



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTONOMA  
DE MEXICO

FACULTAD DE QUIMICA

PROPIEDADES DE SUPERFICIE DE NANOCOMPUESTOS DE  
POLIETILENTEREFTALATO Y ARCILLAS

**T E S I S**

QUE PARA OBTENER EL TITULO DE  
QUIMICO DE ALIMENTOS  
P R E S E N T A :

**JORGE GONZALEZ RAMIREZ**



MEXICO, D. F.



EXAMENES PROFESIONALES  
FACULTAD DE QUIMICA

2005

m 344763



Universidad Nacional  
Autónoma de México



**UNAM – Dirección General de Bibliotecas**  
**Tesis Digitales**  
**Restricciones de uso**

**DERECHOS RESERVADOS ©**  
**PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL**

Todo el material contenido en esta tesis esta protegido por la Ley Federal del Derecho de Autor (LFDA) de los Estados Unidos Mexicanos (México).

El uso de imágenes, fragmentos de videos, y demás material que sea objeto de protección de los derechos de autor, será exclusivamente para fines educativos e informativos y deberá citar la fuente donde la obtuvo mencionando el autor o autores. Cualquier uso distinto como el lucro, reproducción, edición o modificación, será perseguido y sancionado por el respectivo titular de los Derechos de Autor.

JURADO ASIGNADO:

PRESIDENTE: Prof. JESÚS GRACIA FADRIQUE  
VOCAL: Prof. MA. DEL CARMEN DURÁN DOMÍNGUEZ  
SECRETARIO: Prof. ANTONIO SÁNCHEZ SOLÍS  
1<sup>er</sup> SUPLENTE: Prof. RAFAEL CARLOS MARFIL RIVERA  
2<sup>o</sup> SUPLENTE: Prof. MARÍA GUADALUPE LEMUS BARAJAS

SITIO DONDE SE DESARROLLÓ EL TEMA:  
INSTITUTO DE INVESTIGACIONES EN MATERIALES  
UNAM



---

Dr. ANTONIO SÁNCHEZ SOLÍS  
ASESOR DEL TEMA



---

JORGE GONZÁLEZ RAMÍREZ  
SUSTENTANTE

## AGRADECIMIENTOS

Al Dr. Antonio Sánchez Solís, por permitirme ser parte de tu equipo de trabajo.

A la Dra. Mirna Estrada, por proporcionarme un espacio para desarrollar este trabajo.

Por tu motivación, plática, compañía y disposición.

A la QFB. Araceli Ordóñez, por apoyarme en la medición del ángulo de contacto.

Al Fis. Lázaro Huerta, por tu labor en la realización del análisis de superficies mediante XPS.

Al Ing. Carlos Flores, por tu presencia y asistencia durante la observación de las muestras en el Microscopio Electrónico de Barrido.

Ing. Ernesto Sánchez, por el apoyo brindado durante las pruebas mecánicas.

A todo el personal del Instituto, por ser siempre tan amables y por su disposición a ayudarme

A todos gracias.

## DEDICATORIAS

A mis padres. No creo que haya palabras suficientes para agradecer todo el apoyo y el cariño brindado. Los quiero mucho. Con cariño este trabajo es para ustedes.

A mis hermanos. Mercedes, Sergio<sup>†</sup>, Araceli, Norberto, Faviola, Oscar, Gabriela y Rocío. Porque me han enseñado que se puede lograr cualquier meta si se trabaja día con día. Sin ustedes esto no sería posible. Gracias. Los quiero mucho.

A mis amigos. Lo mejor de la Universidad es haberlos conocido, disfrute mucho todo este tiempo a su lado. Saben que esto también es de ustedes. Los quiero.

# ÍNDICE

	Página
RESUMEN.....	1
ABREVIATURAS UTILIZADAS.....	2
GLOSARIO.....	3
LISTA DE FIGURAS.....	12
LISTA DE CUADROS Y TABLAS.....	13
<b>I</b>	<b>GENERALIDADES</b>
I.1. Introducción.....	14
I.2. Objetivos.....	15
I.3. Hipótesis.....	15
<b>II</b>	<b>FUNDAMENTOS</b>
II.1. Polímeros.....	16
II.1.2. Clasificación de los polímeros plásticos.....	16
II.1.3. Caracterización de los polímeros.....	17
II.1.3.1. Pruebas mecánicas.....	17
II.1.3.2. Pruebas térmicas.....	19
II.1.3.3. Cromatografía de permeación en gel.....	21
II.1.3.4. Espectroscopía infrarrojo.....	22
II.1.3.5. Difracción de rayos X.....	22
II.1.3.6. Espectroscopía de fotoelectrones por rayos X.....	24
II.1.3.7. Resistencia a la intemperie.....	25
II.1.3.8. Degradación por radiación ultravioleta.....	26
II.2. Polietilentereftalato.....	26
II.2.1. Propiedades físicas y químicas del polietilentereftalato.....	27
II.2.2. Principales aplicaciones del polietilentereftalato.....	28
II.2.3. Fabricación de polietilentereftalato.....	29
II.3. Arcillas.....	30
II.3.1. Arcilla montmorillonita.....	30
II.3.2. Dispersión de la arcilla.....	32
II.4. Nanocompuestos.....	34
II.4.1. Nanocompuestos con poliésteres termoplásticos.....	35
II.4.2. Aplicación de los nanocompuestos.....	35
II.5. Polímeros utilizados en el envase y embalaje de alimentos.....	36
II.6. Proceso de transporte de gases a través de polímeros.....	39
II.6.1. Permeabilidad en los nanocompuestos poliméricos.....	40
II.7. Ángulo de contacto.....	41
II.7.1. Magnitud del ángulo de contacto. Mojado y repelencia.....	41
II.7.2. Método de la placa de Wilhelmy.....	42
II.8. Microscopía electrónica de barrido.....	44
II.9. Películas plásticas para envasado de alimentos.....	45
II.10. Agentes antiniebla para películas plásticas.....	46

III	PARTE EXPERIMENTAL	
III.1.	Esquema del desarrollo experimental .....	48
III.2.	Material y reactivos.....	48
III.3.	Equipo.....	51
III.4.	Procedimiento.....	51
III.4.1.	Elaboración de películas.....	53
III.4.2.	Microscopía de barrido .....	54
III.4.3.	Medición del ángulo de contacto.....	55
III.4.4.1.	Prueba antiniebla a baja temperatura.....	57
III.4.4.2.	Prueba antiniebla a alta temperatura.....	58
III.5	Análisis estadístico.....	58
IV	RESULTADOS Y DISCUSIÓN	
IV.1.	Propiedades mecánicas.....	60
IV.2.	Análisis térmico.....	62
IV.3.	Microscopía de barrido.....	63
IV.4.	Ángulo de contacto.....	67
IV.5.	Análisis estadístico.....	69
IV.6.	Prueba antiniebla.....	72
IV.7.	Espectroscopía de fotoelectrones por rayos X.....	75
V	CONCLUSIONES.....	78
	ANEXO I.....	81
	ANEXO II.....	85
	BIBLIOGRAFÍA.....	88

## RESUMEN

### PROPIEDADES DE SUPERFICIE DE NANOCOMPUESTOS DE POLIETILENTEREFTALATO Y ARCILLAS

Los nanocompuestos de polímeros-silicatos representan una nueva clase de plásticos en los que se dispersan partículas inorgánicas a escala nanométrica en una matriz polimérica. En general, los nanocompuestos con poliésteres termoplásticos como el polietilentereftalato (PET) presentan mejoras en las propiedades mecánicas, térmicas, de barrera y retardo a la flama sin pérdida significativa de tenacidad o claridad. Estas propiedades han sido aprovechadas por el sector de empaques para productos alimentarios con el fin de desarrollar una alternativa que permita mejoras en el sector. Por otra parte, el fenómeno de formación de niebla en el interior de películas utilizadas para envolver alimentos, en especial en alimentos que se mantienen en condiciones de refrigeración, pueden presentar una disminución o eliminación de la transparencia provocada por este fenómeno, por lo que la calidad de los alimentos se puede ver reducida en cuanto a su apariencia. Una de las posibles aplicaciones de los nanocompuestos con poliésteres termoplásticos, es para evitar el fenómeno de niebla. En el presente trabajo se desea evaluar las características de la superficie de películas delgadas de nanocompuestos a base de polietilentereftalato y arcillas obtenidas por el método de moldeo por compresión. A las películas obtenidas para determinar las características de la superficie se les realizaron pruebas como: microscopía electrónica de barrido, medición del ángulo de contacto con agua, caracterización de propiedades antiniebla a baja y alta temperatura, así como un análisis de la composición de la superficie mediante espectroscopía de fotoelectrones por rayos X. Las películas de nanocompuestos obtenidas por el método de moldeo por compresión presentaron propiedades mecánicas superiores al PET virgen sin pérdida significativa de claridad. Las observaciones al microscopio electrónico de barrido mostraron una morfología de la superficie similar en todas las muestras. El ángulo de contacto tanto de avance como de retroceso, así como la histéresis del ángulo de contacto de los nanocompuestos de PET y arcillas y de PET virgen, no mostraron diferencias significativas con un 95% de confianza. En la caracterización de las propiedades antiniebla tanto a baja como a alta temperatura se observa el mismo comportamiento de los nanocompuestos de PET y arcillas comparados con el PET virgen. El análisis de superficie por espectroscopía de fotoelectrones por rayos X revela que la composición de la superficie de las películas de nanocompuestos de PET y arcillas es muy similar a la del PET virgen. Los resultados indican la posible formación de una capa de polietilentereftalato puro en la superficie de las películas obtenidas por el proceso de moldeo por compresión.

## ABREVIATURAS UTILIZADAS

A	Absorbancia
ADT	Análisis dinámico termomecánico
ATD	Análisis térmico diferencial
ATG	Análisis termogravimétrico
BE	Energía de enlace del orbital atómico
CBD	Calorimetría diferencial de barrido
CPG	Cromatografía de permeación en gel
d	Distancia entre capas de átomos
D	Coefficiente de difusión
d <sub>001</sub>	Espacio basal entre láminas de arcilla
DRX	Difracción de rayos X
ϕ	Espesor
EFX	Espectroscopía de fotoelectrones por rayos X
EXT-20	Extendedor de cadena
F	Fuerza
F <sub>a</sub>	Fuerza que actúa cuando la placa toca la superficie del líquido
F <sub>b</sub>	Fuerza de flotación
G	Gravedad
h	Altura
H <sub>f</sub>	Calor de fusión
hν	Energía de fotón irradiado
IR	Radiación infrarroja
KE	Energía cinética
L	Longitud
l <sub>0</sub>	Longitud inicial
M	Peso molecular
m	Masa
MEB	Microscopía electrónica de barrido
MMT	Montmorillonita
MMT-Mah	Montmorillonita intercalada con anhídrido maleico
MMT-Penta	Montmorillonita intercalada con penataeritrol
NCP	Nanocompuestos poliméricos

P	Permeabilidad
p	Perímetro
PBT	Polibutilentereftalato
PEAD	Poliétileno de alta densidad
PEBD	Poliétileno de baja densidad
PEN	Poliétilennaftaleno
PET	Poliétilentereftalato
PP	Polipropileno
$P_R$	Coficiente de permeabilidad relativa
PS	Poliestireno
PVC	Cloruro de polivinilo
r-X	Rayos X
S	Coficiente de solubilidad
T	Transmitancia
$T_c$	Temperatura de cristalización
TD	Temperatura de deflexión
$T_f$	Temperatura de fusión
$T_g$	Temperatura de transición vítrea
UV	Ultravioleta
V	Volumen hidrodinámico
$V_f$	Fracción volumen de arcilla
W	Ancho

### **CARACTERES GRIEGOS**

$\gamma$	Tensión superficial
$\gamma_L$	Tensión superficial del líquido
$\gamma_{lg}$	Tensión superficial líquido-gas
$\gamma_{sg}$	Tensión superficial sólido-gas
$\gamma_{sl}$	Tensión superficial sólido-líquido
$\eta$	Parámetro de distribución
$\theta$	Ángulo
$\theta_A$	Ángulo de contacto de avance
$\theta_R$	Ángulo de contacto de retroceso
$\lambda$	Longitud de onda

## GLOSARIO

**Absorbancia (A):** Medida de la energía radiante o flujo radiante que es absorbido por un material o una superficie como función de la longitud de onda de dicha energía o flujo. El valor se reporta en porcentaje.

**Absorción de agua:** Es la cantidad de agua que los plásticos tienden a retener, reflejándose en un aumento de peso en la muestra. El valor se reporta en porcentaje.

**Adsorción:** Adherencia de los átomos, iones o moléculas de un gas o líquido a la superficie de otra sustancia llamada adsorbente.

**Alargamiento a la rotura:** Es la máxima extensión que alcanza una probeta, hasta el momento de su ruptura, después de someterla a un estiramiento. La medición se reporta en porcentaje.

**Amorfo:** Que no tiene una estructura cristalina.

**Análisis dinámico termomecánico, ADT** (en inglés: Dynamic mechanical thermal analysis, DMTA): Técnica calorimétrica que mide los cambios de dimensión como función de la temperatura.

**Análisis térmico diferencial, ATD** (en inglés: Differential thermal analysis, DTA): Técnica calorimétrica de desequilibrio en la que se mide la diferencia de temperatura entre una muestra de referencia y una muestra, en función del tiempo o la temperatura.

**Análisis termogravimétrico, AT** (en inglés: Thermogravimetric analysis, TGA): Técnica calorimétrica que mide la rapidez de cambio de la masa del sistema con respecto al tiempo, se puede registrar como función de la temperatura o del tiempo. Las áreas bajo las curvas así obtenidas son proporcionales al cambio de masa.

**Ángulo de contacto:** Se define como el ángulo formado entre la superficie y la línea tangente al punto de contacto entre la gota de un líquido con una superficie.

**Atáctico:** Tipo de configuración de cadena polimérica en la que los grupos atómicos se colocan al azar a uno y otro lado de la cadena.

**Calor de fusión (Hf):** Energía necesaria para fundir un gramo de sustancia. Unidades  $J g^{-1}$ .

**Calor específico:** Capacidad calorífica por unidad de masa del material. Unidades  $J kg^{-1} K^{-1}$ .

**Calorimetría diferencial de barrido, CDB** (en inglés: Differential scanning calorimetry, DSC): Método analítico instrumental térmico en el que se compara la velocidad de absorción de calor absorbido por una muestra de un polímero y una referencia normalizada basándose en el consumo energético a medida que aumenta la temperatura.

**Celda unitaria:** Es un motivo cristalino que contiene un número relativamente pequeño de átomos, que se repite una y otra vez en el espacio. El único requerimiento para una celda unitaria es que construya la estructura del cristal cuando réplicas de la misma se desplacen de lado a lado, de modo que llenen el espacio cristalino.

**Cloruro de polivinilo** (en inglés: Polyvinyl chloride, PVC): Termoplástico producido a partir de petróleo o gas y sal común (NaCl).

**Coefficiente de difusión (D)**: Constante de proporcionalidad en la ecuación de Fick, que mide la velocidad de difusión de una sustancia en otra, unidades  $\text{cm}^2 \text{s}^{-1}$ . Esta constante está en función de varias variables como son: la naturaleza del gas o vapor que pasa a través del polímero, tipo de polímero, así como de la temperatura.

**Coefficiente de expansión térmica**: Es la propiedad de un material que describe el grado de dilatación y de contracción al cambiar la temperatura. Unidades  $\text{K}^{-1}$ .

**Coefficiente de fricción**: Determina la capacidad que tiene una película en permitir el deslizamiento cuando está en contacto con otra superficie.

**Coefficiente de permeabilidad relativa ( $P_R$ )**: Constante de cantidad de gas que pasa a través de una película para una combinación específica de un gas y un plástico a una temperatura determinada, tomando en cuenta la fracción volumen de arcilla dispersa en la matriz polimérica. Unidades  $\text{mol m}^{-1} \text{Pa}^{-1} \text{s}^{-1}$ .

**Coefficiente de solubilidad (S)**: Constante de cantidad de gas que puede aceptar una matriz polimérica, en una combinación específica de un gas y un plástico a una temperatura determinada. En condiciones estándar de temperatura y presión sus unidades son  $\text{cm}^3$  de gas/ $\text{cm}^3$  de polímero.

**Compatibilidad**: Capacidad de dos o más sustancias combinadas entre ellas para formar una composición homogénea con propiedades útiles.

**Conductividad térmica**: Constante de proporcionalidad entre el flujo de calor y el gradiente de temperatura en un flujo térmico en estado estacionario. Unidades  $\text{W m}^{-1}\text{K}^{-1}$ .

**Constante dieléctrica**: Es la capacidad de los materiales plásticos de almacenar la energía electrostática dentro de ellos.

**Cristalino**: Estado de un material sólido caracterizado por la disposición periódica tridimensional de átomos, iones o moléculas.

**Cromatografía de permeación en gel, CPG** (en inglés: Gel permeation chromatography, GPC): Técnica analítica instrumental que separa los polímeros polidispersos en fracciones por tamizado mediante un gel de poliestireno con enlaces cruzados u otro de características semejantes.

**Deformación por estiramiento**: Es la deformación de una probeta de ensayo causada por la aplicación de cargas determinadas.

**Densidad**: Es la cantidad de materia que tienen los materiales plásticos por unidad de volumen. Unidades  $\text{g cm}^{-3}$ .

**Difracción de rayos X, DRX** (en inglés: X-ray diffraction, XRD): Técnica analítica instrumental utilizada para la identificación cualitativa de la composición mineralógica de una muestra cristalina.

**Dureza Rockwell:** Es la resistencia que presentan los plásticos a ser rayados sobre su superficie. Mide la dureza en valores crecientes de escalas distintas correspondientes al tamaño del penetrador de bola utilizado. Los símbolos de las escalas R, L, M, E y K, corresponden a cargas de 60, 60, 100, 100 y 150 kg, respectivamente, el diámetro del penetrador de bola disminuye de R a K.

**Energía cinética:** Energía de movimiento.

**Epon 828:** Resina epoxy líquida derivada del bis-fenol A. Epon 828 se endurece con los agentes apropiados, proporcionando características mecánicas, adhesivas, dieléctricas y químicas muy buenas de la resina.

**Esfuerzo a la tensión:** Es la medida de la capacidad de un polímero a resistir las fuerzas de estiramiento.

**Espectroscopía de fotoelectrones por rayos X, EFX** (en inglés: X-ray photoelectron spectroscope, XPS): Técnica analítica instrumental que consiste en irradiar un sólido al vacío con rayos X y estudiar la energía de los electrones transmitidos.

**Extendedor de cadena (EXT-20):** Material agregado durante el proceso de extrusión que ayuda a formar cadenas más largas del polímero.

**Extrusión:** Técnica de conformación que consiste en forzar el material, por compresión, a pasar a través del orificio de una matriz.

**Factor de disipación:** El factor de disipación según la norma ASTM-D150 puede definirse de varias maneras, incluyéndose las siguientes:

- Medida de la conservación de potencia reactiva en potencia real o calor.
- Tangente del ángulo de pérdidas y cotangente del ángulo de fase.
- Cociente de la conductancia y la susceptancia de un condensador en el que el material es dieléctrico.

El factor de disipación se mide por comparación o sustitución en un puente eléctrico clásico.

**Fase:** Es aquella región del sistema, la cual es completamente uniforme no sólo en cuanto a su composición química, sino también en cuanto a su estado y propiedades químicas.

**Fibra:** Hilos o filamentos delgados producidos por la extrusión de un polímero fundido a través de pequeños orificios en una matriz. Polímero con numerosos enlaces de hidrógeno intermoleculares.

**Fracción volumen de arcilla (Vf):** Volumen que ocupan las láminas de arcilla respecto al volumen total de un nanocompuesto polimérico.

**Hidratación:** Admisión de agua.

**Índice de oxígeno límite:** Es la concentración mínima de oxígeno que produce propagación de llama hacia abajo en un ensayo de llama horizontal cuando se quema la muestra con una vela en mezclas controladas de oxígeno y nitrógeno. El valor se reporta en porcentaje.

**Índice de refracción:** Propiedad que tienen los plásticos de desviar la luz, cuando ésta se hace pasar a través de ellos.

**Inflamabilidad:** Es la capacidad que presentan los plásticos para arder con mayor o menor intensidad cuando son expuestos a la flama, de acuerdo a su estructura química y dependiendo de la rapidez con que se consuma.

**Isotácticos:** Tipo de configuración polimérica en la que todos los grupos están colocados al mismo lado de la cadena molecular.

**Longitud inicial de 64 mm ( $l_0$ ):** Es la longitud inicial que deben tener las probetas que se someten a pruebas mecánicas según las norma ASTM-D638-91.

**Microscopía electrónica de barrido, MEB** (en inglés: Scanning electron microscope, SEM): Técnica que proporciona imágenes de la superficie de cuerpos generalmente opacos a los electrones.

**Módulo:** Esfuerzo por unidad de deformación.

**Módulo de tracción:** Es la propiedad elástica de los sólidos que describe la rigidez inherente del material. También es la pendiente de la curva esfuerzo-deformación unitaria en la región plástica. Unidades Pa.

**Moldeo por compresión:** Proceso en el cual un material se conforma calentándolo y comprimiéndolo en la forma deseada entre dos placas que sirven como molde.

**Montmorillonita, MMT:** Arcilla pegajosa y plástica, su densidad varía de acuerdo con el grado de hidratación.

**Nano:** Prefijo que significa  $10^{-9}$  unidades.  $1\text{nm}=10^{-9}\text{m}$ .

**Nanocompuestos poliméricos, NCP:** Plásticos en los que se dispersan partículas inorgánicas a escala nanométrica.

**Nylon 6:** *Ver poliamida 6.*

**Permeabilidad:** Es la cantidad de vapor de agua o gas que se difunde a través del espesor de pared de plástico, Los gases como el oxígeno, nitrógeno o dióxido de carbono y el vapor de agua se miden bajo condiciones normales de presión y temperatura en un metro cuadrado de película de un espesor determinado. Unidades,  $\text{mol m}^{-1} \text{Pa}^{-1} \text{s}^{-1}$ .

**Peso molecular promedio, peso:** Es la medida con respecto a la cantidad de cadenas de determinado tamaño contenidas en la resina y es un valor que está altamente influenciado por las fracciones de alto peso molecular. El valor está dado en  $\text{g mol}^{-1}$ .

**Plástico:** Material sintético constituido por macromoléculas obtenidas por polimerización y que tiene la propiedad de ser fácilmente moldeable, además de que puede tomar una forma determinada por medios mecánicos únicamente o auxiliados con elevación de temperatura.

**Poliamida 6 (Nylon 6):** Es el resultado de la polimerización de la  $\epsilon$ -caprolactona. Se caracteriza por su excelente tenacidad y alta resistencia a la abrasión.

**Polibutilentereftalato** (en inglés: Polybutylen terephthalate, PBT): Poli(oxi-butilen-oxi-tereftalato). Poliéster termoplástico. Su estructura química se conforma por grupos  $(CH_2)_4$ , que son más largos y flexibles que los del PET, por lo que puede cristalizar más rápido y normalmente no se encuentra amorfo en estado sólido.

