

Capítulo 4

*Estudio de la reología de
los materiales*

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

4.1. INTRODUCCIÓN

El estudio de la reología de los materiales poliméricos es esencial para saber si el polímero podrá procesarse en determinadas condiciones o si la mezcla del material con otros componentes, que mejorarán las especificaciones del producto, podrá obtenerse sin tener que variar las condiciones iniciales del procesado. Son muchos los trabajos sobre mezclas de polímeros cuyo primer paso es el estudio reológico de las mismas.¹⁻⁷

Para el inicio del estudio de la compatibilidad de los polímeros PP/EVOH y el efecto de la adición de los dos ionómeros (Zn^{2+} y Na^+) se utilizó un mezclador discontinuo o amasadora.

El índice de fluidez en fundido (MFI), inversamente proporcional a la viscosidad de la mezcla, es un parámetro interesante para ver la interacción entre los distintos componentes. Así se midió el MFI de cada una de las mezclas para estudiar si su fluidez es muy diferente a la del PP puro y por lo tanto si será necesario cambiar las condiciones de procesado por extrusión de las mezclas respecto a las del homopolímero.

4.2. ESTUDIO DE LA REOLOGÍA MEDIANTE EL USO DE UN MEZCLADOR DISCONTINUO

4.2.1. Parte experimental

Mediante el uso de la amasadora podemos medir la temperatura de la masa del fundido que se mezcla o extruye y el torque en función del tiempo. Se obtiene así información sobre las condiciones iniciales necesarias para procesar la formulación (temperatura y velocidad del tornillo). El amasado se realizó en una amasadora Brabender (50 EHT- Brabender) a 200°C para obtener las propiedades reológicas de las mezclas a partir del torque medido. Se estudiaron las propiedades de las mezclas

binarias de PP/EVOH, EVOH/ionómero Zn^{2+} , y EVOH/ionómero Na^+ , así como de las mezclas ternarias PP/EVOH /ionómero Na^+ y PP/EVOH /ionómero Zn^{2+} .

En la figura 4.1 se puede ver una curva típica de la amasadora que ilustra los cambios en el torque sufridos durante el proceso de mezclado. El máximo en la curva del torque (Punto A) resulta de la carga de la amasadora y es registrado antes de la fusión completa de los materiales. Los picos más pequeños (zona A-B) se originan durante el proceso de fundido de los cristales que todavía permanecen sin fundir en los materiales y son observados aproximadamente un minuto después de que empiece el mezclado. Durante este tiempo, la temperatura de la masa fundida aumenta hasta alcanzar un valor constante.

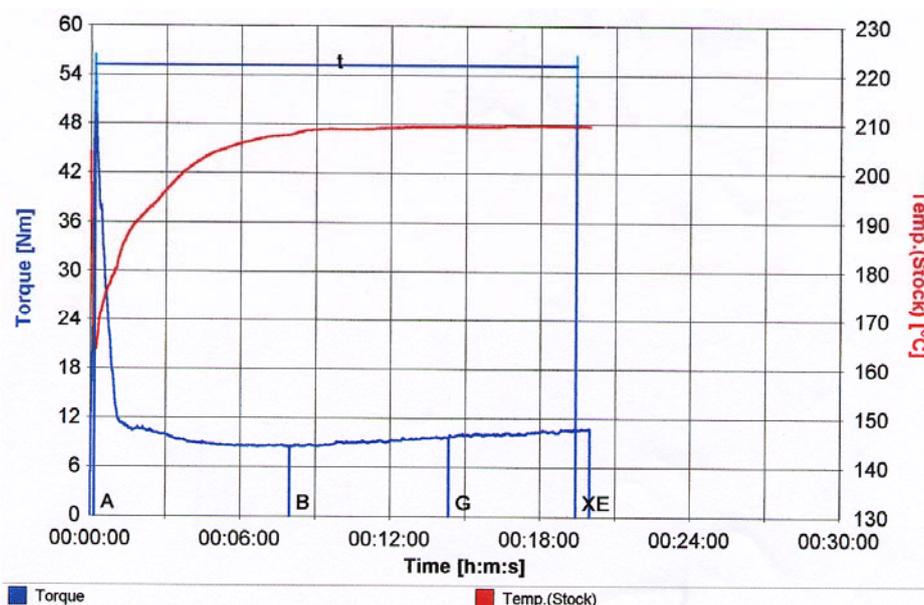


Figura 4.1. Curva típica de la amasadora para la mezcla 80/20 w/w PP/EVOH procesada a 200°C

Cuando el período de mezclado supera los cinco minutos, ambos el torque y la temperatura de la mezcla, se estabilizan indicando que se ha alcanzado el equilibrio.

4.2.2. Resultados

En las figuras 4.2, 4.3 y 4.4 se muestra el logaritmo del torque de las mezclas PP/EVOH y mezclas EVOH/ionómero como función de su composición. Los valores del torque corresponden al estado de equilibrio obtenido después de un tiempo mínimo de ensayo durante el cual se considera que ya ha tenido lugar la fusión, la plastificación y el mezclado completo.

Algunos autores han sugerido que la representación del logaritmo del torque en función de la composición de la mezcla, podría ser usada para clasificar el comportamiento reológico de las mezclas poliméricas ya que está directamente relacionado con la viscosidad en el fundido de las mismas, aunque la relación es compleja. De hecho, existen ecuaciones reológicas empíricas o semiempíricas que se pueden encontrar en muchas referencias bibliográficas, para explicar la relación entre morfología, reología y pasos del procesado en las mezclas de polímeros ⁸⁻¹⁰

En una de ellas, Utracki ⁸ sugiere que el logaritmo de la regla de aditivación podría usarse para clasificar el comportamiento del flujo de los materiales poliméricos, según la siguiente ecuación:

$$\log F = \sum_i w_i \cdot \log F_i \quad (4.1)$$

donde F y F_i son funciones reológicas en la fusión, por ejemplo viscosidades de cizalla de la mezcla del componente i , y w_i es una medida de la composición, usualmente expresada como peso o fracción de volumen de los componentes. El uso de la ecuación anterior hace posible distinguir entre mezclas con una desviación positiva de la regla (PDB positive deviation blends), una desviación negativa (NDB negative deviation blends) y una desviación positiva-negativa (PNDB positive-negative deviation blends)

blends) con una dependencia sinusoidal respecto del comportamiento de la regla de aditivación. La comparación entre las variaciones en el torque de la mezcla en función de la composición medidas experimentalmente y las calculadas de la ecuación 4.1 pueden proporcionarnos una información interesante de la reología de los materiales durante el mezclado.

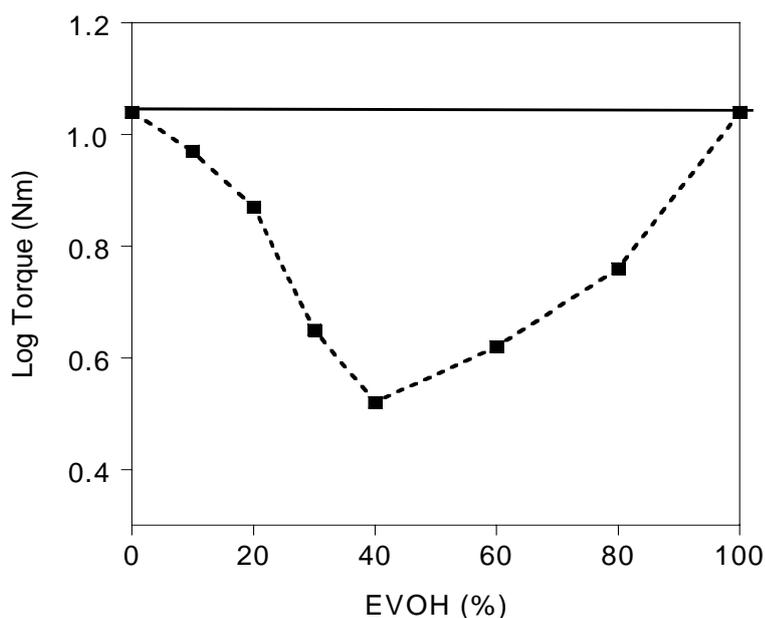


Figura 4.2. Logaritmo del torque de las mezclas PP/EVOH frente al contenido de EVOH.

En la representación del logaritmo del torque de las mezclas PP/EVOH frente al contenido de EVOH (figura 4.2) se puede ver que el logaritmo del torque de las mezclas PP/EVOH se redujo con la adición del EVOH. Todas las mezclas PP/EVOH presentaron una desviación negativa con respecto al logaritmo del torque obtenido a partir de la regla de aditivación o regla de las mezclas. El logaritmo del torque está relacionado con la viscosidad como se ha dicho anteriormente, por tanto, esto sugiere que la viscosidad de las mezclas es claramente menor que la que corresponde a una relación lineal entre los componentes puros, lo cual es señal de la pobre compatibilidad

entre los componentes de la mezcla. Una reducción en la viscosidad es típica de mezclas inmiscibles.¹¹⁻¹³

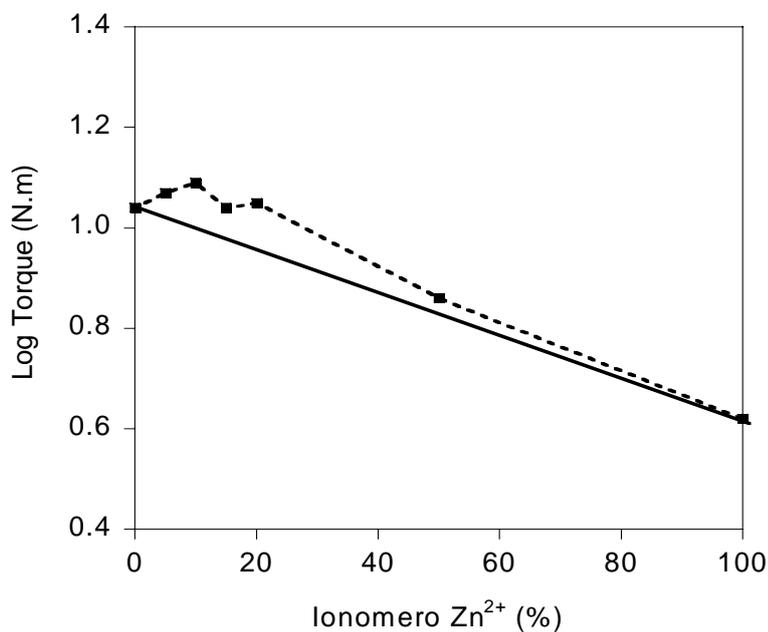


Figura 4.3. Logaritmo del torque de las mezclas EVOH/ionómero Zn²⁺ frente al contenido de ionómero

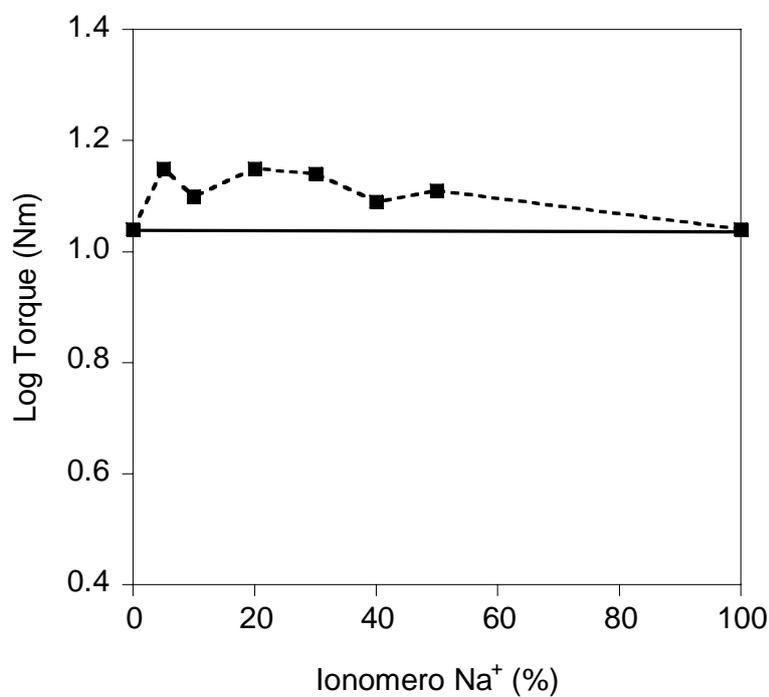


Figura 4.4. Logaritmo del torque de las mezclas EVOH/ionómero Na⁺ frente al contenido de ionómero

En las mezclas EVOH/ionómero Zn^{2+} (figura 4.3) y las mezclas EVOH/ionómero Na^+ (Figura 4.4) se observó una desviación positiva con respecto al logaritmo del torque obtenido de la regla de aditivación. Esto prueba que los componentes son miscibles por lo tanto es previsible que el ionómero aumente la compatibilidad del PP y el EVOH.

Para estudiar el comportamiento de las mezclas ternarias no se puede emplear la regla de aditivación ya que estamos estudiando tres componentes. Es más representativo el representar la viscosidad frente a la composición. Los valores del torque pueden ser fácilmente convertidos en viscosidad absoluta mediante relaciones conocidas.¹⁴⁻¹⁵

Los datos obtenidos en la amasadora son el torque (N.m) y la velocidad de cizalla (min^{-1}). El torque es una magnitud extensiva, es decir depende de la masa introducida (a mayor masa, mayor torque). Es conveniente transformar los datos a viscosidad newtoniana que es un valor intensivo (una característica del material independiente de la masa) y de este modo poder comparar las distintas mezclas.

Las mezclas poliméricas tienen un comportamiento pseudoplástico, pero a bajas velocidades de cizalla la tensión de cizalladura tiene una dependencia casi lineal con la viscosidad, es decir se puede aproximar y decir que se comportan como un fluido newtoniano.¹⁶

La ecuación que manifiesta el comportamiento reológico de un material pseudoplástico es la siguiente:

$$\tau = \eta \cdot (\dot{\gamma})^n \quad (4.2)$$

siendo, τ : tensión de cizalladura (Pa)

η : viscosidad newtoniana (Pa.s)

$\dot{\gamma}$: velocidad de cizalla (s^{-1})

Para fluidos newtonianos $n=1$, y η no depende de la tensión de cizalladura

El torque registrado se produce por las tensiones de cizalladura generadas en toda la masa del material, por lo que:

$$\text{Torque} = \tau \cdot \text{Vol}_{\text{material}} \quad (4.3)$$

Entonces:

$$\eta = \frac{\tau}{\dot{\gamma}} = \frac{\text{Torque}}{\dot{\gamma} \cdot \text{Vol}_{\text{material}}} = \frac{\text{Torque} \cdot \rho}{\dot{\gamma} \cdot m} \quad (4.4)$$

siendo, ρ : densidad (kg/m^3)

$\dot{\gamma}$: revoluciones por segundo de la amasadora (s^{-1})

m : masa de la mezcla introducida en la amasadora (kg)

Torque: torque registrado en el equilibrio (N.m)

Para las mezclas ternarias PP/EVOH/ionómero se representa por tanto la viscosidad frente a la composición, como se puede ver en las figuras 4.5 y 4.6, donde se empleó la ecuación 4.4 para el cálculo de la viscosidad newtoniana. En el cálculo de la viscosidad se ha obviado la geometría de la amasadora (p. ej. volumen y área), ya que todos los datos fueron obtenidos utilizando el mismo equipo, a 45 rpm e introduciendo 40 g de mezcla. De esta manera se puede comparar la procesabilidad de las mezclas, entre sí. La densidad de las mezclas se obtuvo con una balanza hidrostática.

En la figura 4.5 se representa la viscosidad de las mezclas ternarias PP/EVOH/ionómero Zn^{2+} , con distintas cantidades de ionómero. En las mezclas binarias, o sea, sin compatibilizante se observa una disminución de la viscosidad al aumentar la cantidad de EVOH debido a una disminución en la miscibilidad entre los componentes, este comportamiento es el mismo que habíamos observado en las gráficas anteriores. Cuando se añade un 2% de compatibilizante observamos una nueva disminución en la viscosidad probablemente debida a que la pequeña cantidad de

ionómero no es suficiente para producir mejoría en la compatibilidad de la mezcla y además ésta empeora todavía más por la adición de un tercer componente. Al aumentar la cantidad de ionómero observamos sin embargo un aumento de la viscosidad respecto a las formulaciones con un 2%, lo que es indicativo de una mejoría en la compatibilidad de las mezclas.

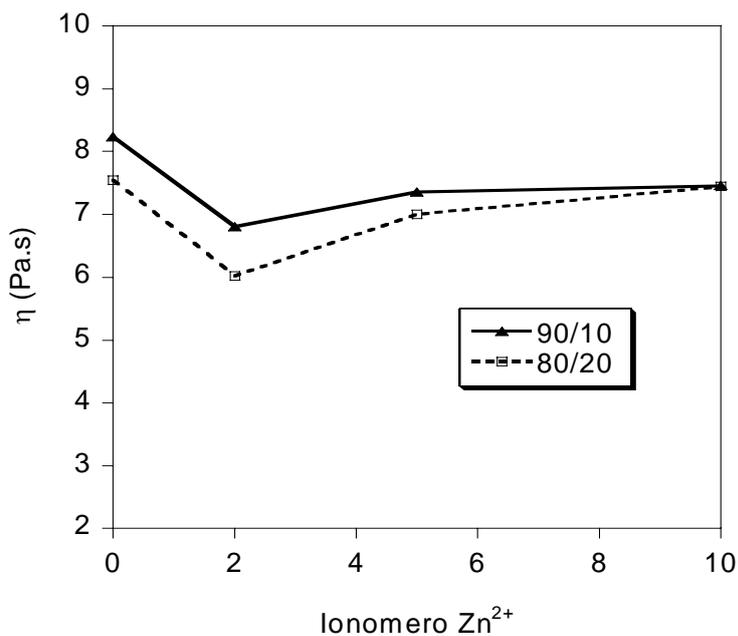


Figura 4.5. Viscosidad de las mezclas PP/EVOH 90/10 y 80/20 frente al contenido de ionómero Zn²⁺

En la figura 4.6 se representa el comportamiento de las mezclas ternarias PP/EVOH/ionómero Na⁺, en función de las distintas cantidades de ionómero. En este caso, no se estudiaron formulaciones con el 2% de ionómero sodio ya que se ha visto con el otro ionómero que no es una cantidad suficiente para mejorar la compatibilidad entre los componentes de la mezcla. El efecto es el mismo para las mezclas binarias en las que se observa una disminución de la viscosidad al aumentar la cantidad de EVOH. Al aumentar la cantidad de ionómero en las mezclas 70/30 y 60/40 se observa un claro aumento en la viscosidad, indicativo de que el ionómero es válido para compatibilizar

las formulaciones. En las mezclas 90/10 y 80/20, los cambios en la viscosidad no son tan significativos, y entran dentro de los márgenes de error de las medidas, ya que la cantidad absoluta de ionómero utilizada es mucho menor respecto a las otras formulaciones.

