

UNIVERSITAT JAUME I

Departamento de Tecnología



Desarrollo y Caracterización de Sistemas de Alta Barrera Basados en un Copolímero de Etileno y Alcohol Vinílico (EVOH) para su Aplicación en Estructuras Multicapa Termoconformadas en la Industria del Envasado

Memoria presentada por:

ENRIQUE GIMENEZ TORRES

PARA OPTAR AL GRADO DE DOCTOR INGENIERO INDUSTRIAL

Castellón, Marzo de 2001

2001

Enrique Giménez Torres

TESIS DOCTORAL

Resumen

El objetivo fundamental de esta Tesis Doctoral es el estudio y caracterización de mezclas binarias y ternarias basadas en un copolímero EVOH al que se le ha adicionado una poliamida amorfa y/o un ionómero, con la finalidad de mejorar la termoconformabilidad del copolímero EVOH en procesos de conformado profundo y manteniendo a su vez, unas buenas propiedades barrera a gases en presencia de humedades relativas elevadas.

El copolímero EVOH de bajo contenido en etileno (32% molar) presenta dificultades para ser conformado, particularmente en conformados profundos y a velocidades elevadas, debido a la aparición de grietas y desgarros. Asimismo, se produce una reducción significativa en sus propiedades barrera cuando es expuesto a humedades altas.

Los estudios de caracterización realizados en las mezclas binarias y ternarias, a partir de muestras obtenidas por moldeo por compresión desde el fundido y por extrusión, indican que los sistemas no son miscibles termodinámicamente. No obstante, la adición de pequeñas cantidades de ionómero en las mezclas ternarias EVOH/PA/Ionómero, o bien de contenidos elevados en las mezclas EVOH/Ionómero puede tener un efecto compatibilizador, según se observó mediante las técnicas de DSC, TGA y SEM.

Por otra parte, se ha realizado un análisis mediante el método de los elementos finitos sobre diversos diseños de moldes, con el propósito de predecir la distribución de espesores alcanzada en la pieza conformada y cuyos resultados han sido comparados con los obtenidos en un proceso real de termoconformado a vacío.

En ensayos de termoconformado reales se ha podido comprobar que la presencia de ionómero permite ampliar la ventana de conformado del EVOH, siendo la mezcla ternaria EVOH/PA/Ionómero (80/10/10) la que presenta un balance óptimo de propiedades, con una mejor conformabilidad y una distribución de espesores más uniforme. Asimismo, se llevaron a cabo estudios preliminares de permeabilidad al oxígeno en las mezclas a dos humedades, 0% y 80%HR, observándose un ligero aumento (con un máximo de 3 veces) en la permeabilidad de las mezclas respecto del EVOH puro.

Agradecimientos

El presente trabajo ha sido realizado en el Departamento de Tecnología de la Escuela Superior de Tecnología y Ciencias Experimentales bajo la dirección del Dr. Juan José Saura a quien quiero expresar mi más sincero agradecimiento por su ayuda. Igualmente quiero agradecer al Dr. Rafael Gavara, mi otro director de tesis, sus consejos, ideas, así como su inestimable ayuda, que me ha permitido acercarme un poco más a este campo de estudio tan apasionante como es el de los polímeros, y que junto al Dr. Ramón Catalá han hecho posible esta inmejorable relación científica tan satisfactoria para mí.

Además, quiero agradecer a mis compañeros del Área de materiales: Kudama, Julio, Juanjo, Maite y Eva su apoyo y ayuda prestada para poder llevar a término este trabajo. Mi agradecimiento explícito a Chema Lagarón por sus consejos y sugerencias de cuya colaboración tanto he aprendido. De igual forma quiero también dar las gracias a Pepe Ortega por su amistad y apoyo en el laboratorio.

Mi reconocimiento también a todos mis compañeros del Departamento de Tecnología por vuestra ayuda y amistad, en especial a Julio Serrano y Ximo Sancho por la colaboración prestada en el termoconformado.

Quisiera expresar mi agradecimiento al Departamento de Ciencia y Tecnología de Polímeros de la Universidad del País Vasco, y en particular al Dr. Juan J. Iruin, por haberme dado la oportunidad de realizar durante varios meses los trabajos experimentales que fueron el inicio de esta tesis y haberme proporcionado las herramientas necesarias para llevarlo a cabo. Asimismo quiero hacer extensible mi agradecimiento a todas aquellas personas que de alguna manera me ayudaron durante mi estancia en este centro.

De igual forma quiero agradecer al Instituto Tecnológico del Plástico (AIMPLAS) y, en especial, a Concha Sanz y Chelo Escrig, el haberme facilitado las muestras sin las cuales este trabajo no hubiera sido posible.

Quiero agradecer de forma especial a mis padres y hermanos el apoyo prestado en los momentos en que he necesitado de ellos, así como la confianza depositada en mi durante todo este tiempo.

También deseo expresar mi agradecimiento a mis compañeros y amigos "bufadores", así como a todos aquellos que habéis tenido la fortuna de padecerme durante tanto tiempo y habéis compartido conmigo mis buenos y menos buenos momentos.

Título	
Resumen	
Agradecimientos	
Índice	
Lista de Figuras	

Capítulo 1. Introducción

1.1. Antecedentes	3
1.2. Planteamiento del Problema.....	5
1.3. Objetivos de la Investigación.....	8
1.4. Planificación de la Investigación.....	10
1.4.1. Caracterización de las mezclas.....	10
1.4.1.1. <i>Preparación de mezclas.....</i>	10
1.4.1.2. <i>Propiedades térmicas (DSC).....</i>	10
1.4.1.3. <i>Análisis termogravimétrico (TGA)</i>	11
1.4.1.4. <i>Difracción de rayos X (WAXS)</i>	11
1.4.1.5. <i>Microscopía electrónica (SEM)</i>	11
1.4.1.6. <i>Propiedades dinámico-mecánicas (DMA)</i>	12
1.4.2. Comportamiento mecánico	13
1.4.2.1. <i>Comportamiento esfuerzo-deformación</i>	13
1.4.2.2. <i>Microdurezas Vickers.....</i>	14
1.4.3. Propiedades barrera	14
1.4.4. Simulación del termoconformado	14
1.4.5. Termoconformado	14
1.4.5.1. <i>Determinación de la ventana de termoconformabilidad.....</i>	15
1.4.5.2. <i>Determinación de la distribución de espesores.....</i>	15
1.4.6. Conclusiones.....	15
1.5. Justificación de la Investigación	17
Referencias Bibliográficas	18

Capítulo 2. Materiales Plásticos para Aplicaciones en el Envasado de Alta Barrera

2.1. Introducción	23
--------------------------------	-----------

2.2. Materiales Poliméricos de Alta Barrera	26
2.2.1. Cloruro de polivinilideno (PVdC)	26
2.2.2. Copolímeros de etileno-alcohol vinílico (EVOH)	27
2.2.2.1. <i>Efecto del tratamiento térmico</i>	30
2.2.2.2. <i>Efecto de la orientación</i>	34
2.2.3. Polímeros de nitrilo	35
2.2.4. Poliamidas.....	36
2.2.5. Poliésteres termoplásticos	37
2.2.5.1. <i>Polietilen tereftalato (PET)</i>	37
2.2.5.2. <i>Polietilen naftalenato (PEN)</i>	38
2.2.6. Recubrimientos de alta barrera no poliméricos	40
2.2.6.1. <i>Metalización de film mediante alto vacío</i>	41
2.2.6.2. <i>Recubrimientos barrera inorgánicos</i>	42
2.2.7. Fluoropolímeros (PCTFE)	44
2.2.8. Polímeros de cristal líquido (LCP).....	45
2.2.9. Policetonas.....	47
Referencias Bibliográficas	49

Capítulo 3. Materiales y Métodos de Caracterización

3.1. Descripción de los Materiales.....	55
3.1.1. Copolímero de etileno y alcohol vinílico (EVOH).....	55
3.1.2. Poliamida amorfa	56
3.1.3. Ionómero	56
3.2. Preparación de Muestras	58
3.2.1. Acondicionamiento de las muestras.....	58
3.3. Análisis térmico	59
3.3.1. Breve introducción	59
3.3.1.1. <i>Transiciones térmicas de fase</i>	59
3.3.1.2. <i>Miscibilidad en mezclas</i>	61
3.3.1.3. <i>Cristalinidad</i>	65
3.3.1.4. <i>Cinéticas de cristalización</i>	67
3.3.2. Metodología experimental	68
3.3.3. Resultados y discusión	69
3.3.3.1. <i>Componentes puros</i>	69
3.3.3.2. <i>Mezclas binarias EVOH/PA</i>	70
3.3.3.3. <i>Mezclas binarias EVOH/Ionómero</i>	72
3.3.3.4. <i>Mezclas ternarias EVOH/PA/Ionómero</i>	75
3.3.3.5. <i>Cinéticas de cristalización isotérmica</i>	77
3.4. Análisis Termogravimétrico (TGA).....	81
3.4.1. Introducción.....	81

3.4.2. Metodología experimental	84
3.4.3. Análisis de la estabilidad térmica	85
3.4.3.1. Mezclas binarias EVOH/PA.....	85
3.4.3.2. Mezclas binarias EVOH/Ionómero	87
3.4.3.3. Mezclas ternarias EVOH/PA/Ionómero	89
3.4.3.4. Comparación entre mezclas.....	91
3.4.4. Análisis del contenido de agua absorbida	91
3.4.4.1. Mezclas binarias EVOH/PA.....	91
3.4.4.2. Mezclas binarias EVOH/Ionómero	94
3.4.4.3. Mezclas ternarias EVOH/PA/Ionómero	96
3.4.4.4. Comparación entre mezclas.....	98
3.5. Difracción de Rayos X (WAXS)	99
3.5.1. Introducción.....	99
3.5.2. Metodología experimental	100
3.5.3. Copolímero EVOH	100
3.5.3.1. Efecto del agua	102
3.5.4. Mezclas binarias EVOH/PA.....	104
3.5.5. Mezclas binarias EVOH/Ionómero	105
3.5.6. Mezclas ternarias EVOH/PA/Ionómero	106
3.5.7. Comparación entre mezclas.....	107
3.5.8. Análisis de la cristalinidad obtenida mediante DSC y WAXS	108
3.6. Microscopía Electrónica (SEM).....	110
3.6.1. Metodología experimental	110
3.6.2. Morfología	110
3.6.2.1. Mezclas binarias EVOH/PA.....	110
3.6.2.2. Mezclas binarias EVOH/Ionómero	112
3.6.2.3. Mezclas ternarias EVOH/PA/Ionómero	114
3.6.2.4. Comparación entre mezclas.....	115
3.7. Análisis Dinámico-Mecánico.....	116
3.7.1. Introducción.....	116
3.7.2. Principios del análisis dinámico-mecánico	119
3.7.3. Metodología experimental	123
3.7.4. Comportamiento viscoelástico de las muestras	124
3.7.3.1. Comportamiento viscoelástico de los componentes puros	124
3.7.3.2. Alteración de la señal dinámico-mecánica del EVOH con proceso de obtención y el tratamiento térmico de recocido.....	128
3.7.3.3. Estudio de miscibilidad en las mezclas binarias y ternarias mediante análisis dinámico-mecánico	131
3.7.5. Efecto del agua absorbida sobre el comportamiento viscoelástico de los componentes puros y de las mezclas.....	135
3.7.4.1. Comportamiento viscoelástico de los componentes puros saturados en agua (100% HR)	135

3.7.4.2. Comportamiento viscoelástico de las mezclas saturadas en agua (100% HR)	139
--	-----

Referencias Bibliográficas	141
---	------------

Capítulo 4. Comportamiento Mecánico

4.1. Comportamiento Esfuerzo-Mecánico.....	149
4.1.1. Introducción.....	149
4.1.2. Fundamentos teóricos.....	151
4.1.3. Metodología experimental	161
4.1.4. Influencia de la composición de la mezcla	163
4.1.4.1. Componentes puros	164
4.1.4.2. Mezclas binarias EVOH/PA.....	167
4.1.4.3. Mezclas binarias EVOH/Ionómero	168
4.1.4.4. Mezclas ternarias EVOH/PA/Ionómero	168
4.1.5. Influencia de la orientación.....	171
4.1.5.1. Estudio experimental del comportamiento mecánico de las muestras en diferentes direcciones	173
4.1.6. Influencia de la velocidad de estirado	178
4.1.6.1. Estudio experimental del comportamiento mecánico de las muestras a diferentes velocidades de estirado.....	178
4.1.7. Influencia de la humedad	181
4.1.7.1. Estudio experimental del comportamiento mecánico de las muestras a diferentes humedades relativas	182
4.2. Microdurezas Vickers	193
4.2.1. Introducción.....	193
4.2.1.1. Relación entre microdureza y estructura en polímeros.....	195
4.2.1.2. Relación entre microdureza y propiedades mecánicas.....	196
4.2.2. Metodología experimental	198
4.2.3. Resultados y discusión	198
4.2.3.1. Estudio de la correlación entre microdurezas-módulo de elasticidad en mezclas.....	200
4.2.3.2. Correlación entre microdurezas-esfuerzo de fluencia.....	204
Referencias Bibliográficas	207

Capítulo 5. Obtención de Films Multicapa por Coextrusión

5.1. Selección de Muestras	213
5.2. Tecnología de la Coextrusión	215
5.2.1. Introducción.....	215
5.2.2. Sistemas de coextrusión	217
5.2.2.1. Cabezales de coextrusión de combinación externa	218

5.2.2.2. <i>Cabezal con bloque alimentador</i>	219
5.2.2.3. <i>Cabezal multicanal (múltiples distribuidores)</i>	220
5.2.3. Metodología experimental	222
5.2.4. Comportamiento reológico	223
5.2.5. Proceso de coextrusión del multicapa.....	227
Referencias Bibliográficas	228

Capítulo 6. Comportamiento Barrera al Oxígeno

6.1. Introducción	231
6.2. Fenómenos de Transporte de Gases en Polímeros	233
6.3. Factores que afectan a la Permeabilidad	235
6.3.1. El polímero	235
6.3.2. El permeante.....	239
6.3.3. La temperatura.....	239
6.4. Medida de Permeabilidad de Oxígeno	241
6.4.1. Medidas previas de permeabilidad al oxígeno publicadas	241
6.4.2. Resultados y discusión	242
Referencias Bibliográficas	245

Capítulo 7. Aplicación del Método de los Elementos Finitos al Modelado del Termoconformado

7.1. Simulación del Termoconformado	249
7.1.1. Introducción.....	249
7.1.2. Espesor de las láminas	251
7.1.3. Aplicación del modelado mediante elementos finitos al proceso de termoconformado.....	252
7.1.3.1. <i>Formulación del método de los elementos finitos</i>	254
7.1.3.2. <i>Comportamiento del material</i>	258
7.1.3.3. <i>Algunos softwares empleados en la simulación del termoconformado</i>	263
7.2. Ejemplos de Simulación de un Proceso de Termoconformado a vacío sobre un Molde Positivo	269
7.2.1. Metodología experimental	269
7.2.2. Ajuste de los valores experimentales al modelo de Odgen.....	271
7.2.3. Proceso de simulación	272
7.2.3.1. <i>Proceso de simulación utilizando un molde positivo tipo bandeja</i>	272

7.2.3.2. <i>Proceso de simulación utilizando un molde positivo tipo vaso</i>	275
7.2.4. Evaluación de la distribución de espesores	277
Referencias Bibliográficas	282

Capítulo 8. Proceso de Termoconformado

8.1. Introducción	287
8.2. Comparación entre Molde Positivo y Molde Negativo.....	288
8.3. Métodos de Conformado.....	289
8.3.1. Conformado a vacío – molde positivo	289
8.3.2. Conformado a vacío – molde negativo.....	290
8.4. Comportamiento del Material.....	291
8.4.1. Diferencias entre el conformado en fase fundida y a presión en fase sólida (SPPF)	292
8.4.2. Limitaciones en la conformabilidad del copolímero EVOH.....	294
8.5. Metodología Experimental	295
8.6. Resultados y Discusión	298
8.6.1. Evaluación de la conformabilidad.....	298
8.6.2. Distribución de espesores	308
8.6.2.1. <i>Comparación entre la distribución de espesores normalizada obtenida con las mezclas EVOH/Ionómero (80/20) y EVOH/PA/Ionómero (80/10/10)</i>	313
Referencias Bibliográficas	316

Capítulo 9. Conclusiones y Desarrollos Futuros

9.1. Conclusiones	319
9.2. Desarrollos Futuros.....	322

Figuras

Capítulo 1 Introducción

Figura 1.1: Planificación de la investigación. Diagrama del programa completo.

Capítulo 2 Materiales Plásticos para Aplicaciones en el Envasado de Alta Barrera

Figura 2.1: Permeabilidad al oxígeno para diferentes polímeros a 25°C y 0%HR.

Figura 2.2: Proceso de hidrólisis seguido en la obtención del EVOH.

Figura 2.3: Efecto del contenido en etileno sobre las propiedades del EVOH.

Figura 2.4: Comparación entre las estructuras de doble anillo para los polímeros base naftalato respecto de los polímeros base tereftalato.

Figura 2.5: Comparativa de los valores obtenidos para algunas propiedades físicas en el PET y PEN.

Capítulo 3 Materiales y Métodos de Caracterización

Figura 3.1: Representación esquemática del modelo multiplet-cluster empleado en algunos ionómeros.

Figura 3.2: Curvas calorimétricas de fusión y cristalización para el copolímero EVOH (curvas continuas), PA amorfa (curva punteada) e ionómero (curvas discontinuas).

Figura 3.3: Curvas calorimétricas de las mezclas EVOH/PA.

Figura 3.4: Curvas calorimétricas de las mezclas EVOH/Ionómero.

Figura 3.5: Fusión (curva superior) y cristalización (curva inferior) del ionómero en el rango -60° a 210°C.

Figura 3.6: Curvas calorimétricas de cristalización para las mezclas EVOH/Ionómero.

Figura 3.7: Curvas calorimétricas de las mezclas EVOH/PA/Ionómero.

Figura 3.8: Curvas isotermas de cristalización a diferentes temperaturas: (a) EVOH 100%; (b) EVOH/PA 80/20; (c) EVOH/Ionómero 80/20; (d) EVOH/PA/Ionómero 80/10/10.

Figura 3.9: Tiempo medio de cristalización ($t_{0.5}$) vs. a la temperatura de cristalización (T_c) para mezclas binarias EVOH/PA, EVOH/Ionómero, y ternarias EVOH/PA/Ionómero.

Figura 3.10: Representación de Avrami para la cristalización del copolímero EVOH a diferentes temperaturas.

Figura 3.11: Curvas termogravimétricas (TG) de EVOH, poliamida amorfa y mezclas binarias

EVOH/PA secas.

Figura 3.12: Derivada curvas termogravimétricas (DTG) de EVOH, poliamida amorfa y mezclas binarias EVOH/PA secas.

Figura 3.13: Curvas termogravimétricas (TG) de EVOH, Ionómero y mezclas binarias EVOH/Ionómero secas.

Figura 3.14: Derivada curvas termogravimétricas (DTG) de EVOH, Ionómero y mezclas binarias EVOH/Ionómero secas.

Figura 3.15: Curvas termogravimétricas (TG) de EVOH y mezclas ternarias EVOH/PA/Ionómero secas.

Figura 3.16: Derivada curvas termogravimétricas (DTG) de EVOH y mezclas ternarias EVOH/PA/Ionómero secas.

Figura 3.17: Curvas termogravimétricas (TG) de EVOH, Poliamida amorfa y mezclas binarias EVOH/PA saturadas.

- Figura 3.18:** Derivada curvas termogravimétricas (DTG) de EVOH, Poliamida amorfa y mezclas binarias EVOH/PA saturadas.
- Figura 3.19:** Curvas termogravimétricas (TG) de EVOH, Ionómero y mezclas binarias EVOH/Ionómero saturadas.
- Figura 3.20:** Derivada curvas termogravimétricas (TG) de EVOH, Ionómero y mezclas binarias EVOH/Ionómero saturadas.
- Figura 3.21:** Curvas termogravimétricas (TG) de EVOH y mezclas ternarias EVOH/PA/Ionómero saturadas.
- Figura 3.22:** Derivada curvas termogravimétricas (TG) de EVOH y mezclas ternarias EVOH/PA/Ionómero saturadas.
- Figura 3.23:** Difractogramas del copolímero EVOH32, normalizados a la misma intensidad total, para muestras con diferente tratamiento térmico.
- Figura 3.24:** Difractogramas del copolímero EVOH, normalizados a la misma intensidad total, para muestras con diferente contenido de agua y tratamiento térmico.
- Figura 3.25:** Difractogramas de rayos X de las mezclas binarias EVOH/PA.
- Figura 3.26:** Difractogramas de rayos X de las mezclas binarias EVOH/Ionómero.
- Figura 3.27:** Difractogramas de rayos X de las mezclas ternarias EVOH/PA/Ionómero.
- Figura 3.28:** Micrografía SEM de la superficie fracturada de una mezcla EVOH/PA con porcentaje 75/25.
- Figura 3.29:** Micrografía SEM de la superficie fracturada de una mezcla EVOH/PA con porcentaje 25/75.
- Figura 3.30:** Micrografía SEM de la superficie fracturada de una mezcla EVOH/Ionómero con porcentaje 90/10.
- Figura 3.31:** Micrografía SEM de la superficie fracturada de una mezcla EVOH/Ionómero con porcentaje 50/50.
- Figura 3.32:** Micrografía SEM de la superficie fracturada de una mezcla EVOH/Ionómero con porcentaje 30/70.
- Figura 3.33:** Micrografía SEM de la superficie fracturada de una mezcla EVOH/PA/Ionómero con porcentaje 70/20/10.
- Figura 3.34:** Representación esquemática de la relación entre esfuerzo y deformación para una excitación sinusoidal (a) comportamiento elástico puro, (b) comportamiento viscoso puro, (c) comportamiento viscoelástico.
- Figura 3.35:** Descomposición del módulo complejo en sus partes real e imaginaria en función del desfase.
- Figura 3.36:** Esquema de un DMA-7e fabricado por Perkin-Elmer a) analizador y b) montaje de la muestra.
- Figura 3.37:** Variación de E'' , E' y $\tan \delta$ con la temperatura para el copolímero EVOH.
- Figura 3.38:** Variación de E'' , E' y $\tan \delta$ con la temperatura para la PA amorfa.
- Figura 3.39:** Variación de E'' , E' y $\tan \delta$ con la temperatura para el ionómero.
- Figura 3.40:** Variación de $\tan \delta$ con la temperatura para el copolímero EVOH obtenido mediante: (----) enfriamiento brusco; (—) enfriamiento lento.
- Figura 3.41:** Variación de $\tan \delta$ con la temperatura para una muestra de EVOH obtenida mediante enfriamiento brusco y sometida posteriormente a progresivos tratamientos térmicos: (----) secado a 110°C durante 1h; (- -) recocido a 150°C durante 30min; (—) recocido a 170°C durante 30min.
- Figura 3.42:** Variación del módulo de pérdida, E'' , con la temperatura para la mezcla binaria EVOH/PA a las composiciones indicadas.
- Figura 3.43:** Variación del módulo de pérdida, E'' , con la temperatura para la mezcla binaria EVOH/Ionómero a las composiciones indicadas.
- Figura 3.44:** Variación del módulo de pérdida, E'' , con la temperatura para la mezcla ternaria EVOH/PA/Ionómero a las composiciones indicadas.
- Figura 3.45:** Variación de E'' y $\tan \delta$ con la temperatura para una muestra 80/10/10 de EVOH/PA/Ionómero obtenida mediante enfriamiento brusco y sometida posteriormente a progresivos tratamientos térmicos: (----) secado a 110°C durante 1h; (—) recocido a 150°C durante 30 min.

- Figura 3.46:** Variación de E'' , E' y $\tan \delta$ con la temperatura para el copolímero EVOH saturado en agua (100%HR).
- Figura 3.47:** Variación de E'' , E' y $\tan \delta$ con la temperatura para la PA amorfa saturada en agua (100%HR).
- Figura 3.48:** Variación de E'' , E' y $\tan \delta$ con la temperatura para el Ionómero saturado en agua (100%HR).
- Figura 3.49:** Variación del módulo de pérdida, E'' , con la temperatura para los componentes puros y algunas composiciones de mezclas binarias EVOH/PA, EVOH/Ionómero y ternarias EVOH/PA/Ionómero saturadas en agua (100%HR).

Capítulo 4 Comportamiento Mecánico

- Figura 4.1:** Comparación entre la curva de esfuerzo nominal y real.
- Figura 4.2:** Curvas de esfuerzo-deformación de materiales polímeros a diferentes temperaturas: Comportamiento frágil (curva 1), dúctil (curvas 2 y 3) y elastómero (curva 5). Definiciones del punto de fluencia (marcados con flechas): esfuerzo máximo (curvas 2 y 3), método de las tangentes (curva 4) y deformación definida al 2% (curva 5).
- Figura 4.3:** Aplicación del Criterio de Considère para el cálculo del punto de fluencia sobre la curva esfuerzo real-deformación de un polímero con proceso de estirado en frío.
- Figura 4.4:** Representación de tres tipos de curvas de esfuerzo real-deformación en polímeros: (a) $d\sigma/d\lambda > \sigma/\lambda$; (b) $d\sigma/d\lambda = \sigma/\lambda$ en un punto, y (c) $d\sigma/d\lambda = \sigma/\lambda$ en dos puntos.
- Figura 4.5:** Curvas esfuerzo-deformación para las mezclas secas obtenidas por moldeo desde el fundido y ensayadas a una velocidad de $10 \text{ mm} \cdot \text{min}^{-1}$: (a) EVOH/PA, (b) EVOH/Ionómero (c) EVOH/PA/Ionómero
- Figura 4.6:** Curvas esfuerzo-deformación para algunas mezclas secas obtenidas por coextrusión y ensayadas a una velocidad de $10 \text{ mm} \cdot \text{min}^{-1}$.
- Figura 4.7:** Variación del módulo de elasticidad (E) en función del contenido de EVOH, para las mezclas EVOH/PA, EVOH/Ionómero y EVOH/PA/Ionómero obtenidas por moldeo desde el fundido.
- Figura 4.8:** Variación de la deformación a rotura en función del contenido de EVOH, para las mezclas EVOH/PA, EVOH/Ionómero y EVOH/PA/Ionómero obtenidas por moldeo desde el fundido.
- Figura 4.9:** Variación de la tenacidad en función del contenido de EVOH, para las mezclas EVOH/PA, EVOH/Ionómero y EVOH/PA/Ionómero obtenidas por moldeo desde el fundido.
- Figura 4.10:** Curvas esfuerzo-deformación para varias muestras coextruidas estiradas a una velocidad de $10 \text{ mm} \cdot \text{min}^{-1}$, a 25°C y con dos orientaciones: 0° y 90° .
- Figura 4.11:** Curvas esfuerzo-deformación para varias muestras coextruidas estiradas a una velocidad de $10 \text{ mm} \cdot \text{min}^{-1}$ y $50 \text{ mm} \cdot \text{min}^{-1}$ a 25°C y con orientación 0° .
- Figura 4.12** Curvas esfuerzo-deformación para varias muestras coextruidas ensayadas a una velocidad de $50 \text{ mm} \cdot \text{min}^{-1}$ y expuestas a diferentes humedades relativas.
- Figura 4.13:** Variación del módulo de elasticidad (E) en función del contenido de EVOH, para las mezclas EVOH/PA (■), EVOH/Ionómero (▲) y EVOH/PA/Ionómero (◆) obtenidas por moldeo desde el fundido con muestras secas y saturadas en agua, respectivamente.
- Figura 4.14:** Variación de la deformación a rotura en función de la humedad relativa para mezclas binarias y ternarias coextruidas.
- Figura 4.15:** Variación de la tenacidad en función de la humedad relativa para las mezclas binarias y ternarias coextruidas.
- Figura 4.16:** Variación de la microdureza con el contenido de EVOH presente en las mezclas secas(0% HR): ■, EVOH/PA; ▲, EVOH/Ionómero; ◆,

EVOH/PA/Ionómero; y saturadas en agua (100%): , EVOH/PA; , EVOH/Ionómero; , EVOH/PA/Ionómero.

Figura 4.17: Variación de la microdureza con el módulo elástico para la mezcla binaria EVOH/PA considerando los valores en muestras secas y saturadas.

Figura 4.18: Variación de la microdureza con el módulo elástico para la mezcla binaria EVOH/Ionómero considerando los valores en muestras secas y saturadas.

Figura 4.19: Variación de la microdureza con el módulo elástico para la mezcla ternaria EVOH/PA/Ionómero considerando los valores en muestras secas y saturadas.

Figura 4.20: Correlación lineal entre la microdureza y el módulo elástico considerando: ■ , valores de las mezclas binarias y ternarias secas y saturadas; , polietileno (PE).

Figura 4.21: Variación de la microdureza con el esfuerzo de fluencia en tracción para los valores de las mezclas binarias y ternarias secas y saturadas.

Figura 4.22: Variación de la microdureza con el esfuerzo de fluencia en tracción para los valores de las mezclas binarias y ternarias secas y saturadas.

Capítulo 5 Obtención de Films Multicapa por Coextrusión

Figura 5.1: Esquema de los films multicapa coextruidos.

Figura 5.2: Representación esquemática del equipamiento empleado en los procesos de coextrusión: a) coextrusión por soplado, b) coextrusión de film plano.

Figura 5.3: Cabezales de coextrusión: a) cabezal para film plano, 1 separación calor, 2 cilindro presión; b) cabezal de film soplado.

Figura 5.4: Distribuidores de alimentación para las distintas capas: a) cabezal de film plano (3 capas) con una sección de la combinación de capas en el distribuidor; b) cabezal de film soplado (2 capas).

Figura 5.5: Cabezales con múltiples distribuidores: a) cabezal de film plano (3 capas); b) cabezal de film soplado (2 capas).

Figura 5.6: Representación esquemática del flujo laminar de dos corrientes paralelas de plástico fundido a través de un cabezal plano.

Figura 5.7: Variación de la viscosidad con la velocidad de cizalla para el EVOH, EVOH/PA (80/20), EVOH/Ionómero (80/20), EVOH/PA/Ionómero (80/10/10) a las temperaturas 200°C, 220°C y 240°C.

Capítulo 6 Comportamiento Barrera al Oxígeno

Figura 6.1: Transferencia de masa en materiales no porosos. Proceso de difusión por salto activado.

Figura 6.2: Permeabilidad al oxígeno a través de películas de las mezclas con contenidos diferentes de EVOH, medida a 23°C y a dos humedades relativas 0% y 80% HR.

Capítulo 7 Aplicación del Método de los Elementos Finitos al Modelado del Termoconformado

Figura 7.1: Simulación del estiramiento producido en una lámina dentro de un molde negativo, mediante la utilización del programa T-Formcad.

Figura 7.2: Distribución de espesores a lo largo de una sección definida, mediante la utilización del programa T-Formcad.

Figura 7.3: Ajuste de los valores experimentales esfuerzo-deformación mediante el modelo elástico no lineal de Odgen.

Figura 7.4: Simulación del estiramiento mecánico producido en una lámina dentro de un molde negativo, mediante la utilización del programa T-SIM.

Figura 7.5: Ajuste de los valores experimentales esfuerzo-deformación al modelo viscoelástico K-BKZ mediante el programa T-SIMFIT.

Figura 7.6: Dimensiones del molde tipo bandeja utilizado en la simulación.

- Figura 7.7:** Dimensiones del molde tipo vaso utilizado en la simulación.
- Figura 7.8:** Curvas experimentales esfuerzo-relación de estirado obtenidas a la temperatura de 120°C.
- Figura 7.9:** Curva de ajuste con el modelo de Odgen para los valores esfuerzo-relación de estirado de la muestra EVOH/PA/Ionómero (80/10/10) a 120°C.
- Figura 7.10:** Diferentes etapas de la simulación mediante elementos finitos del termoconformado de una lámina sobre un molde positivo de geometría tipo *bandeja*.
- Figura 7.11:** Diferentes etapas de la simulación mediante elementos finitos del termoconformado de una lámina sobre un molde positivo de geometría tipo vaso.
- Figura 7.12:** Distribución de espesores obtenida para la mezcla ternaria EVOH/PA/Ionómero mediante el análisis por elementos finitos del conformado a vacío sobre un molde positivo de tipo *bandeja*.
- Figura 7.13:** Distribución de espesores obtenida para la mezcla ternaria EVOH/PA/Ionómero mediante el análisis por elementos finitos del conformado a vacío sobre un molde positivo de tipo vaso.
- Figura 7.14:** Distribución de espesores obtenida a lo largo de una sección definida utilizando un molde tipo *bandeja*.
- Figura 7.15:** Distribución de espesores obtenida a lo largo de una sección definida utilizando un molde tipo vaso.

Capítulo 8 Proceso de Termoconformado

- Figura 8.1:** Esquema de conformado mediante molde positivo y negativo.
- Figura 8.2:** Secuencia del conformado a vacío utilizando un molde positivo.
- Figura 8.3:** Secuencia del conformado a vacío utilizando un molde negativo.
- Figura 8.4:** Conformado a vacío de una lámina de EVOH a una temperatura de 120°C sobre un molde positivo de geometría tipo A.
- Figura 8.5:** Conformado a vacío de una lámina de EVOH/PA (80/20) a una temperatura de 120°C sobre un molde positivo de geometría tipo A.
- Figura 8.6:** Conformado a vacío de una lámina de EVOH/Ionómero (80/20) a una temperatura de 120°C sobre un molde positivo de geometría tipo A.
- Figura 8.7:** Conformado a vacío de una lámina de EVOH/PA/Ionómero (80/10/10) a una temperatura de 120°C sobre un molde positivo de geometría tipo A.
- Figura 8.8:** Conformado a vacío de una lámina de EVOH a una temperatura de 140°C sobre un molde positivo de geometría tipo B.
- Figura 8.9:** Conformado a vacío de una lámina de EVOH/PA (80/20) a una temperatura de 140°C sobre un molde positivo de geometría tipo B.
- Figura 8.10:** Conformado a vacío de una lámina de EVOH/Ionómero (80/20) a una temperatura de 140°C sobre un molde positivo de geometría tipo B.
- Figura 8.11:** Conformado a vacío de una lámina de EVOH/PA/Ionómero (80/10/10) a una temperatura de 140°C sobre un molde positivo de geometría tipo B.
- Figura 8.12:** Conformado a vacío de una lámina de EVOH a una temperatura de 140°C sobre un molde positivo de geometría tipo C.
- Figura 8.13:** Conformado a vacío de una lámina de EVOH/PA (80/20) a una temperatura de 140°C sobre un molde positivo de geometría tipo C.
- Figura 8.14:** Conformado a vacío de una lámina de EVOH/Ionómero (80/20) a una temperatura de 140°C sobre un molde positivo de geometría tipo C.
- Figura 8.15:** Conformado a vacío de una lámina de EVOH/PA/Ionómero (80/10/10) a una temperatura de 140°C sobre un molde positivo de geometría tipo C.
- Figura 8.16:** Distribución de espesores normalizada obtenida en la mezcla EVOH/Ionómero (80/20) a lo largo de una sección definida, para varias temperaturas y utilizando un molde con geometría C.

- Figura 8.17:** Distribución de espesores normalizada obtenida en la mezcla EVOH/PA/Ionómero (80/10/10) a lo largo de una sección definida, para varias temperaturas y utilizando un molde con geometría C.
- Figura 8.18:** Distribución de espesores normalizada obtenida en la mezcla EVOH/PA/Ionómero (80/10/10) a lo largo de una sección definida, para varias temperaturas y utilizando un molde con geometría A.
- Figura 8.19:** Distribución de espesores normalizada obtenida en la mezcla EVOH/PA/Ionómero (80/10/10) a lo largo de una sección definida, para varias temperaturas y utilizando un molde con geometría B.
- Figura 8.20:** Comparación entre la distribución de espesores normalizada obtenida a lo largo de una sección definida para una temperatura de conformado de 140°C, utilizando un molde de geometría C en las mezclas EVOH/Ionómero (80/20) y EVOH/PA/Ionómero (80/10/10).
- Figura 8.21:** Comparación entre la distribución de espesores normalizada obtenida a lo largo de una sección definida para una temperatura de conformado de 140°C, utilizando un molde de geometría A en las mezclas EVOH/Ionómero (80/20) —●— y EVOH/PA/Ionómero (80/10/10) —▲—. Diferencias con la distribución encontrada en la simulación mediante elementos finitos a 120°C —◆—.
- Figura 8.22:** Comparación entre la distribución de espesores normalizada obtenida a lo largo de una sección definida para una temperatura de conformado de 140°C, utilizando un molde de geometría B en las mezclas EVOH/Ionómero (80/20) —●— y EVOH/PA/Ionómero (80/10/10) —▲—. Diferencias con la distribución encontrada en la simulación mediante elementos finitos a 120°C —◆—.

Introducción

1.1. Antecedentes

En las últimas décadas se ha producido un incremento substancial en el uso de polímeros aplicados a la industria del envase y embalaje, especialmente de alimentos y bebidas; no obstante, su uso se está incrementando y haciéndose más importante en otras áreas como son la de envasado de productos químicos, fitosanitarios, etc. Propiedades como la termosoldabilidad, flexibilidad, versatilidad de formas y tamaños, amplio rango de propiedades mecánicas y sobre todo, bajo precio, son responsables de este importante cambio tecnológico.

