



UNIVERSITAT ROVIRA I VIRGILI



RELACIÓ ENTRE LA TENSIÓ SUPERFICIAL I LA PERMEABILITAT A L'OXIGEN DE DIFERENTS RECOBRIMENTS POLIMÈRICS

TREBALL DE FI DE GRAU

Coia Medina Sendra

Tutor professional: Patricia Olives

Tutor acadèmic: Rosa Maria Solé

Grau de química

Tarragona, 2023

ÍNDEX

1. Resum	4
2. Objectius del treball	6
3. Introducció	7
3.1 Motivació/ Origen del treball (Antecedents)	7
3.2 Abast del treball	7
3.3 L'empresa: Covestro	8
4. Fonament teòric	9
4.1. Embalatge flexible	9
4.1.1. <i>Economia circular</i>	9
4.1.2. <i>Vida útil</i>	10
4.2. Permeabilitat	10
4.2.1. <i>Materials barrera</i>	11
5. Part experimental	13
5.1. Descripció de mostres	13
5.1.1. <i>Síntesi d'un poliuretà</i>	13
5.1.2. <i>Composició de les mostres</i>	15
5.2. Aplicació de les mostres	16
5.3. Mesura de les propietats òptiques	16
5.3.1. <i>Haze, transparència i claredat</i>	16
5.3.2. <i>Brillantor</i>	17
5.4. Avaluació de la formació de film amb microscopis òptics	19
5.5. Mesura de la permeabilitat a l'oxigen	20
5.5.1. <i>Muntatge de la mostra</i>	20
5.5.2. <i>Funcionament de l'equip</i>	20
5.5.3. <i>Velocitat de transmissió de l'oxigen (OTR)</i>	21
5.6. Mesura de la tensió superficial	22
5.6.1. <i>Energia lliure superficial</i>	22
5.6.2. <i>Mullabilitat d'un sòlid</i>	23
5.6.3. <i>Mètode utilitzat</i>	23
6. Resultats i discussió de resultats	25
6.1. Mesura de les propietats òptiques	25
6.2. Formació de film: microscopi Dino-Lite i Olympus	27
6.3. Relació de les propietats òptiques amb la composició química	31
6.4. Tensió superficial	32

6.5. Permeabilitat a l'oxigen	35
6.6. Relació tensió superficial i OTR	36
6.7. Formulació de la resina NBK-402 amb butilglicol	39
6.7.1. <i>Propietats òptiques</i>	39
6.7.2. <i>Tensió superficial</i>	41
6.7.3. <i>Permeabilitat a l'oxigen</i>	41
7. Conclusions	42
8. Bibliografia	44

1. Resum

El següent Treball de Final de Grau s'ha realitzat a l'empresa Covestro S.L, situada a Parets del Vallès. El projecte es centra en l'estudi de la possible relació entre la tensió superficial d'un recobriments polimèric i les seves propietats barrera, concretament la seva permeabilitat a l'oxigen.

En primer lloc, s'introdueix el fonament teòric del *flexible packaging*, destacant la tendència cap a l'ús d'embalatges monomaterials i la importància de les propietats barrera per garantir que els productes envasats o els materials d'embalatge puguin proporcionar la vida útil, la protecció i la seguretat del producte desitjat.

A continuació, s'explica detalladament el procés de preparació de mostres, que consisteix en la formulació i l'aplicació de diferents resines sobre un mateix substrat. Es realitzen mesures de diverses propietats òptiques i s'executen assajos fisicoquímics, incloent-hi la mesura de la tensió superficial i la determinació de les propietats barrera, especialment la permeabilitat a l'oxigen.

Finalment, es comparen els resultats de la tensió superficial tenint en compte la composició dels recobriments polimèrics i s'intenta establir una relació entre aquesta propietat i la permeabilitat del film a l'oxigen.

Abstract

The following Bachelor's Final Thesis has been carried out at Covestro S.L, located in Parets del Vallès. The project focuses on studying the possible relation between the surface tension of a polymeric coating and its barrier properties, specifically its oxygen permeability.

Firstly, the theoretical foundation of flexible packaging is introduced, highlighting the trend towards monomaterial packaging and the importance of barrier properties in ensuring the desired product's shelf life, protection, and safety.

Next, the sample preparation process is explained in detail, involving the formulation and application of different resins over the same substrate. Measurements of optical properties have been made, along with physicochemical tests, including surface tension measurement and determination of barrier properties, particularly oxygen permeability.

Finally, the surface tension results are compared, taking into account the composition of the polymeric coatings, and the aim is to establish a relationship between this property and the film's oxygen permeability.

2. Objectius del treball

L'objectiu principal del treball és establir una relació entre la tensió superficial i la permeabilitat a l'oxigen de diversos recobriments polimèrics aplicats sobre un mateix substrat.

Alguns objectius més específics són els següents:

- Avaluar les propietats òptiques de cada mostra per garantir la seva adequació a les exigències del mercat i els requisits visuals i estètics necessaris per al seu ús final. Aquesta avaluació ajudarà a comprendre la formació de la pel·lícula del recobriment.
- Estudi de la formació de pel·lícula amb microscopis òptics per detectar possibles zones amb problemes de cobertura i identificar qualsevol anomalia o defecte que pugui influir en la precisió de les mesures de la permeabilitat.
- Comprendre com la composició de la resina afecta la tensió superficial i la permeabilitat a l'oxigen.
- Optimitzar les propietats òptiques, la permeabilitat i la tensió superficial de les resines mitjançant la formulació amb un co-solvent adequat per a millorar la formació de la pel·lícula.

3. Introducció

3.1 Motivació/ Origen del treball (Antecedents)

A mitjans de febrer vaig començar les pràctiques curriculars al Laboratori d'Aplicació de l'empresa Covestro Spain S.L, a Parets del Vallès.

Aquest laboratori té com a objectiu el desenvolupament de recobriments amb propietats barrera a l'oxigen i a l'aigua. Dins el mercat del *Printing&Packaging*, el projecte està centrat en recobriments de tipologia film per l'embalatge flexible. Les línies d'investigació d'aquests recobriments són el desenvolupament de nous polímers (uretans, uretans-acrílics, acrílics) que aporten al material flexible propietats barrera, amb la qual cosa es busca el reciclatge del propi empaquetatge flexible. Trobant així, un *packaging monomaterial* d'acord amb les necessitats i tendències del mercat.

Les tasques realitzades consisteixen en el suport en la preparació de les mostres, a partir de les diferents resines es desenvolupen formulacions i aplicacions sobre films. La mesura de diferents propietats òptiques, i diferents assajos fisicoquímics, i la mesura de propietats barrera de permeabilitat majoritàriament al oxigen.

Tindre l'oportunitat d'adquirir coneixements de formulacions i aplicació de les resines que es fabriquen a Covestro en substrats plàstics i paper flexibles pel mercat d'embalatge alimentari, així com també les propietats bàsiques d'aplicació i coneixements de permeabilitat de les resines a l'oxigen i al vapor d'aigua i la relació amb l'aplicació final, sens dubte ha estat la motivació d'aquest treball.

3.2 Abast del treball

L'abast del treball inclou tots els valors dels paràmetres de les propietats físiques extretes, així com el procés de preparació de mostres i mesura de les propietats.

Degut a la confidencialitat, aspectes com el procés de producció i composició de les mostres i els recobriments polimèrics quedaran fora del projecte.

3.3 L'empresa: Covestro

Covestro és una companyia líder mundial en la fabricació de polímers. El seu objectiu és substituir els materials tradicionals per materials duradors, lleugers, més respectuosos amb el medi ambient i rendibles.

L'empresa es va establir com a empresa independent al setembre del 2015, tot i que les seves activitats comercials es remunten a principis del segle XX. Covestro, abans Bayer *MaterialScience*, va sorgir de la unitat de productes químics i plàstics del grup Bayer.

Des de llavors, ofereixen productes innovadors i sostenibles que estan a l'avantguarda de la tecnologia, tenen una base de producció fiable i segura que aprofita tecnologies eficients, i destaquen amb una força laboral especialment diversa i compromesa que gaudeix del que fan arreu del món.

Covestro està present en diversos sectors i es divideix en tres principals grups de negoci. En el seu segment més gran es troben els poliuretans. L'empresa és líder en desenvolupament, fabricació i comercialització de poliols i isocianats. També és líder en el desenvolupament i fabricació de policarbonats i en la producció de matèries primeres per a pintures, adhesius, segellant i especialitats químiques.

Compta amb quatre seus de producció a Espanya ubicats a Tarragona, Zona Franca (Barcelona), Parets del Vallès i Santa Margarida i els Monjos.

El site de Parets del Vallès (Barcelona) disposa d'un centre de producció i comercialització de resines acríliques i poliuretans per al seu ús en recobriments, adhesius i altres especialitats. La flexibilitat i la sostenibilitat són les característiques definidores per desenvolupar solucions que facilitin l'adaptació dels envasos flexibles als nous marcs de mercat. [1]



Figura 1- Logo de l'empresa Covestro.

4. Fonament teòric

4.1. Embalatge flexible

L'embalatge flexible (*flexible packaging*) és una part essencial de molts elements de la vida quotidiana. Es tracta d'una opció d'embalatge eficient en recursos que té un paper clau en la protecció dels aliments i altres productes, la prevenció del malbaratament d'aliments, la minimització de l'ús de recursos i la prestació d'importants funcionalitats d'envasament.

Els envasos flexibles s'utilitzen més habitualment per protegir els productes de consum ràpid com ara aperitius, congelats, lactis, cosmètics, detergents per a la llar, ampolles/liaunes de begudes, productes farmacèutics...

Les estructures d'embalatge flexibles poden ser d'una o múltiples capes, utilitzant una varietat de materials com ara recobriments de plàstic (polietilens, polipropilens i polièsters), paper, paper d'alumini o qualsevol combinació d'aquests. La construcció pot ser plana, impresa, revestida i/o laminada. Inclou un ampli ventall de formats i elements diferents, amb cada estructura i combinació d'elements dissenyats per complir amb funcionalitats i necessitats específiques d'envàs. [2]

4.1.1. Economia circular

Els amplis avantatges dels envasos flexibles, com el seu baix pes i, per tant, l'ús mínim de materials, fan que s'utilitzin cada cop més. Tanmateix, aquestes propietats també signifiquen que els envasos flexibles dels consumidors poden ser difícils de recollir, classificar i reciclar de manera econòmica.

El concepte d'economia circular és la solució als problemes derivats del '*take-make-dispose*', proporciona remeis per recollir, classificar i reciclar tots els envasos, retornant-los a l'economia i substituint materials verges, per tal d'evitar que es penetrin al medi ambient.

Aquesta preferència serà cada vegada més important per als envasos flexibles, això comença per dissenyar-los perquè es classifiquin fàcilment un cop recollits al final del seu cicle de vida, per a què siguin adequats per a un reciclatge eficient i d'alta qualitat i, en definitiva, perquè aquests materials reciclats s'utilitzin en noves aplicacions de mercat.

La majoria de les solucions d'envasament de barreres comercials disponibles actualment inclouen pel·lícules flexibles multicapa amb estructures complexes. Aquests però, no es poden reciclar utilitzant tecnologies tradicionals de reprocessament de plàstic, a causa de la incompatibilitat química de les diferents capes. És per això, que les pel·lícules flexibles monomaterial representen una nova opció sostenible de final de vida respecte als productes comercials multicapa actuals.

Un embalatge monomaterial es considera si el 90% en pes és constituït per un sol component, (ja sigui mono-polietilè (PE), mono-propilè (PP)...), i accepta que hi haurà fins a un màxim d'un 10% d'altres materials o elements inclosos en l'estructura

d'embalatge flexible. Aquestes estructures són més preferibles ja que són més fàcils de reciclar.

El problema dels monomaterials és que empitjoren els valors de permeabilitat. El seu principal objectiu és tenir bones propietats barrera a l'aigua i a l'oxigen. Això s'aconsegueix mitjançant recobriments polimèrics que substitueixen altres materials, com pot ser el cas de l'alumini, que dona una permeabilitat a l'oxigen total de zero.

4.1.2. Vida útil

En els darrers anys, el món de l'embalatge ha anat canviant contínuament cap a l'aplicació de materials més plàstics com a substituïts, per exemple, de l'alumini i el vidre. Els plàstics són menys fràgils i extremadament lleugers, però les molècules petites de gas poden moure's entre cadenes de polímers, mentre que el vidre i l'alumini són altament impermeables als gasos.

És per això que, segons el contingut de l'envàs, es poden imposar exigències de retenció de llum, aigua, CO₂ i/o O₂, etc. Aquestes demandes es quantifiquen en un únic paràmetre, la vida útil (*shelf life*).

La vida útil es defineix com el període de temps que va des de l'envasat d'un producte fins al moment en què el producte ja no té una qualitat acceptable per vendre's.

Per a moltes aplicacions, en especial en la indústria alimentària, l'exclusió d'oxigen del paquet és fonamental. La naturalesa oxidativa d'aquesta molècula pot deteriorar ràpidament la qualitat d'un producte envasat. Segons el tipus de producte que volem envasar, els requisits perquè la barrera d'oxigen assoleixi una vida útil suficient poden variar.

