

Capítulo 8

Propiedades barrera

Propiedades Barrera

8.1. INTRODUCCIÓN	201
8.2. PROPIEDADES BARRERA DE FILMES OBTENIDOS POR EXTRUSIÓN Y ESTIRADOS UNIDIRECCIONALMENTE.....	206
8.2.1. Permeabilidad al vapor de agua	206
8.2.1.1. Ionómero de zinc	206
8.2.1.2. Ionómero de sodio	207
8.2.2. Permeabilidad al oxígeno	208
8.2.2.1. Ionómero de zinc	209
8.2.2.2. Ionómero de sodio	210
8.2.2.3. Efecto de la humedad en la permeabilidad al oxígeno de los filmes	213
8.2.3. Efecto de la velocidad de estiramiento de los filmes en las propiedades barrera	214
8.3. PROPIEDADES BARRERA DE FILMES OBTENIDOS MEDIANTE MOLDEO POR COMPRESIÓN	216
8.4. CONCLUSIONES.....	219
8.5. BIBLIOGRAFÍA.....	221

8.1. INTRODUCCIÓN

La transmisión de moléculas a través de materiales poliméricos se denomina “permeabilidad”. La permeabilidad se puede medir como la cantidad de masa del permeante intercambiada entre el producto y el medioambiente. Aunque una definición más precisa es la obtenida a través del coeficiente de permeabilidad (P) ¹:

$$P = \frac{(cantidad\ de\ permeante).(espesor\ del\ film)}{(área\ muestra).(tiempo).(presión\ del\ permeante\ a\ través\ del\ film)} \quad (8.1)$$

P, en un sentido estricto, no sólo es función de la estructura química del polímero, aunque sí sea el factor predominante. El coeficiente de permeabilidad varía también con la morfología del polímero y depende de muchos factores físicos, tales como la densidad, cristalinidad, orientación molecular, los parámetros de procesado, condiciones de humedad, etc.

La permeación de moléculas a través de materiales poliméricos ocurre en dos pasos, en primer lugar la solución del permeante en el polímero, y en segundo lugar la difusión del permeante disuelto. La consideración conjunta de estos dos fenómenos da lugar a lo que se entiende por permeabilidad, que implica el tránsito global de permeante desde una de las caras del material polimérico a la otra en un determinado tiempo y a una presión concreta.

El producto del coeficiente de difusión, D, (m²/s) y el coeficiente de solubilidad, S, (kg/m³.Pa) es por tanto el coeficiente de permeabilidad, P.

$$P = D \cdot S \quad (8.2)$$

El coeficiente de solubilidad es de naturaleza termodinámica, y se define como la relación entre la concentración de permeante disuelto en el polímero en el equilibrio a su presión parcial en fase gas (Ley de Henry). En los polímeros la ley de Henry se aplica a bajas concentraciones de permeante, es decir, cuando S es independiente de la

concentración (o de la presión parcial). El coeficiente de difusión D informa sobre la habilidad del permeante absorbido para moverse a través de los segmentos de cadena polimérica, y se determina por la ley de Fick de difusión, es decir el flujo de permeante que atraviesa la muestra es proporcional al gradiente local de concentración a través del espesor del film polimérico.

Como se dijo anteriormente, son muchos los parámetros que influyen en la permeabilidad, algunos de los cuales vamos a estudiar con más detalle a continuación.

En lo relativo a la difusión, el volumen libre, del que ya hablamos previamente, juega un papel primordial ya que desde un punto de vista cualitativo, una molécula de permeante sólo avanza a través del polímero si encuentra suficiente volumen libre.² La densidad es una medida indirecta del volumen libre entre las moléculas de la estructura polimérica, como se ha dicho en anteriores capítulos. Un aumento de la densidad del material puede implicar una disminución en su volumen libre y por tanto es probable que disminuya su permeabilidad a una sustancia determinada. La orientación de las moléculas de polímero también puede afectar a la permeabilidad.

El espesor del film no afecta, en principio, a los coeficientes de permeabilidad, difusión y solubilidad. En la práctica, sin embargo se obtienen valores diferentes de P para filmes de espesor variable. Las razones son que los filmes pueden tener diferentes propiedades físicas por diferencias en la orientación y la cristalinidad del material.

Si un permeante no interacciona con el polímero, el coeficiente de permeabilidad es constante y característico del sistema polímero-permeante. Este es el caso de la permeación de algunos gases, tales como H_2 , He , N_2 , O_2 y CO_2 a través de algunos polímeros. Por otro lado, si un permeante interacciona con el polímero el coeficiente de permeación no es una constante y depende de las condiciones de la medida y de la historia térmica del film polimérico. En algunos casos, un solo valor del coeficiente de

permeabilidad no representa el comportamiento característico del polímero y es necesario conocer la dependencia del coeficiente de permeabilidad con todas las variables posibles. En esos casos, la velocidad de transmisión, Q , es el parámetro usado para medir la permeabilidad del material y se define como:

$$Q = \frac{\text{cantidad de permeante que atraviesa el film}}{\text{área} \cdot \text{tiempo}}$$

Q no tiene en cuenta la presión del permeante, ni el espesor del polímero. Por tanto cuando se mide este parámetro es necesario especificar ambos en las condiciones del ensayo. En este capítulo la permeabilidad de los materiales se estudió en términos de velocidad de transmisión.

Las propiedades barrera de los materiales plásticos son especialmente importantes para los polímeros usados en la industria del envasado de alimentos, ya que el envase debe proteger el alimento de la entrada de oxígeno, humedad, olores y sabores externos, para conseguir aumentar el tiempo en que permanece en condiciones óptimas para su consumo.³⁻⁶

El análisis de las propiedades barrera permite completar el estudio de las mezclas de polímeros y estudiar las posibilidades de aplicación en la industria del envase y embalaje. En la bibliografía aparecen numerosos ejemplos,⁶⁻³⁶ aunque la investigación también se ha centrado en el desarrollo de sistemas nuevos para la medida de dichas propiedades barrera.²⁷

El polipropileno (PP), como ya se ha explicado anteriormente, es un material de alta barrera al vapor de agua, pero muy permeable al oxígeno. Los envases fabricados con el copolímero de etileno y alcohol vinílico (EVOH) no sólo mantienen el oxígeno fuera del paquete, sino que también retienen gases, sabores y olores dentro del envoltorio.

Si observamos las tablas 8.1 y 8.2 podemos ver los valores de permeabilidad al oxígeno y al vapor de agua de los polímeros más frecuentes en la industria del envase y del embalaje ³⁸, y comparar los valores de permeabilidad del PP y el EVOH con otros polímeros.