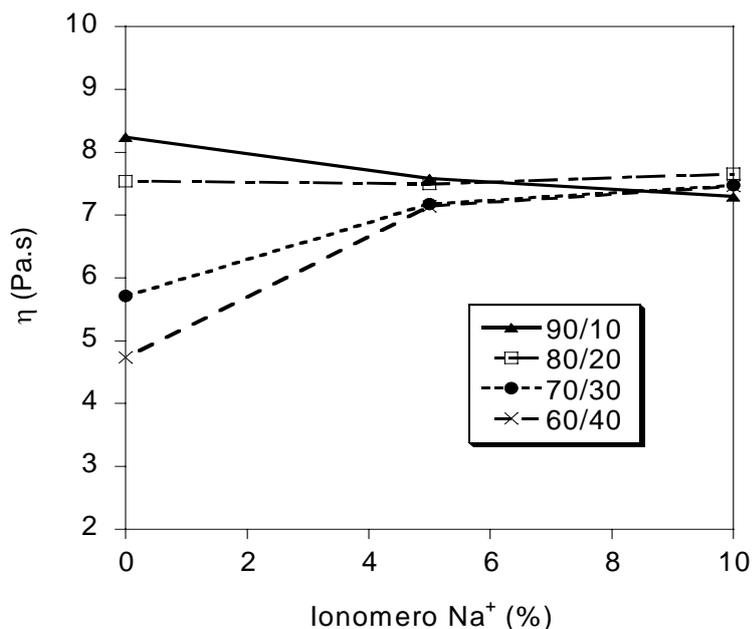


Figura 4.6. Logaritmo del torque de las mezclas PP/EVOH frente al contenido de ionómero Na⁺

4.3. MEDIDA DEL ÍNDICE DE FLUIDEZ

4.3.1. Parte experimental

Para medir el índice de fluidez de los materiales de esta tesis se empleó el equipo Melt Flow Tester CEAST, según norma ISO 1133. La temperatura del test fue 230°C y se usó una masa de 2160 g para obtener la presión indicada en la norma ISO. Se realizaron al menos seis medidas para cada mezcla.

4.3.2. Resultados

El valor medio del MFI obtenido para las mezclas binarias y ternarias con los ionómeros Zn^{2+} y Na^+ pueden verse en las tablas 4.1 y 4.2, respectivamente. Entre paréntesis se indica la desviación estándar de la media.

PP/EVOH/ Zn^{2+}	MFI (g/10min)
100/0/0	2,59 (0,07)
90/10/0	4,04 (0,57)
90/10/2	2,91 (0,09)
90/10/5	2,55 (0,01)
90/10/10	2,50 (0,04)
80/20/0	4,92 (0,08)
80/20/2	3,70 (0,11)
80/20/5	2,73 (0,03)
80/20/10	2,53 (0,03)
0/100/0	5,29 (0,29)

Tabla 4.1. Medidas de MFI para las mezclas con ionómero de Zn^{2+}

PP/EVOH/ Na^+	MFI (g/10min)
100/0/0	2,59 (0,07)
90/10/0	4,04 (0,57)
90/10/2	2,85 (0,05)
90/10/5	2,83 (0,05)
90/10/10	2,64 (0,01)
80/20/0	4,92 (0,08)
80/20/2	3,17 (0,15)
80/20/5	2,86 (0,01)
80/20/10	2,73 (0,05)
70/30/0	6,26 (0,16)
70/30/5	3,23 (0,01)
70/30/10	2,90 (0,01)
70/30/15	2,79 (0,02)
70/30/20	2,83 (0,02)
60/40/0	8,53 (0,26)
60/40/5	3,16 (0,07)
60/40/10	2,96 (0,22)
60/40/15	3,14 (0,03)
60/40/20	3,00 (0,06)
0/100/0	5,29 (0,29)

Tabla 4.2. Medidas de MFI para las mezclas con ionómero de Na^+

Para las mezclas binarias, los valores de MFI aumentan con la concentración de EVOH, con una desviación positiva de la relación lineal entre los valores de los componentes puros. Este hecho está directamente relacionado con la disminución de la viscosidad en las mezclas binarias a medida que aumenta el porcentaje de EVOH, previamente estudiada. El PP puro muestra el menor valor de MFI, indicando que es el material con mayor viscosidad en las condiciones del ensayo.

Con la adición de ionómero, los valores del MFI disminuyen en todas las mezclas estudiadas y la fluidez de las mezclas en fundido se aproxima a la del PP puro. Teóricamente los parámetros de procesado durante la extrusión de las mezclas podrían ser similares a los utilizados para el polipropileno. Además todas las formulaciones ternarias presentan índices de fluidez semejantes, por ello las condiciones de extrusión e inyección utilizadas fueron las mismas para todas ellas ¹⁷⁻¹⁹.

La explicación teórica a estos valores de MFI fue comentada anteriormente por otros autores. En las mezclas binarias la tensión interfacial entre PP y EVOH es muy alta, esto ocasiona poca miscibilidad. Al aumentar el porcentaje de EVOH, y debido a la mala miscibilidad entre los componentes, las partículas de EVOH tienden a unirse entre sí, formando grandes dominios, lo que ocasiona una disminución en la viscosidad. Al añadir compatibilizante, los grupos -OH del EVOH interaccionan con el ionómero, y éste como es miscible con el PP, provoca la disminución de la tensión interfacial entre los componentes de la mezclas, disminuyen los aglomerados de EVOH (los dominios son más pequeños y están más dispersos en la matriz de PP) y esto ocasiona un aumento en la viscosidad.

4.4. CONCLUSIONES

Resumiendo, una vez estudiado el comportamiento reológico mediante el uso de un mezclador discontinuo, los resultados obtenidos mostraron la poca compatibilidad entre el PP y el EVOH en las mezclas binarias. Sin embargo con la adición de ionómero, la miscibilidad de las mezclas mejora con cualquiera de los dos compatibilizantes.

A partir de los datos del índice de fluidez, podemos deducir que las condiciones de procesado del PP puro son óptimas para el procesado de las mezclas ternarias. Los valores de MFI están relacionados con la viscosidad y concuerdan con los datos obtenidos en el estudio reológico mediante la amasadora. Es de esperar, entonces, que los ionómeros Zn^{2+} y Na^{+} compatibilicen las mezclas, aunque todavía debe ser evaluado el grado de compatibilización obtenido y la cantidad óptima de ionómero necesaria para obtener dicho efecto.

4.5. BIBLIOGRAFÍA

1. Y. Kim, C-S. Ha, T-K. Kang, Y. Kim, W-J. Cho, J. Appl. Polym. Sci., 51, 1453 (1994)
2. S.Y. Lee, S.C. Kim, Polym. Eng. Sci., 37, 463 (1997)
3. S.Y. Lee, S.C. Kim, Intern. Polym. Procces. XI, 3, 238 (1996)
4. G.W. Lohfink, M.R. Kamal, Polym. Eng. Sci., 33, 104 (1993)
5. H. Zhang, R.A. Weiss, J.E. Kuder, D. Cangiano, Polym., 41, 3069 (2000)
6. J-H. Yeo, C-H Lee, C-S Park, K-J. Lee, J.D. Nam, S.W. Kim, Adv. Polym. Techn., 20, 191 (2001)
7. J. Jang, D-K. Lee, Polymer, 45, 1599 (2004)
8. L.A. Utracki, Polym. Eng. Sci., 28, 1401 (1988)
9. D.L. Siegfried, D.A. Thomas, L.H. Sperling, J. Appl. Polym. Sci., 26, 177 (1981)
10. Z. Keshin, S. Shtrikman, J. Mech. Phys. Solids, 11, 127 (1963)
11. K.-Y. Choy, S-G. Lee, J.H.S. Liu, J. Polym. Eng. Sci., 35,1643 (1995)
12. J.M. Martinez, J.I. Eguiazabal, J. Nazábal, Polymer , 37, 2317 (1996)
13. S. Bastida, J.I. Eguiazábal, J. Nazábal, Polymer , 37, 2317 (1996)
14. J. E. Goodrich, R.S. Porter, Polym. Eng. Sci., 7, 45, (1967)
15. G.C.N. Lee, J.R. Purdon, Polym. Eng. Sci., 9, 360 (1969)
16. U. W. Gedde. Polymer Physics. Kluwer Academic Publishers, Cap. 6, Netherlands (2001)
17. 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)
18. M.J. Abad, A. Ares, L. Barral, J.I. Eguiazábal, Polym. Int. 54, 673 (2005)
19. J. M. Huang, H-J. Cheng, J-S. Wu, F-C. Chang, J. Appl. Polym. Sci., 89, 1471 (2003)

Capítulo 5

*Estudio de la densidad y
las propiedades térmicas*

***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

5.1. INTRODUCCIÓN

En este capítulo se estudió la densidad de las mezclas y las propiedades térmicas de las mismas.

La densidad es un parámetro importante que puede relacionarse con otras propiedades de los materiales,^{1,2} como por ejemplo la cristalinidad o el volumen libre.

Este último es un factor importante asociado con las propiedades barrera.¹ En esta tesis nuestro principal objetivo, como se ha comentado previamente, es la obtención de un material con un buen comportamiento barrera a los gases, por tanto sería bueno poder cuantificar aunque sea de forma indirecta el “volumen libre” de las mezclas relacionándolo con alguna propiedad medible de forma sencilla, como su densidad.

El objetivo del estudio de las propiedades térmicas de los distintos materiales, es la caracterización de los mismos e intentar relacionar los resultados obtenidos con el resto de las propiedades³ y también con su estructura. La calorimetría diferencial de barrido es usada frecuentemente con este objetivo para el estudio de las mezclas de polímeros.⁴⁻¹¹

5.2. DENSIDAD

5.2.1. Parte experimental

El volumen real ocupado por un polímero a una temperatura (V_T) es diferente del volumen de máximo empaquetamiento o volumen físico que ocuparían las moléculas en el cero absoluto de temperatura (V_0), siendo la diferencia el volumen libre (V_f).

El volumen libre está relacionado con las microcavidades que están presentes en el material polimérico. Las propiedades de transporte del permeante y por tanto las propiedades barrera del material dependen del número y tamaño de esas microcavidades. Este concepto, llamado volumen libre, V_f , está relacionado con la densidad de energía

cohesiva, que es el cuadrado del parámetro de solubilidad. V_f depende además de otros parámetros que afectan también a las propiedades barrera, por ejemplo, la historia térmica, la temperatura de transición vítrea, la cristalinidad y el orden conformacional. El volumen libre, V_f , se puede determinar directamente de la expresión:

$$V_f = \frac{V - V_0}{V} \quad (5.1)$$

donde: V_f es el volumen libre

V es el volumen específico del polímero (determinado a partir de la densidad)

V_0 es el volumen específico a entropía cero (volumen exclusivamente ocupado por las cadenas poliméricas).

De acuerdo con esta expresión (5.1) la densidad está directamente relacionada con el volumen libre. De este modo un aumento en la densidad del material produce una disminución en el volumen libre. Cuanto menor es el volumen libre, menor es la cantidad de microcavidades que existen en el material y por tanto más se dificulta la difusión de los permeantes a través del mismo.

En este trabajo las medidas de la densidad fueron realizadas con una balanza hidrostática.

5.2.2. Resultados

En las tablas 5.1 y 5.2 se pueden ver los valores de densidad de las mezclas PP/EVOH con ionómero Zn^{2+} e ionómero Na^+ , respectivamente.

En las tablas se puede apreciar que para las mezclas binarias la densidad aumenta con respecto a la densidad del PP, al aumentar la cantidad de EVOH en las mezclas, lo cual es lógico debido a la mayor densidad del copolímero. Sin embargo observando la figura 5.1 se ve que el aumento no es suficiente como para alcanzar los valores

correspondientes al comportamiento ideal. Esto se debe a que el volumen libre es mayor que el esperado si la mezcla fuese completamente miscible quedando microcavidades en la zona de la interfase de los componentes de la mezcla (PP y EVOH).

PP/EVOH/ Zn^{2+}	DENSIDAD (g/cm^3)
100/0/0	0,899 (0,001)
90/10/0	0,918 (0,004)
90/10/2	0,919 (0,001)
90/10/5	0,923 (0,005)
90/10/10	0,926 (0,001)
80/20/0	0,936 (0,003)
80/20/2	0,943 (0,001)
80/20/5	0,945 (0,001)
80/20/10	0,945 (0,002)
0/100/0	1,179 (0,005)

Tabla 5.1. Medidas de densidad para las mezclas compatibilizadas con ionómero de Zn^{2+}

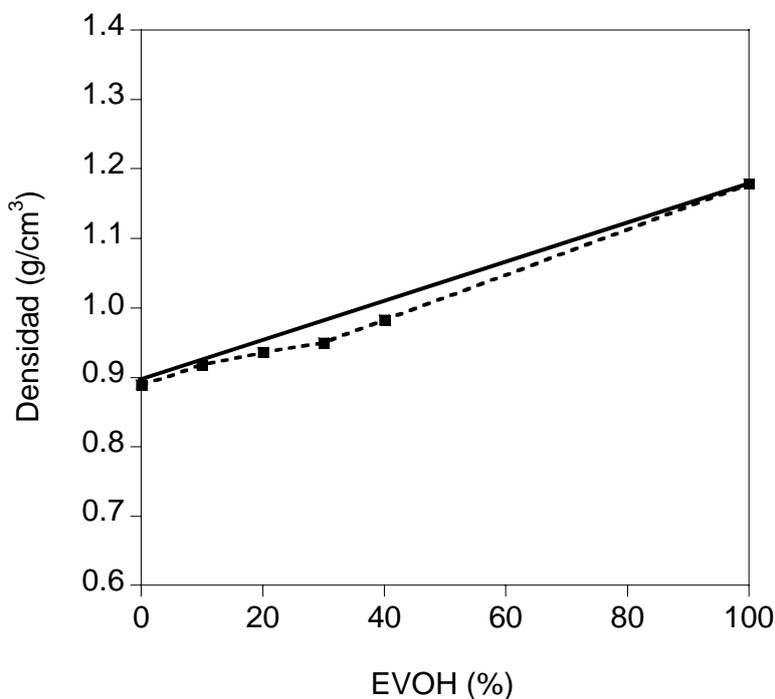


Figura 5.1. Densidad de las mezclas PP/EVOH frente al contenido de EVOH

PP/EVOH/Na⁺	DENSIDAD (g/cm³)
100/0/0	0,899 (0,001)
90/10/0	0,918 (0,004)
90/10/2	0,914 (0,002)
90/10/5	0,920 (0,002)
90/10/10	0,927 (0,002)
80/20/0	0,936 (0,003)
80/20/2	0,934 (0,004)
80/20/5	0,941 (0,002)
80/20/10	0,940 (0,002)
70/30/0	0,949 (0,002)
70/30/5	0,945 (0,002)
70/30/10	0,962 (0,001)
70/30/15	0,955 (0,004)
70/30/20	0,965 (0,003)
60/40/0	0,983 (0,001)
60/40/5	0,990 (0,002)
60/40/10	0,983 (0,001)
60/40/15	0,992 (0,001)
60/40/20	0,995 (0,002)
0/100/0	1,179 (0,005)

Tabla 5.2. Medidas de densidad para las mezclas compatibilizadas con ionómero de Na⁺

Para las mezclas ternarias, también aumentan los valores de densidad a medida que es mayor el porcentaje de ionómero en las formulaciones, acercándose a los valores correspondientes al comportamiento ideal de la mezcla binaria, (es importante señalar que se desprecia el efecto de la densidad del ionómero (0,94 g/cm³) debido a la pequeña cantidad del mismo en las mezclas, que no llega al 1%, respecto al peso total de la formulación). Se produce una disminución del volumen libre en las mezclas, lo que probablemente afectará positivamente a la permeabilidad de los materiales que se estudiará más adelante.

Los valores obtenidos con los dos ionómeros son similares, por lo que no se puede destacar el comportamiento como compatibilizante de uno respecto al otro.

5.3. PROPIEDADES TÉRMICAS

5.3.1. Parte experimental

La temperatura de cristalización (T_c) y la temperatura de fusión (T_m) son parámetros importantes a estudiar en mezclas de polímeros inmiscibles ya que el comportamiento de cristalización del PP puede verse afectado por la presencia de los otros componentes.

La calorimetría diferencial de barrido (DSC) ha sido la técnica empleada en el estudio de estas propiedades.

Las muestras fueron ensayadas siguiendo el siguiente programa:

- 1) Calentamiento de 20°C a 210°C a 10°C/min.
- 2) Mantener 5 min. a 210°C
- 3) Enfriamiento desde 210°C a 20°C a 10°C/min
- 4) Calentamiento desde 20°C hasta 210°C a 10°C/min.

5.3.2. Resultados

La figura 5.2 muestra las exotermas y endotermas del PP puro, EVOH puro, ionómero Zn^{2+} e ionómero Na^+ , correspondientes al barrido de enfriamiento y al segundo barrido de calentamiento respectivamente.

En el segundo barrido de calentamiento del EVOH, se midió la temperatura de fusión (T_m) (182,6°C) y la temperatura de transición vítrea (T_g) (55,4°C).

El termograma del PP muestra un punto de fusión a 159,2°C.

La endoterma del ionómero Na^+ muestra un pico de fusión con un máximo a 97,8°C y un débil hombro a 64°C. Este hombro a baja temperatura puede ser atribuido a la

fusión de pequeños cristales debido a la heterogeneidad estructural del material. Esos cristales son responsables de la débil endoterma de fusión.

En el caso del ionómero Zn^{2+} , en la endoterma de fusión hay dos picos solapados, los máximos se miden a $62,2^{\circ}C$ y $90,8^{\circ}C$. El pico a $62,2^{\circ}C$, puede relacionarse con la disociación de los racimos del ionómero durante el barrido de calentamiento.