La vida útil dels aliments, begudes i béns de consum envasats es pot veure significativament afectada per la permeabilitat als gasos del sistema d'embalatge utilitzat per protegir aquests productes.[3]

4.2. Permeabilitat

La permeabilitat és el moviment d'un gas o vapor a través d'una barrera semipermeable, com ara la paret d'una pel·lícula, un paquet sencer, un dispositiu mèdic o fins i tot una pantalla electrònica flexible. El gas o vapor es mou per passar d'una àrea d'alta concentració a una àrea de concentració baixa. [4]

Els materials d'embalatge moderns estan fets d'una varietat de materials que són semipermeables als gasos, els més populars són el paper/cartró, els envasos de plàstic rígid com polietilentereftalat (PET), els envasos de plàstic flexibles com polietilè o el propilè i els envasos metal·litzats que solen utilitzar papers d'alumini. Com que aquests materials són permeables, les taxes de permeabilitat de gas a través d'aquestes barreres són fonamentals per determinar quant de temps un sistema d'envasament mantindrà la seva composició de gas desitjada i, en definitiva, quant de temps es protegirà i durarà un producte en qualsevol embalatge determinat.

En aplicacions pràctiques, la velocitat de transmissió (TR) és la forma més comuna d'informar del "flux" de gas que es mou a través d'un polímer. Les taxes de transmissió d'oxigen (OTR), vapor d'aigua (WVTR) i diòxid de carboni CO₂ (CO₂TR) es poden mesurar mitjançant instruments de permeabilitat amb diferents tecnologies de sensors.

4.2.1. *Materials barrera*

Per garantir que els productes envasats o els materials d'embalatge proporcionin la vida útil, la protecció i la seguretat desitjades del producte, és fonamental entendre les taxes de permeabilitat del gas tant a través dels materials de barrera com del paquet final, i seleccionar materials i dissenys d'embalatge que puguin satisfer les necessitats de la vida.[5]

Els materials de barrera es poden definir com els materials que tenen la capacitat d'inhibir o frenar el pas de gasos, vapor d'aigua i vapor orgànic a través dels seus límits. De la gran varietat de materials plàstics disponibles per al seu ús en la indústria de l'envasament d'aliments, es poden identificar dues categories principals; materials de barrera activa i de barrera passiva.

L'objectiu de les barreres actives d'oxigen és eliminar químicament l'oxigen, mitjançant la incorporació de compostos altament sensibles a l'oxigen a l'envàs. En canvi, les barreres passives intenten específicament frenar físicament l'entrada d'oxigen a la paret de l'envàs mitjançant modificacions de la morfologia dels polímers, les disposicions estructurals i les combinacions de diferents materials, inclosa la barreja de diversos polímers i recobriments.[6]

La propietat de barrera passiva d'un material es descriu millor per la seva permeabilitat, és per això que en aquest treball s'utilitzen recobriments de barreres passives per impedir el pas de l'oxigen.

La Figura 2 mostra tres tècniques diferents per incorporar materials de baixa permeabilitat als plàstics i augmentar així la barrera passiva. Una de les tècniques és la barrera multicapa (2.a), que consisteix en tres o més capes polimèriques. Les capes exteriors actuen com a capes estructurals, mentre que la capa interna és un polímer que presenta propietats de barrera superiors.

Una altra tècnica és el recobriment (2.b), que es considera com una alternativa a la tecnologia de la barrera multicapa. En aquest cas, la capa de barrera es troba a la superfície interior o exterior del plàstic.

Finalment, hi ha els compostos (2.c), que modifiquen intrínsecament el polímer principal per millorar les seves propietats de barrera.

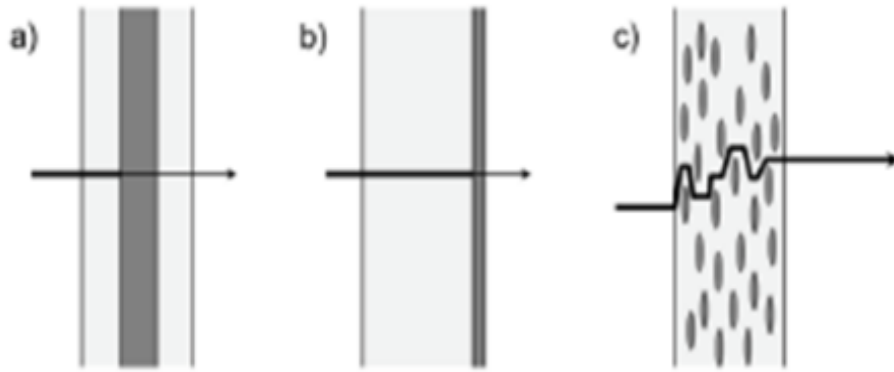


Figura 2- Barreres passives d'un polímer estructural (color clar) amb l'addició d'un material amb baixa permeabilitat (color fosc): multicapa (a), recobrint (b) i compostos (c).

En la Figura 3 mostra tres tàctiques per incorporar compostos que reaccionen químicament amb l'oxigen, eliminant-ne la naturalesa oxidant i proporcionant una "barrera d'oxigen activa". Aquestes tàctiques inclouen la multicapa (3.a), la mescla (3.b) i el pegat (3.c).

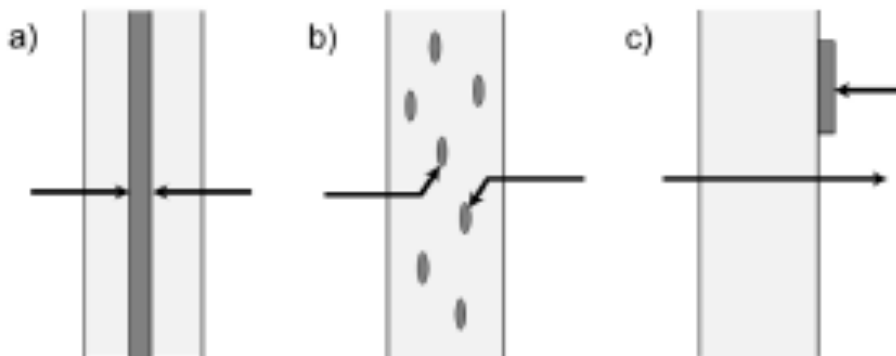


Figura 3 - Barreres actives. Tres estratègies per incorporar un material actiu absorbent d'oxigen (color fosc) a un polímer estructural (color clar): Multicapa (a), mescla (b) i com a pegat (c).

5. Part experimental

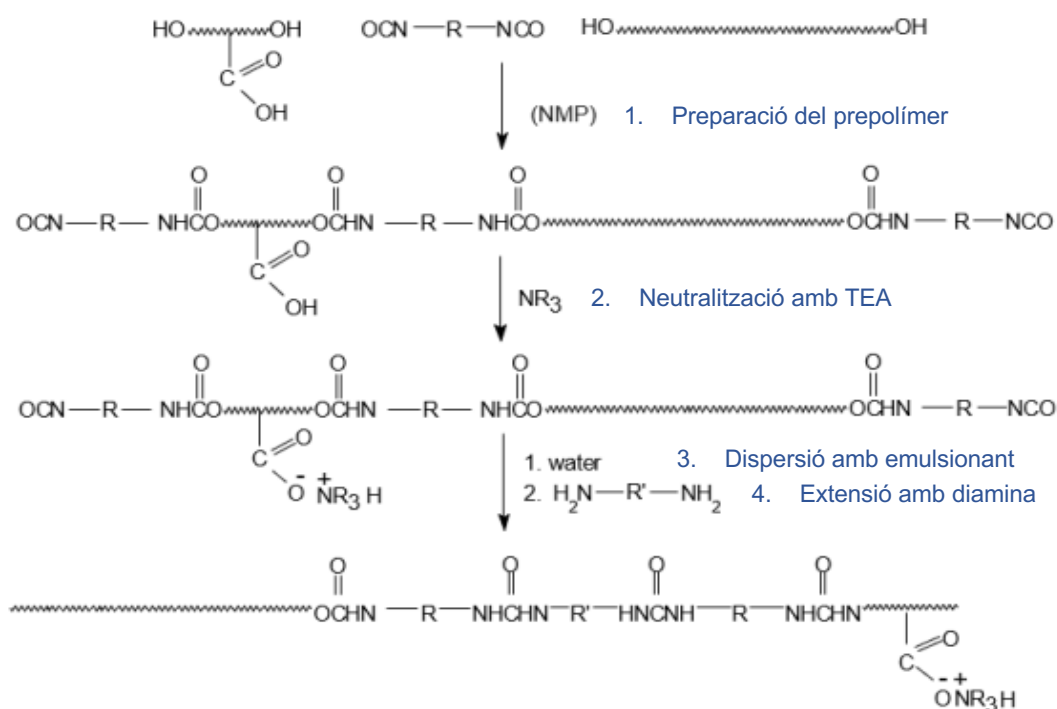
5.1. Descripció de mostres

5.1.1. Síntesi d'un poliuretà

La majoria dels poliuretans industrials es sintetitzen mitjançant la poliaddició de isocianats i poliols. Aquestes formulacions s'utilitzen en aplicacions industrials com ara recobriments, tintes, pintures i adhesius. [7]

A continuació, es detalla el procediment per a la preparació d'un poliuretà i l'esquema de síntesi, Esquema 1.

1. Preparació del prepolímer. Aquest pas implica la reacció entre un diisocianat, un polioli i un diol. A través d'aquesta reacció, es forma un prepolímer essencial per a la posterior obtenció del poliuretà.
2. Neutralització. Per a la neutralització, s'incorpora la trietilamina (TEA) que és àmpliament reconeguda com un agent ideal per a la neutralització
3. Dispersió. Per a afavorir la dispersió del prepolímer, es pot afegir emulsionants o reduir la temperatura de la fase aquosa. Normalment, el prepolímer es dispersa a temperatures que oscil·len entre 50 °C i 70 °C per tal de reduir la viscositat i promoure una millor dispersió.
4. Extensió. Es realitza l'extensió de la cadena mitjançant l'addició d'una diamina. Amb la incorporació d'aquesta diamina, es produeixen reaccions de reticulació i creixement molecular que permeten obtenir un poliuretà amb les propietats desitjades[7], [8]



Esquema 1 - Síntesi d'un poliuretà de base aquosa

En aquest projecte, s'han sintetitzat els poliuretans emprant combinacions de diversos tipus de diisocianats i diamines.

S'ha utilitzat dos diisocianats cíclics (IPDI i HMDI), un diisocianat alifàtic (HDI), i un aromàtic (XDI), Figura 4.

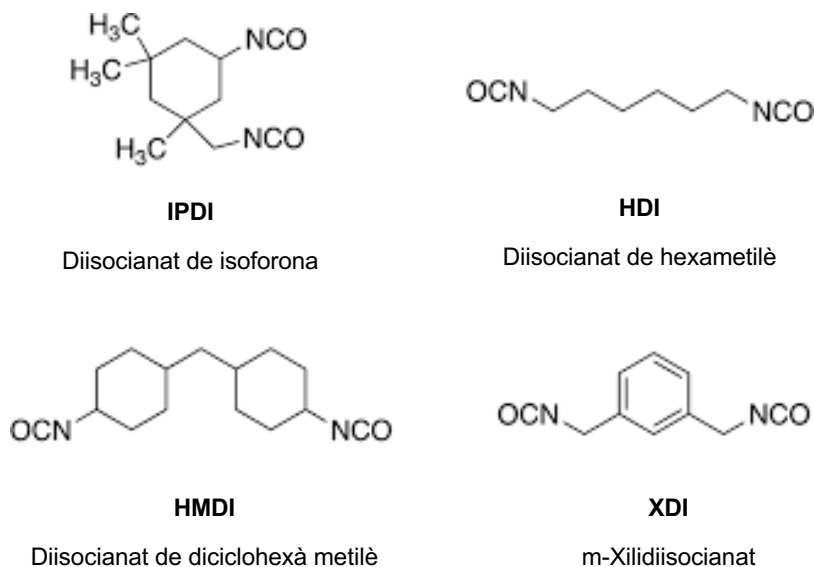


Figura 4 - Estructura dels diisocianats utilitzats.

En referència a les diamines s'ha utilitzat cinc tipus diferents, Figura 5a i b, tres de les quals introdueixen hidroxils a la cadena del poliuretà, Figura 5b.

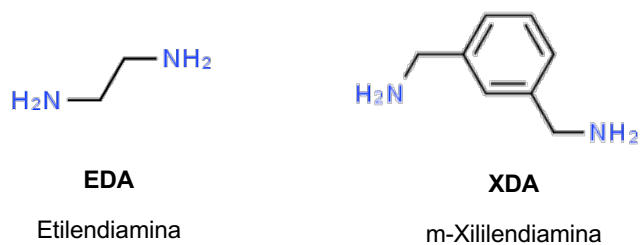


Figura 5 – a) Diamines utilitzades.

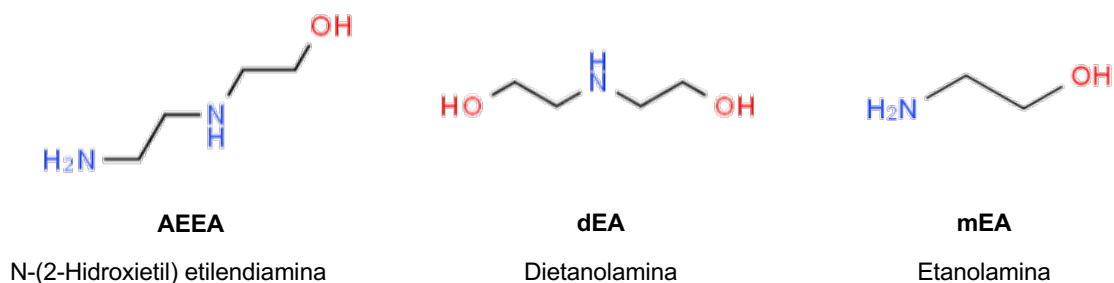


Figura 5 - b) Diamines per introduir l'hidroxil.

