

**UNIVERSIDAD DE A CORUÑA**

**GRUPO DE POLÍMEROS**

**DEPARTAMENTO DE FÍSICA**



**ESTUDIO DE LAS PROPIEDADES BARRERA DE  
FILMES BASADOS EN POLIPROPILENO Y  
COPOLÍMERO DE ETILENO Y ALCOHOL VINÍLICO**

**Memoria presentada para optar al grado de**

**Doctora por la Universidad de A Coruña por:**

**Ana Isabel Ares Pernas**

**Ferrol, Junio de 2006**





## UNIVERSIDADE DA CORUÑA

D. Luis Fernando Barral Losada, Catedrático de Universidad en el área de Física Aplicada

y

D<sup>a</sup>. M<sup>a</sup> José Abad López, Profesora Contratada Doctor

pertenecientes ambos al Departamento de Física de la Universidad de A Coruña,

AUTORIZAN:

A D<sup>a</sup>. Ana Isabel Ares Pernas a presentar la memoria titulada: **“ESTUDIO DE LAS PROPIEDADES BARRERA DE FILMES BASADOS EN POLIPROPILENO Y COPOLÍMERO DE ETILENO Y ALCOHOL VINÍLICO”**, que ha realizado bajo nuestra dirección para optar al grado de Doctora por la Universidad de A Coruña.

A Coruña, Junio 2006

**Fdo.: Dr. Luis F. Barral Losada**  
Departamento de Física  
Universidad de A Coruña

**Fdo.: Dra. M<sup>a</sup> José Abad López**  
Departamento de Física  
Universidad de A Coruña



*Quiero expresar mi más sincero agradecimiento a todos aquellos que de manera profesional o personal me han ayudado durante los años que ha durado este trabajo;*

*A mis directores de tesis, al Dr. Luis Barral y a la Dra. María José Abad, a quienes debo mi más sincero agradecimiento por la confianza depositada en mí, y su impagable ayuda y colaboración.*

*A mis compañeros, Jesús, Maca, Quini, Javier, Sandra, Maite, Belén, Santiago, Mariano, Carlos, Aurora, Victoria, Araceli y Marcelino, por vuestras palabras de ánimo y los buenos momentos compartidos durante estos años.*

*A Ángeles, por todo el tiempo que has dedicado a ayudarme en temas informáticos, sin tu paciencia este trabajo hubiese sido mucho más duro.*

*A Natalia y Rebeca por la ayuda que me habéis prestado en la realización de los ensayos.*

*A D. Manuel Graña Director de la Escuela Universitaria Politécnica de Ferrol, por el apoyo prestado al Grupo de Polímeros.*

*Al Dr. Eulogio Jiménez, Director del Departamento de Física de la Universidad de A Coruña, por su dedicación y trabajo al departamento durante todos estos años.*

*A la dirección y dirección técnica de la empresa Polipropileno de Galicia, S.A., por haberme facilitado el acceso a materia prima, técnicas y ensayos.*

*A mis compañeros del Laboratorio de POLIGAL, a Judith por esos años que compartimos y en especial a Carlos Alvariño, por su constante apoyo y estímulo.*

*A mis padres, a ellos debo todo lo que soy ya que sin su gran esfuerzo, dedicación y sacrificio yo no podría haber llegado hasta aquí.*

*A mi hermano Mario por estar siempre que te necesito*

*A todos mis amigos y de manera especial a Concha, gracias a tu ayuda pude dedicarle muchas más horas a este trabajo.*

*A Manolo e Iago por su paciencia y cariño durante el desarrollo de esta memoria y por todas las cosas que compartimos día a día.*

*No quiero terminar esta dedicatoria sin reiterar mi agradecimiento a Luis Barral y María José Abad, porque además de dirigir la tesis me han brindado continuamente su amistad.*

*A lago y Manolo*



# Índice



# Índice

## Capítulo 1: Introducción

1.1. ESTADO ACTUAL DEL CONOCIMIENTO .....	5
1.2. OBJETIVOS.....	11
1.3. BIBLIOGRAFÍA .....	15

## Capítulo 2: Materiales y preparación de mezclas

2.1. MATERIALES.....	23
2.1.1. Polipropileno (PP).....	23
2.1.2. Copolímero de etileno y alcohol vinílico (EVOH) .....	25
2.1.3. Ionómeros .....	27
2.1.3.1. Ionómero de zinc .....	27
2.1.3.2. Ionómero de sodio .....	28
2.2. PREPARACIÓN DE MEZCLAS .....	28
2.2.1. Condiciones de extrusión.....	29
2.2.2. Condiciones de amasado .....	30
2.2.3. Condiciones de inyección .....	30
2.2.4. Acondicionamiento de filmes en atmósferas con porcentaje de humedad controlada.....	31
2.2.5. Tipos de muestra .....	31
2.3. BIBLIOGRAFÍA .....	33



## **Capítulo 4: Estudio de la reología de los materiales**

4.1. INTRODUCCIÓN.....	85
4.2. ESTUDIO DE LA REOLOGÍA MEDIANTE EL USO DE UN MEZCLADOR DISCONTINUO .....	85
4.2.1. Parte experimental .....	85
4.2.2. Resultados .....	87
4.3. MEDIDA DEL ÍNDICE DE FLUIDEZ.....	93
4.3.1. Parte experimental .....	93
4.3.2. Resultados .....	94
4.4. CONCLUSIONES .....	96
4.5. BIBLIOGRAFÍA .....	97

## **Capítulo 5: Estudio de la densidad y las propiedades térmicas**

5.1. INTRODUCCIÓN.....	103
5.2. DENSIDAD .....	103
5.2.1. Parte experimental .....	103
5.2.2. Resultados .....	104
5.3. PROPIEDADES TÉRMICAS .....	107
5.3.1. Parte experimental .....	107
5.3.2. Resultados .....	107
5.4. CONCLUSIONES .....	119
5.5. BIBLIOGRAFÍA .....	120

## **Capítulo 6: Estudio de las propiedades mecánicas y dureza. Propiedades ópticas**

<b>6.1. PROPIEDADES MECÁNICAS. INTRODUCCIÓN .....</b>	<b>125</b>
<b>6.1.1. Resultados obtenidos con probetas inyectadas .....</b>	<b>126</b>
<b>6.1.1.1. Geometría ASTM .....</b>	<b>127</b>
<b>6.1.1.2. Geometría ISO .....</b>	<b>131</b>
<b>6.1.2. Resultados obtenidos con filmes.....</b>	<b>139</b>
<b>6.1.2.1. Filmes obtenidos por extrusión .....</b>	<b>139</b>
<b>6.1.2.2. Efecto de la velocidad de estiramiento en                     las propiedades mecánicas de los filmes ...</b>	<b>143</b>
<b>6.1.2.3. Filmes obtenidos por compresión .....</b>	<b>148</b>
<b>6.2. DUREZA .....</b>	<b>151</b>
<b>6.2.1. Parte experimental y resultados .....</b>	<b>151</b>
<b>6.3. PROPIEDADES ÓPTICAS .....</b>	<b>153</b>
<b>6.4. CONCLUSIONES .....</b>	<b>157</b>
<b>6.5. BIBLIOGRAFÍA .....</b>	<b>159</b>

## **Capítulo 7: Morfología**

<b>7.1. INTRODUCCIÓN.....</b>	<b>165</b>
<b>7.2. MICROSCOPIA ELECTRÓNICA DE BARRIDO (SEM) .....</b>	<b>165</b>
<b>7.2.1. Morfología de probetas inyectadas .....</b>	<b>165</b>
<b>7.2.1.1. Ionómero de zinc .....</b>	<b>166</b>
<b>7.2.1.2. Ionómero de sodio .....</b>	<b>171</b>
<b>7.2.1.3. Efecto piel-núcleo.....</b>	<b>175</b>

7.2.2. Morfología de filmes obtenidos por extrusión y estirados unidireccionalmente .....	179
7.2.3. Efecto de la velocidad de estiramiento en la morfología de los filmes obtenidos por extrusión ....	183
7.2.4. Morfología de filmes obtenidos mediante moldeo por compresión.....	186
7.3. MICROSCOPIA DE FUERZA ATÓMICA (AFM) .....	189
7.3.1. Parte experimental y resultados.....	189
7.4. CONCLUSIONES .....	193
7.5. BIBLIOGRAFÍA .....	195

## **Capítulo 8: Propiedades barrera**

8.1. INTRODUCCIÓN.....	201
8.2. PROPIEDADES BARRERA DE FILMES OBTENIDOS POR EXTRUSIÓN Y ESTIRADOS UNIDIRECCIONALMENTE .....	206
8.2.1. Permeabilidad al vapor de agua.....	206
8.2.1.1. Ionómero de zinc.....	206
8.2.1.2. Ionómero de sodio.....	207
8.2.2. Permeabilidad al oxígeno.....	208
8.2.2.1. Ionómero de zinc.....	209
8.2.2.2. Ionómero de sodio.....	210
8.2.2.3. Efecto de la humedad en la permeabilidad al oxígeno de los filmes .....	213
8.2.3. Efecto de la velocidad de estiramiento de los filmes en las propiedades barrera .....	214

<b>8.3. PROPIEDADES BARRERA DE FILMES OBTENIDOS</b>	
<b>MEDIANTE MOLDEO POR COMPRESIÓN .....</b>	<b>216</b>
<b>8.4. CONCLUSIONES .....</b>	<b>219</b>
<b>8.5. BIBLIOGRAFÍA .....</b>	<b>221</b>

## **Capítulo 9: Conclusiones**

<b>CONCLUSIONES .....</b>	<b>225</b>
---------------------------	------------

# Capítulo 1

## *Introducción*



***Introducción***

1.1. ESTADO ACTUAL DEL CONOCIMIENTO .....5  
1.2. OBJETIVOS .....11  
1.3. BIBLIOGRAFÍA.....15



## **1.1. ESTADO ACTUAL DEL CONOCIMIENTO**

En los últimos años, el uso de polímeros en la industria del envase y el embalaje ha aumentado considerablemente. Los polímeros ofrecen ventajas sobre otros materiales tradicionalmente usados en los envases, por su apariencia, bajo coste, facilidad de procesado, flexibilidad, buenas propiedades físicas y bajo peso. Además de otras ventajas, como que pueden entrar en contacto con la comida sin modificar su sabor, los hay transparentes que permiten ver el producto envasado y posibilitan el calentamiento de los alimentos en microondas o su congelación sin tener que retirar el envase.

Una condición limitante de los polímeros para su uso en ciertas aplicaciones en envases alimentarios es su alta permeabilidad a sustancias de bajo peso molecular, como son los gases O<sub>2</sub> y CO<sub>2</sub> y vapores (agua y compuestos orgánicos volátiles), los cuales cuando entran en contacto con el producto reducen el tiempo de conservación de los alimentos, bebidas o productos farmacéuticos. Hasta ahora, los envases de metal y cristal, los cuales poseen unas excelentes propiedades barrera a la humedad, solventes, oxígeno y sustancias olorosas, han acaparado una parte sustancial del envasado alimentario.

Este hecho ha suscitado un interés creciente en el desarrollo de nuevos materiales plásticos con mejores propiedades barrera y la necesidad de conocer la influencia de la estructura del polímero sobre las mismas.

En un primer momento, la producción industrial de filmes de alta barrera para envasado de alimentos se realizó utilizando múltiples capas de diferentes polímeros para obtener las propiedades requeridas.<sup>1-6</sup> Durante el procesado, una capa de material con buenas propiedades barrera al O<sub>2</sub>, CO<sub>2</sub> y otros gases se coloca como capa intermedia y una resina poliolefínica (PE, PP, etc), la cual tiene altas propiedades barrera a la

humedad, ocupa las capas exteriores formando un film tricapa. Prueba del desarrollo de esta técnica es la gran cantidad de productos (envases) fabricados con estructuras multicapa, mediante extrusión o termoconformado.

Los inconvenientes de la fabricación de filmes con una estructura tipo *sándwich* son varios. En primer lugar las técnicas de procesado requieren un alto coste en infraestructura y un complejo control del proceso debido a las características de las extrusoras y los cabezales múltiples, adhesivos apropiados y operaciones complejas con varios pasos. Además, los filmes multicapa presentan una limitación a la hora de ser reciclados porque se añaden polímeros diferentes en una misma estructura.

El diseño de este tipo de filmes es complicado, ya que en estructuras multicapa el comportamiento barrera del material dependerá de las características de cada capa. Esto exige una buena definición de dichas propiedades en las especificaciones del envoltorio, teniendo en cuenta el producto a empaquetar, las condiciones de almacenamiento y el período de conservación.

Por ello, las recientes investigaciones en nuevos materiales de alta barrera se han enfocado a las mezclas de polímeros, donde una pequeña cantidad de material barrera se mezcla con un termoplástico de bajo coste, con la idea de obtener una buena relación entre el coste del producto y sus propiedades barrera.

Las mezclas de polímeros son una importante vía para el desarrollo de nuevos materiales poliméricos, ya que combinan propiedades de distintos polímeros para obtener un material con las propiedades óptimas requeridas. La importancia de esta línea de investigación ha sido demostrada por la intensa publicación en revistas científicas especializadas sobre este tema en los últimos años <sup>7-16</sup> y la introducción a nivel industrial de nuevas mezclas de polímeros para diversos usos prácticos.

Sin embargo uno de los principales obstáculos para la obtención de mezclas viables industrialmente, es la mala miscibilidad y poca adhesión entre los polímeros que las componen. Es importante la elección de un buen agente compatibilizador y la preparación adecuada de las mezclas, para obtener propiedades satisfactorias. El tipo de compatibilizante elegido influye en la interfase entre los dos polímeros incompatibles, aumentando la adhesión entre fases, permitiendo una mejor dispersión y, en algunos casos, una morfología más uniforme. Existen varias formas de procesar mezclas de polímeros inicialmente inmiscibles con agentes compatibilizantes:

✓ Copolímeros reactivos: Un polímero funcionalizado o copolímero, reacciona con uno o ambos polímeros de la mezcla, formando un polímero compatibilizante. Este procedimiento es a menudo denominado compatibilización “in situ” para enfatizar que el compatibilizador se forma durante el proceso de mezclado. Un ejemplo serían las mezclas EVOH/PA6 (copolímero de etileno y alcohol vinílico y poliamida 6) estudiadas por Petris y sus colaboradores <sup>17</sup>, en las cuales el copolímero EVOH fue modificado mediante la incorporación de grupos carboxilo en la cadena (EVOH-COOH). Se han publicado múltiples trabajos usando este tipo de compatibilizantes <sup>10, 18-20</sup>.

✓ Compatibilizantes no reactivos: usualmente poseen segmentos estructuralmente “similares” o “miscibles” con alguno de los componentes de la mezcla y que actúan como un emulsionante en la interfase, interaccionando con cada uno de los polímeros incompatibles, como en el caso del polipropileno (PP) modificado con anhídrido maleico (PP-g-MA) empleado en mezclas EVOH/PP <sup>21</sup>, del polietileno (PE) modificado con anhídrido maleico (PE-g-MA) en mezclas EVOH/HDPE <sup>23</sup>, o muchas otras mezclas que aparecen en la bibliografía. <sup>6, 12, 21-34</sup>

✓ Ionómeros: tienen un pequeño número de grupos iónicos ( $\approx 15\%$  mol) a lo largo de la cadena principal no iónica. Durante años han provocado mucho interés por sus propiedades únicas como homopolímeros y su habilidad para compatibilizar mezclas incompatibles,<sup>10-13, 14-18, 29-30, 35-53</sup> como en el caso de las mezclas de EVOH con otras poliolefinas, donde los grupos iónicos del ionómero interactúan con los hidroxilo del EVOH, durante el procesado del material.