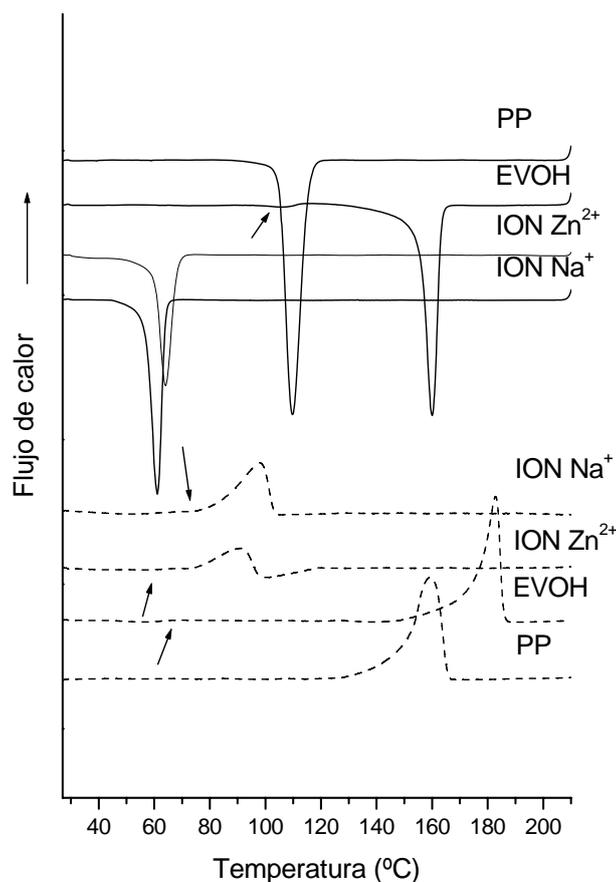


Figura 5.2. Curvas de cristalización (línea continua) y curvas de fusión (línea discontinua) del PP, EVOH, ionómero Zn^{2+} e ionómero Na^+

Las exotermas de enfriamiento, que se pueden ver en la figura 5.2 muestran el pico de cristalización a $61,0^{\circ}C$ para el ionómero de Na^+ y $109,7^{\circ}C$ para el PP. Para el ionómero de Zn^{2+} el pico de cristalización se encuentra a $64,1^{\circ}C$. En la curva del EVOH se observan

dos exotermas a 160,0°C y 106,1°C (muy débil). Ese segundo pico más débil (106,1°C) puede ser debido a la heterogeneidad del copolímero y fue detectado también por otros autores.¹²

Las temperaturas de los picos de fusión (T_m) y los máximos de las temperaturas de cristalización (T_c), así como las distintas entalpías de fusión y cristalización para las mezclas de PP/EVOH compatibilizadas con ionómero Zn^{2+} e ionómero Na^+ , se recogen en las tablas 5.3 y 5.4, respectivamente. Todos los experimentos fueron realizados en las mismas condiciones y los datos fueron medidos en el barrido de enfriamiento y el segundo barrido de calentamiento.

El porcentaje de fase cristalina, o cristalinidad del material (X), que tiene una influencia considerable sobre las propiedades mecánicas de los compuestos de polipropileno,¹³ se puede determinar a partir de la entalpía de fusión del material como:

$$X = \Delta H_m / \Delta H_0 \quad (5.2)$$

donde, ΔH_m es la entalpía de fusión del material, en J/g de PP, y ΔH_0 es el valor de la entalpía del PP 100% cristalino ($\Delta H_0 = 137,9$ J/g)¹⁴.

Se calculó el porcentaje de cristalinidad del PP para estudiar como varía al añadir el EVOH y el ionómero. La entalpía del pico de fusión de la poliolefina se normalizó a la masa del PP presente en la formulación.

Se observa que en las mezclas binarias con el 10 y 20 % de copolímero la cristalinidad permanece prácticamente constante, aumentando su valor en las muestras con 30 y 40 % de EVOH. Sin embargo no se aprecian cambios muy significativos en la cristalinidad del PP en las mezclas ternarias al aumentar la cantidad de ionómero.

PP/EVOH/Zn ²⁺	T _m (°C)		ΔH _m (J/g)		T _c (°C)		ΔH _c (J/g)		X _{PP} (%)
100/0/0	159,2	--	73,27	--	109,7	--	93,36	--	53
90/10/0	160,4	180,6	66,90	6,16	126,7	162,1	82,97	4,48	54
90/10/2	159,9	182,5	64,49	4,08	114,3	157,9	81,46	4,39	52
90/10/5	158,7	182,3	64,20	3,96	113,3	158,3	78,32	4,70	52
90/10/10	159,7	182,5	65,14	3,41	112,1	158,8	80,50	4,18	53
80/20/0	160,9	181,1	60,29	7,55	125,1	162,1	79,85	9,58	55
80/20/2	160,4	182,9	60,75	7,99	114,8	161,9	73,57	9,40	55
80/20/5	160,4	183,2	58,50	7,25	113,9	161,9	73,05	9,60	54
80/20/10	158,4	182,5	53,02	6,35	110,9	158,9	70,29	6,35	49
70/30/0	160,5	180,9	69,75	8,50	122,7	159,1	74,50	10,22	72
70/30/10	161,1	181,5	56,20	12,90	113,7	157,3	58,23	14,41	60
70/30/15	161,7	182,3	55,90	12,50	112,9	159,0	58,93	14,63	61
70/30/20	160,9	182,1	53,02	11,90	111,5	158,8	59,19	15,24	58
60/40/0	161,7	184,6	51,03	31,07	123,7	160,4	59,57	20,99	62
60/40/10	159,8	178,7	39,31	28,05	110,8	151,8	54,31	19,97	49
60/40/15	161,7	182,7	37,12	27,21	109,7	159,7	53,92	19,99	48
60/40/20	162,0	182,8	37,95	28,90	108,6	159,3	53,99	20,13	50
0/100/0	--	182,6	--	72,97	106,1	160,0	--	65,25	--
0/0/100	62,2	90,8	9,80	35,50	64,1	--	51,01	--	--

Tabla 5.3. Propiedades térmicas de las mezclas PP/EVOH/Ion. Zn²⁺

PP/EVOH/Na ⁺	T _m (°C)		ΔH _m (J/g)		T _c (°C)		ΔH _c (J/g)		X _{PP} (%)
100/0/0	159,2	--	73,27	--	109,7	--	93,36	--	53
90/10/0	160,4	180,6	66,90	6,16	126,7	162,1	82,97	4,48	54
90/10/2	161,7	179,9	71,60	2,94	117,5	160,5	81,94	4,60	58
90/10/5	160,7	180,1	67,54	3,51	118,0	160,2	82,29	6,12	55
90/10/10	162,7	180,3	62,02	3,33	111,6	158,5	81,74	4,65	50
80/20/0	160,9	181,1	60,29	7,55	125,1	162,1	79,85	9,58	55
80/20/2	161,7	181,7	60,82	7,07	119,4	160,9	76,61	7,92	55
80/20/5	161,7	181,6	58,17	7,60	116,6	159,7	72,23	10,68	53
80/20/10	161,7	181,0	54,83	7,10	117,3	160,1	70,44	8,97	51
70/30/0	160,5	180,9	69,75	8,50	122,7	159,1	74,50	10,22	72
70/30/5	159,8	180,4	72,34	9,25	112,1	160,4	60,82	14,55	76
70/30/10	162,1	181,3	65,40	12,31	110,7	160,7	60,23	15,99	70
70/30/15	159,6	179,2	64,20	12,80	110,5	160,0	59,33	15,63	70
70/30/20	159,7	179,9	67,30	12,00	110,4	160,4	60,19	16,04	74
60/40/0	161,7	184,6	51,03	31,07	123,7	160,4	59,57	20,99	62
60/40/5	160,1	181,3	45,79	28,17	111,1	160,4	52,41	21,51	56
60/40/10	162,3	182,8	44,30	29,96	110,4	160,4	52,52	21,22	56
60/40/15	161,4	181,6	43,26	28,83	110,4	160,4	50,89	20,27	55
60/40/20	157,5	182,2	44,05	29,22	109,5	160,0	50,83	18,80	57
0/100/0	--	182,6	--	72,97	106,1	160,0	--	65,25	--
0/0/100	64,0	97,8	12,61	34,90	61,0	--	50,76	--	--

Tabla 5.4. Propiedades térmicas de las mezclas PP/EVOH/Ion. Na⁺

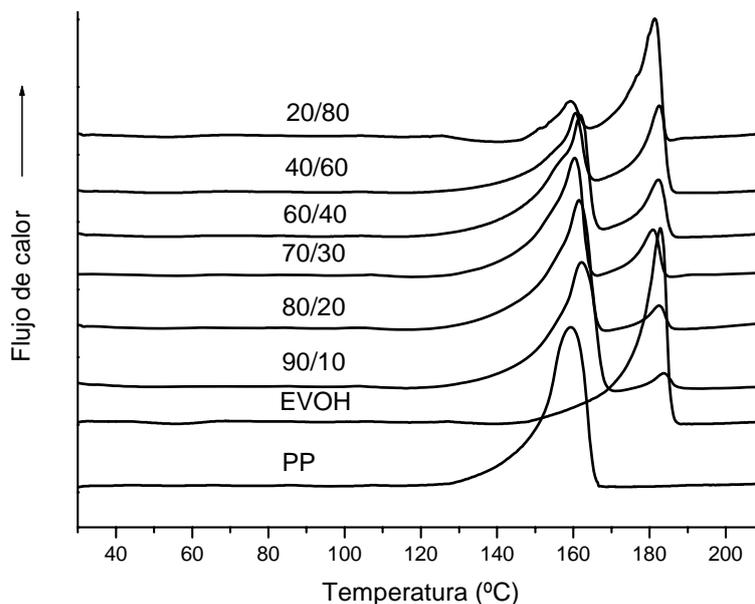


Figura 5.3. Termogramas de fusión para las mezclas binarias PP/EVOH

Mezclas binarias

En la figura 5.3 podemos ver los termogramas de las mezclas binarias, que muestran los dos picos de fusión correspondientes al PP y al EVOH, respectivamente. El pico de fusión del EVOH aumenta de tamaño al aumentar la cantidad de EVOH en las mezclas, a la par que disminuye el pico del PP. La existencia de los dos picos tan claros indica la ausencia de miscibilidad termodinámica entre los dos componentes de las mezclas (PP y EVOH). De haber miscibilidad aparecería un solo pico intermedio o por lo menos los picos se habrían aproximado. Esto se observa también en las tablas de datos, en las que no se aprecian desplazamientos relevantes en los puntos de fusión y cristalización correspondientes al PP y EVOH en las mezclas. Además si nos fijamos en las exotermas de los materiales puros, el PP está todavía fundido cuando cristaliza el EVOH (a la T_c del

EVOH), por tanto no es probable que afecte a la cristalización del copolímero. Cuando el PP comienza a cristalizar, el EVOH ya ha cristalizado y es posible que los cristales de EVOH impidan la formación y/o crecimiento de los de PP aumentando el ancho del pico de fusión y disminuyendo su porcentaje de cristalinidad.

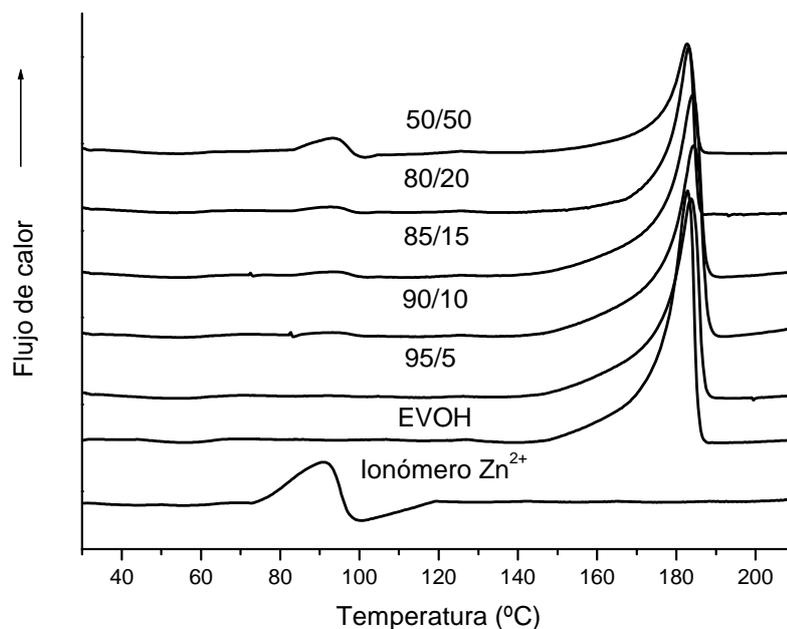


Figura 5.4. Termogramas de fusión de las mezclas EVOH/ionómero Zn^{2+}

La figura 5.4. muestra los termogramas de las mezclas binarias EVOH/ionómero Zn^{2+} , correspondientes al segundo barrido de calentamiento de las muestras previamente cristalizadas. No se apreciaron cambios en las temperaturas de fusión de los picos. Aún así se intentó estudiar si el Zn^{2+} afectaba o no a la estructura cristalina del EVOH y para ello se representan también los barridos de enfriamiento para cada una de las mezclas EVOH/ionómero, como se pueden ver en la figura 5.5.

La temperatura de cristalización del ionómero aumenta ligeramente con el porcentaje de ionómero de zinc en las mezclas. El crecimiento de la T_c del ionómero en las mezclas indica que posiblemente el EVOH facilita la cristalización del ionómero al actuar como agente nucleante. Sin embargo por DSC no se observa que el ionómero Zn^{2+} afecte,

visiblemente, la estructura cristalina del EVOH. Ya que las interacciones químicas entre el EVOH y el ionómero de zinc son similares a los del copolímero y el otro ionómero, se prevén resultados similares para las mezclas EVOH/ionómero Na^+ .

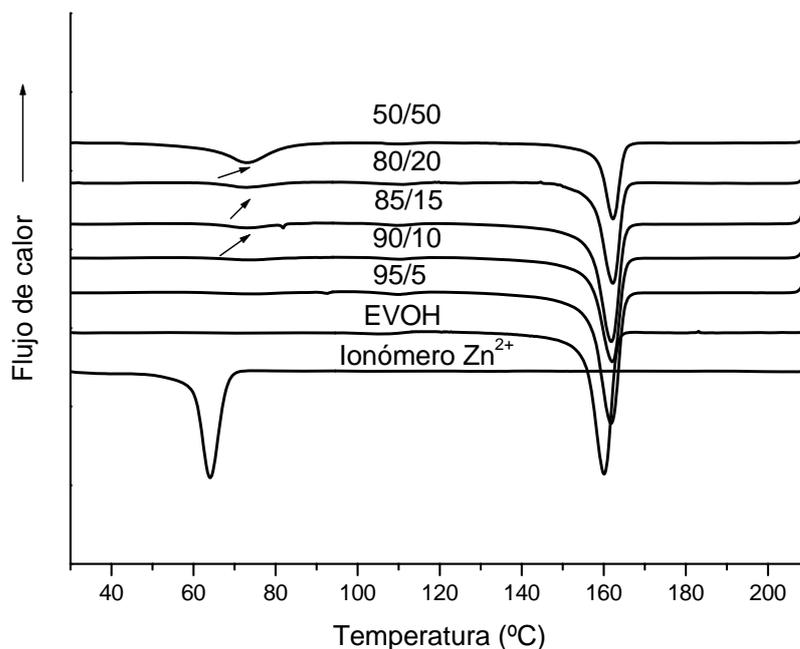


Figura 5.5. Termogramas de cristalización de las mezclas EVOH/ionómero Zn^{2+}

Mezclas ternarias

Las figuras de la 5.6 a la 5.13 muestran los termogramas correspondientes al segundo barrido de calentamiento para las mezclas PP/EVOH con diferentes cantidades de compatibilizante, tanto ionómero de Zn^{2+} como ionómero de Na^+ .

Para las mezclas con mayor cantidad de ionómero se observa una pequeña endoterma de fusión a 90°C en el caso de las mezclas con ionómero Zn^{2+} y a 100°C en el caso de las mezclas con ionómero Na^+ , que corresponden con las endotermas de fusión de dichos ionómeros. Este hecho prueba que las interacciones EVOH-ionómero en las mezclas no alteran el comportamiento de fusión del ionómero.

Aunque algunos autores han encontrado que la temperatura de fusión del EVOH disminuye en formulaciones con alto contenido de ionómero debido a la miscibilidad morfológica o termodinámica, en este estudio la presencia de ionómero no parece alterar el comportamiento de fusión del copolímero.

Sin embargo se observa una disminución en la temperatura de cristalización del PP con el aumento de ionómero de Na^+ o Zn^{2+} en las mezclas ternarias (ver tablas 5.3 y 5.4). Esta reducción indica que las interacciones entre los componentes existen y que la presencia de ionómero obstaculiza la formación de cristales en el PP.