**Poliestireno** (en inglés: Polystyrene, PS): Polímero de estireno derivado del petróleo.

**Polietilennaftaleno** (en inglés: Polyethylene naphthalate, PEN): Poliéster termoplástico. Su estructura molecular se conforma por cadenas rígidas con doble anillo, lo que le confiere una elevada estabilidad térmica, alta resistencia a la tensión y propiedades de barrera mejoradas, si se le compara con el PET.

**Polietileno de alta densidad, PEAD** (en inglés: High density polyethylene, HDPE): Termoplástico fabricado a partir de eteno (componente del gas natural).

**Polietileno de baja densidad, PEBD** (LDPE, por sus siglas en inglés: Low density polyethylene, LDPE): Termoplástico que se produce a partir de gas natural.

**Polietilentereftalato** (en inglés: Polyethylene terephthalate, PET): Poli(oxi-etilen-oxi-tereftalato) Termoplástico que se produce a partir de ácido tereftálico y etilenglicol.

**Polímero:** Material sólido no metálico formado por macromoléculas cuya estructura consta de pequeñas unidades monoméricas.

**Polipropileno** (en inglés: Polypropylene, PP): Termoplástico que se obtiene por polimerización del propileno.

**Radiación infrarroja (IR):** Parte del espectro electromagnético comprendida entre la región visible y la de microondas. Radiación electromagnética que comprende los números de onda de 10 000 a  $100\text{ cm}^{-1}$ .

**Relación de Poisson:** Es la deformación elástica, la relación negativa de las deformaciones lateral y axial que resultan al aplicar un esfuerzo axial.

**Resistencia a la intemperie:** Es la capacidad que presentan los plásticos a la degradación o envejecimiento por factores atmosféricos como la radiación solar, la temperatura, las precipitaciones y el oxígeno del aire.

**Resistencia a la radiación:** Es el comportamiento del material plástico cuando se somete a radiación. Los resultados se evalúan generalmente en forma cualitativa.

**Resistencia a la tensión:** Es la capacidad que presentan los plásticos a oponerse a la deformación, determinándose por la fuerza de tensión por unidad de área. Se define como la máxima carga de tensión por unidad de área que resiste una muestra antes de deformarse. Unidades,  $\text{kg cm}^{-2}$ .

**Resistencia al desgarre:** Se aplica sólo en películas e indica la resistencia a que se propaga una rotura. Unidades,  $\text{g }\mu\text{m}^{-1}$ .

**Resistencia a productos químicos:** Es el comportamiento del material plástico cuando se somete a ácidos y bases, fuertes y débiles en formas diluidas o a concentraciones elevadas. Los resultados se evalúan generalmente en forma cualitativa.

**Resistencia al impacto Izod:** Es la propiedad que presentan los plásticos a resistir un golpe o prolongar una fractura al estar sujeto un extremo de la muestra. También se define como la propiedad de resistir la ruptura física o prolongar una fractura cuando se aplica una fuerza rápidamente. Unidades,  $J m^{-1}$ .

**Resistencia a los rayos ultravioleta:** Es el comportamiento del material plástico cuando es sometido a radiación ultravioleta. Los resultados se evalúan generalmente en forma cualitativa.

**Resistencia dieléctrica:** Es la oposición que presentan los materiales plásticos, al paso de la corriente eléctrica. Unidades,  $kV cm^{-1}$ .

**Resistividad volumétrica:** es la oposición que presentan las materias plásticas al paso de la corriente. Unidades,  $ohm cm$ .

**Sindiotáctico:** Tipo de configuración de cadena de polímero en que los grupos atómicos se colocan en posiciones regularmente alternadas en la cadena.

**Temperatura de cristalización ( $T_c$ ):** Temperatura a la cual un polímero completamente amorfo comienza a formar cristales. El valor se reporta en  $^{\circ}C$ .

**Temperatura de deflexión TD** (en inglés: Heat deflection temperature, HDT): Es aquella temperatura que soporta un material antes de deformarse cuando está sujeto a una carga continua, También se puede definir como "la temperatura a la que un espécimen se reflexiona 0.25mm bajo una carga de 0.45 ó 1.8 MPa según las condiciones preestablecidas de prueba". Unidades,  $^{\circ}C$ .

**Temperatura de ebullición ( $T.e.$ ):** La temperatura a la que una sustancia cambia del estado líquido a vapor. Unidades,  $^{\circ}C$ .

**Temperatura de fusión ( $T.f.$ ):** La temperatura a la que una sustancia cambia del estado sólido al líquido. Unidades,  $^{\circ}C$ .

**Temperatura de transición vítrea ( $T_g$ ):** Temperatura a la cual un polímero completamente amorfo se convierte en un sólido duro, rígido y frágil. Unidades,  $^{\circ}C$ .

**Temperatura máxima de utilización:** Es la temperatura máxima a la cual se puede utilizar el material sin pérdida significativa de sus propiedades. El valor se reporta en  $^{\circ}C$ .

**Temperatura mínima de utilización:** Es la temperatura mínima a la cual se puede utilizar el material sin pérdida significativa de sus propiedades. El valor se reporta en  $^{\circ}C$ .

**Tensión superficial de líquido ( $\gamma$ ):** Energía superficial por unidad de área, se mide en  $J/m^2$  o en  $N/m$ .

**Termoestables:** Son polímeros de red tridimensional(enlaces cruzados) que no pueden moldearse por calentamiento.

**Termoplástico:** Material polimérico que se ablanda al calentamiento y se endurece al enfriarse. En la condición blanda puede conformarse por moldeo o por extrusión.

**Transmitancia (T):** Medida de la energía radiante o flujo radiante que se transmite por un material o una superficie como función de la longitud de onda de dicha energía o flujo. El valor se reporta en porcentaje.

**Viscosidad intrínseca:** Es una medida del promedio del peso molecular. Se mide disolviendo la resina en un solvente específico a diferencia de la prueba del índice de fluidez donde el polímero se funde. Los grados típicos de PET para inyección tienen una viscosidad intrínseca promedio de  $80 \pm 2$  mL/g. Un descenso en la viscosidad intrínseca, desde la materia prima hasta el producto terminando significa una reducción en el peso molecular; como consecuencia, se presenta una disminución de la transparencia, así como de las propiedades mecánicas particularmente en la resistencia al impacto.

## LISTA DE FIGURAS

	<b>Página</b>
<b>Fig. 1.</b> <i>Ensayo de tracción típico</i> <sup>49</sup>	18
<b>Fig. 2.</b> <i>Curvas de esfuerzo-deformación típicas para plásticos</i> <sup>49</sup>	19
<b>Fig. 3.</b> <i>Termograma obtenido de la técnica de calorimetría diferencial de barrido (CDB)</i> <sup>47</sup>	20
<b>Fig. 4.</b> <i>Patrón de Difracción de Rayos X para</i> <sup>13</sup> : A) <i>una arcilla organofílica (CH<sub>3</sub>(CH<sub>2</sub>)<sub>15</sub>NH<sub>3</sub><sup>+</sup> -MMT)</i> B) <i>la arcilla hinchada (con Epon 828)</i> C) <i>nanocompuesto exfoliado</i>	24
<b>Fig. 5.</b> <i>Estructura química del polietilentereftalato</i> <sup>24</sup>	27
<b>Fig. 6.</b> <i>Química del proceso para la producción de la resina de PET</i> <sup>24</sup>	29
<b>Fig. 7.</b> <i>Representación estructural de la montmorillonita</i> <sup>7</sup>	31
<b>Fig. 8.</b> <i>Representación esquemática de los tipos de dispersión de nanocompuestos polímero-arcilla</i> <sup>2</sup>	32
<b>Fig. 9.</b> <i>Modelo propuesto para el patrón de difusión en zig-zag para un nanocompuesto exfoliado polímero-arcilla, cuando se utiliza para barrera a gases</i> <sup>33</sup>	41
<b>Fig. 10.</b> <i>Un líquido en equilibrio con un sólido y vapor</i> <sup>60</sup>	42
<b>Fig. 11.</b> <i>Balance de fuerzas que resulta del ángulo de contacto</i> <sup>60</sup>	42
<b>Fig. 12.</b> <i>Método de Wilhelmy para medición del ángulo de contacto</i> <sup>6</sup>	43
<b>Fig. 13.</b> <i>Diferencia entre películas con y sin propiedades antiniebla</i>	47
<b>Fig. 14.</b> <i>Migración del agente antiniebla</i> <sup>64</sup>	47
<b>Fig. 15.</b> <i>Esquema del desarrollo experimental realizado</i>	48
<b>Fig. 16.</b> <i>Temperaturas por sección en el extrusor</i>	52
<b>Fig. 17.</b> <i>Balanza de Wilhelmy para medición del ángulo de contacto</i>	56
<b>Fig. 18.</b> <i>Prueba antiniebla a baja temperatura</i>	57
<b>Fig. 19.</b> <i>Prueba antiniebla a alta temperatura</i>	58
<b>Fig. 20.</b> <i>Microscopía de barrido. Muestra 1, PET</i>	63

<i>Fig. 21.</i>	<i>Microscopía de barrido. Muestra 2, PET + 1.5% EXT-20</i>	64
<i>Fig. 22.</i>	<i>Microscopía de barrido. Muestra 3, PET + 2 % arcilla purificada</i>	64
<i>Fig. 23.</i>	<i>Microscopía de barrido. Muestra 4, PET + 1% arcilla purificada (2/3MMT-Mah, 1/3 MMT-Penta)</i>	65
<i>Fig. 24.</i>	<i>Microscopía de barrido. Muestra 5, PET + 2% arcilla purificada (2/3 MMT-Mah, 1/3 MMT- Penta)</i>	65
<i>Fig. 25.</i>	<i>Muestra 6, PET + 2% Bentonita de sodio</i>	66
<i>Fig. 26.</i>	<i>Prueba antiniebla a baja temperatura</i>	73
<i>Fig. 27.</i>	<i>Prueba antiniebla a alta temperatura</i>	74

## LISTA DE CUADROS Y TABLAS

	<b>Página</b>
<b>Cuadro 1.</b> <i>Algunas unidades usadas para reportar la permeabilidad<sup>40</sup></i>	40
<b>Tabla I.</b> <i>Propiedades de la arcilla montmorillonita<sup>31</sup></i>	49
<b>Tabla II.</b> <i>Composición química de la arcilla montmorillonita<sup>31</sup></i>	49
<b>Tabla III.</b> <i>Composición química de la arcilla bentonita de sodio<sup>31</sup></i>	50
<b>Tabla IV.</b> <i>Propiedades de los reactivos<sup>31</sup></i>	50
<b>TABLA V.</b> <i>Formulaciones utilizadas</i>	51
<b>Tabla VI.</b> <i>Condiciones de operación para la máquina de moldeo por inyección<sup>31</sup></i>	52
<b>Tabla VII.</b> <i>Formulaciones utilizadas y tiempo de residencia en la prensa</i>	54
<b>Tabla VIII.</b> <i>Condiciones de trabajo de la balanza de Wilhelmy</i>	56
<b>Tabla IX.</b> <i>Clasificación de la apariencia visual de películas delgadas sometidas a una prueba antiniebla</i>	59
<b>Tabla 1.</b> <i>Propiedades mecánicas<sup>31</sup></i>	60
<b>Tabla 2.</b> <i>Porcentaje de cristalización por calorimetría diferencial de barrido<sup>31</sup></i>	62
<b>Tabla 3.</b> <i>Ángulo de avance y retroceso del ángulo de contacto</i>	67
<b>Tabla 4.</b> <i>Lecturas del ángulo de contacto de avance</i>	70
<b>Tabla 4.1</b> <i>Análisis de varianza de las lecturas del ángulo de contacto de avance</i>	70
<b>Tabla 5.</b> <i>Lecturas del ángulo de contacto de retroceso</i>	71
<b>Tabla 5.1</b> <i>Análisis de varianza de las lecturas del ángulo de contacto de retroceso</i>	71
<b>Tabla 6.</b> <i>Lecturas de la histéresis del ángulo de contacto</i>	72
<b>Tabla 6.1</b> <i>Análisis de varianza de las lecturas de la histéresis del ángulo de contacto</i>	72
<b>Tabla 7.</b> <i>Clasificación de la apariencia visual de películas delgadas sometidas a una prueba antiniebla a baja temperatura</i>	73
<b>Tabla 8.</b> <i>Clasificación de la apariencia visual de películas delgadas sometidas a una prueba antiniebla a alta temperatura</i>	74
<b>Tabla 9.</b> <i>Composición de la superficie obtenida por un análisis de EFX</i>	76

# I. GENERALIDADES

## I.1. INTRODUCCIÓN

Los nanocompuestos de polímeros-silicatos representan una nueva clase de plásticos en los que se dispersan partículas inorgánicas a escala nanométrica en una matriz polimérica. Generalmente, el tipo de silicato usado en nanocompuestos de polímeros-silicatos es la montmorillonita. Esta arcilla tiene una estructura natural en capas, con plaquetas que tienen grosores de 1 nm y longitudes de superficie del orden de 100 – 1 000 nm. Las dimensiones de estas partículas son la razón para clasificar estos materiales como nanocompuestos.

En general, los nanocompuestos con poliésteres termoplásticos presentan mejoras en las propiedades mecánicas, térmicas, de barrera y retardo a la flama sin pérdida significativa de tenacidad o claridad y casi todos están formulados con montmorillonita<sup>50</sup>. Estas propiedades han sido aprovechadas por el sector de empaques para productos alimentarios con el fin de desarrollar una alternativa que permita mejoras en el sector. Un ejemplo de esto, es la utilización de los nanocompuestos para mejorar las propiedades de barrera al oxígeno y la rigidez de películas de nylon 6.<sup>3, 57</sup>

En esta investigación se presenta la caracterización de las propiedades de superficie de nanocompuestos a base de polietilentereftalato (PET) y arcillas químicamente modificadas, los cuales fueron obtenidos previamente por un proceso de extrusión con doble husillo (tornillo).

## **I.2. OBJETIVO**

### **Objetivo**

- Determinar las propiedades de superficie de nanocompuestos a base de PET y arcillas.

### **Metas**

- Desarrollar un método para la obtención de películas delgadas de nanocompuestos de PET y arcillas.
- Determinar las propiedades de superficie de las películas delgadas mediante la medición del ángulo de contacto.
- Observar la influencia de las arcillas en las propiedades de superficie de las películas de nanocompuestos de PET y arcillas
- Observar las propiedades antiniebla de las películas de nanocompuestos de PET y arcillas.
- Extender el conocimiento y área de estudio de los nanocompuestos poliméricos.

## **I.3. HIPÓTESIS**

Los nanocompuestos de PET y arcillas exfoliados presentan una alta dispersión de las láminas de arcilla en la matriz polimérica, encontrándose la arcilla distribuida de manera homogénea. Si el nanomaterial se procesa para la obtención de películas delgadas tomando en cuenta la alta dispersión de la arcilla en la matriz polimérica se encontrarán partículas de arcilla en la superficie de las películas. Las propiedades de superficie de los materiales se encuentran influenciados por la naturaleza de la superficie, si se considera que se encuentran partículas de arcilla en la superficie de las películas las propiedades de superficie de las películas de nanocompuestos de PET y arcillas se verán modificadas respecto al polímero virgen.

## II. FUNDAMENTOS

### II.1. POLÍMEROS

La palabra polímero literalmente significa <<muchas partes>>. La materia está formada por moléculas que pueden ser de tamaño normal o moléculas gigantes llamadas polímeros.

Los polímeros se producen por la unión de cientos de miles de moléculas pequeñas denominadas monómeros que forman enormes cadenas de las formas más diversas. Algunas parecen fideos, otras tienen ramificaciones, algunas más se asemejan a las escaleras de mano y otras son como redes tridimensionales.

La mayor parte de los polímeros que se usan en la vida diaria son materiales sintéticos con propiedades y aplicaciones variadas. En general, los polímeros tienen una excelente resistencia mecánica debido a que las grandes cadenas poliméricas se atraen. Las fuerzas de atracción intermoleculares dependen de la composición química del polímero y pueden ser de varias clases.<sup>14, 54, 56</sup>

#### II.1.2. CLASIFICACIÓN DE LOS POLÍMEROS PLÁSTICOS

Los polímeros pueden clasificarse de diversas formas de acuerdo con:<sup>59</sup>

- a) *Su origen*: Naturales y sintéticos.
- b) *Su estructura molecular*: Homopolímeros, copolímeros, terpolímeros, metrapolímeros, pentapolímeros y multipolímeros.
- c) *La configuración de sus cadenas*: Atácticos, isotácticos y sindiotácticos.
- d) *Su comportamiento frente al calor*: Termoplásticos y termofijos.

*Termoplásticos.* Estos plásticos pueden ser procesados por algún método y después pueden ser reutilizados, fundiendo y moldeando nuevamente, las características del plástico se conservan; sin embargo, después de varias reutilizaciones se empieza a degradar, por lo que el reciclaje de los termoplásticos se efectúa mezclando un pequeño porcentaje de plástico reciclado con plástico nuevo.

*Termofijos.* Estos plásticos tiene la característica de que una vez que se forma la pieza fabricada en este material, no puede ser reutilizada la resina directamente como los termoplásticos, ya que no se reblandece con recalentamiento.

- e) *Su aplicación y uso:* Plásticos, fibras, textiles, elastómeros o sustitutos de hule, etc.

### **II.1.3. CARACTERIZACIÓN DE POLÍMEROS**

#### **II.1.3.1. PRUEBAS MECÁNICAS**

Los polímeros son materiales viscoelásticos y sus propiedades dependerán de la temperatura, humedad, velocidad de prueba e historia de las muestras.

Resistencia a la tracción: Es la medida de la capacidad de un polímero a resistir los esfuerzos de deformación, normalmente se mide aplicando una deformación constante a una probeta (Fig.1), de acuerdo con la norma ASTM-D638-72. Estas probetas de ensayo deben cumplir unas condiciones normalizadas de humedad (50 %) y temperatura (23°C) antes del ensayo y durante el mismo.

Para medidas típicas de la resistencia a la tracción, los dos extremos de la probeta se sujetan a las mordazas del aparato de ensayo que se muestra en la Figura 1. Una de las mordazas está fija, mientras que la otra se desplaza en incrementos determinados.

El esfuerzo y la fuerza aplicada se representan en función de la deformación y el alargamiento.<sup>52</sup>

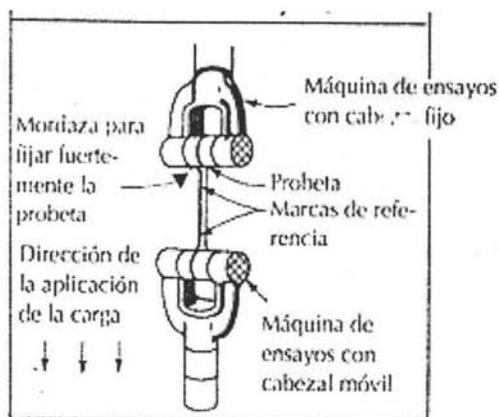


Fig. 1. Ensayo de tracción típico<sup>49</sup>

**Módulo de Young:** También llamado módulo elástico o módulo de tracción, es la relación del esfuerzo aplicado y la deformación que produce en el intervalo en que la relación entre esfuerzo y deformación es lineal. La resistencia a la tracción máxima es igual al esfuerzo necesario para causar rotura dividido por el área de la sección transversal mínima de la probeta sujeta al ensayo. Valores elevados del módulo de Young indican que el material es rígido, resistente al alargamiento y al estiramiento. Cuando se desee un comportamiento elástico se buscará un material que tenga alargamiento máximo elevado. Es conveniente que el material experimente un cierto alargamiento, puesto que esto permitirá la absorción de choques e impactos rápidos. El área total bajo la curva esfuerzo-deformación da una idea de la tenacidad total.<sup>19</sup>

**Deformación:** Un alargamiento o deformación recuperable se llama deformación elástica. El movimiento global de las cadenas de polímero se denomina fluencia o deformación plástica, en este caso la deformación no es reversible.

Carswell y Nason clasificaron los polímeros en cinco categorías:<sup>49</sup>

- Clase (a): Blandos y débiles; se caracterizan por un bajo módulo de elasticidad, un bajo punto de fluencia y un moderado alargamiento en función del tiempo.
- Clase (b): Duros y frágiles; se caracterizan por un módulo de elasticidad alto, un punto de fluencia poco definido y una deformación pequeña antes de la rotura.
- Clase (c): Blandos y tenaces; tienen un bajo módulo de elasticidad, gran alargamiento y un punto de fluencia bien definido.
- Clase (d): Duros y resistentes; son polímeros que tienen un alto módulo de elasticidad y una alta resistencia a la fluencia.
- Clase (e): Duros y tenaces; experimentan un alargamiento moderado antes del punto de fluencia seguido de una deformación irreversible.

En general, el comportamiento de todas las clases obedecen la ley de Hook antes del punto de fluencia. La deformación recuperable reversible antes del punto de fluencia, en el intervalo llamado elástico, es fundamentalmente el resultado de la flexión y alargamiento de los enlaces covalentes de la cadena principal del polímero (Fig. 2).

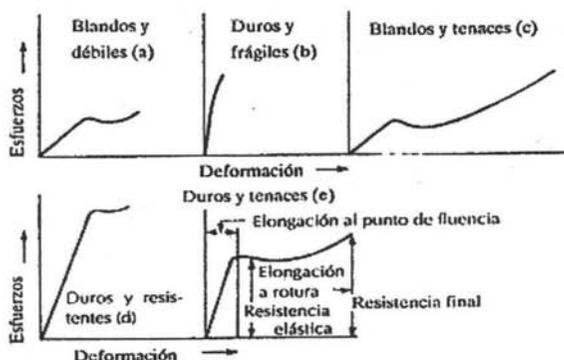


Fig. 2. Curvas de esfuerzo-deformación típicas para plásticos<sup>47</sup>

### II.3.2. PRUEBAS TÉRMICAS

Las herramientas más importantes necesarias para la obtención de las propiedades térmicas de los materiales incluyen el análisis termogravimétrico (ATG), la calorimetría

diferencial de barrido (CDB), el análisis térmico diferencial (ATD) y el análisis dinámico termomecánico (ADT).

La CDB es una técnica de calorimetría de desequilibrio en la que se mide el flujo de calor hacia y desde el polímero en función del tiempo o de la temperatura. Esto lo diferencia del ATD en el que se mide la diferencia de temperaturas entre una muestra de referencia y una muestra, en función de la temperatura o del tiempo. Los equipos de CDB miden el flujo de calor manteniendo un equilibrio térmico entre la referencia y la muestra. Por ejemplo, una muestra de referencia y una muestra se calientan a una velocidad determinada hasta que la muestra empieza a consumir o a emitir calor. Se suministra por tanto una corriente adicional a uno de los compartimientos para elevar la temperatura hasta alcanzar el equilibrio térmico entre la referencia y la muestra, se registra la corriente necesaria para mantener el equilibrio. El área bajo la curva resultante es una medida directa del calor de transición. El diagrama resultante de dibujar  $\Delta T$  en función del tiempo o de la temperatura se denomina termograma (Fig. 3).

Entre las determinaciones posibles a partir de medidas de CDB y ATD se hallan las siguientes: calor de transición, calor de reacción, pureza de la muestra, diagrama de fase, calor específico, identificación de la muestra, porcentaje de incorporación de una sustancia, velocidad de reacción, velocidad de cristalización o fusión, retención de disolventes y energía de activación. Por tanto, el análisis termocalorimétrico puede ser una herramienta bastante útil para describir la relación química y física de un polímero con respecto a la temperatura.