Las poliolefinas (polímeros no-polares), tales como los polietilenos y polipropilenos son ampliamente utilizados en la industria por sus características de bajo coste, buena resistencia mecánica, alta barrera al vapor de agua, buenas propiedades ópticas y fácil procesado, acaparando gran parte del mercado del envase alimentario. Sin embargo, el ser altamente permeables al oxígeno y a muchos solventes orgánicos limita sus potenciales aplicaciones.

Dentro de las poliolefinas, el polipropileno (PP) forma parte del grupo de los termoplásticos de mayor consumo, los cuales representan el 90% de la producción total de materiales plásticos. El PP continúa incrementando su número de aplicaciones y su consumo. La razón más contundente es, sin ningún género de dudas, su versatilidad y el continuo desarrollo de distintos grados que le permiten introducirse en todo tipo de nuevas aplicaciones. Su éxito reside por un lado en sus excelentes propiedades intrínsecas y, por otro, en el continuo avance en sus procesos de fabricación, lo que le permite adaptarse y ser adaptado para cubrir las necesidades de todo tipo de mercados, tanto si requieren un producto barato como si se trata de necesidades más sofisticadas.

De esta manera invade continuamente mercados, desplazando a materiales tradicionales como el vidrio, madera y metales, y sustituye a otros polímeros en aplicaciones clásicas como: perfiles, botellas de PET, tuberías, láminas de PVC, botellas

y cajas de PEAD, fibras acrílicas, etc... Por ello ha sido el termoplástico seleccionado para su estudio en esta tesis.

Uno de los problemas del PP es que frecuentemente necesita ser modificado para mejorar sus propiedades barrera. El PP presenta muy buena barrera al vapor de agua, pero sin embargo es altamente permeable al oxígeno. Son muchos los investigadores que se han dedicado a estudiar mezclas de PP con otros polímeros para mejorar esta propiedad u otras.<sup>19, 29-31, 50, 54-56</sup>

Por otro lado, existen polímeros de alta barrera, tales como EVOH (copolímero de etileno y alcohol vinílico), PAN (poliacrilonitrilo), PEN (polietilenaftaleno), LCPs (polímeros líquidos cristalinos), PVC (policloruro de vinilo), nylon amorfo y PET (polietilentereftalato), que presentan mejores propiedades barrera a ciertos gases y solventes que las poliolefinas, pero en su mayoría son de precio mucho más elevado o de procesado más dificultoso que éstas.

Los copolímeros etileno-alcohol vinílico (EVOH) proporcionan una elevada barrera a gases permeantes tales como O<sub>2</sub>, CO<sub>2</sub>, e hidrocarburos, son materiales que se utilizan en la fabricación de envases para alimentos sensibles al oxígeno.<sup>47, 57</sup> Además tienen la ventaja de que están aprobados por la FDA (Food and Drugs Administration) para aplicaciones en contacto con alimentos. Sin embargo, su uso se ve en ocasiones limitado por su sensibilidad a la humedad, que provoca una disminución considerable de su barrera al oxígeno en ambientes húmedos. Debido a esto, y a su elevado coste respecto a otros polímeros, este material se utiliza habitualmente franqueado por polímeros de alta barrera al agua o en mezclas con otros polímeros para mejorar sus propiedades.<sup>24-26, 44-46, 49-52, 58-62</sup>

Las mezclas PP/EVOH tienen por tanto, un gran interés a la hora de conseguir un material con buenas propiedades barrera para fabricar envases a nivel industrial.

Posteriormente sería muy interesante el desarrollo de una mezcla PP/EVOH para la fabricación de filmes biorientados para envase de alimentos. Varios autores han estudiado la estructura y propiedades de filmes multicapa, donde un film de EVOH se colocaba en medio de dos capas de PP, es sabido que este tipo de mezclas necesitan ser compatibilizadas para mejorar la adhesión interfacial y obtener un buen balance de propiedades. La poca miscibilidad del EVOH con otros polímeros, es una consecuencia del hecho de que los copolímeros EVOH son capaces de formar interacciones específicas fuertes a través de sus grupos hidroxilo secundarios (autoasociación), mientras que la formación de interacciones específicas importantes de éstos con otros grupos (carbonilos, éter, etc.) de otros polímeros (interasociación) es, comparativamente, más débil.

Las mezclas PP/EVOH como tal, han sido estudiadas, pero la mayor parte de las investigaciones se han centrado en filmes obtenidos por compresión o termoconformado, e incluso inyección.<sup>5, 18, 21, 23, 27-28, 33-34, 51, 37</sup> Pocos son los estudios realizados sobre filmes extruídos.

Además, en la mayoría de la bibliografía consultada sobre estas mezclas los autores han utilizado compatibilizantes clásicos como polímeros injertados con anhídrido maleico o bien se han decantado por polímeros reactivos, que dificultan la producción a nivel industrial de dichos productos.

En el desarrollo de esta tesis los compatibilizantes usados en las mezclas PP/EVOH han sido dos ionómeros.

Los ionómeros más usados comúnmente han sido los basados en EMA (etileno-ácido metacrílico), donde los grupos ácido son parcial o totalmente neutralizados por iones metal<sup>19</sup>. En esta tesis se han utilizado dos ionómeros distintos, uno neutralizado por iones de zinc y otro neutralizado por iones de sodio.

Estudiaremos por tanto las mezclas PP/EVOH sin compatibilizar y compatibilizadas con los dos ionómeros, con la intención de obtener un material con buenas propiedades barrera para el envasado de alimentos,<sup>64-66</sup> y que se pueda procesar fácilmente por extrusión.

Esperamos de este modo solucionar un problema industrial que hasta ahora requería un elevado coste (filmes metalizados, extrusión multicapa, etc.) ya que sus aplicaciones podrían ser múltiples en la industria del envasado de alimentos.

## **1.2. OBJETIVOS**

El objetivo principal de esta tesis es el estudio y desarrollo de una formulación basada en polipropileno y copolímero de etileno y alcohol vinílico que mejore las propiedades barrera al oxígeno del film de PP, pero que además conserve la procesabilidad por extrusión de la poliolefina y sus buenas propiedades mecánicas, térmicas y ópticas. Además, para que este material pueda tener interés industrial en el sector del envase de alimentos debe tener una relación atractiva entre su coste y sus propiedades.

Los objetivos concretos desarrollados durante este trabajo han sido:

- Optimización de la formulación de las mezclas PP/EVOH estudiando la influencia del porcentaje de copolímero presente en la mezcla, en las propiedades y procesabilidad por extrusión de las mismas.
- Selección del compatibilizante tipo ionómero más efectivo y la cantidad mínima necesaria para obtener las propiedades deseadas.
- Obtención de las relaciones entre el tipo de procesado, la estructura química y morfológica de las mezclas y sus propiedades a través de:

- Estudio de las propiedades térmicas y la densidad de todas las mezclas.
- Estudio de las propiedades mecánicas (ensayos de tracción y dureza) y propiedades ópticas.
- Estudio de la morfología de las mezclas y su relación con las otras propiedades.
- Estudio de las propiedades barrera al oxígeno y al vapor de agua y la influencia de la humedad sobre las propiedades barrera.
- Influencia del procesado en las diferentes propiedades mediante la comparación de los resultados obtenidos en los distintos ensayos sobre probetas inyectadas, filmes moldeados por extrusión con distintas relaciones de estiramiento y filmes moldeados por compresión.

Para el desarrollo de estos objetivos, la presente memoria está organizada en nueve capítulos, cada uno de los cuales incluye un índice y unas conclusiones, además de las referencias bibliográficas, que han sido numeradas por orden de aparición en el texto.

A continuación se expone un resumen de los contenidos que aparecen en cada capítulo.

**Capítulo 1:** En este capítulo se realiza una revisión bibliográfica del estado del conocimiento acerca de los materiales barrera, además se introducen los temas objeto de estudio en esta memoria y la organización de la misma.

**Capítulo 2:** Tiene como objeto introducir los materiales utilizados y la preparación de las mezclas. Comienza con una descripción de los polímeros empleados, para luego detenerse en las condiciones de preparación de las mezclas y una descripción del tipo de muestra utilizada según el tipo de ensayo realizado.

**Capítulo 3:** Este capítulo está dedicado a describir tanto las técnicas de procesado (extrusión, inyección y compresión), como las técnicas de caracterización y ensayo utilizadas. Estas últimas han sido clasificadas en reología y propiedades físicas, propiedades mecánicas, morfología y propiedades ópticas y propiedades barrera.

**Capítulo 4:** La reología de los materiales es el tema abordado en este capítulo, el estudio se realiza mediante el uso de un mezclador discontinuo y realizando medidas de índice de fluidez.

**Capítulo 5:** En este capítulo se estudia la densidad de las mezclas y las propiedades térmicas de las mismas. Ambos son parámetros importantes, la densidad por estar relacionada con otras propiedades como el volumen libre y las propiedades térmicas porque nos permite caracterizar las muestras.

**Capítulo 6:** Este apartado está dedicado al estudio de las propiedades mecánicas de las mezclas mediante ensayos de tracción, tanto en probetas inyectadas como en filmes obtenidos por extrusión y obtenidos por compresión, estudiando la influencia del tipo de procesado en los datos obtenidos. Además se analiza el efecto de la velocidad de estiramiento sobre las propiedades mecánicas de los filmes obtenidos por extrusión.

También se muestran los resultados de dureza medidos sobre probetas inyectadas y las propiedades ópticas de los filmes obtenidos por extrusión.

**Capítulo 7:** La microscopía electrónica de barrido (SEM) fue la técnica empleada para obtener las micrografías de las mezclas que se muestran en este capítulo. Se analizó la relación entre el tipo de procesado utilizado y la morfología a través de las micrografías de las probetas inyectadas, de los filmes obtenidos por extrusión y de los filmes obtenidos por compresión. También se observó el efecto de la velocidad de estiramiento sobre la morfología de los filmes extruídos. Las morfologías obtenidas por SEM se compararon con las obtenidas por microscopía de fuerza atómica (AFM).

**Capítulo 8:** En este capítulo se muestran los datos de las propiedades barrera al oxígeno y al vapor de agua de los filmes obtenidos por extrusión y de los filmes obtenidos por compresión. Se analizó el efecto de la velocidad de estiramiento de los filmes extruídos en las propiedades barrera, y además se estudió el efecto de la humedad en la permeabilidad a oxígeno de dichos filmes.

**Capítulo 9:** Finalmente en este apartado se exponen las conclusiones obtenidas y la potencial aplicación que las mezclas tienen para su uso industrial.

### **1.3. BIBLIOGRAFÍA**

1. L. B. Ryder, *Plast. Eng.*, 39, 15 (1983)
2. S.A. Jabarin, W.J. Kollen, *Polym. Eng. Sci.*, 28, 1156 (1988)
3. C. Mueller, V. Topolkaev, D. Soerens, A. Hiltner, E. Baer, *J. Appl. Polym. Sci.*, 78, 816 (2000)
4. J. M. Lagarón, E. Gimenez, R. Catalá, R. Gavara, *Macromol. Chem. Phys.*, 204, 704 (2003)
5. A. López-Rubio, P. Hernández-Muñoz, E. Gimenez, T. Yamamoto, R. Gavara, J.M. Lagarón, *J. Appl. Polym. Sci.*, 96, 2192 (2005)
6. J. Villapaldo-Olmos, S. Sánchez-Valdés, I.G. Yáñez-Flores, *Polym. Eng. Sci.*, 39, 1597 (1999)
7. J.M. Martínez, J.I. Eguiazábal, J. Nazábal, *J. Appl. Polym. Sci.*, 45, 1135 (1992)
8. K-Y Choi, S-G Lee, J.H. Lee, *J. Polym. Eng. Sci.*, 35, 1643 (1995)
9. S. Bastida, J.I. Eguiazábal, J. Nazábal, *Polymer*, 37, 2317 (1996)
10. Z-Z Yu, M. Lei, Y-C Ou, G. Yang, G-H Hu, *J. Polym. Sci. Part. B; Polym. Phys.*, 38, 2801 (2000)
11. G. Gorrasi, V. Vittoria, P. Longo, *J. Appl. Polym. Sci.*, 80, 539 (2001)
12. X. Zheng, J. Zhong, J. He, *J. Appl. Polym. Sci.*, 87, 1452 (2003)
13. L. Contat-Rodrigo, A. Ribes-Creus, C.T. Imrie, *J. Appl. Polym. Sci.*, 86, 174 (2002)
14. M. Mih, L. Aras, G. Alkan, *Polym. Bull.*, 50, 191 (2003)
15. T. Trongsatitkul, D. Aht-Ong, W. Chinsirikul, *Macromol. Symp.*, 216, 265 (2004)
16. B. Raj, R.S. Jagadish, P. Srinivas, Siddaramaiah, *J. Appl. Polym. Sci.*, 96, 1193 (2005)
17. S. Petris, P. Laurienzo, M. Malincolino, M. Pracella, M. Zendron, *J. Appl. Polym. Sci.*, 68, 637 (1998)
18. G. W. Lohfink, M. R. Kamal, *Polym. Eng. Sci.*, 33, 1404 (1993)
19. S. C. Tjong, R. K. Y. Li, Y.Z. Meng, *J. Appl. Polym. Sci.*, 67, 521 (1998)
20. S. H. Park, G. J. Lee, S. S Im, K.D. Suh, *Polym. Eng. Sci.*, 38, 1420 (1998)
21. M. R. Kamal, H. Garmabi, S. Hozhabr, L. Arghyris, *Polym. Eng. Sci.*, 35, 41 (1995)
22. A. Prasad, P. Jackson, *Polym. Mater. Sci. Eng.*, 75, 281 (1996)
23. N. Walling, M.R. Kamal, *Adv. Polym. Techn.*, 5, 269 (1996)
24. S-Y Lee, S-C Kim, *Polym. Eng. Sci.*, 37, 463 (1997)
25. N.K. Kalfoglou, C.K. Samios, C. P. Papadopoulou, *J. Appl. Polym. Sci.*, 68, 589 (1998)
26. S.Y. Lee, S.C. Kim, *J. Appl. Polym. Sci.*, 68, 1245 (1998)
27. I. Fisher, J. Zoldan, A. Siegmann, *Polym. Comp.*, 21, 476 (2000)