Además de las propiedades anteriormente descritas, los materiales poliméricos presentan una característica muy importante en gran parte de sus aplicaciones. Todos los polímeros permiten el intercambio de sustancias de bajo peso molecular a través de su estructura sólida. La intensidad de este intercambio varía en varios órdenes de magnitud con la estructura, composición química y la historia mecánico-térmica del material. En algunas aplicaciones es un factor limitante de su aplicación, como ocurre en el envasado de alimentos que son sensibles a la presencia de ciertas sustancias presentes en la atmósfera exterior como el oxígeno o el agua. El primero por ser responsable de muchos procesos oxidativos que pueden causar cambios de sabor, malos olores o decoloraciones de los mismos, reduciendo la calidad del contenido. La toma de humedad puede dar lugar a que los productos en forma de polvo soluble adquieran una consistencia pastosa y la pérdida de agua, por otro lado, puede afectar adversamente a la viscosidad de los líquidos o semilíquidos cuyo principal constituyente es el agua.

Desde el punto de vista termodinámico, el fenómeno de transporte de masa engloba la sorción de sustancias en el material y la difusión molecular a través de las zonas amorfas de la matriz polimérica por un proceso activado en el que el propio material colabora mediante cambios conformacionales¹. En el campo del envasado alimentario, los procesos de transporte de masa a través del envase presentan tres denominaciones diferentes dependiendo del origen y destino de las sustancias transportadas: permeación, sorción y migración. La permeación hace referencia al intercambio de sustancias entre el ambiente exterior e interior a través del envase; sorción es la retención, por parte del material de envase, de sustancias originalmente presentes en el producto contenido (aromas y saborizantes) y migración es la transferencia de sustancias del envase al contenido.

Para aquellos alimentos poco sensibles a la acción del oxígeno y de la humedad, o bien cuando se requieren periodos cortos de conservación, es suficiente, en general, la protección que ofrecen la mayor parte de los polímeros convencionales usados en el envasado. Muchos alimentos, no obstante, requieren para su adecuada conservación la protección de una barrera más efectiva que restrinja muy substancialmente el paso de gases (oxígeno) y vapores (aromas) mediante el diseño de envases que incorporen materiales que en la práctica se conocen como materiales de *alta barrera*².

En los últimos años, las industrias relacionadas con el envase alimentario han estado desarrollando materiales de alta barrera que puedan competir con los materiales tradicionales^{3,4}. Materiales de alta barrera al agua se han conocido desde el principio, ya que las poliolefinas suponen una formidable barrera al agua gracias a su carácter hidrofóbico, sin embargo no ofrecen una barrera similar al oxígeno. La búsqueda de materiales barrera al oxígeno ha sido ardua. Históricamente, el problema se resolvió empleando capas de aluminio o mediante la utilización de copolímeros de cloruro de vinilideno (PVdC). Estos copolímeros han encontrado un amplio rango de utilización tanto como material extruido como disoluciones para recubrimientos. Sin embargo, el PVdC presenta algunos inconvenientes importantes. En primer lugar, el material se descompone a temperaturas próximas a su temperatura de fusión produciendo HCl que ocasiona graves problemas de corrosión en la maquinaria. Por esta razón, no es

usual la utilización de una película extruida de PVdC. En la actualidad, el PVdC tiene importantes aplicaciones como recubrimientos de otros plásticos. De esta forma, se evita el proceso de fusión del polímero y se proporciona una elevada barrera tanto al agua como a gases y aromas. En estas aplicaciones, la capa de barrera es muy delgada y necesita estabilidad dimensional para evitar su rotura. En consecuencia, el material no debe ser sometido a cambios térmicos importantes ni a procesos de conformado de envases (termoconformado), estando su uso restringido a la fabricación de bolsas o tapas de envases. Además, el PVdC es un material al que se le atribuye un importante impacto ambiental debido a que los defectos y recortes sobrantes no pueden ser reciclados en fábrica y su incineración produce emanaciones contaminantes (dioxinas, lluvia ácida). Estos inconvenientes están conduciendo a una importante disminución en su uso.

Por otra parte, el uso de una lámina de aluminio se está sustituyendo por el recubrimiento de películas poliméricas con aluminio u óxidos metálicos que proporcionan una elevada barrera ahorrando en el consumo de materias primas^{5,6}. No obstante, los materiales así tratados requieren una gran estabilidad dimensional (superior a la de los recubrimientos poliméricos), por lo que no pueden ser termoconformados, se ven afectados por flexiones y además pueden verse afectados por los procesos térmicos⁷.

Actualmente, los materiales poliméricos más utilizados para impartir barrera a gases como O₂, N₂ y CO₂ son los copolímeros de etileno y alcohol vinílico (EVOH)^{8,9}. En este sentido, la utilización de los copolímeros EVOH en el envasado de alimentos ha ido creciendo día a día, desde su aparición a mediados de los setenta, debido a su excelente comportamiento tanto en envase rígido como flexible^{10,11}. No obstante presentan limitaciones importantes, como es el hecho de reducir significativamente sus prestaciones barrera conforme se incrementa la humedad relativa. Se ha observado que la permeabilidad al oxígeno aumenta dos órdenes de magnitud al humidificarse¹².

Con el fin de reducir la absorción de humedad, los copolímeros EVOH se utilizan siempre en estructuras multicapa franqueados por materiales que presentan principalmente una elevada resistencia al agua como pueden ser las poliolefinas.

Habitualmente, estas estructuras multicapas son obtenidas mediante la tecnología de la coextrusión. De este modo, es posible combinar diferentes polímeros en un mismo sistema, en el cual cada capa tiene una función específica (estructural, barrera, termosoldabilidad, etc.). Cuando se tiene una estructura coextruida formada por la combinación de materiales que no adhieren rápidamente el uno al otro, se hace necesario la introducción de una capa intermedia con función adhesiva. En el caso de estructuras con EVOH como material barrera, es usual encontrar estructuras compuestas de cinco, seis o incluso más capas.

1.2. Planteamiento del Problema

Como consecuencia del notable incremento que a nivel tecnológico está teniendo el uso de los copolímeros EVOH en el campo del envasado de alta barrera, se ha generado un interés paralelo en la mejora de las propiedades barrera de estos materiales en condiciones de alta humedad. Esto es debido a que algunas aplicaciones de la industria alimentaria requieren de tratamientos a temperaturas elevadas y en presencia directa de humedad, dado que muchos alimentos son cocidos, precocinados, pasteurizados o esterilizados en el propio envase. En el caso particular de los procesos de esterilización, el envase y sus contenidos son expuestos a una corriente de vapor de agua o agua presurizada a temperaturas entre 96°C y 135°C. En todos estos casos, la utilización de estructuras basadas en el EVOH tiene limitado su uso, ya que causan un incremento en la permeabilidad al O₂, a través de la pared del envase, debido a la creación de un mayor volumen libre en el EVOH¹³.

El inicio de esta Tesis viene también inducido por un interés creciente de la industria envasadora de productos alimenticios en conseguir mejorar las cualidades del copolímero EVOH frente a termoconformados profundos, con el objeto de acceder, entre otros, al sector del envasado de productos precocinados, cada vez más importante en nuestra sociedad. El principal problema de la aplicación del EVOH en estos envases, son las grietas y discontinuidades que comúnmente aparecen cuando se incrementa la relación de estirado. Según algunos autores¹⁴, este comportamiento se atribuye a la cristalización que acompaña a los procesos de orientación y que en el caso particular del EVOH, resulta ser más acusada ya que son polímeros altamente cristalinos.

Pese a la dificultad de orientación que entrañan los copolímeros EVOH, existen hoy en día grados comerciales de copolímeros EVOH que presentan una mayor facilidad para termoconformarse, debido a la incorporación de una mayor proporción de comonomero etileno (EVOH 38%, 44%mol etileno). No obstante, esa mejora en su termoconformabilidad lleva implícita una reducción en sus propiedades barrera¹⁵.

Por estas razones, las investigaciones van encaminadas a conseguir mejorar la termoconformabilidad del EVOH dentro de un sistema multicapa, manteniendo igualmente sus excelentes propiedades barrera bajo condiciones de humedad relativa elevada.

La combinación de polímeros mediante mezclas es un campo de la tecnología de polímeros en continuo avance y que despierta cada vez mayor interés, tanto a nivel tecnológico como económico. Este hecho ha provocado que en los últimos años exista una actividad investigadora creciente en el área de las mezclas de polímeros. Sin embargo, el empleo de mezclas con EVOH en la mayoría de casos está encaminado a utilizar el EVOH como fase dispersa a fin de mejorar las propiedades barrera de polímeros más usuales.

A partir de los trabajos publicados por el Prof. Rubén Hernández perteneciente a la School of Packaging (Michigan, USA), donde se hace referencia a las notables propiedades barrera a humedades elevadas mostradas por una nueva poliamida amorfa desarrollada por DuPont Packaging¹⁶, nos llevó a solicitar un proyecto FEDER-CICYT entre varios grupos de investigación – Universitat Jaume I (UJI), el Instituto de Agroquímica y Tecnología de Alimentos (IATA) perteneciente al CSIC, el Instituto Tecnológico del Plástico (AIMPLAS) y la empresa OSCAR MAYER– con la finalidad de estudiar el comportamiento de mezclas compuestas por un copolímero EVOH32 (con un 32%mol de etileno) y una poliamida amorfa desarrollada por DuPont. A priori, el hecho de que los copolímeros EVOH, en particular el EVOH32, pudiesen formar interacciones específicas con otros grupos funcionales a través de sus grupos hidroxilo, hacía prever que la incorporación de PA amorfa en la mezcla permitiría alcanzar un cierto grado de compatibilidad¹⁷, como ocurre en otras mezclas de EVOH con PA6¹⁸⁻²¹, de tal modo que se facilitara su termoconformabilidad y no existiera una merma importante en sus propiedades barrera en presencia de humedades elevadas, dado que la poliamida presenta un mejor comportamiento en estas condiciones.

La falta de compatibilidad que se evidenciaba entre ambos componentes después de la realización de algunos ensayos de caracterización, dio lugar a la posibilidad de introducir un tercer componente compatibilizador de la mezcla. Para ello, se pensó en la utilización de un ionómero, ya que DuPont comercializa

una amplia variedad de estos materiales, entre los cuales se encuentran algunos todavía no disponibles comercialmente, que han sido desarrollados para uso exclusivo en mezclas con EVOH^{22,23}. De este modo, la investigación se centró en el estudio de la termoconformabilidad, no sólo de las mezclas binarias EVOH/PA, sino también de las mezclas EVOH/Ionómero y ternarias EVOH/PA/Ionómero, en un rango de temperaturas en el que es posible conformar otros polímeros, tales como el polipropileno (PP) y poliestireno (PS) utilizados habitualmente como capas estructurales en sistemas multicapa. Asimismo, se analizaron las propiedades barrera en películas extruidas de las mezclas y se compararon con las obtenidas para el EVOH puro, mediante la medida de la permeabilidad a oxígeno bajo diferentes condiciones de humedad (0%HR y 80%HR).

1.3. Objetivos de la Investigación

En este trabajo se pretende estudiar y caracterizar mezclas de EVOH con PA y/o ionómero con el objetivo de poder encontrar una determinada mezcla que, manteniendo las propiedades barrera frente a gases del EVOH, presente una termoconformabilidad mejorada para su uso como material en envases alimentarios termoconformados con características de alta barrera y resistencia a tratamientos térmicos con presencia directa de humedad. Este objetivo básico se subdivide en una serie de objetivos parciales que sirven de guía para la optimización de los procesos:

1. Caracterización del comportamiento térmico, cristalinidad y morfología de fases de las distintas mezclas obtenidas mediante moldeo por compresión, en función de parámetros tales como el tratamiento térmico aplicado durante el procesado o la humedad absorbida por la muestra. Las técnicas empleadas en dicha caracterización serán calorimetría diferencial de barrido (DSC), análisis termogravimétrico (TGA), difracción de rayos X (WAXS), microscopía electrónica de barrido (SEM) y análisis dinámico-mecánico (DMA).
2. Estudio del comportamiento mecánico de las diferentes mezclas mediante la realización de ensayos mecánicos sobre muestras moldeadas por compresión y películas obtenidas por extrusión. Se analizará la influencia sobre el comportamiento esfuerzo-deformación de parámetros como la velocidad de estirado, orientación y humedad absorbida mediante una Máquina Universal de Ensayos.
3. Medida de la permeabilidad al oxígeno a dos humedades relativas (0%HR y 80%HR) en películas extruidas correspondientes a las distintas mezclas.
4. Simulación del termoconformado en 3D mediante el programa de análisis por elementos finitos *C-Mold V.99.1-Thermoformig* (Moldflow, Ithaca) y predicción de la distribución de espesores sobre la lámina termoconformada para aquellas mezclas seleccionadas.
5. Determinación de la ventana de termoconformabilidad de las mezclas seleccionadas mediante ensayos de termoconformado a vacío sobre moldes

positivos con diferentes geometrías y en el que se emplearán láminas flexibles.

La obtención de una mezcla que permita mejorar las características de termoconformabilidad del EVOH sin una reducción importante en sus propiedades barrera a gases, tendría una gran repercusión en el procesado y envasado de productos sensibles al oxígeno para los que el envase forma parte fundamental de su sistema de conservación, así como la extensión de la aplicabilidad de estos sistemas de envase a aquellos alimentos en los que la tecnología actual no lo ha permitido.

1.4. Planificación de la Investigación

A la vista del planteamiento teórico realizado, se planifica la investigación de las mezclas binarias EVOH/PA, EVOH/Ionómero y ternarias EVOH/PA/Ionómero en cinco fases que se describen a continuación y que se esquematizan en el diagrama de la Figura 1.1.

1.4.1. Caracterización de las mezclas

El primer paso será realizar una caracterización estructural de las mezclas objeto de estudio, como complemento a la información facilitada por el suministrador.

1.4.1.1. Preparación de mezclas

Se prepararán mezclas binarias y ternarias en distintas proporciones mediante mezclado homogéneo en una extrusora Brabender, a partir de las cuales se obtendrán películas con ayuda de una prensa de platos calientes.

1.4.1.2. Propiedades térmicas (DSC)

La técnica DSC es adecuada para analizar el grado de compatibilidad (interacción y miscibilidad) alcanzada en mezclas de polímeros, a través del estudio de las distintas transiciones térmicas. Asimismo, permite también estimar la cristalinidad presente en las mezclas a partir de la determinación de la entalpía asociada al proceso de cristalización.

- Se realizarán barridos calorimétricos de calentamiento y enfriamiento en las distintas mezclas binarias y ternarias, para la determinación de las temperaturas de transición vítrea (T_g), fusión (T_m) y cristalización (T_c), así como las entalpías asociadas a ambos procesos.
- Los copolímeros EVOH son materiales que presentan velocidades de cristalización elevadas, lo cual les confiere una mayor dificultad a la hora de ser sometidos a procesos que llevan implícito un alto grado de orientación (procesos de termoconformado). Por ello, se obtendrán los tiempos medios de cristalización a partir de las cinéticas de cristalización isotérmicas para el EVOH puro y mezclas binarias y ternarias, con el objeto de ver si se reduce en algún caso dicha velocidad.

1.4.1.3. Análisis termogravimétrico (TGA)

El copolímero EVOH y la poliamida amorfa son susceptibles de absorber agua debido a su naturaleza hidrofílica. Tal circunstancia ha de tenerse en consideración, ya que el agua absorbida actúa como plastificante dando lugar a una reducción en las propiedades mecánicas y barrera. Así pues, se realizarán experiencias sobre las mezclas binarias y ternarias con muestras expuestas a dos condiciones de ensayo – secas (0%HR) y saturadas en agua (100%HR)–.

- Se estudiará la estabilidad térmica (temperatura a la que empiezan las reacciones de degradación) de las mezclas secas y saturadas mediante ensayos TGA dinámicos.
- Se determinará el contenido de agua absorbida por las mezclas a partir de la pérdida de peso producida en el rango 23°C-210°C. Asimismo, se intentará conocer los estados en los que se encuentra el agua cuando es absorbida por la mezcla.

1.4.1.4. Difracción de rayos X (WAXS)

Es una técnica que, además de aportar información sobre la estructura cristalina del sistema, permite estimar el grado de cristalinidad de la mezcla. Por otra parte, dicha cristalinidad puede cambiar en función de la historia térmica sufrida por la muestra durante el procesado y del contenido de humedad.

- Se estudiará la estructura cristalina y grado de cristalinidad presente en el copolímero EVOH cuando es sometido a diferentes tratamientos térmicos, así como la influencia del contenido de agua.
- Se analizará si la estructura cristalina del EVOH se altera con la adición de PA y/o ionómero en las mezclas binarias y ternarias. Asimismo, se determinará el grado de cristalinidad en cada una de las mezclas, comparándolo con el obtenido mediante calorimetría (DSC).

1.4.1.5. Microscopía electrónica (SEM)

La microscopía electrónica de barrido (SEM) permitirá estudiar la morfología de las mezclas, analizando el grado de compatibilidad que se establece entre los componentes. La presencia de partículas de la fase secundaria dispersadas en la matriz será indicativa de una falta de miscibilidad.

1.4.1.6. Propiedades dinámico-mecánicas (DMA)

La variación con la temperatura de los parámetros representativos del comportamiento viscoelástico (módulo de almacenamiento E' , módulo de pérdida E'' , y ángulo de desfase $\tan \delta$) se analizarán para las distintas muestras mediante ensayos dinámico-mecánicos.

- Efecto del tratamiento térmico y del contenido de agua. Las propiedades dinámico-mecánicas en polímeros semicristalinos son especialmente sensibles a la *historia térmica* sufrida. Enfriamientos lentos o recocidos producen un aumento del módulo de elasticidad y de la temperatura de transición vítrea (relajación α) comparado con los valores obtenidos para muestras con enfriamientos rápidos. Por otro lado, es sabido el efecto plastificante que produce el agua absorbida en polímeros. Se plantea realizar ensayos de DMA sobre el EVOH puro para caracterizar la influencia de estos parámetros sobre su comportamiento viscoelástico y poder realizar posteriormente un mejor análisis de las mezclas.
- Se determinarán las curvas E' , E'' , $\tan \delta$ para cada una de las mezclas obtenidas en el rango de temperaturas desde -100°C a 165°C a una frecuencia de 1 Hz y una velocidad de calentamiento de $5^{\circ}\text{C}/\text{min}$ en el modo flexión en tres puntos. El análisis de los picos de relajación, en particular del pico α (comúnmente asociado a la transición vítrea T_g) permitirá corroborar la existencia o no de compatibilidad en las mezclas.

Con todos los datos aportados en esta primera fase se estará en condiciones de poder estrechar el rango de composiciones más adecuado de entre las mezclas binarias EVOH/PA, EVOH/Ionómero y ternarias EVOH/PA/Ionómero. De este modo se obtendrán y estudiarán también películas extruidas de las mezclas seleccionadas, por ser el proceso de fabricación empleado habitualmente por la industria del envasado. En este caso particular, se obtendrán películas flexibles

mediante la coextrusión de estructuras multicapa en las que no se incorporarán capas adhesivas, para de este modo poder delaminar fácilmente la capa central que constituye la mezcla objeto de estudio. Un ejemplo de estas estructuras puede ser:

$$\text{LDPE / mezcla / LDPE} \\ 25 / \sim 25 / 25 \mu\text{m}$$

1.4.2. Comportamiento mecánico

A continuación se procederá al estudio del comportamiento mecánico de las diferentes mezclas mediante la realización de ensayos mecánicos sobre las muestras moldeadas por compresión y sobre las películas obtenidas por extrusión.

1.4.2.1. *Comportamiento esfuerzo-deformación*

Las propiedades mecánicas de tracción de las mezclas obtenidas mediante moldeo por compresión y extrusión serán caracterizadas mediante una Máquina Universal de Ensayos.

- Determinación del comportamiento mecánico de películas moldeadas por compresión. Se obtendrán las curvas esfuerzo-deformación de las mezclas a temperatura ambiente y a una velocidad de estirado de 10 mm·min⁻¹. En cada caso se realizarán varios ensayos (media de al menos 6) promediando los resultados.
 - Con objeto de establecer el efecto del agua absorbida sobre los parámetros mecánicos (módulo de elasticidad, límite elástico, esfuerzo de rotura, alargamiento a rotura y tenacidad) se realizarán ensayos sobre muestras secas y saturadas en agua.
- Determinación del comportamiento mecánico de películas obtenidas por extrusión. Se obtendrán las curvas esfuerzo-deformación de las mezclas a temperatura ambiente. En cada caso se realizarán varios ensayos (media de al menos 6) promediando los resultados.
 - Influencia de la velocidad de estirado. Dado que las propiedades mecánicas pueden alterarse en función de la velocidad de estirado

aplicada, se realizarán ensayos sobre las muestras a dos velocidades de estirado 10 y 50 mm·min⁻¹.

- Influencia de la orientación molecular producida por estiramiento uniaxial. Las películas delgadas pueden presentar una cierta orientación molecular como consecuencia del proceso de extrusión. La ordenación de las cadenas macromoleculares se produce en la dirección de la aplicación del esfuerzo causante de la deformación. En este apartado se plantea realizar ensayos sobre las muestras en la orientación 0° (dirección de la máquina) y orientación 90° (dirección transversal).
- Influencia del agua absorbida por las muestras. Se estudiará el efecto plastificante del agua sobre las propiedades mecánicas a partir de películas de las mezclas expuestas a diferentes condiciones de humedad ambiental: 0%, 65%, 97%.

1.4.2.2. Microdurezas Vickers

A partir de la realización de medidas de microdurezas sobre las muestras secas y saturadas moldeadas por compresión, utilizando un microdurómetro Vickers, se intentará establecer correlaciones lineales entre las propiedades mecánicas (módulo y esfuerzo de fluencia) y la microdureza para cada una de las mezclas.

1.4.3. Propiedades barrera

Se analizará la permeabilidad al oxígeno en las diferentes mezclas, a partir de los películas extruidas expuestas a dos humedades relativas (0% HR y 80% HR).

1.4.4. Simulación del termoconformado

Existen diversos programas comerciales diseñados para simular el proceso de termoconformado en 3D y que están basados en el análisis mediante elementos finitos. En nuestro caso se utilizará el programa *C-Mold V.99.1-Thermoformig* (Moldflow, Ithaca) para simular el proceso de termoconformado en las distintas mezclas seleccionadas y predecir la distribución de espesores en una lámina termoconformada. Para ello, se utilizarán algunas geometrías de moldes con diferentes relaciones de estirado representativas de envases comunes utilizados

para el envasado alimentario. Por otra parte, el comportamiento mecánico de las mezclas seleccionadas a las temperaturas de conformado se obtendrá de la realización de ensayos dinámico-mecánicos (DMA) en el modo tracción y con carga estática sobre películas extruidas.

1.4.5. Termoconformado

Se realizarán ensayos de termoconformado a vacío sobre las mezclas seleccionadas, utilizando para ello la lámina flexible (~100 μm) obtenida como capa central en el sistema multicapa coextruido, una vez se han delaminado las capas externas. Para analizar el grado de conformabilidad de las mezclas se utilizarán diferentes geometrías de moldes positivos con relaciones de estirado distintas.

1.4.5.1. *Determinación de la ventana de termoconformabilidad*

El material ideal para ser procesado por termoconformado será aquel sólido gomoe lástico que puede deformar o fluir fácilmente cuando se le aplica una carga. Por encima de la temperatura de transición vítrea, la mayoría de los polímeros amorfos tienen suficiente movilidad en sus cadenas que pueden deformarse de manera uniforme. Por el contrario, en los polímeros cristalinos la *ventana de termoconformabilidad* es relativamente estrecha y muy dependiente del grado de cristalinidad, de la morfología cristalina y de las propiedades térmicas. En particular, el copolímero EVOH con un 32% de etileno presenta un rango reducido de termoconformado en fase sólida (SPPF) entre 90-100°C, en el cual no tienen cabida otros polímeros que son habituales como capas externas en los sistemas multicapa, como es el caso del polipropileno (150°C-160°C) y poliestireno (110°C-135°C). Es previsible que la adición de PA amorfa y/o Ionómero al EVOH amplíe su ventana de termoconformabilidad.

- La lámina extruida será termoconformada a distintas temperaturas dentro del rango 100-150°C. Se emplearán varias geometrías de moldes positivos con diferentes relaciones de estirado. La distribución de las deformaciones en la lámina termoconformada se evaluará mediante una gradilla marcada sobre la lámina antes de su conformado.

1.4.5.2. Determinación de la distribución de espesores

Tomando como referencia el espesor *ideal* (cociente entre el espesor original de la lámina dividido por la relación de estirado) se determinará la distribución de espesores *normalizada* para la lámina termoconformada (espesor real dividido por el espesor ideal) para cada una de las muestras termoconformadas y se compararán con los resultados obtenidos en la simulación.

1.4.6 Conclusiones

Síntesis de los resultados y conclusiones sobre la capacidad de termoconformado y la pérdida de propiedades barrera a humedades elevadas de las mezclas estudiadas.

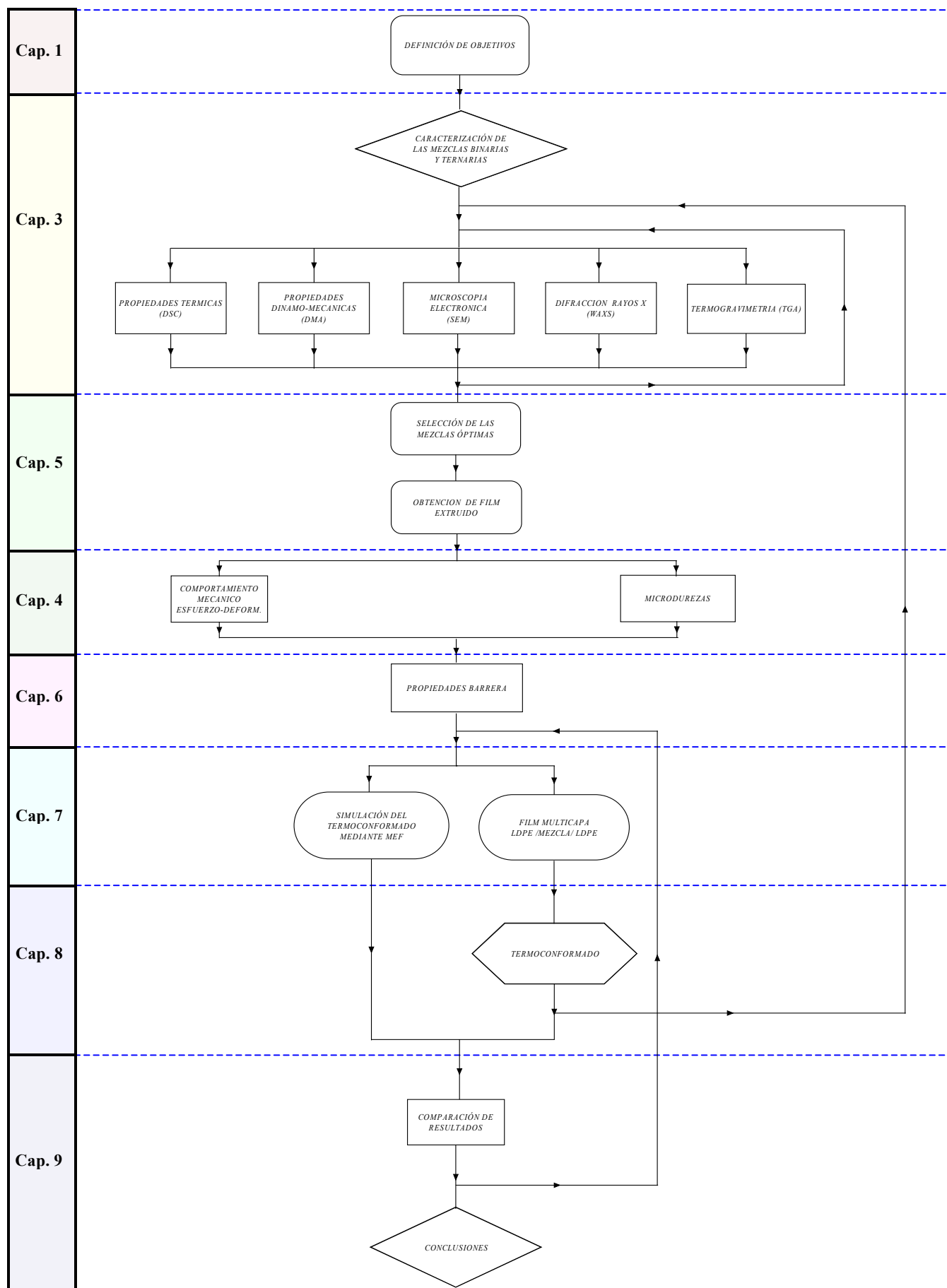


Figura 1.1: Planificación de la investigación. Diagrama del programa completo.

1.5. Justificación de la Investigación

Este trabajo de Tesis puede contribuir a resolver graves problemas de los sistemas de envasado alimentario actual, dado el escaso desarrollo de materiales flexibles con las propiedades exigidas para el envasado de alimentos sensibles al oxígeno, especialmente cuando el agua forma parte del producto o del procesado del alimento, o cuando el material de envase es obtenido por termoconformado a partir de una película plana. En este sentido son muchos los productos alimentarios para los que el envase forma parte esencial de su sistema de conservación y que pueden beneficiarse de los resultados obtenidos en esta Tesis. En particular, esta mejora incidiría en la calidad de productos que se cuecen dentro del envase, de alimentos ya precocinados, de productos que se esterilizan envasados como las mermeladas y salsas, así como de productos que precisan envases profundos con buenas propiedades barrera como fiambres en lonchas, jamón cocido, etc.

Algunas empresas ya han observado las importantes mejoras que se pueden conseguir en algunos casos, utilizando diferentes mezclas con EVOH como sustituto del EVOH, si bien en la mayoría de casos no han realizado estudios de sus posibilidades ni optimizado las condiciones tanto de las mezclas como de las composiciones.

El interés suscitado por las mezclas estudiadas en esta Tesis, ha permitido que recientemente, algunos directivos de una de las mayores empresas productoras de EVOH en el mundo, Nippon Gohsei, se reunieran con los grupos de investigación que forman parte en el proyecto, con la finalidad de poder establecer colaboraciones futuras; en algunas de las cuales ya existe un preacuerdo. En el momento presente, el trabajo sigue abierto, con la realización de estudios de permeabilidades en las mezclas y sólo las bien conocidas premuras de tiempo final de toda Tesis Doctoral nos han obligado a resumir en esta memoria el estado actual de estas mezclas de aplicación en envases termoconformados.

Referencias Bibliográficas

- ¹ **S.A. Stern, S. Trohalaki**, *Fundamentals of Gas Diffusion in Rubbery and Glassy Polymers*, ACS Symp. Ser., 423, p.22 (1990)
- ² **W.J. Koros**, *Barrier Polymers and Structures: Overview*, ACS Symp. Ser., Washington, 423 (1990)
- ³ **J.P. Smith, H.S. Ramaswamy, B.K. Simpson**, *Developments in food packaging technology. Part I: Processing/cooking considerations*. Trends Food Sci. Technol., 1, 107-110 (1990)
- ⁴ **J.P. Smith, H.S. Ramaswamy, B.K. Simpson**, *Developments in food packaging technology. Part II: Storage aspects*. Trends Food Sci. Technol., 1, 111-118 (1990)
- ⁵ **E. Lois**, *Metallized structures. High barrier plastic materials for packaging design. Future alternatives and trends*. Technical Seminar. Valencia (Spain), June 22-23 (1995)
- ⁶ **W. Nassel**, *Production, properties, processing and application of SiO-coated films. High barrier plastic materials for packaging design. Future alternatives and trends*. Technical Seminar. Valencia (Spain), June 22-23 (1995)
- ⁷ **R. Catala, R. Gavara**, *Review: Alternative high barrier polymers for food packaging*, Food Sci. Technol. Intl., 2, 281-291 (1996)
- ⁸ **W.E. Brown**, *Plastics in Food Packaging. Properties, Design and Fabrication*. New York, Marcel Dekker, Inc., pp 64 (1992)
- ⁹ **E.B. Schaper**, *High Barrier Plastics Packaging and Ethylene Vinyl Alcohol Resins (a Marriage)*. Food Packaging Technology, ASTM STP 1113, D. Henyon, Ed., Philadelphia, pp 31-36 (1991)
- ¹⁰ **J.A. Wachtel; B.C. Tsai; C.J. Farrel**, *Plastics Engineering*, 41(2), 41 (1985)
- ¹¹ **N. Hata, H. Shimo**, *New EVOH development in flexible applications*. Presented at Future-Pack'96, the Thirteenth International Schroeder Conference on Packaging Innovations, Chicago, IL (1996)
- ¹² **T. Iwanami, Y. Hirai**, *Ethylene vinyl alcohol resins for gas-barrier material*. TAPPI J., 66(10), 85-90 (1983)
- ¹³ **B.C. Tsai; B.J. Jenkins**, *Plastic Film Technology*; Ed. K.M. Finlayson, Technomic Publishing, Lancaster, 211-219 (1989)
- ¹⁴ **K. Ikari**, *Proceedings of the International Coextrusion Conference COEX Europe '86*, Cologne, 21-56 (1986)
- ¹⁵ **H. Yoshida; K. Tomizawa; Y. Kobayashi**, *J. Appl. Polym. Sci.*, 24, 2277 (1979)
- ¹⁶ **R.J. Hernandez, J.R. Giacín, E.A. Grulke**, *J. Membrane Sci.*, 65, 187 (1992)
- ¹⁷ **R. Chou, I.H. Lee**, *J. of Plastic Film & Sheeting*, 13, 74, (1997)
- ¹⁸ **S.Y. Lee, S.C. Kim**, *J. Appl. Polym. Sci.*, 67, 2001 (1998)
- ¹⁹ **S. Petris, P. Laurienzo, M. Malinconico, M. Pracella, M. Zendron**, *J. Appl. Polym. Sci.*, 68, 637 (1998)

-
- ²⁰ **P. Russo, D. Acierno, L. Di Maio, G. Demma**, *European Polym. J.*, 35, 1261 (1999)
- ²¹ **T.O. Ahn, C.K. Kim, B.K. Kim, H.M. Jeong, J.D. Hum**, *Polym.Eng. Sci.*, 30, 341 (1990)
- ²² **A. I. Fetell**, *TAPPI Polymer, Laminations & Coatings Conference*, Toronto, 503, (1997)
- ²³ **C.K. Samios, N.K. Kalfoglou**, *Polymer*, 39, 3863, (1998)

Materiales plásticos para aplicaciones en el envasado de alta barrera

2.1. Introducción

Entre las propiedades de interés de los materiales plásticos para su uso en el sector del envase y embalaje, las propiedades barrera son determinantes en la mayoría de los casos, especialmente en el campo de la alimentación.

En términos prácticos, las propiedades barrera se relacionan con las capacidades del envase para resistir fenómenos de permeabilidad y sorción que, con mayor o menor intensidad, ocasionan el intercambio de gases, vapores y radiaciones en el sistema alimento/envase/entorno. El estudio y determinación de las propiedades barrera a un gas o vapor específico es necesario para seleccionar aquellos materiales más convenientes para un producto concreto. La mejor manera de expresar las características barrera de una película polimérica es la permeabilidad, P , que indica la cantidad de fluido que pasa a través de una película de espesor homogéneo, l , por unidad de área expuesta, A , tiempo, t , y gradiente de presión parcial, Δp , o de concentración, Δc , del permeante establecida entre las superficies de la película (fuerza impulsora).

La permeabilidad de un permeante a través de una película polimérica viene expresada por:

$$P = (m \text{ ó } v) l / t A (\Delta p \text{ ó } \Delta c) \quad [\text{Ec. 2.1}]$$

donde m ó v es la masa o volumen de permeante transmitida. La ecuación 2.1 es una expresión muy simple. Sin embargo, se ha empleado un amplio tipo de unidades para expresar la permeabilidad de los materiales plásticos.

A pesar de la falta de una definición estricta, un material se denomina *alta barrera* cuando su permeabilidad al oxígeno está por debajo de $2.5 \{cc(STP) \cdot cm / (m^2 \cdot día \cdot atm)\}$ o en unidades internacionales $2.5 \times 10^{-18} m^3 \cdot m / (m^2 \cdot s \cdot Pa)^1$.

La Figura 2.1 recoge los valores de permeabilidad al oxígeno para algunos materiales de aplicación en la fabricación de envases. Los datos publicados son valores promedio de los publicados en las referencias listadas.

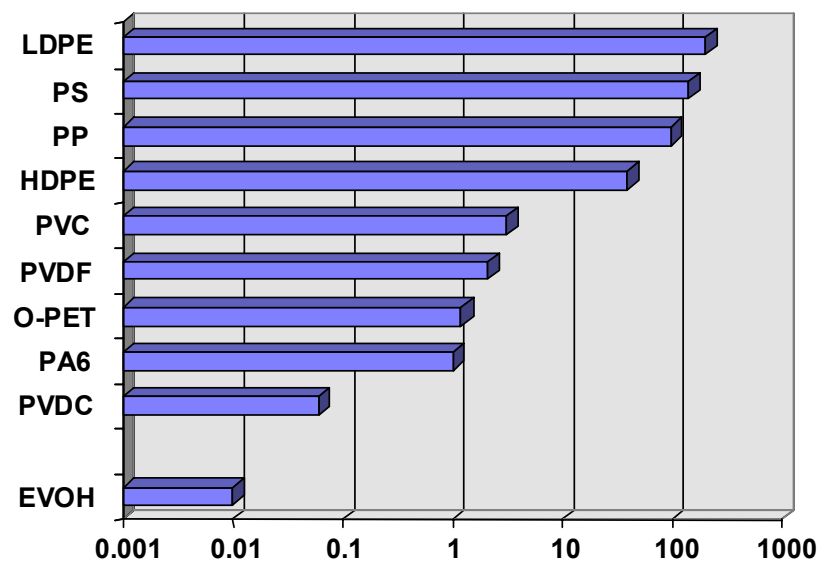


Figura 2.1: Permeabilidad al oxígeno para diferentes polímeros a 25°C y 0%HR, $P(O_2)$ [cc.mm/(m².día.atm)].