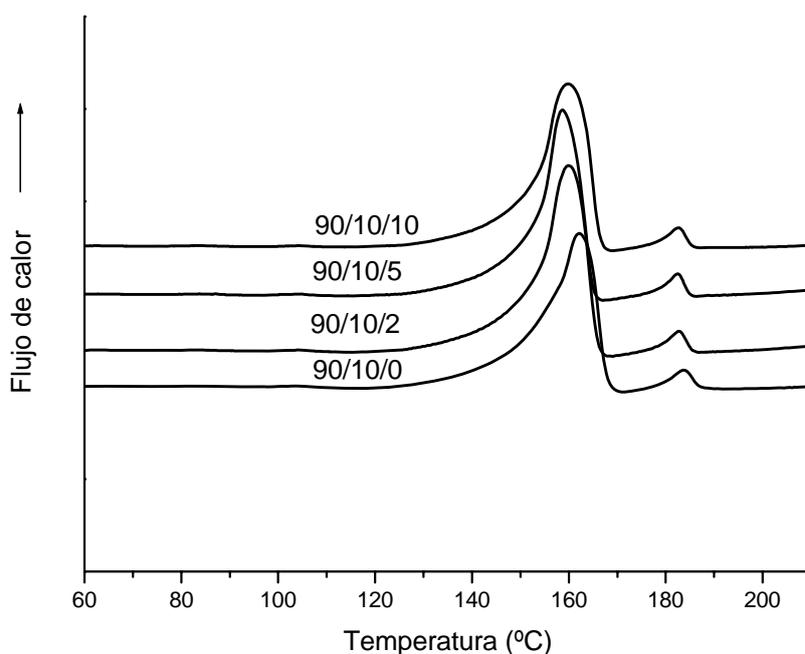


Figura 5.6. Termogramas de la mezcla 90/10 w/w PP/ EVOH compatibilizada con diferentes porcentajes de ionómero Zn^{2+}

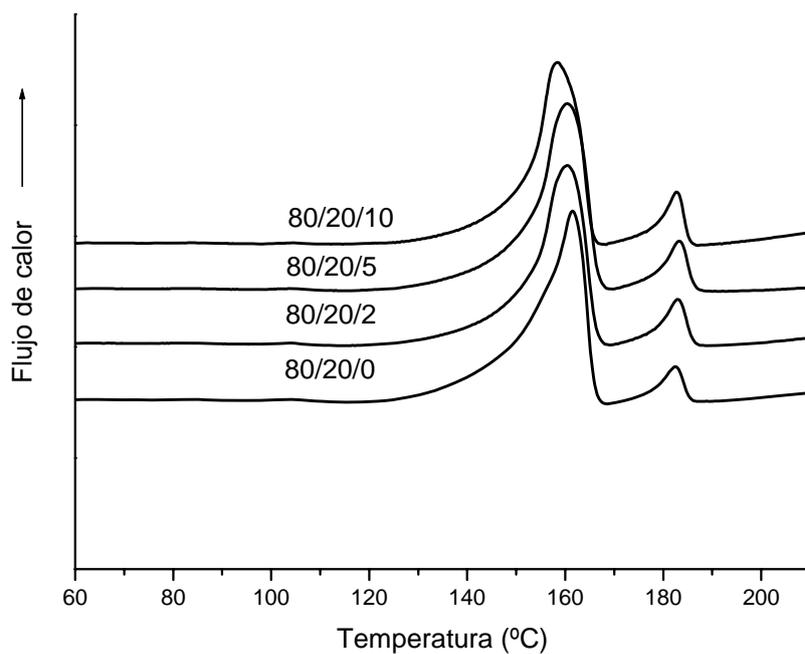


Figura 5.7. Termogramas de la mezcla 80/20 w/w PP/ EVOH compatibilizada con diferentes porcentajes de ionómero Zn²⁺

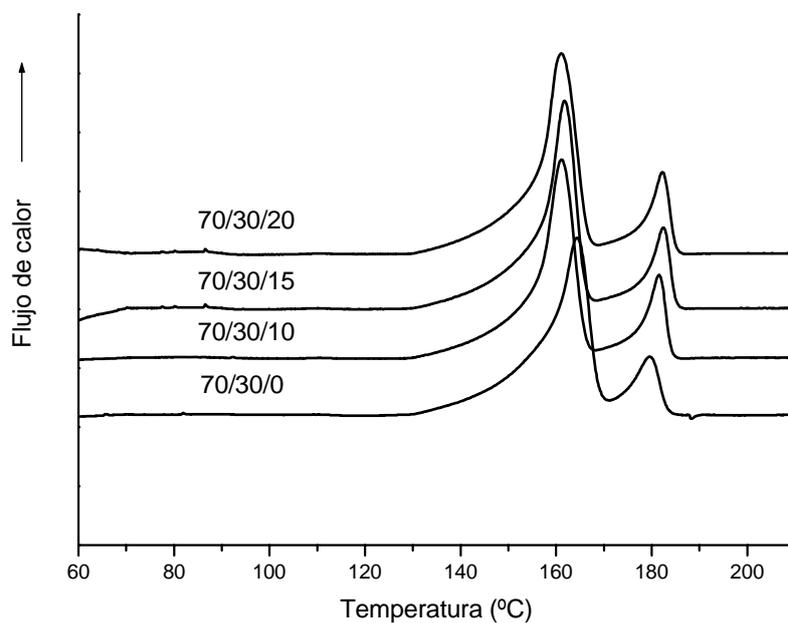


Figura 5.8. Termogramas de la mezcla 70/30 w/w PP/ EVOH compatibilizada con diferentes porcentajes de ionómero Zn²⁺

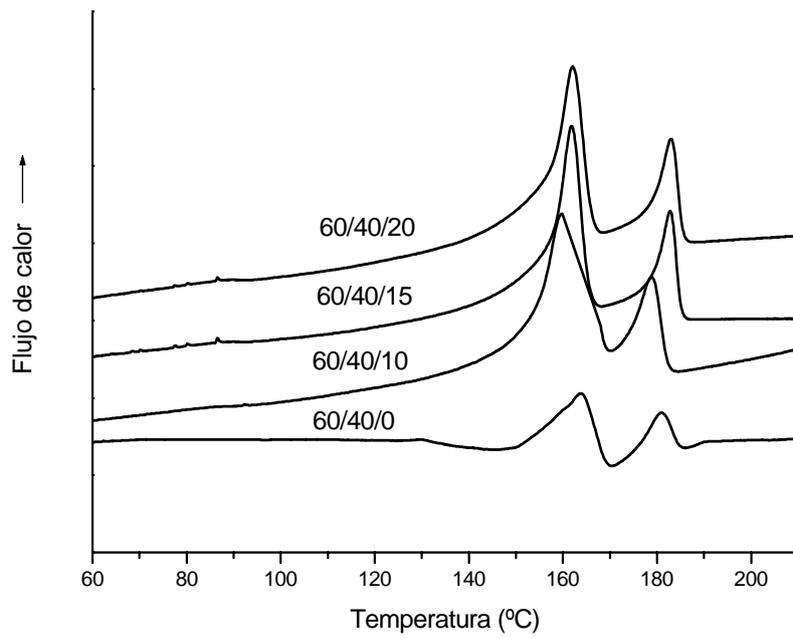


Figura 5.9. Termogramas de la mezcla 60/40 w/w PP/ EVOH compatibilizada con diferentes porcentajes de ionómero Zn²⁺

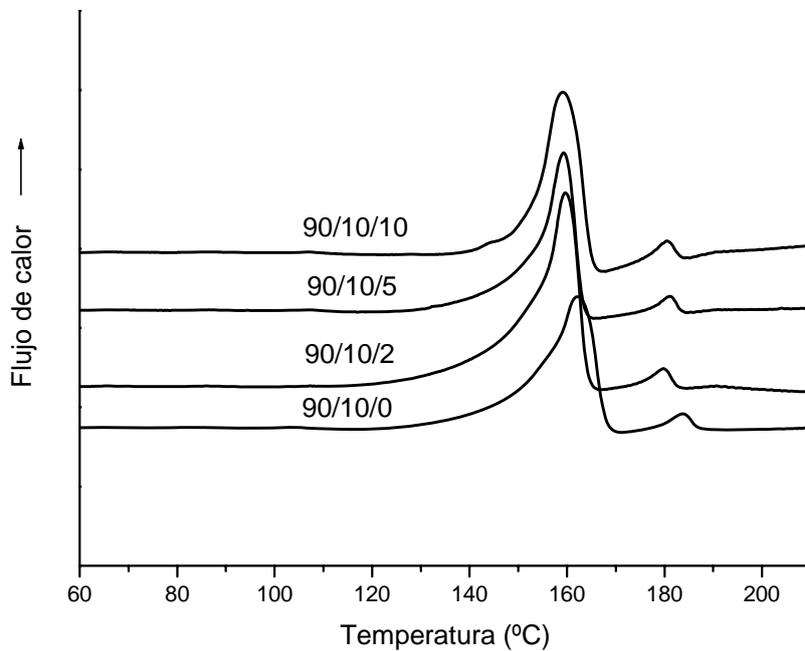


Figura 5.10. Termogramas de la mezcla 90/10 w/w PP/ EVOH compatibilizada con diferentes porcentajes de ionómero Na⁺

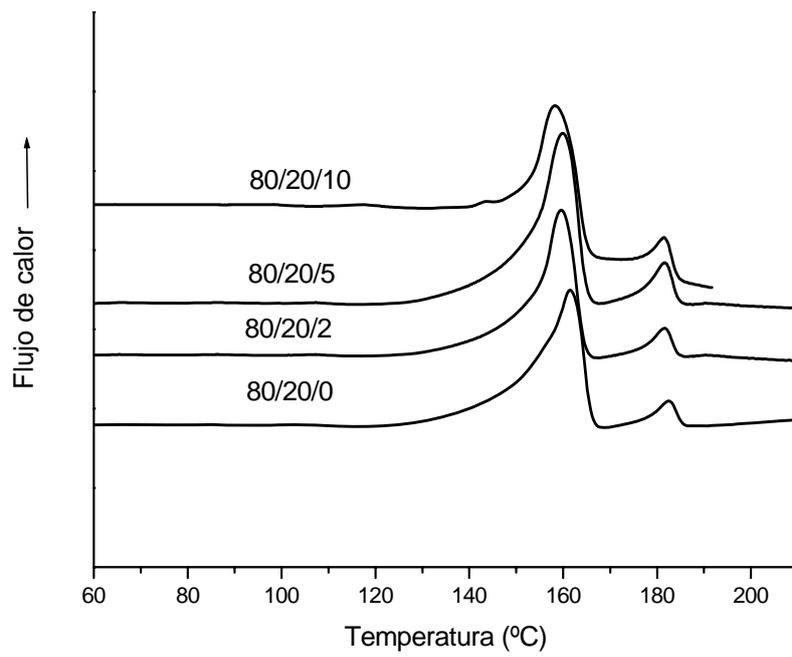


Figura 5.11. Termogramas de la mezcla 80/20 w/w PP/ EVOH compatibilizada con diferentes porcentajes de ionómero Na⁺

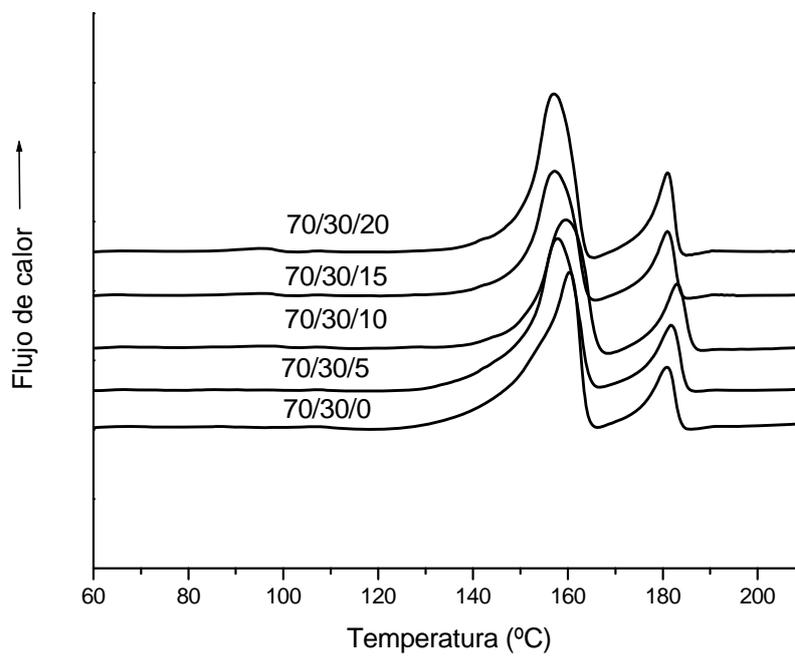


Figura 5.12. Termogramas de la mezcla 70/30 w/w PP/ EVOH compatibilizada con diferentes porcentajes de ionómero Na⁺

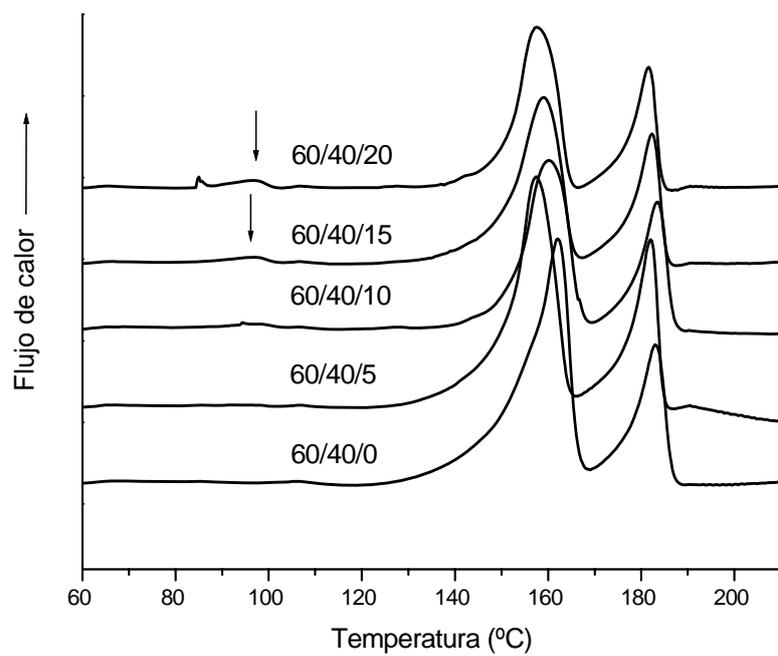


Figura 5.13. Termogramas de la mezcla 60/40 w/w PP/ EVOH compatibilizada con diferentes porcentajes de ionómero Na⁺

5.4. CONCLUSIONES

A partir del estudio de la densidad de los distintos materiales se puede ver que los valores aumentan al aumentar el porcentaje de copolímero EVOH en las mezclas, aunque son sensiblemente menores a los valores esperados según el comportamiento ideal de la regla de las mezclas. Con la adición de los ionómeros de zinc y de sodio se produce también un aumento en los valores de la densidad con el porcentaje de dichos compatibilizantes, mostrando una disminución del volumen libre de las mezclas.

La existencia de dos picos claros de fusión en los termogramas de las mezclas binarias, nos indica la ausencia de miscibilidad termodinámica entre el PP y el EVOH. Aunque la presencia del copolímero afecta a la cristalinidad del PP en las mezclas. Con la adición de los compatibilizantes podemos apreciar una disminución en la temperatura de cristalización del PP con el aumento de porcentaje de los mismos. Esto nos indica la existencia de interacciones entre los componentes de la mezcla y que el ionómero obstaculiza también la formación de cristales de PP.

5.5. BIBLIOGRAFÍA

1. J. M. Lagarón, R. Catalá, R. Gavara, *Mater. Sci. Techn.*, 20, 1 (2004)
2. R. Y. F. Liu, D. Schiraldi, A. Hiltner, E. Baer, *J. Polym. Sci.: Part. B: Polym. Phys.*, 40, 862(2002)
3. J-M. Huang, H-J. Cheng, J.-S. Wu, F.-C. Chang, *J. Appl. Polym. Sci.*, 89, 1471 (2003)
4. S. Bastida, J.I. Eguiazábal, J. Nazábal, *Polymer*, 37, 2317 (1996)
5. J-T. Yeh, W-H. Yoo, Q. Du, C-C. Chen, *J. Appl. Polym. Sci.: Part B, Polym. Phys.*, 43, 511 (2005)
6. A. López, P. Hernandez, E. Gimenez, T. Yamamoto, R. Gavara, J. M. Lagarón, *J. Appl. Polym. Sci.*, 96, 2192 (2005)
7. S.H. Park, G.J. Lee, S.S. Im, K.D Suh, *Polym. Eng. Sci.*, 38, 1420 (1998)
8. C. K. Samios, N. K. Kalfoglou, *Polymer*, 39, 3863 (1998)
9. S. Y. Lee, S. C. Kim, *J. Appl. Polym. Sci.*, 68, 1245 (1998)
10. T. W. Son, S.K. Kim, D.W. Lee and E.W. Lee, *J. Appl. Polym. Sci.*, 73, 1049 (1999)
11. H. Zhang, R. A. Weiss, J. E. Kuder, D. Cangiano, *Polym.*, 41, 3069 (2000)
12. J.M, Lagarón, E. Gímenez, J.J. Saura, R. Gavara, *Polym.*, 42, 7381 (2001)
13. 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)
14. Fatou, *Eur. Polym. J.*, 7, 1057 (1971)

Capítulo 6

*Estudio de las propiedades
mecánicas y dureza.
Propiedades ópticas*

Estudio de las propiedades mecánicas y dureza. Propiedades ópticas

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

6.1. PROPIEDADES MECÁNICAS. INTRODUCCIÓN

Para la caracterización de las mezclas de polímeros es importante el estudio de las propiedades mecánicas de los materiales, muchas de los cuales se realizan a partir de ensayos de tracción.¹⁻¹⁴

Los ensayos de tracción han sido tradicionalmente los más empleados de los distintos tipos de ensayos mecánicos. En un ensayo de tracción la probeta se alarga a lo largo de su eje principal, a velocidad constante, hasta rotura o hasta que el esfuerzo o carga alcanzan un valor determinado previamente.

En los ensayos de tracción se obtienen curvas de tensión-deformación que caracterizan el comportamiento mecánico y permiten evaluar la resistencia de los materiales; permiten obtener, además, los valores de algunos puntos significativos de interés tanto teórico como práctico, tal y como se describió en el capítulo de técnicas experimentales.

La influencia de la composición en el comportamiento mecánico de las mezclas se analizó mediante ensayos de tracción a temperatura ambiente en muestras previamente almacenadas en un desecador. Se analizó el efecto del compatibilizante en las propiedades mecánicas de muestras PP/EVOH. Se ensayaron muestras de probetas inyectadas (geometría ISO y ASTM), de filmes obtenidos por extrusión y estirados unidireccionalmente y de filmes obtenidos por compresión.

Los objetivos del estudio de las propiedades mecánicas fueron los siguientes:

- Ver el efecto que sobre las propiedades mecánicas tiene la adición de distintas cantidades de copolímero EVOH.
- Comparar el efecto de los dos tipos de compatibilizantes: ionómero de zinc e ionómero de sodio, para ello se estudiaron mezclas con distintas cantidades de los mismos.

- Estudiar el efecto del procesado de las mezclas en sus propiedades mecánicas. Se estudiaron tres tipos de procesado: probetas por inyección, filmes obtenidos por extrusión y estirados unidireccionalmente y filmes obtenidos por compresión.
- Observar el efecto de la geometría sobre las propiedades mecánicas de las mezclas, para ello se emplearon probetas inyectadas con geometría ISO y con geometría ASTM
- Analizar el efecto de las distintas velocidades de estiramiento en las propiedades mecánicas de los filmes extruídos.

En todas las tablas y gráficas se incluyen los valores medios de cada propiedad y las desviaciones estadísticas de las medidas. Para algunos materiales las desviaciones medidas en alguno de los parámetros mecánicos son muy elevadas, sin embargo, se consideró un indicativo de la falta de compatibilidad mecánica entre los componentes de dichas mezclas. De cualquier modo dichas desviaciones no alteran las tendencias de los parámetros mecánicos.

6.1.1. Resultados obtenidos con probetas inyectadas

En la figura 6.1 podemos ver las curvas representativas que se obtuvieron para los ensayos de tracción de las probetas inyectadas (tanto en el caso de la geometría ASTM como en la ISO). En ellas podemos apreciar la diferencia en la forma de la curva tensión-deformación entre el PP, y el EVOH y también el comportamiento de las mezclas binarias. Mientras que el PP es un material con alta deformación plástica y que sufre un aumento de tensión poco antes del punto de rotura, en las otras curvas se

aprecia que las probetas rompen justo después del límite elástico. La adición de EVOH aumenta la fragilidad de los materiales.

