 ± 1	125 ± 1
5	111 ± 1	124 ± 1
10	111 ± 1	125 ± 1
15	112 ± 1	124 ± 1
25	111 ± 1	124 ± 1

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 interaccionan con la matriz polimérica. [43,60,61]

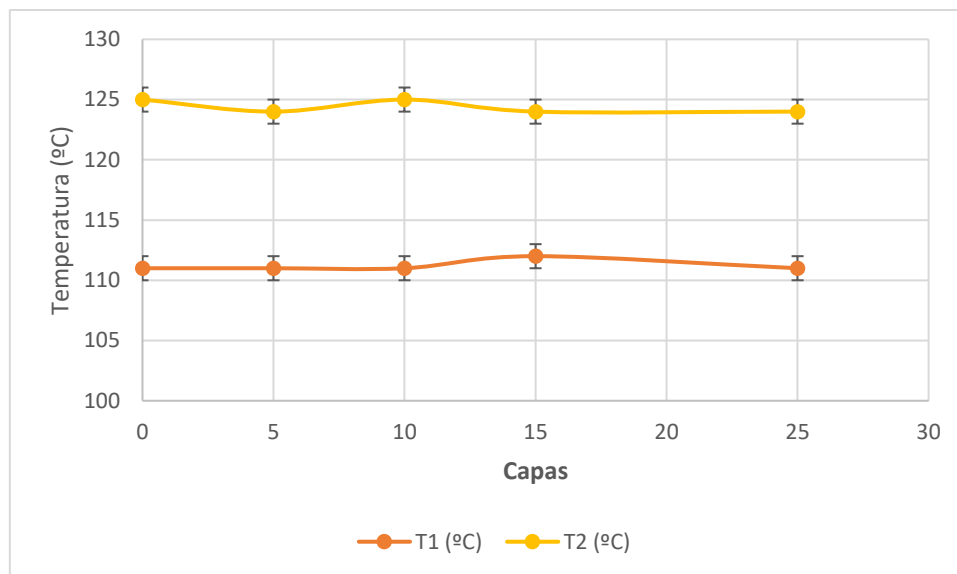


Figura 4.29: Temperatura de fusión en función del número de capas

4.4.5 ANÁLISIS TERMOGRAVIMÉTRICO

El análisis termogravimétrico se realiza a las muestras con dos motivos, en primer lugar para estudiar el efecto de la adición del número de capas a la estabilidad térmica del material y para comprobar la cantidad de nanoarcilla depositada en el film.

En todos los ensayos la descomposición se ha producido en una sola etapa en la que el polímero se eliminaba, quedando como residuo la parte inorgánica.

Tabla 4.10: Análisis termogravimétrico para distintos números de capa

Capas	% Perdidas	% Residuo	Onset	Endset
0	99,85 ± 0,07	0,2 ± 0,07	458 ± 0,3	491 ± 0,5
5	98,90 ± 0,4	1,6 ± 0,4	472 ± 0,1	506 ± 0,3
10	97,60 ± 0,5	2,8 ± 0,5	472 ± 0,4	506 ± 0,9
15	97,10 ± 0,4	3,5 ± 0,3	471 ± 2,0	505 ± 0,8
25	91,10 ± 0,3	9,2 ± 0,5	471 ± 0,8	506 ± 0,9

Como se observa en la Tabla 4.10 y en la Figura 4.30, la pérdida de masa se produce a una temperatura mayor cuando se realiza el recubrimiento, permaneciendo prácticamente invariable a aumentar el número de capas. Por este motivo se puede afirmar que la estabilidad térmica del material aumenta al realizar este proceso. Esta mejora es debida a la reorganización de la nanoarcilla en la superficie durante el proceso de

volatilización, quedando formada una capa aislante en la superficie del polietileno. [62-66].