5.1.2. Composició de les mostres

Les resines s'apliquen sobre un substrat de polipropilè biorientat (BOPP) amb pretractament corona. Aquest pretractament permet augmentar l'adherència de tintes, adhesius, recobriments i laminats sobre el substrat.[9]

La composició dels recobriments polimèrics utilitzats i la corresponent temperatura de transició vítria (Tg) s'especifiquen en la següent Taula 1.

Taula 1- Composició dels poliuretans

#MOSTRA	POLIOL	DIISOCIANAT	DIAMINA	Tg [°C]
NBK-264	Polièster	mXDI	AEEA	43
NBK-315	Polièster	IPDI	AEEA	46
NBK-331	Polièster	HDI	AEEA	35
NBK-333	Polièster	mXDI	dEA	42
NBK-334	Polièster	mXDI	mEA	46
NBK-341	Polièster	HDI	XDA	35
NBK-402	Polièster	HDI	EDA	36/46
NBK-404	Polièster	HMDI	EDA	48
NBK-420	Polièster	HMDI	XDA	44,7
NBK-421	Polièster	IPDI	EDA	44,7
NBK-422	Polièster	IPDI	XDA	47,3
NBK-424	Polièster	HMDI	XDA	62,4
NBK-430	Polièster	IPDI	EDA	51
NBK-431	Polièster	IPDI	EDA	49
NBK-432	Polièster	IPDI	XDA	49
NBK-433	Polièster	IPDI	XDA	53
NBK-435	Polièster	mXDI	EDA	45
NBK-437	Polièster	mXDI	dEA	50

5.2. Aplicació de les mostres

El procés d'aplicació de les resines es fa amb la *RK Control Coater*, Figura 6. a) *RK Control Coater* vista alçada i b) vista planta, i s'utilitza una vareta de calibratge de 24 μm , Figura 6. b) La *RK Control Coater* s'utilitza àmpliament per a l'aplicació de pintures, vernissos, adhesius, tintes líquides d'impressió i molts altres recobriments superficials per produir mostres ràpides, precises i repetibles.

El substrat BOPP sobre un paper es col·loca sota el clip de molla. S'introdueix la vareta de 24 μm aixecant els pestells fins que la barra s'enganxi i les ganxos es bloquegen. Amb una pipeta de 3 mL s'aplica la mostra i immediatament es gira el commutador, per tal de que la vareta giri cap endavant. El film aplicat es deix assecar a l'estufa a 100 $^{\circ}\text{C}$ durant una hora, per assegurar una bona formació de film.

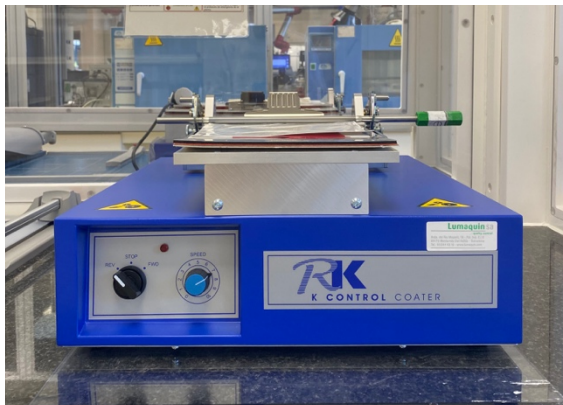


Figura 6 - a) *RK Control Coater* vista alçada

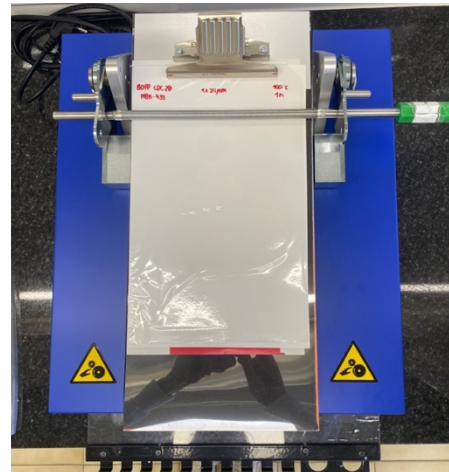


Figura 6 - b) *RK Control Coater* vista planta i vareta de 24 μm

5.3. Mesura de les propietats òptiques

5.3.1. Haze, transparència i claredat

Les propietats òptiques d'un material polimèric són la transparència, la brillantor, la claredat, la boira (*haze*)...

El *haze* es defineix com el percentatge de la llum total transmesa a través de la mostra que es dispersa més de $2,5^{\circ}$ respecte la direcció del feix incident, Figura 7.b, quantifica l'aspecte tèrbol ennuvolat causat per l'acumulació de partícules diminutes dins del material o per defectes superficials molt petits. És una propietat important de materials com els plàstics en aplicacions d'envasament, on la baixa boira permeten que el consumidor vegi clarament i amb contrast el producte al punt de venda.[10]

El *hazemeter* BYK, Figura 7.a, és l'equip encarregat de mesurar el *haze*, la transparència i la claredat d'un film transparent. Es va fer la mesura en tres punts diferents i se'n va treure la mitja.

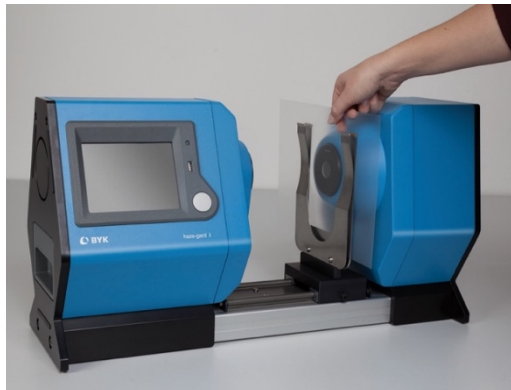


Figura 7 - a) Hazemeter BYK

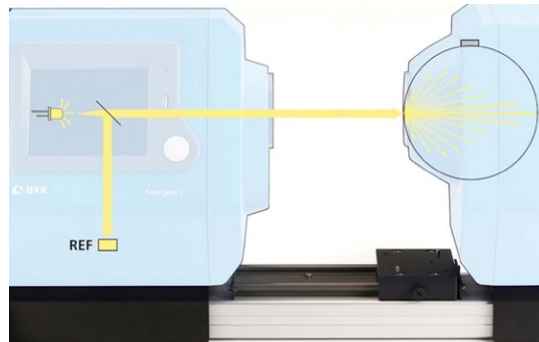


Figura 7 - b) Haze propietat que medeix la llum dispersada a més de 2,5°

5.3.2. Brillantor

La brillantor és una propietat òptica que es considera molt important com a indicadora de la bona formació de films. És una avaluació visual de les superfícies i del rendiment de les resines aplicades sobre un substrat. Com més llum directa es reflecteix, més percepció de brillantor s'obté.

Les superfícies llises i altament polides la llum incident és directament reflectida sobre la superfície i l'angle d'incidència és igual que l'angle de reflexió, Figura 8.a. En canvi, en superfícies rugoses, la llum es dispersa difusament en totes les direccions i la intensitat de llum reflectida és menor a la direcció principal, Figura 8.b, és per això que un objecte reflectit ja no apareix brillant sinó borrós i mat.[11]

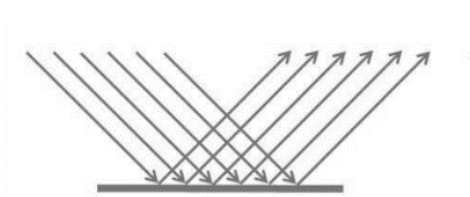


Figura 8 - a) Reflexió especular

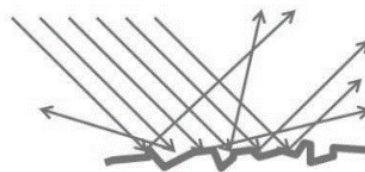


Figura 8 - b) Reflexió dispersa

Es va mesurar la brillantor dels films, sobre una leneta blanca, Figura 9.b, amb el brillòmetre BYK de 3 angles, Figura 9.a. Un brillòmetre mesura la reflexió especular d'una superfície. Els resultats de mesura del brillòmetre es refereixen a la quantitat de llum reflectida en un patró de calibratge de vidre negre amb un índex de refracció definit i no a la quantitat de llum incident.

La proporció de llum incident i llum reflectida tenen una relació directa amb la reflexió especular que s'ha utilitzat per estandarditzar i mesurar la brillantor.



Figura 9 - a) Brillòmetre BYK

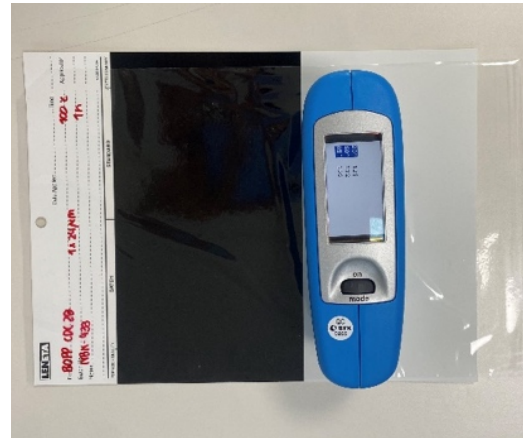


Figura 9 - b) El film es mesura sobre una leneta blanca

L'angle bàsic d'un brillòmetre és el de 60° , mentre que l'angle de 20° s'usa per a materials brillants i l'angle de 85° s'usa per mesurar la brillantor en materials amb acabat mat. En la Figura 10.a es mostra els angles de reflexió que medeix el brillòmetre. [11]

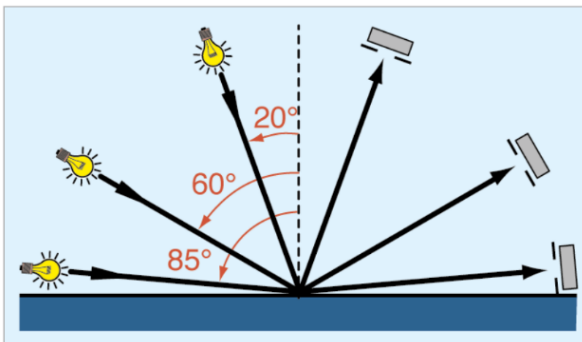


Figura 10 - a) Reflexió angles de 20° , 60° i 85°

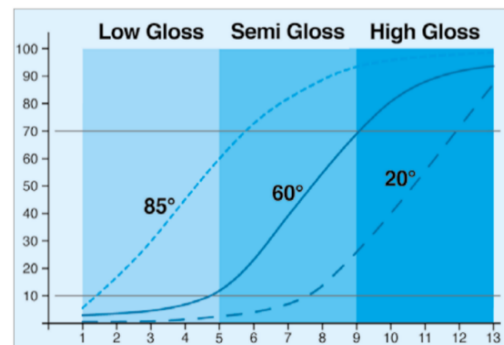


Figura 10 - b

5.4. Avaluació de la formació de film amb microscopis òptics

Un cop aplicats els recobriments polimèrics sobre el substrat, la formació de pel·lícula o film es produeix a mesura que el dissolvent s'evapora i les cadenes de polímers es barregen. El procés de formació de la pel·lícula es mostra a la Figura 11.

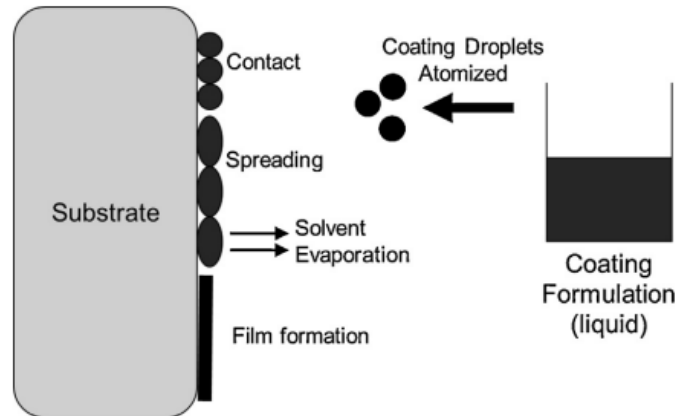


Figura 11 - Procés de formació de pel·lícula

Les pel·lícules preparades a partir de dispersions polimèriques presenten una temperatura mínima de formació de pel·lícula i les condicions de processament han de superar aquesta temperatura. A més, aquests sistemes requereixen un emmagatzematge posterior en entorns controlats de temperatura i humitat per garantir una coalescència completa del polímer. Les resines del projecte s'han emmagatzemat una hora a 100°C.[12]

L'avaluació de la formació de film s'ha fet amb el microscopi digital Dino-Lite, Figura 12, i amb el microscopi *Olympus*, Figura 13.