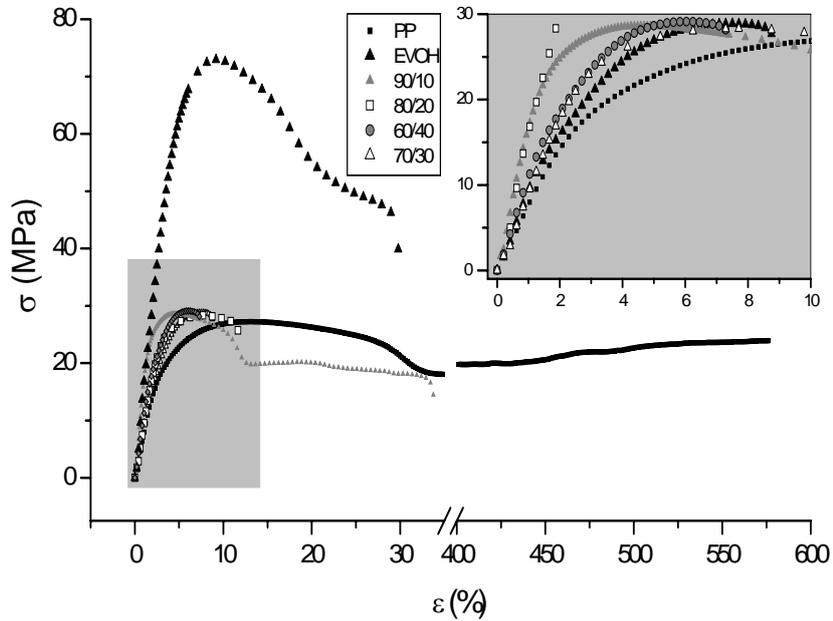


Figura 6.1. Curvas tensión-deformación para las probetas inyectadas de los componentes puros y las mezclas binarias PP/EVOH.

6.1.1.1. Geometría ASTM

Las dimensiones de las probetas con geometría ASTM pueden verse en el esquema y en la tabla de la figura 6.2.

	Dimensiones (mm)
W	6±0,5
L	33±0,5
WO	19±6,4
LO	115 (mínimo)
G	25±0,13
D	64±5
R	14±1
RO	25±1
T	2±0,2

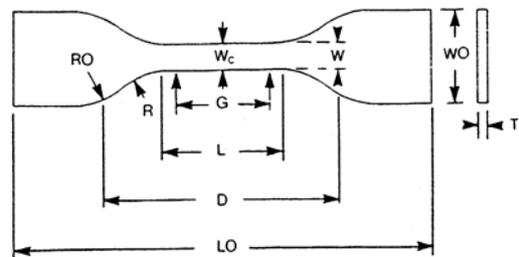


Figura 6.2. Dimensiones de las probetas con geometría ASTM

Mezclas binarias

La tabla 6.1. resume los valores de tensión (σ) y deformación (ϵ) en los puntos de fluencia (Y) y rotura (B), así como el módulo de Young obtenido de las curvas tensión-deformación para probetas moldeadas por inyección, de mezclas compatibilizadas con ionómero Zn^{2+} ensayadas con geometría ASTM.

PP/EVOH/ Zn^{2+}	E (MPa)	σ_Y (MPa)	ϵ_Y (%)	σ_B (MPa)	ϵ_B (%)
100/0/0	1639 (97)	35,8 (1,4)	8,0 (0,1)	34,8 (1,7)	306,7 (14,5)
90/10/0	1891 (26)	37,1 (0,2)	5,6 (0,2)	26,6 (1,6)	56,4 (26,2)
90/10/10	2031 (87)	37,6 (0,7)	5,6 (0,2)	32,9 (0,6)	223,2 (10,6)
80/20/0	1943 (50)	37,7 (1,0)	5,3 (0,1)	33,8 (1,6)	9,6 (1,1)
80/20/10	2041 (38)	38,6 (0,5)	5,7 (0,1)	30,3 (1,1)	162,3 (18,8)
70/30/0	2201 (31)	41,2 (0,4)	4,4 (0,2)	39,6 (1,0)	5,6 (0,7)
70/30/10	2291 (47)	45,4 (0,6)	5,3 (0,1)	38,2 (2,5)	14,6 (1,8)
70/30/15	2393 (50)	46,0 (0,4)	5,9 (0,1)	35,4 (2,0)	21,4 (3,5)
70/30/20	2254 (64)	44,1 (0,7)	5,9 (0,1)	33,7 (0,7)	116,1 (25,7)
60/40/0	2148 (108)	41,3 (1,2)	4,5 (0,1)	39,1 (1,5)	6,1 (0,4)
60/40/10	2397 (93)	47,2 (1,6)	5,3 (0,1)	41,3 (3,2)	11,4 (2,2)
60/40/15	2371 (105)	47,8 (0,4)	5,7 (0,1)	41,5 (2,8)	14,4 (3,2)
60/40/20	2264 (66)	47,8 (0,3)	5,9 (0,1)	37,1 (2,2)	21,2 (4,3)
0/100/0	3802 (220)	76,1 (1,1)	5,4 (0,1)	63,3 (1,4)	40,0 (2,7)

Tabla 6.1. Propiedades mecánicas de probetas inyectadas de las mezclas PP/EVOH/Ion. Zn^{2+} (geometría ASTM)

Los datos reflejados en la tabla 6.1. corresponden a datos obtenidos a partir de los ensayos de tracción realizados en las condiciones especificadas en el capítulo 3 con probetas inyectadas que se prepararon tal y como se comentó previamente en el capítulo de preparación de muestras.

La cantidad de copolímero añadido juega un papel importante a la hora de estudiar la compatibilidad mecánica de las mezclas, y el módulo es un buen indicativo.

Si observamos la tabla 6.1 y la figura 6.3 podemos ver que la incorporación de EVOH provoca un aumento del módulo del material a expensas de una disminución severa en la deformación en el punto de rotura de las mezclas. El aumento del módulo con la cantidad de EVOH se debe a que incorporamos un material con un módulo mayor. Además se puede observar que los valores de E son, excepto en la muestra 90/10

PP/EVOH, algo inferiores a los esperados según el comportamiento ideal de las mezclas (representado por una línea continua en la figura). Este comportamiento es bastante usual en mezclas inmiscibles.

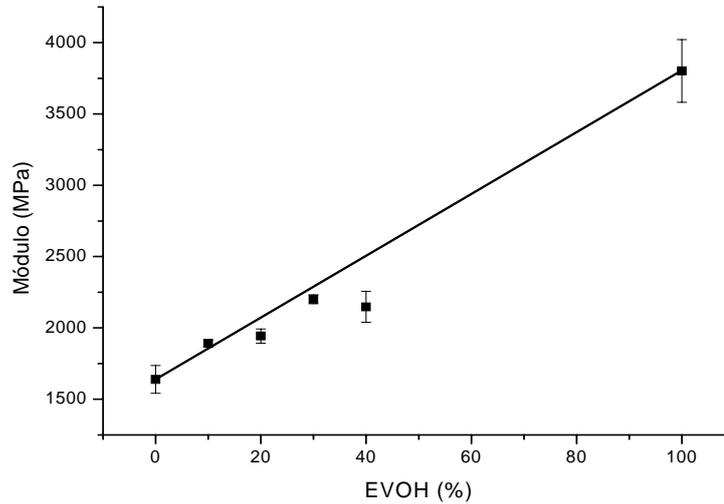


Figura 6.3. Módulo de Young frente al porcentaje de EVOH para las mezclas PP/EVOH (geometría ASTM)

El principal efecto de la incorporación de EVOH en el comportamiento mecánico de las mezclas fue una fuerte reducción de la deformación en el punto de rotura (ϵ_B). Esto puede explicarse por la presencia de grandes partículas de EVOH en la matriz de PP y la falta de adhesión entre ambos (como se verá posteriormente en el estudio de la morfología de las mezclas) y muestra la incompatibilidad de los polímeros.¹⁵ Aunque la mezcla 90/10 (w/w) PP/EVOH muestra un valor relativamente alto de ϵ_B , las otras mezclas con mayores contenidos de EVOH son más frágiles. La tensión en el punto de rotura aumenta ligeramente con respecto al valor de PP en las mezclas con mayor concentración de EVOH. Teniendo en cuenta los bajos valores de ϵ_B de las mismas, el aumento en la tensión a la rotura fue debido probablemente al alto valor del EVOH en comparación con el PP.

Mezclas ternarias

Con la intención de mejorar la compatibilidad de las mezclas y por tanto sus propiedades mecánicas, se añadió el ionómero de zinc a las formulaciones. Para cada porcentaje de EVOH se estudió el efecto de la cantidad de ionómero en los distintos parámetros. La tabla 6.1 muestra los datos obtenidos.

Para todas las composiciones de PP/EVOH el módulo aumenta con la adición de ionómero respecto al valor obtenido en las mezclas binarias, probablemente debido a la compatibilidad mejorada entre el PP y el EVOH.

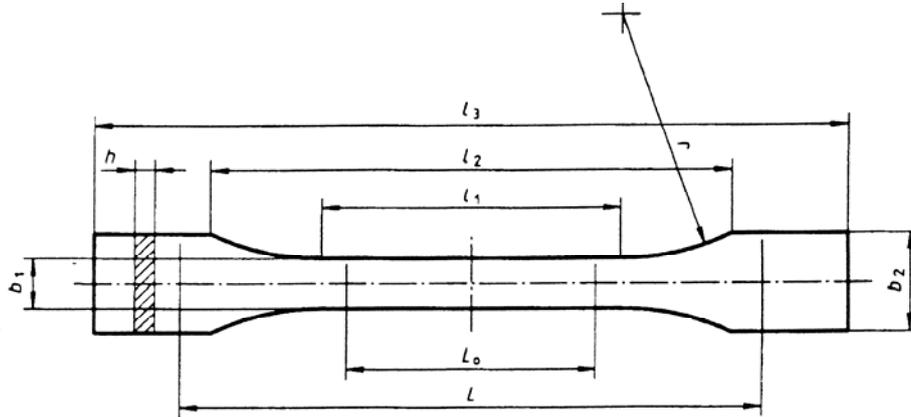
Las mezclas con la mayor cantidad de ionómero, 20%, muestran una disminución en el módulo con respecto a las mezclas con el 15% debido a que el módulo más bajo del ionómero predominó sobre el efecto de compatibilización en dichas mezclas.

Los valores de tensión a la rotura no cambian notablemente con la cantidad de ionómero. Se observa, sin embargo, un aumento en los valores de deformación en el punto de rotura con la cantidad de ionómero.

Para las mezclas 90/10 y 80/20 (w/w) PP/EVOH un 10% de ionómero es suficiente para obtener un buen valor de ϵ_B . Para las mezclas con mayor cantidad de EVOH, fue necesario aumentar la proporción de ionómero hasta el 20%. En las formulaciones con 30% de copolímero, se obtuvo un gran aumento en el valor de la deformación a la rotura, con el 20% de ionómero, sin embargo no fue suficiente esa cantidad de ionómero en el caso de las mezclas 60/40. Estos resultados son un claro indicativo del efecto de compatibilización que produce el ionómero Zn^{2+} en las mezclas PP/EVOH. Los estudios de morfología corroborarán este hecho más adelante.

6.1.1.2. Geometría ISO

Las dimensiones de las probetas con geometría ISO pueden verse en el esquema y en la tabla de la figura 6.4.



	Dimensiones (mm)
l_3	≥ 150
l_1	80 ± 2
r	20 a 25
l_2	104 a 113
b_2	$20,0 \pm 0,2$
b_1	$10,0 \pm 0,2$
h	$4,0 \pm 0,2$
L_0	$50,0 \pm 0,5$
L	115 ± 1

Figura 6.4. Dimensiones de las probetas geometría ISO

Mezclas binarias

Con la intención de seguir estudiando el comportamiento mecánico de las mezclas PP/EVOH se realizaron ensayos de tracción con probetas con geometría ISO, estos resultados pueden verse en las tablas 6.2 y 6.3, para las muestras binarias y compatibilizadas con ionómeros zinc y sodio, respectivamente. A la vista de los pobres

resultados obtenidos para las mezclas 70/30 y 60/40 compatibilizadas con ionómero zinc con la geometría ASTM, con la geometría ISO ya no se estudiaron esas formulaciones.

Los ensayos se realizaron en las mismas condiciones experimentales que los anteriores. Las probetas inyectadas se prepararon, de acuerdo a la norma ISO 527, tal y como se explicó en el capítulo de preparación de muestras.

PP/EVOH/ion. Zn ²⁺	E (MPa)	σ_y (MPa)	ϵ_y (%)	σ_B (MPa)	ϵ_B (%)
100/0/0	854 (12)	28,9 (0,2)	13,1 (0,1)	25,0 (0,4)	575,0 (1,0)
90/10/0	1025 (25)	30,1 (1,0)	9,5 (0,3)	10,4 (0,4)	33,0 (14,3)
90/10/2	953 (34)	28,9 (1,1)	10,8 (0,3)	14,6 (6,4)	53,2 (42,1)
90/10/5	975 (40)	29,0 (0,3)	10,4 (0,3)	21,5 (5,4)	544,2 (60,8)
90/10/10	889 (24)	28,2 (0,9)	10,9 (0,2)	21,5 (3,8)	552,9 (41,4)
80/20/0	1102 (16)	29,8 (0,8)	7,6 (0,2)	25,2 (0,2)	11,8 (1,1)
80/20/2	1029 (22)	27,1 (3,7)	8,2 (0,6)	26,9 (3,8)	8,2 (0,6)
80/20/5	1006 (47)	29,0 (0,9)	9,2 (0,5)	26,1 (0,3)	17,6 (1,0)
80/20/10	1028 (26)	29,1 (0,8)	9,2 (0,2)	26,2 (0,2)	18,7 (1,1)
0/100/0	2009 (248)	73,9 (1,2)	8,7 (0,3)	39,7 (2,9)	28,0 (2,1)

Tabla 6.2. Propiedades mecánicas de probetas inyectadas de las mezclas PP/EVOH/Ion. Zn²⁺ (geometría ISO)

Al igual que para el caso de las probetas con la geometría ASTM se produce un aumento del valor del módulo con el aumento de la cantidad de EVOH en la formulación, a expensas de una importante disminución en la deformación en el punto de rotura de las mezclas, esto puede verse en las tablas 6.2 y 6.3 y también en la figura 6.5. Los valores obtenidos de E son próximos a los esperados según el comportamiento ideal de las mezclas, con excepción de las composiciones 70/30 y 60/40 como se puede observar en la grafica 6.5. Este comportamiento es típico en mezclas inmiscibles. La tensión medida en el punto de fluencia es prácticamente constante y la deformación en el punto de rotura desciende con el contenido en EVOH. La tensión a la rotura aumentó ligeramente con respecto al valor de PP en las mezclas con mayor concentración de

copolímero (30 y 40%). Teniendo en cuenta el descenso en los valores de ϵ_B de estas composiciones, el aumento en la tensión a la rotura fue debido probablemente a que el punto de rotura está muy próximo al límite elástico o punto de fluencia. Todo esto está relacionado, como se ha dicho para el caso de las probetas ASTM, con la pobre compatibilidad entre el PP y el EVOH.

PP/EVOH/ion. Na ⁺	E (MPa)	σ_Y (MPa)	ϵ_Y (%)	σ_B (MPa)	ϵ_B (%)
100/0/0	854 (12)	29,1 (0,1)	13,1 (0,1)	25,0 (0,4)	575,0 (1,0)
90/10/0	1025 (25)	30,0 (0,9)	9,5 (0,3)	10,4 (0,4)	33,0 (14,3)
90/10/2	880 (36)	29,1 (0,4)	12,0 (0,7)	18,6 (0,3)	165,1 (27,8)
90/10/5	896 (48)	29,0 (0,2)	11,4 (0,6)	25,0 (0,1)	577,8 (0,7)
90/10/10	883 (13)	28,9 (0,1)	11,3 (0,2)	22,6 (3,2)	566,9 (19,1)
80/20/0	1102 (16)	30,0 (0,2)	7,6 (0,2)	25,2 (0,2)	11,8 (1,1)
80/20/2	958 (22)	30,0 (0,3)	9,9 (0,4)	17,9 (0,2)	30,7 (7,8)
80/20/5	933 (34)	29,9 (1,1)	10,8 (0,3)	18,2 (0,4)	41,3 (20,5)
80/20/10	959 (17)	30,9 (0,1)	10,2 (1,0)	18,4 (0,3)	119,7 (25,5)
70/30/0	1044 (26)	30,1 (0,2)	7,1 (0,2)	27,4 (0,3)	8,4 (0,4)
70/30/5	1026 (21)	33,0 (1,3)	9,1 (0,3)	30,7 (0,6)	12,6 (1,3)
70/30/10	945 (18)	31,9 (0,9)	10,1 (0,2)	29,8 (0,5)	14,6 (1,6)
70/30/15	1003 (34)	32,9 (0,1)	9,6 (0,4)	29,4 (0,3)	11,5 (1,1)
70/30/20	904 (42)	33,0 (0,2)	10,3 (0,2)	29,4 (0,1)	14,7 (1,2)
60/40/0	1236 (23)	31,0 (0,4)	5,8 (0,2)	27,6 (0,3)	7,4 (0,6)
60/40/5	1150 (21)	36,0 (1,1)	8,4 (0,3)	32,3 (0,5)	11,2 (0,9)
60/40/10	1125 (24)	35,9 (0,2)	9,1 (0,3)	32,4 (0,8)	11,9 (2,1)
60/40/15	1067 (41)	36,1 (0,2)	9,8 (0,2)	32,4 (0,2)	13,7 (1,8)
60/40/20	1050 (36)	31,9 (1,4)	8,0 (0,3)	29,2 (0,6)	8,4 (0,5)
0/100/0	2009 (248)	74,1 (1,0)	8,7 (0,3)	39,7 (2,9)	28,0 (2,1)
0/0/100	130 (2)	14,2 (1,3)	124,8 (9,3)	13,9 (0,4)	131,6 (14,9)

Tabla 6.3. Propiedades mecánicas de probetas inyectadas de las mezclas PP/EVOH/Ión. Na⁺

Las diferencias en los valores absolutos del módulo elástico o de Young medidos sobre las probetas tipo ASTM e ISO, es quizás el dato más significativo al comparar ambas geometrías.

Los valores más altos obtenidos para la geometría ASTM pueden deberse a diferencias en la estructura semicristalina de los materiales como consecuencia principalmente de distintas condiciones de enfriamiento de las piezas en el molde, ya

que el espesor de las probetas es la mitad (aproximadamente) que para el caso de la geometría ISO. El aumento de la rigidez del material también explicaría por qué la deformación en el punto de rotura es menor en geometría ASTM que en ISO.