Las unidades de P en esta tabla son $10^{10} \times (\text{cm}^3 \text{ mm}) / (\text{s} \cdot \text{cm}^2 \cdot \text{cm de Hg})$

Polímero	P _{O₂} (30°C)	P _{H₂O} (90%RH, 25°C)
PEBD	55,0	800
PEAD	10,6	130
PP	23,0	680
PS	11,0	1200
PVC	1,20	1560
PET	0,22	1300

Tabla 8.1. Permeabilidad al oxígeno y al vapor de agua de algunos polímeros

POLÍMERO	O ₂ TR (cm ³ de O ₂ /m ² ·día)	
	25°C	35°C
EVOH	0,021	0,051
PVDC	0,058	0,17
Nylon 6 orientado	0,64	1,3
Nylon no orientado	1,6	3,1
PET orientado	0,9	2,0
PET no orientado	1,8	4,0
PEAD	58	111
PEMD	117	190
PEBD	215	289
PS	101	-
PVC no orientado	6,5	-

Tabla 8.2. Velocidad de transmisión al oxígeno de varios polímeros medida a 80% HR en filmes de 1 mm de espesor a P atmosférica

En la tabla 8.1 se puede ver como el PP presenta una alta permeabilidad al O₂ en comparación con los demás polímeros de la tabla, sólo superada por el PEBD. Sin embargo presenta mucha mejor barrera al vapor de agua que la mayoría de los polímeros tabulados.

Sin embargo, el EVOH es un polímero poco permeable al oxígeno comparado con los demás polímeros de la tabla 8.2. Asimismo la orientación del material hace

mejorar sus propiedades barrera, pero temperaturas más altas provocan un empeoramiento de esta propiedad.

Es importante señalar que las propiedades barrera de los polímeros hidrofílicos como el EVOH, se pueden ver seriamente dañadas con la presencia de vapores orgánicos y líquidos que penetran y plastifican el polímero. El EVOH contiene en su estructura química grupos hidroxilo, por tanto su mayor inconveniente es el deterioro de sus propiedades barrera en presencia de humedad. Esta aumenta la permeabilidad al oxígeno ya que los enlaces de hidrógeno intermoleculares e intramoleculares provocados por los grupos hidroxilo son interceptados por moléculas de agua. Esta interacción causa una disminución de la cohesión entre cadenas y la fracción de volumen libre del polímero (efecto plastificante) aumenta. En general, pequeñas cantidades de agua absorbida pueden inducir importantes cambios en las propiedades físicas de los polímeros.³⁹

Las propiedades barrera al oxígeno y al vapor de agua se midieron en los filmes de mezclas PP/EVOH preparados por extrusión debido a la gran importancia de estos materiales en el sector del envase y embalaje. El objetivo es conseguir un material con permeabilidad menor al oxígeno que el PP, manteniendo sus buenas propiedades barrera al vapor de agua.

Además se estudió el efecto de la compatibilización con los dos ionómeros, el de zinc y el de sodio, en dichas propiedades. Las propiedades barrera en filmes preparados por compresión fueron estudiadas también, para ver el efecto del tipo de procesado en la permeabilidad de los materiales.

Otros parámetros evaluados fueron el efecto de la humedad en los valores de permeabilidad al oxígeno de las muestras, ya que se podrían ver afectados por la

plastificación del EVOH en ambientes húmedos, y la influencia de la velocidad de estiramiento en las propiedades barrera de los filmes preparados por extrusión.

8.2. PROPIEDADES BARRERA FILMES OBTENIDOS POR EXTRUSIÓN Y ESTIRADOS UNIDIRECCIONALMENTE

8.2.1. Permeabilidad al vapor de agua

Los valores de permeabilidad al vapor de agua (WVTR) de los filmes PP/EVOH, compatibilizados y sin compatibilizar, fueron medidos usando un medidor de permeabilidad al vapor de agua MOCON PERMATRAN MN 3/60 (Modern Controls, Minneapolis, MN), siguiendo la norma DIN 53122 Parte 2. Los experimentos se realizaron a 23°C y 98% de humedad relativa para todos los filmes. Se hicieron seis medidas de cada muestra para obtener el valor medio y la desviación estándar correspondiente.

Los filmes de las distintas mezclas fueron preparados como ya se explicó en el capítulo 2. Se seleccionaron los filmes estirados unidireccionalmente a una velocidad de 5,5 rpm.

8.2.1.1. Ionómero de zinc

La tabla 8.3 muestra los valores de permeabilidad al vapor de agua de los filmes PP/EVOH (90/10 y 80/20), y de esos filmes compatibilizados con un 10% de ionómero de zinc, mezclas cuyas propiedades mecánicas fueron estudiadas.

El PP es un excelente material barrera a la humedad y por ello es de esperar un valor bajo de permeabilidad al vapor de agua. En la tabla se puede ver que para las

mezclas binarias, el valor de permeabilidad al vapor de agua es mayor para la mezcla con un 20% de EVOH, esto se debe a la pobre barrera a la humedad del copolímero. Los valores de WVTR disminuyen con la compatibilización, obteniéndose valores próximos e incluso menores a los del PP puro (3,1 g/m².día)

PP/EVOH/Zn ²⁺	WVTR (g/m ² .día)
100/0/0	3,1 (0,9)
90/10/0	40,0 (1,2)
90/10/10	2,4 (0,2)
80/20/0	42,0 (1,0)
80/20/10	1,6 (0,1)

Tabla 8.3. Permeabilidad al vapor de agua de las mezclas PP/EVOH compatibilizadas con ionómero de zinc

8.2.1.2. Ionómero de sodio

La figura 8.1 muestra los valores de permeabilidad al vapor de agua de las mezclas PP/EVOH sin compatibilizar y compatibilizadas con distintas cantidades de ionómero de sodio.

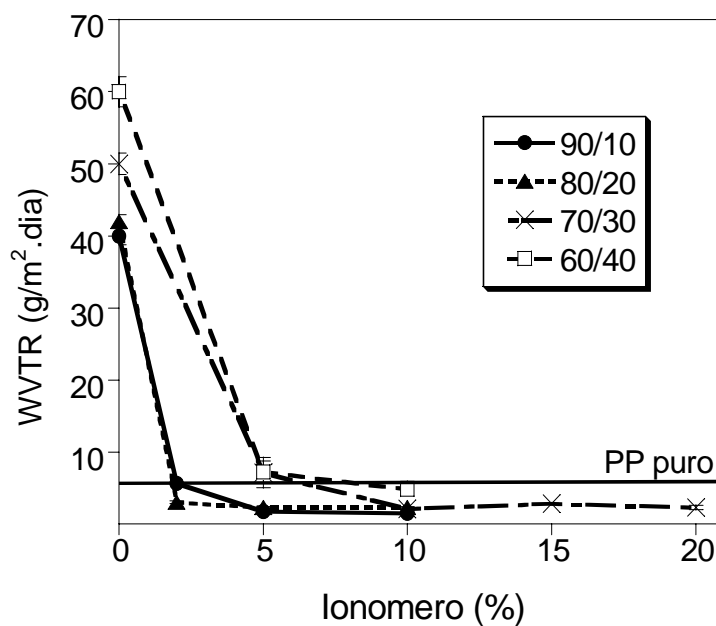


Figura 8.1. Permeabilidad al vapor de agua de las mezclas PP/EVOH compatibilizadas con ionómero de sodio

Para las mezclas binarias la permeabilidad al vapor de agua aumenta al aumentar la cantidad de EVOH en las mezclas, como ya se dijo anteriormente. Los valores de permeabilidad al vapor de agua mejoran de forma considerable con la adición del compatibilizante. Cantidades pequeñas de ionómero son suficientes para obtener valores de permeabilidad al vapor de agua próximos a los del PP puro ($3,1 \text{ g/m}^2\cdot\text{día}$). Cuanto mayor es la cantidad de EVOH en las mezclas, mayor es la cantidad de ionómero de sodio que se necesita para acercarse a ese valor.