Desgraciadamente, no existen materiales poliméricos que exhiban propiedades de alta barrera a todos los gases y vapores, además de las propiedades mecánicas, térmicas y ópticas adecuadas.

Existen ciertas estructuras moleculares que dan lugar a buenas propiedades barrera en los polímeros. Sin embargo, las estructuras que conducen a buenas características barrera para los gases (O_2 , CO_2 , N_2 , etc.) suelen ser pobres frente al vapor de agua. Así, por ejemplo, los polímeros muy polares, tales como los que contienen grupos hidroxilos (polialcohol vinílico, etc.) son excelentes barrera a los gases, pero presentan reducidas características barrera al agua. Al contrario, los polímeros apolares, como las poliolefinas, presentan excelentes propiedades

barrera al vapor de agua y pobres frente a los gases. Por ello, se han diseñado estructuras multicapas en las que se combinan estos dos tipos de materiales y donde cada capa contribuye a algún requisito específico del producto a envasar². Generalmente, la capa exterior proporciona barrera al agua, propiedades de impresión y propiedades estructurales, mientras que la capa interna proporciona barrera al agua, inercia química y termosoldabilidad. Si se precisa alta barrera a oxígeno y/o al aroma, en el centro de la estructura se puede introducir una capa de algún polímero polar con buenas propiedades barrera, quedando así protegida de la acción del ambiente y del alimento, así como de las tensiones térmicas.

Con carácter general, para que un material polimérico se comporte como un buen material barrera al oxígeno debe poseer las siguientes características³:

- Algún grado de polaridad, tal como la que proporcionan los grupos hidroxilo, nitrilo, cloro, flúor, acrílico o éster.
- Inercia o muy baja afinidad al oxígeno.
- Rigidez de la cadena relativamente alta.
- Alta capacidad de empaquetamiento u ordenación molecular, cristalinidad, orientación, etc.
- Atracciones intermoleculares elevadas.
- Alta temperatura de transición vítrea.

A continuación se describe, de forma resumida, aspectos generales de los principales materiales que ofrecen excelentes características barrera a gases y que son empleados en el sector del envase y embalaje.

2.2. Materiales poliméricos de alta barrera

2.2.1. Cloruro de polivinilideno PVdC

El PVdC fue históricamente el primer material de alta barrera usado en envases y que todavía mantiene una amplia aplicación. El homopolímero de PVdC es muy difícil de procesar como material de envasado debido a que su punto de fusión está muy próximo a su temperatura de descomposición⁴ y su extraordinaria cristalinidad lo hace excesivamente rígido y frágil. Por esta razón los grados comerciales de PVdC son copolímeros que se desarrollaron en los años 50. En la actualidad, se dispone de copolímeros de cloruro de vinilideno con cloruro de vinilo, metacrilato de metilo, acrilato de metilo y acrilato de butilo, que logran rebajar el punto de fusión por debajo del de degradación⁵. Las propiedades de estos copolímeros son altamente dependientes de la composición del mismo⁶. El porcentaje de cloruro de vinilideno se encuentra entre el 72% y 92% en peso. A mayor porcentaje mejor es la barrera que proporciona al oxígeno y al vapor de agua⁷.

El PVdC, tanto en película extruída como por recubrimiento, es una barrera excelente a gases permeantes, O₂, CO₂, N₂, y aromas, y además es el único material polimérico de alta barrera que también lo es al agua. Algunos autores han analizado las razones para el excelente comportamiento de los copolímeros de PVdC/VC como barreras para todos los penetrantes^{8,9,10}. Las conclusiones de estos estudios fueron que tanto la sorción como la difusión está reducida por la presencia de numerosos cristales que le confieren un eficaz empaquetamiento¹¹. Aparte de sus propiedades barrera, el PVdC proporciona también buenas propiedades ópticas, resistencia química y termosoldabilidad. La limitación principal de los materiales de PVdC es su pobre resistencia térmica que produce

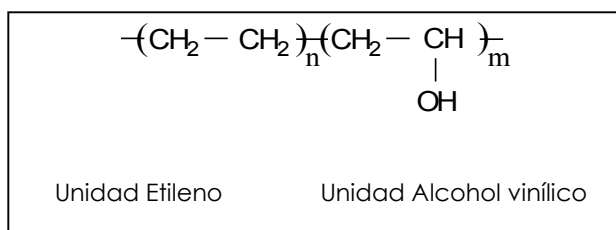
descomposiciones en forma de ácido clorhídrico por lo que es necesario agregar estabilizadores a las resinas durante la extrusión.

El PVdC puede usarse como película simple, ya que es termosoldable y sus propiedades son prácticamente independientes de la humedad relativa. Sin embargo, esta aplicación representa un porcentaje muy bajo de la cantidad total de materiales del envasado hechos total o parcialmente de PVdC. Habitualmente se utiliza en estructuras multicapas en las que el PVdC proporciona barrera a películas, láminas y recipientes rígidos¹². Aunque el PVdC puede transformarse por diversos métodos como laminación, extrusión, coextrusión, etc., no es común encontrar lámina extruída de PVdC. Normalmente se encuentra como revestimiento de películas mediante aplicación de una emulsión o disolución y posterior secado. Este proceso evita la degradación térmica de los procesos de extrusión, al tiempo que se pueden obtener capas extraordinariamente finas de PVdC sobre diferentes sustratos. Sin embargo, sus aplicaciones se ven limitadas a aquellos usos en los que el producto final no esté sometido a cambios dimensionales (termoconformado).

Aunque el PVdC tiene buenas propiedades para el envasado, en la actualidad se cuestiona su uso debido a su posible impacto medio ambiental. Las estructuras multicapas son muy difíciles y caras de reciclar. Por esta razón, las posibilidades de reciclado se centran en la incineración y la recuperación de energía. Sin embargo, cuando se incineran materiales que contienen cloro puede emitirse HCL y otros residuos clorados de cierta toxicidad.

2.2.2. Copolímeros de etileno-alcohol vinílico (EVOH)

Los copolímeros EVOH fueron introducidos por primera vez en Japón, por la empresa Kuraray Co., en 1970. En la actualidad, debido a sus excelentes propiedades barrera y su baja toxicidad, los copolímeros EVOH son uno de los materiales más utilizados por la industria del envase y embalaje de alta barrera^{13,14}. Los copolímeros de etileno-alcohol vinílico (EVOH) que se comercializan hoy en día presentan un contenido mayoritario en el segundo comonomero.



Estos copolímeros son obtenidos industrialmente mediante la hidrólisis de los correspondientes copolímeros de etileno y acetato de vinilo (EVA). El proceso de hidrólisis transforma el grupo acetato en una unidad hidroxilo OH. Una reacción típica para la producción de copolímeros EVOH puede describirse como se muestra en la Figura 2.2.

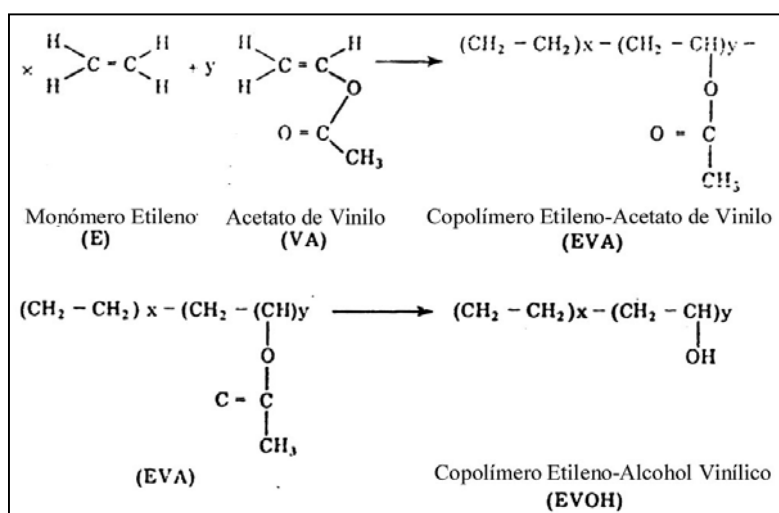


Figura 2.2: Proceso de hidrólisis seguido en la obtención del EVOH.

El homopolímero alcohol polivinílico (PVOH) presenta unas propiedades barrera extraordinariamente elevadas, pero es soluble en agua y difícil de procesar. Mediante la copolimerización del alcohol polivinílico con etileno se consigue mantener unas elevadas propiedades barrera a gases, así como mejorar sustancialmente la resistencia al agua y procesabilidad¹⁵. El polietileno (PE), al ser un polímero semicristalino de naturaleza hidrofóbica, supone una formidable barrera al agua, pero en cambio es extraordinariamente permeable al oxígeno, y CO₂. Por otro lado, el alcohol polivinílico (PVOH) es un polímero más cristalino, de naturaleza hidrofílica (polar) y que a pesar de su extremada baja

permeabilidad en seco, tiene una aplicabilidad limitada como barrera. Esta limitación estriba en la severa reducción de sus propiedades barrera bajo condiciones de humedad (soluble en agua) y en la dificultad de su procesado debido a la proximidad entre las temperaturas de fusión y de descomposición.

Por tanto, los copolímeros EVOH combinan el carácter hidrofóbico de los polímeros de etileno y el comportamiento hidrofílico del alcohol polivinílico¹⁶. La presencia de grupos OH en la estructura de la cadena polimérica, equivalente a la sustitución de cierto número de átomos de hidrógeno en la cadena de polietileno, tiene notables efectos sobre las películas de EVOH. El grupo OH, que es muy polar, aumenta las fuerzas intermoleculares entre las cadenas del polímero y, al mismo tiempo, hace el polímero hidrofílico. Por otra parte, el grupo OH es lo suficientemente pequeño como para que el polímero tenga una elevada cristalinidad, incluso aun estando distribuido aleatoriamente en la cadena.

Las propiedades del EVOH son muy dependientes del contenido en etileno. Algunos aspectos de la tecnología de los copolímeros EVOH pueden describirse gráficamente y de manera cualitativa en la Figura 2.3 donde las propiedades varían con la composición relativa de los dos componentes, alcohol polivinílico (PVOH) y polietileno(PE). De esta forma, conforme nos desplazamos en la dirección del 100%PE, las propiedades de los copolímeros EVOH tienden a equipararse con las del PE; y a medida que nos movemos en la dirección del 100%PVOH predominan las características del PVOH.

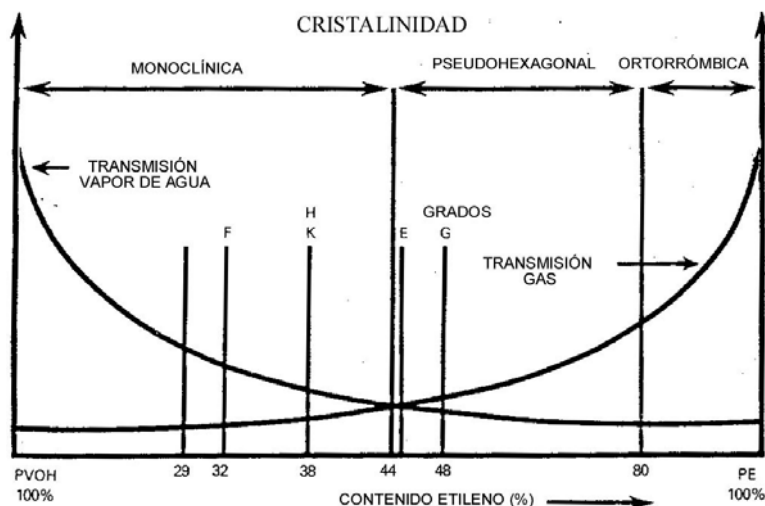


Figura 2.3: Efecto del contenido en etileno sobre las propiedades del EVOH.

Por ello, normalmente los copolímeros EVOH son comercializados con varios porcentajes de etileno (32, 38, 44 %mol). Los copolímeros con un contenido de etileno por debajo del 42%mol presentan una estructura cristalina monocónica; los cristales son pequeños, densos y con un grado de empaquetamiento semejante al del PVOH. Estos copolímeros reúnen unas propiedades barrera a gases elevadas y temperaturas de termoconformado más altas que en el PE, pero sus condiciones de procesabilidad son muy difíciles. Los copolímeros con un contenido de etileno entre 42–80%mol presentan una estructura cristalina hexagonal cuyos cristales son más grandes y menos densos que los de la estructura monocónica y permiten temperaturas de termoconformado menores, aunque por el contrario presentan una merma considerable en las propiedades barrera a gases, así como temperaturas de termoconformado más bajas¹⁷.

Los copolímeros de etileno y alcohol vinílico presentan excelentes propiedades barrera a los gases, muy superiores a las del polietileno de baja densidad (LDPE) y el polipropileno orientado (OPP). Pueden presentar incluso propiedades barrera 200 veces mayores que las de las poliamidas orientadas y alrededor de 15 veces las del policloruro de vinilideno (PVdC)¹⁷.

Los copolímeros EVOH presentan una estructura molecular con una elevada simetría, permitiendo fuertes enlaces del tipo puente de hidrógeno entre las moléculas. Este hecho provoca que se vea restringido el movimiento de segmentos de cadena necesario para la difusión del oxígeno, debido a la

elevada energía cohesiva inter- e intramolecular. Con el aumento del contenido de etileno en el copolímero, disminuyen las interacciones por puente de hidrógeno inter- e intramoleculares, facilitándose el movimiento de las cadenas y dando lugar a un incremento de la permeabilidad.

Además de las excelentes propiedades barrera tienen otras muchas que hacen que sea un polímero tan utilizado¹⁸. Así, presentan muy buena resistencia a las grasas y a los vapores orgánicos, buena transparencia y brillo que hacen que sus propiedades ópticas sean comparables a las del OPP, y sus propiedades anti-estáticas hacen que sea también utilizado en aplicaciones de electrónica. Además, presentan muy buenas propiedades de impresión.

Sin embargo, como ya se ha señalado anteriormente, la presencia del grupo hidroxilo (OH) en la molécula le confiere su naturaleza hidrofílica. Cuanto mayor es el porcentaje del comonomero alcohol vinílico mayor es la influencia del agua en sus propiedades barrera². Por tanto, se trata de materiales con excelentes propiedades barrera en seco pero en presencia de agua su permeabilidad aumenta de forma muy importante.

2.2.2.1. Efecto del tratamiento térmico

En los últimos años se ha producido un incremento considerable en la utilización de envases de plástico esterilizables para el envasado de alimentos precocinados. Entre las ventajas que presentan con respecto a otros materiales tradicionales también usados, como pueden ser el vidrio o metal, destacan una reducción del tiempo de tratamiento térmico, una mejora de la calidad del producto, así como una mayor comodidad^{19,20}. El mercado potencial de los productos precocinados de alta calidad ha permitido la introducción de plásticos barrera y la creación de nuevas categorías dentro del envasado de alimentos. De este modo, las nuevas tendencias del mercado han impulsado el desarrollo de nuevos materiales plásticos con propiedades barrera capaces de satisfacer los requisitos impuestos por las empresas de procesado de alimentos^{21,22}. Dos de los polímeros más comúnmente utilizados para proporcionar buenas propiedades son el cloruro de polivinilideno (PVDC) y los copolímeros EVOH. El PVDC proporciona una excelente barrera frente a la permeación al oxígeno bajo condiciones secas y húmedas, sin embargo es difícil de incluir en

estructuras coextruídas. El copolímero EVOH tiene propiedades barrera al oxígeno elevadas, pero a humedades altas, la permeación al oxígeno del EVOH se incrementa considerablemente. Por tanto, ni el PVDC ni el EVOH son polímeros ideales desde el punto de vista de su procesabilidad y resistencia a la humedad. Un gran número de trabajos de investigación en este campo se han centrado en entender mejor y resolver estas limitaciones^{23,24}.

El deterioro de las propiedades barrera a gases del EVOH en presencia de humedad, hace que su utilización como material de alta barrera tenga que hacerse de forma exclusiva en estructuras multicapa franqueado por materiales que lo protegen del agua. Los copolímeros EVOH se comercializan para envases flexibles y semirígidos. En flexibles se encuentran en competencia con los obtenidos con PVdC. Sin embargo, en el mercado de envases semirígidos es el material por excelencia, habiendo excluido prácticamente al PVdC. Normalmente estas estructuras se obtienen por coextrusión²⁵, pero cuando se quiere obtener un material impreso se fabrican por laminación de una estructura multicapa que contiene EVOH obtenida mediante coextrusión a un segundo material impreso previamente²⁶. En la Tabla 2.1 se muestran algunas estructuras multicapas flexibles en las que se incluye una capa de EVOH para aplicaciones en el envasado de alimentos.

Tabla 2.1: Aplicaciones y estructuras multicapas basadas en el EVOH para envases flexibles

Proceso de fabricación	Estructura	Aplicaciones
Coextrusión por soplado y mediante cabezal plano	PA/EVOH/PA/Ionómero EVA/EVOH/EVA HDPE/EVOH/EVA LLDPE/EVOH/LLDPE	Carne procesada Carnes y pescados Cereales Bag in box, MAP
Laminación	OPP/EVOH/EVA OPA/EVOH/LLDPE	Snacks Embalaje a vacío
Coextrusión Recubrimientos	PE/papel/PE/EVOH OPP/EVOH/PE PE/Papel/EVOH/PP/Ionóm ero	Zumos Snacks Envase aséptico

*Información proporcionada por EVAL Company of America²⁷

Los envases semirígidos de alta barrera presentan múltiples aplicaciones tal y como se muestra en la Tabla 2.2. Básicamente se utilizan para el envasado de alimentos que requieren barrera al oxígeno y que se someten a tratamientos de llenado en caliente, llenado aséptico o esterilización en el propio envase. Este último punto se dirige fundamentalmente a comidas preparadas o precocinadas e incluso a menús con varios platos dada la posibilidad de estos materiales para ser termoconformados en envases con varios compartimentos.

Tabla 2.2: Aplicaciones y estructuras multicapas basadas en el EVOH para envases semirígidos

Proceso de fabricación	Estructura	Aplicaciones
Termoconformado	PP/EVOH/PP PS/EVOH/LDPE PC/EVOH/PP	Precocinados, Esterilizados
Coextrusión-soplado	PP/EVOH/PP LDPE/EVOH/LDPE PP/EVOH/PP HDPE/EVOH/HDPE	Ketchup, mostaza Aliño para ensalada Mayonesa, Aceite vegetal Zumos
Perfiles coextruidos (tubos)	LDPE/EVOH/LDPE HDPE/EVOH/HDPE Polibutileno/EVOH	Salsa, Cosméticos Productos farmacéuticos Dentífrico

*Información proporcionada por EVAL Company of America²⁷

El envasado con EVOH se limita exclusivamente a estructuras multicapa. Asimismo, las excelentes propiedades barrera al agua que presentan las poliolefinas hace que el 80% de las resinas de EVOH se utilicen en combinación con PE y PP. Debido al carácter altamente polar del EVOH no se adhiere bien a las poliolefinas no polares, por lo que se utiliza una capa de adhesivo entre las dos capas de polímero, resultando estructuras PP/adhesivo/EVOH/adhesivo/PP. Cuando se requiere mayor protección barrera y estructural, por ejemplo para el

envasado de carne procesada, se utilizan estructuras con mayor número de capas, PA/EVOH/PA/Ionómero⁶.

Para llenado en caliente o envasado aséptico se utiliza una estructura tipo PS/EVOH/PE en la que el PS proporciona la rigidez necesaria, el EVOH la barrera a gases y el PE la barrera al vapor de agua y la termosoldabilidad. Esta estructura puede utilizarse en procesos en los que se incluyen tratamientos térmicos de hasta 88°C. Para tratamientos más drásticos incluida la esterilización y el horneado por microondas, la solución es del tipo PP/EVOH/PP.

En aquellas aplicaciones de la industria alimentaria que requieren de tratamientos de esterilización, en donde el envase y sus contenidos son expuestos a una corriente de vapor de agua o agua presurizada a temperaturas altas, es frecuente la utilización de estas estructuras multicapa basadas en el EVOH como capa barrera. Ahora bien, a pesar de la utilización de estas capas externas para proteger al EVOH de la humedad, durante el proceso de esterilización la barrera frente al agua de estas capas externas disminuye debido a las altas temperaturas. Esto hace que el contenido de humedad del EVOH aumente reduciendo así su barrera al oxígeno²⁸. Wachtel y col.²⁹ determinaron que los envases de alimentos fabricados a partir de estructuras multicapa con EVOH presentaban unas excelentes propiedades barrera al oxígeno bajo condiciones secas, sin embargo la permeabilidad al oxígeno aumentaba considerablemente cuando esos envases eran expuestos a una corriente de vapor de agua o mezcla vapor/aire a temperaturas entre 95°C y 135°C, debido a la absorción de agua del EVOH durante el esterilizado. Este incremento en la permeabilidad fue asociado a la creación de un mayor volumen libre en el EVOH durante el proceso de esterilización.

Cuando la temperatura desciende después de la esterilización, las capas externas vuelven a recuperar su barrera, quedando el agua atrapada en la capa de EVOH. Sin embargo, Tsai y Wachtel³⁰ observaron que el material no recuperaba de nuevo los valores bajos de permeabilidad presentados antes del tratamiento térmico. De hecho, aunque se haya podido eliminar el agua de la estructura el efecto de la esterilización es irreversible, como consecuencia de los cambios que se han producido en el volumen libre de la matriz polimérica del EVOH³¹.

Asimismo, se han realizado diferentes ensayos para medir y predecir mediante modelos matemáticos las propiedades barrera (permeabilidad al O₂ y agua) de los copolímeros EVOH en estructuras multicapa expuestas a procesos de esterilización^{30,32,33}.

Para permitir la desorción del agua después de la esterilización se puede optar por:

- Diseñar estructuras asimétricas en las que el EVOH quede cerca de la superficie externa del envase.
- Introducir agentes desecantes en las capas de adhesivo^{34,35}. Entre los requerimientos por los cuales se emplean agentes desecantes se incluye la protección de la capa barrera de EVOH, su procesabilidad térmica y la elevada capacidad de retención de agua que presentan. Los agentes desecantes actúan absorbiendo el agua permeada a través de la superficie de las capas poliolefínicas externas durante el tratamiento térmico y reteniendo cualquier cantidad de agua que pueda migrar hacia la capa de EVOH proveniente del alimento o del exterior durante la etapa posterior de almacenaje.
- Sustituir el PP de la capa externa por policarbonato (PC) que presenta una menor barrera al agua que el PP^{6,9}, permitiendo la salida del agua retenida durante el proceso térmico.
- Hoy en día, con el fin de reducir la sensibilidad al agua de estos copolímeros, se está trabajando en la introducción de modificaciones químicas en la matriz polimérica para inducir a la formación de agregados iónicos, obteniendo así copolímeros de EVOH con ionómero ³⁶.

2.2.2.2. Efecto de la orientación

El poder conocer y entender la relación entre la naturaleza y estructura de los polímeros barrera puede tener un considerable interés para los diseñadores de envases. La mayoría de los trabajos publicados sobre resinas barrera se centran en estudios de permeabilidad a gases en los que sólo se tienen en cuenta los efectos producidos por las variables ambientales, temperatura y humedad

relativa. Es cierto que empiezan a conocerse los efectos de variables geométricas como el espesor y de parámetros estructurales del polímero tales como la estructura química, cristalinidad y empaquetamiento molecular.

Un parámetro clave en la permeabilidad de un polímero es el grado de orientación alcanzado, ya que inherentemente, la mayoría de los procesos de conformado de envases inducen algún grado de orientación en la estructura fabricada. Sin embargo, hay muy pocos trabajos que recojan el efecto de la orientación sobre las permeabilidades de polímeros de media y alta barrera, entre ellos, los copolímeros EVOH^{37,38}.

Los procesos de termoconformado realizados para la obtención de envases, en particular aquellos que dan lugar a conformados profundos, llevan siempre implícitos fenómenos de orientación. El termoconformado de estructuras con EVOH presenta inconvenientes debido a la dificultad para poder mantener la continuidad en la película de EVOH. Ikari³⁷ reportó que los estiramientos por debajo del punto de reblandecimiento en los copolímeros EVOH dan lugar a una superficie irregular con poros, fisuras y otras heterogeneidades que conducen a la pérdida de la barrera requerida. Ikari atribuye este comportamiento a la alta velocidad de cristalización que presentan estos materiales. Esto se cumple principalmente en los copolímeros EVOH con bajo contenido de etileno.

Pese a la dificultad de orientación que entrañan los copolímeros EVOH existen disponibles comercialmente filmes orientados tanto monoaxial (EVAL EF-XL Kuraray)³⁹ como biaxialmente (EXCEED Okura Industrial Company).

Se han establecido algunas pautas en función de las cuales se puede conseguir mejorar la orientación en los copolímeros EVOH⁴⁰⁻⁴⁵. Para ello, es necesario que se cumpla uno o más de los siguientes puntos:

- Un enfriamiento rápido de la lámina desde el estado fundido, antes del estiramiento, con el fin de retardar la cristalización.
- Plastificar la lámina con agua o glicoles para mejorar la movilidad de las cadenas durante el estiramiento^{40,41}.
- Mezclar el copolímero EVOH con pequeñas cantidades de otros polímeros^{42,43}.

- Elegir copolímeros EVOH con contenidos mayoritarios en etileno 38-44mol%^{44,45}. Un menor contenido de alcohol vinílico reduce la cantidad de grupos hidroxilo presentes en el polímero, ya que estos actúan normalmente como entrecruzadores, afectando de esta forma, al grado de orientación alcanzado durante el estiramiento.

2.2.3. Polímeros de nitrilo

Este término se aplica a un grupo de copolímeros que contienen al menos un 25% de grupos funcionales nitrilo ($-\text{C}\equiv\text{N}$). El caso más extendido corresponde al poliacrilonitrilo (PAN) con un contenido cercano al 49% de nitrilo, que puede encontrarse también orientado biaxialmente (BOPAN)^{46,47} lo que le confiere algunas propiedades beneficiosas como dureza, transparencia, propiedades barrera frente a gases y excelente resistencia a agentes químicos. Desgraciadamente, presenta dificultades de procesado por fundido debido a la tendencia que sufre el material a degradarse a temperaturas inferiores a las requeridas en su procesado. Una alternativa válida, es la copolimerización mediante la utilización de comonómeros que permitan ampliar la ventana de procesado sin merma en las propiedades esperadas. Uno de los primeros desarrollos en este campo fueron los copolímeros de acrilonitrilo/estireno (ANS) con un contenido cercano al 70% de acrilonitrilo. Otros ejemplos más conocidos incluyen los copolímeros de acrilonitrilo/metacrilato modificados con caucho y comercializados bajo el nombre comercial de Barex® y Lopac®. Estos copolímeros reúnen propiedades barrera similares a aquellas presentadas por los copolímeros de acrilonitrilo/estireno (ANS), pero a su vez, son más tenaces debido al contenido de caucho presente.

En general, los polímeros de nitrilo presentan buenas propiedades barrera a gases, aunque, bien es cierto, que las propiedades barrera al vapor de agua son inferiores a las presentadas por otros polímeros comerciales como son las poliolefinas, como consecuencia de la polaridad aportada por los grupos nitrilo y por tanto de su afinidad con el agua. Sin embargo, esta polaridad también confiere una resistencia a solventes no polares.

Inicialmente, los copolímeros Barex® y Lopac® fueron desarrollados en EEUU para envases de bebidas carbonatadas, pero pronto fueron cuestionados por la

Food and Drug Administration (FDA) debido a la posible contaminación producida por el monómero acrilonitrilo residual y fueron retirados del mercado. Actualmente, el único copolímero permitido para el envasado alimentario es el Barex, comercializado en Europa por BP Chemicals, si bien se están desarrollando nuevos copolímeros con base acrilonitrilo.

Mitsui Toatsu Chemicals, bajo licencia de BP Chemicals, comercializa una nueva familia de copolímeros de acrilonitrilo bajo el nombre Zekuron® Serie 4000 que ofrece mayor resistencia al calor que los film de Barex. Esta serie presenta una temperatura de deflexión al calor de 89°C o equivalente al PET amorfo, lo que favorece que se puedan emplear en procesos de envasado de alimentos en caliente (nivel-medio), ampliándose así su rango de aplicaciones.

2.2.4. Poliamidas

Las poliamidas, PA6, PA 66, mezclas, etc, se usan normalmente cuando se requieren envases que proporcionen una barrera media a gases, si bien también estos materiales se ven afectados por la humedad. Se ha intentado obtener polímeros de alta barrera basados en poliamidas.

Un primer ámbito de estudio han sido las poliamidas aromáticas, PAAr. La resina MXD6 es una poliamida aromática semicristalina producida por Mitsubishi que exhibe una permeabilidad al oxígeno significativamente menor que la PA-6 o PET². Presenta un mínimo de permeabilidad para una humedad relativa entre el 60 y 70%, pero su dependencia sobre el porcentaje de humedad relativa es menor que para los copolímeros EVOH en la región 40-80% HR.

La PA-MXD6 presenta una buena procesabilidad, lo que le permite ser fácilmente estirada y/o termoconformada debido a su moderada velocidad de cristalización. Asimismo, la amplia ventana de procesado que muestra este material posibilita la obtención de estructuras multicapa coextruídas no solamente con poliolefinas sino también con PA-6, PA-66, PET, PC.

Además de su utilización en los procesos de coinyección y coextrusión como una capa barrera individual, también es posible encontrar nuevas estructuras basadas en mezclas de PA-MXD6 con otras poliamidas alifáticas como PA-6, PA-66, con la finalidad de mejorar la termoconformabilidad y las propiedades

barrera de éstas; así como en la fabricación de botellas con PET, a partir de estructuras multicapa o mezclas PET/PA-MXD6 debido a su buena procesabilidad, reciclabilidad, y principalmente a la mejora conseguida en las propiedades barrera del PET⁴.

Por otra parte, se han desarrollado también poliamidas amorfas que muestran una dependencia reducida de las propiedades barrera con la humedad relativa⁴⁸. De hecho, se ha observado que la permeabilidad a los gases a través de PA amorfas decrece cuando absorben agua^{6,49}. Así pues, en ambientes altamente húmedos la permeabilidad al oxígeno es comparable al EVOH y al PA-MXD6, mientras que para humedades normales (65-75%HR) dicha permeabilidad es intermedia entre el PET y la PA-6 orientada, por un lado, y el EVOH y la PA-MXD6 por otro.

2.2.5. Poliésteres termoplásticos

2.2.5.1. *Polietilentereftalato (PET)*

Es el material más usado para botellas, principalmente para bebidas carbonatadas, aunque su uso se extiende cada vez más para líquidos sin carbónico (aceite, agua, etc). Es un polímero tenaz y transparente con propiedades barrera moderadas frente a los gases y a la humedad.

La terminología para identificar los diferentes tipos de poliésteres varía, aunque las formas amorfa y cristalina son comúnmente referidas como APET y CPET, respectivamente. Algunas propiedades de estos poliésteres aparecen recogidas en la Tabla 2.3.

La necesidad de conseguir un envase económicamente competitivo obliga a obtenerlo mediante inyección-soplado. Este proceso permite conseguir un mayor grado de orientación de las moléculas y mejorar en gran medida tanto las propiedades barrera, como su resistencia a la tracción, al impacto y a la fluencia.

Tabla 2.3 : Algunas propiedades de poliésteres amorfos y cristalinos.

Propiedades	APET	CPET
Temperatura máxima de servicio (°C)	60	115

Resistencia a tracción (MPa)	55	75
Módulo en flexión (GPa)	2.3	3.0
Alargamiento a rotura (%)	300	70
Resistencia al impacto Izod con entalla (kJ/m)	0.02	0.02

2.2.5.2. Polietilen naftalenato (PEN)

Los polímeros base-naftalenato como el polietilen naftalenato (PEN) y polibutilen naftalenato (PBN) presentan un mejor comportamiento frente a los polímeros base-tereftalato como el PET y PBT, debido a la estructura de doble anillo de la molécula de naftaleno, como se describe en la Figura 2.4.

La incorporación del doble anillo en la cadena polimérica del PEN hace que las propiedades térmicas, mecánicas, físicas y características barrera se vean mejoradas con respecto a las obtenidas en el PET convencional.

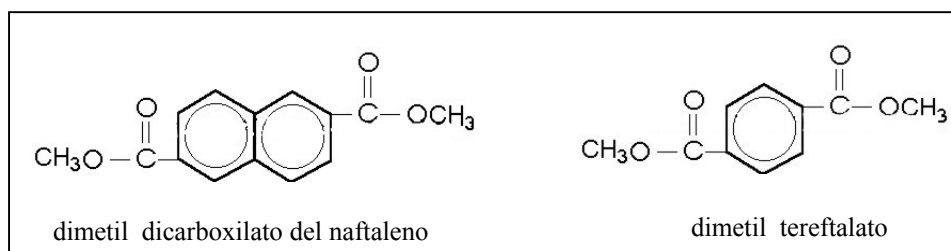


Figura 2.4: Comparación entre las estructuras de doble anillo para los polímeros base naftalenato respecto de los polímeros base tereftalato.

Se espera que el PEN compita con el vidrio y el policarbonato en la fabricación de botellas orientadas y recipientes donde se precisa una buena resistencia al calor o unas propiedades barrera superiores a las alcanzadas con el PET. Su desarrollo y comercialización están motivados por las limitaciones presentadas en el PET convencional en cuanto a propiedades térmicas por un lado, donde pueden resultar insuficientes en procesos de envasado de alimentos en caliente; y por otro a sus propiedades barrera, ya que resultan demasiado exiguas para el envasado de algunos productos como la cerveza, sin olvidar

además, el problema añadido de la migración de acetaldehído que puede ocasionar contaminaciones de productos sensibles como el agua mineral.

El homopolímero PEN, al igual que el PET, es un poliéster basado en la polimerización por condensación de un ácido con el etilenglicol. Sin embargo, el ácido usado en la polimerización del PEN corresponde al ácido 2,6 dicarboxílico del naftaleno (NDC), en lugar del ácido tereftálico empleado en la producción de PET estándar.

Existen métodos para poder utilizar el PET en aplicaciones donde se precisan temperaturas elevadas y que se basan en la introducción de un cuerpo central de CPET o PC sobre el que se moldea después el PET. La masa plástica es conformada mediante un proceso de soplado en una preforma, utilizada en la fabricación de botellas, que posteriormente es sometida a un tratamiento térmico a 220-230°C durante 30 segundos con el propósito de conseguir aumentar la cristalinidad hasta un 40% y reducir así el grado de contracción. En una etapa posterior de soplado, el envase adquiere las dimensiones finales requeridas manteniendo una elevada cristalinidad y siendo a su vez capaz de resistir temperaturas de 90°C.

La mejora en las propiedades térmicas del PEN le permite ser utilizado para el envasado de alimentos en caliente a temperaturas de hasta 100°C, a diferencia de las temperaturas máximas alcanzadas con el PET entorno 59°C (ver Tabla 2.4). Además, estos envases pueden ser reutilizados después de ser sometidos a procesos de lavado a 85°C sin sufrir problemas de contracciones.

Tabla 2.4: Comparativa entre las propiedades térmicas de varios poliésteres.

Polímero de poliéster	T _g (°C)	T _m (°C)
Polietilen tereftalato (PET)	78	255
Polietilen naftalenato (PEN)	123	268

Polibutilen tereftalato (PBT)	46	223
Polibutilen naftalenato (PBN)	82	242

Como se puede observar en la Figura 2.5, el PEN presenta entre 4 y 5 veces mayores propiedades barrera al dióxido de carbono, oxígeno y vapor de agua que el PET convencional, así como una mayor resistencia a la degradación por UV, sin embargo resulta excesivamente caro. Asimismo, el PEN puede ser mezclado con PET para producir copolímeros. Estas mezclas tienen la ventaja de reducir parcialmente el elevado coste del PEN manteniendo sus mejores

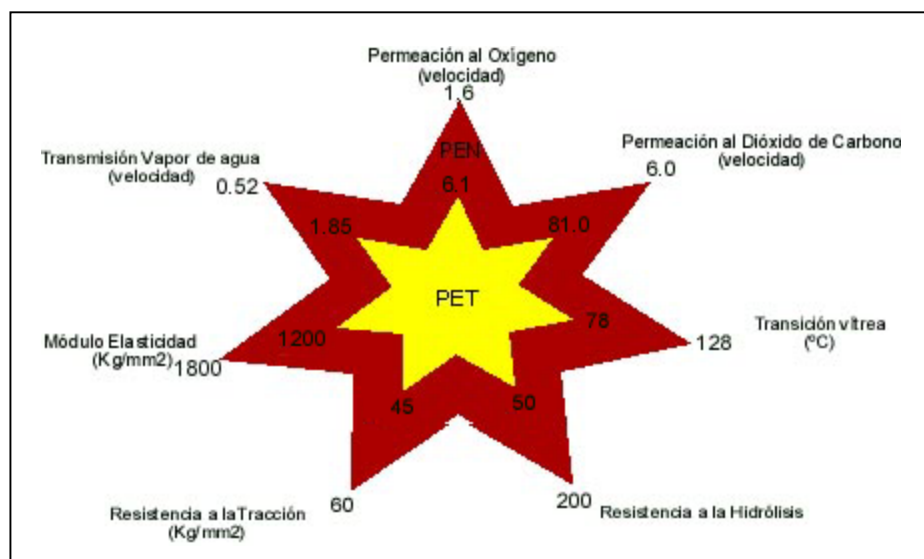


Figura 2.5: Comparativa de los valores obtenidos para algunas propiedades físicas en el PET y PEN.

propiedades barrera comparadas con las del PET convencional.