28. J.H. Yeo, C.H. Lee, C-S Park, K-Y Lee, J-D Nam, S.W. Kim, *Adv. Polym. Techn.*, 20, 191 (2001)
29. H Halimatudahliana, M. Ismail, M. Nasir, *Polym. Test.*, 21, 163 (2002)
30. H Halimatudahliana, M. Ismail, M. Nasir, *Polym. Test.*, 21, 263 (2002)
31. J. Wu, *Polymer*, 44, 8033 (2003)
32. Y. Son, R.A. Weiss, *Polym. Eng. Sci.*, 41, 329 (2001)
33. N.R. Demarquete, M.R. Kamal, *J. Appl. Polym. Sci.*, 70, 75 (1998)
34. H. Garmabi, N. R. Demarquette, M. R. Kamal, *Intern. Polym. Process XIII*, 2, 183. Hanser Publishers, Munich (1998)
35. L. Holliday, Ed. *Ionic Polym.*, 1, London (1975)
36. A. Eisenberg, M. King, *Ión-Containing Polymers*, Cap. 1 y 2, Academic, New York (1977)
37. W. Macknight, T.R. Earnest, *Sci, Macromolecular Reviews*, 11, 41 (1981)
38. M.D. Purgert, W.J. Macknight, R. W. Lenz, P.V. Musto, R.J. Somani, *Polym. Eng. Sci.*, 25, 1124 (1985)
39. P.M. Subramanian, *Poly. Eng. Sci.*, 27, 1574 (1987)
40. G. Fairley, R. E. Prud'homme, *Polym. Eng. Sci.*, 27, 1495 (1987)
41. C.K. Samios, N.K. Kalfoglou, *Polymer*, 39, 3863 (1998)
42. C.D. Barr, J.R. Giacin, R.J. Hernández, *Packag. Technol. Sci.*, 13, 157 (2000)
43. H. Zhang, R.A. Weiss, J.E. Kuder, D. Cangiano, *Polym.*, 41, 3069 (2000)
44. C.K. Samios, N.K.Kalfoglou, *Polymer*, 42, 3687 (2001)
45. J. M. Lagarón, E. Giménez, J.J. Saura, R. Gavara, *Polymer*, 42, 7381 (2001)
46. E. Giménez, J.M. Lagarón, J.J. Saura, R. Gavara, *Rev. Plast. Modern.*, 82, 568 (2001)
47. C.K. Samios, N.K. Kalfoglou, *Polymer*, 39, 3863 (1998)
48. C.P. Papadopoulou, N.K. Kalfoglou, *Polymer*, 38, 4207 (1997)
49. J.M. Lagarón, E. Giménez, R. Gavara, J.J. Saura, *Polymer*, 42, 9531 (2001)
50. H. Shariatpanahi, H. Nazokdast, M. Hemmati, *J. Appl. Polym. Sci.*, 88, 54 (2003)
51. A. López-Rubio, J. M. Lagarón, E. Giménez, D. Cava, P. Hernández-Muñoz, T. Yamamoto, R. Gavara, *Macromolecules*, 36, 9467 (2003)
52. J. M. Lagarón, E. Giménez, B. Altava, V. Del-Valle, R. Gavara, *Macromol. Symp.*, 198, 473 (2003)
53. Y. Kim, C-S Ha, T-K Kang, Y. Kim, W-J Cho, *J. Appl. Polym. Sci.*, 51, 1453 (1994)
54. M. A. López, M. Arroyo, *Rev. Plast. Modern.*, 80, 655 (2000)

55. J-M Huang, H-J Cheng, J-S Wu, F-C Chang, *J. Appl. Polym. Sci.*, 89, 1471 (2003)
56. J. Jang, D. K. Lee, *Polymer*, 45, 1599 (2004)
57. Z. Zhang, I.J. Britt, M.A. Tung, *J. Appl. Polym. Sci.*, 82, 1866 (2001)
58. S-Y Lee, S-C Kim, *Intern. Polym. Process. XI*, 238 (1996) 3, Hanser Publishers, Munich
59. J-T Yeh, W-H Yao, Q. Du, C-C Chen, *J. Polym. Sci: Part. B; Polym. Phys.*, 43, 511 (2005)
60. Y. Nir, M. Narkis, A. Siegmann, *J. Polym. Sci: Part. B; Polym. Phys.*, 38, 813 (2000)
61. Z. Zhang, L-T Lim, M.A. Tung, *J. Appl. Polym. Sci*, 79, 1949 (2001)
62. J. M. Lagarón, D. Cava, E. Giménez, P. Hernández-Muñoz, R. Catalá, R. Gavara, *Macromol. Symp.*, 205, 225 (2004)
63. T.W. Son, S.K. Lim, D.W. Lee, E.W. Lee, *J. Appl. Polym. Sci.*, 73, 1049 (1999)
64. M.J. Abad, A. Ares, L. Barral, J. Cano, F.J. Díez, S. García-Garabal, J. López, C. Ramírez, *J. Appl. Polym. Sci.*, 94, 1763 (2004)
65. M.J. Abad, A. Ares, L. Barral, J.I. Eguiazábal, *Polym. Int.* 54, 673 (2005)
66. A. Lasagabaster, M.J. Abad, L. Barral, A. Ares, *Eur. Polym. J.*, aceptado



# Capítulo 2

## *Materiales y preparación de mezclas*



### ***Materiales y preparación de mezclas***

2.1. MATERIALES .....	23
2.1.1. Polipropileno .....	23
2.1.2. Copolímero de etileno y alcohol vinílico .....	25
2.1.3. Ionómeros .....	27
2.1.3.1. Ionómero de zinc.....	27
2.1.3.2. Ionómero de sodio.....	28
2.2. PREPARACIÓN DE MEZCLAS .....	28
2.2.1. Condiciones de extrusión.....	29
2.2.2. Condiciones de amasado .....	30
2.2.3. Condiciones de inyección .....	30
2.2.4. Acondicionamiento de filmes en atmósferas con porcentaje de humedad controlada .....	31
2.2.5. Tipos de muestra.....	31
2.3. BIBLIOGRAFÍA .....	33



## **2.1. MATERIALES**

### **2.1.1. Polipropileno (PP)**

Con la aparición de los catalizadores tipo “Ziegler- Natta” en la década de los años cincuenta se consiguió la síntesis de polímeros de alto peso molecular a partir del propileno, dando lugar a diferentes tipos de PPs. En 1957 Montecatini comercializó el primer PP isotáctico con el nombre de Moplen<sup>®</sup>. El PP isotáctico presentaba características similares al polietileno de alta densidad, pero con mayor temperatura de fusión, rigidez y dureza.

La única presencia de carbono e hidrógeno en su composición (Fig. 2.1), implica tres aspectos muy importantes:

- Excelente resistencia química, puesto que no contiene grupos susceptibles de ataque, siendo únicamente sensible al ataque de los oxidantes muy enérgicos y a los disolventes halogenados y aromáticos.
- Buenas propiedades eléctricas derivadas de su apolaridad.
- Es inerte química y biológicamente.

La estructura espacial de la molécula de PP comercial es una hélice en la que los grupos metilo, debido a su volumen, están obligados a adoptar posiciones espaciales girados 120° respecto al anterior. El principal efecto de la forma helicoidal de las cadenas es que entre las moléculas hay muchos huecos libres, ya que el volumen de los grupos metilo impide mayor empaquetamiento. Esto se traduce en otras dos propiedades características del PP, en primer lugar su baja densidad y en segundo lugar la facilidad con que los huecos pueden ser ocupados por partículas ajenas del tamaño adecuado, que no rompan su estructura cristalina y que mejoren alguna de sus propiedades (por ejemplo cargas inorgánicas).

Debido a sus altas prestaciones y a su bajo precio, el crecimiento en la producción del PP ha sido superior al de otros plásticos de alto consumo. A mediados de la década de los ochenta ocupaba el tercer lugar en cuanto a producción, tras el polietileno (PE) y el poli(cloruro de vinilo) (PVC). En 1998 la producción de PP se estimó en  $26,3 \times 10^6$  toneladas, suponiendo el 25% de la producción total en Estados Unidos y Europa occidental<sup>1</sup>.

Al igual que ocurre con otras poliolefinas, existen numerosos procesos de obtención del PP dependiendo del tipo de reactor y de los diferentes catalizadores utilizados<sup>2</sup>.

En concordancia con el auge experimentado por el polímero en los últimos años, son muy numerosos los artículos científicos publicados sobre el PP, su estructura, morfología y propiedades, así como de las de sus copolímeros, mezclas y composites<sup>3,4</sup>.

El polipropileno (PP) es un termoplástico semicristalino, no polar, con predominio del ordenamiento isotáctico de los grupos metilo. Es incoloro o de coloración clara.

El PP tiene unas propiedades reológicas tales que le confiere una gran facilidad de orientación así como una muy alta resistencia a la fractura, lo que se traduce en un comportamiento óptimo durante su procesado industrial.

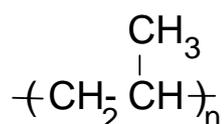
Es duro y tiene excelentes propiedades eléctricas, gran resistencia a agentes químicos y disolventes a temperatura ambiente.

En cuanto a las propiedades térmicas, a temperaturas elevadas, el PP puro tiende a oxidarse; por consiguiente, el homopolímero comercial suele tener estabilizantes que lo protegen durante la etapa de procesado. El intervalo de fusión es entre 158 y 168°C.

En este trabajo se ha utilizado un polipropileno de nombre comercial ISPLEN® PP 044 W3F, suministrado por Repsol-YPF, algunas de sus características se muestran en la tabla 2.1.

<b>MFI (230°C/2,16kg)</b>	2,59 g/10min
<b>Densidad</b>	0,899 g/cm <sup>3</sup>

*Tabla 2.1. Propiedades físicas PP ISPLEN*



*Figura 2.1. Fórmula química del PP*

### **2.1.2. Copolímero de etileno y alcohol vinílico (EVOH)**

Los copolímeros de etileno y alcohol vinílico (EVOH) son materiales ampliamente utilizados por la industria del envasado como elementos de alta barrera a gases, aromas y también a hidrocarburos. El uso de copolímeros EVOH como materiales para el envasado, a menudo aumenta la retención del aroma y la calidad del producto, previniendo la entrada de oxígeno a través del envase. Además, en aplicaciones de envasado en atmósfera controlada, las propiedades barrera del EVOH retienen el gas, N<sub>2</sub> o CO<sub>2</sub>, dentro del recipiente.

El EVOH es un copolímero, es decir está formado por dos tipos distintos de monómeros que están unidos a la misma cadena polimérica. Estos copolímeros combinan el carácter hidrofóbico del etileno y el comportamiento hidrofílico del alcohol polivinílico. Dado que el grupo hidroxilo (-OH) es el responsable de la barrera a los gases, a mayor número de -OHs más baja la permeabilidad. Sin embargo los grupos -OH también son responsables de la naturaleza hidrofílica del polímero. A mayor

porcentaje de monómero alcohol vinílico, mayor influencia de la humedad en las propiedades barrera y peor procesabilidad tendrá el copolímero En la tabla 2.2 se puede ver el efecto de la cantidad de etileno en las propiedades del EVOH.

Contenido de etileno (mol%)	Propiedades
27	Muy buenas propiedades barrera
32	Buenas propiedades barrera y mejor procesado. Aplicaciones: Botellas, filmes, termoconformado
38	Buen balance entre propiedades barrera y estabilidad térmica. Especial para fabricar film por extrusión-soplado
44	Mayor flexibilidad y facilidad de procesado
47	Útil en fabricación de filmes retráctiles

Tabla 2.2. Propiedades del copolímero EVOH en función del contenido de etileno

El copolímero utilizado tiene como nombre comercial EVAL™ F101B (EVAL EUROPE), algunas de sus propiedades físicas y su estructura química se presentan a continuación.

Contenido en etileno	32 %
MFI (230°C/2,16kg)	5,29 g/10min
Densidad	1,179 g/cm <sup>3</sup>

Tabla 2.3. Propiedades físicas EVOH F101B

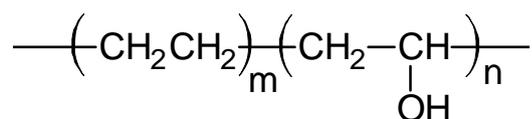


Figura 2.2. Fórmula química del EVOH

### **2.1.3. Ionómeros**

Los ionómeros son copolímeros formados por unidades repetitivas no iónicas y pequeñas cantidades de unidades repetitivas que contienen iones. Los grupos iónicos constituyen menos del 15% del polímero.

Los ionómeros utilizados corresponden a un copolímero de etileno-ácido metacrílico parcialmente neutralizado con iones metálicos, bien sea zinc o sodio (Fig. 2.3 y 2.4). Su principal misión en el desarrollo de esta tesis es la de compatibilizar las mezclas PP/EVOH, ya que la interacción entre el ionómero y el polímero polar durante la extrusión puede aumentar la compatibilidad en las mezclas. Los grupos iónicos pueden causar varias interacciones con grupos polares, incluido dipolo-dipolo, ión-dipolo, ión-ión y enlace de hidrógeno.

En un ionómero, las cadenas no polares se encuentran agrupadas y los grupos iónicos polares forman una estructura tipo “racimo”. Cuando se calientan, durante el proceso de extrusión, las cadenas empiezan a moverse libremente y esa estructura que forman los grupos iónicos se rompe, de tal manera que estos grupos interaccionan con los grupos hidroxilo del EVOH formando enlaces iónicos.

#### **2.1.3.1. Ionómero de zinc:** copolímero de etileno-ácido metacrílico, ión Zinc.

Surlyn 9970, Dupont.

<b>MFI (230°C/2,16kg)</b>	14 g/10min
<b>Densidad</b>	0,940 g/cm <sup>3</sup>

*Tabla 2.4. Propiedades físicas Surlyn 9970*

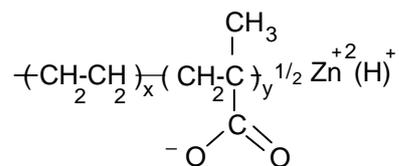


Figura 2.3. Fórmula química del ionómero de zinc

### 2.1.3.2. Ionómero de sodio: copolímero de etileno-ácido metacrílico, ión Sodio.

Surlyn 8527, Dupont.

<b>MFI (230°C/2,16kg)</b>	1,3 g/10min
<b>Densidad</b>	0,940 g/cm <sup>3</sup>

Tabla 2.5. Propiedades físicas Surlyn 8527

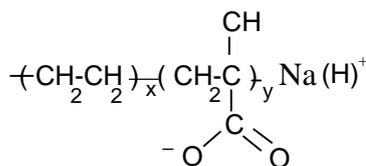


Figura 2.4. Fórmula química del ionómero de sodio

## 2.2. PREPARACIÓN DE MEZCLAS

Debido a que el copolímero EVOH y los ionómeros son muy sensibles a la humedad, previo al procesado de las mezclas, los materiales se secan en las siguientes condiciones: el copolímero de etileno y alcohol vinílico se mantiene durante 24 horas a 80°C en una estufa de vacío, los ionómeros se secan a 60°C entre 6 y 12 horas.

Se estudiaron formulaciones de polipropileno/copolímero con las siguientes proporciones: 90/10, 80/20, 70/30 y 60/40 w/w (en porcentaje en peso). No se emplearon cantidades superiores de copolímero porque no tienen aplicación industrial.

Asimismo, se prepararon mezclas con distintos porcentajes de ionómero sobre la cantidad de EVOH existente en la mezcla.

En una primera parte de la tesis se estudiaron las mezclas 90/10 y 80/20 w/w PP/EVOH a las que se añadieron cantidades de ionómero de zinc y de ionómero de sodio del 2%, 5% y 10%. A la vista de los resultados obtenidos en las diferentes propiedades, se concluyó que resulta más efectiva la compatibilización con el ionómero de sodio, y se decidió continuar el estudio con ese ionómero, utilizando nuevas formulaciones. Para ello se estudian las mezclas 70/30 y 60/40 w/w PP/EVOH con cantidades de ionómero de sodio del 5%, 10%, 15% y 20%.

Una vez pesadas las cantidades correspondientes a cada formulación, las mezclas fueron procesadas mediante un mezclador discontinuo (amasadora) o con una extrusora de doble husillo corrotante. Finalmente para alguno de los ensayos fue necesario inyectar las mezclas extruídas (en forma de granza) y moldear probetas tipo ISO o ASTM para los ensayos mecánicos, para otros sencillamente se utilizó un cabezal de cinta para obtener el material en forma de film.

### **2.2.1. Condiciones de extrusión**

La distribución de temperaturas dentro del cilindro fue en °C.

---

Boquilla					Tolva
220	230	210	205	210	215

---

Y la velocidad de tornillo de 45 rpm en todas las formulaciones.

Una vez extruído el material fue granceado y secado para su posterior inyección.