A la vista de los resultados podemos decir que con la compatibilización de las mezclas, se obtienen unas buenas propiedades barrera al vapor de agua, con cualquiera de los dos ionómeros, ya que con el 10% de ionómero, tanto de sodio como de zinc se obtienen valores de permeabilidad al vapor de agua de $2 \text{ g/m}^2\cdot\text{día}$. Pequeños porcentajes de ionómero permiten obtener filmes con propiedades barrera al vapor de agua similares a las del PP puro. A continuación estudiaremos si con el EVOH y con estos mismos porcentajes de ionómero se ha conseguido mejorar la permeabilidad al oxígeno, en comparación con los filmes de PP puro.

8.2.2. Permeabilidad al oxígeno

Los valores de permeabilidad al oxígeno de los filmes PP/EVOH fueron medidos usando un medidor de permeabilidad al oxígeno MOCON Oxtran-2/20 (Modern Controls, Minneapolis, MN), siguiendo la norma DIN 53380. Los experimentos se realizaron a 23°C y 0% de humedad. Durante el período de acondicionamiento, una muestra de film se colocó entre las dos mitades de la celda de permeabilidad y se hizo pasar por ella el gas portador (nitrógeno) para eliminar las trazas de oxígeno de la celda y del material. Luego, se introdujo oxígeno por una cara de

la muestra a presión atmosférica. El oxígeno permeado es arrastrado a la cara opuesta de la muestra del film y un sensor coulométrico midió la cantidad de oxígeno transmitido. La velocidad de transmisión de oxígeno se mide en $\text{cm}^3/\text{m}^2 \cdot \text{día}$.

Se midió la permeabilidad al oxígeno de las mezclas sin compatibilizar y compatibilizadas con los dos ionómeros el de zinc y el de sodio.

Posteriormente se analizó el efecto de la humedad en las medidas de permeabilidad al oxígeno, manteniendo las muestras a una humedad relativa del 97%. La rehumidificación de las muestras de PP/EVOH y PP/EVOH compatibilizadas con distintas cantidades de ionómero de sodio, se llevó a cabo a 25°C a una humedad relativa (RH) del 97%, en el equilibrio.

8.2.2.1. Ionómero de zinc

Los valores de permeabilidad al oxígeno se muestran en la tabla 8.4. Como era de esperar, debido a la alta barrera al oxígeno del EVOH, los valores de permeabilidad al oxígeno de los filmes PP/EVOH decrecen con respecto a los valores del film de polipropileno. Aunque se esperaba una disminución mayor en las mezclas con un 20% de copolímero, posiblemente, las imperfecciones de esos filmes debidos a la pobre compatibilización de las mezclas causan altas desviaciones y altos valores de permeabilidad al oxígeno. En las mezclas compatibilizadas, los valores de permeabilidad al oxígeno mejoran ligeramente con respecto a las mezclas binarias. La alta permeabilidad al oxígeno del ionómero de zinc no afecta los valores medidos debido al pequeño porcentaje del mismo incorporado en las mezclas. La disminución en los valores de permeabilidad al oxígeno con respecto al PP puro, es importante en todas las mezclas estudiadas.

PP/EVOH/Zn ²⁺	O ₂ TR (cm ³ /m ² .día)
100/0/0	648 (268)
90/10/0	130 (50)
90/10/10	96 (10)
80/20/0	140 (60)
80/20/10	96 (12)

Tabla 8.4. Permeabilidad al oxígeno de las mezclas PP/EVOH compatibilizadas con ionómero de zinc

8.2.2.2. Ionómero de sodio

La figura 8.2 muestra los valores de permeabilidad al oxígeno de los filmes extruídos y estirados unidireccionalmente a 5,5 rpm, sin compatibilizar y compatibilizados con diferentes cantidades de ionómero de sodio. Como ya ocurría con el ionómero de zinc, los valores de O₂TR de los filmes PP/EVOH (mezclas binarias) disminuyen con respecto al film de PP (con un valor de 648 cm³/m².día) a medida que aumenta la cantidad de copolímero en la formulación. En principio era de esperar que el valor de permeabilidad al oxígeno de la mezcla 90/10 fuese mayor que el de la mezcla 80/20, pero como se observa en la figura debido a las altas desviaciones en esos valores, no se puede indicar una disminución en la permeabilidad al oxígeno con el 20% de EVOH, respecto al 10% de copolímero.

Los valores de O₂TR disminuyen bruscamente con pequeñas cantidades de ionómero y luego alcanzan un valor estable que prácticamente permanece constante aún con porcentajes más altos. En el caso de la mezcla 90/10 parece que con un mayor porcentaje de ionómero (más del 10%) la permeabilidad al oxígeno seguirá descendiendo a valores todavía menores. En las otras mezclas, a partir del 5% de ionómero de sodio el valor de la permeabilidad al oxígeno prácticamente se hace

constante. Este hecho está relacionado con el aumento del grado de compatibilidad entre el PP y el EVOH, como se demostró en los capítulos previos.

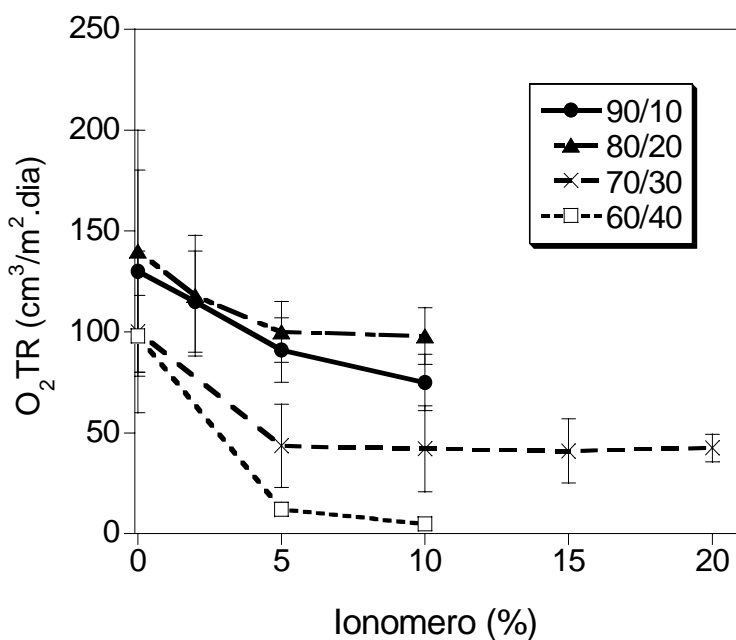


Figura 8.2. Permeabilidad al oxígeno de las mezclas PP/EVOH compatibilizadas con ionómero de sodio

De manera general es sabido que las moléculas de gases o líquidos permeantes difunden difícilmente a través de las regiones cristalinas del material y sin embargo pueden permear a través de las zonas amorfas de los polímeros. Es razonable sugerir que las cavidades de volumen libre y la composición de la región amorfa de la mezcla pueden afectar enormemente a sus propiedades barrera.