2.2.6. Recubrimientos de alta barrera no poliméricos

Una alternativa para lograr altas propiedades barrera es el recubrimiento de películas con una capa muy delgada de otros materiales. Muchas propiedades hacen estos materiales atractivos: excelentes propiedades barrera a gases, agua y aromas, una importante reducción en material empleado, comparado a la lámina de aluminio y finalmente su reciclabilidad. No obstante, la barrera por recubrimiento de películas tiene también limitaciones, como es la fragilidad del recubrimiento cuando las películas se estiran o flexionan y que limita su

aplicación únicamente a materiales con gran estabilidad dimensional en los que se incluyen los materiales no termoconformables. Por consiguiente, sólo pueden usarse para bolsas o como tapas de recipientes rígidos.

Históricamente, el primer recubrimiento barrera fue el aluminio. Por esta razón, estos materiales se conocen como películas metalizadas. Hoy en día, existen recubrimientos de alta barrera con materiales no metálicos, tales como óxido de silicio u óxido de aluminio, que lentamente van apareciendo en el sector del envase.

2.2.6.1. Metalización de film mediante alto vacío

La metalización mediante la técnica de alto vacío empezó a utilizarse en el sector del envase y embalaje en 1975. La mayoría de los films flexibles metalizados que se comercializan hoy en día emplean aluminio como capa barrera, aunque también se pueden utilizar con esta técnica otros metales⁵⁰. Estos recubrimientos presentan una apariencia superficial metálica, siendo esencialmente opacos.

A pesar de que el proceso de metalización en la mayoría de casos es empleado por razones puramente decorativas, también es habitual cuando se busca mejorar las propiedades barrera del film base.

En comparación con las estructuras que contienen lámina de aluminio, la metalización ofrece algunas ventajas como son: a) bajo impacto medio ambiental debido a una reducción significativa en la cantidad de materia prima usada y la reciclabilidad de la película metalizada como parte del material base⁵¹; b) mayor flexibilidad y resistencia; c) apariencia. Comparado con las películas poliméricas, la desventaja principal de la metalización es la baja resistencia de la capa metálica a la flexión y a la tracción⁵². Por ello, el termoconformado se restringe a un máximo de un 4% de extensión, si bien, su empleo está motivado por su aspecto y no por sus características barrera.

A nivel microscópico la capa de aluminio muestra la existencia de defectos superficiales que afectan negativamente sobre las propiedades barrera del material. Este nivel de defectos puede reducirse con el aumento del espesor de la capa barrera hasta un espesor crítico de 40 nanómetros, por encima del cual

no se consigue una mejora significativa⁵³. El nivel de defectos varía con los diferentes sustratos empleados, siendo el mejor resultado obtenido con el PET y la poliamida biorientados. La gran mayoría de los films barrera metalizados que se comercializan actualmente están basados en el PET, debido a la alta barrera conseguida.

Recientemente, se han desarrollado películas barrera metalizadas sobre poliolefinas⁵⁴. Algunos de estos desarrollos están basados en la modificación superficial de films de polietileno y polipropileno orientado, con la finalidad de conseguir la deposición de una capa metálica mejor adherida, y por tanto con un aumento en las propiedades barrera.

Asimismo también se están produciendo mejoras en el método usado para la evaporación y proyección del aluminio en la cámara a vacío. Estos avances están relacionados con el aumento en la velocidad de deposición y la adhesión alcanzada entre el sustrato y la capa barrera⁵⁵.

2.2.6.2. Recubrimientos barrera inorgánicos

La metalización con aluminio proporciona propiedades barrera excelentes, pero presenta dos limitaciones principales como son el hecho de que no pueden utilizarse en hornos microondas y la opacidad de películas terminadas puede ser un impedimento para algunos productos en los que la apariencia es tan importante como la calidad. Se han logrado películas transparentes con propiedades barrera excelentes mediante recubrimientos con óxido de aluminio, AlO_x , u óxido de silicio, SiO_x .

➤ *Recubrimientos de óxido de aluminio (AlO_x)*

A priori, existen diferentes óxidos transparentes que pueden emplearse en la deposición de una fina capa sobre películas flexibles con la finalidad de proporcionar una mejor barrera frente a gases. En la práctica, la elección está bastante limitada debido a factores económicos y de seguridad del proceso.

Los recubrimientos con AlO_x se producen por el mismo procedimiento que las metalizadas, haciéndose reaccionar el vapor de aluminio con oxígeno. La estequiometría de la reacción no es Al_2O_3 , por lo que el recubrimiento se designa

AlO_x . Existen recubrimientos enriquecidos en oxígeno, $x > 1.5$, o en aluminio, $x < 1.5$. Estos recubrimientos AlO_x proporcionan películas con buena claridad y flexibilidad, si bien las propiedades barrera, ópticas y mecánicas son dependientes del valor de x . El espesor del recubrimiento se limita a 0.1 micras. La utilización de capas más gruesas hace que se incremente notablemente su fragilidad e indirectamente disminuye la efectividad de la barrera⁵⁶.

El PET es uno de los materiales sobre el que se suelen aplicar este tipo de recubrimientos barrera. Las características barrera que se pueden conseguir con un film de PET recubierto se encuentran entorno a 1-3 $\text{cc/m}^2\text{-día}\cdot\text{atm}$ (oxígeno) y 1-4 $\text{g/m}^2\text{-día}$ (38°C, 90% vapor de agua). Asimismo, el coste final de estos materiales barrera puede oscilar entre un 20-50% por encima del coste de un equivalente obtenido por el proceso de metalización convencional⁵⁷.

El campo potencial de aplicación de estos films transparentes apunta a sustituir las barreras basadas en láminas de aluminio y PVdC, así como aquellas donde los films metalizados no son adecuados debido a la apariencia superficial asociada con la lámina de aluminio⁵⁸.

➤ *Recubrimientos de óxido de silicio (SiO_x)*

Los recubrimientos de óxido de silicio (SiO_x) son los recubrimientos barrera más novedosos. La tecnología empleada en la obtención de este tipo recubrimientos presenta una gran similitud con la metalización de aluminio mediante alto vacío, en cuanto a la deposición a vacío de una capa barrera muy fina. Sin embargo, existen diferencias apreciables respecto al método empleado en la deposición y la naturaleza de la capa barrera obtenida.

Los recubrimientos SiO_x (conocidos también como recubrimientos vítreos) proporcionan valores de propiedades barrera iguales o incluso mejores que la metalización con aluminio con la ventaja añadida de ser ópticamente transparentes, lo que les hace ser también transparentes a la radiación microondas, además de poder ser sometidos a procesos de esterilizado en autoclave. La eficacia de la barrera de SiO_x depende de la relación estequiométrica entre átomos de oxígeno y sílice, así como del espesor de la capa. Los espesores máximos depositados oscilan entre 40-60 nm.

El elevado coste del SiO_x es un impedimento importante si bien su bajo impacto medio ambiental los hace muy atractivos. BOC Coating Technology ha desarrollado un recubrimiento de óxido de silicio para films de PET, OPP, LDPE, o poliamida orientada biaxialmente⁵⁹⁻⁶¹. La aplicación comercial más significativa es la utilización de un recubrimiento de SiO_x sobre películas de PET para aplicaciones en envases. Estos recubrimientos transparentes tan sólo constan de un espesor entre 20 - 40 nm, pero según se reporta pueden mejorar la barrera al oxígeno de un film de 12 μm de PET del orden de 120 veces y la barrera al agua entorno a 45 veces. A diferencia del EVOH, estos recubrimientos son insensibles a la humedad y proporcionan mejor barrera que los recubrimientos de PVDC.

Aunque las propiedades barrera de estos films son excelentes, presentan en todos los casos el problema del microagrietamiento del recubrimiento que implica pérdidas importantes de la barrera por estiramiento o flexión de la película. Asimismo, la exposición de este tipo de recubrimientos a procesos de esterilizado puede dar lugar en algunos casos, a la aparición de problemas de dilatación térmica durante el procesado causándose la fractura de la finísima capa barrera. Por otro lado, los recubrimientos SiO_x tienden a dar un color amarillento

cuando se produce absorción en el espectro de longitudes de onda correspondiente al azul y ultravioleta (UV), lo que puede ser un factor limitante en determinados productos.

La deposición física de vapor (p.ej. térmica o evaporación mediante haz de electrones) permite bajar a velocidades de permeación al oxígeno entre 2-4 cc/m²·día·atm, siendo la evaporación por haz de electrones la que logra la mejor barrera y velocidad de deposición⁶².

La deposición química de vapor mediante plasma localizado (PECVD) se ha desarrollado en los últimos 10 años y permite la obtención de un recubrimiento a partir de la generación de un plasma producido por la ionización del material a baja presión⁶³. Este proceso es no-direccional permitiendo el recubrimiento de objetos 3D, tales como botellas, sin la necesidad de rotar la muestra. Sin embargo, la técnica PECVD solamente está disponible a escala piloto y su aplicación industrial todavía está muy restringida. Las velocidades de deposición que se alcanzan en el proceso PECVD son normalmente bajas y su aplicabilidad puede quedar limitada en algunos casos.

Actualmente, los materiales empleados en la obtención de recubrimientos SiO_x presentan una disponibilidad limitada debido a su elevado coste, si bien se les augura un interesante futuro en sectores como el envasado de cerveza.

2.2.7. Fluoropolímeros (Policlorotrifluoroetileno PCTFE)

Aclar® es el nombre comercial de un PCTFE fabricado por Allied-Signal. Es conocido por su excelente barrera al vapor de agua y capacidad para ser termoconformado. Por el contrario, presenta una barrera al oxígeno moderada y su coste es bastante elevado. Se emplea en la obtención de estructuras laminadas transparentes junto con PE, PET o PVC, donde no tienen cabida otras estructuras más simples como son aquellas que incorporan una lámina de aluminio como capa barrera. Las aplicaciones más corrientes se centran en la fabricación de envases termoconformados tipo *blister* para productos sensibles al vapor de agua de la industria farmacéutica.

2.2.8. Polímeros de cristal líquido (LCP)

Los polímeros de cristal líquido (LCP) son ésteres aromáticos fabricados a partir del ácido hidroxibenzoico, aunque también son posibles LCP basados en el ácido estirénico y acrílico. Estos polímeros presentan valores excepcionales de rigidez, resistencia, estabilidad térmica e incluso propiedades barrera frente a vapor de agua y gases, debido a la presencia de *dominios* orientados y apilados formando haces en la dirección del flujo.

Se les denomina LCP debido a que cerca del estado fundido sus moléculas pueden encontrarse alineadas y organizadas. Este comportamiento difiere del mostrado por el resto de polímeros en los cuales las moléculas se encuentran dispuestas libremente sin ninguna configuración. Las moléculas de LCP se integran en segmentos de naturaleza rígida que tienden a apilarse y alinearse en la dirección del flujo. Cerca de la temperatura de fundido, las moléculas de LCP adquieren cierta movilidad debido a las vibraciones de los enlaces, suficiente para que se aproximen unas a otras alineándose en la dirección del flujo y creando dominios localmente orientados, que a su vez, dan lugar a regiones macroscópicas orientadas.

A menos que este alineamiento se vea alterado durante el procesado, los productos fabricados en LCP, tales como fibras, films o piezas moldeadas, presentan una orientación cristalina básicamente uniaxial. Este comportamiento está influenciado por el tiempo de relajación tan elevado que presentan las moléculas de LCP de cadena rígida. En algunos casos, este proceder puede dar lugar a problemas si la orientación resultante del procesado genera áreas debilitadas como ocurre en la obtención de film uniaxial, donde el material tiende a desgarrarse bajo cargas transversales.

En un principio se desarrolló un nuevo proceso basado en el empleo de cabezales circulares anti-giratorios con el fin de solucionar los problemas adicionales relacionados con la baja resistencia transversal del material, y que permitió controlar la dirección de las moléculas de LCP⁶⁴. De esta forma, las moléculas podían ser orientadas biaxialmente por medio de la alternancia de flujo horizontal y vertical, consiguiendo aproximar las propiedades mecánicas en la dirección transversal a aquellas obtenidas en la dirección del flujo. El producto

extruído de esta manera, no solamente presentaba mejoras en cuanto a sus propiedades mecánicas, sino que también sus propiedades barrera se vieron significativamente mejoradas. Recientemente se ha desarrollado un nuevo cabezal trimodal que ha permitido orientar las moléculas de LCP en múltiples direcciones, ampliando la versatilidad de la tecnología⁶⁴.

Hasta el momento, el elevado coste de los films de LCP ha excluido su utilización en aplicaciones de envasado. En comparación a otros polímeros barrera como los copolímeros EVOH, para un mismo espesor el LCP presenta un coste tres veces superior. Sin embargo, puede proporcionar una barrera al oxígeno equivalente a la del EVOH a un 80% HR, con un coste de la materia prima de LCP aproximadamente tres veces menor.

Por tanto, a diferencia de otros materiales utilizados comúnmente en el envasado de alta barrera como PVdC o EVOH, el LCP permite conseguir mejores propiedades barrera con un espesor de capa cuatro veces inferior⁶⁵.

Otra de las áreas de interés donde se ha focalizado el estudio en los últimos años es en el desarrollo de un envase para cerveza. En este tipo de envases es necesario evitar no solamente la pérdida de dióxido de carbono procedente de la carbonatación de la bebida sino también la entrada de oxígeno, ya que afecta negativamente al sabor y apariencia de la cerveza. Se han desarrollado mezclas de PET /LCP que incorporan entorno a un 4~10% de LCP, y que resulta suficiente para proporcionar una mejora en las propiedades físicas del PET. Se ha sugerido que la adición de un 4.5% de LCP al PET disminuye la permeabilidad al oxígeno del PET en un 70% y aumenta sus propiedades mecánicas entre 2 y 5.5 veces. Asimismo, el LCP no se ve afectado por la elevada humedad y se adhiere bien al PET, eliminándose así la necesidad de incorporar un compatibilizante. Todavía quedan cuestiones por resolver como la reciclabilidad de la mezcla y la dificultad de conformado por estirado-soplado de la preforma de PET/LCP.

El aumento en las propiedades barrera que se consigue con las mezclas que incorporan LCP hace que sean indicadas para aplicaciones relacionadas con el envasado de alta barrera. Sin embargo, el LCP puede causar que la mezcla presente una apariencia lechosa y que los films obtenidos sean bastante traslúcidos. El color blanquecino es aceptable en algunas aplicaciones del

envasado, así como en tapas para recipientes rígidos, pero cuando se trata de film flexible, en la mayoría de los casos uno de los requisitos principales es el de la transparencia del film. En estos casos, solamente es posible su empleo cuando el grado de estiramiento alcanzado durante el procesado es bajo.

Otro campo tecnológico de interés se centra en el desarrollo de estructuras coextruídas de LCP con otros materiales termoplásticos. Un caso particular de laminados coextruídos son las estructuras LCP/HDPE con aplicación en la fabricación de tanques para almacenamiento de combustible en automoción⁶⁶.

Hasta ahora, debido al elevado coste que supone la obtención del monómero de LCP, se ha visto limitada su entrada en el sector del envasado de alta barrera. Aunque pueden ser competitivos en ciertas aplicaciones tales como envases para alimentos esterilizados y bandejas para microondas, debido a su estabilidad térmica a alta temperatura, elevada resistencia y excepcionales propiedades barrera al oxígeno y vapor de agua.

2.2.9. Policetonas

La primera familia de policetonas alifáticas fue desarrollada por Shell Chemical Co. en 1996 bajo el nombre comercial de *Carilon*, como una alternativa a los materiales empleados en el envasado de alta barrera⁶⁷. Entre sus propiedades físicas destacan resistencia, tenacidad, rigidez máxima a temperaturas cercanas a su punto de fusión y resistencia química. Cabe destacar también las excelentes propiedades barrera que presentan estas resinas, comparables a las del EVOH, pero con temperaturas de fusión entorno a 200-260°C según la cristalinidad presente.

Las policetonas pueden ser empleadas en la fabricación de envases capaces de resistir procesos de envasado en caliente, manteniendo una transparencia comparable a la mostrada por las poliolefinas. Sin embargo, una desventaja que presentaban inicialmente las policetonas alifáticas era la pérdida de propiedades barrera al oxígeno bajo condiciones de alta humedad. A temperatura ambiente y bajo condiciones secas, los coeficientes de permeabilidad al oxígeno de las resinas *Carilon* eran inferiores a los de cualquier polímero convencional. No obstante, cuando eran expuestos a humedades

relativas elevadas las propiedades barrera al oxígeno disminuían drásticamente. Los datos presentados por Shell indican que, en tanto que las policetonas alifáticas absorben solamente entorno a un 2% de agua a humedades relativas del 100%, su efecto sobre la barrera al agua es más acusado que para otros materiales como la PA 66 o EVOH.

En los últimos años Shell está impulsando una nueva generación de policetonas alifáticas. No obstante, hasta el momento este grado experimental solamente ha logrado conseguir, a un 90% de humedad relativa, un tercio de las propiedades barrera del EVOH.

Por otra parte, BP Chemicals también lleva varios años desarrollando su propia policetona alifática denominada *Ketonex*, con propiedades similares al EVOH. Este material puede ser fabricado con puntos de fusión entre 140~180°C, reduciéndose el problema de la coextrusión con otros materiales termoplásticos de menor punto de fusión como pueden ser las poliolefinas.

Referencias Bibliográficas

- ¹ **I. Turtle**, “*Plastic Packaging for InPack Heat Processed Foods*”, Pira, Surrey (1990).
- ² **W.E. Brown**, “*Plastics in Food Packaging. Properties, Design and Fabrication*”, Marcel Dekker, Inc., New York , 64 (1992).
- ³ **J.L. Mateo**, *Rev. Plásticos Modernos*, 81, 213 (2001)
- ⁴ **G. MacDonald**, *Dairy Ind. Int.*, 54(12), 27 (1989).
- ⁵ **W.A. Jenkins**, “*Packaging Foods with Plastics*”, J.P. Harrington, Lancaster, Technomic Pub. Co., Inc., 35 (1991).
- ⁶ **S. Sacharow**, *Prep. Foods*, 155, 88 (1986).
- ⁷ **J. Briston**, “*Advances in Plastic Packaging Technology*”, Pira, Surrey (1992).
- ⁸ **E.L. Martin**, *TAPPI J.*, 68(12), a10-a11 (1985).
- ⁹ **P.T. Delassus, J.C. Tou, M.A. Babinec, D.C. Rulf, B.K. Karp, B.A. Howell**, “*Transport of Apple Aromas in Polymer Films*”, ACS Symp. Ser. 365, 11 (1988).
- ¹⁰ **J. Bicerano, A.F. Burmester, P.T. Delassus, R.A. Wessling**, “*Transport of Penetrant Molecules Through Copolymers of Vinylidene Chloride and Vinyl Chloride*”, ACS Symp. Ser. 423, 126 (1990).
- ¹¹ **R. Shastri, H.C. Roehrs, C.N. Brown, S.E. Dollinger** “*Permeability of Competitive Oxygen-Barrier Resins: Orientability and Effect of Orientation*”, ACS Symp. Ser. 423, 239 (1990).
- ¹² **Solvay**, “*IXAN, PVDC de Solvay*”. Technical Brochure (1989)
- ¹³ **N. Hata , H. Shimo**, *New EVOH development in flexible application*, Future-Pack '96, Thirteenth International Schroeder Conference on Packaging Innovations, Chicago, IL (1996).
- ¹⁴ **A.L. Blackwell**, “*High Performance Polymers; Their Origin and Development*”; R.B. Seymour and G.S. Henbaum, Eds., Elsevier, New York , 147(1986).
- ¹⁵ **T. Iwanami, Y. Hirai**, *TAPPI J.*, 60, 85 (1983).
- ¹⁶ **S. Gaeta, A. Apicella, H.B. Hopfenberg**, *J. Membrane Sci.*, 12, 195 (1982).
- ¹⁷ **A.L. Blackwell**, *Ethylene Vinyl Alcohol Resins as a Barrier Material in Multilayer Packages*. Proceedings at the SPI National Plastics Exposition Conference, Chicago (1985).
- ¹⁸ **A. Apicella, H.B. Hopfenberg**, *J. Appl. Polym. Sci.*, 27, 1139 (1982).
- ¹⁹ **M.A. Tung, T. Smith**, *Innovations in thermal processing. 75th Anniversary Symposia*. McGill University, Montreal, 103 (1980).
- ²⁰ **M.A. Tung, I.J. Britt**, *Food Res. Internat.*, 28, 101 (1995).
- ²¹ **L.J. Cebes**, *Food Technol.*, 39, 57 (1985).

- ²² **J.E. Samuels**, “High-barrier flexible polyvinylidene chloride composite applications”. *Current Technology in Flexible Packaging*, M.L. Troedel (Ed.). ASTM Special Technical Publication 912, Philadelphia, 6-12 (1984).
- ²³ **W.T. Bresnahan**, *Oxygen permeation of retorted EVOH multilayered containers*. Second International Ryder Conference on Packaging Innovations, Ryder Associates, Inc., Whippany, NJ, 87-114 (1984).
- ²⁴ **B.C. Tsai**, *AMOSORB[®]: Oxygen scavenging concentrates for package structures*. Future-Pack’96, the Thirteenth International Schroeder Conference on Packaging Innovations, Chicago, IL (1996).
- ²⁵ **Solvay**, “Clarente, EVOH de Solvay”. Technical Brochure (1987).
- ²⁶ **R. Catalá, R. Gavara**, *High barrier polymers for the design of food packaging*. En *Food Engineering 2000*, Chapman & Hall, New York, 370 (1997).
- ²⁷ **EVAl Technical Bulletin**, Kuraray Co. Ltd.
- ²⁸ **L. Axelson-Larsson**, *Pack. Technol. Sci.*, 5, 297 (1992).
- ²⁹ **J.A. Wachtel, B.C. Tsai, C.J. Farrell**, *Retorted EVOH multilayered cans with excellent oxygen barrier properties*. Second International Ryder Conference on Packaging Innovations, Ryder Associates, Inc., Whippany, NJ, 9-33 (1984).
- ³⁰ **B.C. Tsai; J.A. Wachtel**, *Barrier Polymers and Barrier Structures*; Ed. W.J. Koros, American Chemical Society: Washington, D.C., (1990) Chapter 9.
- ³¹ **L.J. Cebes**, *Food Technol.*, 39, 57 (1985).
- ³² **L.J. Bonis**, *J. Plastic Film & Sheeting*, 1, 327 (1985).
- ³³ **M.M. Alger; T.J. Stanley; J. Day**, *Barrier Polymers and Barrier Structures*; Ed. W.J. Koros, American Chemical Society: Washington, D.C., (1990) Chapter 10.
- ³⁴ **C.J. Farrell, B.C. Tsai, J.A. Wachtel**, *Drying agent in multilayer polymeric structure*. U.S. Patent 4,407,897 (1983).
- ³⁵ **H.L. Fehn**, *Desiccant protection in EVOH multilayered containers*. The First Annual Conference on Extended Shelf Life Packaging for Foods. Packaging Group Inc., Milltown, New York, 1-15 (1987).
- ³⁶ **M.A. Del Nobile, P. Laurienzo, M. Malinconico, G.Y. Mensitieri, L. Nicolais**, *Packag. Technol. Sci.*, 10, 95 (1997).
- ³⁷ **K. Ikari**, *Proceedings of the International Coextrusion Conference COEX Europe’86*, Cologne, 21-56 (1986).
- ³⁸ **G.O. Schroeder**, *Second International Ryder Conference on Packaging Innovations, FUTURE-Pak’84*, 333-355 (1984).
- ³⁹ **EVAl Technical Bulletin**, Kuraray Co. Ltd., No. KIC-102.
- ⁴⁰ **Japan Kokai 50-144776**, *Saponified Ethylene-Vinyl Acetate Copolymer Films, concedido a Toyobo* (1975).
- ⁴¹ **Japan Kokai 50-144777**, *Saponified Ethylene-Vinyl Acetate Copolymer Films, concedido a Toyobo* (1975).
- ⁴² **H. Okata; T. Okaya; S. Kawai**, *Proceedings of the International Coextrusion Conference COEX America’86*, 63-87 (1986).

- 43 **T. Moriyama; K. Asano; T. Iwanami**, *Proceedings of the International Coextrusion Conference COEX Europe '86*, Cologne, 69-103 (1986).
- 44 **R.H. Foster**, *Polymer News*, 11, 264-271 (1986).
- 45 **H. Yoshida; K. Tomizawa; Y. Kobayashi**, *J. Appl. Polym. Sci.*, 24, 2277-2287 (1979).
- 46 **H.A. Arbit**, U.S. Patent 4,197,356 (April 8, 1980).
- 47 **G.P. Hungerford**, U.S. Patent 4,261,874 (April 14, 1981).
- 48 **Du Pont**, “*Selar PA, barrier Resin. Property and extrusion guide. Selar PA 3426. Modifier for semi-crystalline polyamides*”, Technical Brochure (1993).
- 49 **T.D. Krizan, J.C. Coburn, P.S. Blatz**, “*Structure of Amorphous Polyamides: Effect on Oxygen Permeation Properties*”, ACS Symp. Ser. 423, 111 (1990).
- 50 **W. Bialojan, M. Geisler**, *Kunstst. Ger. Plast.*, 81(7), 571(1991).
- 51 **R.S.A. Kelly**, “*New developments in metallization*”, Congreso Mundial I+D Packaging, Sevilla, Spain (1992).
- 52 **E. Lois**, “*Metallized structures. High barrier plastic materials for packaging design. Future alternatives and trends*”, Technical Seminar, Valencia, Spain (1995).
- 53 **J. Weiss**, *Coating*, 24(2), 46-47(1991).
- 54 **R. Kelly**, proceedings *Barrier Pack'90 the International Conference on Advances in Barrier Packaging*, London, UK, pp.9/1-9/8, May (1990).
- 55 **D Leonard**, proceedings *Design-Pack'91*, London, UK, pp.17, June (1991).
- 56 **S. Devlin**, “*Camclear. The transparent alternative. High barrier plastic materials for packaging design. Future alternatives and trends*”, Technical Seminar, Valencia, Spain (1995).
- 57 **R. Goddard**, *Packag. Week*, 8(20), 23-24 (1992).
- 58 **P. Mapleston**, *Mod. Plast. Int*, 22(6), 28-29 (1992).
- 59 **Anónimo**, *Plastics Technology*, p.53, December (1990).
- 60 **J.T. Felts**, proceedings *Enviropak II, Second International Conference on Packaging Disposability*, Arlington, VA, USA, 26 December (1990).
- 61 **J.T. Felts**, proceedings *Barrier Pack'90 the International Conference on Advances in Barrier Packaging*, London, UK, pp.2/1-2/13, May (1990).
- 62 **T. Krug**, proceedings *Barrier Pack'90 the International Conference on Advances in Barrier Packaging*, London, UK, pp.3/1-3/20, May (1990).
- 63 **D Niehous**, proceedings *Future-Pack'90*, Atlanta, GA, USA, pp.47-55, Sept. (1990).
- 64 **R.W. Lusignea**, proceedings *Future-Pack'96*, Chicago, USA, November (1996).
- 65 **M.C. Gabriele**, *Plastics Technology*, 40, p.104, July (1994).
- 66 **Anónimo**, *Plastics Technology*, p.32, December (1997).
- 67 **J. Gaspari**, *Plastics Technology*, 44, p.75, July (1998).

Materiales y Métodos de Caracterización

3.1. Descripción de los Materiales

3.1.1. Copolímero de etileno y alcohol vinílico (EVOH)

En este estudio se ha empleado un copolímero de etileno y alcohol vinílico (EVOH) con un 32% mol de etileno, referenciado como EVOH-32. Este copolímero EVOH-32 fue suministrado por Kuraray Europe (Mitsui, Madrid) bajo el nombre comercial EVAL LC-F101BZ.

La composición de la fracción molar de alcohol vinílico en el copolímero se caracterizó mediante resonancia magnética nuclear ^1H -RMN y ^{13}C -RMN con un espectrómetro Varian XL-300. Se utilizó dimetilsulfóxido (DMSO-d_6) como disolvente y las medidas se realizaron a una temperatura de 90°C . Los valores del contenido en comonomero (f_{AV}) así obtenidos se resumen en la Tabla 3.1. Como puede verse, los resultados indican un contenido en alcohol ligeramente mayor al nominal.

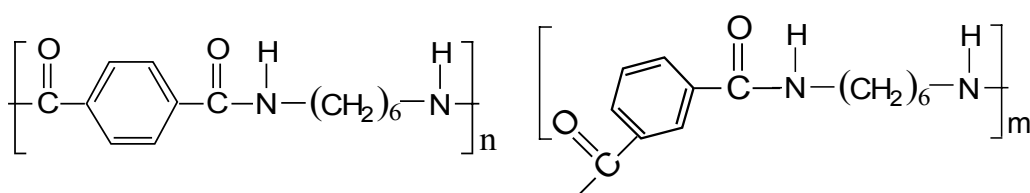
Tabla 3.1: Contenido en alcohol vinílico del copolímero EVOH-32

Muestra	^1H -RMN	^{13}C -RMN
EVOH-32	0.73	0.71

3.1.2. Poliamida amorfa

La poliamida utilizada en este trabajo fue proporcionada por E.I. DuPont de Nemours and Co., bajo el nombre comercial Selar[®] PA UX2034. El polímero es una copoliamida

aromática amorfa obtenida a partir de la síntesis por condensación de la hexametileno-diamina y una mezcla de ácidos isoftálico y tereftálico (70/30), cuya fórmula estructural es:



La disposición aleatoria de los dos isómeros ácidos en la cadena principal rompe la regularidad de la misma impidiendo la cristalización del polímero. Como se muestra en el Apartado 3.3.3.1, la ausencia en el termograma de DSC de un pico de fusión cristalino confirma el carácter amorfo de este material.

3.1.3. Ionómero

El ionómero utilizado (Surlyn[®] AM 7938) corresponde a un nuevo producto desarrollado por E.I. DuPont de Nemours y col. y que todavía no ha sido comercializado. Por ello, los únicos datos referentes al polímero de que se dispone indican que se trata de una mezcla de un copolímero de etileno-ácido metacrílico parcialmente neutralizado y una poliamida (N-Ionómero). Esta mezcla ha sido diseñada exclusivamente como aditivo para los copolímeros EVOH¹ con las finalidades de aumentar su transparencia tanto en lámina como en film, alcanzar una mayor resistencia a flexión, excelente termoconformabilidad y barrera a gases (oxígeno) en presencia de humedades elevadas, sin un gran detrimento de la excelente barrera al oxígeno del EVOH seco.

En general, los ionómeros son una familia de materiales altamente transparentes y que presentan una baja higroscopicidad cuya utilización en el diseño de envases se deriva de su extraordinaria termosoldabilidad y su excelente adhesión a metales (aluminio). Se caracterizan por la presencia de grupos iónicos uniformemente dispersados en una matriz polimérica y sus propiedades varían con el peso molecular y la cantidad de agregados iónicos. A medida que la temperatura se incrementa, las atracciones entre grupos iónicos desaparecen, permitiéndose que las cadenas puedan moverse libremente.

Dependiendo del grado de neutralización con las sales, los agregados iónicos pueden presentarse como *multiplets* o *clusters*. Un multiplet consta de un grupo de pares iónicos sin la presencia de segmentos de cadena molecular, mientras que un cluster es una entidad mayor formada por la asociación de multiplets. Se pueden encontrar en la literatura algunos modelos propuestos para la estructura de agregados iónicos ²⁻⁵, pero todavía no existe una confirmación

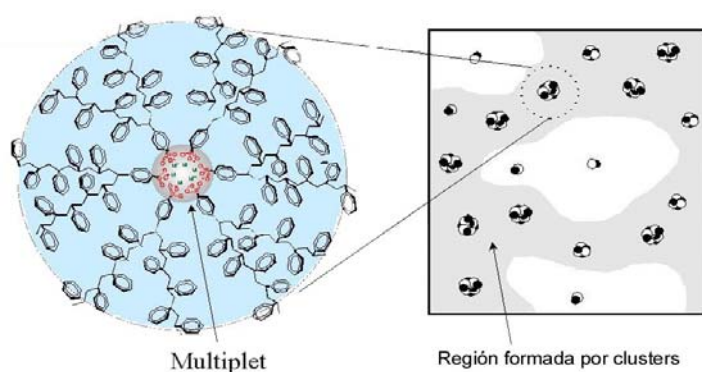


Figura 3.1: Representación esquemática del modelo multiplet-cluster empleado en algunos ionómeros. experimental de un modelo específico.

iónicos. A medida que la temperatura se incrementa, las atracciones entre grupos iónicos desaparecen, permitiéndose que las cadenas puedan moverse libremente.

Dependiendo del grado de neutralización con las sales, los agregados iónicos pueden presentarse como *multiplets* o *clusters*. Un multiplet consta de un grupo de pares iónicos sin la presencia de segmentos de cadena molecular, mientras que un cluster es una entidad mayor formada por la asociación de multiplets. Se pueden encontrar en la literatura algunos modelos propuestos para la estructura de agregados iónicos ²⁻⁵, pero todavía no existe una confirmación

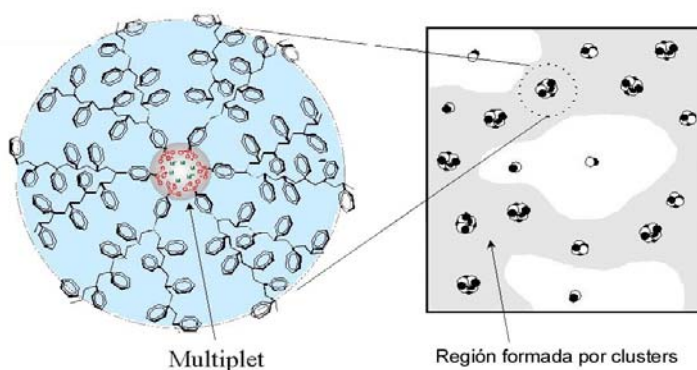


Figura 3.1: Representación esquemática del modelo multiplet-cluster empleado en algunos ionómeros. experimental de un modelo específico.

3.2. Preparación de Muestras

Se prepararon mezclas binarias de EVOH32/PA, EVOH32/Ionómero con diferentes composiciones: 100/0, 90/10, 80/20, 70/30, 50/50, 30/70, y 0/100; así como mezclas ternarias EVOH32/PA/Ionómero en proporciones 80/10/10, 70/20/10 y 53/27/20. Los materiales, suministrados en granza, fueron previamente secados en una estufa a vacío a 70°C durante 48 h. Las mezclas binarias y ternarias fueron preparadas por fundido en un mezclador Brabender a 220°C y 30 rpm, durante 10 minutos con aporte constante de nitrógeno para evitar posibles oxidaciones. Este procedimiento permitió obtener un buen mezclado físico de los componentes. Posteriormente, las mezclas obtenidas en el mezclador fueron fragilizadas en nitrógeno líquido y convertidas en polvo con ayuda de un molino de cuchillas.

Los filmes de las mezclas binarias y ternarias se obtuvieron mediante moldeo por compresión en una prensa de platos calientes hidroneumática a partir de 40 gramos del polvo anterior. Cada una de las muestras fue calentada a 220°C durante 1.0 min sin aplicar ninguna presión, permitiéndose de esta forma el fundido completo de la mezcla entre las placas. Después de este periodo, se aplicó una presión de 10 MPa durante 1 min, seguido de un enfriamiento brusco (quenching) en agua para evitar la degradación del EVOH. Algunas de estas muestras fueron también obtenidas por enfriamiento lento entre las placas de la prensa. Las películas fueron obtenidas con espesores de 0.85 ± 0.05 mm.

3.2.1. Acondicionamiento de las muestras

Dado que tanto el copolímero EVOH como la poliamida amorfa presentan un marcado carácter hidrófilo y que el contenido en agua afecta significativamente sus propiedades, todas las muestras se acondicionaron antes de su ensayo. Para ello, se fijaron las condiciones extremas de trabajo, es decir, muestras totalmente secas (0%HR) y saturadas de agua (100%HR). En el primer caso, las muestras se mantuvieron en una estufa a vacío a 70°C durante 1 semana. Se descartó el empleo de temperaturas superiores debido al bajo punto de fusión exhibido por el ionómero. Para acondicionar las muestras en condiciones de saturación, éstas fueron sumergidas en recipientes individuales

con agua destilada y mantenidas a temperatura ambiente durante al menos 3 meses con el fin de asegurar el equilibrio.