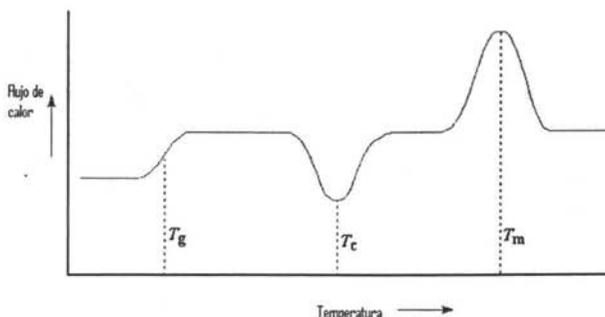


Fig. 3. Termograma obtenido de la técnica de calorimetría diferencial de barrido (CDB)<sup>49</sup>

En el análisis termogravimétrico (ATG) se usa una balanza muy sensible para seguir la variación de peso de un polímero en función del tiempo y de la temperatura. El ATG puede utilizarse para medir lo siguiente: pureza de muestra, identificación, retención de disolvente, velocidad de reacción, energía de activación y calor de reacción.<sup>49</sup>

### II.1.3.3. CROMATOGRAFÍA DE PERMEACIÓN EN GEL

La cromatografía de permeación en gel (CPG), que se ha denominado de tamices moleculares o filtración en gel, es un tipo de cromatografía sólido-líquido que separa los polímeros polidispersos en fracciones por tamizado mediante un gel de poliestireno con enlaces cruzados u otro de características semejantes. El gel de poliestireno, que sirve de fase estacionaria, se puede obtener en una gran variedad de tamaños de poro (1 a  $10^6$  nm). Puesto que las moléculas pequeñas penetran más fácilmente en las partículas de gel, las fracciones de más altos pesos moleculares se separarán antes. De esta manera, la CPG separa las fracciones de acuerdo a su tamaño.<sup>49</sup>

El principio de la cromatografía se basa en el volumen disponible más que en función del tamaño o peso, los volúmenes eluidos están relacionados con el lugar ocupado por el polímero en solución, "volumen hidrodinámico".

$$V \propto [\eta]M \quad (1)$$

donde:  $V$  = volumen hidrodinámico,  $[\eta]$  = parámetro de distribución y  $M$  = peso molecular.

Mientras más larga sea la cadena, menor es el tiempo de retención y más rápidamente recorre la columna. Las diferentes especies moleculares son eluidas de la columna en función de su tamaño molecular como por su peso molecular, las más largas salen primero de la columna.

#### II.1.3.4. ESPECTROSCOPIA DE INFRARROJO

La espectroscopía infrarroja es una técnica empleada principalmente en la elucidación de estructuras moleculares, aunque también se emplea con fines cuantitativos. Esta técnica se basa en las distintas absorciones de radiación infrarroja que presentan los distintos grupos funcionales que puede presentar una molécula: con el espectro de infrarrojo se puede saber fácilmente el tipo de compuesto (alcohol, amina, ácido, etc.), y con un análisis detallado de éste y su comparación con otros espectros catalogados, se puede en muchos casos elucidar completamente la estructura de la molécula.

La radiación infrarroja (IR), se refiere a la parte del espectro electromagnético comprendida entre la región visible y la de microondas. La radiación electromagnética comprende los números de onda de 10000 a 100  $\text{cm}^{-1}$ , los números de onda más usadas en los compuestos orgánicos son las comprendidas entre los 4000 y los 400  $\text{cm}^{-1}$ . La espectroscopía de infrarrojo es una técnica muy usada actualmente para determinar la composición, cristalinidad y configuración de un polímero. La radiación infrarroja menor de 100  $\text{cm}^{-1}$  es absorbida y convertida por las moléculas orgánicas en energía de vibración molecular, la cual está cuantizada, pero su espectro vibracional aparece como bandas dentro de un espectro infrarrojo, la frecuencia a la cual se emiten estas bandas de absorción, depende de las masas relativas de los átomos, las fuerzas de enlace y la geometría de los átomos. Las posiciones de las bandas de absorción en un espectro en IR, son presentadas como números de onda, que es proporcional a la energía de vibración de las moléculas. Además, las intensidades de las bandas, también pueden ser expresadas como transmitancia (T), o como absorbancia (A).<sup>18</sup>

#### II.1.3.5. DIFRACCIÓN DE RAYOS X

La aplicación fundamental de la difracción de rayos X (DRX), es la identificación cualitativa de la composición mineralógica de una muestra cristalina. La difracción está basada en las interferencias ópticas que se producen cuando una radiación

monocromática atraviesa una rendija de espesor comparable a la longitud de onda de la radiación.

Los rayos X se definen como una radiación electromagnética de longitud de onda corta, producida por la desaceleración de electrones de elevada energía o por transiciones electrónicas que implican electrones de los orbitales internos de los átomos. El intervalo de longitudes de onda de los rayos X va desde aproximadamente  $10^{-6}$ nm hasta alrededor de 10nm. La espectroscopía de rayos X abarca la región de aproximadamente 0.01nm a 2.5nm.

Al igual que con los otros tipos de radiación electromagnética, la interacción entre el vector eléctrico de la radiación X y los electrones de la materia por la que pasa da lugar a una dispersión. Cuando los rayos X son dispersados por el entorno ordenado de un cristal, tienen lugar interferencias (tanto constructivas como destructivas) entre los rayos dispersados, ya que las distancias entre los centros de dispersión son del mismo orden de magnitud que la longitud de onda de la radiación. El resultado es la difracción.

Cuando un haz de rayos X alcanza la superficie del compuesto a cualquier ángulo  $\theta$ , una porción se dispersa por la capa de átomos de la superficie. La porción no dispersada penetra a la segunda capa de átomos, donde otra vez una fracción se dispersa y la que queda pasa a la tercera capa. El efecto acumulativo de esta dispersión desde los centros regularmente espaciados del cristal es la dispersión del haz. Los requisitos para la difracción de rayos X son: que el espacio entre capas de átomos sea aproximadamente el mismo que la longitud de onda de la radiación y que los centros de dispersión estén distribuidos en el espacio de una manera muy regular.

En 1912, W. L. Bragg estudió la difracción de rayos X. La ecuación de Bragg es:

$$\lambda = 2 d \operatorname{sen} \theta \quad (2)$$

donde  $\lambda$  es la longitud de onda,  $d$  es la distancia entre las capas y  $\theta$  es el ángulo de incidencia.

La mayor parte de los conocimientos sobre la ordenación y el espaciado de los átomos entre los materiales cristalinos se ha deducido directamente de estudios de difracción.

Esta técnica se utiliza ampliamente para caracterizar nanoestructuras. Los picos de difracción que se observan en la región de ángulos baja, indican el espaciado  $d_{001}$  (espacio basal) de estructuras ordenadas-intercaladas y ordenadas-exfoliadas de materiales nanocompuestos ( Fig. 4).<sup>13</sup>

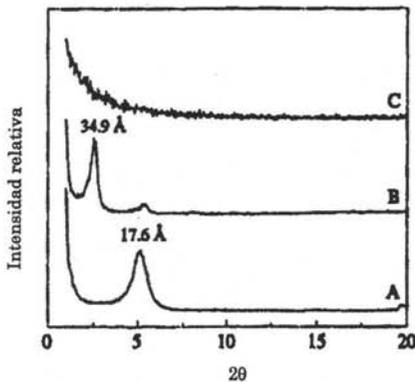


Fig. 4. Patrón de Difracción de Rayos X para<sup>13</sup>:  
A) una arcilla organofílica ( $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{15}\text{NH}_3^+$  -MMT)  
B) la arcilla hinchada (con Epon 828)  
C) nanocompuesto exfoliado

### II.1.3.6. ESPECTROSCOPIA DE FOTOELECTRONES POR RAYOS X

La espectroscopía de fotoelectrones por rayos X (EFX) fue desarrollada a mediados de los años 60 del siglo XX por Sieghahn y su grupo de colaboradores en la Universidad de Uppsala, Suecia. La técnica fue primeramente conocida con el acrónimo de ECSA (por sus siglas en inglés, Electron Spectroscopy for Chemical Analysis).

El análisis de superficies por EFX consiste en irradiar un sólido al vacío con rayos X y estudiar la energía de los electrones transmitidos. Los rayos X usualmente empleados tienen una energía de 1486.6 eV. Estos fotones tienen un poder limitado de penetración en el sólido, del orden de 1 a 10 micrómetros; interactúan con los átomos de la superficie, causando la emisión de electrones por efecto fotoeléctrico.<sup>43</sup>

La energía cinética (KE) de los electrones transmitidos se mide por:

$$KE = h\nu - BE \quad (3)$$

donde  $h\nu$  es la energía del fotón irradiado y  $BE$  es la energía de enlace del orbital atómico del cual surge el electrón. Ya que cada elemento tiene una clase única de energías de enlace, la EFX puede usarse para identificar y determinar la concentración de los elementos en la superficie. El espectro se obtiene como un mapa del número de electrones detectados por intervalo de energía versus su energía cinética. Cada elemento tiene un espectro único. El espectro de una mezcla de elementos es aproximadamente la suma de los picos de los constituyentes individuales.<sup>43</sup>

### II.1.3.7. RESISTENCIA A LA INTEMPERIE

Como medida de la resistencia de los polímeros a la intemperie se utiliza la exposición a la acción de la intemperie de muestras de polímeros montadas a 45° orientadas hacia el sur (ASTM-D1345). Dado que estos ensayos son largos y caros, se han desarrollado ensayos como el que describe la norma ASTM-GS23 en un intento para obtener resultados de ensayos "acelerados". En la norma ASTM-625 y 645 se describen ensayos relacionados con la exposición acelerada a la luz.

Hay varios ensayos acelerados que difieren en la selección de la fuente luminosa y la exposición cíclica a diversos grados de humedad. Algunos ensayos acelerados incluyen la pulverización de sal, aplicación de calor, frío y otros factores ambientales.<sup>49</sup>

### II.1.3.8. DEGRADACIÓN POR RADIACIÓN ULTRA VIOLETA

La degradación inducida por radiación es un fenómeno generalmente responsable de la falla de los polímeros en muchas aplicaciones. La absorción de radiación ultravioleta (UV) durante la exposición al aire libre degrada rápidamente a la mayoría de los polímeros. Sin embargo, hay excepciones, por ejemplo, polimetilmetacrilato y politetrafluoroetileno que resisten este tipo de radiación en virtud de su estructura molecular.

Muchos polímeros son sensibles a la radiación UV en la región de 300 y 360 nm de longitud. Fuentes artificiales de radiación también degradan a los polímeros. Los rayos X y otras fuentes de radiación electromagnética que generan radiación a longitudes dañinas incluyendo reactores nucleares e isótopos radiactivos pueden provocar la degradación del polímero, pero estas fuentes son de menor importancia con respecto de la exposición a la radiación solar en aire libre.

Existen tres métodos generales para la estabilización contra la degradación radiolítica.<sup>27</sup>

- Por obstrucción o apantallamiento de la radiación incidente.
- Por el uso de aditivos que absorben preferentemente la radiación dañina y disipan la energía en una forma inocua.
- Por el uso de aditivos que desactivan especies reactivas o intermediarias en el polímero al tiempo que éste sufre la degradación.

## II.2. POLIETILENTEREFTALATO

El polietilentereftalato, forma parte de la familia de los poliésteres, los cuales fueron sintetizados por primera vez por Wallace Hume Carothers en 1929, quien a partir de sus estudios sobre la condensación de compuestos bifuncionales logró obtenerlos. Estos materiales estaban formados principalmente por unidades alifáticas, por lo que sus propiedades físicas y químicas no eran muy buenas. Después, los químicos

ingleses J.R. Whinfield y J.T. Dickson lograron la síntesis de los primeros poliésteres semiarómaticos que, por combinar partes alifáticas con anillos aromáticos, contaban con propiedades superiores a los obtenidos por Carothers, debido a la rigidez de los segmentos que causaba la inclusión de estas estructuras aromáticas.<sup>16</sup>

Su estructura química es la siguiente (Fig. 5):

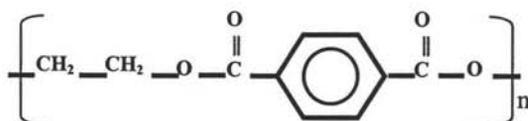


Fig. 5. Estructura química del polietilentereftalato<sup>24</sup>

## II.2.1. PROPIEDADES FÍSICAS Y QUÍMICAS DEL POLIETILENTEREFTALATO

Las principal característica estructural del PET, es la poca flexibilidad en el movimiento libre de sus segmentos de cadena y se debe a la rigidez que le da la presencia del anillo aromático unido a grupos éster, por lo que le proporciona a este material propiedades físicas y químicas excelentes. Presenta buena resistencia a la tensión e impacto, una constante dieléctrica relativamente baja, una buena barrera a gases y humedad, una notable transparencia óptica y una buena resistencia térmica y química. Sus propiedades mecánicas mejoran notablemente cuando este material está orientado, esto es, su arreglo estructural es más compacto, lo que significa que las interacciones entre los segmentos son más fuertes dando como resultado una menor movilidad molecular, lo que ocasiona que el material tenga una mayor resistencia.<sup>30, 45</sup>

En general, se comercializan dos clases de resinas de PET:

- El PET semicristalino, que es un termoplástico blanco opaco. Posee resistencia mecánica media, pero rigidez y dureza elevada. Su resistencia al impacto es baja; sin embargo, tiene una buena resistencia a la abrasión. Posee alta absorción de

agua, buena resistencia a la fisura por tensión y elevada impermeabilidad a los gases, vapor de agua y aromas.<sup>16, 22</sup>

- El PET amorfo, que es un termoplástico transparente. La claridad óptica que presenta se debe al desorden de las cadenas que los conforman, lo que permite que la luz que incide sobre él pase íntegra, ya que no hay un empaquetamiento que origine que las longitudes de onda sean difractadas. En cuanto a su resistencia mecánica, presenta menor rigidez y dureza, pero mejor resistencia al impacto. Su intervalo de temperatura de uso continuo se encuentra entre  $-40$  a  $60^{\circ}\text{C}$  y a vacío hasta  $100^{\circ}\text{C}$ .<sup>16, 45</sup>

## II.2.2. PRINCIPALES APLICACIONES DEL POLIETILENTEREFTALATO

Las propiedades físicas y químicas del PET permiten que éste tenga un buen desempeño en un gran número de usos. Una de las principales aplicaciones de este polímero es para la fabricación de envases y recipientes ya que posee una buena barrera a gases, transparencia óptica y resistencia química. Destacan la fabricación de botellas, tarros y frascos para envasar bebidas, alimentos, productos cosméticos y farmacéuticos. En el caso del envasado de alimentos o bebidas, la transparencia óptica juega un papel muy importante, ya que permite ver las características de los productos que se están envasando, por lo que se puede comprobar su calidad con sólo verlos.<sup>5, 16</sup>

La presentación en forma de película ha tenido éxito comercial debido a la combinación de cualidades tales como tenacidad, durabilidad, excelentes características dieléctricas, además de tener una buena estabilidad hidrolítica, química y térmica y poseer buena permeabilidad a la humedad y gases. Todo ello lo convierten en un material apropiado para incursionar en aplicaciones tan diversas como cintas magnéticas, sistemas de aislamiento eléctrico o como material de empaque. Los principales usos que se les da a las películas, abarcan el empaque de productos que son muy sensibles a la humedad y que requieren larga vida de anaquel como los dulces, galletas, fármacos, reactivos y polvos para preparar bebidas.<sup>16, 45</sup>

## II.2.3. FABRICACIÓN DE POLIETILENTEREFTALATO

El PET se fabrica a partir de dos materias primas derivadas del petróleo: el eteno, conocido como etileno y el paraxileno (Fig. 6). Los derivados de estos compuestos (respectivamente, etilenglicol y ácido tereftálico) reaccionan a temperatura y presión elevadas para obtener la resina PET en estado amorfo. La resina se cristaliza y polimeriza para incrementar su peso molecular y su viscosidad. El resultado es la resina que se usa para fabricar envases. Su apariencia es la de pequeños gránulos de color blanquizco.<sup>24, 36</sup>

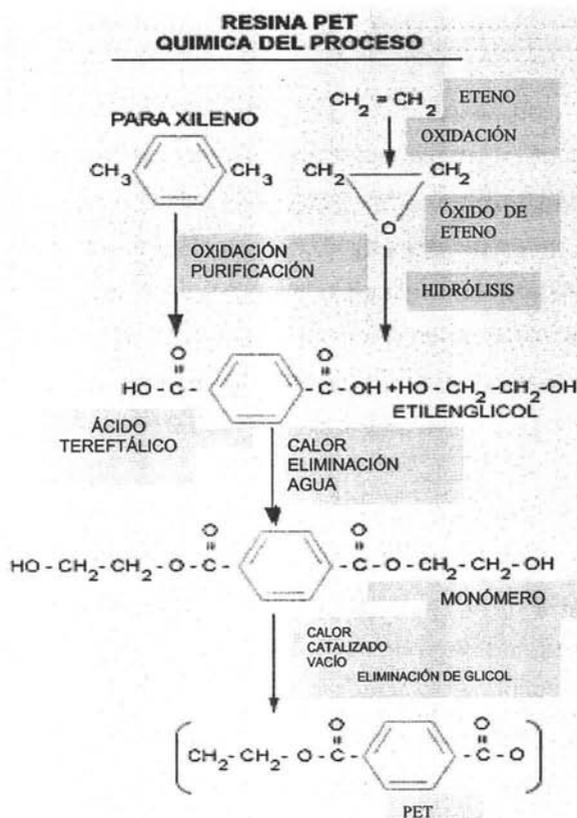


Fig. 6. Química del proceso para la producción de la resina de PET<sup>24</sup>

### II.3. ARCILLAS

Las arcillas, desde el punto de vista geológico, son minerales naturales (filosilicatos) que se formaron hace varios millones de años y cuyas propiedades fisicoquímicas dependen de su estructura y de su tamaño de grano muy fino (inferior a 2  $\mu\text{m}$ ). Se componen principalmente de silicatos de aluminio hidratados. La textura de las arcillas implica no sólo el tamaño de los gránulos, sino la forma como están unidos, su orientación en el espacio y su compactación.<sup>21</sup>

Las arcillas son una familia de los silicatos y su formación obedece a tres mecanismos principales: "herencia", neoformación, y transformación. El primero de los mecanismos indica que el material arcilloso provino directamente de una roca madre. Los otros dos mecanismos implican una reacción química.<sup>28</sup>

Entre las características principales se pueden citar las siguientes:<sup>21</sup>

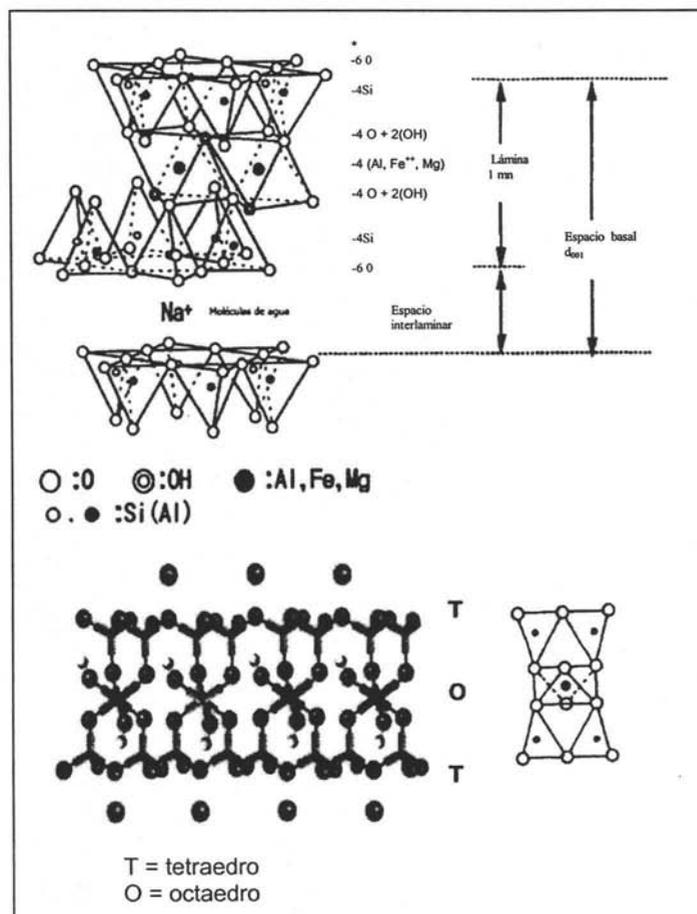
- Las arcillas están formadas por cristales muy pequeños.
- Tienen la capacidad de intercambiar iones.
- Son capaces de variar su composición interna.
- Pueden alojar moléculas en el interior de su espacio interlaminar.
- La superficie de las láminas presenta una actividad química considerable.
- Los cambios físicos, por ejemplo el hinchamiento, son reversibles.

#### II.3.1. ARCILLA MONTMORILLONITA

El nombre de la montmorillonita proviene del material original descrito por Damour y Salvétat en 1874 en la localidad de Montmorillon, Francia<sup>14</sup>. Es una arcilla pegajosa y plástica, su densidad varía desde 1.6 a 2.7  $\text{g/cm}^3$ , de acuerdo con el grado de hidratación.

La estructura de la montmorillonita la determinó un grupo de investigadores alemanes, entre ellos Hoffmann<sup>26</sup> (Fig. 7).

La estabilidad de los aluminosilicatos está muy relacionada al tamaño del ión que llena el espacio dejado por el apilamiento de los oxígenos en la red cristalina.



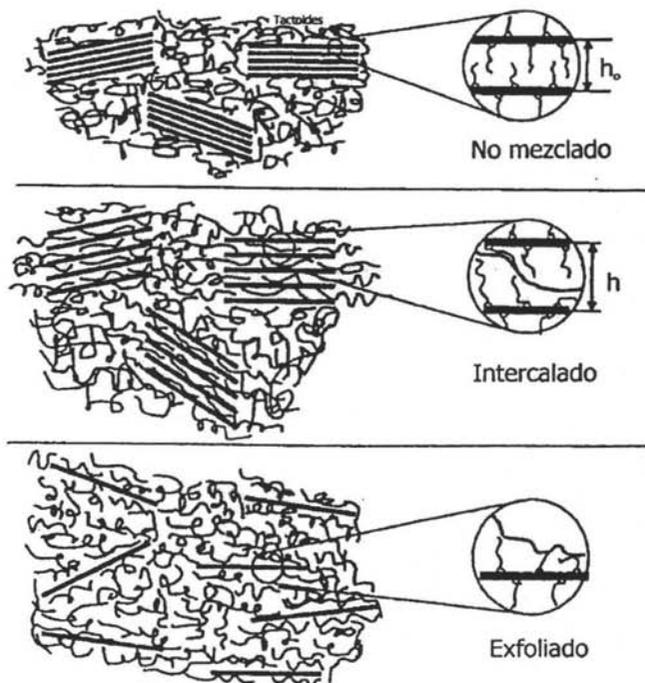
**Fig. 7. Representación estructural de la montmorillonita<sup>7</sup>**

Se observan dos hojas de tetraedros de sílice, cuyos oxígenos forman parte de la capa octaédrica de aluminio. Las hojas tetraédricas y octaédricas se combinan de tal forma que uno de los oxígenos del tetraedro y los dos planos de OH forman un plano común

\* Número de átomos con base en la celda unitaria

### II.3.2. DISPERSIÓN DE LA ARCILLA

La dispersión de arcillas en una matriz polimérica puede dar como resultado la formación de tres tipos de materiales compuestos (Fig. 8).<sup>2, 12</sup>



*Fig. 8. Representación esquemática de los tipos de dispersión de nanocompuestos polímero-arcilla<sup>2</sup>*

El primer tipo es el compuesto convencional, es decir, el que contiene arcilla en forma de gránulos o tactoides que son capas o láminas aglomeradas de la arcilla, sin intercalación que se dispersan como una fase segregada, obteniéndose propiedades mecánicas pobres del material resultante.