Figura 12 - Microscopi Dino-Lite



Figura 13 - Microscopi Olympus

5.5. Mesura de la permeabilitat a l'oxigen

5.5.1. Muntatge de la mostra

Per fer una mesura de la velocitat de transmissió de l'oxigen es va utilitzar l'equip MOCON, en concret la sèrie OX-TRAN2/22, Figura 14.

La mostra de pel·lícula es va tallar aproximadament en 10x10 cm i es va col·locar a la cel·la d'àrea reduïda de 5,64 cm², de tal manera que el costat recobert per la resina es va posicionar cara a cara amb el costat metàl·lic de la cel·la (*silver plate*).

Es va assegurar que l'anell lateral metàl·lic tingués prou greix amb cura de no posar-ne a l'àrea de prova. Es tanca la cel·la de prova i es col·loca a la safata, amb la cara metàl·lica cap amunt.

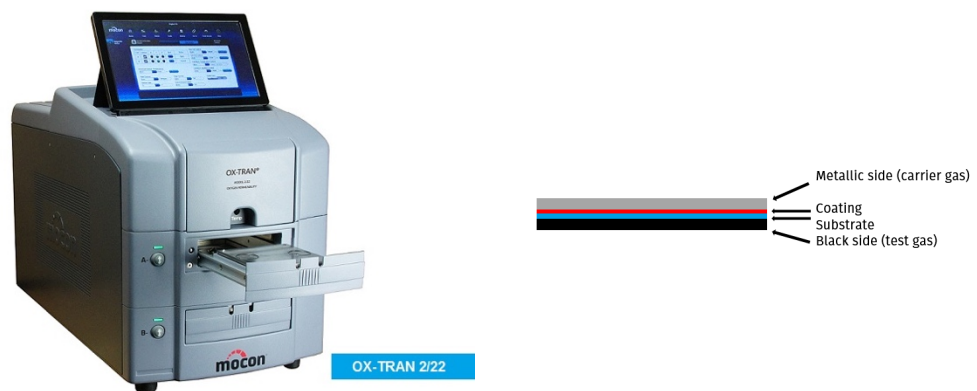


Figura 14 - Equip MOCON, OX-TRAN 2/22

El gruix del film es va mesurar mitjançant un micròmetre en quatre punts diferents a partir dels quals es va calcular un valor mitjà.

Les mostres es van analitzar durant assajos de 3 hores en condicions estàndard (23°C / 0% HR) segons la normativa ASTM D3985 i condicions tropicals (37,8°C/ 90% HR) segons la normativa ASTM F1927.[13]

5.5.2. Funcionament de l'equip

Per fer una mesura de la velocitat de transmissió de l'oxigen en l'analitzador de permeabilitat OX-TRAN2/22, s'aplica un gas de prova de concentració coneguda (generalment 100% d'oxigen) al costat del material de barrera que es vol provar i l'altre costat s'escombra amb un gas portador lliure d'oxigen (normalment una barreja de nitrogen/hidrogen) .

El gas de prova s'admet contínuament a la meitat inferior de la cel·la i es deixa sortir per un port d'escapament. El gas portador passa a través d'un catalitzador per eliminar l'oxigen residual i després entra a la meitat superior de la cèl·lula.

A mesura que el gas de prova impregna la barrera de la mostra, es barreja amb el gas portador. La quantitat d'oxigen del gas portador es mesura pel detector que genera un

corrent elèctric que és proporcional a la quantitat d'oxigen que entra al sensor. La Figura 15 mostra un esquema del funcionament de l'equip OX-TRAN2/22.[14]

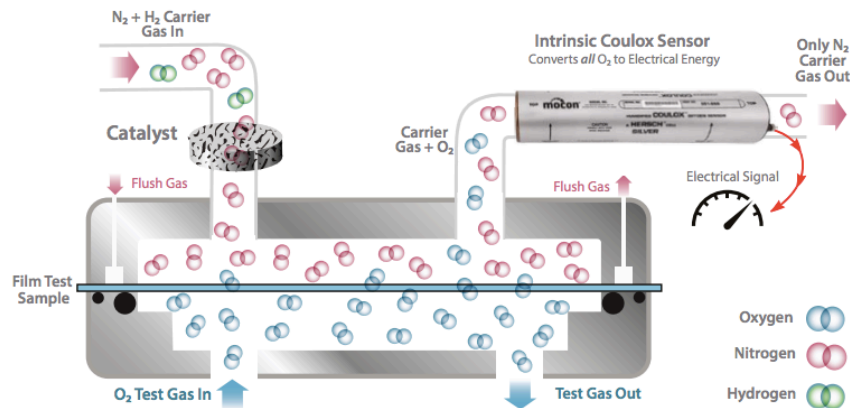


Figura 15 - Esquema del funcionament de l'equip OX-TRAN2/22

5.5.3. Velocitat de transmissió de l'oxigen (OTR)

Dos factors que tenen un paper crític en la determinació de la transmissió d'oxigen o la taxa de permeabilitat a través del material d'emalatge, són la solubilitat de l'oxigen a la matriu del polímer i la seva velocitat de difusió a través de la matriu del polímer.

La solubilitat de l'oxigen depèn de la relació química i també de l'afinitat entre la molècula d'oxigen i el polímer i la velocitat de difusió es veu afectada per la morfologia del polímer, especialment la proporció de regions cristal·lines i amorfes del polímer.

La Figura 16 mostra esquemàticament com les molècules s'absorbeixen a la superfície polimèrica, es difonen a través del film i finalment es desorbeixen.

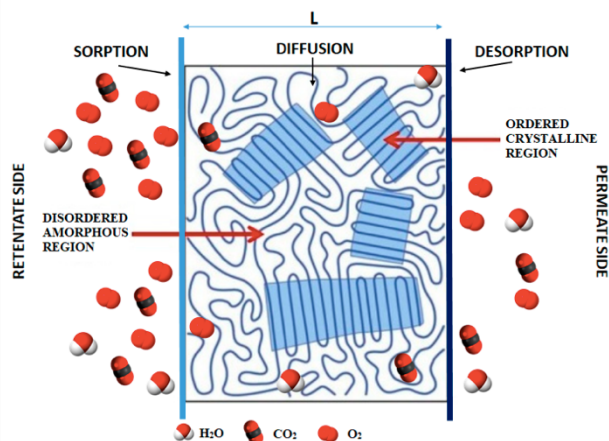


Figura 16 - Esquema de l'adsorció i difusió d'un gas a través d'un film polimèric.

La velocitat de transmissió d'oxigen (OTR) s'expressa en centímetres cúbics d'oxigen, que travessen un metre quadrat de material d'emalatge durant 24 h, a una temperatura especificada. L'OTR es pot calcular de la següent manera (Eq. 1):

$$\frac{\Delta m_{gas}}{\Delta t} = P \frac{A \Delta p}{L} \quad (1)$$

on $\Delta m_{gas}/\Delta t$ és la velocitat de transmissió d'oxigen, P és la permeabilitat del material d'emalatge, A és l'àrea de contacte del material d'emalatge, Δp és la diferència de pressió parcial de l'oxigen entre la part interna i externa del material d'emalatge i L és el gruix del material d'emalatge. OTR s'expressa en cc/m²-day.[15]

5.6. Mesura de la tensió superficial

La tensió superficial dels recobriments polimèrics es va mesurar seguint el mètode de *double sessile drop*, utilitzant un tensiòmetre òptic de KRÜSS, Figura 17. Es va fer servir una doble agulla de diiodometà i aigua que permetia injectar alhora una gota de cada líquid. Es va fer un mínim de 6 injeccions per mostra i es van deixar equilibrar durant aproximadament un minut abans d'iniciar les mesures. Aleshores es va fer una mitjana dels sis valors equilibrats. S'utilitza una càmera digital en blanc i negre per gravar imatges de les gotes, i la tensió superficial es determina ajustant l'equació de *Young-Laplace* al contorn de la gota.



Figura 17 - Tensiòmetre KRÜSS

5.6.1. Energia lliure superficial

La tensió superficial (TS) és el treball que es requereix per augmentar la mida de la superfície d'una fase. És una mesura de treball per unitat d'àrea (mN/m) i es designa amb el símbol σ (sigma minúscula).

En la mesura de la tensió superficial dels recobriments, la fase a mesurar és sòlida, per tant, s'utilitza el terme equivalent d'energia lliure superficial (ELS).

L'energia lliure superficial és el treball que seria necessari per augmentar la superfície d'una fase sòlida, té una influència decisiva en la mullabilitat dels sòlids per líquids. Per tant, és un paràmetre important per a l'optimització dels processos de recobriments.

5.6.2. Mullabilitat d'un sòlid

Cada sistema s'esforça per aconseguir un estat d'energia lliure més baix possible. Els líquids prenen la menor superfície possible a un volum donat a causa de la tensió superficial; en ingravidesa formen gotes esfèriques. Tanmateix, els sòlids no poden minimitzar la seva superfície per deformació, però poden formar una interfície amb un líquid per reduir l'energia lliure, és a dir, es poden mullar. Per tant, l'energia lliure superficial d'un sòlid està estretament relacionada amb la seva mullabilitat.

La mullabilitat descriu l'intent d'un sòlid de formar una interfície comuna amb un líquid que entra en contacte amb ell. Una mesura de la mullabilitat d'un líquid particular és l'angle de contacte. Un perfil de mullabilitat d'un sòlid es pot crear determinant l'energia lliure de la superfície i la seva part polar i la seva part dispersa.

5.6.3. Mètode utilitzat

El mètode de *double sessile drop* es basa en l'anàlisi de la forma de la gota sèssil i la mesura l'angle de contacte en els punts d'intersecció entre el contorn de la gota i la projecció de la superfície (línia de base).

Equació de Young-Laplace

Quan existeix una interfície entre un líquid i un sòlid, l'angle entre la superfície del líquid i el contorn de la superfície de contacte es descriu com l'angle de contacte (θ). L'angle de contacte (angle de humectació) és una mesura de la mullabilitat d'un sòlid per un líquid.

Segons l'equació de Young-Laplace (Eq. 2), hi ha una relació entre l'angle de contacte (θ), la tensió superficial del líquid (σ_l), la tensió interfacial (σ_{ls}) entre líquid i sòlid i l'energia lliure superficial del sòlid (σ_s): l'angle de contacte amb dos líquids s'utilitza per determinar l'energia lliure superficial d'un sòlid. [16]

$$\sigma_s = \sigma_{ls} + \sigma_l \cdot \cos(\theta) \quad (2)$$

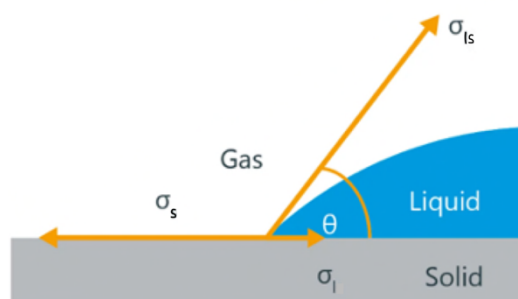


Figura 18 - Paràmetres de l'angle de contacte

Si l'angle de contacte es mesura amb un líquid de tensió superficial coneguda, llavors dues quantitats de l'equació de Young romanen desconegudes: l'energia lliure

superficial buscada (del recobriment) i la tensió superficial de la interfase (TSI). Per tant, la clau de la solució rau en la descripció de la TSI.

En el cas hipotètic que no hi hagués interaccions entre el líquid i la superfície sòlida en el contacte bifàsic, es comportarien com dues superfícies separades. La tensió superficial de la interfase seria llavors la suma de la ELS i la TS; l'angle de contacte en aquest cas teòric seria de 180° ($\cos \theta = -1$) (Eq. 3 i 4).

$$\sigma_s = \sigma_{ls} + \sigma_l \cdot \cos(\theta) \quad (3)$$

$$\sigma_{ls} = \sigma_l - \sigma_s \cdot \cos(180^\circ) \quad (4)$$

$$\sigma_{ls} = \sigma_l + \sigma_s \quad (5)$$

Si es produeixen interaccions entre les fases, que sempre és el cas a la pràctica, la tensió superficial de la interfase es redueix per l'aportació d'energia resultant de les interaccions (Eq. 6):

$$\sigma_{ls} = \sigma_l + \sigma_s - (\text{interaccions entre fases}) \quad (6)$$

Hi ha diferents models per calcular ELS, que es diferencien principalment en la interpretació i el càlcul d'aquestes interaccions interfacials. El més comú és la subdivisió entre fraccions d'interacció polar i dispersa o apolar, on la ELS i la TS es divideixen en una fracció polar i una fracció dispersa o apolar. Simplificant, s'assumeix que només es produeixen interaccions similars entre les fases, de manera que polar només amb polar i disperss només amb fraccions disperses de les fases adjacents es posen en relació entre si.

Per tal de determinar l'energia lliure superficial, es mesuren els angles de contacte amb dos líquids, l'aigua (polar) i el diiodometà (apolar), en els quals es coneixen tant la tensió superficial dels líquids, com les seves fraccions polars i disperses.[17]

En la Figura 19, es veu gràficament el cas d'una humectació completa, un sòlid mullable i un no mullable

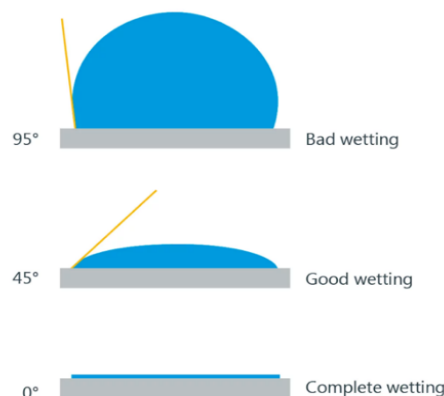


Figura 19 - En el cas d'una humectació completa (extensió), l'angle de contacte és de 0° . Entre 0° i 90° , el sòlid és mullable i per sobre de 90° no és mullable.