3.3. Análisis Térmico

3.3.1. Breve Introducción

El efecto de la temperatura sobre los polímeros es complejo y, a la vez, determinante de su microestructura y su comportamiento físico macroscópico. Los polímeros pueden ser amorfos, generalmente como consecuencia de la irregularidad de sus cadenas, o semicristalinos (también llamados cristalinos) con cadenas más regulares y ordenadas, capaces de formar cristales, los cuales presentan normalmente un tamaño inferior a la longitud total de la cadena, ya que sólo una parte de la misma participa en el cristalito. Por ello, casi siempre va a existir un porcentaje de fase amorfa, dada la incapacidad de alcanzarse una cristalización total, a pesar de que las condiciones termodinámicas y cinéticas hayan sido las más favorables. Asimismo, los polímeros semicristalinos presentan una región interfacial⁶ de carácter parcialmente desordenado, como consecuencia de la reentrada en el cristalito de parte de la cadena.

La caracterización de las transiciones térmicas, el grado de cristalinidad y la estructura de fases en sistemas multicomponentes (mezclas) puede llevarse a cabo mediante diversas técnicas de análisis térmico.

3.3.1.1. *Transiciones térmicas de fase*

Los polímeros cristalinos presentan dos transiciones térmicas importantes: la transición vítrea, asociada con la fase amorfa del material, y la fusión de las entidades cristalinas, característica de la zona cristalina. Ambas transiciones van acompañadas de profundos cambios en las propiedades físicas exhibidas por el polímero, tales como los coeficientes de expansión térmica, calores específicos, módulos mecánicos, etc.

Los principales métodos de análisis de este tipo de transiciones son los basados en métodos termoanalíticos como la calorimetría diferencial de barrido (DSC) y el análisis dinámico-mecánico (DMA). En general, es la calorimetría (DSC) la técnica que más se ha utilizado en este tipo de análisis.

La determinación de la temperatura de **transición vítrea**, T_g , se basa en la detección del cambio de calor específico producido cuando un polímero pasa

de un estado sólido desordenado (amorfo) al fundido. La desviación del sistema del estado de equilibrio durante el enfriamiento señala la T_g . La naturaleza exacta de dicho fenómeno no está clara. Desde un punto de vista termodinámico, no puede hablarse de una verdadera transición de segundo orden⁷, debido a que no es una temperatura a la que coexistan dos fases en equilibrio termodinámico. Cinéticamente, la T_g se determina como el cambio en la pendiente de una propiedad como la entalpía o el volumen con la temperatura. Por todo ello, siempre se debe especificar la técnica y la historia térmica a la que se ha sometido la muestra en la determinación del valor de T_g .

El origen de la transición vítrea está en la posibilidad de que la macromolécula alcance grados de libertad para que los segmentos de las cadenas puedan desarrollar movimientos conjuntos. A temperaturas por debajo de la T_g el sistema se encuentra en una situación de no-equilibrio en el que únicamente están permitidos movimientos de tipo vibracional de los átomos. Cuando se alcanza la T_g los movimientos adquieren tal amplitud que se producen deformaciones locales de las cadenas polímeras. Desde un punto de vista macroscópico, los materiales se comportan plásticamente a temperaturas superiores a su T_g , mientras que son rígidos y frágiles a temperaturas inferiores.

La fusión de las áreas cristalinas de los polímeros se considera una verdadera transición termodinámica de primer orden⁸⁻¹⁰. La temperatura de fusión, T_m , es el cociente de dos términos, uno de carácter entálpico (ΔH_m) y otro de carácter entrópico (ΔS_m), ya que como transición de primer orden se verifica que:

$$T_m = \frac{\Delta H_m}{\Delta S_m} \quad [\text{Ec. 3.1}]$$

El primero está íntimamente relacionado con las fuerzas intermoleculares cohesivas, de forma que la T_m será tanto mayor cuanto más intensas sean dichas fuerzas. ΔS_m depende especialmente de la flexibilidad de la cadena, de manera que si la flexibilidad es baja, el cambio entrópico será pequeño y la temperatura de fusión alcanzada será mayor.

La ecuación [3.1] no es estrictamente válida, dado que el potencial químico no es uniforme en toda la fase durante el proceso de fusión, observándose una dependencia de la T_m con el tamaño de los cristales, la cristalinidad de la

muestra y la temperatura de cristalización¹¹. Con el fin de lograr una mayor idealidad es preciso verificar la cristalización en condiciones tales que permitan la formación de regiones con el mayor orden posible, es decir cristalización a bajos subenfriamientos y fusión a bajas velocidades de calentamiento. Aún en estas condiciones siempre habrá una depresión con respecto a la temperatura de fusión en equilibrio termodinámico T_m^0 , no asequible experimentalmente.

3.3.1.2. Miscibilidad en mezclas

La técnica de DSC es adecuada para el estudio de la miscibilidad alcanzada en mezclas de polímeros. El criterio extensamente adoptado como evidencia macroscópica de miscibilidad en un sistema de polímeros se basa en la presencia de una única temperatura de transición vítrea (T_g), en general intermedia entre la de los componentes puros de la mezcla y dependiente de la composición. Un acercamiento de los dos valores de T_g hacia un valor intermedio, es considerado un indicativo de miscibilidad parcial¹². Por el contrario, la existencia de dos transiciones cuyos valores coinciden con las de los polímeros de partida es prueba de inmiscibilidad. Sin embargo, la calorimetría (DSC) no siempre es suficiente para evaluar el comportamiento de fase en mezclas por estar limitada a la determinación de dominios mayores de 100Å ¹³. En esos casos, la técnica de DMA presenta una ventaja especial frente a la DSC ya que es capaz de detectar relajaciones secundarias y transiciones debidas a pequeñas cantidades de una determinada fase presente. Una descripción más detallada de esta técnica se presenta en el Apartado 3.7 de este mismo capítulo.

La magnitud termodinámica que gobierna y condiciona la miscibilidad es la variación de energía libre que surge como consecuencia de la mezcla, ΔG_m . Termodinámicamente hablando, la condición necesaria pero no suficiente que debe cumplirse para que una mezcla sea miscible es que ΔG_m sea negativa.

$$\Delta G_m < 0 \quad [\text{Ec. 3.2}]$$

La energía libre de la mezcla es el resultado de la contribución de un término entálpico, ΔH_m , y otro, ΔS_m .

$$\Delta G_m = \Delta H_m - T\Delta S_m \quad [\text{Ec. 3.3}]$$

Debido a las fuerzas dispersivas, la entalpía de la mezcla puede expresarse en términos del parámetro solubilidad para cada componente puro:

$$\Delta H_m = V(\delta_1 - \delta_2)^2 \phi_1 \phi_2 \quad [\text{Ec. 3.4}]$$

donde δ_i es el parámetro de solubilidad del componente "i" y ϕ_i su fracción volumétrica. La Ecuación [3.4] indica que las interacciones de tipo van der Waals siempre dan lugar a una entalpía de mezcla positiva.

La entropía de mezcla ΔS_m para mezclas de polímeros se puede expresar según Flory¹⁴ como:

$$\Delta S_m = -R \left[\frac{\phi_1}{V_1} \ln \phi_1 + \frac{\phi_2}{V_2} \ln \phi_2 \right] \quad [\text{Ec. 3.5}]$$

donde R es la constante universal de los gases ideales y V_i es el volumen molar. Este término ΔS_m suele ser despreciable ya que el volumen molar V_i en polímeros toma un valor elevado.

En el caso de mezclas de polímeros es habitual escribir la Ecuación [3.3] de la forma expresada por Flory-Huggins⁸⁻¹⁵:

$$\frac{\Delta G_m}{RT} = \frac{\phi_A}{M_A} \ln \phi_A + \frac{\phi_B}{M_B} \ln \phi_B + \chi \phi_A \phi_B \quad [\text{Ec. 3.6}]$$

En esta ecuación, los dos primeros términos son los correspondientes a la entropía combinatorial que, en el caso de polímeros de alto peso molecular, es prácticamente despreciable aunque favorable a la mezcla. El último término tiene sentido puramente entálpico. Este término en el que se introduce el parámetro de interacción χ es desfavorable a la formación de la mezcla.

Normalmente, para obtener mezclas miscibles son necesarias fuerzas de interacción atractivas entre especies diferentes. En este modelo, el parámetro de interacción χ tiene en cuenta las interacciones específicas entre los componentes de la mezcla tales como puentes de hidrógeno¹⁶, atracción ácido-base¹⁷, interacción ión-ión¹⁸, formación de complejos por transferencia de carga¹⁹, etc. Otros factores como la cristalización, diferencias en la rigidez de las

cadenas poliméricas y geometría espacial pueden también afectar a la energía libre de la mezcla y quedan asimismo incluidos en el parámetro χ ^{20,21}.

Se ha comprobado que el punto de fusión en mezclas de polímeros con al menos un componente semicristalino puede ser sensible a cambios en el potencial químico y/o en la estructura química del componente cristalizante^{22,23}. En una mezcla miscible de un polímero amorfo con un polímero semicristalino, el potencial químico del polímero cristalino debe disminuir debido a la presencia del polímero amorfo (con el objeto de mantener la estabilidad termodinámica). Por tanto, un descenso en el punto de fusión puede utilizarse también como una medida del grado de miscibilidad.

Para evaluar el grado de interacción entálpico producido en la mezcla, el descenso en la T_m puede analizarse empleando la ecuación derivada por Nishi y Wang²⁴, y que a su vez es una expresión modificada del modelo de Flory-Huggins¹⁴:

$$\frac{1}{T_m} - \frac{1}{T_m^0} = -\frac{RV_A}{\Delta H_f V_B} \left[\frac{\ln \phi_A}{M_A} + \left(\frac{1}{M_A} - \frac{1}{M_B} \right) \phi_B + \chi \phi_B^2 \right] \quad [\text{Ec. 3.7}]$$

donde A es el polímero cristalino y B el amorfo, ΔH_f es la entalpía de fusión, y T_m y T_m^0 son las temperaturas de fusión de la mezcla y del componente puro A, respectivamente; ϕ_i es la fracción volumétrica del componente "i", V_i el volumen molar, M_i el grado de polimerización, y χ el parámetro de interacción polímero-polímero.

Algunos otros investigadores como Painter y Coleman²⁵ parten del supuesto de considerar de forma separada las interacciones dispersivas y las debidas a puentes de hidrógeno, escribiendo como punto de partida una expresión modificada de la ecuación Flory-Huggins donde se incluye el término $\Delta G_H/RT$ relacionado con la energía libre de la mezcla debida a las interacciones específicas, generalmente de tipo puente de hidrógeno.

$$\frac{\Delta G_m}{RT} = \frac{\phi_A}{M_A} \ln \phi_A + \frac{\phi_B}{M_B} \ln \phi_B + \chi \phi_A \phi_B + \frac{\Delta G_H}{RT} \quad [\text{Ec. 3.8}]$$

Los tres primeros términos corresponden a un cambio de energía libre de mezcla entre los polímeros donde no existen fuerzas intermoleculares favorables a la mezcla. Entre estos, los dos primeros términos son los correspondientes a la entropía combinatorial de mezcla que, aunque toma valores negativos, suelen ser tan pequeños que prácticamente son despreciables. El tercer término tomará siempre valores positivos o iguales a cero, por lo que la miscibilidad estará determinada por el balance entre este término y el correspondiente a la energía libre emergente de las interacciones tipo puente de hidrógeno.

Los copolímeros EVOH son potencialmente capaces de formar mezclas miscibles con una amplia variedad de copolímeros con grupos funcionales complementarios tales como ésteres, metacrilatos, piridinas, etc²⁶. Sin embargo, hay muy pocos ejemplos en la literatura de mezclas miscibles con copolímeros EVOH. La falta de una buena compatibilidad (adhesión y miscibilidad) con otros polímeros puede ser una consecuencia del hecho de que los copolímeros EVOH son capaces de formar interacciones específicas fuertes a través de sus grupos hidroxilo secundarios (autoasociación), mientras que la formación de interacciones específicas importantes de estos grupos con, por ejemplo, carbonilos, éter, etc. (interasociación) de otros polímeros complementarios es comparativamente más débil.

Se ha observado que los copolímeros EVOH con un porcentaje de alcohol vinílico entre 55–75% mol presentan cierto grado de compatibilidad con la poliamida 6 (PA6). Según los trabajos publicados por Venkatesh y col.²⁷ mediante espectroscopia infrarroja (FTIR), la aparición de miscibilidad total o parcial en las mezclas es debida a la formación de interacciones específicas de tipo puente de hidrógeno entre los grupos hidroxilo del EVOH y los grupos amida de la poliamida.

Algunos autores²⁸ han estudiado mezclas preparadas por fundido de EVOH (32% mol etileno) y PA6, encontrando que dichas mezclas presentaban cierta miscibilidad, reflejada en un descenso del punto de fusión y en una desviación positiva de la regla de las mezclas en las propiedades mecánicas y reológicas. Petris y col.²⁹ también observaron cambios en dichas mezclas durante los procesos de fusión y cristalización, así como en el estudio de DMA. No obstante, los resultados obtenidos mediante microscopía revelaron una morfología de naturaleza bifásica. Russo y col.³⁰ encontraron la dificultad de evaluar mediante

DMA la miscibilidad en mezclas EVOH/PA6 por la proximidad de las temperaturas de transición vítrea (T_g) de los polímeros puros. En cualquier caso estos autores se pronunciaron por la existencia de una única T_g para las mezclas mediante el ajuste de las curvas de pérdida de módulo obtenidas por DMA.

Ahn y col.³¹ estudiaron mezclas de EVOH con PA6, PA6/12 y PA12 encontrando morfologías de fase homogéneas para mezclas con composiciones elevadas en PA6, mientras que aquéllas mayoritarias en EVOH mostraron separación de fases con una dispersión fina de las partículas. Por el contrario, en las mezclas EVOH/PA6/12 y EVOH/PA12 se observó una clara separación de fases en grandes dominios.

Akiba y Akiyama³² también investigaron el grado de compatibilidad en mezclas EVOH/PA6-12, siendo el porcentaje de etileno en el copolímero EVOH de 59%mol. Estos autores concluyeron que las mezclas EVOH59/PA6-12 presentaban miscibilidad en el estado fundido a 150°C para todo el rango de composiciones. Igualmente, también fueron analizadas varias mezclas EVOH/PA6-12 donde el contenido de unidades de comonomero etileno fue seleccionado en el rango inferior y superior al valor fijado de 59% mol, encontrándose en todas ellas un comportamiento inmisible entre la temperatura de fusión aparente y la temperatura de degradación térmica. Según Uno y col.³³, se encontró también que la miscibilidad en mezclas de EVOH y PA6/12 era dependiente de la relación entre PA6 y PA12. Algunas mezclas de EVOH y PA6/6.9 estudiadas por Nir y col.³⁴ mostraron miscibilidad parcial, no obstante aquellas mezclas con composiciones mayoritarias en EVOH exhibieron mucha menor miscibilidad.

Por otra parte, las mezclas de PA amorfa con PA6 mostraron compatibilidad pero también en estado metaestable³⁵. La aplicación de un tratamiento de recocido por encima de la T_g se vio que inducía separación de fases debida a la cristalización y diferencias en la rigidez y geometría espacial del polímero.

En algunos casos, debido a la pobre compatibilidad entre componentes de la mezcla, se hace necesario la introducción de un mayor número de grupos funcionales para favorecer la formación de interacciones intermoleculares fuertes, como ocurre en las mezclas EVOH/PA6 estudiadas por Petris y col.²⁹, en las cuales el copolímero EVOH fue modificado mediante la incorporación de

grupos carboxilo en la cadena (EVOH-COOH). En otros casos, se recurre a la introducción de un agente compatibilizador encargado de favorecer las interacciones entre grupos funcionales o reducir la tensión interfacial en mezclas claramente incompatibles, y conseguir así la deformación de las partículas dispersadas, como puede observarse en el caso del PP modificado con anhídrido maleico (PP-g-MA) empleado en mezclas EVOH/PP³⁶, o del PE-g-MA en mezclas EVOH/HDPE³⁷. Diversos estudios recogen también la utilización de un ionómero como elemento compatibilizador en mezclas^{38,39}. Samios y col.³⁸ estudiaron mezclas de EVOH con un ionómero, Zn⁺² (terpolímero etileno-ácido metacrílico-isobutilacrilato 78/10/12 con un grado de neutralización del 70%). A pesar de la separación de fases existente, estos autores sugirieron la presencia de fuertes interacciones entre componentes, posiblemente debido a interacciones de tipo puente de hidrógeno y/o iónicas.

3.3.1.3. Cristalinidad

La cristalinidad en un sistema polimérico particular depende de factores tan diversos como: mezcla de polímeros, pesos moleculares, grado de ramificación y/o entrecruzamiento, concentración de aditivos, así como de la historia térmica y mecánica sufrida por el material. Todos estos factores tienen una influencia determinante sobre las propiedades físicas del producto final, de ahí el enorme esfuerzo que se ha venido realizando en la investigación y conocimiento de dichos factores.

Una de las técnicas utilizada en la determinación de la cristalinidad en polímeros es la calorimetría diferencial de barrido (DSC). Esta técnica se basa en la medición de la variación de calor en una muestra con la temperatura. Esta variación de calor es una propiedad térmica extremadamente importante⁴⁰, ya que proporciona información experimental sobre las posibilidades de movimiento de las moléculas y demás elementos. Esa variación se puede expresar en cantidades de entalpía, entropía y entalpía (energía) libre que pueden aportar información sobre el estado del material. Desde un punto de vista tecnológico, las variaciones se suelen expresar habitualmente en datos cuantitativos de calor específico (C_p) y entalpía. Cabe mencionar que estas cantidades muestran una dependencia básica con la temperatura en procesos de cristalización y fusión de polímeros semicristalinos.

Normalmente los polímeros cristalinos están en un estado amorfo o semicristalino por debajo de la temperatura de cristalización (T_c) o fusión (T_m), es decir, no han cristalizado o han cristalizado sólo parcialmente. Esto puede ser debido al proceso de polimerización, la estructura molecular, historia térmica o condiciones de procesado, la presencia o ausencia de aditivos, agentes nucleantes, etc. A partir del concepto de polímero semicristalino, definido como aquel material en el que coexisten regiones amorfas y cristalinas finitas, tendremos que cada una de estas regiones contribuirá en su parte proporcional sobre la variación de calor determinada.

Habitualmente, el porcentaje de cristalinidad (X_c) presente en un sistema polimérico se determina mediante la expresión⁴¹:

$$X_c = \frac{\Delta H_m}{\Delta H_0} \quad [\text{Ec. 3.9}]$$

donde ΔH_m es la entalpía de fusión de la fracción cristalina presente en el material, y ΔH_0 es la entalpía de fusión para el 100% de cristalinidad. Solamente en muy raros casos (p. ej. polietileno⁴², polióxido de metileno^{43,44}) es posible obtener muestras que presenten cerca del 100% de cristalinidad. Como ya se ha comentado, es imposible obtener experimentalmente un estado completamente amorfo o cristalino, esto obliga a determinar el valor de la entalpía de fusión (cristal perfecto) mediante extrapolaciones en función de la temperatura.

Para el caso de mezclas con presencia de un polímero semicristalino, las cinéticas de cristalización, el grado de cristalinidad y la distribución de tamaños de cristal son funciones de la historia térmica de la mezcla. Los trabajos realizados por algunos investigadores han mostrado que el componente de mayor T_g a bajas concentraciones, puede actuar como núcleo de cristalización e incrementar el grado de cristalinidad; sin embargo, a elevadas concentraciones se reduce la movilidad molecular y disminuye la cristalinidad^{45,46}. En mezclas con un polímero de menor T_g , este actúa como diluyente, incrementando la movilidad de la cadena y a su vez el grado de cristalinidad⁴⁷. No obstante, también se recogen casos en la literatura donde el grado de cristalinidad no se ve alterado para mezclas de un polímero semicristalino con otro amorfo⁴⁸.

3.3.1.4. Cinéticas de cristalización

Es bien conocido que polímeros con velocidades de cristalización altas, como la poliamida 66 y HDPE, presentan una mayor dificultad para ser orientados que aquellos polímeros con cinéticas de cristalización más lentas como el polipropileno o PET. El hecho de poseer velocidades de cristalización elevadas implica una reducción en la ventana de temperaturas de trabajo a las que se puede orientar o conformar el polímero. En el caso particular de los copolímeros EVOH, se ha comprobado que cristalizan a velocidades elevadas^{49,50}. Esta rapidez de cristalización ha sido atribuida a la formación de fuertes enlaces de tipo puente de hidrógeno inter e intramoleculares.

Una forma habitual de mejorar la conformabilidad de los copolímeros EVOH es utilizar grados comerciales con un mayor porcentaje de etileno (>38% etileno), lo que permitirá que se puedan conformar más fácilmente y obtener relaciones de estirado más profundas. Sin embargo, las necesidades en cuanto a propiedades barrera exigidas al envase o producto final pueden hacer inviable esta opción. Una segunda alternativa podría ser la obtención de mezclas de EVOH con otros polímeros, con la finalidad de que retarden su velocidad de cristalización y ayuden así a mejorar las propiedades de conformado sin rebajar significativamente sus propiedades barrera.

Son escasos los trabajos sobre velocidades de cristalización en los copolímeros EVOH debido a su rapidez en cristalizar. Algunos autores como Tokoh y col.⁴⁹ estudiaron la velocidad de cristalización isotérmica en copolímeros EVOH con diferentes grados de polimerización y observaron que la velocidad de cristalización en los copolímeros EVOH era superior a la de polímeros como el polietileno-tereftalato (PET) y polibutileno-tereftalato (PBT), pudiéndose incrementar con el aumento de la fracción etilénica y con la disminución en el grado de polimerización. Otros como Ahn y col.^{51,52} estudiaron el efecto de la velocidad de cristalización en mezclas de copolímeros EVOH con algunas poliamidas alifáticas. Estos autores observaron que la velocidad de cristalización en copolímeros EVOH con porcentajes de 29, 38% mol de etileno se incrementaba por la adición de poliamida 6, como consecuencia de la disminución de la T_g y del efecto nucleante de la poliamida 6. Sin embargo, no existe ningún estudio de cinéticas

de cristalización sobre mezclas de EVOH con adición de una poliamida amorfa de elevada T_g como ocurre en este trabajo.

A priori, es de esperar que se produzca una reducción en la velocidad de cristalización total del copolímero EVOH en las mezclas con poliamida amorfa, ya que es una consecuencia natural de la adición a un polímero semicristalino de un polímero amorfo con mayor T_g ⁵³.

3.3.2. Metodología experimental

Las propiedades térmicas de los componentes puros y de las mezclas fueron analizadas mediante un calorímetro diferencial de barrido Perkin Elmer DSC7. Los cambios entálpicos cuantitativos fueron calculados a partir de la calibración del equipo con indio como sustancia de referencia ($T_m=156.6^\circ\text{C}$, $\Delta H_m= 108.37 \text{ J/g}$). El peso nominal de las muestras osciló entre 5 y 10 mg y la velocidad de barrido empleada fue de $10^\circ\text{C}/\text{min}$ en una atmósfera de argón. El ciclo térmico aplicado a las muestras fue el siguiente:

- calentamiento (primer barrido) desde 25°C a 220°C y mantenida esta temperatura final durante 5min.
- enfriamiento hasta 30°C ($-10^\circ\text{C}/\text{min}$).
- segundo calentamiento hasta la temperatura de fundido en las mismas condiciones (segundo barrido).

Durante el segundo barrido de calentamiento se calcularon los valores de las temperaturas T_g , T_m y ΔH_m . Las temperaturas de transición vítrea se definieron como el punto medio del pico de transición, mientras que las temperaturas de fusión T_m y ΔH_m se tomaron como el máximo de la endoterma de fusión y el área del pico de fusión, respectivamente.

Por otra parte, también se ha utilizado el calorímetro diferencial de barrido Perkin Elmer DSC7 equipado con unidad de subenfriamiento para el estudio de las velocidades de cristalización isotérmicas en el copolímero EVOH puro, así como de las mezclas binarias 80/20 y ternarias 80/10/10.

Todas las muestras fueron sometidas a un calentamiento a una velocidad de barrido de $10^\circ\text{C}/\text{min}$ hasta la temperatura de 220°C , donde se mantuvo durante

5 minutos con el fin de destruir la historia térmica. Inmediatamente después, las muestras fueron sometidas a un enfriamiento brusco, por encima de los 300°C/min, hasta la temperatura fijada de cristalización T_c y analizada la entalpía dH/dt producida durante la cristalización isotérmica en función del tiempo.

Debido a la rápida velocidad de cristalización que tiene lugar en los copolímeros EVOH, las temperaturas de cristalización estudiadas en las muestras de EVOH puro y mezclas binarias y ternarias fueron 161, 163, 165 y 168°C.

3.3.3. Resultados y discusión

Se realizaron barridos calorimétricos (DSC) de calentamiento y enfriamiento sobre los materiales puros, las mezclas binarias EVOH/PA, EVOH/Ionómero, y ternarias EVOH/PA/Ionómero con el fin de determinar las temperaturas de fusión (T_m), transición vítrea (T_g), y cristalización (T_c), así como las entalpías asociadas con los procesos de fusión y cristalización. Los valores numéricos obtenidos se recogen en diferentes tablas mostradas a continuación.

3.3.3.1. Componentes puros

La Figura 3.2 muestra las endotermas y exotermas correspondientes al copolímero EVOH e ionómero puros, así como la exoterma de la PA. A partir de esta figura, se puede detectar fácilmente en el barrido de calentamiento las transiciones asociadas con las T_g 's correspondientes al EVOH y PA a 59°C y 127°C respectivamente. Además, se puede obtener el pico de fusión del EVOH, localizado a 183°C, y los dos picos de fusión del ionómero a 95°C y 198°C. Este último pico de fusión del ionómero aparece en el termograma de forma poco intensa, siendo asignado a la fracción de poliamida cristalina presente en el material.

Por otra parte, en los barridos de enfriamiento se pueden observar los picos de cristalización del EVOH a la temperatura de 158°C y 103°C, definido este último por una segunda exoterma débil, y el pico de cristalización del ionómero a 64°C. La aparición de un pequeño hombro a temperaturas de cristalización inferiores (103°C) en la exoterma de cristalización del EVOH puro, está relacionado con una heterogeneidad molecular en el material, tal y como fue sugerido por Fonseca y col.⁵⁴ a través de la identificación de material de menor temperatura de fusión.

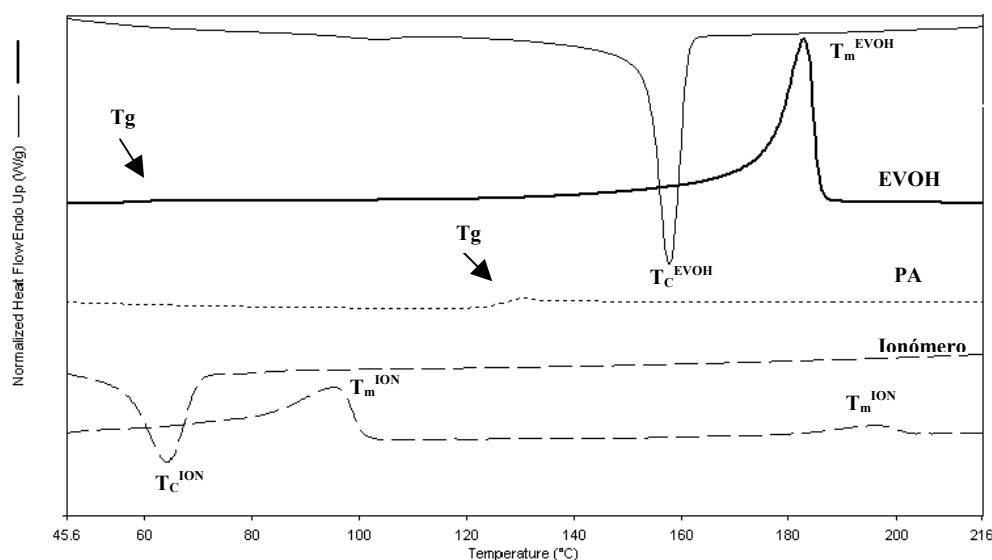


Figura 3.2: Curvas calorimétricas de fusión y cristalización para el copolímero EVOH (curvas continuas), PA amorfa (curva punteada) e ionómero (curvas discontinuas).

3.3.3.2. Mezclas binarias EVOH/PA

La Figura 3.3 muestra los termogramas de DSC para las mezclas EVOH/PA. La curva superior corresponde al copolímero EVOH puro, mientras que las curvas intermedias representan las distintas mezclas con contenidos 80, 70, 30% en peso de EVOH y la curva inferior a la poliamida amorfa. En ella puede observarse que, en general, la inclusión de poliamida amorfa en la matriz de EVOH no altera significativamente la posición del pico de fusión (T_m 183°C).

Según se describió anteriormente, la existencia de miscibilidad termodinámica en una mezcla está asociada con la aparición de una única T_g dependiente de la composición (entre las T_g 's de los componentes puros de la mezcla) y que normalmente sigue el comportamiento descrito por la ecuación de Fox⁵⁵ o la ecuación de Gordon-Taylor⁵⁶. Sin embargo, en el caso de las mezclas EVOH/PA se observa la aparición de dos T_g 's asociadas a los componentes de la mezcla que sugieren una falta de miscibilidad en todo el rango de composiciones de la mezcla.

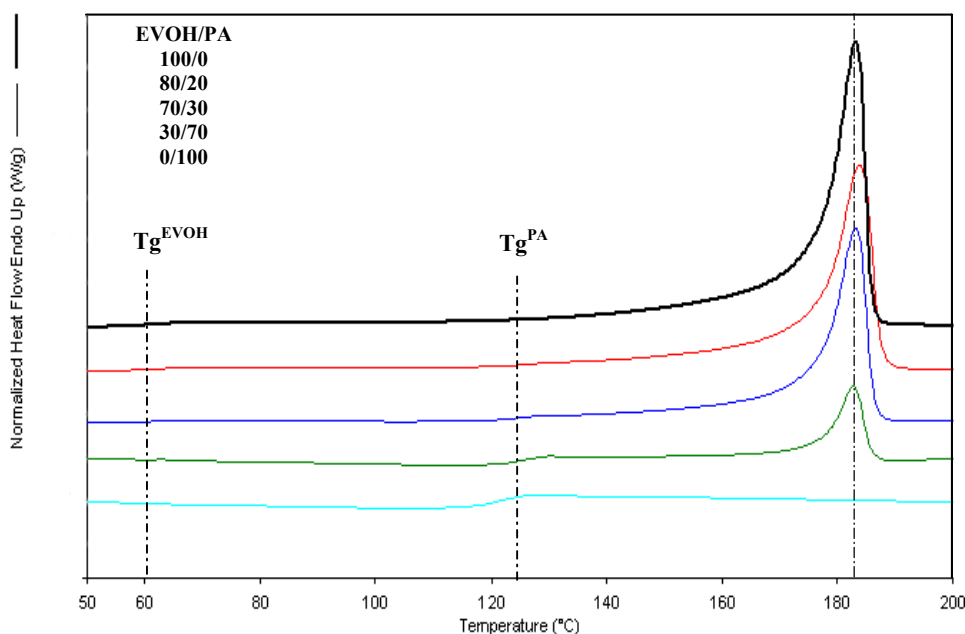


Figura 3.3: Curvas calorimétricas de las mezclas EVOH/PA.

A pesar de la falta de miscibilidad encontrada en las mezclas, se puede apreciar un ligero acercamiento en la posición de las T_g 's respecto de los componentes puros, tal y como se muestra en la Tabla 3.2. Este es el caso de las mezclas 80/20 y 70/30. Estas observaciones pueden sugerir un cierto grado de interacción entre los componentes de la mezcla, presumiblemente en la interfase.

Tabla 3.2: Valores térmicos para las mezclas EVOH/PA.

MUESTRA	T_g^{EVOH} (°C)	T_g^{PA} (°C)	T_m^{EVOH} (°C)	T_c^{EVOH} (°C)	ΔH_f^{EVOH} (J/g)	ΔH_c^{EVOH} (J/g)
100/0	59.2	–	183.0	157.6 103.3(d)	75.8	76.2
80/20	61.5	126.7	183.7	158.6 104.6(d)	75.1	80.4
70/30	60.4	124.8	183.0	156.3 103.6(d)	72.7	84.1
25/75	61.6	125.0	182.7	157.3	66.0	–
0/100	–	127.0	–	–	–	–

(d) presencia de un pico débil.

El grado de cristalinidad de la fase EVOH en las mezclas se obtuvo a partir de los datos normalizados de entalpía de fusión para el EVOH tomados en el rango

130°C-190°C, debido al efecto de solapamiento de la temperatura de transición vítrea de la poliamida, justo por debajo del valor de 130°C.

Aunque la temperatura del EVOH no sufre alteraciones significativas durante los termogramas de cristalización de las mezclas, se puede observar en la tabla un ligero aumento de T_m y T_c en la mezcla 80/20. Si bien disminuye el porcentaje de cristalinidad respecto al EVOH, la cantidad que cristaliza es mayor cuando se introduce un pequeño porcentaje de poliamida amorfa. Este aumento en el grado de cristalinidad puede deberse a un efecto nucleante causado por la introducción de un polímero amorfo de mayor T_g como es en este caso la PA.

3.3.3.3. Mezclas binarias EVOH/Ionómero

La Figura 3.4 muestra el termograma de fusión para las mezclas EVOH/Ionómero colocadas de arriba hacia abajo en orden decreciente del porcentaje en peso de EVOH presente en la mezcla. Los valores numéricos obtenidos en los termogramas para los distintos parámetros físicos aparecen recogidos en la Tabla 3.3.

En todas las mezclas aparecen dos picos de fusión correspondientes a la fusión separada de los cristales de EVOH e ionómero. Estos puntos de fusión, al igual que en las mezclas binarias EVOH/PA, no ven alterada significativamente su posición en las mezclas en relación con los componentes puros, indicando de nuevo, una ausencia de miscibilidad. Este hecho quedará posteriormente confirmado a través de los datos aportados en el estudio morfológico por SEM y

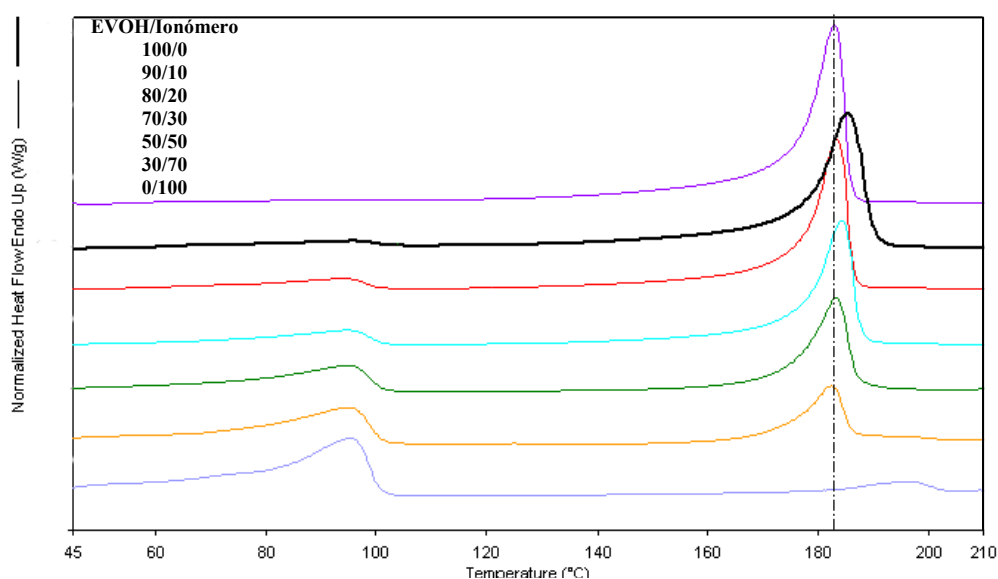


Figura 3.4: Curvas calorimétricas de las mezclas EVOH/Ionómero.

análisis dinamo-mecánico.

La determinación de la compatibilidad en las mezclas EVOH/Ionómero a partir del estudio de las T_g 's resulta difícil de asegurar, debido al solapamiento de la T_g correspondiente al EVOH con el pico de fusión del ionómero y porque las transiciones de segundo orden en el ionómero no son identificadas claramente, incluso a bajas temperaturas (ver Figura 3.5). En ésta se observa un hombro, entorno a 75°C, por debajo de la temperatura de fusión del ionómero. Este hecho puede ser atribuido a la presencia de cristales de menor punto de fusión producto de una heterogeneidad estructural. Estos cristales son los responsables de la débil exoterma de cristalización observada en la Figura 3.5, alrededor de 40°C. En algunos ionómeros aparecen identificadas dos transiciones vítreas cuando son medidos por DSC y/o DMA⁵⁷. Estas dos transiciones están asociadas a (i) la relajación de la matriz, p.e. polietileno ramificado con segmentos de cadena corta amorfos y grupos carboxilato sin ionizar y (ii) transición orden-desorden en el agregado iónico. En el caso de un ionómero Zn^{2+} , que no contiene poliamida³⁸, se ha encontrado durante el barrido de DSC, que posee una transición iónica a 44°C, asociada con la transición orden-desorden en el cluster iónico. En nuestro caso particular, el ionómero utilizado no muestra esta transición, quizás debido a diferencias de tipo estructural y/o composicional.