PP/EVOH/Zn ²⁺	Densidad (g/cm ³)	O ₂ TR (cm ³ /m ² .día)
100/0/0	0,899 (0,001)	648 (268)
90/10/0	0,918 (0,004)	130 (50)
90/10/10	0,926 (0,001)	96 (10)
80/20/0	0,936 (0,003)	140 (60)
80/20/10	0,945 (0,002)	96 (12)

Tabla 8.5. Densidad y permeabilidad al oxígeno de las mezclas PP/EVOH y de las mezclas PP/EVOH compatibilizadas con ionómero de zinc

PP/EVOH/Na ⁺	Densidad (g/cm ³)	O ₂ TR (cm ³ /m ² .día)
100/0/0	0,899 (0,001)	648 (268)
90/10/0	0,918 (0,004)	130 (50)
90/10/2	0,914 (0,002)	115 (25)
90/10/5	0,920 (0,002)	91 (16)
90/10/10	0,927 (0,002)	75 (14)
80/20/0	0,936 (0,003)	140 (60)
80/20/2	0,934 (0,004)	118 (30)
80/20/5	0,941 (0,002)	100 (15)
80/20/10	0,940 (0,002)	98 (14)
70/30/0	0,949 (0,002)	100 (40)
70/30/5	0,945 (0,002)	44 (21)
70/30/10	0,962 (0,001)	42 (22)
70/30/15	0,955 (0,004)	41 (16)
70/30/20	0,965 (0,003)	42 (7)
60/40	0,983 (0,001)	98 (20)
60/40/5	0,990 (0,002)	12 (3)
60/40/10	0,983 (0,001)	4 (1)

Tabla 8.6. Densidad y permeabilidad al oxígeno de las mezclas PP/EVOH y de las mezclas PP/EVOH compatibilizadas con ionómero de sodio

En el Capítulo 5 se vió que el volumen libre del material estaba directamente relacionado con la densidad. Un aumento en la densidad, en un material indica una disminución en su volumen libre y cuanto menor es el volumen libre, menor es el número de microcavidades que existen en el material y por tanto más difícil es la difusión de los permeantes a través de él. En las tablas 8.5 y 8.6 se pueden ver los valores de densidad y permeabilidad al oxígeno para los filmes PP/EVOH compatibilizados con los ionómeros de zinc y sodio, respectivamente. En 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 EVOH. Sin embargo, como ya se explicó en el capítulo 5, el aumento es menor que el que correspondería al comportamiento ideal de las mezclas. 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). En las mezclas ternarias, para cada porcentaje de EVOH también aumentan los

valores de densidad a medida que es mayor el porcentaje de ionómero en la mezcla, acercándose a los valores correspondientes al comportamiento ideal de la mezcla binaria. Esto indica una disminución del volumen libre de los materiales, lo que hace mejorar en general los valores de permeabilidad con cualquiera de los dos ionómeros.

8.2.2.3. Efecto de la humedad en la permeabilidad al oxígeno de los filmes

En la tabla 8.7 podemos ver el efecto de mantener los filmes en condiciones de humedad ³⁹ controlada, en los valores de permeabilidad al oxígeno. Es bien sabido que las propiedades de transporte de pequeñas moléculas de gas (tales como O₂ y CO₂) a través del EVOH, nylon y otros polímeros hidrofílicos, se ve afectada por la presencia de agua en la matriz polimérica. Por tanto, es muy importante estudiar el efecto de la humedad en las propiedades barrera de los filmes.

	O ₂ TR (cm ³ /m ² .día)	
	0% H.R.	97% H.R.
90/10/0	130 (50)	729 (275)
90/10/2	115 (25)	517 (128)
90/10/5	91 (16)	425 (241)
90/10/10	75 (14)	324 (51)
80/20/0	160 (60)	454 (112)
80/20/2	118 (30)	314 (97)
80/20/5	100 (15)	289 (105)
80/20/10	98 (14)	165 (78)
70/30/0	100 (40)	452 (200)
70/30/5	44 (21)	249 (78)
70/30/10	42 (71)	187 (110)
70/30/15	41 (16)	179 (94)
70/30/20	42 (7)	171 (83)
60/40/0	98 (20)	381 (513)
60/40/5	12 (3)	179 (110)
60/40/10	5 (1)	106 (20)

Tabla 8.7. Permeabilidad al oxígeno de las mezclas PP/EVOH compatibilizadas con ionómero de sodio ensayadas a distinto porcentaje de humedad: 0% y 97%

La velocidad de transmisión de oxígeno es mayor en los filmes mantenidos en un ambiente húmedo. Para las mezclas binarias se obtienen valores del orden de los del PP puro seco, debido a la mala permeabilidad al oxígeno del EVOH en ambientes con alta humedad relativa, consecuencia de la plastificación del copolímero.³¹ Las moléculas de agua absorbidas por el EVOH en ambientes con alta humedad relativa (RH) disminuyen la interasociación del polímero,²⁹⁻³⁰ que favorece la difusión de los permeantes a través del copolímero, esas moléculas de agua interactúan con los grupos hidroxilo polares del polímero y debilitan los enlaces de hidrógeno intramoleculares e intermoleculares, facilitando la movilidad de los segmentos y la difusión del oxígeno. Para las mezclas compatibilizadas, los valores de O_2TR disminuyen al aumentar la cantidad de ionómero, mostrando que a mayor grado de compatibilización entre los polímeros, menor es el efecto de la humedad en las propiedades barrera al oxígeno.

Se observa además, una importante disminución en la desviación estándar de los valores medios de las mezclas con mayor cantidad de compatibilizante. Aún así en los filmes compatibilizados con ionómero de sodio se obtuvo una importante disminución en los valores de permeabilidad al oxígeno, con respecto al PP puro (seco), incluso en ambientes húmedos, lo que prueba la utilidad de estos materiales como barrera al oxígeno aún en presencia de humedad.

8.2.3. Efecto de la velocidad de estiramiento de los filmes en las propiedades barrera

Al igual que en los capítulos anteriores, estudiaremos el efecto que la velocidad de estiramiento del film tiene sobre sus propiedades barrera al oxígeno y al vapor de agua. Si observamos las tablas 8.8 y 8.9 podemos ver que al aumentar la velocidad de

estiramiento se produce un empeoramiento de las propiedades barrera tanto al oxígeno como al vapor de agua, esto era previsible, ya que al aumentar la velocidad de estiramiento el espesor de los filmes disminuye y por tanto son más permeables (el espesor de los filmes está tabulado en el capítulo de las propiedades mecánicas). De todos modos, si observamos la tabla 8.8 donde se muestran los valores de la permeabilidad al vapor de agua en función de la velocidad de estiramiento, podemos ver que para las mezclas ternarias, hasta la velocidad 5,5 rpm, los valores para las muestras con mayor cantidad de compatibilizante, se mantienen próximos e incluso por debajo a los del PP puro. A velocidades mayores se produce un aumento de la permeabilidad, lo que estaría de acuerdo con los datos obtenidos para las otras propiedades, donde los mejores resultados fueron medidos para esta velocidad de estiramiento.