6. Resultats i discussió de resultats

6.1. Mesura de les propietats òptiques

- *Haze, Transparència i claredat*

A la Taula 2 es recullen els valors mitjans de les tres mesures de *haze*, transparència i claredat realitzades amb el *Hazemeter*.

Taula 2- Valors de Haze, Transparència i Claredat en percentatge

MOSTRA	HAZE	TRANSPARÈNCIA	CLAREDAT
BLANK	1,90	93,50	98,30
NBK-264	1,97	93,10	98,47
NBK-315	1,93	93,73	98,07
NBK-331	2,03	93,70	98,50
NBK-333	3,79	93,10	97,17
NBK-334	3,39	92,93	97,53
NBK-341	1,99	93,63	98,60
NBK-402	11,90	93,00	91,67
NBK-404	3,21	93,90	97,13
NBK-420	12,57	92,13	77,40
NBK-421	2,21	93,67	98,60
NBK-422	6,84	92,60	89,90
NBK-424	6,04	93,30	88,27
NBK-430	2,46	93,87	97,67
NBK-431	2,20	93,67	98,47
NBK-432	1,99	93,63	98,57
NBK-433	2,50	93,63	98,47
NBK-435	2,10	93,37	98,30
NBK-437	2,54	93,43	98,33

Considerem un valor de *haze* proper a 2 com a òptim (marcats en verd a la Taula 2) segons les exigències del mercat. Dins les resines marcades en verd, destaquen les resines NBK-264, NBK-315, NBK-341 i NBK-432 que presenten un valor de *haze* inferior a 2.

Les resines NBK-333, NBK-334 i NBK-404 (marcades en groc a la Taula 2) mostren un valor entre 3 i 4. Tot i no tenir un *haze* molt elevat, no és considera un valor òptim.

Per altra banda, les resines NBK-402, NBK-420, NBK-422, NBK-424 (marcades en vermell a la Taula 2) presenten valors molt elevats de *haze*. A simple vista, aquests films són molt translúcids, sobretot la resina NBK-420, la qual no s'aplica de manera homogènia, deixant parts del film amb una menor claredat o transparència.

Els valor de transparència no varia entre resines, però en algunes resines la claredat baixa considerablement (marcades en groc i vermell a la Taula 2)

- *Brillantor*

A la Taula 3 es resumeixen els valors d'unitats de brillantor (UB) del substrat amb el recobriments. Els resultats de les mesures del brillòmetre es refereixen a la quantitat de llum reflectida en un patró de calibratge de vidre negre amb un índex de refracció definit, el valor de mesurament d'aquest patró és igual a 100 unitats de brillantor (UB). Els materials amb un índex de refracció més gran que el vidre negre, poden tenir valors de mesura per sobre de 100 UB, per exemple els films o làmines. En cas de materials transparents, els valors de mesura es poden veure augmentats a causa de la reflexió múltiple dins del material.

Taula 3- Unitats de brillantor dels recobriments

MOSTRA	20°	60°	85°
BLANK	88,00	194,00	107,00
NBK-264	77,90	172,00	97,97
NBK-315	137,97	176,33	105,40
NBK-331	158,00	179,67	107,00
NBK-333	142,00	170,33	94,73
NBK-334	101,10	171,67	94,47
NBK-341	119,27	173,00	100,07
NBK-402	67,97	127,67	56,10
NBK-404	53,73	121,33	68,07
NBK-420	58,10	99,47	50,80
NBK-421	100,37	179,00	109,00
NBK-422	107,00	132,00	67,47
NBK-424	67,77	122,33	57,63
NBK-430	143,67	178,33	98,97
NBK-431	125,47	183,67	106,33
NBK-432	61,97	190,33	95,60
NBK-433	85,10	180,67	108,00
NBK-435	76,17	157,33	95,33
NBK-437	145,67	183,00	109,33

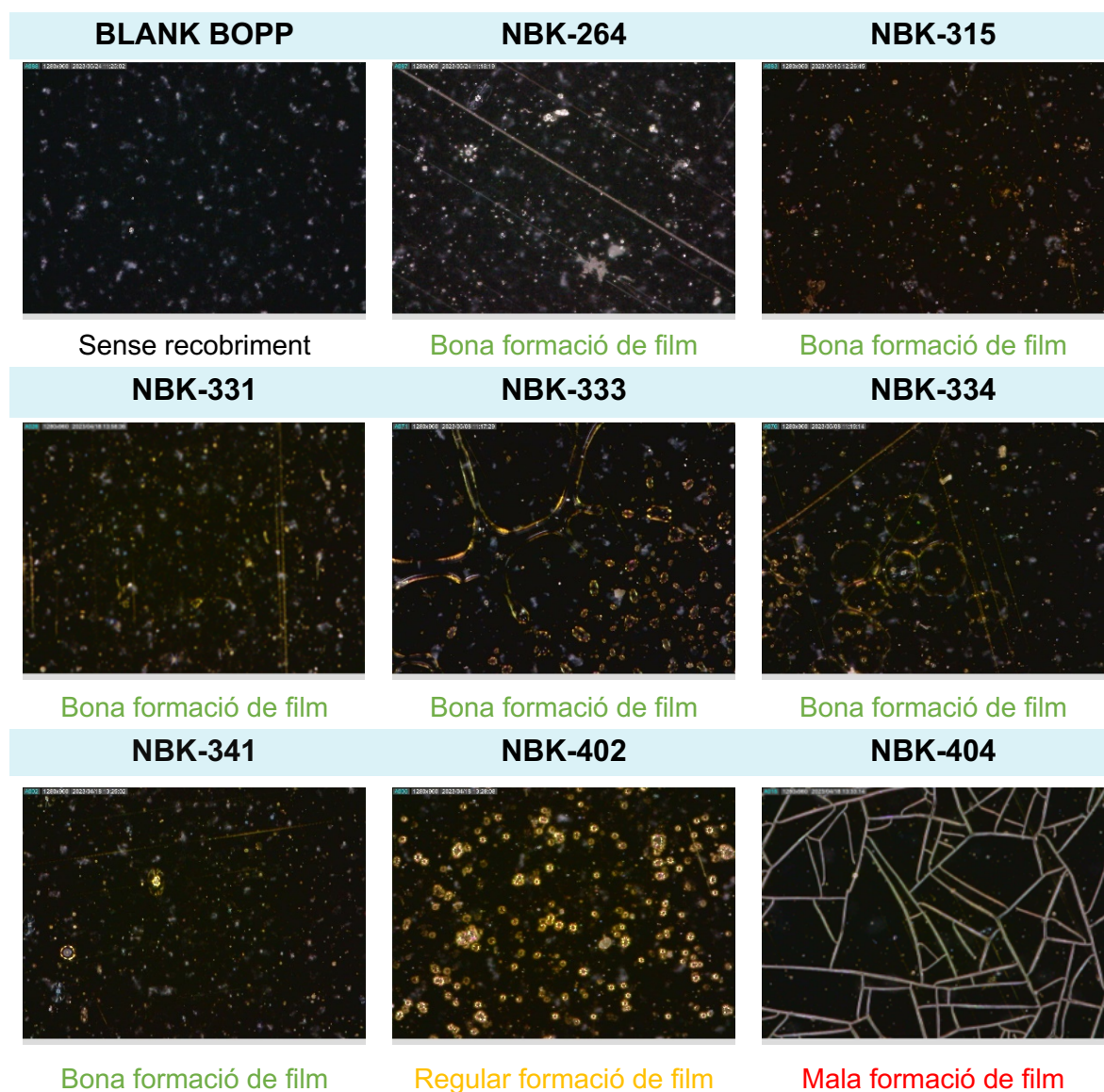
Per a cada mostra, es van realitzar tres mesures per cadascun dels tres angles (20°, 60°, 85°) en tres posicions representatives, i es va fer la mitjana dels tres valors obtinguts. La uniformitat i la direccionalitat de les mostres s'han avaluat prenent una de les tres mesures amb els mesuradors de brillantor girats sobre 90°.

Els films tenen una brillantor mitja, per tant, els resultats mesurats amb l'angle de 60° són els més representatius. Les resines que destaquen per tenir un valor més baix de brillantor a 60° són: NBK-402, NBK-404, NBK-420, NBK-422, NBK-424. A simple vista, aquestes aplicacions es veuen amb una superfície menys homogènia.

6.2. Formació de film: microscopi Dino-Lite i Olympus

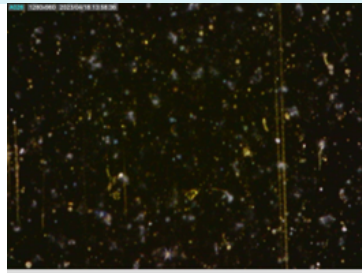
En la següent Figura 20, es mostren les imatges de la formació de film de les diferents resines capturades amb el microscopi digital Dino-Lite:

Figura 20 - Formació de film, imatges amb el microscopi Dino-Lite



NBK-420

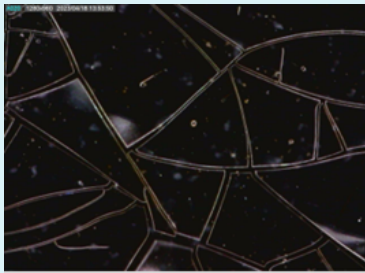
Mala formació de film

NBK-421

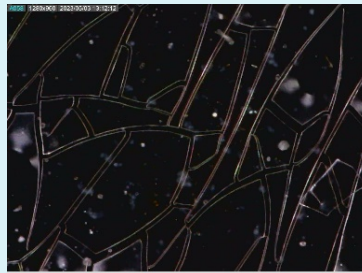
Bona formació de film

NBK-422

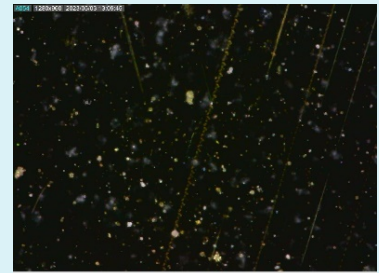
Mala formació de film

NBK-424

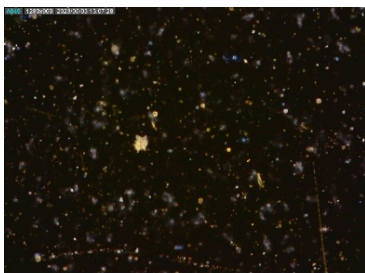
Mala formació de film

NBK-430

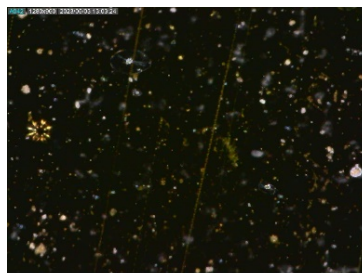
Mala formació de film

NBK-431

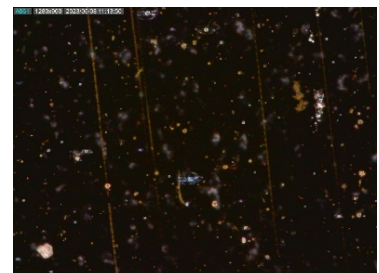
Bona formació de film

NBK-432

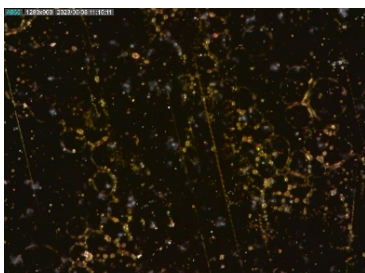
Bona formació de film

NBK-433

Bona formació de film

NBK-435

Bona formació de film

NBK-437

Bona formació de film

Es considera que les resines NBK-264, NBK-315, NBK-331, NBK-333, NBK-334, NBK-341, NBK-421, NBK-431, NBK-432, NBK-433, NBK-435 i NBK-437 tenen una bona mullabilitat sobre el substrat i formació de film adequada. Tot i així, en algunes d'elles podem veure defectes òptics com ara forats o anomalies. Aquests defectes poden tenir un lleuger efecte en la permeabilitat, ja que permeten el pas de l'oxigen a través de les

esquerdes. No obstant, com que aquests defectes són mínims, s'han considerat insignificants.