El segundo tipo es un nanocompuesto intercalado polímero-arcilla el cual se forma por la inserción de una o más capas moleculares del polímero en la galería de la arcilla. En éste, la distancia entre las capas de silicato se incrementa pero se mantiene relativamente constante.

El tercer tipo es un nanocompuesto polímero-arcilla exfoliado, caracterizado por un bajo contenido de arcilla y una estructura en la cual las láminas de arcilla están altamente dispersadas en la matriz polimérica, con una distancia y orientación al azar. El nanocompuesto exfoliado es especialmente deseable para mejorar las propiedades, debido a la dispersión homogénea de la arcilla y a la gran área interfacial que se logra entre el polímero y la arcilla.<sup>40</sup>

La exfoliación puede producirse por alguno de los siguientes procesos:

- Polimerización de un monómero en presencia de una arcilla modificada.
- Formulación de compuestos poliméricos en fundido con una arcilla modificada.
- Suspensiones exfoliadas, por medio de ultrasonido, de arcillas modificadas en líquidos polares de bajo peso molecular (en general se utiliza agua), seguido de su polimerización o formulación en fundido.
- Condiciones del proceso de extrusión.
- Otros métodos.

La arcilla que se utiliza preferentemente para las dispersiones es la montmorillonita (MMT), compuesta de tres capas de silicatos, una octaédrica y dos tetraédricas. Estos apilamientos de 0.96 nm de espesor y con un diámetro promedio de 500-1000 nanómetros son las principales entidades de refuerzo de los nanocompuestos (NCP).<sup>38</sup>

La purificación de la arcilla es indispensable, ya que sus propiedades se modifican cuando hay partículas extrañas. Se recomienda que la arcilla tenga menos de 5% en

peso de impurezas ya que un porcentaje mayor afecta de manera negativa sus propiedades.<sup>35</sup>

La compatibilidad entre las capas de arcilla y la matriz polimérica se alcanza a través de reacciones de intercambio iónico. Esto incrementa la organo-filicidad de la superficie de la capa de la arcilla y mejora la interacción con la matriz polimérica, lo cual favorece la dispersión y exfoliación originando mejores propiedades en los materiales y en su procesamiento; la eficiencia del nanocompuesto esta basada en la uniformidad de la dispersión de las placas a través de la matriz.<sup>51</sup>

#### **II.4. NANOCOMPUESTOS**

Los nanocompuestos son materiales que presentan una combinación de dos o más fases que contienen diferentes composiciones o estructuras, donde al menos una de las fases está en escala nanométrica.

Los materiales nanoestructurados se definen como materiales con un tamaño de partícula de menos de 100 nm, es decir, cualquier material que contiene partículas laminadas o filamentos de menos de 100 nm. Dependiendo de la naturaleza de la matriz, los nanocompuestos pueden clasificarse dentro de tres grandes grupos principales:

- Poliméricos
- Metálicos
- Cerámicos

Las nanopartículas se pueden clasificar en: lamelares, fibrilares, esféricas y otras. Particularmente, los dos primeros tipos se utilizan para mejorar propiedades mecánicas y de barrera.<sup>51</sup>

#### **II.4.1. NANOCOMPUESTOS CON POLIÉSTERES TERMOPLÁSTICOS**

La característica de polímeros de poliésteres termoplásticos es la presencia de eslabones éster (-CO-O-). Estos grupos pueden destruirse con la presencia de moléculas de agua a elevadas temperaturas generando una reacción de hidrólisis. A temperatura ambiente la humedad no los afecta y, en particular, la baja absorción de agua contribuye a su buena estabilidad dimensional.

Algunos de los materiales importantes son: polibutilen-tereftalato (PBT), polietileno-naftalato (PEN) y polietileno-tereftalato (PET). En general, los nanocompuestos con poliésteres presentan mejoras en las propiedades mecánicas, térmicas, de barrera y retardo a la flama sin pérdida significativa de tenacidad o claridad y casi todos están formulados con montmorillonita.<sup>51</sup>

#### **II.4.2. APLICACIÓN DE NANOCOMPUESTOS**

Algunos de los objetivos anunciados en el sector de empaques para productos alimentarios, como cambios bioquímicos y microbiológicos sensitivos, aún están lejos de lograrse. Sin embargo, otros como la modificación del comportamiento de permeación, propiedades térmicas y mecánicas, mejor desempeño de barrera y retardo a la llama, sin incrementar el peso o afectar la transparencia, se encuentran al menos en el estado inicial de desarrollo y los primeros productos han empezado a comercializarse.

Por ejemplo, el sector de empaques utiliza ampliamente los nanocompuestos para mejorar las propiedades de barrera al oxígeno y la rigidez de películas de "nylon 6". Las investigaciones más recientes documentan que este material con 2% en peso de nanocompuestos posee dos veces más barrera al oxígeno que el material convencional.<sup>3, 57</sup>

Las áreas del sector de empaques (según su uso final) reportadas hasta la fecha como mercados en creciente utilización de nanocompuestos son, entre otras, los de: Bebidas carbonatadas, botellas de cerveza, productos lácteos, productos cárnicos, jugos, alimentos para mascotas, productos farmacéuticos, componentes electrónicos, productos de higiene y aseo.

En el caso del cloruro de polivinilo (PVC, por sus siglas en inglés), se reportan aplicaciones de nanocompuestos en la manufactura de láminas flexibles de PVC plastificado, obteniéndose un mejoramiento apreciable en el módulo de elasticidad y una mayor resistencia al fuego, dependiendo del tipo de plastificante.<sup>32</sup>

La industria automotriz se ha convertido en una de las mayores usuarias de nanocompuestos para producir componentes de poliamida 6 (nylon 6) y polipropileno con altas temperaturas de deflexión (TD) bajo carga, para aplicaciones tanto en interiores como en exteriores de automóviles.<sup>8</sup>

## **II.5. POLÍMEROS UTILIZADOS EN EL ENVASE Y EMBALAJE DE ALIMENTOS**

Actualmente, existe un verdadero cambio estructural en el campo del consumo de alimentos y bebidas. Los envases actuales permiten un acceso casi ilimitado a todo tipo de productos, sin incidencia de las restricciones estacionales de alimentos como frutas y verduras. Los envases plásticos permiten ofrecer la posibilidad de saborear platos muy elaborados en sólo segundos. La larga cadena que va desde la producción del alimento, hasta el consumidor, se asegura en gran medida (en su conservación, higiene, preservación, transporte, presentación en anaquel y llegada al domicilio) gracias a los envases plásticos, salvaguardando calidad y frescura a lo largo del tiempo.

Dentro de los plásticos más utilizados en el envase y embalaje de alimentos se encuentran los siguientes:



### **Polietilentereftalato (PET)**

**Características:** Se produce a partir del ácido tereftálico y etilenglicol por policondensación; existen dos tipos: grado textil y grado botella

**Usos y aplicaciones:** Envases para bebidas no alcohólicas, aceites, agua mineral, cosmética, frascos varios (mayonesa, salsas, etc.)- Películas transparentes - Fibras textiles - Laminados de barrera (productos alimenticios) - Envases al vacío - Bolsas para horno - Bandejas para microondas



### **Polietileno de alta densidad (PEAD)**

**Características:** El polietileno de alta densidad es un termoplástico fabricado a partir del eteno (elaborado a partir del etano, uno de los componentes del gas natural). Es muy versátil y se le puede transformar de diversas formas:

1. Inyección
2. Soplado
3. Extrusión
4. Rotomoldeo

**Usos y aplicaciones:** Envases para: detergentes, aceites automotor, lácteos- Bolsas para supermercados - Cajones para pescados, bebidas carbonatadas, cervezas - Baldes para pintura, helados, aceites, - Tambores - Líneas para gas, telefonía, agua potable, minería, drenaje y uso sanitario - Macetas - Bolsas tejidas



### **Cloruro de polivinilo (PVC)**

**Características:** Se produce a partir de dos materias primas naturales: petróleo o gas 43% y sal común (NaCl) 57%. Su versatilidad le permite obtener productos de variadas propiedades para un gran número de aplicaciones. Se obtienen desde productos rígidos hasta productos totalmente flexibles

**Usos y aplicaciones:** Envases para: Agua mineral, aceites, jugos, mayonesa - Perfiles para marcos de ventanas, puertas - Envolturas para golosinas - Películas flexibles para envasado (carnes, fiambres, verduras) - Film o película para cobertura- Cables - Juguetes - Papel vinílico (decoración) - Pisos - Recubrimientos - Placas para muebles



#### **Polietileno de baja densidad (PEBD)**

*Características:* Se produce a partir de gas natural. Al igual que el PEAD, es de gran versatilidad y se procesa de diversas formas

*Usos y aplicaciones:* Bolsas de todo tipo: supermercados, boutiques, panificación, productos congelados, industriales, etc. - Películas para: Agro - Envasado automático de alimentos y productos industriales (leche, agua, plásticos, etc.), base para pañales desechables .



#### **Polipropileno (PP)**

*Características:* El PP es un termoplástico que se obtiene por polimerización del propileno. Los copolímeros se forman agregando eteno durante el proceso. El PP es el termoplástico de más baja densidad. Es un plástico de elevada rigidez, alta cristalinidad, elevado punto de fusión y excelente resistencia química.

*Usos y aplicaciones:* Película/Film (para alimentos, cigarrillos, chicles, golosinas, indumentaria) - Bolsas de rafia tejidas (para papas, cereales) - Envases industriales- Cajones para bebidas - Baldes para pintura, helados - Botes para margarina - Fibras para tapicería, cubrecamas, etc.



#### **Poliestireno (PS)**

*Características:*

**PS Cristal:** Es un polímero de estireno derivado del petróleo, cristalino y de alto brillo.

**PS Alto impacto:** Es un polímero de estireno con oclusiones de polibutadieno que le confiere alta resistencia al impacto.

*Usos y aplicaciones:* Botes para lácteos (yogurt, postres, etc.), helados, dulces, etc. - Envases varios, vasos, bandejas de supermercado - Refrigeradores: contrapuestas y anaqueles - Cosmética: envases, máquinas de afeitarse desechables, plat

## II.6. PROCESO DE TRANSPORTE DE GASES A TRAVÉS DE POLÍMEROS

La permeabilidad a gases y vapores es una de las propiedades más importantes que deben tomarse en cuenta cuando se emplea un material plástico para la fabricación de envases para bebidas, alimentos y recipientes, los cuales son sensibles al oxígeno o a vapores orgánicos. Tradicionalmente ese tipo de productos habían sido almacenados en materiales metálicos y de vidrio; sin embargo, los polímeros han incursionado en este sector con gran éxito debido a que son más ligeros y ofrecen mayor seguridad cuando estos se manipulan, sobre todo por menores de edad.

En un sentido general, la permeabilidad es la rapidez mediante la cual pasan las moléculas de gas o vapores a través de los polímeros. En términos simples, la permeabilidad de un gas, vapor o líquido a través de una película polimérica consta de tres pasos: (1) la disolución de las moléculas del gas o vapor en el polímero, (2) difusión de las moléculas del gas o vapor a través del polímero debido a un gradiente de concentración, y (3) salida de las moléculas del gas o vapor en la otra superficie.

La permeabilidad es, por lo tanto, el producto de la solubilidad y la difusión. La solubilidad obedece a la ley de Henry y la ecuación que la define es:

$$P=DS \quad (2-1)$$

donde P es la permeabilidad, D es el coeficiente de difusión y S el coeficiente de solubilidad.<sup>9, 10, 34, 57</sup>

Los principales factores que afectan la permeabilidad son: la solubilidad y la difusividad de la especie que permea a través del polímero, el empaquetamiento de las cadenas del polímero, la influencia del tamaño de los grupos laterales, polaridad, cristalinidad, orientación la presencia de cargas, humedad y plastificación. Por ejemplo, los polímeros que cuentan con alta cristalinidad son menos permeables a causa de que su estructura tiene menor cantidad de cavidades por las cuales las moléculas puedan pasar.<sup>58</sup>

En el S.I., las unidades de la permeabilidad son  $\text{mol m}^{-1} \text{Pa}^{-1} \text{s}^{-1}$ . No existe una sola forma de expresar la permeabilidad y el Cuadro 1 muestra las diferentes unidades que se han encontrado en la literatura.<sup>40</sup>

**Cuadro 1. Algunas unidades usadas para reportar la permeabilidad<sup>40</sup>**

Cantidad de gas	Espesor	Área	Tiempo	Diferencia de presión
$\text{cm}^3$ (STP)	mm	$\text{cm}^2$	s	cm Hg
moles	cm	$\text{cm}^2$	s	cm Hg
$\text{cm}^3$ (STP)	cm	$\text{cm}^2$	s	cm Hg
gramos	cm	$\text{cm}^2$	s	cm Hg
$\text{cm}^3$ (STP)	mil*	100 pulg <sup>2</sup>	24 h	atm
gramos	cm	$\text{cm}^2$	24 h	atm

STP = condiciones estándar de temperatura y presión

\*1 mil = 0.001 pulgada

## II.6.1 PERMEABILIDAD DE LOS NANOCOMPUESTOS POLIMÉRICOS

Los nanocompuestos que contienen láminas de silicato dispersas en la matriz polimérica hacen posible una reducción de la permeabilidad. Se deben tomar en consideración tres aspectos importantes para obtener este efecto: (1) la dispersión de las placas de arcilla, que debe estar orientada en el sentido del flujo del material, (2) la relación de longitud/espesor de las placas y tipo de arcilla y, por último, (3) la reducción del volumen libre.

La explicación de la mejora de este fenómeno puede describirse por la trayectoria que sigue el gas a través de la película denominado camino tortuoso (Fig. 9). El coeficiente de permeabilidad relativa ( $P_R$ ) se calcula como:

$$P_R = (1+pf/2)^{-1} \quad (2-2)$$

donde  $f$  es la fracción volumen de placas y  $p$  es la relación longitud/espesor,  $p=L/e$  ( $L$  es longitud y  $e$  es espesor de las laminas de arcilla).<sup>33, 55</sup>

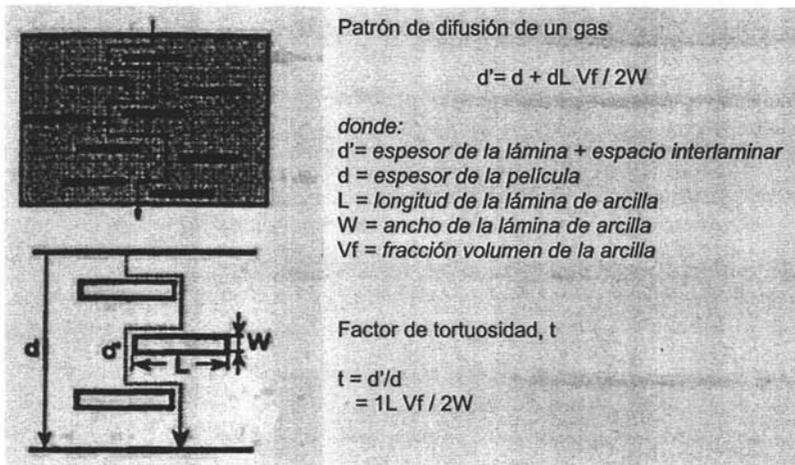


Fig. 9. Modelo propuesto para el patrón de difusión en zig-zag para un nanocompuesto exfoliado polímero-arcilla, cuando se utiliza para barrera a gases<sup>33</sup>

## II.7. ÁNGULO DE CONTACTO

La medición del ángulo de contacto de una gota de un determinado líquido sobre un sustrato se utiliza para caracterizar la "humectabilidad" de la superficie del mismo.

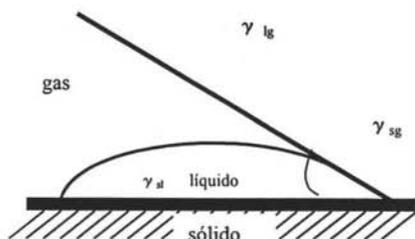
El ángulo de contacto se define como el ángulo formado entre la superficie y la línea tangente al punto de contacto entre la gota de líquido con la superficie del sustrato. El valor de dicho ángulo depende de la energía superficial del sustrato y de la tensión superficial del líquido.

### II.7.1. MAGNITUD DEL ÁNGULO DE CONTACTO. MOJADO Y REPELENCIA

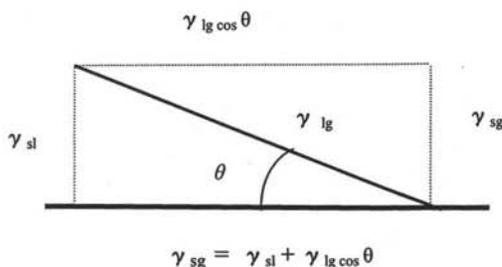
En las Figuras 10 y 11 se muestra una gota de líquido en equilibrio con una superficie sólida y un gas y las fuerzas resultantes del ángulo de contacto respectivamente. En algunos sistemas sólido-líquido, el ángulo de contacto es de cero y el líquido se extiende hasta que cubre la totalidad de la superficie sólida. En otros pares sólido-

líquido, el ángulo de contacto es mayor de  $90^\circ$  y el líquido no se extiende sino que forma gotas pequeñas que no mojan la superficie sólida.<sup>4</sup>

Un líquido moja un sólido cuando las interacciones sólido-líquido son mayores que las líquido-líquido. Si las interacciones líquido-líquido son mayores que las sólido-líquido, el líquido no moja. Hay mojado cuando el ángulo de contacto tiende a cero ( $\theta \rightarrow 0^\circ$ ).<sup>60</sup>



**Fig. 10.** Un líquido en equilibrio con un sólido y vapor ( $\gamma_{lg}$ ,  $\gamma_{sg}$ ,  $\gamma_{sl}$  = tensión interfacial líquido-gas, sólido-gas y sólido-líquido, respectivamente)<sup>60</sup>



**Fig. 11.** Balance de fuerzas que resulta del ángulo de contacto ( $\gamma_{lg}$ ,  $\gamma_{sg}$ ,  $\gamma_{sl}$  = tensión interfacial líquido-gas, sólido-gas y sólido-líquido, respectivamente,  $\theta$  = ángulo de contacto)<sup>60</sup>

## II.7.2. MÉTODO DE LA PLACA DE WILHELMY

Este método, debido a Wilhelmy<sup>6</sup>, consiste en medir la fuerza adicional sobre una placa vertical inmersa parcialmente en un líquido. Para medir esta fuerza se suspende la placa de un brazo de una balanza o de un brazo ligero unido a un alambre de torsión.

La fuerza adicional medida es igual al producto del perímetro de la placa por la tensión superficial. Si la fuerza se aplica para levantar la placa hasta que su borde inferior alcance el mismo nivel que la superficie del líquido, la fuerza  $F$  mide el peso del menisco adherido a la placa, que es equivalente al producto de la tensión superficial por el perímetro, siempre que el ángulo de contacto sea cero; en el caso de que el ángulo de contacto sea distinto de cero, el peso del menisco se multiplica por el perímetro de la placa.

Si  $p$  es el perímetro de la placa, la fuerza hacia abajo sobre la placa debida a la tensión superficial es  $\gamma p$  donde  $\gamma$  es la tensión superficial del líquido; si  $F$  y  $F_a$  son las fuerzas que actúan hacia abajo cuando la placa toca la superficie y cuando está suspendida libremente en el aire, respectivamente, entonces<sup>33</sup>

$$F = F_a + \gamma p \quad (2-3)$$

Una alternativa y probablemente la más utilizada ahora para medir el ángulo de contacto consiste en levantar el nivel del líquido gradualmente hasta apenas tocar el plato suspendido de la balanza. Entonces se registra el incremento en el peso. La ecuación general es

$$\gamma \cos \theta = \Delta F / p$$

donde  $\Delta F$  es el cambio en el peso del plato cuando éste entra en contacto con el líquido, y  $p$  es el perímetro del plato (Fig. 12).<sup>1, 4, 44, 49</sup>

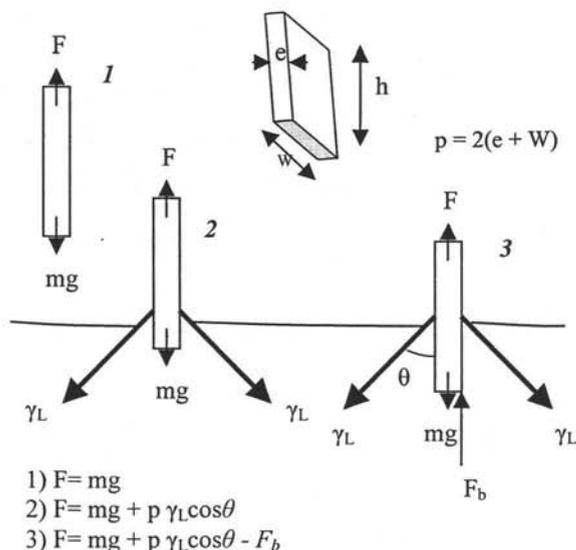


Fig. 12. Método de Wilhelmy para medición del ángulo de contacto<sup>6</sup>:

1) La muestra en el aire antes del contacto con el líquido

2) La muestra en la interfase líquido-aire

3) Es similar a 2 pero en este caso la muestra está inmersa en el líquido alguna distancia, aquí debe considerarse la fuerza de flotación

( $e$  = espesor,  $F$  = fuerza,  $g$  = gravedad,  $h$  = altura,  $F_b$  = fuerza de flotación,  $m$  = masa,  $p$  = perímetro,  $W$  = ancho,  $\gamma_L$  = tensión superficial del líquido,  $\theta$  = ángulo).

Sólo se puede hacer una estricta interpretación del ángulo de contacto si las siguientes suposiciones se cumplen:<sup>6</sup>

- La superficie sólida es rígida, inmóvil e indeformable. En términos prácticos el módulo elástico de la superficie debe ser mayor a 35 MPa.
- La superficie sólida es altamente lisa.
- La superficie sólida es uniforme y homogénea.
- La tensión superficial del líquido es bien conocida y constante, no debe cambiar durante el tiempo que dure el experimento.
- La superficie sólida no debe reaccionar con el líquido.
- Se asume que la superficie sólida es rígida e inmóvil y que los grupos superficiales no pueden ser reorientados o reequilibrados en respuesta a cambios en el medio.