PP/EVOH/Na ⁺	WVTR (g/m ² .día)			
	Velocidad (rpm)			
	3,5	4,5	5,5	6,5
100/0/0	2,9 (0,5)	3,4 (0,9)	3,1 (0,9)	3,7 (0,8)
90/10/0	37 (2,4)	38 (2,9)	40 (1,2)	49 (13)
90/10/2	1,6 (0,7)	1,7 (0,1)	5,7 (0,1)	4,8 (0,1)
90/10/5	1,7 (0,4)	4,4 (0,2)	4,8 (0,1)	5,4 (0,9)
90/10/10	1,9 (0,3)	1,9 (0,6)	1,6 (0,5)	6,1 (0,5)
80/20/0	41 (4,0)	40 (2,1)	42 (1,0)	53 (8,0)
80/20/5	2,5 (0,7)	1,7 (0,1)	2,4 (0,1)	5,6 (0,9)
80/20/10	2,6 (0,1)	1,9 (0,2)	2,4 (0,1)	3,2 (0,7)

Tabla 8.8. Efecto de la velocidad en la permeabilidad al vapor de agua de las mezclas PP/EVOH compatibilizadas con ionómero de sodio

En el caso de la tabla 8.9 podemos ver, que las propiedades barrera al oxígeno empeoran al aumentar la velocidad de estiramiento de los filmes como consecuencia directa de la disminución en el espesor, pero sobre todo a partir de la velocidad 5,5 rpm. Sin embargo el aumento de la velocidad de transmisión al oxígeno es leve, y el efecto del EVOH y del ionómero hacen que los valores de O₂TR sean aceptables, si los comparamos con los del PP puro.

PP/EVOH/Na ⁺	O ₂ TR (cm ³ /m ² .día)			
	Velocidad (rpm)			
	3,5	4,5	5,5	6,5
100/0/0	590 (13)	612 (101)	648 (268)	729 (289)
90/10/0	120 (20)	128 (14)	130 (50)	132 (27)
90/10/2	118 (11)	120 (10)	115 (25)	131 (16)
90/10/5	91 (5)	82 (25)	91 (16)	130 (40)
90/10/10	62(4)	57 (17)	75 (14)	123 (41)
80/20/0	104 (13)	100 (29)	140 (60)	145 (30)
80/20/5	97 (20)	104 (8)	100 (15)	120 (31)
80/20/10	90 (5)	95 (13)	98 (14)	105 (17)

Tabla 8.9. Efecto de la velocidad en la permeabilidad al oxígeno de las mezclas PP/EVOH compatibilizadas con ionómero de sodio

8.3. PROPIEDADES BARRERA DE FILMES OBTENIDOS MEDIANTE MOLDEO POR COMPRESIÓN

Para ver el efecto del procesado en las propiedades barrera de los filmes, se midió la permeabilidad al oxígeno de filmes preparados por compresión a partir de las mezclas PP/EVOH sin compatibilizar y compatibilizadas con distintas cantidades de ionómero de sodio. Las medidas de la velocidad de transmisión del oxígeno se realizaron en las mismas condiciones (23°C, 0%HR) que para los filmes moldeados por extrusión. Los valores obtenidos se recogen en la tabla 8.10.

El film de PP puro moldeado por compresión obtiene un valor menor de permeabilidad al O₂ que el medido en los filmes extruídos (alrededor de 600 cm³/m² día), simplemente debido a que el espesor de los filmes obtenidos mediante compresión fue mayor que el de los filmes extruídos. En las formulaciones binarias (PP/EVOH) desciende el valor de O₂TR respecto al PP pero ni se obtiene una clara disminución del valor en función del aumento de copolímero, ni se logra una reducción en el valor de la permeabilidad al oxígeno tan significativo como con el procesado por extrusión.

PP/EVOH/Na ⁺	O ₂ TR (cm ³ /m ² día)
100/0/0	243 (22)
90/10/0	242 (51)
90/10/10	225 (28)
80/20/0	192 (68)
80/20/10	199 (10)
70/30/0	216 (10)
70/30/5	193 (1)
70/30/10	197 (7)
70/30/15	194 (4)
70/30/20	199 (7)
60/40/0	144 (14)
60/40/10	132 (2)
0/100/0	7 (3)

Tabla 8.10. Permeabilidad al oxígeno de los filmes PP/EVOH moldeados por compresión compatibilizados con ionómero de sodio

La incorporación de ionómero en las formulaciones con las que se procesaron los filmes, produce un ligera mejoría de las propiedades barrera al oxígeno en la mayoría de los casos (excepto para los filmes de 80/20 PP/EVOH que permanece en los mismos valores aproximadamente). Lo que si se aprecia claramente es en que los filmes con ionómero las medidas de O₂TR son más uniformes y por tanto las desviaciones respecto al valor medio calculado son menores.

Si comparamos los valores de la velocidad de transmisión de oxígeno medidos en los filmes moldeados por compresión y los de los filmes obtenidos por extrusión y estirados unidireccionalmente (Figura 8.3), podemos observar que en todas las formulaciones estudiadas los filmes obtenidos por compresión son más permeables al oxígeno que los preparados por extrusión y estirados unidireccionalmente. Este hecho prueba que la orientación de la fase dispersa (en nuestro caso EVOH) sufrida durante la extrusión y posterior estiramiento de los filmes dificulta los movimientos de las moléculas de permeante a través del material, aumentando así las propiedades barrera al

O₂ del material. El grado de compatibilidad alcanzado al añadir ionómero a las formulaciones es mayor cuando los filmes se procesan por extrusión y se estiran unidireccionalmente (como ya se probó en los capítulos anteriores), esto también proporciona una mayor reducción en los valores de la velocidad de transmisión del O₂ respecto a los alcanzados en los filmes moldeados por compresión.

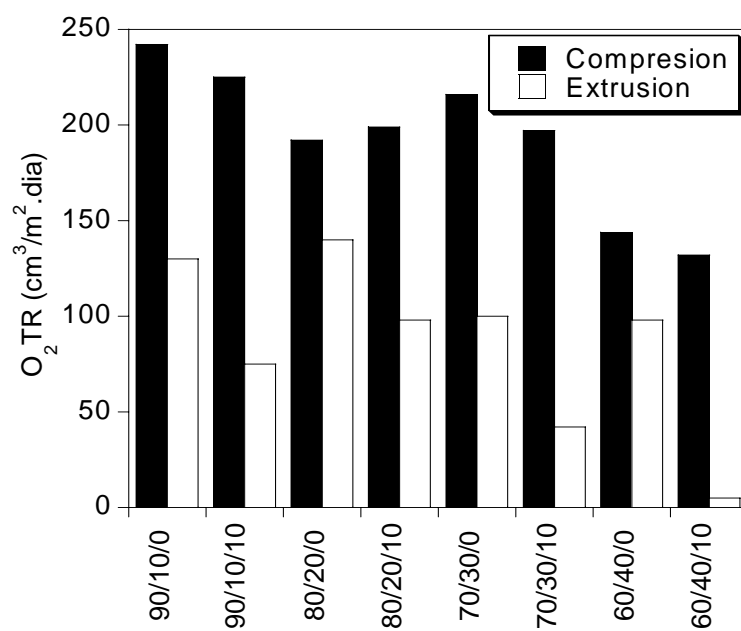


Figura 8.3. Comparativa de los valores de permeabilidad al oxígeno obtenidos para los filmes obtenidos por extrusión y los filmes moldeados por compresión