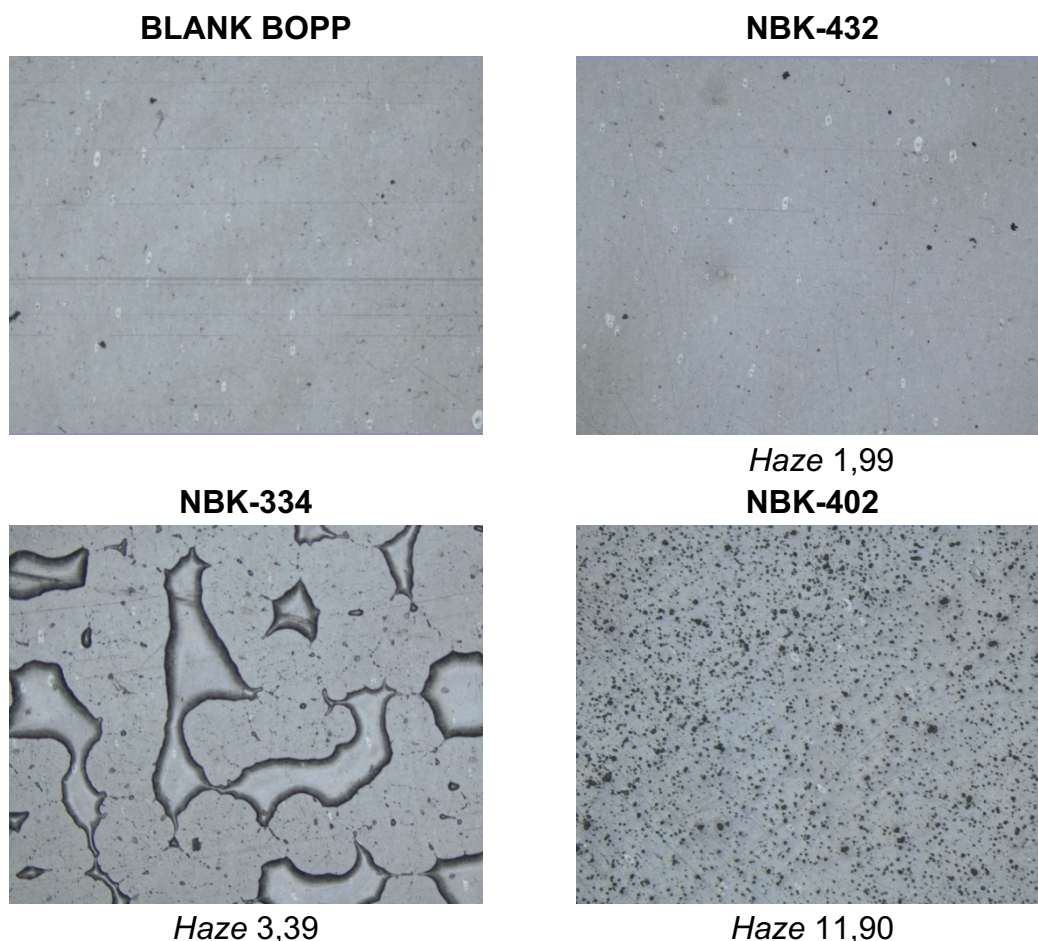
D'altra banda, les resines NBK-404, NBK-420, NBK-422, NBK-424 i NBK-430 mostren una mala formació de film, i es pot observar un efecte de mirall trencat que afecta negativament la seva mullabilitat.

Amb tots els resultats extrets dels diferents assajos òptics, es conclou que la formació de film d'aquestes resines no és acceptable. Tenen una duresa elevada i formen esquerdes en el film que permeten el pas de l'oxigen, fent que el valor de la permeabilitat sigui molt alt. Per tant, no val la pena seguir mesurant-les.

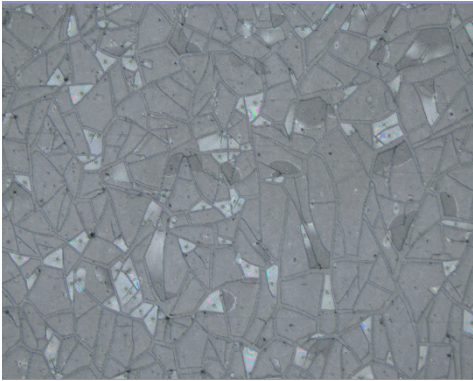
La resina NBK-402 veiem que no fa l'efecte de mirall trencat, però la seva formació de film és deficient, té grumolls i una mullabilitat pobre. Amb això en compte, s'intentarà millorar la mullabilitat d'aquesta mostra sobre el substrat mitjançant la formulació de la resina amb l'ús d'un co-solvent.

A la Figura 21, es mostren les fetes amb el microscopi òptic Olympus.

Figura 21 - Formació de film, imatges amb el microscopi Olympus

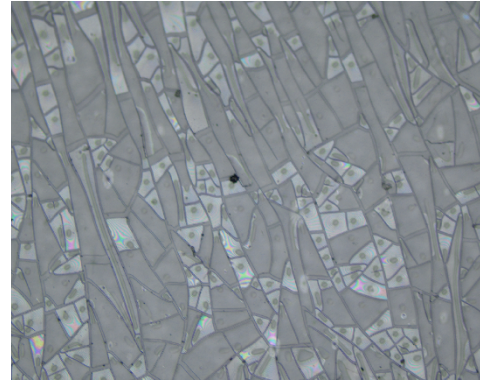


NBK-422



Haze 6,84

NBK-420



Haze 12,57

En comparació amb el film BOPP sense resina, gairebé no es poden apreciar diferències significatives amb la resina NBK-432, que presenta el valor de *haze* més baix de totes les mostres. Les resines que tenen un valor de *haze* al voltant de 2 es veuen similars.

La resina NBK-334 té un valor de *haze* de 3,39, la considerem amb bona formació de film, però observem la presència de diversos defectes de humectació. Això pot tenir un impacte considerable en la permeabilitat.

La NBK-402 presenta un valor de *haze* de 11,90. A la imatge, veiem un efecte granulat que causa la turbidesa del film.

Les resines NBK-422 i NBK-420 tenen un valor de *haze* de 6,84 i 12,57, respectivament. Aquestes resines són fràgils, es veuen trencades i amb mala mullabilitat, veiem el mateix en les mostres que han estat descartades.

6.3. Relació de les propietats òptiques amb la composició química

La Taula 4 classifica les mostres segons la diamina i el diisocianat utilitzats. Podem veure que les mostres que han estat descartades basant-se en els assajos òptics (identificades en vermell a la Taula 4) han estat sintetitzades utilitzant diisocianats cíclics i diamines que no afegeixen grup funcional hidroxil.

Taula 4 - Classificació de les mostres segons la diamina i el diisocianat

			DIISOCIANATS			
			Lineal alifàtic	Cíclic alifàtic		Aromàtic
			<i>HDI</i>	<i>IPDI</i>	<i>HMDI</i>	<i>mXDI</i>
DIAMINES	Sense hidroxil afegit	<i>EDA</i>	NBK-402	NBK-421 NBK-430 NBK-431	NBK-404	NBK-435
		<i>XDA</i>	NBK-341	NBK-422 NBK-432 NBK-433	NBK-420 NBK-424	
	Funcionalitat hidroxil afegida	<i>AEEA</i>	NBK-331	NBK-315		NBK-264
		<i>dEA</i>				NBK-333 NBK-437
		<i>mEA</i>				NBK-334

Els diisocianats aromàtics ofereixen una millor rigidesa i estabilitat a l'estructura del film i els diisocianats lineals afavoreixen una major flexibilitat i mobilitat de les molècules, permetent una xarxa polimèrica contínua i uniforme.[18]

En canvi, l'ús de diisocianats cíclics pot dificultar la formació d'una xarxa polimèrica homogènia. L'estructura cíclica limita la mobilitat de les molècules i pot generar una tendència més gran a la formació d'estructures entrecruades. Això pot conduir a la presència de defectes, manca d'adhesió o baixa resistència del film.[19] L'HMDI, en comparació amb l'IPDI, presenta una estructura amb més cicles, el que resulta en una resina de major rigidesa i pitjor humectació.

D'altra banda, les diamines que incorporen el grup hidroxil (*dEA*, *AEEA* i *mEA*) fan augmentar la reactivitat. El grup funcional hidroxil forma ponts d'hidrogen entre cadenes i és essencial per a la bona reticulació i cohesió molecular en el recobriments.[20]

6.4. Tensió superficial

L'angle de contacte de les gotes amb aigua i diiodometà observat amb el tensiòmetre de KRUSS es recull en la següent Taula 5, la qual presenta els valors mitjans obtinguts.

Taula 5 - Angle de contacte de la fase dispersa i la fase polar

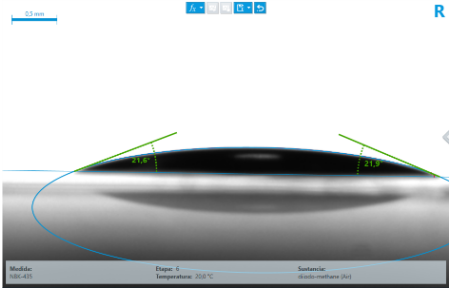
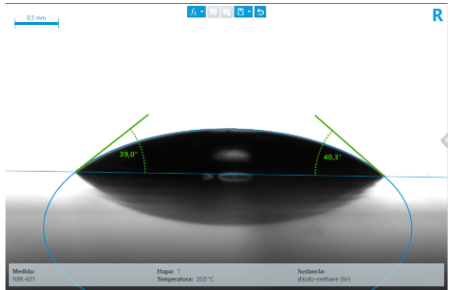
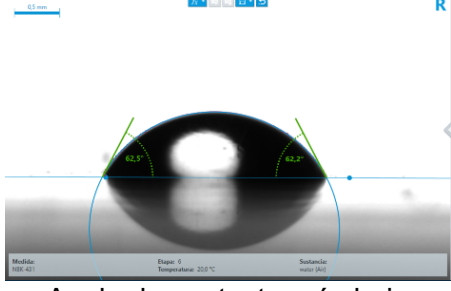
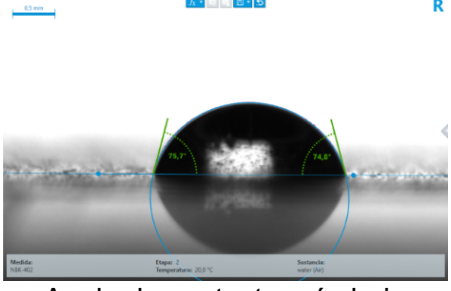
	Angle fase dispersa	Angle fase polar
NBK-264	22,92±1,61	68,16±2,80
NBK-315	28,36±2,19	67,24±1,57
NBK-331	26,77±4,52	71,74±3,99
NBK-333	29,89±3,53	65,27±3,62
NBK-334	28,67±6,82	69,26±6,86
NBK-341	23,05±3,58	66,75±3,61
NBK-402	36,80±4,01	73,39±1,35
NBK-421	37,98±4,38	65,73±1,61
NBK-431	38,06±0,95	64,44±4,12
NBK-432	37,29±0,83	66,88±1,21
NBK-433	33,47±1,83	68,53±1,17
NBK-435	22,00±1,54	68,91±2,25
NBK-437	25,67±1,23	67,55±1,79

Pel que fa a la fase dispersa, el diiodometà forma un angle de contacte més gran a la resina NBK-431, mentre que l'angle de contacte més baix es forma a la resina NBK-435. Això significa que aquesta última mostra tindrà una millor humectació amb diiodometà i, en conseqüència, una ELS de la fase dispersa més elevada.

D'altra banda, es pot observar que l'angle de contacte més gran entre l'aigua i la mostra es produeix a la resina NBK-402, mentre que l'angle de contacte més baix es troba en la NBK-431. Això indica que la resina NBK-431 presenta una millor capacitat d'humectació amb aigua en comparació a les altres mostres i, per tant, tindrà ELS de la fase polar més elevada.

En la següent Figura 22 es pot veure més visual el concepte de humectació.

Figura 22 - Gota de diiodometà i gota d'aigua sobre les resines

	NBK-435	NBK-431
<p>Gota de diiodometà</p>	 <p>Angle de contacte més baix Millor humectació ELS dispersa més alta</p>	 <p>Angle de contacte més alt Pitjor humectació ELS dispersa més baixa</p>
	NBK-431	NBK-402
<p>Gota d'aigua</p>	 <p>Angle de contacte més baix Millor humectació ELS polar més alta</p>	 <p>Angle de contacte més baix Pitjor humectació ELS polar més alta</p>

Les mesures de la tensió superficial fetes amb el tensiòmetre es recullen a la Taula 6, el tensiòmetre de KRUSS dona el valor del càlcul de la ELS dispersa, ELS polar i la ELS total.

Taula 6 - Energia lliure superficial de les resines

	ELS Total (mN/m)	ELS Dispersa (mN/m)	ELS Polar (mN/m)
NBK-264	53,21±1,71	46,87±0,53	6,34±1,17
NBK-315	52,74±1,23	45,91±0,45	6,83±0,78
NBK-331	50,12±2,20	45,50±1,71	5,22±1,23
NBK-333	52,55±3,19	44,27±1,46	8,29±1,73
NBK-334	51,15±5,69	44,76±2,72	6,39±2,96
NBK-341	53,77±2,78	46,82±1,19	6,94±1,59
NBK-402	46,74±2,63	41,18±1,92	5,56±0,71
NBK-421	49,77±3,43	40,61±2,36	9,15±1,08
NBK-431	50,38±2,54	40,57±0,47	9,81±2,08
NBK-432	49,44±0,99	40,95±0,40	8,49±0,59
NBK-433	49,96±1,39	42,72±0,82	7,23±0,57
NBK-435	53,13±1,41	47,17±0,49	5,96±0,92
NBK-437	52,11±1,60	45,91±0,45	6,83±0,78

El valor més elevat d'energia lliure superficial és el de la resina NBK-341, amb una mesura de 53,77 mN/m, mentre que el valor més baix es troba en la resina NBK-402, amb 46,74 mN/m. Pel que fa a l'ELS Polar, oscil·la entre 5,56 mN/m i 9,81 mN/m i la ELS Dispersa entre 40,57 mN/m i 47,17 mN/m.