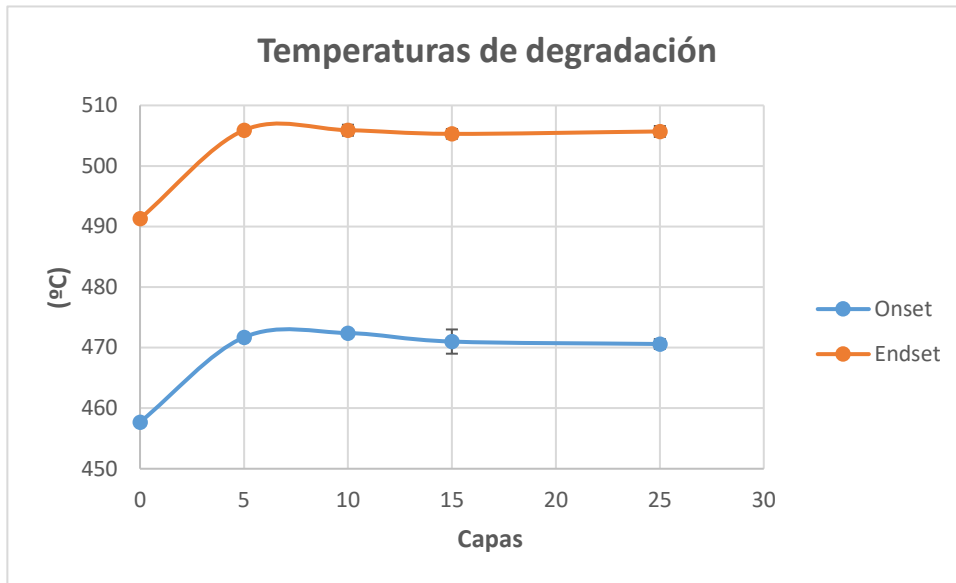


Figura 4.30: Temperaturas de degradación en función del número de capas

Tanto en la Tabla 4.10 como en la Figura 4.31, se puede observar el aumento de residuo inorgánico que supone la realización de un mayor número de capas. Esto se debe al aumento de la cantidad de nanoarcillas empleadas.

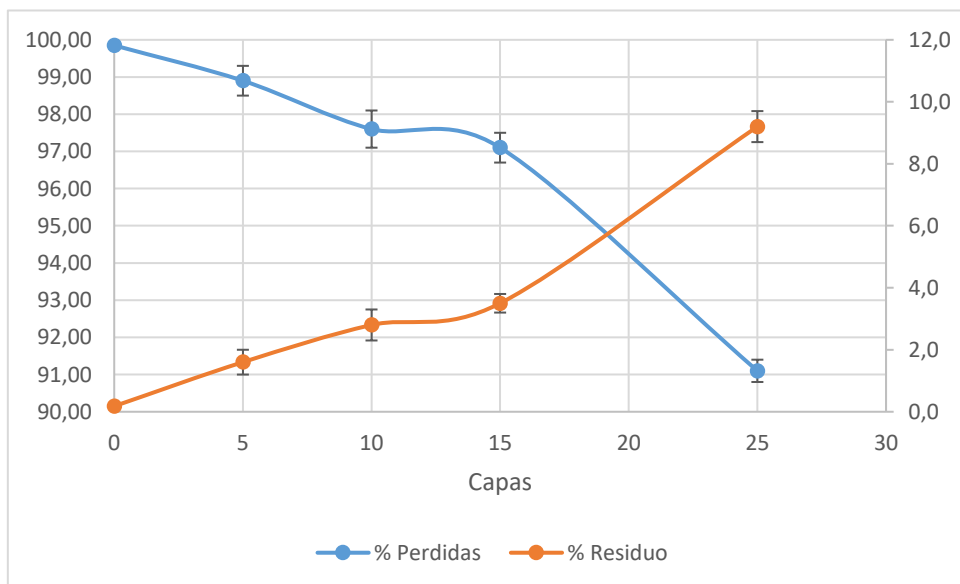


Figura 4.31: Porcentaje de pérdidas y de residuo en función del número de capas

4.4.6 ESPECTROSCOPIA FTIR

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 4.32 se muestran los espectros comparativos de las muestras con el de la nanoarcilla en dos de sus picos característicos. Se observa un aumento de la cantidad de nanoarcilla al aumentar el número de bicapas, como era de esperar.

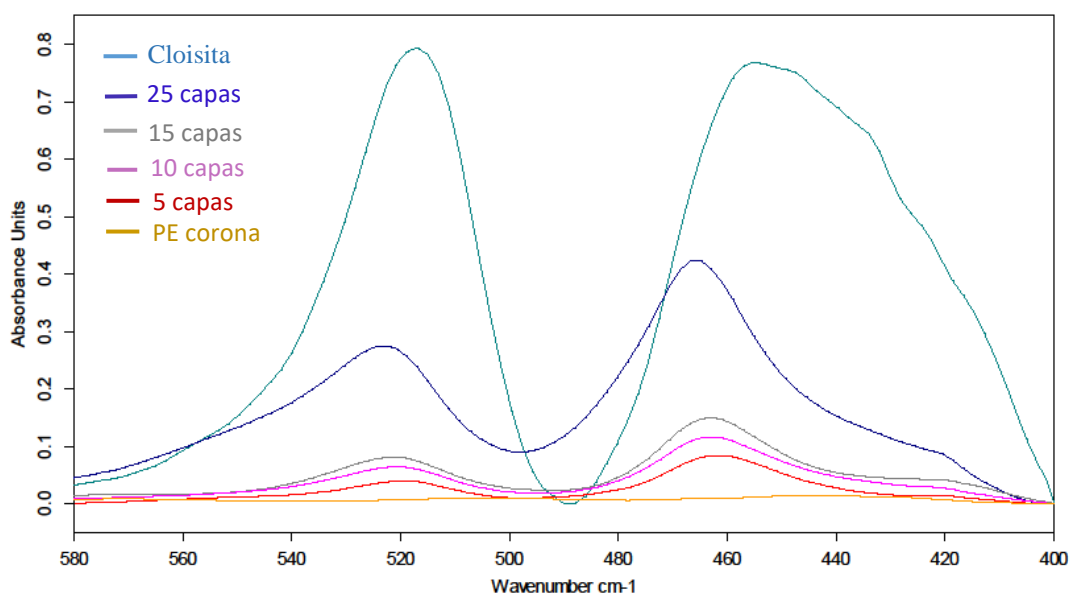


Figura 4.32: Espectro FTIR comparando la presencia de nanoarcilla en función del número de capas entre 400 y 580 cm^{-1}