8.4. CONCLUSIONES

A la hora de estudiar los valores de permeabilidad al oxígeno y al vapor de agua de los filmes PP/EVOH, se analizó la influencia de los siguientes factores:

- La cantidad de EVOH en las mezclas: los valores de O_2TR disminuyen con la cantidad de copolímero y aumenta la permeabilidad al vapor de agua, como consecuencia directa de las propiedades barrera del EVOH.
- La adición del ionómero, la naturaleza de los iones y la cantidad añadida en las formulaciones influyen en las propiedades barrera. Los valores de permeabilidad al oxígeno disminuyen con cualquiera de los dos ionómeros, de zinc y de sodio, lo que indica de nuevo la idoneidad de ambos a la hora de compatibilizar las mezclas PP/EVOH. El efecto del ionómero sobre la permeabilidad de los filmes al vapor de agua fue la disminución drástica de este parámetro con pequeños porcentajes de compatibilizante (alrededor del 5%) alcanzando valores cercanos a los del PP puro. Sin embargo, los valores permanecieron prácticamente constantes al agregar mayor cantidad de ionómero a las formulaciones tanto con el de zinc como con el de sodio.

Los datos de densidad obtenidos en el Capítulo 5 concuerdan con los valores de permeabilidad al oxígeno, mostrando que la disminución del volumen libre en los materiales es un factor muy importante para obtener buenas propiedades barrera.

- Influencia de la humedad provocó un aumento en los valores de O_2TR de los filmes mantenidos a 97% de humedad relativa, antes del experimento. Sin embargo, el aumento de permeabilidad fue menor en los filmes que contenían ionómero como compatibilizante obteniéndose, en general, valores menores que para los filmes de PP seco.

- El aumento de la relación de estiramiento, al aumentar la velocidad de los rodillos durante el estiramiento unidireccional de los filmes extruídos, produjo un descenso de las propiedades barrera, relacionado con una disminución del espesor de los filmes. De todos modos, los filmes estirados a la velocidad 5,5 rpm presentan propiedades barrera aceptables, en concordancia con los buenos datos obtenidos para las otras propiedades en capítulos anteriores.
- La influencia del tipo de procesado se reveló como un factor determinante para mejorar la permeabilidad de los filmes. Se obtienen valores más pequeños de velocidad de transmisión de oxígeno y vapor de agua en los filmes fabricados por extrusión y estirados unidireccionalmente. Además se observa un efecto mayor del ionómero en los datos que en el caso de los filmes obtenidos por compresión. Se puede concluir que la orientación del copolímero es altamente beneficiosa para mejorar las propiedades barrera de los materiales.

8.5. BIBLIOGRAFÍA

1. J. Brandrup and E.H. Immergut, Polymer Handbook, Wiley&Sons (1989)
2. J. Areizaga, M. Milagros, J.M. Elorza, J.J. Iruin, Polímeros, Ed. Síntesis, Madrid (2002)
3. J. B. Faisant, A. Ait-Kodi, M. Bousmina, L., Desoheues, Polymer , 39, 533 (1998)
4. N.R. Demarquette, M.R. Kamal, J. Appl.Polym. Sci., 70, 75 (1998)
5. N. K. Kalflogou, C.K. Samios, C.P. Popadopoulou, J. Appl. Polym. Sci., 68, 589 (1998)
6. 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)
7. M.J.Abad, A. Ares, L. Barral, J.I. Eguiazábal, Polym. Int. 54: 673 (2005)
8. J. Jang, D-K Lee, Polym. 45, 1599 (2004)
9. J. M. Lagarón, E. Gímenez, B. Altava, V. Del-Valle, R. Gavara, Macromol. Symp, 198, 473 (2003)
10. S-Y Lee, S-C Kim, Intern. Polymer Proccesing XI, 238, 3, Hanser Publishers, Munich (1996)
11. R. Y. F. Liu, D.A. Schiraldi, A. Hiltner, E. Baer, J. Polym. Sci.: Part. B: Polym. Phys., 40, 862 (2002)
12. J. M. Lagarón, R. Catalá, R. Gavara, Mater. Sci. Techn., 20, 1 (2004)
13. J-T Yeh, W-H Yoo, Q. Du, C-C Chen, J. Appl. Polym. Sci.: Part B, Polym. Phys., 43, 511 (2005)
14. S. Y. Lee, S. C. Kim, Polym. Engin. Sci., 37, 463 (1997)
15. G. Gorrasi, M. Tortora, V. Vittoria, D. Kaempfer, R. Mülhaupt, Polymer, 44 3679 (2003)
16. G. Gorrasi, L. Tammara, M. Tortora, V. Vittoria, D. Kaempfer, M. Riechert, R. Mulhaupt, J. Polym. Sci.: Part B: Polym. Phys., 41, 1798 (2003)
17. J. M. Lagarón, E. Jiménez, R. Gavara, J. J. Saura, Polymer, 42, 9531 (2001)
18. W. H. Koo, S. M. Joong, S. H. Choi, H. K. Baik, J. Phys. Chem. B, 108, 1884 (2004)
19. A. López, P. Hernandez, E. Gimenez, T. Yamamoto, R. Gavara, J. M. Lagarón, J. Appl. Polym. Sci., 96, 2192 (2005)
20. G.W.Lohfink, M.R.Kamal, Polym. Engin. Sci., 33, 1404 (1993)
21. S. Y. Lee, S. C. Kim, Polym. Engin. Sci., 37, 463 (1997)
22. C. Mueller, V. Topolkaev, D. Soerens, A. Hiltner, E. Baer, J. Appl. Polym. Sci., 78, 816 (2000)
23. C. D. Barr, J. R. Giacín, R. J. Hernandez, Packag. Techn. Sci., 13, 157 (2000)
24. R.A., Pasternak, J.F., Schimschelmer, J. Heller, J. Polym. Sci., 8, 467 (1970)

25. A.A. Natu, E. A. Lofgren, S.A. Jabarin, *Polym. Engin. Sci.*, 45, 400 (2005)
26. E.L.V. Lewis, R.A.Duckett, I.M. Ward, J.P.A. Fairclough, A. J. Ryan, *Polym.*, 44, 1631 (2003)
27. T. Al-Ati, J. Garza and J.H. Hotchkiss, *Packag. Technol. Sci.*, 16, 249 (2003)
28. F. Garbasi, M. Morra, E. Ochiello, "Polymer Surfaces from Physics to Technology", Cap.11, John Willey&Sons, Inglaterra, 1998
29. R.T. Chern, W.J. Koros, E.S. Sanders, R. Yui, *J. Membr. Sci.*, 15, 157 (1983)
30. Vieth, W. R., *Diffusion in and through Polymers*, Oxford University Press, New York (1991)
31. Z. Zhang, I. J. Britt, M. A. Tung, *J. Appl. Polym. Sci.*, 82, 1866 (2001)
32. O. Gain, E. Espuche, E. Pollet, M. Alexandre, P.H. Dubois, *J. Polym. Sci.: Part B: Polym. Phys.*, 43, 205 (2005)
33. Zhongbin Zhang, Loon-Tak Lim, Marvin A. Tung, *J. Appl. Polym. Sci.*, 79, 1949 (2001)
34. I. Ravadits, A Tóth, G. Marosi, A. Márton, A. Szép, *Polym. Degradat Stabil.*, 74, 419 (2001)
35. Z. Pientka, L. Brozová, M. Bleha, *Desalinat.*, 163, 137 (2004)
36. J. Villapaldo-Olmos, S. Sanchez-Valdés, I. G. Yáñez-Flores, *Polym. Engin. Sci.*, 39, 9 (1999)
37. Y. Nir, M. Narkis, A. Siegmann, *J. Polym Sci., Part B: Polym. Phys.*, 38, 813 (2000)
38. J. Brydson, *Plastics Materials*, Oxford (1989)
39. A Lasagabaster, M.J. Abad, L. Barral, A. Ares, *Europ. Polym. J.*, aceptado