## II.8. MICROSCOPIA ELECTRÓNICA DE BARRIDO

El microscopio electrónico de barrido (MEB) proporciona imágenes y datos fisicoquímicos de la superficie de cuerpos generalmente opacos a los electrones, por medio de un delgadísimo haz de electrones que recorre dicha superficie y de detectores que traducen las señales que de ella emanan, transformándolas en corrientes eléctricas que se emplean en formar una imagen en un monitor.

El MEB tiene la ventaja de que necesita muy poca preparación de la muestra, la mayoría de los MEB pueden sólo examinar superficies que sean conductoras eléctricas. Cualquier objeto que resista el alto vacío del microscopio se puede examinar colocándolo directamente en el instrumento.

Todas las muestras para observarse en el MEB deben ser anhidras, no sólo para que resistan el vacío del instrumento sino también para que se puedan recubrir para hacerlas conductoras eléctricas. El recubrimiento al que se somete una muestra para ser observada en el SEM es de una capa de carbón y/o una capa de oro. <sup>39, 61, 63</sup>

## II.9. PELÍCULAS PLÁSTICAS PARA ENVASADO DE ALIMENTOS

El material de envasado elegido debe ser capaz de mantener constante la mezcla de gases, impidiendo la entrada de oxígeno y la fuga de dióxido de carbono. Además es importante que posea las características antiniebla. Con la cualidad antiniebla se evita que las gotas de agua procedentes del vapor de agua que pierde el producto empacado se condensen en la superficie interna del envase. A continuación se van a describir de forma resumida los distintos tipos de películas plásticas que se emplean actualmente en el envasado de alimentos:

- **Películas laminadas:** Estas películas están conformadas por láminas de diferentes materiales unidas mediante un adhesivo, en forma de "sandwich". Las películas laminadas ofrecen una mejor calidad de grabado ya que la superficie impresa se incorpora entre las numerosas láminas que las constituyen y esto evita el desgaste durante la manipulación. La desventaja de este tipo de películas es que el proceso de elaboración es caro lo que hace que este tipo de material no sea muy empleado.
- **Películas coextrudidas:** Se caracterizan por ser láminas producidas simultáneamente que se unen sin necesidad de adhesivo. Son más económicas que las películas laminadas; sin embargo, éstas últimas sellan mejor. Las películas coextrudidas se graban en la superficie y tienden a desgastarse con la maquinaria durante el llenado y el sellado. La velocidad de transmisión de oxígeno hacia el interior del envase es mayor que en las películas laminadas.
- **Películas microperforadas:** Se emplean para aquellos productos que precisan de una velocidad de transmisión de oxígeno elevada. Se trata de películas que contiene pequeños agujeros de aproximadamente 40-200 micrómetros de diámetro que atraviesan la película. Las películas microperforadas mantienen unos niveles de humedad relativa altos y son muy efectivas para prolongar la vida media de productos especialmente sensibles a las pérdidas por deshidratación y de deterioro por microorganismos.
- **Membranas microporosas:** La membrana microporosa se emplea en combinación con otras películas flexibles. Se coloca sobre una película impermeable al oxígeno la cual tiene una gran perforación. De esta forma se consigue que todos los intercambios gaseosos se produzcan a través de la membrana microporosa, que tiene unos poros de 0.2-3 micrómetros de diámetro. La velocidad de transmisión de oxígeno se puede variar cambiando su espesor o modificando el número y tamaño de los microporos que conforman la membrana.

➤ **Películas “inteligentes”:** Englobadas dentro de los llamados envases activos, son aquellas que están formadas por membranas que crean una atmósfera modificada dentro del mismo y aseguran que el producto no consuma todo el oxígeno del interior y se convierta en una atmósfera anaerobia. Estas membranas o películas “inteligentes” impiden la formación de sabores y olores desagradables, así como la reducción del riesgo de intoxicaciones alimentarias debido a la producción de toxinas por microorganismos anaerobios. Estas láminas son capaces de soportar variaciones de la temperatura de almacenamiento de hasta 3-10°C e incrementan la permeabilidad a los gases (velocidad de transmisión de oxígeno) mil veces cuando la temperatura aumenta por encima de la temperatura límite establecida, evitando la aparición de procesos de anaerobiosis.<sup>11, 17, 46, 47, 59</sup>

## II.10. AGENTES ANTINIEBLA PARA PELÍCULAS PLÁSTICAS

El término niebla es utilizado comúnmente para describir la condensación de vapor de agua sobre la superficie de una película plástica transparente en forma de gotas pequeñas y separadas. Las condiciones físicas ideales para que este fenómeno suceda son:

- Una disminución en la temperatura por debajo del punto de rocío en donde se encuentra la mezcla aire / vapor de agua.
- Enfriamiento del aire a una temperatura a la cual no puede retener el vapor de agua formándose una condensación del vapor de agua sobre la película.

El fenómeno de formación de niebla en el interior de películas utilizadas para envolver alimentos, especialmente alimentos que se mantienen en condiciones de refrigeración, pueden presentar los siguientes problemas (Fig. 13):

- La disminución o eliminación de la transparencia provocada por el fenómeno de niebla hace el producto menos atractivo
- La calidad del alimento se puede ver reducida en cuanto a su apariencia
- La concentración de agua en algunos casos puede ser causa de deterioro del alimento

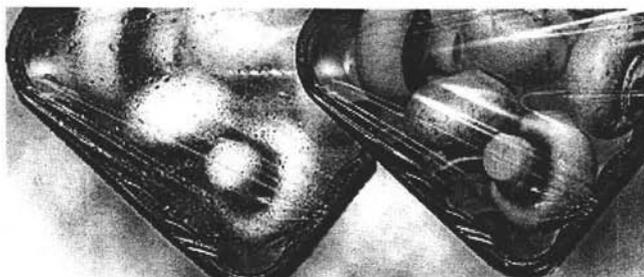


Fig. 13. Diferencia entre películas con y sin propiedades antiniebla<sup>52</sup>

Los aditivos antiniebla son agentes tensoactivos, los cuales tienen un balance de incompatibilidad con la matriz polimérica, se adicionan durante el proceso de extrusión en forma pura como concentrados; cuando se forma la película se distribuyen de manera homogénea pero, posteriormente, migran hacia la superficie de la película.

Los aditivos antiniebla son generalmente tensoactivos no iónicos. Algunas clases son:

- Ésteres de glicerol
- Ésteres de poliglicerol
- Ésteres de sorbitán
- Ésteres de sorbitán etoxilado

La combinación de una parcial solubilidad del agente antiniebla en agua provoca una disminución en la tensión superficial del agua, lo que significa una disminución de la diferencia entre la tensión superficial del agua y el polímero; el resultado es una reducción en el ángulo de contacto entre el agua y la superficie del polímero, permitiendo que el agua se extienda formando una capa uniforme. De esta forma se retira la barrera óptica causada por las pequeñas gotas de agua, aunque el agua condensada permanezca dentro de la película (Fig. 14).<sup>62</sup>

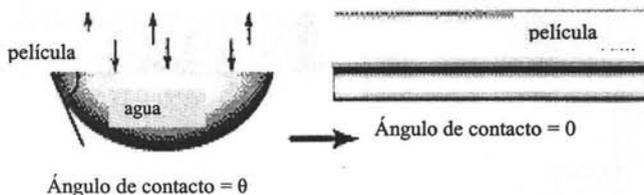


Fig. 14. Migración del agente antiniebla<sup>52</sup>

### III PARTE EXPERIMENTAL

#### III.1 ESQUEMA DEL DESARROLLO EXPERIMENTAL

A continuación, se presenta el esquema del desarrollo experimental realizado (Fig. 15).

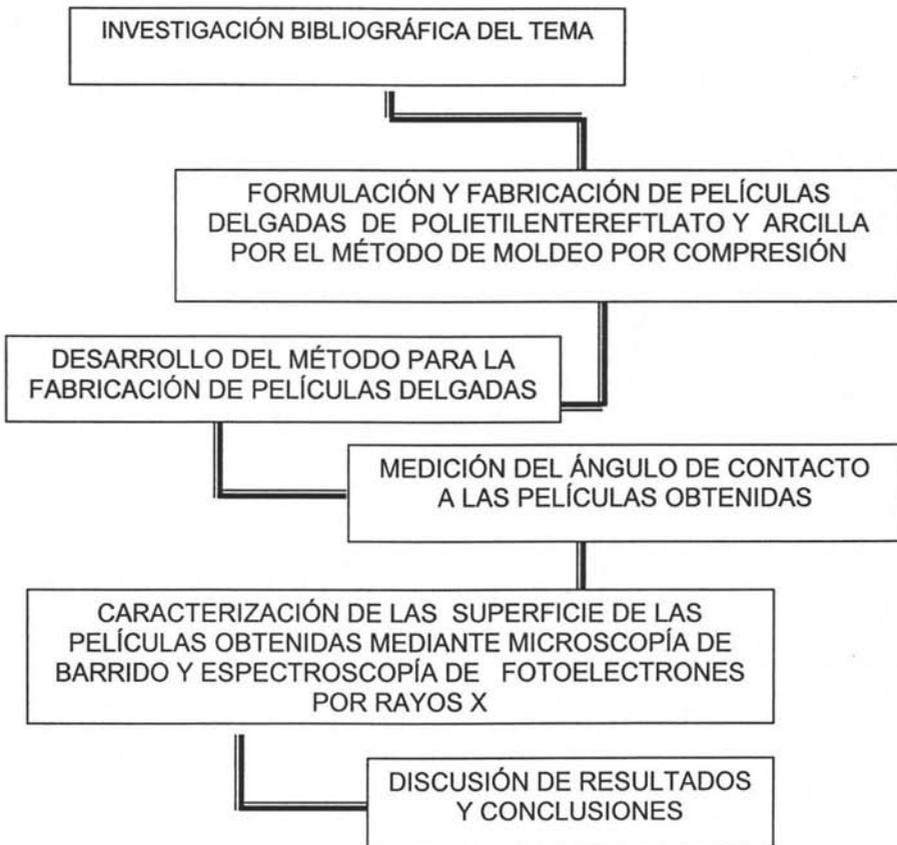


Fig. 15. Esquema del desarrollo experimental realizado

### III.2. MATERIAL Y REACTIVOS

Los materiales empleados fueron:

- PET (polietilentereftalato) en forma de gránulos ("pellets") de la compañía CELANESE MEXICANA (actualmente KOSA), con una densidad específica de  $1.425\text{g/cm}^3$ , viscosidad intrínseca de  $85\text{ mL/g}$ , punto de fusión de  $230^\circ\text{C}$ , cristalización de 35% determinada por calorimetría diferencial de barrido y peso molecular promedio,  $\overline{M}_w = 26\ 000\text{ g/mol}$ .<sup>31</sup>
- Arcilla montmorillonita sódica purificada de la compañía NANOCOR, Inc., con las siguientes propiedades (Tabla I):

**Tabla I.** *Propiedades de la arcilla montmorillonita*<sup>31</sup>

Relación diámetro / espesor	300 – 500
Color	Canela
Humedad %	12
pH	9 – 15
Capacidad de intercambio catiónico	135 meq/100g

La composición química de la arcilla montmorillonita se determinó por medio de la técnica de EFX (Tabla II):

**Tabla II.** *Composición química de la arcilla montmorillonita*<sup>31</sup>

Elemento	% átomos	Silicato	% mol
O	55.1	Montmorillonita	94.8
Si	21.5	Cristobalita	0
Al	10.2	Albita	0
Na	5.5	Cuarzo	5.2
Ca	0	Calcita	0
C	3.1		
Mg	2.1		
Cl	1.6		
K	0.5		
F	0.3		

Otros materiales utilizados fueron:

- Arcilla montmorillonita intercalada con anhídrido maleico (MMT-Mah).
- Arcilla montmorillonita intercalada con pentaeritritol (MMT-Penta).
- Arcilla bentonita sódica comercial con la siguiente composición determinada por medio de la técnica de EFX (Tabla III):

**Tabla III.** *Composición química de la arcilla bentonita de sodio*<sup>31</sup>

Elemento	% átomos	Silicato	% mol
O	57.3	Montmorillonita	13.4
Si	24.7	Cristobalita	53.8
Al	7.8	Albita	16.8
Na	2.1	Cuarzo	5.7
Ca	0.4	Calcita	9.0
C	4.8		
Mg	2.3		
Cl	0		
K	0		
F	0		
Fe	0.2		
N	0.4		

- Agentes intercalados empleados para producir las arcillas denominadas Mont-Mah y Mont-Penta, usados como fueron recibidos (Tabla IV):

**Tabla IV.** *Propiedades de los reactivos*<sup>31</sup>

Reactivo Aldrich	P.M. g/mol	P.f. °C	P.e. °C	Observaciones
Anhídrido maleico	98	60	197 - 199	Sensibilizante, tóxico
Pentaeritritol	136.15	255 - 259		Tóxico

(P.M. = peso molecular, P.f.= punto de fusión, P.e. = punto de ebullición)

- Extendedor de cadena de la Compañía Compuestos Plásticos y Materiales S.A. de C.V. (denotado como EXT-20 en fase experimental). El valor de su temperatura de fusión fue de 60.77°C, determinado por calorimetría diferencial de barrido, en un calorímetro diferencial de barrido de la marca Dupont, modelo 910, a una velocidad de calentamiento de 10°C/min bajo atmósfera de nitrógeno.<sup>31</sup>

- Papel aluminio
- Agente desmoldante de silicón A
- Placas de acero inoxidable de 15 x 15 cm, recubiertas con teflón (antiadherente).

### III.3. EQUIPO

- Prensa marca CARVER Modelo C No. 3912
- Micrómetro marca MITUTOYO ABSOLUTE
- Microscopio electrónico de barrido marca LEICA, modelo Stereoscan 440.
- Equipo para recubrir muestras para microscopía marca FINE COAT ION SPUTTER JFC-110. JEOL.
- Balanza de Wilhelmy, modelo SIGMA 70
- Equipo de análisis de superficies marca VG Microtech MultiLab ESCA 2000, con detector de electrones hemisférico MCD-CLAM-4, fuente de rayos-X  $K\alpha$  de magnesio ( $h\nu=1253.6$  eV ).

### III.4. PROCEDIMIENTO

- Se prepararon mezclas de PET con arcillas mediante un proceso de extrusión e inyección bajo las siguientes condiciones (Tabla V):

**TABLA V.** *Formulaciones utilizadas*

Muestra	Formulación
1	PET
2	PET + 1.5% EXT-20
3	PET + 2% Montmorillonita
4	PET + 1% Montmorillonita (2/3 MMT-Mah, 1/3 MMT-Penta)
5	PET + 2% Montmorillonita (2/3 MMT-Mah, 1/3 MMT-Penta)
6	PET + 2% Bentonita Na <sup>+</sup>

(PET = polietilentereftalato, EXT-20 = extendedor de cadena, MMT-Mah = arcilla montmorillonita intercalada con anhídrido maleico, MMT-Penta = arcilla montmorillonita intercalada con pentaeritrol)

- Para el extrusor, de la marca TW-100 Haake Rheocord 90 con doble tornillo cónico contrarrotatorio modelo TW-100 con longitud de tornillo de 331mm, diámetro inicial de 31.1mm y diámetro final de 19.7mm, la velocidad del husillo fue de 50 rpm y las temperaturas por sección se muestran a continuación en la Fig. 16.<sup>31</sup>

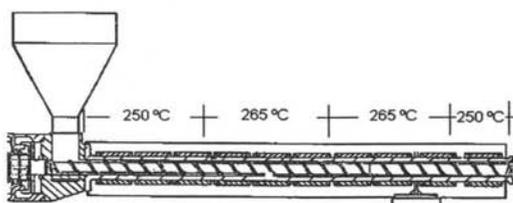


Fig. 16. Temperaturas por sección en el extrusor<sup>31</sup>

Las muestras obtenidas del proceso de extrusión se molieron y, posteriormente, por el proceso de inyección, se obtuvieron probetas para realizar pruebas mecánicas.

- Las condiciones para la máquina de moldeo por inyección marca MANNESMAN DEMAG, modelo ERGOtech 50-200 compact, se presentan en Tabla VI:

Tabla VI. Condiciones de operación para la máquina de moldeo por inyección<sup>31</sup>

Velocidad de inyección	10 cm/s
Parada de dosificación	74 cm <sup>3</sup>
Tiempo de enfriamiento	70 s
Contrapresión	20.6 kPa
Revoluciones	100 rpm
Temperatura por zonas (°C)	265, 280, 280, 280

A las probetas inyectadas se les evaluaron las propiedades mecánicas según la norma ASTM-D638-91 con medidas del espécimen de longitud inicial ( $l_0$ ) de 64 mm, espesor de 2.95 mm y ancho de 12.65 mm, a una velocidad de prueba de 50 mm/min.<sup>31</sup>

### III.4.1. ELABORACIÓN DE LAS PELÍCULAS

La obtención de las películas se realizó a partir de gránulos ("pellets") en el caso del PET virgen y de probetas en el caso de los nanomateriales.

La técnica que se empleó para la elaboración de las películas se conoce como de moldeo por compresión, ya que involucra un proceso de calentamiento del material hasta llegar a fundirlo al mismo tiempo que se le aplica cierta presión para formar la película. Para esto se utilizó una prensa con calentamiento de la marca Carver capaz de ejercer una presión máxima de 138 MPa. A continuación se detalla el procedimiento que se utilizó para obtenerlas:

- a) Se pesan muestras de aproximadamente 1g (en el caso de las probetas se corta un cuadro pequeño del peso indicado) y se colocan en el centro de una lámina de acero inoxidable de 15 x15 cm aproximadamente, la cual fue recubierta con papel aluminio procurando que la superficie quedara uniforme. Posteriormente se aplica una capa de agente desmoldante de silicón A. Por encima de la muestra se coloca otra lámina de iguales características de forma que quede el material entre las dos láminas. Éstas se colocan dentro de los platos de la prensa que está programada a una temperatura de 232°C sin ejercer ninguna presión.
- b) El material tarda en fundir completamente de 6 a 12 minutos aproximadamente, dependiendo del tipo de muestra (Tabla VII). Una vez fundido el material se somete a un proceso en serie de compresión-descompresión a una presión de 8 MPa (de 3 a 5 repeticiones) de manera continua a fin de obtener una película de espesor relativamente homogéneo, eliminando las burbujas de aire que se forman cuando los materiales se están fundiendo.

**Tabla VII. Formulaciones utilizadas y tiempo de residencia en la prensa**

Muestra	Formulación	Tiempo de residencia
1	PET	12 min
2	PET + 1.5% EXT-20	7 min
3	PET + 2% Montmorillonita	5 min
4	PET + 1% Montmorillonita (2/3 MMT-Mah, 1/3 MMT-Penta)	7 min
5	PET + 2% Montmorillonita (2/3 MMT-Mah, 1/3 MMT-Penta)	4.5 min
6	PET + 2% Bentonita Na <sup>+</sup>	8 min

(PET = polietilentereftalato, EXT-20 = extendedor de cadena, MMT-Mah = arcilla montmorillonita intercalada con anhídrido maleico, MMT-Penta = arcilla montmorillonita intercalada con pentaeritrol)

- c) Al terminar este tratamiento, la película se somete a un proceso de enfriamiento súbito, sumergiendo las láminas en agua a temperatura ambiente
- d) Este proceso de enfriamiento súbito tarda aproximadamente 30 segundos, después de los cuales la película se retira del papel aluminio manteniéndose aún sumergidas en agua, para facilitar su desprendimiento.
- e) A las películas obtenidas se les determina el espesor mediante un micrómetro. Se mide el espesor de diferentes zonas de la película y se calcula el promedio.
- f) Posteriormente, se lavan con detergente para quitar los posibles contaminantes.

#### III.4.2. MICROSCOPIA DE BARRIDO

La observación y toma de imagen de la superficie de las películas obtenidas se realizó en un microscopio electrónico de barrido marca LEICA, modelo Stereoscan 440. Para ser observadas en el microscopio de barrido las muestras deben ser recubiertas con oro para hacerlas eléctricamente conductoras.

La preparación de las muestras para microscopía se llevó a cabo de la siguiente manera:

- Se cortó un recuadro de la película de aproximadamente 3x3 mm, la cual no debe ser tocada con las manos. Esta muestra debe estar limpia y exenta de cualquier material extraño (se debe evitar la presencia de polvo). La muestra se adhiere a un portamuestra especial mediante una cinta de carbón conductivo con adhesivo en ambas caras.
- El portamuestra que lleva el material a analizar se coloca en un equipo para recubrir muestras para microscopía marca FINE COAT ION SPUTTER JFC-110 JEOL. La capa de oro se obtiene evaporando el metal mediante la formación de un plasma, seguida de la deposición de los átomos sobre la muestra.
- La muestra recubierta se lleva al microscopio en el cual se observa gracias a la aplicación de un delgado haz de electrones que recorre la superficie y detectores que traducen las señales transformándolas en corrientes eléctricas que se emplean en formar una imagen en una computadora, la cual permite fijar la imagen y reproducirla.

### III.4.3. MEDICIÓN DEL ÁNGULO DE CONTACTO

La medición del ángulo de contacto de las películas obtenidas por el método de moldeo por compresión, se realizó mediante el método de la placa del Wilhelmy, en una balanza de Wilhelmy modelo sigma 70.

Se utiliza el bisel grande (integrado con el equipo). Éste utiliza un volumen de 70mL de líquido el cual se coloca en el contenedor de la balanza (Fig. 17). En este caso la medición se realiza con agua, la cual debe ser tridestilada y desionizada.



Fig. 17. Balanza de Wilhelmy para medición del ángulo de contacto

A continuación se describe el procedimiento:

- Se corta un recuadro de 2 x 1 cm de la muestra que se desea analizar, a la cual se mide el espesor (nunca debe ser tocada la muestra con las manos).
- Se coloca la muestra en el bisel cerciorándose de que quede bien sujeto. Se coloca en la balanza, se deja que se estabilice, posteriormente, el equipo realiza el descenso y ascenso de la muestra hasta tomar las lecturas programadas bajo las condiciones predeterminadas (Tabla VIII). El equipo determina la diferencia del peso de la muestra antes del contacto con el líquido y durante el contacto.

**Tabla VIII.** Condiciones de trabajo de la balanza de Wilhelmy

Límite superior	4
Límite inferior	-5
Velocidad de ascenso (mm/min)	5
Velocidad de descenso (mm/min)	5
Número de ciclos	3
Demora superior	5
Demora inferior	5
Ignorar los primeros (mm)	2.5
Ignorar los últimos (mm)	0.5
Intervalo de detección (mN/m)	1
Posición de retorno (mm)	5
Tensión superficial del agua (mN/m)	72.8

- Posteriormente, el equipo utiliza la ecuación  $\gamma \cos \theta = \Delta F / p$  para proporcionar las lecturas y un promedio de éstas.

#### III.4.4.1. PRUEBA ANTINEBLA A BAJA TEMPERATURA

El término niebla se utiliza para describir la condensación de vapor de agua sobre una película plástica en forma de pequeñas gotas.

La prueba simula el comportamiento de una película cuando se utiliza para el empaque de alimentos en condiciones de refrigeración. A continuación se describe cómo se realiza la prueba.

- En un vaso de 250mL se colocan 200mL de agua y se cubre la boca del vaso con una muestra de la película (Fig. 18).
- Las muestras se colocan en una cabina de refrigeración donde la temperatura esté controlada y se mantenga a 4°C.
- Después de transcurrida una semana se observa la apariencia de la película y se califica de acuerdo con la Tabla IX.