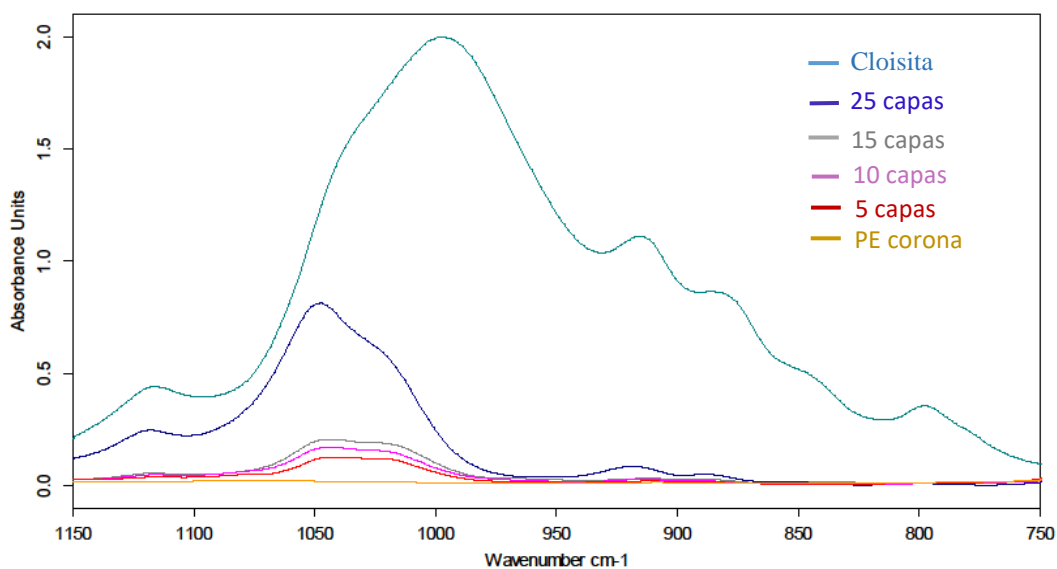


Figura 4.33: Espectro FTIR aumentado comparando la presencia de nanoarcilla en función del número de capas entre 750 y 1150 cm^{-1}

La Figura 4.33 representa la misma comparativa que la anterior, pero en otro rango del espectro donde se localiza otro de los picos característicos de la cloisita. Para ver los resultados con mayor facilidad se ha magnificado la imagen en la Figura 4.34. También podemos observar el aumento de la radiación absorbida conforme el recubrimiento se realizaba de mayor tamaño.

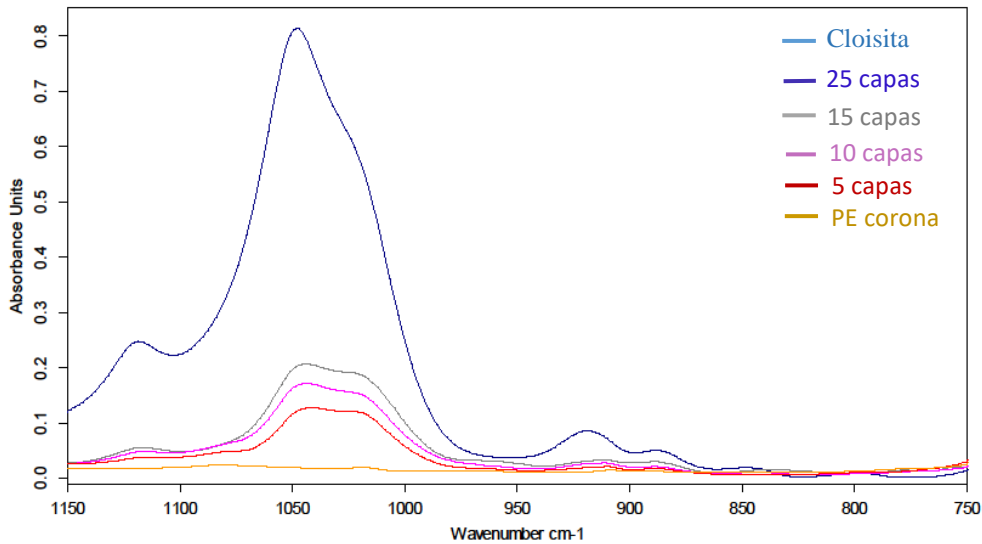


Figura 4.34: Espectro FTIR comparando la presencia de nanoarcilla en función del número de capas entre 750 y 1150 cm^{-1}

El espectro de las muestras también se ha comparado con el de la poliacrilamida. Se puede observar en la Figura 4.36 que es una magnificación de la Figura 4.35 como aumenta la cantidad de poliacrilamida en el recubrimiento, cuantas más capas se realizan.