Capítulo 9

Conclusiones

En el desarrollo de esta tesis se han estudiado las propiedades de las mezclas de polipropileno (PP) y copolímero de etileno y alcohol vinílico (EVOH), compatibilizadas con distintas cantidades de ionómero de zinc y de sodio. De ese estudio se han obtenido las siguientes conclusiones:

- Una vez analizado el comportamiento reológico de las mezclas PP/EVOH, mediante el uso de un mezclador discontinuo, los resultados obtenidos mostraron la poca compatibilidad entre los dos polímeros. Sin embargo con la adición del compatibilizante, la miscibilidad de los componentes mejora con cualquiera de los dos ionómeros estudiados.

- A partir de los datos del índice de fluidez de las distintas formulaciones, podemos deducir que la viscosidad de las mezclas ternarias en fundido es similar a la del PP puro, por lo que las condiciones de procesado de la poliolefina pueden ser utilizadas para procesar las mezclas por extrusión con éxito.

- La densidad aumentó con el porcentaje de copolímero presente en los materiales debido a la mayor densidad del EVOH respecto al PP, pero se obtuvieron valores inferiores a los esperados de cumplirse la regla de las mezclas mostrando la poca miscibilidad entre ambos. Al agregar ionómero (tanto el de zinc y el de sodio) y aumentar el grado de compatibilidad, la densidad se incrementa respecto a los valores obtenidos en las muestras binarias, debido esta vez, a la disminución del volumen libre de los materiales.

- En los termogramas obtenidos por calorimetría diferencial de barrido (DSC) de las mezclas binarias se aprecia la existencia de dos picos de fusión, uno correspondiente al PP y el otro al EVOH, lo que indica la ausencia de miscibilidad termodinámica entre ambos. En las formulaciones que contienen compatibilizante, la existencia de interacciones entre los componentes de la mezcla y el ionómero puede que

dificulten la cristalización del PP, lo que explicaría la disminución en la temperatura de cristalización del PP. Los termogramas demuestran que la presencia del copolímero afecta a la cristalinidad del PP en las mezclas, sin embargo, no se aprecian cambios significativos en esta propiedad al aumentar la cantidad de ionómero.

- Los valores de las propiedades mecánicas obtenidas durante los ensayos de tracción de probetas inyectadas a partir de las mezclas binarias, muestran que el PP y el EVOH son poco compatibles mecánicamente. Los materiales obtenidos muestran un comportamiento mecánico tanto más frágil cuanto más EVOH contienen. Las mezclas ternarias mostraron mayor ductilidad que las probetas inyectadas a partir de las mezclas binarias, aunque para porcentajes altos de EVOH se necesitaron cantidades de compatibilizante del orden del 15 o el 20% para apreciar la mejoría. La dureza medida, aún siendo una propiedad superficial, muestra un comportamiento similar. La geometría de las probetas utilizadas en el ensayo (ASTM o ISO) influyó en los resultados de las propiedades mecánicas, aunque la tendencia seguida con la adición de ionómero es la misma.

El comportamiento mecánico a tracción de los filmes extruídos y estirados unidireccionalmente fue más satisfactorio que el obtenido con las probetas moldeadas por inyección. Comparando las mismas formulaciones, los filmes conservaron mejor el comportamiento dúctil del PP, aún con contenidos altos de copolímero y sin compatibilizante. En las mezclas ternarias, obtuvieron valores de deformación a la rotura similares a los del polipropileno con mucha menos cantidad de compatibilizante que en el caso de las probetas moldeadas por inyección.

Del estudio del efecto de la relación de estiramiento en las propiedades mecánicas de los filmes extruídos, podemos concluir que para una misma formulación con velocidades de estiramiento menor o iguales a 5,5 rpm, el módulo elástico

permanece prácticamente constante y aumenta el valor de la deformación en el punto de rotura debido a que relaciones de estiramiento moderadas favorecen la formación de una morfología de tipo fibrilar en el copolímero y la orientación de dichas fibras mejorando la ductilidad del material. A velocidades de estiramiento mayores hay un descenso en los valores de las propiedades mecánicas, posiblemente debido a la rotura de las fibras de EVOH durante el proceso de estiramiento excesivamente rápido.

Los filmes moldeados por compresión mostraron un comportamiento muy frágil incluso en las formulaciones con compatibilizante, demostrando que el tipo de procesado elegido influye fuertemente en la compatibilización mecánica de los materiales.

- De los ensayos de turbiedad se puede concluir que al añadir copolímero a las mezclas éstas se vuelven más heterogéneas, lo que prueba de nuevo la mala miscibilidad entre los dos componentes. El ionómero mejora la miscibilidad entre el PP y el EVOH y por tanto disminuye los valores de turbiedad.

- En el estudio morfológico hecho sobre las probetas inyectadas a partir de las mezclas binarias, se observó que la fase EVOH aparece dispersa en la matriz de PP, el tamaño de las partículas dispersas aumenta con la cantidad de copolímero añadido y hay poca adhesión entre ambas fases.

Con la incorporación del ionómero la distribución de la fase dispersa (EVOH) se vuelve más homogénea y el tamaño de los dominios de EVOH disminuye en el mismo sentido que aumenta la compatibilización. Las partículas de EVOH aparecen firmemente enlazadas a la matriz de PP, mostrando un aumento en adhesión interfacial entre los componentes. Además en las probetas inyectadas se aprecian diferencias en la morfología entre la piel y el núcleo de las probetas, que disminuyen con el aumento del grado de compatibilización.

En los filmes obtenidos por extrusión, al igual que en las probetas inyectadas, la fase dispersa se vuelve más homogénea y de menor tamaño en las mezclas compatibilizadas. Además las partículas de EVOH están orientadas, como consecuencia del estiramiento unidireccional, lo cual se vio que resultaba favorable para mejorar las propiedades mecánicas.

En las micrografías obtenidas de los filmes moldeados por compresión, las partículas del copolímero presentan una forma globular en vez de la fibrilar que tenían los filmes extruídos y estirados unidireccionalmente. A pesar de que el ionómero no mejora sustancialmente las propiedades mecánicas de los filmes obtenidos por compresión, el efecto del compatibilizante si se nota en la morfología de las mezclas.

En las imágenes topográficas obtenidas mediante AFM se pudo medir el tamaño de los dominios de EVOH obteniendo valores similares en ambas técnicas: SEM y AFM.