En el caso de la obtención de filmes por extrusión, se procedió a cambiar el cabezal de macarrón por un cabezal de cinta, obteniéndose film a la salida de la

extrusora, que fue estirado unidireccionalmente mediante unos rodillos atemperados a 70°C a diferentes velocidades de giro (3,5; 4,5; 5,5 y 6,5 rpm), obteniéndose filmes con distintas relaciones de estirado.

### 2.2.2. Condiciones de amasado

La temperatura de trabajo fue 200°C. Se introdujeron 40 g. de formulación en la amasadora, y se mezclaron los componentes durante 30 minutos, con una velocidad de 45 rpm. La amasadora registró el valor del torque en función del tiempo de ensayo para cada material.

### 2.2.3. Condiciones de inyección

Las probetas normalizadas tipo ISO o ASTM fueron moldeadas por inyección a partir de la granza previamente extruída.

Con el fin de eliminar la posible presencia de agua, las mezclas PP/EVOH fueron mantenidas antes de la inyección, en una estufa de vacío a 80°C durante 24 horas. Asimismo, las mezclas PP/EVOH/ionómero fueron secadas a 60°C durante 24 horas, debido al bajo punto de fusión del ionómero.

Los parámetros de inyección fueron los siguientes:

<b>Tª cilindro (°C)</b>	<b>P de inyección (bar)</b>	<b>Veloc. Inyección (cm<sup>3</sup>/s)</b>
200	1400	56

#### 2.2.4. Acondicionamiento de filmes en atmósferas con porcentaje de humedad controlada.

En el capítulo de propiedades barrera, se estudiará el efecto de la humedad en dichas propiedades, para lo cual fue necesario mantener los filmes obtenidos por extrusión el tiempo suficiente en una atmósfera con una humedad relativa del 97%. Para obtener esa humedad relativa se usaron sales de  $KNO_3$  que se colocaron en unos recipientes de 100 ml y éstos, dentro de otros recipientes herméticos con una capacidad de 1 l. A continuación las muestras de film, de distintas composiciones, se colocaron en unos soportes dentro del recipiente hermético con las sales dentro. De esta manera se mantuvieron durante cuatro semanas para que se rehumidificaran, pasado este tiempo el proceso de absorción de humedad de las muestras llegó al equilibrio y se midió su permeabilidad al oxígeno. En la tabla 2.6 figura el porcentaje de agua absorbida por cada una de las mezclas, obtenido mediante el método gravimétrico.<sup>5</sup>

PP/EVOH (w/w)	Cantidad de agua absorbida (%)
90/10	2.4± 0.2
80/20	3.5± 0.2
70/30	4.4± 0.2
60/40	5.4± 0.5

Tabla 2.6. Cantidad de agua absorbida por las mezclas PP/EVOH

#### 2.2.5. Tipos de muestra

Dependiendo de la técnica de medida y del parámetro a estudiar las muestras se prepararon de una u otra manera, en la tabla 2.7 podemos ver el tipo de muestra que se empleó, según el parámetro a medir. La norma bajo la cual se prepararon las probetas

por inyección, los filmes por extrusión y compresión, así como las dimensiones de las mismas se describen detalladamente en el capítulo de propiedades mecánicas.

<b>Ensayo</b>	<b>Tipo de muestra</b>
<b>Reología en amasadora</b>	Mezclado directo en amasadora granza PP/EVOH/ionómero
<b>Medida del índice de fluidez</b>	Granza obtenida por extrusión
<b>Densidad</b>	Probetas inyectadas
<b>Propiedades térmicas</b>	Mezclas amasadora
<b>Dureza</b>	Probetas inyectadas
<b>Propiedades mecánicas</b>	Probetas inyectadas Filmes obtenidos por extrusión Filmes obtenidos por compresión
<b>Morfología SEM</b>	Probetas inyectadas Filmes obtenidos por extrusión Filmes obtenidos por compresión
<b>Morfología AFM</b>	Filmes obtenidos por compresión
<b>Propiedades ópticas</b>	Filmes obtenidos por extrusión
<b>Permeabilidades</b>	Filmes obtenidos por extrusión Filmes obtenidos por compresión

*Tabla 2.7. Tipo de muestra utilizada según el ensayo a realizar*

### **2.3. BIBLIOGRAFÍA**

1. “Plastic Materials”, Seventh Edition, cap. 11. J. A. Brydson, Butterworth-Heinemam, Oxford (1999)
2. O. Olabisi en Handbook of Thermoplastics”, cap.1, Ed: O. Olabisi, Marcell Decker, New York (1997)
3. “Polypropylene: Structure, Blends and Composites”, vol.1. cap. 1-3, J. Karger-Kocsis, Chapman &Hall, London (1995)
4. M.A. Gómez, C. Marco, G. Ellis, Ciencia y Tecnología de Materiales Poliméricos, Vol.II, Cap.1, Ed. Instituto de Ciencia y Tecnología de Polímeros (2004)
5. A. Lasagabaster, M.J. Abad, L. Barral, A. Ares, Eur.. Polym. J., aceptado



# Capítulo 3

## *Técnicas experimentales*



### *Técnicas Experimentales*

3.1. TÉCNICAS DE PROCESADO .....	39
3.1.1. Extrusión .....	39
3.1.2. Inyección .....	44
3.1.3. Moldeo por compresión .....	47
3.2. TÉCNICAS DE CARACTERIZACIÓN Y ENSAYO .....	49
3.2.1. Reología y propiedades físicas .....	49
3.2.1.1. Amasadora .....	49
3.2.1.2. Medida del índice de fluidez .....	49
3.2.1.3. Balanza hidrostática .....	50
3.2.1.4. Calorimetría diferencial de barrido .....	52
3.2.2. Propiedades mecánicas .....	55
3.2.2.1. Máquina Universal de Ensayos .....	56
3.2.2.2. Durómetro Shore D .....	62
3.2.3. Morfología y propiedades ópticas .....	65
3.2.3.1. Microscopía electrónica de barrido .....	66
3.2.3.2. Microscopía de fuerza atómica .....	70
3.2.3.3. Propiedades ópticas. Medida de la turbiedad .....	73
3.2.4. Propiedades barrera .....	74
3.2.4.1. Medidor de permeabilidad al vapor de agua .....	74
3.2.4.2. Medidor de permeabilidad al oxígeno .....	77
3.3. BIBLIOGRAFÍA .....	79



### **3.1. TÉCNICAS DE PROCESADO**

#### **3.1.1. Extrusión**

La extrusión es un proceso continuo utilizado para obtener una mezcla homogénea de formulaciones poliméricas más o menos complejas con aditivos, cargas, colorantes, etc. Industrialmente, es un proceso frecuentemente utilizado para fabricar productos tipo perfiles, tubos, láminas, film, etc.

Durante el proceso de extrusión el termoplástico o termoplásticos son fundidos y mezclados con el resto de aditivos, mediante el calor aportado por el sistema de calefacción o atemperado de la máquina, pero también debido a la fricción entre el material, el tornillo y las paredes del cilindro (plastificación).

Posteriormente el material es arrastrado a lo largo del cilindro y debido a la presión, forzado a salir por una boquilla cuya geometría determinará la forma final del producto.

De manera general las extrusoras se clasifican en: monohusillo, cuando sólo tienen un tornillo, y bihusillo cuando contienen dos tornillos. Nos centraremos en las extrusoras bihusillo, ya que la extrusora empleada en el desarrollo de esta tesis es de ese tipo <sup>1-3</sup>. Hay diferentes tipos de extrusoras bihusillo que se diferencian por el grado de entremezclado, el sentido de la rotación (co- o contrarrotantes), por el diseño de los tornillos, por la velocidad máxima de giro del tornillo y por la relación L/D (longitud/diámetro)

Las propiedades más importantes a la hora de hacer una clasificación son el sentido de la rotación y el grado de entremezclado.

Las extrusoras de doble husillo cuyos tornillos giran en la misma dirección se denominan corrotantes y contrarrotantes cuando los tornillos giran en direcciones opuestas.

El entremezclado se refiere a la distancia máxima a la cual los filetes de uno de los tornillos se proyectan dentro de los canales del otro tornillo. Dependiendo de la distancia entre los tornillos y el tamaño de los filetes, se distinguen tres tipos de entremezclado: entremezclado completo, entremezclado parcial y no entremezclado. Este último a su vez puede dividirse en no entremezclado con distancia y no entremezclado sin distancia también denominado tangencial.

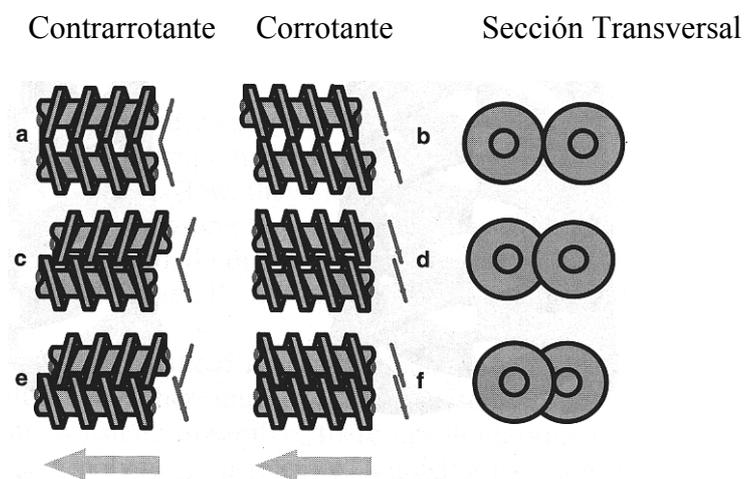


Figura 3.1. Tipos de extrusoras bihusillo

La figura 3.1. muestra un esquema de los distintos tipos de extrusoras bihusillo según su dirección de rotación y grado de entremezclado, a y b corresponden a un entremezclado tangencial, c y d a un entremezclado parcial y e y f a un entremezclado completo.

De manera general una extrusora se compone de las siguientes partes:

Tolva: La tolva se encarga de alimentar la extrusora con el material que se ha de transformar. Como habitualmente los materiales se deslizan mal, suele dotarse de un dispositivo de agitación suplementario o bien de un pequeño tornillo que permite controlar la velocidad de alimentación.

Husillo: El husillo desempeña multitud de funciones, como cargar, transportar, fundir y homogeneizar el plástico, y por ello es considerado como la pieza clave de la extrusora. En general dispone de tres zonas diferenciadas que permiten transformar la mayoría de termoplásticos en condiciones térmica y económicamente satisfactorias.

En la **zona de alimentación** se produce la carga del material todavía sólido y empieza su transporte y fundido, los elementos del tornillo son filetes separados y con una profundidad de canal mayor que en las otras zonas.

En la **zona de compresión** el material es fundido y compactado gracias a la profundidad del filete cada vez menor. En esta zona se pueden añadir al tornillo elementos de geometrías especiales para aumentar la compactación del material.

En la **zona de plastificado** se compacta y homogeniza el material y se aplica la presión suficiente para que adopte la forma de la boquilla. Dependiendo del tipo de cabezal o boquilla que se coloque a la salida de la extrusora podemos obtener grana, lámina, tubo, etc.

El cilindro debe tener la longitud suficiente (L), que proporcione la mayor superficie de transmisión de calor posible, y de 16 a 32 veces mayor que el diámetro del tornillo (D), para obtener un mezclado y una homogeneización eficiente del material. La relación entre la longitud y el diámetro del husillo, se expresa como L/D. Este cociente, por tanto, determina la capacidad de plastificado del husillo.

Independientemente del diseño que presenten, hay una serie de condiciones que deben cumplir todos los husillos y, por ende, todas las extrusoras:

- Permitir un transporte constante, sin grandes pulsaciones
- Producir una masa fundida térmica y mecánicamente homogénea
- Permitir la transformación del material por debajo de su límite de degradación térmica, química o mecánica.

La fusión del material dentro de la extrusora no tiene lugar únicamente gracias a la fricción, sino también gracias al aporte externo de calor. De esto se encarga el sistema de atemperado. El sistema se halla dividido en varias zonas, que pueden calentarse o enfriarse de forma independiente. De este modo se puede conseguir la distribución de temperaturas deseada dentro del cilindro. El control de dichas temperaturas se efectúa por medio de termopares.

En el proceso de extrusión se transforman materiales que también se pueden transformar por inyección. No obstante, existe una gran diferencia entre los dos tipos de procesos, por lo que las exigencias del material resultan ser distintas. Mientras que en la inyección son deseables una baja viscosidad y una fluidez elevada, por extrusión se pueden procesar materiales de viscosidad más elevada o con grandes porcentajes de carga.

En esta tesis se utilizó la extrusora Brabender DSE 20 (Fig. 3.2) de doble husillo corrotante para la preparación de las mezclas PP/EVOH/ionómero, en los distintos porcentajes que aparecen en el capítulo 2. Se usó el cabezal de granza para obtener las distintas mezclas y el cabezal de cinta para fabricar los filmes moldeados por extrusión. En la tabla 3.1 se pueden ver las características técnicas de dicha extrusora.

La DSE20 es una extrusora de laboratorio corrotante con seis zonas distintas de calefacción / refrigeración independientes, y con una geometría de husillos especial para preparación de mezclas de polímeros. En la Figura 3.3 se puede ver un esquema de los tornillos

<b>Largo del módulo principal</b>	40D = 800 mm
<b>Número de tornillos</b>	2
<b>Diámetro del tornillo</b>	20 mm
<b>Largo del tornillo</b>	795 mm
<b>Sentido de giro del tornillo</b>	Ambos izquierda en dirección desplazamiento
<b>Momento de giro por tornillo</b>	Máximo 40 Nm
<b>Temperatura del cilindro</b>	Máximo 400°C
<b>Presión de trabajo recomendada</b>	100/120 bar

Tabla 3.1. Especificaciones técnicas de la extrusora Brabender DSE20



Figura 3.2. La extrusora Brabender DSE20

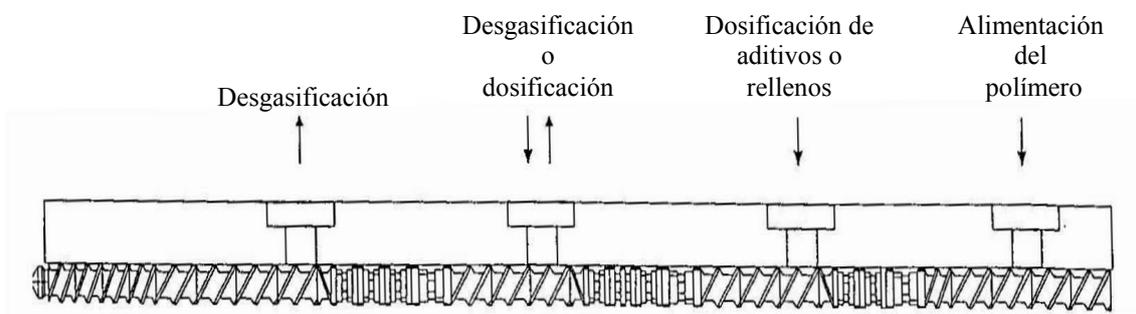


Figura 3.3. Esquema de los tornillos de la extrusora DSE 20

### **3.1.2. Inyección**

Según la norma DIN 24450, las máquinas de inyección son máquinas universales cuya tarea principal consiste en la fabricación discontinua de piezas a partir de masas de moldeo de elevado peso molecular, con la ayuda de presiones elevadas.

La inyección representa el proceso más importante de fabricación de piezas de plástico.

La estructura principal de una inyectora se compone de la unidad de plastificación (o de inyección) y la unidad de cierre, como se puede ver en la Figura 3.4.