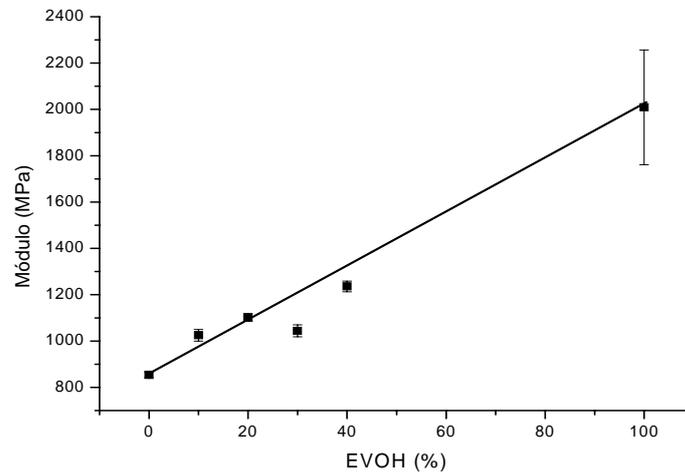


Figura 6.5. Módulo de Young frente al porcentaje de EVOH para las mezclas PP/EVOH (geometría ISO)

Mezclas ternarias

Ionómero de zinc

Debido al alto porcentaje de ionómero zinc que fue necesario para compatibilizar las mezclas 70/30 y 60/40, en el caso de las probetas con geometría ASTM, con geometría ISO se estudiaron únicamente las mezclas 90/10 y 80/20. Para las mezclas 90/10, la tensión en el punto de fluencia se mantiene aproximadamente en el mismo valor (sobre 30 MPa) en todas las mezclas estudiadas. De aquí se deduce que el nivel de tensiones en el cual se produce la deformación plástica es similar en todas las formulaciones, es decir, no varía con la cantidad de ionómero.

Los valores de deformación en el punto de fluencia aumentan respecto al de las mezclas sin ionómero. Con la adición del compatibilizante, los valores tienden a

aproximarse a los del polipropileno puro indicando el aumento de la adhesión interfacial entre el polipropileno y el copolímero, que permite obtener materiales más dúctiles.

La deformación en el punto de rotura es el parámetro que más cambia al incorporar el ionómero de zinc. En el sistema sin compatibilizar la ϵ_B desciende bruscamente al aumentar la cantidad de EVOH, pero una pequeña adición de ionómero mejora las propiedades del material, alcanzando valores próximos a 575% (valor alcanzado por el PP) en la mezcla 90/10 con el 10% de ionómero de zinc que es el material que mejores propiedades mecánicas presenta.

Para las mezclas 80/20, la deformación en el punto de rotura al añadir el compatibilizante aumenta un poco con respecto a la mezcla sin ionómero, pero no es lo suficiente ni se aproxima a los valores de deformación del PP en el punto de rotura. La cantidad de ionómero añadido no es lo suficiente como para compatibilizar bien estas formulaciones, sin embargo añadir más ionómero de zinc probablemente haría descender el módulo de Young.

Ionómero de sodio

Al igual que con el otro compatibilizante se estudió el efecto que produjo la adición de ionómero de sodio en las propiedades mecánicas de las mezclas PP/EVOH. Las probetas fueron moldeadas por inyección en forma de probetas con geometría ISO. En la tabla 6.3 se pueden ver los resultados obtenidos. Para el mismo porcentaje de EVOH el módulo disminuye o permanece igual con la adición de ionómero, aunque siempre con valores mayores a los del PP. Esto es debido al bajo valor del módulo del ionómero. En general, los módulos de las mezclas mejoran con respecto al módulo del PP puro.

La tensión en el punto de rotura aumenta con respecto a los valores obtenidos para las mezclas binarias (excepto en la mezcla 80/20), aunque la tendencia seguida al incorporar el ionómero en las mezclas fue diferente para cada composición.

La adición del ionómero de Na^+ a las mezclas hace aumentar la deformación en el punto de rotura. Es evidente que los agregados iónicos actúan como compatibilizante en las mezclas poliméricas, pero los resultados no son similares para todas las formulaciones ternarias.

La ϵ_B de las mezclas 90/10 mejora con la adición de ionómero. Para las mezclas 90/10, un 2% de ionómero fue suficiente para conseguir un valor de deformación a la rotura 4 veces mayor que el de la muestra sin compatibilizar. Sin embargo, es necesario añadir un 5% para obtener un valor próximo al del PP puro.

En las mezclas 80/20 el comportamiento mecánico cambia con la adición de ionómero. La baja deformación en el punto de rotura que presentaban las mezclas binarias aumenta ligeramente con la adición de compatibilizante, aunque los ensayos mecánicos muestran una dispersión bastante alta y por lo tanto la desviación estándar obtenida, para el valor medio de deformación en el punto de rotura es alta. Se produce un aumento de ϵ_B con la cantidad de ionómero, pero dicho aumento, es menor que en caso de la mezcla anterior, con un 2% de ionómero solo se aumenta en 0,6 veces el valor de deformación a la rotura con respecto a la mezcla sin compatibilizar. Incluso con proporciones del 10% de ionómero de Na^+ , los valores alcanzados son muy inferiores a los del PP puro. Las altas desviaciones (en las mezclas con 5% y 10% de ionómero) muestran que la incorporación del compatibilizante no fue tan efectiva como en el caso de las mezclas 90/10, incluso aunque el comportamiento mecánico corresponde al de un material con alta deformación plástica.

Para las mezclas 70/30 y 60/40 se estudiaron proporciones de hasta el 20% de compatibilizante. Aunque se pudo observar un aumento en la deformación en el punto de rotura, las mezclas muestran valores de ϵ_B próximos a los obtenidos para las mezclas sin compatibilizante. Las probetas rompen próximas al punto de fluencia, y por tanto los valores de tensión en la rotura son similares a los valores de tensión medidos en el límite elástico, estas mezclas son frágiles. La adición de ionómero en el caso de estas formulaciones no fue suficiente para obtener una compatibilización efectiva.

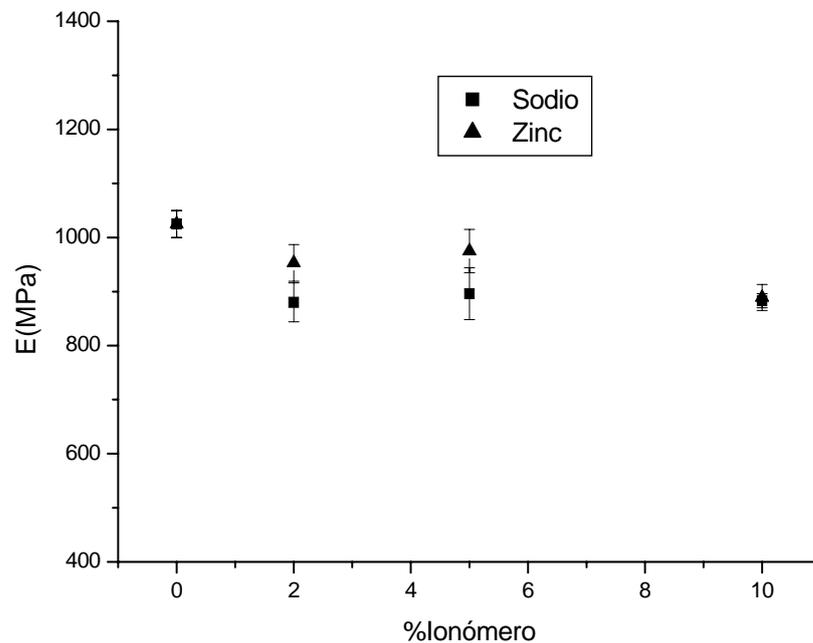


Figura 6.6. Módulo de Young frente al porcentaje de ionómero para las mezclas 90/10 PP/EVOH compatibilizadas con ionómero de zinc y sodio

Comparando los parámetros mecánicos obtenidos en las formulaciones con el ionómero de sodio y con el ionómero de zinc nos encontramos que para la mezcla 90/10, es necesaria una menor cantidad de compatibilizante (5%) en el caso del ionómero de sodio para obtener valores de deformación en el punto de rotura próximos a los del PP puro. En el caso del ionómero de zinc se necesita al menos un 10% del

mismo para aproximarse al valor de deformación de la poliolefina. Aunque cualquiera de las dos formulaciones es válida para la aplicación industrial estudiada.

En las fig. 6.6 y 6.7 se representa el módulo de Young en función del porcentaje de ionómero para las formulaciones 90/10 y 80/20 PP/EVOH, respectivamente. Comparando los mismos contenidos de compatibilizante las variaciones observadas de un ionómero respecto a otro en el valor del módulo de Young se encuentran dentro de las desviaciones estadísticas. Los valores de los módulos son más altos en el caso del zinc que en el sodio, lo que significa que las muestras compatibilizadas con sodio son menos rígidas que las muestras compatibilizadas con zinc.

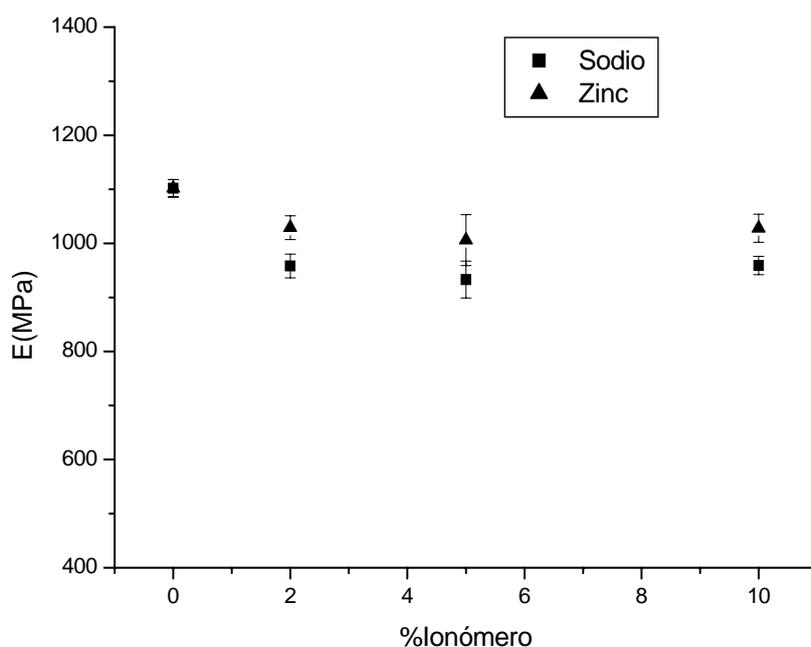


Figura 6.7. Módulo de Young frente al porcentaje de ionómero para las mezclas 80/20 PP/EVOH compatibilizadas con ionómero de zinc y sodio

6.1.2. Resultados obtenidos con filmes

6.1.2.1. Filmes obtenidos por extrusión

A continuación se analizaron las propiedades mecánicas de los filmes obtenidos por extrusión. Nos interesa el estudio de estos filmes, ya que además de obtener información sobre el efecto del procesado en las propiedades de los materiales, uno de los objetivos de la tesis es obtener filmes con alta barrera al oxígeno, con aplicaciones en la industria del envasado de los alimentos, donde el proceso de extrusión de film es el más utilizado.

Los filmes fueron estirados unidireccionalmente entre dos rodillos con una velocidad de estiramiento de 5,5 rpm y ensayados en la dirección de estiramiento. Los ensayos se realizaron bajo las condiciones especificadas en el capítulo 3 según la norma DIN 53457. Las probetas de los filmes tenían unas dimensiones de 150mm x 15mm.

Ionómero Zn²⁺

En la tabla 6.4 se pueden ver las propiedades mecánicas de filmes extruídos, cuya composición fue 90/10 y 80/20 w/w PP/EVOH sin ionómero y con un 10% de ionómero Zn²⁺.

Como se ha visto en el caso de las probetas inyectadas, las otras mezclas (70/30 y 60/40), no tienen aplicación industrial porque no son mecánicamente compatibles sin utilizar altas cantidades de ionómero (mayor que el 20%), y es bien conocido que la alta permeabilidad del ionómero al oxígeno reduce las buenas propiedades barrera del EVOH, si este se emplea en proporciones altas.¹⁴

PP/EVOH/ion. Zn ²⁺	E (MPa)	σ_B (MPa)	ϵ_B (%)
100/0/0	1122 (100)	38,0 (4,0)	538,0 (22,0)
90/10/0	1266 (124)	27,8 (4,0)	236,0 (53,0)
90/10/10	1290 (100)	47,0 (6,0)	478,0 (56,0)
80/20/0	1127 (87)	25,3 (4,0)	31,0 (5,0)
80/20/10	1328 (84)	46,0 (4,0)	489,0 (41,0)

Tabla 6.4. Propiedades mecánicas de filmes de las mezclas PP/EVOH/Ion. Zn²⁺

El módulo de Young aumenta con la cantidad de EVOH, aunque los datos del módulo de los filmes son distintos que los módulos de las muestras moldeadas por inyección. Esas diferencias son debidas probablemente a la diferente geometría y a la mayor velocidad de la deformación utilizada en este caso. Con la adición de ionómero, el módulo de los filmes sufre pequeñas variaciones. Se observó un claro incremento en el valor del módulo solamente para el film de la formulación 80/20 compatibilizado con un 10% de ionómero de zinc.

El comportamiento mecánico de los filmes en el punto de rotura fue mejor que el comportamiento de las muestras moldeadas por inyección. Sólo para los filmes de las mezclas 80/20, la tensión en el punto de rotura decrece con respecto a las muestras moldeadas por inyección, este hecho es debido probablemente a la heterogeneidad de estos filmes. La resistencia a la tracción (σ_B) de los filmes 90/10 y 80/20 con un 10% de ionómero Zn²⁺ aumenta con respecto a la correspondiente al PP puro, y con respecto al valor correspondiente de las muestras moldeadas por inyección. La tensión a la rotura y también la deformación a la rotura alcanzan valores similares para las dos mezclas compatibilizadas. Si se comparan los valores de deformación en el punto de rotura, la ϵ_B de las mezclas solo decrece un 10% con respecto al PP puro, mientras en las muestras inyectadas la disminución fue mucho mayor.

Esta claro que el efecto del compatibilizante es mayor en los filmes extruídos que en las muestras moldeadas por inyección. La orientación molecular sufrida por los filmes durante el estiramiento mejora las propiedades mecánicas.

Ionómero Na⁺

Las propiedades mecánicas de los filmes obtenidos por extrusión y compatibilizados con ionómero Na⁺ se resumen en la tabla 6.5. En las mezclas binarias, PP/EVOH el módulo aumenta con la cantidad de EVOH y con la adición del ionómero, el módulo de los filmes muestra ligeras variaciones en las mezclas 90/10 y 80/20. En las otras mezclas ternarias, el valor de E se incrementa con respecto a las mezclas binarias. Esto demuestra que el compatibilizante promueve el aumento del módulo de Young provocado por la presencia de copolímero, y solo la mezcla 70/30 con un 20% de ionómero muestra una reducción en su valor causada probablemente por el bajo valor del módulo del ionómero y la alta concentración del mismo en esta formulación.

Al igual que ocurría con el otro ionómero el comportamiento mecánico de los filmes en el punto de rotura fue mejor que el de las probetas moldeadas por inyección. La resistencia a la tracción soportada por los filmes PP/EVOH con ionómero de sodio aumenta con respecto a las muestras inyectadas, pero los valores no muestran una clara tendencia al incorporar el ionómero. En los filmes de muestras binarias, ϵ_B fue mayor que en las muestras inyectadas para las mezclas 90/10 y 80/20, sin embargo se obtuvieron valores similares para las muestras 70/30 y 60/40. Con la adición de ionómero, los valores de deformación para las mezclas 90/10 fueron próximos a los del PP puro. De los resultados obtenidos se deduce, excepto en las mezclas 60/40, que superada una cantidad, el aumento del porcentaje de ionómero de sodio en las

formulaciones no implica una mejoría de las propiedades mecánicas de los filmes¹⁵. El incremento más importante con respecto a las mezclas inyectadas fue el alcanzado en las mezclas 70/30 con un 15% de ionómero y en la 60/40 con un 20% de ionómero, en éstas la compatibilización permite obtener materiales con alta deformación plástica. Sin embargo, estas formulaciones carecen de aplicación industrial porque la cantidad de ionómero de sodio es excesiva y el coste del producto sería muy elevado. En general, como se explicó en el caso del ionómero zinc, la orientación molecular sufrida por los materiales durante el proceso de estiramiento mejora las propiedades mecánicas de las mezclas ternarias también con el ionómero de sodio.

PP/EVOH/ion. Na⁺	E (MPa)	σ_B (MPa)	ϵ_B (%)
100/0/0	1122 (100)	38,3 (4,0)	538,0 (21,9)
90/10/0	1266 (124)	27,8 (4,0)	236,0 (53,0)
90/10/2	1392 (99)	44,8 (6,1)	424,9 (90,0)
90/10/5	1197 (145)	38,2 (8,2)	471,0 (86,0)
90/10/10	1111 (94)	40,0 (3,0)	453,9 (17,9)
80/20/0	1127 (87)	25,3 (4,0)	31,0 (5,0)
80/20/2	1268 (60)	30,6 (1,9)	9,1 (1,2)
80/20/5	1261 (149)	38,6 (2,9)	470,9 (44,2)
80/20/10	1388 (178)	50,3 (1,3)	439,4 (9,3)
70/30/0	1391 (127)	31,1 (3,4)	5,0 (1,0)
70/30/15	1741 (90)	46,8 (3,0)	448,7 (10,2)
70/30/20	1506 (90)	33,8 (2,5)	268,0 (231,5)
60/40/0	1405 (129)	34,7 (1,1)	7,1 (2,2)
60/40/15	1561 (74)	38,7 (3,1)	348,7 (38,3)
60/40/20	1822 (152)	45,6 (6,3)	351,7 (43,9)

Tabla 6.5. Propiedades mecánicas de filmes de las mezclas PP/EVOH/ionómero Na⁺

6.1.2.2. Efecto de la velocidad de estiramiento en las propiedades mecánicas de los filmes

Se varió la velocidad de estiramiento de los filmes a la salida de la extrusora, con el objeto de estudiar el efecto de este parámetro en las propiedades de los materiales.

El estudio fue llevado a cabo en los filmes de las mezclas binarias, y en los filmes de las mezclas compatibilizadas con el ionómero Na⁺. Se seleccionaron las siguientes velocidades para los rodillos de estiramiento: 3,5; 4,5; 5,5; y 6,5 rpm.