- Por último se estudiaron las propiedades barrera al oxígeno y al vapor de agua de los filmes PP/EVOH. Como era de esperar, la velocidad de transmisión al oxígeno (O_2TR) disminuye con la cantidad de copolímero presente en la mezcla a costa de aumentar su permeabilidad al vapor de agua, como consecuencia directa de las propiedades barrera del EVOH.

Sin embargo, para una misma cantidad de copolímero, con la adición del compatibilizante la barrera al O_2 aumenta como consecuencia de la disminución de volumen libre en el material y la permeabilidad al vapor de agua disminuye alcanzando valores cercanos e incluso menores a los del PP puro. Este efecto se produce con cualquiera de los dos ionómeros, de zinc y de sodio, lo que indica de nuevo la validez de ambos a la hora de compatibilizar las mezclas PP/EVOH para obtener buenas propiedades barrera.

Los valores de O_2TR aumentaron en los filmes mantenidos a 97% de humedad relativa antes del experimento, aunque el aumento de la permeabilidad fue mucho menor en las formulaciones que contenían ionómero como compatibilizante.

La influencia del tipo de procesado se reveló como un factor determinante para mejorar la permeabilidad de los filmes. Se obtienen valores más pequeños de velocidad de transmisión de oxígeno y vapor de agua en los filmes fabricados por extrusión y estirados unidireccionalmente mostrando que la orientación del copolímero es altamente beneficiosa para mejorar las propiedades barrera de los materiales. El aumento de la relación de estiramiento produjo una disminución del espesor de los filmes extruídos con el consecuente descenso en las propiedades barrera. De todos modos, los filmes estirados a la velocidad 5,5 rpm presentan propiedades barrera aceptables, en concordancia con los datos mecánicos y morfológicos obtenidos en capítulos anteriores.

Como resumen, la tabla 9.1 recoge los valores de algunas de las propiedades medidas en filmes de distintas formulaciones, ya que el objetivo principal de esta tesis es el desarrollo de una formulación de PP/EVOH con potencial aplicación industrial en la fabricación de filmes de alta barrera al oxígeno.

No se incluyen datos con altos contenidos de copolímero, pues el uso de formulaciones con más del 30% de EVOH carece de interés industrial, ya que para obtener buenas propiedades es necesario una cantidad elevada de ionómero (más del 20%).

	PP/EVOH/ión.	E (MPa)	ϵ_B (%)	O ₂ TR (cm ³ /m ² .día)	WVTR (g/m ² .día)
Filmes Extrusión	100/0/0	1122 (100)	538,0 (21,9)	648 (268)	3,1 (0,9)
	90/10/0	1266 (124)	236,0 (53,0)	130 (50)	40,0 (1,2)
	90/10/5 Na ⁺	1197 (145)	471,0 (86,0)	91 (16)	1,8 (0,1)
	90/10/10 Na ⁺	1111 (94)	453,9 (17,9)	75 (14)	1,6 (0,5)
	90/10/10 Zn ²⁺	1290 (100)	478,0 (56,0)	96 (10)	2,4 (0,2)
	80/20/0	1127 (87)	31,0 (5,0)	140 (60)	42,0 (1,0)
	80/20/5 Na ⁺	1261 (149)	489,0 (41,0)	100 (15)	2,4 (0,1)
	80/20/10 Na ⁺	1388 (178)	470,9 (44,2)	98 (14)	2,4 (0,1)
	80/20/10 Zn ²⁺	1328 (84)	439,4 (9,3)	96 (12)	1,6 (0,1)
Filmes Compresión	100/0/0	616 (19)	383,0 (162,0)	243 (22)	
	90/10/0	728 (71)	7,7 (2,7)	242 (51)	
	90/10/10 Na ⁺	741 (55)	11,0 (2,1)	225 (28)	
	80/20/0	756 (49)	11,1 (5,5)	192 (68)	
	80/20/10 Na ⁺	701 (101)	10,3 (0,8)	199 (10)	

Tabla 9.1. Comparativa de propiedades

Observando los valores, vemos que el módulo de Young de los filmes extruídos que contienen EVOH muestra pocos cambios respecto al valor del PP pero si se observa un ligero aumento del mismo con la adición del compatibilizante. Para las mismas formulaciones, los filmes moldeados por compresión obtienen valores mucho más bajos del módulo, mostrando que la orientación sufrida durante la extrusión y posterior estiramiento permite procesar materiales más tenaces y con menor espesor (con el ahorro en materia prima que eso supone).

En la tabla podemos comparar también los valores de la deformación en el punto de rotura, tanto para los filmes fabricados por extrusión como para los filmes moldeados por compresión. En el caso de los filmes moldeados por extrusión los valores de deformación en el punto de rotura se acercan a los valores obtenidos para el PP al añadir 10% de ionómero a las formulaciones. Comparando los resultados obtenidos para el ionómero de zinc y para el ionómero de sodio, las desviaciones obtenidas no permiten señalar diferencias en este parámetro. No ocurre lo mismo para los filmes moldeados por compresión, ya que no hay cambios con respecto a los parámetros mecánicos de las mezclas sin compatibilizar.

En la tabla aparecen además los valores de velocidad de transmisión al oxígeno y al vapor de agua de las muestras. Para los filmes extruídos existe una disminución importante del valor de O_2TR con la adición de EVOH, esa disminución es tanto mayor al añadir el compatibilizante. Los permeabilidad al O_2 de los filmes moldeados por compresión es mucho más alta, por lo que podemos elegir el moldeo por extrusión y posterior estiramiento unidireccional como el procesado que mejor propiedades obtiene para una misma formulación. Observando los datos de O_2TR de la mezcla 90/10 compatibilizada se observa un mayor efecto del ionómero de sodio frente al de zinc, pero ese comportamiento es todavía más notorio si observamos los valores de permeabilidad al vapor de agua con el ionómero de sodio, donde se reducen a la mitad con respecto a los del zinc.

Comparando los filmes extruídos con 10 y con 20 % de EVOH se puede ver que las propiedades barrera obtenidas en las mezclas 80/20 no justifican el aumento en la cantidad de EVOH añadida.

Podemos concluir, por tanto, que las mejores propiedades se obtienen para la mezcla 90/10 PP/EVOH. El compatibilizante más efectivo es el ionómero de sodio, ya

que se obtienen mejores propiedades barrera en las mezclas compatibilizadas con este ionómero, manteniendo el resto de las propiedades. La cantidad óptima de ionómero es el 10%, la reducción en la velocidad de transmisión del O₂ con respecto a la formulación con 5% de ionómero sin empeorar las propiedades mecánicas, justifica el incremento en cantidad de compatibilizante. Según lo visto en el estudio del efecto de la velocidad de estiramiento, los mejores resultados se consiguen para los filmes moldeados por extrusión estirados unidireccionalmente a una velocidad de 5,5 rpm.

Se ha desarrollado, por tanto, una formulación 90PP/10EVOH/10 ionómero de sodio con la que se obtienen buenas propiedades barrera al oxígeno conservando la procesabilidad por extrusión de la poliolefina y sus buenas propiedades mecánicas. Además debido a las pequeñas cantidades necesarias de EVOH e ionómero de sodio, esta formulación es viable económicamente para su aplicación industrial en la fabricación de filmes para el envasado de alimentos.