Unidad de inyección: La unidad de plastificación o inyección, está compuesta esencialmente de un cilindro rodeado por un sistema de calefacción y en su interior un husillo que tiene dos movimientos: gira sobre si mismo y además se mueve hacia delante y atrás en la dirección de su eje. En un extremo del cilindro se encuentra la tolva de alimentación y también el panel que permite ajustar los parámetros del proceso. En el otro extremo se encuentra una boquilla que conecta con la unidad de cierre. La función de esta unidad es fundir el polímero, homogeneizarlo, transportarlo, dosificarlo e inyectarlo en el molde.

El calentamiento del material en esta fase se efectúa utilizando dos procedimientos distintos, al igual que en el caso de la extrusión: mediante conducción térmica (resistencias calefactores) y mediante calentamiento mecánico por fricción (rotación del husillo). Los parámetros fundamentales que deben ser controlados durante el proceso de plastificación son: la velocidad de giro del husillo, la temperatura, contrapresión de plastificación y dosificación.

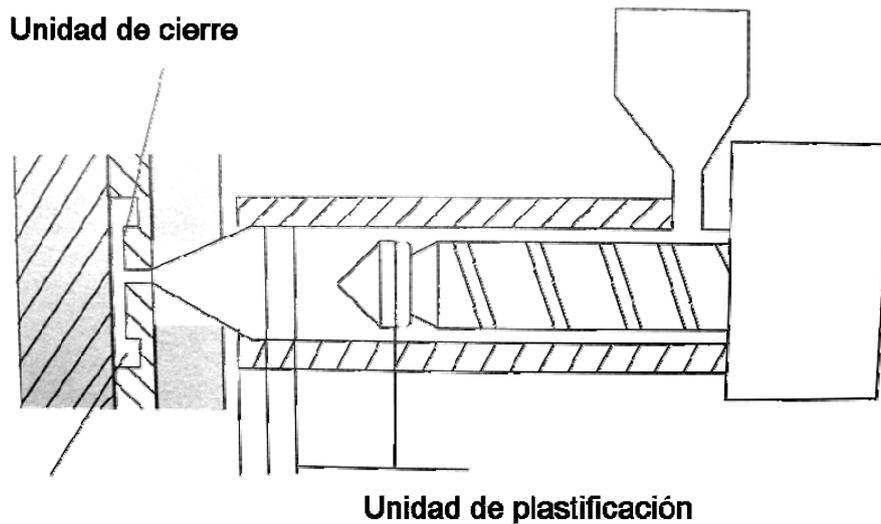


Figura 3.4. Esquema de una inyectora

El diseño del husillo tiene una importancia fundamental para un buen proceso de plastificación, los parámetros que caracterizan los husillos son dos:

- La longitud medida en diámetros o relación  $L/D$ .
- La relación de compresión, que es la relación entre la altura del filete del tornillo medido en la zona de alimentación (próximo a la tolva) y la altura medida en la zona de homogeneización.

La elección de los parámetros de inyección más idóneos, está ligada al tipo de máquina y diámetro de husillo que se usa. Una velocidad de giro del husillo excesiva, empeora de forma sensible la calidad de la plastificación, provocando que exista material sin fundir, y por tanto una mala inyección.

Cuanto más alto sea el valor  $L/D$ , más largo será el recorrido que la masa fundida debe hacer desde la tolva al molde. Ha de alcanzarse un compromiso, ya que un valor elevado de  $L/D$  produce una mejor plastificación del material, pero también puede acarrear problemas de degradación por el excesivo tiempo que debe permanecer el material en la cámara <sup>4</sup>.

Unidad de cierre: El elemento más importante de la unidad de cierre es el molde, dividido en dos partes, como mínimo, que se fijan a las placas de sujeción. Normalmente una parte del molde permanece fija, unida a una placa estática, mientras que la otra se desplaza, unida a una placa móvil. Ésta se mueve sobre unas guías mediante un sistema de accionamiento hidráulico.



*Figura 3.5. Inyectora Battenfeld Plus 350*

Además del molde y su sistema de accionamiento, normalmente también se necesita un sistema de atemperado que permite mantener constante la temperatura del molde. La función esencial de la unidad de cierre es obtener una pieza con una determinada forma, en las mejores condiciones. Durante la inyección del material dentro del molde deben controlarse los parámetros de velocidad de inyección, presión de inyección y tiempo de enfriamiento, los cuales afectarán a las propiedades finales de las piezas.

La inyectora se ha usado, en esta tesis, para la transformación de la granza de las mezclas PP/EVOH/ionómero, obtenida por extrusión, en probetas de dimensiones según norma ISO 527-1-A o ASTM D638 a fin de ensayarlas posteriormente. En la figura 3.5

se puede ver la inyectora Battenfeld Plus 350 utilizada y en la tabla 3.2 alguna de sus características técnicas.

<b>Diámetro de husillo</b>	25mm
<b>Presión de inyección máxima</b>	1575bar
<b>Volumen de inyección máximo</b>	49cm <sup>3</sup>
<b>Relación L/D de husillo</b>	14
<b>Fuerza de cierre del molde</b>	350kN

*Tabla 3.2. Características técnicas de la inyectora Battenfeld Plus 350*

### **3.1.3. Moldeo por compresión**

El moldeo por compresión es una técnica de transformación de plásticos que consiste en introducir el material en un molde caliente abierto, cerrándolo posteriormente mediante una prensa hidráulica. El polímero, normalmente en forma de granza, se deposita entre los dos platos calientes de la prensa y se somete a un ciclo de presión y temperatura para conseguir moldearlo con la forma deseada. En nuestro caso se utilizó una prensa de laboratorio de IQAP-LAP PL-15 (Figura 3.6), que permite trabajar con una presión máxima de 200 bares. Los platos tienen unas dimensiones de 40x40cm. Además la prensa está provista de dos platos refrigerados por agua para el enfriamiento rápido de las piezas.

La prensa fue utilizada para moldear filmes de distintas formulaciones por compresión a partir de la granza previamente extruída.

El material se colocó entre las dos placas metálicas usadas como molde, previamente recubiertas con una lámina de Teflón antiadherente, de manera tal que la granza estuviera uniformemente distribuída sobre la placa inferior del molde.

Antes de introducir el material dentro de la prensa, esta se precalentó a 210 °C. Una vez colocada la granza en la máquina, se cerró el molde aplicando la mínima

presión durante unos 5 minutos con el fin de fundir uniformemente todo el material. A continuación la presión se elevó a 200 bar durante 3 minutos.



*Figura 3.6. Prensa IQAP-LAP de laboratorio PL-15*

Después con ayuda de unos guantes aislantes, se sacó el molde de la zona de fundido y se colocó en la parte inferior de la máquina donde se encuentran los platos de refrigeración, para su enfriamiento. En este proceso se aplicó 200 bar de presión durante dos minutos y medio aproximadamente. Por último, se retiró el film obtenido.

## 3.2. TÉCNICAS DE CARACTERIZACIÓN Y ENSAYO

### 3.2.1. Reología y propiedades físicas

#### 3.2.1.1. Amasadora

El estudio del comportamiento viscoelástico en fundido de las distintas mezclas PP/EVOH se realizó utilizando una amasadora, que permitió evaluar la procesabilidad de las mezclas y obtener los parámetros iniciales (temperatura y velocidad del tornillo) para extruir posteriormente los materiales. El estudio de variación del torque de la amasadora en función del tiempo puede desvelar la existencia o no de reacciones durante el mezclado.

La amasadora utilizada fue una Brabender W50EHT con una capacidad máxima de 55 cm<sup>3</sup> y que permite trabajar hasta una temperatura máxima de 500°C con un par de giro máximo de 200 Nm.

#### 3.2.1.2. Medida del índice de fluidez

Los medidores de índice de fluidez en resinas termoplásticas, son básicamente viscosímetros capilares con sistemas de extrusión. El índice de fluidez se mide como la cantidad de materia prima que es extruída a través de un orificio calibrado a una temperatura y bajo una carga especificada en la norma internacional utilizada.

El índice de fluidez en masa, expresado en gramos por 10 min., se calcula por la siguiente expresión:

$$MFR(\theta, m_{no\,minimal}) = \frac{At_{ref} \cdot l \cdot \rho}{t} = \frac{427 \cdot l \cdot \rho}{t} \quad (3.1)$$

donde:

$\theta$  es la temperatura de ensayo, en °C

$m_{\text{nominal}}$  es la masa nominal, en g.

$A$  es la sección transversal media del pistón y del cilindro en  $\text{cm}^2$  ( $0,711 \text{ cm}^2$ )

$t_{\text{ref}}$  es el tiempo de referencia (600 s)

$t$  es el tiempo de medida predeterminado, en s

$l$  es la distancia predeterminada recorrida por el pistón en cm

$\rho$  es la densidad del producto fundido a la temperatura del ensayo, en  $\text{g/cm}^3$ .

El resultado se expresa con dos cifras significativas.

Una muestra de granza del material es fundida en el interior del viscosímetro a una temperatura determinada, y después de un tiempo de residencia en el mismo se hace pasar por la boquilla aplicando una presión determinada. Las temperaturas de ensayo y la presión que debe ejercerse sobre el material dependen de cada tipo de plástico y están indicadas en las normas.

Para medir el índice de fluidez se empleó el equipo Melt Flow Tester (CEAST), según norma ISO1133. La temperatura del test fue 230°C y se usó una masa de 2160 g para aplicar la presión necesaria sobre el material.

### **3.2.1.3. Balanza hidrostática**

Este tipo de balanza está diseñada para medir la densidad de los materiales según norma ISO.

Mediante la balanza hidrostática se puede medir el peso del sólido en aire ( $W(\text{aire})$ ) así como en el líquido ( $W(\text{fluido})$ ) en el que se encuentra inmerso, de este modo podemos calcular la densidad de un sólido como:

$$\rho = \frac{W(\text{aire}) \cdot \rho(\text{fluido})}{W(\text{aire}) - W(\text{fluido})} \quad (3.2)$$

Sin embargo, hay que tener en cuenta las posibles fuentes de error de la medida:

- Un factor importante a tener en cuenta es que la densidad del líquido utilizado varía con la temperatura, el cambio en la densidad por grado de temperatura está en torno al 0,02 % para el caso del agua destilada. Por lo tanto siempre es necesaria la medida de la temperatura del líquido mediante un termómetro. Se utilizan datos tabulados para la corrección de este factor.
- Empuje del aire: El volumen de 1 cm de aire tiene un peso aproximado de 1,2 mg, dependiendo de la temperatura, humedad y presión del aire.
- La profundidad de inmersión.

Así pues, utilizando los factores de corrección necesarios, la densidad se calcula a partir de las siguientes expresiones:

1. Si la densidad del sólido es mayor que la unidad

$$\rho = \frac{W(\text{aire}) \cdot (\rho(\text{fluido}) - 0,0012)}{0,99983G} \quad (3.3)$$

siendo G el empuje del sólido inmerso, o lo que es lo mismo, la diferencia entre el peso de la muestra en el aire y el peso de la muestra dentro del fluido.

2. Si la densidad del sólido es menor que la unidad.

$$\rho = \frac{W(\text{aire}) \cdot \rho(\text{fluido})}{0,99983G} + 0,0012 \quad (3.4)$$

Para medir la densidad de los materiales se corta un trozo de una probeta de unos gramos, cuidando que no existan burbujas ni rebabas que puedan afectar a la medida. A continuación, se pesa en el aire, y se pesa dentro del agua (utilizando el mecanismo que tiene la balanza para mantener la muestra sumergida). Aplicando la fórmula correspondiente, obtenemos el valor de la densidad de cada una de las mezclas. Se

realizaron al menos seis medidas para cada una, para obtener el valor medio y la desviación estándar correspondiente.

#### **3.2.1.4. Calorimetría diferencial de barrido**

El término Análisis Térmico se utiliza frecuentemente para denominar todas las técnicas experimentales que estudian el comportamiento de un material en función de la temperatura y el tiempo. Esta definición es tan amplia, que incluye todos los métodos experimentales relacionados con la temperatura.

La Conferencia Internacional para el Análisis Térmico y Calorimetría (ICTAC) lo define como el "conjunto de técnicas mediante las cuales, una propiedad física o química de un material es medida en función de la temperatura".

Estas técnicas son ampliamente utilizadas para la caracterización de los polímeros debido a que sus condiciones de procesado, así como su historia y tratamiento térmico, influyen de forma decisiva en las propiedades últimas de la materia, resultando imprescindible en la fabricación de cualquier pieza el control de las características térmicas del material.

La influencia de la temperatura y el tiempo en las propiedades de los materiales poliméricos, mucho mayor que en otro tipo de materiales, se debe a su naturaleza viscoelástica. En los sistemas viscosos toda la energía proporcionada al sistema se transforma en calor, mientras que en los elásticos ésta se almacena como energía potencial. Esta dualidad en la naturaleza química de los polímeros les confiere un comportamiento muy complejo y al mismo tiempo muy interesante.

Dado que prácticamente todas las propiedades varían con la temperatura, las técnicas de Análisis Térmico son muy amplias, basándose todas ellas en la medida de la

propiedad correspondiente, bien en función de la temperatura mientras se somete la muestra a un programa a velocidad de calentamiento controlada, o en función del tiempo, manteniendo la temperatura constante.

Sin embargo, conviene señalar que los resultados obtenidos deben analizarse muy cuidadosamente, debido a la complejidad del comportamiento térmico de los polímeros así como a la naturaleza misma de los ensayos.

Son muchas las propiedades que permiten ser evaluadas utilizando estas técnicas, entre otras: temperaturas de transición vítrea ( $T_g$ ), temperaturas de fusión ( $T_m$ ), transiciones entre fases, velocidades de reacción, estabilidad térmica, módulos dinámomecánicos, etc.

Las técnicas de análisis térmico más utilizadas para la caracterización de los polímeros son: la calorimetría diferencial de barrido (DSC), la termogravimetría (TG) así como el análisis dinámomecánico (DMA). El análisis térmico por DSC ha sido la técnica utilizada en esta tesis.

El objetivo de la calorimetría es la medida del calor. Tanto reacciones químicas como muchas transiciones físicas consumen o generan calor y la calorimetría es el método general más utilizado para el estudio de estos procesos. Actualmente la calorimetría diferencial de barrido (DSC) es la más utilizada.

Según la ICTAC se define como una técnica en la cual la velocidad del flujo de calor (o potencia) de la muestra es monitorizada frente a la temperatura o el tiempo, según un programa al que se somete la misma en una atmósfera específica y controlada.

La calorimetría diferencial de barrido (DSC) es una importante fuente de información acerca de las propiedades térmicas de los materiales poliméricos. Es una técnica que precisa pequeñas cantidades de muestra y que, dada la rapidez de las medidas, permite el estudio de sistemas térmicamente muy sensibles. Es muy utilizada

en los estudios sobre miscibilidad entre polímeros y en la determinación de niveles de cristalinidad en sistemas con componentes semicristalinos.

Los calorímetros diferenciales de barrido (DSC) se basan en un método diferencial de medida, es decir, una medida es comparada con otra de la misma clase, de valor conocido, sólo ligeramente distinta, de tal forma que la diferencia entre ambas es registrada por el instrumento. Una característica común a todos los DSC es que contienen dos sistemas de medida gemelos, uno servirá como referencia y el otro albergará la muestra a analizar. Esta característica es un avance decisivo, ya que perturbaciones como variaciones en la temperatura o en la atmósfera, afectan a los dos sistemas por igual y son compensadas al medir la diferencia entre las dos señales individuales. Además, la señal diferencia puede ser amplificada hasta ser tan fuerte como la básica. Otra característica de los DSC es el modo dinámico de operación, la muestra puede ser calentada o enfriada a la velocidad seleccionada y además puede trabajar en modo isotérmico.<sup>5</sup>

En este caso los termogramas de cada muestra se obtuvieron en un calorímetro diferencial de barrido PERKIN-ELMER DSC-7. En la tabla 3.3 se pueden ver sus principales características técnicas.