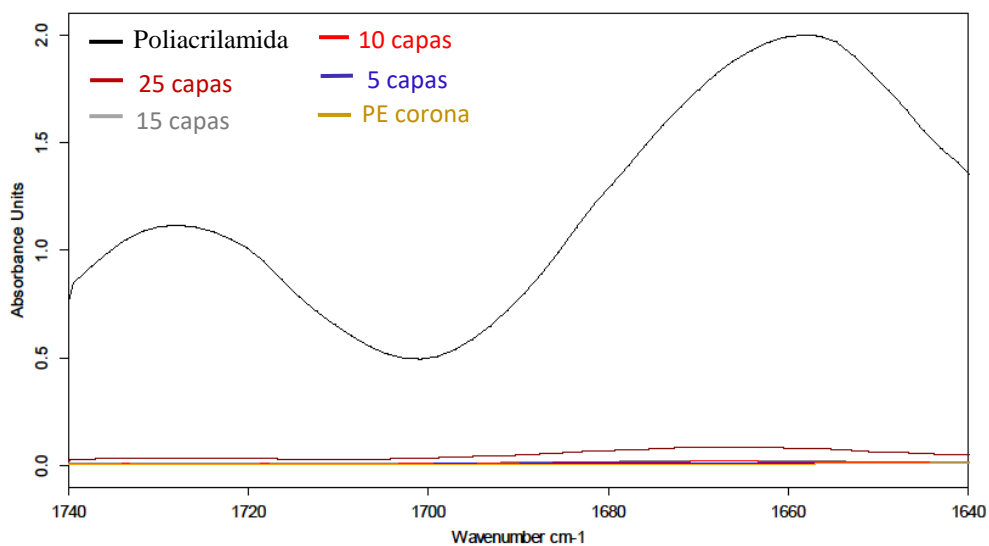


Figura 4.35: Espectro FTIR comparando la presencia de poliacrilamida en función del número de capas entre 1620 y 1740 cm^{-1}

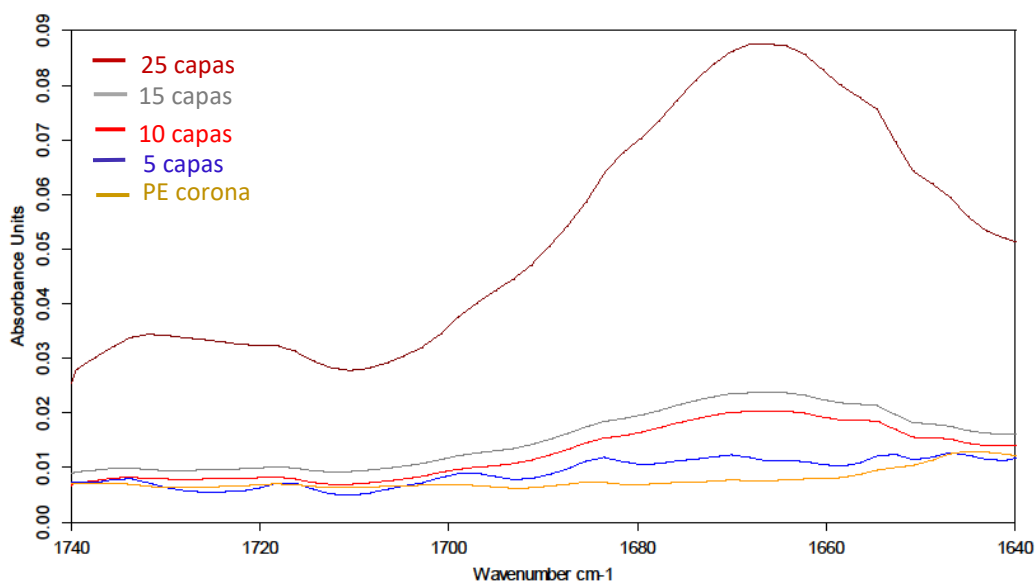


Figura 4.36: Espectro FTIR aumentado comparando la presencia de poliacrilamida en función del pH entre 1620 y 1740 cm^{-1}

4.4.7 PROPIEDADES BARRERA

Los resultados de las propiedades barrera se muestran en la Tabla 4.11 y en la Figura 4.37. En ellas se observa un descenso progresivo de la permeabilidad en el intervalo de capas ensayado.