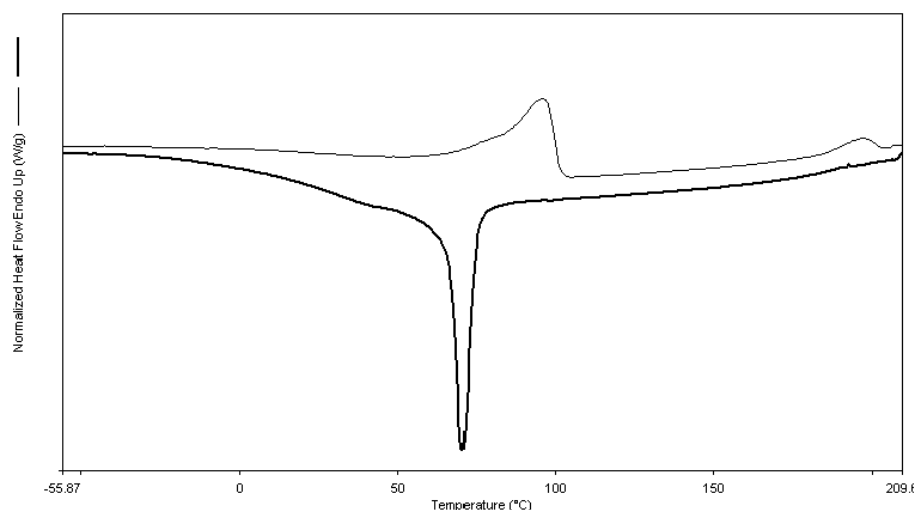


Figura 3.5: Fusión (curva superior) y cristalización (curva inferior) del ionómero en el rango -60° a 210°C .

A pesar de ello, se pudo determinar la T_g del EVOH en las mezclas EVOH/Ionómero 90/10 y 80/20 (ver Tabla 3.3) mostrando un valor ligeramente superior al exhibido por el EVOH puro. Samios y col.³⁸ también observaron este

mismo efecto en mezclas EVOH/Ionómero Zn²⁺ atribuyéndolo a un aumento del orden estructural y del grado de interacción.

Tabla 3.3: Valores térmicos para las mezclas EVOH/Ionómero.

MUESTRA	T _g ^{EVOH} (°C)	T _m ^{EVOH} (°C)	T _m ^{ION} (°C)	T _c ^{EVOH} (°C)	T _c ^{ION} (°C)	ΔH _f ^{EVOH} (J/g)	ΔH _c ^{EVOH} (J/g)
100/0	59.2	183.0	–	157.6 103.3(d)	–	75.8	76.2
90/10	62.0	185.4	96.0	159.0 105.0(d)	–	75.0	69.4
80/20	61.5	183.4	94.4	158.3 104.6(d)	66.3	73.7	79.9
70/30	–	184.4	95.0	158.3 104.3(d)	65.6	72.0	79.4
50/50	–	183.4	95.0	157.6 121.6(d)	73.3	64.8	75.8
30/70	–	182.4	95.0	159.3 121.3(f)	68.6	62.0	82.7
0/100	–	–	95.4 198 (d)	–	64.3	–	–

(d) correspondiente a un pico débil.

(f) correspondiente a un pico intenso.

Por otra parte, se realizaron también barridos de cristalización con el fin de evaluar el grado de cristalinidad de las mezclas preparadas. El termograma de cristalización para las mezclas EVOH/Ionómero se muestra en la Figura 3.6. Al igual que ocurría en las mezclas binarias EVOH/PA, en estas también se observa una disminución de la cristalinidad con el aumento del contenido de ionómero.

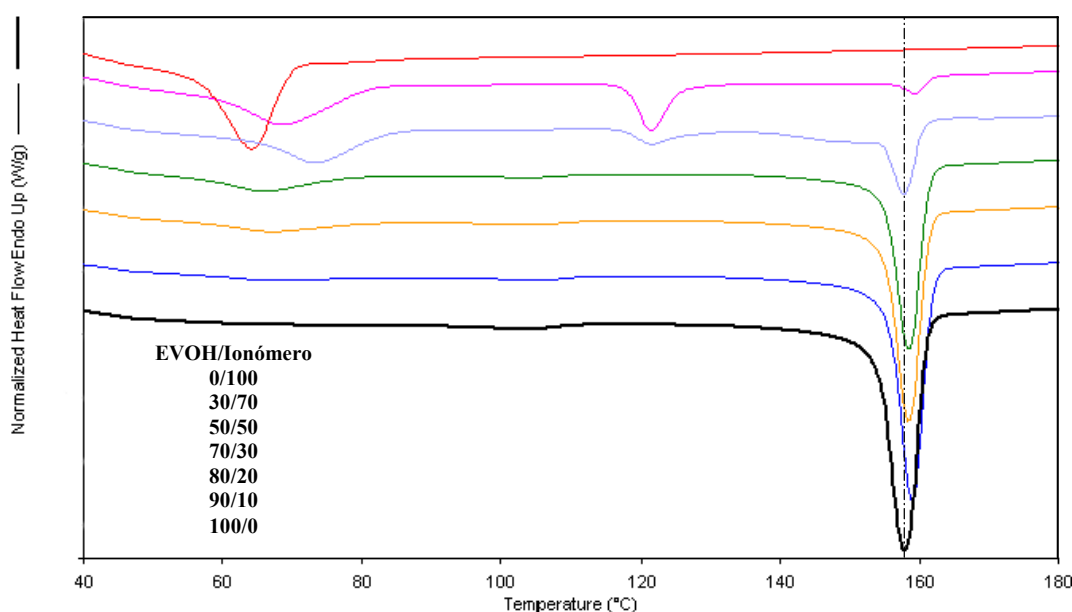


Figura 3.6: Curvas calorimétricas de cristalización para las mezclas EVOH/Ionómero.

Las temperaturas de cristalización obtenidas para los componentes puros son $T_c^{\text{EVOH}} = 157.6^\circ\text{C}$ y $T_c^{\text{ION}} = 64.3^\circ\text{C}$. Se observa que la adición de pequeñas cantidades de ionómero en la matriz de EVOH favorece ligeramente el proceso de cristalización del EVOH, cristalizando todo el material a una temperatura superior (hasta 2°C) a la del EVOH puro. Sin embargo, para composiciones de ionómero del 50% o superiores, se observa que parte de la fracción cristalina correspondiente al EVOH lo hace a una temperatura inferior $T_c = 121.3^\circ\text{C}$. Este hecho sugiere que la incorporación de una gran proporción de ionómero en la mezcla con una temperatura de cristalización más baja (65°C) impide en cierta medida, la cristalización del EVOH en estado fundido precisándose un mayor grado de subenfriamiento. Asimismo, los valores obtenidos de la temperatura de cristalización del ionómero indican que la presencia de una fase secundaria cristalina de EVOH en las mezclas facilita el proceso de cristalización del ionómero, posiblemente como consecuencia de un efecto nucleante⁵⁸. Un calentamiento posterior de estas mezclas cristalizadas no mostró alteraciones en

el punto de fusión con respecto a los valores recogidos en la Tabla 3.3. No obstante, esta última observación puede no necesariamente descartar la presencia de una cristalinidad formada por cristales más imperfectos de EVOH (originados de la necesidad de subenfriamientos más lentos para poder cristalizar) en aquellas mezclas mayoritarias en ionómero, y que durante el barrido de calentamiento dichos cristales pueden sufrir un cierto recocido y evolucionar hacia cristales de mayor perfección que consecuentemente funden a la temperatura habitual. Este comportamiento observado durante la cristalización en aquellas mezclas con composiciones de ionómero por encima de la zona de inversión de fases, no fue observado con el ionómero estudiado por Samios y col.³⁸ y por tanto podría ser atribuido a un posible efecto compatibilizador de la fracción de PA cristalina presente en el ionómero, ya que se ha encontrado un mayor grado de compatibilidad entre el copolímero EVOH y la PA en las mezclas con composiciones mayoritarias en PA³⁴.

3.3.3.4. Mezclas ternarias EVOH/PA/Ionómero

La Figura 3.7 muestra el termograma de fusión para las mezclas ternarias EVOH/PA/Ionómero. Pese a que se hace difícil el cálculo de la transición vítrea de la poliamida en aquellas mezclas ternarias que incorporan un bajo contenido de esta, debido a la presencia del pico de fusión del ionómero, es posible observar en todas ellas las dos transiciones vítreas asociadas al componente EVOH y poliamida.

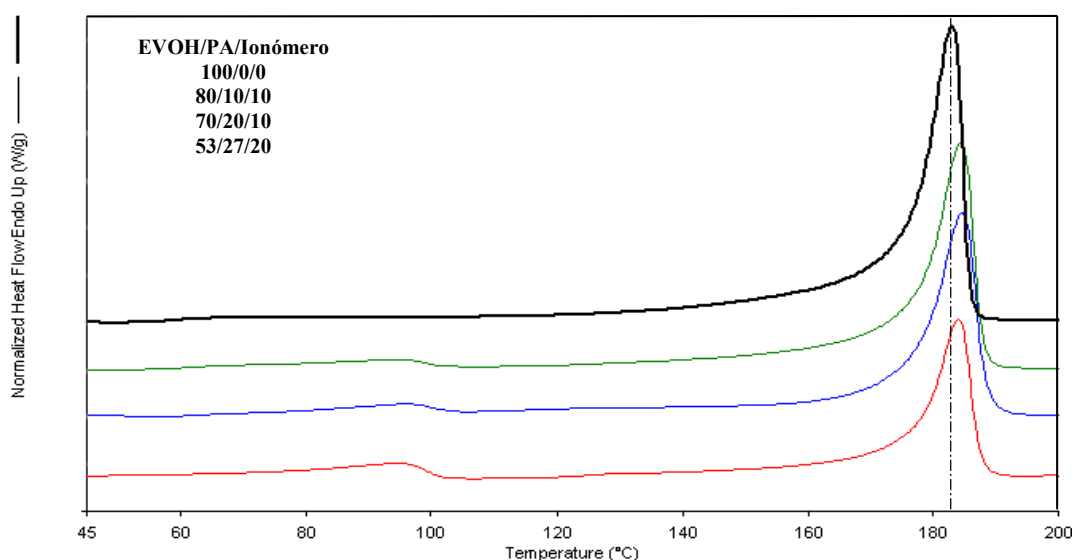


Figura 3.7: Curvas calorimétricas de las mezclas EVOH/PA/Ionómero.

Al igual que en las mezclas binarias EVOH/PA y EVOH/Ionómero, todos los datos presentados en la Tabla 3.4 indican la existencia para la mezcla ternaria de un sistema heterogéneo. Sin embargo, se distingue una leve tendencia (de hasta 2 grados) de aproximación entre las dos T_g 's de los componentes EVOH y poliamida cuando la mezcla ternaria incorpora un pequeño porcentaje de ionómero. Este hecho, que también fue observado en las mezclas EVOH/Ionómero (90/10), indica que la adición de una pequeña cantidad de ionómero en la mezcla ternaria favorece un mayor grado de interacción entre los componentes, como se confirma a partir del estudio morfológico mediante microscopía electrónica presentado en el Apartado 3.6.2.

Tabla 3.4: Valores térmicos para las mezclas EVOH/PA/Ionómero.

MUESTRA	T_g^{EVOH} (°C)	T_g^{PA} (°C)	T_m^{EVOH} (°C)	T_m^{ION} (°C)	T_c^{EVOH} (°C)	T_c^{ION} (°C)	ΔH_f^{EVOH} (J/g)	ΔH_c^{EVOH} (J/g)
100/0/0	59.2	–	183.0	–	157.6 103.3(d)	–	75.8	76.2
80/10/10	62.6	–	184.7	95.0	158.6 104.6(d)	65.0	74.9	64.0
70/20/10	62.2	125.2	184.0	94.7	158.6 104.6(d)	64.6	73.6	58.4
53/27/20	62.1	124.3	184.0	95.0	158.6 104.3(d)	65.3	73.8	45.1

(d) presencia de un pico muy débil.

3.3.3.5. Cinéticas de cristalización isotérmica

Las velocidades de cristalización isotérmicas de las diferentes mezclas fueron analizadas por medio de la conocida ecuación de Avrami⁵⁹.

$$X_t = 1 - \exp(-k(T) t^n) \quad [\text{Ec. 3.10}]$$

donde X_t corresponde a la fracción en peso del material cristalizado en función del tiempo t . n y $k(T)$ son el coeficiente y la función de Avrami que dependen, entre otros factores, del tipo de nucleación, de la velocidad de crecimiento y de la geometría de los cristales en crecimiento⁶⁰⁻⁶². Esta ecuación solamente es aplicable mientras tenga lugar el crecimiento libre de los cristallitos, conocido como cristalización primaria. La función de Avrami, $k(T)$, está relacionada directamente con el tiempo-medio de cristalización ($t_{1/2}$) y el valor del coeficiente de Avrami por medio de la expresión:

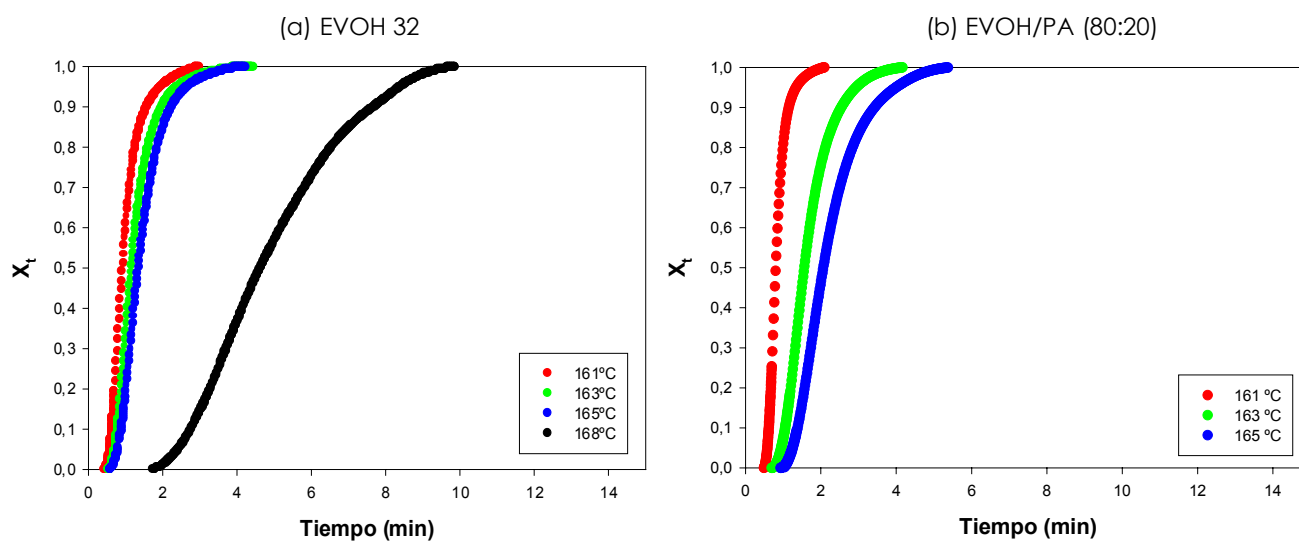
$$(t_{1/2})^n = \ln 2 / k(T) \quad [\text{Ec. 3.11}]$$

El parámetro X_t fue obtenido a partir de la relación:

$$X_t = A_t / A_\infty = \int_0^t \left(\frac{dH}{dt} \right) dt / \int_0^\infty \left(\frac{dH}{dt} \right) dt \quad [\text{Ec. 3.12}]$$

donde la primera integral representa la entalpía generada en el instante de tiempo t y la segunda la entalpía cuando se ha completado la cristalización.

En la Figura 3.8 se muestran las isotermas de cristalización a diferentes temperaturas T_c para el copolímero EVOH puro y para las mezclas binarias EVOH/PA (80/20), EVOH/Ionómero (80/20) y ternarias EVOH/PA/Ionómero (80/10/10).



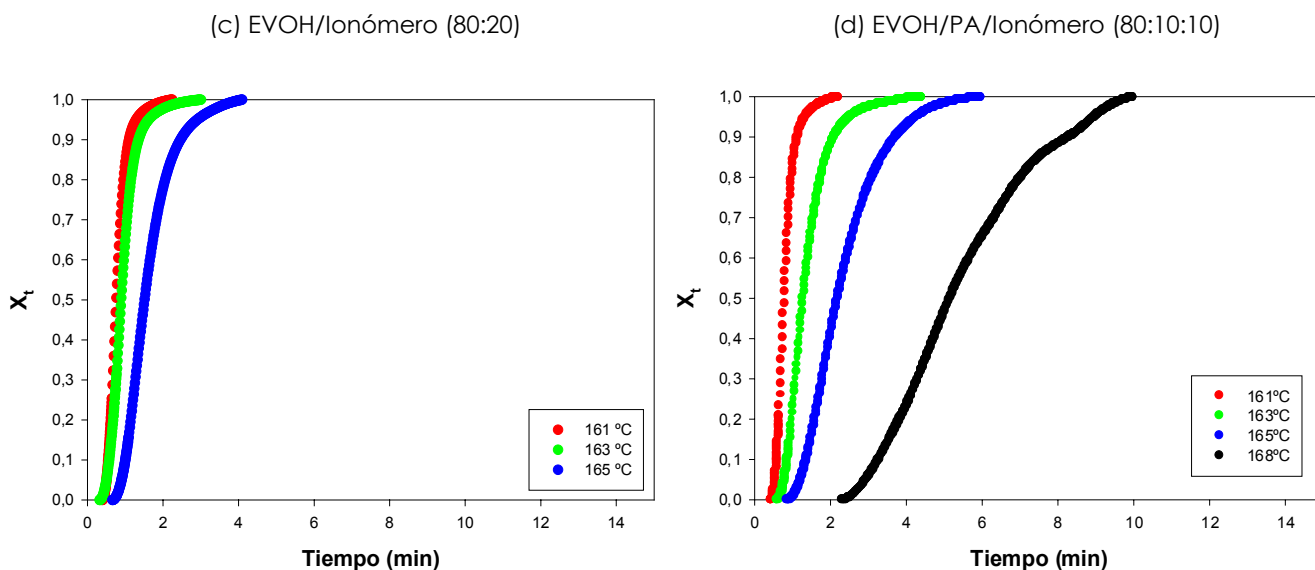


Figura 3.8: Curvas isotermas de cristalización a diferentes temperaturas: (a) EVOH 100%; (b) EVOH/PA 80/20; (c) EVOH/Ionómero 80/20; (d) EVOH/PA/Ionómero 80/10/10.

A partir de estas curvas, se obtuvo el tiempo-medio de cristalización ($t_{0.5}$), definido como el tiempo invertido para que se alcance el 50% de cristalinidad en el material. En la Figura 3.9 se representa $t_{0.5}$ en función de la temperatura de cristalización T_c .

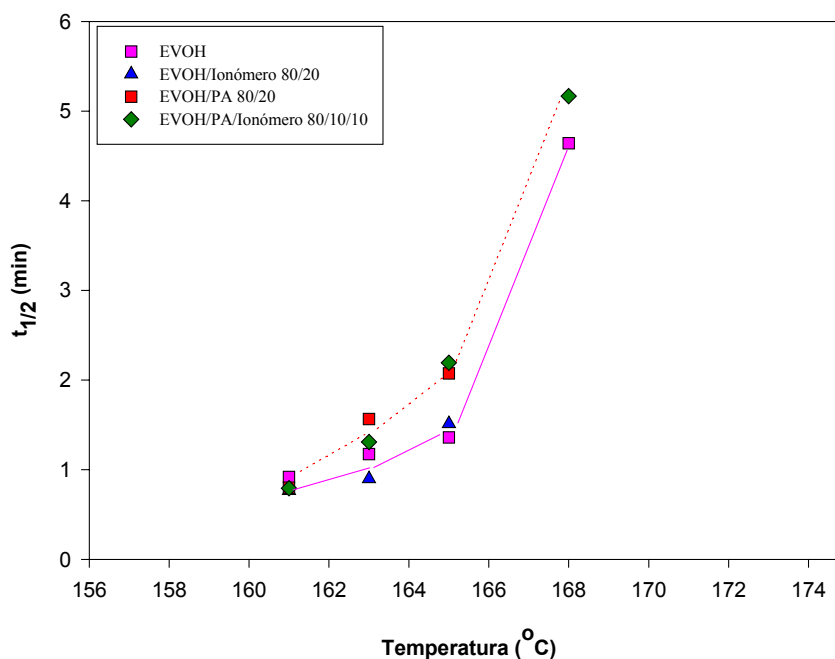


Figura 3.9: Tiempo medio de cristalización ($t_{0.5}$) vs. a la temperatura de cristalización (T_c) para mezclas binarias EVOH/PA, EVOH/Ionómero, y ternarias EVOH/PA/Ionómero.

Como se pone de manifiesto en la figura anterior, se produce un incremento medible en el tiempo medio de cristalización ($t_{0.5}$) de la fase EVOH para las mezclas binarias EVOH/PA y ternarias EVOH/PA/Ionómero comparado con el EVOH puro. Por el contrario, en las mezclas binarias EVOH/Ionómero se aprecia una leve reducción del tiempo medio de cristalización ($t_{0.5}$) de la fase EVOH. Según Martuscelli y col.¹² el hecho de que en las mezclas EVOH/Ionómero se produzca una disminución en el tiempo medio de cristalización puede ser atribuido a un efecto nucleante, que estaría en concordancia con el leve aumento observado por DSC en la temperatura de cristalización.

Bien es cierto, que una profundización mayor en el proceso de cristalización isotérmico del EVOH requiere del estudio de un mayor número de composiciones además de la (80/10/10).

Los procesos de cristalización isotérmicos que tienen lugar en la mayoría de los sistemas poliméricos obedecen la ley de Avrami¹¹.

$$\log[-\log(1-X_t)] = \frac{1}{2.3} \log k + n \log t \quad [\text{Ec. 3.13}]$$

donde los parámetros k y n son calculados como el punto de corte y la pendiente de las líneas rectas obtenidas con la representación gráfica de $\log[-\ln(1-X_t)]$ frente a $\log t$.

Con el fin de obtener las constantes de Avrami se realizó la representación gráfica de $\log[-\ln(1-X_t)]$ frente a $\log t$ para el copolímero EVOH puro y mezclas a diferentes temperaturas de cristalización. Sin embargo, a diferencia de los resultados publicados por Tokoh y col.⁴⁹, en donde el proceso de cristalización en copolímeros EVOH cumple la ecuación de Avrami y permite obtener los valores del exponente de Avrami, en nuestro caso las curvas obtenidas indican un comportamiento diferente al definido por dicha ley.

La Figura 3.10 muestra una clara desviación del comportamiento establecido por la ley de Avrami para el copolímero EVOH y mezclas estudiadas. Según Wunderlich⁴³, este tipo de desviaciones obedece a un fenómeno de cristalización complejo donde el proceso de nucleación y crecimiento de los cristales puede estar influenciado por efecto de una cristalización secundaria, de la perfección

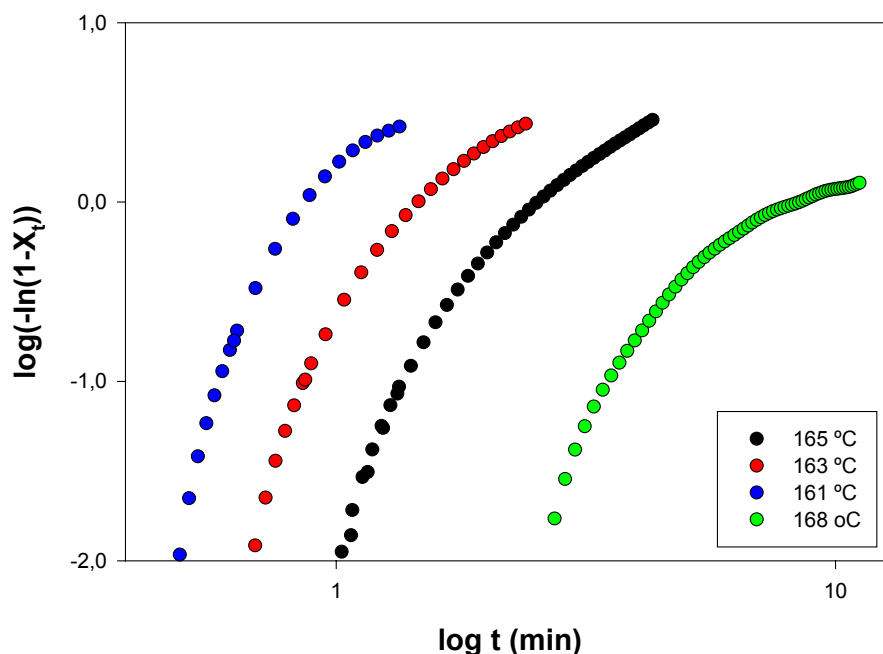


Figura 3.10: Representación de Avrami para la cristalización del copolímero EVOH a diferentes temperaturas.

de los cristales y/o otros procesos y parámetros.

A partir de este gráfico es posible intentar calcular los valores de las constantes k para la cristalización isotérmica y los correspondientes exponentes n

de Avrami tomando solamente los datos de la parte central de las curvas, pero dada la dispersión en los resultados obtenidos se desestimó dicho cálculo.

3.4. Análisis Termogravimétrico (TGA)

3.4.1. Introducción

El análisis termogravimétrico es una técnica que permite medir variaciones de masa en un material expuesto a una atmósfera controlada en función de la temperatura o del tiempo. Este análisis resulta apropiado para el estudio en polímeros de reacciones químicas, estabilidad térmica, caracterización de mezclas, desprendimiento de disolventes y de agua, oxidación en el material e incorporación de aditivos^{63,64}. En el presente trabajo la aplicación de esta técnica ha tenido como objetivos el análisis de la estabilidad térmica, y la cuantificación del agua absorbida por las mezclas binarias EVOH/PA, EVOH/Ionómero y ternarias EVOH/PA/Ionómero.

La pérdida de peso que se produce en un material polimérico cuando es sometido a un ensayo TGA puede analizarse bajo condiciones isoterma en función del tiempo, TGA isotérmico, o en función de la temperatura durante un barrido de temperaturas, TGA dinámico. Cada método presenta ventajas e inconvenientes. El análisis TGA isotérmico es habitual cuando se quiere separar completamente las reacciones que ocurren a bajas temperaturas de aquellas que ocurren a temperaturas elevadas, pero con la desventaja de que puede llegar a perderse parte de la información durante el calentamiento hasta la temperatura fijada, especialmente si ésta es demasiado alta. Por otra parte, a temperaturas isotérmicas bajas, las reacciones de degradación pueden ser lentas y los ensayos excesivamente largos. Los ensayos TGA dinámicos suelen ser más cortos en duración y además se elimina el inconveniente del precalentamiento.

El análisis termogravimétrico es una técnica válida en el estudio de las estabilidades térmicas de mezclas de polímeros. Cuando las estabilidades térmicas de los componentes de la mezcla son suficientemente diferentes, la curva termogravimétrica presentará dos etapas y cada una de ellas se aproximará a la de los constituyentes puros, en función de la composición.

Existen muy pocos trabajos publicados donde se analice mediante termogravimetría la estabilidad térmica de mezclas basadas en copolímeros EVOH^{65,66}. En esos trabajos, se utilizaron ensayos TGA dinámicos como medida cualitativa de la estabilidad térmica, a través de la determinación de la

temperatura de inicio de degradación o alternativamente, por comparación de la pérdida de peso producida a una cierta temperatura.

Esta técnica también puede ser empleada en la cuantificación del agua absorbida por las muestras. En nuestro caso particular se da la casuística de que todos los polímeros presentes en las mezclas (copolímero EVOH, poliamida amorfa e ionómero), en mayor o menor medida, son susceptibles de absorber agua debido a su naturaleza hidrofílica. Se ha comprobado que la exposición de copolímeros EVOH y poliamidas (incluyéndose ionómero-base poliamídica) a temperaturas y humedades relativas (HR) elevadas conduce a la absorción de grandes cantidades de agua a través de sus grupos hidroxilo y amida, respectivamente, y consecuentemente, provoca cambios considerables en sus propiedades físicas^{67,68}.

Tal circunstancia ha de tenerse en consideración, ya que el agua absorbida actúa como plastificante, incrementando la movilidad de las cadenas y dando lugar a una reducción en las propiedades mecánicas y barreras. Este efecto plastificante se asocia a la tendencia que presentan las moléculas de agua a posicionarse en las regiones amorfas de la estructura, interaccionando con el polímero y relajando las atracciones entre cadenas inter e intramoleculares. Recientemente, se ha publicado un excelente trabajo sobre la plastificación en polímeros por efecto del agua⁶⁹. Es también importante conocer los estados en los que se encuentra el agua cuando es absorbida por el polímero. Se han establecido tres estados para el agua que se definen como⁷⁰:

- *Agua enlazada* que no muestra la transición térmica de fusión del agua líquida en un ensayo de DSC y que puede encontrarse a su vez como:
 - *Agua estructural*: agua unida mediante fuertes enlaces a grupos funcionales.
 - *Agua asociada*: agua que está débilmente unida formando agregados (clusters) con el *agua estructural* (o débilmente unida a las cadenas poliméricas) y que funde durante el calentamiento pero a temperaturas superiores a 0°C debido a estas interacciones.
- *Agua libre*: agua absorbida y no enlazada que tiene la misma transición de fase que el agua líquida.

Algunos investigadores⁷¹⁻⁷³ han expuesto que a temperatura ambiente el agua penetra solamente en las regiones amorfas del polímero y que las regiones cristalinas no se ven afectadas por el agua, mientras que otros autores⁷⁴ han concluido que las fracciones cristalinas del polímero pueden verse afectadas por la adición de agua.

Varios trabajos publicados^{75,76} sobre el polímero alcohol polivinílico (PVOH) analizan las interacciones que ocurren a nivel molecular entre el polímero y el agua. Según Hodge y col.⁷⁶ el agua contenida en el PVOH se encuentra presente en los tres estados definidos anteriormente, siendo el agua estructural el estado del agua más efectivo en el proceso de plastificación. En esta investigación se ha observado que las moléculas de agua difunden inicialmente a través de las regiones amorfas del polímero y se unen a los grupos hidroxilo del polímero, rompiendo los enlaces de hidrógeno inter e intramoleculares e hinchando el polímero. En la etapa inicial de la absorción de agua, las moléculas de agua están directamente unidas a cada uno de los grupos hidroxilo y no poseen suficiente orden estructural como para sufrir una transición térmica de fase. Estas moléculas de agua están contenidas en el polímero como *agua estructural*. La difusión posterior de moléculas de agua da lugar a pequeños agregados (*clusters*) con suficiente orden estructural como para sufrir una transición térmica⁷⁷, aunque no aptos todavía para interaccionar con las macromoléculas del polímero, y la transición térmica resultante de esos agregados aparece desplazada con respecto a la del agua líquida. En la última etapa de la absorción de agua, el agua se encuentra dentro del polímero como agua libre. La acción de las moléculas de agua enlazada a los grupos hidroxilo (agua estructural) es la responsable de la destrucción en el PVOH de las regiones cristalinas por medio de la rotura de los enlaces de hidrógeno intermoleculares en la interfase entre las zonas cristalinas y regiones amorfas hinchadas.

Aunque los copolímeros EVOH son materiales cristalinos con menor carácter hidrófilo como consecuencia de las unidades etilénicas presentes en el polímero, es de suponer a priori, que este comportamiento observado entre el PVOH y el agua, pudiera darse también en los copolímeros EVOH. Sin embargo, según Aucejo y col.⁷⁸ quienes analizaron por DSC la absorción de agua producida bajo diferentes humedades relativas, no identificaron agua en estado libre dentro del

polímero ni tampoco observaron variaciones en la cristalinidad del material con el transporte de agua.

Nakajima y col.⁷⁹ estudiaron la sorción de vapor de agua en copolímeros EVOH y analizaron el estado del agua absorbida por el copolímero mediante la utilización de una función desarrollada por Zimm y Lundberg^{80,81} que permite estimar y calcular la formación de *clusters* en el material. Como resultados obtuvieron que para pequeñas cantidades de agua absorbida (a humedades relativas inferiores al 20%) ésta se encontraba formando clusters, debido a la imposibilidad de asociarse a los grupos funcionales del copolímero por estar fuertemente enlazados por puentes de hidrógeno. Con el incremento del contenido de agua, los puentes de hidrógeno se van destruyendo y el agua absorbida empieza a ocupar las posiciones asociadas a los grupos hidroxilos hasta completarse para un 30% de humedad relativa. Por encima de esta humedad el agua se encontraba como agua libre en solución.

Como ya se describió en el Capítulo 2, algunas propiedades físicas de estos copolímeros, entre ellas las propiedades barrera, se ven drásticamente mermadas por la presencia de agua absorbida. Un mejor conocimiento del porcentaje de agua máximo que puede ser absorbido por el copolímero EVOH y sus mezclas binarias y ternarias saturadas (100%HR), así como el estado en que se encuentra dicha agua absorbida, puede ayudar a entender mejor los cambios que se producen en las diferentes propiedades del material.

Para una mejor estimación, el cálculo del porcentaje de agua absorbida en las distintas muestras se obtuvo por un lado mediante la técnica termogravimétrica, como medida de la pérdida de peso producida en la muestra saturada, y por otro mediante la ganancia de peso registrada por la muestra seca en una balanza de precisión.

3.4.2. Metodología experimental

La termogravimetría permite pesar una muestra de forma continuada en una microbalanza, para un barrido de temperaturas en un horno a una velocidad lineal programada. Las medidas se realizaron en un analizador termogravimétrico modelo SETARAM TGA92. Las muestras fueron calentadas en crisoles de cuarzo,

desde la temperatura ambiente hasta una temperatura final de 700°C, a una velocidad de 10°C/min y bajo una atmósfera de argón. El peso inicial de las muestras osciló entre 5 y 10 mg.

Se realizaron experiencias sobre los materiales puros y los sistemas poliméricos binarios y ternarios EVOH32/PA, EVOH32/Ionómero y EVOH32/PA/Ionómero con muestras expuestas a dos condiciones de ensayo: secas y saturadas. Para el primer caso, previamente al ensayo de TGA dinámico, las muestras fueron sometidas a un tratamiento térmico de secado durante 4 horas para eliminar la posible existencia de agua en el polímero, siendo 110°C la temperatura para las mezclas EVOH/PA y 90°C para las mezclas con ionómero. En el caso de muestras saturadas, éstas fueron acondicionadas tal y como se describió en el Apartado 3.2.1, para así poder determinar el agua sorbida por el polímero durante el barrido de TGA.

3.4.3. Análisis de la estabilidad térmica

3.4.3.1. Mezclas binarias EVOH/PA

Las Figuras 3.11 y 3.12 muestran las curvas termogravimétricas (TG) y sus derivadas (DTG), para el copolímero EVOH, poliamida amorfa y mezclas de ambos en estado seco. En ellas se observa que el copolímero EVOH es el que presenta una menor estabilidad térmica, produciéndose su descomposición en dos etapas. La primera etapa comienza aproximadamente a 250°C y presenta un máximo a la temperatura de 383°C, con una pérdida de peso del 85%. La segunda etapa, de menor intensidad, ocurre alrededor de los 430°C y presumiblemente es debida a la descomposición de grupos acetato de vinilo residuales presentes en el copolímero EVOH (el EVOH se obtiene por hidrólisis de un copolímero etileno-acetato de vinilo). Por el contrario, la degradación de la poliamida amorfa ocurre en una única etapa y a una temperatura superior a la descomposición del EVOH. Este proceso de degradación comienza entorno a 390°C, con un máximo a la temperatura de 460°C.

Las curvas termogravimétricas para las mezclas ensayadas EVOH/PA, como ya se comentó antes, se hallan comprendidas entre las de los componentes puros y tienden a aproximarse, en función de la composición, a la de los constituyentes puros. Este hecho indica que la estabilidad térmica de las mezclas aumenta con la adición de poliamida amorfa, debido a su mayor temperatura

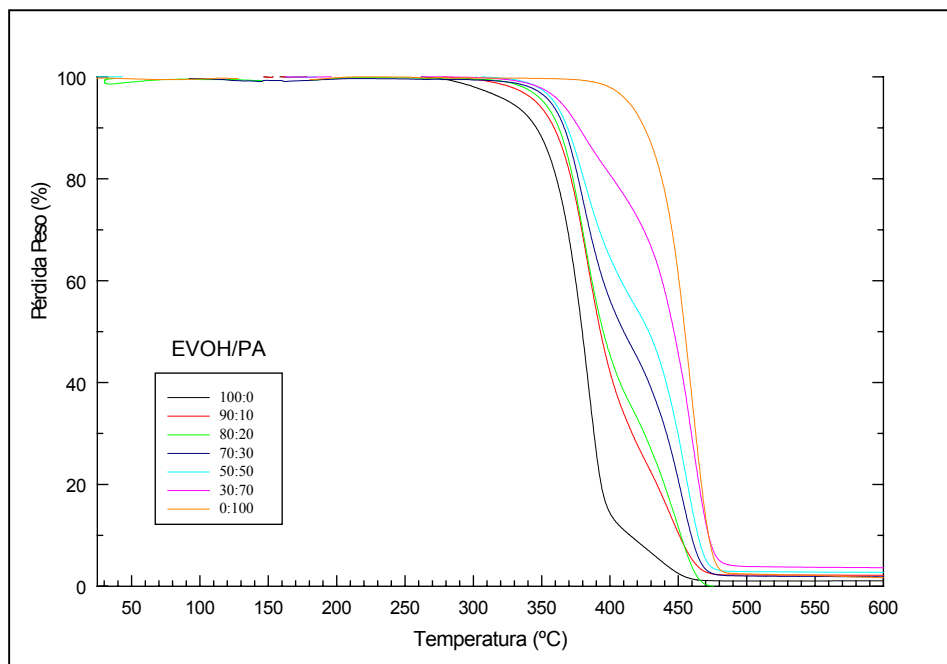


Figura 3.11: Curvas termogravimétricas (TG) de EVOH, poliamida amorfa y mezclas binarias EVOH/PA secas.
de descomposición.