Antes de realizar los ensayos, la temperatura y la señal de la potencia registrada por el DSC fueron calibradas con una muestra de Indio certificada.

Las temperaturas de transición vítrea se determinaron en el punto medio del salto registrado por el DSC en la señal de la potencia en función de la temperatura, durante la transición. Las temperaturas de fusión y cristalización se midieron en el máximo y mínimo respectivamente de los picos correspondientes y los calores de fusión y cristalización a partir del área integrada bajo el pico.

<b>Máxima sensibilidad</b>	8 $\mu$ W/cm
<b>Rango dinámico</b>	8 $\mu$ W/cm a 28 mW/cm
<b>Ruido</b>	2 $\mu$ W
<b>Exactitud calorimétrica</b>	mejor que el $\pm 1\%$
<b>Precisión calorimétrica</b>	mejor que el $\pm 1\%$
<b>Presentación de la temperatura</b>	pasos de 0,1 $^{\circ}$ C
<b>Velocidad de calentamiento</b>	0.1 a 500 $^{\circ}$ C/min en saltos de 0,1 $^{\circ}$ C
<b>Volumen disponible para la muestra</b>	75 mm <sup>3</sup>

Tabla 3.3. Características técnicas del DSC-7

### 3.2.2. Propiedades mecánicas

Debido a que los materiales poliméricos tienen propiedades viscoelásticas muy diferentes según su naturaleza química, el comportamiento de los mismos cuando se someten a fuerzas externas es muy variable, dependiendo tanto de factores estructurales (estructura química, peso molecular, grado de cristalinidad, grado de entrecruzamiento, etc.), así como de factores ambientales (temperatura, humedad) y otras características del ensayo.

Sin embargo, el hecho de que muchos de estos materiales se utilicen en distintas aplicaciones industriales por la buena relación existente entre sus propiedades mecánicas y sus costes, en comparación con otros materiales tradicionales, hace que el estudio del comportamiento mecánico sea esencial para la mayoría de los polímeros y en particular para los polímeros de altas prestaciones.

Existen muchos tipos de ensayos mecánicos y técnicas instrumentales para el estudio de las propiedades mecánicas de los materiales poliméricos, algunos de los cuales han sido adaptados a partir de los que ya existían para otros tipos de materiales como los metales. La mayoría de estos ensayos se encuentran normalizados y aparecen publicados en normas internacionales como las ISO o las ASTM <sup>6</sup>.

En este trabajo el análisis de las propiedades mecánicas se ha realizado mediante ensayos de tracción y medida de la dureza de los materiales.

### 3.2.2.1. Máquina universal de ensayos

A pesar de que el comportamiento viscoelástico de los polímeros, provoca que la interpretación de los ensayos de tensión-deformación sea muchas veces más compleja que en otros análisis, tradicionalmente este tipo de ensayos han sido los más utilizados para la determinación de las propiedades mecánicas de estos materiales. En esencia consisten en someter a una probeta de forma y dimensiones determinadas, a un esfuerzo de tracción en la dirección de su eje. Sus características se describen en las normas ASTM D638M (Métrica) y su equivalente ISO 527<sup>7</sup>.

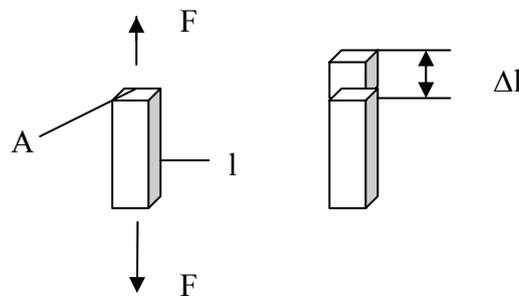


Figura 3.7. Tensión y deformación uniaxiales

Generalmente se utiliza una máquina universal de ensayos para estudiar el comportamiento mecánico en tracción del material sometido a una velocidad de deformación constante. La carga de tracción es aplicada uniaxialmente a lo largo del eje

de la probeta (Fig.3.7). La máquina universal de ensayos está diseñada para medir continua y simultáneamente la carga instantánea aplicada y el alargamiento resultante.

La tensión ( $\sigma$ ) y deformación ( $\varepsilon$ ) se definen como:

$$\sigma = \frac{F}{A}; \quad \varepsilon = \frac{\Delta l}{l} \quad (3.5)$$

siendo A el área inicial de la sección transversal de la probeta, l la longitud inicial de la probeta y  $\Delta l$  la variación de la longitud en la dirección de la fuerza aplicada F.

En un ensayo típico de tracción los datos de tensión y deformación, obtenidos mientras se realiza el ensayo a una temperatura y velocidad constante, suelen representarse en un diagrama cartesiano, obteniéndose curvas tensión-deformación ( $\sigma$ - $\varepsilon$ ), cuya forma varía con la naturaleza del polímero y con las condiciones del ensayo.

La evaluación de los parámetros mecánicos se realiza a partir de estas curvas proporcionadas por el registro gráfico. En la figura 3.8 se pueden ver las curvas  $\sigma$ - $\varepsilon$  típicas obtenidas en ensayos de tracción para distintos polímeros. Las tensiones son de tracción, uniaxiales, y las deformaciones se dan en porcentajes de elongación.

La primera parte de la curva corresponde a la deformación elástica del material donde  $\sigma$  y  $\varepsilon$  son proporcionales según la ley de Hooke ( $\sigma = E \cdot \varepsilon$ ), hasta alcanzar un punto determinado llamado límite de proporcionalidad. La pendiente en ese tramo corresponde al módulo de Young o módulo elástico,

A partir de este punto, se entra en una zona de transición entre el comportamiento elástico y el comportamiento plástico del material, hasta que se rebasa el límite elástico, punto que corresponde al máximo valor de la tensión que puede soportar un material sin sufrir una deformación permanente. Este valor se denomina también punto de fluencia.

El límite elástico o la tensión en el punto de fluencia es un valor importante para el uso del material, pues las piezas tienen que diseñarse para trabajar por debajo de dicho valor, y que de este modo no adquieran deformaciones permanentes.

Cuando se supera el límite elástico, el material sufre deformación plástica, que es permanente, es decir, si se suprime la carga, el material no recupera sus dimensiones originales. En la zona plástica, la muestra sufre grandes deformaciones incluso sin grandes aumentos de la carga, y de hecho puede ocurrir que la deformación aumente aún cuando la carga o tensión disminuye, es lo que se denomina estricción o cedencia y que consiste en la formación de un cuello o reducción local de la sección transversal de la muestra. En algunos casos la curva vuelve a ser ascendente hasta llegar a la fractura final. Este aumento de tensión tras el estiramiento es conocido como endurecimiento por deformación <sup>9</sup>.

La deformación plástica continúa hasta la fractura o rotura del material <sup>8</sup>. El punto de fractura viene definido por la tensión  $\sigma_B$  y la deformación  $\epsilon_B$ .

Si la deformación plástica entre el límite elástico y el punto de fractura es grande, el material es dúctil (curvas b, d). Si la fractura se produce en torno al límite elástico o antes, el material es quebradizo o frágil (curva a).

Algunos autores emplean el término "strong", para calificar a un material cuya deformación plástica no es grande antes de la rotura, de modo que presenta un comportamiento intermedio entre frágil y dúctil (curva c).

Se define el concepto de tenacidad como el área encerrada bajo la curva  $\sigma$ - $\epsilon$ . Representa la energía mecánica por unidad de volumen necesaria para producir la rotura y por tanto es una medida de la resistencia del material a la rotura. Puede observarse una cierta relación entre ductilidad y tenacidad: cuanto más dúctil es un material, mayor será el área encerrada y mayor la tenacidad o energía absorbida para la rotura; si bien es

cierto que un material frágil puede ser un material tenaz, si la tensión máxima alcanza un valor alto.

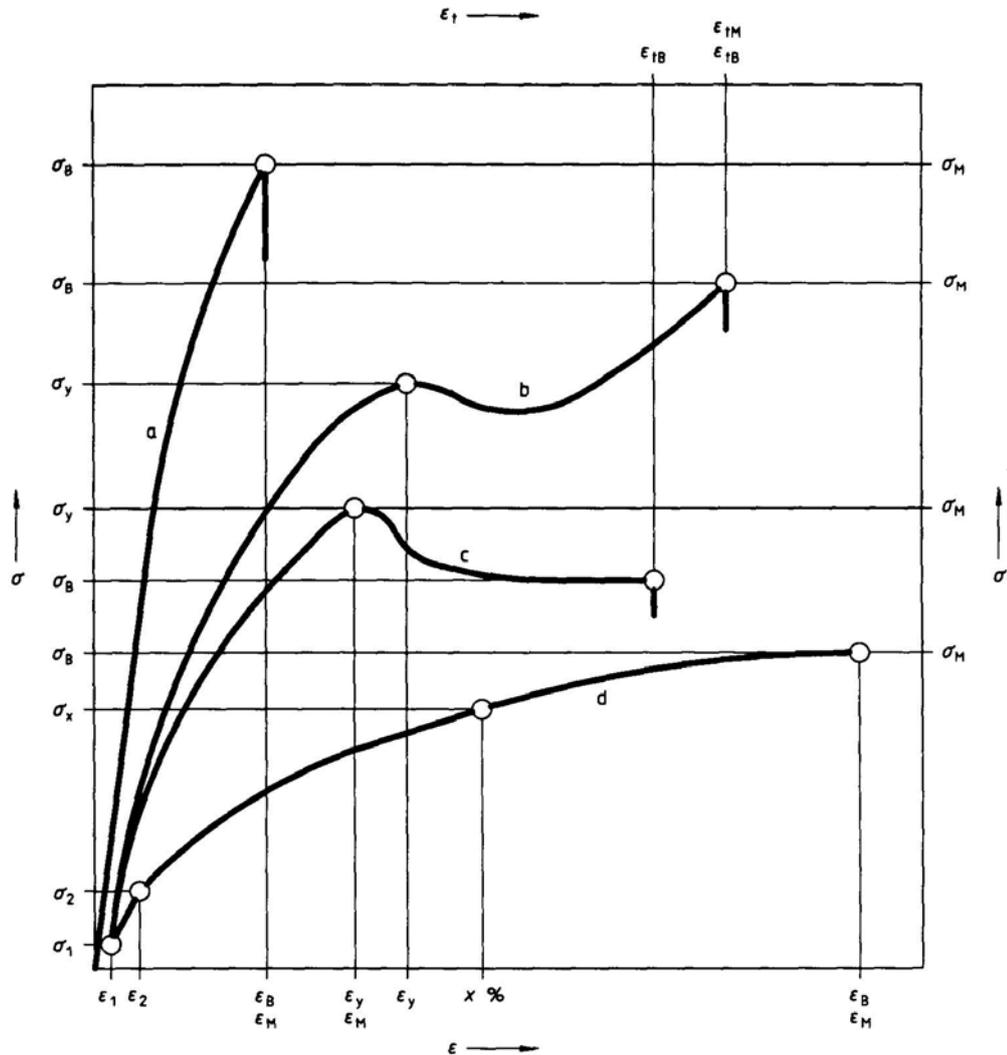


Figura 3.8. Curva típica de tensión-deformación en polímeros

En nuestro estudio vamos a aportar los resultados de las propiedades mecánicas obtenidos en los ensayos de tracción, representando o tabulando las propiedades que definimos a continuación:

**Módulo de Young,  $E$ :** Relación entre la diferencia de tensiones y la diferencia de los valores de deformación en la zona donde se cumple la ley de Hooke, o pendiente de la curva  $\sigma$ - $\epsilon$  en esa misma zona. Se expresa en megapascales (MPa).

**Tensión en el punto de fluencia,  $\sigma_y$ :** Primer punto para el cual tiene lugar un aumento de la deformación sin aumentar la tensión. A efectos prácticos se mide como el primer punto, en la curva  $\sigma$ - $\epsilon$ , cuya línea tangente es horizontal. Se expresa en megapascales (MPa).

**Deformación en el punto de fluencia,  $\epsilon_y$ :** Deformación por tracción que corresponde a la tensión de fluencia (curvas b y c). Se expresa como una relación sin dimensiones, o como porcentaje (%).

**Tensión en el punto de rotura,  $\sigma_B$ :** Tensión en tracción soportada en el momento de la rotura de la probeta. Se expresa en megapascales (MPa).

**Deformación en el punto de rotura,  $\epsilon_B$ :** Deformación por tracción que corresponde al valor de tensión de tracción en el punto de rotura. Se expresa como una relación sin dimensiones o como porcentaje (%).

Aunque las máquinas universales de ensayos tienen características similares los parámetros mecánicos medidos en este estudio fueron obtenidos en dos máquinas distintas, debido a las especificaciones de cada uno de los ensayos (uno sobre probetas inyectadas y con dimensiones ISO o ASTM y otros sobre filmes).

Los ensayos mecánicos de probetas inyectadas fueron realizados en una máquina universal de ensayos Instron 5566 bajo norma ISO 527 y ASTM D638, a una velocidad de deformación de 10 mm/min, a 23°C y 50% de humedad relativa.

La serie 5500 de sistemas INSTRON para ensayos de materiales, permite realizar una amplia gama de ensayos, entre otros, de tracción, compresión, flexión, cizalladura y desgarramiento. La máquina universal de ensayos Instron 5566, es uno de

los modelos de esta serie. Está conectada a un ordenador provisto del software Merlin para Windows, desarrollado por Instron que permite la configuración, el control, el análisis de resultados y la preparación del informe de los ensayos realizados, dicha máquina puede verse en la figura 3.9, así como sus especificaciones técnicas en la tabla 3.4.

Los ensayos mecánicos de tracción en filmes fueron realizados en una máquina universal de ensayos Zwick 1425, (figura 3.10) a 23°C y a 50% de humedad relativa. La máquina universal de ensayos está dotada de una célula de carga de 1 kN y se siguieron las especificaciones indicadas en la norma DIN 53457. La distancia inicial entre mordazas fue de 100 mm y la velocidad de alargamiento de 100 mm/min. Se ensayó en cada serie un mínimo de ocho probetas cuyos espesores fueron medidos con una precisión de 1 micra.



*Figura 3.9. Máquina de ensayos Instron 5566*

<b>Capacidad de carga</b>	10 kN
<b>Rango de velocidades</b>	De 0,005 a 500 mm/min
<b>Recorrido total de la cruceta</b>	1135 mm
<b>Resolución del control de posición</b>	0,057 $\mu\text{m}$
<b>Precisión de la medida de carga</b>	$\pm 0,01\%$ del fondo de escala o $\pm 0,5\%$ de la lectura (el mayor de los dos)
<b>Precisión de la medida de deformación</b>	$\pm 0,05\%$ de la escala total o $\pm 0,5\%$ de la lectura (el mayor de los dos)
<b>Tipo de mordazas empleadas</b>	De acción de cuña de 25 mm de ancho, Capacidad máxima 30 kN De acero inoxidable Uso entre $-70^{\circ}\text{C}$ y $315^{\circ}\text{C}$

Tabla 3.4. Especificaciones técnicas de la máquina Instron 5566



Figura 3.10. Máquina de ensayos Zwick 1425

### 3.2.2.2. Durómetro Shore D

La dureza superficial de un material se define como la resistencia que ofrece a ser rayado o penetrado por otro. También se puede determinar en función de la altura del rebote de un cuerpo al caer sobre la superficie del material a ensayar <sup>10</sup>.

Los ensayos de dureza normalizados para polímeros son ensayos de penetración. Las deformaciones (profundidades de penetración) se determinan después de la aplicación de un peso durante un tiempo preestablecido.