Tabla 4.11: Propiedades barrera para distintos números de capas

Capas	Permeabilidad (cm^3/m^2 día)	Permeación (cm^3 micra/ m^2 día)
5	200 \pm 100	8000 \pm 6000
10	150 \pm 50	7000 \pm 4000
15	100 \pm 100	7000 \pm 6000
25	0,4 \pm 0,7	100 \pm 100

La elevada dispersión de resultados se debe a la formación de agregados de arcilla, que imposibilita la uniformidad de la superficie. Con 25 capas la cantidad de recubrimiento es suficiente para homogeneizar la superficie. En algunos estudios, este problema se ha solucionado mediante la aplicación de ultrasonidos a la muestra o a la agitación continua de la disolución.

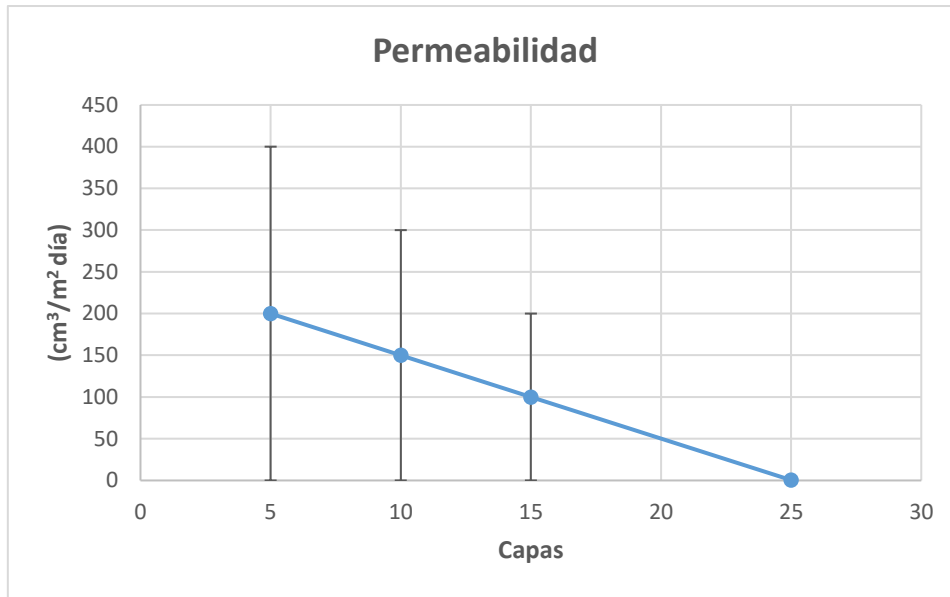


Figura 4.37: Permeabilidad en función del número de capas

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 de la capacidad barrera al oxígeno de los materiales

Capacidad barrera	Permeabilidad (cm³/m² 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, siendo la capacidad barrera muy alta.

5 CONCLUSIONES Y FUTURAS LINEAS DE ACTUACIÓN

1. 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.
2. Se ha determinado que no existe una influencia positiva del pH en la fabricación de estos nanocomposites.
3. 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. Se ha logrado una mejora de las propiedades barrera del polietileno en un 99,9 %. 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 valor de transparencia de 90 %.

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.

6 BIBLIOGRAFÍA

1. **Plastics Europe.** Plastics. The facts 2016. An analysis of European plastics production, demand and waste data. [En línea] 2016. <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.
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.
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>.

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.*
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.

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, David.** *Diseño, construcción y control de una plataforma de experimentación para la automatización de ensayos con muestras de films de polietileno.* s.l. : TFG UPCT, 2016.
39. **ISO 15105-2:2003.** *Plastics-Film and sheeting. Determination of gas transmission rate. Part 2: Equal pressure methods».* s.l. : Gas Permeability Standard.
40. **ASTM D3985-05.** *Standard test method for oxygen transmission rate through plastic film and sheeting using a coulometric sensor.*
41. **Mocon, Inc.** *Manual del fabricante del equipo MOCON OX-TRAN 2/21.*
42. **ASTM, D1003-00.** *Standard Method for Haze and Luminous Transmittance of Transparent Plastics.*
43. **Joao F. Mano.** *Propiedades térmicas de los polímeros en la enseñanza de la ciencia de materiales e ingeniería.* s.l. : Journal of Materials Education, 2003. vol. 25, n.o 4-6, pp. 155-170.
44. **UNE-EN ISO, 11358:1997.** "Plásticos. Termogravimetría (TG) de polímeros. Principios generales".
45. **CETEC.** *Base de datos FTIR.* 2011.
46. **S.T.Japan-Europe GmbH.** *Spectral Databases FTIR.* 2009.
47. **Online Library.** *Identification of polymers by IR spectroscopy.* [En línea] [http://www.thefreelibrary.com/Identification+of+polymers+by+ FT-IR+ spectroscopy-a0119376722](http://www.thefreelibrary.com/Identification+of+polymers+by+FT-IR+spectroscopy-a0119376722).
48. **J. Gulmine, P. Janissek, H. Heise, L. Akcelrud.** *Polyethylene characterization by FTIR.* s.l. : Polymer Testing, 2002. vol. 21, n.o 5, pp. 557–563.
49. **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. s.l. : Polymer Engineering and Science, 1998. vol. 38, n.o 10, pp. 1716–1728.