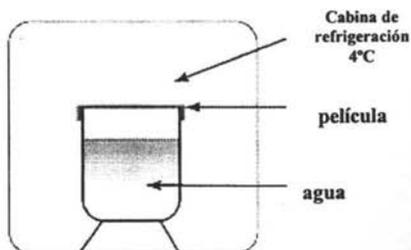
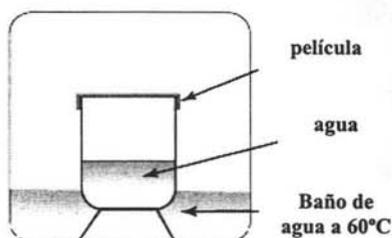


Fig. 18. Prueba antiniebla a baja temperatura

### III.4.4.2. PRUEBA ANTINEBLA A ALTA TEMPERATURA

Esta prueba simula el comportamiento de una película cuando se utiliza para el empaque de alimentos en condiciones de alta temperatura. A continuación se describe cómo se realiza la prueba.

- En un vaso de 250mL se colocan 50mL de agua y se cubre la boca del vaso con una muestra de la película (Fig. 19).
- Las muestras se colocan en un baño de agua donde la temperatura esté controlada y se mantenga a 60°C.
- Después de transcurridas tres horas se observa la apariencia de la película y se califica de acuerdo con la Tabla IX.



*Fig. 19. Prueba antiniebla a alta temperatura*

### III.5. ANÁLISIS ESTADÍSTICO

Se realizará un análisis de varianza con un nivel de confianza de 95% para los datos obtenidos de la medición del ángulo de contacto.

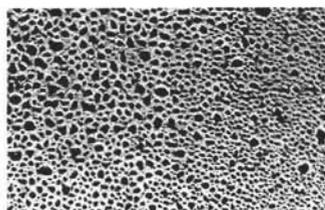
**Tabla IX.** Clasificación de la apariencia visual de películas delgadas sometidas a una prueba antiniebla

Descripción	calificación	clasificación	observaciones
Película con una capa opaca de pequeñas gotas de humedad	Muy mala	A	Cero visibilidad y pobre transmisión de luz
Película con una capa de opaca a transparente de grandes gotas de humedad	mala	B	Cero visibilidad y pobre transmisión de luz
Película con una capa transparente de grandes gotas de humedad	mala	C	Poca visibilidad, efecto de lupa, goteo
Película con pocas gotas dispersas o gotas grandes transparentes	buena (a)	D	Película discontinua de agua
Película transparente sin muestra de humedad visible	Exelente	E	Completamente transparentes

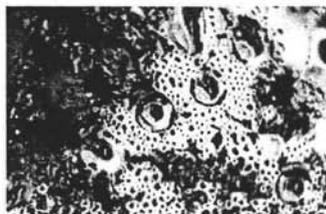
(a) las películas clasificadas como "D" algunas pueden ser utilizadas, pero no todas cumplen con el objetivo



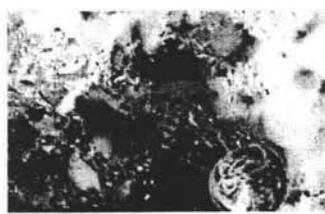
A



B



C/B



D/C



D



E

## IV. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

### IV.1. PROPIEDADES MECÁNICAS

En ésta y otras investigaciones realizadas para determinar las formulación óptima que permite mejorar las propiedades de tensión del PET, mediante la adición de nanoarcillas, se encontró que las formulaciones mostradas en la Tabla 1 presentan mejoras en las propiedades de tensión.

Tabla 1. *Propiedades mecánicas*

Muestra	Formulación	Deformación a la tensión (%)	Resistencia a la tensión (MPa)	Deformación a la fractura (%)	Resistencia a la fractura (MPa)	Módulo de Young (MPa)
1 <sup>*,31</sup>	PET	9	60	225	20	1 055
2 <sup>31</sup>	PET+1.5 % EXT-20 <sup>31</sup>	6	56	337	23	1 235
3 <sup>31</sup>	PET+2 % montmorillonita	8	30	469	19	1 120
4 <sup>*</sup>	PET+ 1 % montmorillonita (2/3MMT-Mah-1/3MMT-Penta)	8	53	384	19	1085
5 <sup>*</sup>	PET+ 2 % montmorillonita (2/3MMT-Mah-1/3MMT-Penta)	8	55	391	19	1 020
6 <sup>31</sup>	PET+2 % bentonita Na <sup>+</sup>	7	53	235	19	1 185

(PET = polietilentereftalato, EXT-20 = extendedor de cadena, MMT-Mah =arcilla montmorillonita intercalada con anhídrido maleico, MMT-Penta = arcilla montmorillonita intercalada con pentaeritritol)

(\* desarrollado en esta investigación, <sup>31</sup> desarrollado en otras investigaciones)

Como puede verse en la **Tabla 1**, la muestra 1 sirve de referencia para la comparación de las propiedades de tensión y se encuentra que:

En la muestra 2, el EXT-20 presenta compatibilidad con el polímero, ya que se obtuvieron mejoras en las propiedades mecánicas; el material obtenido es más procesable que el PET virgen, ya que incrementa la capacidad de "jalado" en fundido. Se cree que el EXT-20 se une a las cadenas que se rompen durante el procesamiento, reduciendo así la degradación que se produce por los efectos térmico-mecánicos. A bajas concentraciones (0.5-1%), el aditivo funciona también como lubricante, pues durante el proceso de moldeo se registró una caída en la presión de inyección.

En el caso de la muestra 3 los valores de resistencia a la tensión, el módulo de Young y resistencia a la fractura son del orden de magnitud de los valores del PET virgen; sin embargo, la deformación al rompimiento se ve incrementada casi al doble del valor obtenido para el PET virgen. Es importante observar que 2% de arcilla es la concentración máxima que permite obtener estructuras exfoliadas.

Las muestras 4 y 5, de igual manera, presentan valores similares al PET virgen en cuanto a deformación a la tensión, resistencia a la tensión, resistencia a la fractura y módulo de Young. Se observa un incremento considerable en el valor (390%) de la deformación a la fractura respecto al del PET virgen (225%). En estas formulaciones se conservan las propiedades mecánicas del PET virgen y aumentan la deformación.

La muestra 6 presenta propiedades muy similares a las del PET virgen. La finalidad de probar este material aún cuando no presenta mejoras en las propiedades mecánicas, es observar si tiene alguna influencia en las propiedades de superficie comparadas con las formulaciones que utilizan montmorillonita.

## IV.2. ANÁLISIS TÉRMICO

En la **Tabla 2** se muestran las propiedades térmicas de las mezclas que presentaron las mejores propiedades mecánicas, las cuales fueron caracterizadas por la técnica de calorimetría diferencial de barrido (DSC, por sus siglas en inglés), a una velocidad de calentamiento de 10°C/min y atmósfera de nitrógeno.

**Tabla 2.** Porcentaje de cristalización por calorimetría diferencial de barrido

MUESTRA	FORMULACIÓN	r-X <sub>d001</sub>	T <sub>f</sub> (°C)	T <sub>g</sub> (°C)	H <sub>f</sub> (J/g)	T <sub>c</sub> (°C)	Cristalinidad* (%)
1	PET		248.4	68.5	38.8	130.3	33.2
2	PET+1.5 % EXT-20		247.9	71.6	32.1	124.0	27.3
3	PET+2 % montmorillonita	Exfoliada	247.3	67.6	29.1	126.5	24.7
4	PET+ 1 % montmorillonita (2/3MMT-Mah-1/3MMT-Penta)	Exfoliada	248.2	74.8	33.5	125.7	28.5
5	PET+ 2 % montmorillonita (2/3MMT-Mah-1/3MMT-Penta)	Exfoliada	247.7	67.5	32.9	126.0	28.0
6	PET+2 % bentonita Na <sup>+</sup>	Exfoliada	248.7	70.9	18.2	126.2	15.5

(PET = polietilentereftalato, EXT-20 = extensor de cadena, MMT-Mah = arcilla montmorillonita intercalada con anhídrido maleico, MMT-penta = arcilla montmorillonita intercalada con pentaeritrol)

\*El porcentaje de cristalinidad se calcula por medio de la siguiente ecuación:

$$\Delta H_f^0; \text{teórico de un cristal de PET puro} = 117.6 \text{ J/g}$$

$$(\Delta H_f / \Delta H_f^0; \text{teórico}) * 100 = \% \text{ cristalinidad}$$

La temperatura de fusión (T<sub>f</sub>) es muy similar en todos los casos, por lo tanto los diferentes agentes agregados a la matriz polimérica no influyeron en esta transición.

La temperatura de transición vítrea (T<sub>g</sub>) fue mayor por algunos grados a la del PET en ciertas muestras. Esto se debe a que el movimiento de las cadenas del polímero inicia a una mayor temperatura por un aumento de las interacciones entre el PET y los agentes, como en el caso del PET + 1% Montmorillonita (2/3Mah-1/3Penta) y en todos los casos en los que se empleó el extensor de cadena.

Todas las muestras fueron fabricadas bajo las mismas condiciones de procesamiento; es decir, misma temperatura del molde, tiempo de residencia, velocidad de inyección, temperatura del cilindro, etc., por lo que todas tienen la misma historia térmica y, por lo tanto, los valores determinados pueden ser comparativos. Siendo  $H_f$  el calor necesario para fundir todos los cristales del material y calculando el % de cristalinidad en cada muestra, los resultados muestran lo siguiente: los valores de cristalinidad obtenidos para las muestras con arcilla y con EXT-20 son inferiores a los del PET virgen. Los valores más bajos de cristalinidad se atribuyen a que posiblemente al agregar a la matriz el EXT-20, las cadenas del polímero se están ramificando lo cual dificulta el arreglo ordenado de las cadenas moleculares. Teniendo entonces un producto con menor cristalinidad, éste será menos frágil que los productos fabricados con las demás formulaciones presentadas.

#### IV.3. MICROSCOPIA DE BARRIDO

Las siguientes imágenes (Figs. 20-25) muestran la superficie de las películas obtenidas mediante la microscopía de barrido.

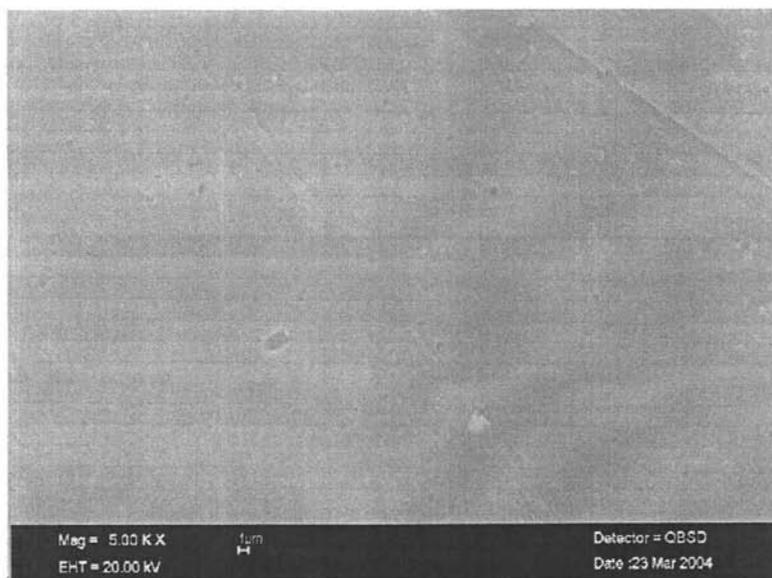
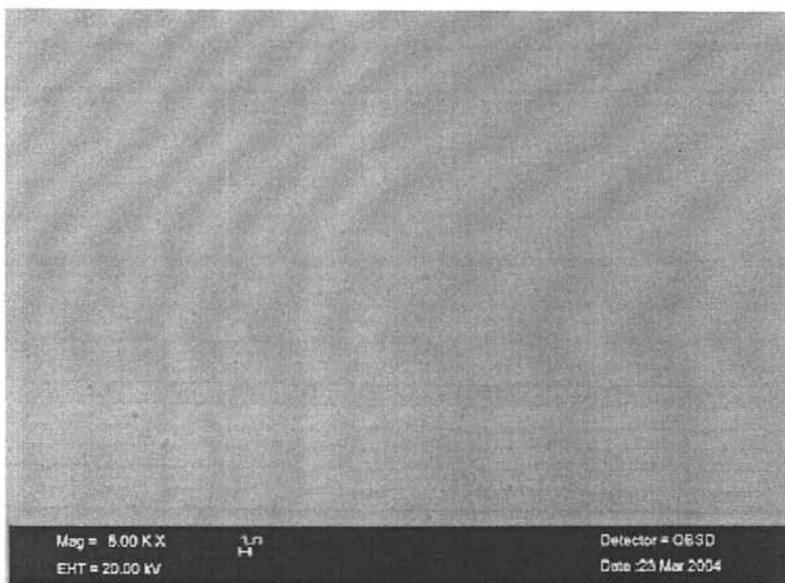


Fig. 20. Muestra 1, PET



*Fig. 21. Muestra 2, PET + 1.5% EXT-20*



*Fig. 22. Muestra 3, PET + 2 % montmorillonita*

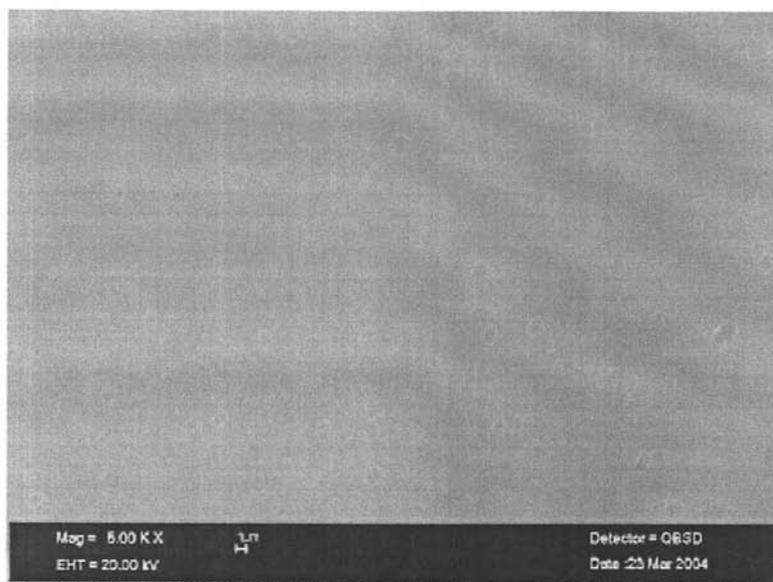


Fig. 23. Muestra 4, PET + 1% montmorillonita (2/3MMT-Mah, 1/3 MMT-Penta)

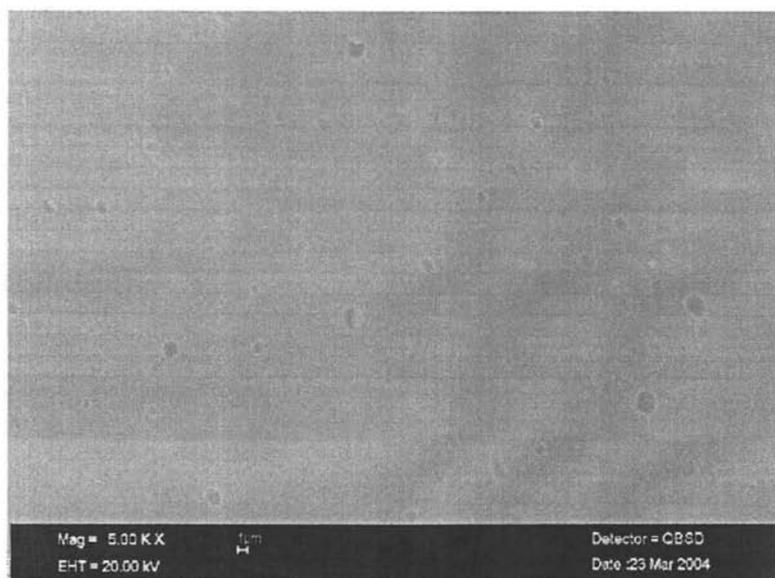
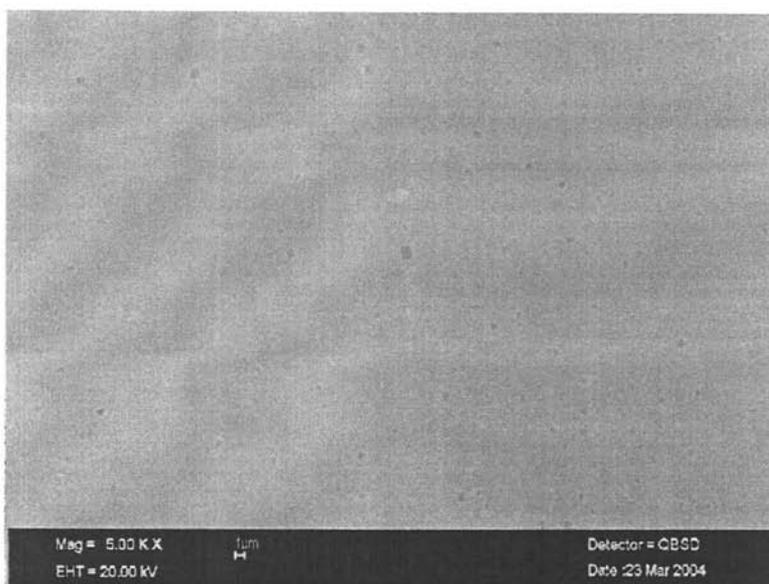


Fig. 24. Muestra 5, PET + 2% montmorillonita (2/3MMT-Mah, 1/3 MMT-Penta)



*Fig. 25. Muestra 6, PET + 2% Bentonita de sodio*

En estas imágenes puede observarse que la superficie de las películas es muy similar en todos los casos. Se esperaban este tipo de resultados debido a que las películas se obtienen por el mismo proceso y bajo condiciones muy similares en todos los casos. Como se puede observar en las imágenes, todas las muestras presentan pequeñas cavidades que se encuentran en la superficie de la película. Es importante mencionar que estas cavidades no atraviesa la película, debido a que como se puede ver en las imágenes estas cavidades tienen un diámetro aproximado de 1 a 2 micrómetros y las películas tienen entre 60 y 80 micrómetros de espesor por lo cual se puede inferir que estas pequeñas cavidades son sólo superficiales y que pueden deberse a que el material desmoldante (aluminio) que se utiliza en la obtención de las películas no es totalmente liso y éste puede estar funcionando como molde por lo que la superficie de la película presenta estas cavidades que a simple vista no se ven.

#### IV.4. ÁNGULO DE CONTACTO

El ángulo de contacto está directamente relacionado con la energía superficial y la energía superficial es afectada en gran parte por la composición de la superficie.<sup>60</sup>

Como puede observarse, en la **Tabla 3**, que muestra los valores del ángulo de contacto (obtenidos por el método de la placa de Wilhelmy) de las distintas muestras, la diferencia (aproximadamente entre 8 y 12°) que existe entre el ángulo de avance ( $\theta_A$ ) y el ángulo de retroceso ( $\theta_R$ ), se debe a que antes de la inmersión la película del polímero está seca y las moléculas de agua se encuentran con una superficie hidrofóbica, por lo que el valor del ángulo de contacto es grande (85° aproximadamente). Durante la inmersión, algunas moléculas de agua son adsorbidas por el polímero y con en el ángulo de contacto de retroceso se da la desorción de estas moléculas de agua, por lo que el valor del ángulo de contacto se hace menor. Debido a esta desorción de las moléculas de agua, la superficie se convierte nuevamente en hidrofóbica por lo que al realizar otra inmersión el ángulo de contacto se incrementa nuevamente. Este fenómeno sucede en cada ciclo de inmersión-emersión.<sup>60</sup>

**Tabla 3.** *Ángulo de avance y retroceso del ángulo de contacto*

Muestra	Formulación	ángulo avance $\theta_A$	ángulo retroceso $\theta_R$	histéresis $\Delta\theta = \theta_A - \theta_R$	espesor de la película (mm)
1	PET	87.3	65.5	21.8	0.08
2	PET+1.5 % EXT-20	89.8	65.5	24.3	0.05
3	PET+2 % montmorillonita	87.5	65.3	22.2	0.07
4	PET+ 1 % montmorillonita (2/3MMT-Mah-1/3MMT-Penta)	85.0	65.9	19.1	0.12
5	PET+ 2 % montmorillonita (2/3MMT-Mah-1/3MMT-Penta)	85.2	66.2	19.0	0.08
6	PET+2 % bentonita Na <sup>+</sup>	88.8	66.3	22.5	0.09

(PET = polietilentereftalato, EXT-20 = extendedor de cadena, MMT-Mah = arcilla montmorillonita intercalada con anhídrido maleico, MMT-Penta = arcilla montmorillonita intercalada con pentaeritrol)

Los valores, tanto del ángulo de avance como del ángulo de retroceso, son muy similares en todas las muestras; es decir, no se observa diferencia entre los valores obtenidos. Se propone que el fenómeno que puede explicar dichos resultados es el hecho de que en el proceso de moldeo por compresión para la obtención de las películas existe un periodo de calentamiento, el cual permite que las cadenas del polímero de menor tamaño puedan migrar a la superficie, formando una capa muy delgada de PET en la superficie de la película, la cual tras el enfriamiento súbito queda cubriendo la superficie, por lo cual al momento de realizar mediciones del ángulo de contacto todas las muestras presentan el mismo comportamiento; es decir, pareciera que se está midiendo el ángulo de contacto en muestras que sólo están formadas de PET, debido a que en la superficie de la película se encuentra una pequeña capa que sólo está formada de PET.

La diferencia entre el ángulo de avance y el ángulo de retroceso ( $\Delta\theta = \theta_A - \theta_R$ ) se conoce como ángulo de contacto de histéresis. En la literatura, la histéresis está relacionada a la naturaleza química y a la rugosidad de la superficie. La histéresis aumenta con el incremento de la rugosidad de la superficie. La naturaleza, la movilidad y reorientación de las moléculas que se encuentran en la superficie puede influir en el ángulo de contacto de histéresis.

Como puede observarse en los resultados obtenidos, la histéresis que presentan las muestras está entre 8.9 y 12.1, es decir, no existe diferencia entre las distintas muestras.

La explicación propuesta al hecho de que no exista diferencia en el ángulo de contacto de histéresis entre las distintas muestras, aún cuando la formulación de éstas es diferente, es que: debido a que las muestras están procesadas bajo condiciones muy similares presentan características similares. Como se observa mediante la microscopía de barrido, todas presentan las mismas rugosidad de la superficie, por lo que esto no influye en la histéresis del ángulo de contacto; además, por lo breve que resulta la prueba no se da el suficiente tiempo para que las moléculas que se

encuentran en la superficie puedan reordenarse y puedan influir en el ángulo de contacto. Con respecto a la naturaleza de la superficie se plantea que es la misma, por lo menos en las capas más superficiales de la película. Esta capa está constituida prácticamente sólo de PET. Es por esto que no existe diferencia entre las muestras, pues las variables que podrían modificar el valor del ángulo de contacto de histéresis son muy similares en todas las muestras.