Los métodos existentes para determinar esta propiedad se diferencian básicamente por la forma del penetrador, y las condiciones de aplicación de la carga. La elección del método a aplicar depende de distintos factores relacionados con la geometría y la naturaleza del material.

La viscoelasticidad de los polímeros, introduce dificultades en la interpretación de los datos de dureza, pues además de la temperatura, los resultados dependen del tiempo de aplicación de la carga y de la rapidez a la hora de medir la huella dejada por el penetrador. Los ensayos más utilizados para determinar la dureza en materiales poliméricos, son el ensayo Rockwell para plásticos relativamente duros y Shore A o D para plásticos de menor dureza.

Cuando con el durómetro del tipo Shore A se obtengan valores por encima de 90, se recomienda realizar las mediciones con el durómetro del tipo Shore D y cuando con el durómetro del tipo Shore D, se obtengan valores inferiores a 20, se recomienda cambiar a la escala Shore A.

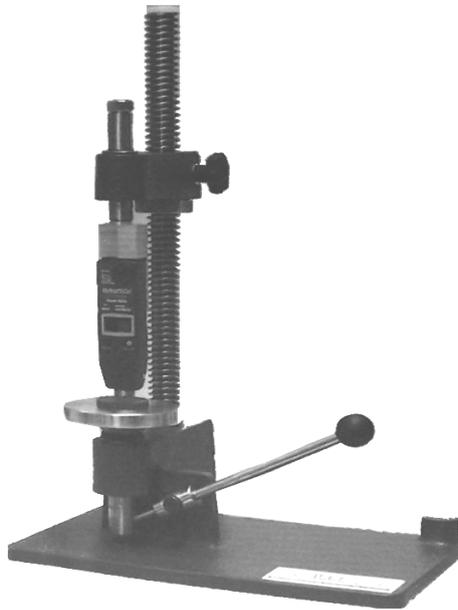
El método de ensayo empleado para medir la dureza, Shore D, es el aplicado a termoplásticos según norma ISO 868.

Los ensayos se realizaron con un durómetro Shore D, modelo Durotech M202 (Figura 3.11), sobre probetas de caras paralelas y a temperatura ambiente. La medida de la dureza se leyó a los diez segundos de ser aplicada la fuerza y se expresa en unidades grados Shore D.

La estructura principal del durómetro está compuesta de un pie de apoyo, el penetrador, el dispositivo indicador y un muelle calibrado. También es de destacar la

masa que lleva alojada en parte superior (4 kg) que aplica la presión suficiente sobre la probeta para que el penetrador actúe de forma correcta.

El procedimiento de ensayo es sencillo: se coloca la probeta sobre una superficie rígida, horizontal y plana, se mantiene el durómetro en la posición vertical, se aproxima la probeta al penetrador tan rápidamente como sea posible, sin golpearla, aplicando la presión suficiente para conseguir un contacto firme entre el penetrador y la probeta.



*Figura 3.11. Durómetro Durotech M202*

El valor de la dureza se lee en la escala del dispositivo después de  $15s \pm 1s$  de aplicar la carga. Si se exige una lectura instantánea, se lee el valor en la escala después de 1 s de contacto firme entre el penetrador y la probeta.

La medida de la dureza de los materiales estudiados en esta tesis, se realizó sobre probetas inyectadas de dimensiones 10 x 80 x 4 mm. Se realizaron cinco mediciones en posiciones diferentes de la probeta, a una distancia mínima entre sí de 6 mm y se determinó el valor medio y la desviación estándar correspondiente.

### **3.2.3. Morfología y propiedades ópticas**

Para completar el estudio de los materiales se analizó su morfología, utilizando técnicas de microanálisis, en concreto microscopía electrónica de barrido (SEM) y microscopía de fuerza atómica (AFM).

El estudio de la morfología de un sistema polimérico tiene gran importancia ya que los eventos morfológicos o estructurales son el resultado de las complejas interacciones entre las propiedades físicas de los componentes (tales como la tensión interfacial, la viscosidad de los polímeros, etc.) y la historia térmica o los parámetros del procesado (tales como temperatura de procesado, tiempo de residencia en el molde, velocidad de inyección y velocidad de cizalla). También se puede estudiar el nivel de compatibilización de las mezclas mediante el análisis de su morfología<sup>11-13</sup>, ya que muchas de ellas son total o parcialmente inmiscibles dando lugar a estructuras multifase.<sup>14-15</sup>

Cuando dos polímeros inmiscibles o incompatibles se mezclan durante la extrusión, una fase es mecánicamente dispersada dentro de otra. En otras palabras, un componente forma la fase discreta, dispersa en el otro componente, el cual forma la fase continua, dando lugar a un sistema bifásico.<sup>16-17</sup>

La fase discreta depende de la composición, la viscosidad y la elasticidad de los componentes individuales, tensión de cizalla y también de la tensión interfacial entre los dos polímeros,<sup>18</sup> pero una característica común a muchas mezclas de polímeros es que se separan espontáneamente en fases de diferentes composiciones. La morfología de separación de fases y la adhesión entre las fases afecta marcadamente las propiedades físicas de los materiales obtenidos.<sup>19-20</sup>

La adición de compatibilizantes influye en la morfología del sistema ya que pueden funcionar como dispersantes, reduciendo el tamaño característico de la

morfología heterogénea, y/o como agentes de acoplamiento, proporcionando un aumento significativo de la adhesión entre la fase continua y la fase dispersa de la mezcla.<sup>21</sup>

Se han estudiado muchos casos en los que los compatibilizantes disminuyen la tensión interfacial entre los componentes y suprimen el fenómeno de coalescencia de la fase dispersa. Esto ocurre durante el procesado cuando grandes cantidades del polímero que forma la fase dispersa, se unen para formar partículas de gran tamaño.

### **3.2.3.1. Microscopía electrónica de barrido (SEM)**

El avance tecnológico experimentado en los últimos años ha estado fuertemente influenciado por la obtención de nuevos materiales y por el desarrollo de los materiales ya existentes. Debido a que las propiedades macroscópicas de los materiales dependen de las microscópicas (tamaño y morfología de fases, inclusiones, porosidad, distribución de fases,...) es importante entender la microestructura durante la fase de producción o desarrollo de los nuevos materiales. En este sentido, la microscopía electrónica de barrido (SEM), junto con otras técnicas microscópicas son especialmente interesantes tanto para los procesos de control de calidad durante la fabricación, como en la recepción de los materiales. Así mismo constituye una herramienta especialmente útil en la correlación entre la estructura y microestructura, procesado y propiedades de los diferentes tipos de materiales.

El microscopio electrónico de barrido (SEM) es uno de los mejores métodos adaptados al estudio de la morfología de las superficies. A diferencia de un microscopio óptico, que utiliza fotones del espectro visible, la imagen entregada por el SEM se genera por la interacción de un haz de electrones que "barre" un área determinada sobre

la superficie de la muestra. Los microscopios de SEM típicamente utilizan voltajes aceleradores de entre 5 y 30 keV. El bombardeo de electrones sobre la muestra produce varias formas simultáneas de radiación, entre ellas, la emisión de electrones secundarios. La detección de esa señal en un gran número de puntos sobre el área barrida, previa transformación electrónica, genera la imagen que se visualiza en una pantalla de TV o es fotografiada mediante una cámara adosada al equipo. La excelente resolución (4nm) y la gran profundidad de foco (del orden de 2 micras) permite la aplicación del SEM a disciplinas del ámbito geológico-metalúrgico, biotecnológico y de la ciencia de los materiales.

Resulta muy adecuada para la observación de superficies rugosas, por su gran profundidad de campo, hasta 100 veces superior a la microscopía óptica. Además consigue aumentos en un amplio rango, de 10 a 100000 aumentos, lo que permite observar zonas muy pequeñas con aumentos progresivos. Las principales características de esta técnica aparecen reflejadas en la tabla 3.5.

<b>Tamaño del objeto</b>	0,004 a 4000 $\mu\text{m}$
<b>Profundidad de campo</b>	Grande
<b>Objetos</b>	Estructuras superficiales
<b>Ambiente</b>	Alto vacío
<b>Daño por radiación</b>	Alguno
<b>Preparación de las muestras</b>	Sencilla
<b>Detección de ordenación de cadenas</b>	No

*Tabla 3.5. Características de la técnica SEM*

La microscopía electrónica de barrido posibilita la observación y estudio de superficies muy reducidas de cualquier tipo de material orgánico o inorgánico, convenientemente preparado para que sea conductor de la electricidad. Esta preparación tiene por objeto prevenir la acumulación de cargas sobre la superficie a estudiar, lo que distorsionaría la imagen obtenida. Para ello se aplica sobre la superficie a observar una fina capa (15-20 nm) de algún material conductor.

El comienzo de la aplicación de la microscopía electrónica de barrido para el estudio de la superficie de los polímeros data de los años 50,<sup>22</sup> y desde entonces, se ha utilizado para distintas aplicaciones entre ellas, el estudio de morfología de las mezclas de polímeros.<sup>23</sup>

La utilización de la microscopía electrónica de barrido para la observación de la microestructura de las diferentes composiciones en las mezclas de polímeros es frecuente. En nuestro caso, el microscopio SEM fue utilizado para estudiar la morfología de las fases en las mezclas PP/EVOH y su evaluación en función del porcentaje de copolímero y cantidad de agente compatibilizante, así como la influencia del tipo de procesado y sus variables en dichas morfologías.

Las probetas, rotas criogénicamente por inmersión en nitrógeno líquido para evitar deformaciones en la morfología de las fases, fueron metalizadas previamente con una fina capa de oro. Este procedimiento se realizó con el equipo BALZERS SCD 004, que permite controlar el espesor del recubrimiento.

El equipo utilizado para obtener las micrografías de las mezclas fue un JEOL JSM-6400 (Figura 3.12), es un microscopio de altas prestaciones que puede generar imágenes de electrones secundarios y de electrones retrodispersados acelerados, con tensiones desde 0,2 a 40 kV. Permite observaciones hasta 3,5 nm de resolución y lleva acoplado un sistema computerizado de análisis de la energía de los rayos X dispersados eXL-10 de Link Analytical.

Este equipo consta, en esencia, de tres partes principales:

- La consola principal donde se introduce la muestra, que lleva montada la columna óptica, el espectrómetro de rayos X y el sistema de vacío

- Un sistema de control y presentación de imágenes, que contiene un sistema fotográfico instantáneo.
- Un sistema contador de rayos X.

Las principales especificaciones del equipo se enumeran a continuación:

- Resolución (modo imagen de electrones secundarios a 35 kV):  
3,5 nm a 8mm y 10nm a 39mm
- Voltaje de aceleración: de 0,2 a 40 kV
- Ampliación: 10x a 300.000x
- Modos de proyección de la imagen: SEI, BEI, ECP
- Sistema de lente: electromagnético
- Funciones automáticas: auto foco (AFD), contraste y control de brillo automático(ACB)
- Inclinación: de -5 a 90 grados
- Rotación: 360 grados



*Figura 3.12. Microscopio electrónico de barrido JEOL JSM-6400*

### 3.2.3.2. Microscopía de fuerza atómica (AFM)

La microscopía de fuerza atómica se diferencia de las microscopías convencionales, en que mientras las otras técnicas usan lentes u ondas electromagnéticas, en la AFM una sonda barre la muestra e interacciona con la superficie de la misma. Con esta técnica se pueden obtener imágenes tridimensionales de la morfología de la muestra y obtener un mapa topográfico de la superficie de la misma.<sup>24</sup> Además la preparación de la muestra es más sencilla que en el caso de la microscopía electrónica de barrido (SEM), ya que en un microscopio de AFM la muestra se puede visualizar directamente, sin necesidad de ningún tipo de recubrimiento.

El principio de medida de la microscopía de fuerza atómica se basa en una sonda cuya punta tiene usualmente unos pocos micrómetros de largo y menos de 0,1 micras de diámetro, montada sobre un soporte de 100 a 200 micras de largo. Durante el ensayo se mantiene una fuerza constante entre la sonda y la muestra. Mediante un rayo láser enfocado sobre la sonda se controla el movimiento en el eje z de la punta de la sonda, a la vez que se registra dicho movimiento para generar la imagen topográfica de la muestra. La figura 3.13 muestra un esquema del funcionamiento de la AFM.

El microscopio de fuerza atómica empleado en esta tesis fue el *μTA 2990*, TA Instruments. El *μTA 2990* puede trabajar en dos modos de operación: como microscopio de fuerza atómica y como microscopio térmico de barrido. Sólo es necesario cambiar la sonda para operar en uno u otro modo. En esta tesis se empleó el modo microscopio de fuerza atómica.

Para obtener una imagen de la superficie por AFM, la sonda se coloca en el área de interés, se pone en contacto con la superficie y se mantiene una fuerza constante entre la sonda y la muestra. Dos elementos piezoeléctricos controlan el movimiento de

la sonda en los ejes x e y. Dependiendo de los pixels de resolución de la imagen y de la velocidad de barrido, el  $\mu TA$  2990 puede alcanzar una resolución espacial de 2 nm. La rugosidad de la superficie se mide por la deflexión del rayo láser, el cual se enfoca en la parte de atrás de la sonda y se refleja en un fotodetector. Un motor en el eje z, controlado por un circuito de realimentación, mueve arriba y abajo la sonda de tal forma que se mantiene constante la fuerza que ejerce ésta sobre la muestra.

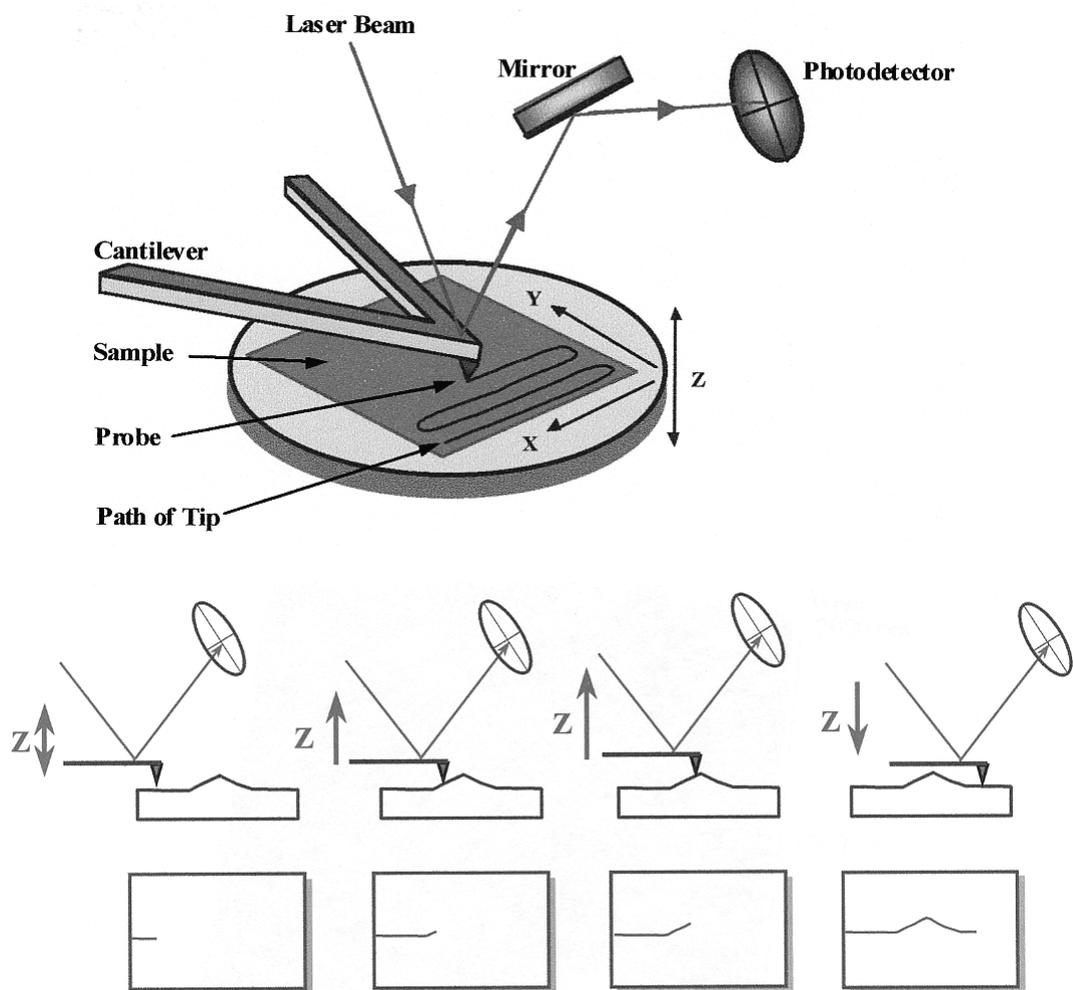


Figura 3.13. Esquema del funcionamiento de la AFM

Cuando el instrumento trabaja como microscopio térmico de barrido, usa una sonda térmica y produce imágenes de conductividad térmica, así como imágenes topográficas. Esas imágenes sirven para seleccionar zonas específicas, dominios o

eventos que pueden ser caracterizados realizando un Análisis Térmico Local (LTA) en el punto seleccionado de la muestra, y determinar eventos térmicos como temperaturas de reblandecimiento, temperaturas de fusión o temperaturas de transición vítrea.<sup>25-27</sup>

El  $\mu$ TA 2990 necesita varias rutinas de calibración para su correcto funcionamiento: la calibración del escáner, una calibración electrónica llamada I/O-T y la calibración de temperatura. La calibración del escáner es la que nos interesa, pues es la necesaria para operar en modo microscopio de fuerza atómica.