En las figuras 6.8, 6.9, 6.10 y 6.11 se representa el efecto de la velocidad de estiramiento en la deformación medida en el punto de rotura de los filmes de las mezclas 90/10, 80/20, 70/30 y 60/40 respectivamente.

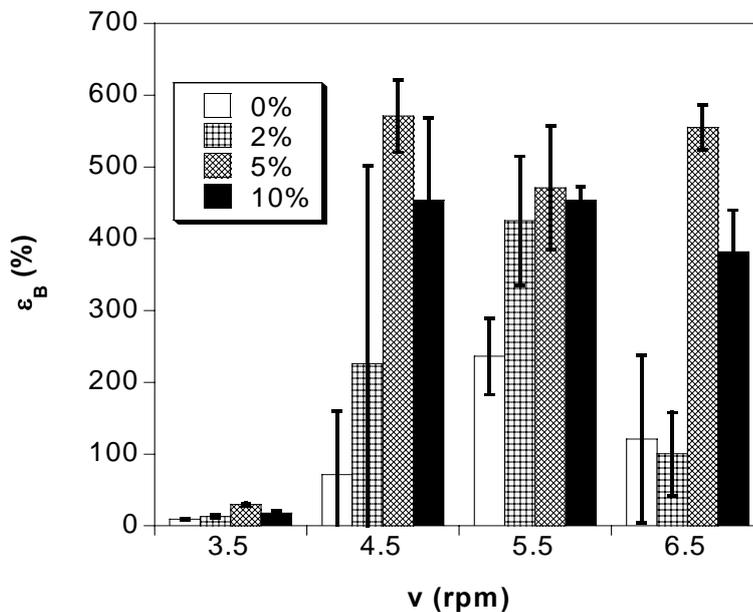


Fig. 6.8. Deformación en el punto de rotura en función de la velocidad de estiramiento para las mezclas PP/EVOH 90/10 compatibilizadas con distintos porcentajes de ionómero de sodio

En la mezcla 90/10 (fig. 6.8), tanto para las formulaciones con ionómero como para las mezclas sin compatibilizar, se produce un aumento de la deformación a la rotura con el aumento de la velocidad de estiramiento. Los mejores valores se obtienen para la velocidad 5,5 rpm, produciéndose una disminución de esta propiedad a mayor velocidad. Al ir aumentando la velocidad de estiramiento se favorece la formación y orientación de los dominios de EVOH fibrilares, pero si la velocidad de estiramiento es mayor, puede comenzar su rotura ocasionando el descenso en el valor de la deformación en el punto de rotura.¹⁶ Esta disminución es menor para las mezclas con mayor cantidad de compatibilizante, ya que éste al mejorar la adhesión entre los componentes, también dificulta en parte la rotura de las fibras, por ello para las mezclas compatibilizadas con un 10% de ionómero la caída en el valor de ϵ_B es más suave, e incluso en la mezcla compatibilizada con un 5% de ionómero se produce un ligero aumento de ϵ_B , aunque con mayores desviaciones que en el caso anterior.

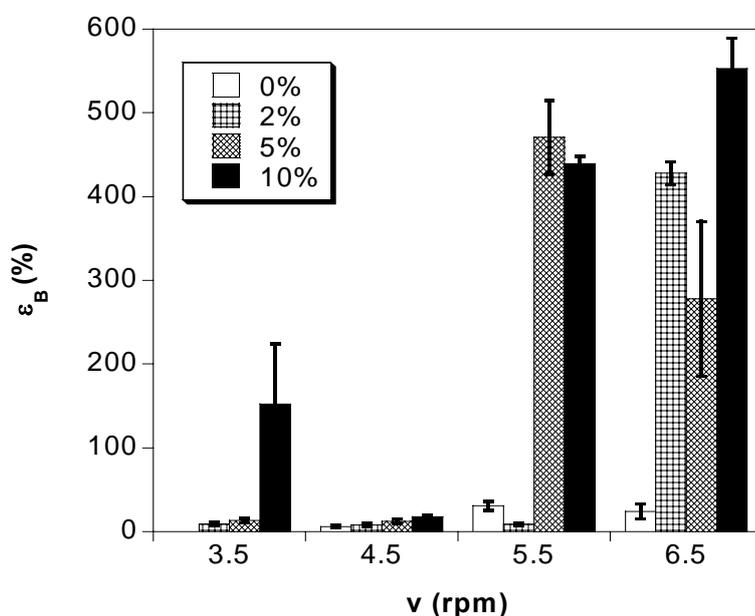


Fig. 6.9. Deformación en el punto de rotura en función de la velocidad de estiramiento para las mezclas PP/EVOH 80/20 compatibilizadas con distintos porcentajes de ionómero de sodio

En la fig. 6.9 vemos el efecto de la velocidad de estiramiento para la mezcla 80/20 en el parámetro ϵ_B . En primer lugar cabe destacar que para la mezcla sin compatibilizante no se aprecia una tendencia clara ya que al aumentar la cantidad de EVOH los valores de la deformación a la rotura para la mezcla sin compatibilizar son muy bajos y con desviaciones importantes, esto no ocurría en la formulación anterior. Para la mezcla compatibilizada con un 2% de ionómero sólo se aprecia un aumento de ϵ_B para la velocidad de 6,5 rpm. En las mezclas compatibilizadas con un 5% y un 10% de ionómero el efecto es análogo al observado para la mezcla 90/10. En el caso de la mezcla 80/20/5 se produce un aumento del valor de deformación hasta la velocidad 5,5 rpm, y luego un descenso, que puede ser atribuído a la rotura de fibras de EVOH durante el estiramiento. Para la mezcla 80/20/10 el efecto compatibilizador del ionómero hace aumentar el valor de deformación a la rotura aún a la velocidad de estiramiento de 6,5 rpm.

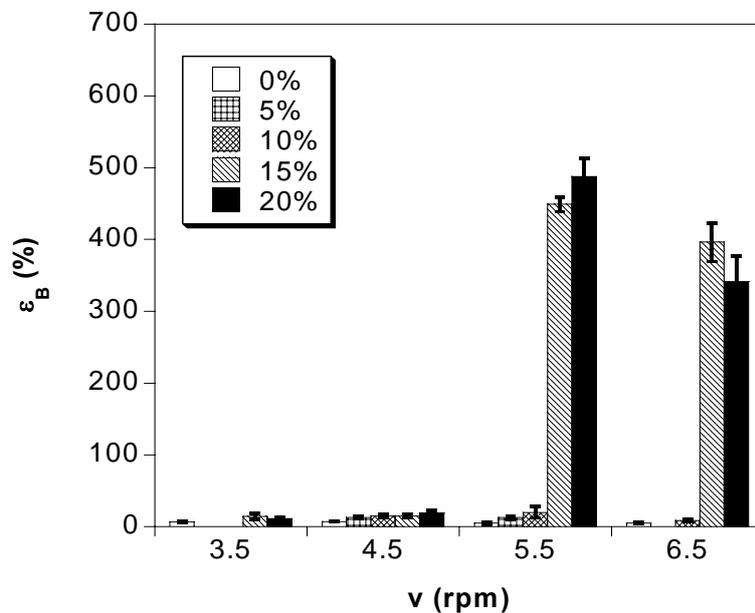


Fig. 6.10. Deformación en el punto de rotura en función de la velocidad de estiramiento para las mezclas PP/EVOH 70/30 compatibilizadas con distintos porcentajes de ionómero de sodio

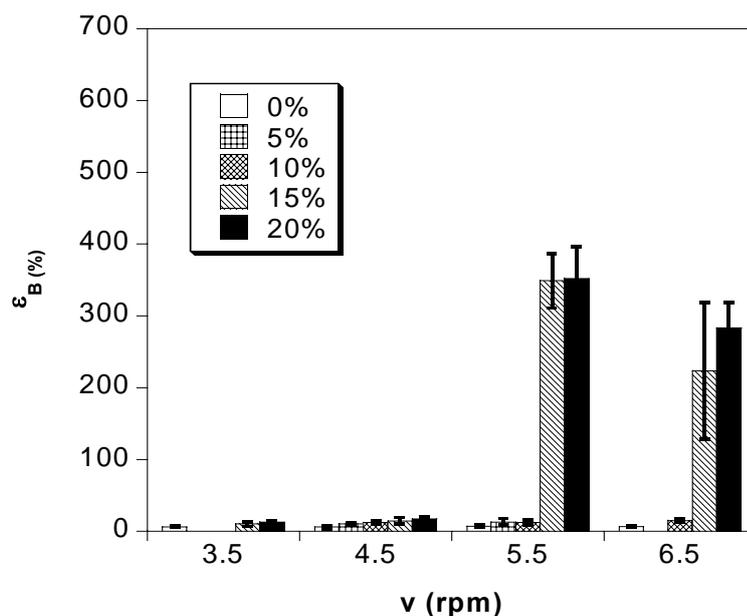


Fig. 6.11. Deformación en el punto de rotura en función de la velocidad de estiramiento para las mezclas PP/EVOH 60/40 compatibilizadas con distintos porcentajes de ionómero de sodio

Para las mezclas 70/30 y 60/40 fue necesario una cantidad de compatibilizante mayor al 15% para observar el efecto de la velocidad de estiramiento en los valores de deformación en el punto de rotura. Para las mezclas compatibilizadas con un 15% y un 20% de ionómero de sodio, se produce un aumento de ϵ_B con la velocidad de estiramiento entre las velocidades de 4,5 a 5,5 rpm, y una disminución del valor a mayor velocidad.

Esto demuestra una vez más que para porcentajes altos de copolímero es necesario una cantidad alta de ionómero para obtener materiales dúctiles y ni siquiera una gran orientación de los dominios de EVOH consiguen dicho efecto por sí solo.

En la tabla 6.6 podemos ver los valores obtenidos de la resistencia a tracción para las distintas mezclas en función de la velocidad de estiramiento. No se observa una

tendencia en los valores de σ_B con la velocidad de estiramiento para las distintas mezclas.

		σ_B (MPa)			
		VELOCIDAD (rpm)			
	%Ionómero	3,5	4,5	5,5	6,5
90/10	0	33,6 (2,1)	23,0 (6,3)	27,8 (2,0)	19,0 (7,0)
	2	32,1 (1,2)	36,6 (2,3)	44,8 (6,1)	44,2 (5,3)
	5	17,5 (1,8)	36,9 (1,0)	38,2 (8,2)	41,3 (1,3)
	10	32,0 (1,6)	34,1 (2,8)	40,0 (3,0)	42,7 (3,8)
80/20	0		28,0 (4,4)	25,3 (4,0)	28,7 (1,8)
	2	34,1 (3,2)	32,0 (1,9)	30,6 (1,9)	36,0 (3,0)
	5	32,7 (2,1)	38,6 (2,9)	38,6 (2,9)	36,4 (2,9)
	10	36,1 (1,4)	36,6 (1,3)	50,3 (1,3)	37,3 (2,3)
70/30	0	36,7 (3,4)	35,5 (1,9)	31,1 (3,4)	29,9 (2,6)
	10		34,1 (3,9)	34,0 (3,1)	39,3 (13,2)
	15	32,3 (1,7)	36,6 (1,3)	46,8 (3,0)	41,5 (6,7)
	20	34,2 (3,7)	34,9 (1,4)	49,1 (3,4)	49,5 (8,2)
60/40	0	41,9 (1,5)	36,7 (2,1)	34,7 (1,1)	41,4 (4,6)
	10		41,1 (2,3)	43,8 (3,9)	43,5 (4,5)
	15	30,8 (3,5)	32,6 (1,9)	38,7 (3,1)	40,7 (4,2)
	20	38,5 (2,9)	37,8 (3,2)	45,6 (6,3)	58,0 (6,8)

Tabla 6.6. Efecto de la velocidad de estiramiento en la tensión en el punto de rotura de los filmes PP/EVOH

La tabla 6.7 resume los valores obtenidos del módulo de Young para las distintas mezclas en función de la velocidad de estiramiento. El comportamiento en líneas generales es similar al obtenido en el caso de la deformación en el punto de rotura, aunque no es tan claro debido a las altas desviaciones que presentan algunos valores. Se produce un aumento del módulo con la velocidad de estiramiento y a altas velocidades (mayores a 5,5 rpm) un descenso del valor debido a la rotura de los dominios fibrilares de EVOH altamente orientados. Con altas cantidades de compatibilizante para alguna de las mezclas no se produce la caída del módulo a velocidad 6,5 rpm, sino que incluso se da un aumento del valor del mismo debido a la mayor adhesión de los componentes de la mezcla. En la tabla faltan algunos valores debido a las dificultades experimentales sufridas para obtener filmes sin defectos para determinadas formulaciones.

		E (MPa)			
		VELOCIDAD (rpm)			
	%Ionómero	3,5	4,5	5,5	6,5
90/10	0	1287 (44)	1032 (249)	1266 (124)	912 (259)
	2	1066 (53)	1286 (198)	1392 (99)	1219 (200)
	5	1006 (122)	1481 (29)	1197 (145)	1391(77)
	10	1199 (67)	1124 (62)	1111 (94)	1462 (196)
80/20	0		1164 (131)	1127 (87)	1359 (111)
	2	1369 (87)	1346 (110)	1268 (60)	1260 (130)
	5	1288 (99)	1568 (120)	1261 (149)	1380 (137)
	10	1313 (82)	1423 (42)	1388 (178)	1211 (139)
70/30	0	1515 (116)	1472 (91)	1391 (127)	1363 (105)
	10		1947 (124)	1967 (98)	1512 (155)
	15	1601 (41)	1823 (92)	1741 (90)	1585 (113)
	20	1536 (111)	2014 (38)	1972 (187)	1700 (156)
60/40	0	1722 (114)	1651 (116)	1405 (129)	1816 (181)
	10		2141 (95)	2187 (114)	2163 (93)
	15	1537 (86)	1686 (78)	1561 (74)	1971 (74)
	20	1843 (219)	1830 (111)	1822 (152)	2128 (231)

Tabla 6.7.Efecto de la velocidad de estiramiento en el módulo de Young

6.1.2.3. Filmes obtenidos por compresión

Con el objetivo de estudiar el efecto del moldeo por compresión en las propiedades mecánicas se prepararon filmes en una prensa de platos calientes a 210°C, bajo una presión de 180 bar durante 3 minutos, después se mantuvieron 1 min a 200 bar y 1 min y medio de enfriamiento en los platos fríos, refrigerados por agua.

Los ensayos de tracción para los filmes moldeados por compresión se realizaron en las mismas condiciones que los filmes extruídos y bajo la norma DIN 53457.

Mezclas binarias

En la figura 6.12 se pueden ver las curvas tensión-deformación de las mezclas binarias y los componentes puros. Las curvas del PP y de las mezclas PP/EVOH son diferentes, en la curva del PP presenta el comportamiento típico de un material dúctil. Mientras que en las otras curvas las probetas rompen justo después del límite elástico. La adición de EVOH hace los filmes más frágiles.

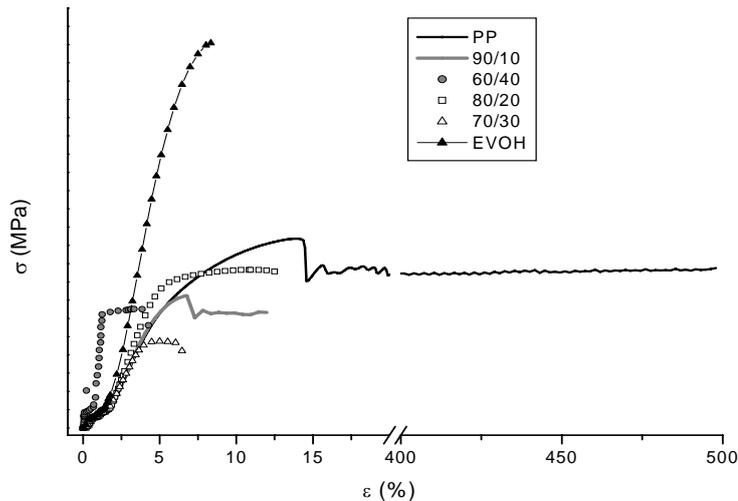


Figura 6.12. Curva tensión-deformación para los componentes puros y las mezclas binarias

Los valores de las propiedades mecánicas obtenidas en los ensayos de tracción para los filmes moldeados por compresión se muestran en la tabla 6.8. Al igual que ocurría en las probetas inyectadas y en los filmes extruídos la incorporación de EVOH aumenta el modulo del material a expensas de una severa reducción en la deformación en el punto de rotura, con excepción de la composición 60/40, aunque debido a las desviaciones esta tendencia no es fácil de apreciar. Las mezclas con una alta concentración de EVOH (70/30 y 60/40) muestran un descenso muy importante en el valor de ϵ_B (%). Esto podría explicarse por la presencia de grandes partículas de EVOH en la matriz de PP y la mala adhesión interfacial entre ambos componentes. Se observa

un ligero aumento en la resistencia a la tracción de los filmes a medida que aumenta la cantidad de EVOH. Ya que ϵ_B desciende con el aumento de EVOH, la tensión a la rotura aumenta debido a que el material rompe cada vez más próximo al límite elástico.

Mezclas ternarias

El aumento de los valores del módulo con la cantidad de EVOH fue menor en las mezclas ternarias, posiblemente debido al bajo valor del módulo del ionómero. En general la adición de compatibilizante no tuvo el mismo comportamiento para todas las mezclas. El módulo de los materiales aumentó con respecto al PP puro, pero no se aprecian cambios significativos para los valores de σ_B y ϵ_B . En la tabla 6.8, se puede ver que la cantidad de ionómero añadida no fue suficiente para obtener una compatibilización mecánica efectiva en los filmes PP/EVOH ya que la ductilidad de los materiales no aumentó. El efecto del ionómero es mayor en los filmes obtenidos por extrusión estudiados previamente.