La desviació estàndard és una mesura que està directament relacionada amb la qualitat de la formació del film. Quan la desviació estàndard és alta, indica que hi ha una major irregularitat en la superfície del film.

Un exemple clar d'això és la resina NBK-334, que exhibeix una desviació estàndard més elevada. Si observem la foto capturada amb el microscopi Olympus de la Figura 21, es fa evident que el film no està uniformement format.

6.5. Permeabilitat a l'oxigen

Les mesures de permeabilitat en condicions estàndard i condicions tropicals es mostren en la Taula 7.

Taula 7 - Valors d'OTR en condicions estàndard i tropical de les resines

	Gruix (μm)	OTR CONDICIONS ESTÀNDARD 23°C 0%RH [cc/m²·day]	OTR CONDICIONS TROPICALS 37,8°C 90%RH [cc/m²·day]
NBK-264	35,0	164,50	306,73
NBK-315	35,0	352,65	443,25
NBK-331	35,5	209,39	514,52
NBK-333	39,0	154,98	723,74
NBK-334	38,0	226,41	587,39
NBK-341	33,5	240,42	591,65
NBK-402	37,0	421,80	487,08
NBK-421	35,0	312,93	518,60
NBK-431	43,0	260,81	595,20
NBK-432	41,0	303,18	559,20
NBK-433	40,0	308,86	513,10
NBK-435	39,0	165,42	289,53
NBK-437	35,0	143,26	345,91

La permeabilitat a l'oxigen és un fenomen complex que depèn de diversos factors, com la composició química, l'estructura molecular, la presència de defectes i porus.[21]

El valor de permeabilitat en condicions tropicals és més alt que en condicions estàndard. Les condicions tropicals tenen un 90% d'humitat i 37,8 °C. La humitat pot interactuar amb la superfície de la resina, facilitant la penetració de l'oxigen i augmentant la permeabilitat.

Les temperatures més altes en les condicions tropicals poden contribuir a una major activitat molecular i moviment de les molècules d'oxigen. Aquesta activitat molecular augmentada pot afavorir la seva difusió a través del material, ja que les molècules tenen més energia per superar les barreres de difusió.

En algunes resines, l'augment de temperatura pot conduir a una lleugera inflació o dilatació de la matriu del material. Això pot obrir microscòpics porus o escletxes en la resina, proporcionant camins addicionals per a la difusió de l'oxigen.[22]

6.6. Relació tensió superficial i OTR

- Resines sintetitzades amb diisocianat aromàtic: mXDI

Les resines amb diisocianats aromàtics són les que han obtingut els millors resultats tant en permeabilitat a l'oxigen com en energia lliure superficial. És per això que ens centrarem primerament a comentar aquests resultats.

Com es mostra a la Taula 8, les resines amb diisocianats aromàtics presenten els valors més alts d'ELS total en comparació amb tot el conjunt de mostres, amb valors que ronden els 52 mN/m. A més, coincideix que també tenen els valors més baixos de permeabilitat a l'oxigen.

Un recobriments amb una major ELS total forma una pel·lícula més uniforme i compacte en la superfície del substrat. Per tant, el pas de les molècules d'oxigen a través del film serà més difícil i el valor de la permeabilitat en condicions estàndard serà menor.[23]

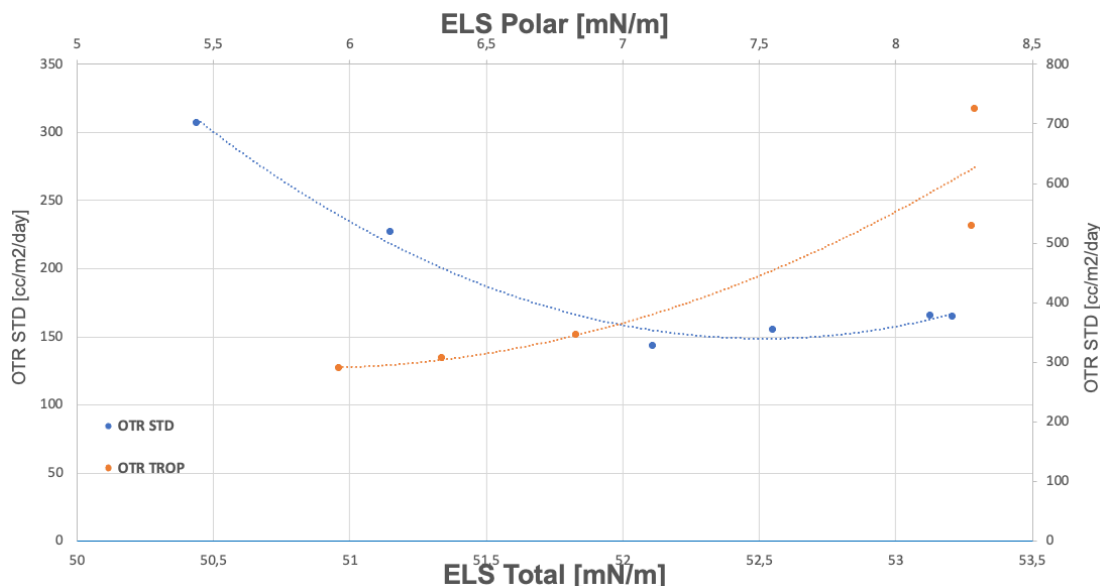
Cal tenir en compte que la permeabilitat no només depèn de l'estructura molecular i la composició química, sinó que també es pot veure afectada per defectes en el film. És per això que la resina NBK-334 presenta un valor de permeabilitat més elevat. Com es pot observar a la imatge capturada amb el microscopi Olympus de la Figura 21, es tracta d'un film amb diversos defectes d'humectació que faciliten el pas de l'oxigen a través del mateix.

D'altra banda, les resines sintetitzades amb diamines que incorporen grups hidroxil (AEEA, dEA i mEA) formen més ponts d'hidrogen entre les cadenes. Aquestes exhibeixen una ELS Polar més elevada, i un augment proporcional dels valors de permeabilitat en condicions tropicals. Els grups hidroxils tenen una major afinitat per l'aigua, la qual cosa pot provocar que la resina absorbeixi més humitat de l'ambient tropical. Aquesta absorció d'aigua pot augmentar el contingut d'aigua de la resina, creant un medi propici per a la difusió de l'oxigen a través de la mateixa. A més, l'aigua absorbida per la resina amb grups hidroxils pot alterar la seva estructura i provocar un lleuger inflament. Aquest inflament pot crear més espai entre les cadenes de la resina, facilitant la difusió de l'oxigen a través de les esclatxes resultants.

Taula 8 - Valors de tensió superficial en mN/m i OTR en cc/m²·day de les resines amb mXDI.

DIAMINA	EDA	AEEA	dEA		mEA
	NBK-435	NBK-264	NBK-333	NBK-437	NBK-334
ELS	53,13±1,41	53,21±1,71	52,55±3,19	52,11±1,60	51,15±5,69
ELS Disp.	47,17±0,49	46,87±0,53	44,27±1,46	45,91±0,45	44,76±2,72
ELS Polar	5,96±0,92	6,34±1,17	8,29±1,73	6,83±0,78	6,39±2,96
OTR STD	165,42	164,50	154,98	143,26	226,41
OTR TROP	289,53	306,73	723,74	345,91	587,39

En la següent gràfica 1 es veu clarament la relació entre la ELS Total i l'OTR en condicions estàndard (línia blava) i la relació entre la ELS Polar i l'OTR en condicions tropicals (línia taronja). Quan la ELS Total augmenta, el valor de la permeabilitat en condicions estàndard disminueix. En canvi, quan l'ELS Polar augmenta la permeabilitat en condicions tropicals augmenta.



Gràfic 1- Relació entre l'ELS i l'OTR

- Resines sintetitzades amb diisocianat lineal: HDI

En les resines sintetitzades amb diisocianats lineals no s'acaba de veure molt clara la relació entre la tensió superficial i la permeabilitat, Taula 9, això es pot deure a altres factors que influeixen la permeabilitat, com l'existència de defectes a la formació de film.

La resina NBK-402 és la que presenta la ELS total més baixa degut a la mala formació de film que presenta, també té el pitjor valor de permeabilitat.

Taula 9 - Valors de tensió superficial en mN/m i OTR en cc/m²·day de les resines amb HDI.

DIAMINA	EDA	XDA	AEEA
	NBK-402	NBK-341	NBK-331
ELS	46,74±2,63	53,77±2,78	50,12±2,20
ELS Disp.	41,18±1,92	46,82±1,19	45,50±1,71
ELS Polar	5,56±0,71	6,94±1,59	5,22±1,23
OTR STD	421,80	240,42	209,39
OTR TROP	487,08	591,65	514,52

- *Resines sintetitzades amb diisocianat cíclic: IPDI*

Les resines sintetitzades amb diisocianats cíclics presenten valors lleugerament més baixos d'ELS total que les resines amb diisocianats aromàtics, el que contribueix a un lleuger augment de la permeabilitat a l'oxigen en condicions estàndard. A més, també es pot observar a la Taula 10 la relació entre l'augment de l'ELS polar i l'augment de la permeabilitat en condicions tropicals, indicant una possible influència de l'afinitat amb la humitat.

Taula 10 - Valors de tensió superficial en mN/m i OTR en cc/m²-day de les resines amb IPDI.

DIAMINA	EDA		XDA		AEEA
	NBK-421	NBK-431	NBK-432	NBK-433	NBK-315
ELS	49,77±3,43	50,38±2,54	49,44±0,99	49,96±1,39	52,74±1,23
ELS Disp.	40,61±2,36	40,57±0,47	40,95±0,40	42,72±0,82	45,91±0,45
ELS Polar	9,15±1,08	9,81±2,08	8,49±0,59	7,23±0,57	6,83±0,78
OTR STD	312,93	260,81	303,18	308,86	352,65
OTR TROP	518,60	595,20	559,20	513,10	443,25

6.7. Formulació de la resina NBK-402 amb butilglicol

Per millorar la formació de film i les propietats òptiques, la mostra NBK-402 es formula amb un 4% de butilglicol. El butilglicol és un co-solvent de baixa volatilitat que s'utilitza per reduir significativament la temperatura mínima de formació de pel·lícula i millorar el flux per a acabats d'estufa amb urea. En particular, millora les propietats del recobriments reduint el pic de viscositat quan s'assequen físicament. [24], [25]

6.7.1. Propietats òptiques

Amb la formulació de la resina NBK-402 hem millorat lleugerament la humectació de la resina sobre el substrat. No obstant, continua sent una formació de film insuficient, això es pot observar a la Taula 11, on hem passat d'un valor de *haze* de 11,8 a 8,4. Malgrat aconseguir un valor de *haze* més baix, encara no és acceptable, ja que està lluny del valor òptim de 2. La transparència i la claredat milloren mínimament.

Taula 11 - Haze, Transparència i claredat de la resina NBK-402 formulada amb butilglicol

	HAZE	TRANSPARÈNCIA	CLAREDAT
NBK-402	11,8	93,0	91,7
NBK-402+Butilglicol	8,4	94,0	92,0

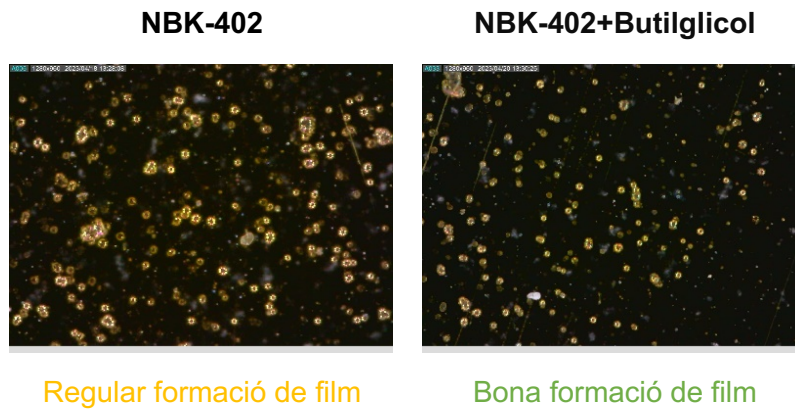
En quan a la brillantor del film, ha augmentat el valor d'UB, la superfície és més llisa que la resina pura.

Taula 12 - Brillantor de la resina NBK-402 formulada amb butilglicol

	GLOSS		
	20°	60°	85°
NBK-402	67,97	127,67	56,10
NBK-402+Butilglicol	91,07	144,67	67,17

La formulació de la resina NBK-402 ha demostrat millorar significativament la formació de film en comparació amb la resina no formulada. Un factor notable és l'observació amb el microscopi Dino-Lite, on es pot apreciar una disminució en la presència de grànuls i una major homogeneïtat en el film, Figura 23. Aquesta millora en la uniformitat és un indicatiu positiu de la qualitat i consistència de la resina NBK-402 formulada.

