

TABLA DE CONTENIDO

AGRADECIMIENTOS	iii
ÍNDICE DE TABLAS	v
ÍNDICE DE FIGURAS	vi
CAPÍTULO I. INTRODUCCIÓN	1
1.1. ANTECEDENTES GENERALES	1
1.2. TIPOS DE MATERIALES POLIMÉRICOS	4
1.2.1. Polímeros convencionales	4
1.2.2. Polímeros biodegradables.....	5
1.4. NANOCOMPÓSITOS POLIMÉRICOS	8
1.4.1. Nanorellenos	8
1.4.2. Métodos de preparación de Nanocompósitos	10
1.5. PROPIEDADES TÉRMICAS DE POLÍMEROS	12
1.5.1. Cristalinidad.....	12
1.5.2. Propiedades térmicas.....	13
1.5.3. Degradación térmica.....	14
1.6. PERMEABILIDAD EN POLÍMEROS	15
1.5.1. Mecanismo general de permeación	15
1.5.2. Volumen libre y difusión en polímeros	19
1.5.3. Permeabilidad en nanocompósitos poliméricos	21
1.7. PROPIEDADES MECÁNICAS DE POLÍMEROS	26
1.7.1. Propiedades mecánicas en nanocompósitos	29
1.8. GRAFENO Y ÓXIDO DE GRAFENO	31
1.8.1. Funcionalización del óxido de grafeno	34
1.8.2. Nanocompuestos poliméricos en base a GO	37
CAPÍTULO II. HIPÓTESIS DEL TRABAJO	40
CAPÍTULO III. OBJETIVOS	41
3.1. OBJETIVO GENERAL	41
CAPÍTULO IV. METODOLOGÍA	42
4.1. MATERIALES	42
4.2. MÉTODOS DE PRODUCCIÓN	42
4.2.1. Producción de óxido de grafeno	42

4.2.2. Modificación química del óxido de grafeno	43
4.2.3. Preparación de nanocompuestos de PLA/GO-DA y PLA/GO-ODA.....	43
4.2.4. Técnicas de Caracterización.....	44
CAPÍTULO V. RESULTADOS Y DISCUSIONES	48
5.1. SÍNTESIS Y CARACTERIZACIÓN DE NANOPARTÍCULAS	48
5.1.1 Difracción de rayos X	49
5.1.3 Análisis elemental	51
5.1.5 Análisis termogravimétrico (TGA)	52
5.2. ANÁLISIS MORFOLÓGICO Y NANOCOMPÓSITOS POLIMÉRICOS	53
5.2.1 Propiedades térmicas.....	55
5.2.2 Propiedades mecánicas	57
5.2.3 Propiedades de barrera	61
5.2.4 Estabilidad térmica del PLA y sus compositos	66
CAPÍTULO VI. CONCLUSIONES	68
CAPÍTULO VII. GLOSARIO Y NOMENCLATURA	69
7.1 Glosario de términos	69
7.2 Nomenclatura	70
Bibliografía.....	71

ÍNDICE DE TABLAS

Tabla 1. 1 Permeabilidad de gases en algunas películas poliméricas [56].	21
Tabla 1. 2 Propiedades mecánicas de diferentes biopolímeros y polímeros convencionales.	28
Tabla 5. 1 Tabla comparativa de cantidades másicas obtenidas a diferentes condiciones de reacción después de la funcionalización. Para todas las reacciones químicas se utilizaron inicialmente 2 [g] de GO.	48
Tabla 5. 2 Distancias interlaminares de las diferentes muestras.	50
Tabla 5. 3 Análisis elemental de GO y GO modificado.	51
Tabla 5. 4 Propiedades térmicas de PLA y sus compósitos con diferentes cargas de GO modificado tomados de las curvas DSC.....	57
Tabla 5. 5 Propiedades mecánicas de PLA y sus compósitos con diferentes cargas de GO modificado, Módulo de Young y Límite Elástico obtenidos de los ensayos de tensión-deformación.....	59
Tabla 5. 6 Permeabilidad al vapor de agua del PLA y sus compósitos	63
Tabla 5. 7 Permeabilidad al oxígeno del PLA y sus compositos	65

Tabla 5. 8 Efecto del tipo de nanopartículas en la temperatura de degradación on-set (5%), peak y off-set (final) de degradación.67

ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 1. 1. Producción mundial de plásticos en millones de toneladas y % de incremento en el periodo 2011-2017 [1].	1
Figura 1. 2. Distribución global de producción de plástico en el mundo 2017 [1].	2
Figura 1. 3 Demanda de plástico en los diferentes segmentos de la industria Europea [1].	2
Figura 1. 4 Propiedades generales requeridas para materiales de embalaje [4].	3
Figura 1. 5 Materiales utilizados en la industria del embalaje [9].	4
Figura 1. 6 Clasificación de biopolímeros utilizados en la industria del embalaje [6].	5
Figura 1. 7 Rutas de síntesis para la producción de PLA a partir de L- y D- ácido láctico [14].	6
Figura 1. 8 Estereoisómeros del ácido láctico (LA) [14].	7
Figura 1. 9 Principales aplicaciones del PLA [15].	7
Figura 1. 10 Tipos de nanopartículas utilizadas en el envasado de alimentos [6].	9
Figura 1. 11 Pasos para la formación de nanocompuestos mediante (a) polimerización in situ, (b) intercalación en solución (c) intercalación en estado fundido [38].	11
Figura 1. 12 Esquema representativo de regiones cristalinas y amorfas de un polímero semicristalino [39].	12
Figura 1. 13 Curva de análisis TGA de PLA y sus compósitos a) PLA/CNW [51], b) PLA/GO.	15
Figura 1. 14 Mecanismo general de transferencia de masa en polímeros [52].	16
Figura 1. 15 Perfiles de concentración de transporte de masa a través de un material de embalaje [3].	16
Figura 1. 16 Representación esquemática del proceso de difusión de una molécula de gas a través del volumen libre en un polímero [59].	19
Figura 1. 17 Representación del proceso de difusión de moléculas de gas a través de nanocompuestos poliméricos [55].	22
Figura 1. 18 Predicción de la relación de permeabilidad mediante el modelo de Nielsen para diferentes valores de relación de aspecto, (α) [55].	24
Figura 1. 19 Ilustración de un modelo de membranas de barrera con hendiduras espaciadas aleatoriamente [62].	25
Figura 1. 20 Comparación entre los datos experimentales sobre P_{O_2} y el modelo de Cussler para la permeabilidad relativa (R_p) en términos de nivel de cargas de GO [68].	26
Figura 1. 21 Curva típica de esfuerzo-deformación para polímeros termoplásticos [39].	27

Figura 1. 22 Módulo elástico medido experimentalmente y predicciones teóricas mediante el modelo de Guth, Halpin-Tsai para nanocompuestos de (NBR/arcilla) [32].	31
Figura 1. 23 Ilustración del Grafeno y las posibles estructuras que da origen [84]. ..	32
Figura 1. 24 Estructura química del óxido de grafeno [100]......	33
Figura 1. 25 Métodos de síntesis del óxido de grafeno (GO) por oxidación química [84].	34
Figura 1. 26 Mecanismo de reacción de amidación del óxido de grafeno (GO).....	35
Figura 1. 27 Mecanismo de reacción de sustitución nucleofílica del óxido de grafeno (GO).	35
Figura 1. 28 Funcionalización del óxido de grafeno (GO) con alcohol polivinílico (PVA) mediante una reacción de esterificación [114].	36
Figura 1. 29 Ilustración esquemática de la reducción de GO-PVA con hidracina [113].	36
Figura 1. 30 Conductividad eléctrica frente al contenido de relleno para nanocompuestos de PET/rGO y compuestos de PET/grafito [90]......	38
Figura 1. 31 Efecto del contenido de GO sobre la tasa de transmisión de vapor de agua (WVTR) en películas de nanocompuestos PI/GO [124].	39
Figura 4. 1 Esquema de producción de Óxido de Grafeno (GO) [103]......	43
Figura 4. 2 Esquema de la modificación química del GO con alquil-aminas, adaptado de [129].	43
Figura 4. 3 Preparación de nanocompósitos de PLA/GO modificado mediante mezclado en fundido.	44
Figura 5. 1 Patrones de difracción de rayos X del Grafito, GO, GO-ODA ₁ , GO-ODA ₂ , GO-DA ₁ y GO-DA ₂	49
Figura 5. 2 Espectro FT-IR de a) GO, DA, GO-DA ₁ y GO-DA ₂ . b) GO, ODA, GO-ODA ₁ y GO-ODA ₂	51
Figura 5. 3 Curvas TGA para el GO y GO modificado registrado a 10 °C min ⁻¹ bajo atmosfera de N ₂	52
Figura 5. 4 Imágenes de microscopia óptica para nanocompósitos A) PLA-GOODA ₁ , B) PLA-GOODA ₂ C), PLA-GODA ₁ D) PLA-GODA ₂ y E) PLA-GO.	54
Figura 5. 5 Distribución de tamaño de partículas para nanocompósitos preparados con cargas de nanopartículas de A) 0.2%, B) 0.7% y C) 2%.	55
Figura 5. 5 Curvas DSC correspondiente al segundo calentamiento para el PLA y compósitos de PLA/GO modificado y PLA/GO para cargas de 0.2 y 2%.	56
Figura 5. 6 Curvas esfuerzo deformación del PLA y sus nanocompuestos.	58
Figura 5. 7 Efecto de la carga de nanopartículas sobre el módulo elástico de nanocompósitos de PLA.	59
Figura 5. 8 Efecto de la carga de nanopartículas sobre el Límite elástico de nanocompósitos de PLA.	60

Figura 5. 9 Efecto de la carga de nanopartículas sobre la permeabilidad al vapor de agua (WVT) en nanocompuestos de PLA.62

Figura 5. 10 Efecto de la carga de nanopartículas sobre la permeabilidad al oxígeno (PO₂) en compósitos de PLA.64

Figura 5. 11 Curvas TGA del PLA y compositos con cargas de 0.2% de GO modificado.66