PP/EVOH/Ion.Na ⁺	E (MPa)	σ_B (MPa)	ϵ_B (%)
100/0/0	616 (19)	22,0 (3,0)	383,0 (162,0)
90/10/0	728 (71)	15,0 (6,0)	7,7 (2,7)
90/10/10	741 (55)	13,2 (3,3)	11,0 (2,1)
80/20/0	756 (49)	18,7 (4,2)	11,1 (5,5)
80/20/10	701 (101)	9,6 (2,8)	10,3 (0,8)
70/30/0	821 (49)	18,4 (2,8)	4,3 (1,3)
70/30/5	771 (119)	16,5 (5,5)	8,9 (3,8)
70/30/10	744 (67)	19,5 (3,1)	6,6 (4,3)
70/30/15	460 (90)	8,2 (2,1)	6,7 (2,7)
70/30/20	687 (71)	17,0 (2,5)	4,1 (0,3)
60/40/0	796 (93)	18,2 (2,9)	4,4 (1,0)
60/40/10	889 (38)	18,4 (2,9)	4,1 (0,6)
0/100/0	2180 (234)	69,0 (11)	5,6 (1,0)
0/0/100	133 (18)	17,0 (3,2)	173,9 (42,3)

Tabla 6.8. Propiedades mecánicas de filmes por compresión de las mezclas PP/EVOH/Ión. Na⁺

6.2. DUREZA

La medida de la dureza de los materiales indica la resistencia que tiene el material a ser penetrado por el indentador calibrado del durómetro Shore. La dureza así definida es una propiedad superficial ya que la punta sólo penetra 2 mm en el material.

6.2.1. Parte experimental y resultados

La medida de la dureza se realizó siguiendo la norma ISO 868 sobre las probetas inyectadas con geometría ISO, tal y como ya se explicó en el capítulo de técnicas experimentales.

PP/EVOH/ionómero	Dureza (Grados Shore)	
	Ionómero zinc	Ionómero sodio
100/0/0	62,5 (0,5)	62,5 (0,5)
90/10/0	66,9 (0,3)	66,9 (0,3)
90/10/2	67,0 (1,6)	67,6 (0,5)
90/10/5	63,4 (1,4)	67,6 (1,3)
90/10/10	65,3 (1,3)	66,8 (0,9)
80/20/0	68,5 (2,9)	68,5 (2,9)
80/20/2	69,3 (1,4)	70,2 (1,1)
80/20/5	69,7 (1,6)	71,0 (0,8)
80/20/10	65,3 (1,0)	69,5 (0,3)
70/30/0		67,5 (1,0)
70/30/5		65,6 (0,6)
70/30/10		66,8 (0,2)
70/30/15		65,9 (0,5)
70/30/20		68,3 (1,6)
60/40		68,6 (0,8)
60/40/5		68,3 (1,1)
60/40/10		67,5 (0,3)
60/40/15		70,0 (1,2)
60/40/20		70,2 (0,7)
0/100/0	81,6 (0,7)	81,6 (0,7)

Tabla 6.9. Dureza para las mezclas compatibilizadas con ionómero de Zn^{2+} y con ionómero de Na^+

Los valores obtenidos se recogen en la tabla 6.9. Si observamos las mezclas binarias se puede ver que los valores de dureza aumentan al introducir el copolímero EVOH en las mezclas, este comportamiento es el esperado debido a la mayor dureza del EVOH frente al PP.

Para las mezclas ternarias, es decir con compatibilizante, se observa para cualquiera de los dos ionómeros, que la dureza en general disminuye al aumentar la cantidad de ionómero. Ese comportamiento no es tan evidente para el caso de las mezclas 70/30 y 60/40 donde no se sigue una tendencia clara.

La figura 6.15 representa el valor del módulo de Young medido en tracción y la dureza frente a la concentración de EVOH en las mezclas binarias. El objeto de esta representación es ver si existe una correlación entre las dos propiedades mecánicas.

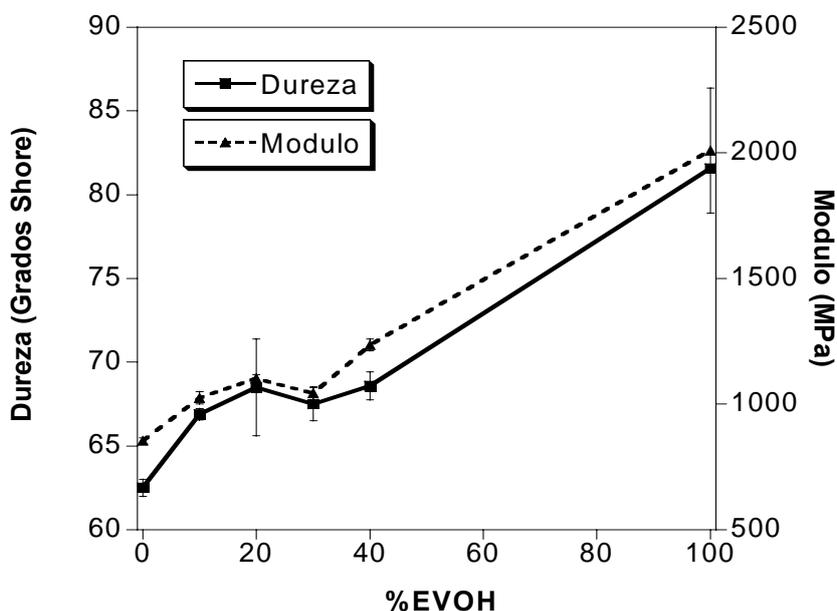


Figura 6.13. Dureza y Módulo de Young frente al contenido de EVOH para las mezclas binarias PP/EVOH

Observando la gráfica 6.13 podemos ver que los valores de dureza y los valores del módulo tienen el mismo comportamiento en función de la cantidad de EVOH,

aunque es arriesgado establecer una relación intrínseca entre ambas propiedades dada su diferente naturaleza y el comportamiento viscoelástico de los polímeros.

6.3. PROPIEDADES ÓPTICAS

Las propiedades ópticas de los filmes poliolefinicos se estudian desde hace tiempo, ^{17,18} ya que muchas de sus aplicaciones industriales (principalmente en el envasado de alimentos) requieren materiales de alta transparencia que permitan ver el contenido del envase y lo hagan más atractivo.

La turbiedad o haze es el porcentaje de luz transmitida, que pasando a través de una muestra, se desvía del rayo incidente por dispersión directa. Los datos del haze están relacionados con la heterogeneidad de la superficie y sus defectos internos, los cuales contribuyen a la difusión o desviación de la luz, además de con la naturaleza intrínseca del material.

Aunque muchos estudios señalan como causa principal del haze en filmes procesados, la rugosidad de la superficie, ^{14, 19-23} otros factores como la cristalización, inestabilidades del flujo en el cabezal, impurezas o defectos en el film, velocidades de procesado (extrusión, estiramiento), etc., juegan también un papel importante.

A nivel académico se puede hacer una estimación de la miscibilidad de una mezcla de polímeros a partir de las medidas de turbiedad, ²⁴ ya que cuando las mezclas son miscibles, mezcladas a nivel molecular, el índice de refracción para la luz visible es homogéneo a nivel microscópico. Cuando las mezclas no son miscibles, los tamaños de partícula son heterogéneos, además los componentes de la mezcla se agregan entre sí, lo que produce una mayor dispersión de la luz y provoca un aumento en la turbiedad. ²⁵

En este estudio se midió la turbiedad en los filmes fabricados por extrusión y estirados unidireccionalmente a la velocidad de 5,5 rpm, de acuerdo a la norma ASTM D 1003.

Los valores medios de turbiedad y las desviaciones correspondientes a las mezclas con mejores propiedades mecánicas compatibilizadas con ionómero de zinc y de sodio, se reflejan en las tablas 6.10 y 6.11, respectivamente. En las mezclas binarias los valores de turbiedad aumentan con la concentración de EVOH, mostrando que la inmiscibilidad de los polímeros produce materiales no homogéneos.

PP/EVOH/Ion.Zn ²⁺	TURBIEDAD (%)
100/0/0	35,0 (1,0)
90/10/0	59,9 (3,9)
90/10/10	41,0 (1,6)
80/20/0	62,8 (0,8)
80/20/10	47,5 (1,7)

Tabla 6.10. Turbiedad de las mezclas PP/EVOH sin compatibilizar y compatibilizadas con ionómero de zinc

PP/EVOH/Ion.Na ⁺	TURBIEDAD (%)
100/0/0	35,0 (1,0)
90/10/0	59,9 (3,9)
90/10/2	57,2 (8,5)
90/10/5	51,3 (4,8)
90/10/10	49,5 (2,3)
80/20/0	62,8 (0,8)
80/20/2	60,9 (1,3)
80/20/5	51,7 (1,0)
80/20/10	45,9 (0,9)
70/30/0	66,6 (1,4)
70/30/15	50,5 (1,2)
70/30/20	44,1 (0,7)
60/40/0	69,7 (0,5)
60/40/15	56,1 (6,5)
60/40/20	51,8 (2,1)

Tabla 6.11. Turbiedad de las mezclas PP/EVOH sin compatibilizar y compatibilizadas con ionómero de sodio.

Cuando se añade ionómero, de zinc o de sodio a las formulaciones, la turbiedad de los filmes disminuye. Esto indica que con mayores concentraciones de ionómero se

obtuvieron filmes más homogéneos y por lo tanto más transparentes, aunque no se alcanzó los valores del polipropileno.

A continuación vemos el efecto de la velocidad de estiramiento en la turbiedad de los filmes.

PP/EVOH/Ion.Zn ²⁺	TURBIEDAD (%)			
	3,5 rpm	4,5 rpm	5,5 rpm	6,5 rpm
100/0/0	35,0 (0,4)	35,1 (2,6)	35,0 (1,0)	34,6 (2,0)
90/10/0	70,6 (0,9)	60,5 (1,9)	59,9 (3,9)	45,4 (3,2)
90/10/10	61,4 (2,1)	54,5 (6,8)	41,0 (1,6)	36,3 (1,7)
80/20/0	71,9 (2,1)	63,6 (2,8)	62,8 (0,8)	57,2 (1,5)
80/20/10	67,0 (0,8)	59,0 (2,1)	47,5 (1,7)	37,1 (3,3)

Tabla 6.12. Turbiedad de las mezclas PP/EVOH sin compatibilizar y compatibilizadas con ionómero de zinc en función de la velocidad de estiramiento.

PP/EVOH/Ion.Na ⁺	TURBIEDAD (%)			
	3,5 rpm	4,5 rpm	5,5 rpm	6,5 rpm
100/0/0	35,0 (0,4)	35,1 (2,6)	35,0 (1,0)	34,6 (2,0)
90/10/0	70,6 (0,9)	63,5 (1,9)	59,9 (3,9)	45,4 (3,2)
90/10/2	68,2 (0,9)	65,1 (2,4)	57,2 (8,5)	45,4 (5,6)
90/10/5	63,2 (6,8)	60,4 (1,6)	51,3 (4,8)	49,7 (1,5)
90/10/10	56,5 (0,8)	49,8 (0,8)	49,5 (2,3)	38,7 (1,0)
80/20/0	71,9 (2,1)	63,6 (2,8)	62,8 (0,8)	57,2 (1,5)
80/20/2	65,9 (1,4)	61,4 (1,9)	60,9 (1,3)	55,8 (1,0)
80/20/5	62,7 (0,3)	59,0 (2,1)	51,7 (1,0)	50,3 (2,0)
80/20/10	55,4 (0,5)	50,3 (1,2)	45,9 (0,9)	44,1 (0,7)
70/30/0	74,8 (0,7)	66,8 (2,5)	66,6 (1,4)	62,5 (0,7)
70/30/15	70,2 (4,1)	55,8 (1,9)	50,5 (1,2)	49,3 (2,9)
70/30/20	66,3 (2,5)	66,1 (1,4)	44,1 (0,7)	40,8 (2,2)
60/40/0	85,1 (0,3)	78,8 (0,6)	69,7 (0,5)	66,8 (1,3)
60/40/15	80,4 (0,9)	73,5 (0,7)	56,1 (6,5)	54,3 (1,3)
60/40/20	75,7 (1,1)	62,4 (2,1)	51,8 (2,1)	50,8 (2,2)

Tabla 6.13. Turbiedad de las mezclas PP/EVOH sin compatibilizar y compatibilizadas con ionómero de sodio en función de la velocidad

Como era de esperar se produce una disminución de la turbiedad al aumentar la velocidad, como consecuencia lógica de una disminución en el espesor de los filmes con el estiramiento, como se puede ver en la tabla 6.14.

		Espesor (micras)			
		VELOCIDAD (rpm)			
	%Ionómero	3,5	4,5	5,5	6,5
90/10	0	160,4 (30,1)	114,9 (31,0)	75,9 (12,3)	64,4 (20,1)
	2	155,3 (27,2)	116,9 (21,0)	69,0 (20,1)	60,4 (19,5)
	5	140,3 (21,0)	117,4 (32,0)	69,3 (13,6)	39,9 (11,2)
	10	135,1 (24,1)	105,4 (20,9)	78,0 (15,1)	48,1 (17,5)
80/20	0	139,7 (22,0)	110,5 (13,7)	82,6 (12,9)	76,4 (19,2)
	2	147,5 (19,6)	101,9 (20,0)	98,1 (14,2)	78,1 (13,6)
	5	151,1 (31,0)	91,3 (30,2)	75,5 (13,9)	64,9 (15,7)
	10	116,2 (20,3)	102,7 (10,1)	85,4 (13,6)	73,4 (20,1)
70/30	0	163,9 (21,0)	152,9 (23,7)	111,2 (25,1)	95,4 (20,1)
	10	139,3 (10,7)	120,5 (20,8)	95,9 (14,2)	72,9 (12,9)
	15	158,7 (21,0)	111,4 (10,3)	89,1 (20,8)	79,0 (13,1)
	20	165,6 (30,0)	116,6 (12,5)	73,0 (11,9)	75,2 (14,2)
60/40	0	169,4 (24,5)	159,4 (14,2)	130,4 (20,1)	99,0 (17,1)
	10	149,6 (21,0)	139,7 (30,0)	137,9 (20,1)	79,0 (11,9)
	15	152,4 (14,9)	138,2 (11,9)	108,2 (14,9)	81,0 (24,3)
	20	161,2 (30,2)	114,9 (20,2)	93,0 (13,2)	73,0 (20,9)

Figura 6.14. Espesor de los filmes en función de la velocidad de estiramiento

6.4. CONCLUSIONES

Las propiedades de tracción de las mezclas binarias muestran que el PP y el EVOH son incompatibles, el módulo aumenta y la deformación en el punto de rotura disminuye con la concentración de copolímero en las mezclas. La adición de ionómero mejora las propiedades mecánicas de las probetas moldeadas por inyección, aunque para porcentajes altos de copolímero son necesarios contenidos elevados de ionómero. Se obtuvieron mejores propiedades mecánicas en el caso del ionómero sodio. La geometría del ensayo influye en los resultados de las propiedades mecánicas, aunque la tendencia con la adición de copolímero y con la del compatibilizante es la misma.

El comportamiento mecánico de los filmes obtenidos por extrusión fue mejor que para las probetas moldeadas por inyección, mostrando que la orientación sufrida durante el procesado de los filmes es beneficiosa para el incremento de las propiedades mecánicas.

En el caso de los filmes obtenidos por compresión, aunque los valores del módulo son similares a los del PP, el descenso en la resistencia a la tracción, aún en las mezclas ternarias, fue muy significativo, mostrando que con las mismas formulaciones se obtiene una mejor compatibilización en el procesado por extrusión de los filmes.

Del estudio del efecto de las velocidades de estiramiento en las propiedades mecánicas podemos sacar en conclusión que una velocidad de 5,5 rpm es óptima para la obtención de buenas propiedades mecánicas.

Los valores de dureza de los materiales concuerdan con los valores del módulo y presentan una misma tendencia.

De los ensayos de turbiedad se puede concluir que al añadir copolímero a las mezclas éstas se vuelven más heterogéneas lo que indica la mala miscibilidad entre los

componentes. Al añadir compatibilizante, una disminución en los valores de turbiedad indica una mejoría en la miscibilidad entre el PP y el EVOH.

6.5. BIBLIOGRAFÍA

1. S.Y. Lee, S.C. Kim, *J. Appl. Polym. Sci.*, 68, 1245 (1998)
2. C.K. Samios, N.K.Kalfoglou, *Polymer*, 39, 3863 (1998)
3. N.K. Kalfoglou, C.K. Samios, C.P. Papadopoulou, *J. Appl. Polym. Sci.*, 68, 589 (1998)
4. H. Halimatudahliana, M. Ismail, M. Nasir, *Polym. Test.*, 21, 163 (2002)
5. I. Fisher, J. Zoldan, A. Siegmann, *Polym. Compos.*, 21, 476 (2000)
6. K. M. Drummond, R. A. Shanks, F. Cser, *J. Appl. Polym. Sci.*, 83, 777 (2002)
7. E. Giménez, J.M. Lagarón, J.J. Saura, R. Gavara, *Rev. Plást. Modern.*, 82, 568 (2001)
8. T. W. Son, S. K. Lim, D. W. Lee, E. W. Lee, *J. Appl. Polym. Sci.*, 73, 1049 (1999)
9. G. Gorrasi, M. Tortora, V. Vittoria, D. Kaempfer, R. Mülhaupt, *Polymer*, 44, 3679 (2003)
10. Y. Son, R.A. Weiss, *Polym. Engin. Sci.*, 41, 329 (2001)
11. C.K. Samios, N.K. Kalfoglou, *Polymer*, 42, 3687 (2001)
12. J.M. Martínez, J.I. Eguiazábal, J. Nazábal, *J. Appl. Polym. Sci.*, 45, 1135 (1992)
13. G. Gorrasi, L. Tammaro, M. Tortora, V. Vittoria, D. Kaempfer, P. Reichert, R. Mulhaupt, *J. Polym. Sci.: Part B: Polym. Phys.*, 41, 1798 (2003)
14. N. D. Huck, P. L. Clegg, *SPE Trans*, 1, 121 (1961)
15. J.M. Willis, B.D. Favis, *Polym. Eng. Sci.*, 28, 1416 (1988)
16. T. Trongsatitkul, D. Aht-Ong, W. Chinsirikul, *Macrom. Sympos.*, 216, 265 (2004)
17. N. Seekabelwerke, *British Patent* 431, 619 (1935)
18. W.R.R. Park, *Encycl. Polym. Sci. Eng.*, 2, 339 (1965)
19. B.H. Clampitt, D. E. German, H. E. Ansporn, *Anal. Chem.*, 41, 1306 (1969)
20. F. C. Stehling, C. S. Speed, L. Westerman, *Macromolecules*, 14, 698 (1981)
21. J.L. White, Y. Matsukura, H. J. Kang, H. Yamane, *Int. Polym. Process.*, 1, 83 (1987)
22. J.H. Bheda, J. E. Spruiell, *Polym. Eng. Sci.*, 26, 736 (1986)
23. M. Kojima, J.H. Magill, *Chem. Mater.*, 9, 1145 (1997)
24. S. Bastida, J.I. Eguiazábal, J. Nazábal, *Polymer*, 37, 2317, (1996)
25. M. V. Dijk, A. Wakker, "Concepts of Polymers Thermodynamics", Vol.2, Cap.6, Technomic, Lancaster (1997)