Figura 23 - Fotos amb el microscopi Dino-Lite de la resina NBK-402 formulada



Es va utilitzar el microscopi de força iònica (AFM) per l'anàlisi a nanoescala de la superfície de la resina pura aplicada sobre el substrat en comparació a la resina formulada. L'AFM és una tècnica d'investigació que permet obtenir informació detallada sobre les característiques superficials d'una mostra mitjançant la interacció entre la superfície de la mostra i la sonda AFM.

Mitjançant l'AFM, es va realitzar un mapeig topogràfic de les mostres, obtenint informació sobre l'estructura, rugositat i altres característiques de les superfícies analitzades. [26]

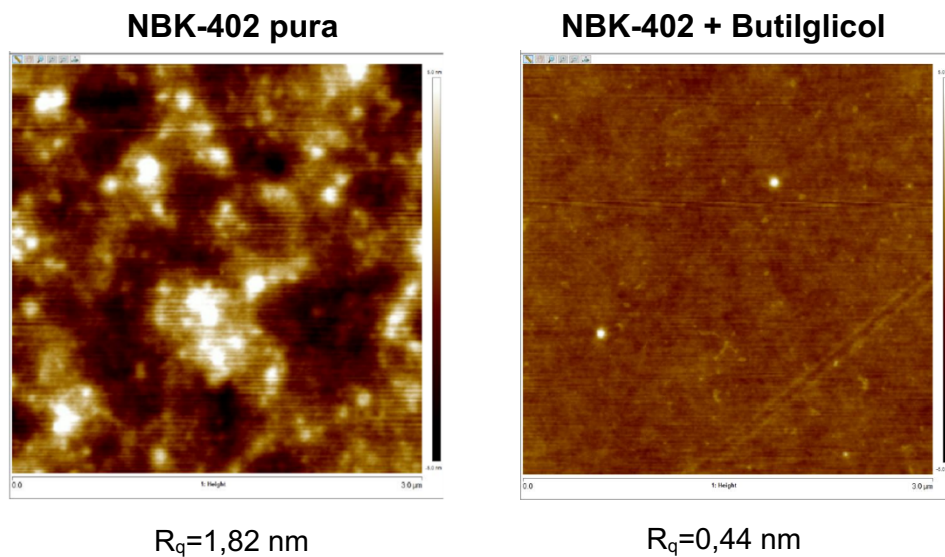


Figura 24- a) AFM resina NBK-402 pura

Figura 24- b) AFM resina NBK-402 formulada

R_q és un quantificador de rugositat que correspon a la desviació estàndard de la desviació d'altures. En la mostra amb la resina pura tenim un valor de 1,82 nm, Figura 24-a, en canvi amb la resina formulada ens baixa a casi a una quarta part, a 0,44 nm, Figura 24-b.

6.7.2. Tensió superficial

La NBK-402 presenta inicialment el valor de tensió superficial més baix en comparació amb les altres mostres. No obstant això, quan la formulem amb butilglicol, aconseguim un valor més elevat d'ELS, Taula 13. Aquest increment en la tensió superficial es deu a la reducció de la rugositat superficial, la qual cosa contribueix a millorar les propietats d'humectació i adhesió de la NBK-402 sobre els substrats.

Taula 13 - Energia lliure superficial de la resina formulada

	ELS Total	ELS Dispersa	ELS Polar
NBK-402	46,74±2,63	41,18±1,92	5,56±0,71
NBK-402+BG	51,77±1,01	45,12±0,41	6,65±0,59

6.7.3. Permeabilitat a l'oxigen

Degut a la millora de la homogeneïtat de la resina formulada, la permeabilitat a l'oxigen en condicions estàndards d'humitat i temperatura disminueix de 421,80 cc/m²·dia a 268,08 cc/m²·dia, com podem observar a la Taula 14.

La ELS Polar del recobriment polimèric formulat augmenta, en conseqüència presenta més afinitat a la humitat que se li proporciona en les condicions tropicals, és per això que la permeabilitat empitjora en condicions tropicals.

Taula 14 – Valors d'OTR en condicions estàndard i tropical de la resina formulada

	Gruix (µm)	OTR CONDICIONS ESTÀNDARD 23°C 0%RH [cc/m²·day]	OTR CONDICIONS TROPICALS 37,8°C 90%RH [cc/m²·day]
NBK-402	37,0	421,80	487,08
NBK-402+BG	37,0	268,08	687,92

7. Conclusions

Català:

S'ha confirmat una correlació entre la energia lliure superficial total d'un recobriment polimèric i la seva permeabilitat a l'oxigen. Aquesta demostra que a mesura que l'ELS total augmenta, el valor de permeabilitat a l'oxigen disminueix en condicions de temperatura i humitat estàndard. No obstant, si la ELS Polar augmenta, el valor de permeabilitat a l'oxigen també augmenta en condicions tropicals.

En respecte els objectius més específics que es van plantejar podem dir que l'anàlisi de les propietats òptiques proporciona informació valuosa sobre la composició, estructura i morfologia del film, així com de les seves propietats de barrera. Amb aquest estudi previ, hem arribat a la conclusió que les resines sintetitzades amb el diisocianat cíclic HMDI tenen males propietats òptiques i donen mala formació de film, per tant, es van descartar.

La formació de film del recobriment té un impacte directe en la permeabilitat i tensió superficial. Quan el film té una estructura uniforme i lliure d'imperficcions la seva capacitat de barrera i la seva tensió superficial augmenten.

L'ús de co-solvents en la formulació de resines millora les propietats òptiques del film. Aquesta millora es manifesta en un menor valor de *haze* i en una distribució més uniforme de les partícules o components en la matriu del material. Al formular amb butilglicol augmenta la tensió superficial del recobriment, afavorint una millor humectació i cobertura de la superfície. També contribueix a millorar la permeabilitat a l'oxigen dels materials en condicions estàndard, degut a l'optimització de la morfologia. Però en canvi, el valor de ELS Polar augmenta i per tant, empitjora el valor de permeabilitat en condicions tropicals.

Anglès:

The correlation between the total surface free energy of a polymeric coating and its oxygen permeability has been confirmed. It has been demonstrated that as the total surface free energy increases, the oxygen permeability value decreases under standard temperature and humidity conditions. However, if the Polar surface free energy increases, the oxygen permeability value also increases under tropical conditions.

Regarding the more specific objectives established, it can be affirmed that the analysis of optical properties provides valuable information about the composition, structure, and morphology of the film, as well as its barrier properties. With this previous study, we have concluded that resins synthesized with the cyclic diisocyanate HMDI exhibit poor optical properties and film formation, and therefore, they were discarded.

Improving film formation has a positive impact on its permeability and surface tension. When the film has a uniform and defect-free structure, its barrier capacity and surface tension increase.

The use of cosolvents in resin formulation enhances the optical properties of the film. This improvement is reflected in a lower haze value and a more uniform distribution of particles or components within the material matrix. Coating formulated with buthylglycol show higher surface tension, promoting better wetting and coverage of the surface. It also contributes to improving the oxygen permeability of the materials under standard conditions, due to morphology optimization. On the other hand, the Polar surface free energy increases, thus worsening the permeability value under tropical conditions.

8. Bibliografia

- [1] “Covestro Global Corporate Webside. <https://www.covestro.com/es/company> (accessed March 10, 2023)”
- [2] “DESIGNING FOR A CIRCULAR ECONOMY Recyclability of polyolefin-based flexible packaging Work.”
- [3] Y. Michiels, P. Van Puyvelde, and B. Sels, “Barriers and chemistry in a bottle: Mechanisms in today’s oxygen barriers for tomorrow’s materials,” *Applied Sciences (Switzerland)*, vol. 7, no. 7. MDPI AG, Jun. 28, 2017. doi: 10.3390/app7070665.
- [4] “What Is Permeation? AMETEK mocon.”
- [5] J. Lange, E. Stenroos, M. Johansson, and E. M. Èm, “Barrier coatings for flexible packaging based on hyperbranched resins.” [Online]. Available: www.elsevier.nl/locate/polymer
- [6] A. Kim, “Investigation of high-barrier materials development for long shelf-life dairy based products with enhanced properties Title on 1 row,” 2016.
- [7] M. E. V. Hormaiztegui, M. I. Aranguren, and V. L. Mucci, “Synthesis and characterization of a waterborne polyurethane made from castor oil and tartaric acid,” *Eur Polym J*, vol. 102, pp. 151–160, May 2018, doi: 10.1016/j.eurpolymj.2018.03.020.
- [8] M. E. V. Hormaiztegui, D. Marin, P. Gañán, P. M. Stefani, V. Mucci, and M. I. Aranguren, “Nanocelluloses reinforced bio-waterborne polyurethane,” *Polymers (Basel)*, vol. 13, no. 17, Sep. 2021, doi: 10.3390/polym13172853.
- [9] J. Lee, R. Wang, and T. H. Bae, “A comprehensive understanding of co-solvent effects on interfacial polymerization: Interaction with trimesoyl chloride,” *J Memb Sci*, vol. 583, 2019, doi: 10.1016/j.memsci.2019.04.038.
- [10] A. Carrasco and K. J. Siebert, “Human visual perception of haze and relationships with instrumental measurements of turbidity. Thresholds, magnitude estimation and sensory descriptive analysis of haze in model systems.” [Online]. Available: www.elsevier.com/locate/foodqual
- [11] A. C. Chadwick and R. W. Kentridge, “The perception of gloss: A review,” *Vision Res*, vol. 109, no. PB, pp. 221–235, Apr. 2015, doi: 10.1016/j.visres.2014.10.026.
- [12] L. A. Felton, “Mechanisms of polymeric film formation,” *International Journal of Pharmaceutics*, vol. 457, no. 2. Elsevier B.V., pp. 423–427, 2013. doi: 10.1016/j.ijpharm.2012.12.027.
- [13] “OX-TRAN® 2/22 SERIES OXYGEN PERMEATION ANALYZER. <https://www.ametekmocon.com/knowledge/learnaboutpermeation/whatispermeation> (accessed March 24, 2023)”
- [14] M. Zabihzadeh Khajavi *et al.*, “Strategies for Producing Improved Oxygen Barrier Materials Appropriate for the Food Packaging Sector,” *Food Engineering Reviews*, vol. 12, no. 3. Springer, pp. 346–363, Sep. 01, 2020. doi: 10.1007/s12393-020-09235-y.

- [15] Y. Michiels, P. Van Puyvelde, and B. Sels, "Barriers and chemistry in a bottle: Mechanisms in today's oxygen barriers for tomorrow's materials," *Applied Sciences (Switzerland)*, vol. 7, no. 7. 2017. doi: 10.3390/app7070665.
- [16] D. Blanco, N. Rivera, P. Oulego, M. Díaz, R. González, and A. H. Battez, "Novel fatty acid anion-based ionic liquids: Contact angle, surface tension, polarity fraction and spreading parameter," *J Mol Liq*, vol. 288, Aug. 2019, doi: 10.1016/j.molliq.2019.110995.
- [17] "KRUSS Surface Science Glossary. <https://www.kruss-scientific.com/en/know-how/glossary> (accessed Apr 15, 2023)"
- [18] W. Panwiriyarat, V. Tanrattanakul, J.-F. Pilard, P. Pasetto, and C. Khaokong, "Effect of the diisocyanate structure and the molecular weight of diols on bio-based polyurethanes," *J Appl Polym Sci*, vol. 130, no. 1, pp. 453–462, Oct. 2013, doi: 10.1002/app.39170.
- [19] S. El Khezraji, H. Ben youcef, L. Belachemi, M. A. Lopez Manchado, R. Verdejo, and M. Lahcini, "Recent Progress of Non-Isocyanate Polyurethane Foam and Their Challenges," *Polymers*, vol. 15, no. 2. MDPI, Jan. 01, 2023. doi: 10.3390/polym15020254.
- [20] H. Wei *et al.*, "Adhesion and cohesion of epoxy-based industrial composite coatings," *Composites Part B: Engineering*, vol. 193. Elsevier Ltd, Jul. 15, 2020. doi: 10.1016/j.compositesb.2020.108035.
- [21] Stefan Wilski *et al.*, "Mechanisms of Oxygen Permeation through Plastics Films and Barrier Coatings," Aug. 2017.
- [22] N. J. Yang and M. J. Hinner, "Getting across the cell membrane: an overview for small molecules, peptides, and proteins," *Methods in molecular biology (Clifton, N.J.)*, vol. 1266. pp. 29–53, 2015. doi: 10.1007/978-1-4939-2272-7_3.
- [23] S. Marano, E. Laudadio, C. Minelli, and P. Stipa, "Tailoring the Barrier Properties of PLA: A State-of-the-Art Review for Food Packaging Applications," *Polymers*, vol. 14, no. 8. MDPI, Apr. 01, 2022. doi: 10.3390/polym14081626.
- [24] H. Y. Humayun, M. N. N. M. Shaarani, A. Warrior, B. Abdullah, and M. A. Salam, "The Effect of Co-solvent on the Solubility of a Sparingly Soluble Crystal of Benzoic Acid," in *Procedia Engineering*, Elsevier Ltd, 2016, pp. 1320–1325. doi: 10.1016/j.proeng.2016.06.548.
- [25] "BASF_E-CPI_1026e_Butylglycol".
- [26] E. K. Kosareva, A. N. Pivkina, and N. V. Muravyev, "Atomic force microscopy in energetic materials research: A review," *Energetic Materials Frontiers*, vol. 3, no. 4, pp. 290–302, Dec. 2022, doi: 10.1016/j.enmf.2022.05.004.