50. **AS, Norner.** Barrier Calculator. [En línea] <http://www.norner.no/eng/bcalc/model/otr/film#result>.

51. **Abdel-Bary, Elsayed M.** *Handbook of plastic films*. s.l. : Rapra Technology Limited, 2003.

52. **Commercializing Nanotechnology. Industry News.** [En línea] <http://www.specialchem4coatings.com/news-trends>.

53. **B. Rafiei, F.A. Ghomi.** *Preparation and characterization of the Cloisite Na+modified with cationic surfactants*. s.l. : Journal of Crystallography and Mineralogy, 2013. vol. 21, n.o 2, pp. 25-31.

54. **M. A. Priolo, D. Gamboa, y J. C. Grunlan.** «*Transparent Clay–Polymer Nano Brick Wall Assemblies with Tailorable Oxygen Barrier*». s.l. : ACS Applied Materials & Interfaces, 2010. vol. 2, no. 1, pp. 312–320.

55. **G. Laufer, C. Kirkland, A. A. Cain, y J. C. Grunlan.** «*Clay–Chitosan Nanobrick Walls: Completely Renewable Gas Barrier and Flame-Retardant Nanocoatings*». s.l. : ACS Applied Materials & Interfaces, 2012. vol. 4, no. 3, pp. 1643–1649.

56. **Morgan A. Priolo, Kevin M. Holder, Tyler Guin, Jaime C. Grunlan.** «*Recent Advances in Gas Barrier Thin Films via Layer-by-Layer Assembly of Polymers and Platelets*». s.l. : Macromol. Rapid Commun, 2015. DOI: 10.1002/marc.201500055.

57. **Y.-C. Li, J. Schulz, y J. C. Grunlan.** «*Polyelectrolyte/Nanosilicate Thin-Film Assemblies: Influence of pH on Growth, Mechanical Behavior, and Flammability*». s.l. : ACS Applied Materials & Interfaces, 2009. vol. 1, no. 10, pp. 2338–2347.

58. **M. Font.** *Técnicas Espectroscópicas. Química Orgánica y Farmacéutica*. s.l. : Universidad de Navarra, XVII Master MIDI, 2007.

59. **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*. s.l. : Revista Iberoamericana de Polímeros, 2006. vol. 7, n.o 4.

60. **UNE EN ISO 11357-1, 2, 3: 1997.** *Plastics. Differential scanning calorimetry.*

61. **M.A. Osman, V. Mittal, U.W. Suter.** *Poly(propylene)-layered silicate nanocomposites: gas permeation properties and clay exfoliation.* s.l. : Macromolecular Chemistry and Physics, 2007. vol. 208, n.º1, pp. 68-75.

62. **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.* s.l. : American Chemical Society Nano, 2010. vol. 4, n.o 6, pp. 3325-3337.

63. **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.* s.l. : Macromolecular Materials and Engineering. vol. 29.

64. **J. Zhang, C.A. Wilkie.** *Preparation and flammability properties of polyethylene–clay nanocomposites.* s.l. : Polymer Degradation and Stability, 2003. vol. 80, n.o 1, pp. 163-169.

65. **Gilman et al.** *Flammability properties of polymer layered silicate nanocomposites, polypropylene and polystyrene nanocomposites.* s.l. : Chemistry of Materials, 2000. vol. 12, pp. 1866-1873.

66. **S.M. Lomakin, L.A. Novokshonova, P.N. Brevnov, A.N. Shchegolikhin.** *Thermal properties of polyethylene/montmorillonite nanocomposites prepared by intercalative polymerization.* s.l. : Journal of Materials Science, 2007. vol. 43, n.o 4, pp. 1340-1353.

ÍNDICE DE TABLAS

TABLA 3.1: PROPIEDADES DEL FILM DE LDPE/LLDPE CORONA	16
TABLA 3.2: PROPIEDADES DEL ACTIPOL C-490K	17
TABLA 3.3: PROPIEDADES DE LA CLOISITA NA+	18
TABLA 3.4: SECUENCIA DEL RECUBRIMIENTO "CAPA A CAPA"	21
TABLA 3.5: LECTURAS RECOGIDAS POR EL ESPECTOFOTÓMETRO	25
TABLA 3.6: PROGRAMA DE TIEMPOS Y TEMPERATURAS DEL DSC	29
TABLA 3.7: CARACTERÍSTICAS DEL DSC	30
TABLA 3.8: PUNTOS REPRESENTATIVOS EN UNA CURVA TGA	31
TABLA 4.1: AUMENTO DE ESPESOR PARA DIFERENTES CONCENTRACIONES DE MMT	38
TABLA 4.2: PROPIEDADES ÓPTICAS PARA DIFERENTES CONCENTRACIONES DE MMT	39
TABLA 4.3: PROPIEDADES BARRERA PARA DIFERENTES CONCENTRACIONES DE MMT	45
TABLA 4.4: ESPESOR DE LAS CAPAS MODIFICANDO EL PH	47
TABLA 4.5: PROPIEDADES ÓPTICAS MODIFICANDO EL PH	48
TABLA 4.6: PROPIEDADES BARRERA MODIFICANDO EL PH	53
TABLA 4.7: ESPESORES PARA DISTINTOS NÚMERO DE CAPAS	54
TABLA 4.8: PROPIEDADES ÓPTICAS PARA DISTINTOS NÚMEROS DE CAPAS	57
TABLA 4.9: TEMPERATURAS DE FUSIÓN PARA DISTINTOS NÚMEROS DE CAPAS	58
TABLA 4.10: ANÁLISIS TERMOGRAVIMÉTRICO PARA DISTINTOS NÚMEROS DE CAPA	59
TABLA 4.11: PROPIEDADES BARRERA PARA DISTINTOS NÚMEROS DE CAPAS	63
TABLA 4.12 CLASIFICACIÓN DE LA CAPACIDAD BARRERA AL OXÍGENO DE LOS MATERIALES	64