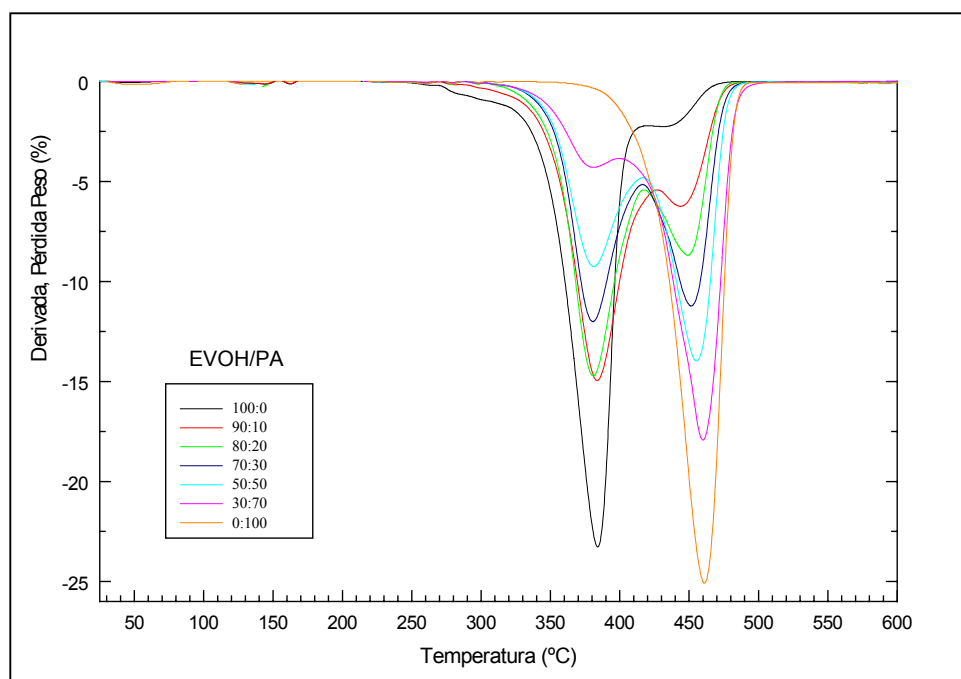


Figura 3.12: Derivada curvas termogravimétricas (DTG) de EVOH, poliamida amorfa y mezclas binarias EVOH/PA secas.

Al analizar en la Figura 3.12 la derivada de la curva termogravimétrica (DTG) para las mezclas, se aprecia en todas ellas como el máximo de pérdida de peso en la primera etapa de descomposición, correspondiente a la presencia del copolímero EVOH, se mantiene prácticamente constante. Por el contrario, en la segunda etapa, debido a la influencia de la poliamida amorfa, las mezclas presentan un máximo de pérdida de peso cuya temperatura evoluciona hacia la obtenida para el componente puro. Este cambio gradual puede deberse al solapamiento entre la degradación de la poliamida y el segundo pico de degradación del EVOH. En la Tabla 3.5 aparecen recogidas las temperaturas a las que tiene lugar el máximo de pérdida de peso en cada etapa.

Tabla 3.5: Temperaturas correspondientes al máximo en la derivada de la curva termogravimétrica en cada etapa para las mezclas EVOH/PA.

MUESTRA EVOH/PA	Temp. en Pico (T°)	
	Etapa I	Etapa II
100/0	383.8	430.5
90/10	383.4	443.6
80/20	380.1	448.7
70/30	380.3	450.9
50/50	380.5	454.8
30/70	380.0	459.9

0/100	-	460.4
-------	---	-------

3.4.3.2. Mezclas binarias EVOH/Ionómero

Las curvas termogravimétricas (TG) y sus derivadas (DTG) para las mezclas binarias EVOH/Ionómero en estado seco se muestran en las Figuras 3.13 y 3.14. En ellas se observa que el ionómero presenta un proceso de degradación en dos etapas. La primera de ellas comienza alrededor de los 350°C, con una pérdida de peso aproximada del 15%, y que puede estar relacionada con la descomposición inicial de grupos metacrílicos del ionómero. La segunda etapa de mayor intensidad, presenta un máximo de pérdida de peso a la temperatura de 469°C, asociado presumiblemente a la descomposición de la parte etilénica y poliamídica del ionómero⁸².

Las curvas termogravimétricas obtenidas para las mezclas se encuentran, de nuevo, comprendidas entre las de los polímeros puros y varían en función de su composición. De este modo, se observa también como la degradación de las mezclas ocurre en dos etapas (ver Figura 3.14), cuya derivada de la pérdida de peso se altera en función del porcentaje de cada componente presente en la

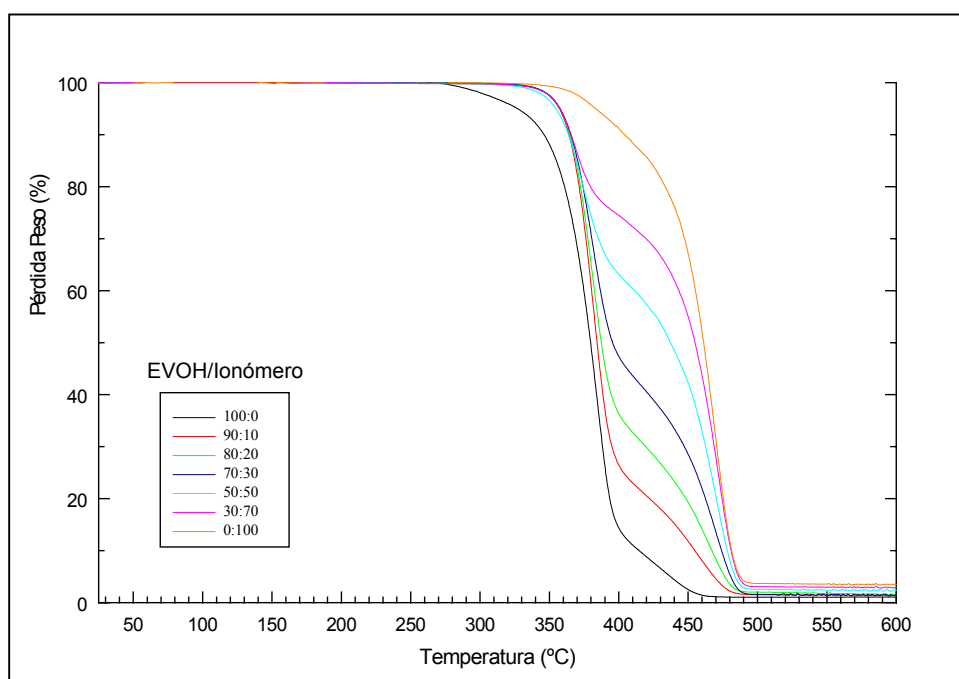


Figura 3.13: Curvas termogravimétricas (TG) de EVOH, Ionómero y mezclas binarias EVOH/Ionómero secas.

mezcla.

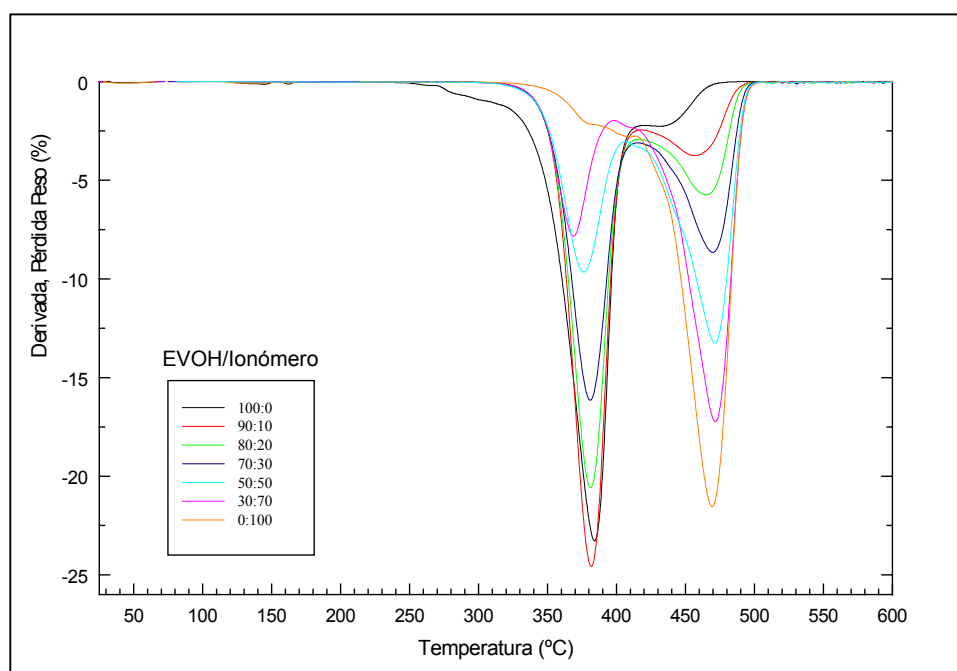


Figura 3.14: Derivada curvas termogravimétricas (DTG) de EVOH, Ionómero y mezclas binarias EVOH/Ionómero secas.

En la Tabla 3.6 aparecen recogidas las temperaturas a las que tiene lugar el máximo de pérdida de peso en cada etapa para las muestras secas. En el caso de la etapa II, correspondiente a la degradación de la fracción de ionómero presente en la mezcla, se observa una reducción de la temperatura a la que se produce el máximo de pérdida de peso, como consecuencia de la presencia de la fase EVOH menos estable. En cuanto a la etapa I, asignada a la degradación del copolímero EVOH, se observa también una reducción en la temperatura correspondiente al máximo de pérdida de peso para composiciones mayoritarias en el componente ionómero. Presumiblemente, este comportamiento puede estar relacionado con la degradación de los grupos iónicos, más activos, del ionómero y que aceleran a su vez el comienzo de la degradación de la fase EVOH en la mezcla. Aunque también puede deberse al solapamiento en ambas zonas de los picos menores de degradación.

Tabla 3.6: Temperaturas correspondientes al máximo en la derivada de la curva termogravimétrica en cada etapa para las mezclas EVOH/Ionómero.

MUESTRA EVOH/Ionómero	Temp. en Pico (T°)	
	Etapa I	Etapa II
100/0	383.8	430.5
90/10	381.6	455.8
80/20	381.1	464.4
70/30	380.9	469.3
50/50	376.2	471.3
30/70	368.6	471.5
0/100	–	469.1

3.4.3.3. Mezclas ternarias EVOH/PA/Ionómero

Las curvas termogravimétricas (TG) y sus derivadas (DTG) para las mezclas ternarias EVOH/PA/Ionómero en estado seco se muestran en las Figuras 3.15 y 3.16. Se trata, de nuevo, de un proceso de degradación en dos etapas, más marcada para las mezclas 80/10/10 y 70/20/10 que para la 53/27/20, por su mayor contenido en EVOH. En la primera etapa del proceso de degradación, asociado a la descomposición de la fracción de copolímero EVOH presente en la mezcla, la temperatura a la que ocurre el máximo de pérdida de peso varía entorno a 375°C, y aumenta ligeramente a medida que se disminuye el porcentaje de EVOH. La segunda etapa del proceso de degradación se muestra en la Figura 3.16 como un pico más ancho y menos definido, suma de las contribuciones del ionómero y poliamida amorfa. Para esta etapa, la mezcla 80/10/10 muestra una mayor estabilidad térmica, ver Tabla 3.7, como consecuencia de la presencia del ionómero (componente con mayor estabilidad térmica) y de un menor contenido en poliamida amorfa con respecto a las demás mezclas.

Tabla 3.7: Temperaturas correspondientes al máximo en la derivada de la curva termogravimétrica en cada etapa para las mezclas EVOH/PA/Ionómero.

MUESTRA EVOH/PA/Ionómero	Temp. en Pico (T°)	
	Etapa I	Etapa II
80/10/10	375.2	454.2
70/20/10	375.4	449.6
53/27/20	377.0	449.1

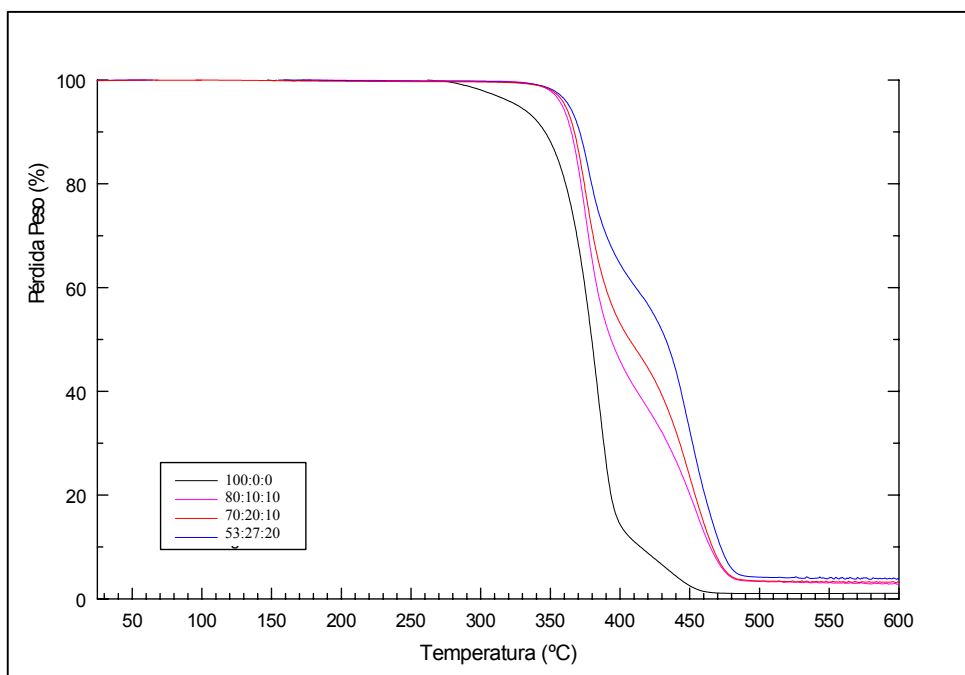


Figura 3.15: Curvas termogravimétricas (TG) de EVOH y mezclas ternarias EVOH/PA/Ionómero secas.

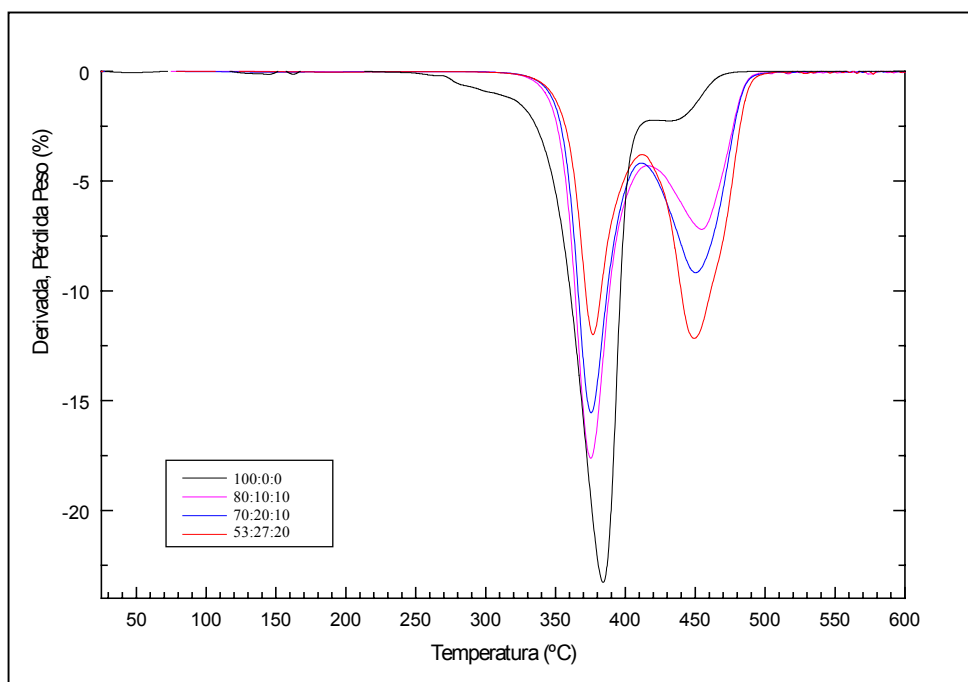


Figura 3.16: Derivada curvas termogravimétricas (DTG) de EVOH y mezclas ternarias EVOH/PA/Ionómero secas.

3.4.3.4. Comparación entre mezclas

Se puede observar que la temperatura a la que ocurre el máximo en la derivada de la curva termogravimétrica para la degradación del componente EVOH en las mezclas (etapa I), tiene lugar alrededor de 383°C y prácticamente no se altera en todo el rango de composiciones para las mezclas binarias EVOH/PA. Sin embargo, la incorporación de ionómero en las mezclas binarias y ternarias favorece la aparición de este máximo a temperaturas menores, siendo mayor para contenidos elevados de ionómero en las mezclas binarias. Este hecho puede estar relacionado con la aparición de cierto grado de interacción entre componentes debido a la presencia del ionómero, como también se pudo ver mediante calorimetría (DSC) en el apartado 3333.

3.4.4. Análisis del contenido de agua absorbida

3.4.4.1. Mezclas binarias EVOH/PA

Las curvas termogravimétricas (TG) y sus derivadas(DTG) para las mezclas binarias EVOH/Poliamida saturadas de agua se muestran en las Figuras 3.17 y 3.18. En la Figura 3.17 se observa la caída de peso producida en las curvas termogravimétricas como consecuencia de la pérdida de agua absorbida. No se aprecia alteración en la estabilidad térmica de las mezclas por la presencia de

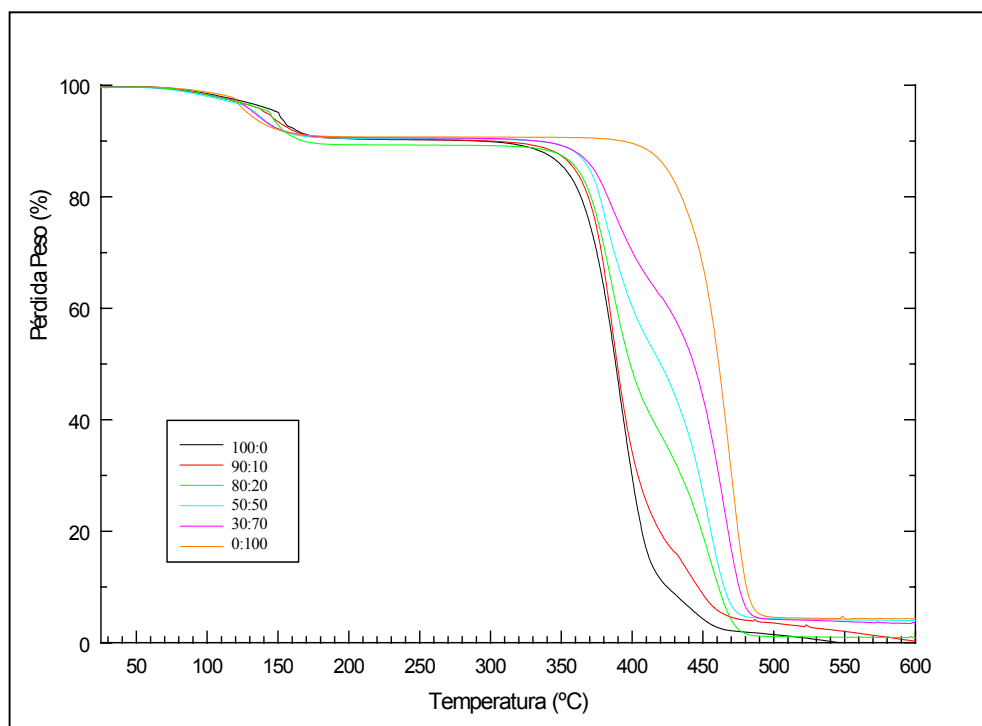


Figura 3.17: Curvas termogravimétricas (TG) de EVOH, Poliamida amorfa y mezclas binarias EVOH/PA saturadas.

agua absorbida.

El proceso de pérdida de peso asociado a la eliminación del agua absorbida se muestra claramente a través de la derivada de las curvas termogravimétricas (Figura 3.18). Inicialmente se observa una pérdida de peso progresiva en todas las mezclas EVOH/PA, más acusada en aquellas con mayor porcentaje de EVOH. Esta disminución progresiva puede estar relacionada con la pérdida del agua presente en diferentes estados. Comienza perdiéndose la porción de agua que se encuentra débilmente enlazada, bien al agua denominada estructural o a las cadenas poliméricas. Conforme se incrementa la temperatura, la cantidad presente en el material de esta agua se va reduciendo gradualmente hasta alcanzar una temperatura a partir de la cual se observa un cambio brusco en la derivada de la pérdida de peso asociado con la pérdida del agua fuertemente enlazada o estructural. Esta pérdida del agua estructural se produce primero en la poliamida amorfa, con un máximo de pérdida a la temperatura de 124.5°C. A medida que aumenta el contenido de copolímero EVOH en la mezcla, el máximo de pérdida de peso para el agua denominada estructural se desplaza hacia temperaturas mayores, hasta alcanzar el valor máximo obtenido para el copolímero EVOH puro a la temperatura de 150°C. El máximo de pérdida de peso para las distintas mezclas ensayadas EVOH/PA se halla comprendido entre los de los componentes puros y tienden a aproximarse a ellos, en función de la

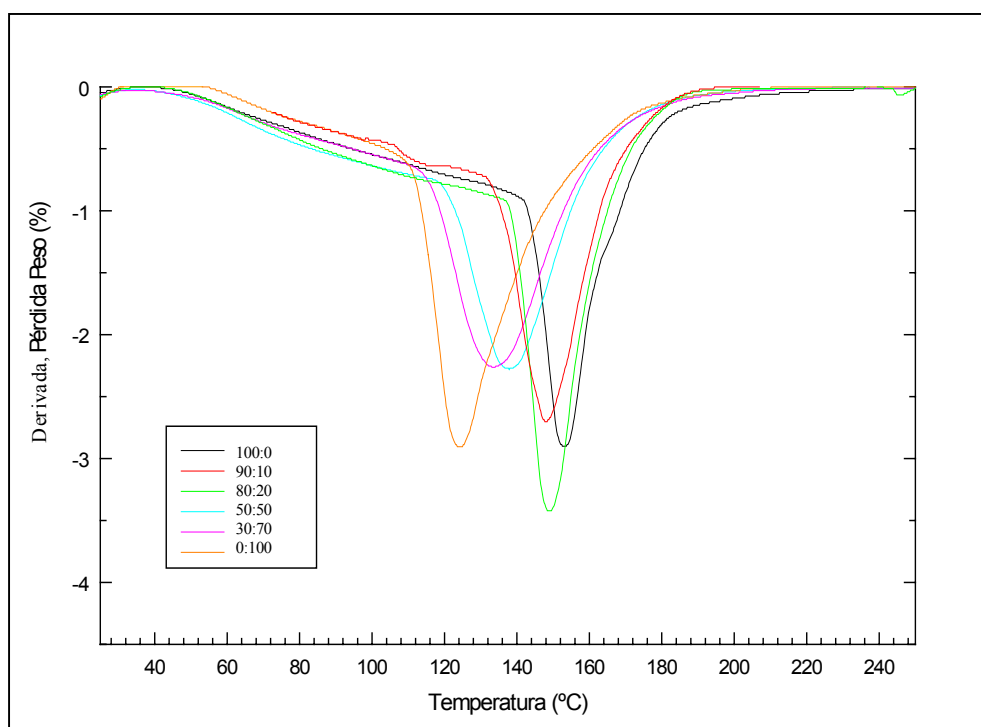


Figura 3.18: Derivada curvas termogravimétricas (DTG) de EVOH, Poliamida amorfa y mezclas binarias EVOH/PA saturadas.

composición de la mezcla. En la Tabla 3.8 se recogen las temperaturas a la que se registra el máximo de pérdida de peso asociado con la eliminación del agua estructural para cada una de las mezclas.

Por otro lado, la cantidad global de agua absorbida por cada una de las muestras, determinada por la pérdida de peso producida en el rango 23°C-210°C también se refleja en la misma Tabla. De manera comparativa, el cálculo del agua absorbida se determinó además por la ganancia de peso producida en la muestra una vez alcanzadas las condiciones de equilibrio, mediante la utilización de una balanza de precisión. Todos estos valores aparecen recogidos en la siguiente tabla.

Tabla 3.8: Contenido de agua absorbida en las muestras binarias EVOH/PA determinado por termogravimetría y por pesada.

MUESTRA EVOH/PA	T ^o Max Pico (°C)	Pérdida peso (%) TGA	Ganacia peso (%) Balanza
100:0	150.0	9.56	9.41
90:10	146.2	9.67	9.51
80:20	145.8	9.62	9.12
70:30	139.1	9.58	9.41
50:50	137.6	9.51	9.34
30:70	132.4	9.39	9.28
0:100	124.5	9.23	8.61

Según los datos calculados por pesada, el copolímero EVOH presenta un porcentaje de agua absorbida entorno al 9.41%. Comparado con el EVOH puro, la poliamida amorfa presenta un menor grado de absorción pero manteniendo un valor elevado (8.60%). Dado que la absorción de agua también está influenciada por la cristalinidad del material⁸³, a menor cristalinidad mayor absorción de agua, es razonable esperar un mayor grado de absorción en la fase amorfa. En el caso de las mezclas, el porcentaje de agua absorbido varía en función del contenido de cada componente puro, con la excepción de la mezcla 90/10 que presenta un valor algo superior al del EVOH puro (9.51%), presumiblemente debido a un efecto estructural del material, lo que facilita un

mayor grado de desorden en la muestra. Una tendencia similar se obtuvo en los valores porcentuales de agua absorbida medidos por termogravimetría.

Cabe mencionar, que el tiempo requerido para alcanzar las condiciones de equilibrio en las muestras saturadas fue inferior a los dos meses para el caso de mezclas con alto contenido en EVOH, sin embargo estos tiempos fueron incrementándose a medida que el contenido de poliamida amorfa era mayor, llegando a superar los tres meses en las muestras de poliamida pura.

En general, se obtiene una buena correlación en la determinación del porcentaje de agua absorbida por termogravimétrica y por pesada. Ambas técnicas se complementan y muestran resultados muy similares, despejándose así la incertidumbre experimental que pueda estar asociada con el proceso de medida para cada una de las técnicas.

3.4.4.2. Mezclas binarias EVOH/Ionómero

La Figura 3.19 muestra las curvas termogravimétricas (TG) para el copolímero EVOH, ionómero y mezclas de ambos en estado de saturación. En ella se observa el proceso de pérdida de peso a lo largo de todo el barrido de temperaturas

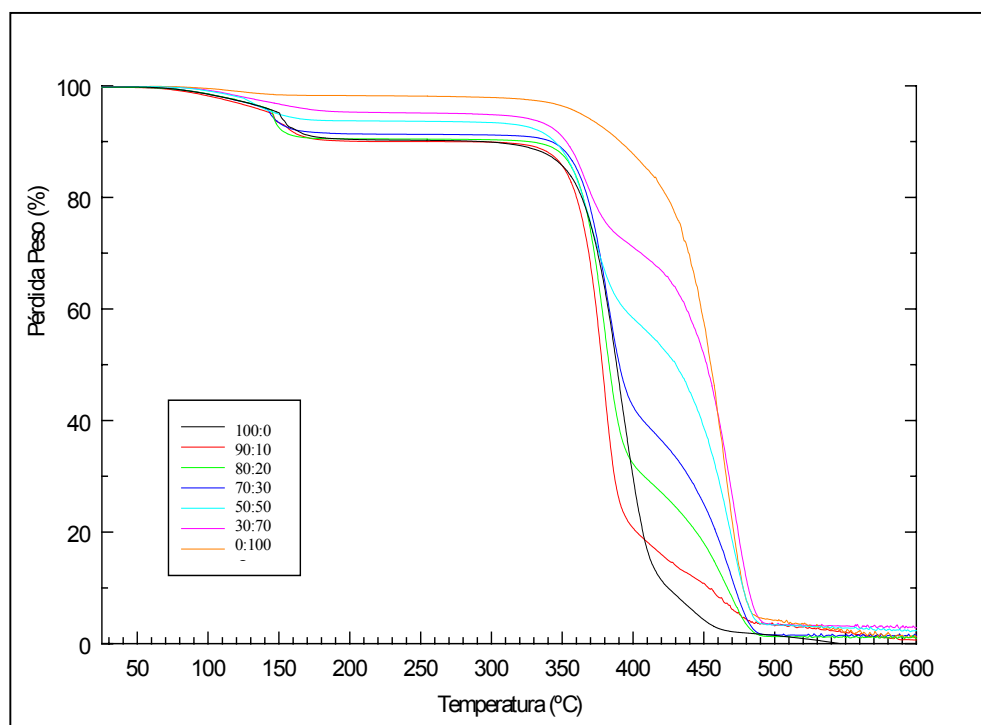


Figura 3.19: Curvas termogravimétricas (TG) de EVOH, Ionómero y mezclas binarias EVOH/Ionómero saturadas.

para las distintas mezclas.

La derivada de las curvas termogravimétricas (ver Figura 3.20) permite

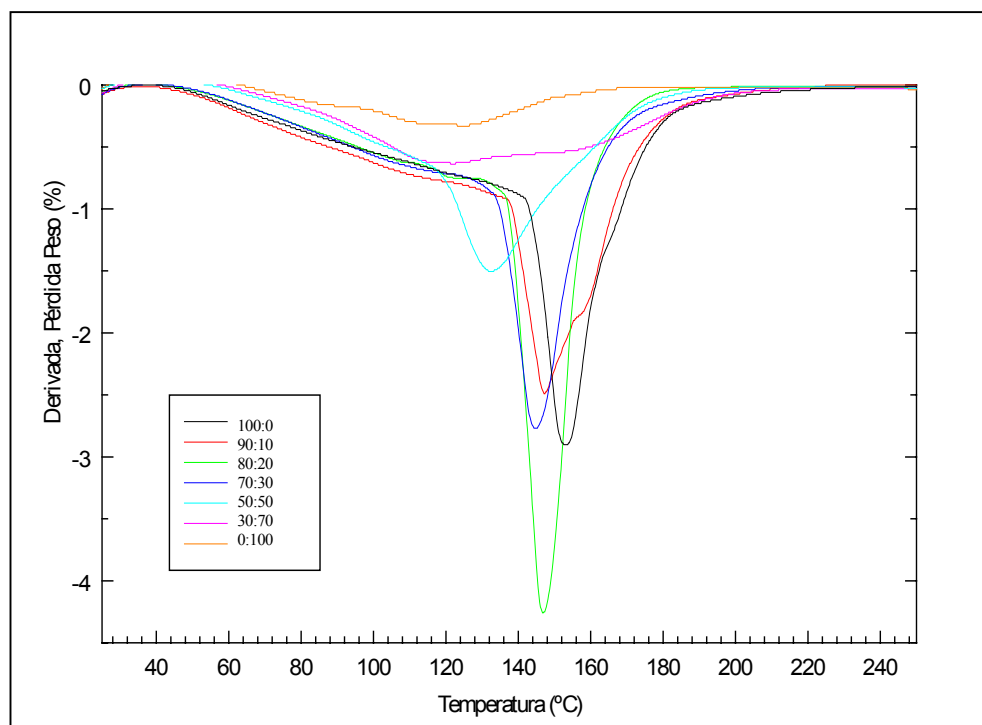


Figura 3.20: Derivada curvas termogravimétricas (TG) de EVOH, Ionómero y mezclas binarias EVOH/Ionómero saturadas.

apreciar mejor la pérdida de peso asociada con la eliminación del agua absorbida. De nuevo, se observa que los dos componentes de la mezcla muestran un carácter hidrofílico, menos marcado en el ionómero debido a la fracción etilénica presente. Aquellas mezclas con un mayor contenido de EVOH muestran una pérdida del agua absorbida claramente definida en dos etapas, asociadas como ya se comentó en el apartado anterior, con el agua débilmente enlazada (la pérdida de peso tiene lugar de forma continua) y con el agua estructural. En el caso particular del ionómero, éste muestra una pérdida de peso muy baja relacionada con el agua absorbida por la fracción poliamídica e hidrófila (el carácter iónico confiere higroscopicidad) presente en el material y a temperaturas más bajas como resultado de una menor afinidad.

En la Tabla 3.9 se recogen los valores de las temperaturas del máximo de pérdida de peso, así como del porcentaje total de agua absorbida por cada una de las mezclas obtenido mediante termogravimetría y pesada. Atendiendo a

la columna donde aparece el porcentaje de agua absorbida determinada por pesada, se observa una disminución progresiva con el aumento del contenido en ionómero hasta alcanzar el valor asignado al ionómero puro de 1.68%. Nuevamente, aparece la muestra 90/10 como excepción a este comportamiento con un valor de 9.98% que es incluso superior al obtenido para la mezcla EVOH/PA.

Tabla 3.9: Contenido de agua absorbida en las muestras binarias EVOH/Ionómero determinado por termogravimetría y pesada.

MUESTRA EVOH/Ionómero	T°Max Pico (°C)	Pérdida peso (%) TGA	Ganacia peso (%) Balanza
100:0	150.0	9.56	9.41
90:10	147.1	10.16	9.98
80:20	146.8	9.49	9.04
70:30	144.8	8.64	9.28
50:50	133.6	6.54	6.10
30:70	-	4.73	4.42
0:100	-	1.69	1.68

La desviación obtenida entre el valor de lectura determinado por la ganancia de peso (balanza) y por la pérdida de peso (termogravimetría) es en este caso también menor a medida que disminuye el contenido de EVOH, llegando a ser prácticamente despreciable para composiciones elevadas de ionómero.

3.4.4.3. Mezclas ternarias EVOH/PA/Ionómero

Las curvas termogravimétricas (TG) y sus derivadas (DTG) para las mezclas ternarias EVOH/PA/Ionómero saturadas se muestran en las Figuras 3.21 y 3.22. En ellas se observa que todas las mezclas estudiadas muestran una pérdida del agua absorbida claramente definida en dos etapas, cuyo máximo se da a temperaturas más altas conforme se incrementa el contenido de EVOH, como

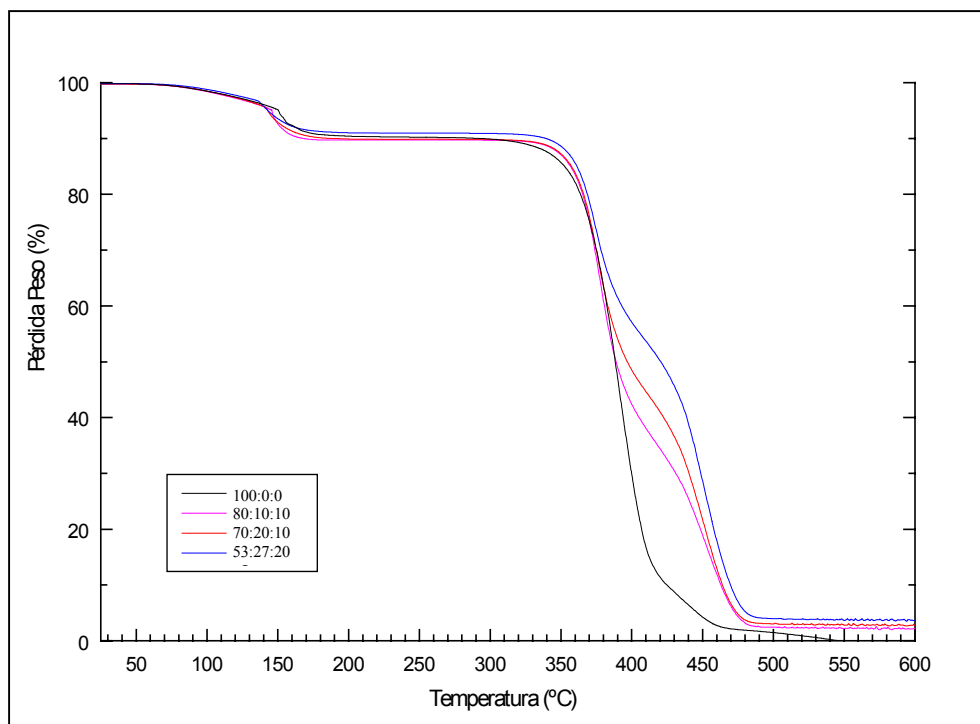


Figura 3.21: Curvas termogravimétricas (TG) de EVOH y mezclas ternarias EVOH/PA/Ionómero saturadas. ocurre en las mezclas binarias.