#### IV.5. ANÁLISIS ESTADÍSTICO

A continuación se muestra el análisis de varianza para los datos obtenidos de la medición del ángulo de contacto. Las Tablas 4, 5 y 6 muestran las lecturas que se obtienen directamente del aparato para el ángulo de contacto de avance, el ángulo de contacto de retroceso y la histéresis del ángulo de contacto, respectivamente. En las Tablas 4.1, 5.1 y 6.1, se muestra el análisis de varianza para los datos de las Tablas 4, 5 y 6, respectivamente.

- Análisis de varianza para el ángulo de contacto de avance con un nivel de confianza de 95%.

Se usará el análisis de varianza para probar la hipótesis nula  $H_0$ : la media del ángulo de contacto de avance de todas las muestras es igual, contra la hipótesis alternativa  $H_1$ : algunas de las medias del ángulo de contacto de avance son diferentes.

**Tabla 4.** Lecturas del ángulo de contacto de avance

Muestra	Formulación	Lectura 1	Lectura 2	Lectura 3	Media
1	PET	88.1	87.7	86.3	87.36666667
2	PET+1.5 % EXT-20	87.9	88.9	92.8	89.86666667
3	PET+2 % montmorillonita	86.4	85.7	90.6	87.56666667
4	PET+ 1 % montmorillonita (2/3MMT-Mah-1/3MMT-Penta)	84.6	85.4	85.1	85.03333333
5	PET+ 2 % montmorillonita (2/3MMT-Mah-1/3MMT-Penta)	86.6	84.2	85	85.26666667
6	PET+2 % bentonita Na <sup>+</sup>	88.4	91.7	86.5	88.86666667

**Tabla 4.1.** Análisis de varianza de las lecturas del ángulo de contacto de avance

Fuente de variación	Suma de cuadrados	Grados de libertad	Cuadrado medio	F <sub>o</sub>	F
Formulaciones	55.1561111	5	11.0312222	2.8529023	3.11
Error	46.4	12	3.86666667		
Total	101.556111	17			

Como se puede observar  $F_o = 2.8529 < F_{0.05, 5, 12} = 3.11$ , por lo tanto, se acepta la hipótesis nula  $H_0$ : la media del ángulo de contacto de avance de todas las muestras es igual y se concluye que no existe diferencia significativa entre el ángulo de contacto de avance de las distintas muestras.

- Análisis de varianza del ángulo de contacto de retroceso con un nivel de confianza de 95%.

Se usará el análisis de varianza para probar la hipótesis nula  $H_0$ : la media del ángulo de contacto de retroceso de todas las muestras es igual, contra la hipótesis alternativa  $H_1$ : algunas de las medias del ángulo de contacto de retroceso son diferentes.

**Tabla 5. Lecturas del ángulo de contacto de retroceso**

Muestra	Formulación	Lectura 1	Lectura 2	Lectura 3	Media
1	PET	66.7	64.3	65.5	65.5
2	PET+1.5 % EXT-20	65.8	65.3	65.5	65.533333
3	PET+2 % montmorillonita	65.3	65.2	65.4	65.3
4	PET+ 1 % montmorillonita (2/3MMT-Mah-1/3MMT-Penta)	66	65.9	65.9	65.933333
5	PET+ 2 % montmorillonita (2/3MMT-Mah-1/3MMT-Penta)	66.3	65.3	67.2	66.2666667
6	PET+2 % bentonita Na <sup>+</sup>	65.7	67.1	66.3	66.3666667

**Tabla 5.1. Análisis de varianza de las lecturas del ángulo de contacto de retroceso**

Fuente de variación	Suma de cuadrados	Grados de libertad	Cuadrado medio	F <sub>o</sub>	F
Formulaciones	2.89833333	5	0.579666667	1.19382151	3.11
Error	5.826666667	12	0.485555556		
Total	8.725	17			

Como se puede observar  $F_o = 1.193 < F_{0.05, 5, 12} = 3.11$  por lo tanto, se acepta la hipótesis nula  $H_0$ : la media del ángulo de contacto de retroceso de todas las muestras es igual y se concluye que no existe diferencia significativa entre el ángulo de contacto de retroceso de las distintas muestras.

- Análisis de varianza para la histéresis del ángulo de contacto con un nivel de confianza de 95%.

Se usará el análisis de varianza para probar la hipótesis nula  $H_0$ : la media de la histéresis del ángulo de contacto de todas las muestras es igual, contra la hipótesis alternativa  $H_1$ : algunas de las medias de la histéresis del ángulo de contacto son diferentes.

**Tabla 6.** Lecturas de la histéresis del ángulo de contacto

Muestra	Formulación	Lectura 1	Lectura 2	Lectura 3	Media
1	PET	21.4	23.4	20.8	21.8666667
2	PET+1.5 % EXT-20	22.1	23.6	27.3	24.3333333
3	PET+2 % montmorillonita	21.1	20.5	25.2	22.2666667
4	PET+ 1 % montmorillonita (2/3MMT-Mah-1/3MMT-Penta)	18.6	19.5	19.2	19.1
5	PET+ 2 % montmorillonita (2/3MMT-Mah-1/3MMT-Penta)	23.3	18.9	17.8	20
6	PET+2 % bentonita Na <sup>+</sup>	22.7	24.6	20.2	22.5

**Tabla 6.1.** Análisis de varianza de las lecturas de la histéresis del ángulo de contacto

Fuente de variación	Suma de cuadrados	Grados de libertad	Cuadrado medio	F <sub>0</sub>	F
Formulaciones	52.7111111	5	10.5422222	2.17290736	3.11
Error	58.22	12	4.85166667		
Total	110.931111	17			

Como se puede observar  $F_0 = 2.172 < F_{0.05, 5, 12} = 3.11$  por lo tanto, se acepta la hipótesis nula  $H_0$ : la media de la histéresis del ángulo de contacto de todas las muestras es igual y se concluye que no existe diferencia significativa entre la histéresis del ángulo de contacto de las distintas muestras.

#### IV.6. PRUEBA ANTINEBLA

A continuación se presentan los resultados obtenidos para la prueba antiniebla, tanto a alta como a baja temperatura (Fig. 26 y Fig. 27 respectivamente).

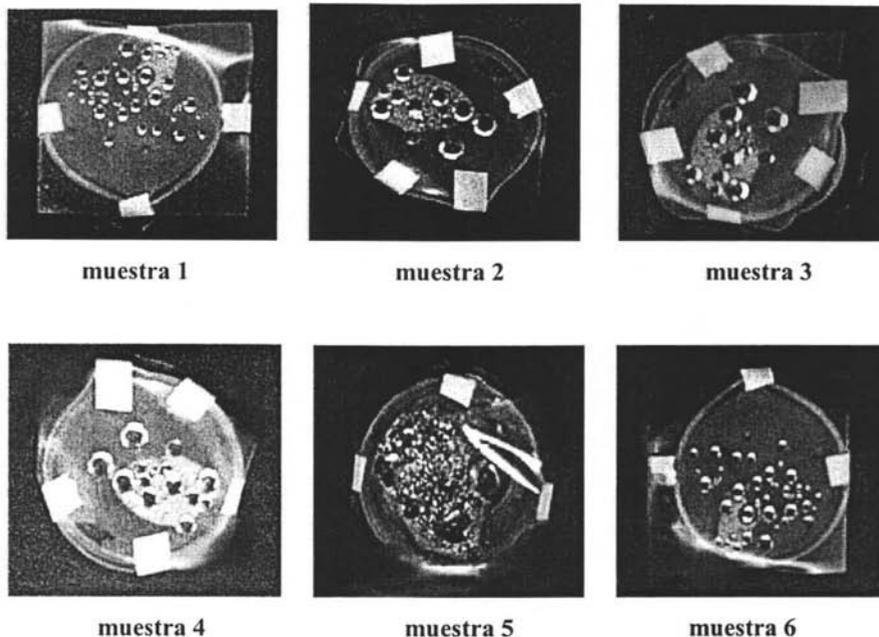


Fig. 26. Prueba antiniebla a baja temperatura

Tabla 7. Clasificación de la apariencia visual de películas delgadas sometidas a una prueba antiniebla a baja temperatura

Muestra	Formulación	Calificación	Observaciones
1	PET	C	Poca visibilidad, efecto de lupa, goteo
2	PET+1.5 % EXT-20	C	Poca visibilidad, efecto de lupa, goteo
3	PET+2 % montmorillonita	C	Poca visibilidad, efecto de lupa, goteo
4	PET+ 1 % montmorillonita (2/3MMT-Mah-1/3MMT-Penta)	C	Poca visibilidad, efecto de lupa, goteo
5	PET+ 2 % montmorillonita (2/3MMT-Mah-1/3MMT-Penta)	C	Poca visibilidad, efecto de lupa, goteo
6	PET+2 % bentonita Na <sup>+</sup>	C	Poca visibilidad, efecto de lupa, goteo

(PET = polietilentereftalato, EXT-20 = extendedor de cadena, MMT-Mah =arcilla montmorillonita intercalada con anhídrido maleico, MMT-Penta = arcilla montmorillonita intercalada con pentaeritrol)

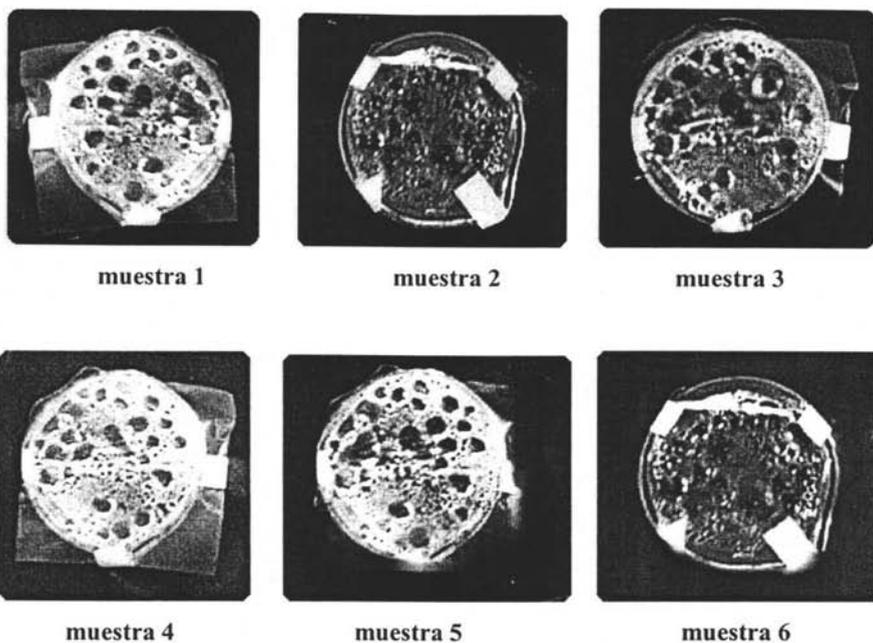


Fig. 27. Prueba antiniebla a alta temperatura

Tabla 8. Clasificación de la apariencia visual de películas delgadas sometidas a una prueba antiniebla alta temperatura

Muestra	Formulación	Calificación *	Observaciones
1	PET	C	Poca visibilidad, efecto de lupa, goteo
2	PET+1.5 % EXT-20	C	Poca visibilidad, efecto de lupa, goteo
3	PET+2 % montmorillonita	C	Poca visibilidad, efecto de lupa, goteo
4	PET+ 1 % montmorillonita (2/3MMT-Mah-1/3MMT-Penta)	C	Poca visibilidad, efecto de lupa, goteo
5	PET+ 2 % montmorillonita (2/3MMT-Mah-1/3MMT-Penta)	C	Poca visibilidad, efecto de lupa, goteo
6	PET+2 % bentonita Na <sup>+</sup>	C	Poca visibilidad, efecto de lupa, goteo

(PET = polietilentereftalato, EXT-20 = extendedor de cadena, MMT-Mah =arcilla montmorillonita intercalada con anhídrido maleico, MMT-Penta = arcilla montmorillonita intercalada con pentaeritrol)

Las pruebas antiniebla a baja temperatura y a alta temperatura simulan el comportamiento de una película cuando se utiliza para el empaque de alimentos en condiciones de refrigeración y cuando la película se utiliza para el empaque de alimentos en condiciones de alta temperatura, respectivamente.

Como puede observarse en las imágenes (Figs. 26 y 27), es claro que se forma una capa de humedad en la superficie de la película polimérica, lo que impide la visibilidad a través de ella. Además, puede verse que todas las películas se comportan de la misma forma. No existe diferencia en el comportamiento de las distintas muestras a pesar de que la formulación de las muestras sea distinta en todos los casos. Se esperaría que, al adicionar arcillas en la formulación de las películas, se modificará la superficie y el comportamiento de las muestras será distinto en la mayoría de los casos respecto del de PET virgen; sin embargo, se observa un comportamiento similar en todas las muestras respecto del PET virgen, lo que permite sustentar que esto se debe, sobre todo, a la formación de una pequeña capa de PET en la superficie de las películas, por lo que la naturaleza de la superficie es similar en todos los casos y es por esto que todas las muestras tienen un comportamiento similar y no se observen diferencias.

#### **IV.6. ESPECTROSCOPIA DE FOTOELECTRONES POR RAYOS X**

El análisis de superficies por EFX consiste en irradiar un sólido al vacío con rayos X y estudiar la energía de los electrones transmitidos. Los rayos X empleados tienen una energía de 1486.6 eV. Estos fotones tienen un poder limitado de penetración en el sólido, de 4nm, en una superficie de 500  $\mu\text{m}$  de diámetro.

Esta prueba permite realizar un análisis de la composición superficial de la muestra en la que se obtiene lo siguiente (Tabla 9).

**Tabla 9. Composición de la superficie obtenida por un análisis de EFX**

Muestra	Formulación	Composición	
		O %	C %
1	PET	23.6	67.7
2	PET+1.5 % EXT-20	28.3	69.1
3	PET+2 % montmorillonita	28.1	67.1
4	PET+ 1 % montmorillonita (2/3MMT-Mah-1/3MMT-Penta)	21.6	73.9
5	PET+ 2 % montmorillonita (2/3MMT-Mah-1/3MMT-Penta)	25.4	73.3
6	PET+2 % bentonita Na <sup>+</sup>	22.2	75.6

(PET = polietilentereftalato, EXT-20 = extendedor de cadena, MMT-Mah = arcilla montmorillonita intercalada con anhídrido maleico, MMT-Penta = arcilla montmorillonita intercalada con pentaeritritol)

Este análisis de superficie por EFX permite ver la composición de la superficie en un área de 500 $\mu$ m de diámetro y una profundidad de 4nm. Como puede verse la composición de la superficie de las distintas muestras es muy similar. La proporción de carbono y oxígeno en las distintas muestras es la misma, es decir, la composición de la superficie de las películas es prácticamente la misma, lo que permite explicar los resultados tan similares que se presentan en las pruebas de ángulo de contacto y en las pruebas antiniebla. Es claro que aún cuando la formulación de las películas es distinta, debido al proceso de obtención de esas películas, éste parece permitir la formación de una pequeña capa de PET en su superficie por lo que la naturaleza de la superficie en todos los casos es muy similar. Esto da lugar a un mismo comportamiento de las distintas muestras, ya que en las pruebas se estaba analizando el comportamiento de la superficie.

De acuerdo con lo anterior se puede sugerir que si se erosionan o degradaran de manera homogénea las capas superficiales de las películas obtenidas, se eliminaría la capa de PET, que aparentemente se encuentra en la superficie, permitiendo que las arcillas que se encuentran contenidas en el interior queden expuestas en la superficie

de las películas. Así se tendría un efecto en las propiedades de superficie. Obviamente aún no se sabe a ciencia cierta el efecto de estas arcillas en las propiedades de superficie; sin embargo; estos resultados son importantes para futuras investigaciones.

## V. CONCLUSIONES

Las conclusiones de este estudio considerando los objetivos propuestos se pueden resumir de la siguiente forma:

Se desarrolló una metodología para obtener películas delgadas de nanocompuestos de PET y arcillas. Las películas obtenidas presentan mejoras en las propiedades de tensión y no presentan una pérdida significativa de transparencia, algo que resulta de suma importancia para el área de empaques. Las propiedades de superficie de las películas de nanocompuestos de PET y arcillas obtenidas, no presentan diferencia respecto a películas de PET virgen, debido a la formación de una capa delgada de PET en la superficie de las películas del nanocompuesto.

Las contribuciones de este trabajo experimental desde un punto de vista particular se resumen:

- Se obtuvieron películas delgadas de nanocompuestos a base de PET y arcillas, por el método de moldeo por compresión.
- Las películas delgadas de nanocompuestos obtenidos presentan mejores propiedades mecánicas que el polímero virgen.
- Se encontró que el contenido máximo de arcilla que permite una mejora en las propiedades mecánicas del polímero es de 2%, además de que con esta concentración se obtienen estructuras exfoliadas.
- Utilizando el aditivo extendedor de cadena en la formulación de nanocompuestos, se mejora el esfuerzo al "jalado" de la matriz polimérica, lo que repercute en un mejor procesamiento. Además, éste muestra

compatibilidad con el polímero, ya que en este caso se obtuvieron propiedades mecánicas superiores a las del PET virgen.

- Los diferentes agentes agregados a la matriz polimérica (arcilla montmorillonita, arcillas bentonitas, agente extendedor de cadena) no afectan la temperatura de fusión.
- El porcentaje de cristalización calculado para las formulaciones a base de PET y arcilla y para la formulación de PET con extendedor de cadena fueron menores que los del PET virgen. Esto se atribuye a que posiblemente al agregar el aditivo las cadenas se están ramificando lo cual dificulta el arreglo ordenado de las cadenas moleculares.
- Se observó mediante la microscopía electrónica de barrido que la superficie de las películas obtenidas por el método de moldeo por compresión presentan pequeñas cavidades superficiales que no atraviesan la película.
- Los diferentes agentes agregados a la matriz polimérica (arcilla montmorillonita, arcillas bentonitas, agente extendedor de cadena) no afectan el ángulo de contacto. Esto se debe probablemente a la formación de una pequeña capa de PET en la superficie de la película obtenida mediante el método de moldeo por compresión.
- Las películas obtenidas por el método de moldeo por compresión son suficientemente lisas para no repercutir en la histéresis del ángulo de contacto.
- Mediante las pruebas antiniebla se confirma que las películas de nanocompuestos con arcillas presentan las mismas propiedades superficiales que las del PET virgen.

- A través del análisis de la composición de la superficie por medio de espectroscopía de fotoelectrones por rayos X se puede confirmar que la naturaleza de la capa superficial de las películas obtenidas es la misma. Esto permite sustentar la suposición de que durante el proceso de moldeo por compresión para la obtención de las películas se da la formación de una pequeña capa de PET en la superficie de las películas fabricadas.

## ANEXO I

### PROPIEDADES DE LOS POLÍMEROS UTILIZADOS EN EL ENVASE Y EMBALAJE DE ALIMENTOS

A continuación se muestran algunas propiedades de los polímeros utilizados en el envase y embalaje de alimentos.<sup>22</sup>

#### Resistencia química

RESISTENCIA A	Material					
	PET	PEAD	PVC	PEBD	PP	PS
Ácidos – concentrados	Buena-Mala	Buena-Aceptable	Buena-Mala	Buena-Aceptable	Buena-Aceptable	Aceptable-Buena
Ácidos – diluidos	Buena	Buena	Buena	Buena	Buena-Aceptable	Buena-Aceptable
Álcalis	Mala	Buena	Buena	Buena	Buena	Buena-Aceptable
Alcoholes	Buena	Buena	Buena	Buena	Buena	Buena-Aceptable
Cetonas	Buena-Aceptable	Buena-Aceptable	Mala	Buena-Aceptable	Buena	Mala
Grasas y aceites	Buena	Buena-Aceptable	Buena	Buena-Aceptable	Buena-Aceptable	Buena-Mala
Halógenos	Aceptable-Buena	Aceptable-Buena	Aceptable	Aceptable-Buena	Mala	Mala
Hidrocarburos Aromáticos	Buena-Aceptable	Aceptable	Mala	Aceptable-Buena	Aceptable	Mala

(PET = polietilentereftalato, PEAD = polietileno de alta densidad, PVC = cloruro de polivinilo, PEBD = polietileno de baja densidad, PP = polipropileno, PS = poliestireno)

## Propiedades eléctricas

PROPIEDAD	Material					
	PET	PEAD	PVC	PEBD	PP	PS
Constante dieléctrica @1MHz	3.0	2.3-2.4	2.7-3.1	2.2-2.35	2.2-2.6	2.4-3.1
Factor de disipación a 1 kHz	0.002	$1-10 \times 10^{-4}$	0.025	$1-10 \times 10^{-4}$	0.0003 a 0.0005	0.0002
Resistencia dieléctrica ( $kV \text{ mm}^{-1}$ )	17	22	14	27	30-40	20
Resistividad volumétrica ( Ohm cm)	$>10^{14}$	$10^{15}-10^{18}$	$10^{16}$	$10^{15}-10^{18}$	$10^{16}-10^{18}$	$>10^{16}$

(PET = polietilentereftalato, PEAD = polietileno de alta densidad, PVC = cloruro de polivinilo, PEBD = polietileno de baja densidad, PP = polipropileno, PS = poliestireno)

## Propiedades mecánicas

PROPIEDAD	Material					
	PET	PEAD	PVC	PEBD	PP	PS
Alargamiento a la rotura (%)				400	150-300, para filmes biax.* $>50$	1.6
Coefficiente de fricción	0.2-0.4	0.29			0.1-0.3	
Módulo de tracción (GPa)	2-4	0.5-1.2	2.5-4.0	0.1-0.3	0.9-1.5	2.3-4.1
Relación de Poisson	0.37-0.44	0.46				0.35
Resistencia a la tracción (MPa)	80, para filmes biax.* 190-260	15-40	25-70		25-40, para filmes biax.* 130-300,	30-100
Resistencia al impacto Izod ( $Jm^{-1}$ )	13-35	20-210	20-1000	$>1000$	20-100	19-24

(PET = polietilentereftalato, PEAD = polietileno de alta densidad, PVC = cloruro de polivinilo, PEBD = polietileno de baja densidad, PP = polipropileno, PS = poliestireno)

\*filmes biax = películas orientadas axialmente

## Propiedades físicas

PROPIEDAD	Material					
	PET	PEAD	PVC	PEBD	PP	PS
Absorción de agua - Equilibrio ( % )	<0.7				0.03	
Absorción de agua - en 24 horas ( % )	0.1	<0.01	0.03-0.4	<0.015		<0.4
Densidad ( g cm <sup>-3</sup> )	1.3-1.4	0.95		0.92	0.9	1.05
Índice refractivo	1.58-1.64	1.54	1.54	1.51	1.49	1.59-1.60
Índice de oxígeno límite (%)	21	17	42	17	18	19
Resistencia a la radiación	Buena	Aceptable	Aceptable	Aceptable	Aceptable	Buena
Resistencia a los rayos UV		-----	Buena	Mala	Mala	Mala

(PET = polietilentereftalato, PEAD = polietileno de alta densidad, PVC = cloruro de polivinilo, PEBD = polietileno de baja densidad, PP = polipropileno, PS = poliestireno)