ÍNDICE DE FIGURAS

FIGURA 1.1: PRINCIPALES PLÁSTICOS EN LA INDUSTRIA DEL ENVASADO Y EL EMBALAJE	5
FIGURA 1.2: POSIBLES MORFOLOGÍAS DE NANOCOMPOSITES	8
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.	8
FIGURA 1.4: ESQUEMA DE LA TECNOLOGÍA "CAPA A CAPA"	9
FIGURA 1.5: SIMULACIÓN DE LA ESTRUCTURA FORMADA POR LBL.....	10
FIGURA 1.6: PERMEABILIDAD EN FUNCIÓN DEL NÚMERO DE BICAPAS MMT/PEI.....	11
FIGURA 1.7: ENSAMBLAJE "CAPA A CAPA" POR INMERSIÓN	12
FIGURA 1.8: ENSAMBLAJE "CAPA A CAPA" POR SPRAY	12
FIGURA 1.9: ENSAMBLAJE "CAPA A CAPA" POR SPRAY-DIRIGIDO	13
FIGURA 1.10: PLANTA PILOTO PARA EL DESARROLLO CONTINUO DE LA TECNOLOGÍA "CAPA A CAPA"	13
FIGURA 3.1: POLIACRILAMIDA	17
FIGURA 3.2: CLOISITA NA+	18
FIGURA 3.3: PROBETAS COLOCADAS EN EL PORTAMUESTRAS	19
FIGURA 3.4: DISOLUCIÓN DE POLIACRILAMIDA EN AGITACIÓN	19
FIGURA 3.5: DISOLUCIÓN DE CLOISITA EN AGITACIÓN	20
FIGURA 3.6: COATER	20
FIGURA 3.7: ESQUEMA DE UNA CELDA DEL PERMEABILÍMETRO.....	22
FIGURA 3.8: PERMEABILÍMETRO	23
FIGURA 3.9: MICRÓMETRO.....	24
FIGURA 3.10: MICROSCOPIO ÓPTICO	24
FIGURA 3.11: ESPECTRO VISIBLE	25
FIGURA 3.12: ESPECTOFOTÓMETRO UV/Vis.....	26
FIGURA 3.13: ESPECTOFOTÓMETRO FT-IR	27
FIGURA 3.14: MICROHORNOS EN DSC	28
FIGURA 3.15: CALORÍMETRO DIFERENCIAL DE BARRIDO (DSC).....	29
FIGURA 3.16: CURVA TGA EN UNA ETAPA	31
FIGURA 3.17: CURVA TGA EN MÚLTIPLES ETAPAS	32
FIGURA 3.18: ANALIZADOR TERMOGRAVIMÉTRICO (TGA)	33
FIGURA 4.1: ESPECTRO POLIETILENO CORONA PURO	35
FIGURA 4.2: ANÁLISIS TERMOGRAVIMÉTRICO DEL POLIETILENO CORONA PURO	36
FIGURA 4.3: CALORIMETRÍA DIFERENCIAL DE BARRIDO DEL POLIETILENO CORONA PURO	37
FIGURA 4.4: AUMENTO DE ESPESOR POR BICAPA CON LA CONCENTRACIÓN DE MMT	39
FIGURA 4.5: PROPIEDADES ÓPTICAS FRENTE A LA CONCENTRACIÓN DE MMT	40
FIGURA 4.6: CONCEPTO DE TURBIDEZ	40