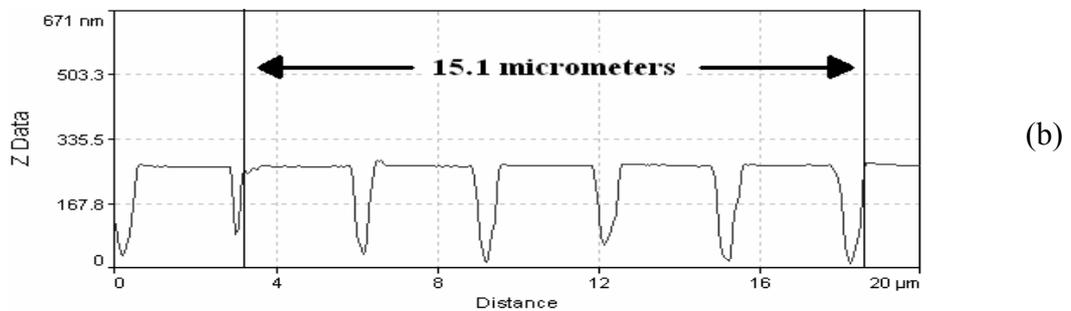
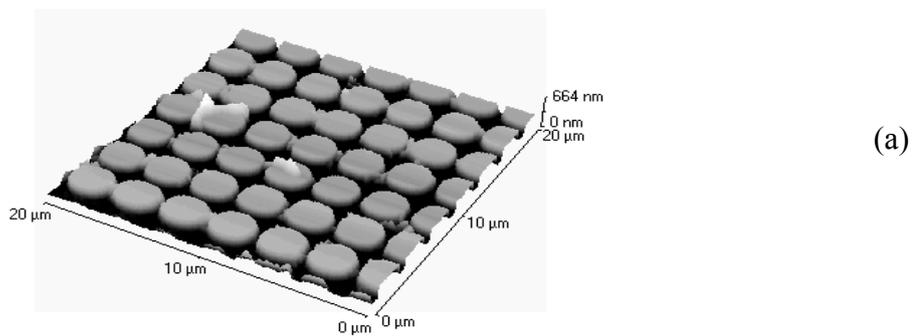


Figura 3.14: a) Imagen topográfica en 3D de la rejilla por AFM, b) Medida del tamaño del cuadrado

La calibración del escáner se realiza con una rejilla que tiene zonas con relieves de distintos tamaños. La figura 3.14 (a) muestra un área de la rejilla con un tamaño de cuadrado de 3 micras. Se escanea una zona de la rejilla de calibración de dimensiones conocidas, se mide el tamaño del relieve y se compara con el tamaño real de la rejilla de

calibración (ver figura 3.14 (b)). Si se encuentran diferencias significativas (mayores del 2%), el escáner debe ser calibrado siguiendo una rutina que indica el software del equipo. La calibración del escáner es comprobada de forma periódica.

Para obtener las micrografías por AFM presentadas en esta tesis se escanearon áreas de 20x20  $\mu\text{m}$  con una resolución de 500 pixels. La velocidad de barrido fue de 20  $\mu\text{m/s}$ .

### **3.2.3.3. Propiedades ópticas. Medida de la turbiedad**

Entre las propiedades ópticas de los materiales plásticos, las más interesantes a nivel práctico son el índice de refracción y la turbiedad. En nuestro caso se eligió la medida de la turbiedad de los filmes PP/EVOH con distintas composiciones ya que en la búsqueda de una aplicación de estos materiales en la industria del envasado de alimentos, la transparencia o en su defecto la turbiedad de los filmes, es una propiedad de interés práctico.

Las propiedades y la apariencia del film determinan la evolución del producto en el mercado. Un claro entendimiento del origen y la formación del haze o turbiedad podrían conducir a un mejor control de este importante parámetro en el sector de la industria de la producción de envases y embalajes.

La turbiedad se define como el porcentaje de luz transmitida que, pasando a través de la muestra, se desvía del rayo incidente por dispersión directa. La cantidad de luz desviada es recogida en una fotocélula. En el procedimiento experimental sólo el haz de luz desviado más de  $2,5^\circ$  de la media es considerado para la turbiedad.

Para medir la turbiedad de nuestros filmes se empleó un medidor de turbiedad Difusión Systems SH MOD.57 (Difusión Systems, U.K.), de acuerdo a la norma ASTM D 1003 (Figura 3.15). La turbiedad se expresa en porcentaje (%).



*Figura 3.15. Medidor de turbiedad*

### **3.2.4. Propiedades barrera**

#### **3.2.4.1. Medidor de permeabilidad al vapor de agua**

En la figura 3.16 se puede ver el PERMATRAN MN 3/60, utilizado en esta tesis para la medida de la permeabilidad al vapor de agua de las muestras.

El PERMATRAN MN 3/60 (Modern Controls, Minneapolis, MN) está diseñado para analizar y medir la velocidad de transmisión de vapor de agua (WVTR) a través del material a analizar. Consta de seis celdas de ensayo de tal manera que se pueden medir seis muestras de manera simultánea.



Figura 3.16. Medidor de permeabilidad al vapor de agua

Las celdas de ensayo están divididas en dos partes por la muestra a ensayar. Durante el ensayo, el gas de ensayo (vapor de agua), está presente en la parte superior de la celda, mientras que el gas portador (nitrógeno) se conduce a través de la parte inferior de la celda de ensayo. Antes de entrar en el módulo, el nitrógeno pasa a través de un desecante, esto asegura que dicho gas no contiene humedad que pueda afectar la medida de WVTR.

En la figura 3.17 se puede ver un esquema de la entrada y salida de los gases durante la medida.

El vapor de agua que permea a través del material es arrastrado por el gas portador (nitrógeno), que lo conduce a un sensor de infrarrojo modulado. Los sensores electrónicos generan un voltaje que es directamente proporcional a la cantidad de vapor de agua que llega al sensor. La lectura se realiza en el equilibrio y se expresa como velocidad de transmisión en  $\text{gr/m}^2\cdot\text{día}$ .

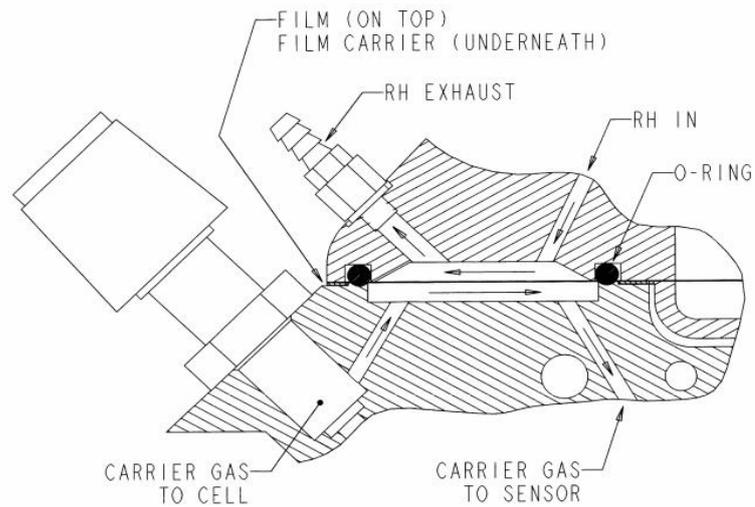


Figura 3.17. Esquema de entrada y salida de gases durante la medida

A la hora de realizar un ensayo es importante tener en cuenta los siguientes datos: en primer lugar hay que conocer el material y el orden de magnitud de la velocidad de transmisión al vapor de agua (WVTR) para ajustar el flujo del gas portador, (10 sccm (centímetros cúbicos estándar por minuto), en nuestro caso) y el tiempo de acondicionamiento, durante este tiempo el gas portador es conducido al sensor para arrastrar la humedad que quede en su interior.

Los datos obtenidos, deben ser acompañados por la temperatura y el porcentaje de humedad relativa a las cuales se realizó el ensayo. El tamaño de muestra analizado es de unos 10 cm<sup>2</sup>. El Permatran se calibra periódicamente usando filmes certificados y el sensor de humedad se calibra con sales de cloruro de sodio.

El tiempo de acondicionamiento para las muestras ensayadas en esta tesis fue de dos horas y el tiempo de ensayo tres horas por celda. Se ensayaron seis muestras a la vez con un porcentaje de humedad relativa del 98% y a la temperatura de 23°C. De cada muestra se realizaron seis medidas para obtener el valor medio y la desviación.

### **3.2.4.2. Medidor de permeabilidad al oxígeno**

El OXTRAN 2/20 está diseñado para medir la velocidad de transmisión de oxígeno ( $O_2TR$ ) que pasa a través del material a ensayar. Cada módulo tiene dos celdas y por tanto se pueden ensayar dos muestras al mismo tiempo.

En la figura 3.18 se puede ver una fotografía del OXTRAN empleado en las medidas de permeabilidad al oxígeno durante el desarrollo de esta tesis.

La celda de ensayo se divide en dos mitades por la muestra a ensayar. El oxígeno (gas de ensayo) es introducido de modo continuo por una de las mitades de la celda y una mezcla especial de  $N_2$  e  $H_2$  (gas portador) se introduce de modo continuo en la otra mitad de la celda de ensayo. Antes de la entrada en la celda de ensayo, el gas portador pasa a través de un catalizador, el  $H_2$  reacciona con el oxígeno que pueda haber en el gas portador obteniendo vapor de agua, con esto se asegura que el gas portador no contiene oxígeno que pueda afectar a los datos de velocidad de transmisión.

El oxígeno que permea a través de la muestra es arrastrado por el gas portador y conducido al sensor de oxígeno, un sensor coulométrico (Coullox®) que produce una corriente eléctrica, directamente proporcional a la cantidad de oxígeno que entra en el sensor.



*Figura 3.18. Medidor de permeabilidad al oxígeno*

A la hora de realizar un ensayo es importante especificar las condiciones de ensayo, temperatura y porcentaje de humedad relativa. El tamaño de muestra empleado fue de 50 cm<sup>2</sup>.

El tiempo de acondicionamiento para las muestras ensayadas en esta tesis fue de dos horas aproximadamente y el tiempo de ensayo seis horas por celda. Para cada muestra se ensayaron seis probetas para obtener el valor medio y su desviación. Los filmes fueron ensayados con distintos porcentajes de humedad: 0% y 97% a la temperatura de 23°C.

### **3.3. BIBLIOGRAFÍA**

1. D.B. Todd, *Plastics Compounding*, Ed. Hanser Publishers, Cap. 3-5, Munich (1998)
2. R.H. Wildi, *Understanding Compounding*, Ed. Hanser Publishers, Cap.1, Munich (1998)
3. C. Raunwendaal, *Polymer Mixing, A Self-Study Guide*, Ed. Hanser Publishers, Cap. 6, Munich (1998)
4. J.L. Arazo Urraca, *Inyección de termoplásticos*, Ed. Plastic Communication, S.L., Barcelona (1999)
5. G. Höhne, W. Hemminger, H.-J. Flammersheim, *Differential Scanning Calorimetry*, Ed. Springer, Berlín (1996)
6. R. P. Brown, *Handbook of Plastics Test Methods*, George Godwin, Cap. 2-3, London (1981)
7. ISO/DIN527, *Plastics Determination of Tensile Properties* (1993)
8. M.A. López, M. Arroyo, *Rev. Plást. Moder.*, 80, 655 (2000)
9. G. Gorrasi, V. Vittoria, P. Longo, *J. Appl. Polym. Sci.*, 80, 539 (2001)
10. J.M. Lasheros, J.F. Carrasquilla, *Ciencia de Materiales*. Ed. Donostiarra, San Sebastián (1992)
11. S-Y. Lee, S-C. Kim, *Polym. Engin. Sci.*, 37, 463 (1997)
12. J. T. Lindt, A. K. Ghosh, *Polym. Eng. Sci.*, 32, 1802 (1992)
13. B. David, M. Kozlowski, Z. Tadmor, *Polym. Eng. Sci.* 33, 227 (1993)
14. J. W. Barlow, D. R. Paul, *Polym. Eng. Sci.*, 21, 985 (1981)
15. L.A. Utracki, *Polym. Eng. Sci.*, 22, 1165 (1982)
16. H. Vanoeve, *J. Colloid Interface Sci.* 40, 448 (1972)
17. S. Wu, *Polym. Eng. Sci.* 27, 334 (1987)
18. C. D. Han, *Multiphase Flow in Polymer Processing*, Academic Press, Cap. 13, London (1981)
19. I. C. Sanchez, *Polym. Eng. Sci.*, 24, 598 (1984)
20. R. Fayt, R. Jerome, Ph. Teyssie, *Macromol. Chem.*, 187, 837 (1986)
21. G. Moglio, R. Palumbo, *Polymer Blends: Processing, Morphology and Properties*, Plenum Press, New York, 41 (1984)
22. J. Sikorski, 4th Internacional Conference, ElectroMicro, Berlín 1, 686 (1958)
23. A. E. Woodward, *Atlas of Polymer Morphology*, Ed. Hanser Publishers, Munich (1989)
24. D.P.E. Smith, G. Binning, C.F. Quate, *Appl. Phys. Lett.*, 49, 1166 (1986)
25. R. B. Dinwiddie, R. Pylkki, P.E. West, *Thermal Conductivity*, 22, 668 (1994)

26. R. J. Pylkki, P.J. Mayer, P.E. Wet, *Jpn. J. Appl. Phys. Part 1*, 33, 3785 (1994)
27. M.J. Abad, A. Ares, J. Cano, F.J. Díez, J. López, C. Ramirez, L. Barral, *Recent Res. Devel. Appl. Polym. Sci.*, 1, 221 (2002), Research Signpost, India