## Propiedades térmicas

PROPIEDAD	Materiales					
	PET	PEAD	PVC	PEBD	PP	PS
Calor específico ( J K <sup>-1</sup> kg <sup>-1</sup> )	1200 - 1350	1900		1900	1700 - 1900	1200
Coefficiente de expansión térmica (x10 <sup>-6</sup> K <sup>-1</sup> )	20-80	100-200	75-100	100-200	100-180	30-210
Conductividad térmica a 23°C (W m <sup>-1</sup> K <sup>-1</sup> )	0.15-0.4	0.45-0.52	0.12-0.25	0.33	0.1-0.22	0.1-0.13
Temperatura máxima de utilización(°C)	115-170	55-120	50-75	50-90	90-120	50-95
Temperatura mínima de utilización ( °C )	-40 a -60		-30	-60	-10 a -60	
Temperatura de deflexión en caliente - 0.45MPa (°C)	115	75	70	50	100-105	90
Temperatura de deflexión en caliente - 1.8MPa (°C)	80	46	67	35	60-65	80

(PET = polietilentereftalato, PEAD = polietileno de alta densidad, PVC = cloruro de polivinilo, PEBD = polietileno de baja densidad, PP = polipropileno, PS = poliestireno)

## Propiedades de barrera

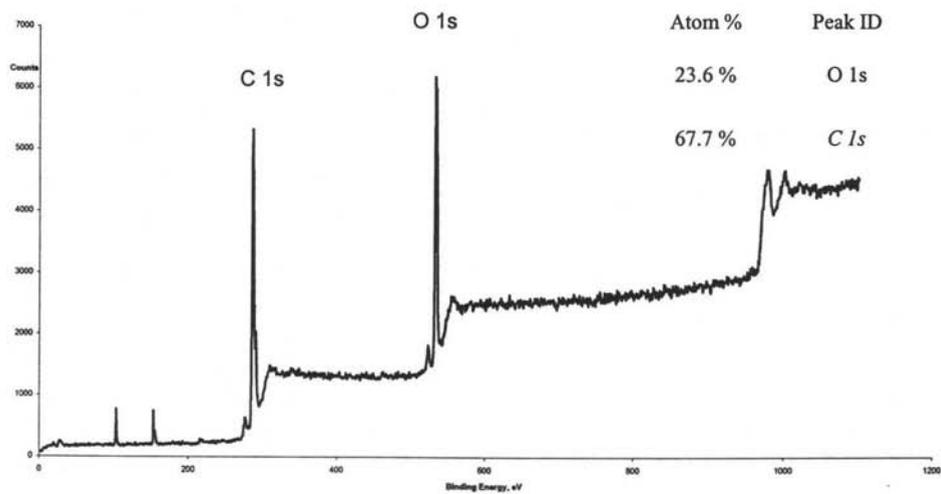
PROPIEDAD	Material					
	PET	PEAD	PVC	PEBD	PP	PS
Alargamiento a la rotura %	60-165	-----	-----	100-700	50-1000	-----
Factor de disipación a 1 MHz	0.016	-----	-----	0.0003	0.0003	-----
Permeabilidad al agua a 25°C	100	10	200	70	16	800
Permeabilidad al agua a 38°C	150	40	250	120	70	800
Permeabilidad al dióxido de carbono a 25°C	0.2	0.3-2	0.1	10	6 a 30	8
Permeabilidad al hidrógeno a 25°C	0.4	2	1.5	8	30	17
Permeabilidad al nitrógeno a 25°C	0.004	0.1	0.01	0.7	0.3	0.6
Permeabilidad al oxígeno a 25°C	0.03	0.4	0.04	2	1.7 a 30	2
Resistencia dieléctrica a 25µm de grosor kV mm <sup>-1</sup>	300	-----	-----	200	200	-----
Resistencia al desgarro inicial g µm <sup>-1</sup>	18-54	-----	-----	1.2-10.3	18-27	-----

(PET = polietilentereftalato, PEAD = polietileno de alta densidad, PVC = cloruro de polivinilo, PEBD = polietileno de baja densidad, PP = polipropileno, PS = poliestireno)

\* la permeabilidad esta dada en un valor  $\times 10^{-13} \text{ cm}^3 \text{ cm cm}^{-2} \text{ s}^{-1} \text{ Pa}^{-1}$

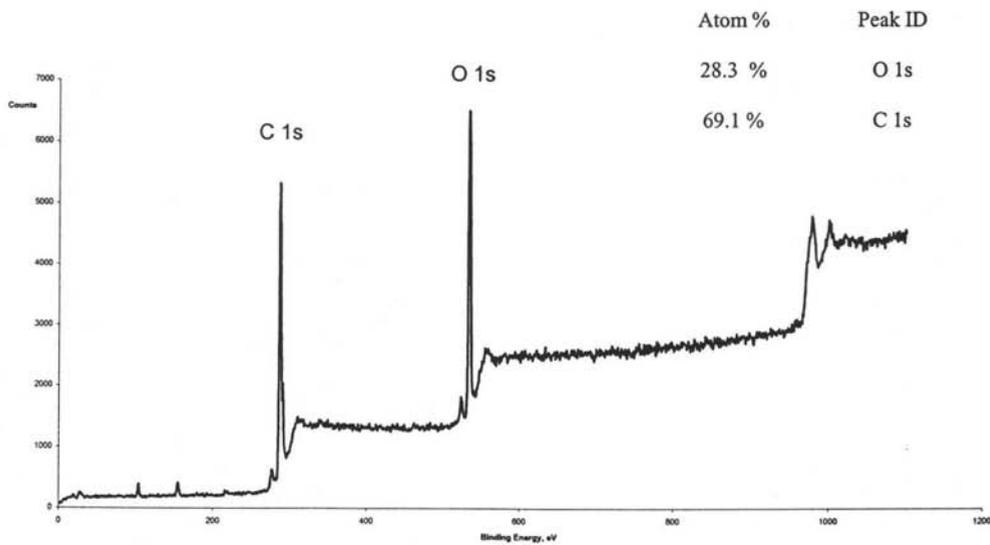
Espectro XPS (SE)

Muestra 1 : PET



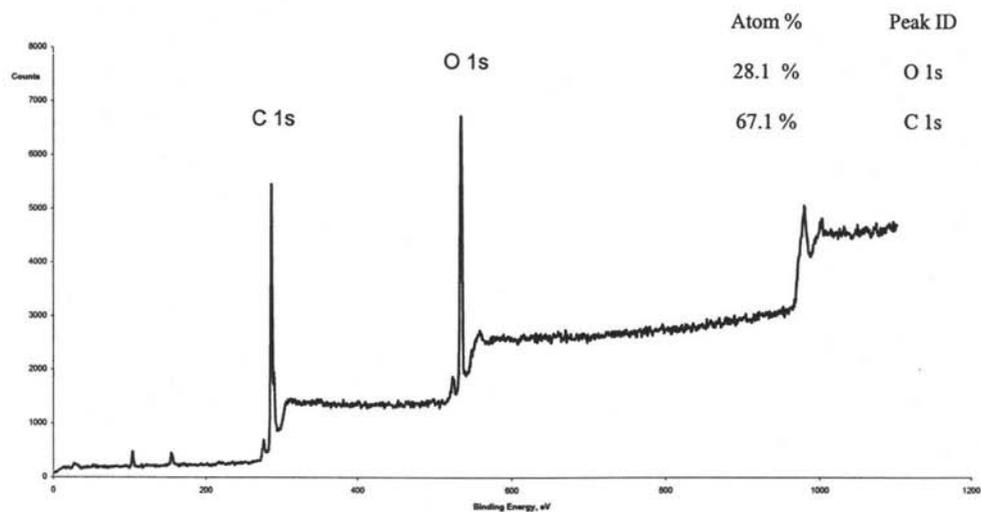
## Espectro XPS (SE)

Muestra 2 : PET + 1.5 % EXT-20



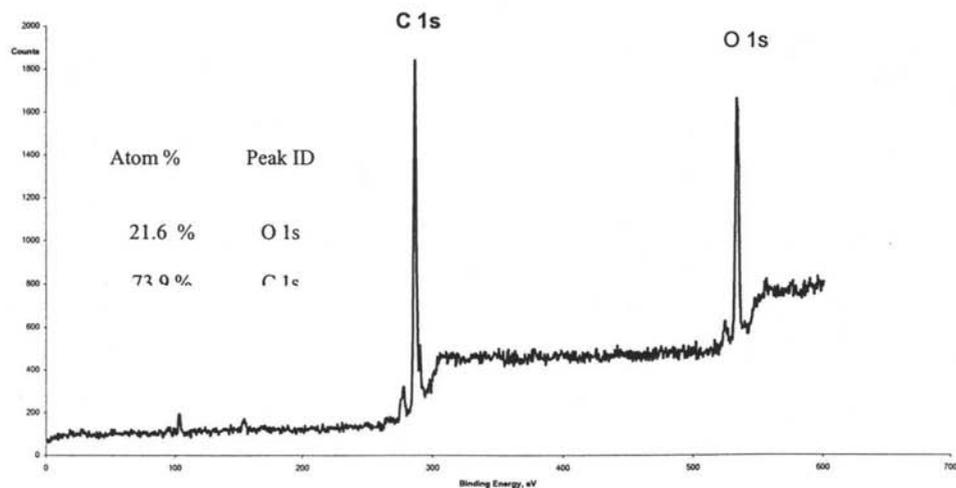
### Espectro XPS (SE)

Muestra 3: PET + 2 % arcilla purificada



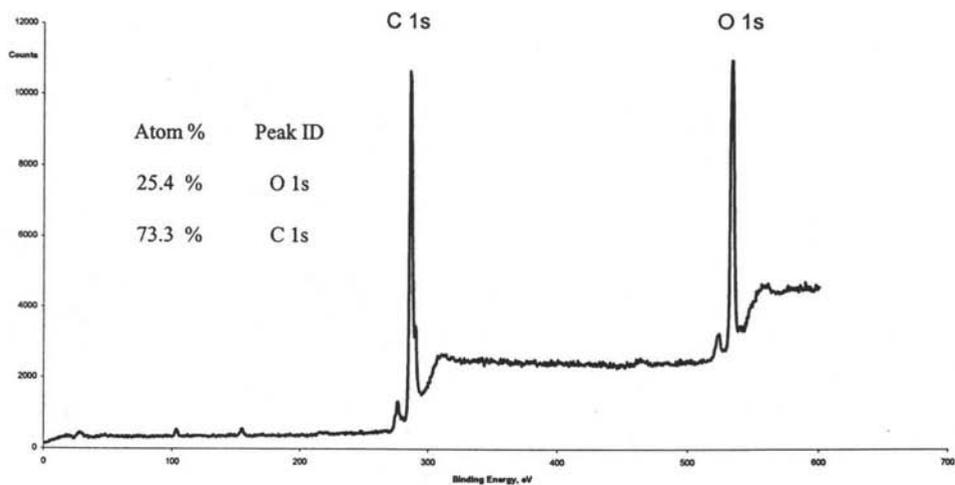
### Espectro XPS (SE)

Muestra 4: PET + 1 % montmorillonita (2/3 Mah, 1/3 penta)



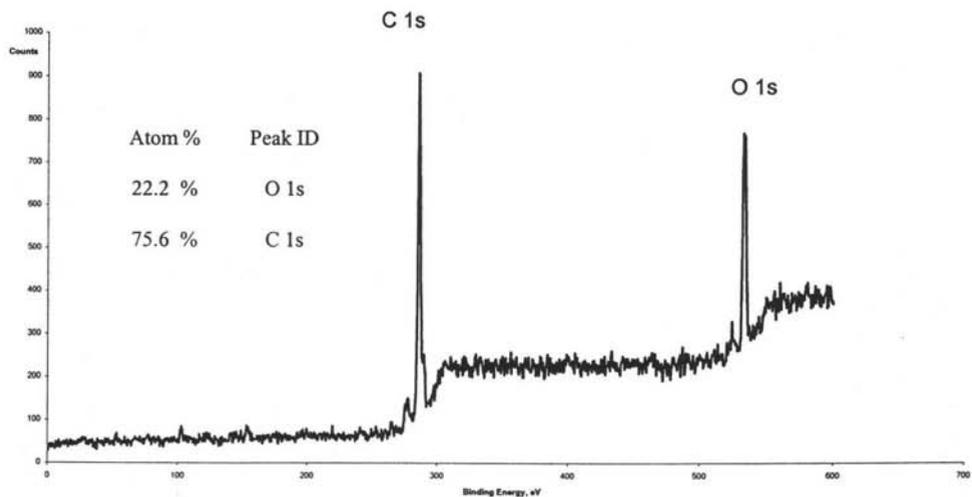
Espectro XPS (SE)

Muestra 5: PET + 2 % montmorillonita (2/3 Mah, 1/3 penta)



Espectro XPS (SE)

Muestra 6: PET + 2 % Bentonita de sodio



## BIBLIOGRAFÍA

1. Adamson A. W., 1997, *Physical Chemistry of Surfaces*, 6ª ed., Ed. John Wiley & Sons, pp. 23-25. Ciudad de Nueva York, EEUUA.
2. Akkapeddi K., Socci, E., 2003, A new family of barrier nylons based on nanocomposites and oxygen scavengers, *Memorias de la Annual Technical Conference (ANTEC) 2003*, Society of Plastics Engineers, pp. 3845-3848. Nashville, Tennessee, EEUUA.
3. Akkapeddi K., 2002, Isothermal crystallization kinetics of nylon 6, *Polymer*, 43:4905-4913.
4. Alberty R. A., 1984, *Fisicoquímica versión SI*, Ed. Continental, pp. 239. México D.F., México.
5. Amoco NDC, 1996, Extending the uses of polymers in packaging, Bulletin FA-13B, Amoco Chemical. Arlington Heights, IL, EEUUA.
6. Andrade J., 1995, *Surface and interfacial aspects of biomedical polymers*, Ed. Plenum, pp. 249-267. Ciudad de Nueva York, EEUUA.
7. Besoain E., 1985, *Mineralogía de las arcillas de suelo*, Ed. CIDIA, pp. 95-100. San José, Costa Rica.
8. Beswick H. D., Dunn D., 2002, *Plastics in Packaging*, Ed. RAPRA Technology Limited. Ciudad de Nueva York, EEUUA.
9. Briston J. H., 1988, *Plastic Films*, 3ª ed., Ed. Longman Scientific & Technical, Ciudad de Nueva York, EEUUA.
10. Brydson J. A., 1999, *Plastic Materials*, 7ª ed., Ed. Butterworth Heinemann, pp. 100-1003. Londres, Reino Unido.
11. Bureau G., Multon J., 1998, *Embalaje de los alimentos de gran consumo*, Ed. Acribia, Zaragoza, España.
12. Burnside S. D., Giannelis E. P., 2001, Liquid crystal polymer nanocomposites: Direct intercalation of thermotropic liquid crystalline polymers into layered silicates, *Polymer*, 42:1281-1285.
13. Burnside S.D., Giannelis E.P., 1993, Matrix-mediated synthesis and properties of nanostructured materials, *Nanostructured Materials*, 3:85-92.
14. Callister W. D., 1996, *Ciencia e ingeniería de los materiales*, Tomo II, Ed. Reverté, pp. 462-463. Barcelona, España.
15. Castellan G. W., 1998, *Fisicoquímica* 2ª ed., Ed. Addison Wesley, pp. 434-436. México D.F., México.

16. Centro Empresarial del Plástico, 2000, Poliéster Termoplástico, Ed. IMPI. México D. F., México.
17. Colomé, E., 1999, Tecnología del envasado de alimentos perecederos en atmósferas modificadas, Alimentación, equipos y tecnología, No. 5, Ed. Acribia, pp. 109-113. Zaragoza, España.
18. Conley R. T., 1979, Espectroscopía infrarroja, Ed. Alhambra. Madrid, España.
19. Craver C. D., Provder T., 1990, Polymer characterization, Ed. American Chemical Society. Washington, D.C., EEUUA.
20. Dhouha S., 2002, Wettability of grafted Poly(ethylene terephthalate) fibers, *Polymer Testing*, 21:615-618.
21. Domínguez J., Schifter I., 1992, Las arcillas: El barro noble. V.109, Ed. FCE, México D.F., México.
22. Enciclopedia del Plástico, 2000, Tomo I, Ed. IMPI. México D. F., México.
23. Folleto técnico de arcilla montmorillonita, 2000, Compañía NANOCOR, Arlington Heights, IL, EEUUA.
24. Folleto técnico de PET de la Compañía KOSA, 2002, Wichita, Kansas, EEUUA.
25. Gonsalves K., Chen X., 1996, Synthesis and nonlinear optical characterization of nanostructured gold/polymer composites and suspensions, *Nanostructured Materials*, 7:293-303.
26. Grim R. E., 1968, Clay Mineralogy, International series in the earth and planetary science, ISBN00702248362, Ed. Mc Graw-Hill, pp. 86. Ciudad de Nueva York, EEUUA.
27. Hawkins W., 2001, Polymer degradation and stabilization, Ed. Springer-Verlag. Berlin, Alemania.
28. Haydin H. M., 1998, Industrial inorganic chemicals and products, Ed. Wiley-VCH, pp. 1389-1431. Boston, MA., EEUUA.
29. Ho-Chul L., Tae-Woo L., 2004, Fabrication and characterization of polymer/nanoclay hybrid ultrathin multilayer film by spin self-assembly method, *Thin Solid Films*, 458:9-14.
30. Jabarin S., 1996, The Polymeric Materials Encyclopedia, Ed. John Wiley & Sons. Ciudad de Nueva York, EEUUA.
31. Juárez G. E., Almeida C. S., 2004, Desarrollo de nanocompuestos a base de PET y arcillas, Tesis profesional, Facultad de Química, UNAM. México D.F., México.
32. Kalendova K., Kovarova, L., 2002, Modified clay in polyvinylchloride (PVC), Memorias de la Annual Technical Conference (ANTEC) 2002, Society of Plastics Engineers. San Francisco, California, EEUUA.

33. Le Baron P., Wang Z., Pinnavaia T., 1999, Polymer-layered silicate nanocomposites: an overview, *Applied Clay Science*, 15:11-29.
34. Manas Ch., Salil K. R., 1998, Plastic technology handbook, 3<sup>a</sup> edition, Ed. Marcel Dekker, pp.131-135. Ciudad de Nueva York, EEUUA.
35. Marck C., 2000, Method of manufacturing polymer-grade clay for uses in nanocomposites, Patent # 6050509. Washington D.C., EEUUA.
36. Mark H. F., Bikales N. M., Overberger Ch. G., 1985, Enciclopedia of polymer science and engineering, Ed. John Wiley & Sons, pp. 111-116. Ciudad de Nueva York, EEUUA.
37. McGonigle H., 2001, Permeability of N<sub>2</sub>, Ar, He, O<sub>2</sub>, and CO<sub>2</sub> through biaxially oriented polyester films – dependence of free volume, *Polymer*, 42:2413-2426.
38. McRae M., 1995, Intercalates, Exfoliates, Process for Manufacturing Intercalates and Exfoliates and Composite Materials Containing Same, Patente # 5385776. Washington D.C., EEUUA.
39. Mercer E. H., 1998, Manual de microscopía electrónica, Ed. Blume, pp. 62-63. Madrid, España.
40. Mills N. J., 1993, Plastic Microstructure & Engineering Applications, 2<sup>a</sup> ed., Ed. Halsted Press, pp. 253-263. Ciudad de Nueva York, EEUUA.
41. Montgomery D. C., 1991, Diseño y análisis de experimentos, Ed. Iberoamericana, pp. 63-72. México D. F., México.
42. Moulder J., Stickle W., 1999, Handbook of X-ray photoelectron spectroscopy, Ed. Perkin-Elmer Corporation. Boston, MA., EEUUA.
43. Muñoz B., 1992, Microanálisis de sólidos por espectroscopía de transmisión de electrones, *Ciencia*, 43:35-45.
44. Muster T., 2004, Dynamic contact angle measurement on materials with an unknown wet perimeter, *International Journal of Pharmaceutics*, 288:189-191.
45. Occhiello E., Abis L., 1996, New polymeric materials for containers manufactured based on PET/PEN copolymers and blends, *Polymer for Advanced Technologies*, 7:365.
46. Paine F., Paine H., 1999, Manual de envasado de alimentos, Ed. A. Madrid Vicente, pp. 498. Madrid, España.
47. Parry, R. T., 1995, Envasado de alimentos en atmósfera modificada, Ed. Acribia, pp. 331. Madrid, España.
48. Raimond B., 1998, Introducción a la química de los polímeros, Ed. Reverté, Barcelona, España.

49. Ramé E., 1997, The interpretation of dynamic contact angle measured by the Wilhelmy plate method, *Journal of Colloid and Interface Science*, 185:245-251.
50. Romero I. I., 2003, Nanocompuestos a base de PET y arcillas químicamente modificadas, Tesis profesional, UNAM, Facultad de Química. México D.F., México.
51. Romo G. A., 2002, Nanocompuestos con polímeros, Tesis profesional, UNAM, Facultad de Química. México DF., México.
52. Salamone J. C., *Polymeric materials encyclopedia*, Ed. CRC Press, pp. 2697-2707. Ciudad de Nueva York, EEUUA.
53. Seymour R., 1995, *Introduction to Polymer Chemistry*, Ed. John Wiley & Sons. Ciudad de Nueva York, EEUUA.
54. Shackelford J. F., 1998, *Ciencia de materiales para ingenieros*, 3ª ed., Ed. Addison Wesley, pp. 327-328. México D.F., México.
55. Simha R., Utracki L. A., 2000, *Memorias de la VIII International Conference on Composites Interfaces*, Case Wenster Reserve University, pp. 11-14. Ohio, EEUUA.
56. Smith W. F., 1999, *Fundamentos de la Ciencia e Ingeniería de Materiales*, 3ª ed., Ed. McGraw Hill. Madrid, España.
57. Socci E., Akkapeddi K., 2001, New high barrier, oxygen scavenging polyamides for packaging applications, *Memorias de la Annual Technical Conference (ANTEC) 2001*, Society of Plastics Engineers. Dallas, Texas, EEUUA.
58. Sperling L.H., 1992, *Introduction to Physical Polymer Science*, Ed. John Wiley & Sons. Ciudad de Nueva York, EEUUA.
59. Tarango J. A., 2001, *Manual de ingeniería y diseño de envase y embalaje*, Ed. Ingeniería en envase y embalaje. México D. F., México.
60. Toral M. T., 1984, *Fisicoquímica de Superficies y sistemas dispersos*, Ed. Urmo, pp. 68-79. Bilbao, España.
61. Vázquez N. G., Echeverría O., 2001, *Introducción a la microscopía electrónica*, Ed. Fondo de cultura económica, pp. 92-105. México D. F., México.
62. Vergelati C., Perwuelz A., 1994, Poly(ethylene terephthalate) surface dynamics in air and water studied by tensiometry and molecular modeling, *Polymer*, 35:262-270.
63. Weaver C. E., Pollard L. D., 1973, The chemistry of clay minerals, *Marine Geology*, 18: 327.
64. Wischnitzer S., 1989, *Electron Microscopy*, 3ª edition, Ed. Pergamon Press. Ciudad de Nueva York, EEUUA.

65. Youngchun Ch., 2004, Preparation and characterization of nanocomposite polyurethane, *Journal of Colloid and Interface Science*, 279:370-378.