FIGURA 4.7: DISPERSIÓN DE LUZ EN NANOPARTÍCULAS Y EN PARTÍCULAS	41
FIGURA 4.8: ESPECTRO FTIR DE LA CLOISITA Na ⁺	41
FIGURA 4.9: ESPECTRO FTIR COMPARANDO LA CONCENTRACIÓN DE NANOARCILLA ENTRE 400 Y 560 CM ⁻¹	42
FIGURA 4.10: ESPECTRO FTIR AMPLIADO COMPARANDO LA CONCENTRACIÓN DE NANOARCILLA ENTRE 400 Y 560 CM ⁻¹ ...	43
FIGURA 4.11: ESPECTRO FTIR COMPARANDO LA CONCENTRACIÓN DE NANOARCILLA ENTRE 750 Y 1150 CM ⁻¹	43
FIGURA 4.12: ESPECTRO FTIR AMPLIADO COMPARANDO LA CONCENTRACIÓN DE NANOARCILLA ENTRE 750 Y 1150 CM ⁻¹ .	44
FIGURA 4.13: PERMEABILIDAD FRENTE A LA CONCENTRACIÓN DE MMT	45
FIGURA 4.14: ESPESOR FRENTE AL NÚMERO DE CAPAS A DIFERENTES PH DE DISOLUCIÓN CATIONICA	46
FIGURA 4.15: AUMENTO DE ESPESOR POR BICAPA MODIFICANDO EL PH	47
FIGURA 4.16: PROPIEDADES ÓPTICAS MODIFICANDO EL PH	48
FIGURA 4.17: ESPECTRO FTIR COMPARANDO LA PRESENCIA DE NANOARCILLA EN FUNCIÓN DEL PH ENTRE 400 Y 580 CM ⁻¹	49
FIGURA 4.18: ESPECTRO FTIR AUMENTADO COMPARANDO LA PRESENCIA DE NANOARCILLA EN FUNCIÓN DEL PH ENTRE 400 Y 580 CM ⁻¹	49
FIGURA 4.19: ESPECTRO FTIR COMPARANDO LA PRESENCIA DE NANOARCILLA EN FUNCIÓN DEL PH ENTRE 750 Y 1150 CM ⁻¹	50
FIGURA 4.20: ESPECTRO FTIR AUMENTADO COMPARANDO LA PRESENCIA DE NANOARCILLA EN FUNCIÓN DEL PH ENTRE 750 Y 1150 CM ⁻¹	50
FIGURA 4.21: ESPECTRO FTIR DE LA POLIACRILAMIDA	51
FIGURA 4.22: ESPECTRO FTIR COMPARANDO LA PRESENCIA DE POLIACRILAMIDA EN FUNCIÓN DEL PH ENTRE 1620 Y 1740 CM ⁻¹	52
FIGURA 4.23: ESPECTRO FTIR AUMENTADO COMPARANDO LA PRESENCIA DE POLIACRILAMIDA EN FUNCIÓN DEL PH ENTRE 1620 Y 1740 CM ⁻¹	52
FIGURA 4.24: PERMEABILIDAD MODIFICANDO EL PH.....	53
FIGURA 4.25: DISOLUCIÓN DE PAA MODIFICANDO EL PH	54
FIGURA 4.26: AUMENTO DE ESPESOR EN FUNCIÓN DEL NÚMERO DE CAPAS	55
FIGURA 4.27: MICROGRAMA DEL PE CON DIFERENTES CAPAS DE CLOISITA-POLIACRILAMIDA	56
FIGURA 4.28: PROPIEDADES ÓPTICAS EN FUNCIÓN DEL NÚMERO DE CAPAS.....	57
FIGURA 4.29: TEMPERATURA DE FUSIÓN EN FUNCIÓN DEL NÚMERO DE CAPAS	59
FIGURA 4.30: TEMPERATURAS DE DEGRADACIÓN EN FUNCIÓN DEL NÚMERO DE CAPAS	60
FIGURA 4.31: PORCENTAJE DE PÉRDIDAS Y DE RESIDUO EN FUNCIÓN DEL NÚMERO DE CAPAS	60
FIGURA 4.32: ESPECTRO FTIR COMPARANDO LA PRESENCIA DE NANOARCILLA EN FUNCIÓN DEL NÚMERO DE CAPAS ENTRE 400 Y 580 CM ⁻¹	61
FIGURA 4.33: ESPECTRO FTIR AUMENTADO COMPARANDO LA PRESENCIA DE NANOARCILLA EN FUNCIÓN DEL NÚMERO DE CAPAS ENTRE 750 Y 1150 CM ⁻¹	61
FIGURA 4.34: ESPECTRO FTIR COMPARANDO LA PRESENCIA DE NANOARCILLA EN FUNCIÓN DEL NÚMERO DE CAPAS ENTRE 750 Y 1150 CM ⁻¹	62
FIGURA 4.35: ESPECTRO FTIR COMPARANDO LA PRESENCIA DE POLIACRILAMIDA EN FUNCIÓN DEL NÚMERO DE CAPAS ENTRE 1620 Y 1740 CM ⁻¹	62

FIGURA 4.36: ESPECTRO FTIR AUMENTADO COMPARANDO LA PRESENCIA DE POLIACRILAMIDA EN FUNCIÓN DEL PH ENTRE 1620 Y 1740 cm^{-1}	63
FIGURA 4.37: PERMEABILIDAD EN FUNCIÓN DEL NÚMERO DE CAPAS	64