Los valores de las temperaturas del máximo de pérdida de peso, así como del porcentaje total de agua absorbida por cada una de las mezclas obtenido mediante termogravimetría y pesada se muestran en la Tabla 3.10. Al igual que ocurre en las mezclas binarias, el porcentaje de agua absorbida por las mezclas ternarias que incorporan entorno al 10% de ionómero y/o poliamida supera el valor mostrado por los componentes puros. Esto puede ser debido a los ya mencionados cambios estructurales producidos en el material como consecuencia de la coexistencia de tres componentes diferentes en la mezcla ternaria donde la fase mayoritaria corresponde al copolímero EVOH.

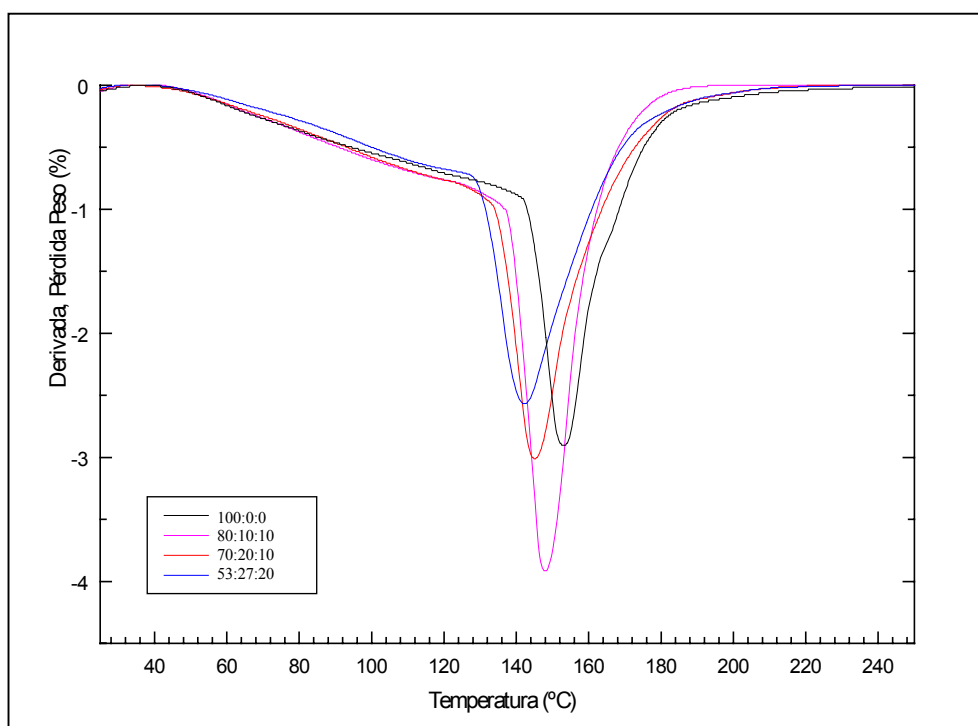


Figura 3.22: Derivada curvas termogravimétricas (TG) de EVOH y mezclas ternarias EVOH/PA/Ionómero saturadas.

Tabla 3.10: Contenido de agua absorbida en las muestras ternarias EVOH/PA/Ionómero determinado por termogravimetría y pesada.

MUESTRA EVOH/PA/Ionómero	T ^o Max Pico (°C)	Pérdida peso (%) TGA	Ganacia peso (%) Balanza
80:10:10	147.7	10.32	10.06
70:20:10	145.0	10.01	9.87
53:27:20	142.6	9.01	8.88

3.4.4.4. Comparación entre mezclas

Se ha obtenido en todas las muestras una buena correlación entre las medidas de sorción de agua determinadas mediante análisis termogravimétrico (TGA) y gravimetría. Se puede observar que para los componentes puros, el copolímero EVOH presenta el mayor porcentaje de agua absorbida (~9,5%), seguido de la poliamida amorfa (~8,5%), y por último el ionómero con un contenido aproximado de 1,7%.

En general, las mezclas binarias y ternarias presentan valores de sorción de agua altos. Para el caso de mezclas binarias con contenidos elevados de EVOH y mezclas ternarias, el contenido de agua absorbido resulta ser ligeramente superior a los establecidos por la regla de las mezclas. Este hecho puede estar influenciado por el mayor volumen libre que puede generarse en la interfase entre componentes, debido a una falta de cohesión entre partículas.

3.5. Difracción de Rayos X (WAXS)

3.5.1. Introducción

Los estudios de difracción de rayos X representan una herramienta de gran ayuda, ya que permiten determinar no solamente la morfología cristalina en polímeros sino también el grado de cristalinidad presente.

La técnica de rayos X ha sido utilizada por algunos autores para analizar los cambios producidos en la estructura cristalina y propiedades físicas de algunos copolímeros EVOH en función de su composición química⁸⁴⁻⁹⁰. En estos estudios se ha observado que los copolímeros de etileno y alcohol vinílico presentan un carácter cristalino en todo el intervalo de composición, llegando a formar cristales isomórficos, circunstancia bastante inusual en copolímeros. Por otro lado, se conoce desde hace tiempo que las propiedades cristalinas del alcohol polivinílico (PVOH) se mantienen inalterables cuando se introduce por copolimerización una pequeña cantidad de etileno. Se ha podido comprobar también⁸⁷ que los grupos aislados o secuencias muy cortas de etileno y alcohol vinílico se posicionan dentro de las regiones cristalinas, formando de este modo cristales mixtos "mixed". El hecho de que cada unidad monómera pueda empaquetarse en la forma cristalina de la otra parece provenir de la naturaleza de ambos homopolímeros, puesto que presentan conformaciones planas en zigzag⁸⁹.

Se ha propuesto la existencia de tres tipos de sistemas cristalinos para los copolímeros EVOH, dependiendo de la composición:^{86,88} ortorrómbica para una composición entre 0-20% mol de alcohol vinílico, análoga a la estructura cristalina del polietileno (ortorrómbica); pseudohexagonal en el rango de composiciones intermedias entre 20-60% mol y monoclinica para composiciones superiores a 60% mol de alcohol vinílico, isomorfa al alcohol polivinílico (PVOH). Evidentemente, la forma pseudohexagonal corresponde también a una celdilla ortorrómbica.

Para mezclas de polímeros semicristalino/amorfo, los estudios de difracción de rayos X indican que la estructura cristalina de la mezcla es la misma que la del

polímero sin mezclar, pero el grado de cristalinidad y la perfección de los cristales puede cambiar con la composición de la mezcla⁹¹.

En la presente Memoria se han realizado estudios de difracción de rayos X sobre mezclas binarias y ternarias de EVOH con la adición de una poliamida amorfa y/o un polímero semicristalino como es el ionómero utilizado.

3.5.2. Metodología experimental

Los estudios de rayos X a ángulos altos (WAXS) se han realizado a temperatura ambiente en un difractómetro Siemens D5000D. Los difractogramas se registraron en un intervalo de 20 min para valores de 2θ entre 3° y 43° , utilizando radiación $\text{CuK}\alpha$ ($\lambda=1.54\text{\AA}$) con un voltaje de 40 KV y una intensidad de filamento de 30 mA. El tiempo por paso fue de 3 s. Las medidas se realizaron sobre muestras cuadradas de aproximadamente 2 cm de lado, cortadas de los films obtenidos para las diferentes mezclas binarias EVOH/PA, EVOH/Ionómero y ternarias EVOH/PA/Ionómero.

La fase amorfa fue separada de los picos cristalinos con la ayuda del programa de ajuste *Grams Research 2000* (Galactic Industries) que permite estimar el área, posición y anchura de las bandas. El ajuste de los diferentes picos se realizó utilizando una combinación de lorentzianas-gaussianas. La línea base se tomó como una recta en el intervalo 2θ desde 8 a 32° , y no se puso ninguna restricción al ajuste.

Los cálculos del índice de cristalinidad se obtuvieron a partir de la relación entre las áreas bajo la curva según ecuación:

$$\chi_{\text{cristal.}} \% = \frac{I_C}{(I_C + I_A)} \times 100 \quad [\text{Ec. 3.14}]$$

donde I_C y I_A representan las áreas integradas de las bandas de difracción correspondientes a la contribución cristalina y amorfa, respectivamente.

3.5.3. Copolímero EVOH

Inicialmente, se realizaron estudios de difracción de rayos X sobre muestras de copolímero EVOH (32% mol) con el propósito de confirmar la naturaleza y alcance de la cristalización alcanzada por el material tras ser sometido a diferentes tratamientos térmicos.

En la Figura 3.23 se presentan los difractogramas correspondientes al copolímero EVOH puro para diferentes historias térmicas. En ella se observa que la muestra obtenida por enfriamiento brusco desde el fundido (*curva e*) presenta dos reflexiones características de una celdilla unitaria ortorrómbica definidas para valores de 2θ en 20.21 y 21.92. Por otro lado, la muestra enfriada lentamente (*curva a*) cristaliza en un sistema monoclinico, similar al PVOH. Un comportamiento similar fue obtenido por Cerrada y col.⁹² al estudiar el efecto del tratamiento térmico sobre la estructura cristalina en distintos grados comerciales de copolímeros EVOH.

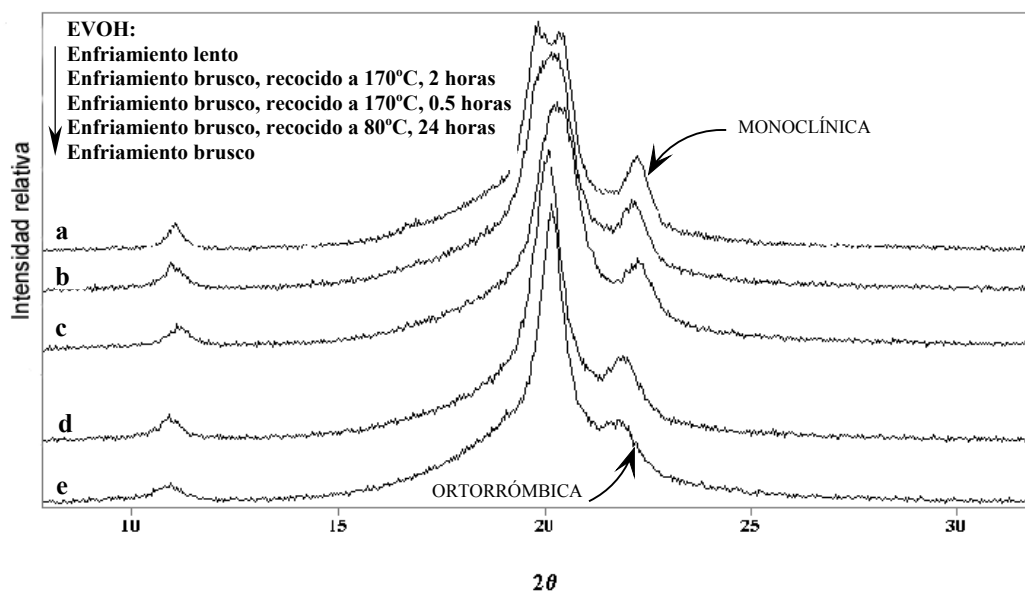


Figura 3.23: Difractogramas del copolímero EVOH32, normalizados a la misma intensidad total, para muestras con diferente tratamiento térmico.

Asimismo, también aparecen recogidos en la Figura 3.23 los difractogramas de las muestras que han sido enfriadas bruscamente desde el fundido y posteriormente recocidas a 80° y 170°C para diferentes tiempos (*curvas b, c y d*). En todos ellos se observa un estado intermedio, en el que a medida que las condiciones de tiempo y temperatura aplicadas se hacen más severas, la

estructura cristalina inicial formada por cristales ortorrómbicos defectuosos tiende a transformarse en estructura monoclinica, mucho más estable termodinámicamente.

La difracción de rayos X (WAXS) es una técnica que, además de aportar información sobre la estructura cristalina del sistema, permite estimar el grado de cristalinidad de los polímeros. El método requiere, preferiblemente, disponer del material totalmente amorfo, de manera que al evaluar la cristalinidad la forma de la contribución amorfa sea perfectamente conocida. Esto no es factible en todos los casos, y por ello es difícil de establecer una evaluación real del halo amorfo.

En el caso del copolímero EVOH todas las muestras preparadas son cristalinas, de manera que es imposible obtener copolímeros totalmente amorfos. Para el cálculo de la cristalinidad mediante esta técnica, se procedió a un ajuste de los picos utilizando una combinación de lorentzianas y gaussianas y los valores hallados se recogen en la Tabla 3.11. En general, se puede distinguir que el grado de cristalinidad se altera con la historia térmica sufrida por la muestra, produciéndose una disminución considerable en el grado de cristalinidad conforme se incrementa la velocidad de enfriamiento. Si bien en todos los cálculos hay una contribución debida al error experimental cometido se puede observar que el valor de la cristalinidad obtenido para la muestra enfriada lentamente se reduce desde 55.2% hasta 35.2% para la muestra enfriada bruscamente.

Tabla 3.11: Cristalinidades estimadas a partir de rayos X para el copolímero EVOH sometido a diferentes tratamientos térmicos.

TRATAMIENTO TERMICO EVOH	χ_c (%)
Enfriamiento lento	55.2
Enfriamiento brusco, recocido a 170°C durante 2 horas	41.3
Enfriamiento brusco, recocido a 170°C durante 0.5 horas	40.5
Enfriamiento brusco, recocido a 80°C durante 24 horas	45.5

Enfriamiento brusco	35.2
---------------------	------

La cristalinidad calculada para la muestra con tratamiento posterior de recocido a 80°C durante 24 horas fue de 45.5%, mientras que para aquellas muestras recocidas a 170°C durante 0.5 y 2 horas fue de 40.5% y 41.3% respectivamente. Conforme se incrementa la temperatura y el tiempo de tratamiento, se produce un aumento en la definición de los picos y grado de resolución de las reflexiones, sugiriéndose que puede mejorarse la perfección de los cristales existentes mediante la aplicación de tratamientos térmicos a temperaturas moderadas⁹³. Estos resultados están en concordancia con los obtenidos por Apicella y col.⁵⁸ para muestras de EVOH con un 70% de alcohol vinílico sometidas a diferentes tratamientos térmicos.

3.5.3.1. Efecto del agua

Los difractogramas de rayos X para el copolímero EVOH puro sometido a diferentes humedades relativas y tratamientos térmicos se muestran en la Figura 3.24. En el difractograma correspondiente a la muestra saturada (100% HR) se observa un patrón de difracción que tiende a asemejarse a la celdilla monoclinica obtenida para una muestra enfriada lentamente. Cuando la muestra saturada es sometida a un tratamiento posterior de secado a 110°C durante varias horas, se obtiene una mayor resolución en los picos de reflexión del difractograma. De igual forma, los difractogramas correspondientes a las muestras saturadas presentan cierta similitud con aquellos obtenidos para las muestras secas que han sido posteriormente recocidas a una cierta temperatura (ver Figura 3.23), indicando como ya es sabido que el agua absorbida produce un efecto plastificante sobre el material, que posibilita el movimiento de segmentos de cadena hacia configuraciones más estables y por tanto hacia una simetría monoclinica.

A partir de los valores de cristalinidad calculados para el EVOH, y que aparecen recogidos en la Tabla 3.12, se puede concluir que la cristalinidad no se altera significativamente con el contenido de humedad presente en la muestra. Aunque es posible observar una tendencia creciente en el grado de cristalinidad cuando la muestra saturada es posteriormente sometida a un tratamiento térmico a 110°C durante 2 horas, esta variación se encuentra dentro del error

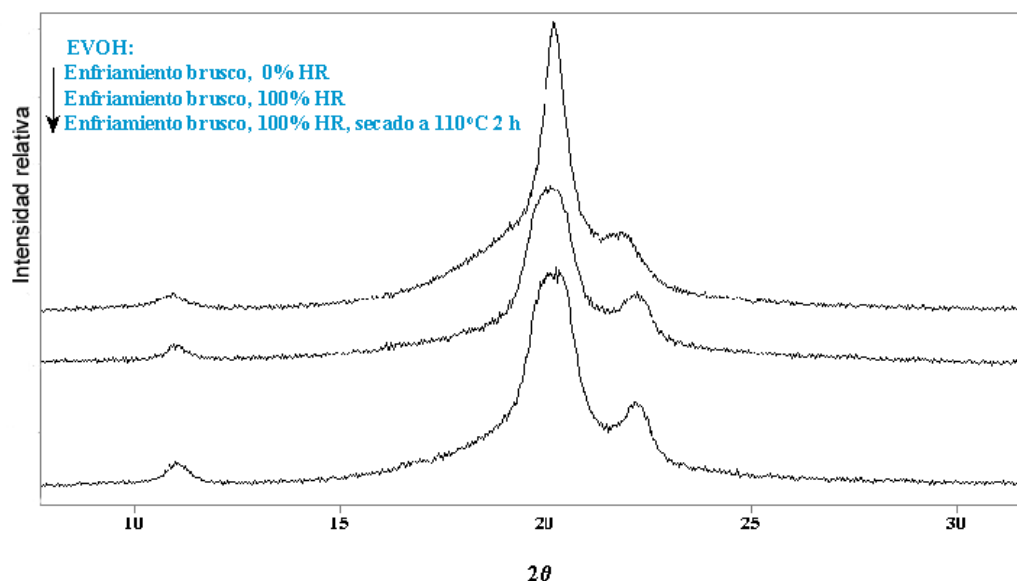


Figura 3.24: Diffractogramas del copolímero EVOH, normalizados a la misma intensidad total, para muestras con diferente contenido de agua y tratamiento térmico.

experimental atribuido a esta técnica.

Tabla 3.12: Cristalinidades estimadas a partir de rayos X para el copolímero EVOH sometido a diferentes humedades relativas y tratamiento térmico.

TRATAMIENTO TERMICO EVOH	χ_c (%)
Enfriamiento brusco, 0%HR	35.2
Enfriamiento brusco, 100%HR	38.2
Enfriamiento brusco, 100%HR, secada a 110°C durante 2 h	42.0

3.5.4. Mezclas binarias EVOH/PA

La Figura 3.25 muestra los difractogramas de rayos X para las mezclas EVOH/PA obtenidas mediante enfriamiento brusco desde el fundido donde se puede observar que la incorporación de poliamida amorfa en la mezcla no altera significativamente la estructura ortorrómbica del copolímero EVOH. A medida que aumenta el contenido de poliamida amorfa en la mezcla se aprecia una disminución en la intensidad de los picos de reflexión, correspondientes a los distintos planos cristalográficos, sin existir variaciones relevantes en la posición de los ángulos de difracción (ver Tabla 3.13), lo cual indica que las dimensiones de la celdilla unitaria ortorrómbica no se ven alteradas por la presencia de poliamida amorfa.

La cristalinidad total presente en las mezclas determinada por rayos X aparece recogida en la Tabla 3.13. Como era de esperar, a medida que aumenta la concentración de poliamida amorfa en la mezcla, la cristalinidad total tiende a reducirse a cero. En el caso particular de la determinación de la fracción cristalina de EVOH en las mezclas, también se observa una ligera disminución con el incremento del componente amorfo, pasando desde un valor

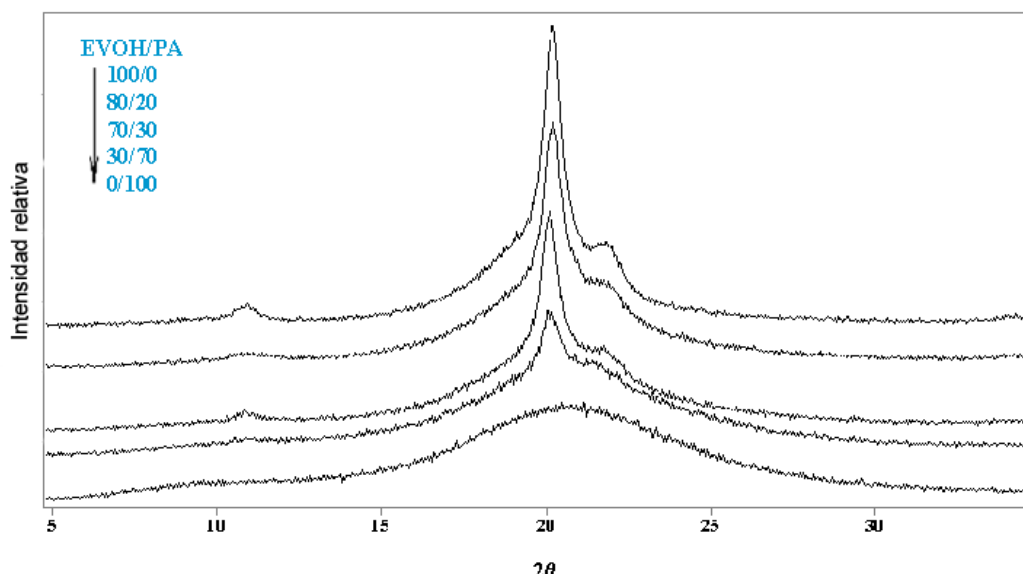


Figura 3.25: Difractogramas de rayos X de las mezclas binarias EVOH/PA.

de cristalinidad inicial para el EVOH puro de 35.2% hasta un 22.1% para la mezcla 30/70.

Tabla 3.13: Cristalinidades estimadas a partir de rayos X y posición de los ángulos para las mezclas binarias EVOH/PA obtenidas tras enfriamiento brusco.

EVOH/PA	χ_{EVOH} (%)	χ_{TOTAL} (%)	2θ	
100:0	35.20	35.20	20.21	21.92
80:20	26.04	20.83	20.15	21.86
70:30	26.85	18.79	20.11	21.89
30:70	22.08	6.62	20.14	21.61

3.5.5. Mezclas binarias EVOH/Ionómero

Los difractogramas de rayos X para las mezclas EVOH/Ionómero aparecen recogidos en la Figura 3.26. En este caso, la adición de ionómero en la mezcla binaria tampoco modifica de manera sensible la estructura ortorrómbica presentada por el copolímero EVOH a lo largo de todo el rango de composiciones. Por otro lado, a medida que aumenta la cantidad de ionómero presente en la mezcla, se incrementan los patrones de difracción para el ionómero, dando lugar a una fracción cristalina para el ionómero puro entorno al

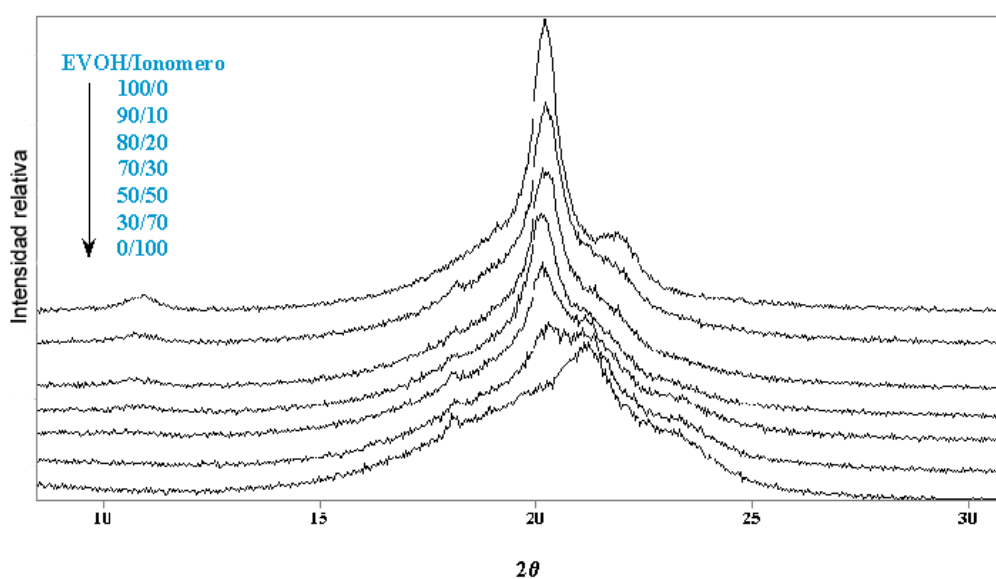


Figura 3.26: Difractogramas de rayos X de las mezclas binarias EVOH/Ionómero.

20%.

En la Tabla 3.14 se muestran los valores de cristalinidad total y de fracción cristalina de EVOH para las mezclas EVOH/ionómero medidos por rayos X. Como en las mezclas EVOH/PA, la cristalinidad total de las mezclas se reduce a medida

que se incrementa el contenido de ionómero. Sin embargo, debido a la contribución de la fracción cristalina de ionómero en la mezcla, esta reducción es sensiblemente menor que para las mezclas EVOH/PA. La presencia de un gran halo amorfo en los difractogramas con contenidos elevados de ionómero hace difícil el cálculo de la fracción cristalina de EVOH. A pesar de ello, se ha determinado como en el caso anterior, una leve disminución de la fracción cristalina de EVOH con el incremento del contenido de ionómero, reduciéndose desde un valor de cristalinidad inicial para el EVOH puro de 35.2% hasta un 29.4% para la mezcla 30/70.

Tabla 3.14: Cristalinidades estimadas a partir de rayos X para las mezclas binarias EVOH/Ionómero obtenidas tras enfriamiento brusco.

EVOH/Ionómero o	χ_{EVOH} (%)	χ_{TOTAL} (%)
100:0	35.20	35.20
90:10	31.96	33.54
80:20	35.15	31.80
70:30	34.14	30.70
50:50	34.00	28.63
30:70	29.37	25.26

3.5.6. Mezclas ternarias EVOH/PA/Ionómero

La Figura 3.27 muestra los difractogramas de rayos X para las mezclas ternarias EVOH/PA/Ionómero. De nuevo, la estructura cristalina ortorrómbica del copolímero EVOH no se ve alterada con la presencia de composiciones secundarias formadas por poliamida amorfa e ionómero. Casi toda la intensidad de las bandas observadas en los difractogramas de rayos X corresponden al componente EVOH, produciéndose una reducción en dicha intensidad a medida que se incrementa el porcentaje de estas fases secundarias.

Debido a la dificultad presentada en el cálculo de los valores de cristalinidad para las mezclas ternarias sin la imposición de ninguna restricción, se optó finalmente por calcularlos realizando el ajuste con los picos de difracción del EVOH y del ionómero. Los valores obtenidos se recogen en la Tabla 3.15.

Nuevamente, se observa una disminución en la cristalinidad total conforme se incrementa la composición de poliamida e ionómero en la mezcla, así como en la cristalinidad del propio EVOH.

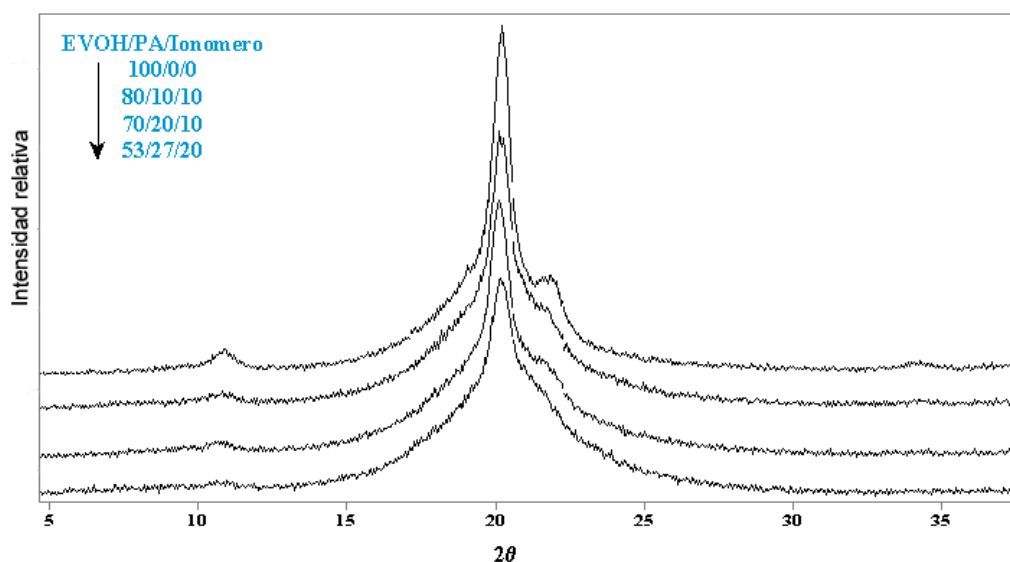


Figura 3.27: Difractogramas de rayos X de las mezclas ternarias EVOH/PA/Ionómero.

Tabla 3.15: Cristalinidades estimadas a partir de rayos X para las mezclas ternarias EVOH/PA/Ionómero obtenidas tras enfriamiento brusco.

EVOH/PA/Ionómer o	χ_{EVOH} (%)	χ_{TOTAL} (%)
80:10:10	29.3	24.61
70:20:10	27.6	19.90
53:27:20	25.0	15.25

3.5.7. Comparación entre mezclas

Las conclusiones que se pueden extraer de los difractogramas de rayos X para las mezclas binarias EVOH/PA, EVOH/Ionómero y ternarias EVOH/PA/Ionómero son las siguientes:

- ◆ La simetría cristalina ortorrómbica del copolímero EVOH obtenida tras el proceso de enfriamiento brusco no se altera con la adición de poliamida y/o ionómero.
- ◆ En todas las mezclas, los patrones de difracción del EVOH (constituyente de mayor cristalinidad en la mezcla) disminuyen con el incremento del contenido de PA y/o ionómero, dando lugar a una reducción en la cristalinidad total. Esta reducción resulta ser más acusada en presencia de PA que de ionómero, debido a su naturaleza amorfa.

3.5.8. Análisis de la cristalinidad obtenida mediante DSC y WAXS

Los valores de cristalinidad obtenidos por difracción de rayos X están en concordancia con los resultados obtenidos mediante calorimetría diferencial de barrido (DSC). Ambas técnicas permiten determinar una ligera disminución en la cristalinidad de la fase EVOH. En el caso de la calorimetría (DSC), la cristalinidad se reduce de forma más notable en las mezclas con ionómero. Si esto fuera así, la cristalización del EVOH debería verse dificultada en las mezclas. Sin embargo, y en contra de las observaciones anteriores, la entalpía de cristalización se mantiene constante o se incrementa ligeramente. Este aparente desacuerdo entre los datos presentados aquí, hace difícil el establecimiento de un modelo claro que permita determinar la cristalinidad del EVOH en las mezclas.

En particular, el problema de la metodología empleada se plantea en el análisis de los datos tomados para la realización de los cálculos. De este modo, como la transición T_g de la PA aparece a 127°C , las entalpías de fusión (ver Tabla 3.2) fueron integradas a partir de 130°C , con el fin de reducir la influencia de estas transiciones de segundo orden, y por tanto los cristales de menor punto de fusión no contribuyen en la entalpía de fusión calculada. Además, los cambios en la línea base de las exotermas y endotermas entre diferentes muestras debido a la presencia/ausencia de transiciones de segundo orden pueden también influir en las medidas. Por otro lado, el ajuste de las curvas obtenidas por WAXS en las mezclas resulta más complejo debido a la existencia de solapamientos. Otra incertidumbre en este contexto es la determinación de la fracción cristalina absoluta presente en el EVOH puro. El valor de la cristalinidad para el EVOH, se

determinó mediante difracción de rayos X, siendo éste de 35% para una muestra enfriada bruscamente y de hasta un 55% para muestras enfriadas lentamente. Los valores WAXS están de acuerdo con los datos recogidos en la literatura⁹². La entalpía de fusión determinada a partir del segundo barrido de calentamiento por DSC, mostró un valor de cristalinidad del 71% (usando un valor para ΔH_0^{EVOH} de 106 J/g⁹⁴) para el EVOH. Algunos autores^{38,94} utilizan este valor de 106 J/g para la entalpía de fusión de un cristal de EVOH 32% mol con 100% cristalinidad necesaria para estimar la cristalinidad por DSC. Este número es calculado a partir de la relación:

$$\Delta H_0^{EVOH} = \alpha_{PVOH} \times \Delta H_0^{PVOH} \quad [\text{Ec. 3.15}]$$

donde α_{PVOH} es la fracción molar de alcohol polivinílico (PVOH) en el copolímero y ΔH_0^{PVOH} es la entalpía de fusión de un cristal monoclinico infinito de PVOH a 156.2 J/g⁹⁵. No obstante, la utilización de esta metodología no resulta ser muy adecuada, ya que si el cálculo de ΔH_0^{EVOH} se realiza teniendo en cuenta la regla de las mezclas, debería de considerarse también el valor de ΔH_0^{PE} para un polietileno ortorrómbico.

$$\Delta H_0^{EVOH} = \alpha_{PVOH} \times \Delta H_0^{PVOH} + \alpha_{PE} \times \Delta H_0^{PE} \quad [\text{Ec. 3.16}]$$

Por tanto, una posible alternativa que nos permita obtener un valor de ΔH_0^{EVOH} más acorde con nuestras muestras podría resultar de la utilización del valor de cristalinidad determinado mediante WAXS³⁴. En este caso se obtiene un valor de ΔH_0^{EVOH} de 216.6 J/g para muestras de EVOH enfriadas bruscamente, intermedio entre el valor ΔH_0^{PE} de 290 J/g⁹⁶ para el polietileno ortorrómbico y el ΔH_0^{PVOH} del PVOH a 156.2 J/g. Por otra parte, para una muestra de EVOH monoclinica enfriada lentamente se obtiene un valor de ΔH_0^{EVOH} de 138 J/g, mucho más cercano al ΔH_0^{PVOH} .

Existe a menudo, en el caso de polímeros, una falta de coherencia entre los datos de cristalinidad obtenidos mediante la utilización de diferentes técnicas, cuyo origen se encuentra en las metodologías empleadas en cada caso particular⁹⁷⁻¹⁰⁰. Cerrada y col.⁹² estudiaron la cristalinidad mediante WAXS y DSC,

en muestras de EVOH obtenidas a diferentes velocidades de enfriamiento desde el fundido. Estos autores observaron diferencias claras en la cristalinidad por WAXS, mientras que no encontraron cambios significativos en las muestras mediante DSC. Estas diferencias observadas por WAXS las atribuyeron a cambios en el espaciado y espesor de los cristales en las muestras, y que dieron lugar a variaciones durante la deconvolución de los datos.

Dado que se ha conseguido obtener resultados muy similares a los de Cerrada y col.⁹², es factible que esas diferencias pudieran ser atribuidas a que las muestras de EVOH, durante el barrido de DSC, perfeccionan su cristalinidad y consiguen fundir bajo la forma monoclinica. Un comportamiento similar, con cambios polimórficos y desarrollo de cristalinidad durante el barrido de calentamiento en DSC, se ha podido comprobar en policetonas alifáticas^{98,101}. En este caso, el valor experimental a utilizar para el ΔH_0^{EVOH} debería ser 138 J/g.

obstante, la utilización de esta metodología no resulta ser muy adecuada, ya que si el cálculo de ΔH_0^{EVOH} se realiza teniendo en cuenta la regla de las mezclas, debería de considerarse también el valor de ΔH_0^{PE} para un polietileno ortorrómbico.

$$\Delta H_0^{EVOH} = \alpha_{PVOH} \times \Delta H_0^{PVOH} + \alpha_{PE} \times \Delta H_0^{PE} \quad [\text{Ec. 3.16}]$$

Por tanto, una posible alternativa que nos permita obtener un valor de ΔH_0^{EVOH} más acorde con nuestras muestras podría resultar de la utilización del valor de cristalinidad determinado mediante WAXS³⁴. En este caso se obtiene un valor de ΔH_0^{EVOH} de 216.6 J/g para muestras de EVOH enfriadas bruscamente, intermedio entre el valor ΔH_0^{PE} de 290 J/g⁹⁶ para el polietileno ortorrómbico y el ΔH_0^{PVOH} del PVOH a 156.2 J/g. Por otra parte, para una muestra de EVOH monoclinica enfriada lentamente se obtiene un valor de ΔH_0^{EVOH} de 138 J/g, mucho más cercano al ΔH_0^{PVOH} .

Existe a menudo, en el caso de polímeros, una falta de coherencia entre los datos de cristalinidad obtenidos mediante la utilización de diferentes técnicas, cuyo origen se encuentra en las metodologías empleadas en cada caso particular⁹⁷⁻¹⁰⁰. Cerrada y col.⁹² estudiaron la cristalinidad mediante WAXS y DSC, en muestras de EVOH obtenidas a diferentes velocidades de enfriamiento desde el fundido. Estos autores observaron diferencias claras en la cristalinidad por WAXS, mientras que no encontraron cambios significativos en las muestras mediante DSC. Estas diferencias observadas por WAXS las atribuyeron a cambios en el espaciado y espesor de los cristales en las muestras, y que dieron lugar a variaciones durante la deconvolución de los datos.

Dado que se ha conseguido obtener resultados muy similares a los de Cerrada y col.⁹², es factible que esas diferencias pudieran ser atribuidas a que las muestras de EVOH, durante el barrido de DSC, perfeccionan su cristalinidad y consiguen fundir bajo la forma monoclinica. Un comportamiento similar, con cambios polimórficos y desarrollo de cristalinidad durante el barrido de calentamiento en DSC, se ha podido comprobar en policetonas alifáticas^{98,101}. En este caso, el valor experimental a utilizar para el ΔH_0^{EVOH} debería ser 138 J/g.

3.6 Microscopía Electrónica (SEM)

3.6.1. Metodología experimental

Para el estudio de la morfología de las mezclas binarias EVOH/PA, EVOH/Ionómero y ternarias EVOH/PA/Ionómero se utilizó un microscopio electrónico de barrido (SEM) JEOL modelo JSM-6300. Las muestras empleadas en el estudio micrográfico fueron obtenidas de los filmes moldeados por compresión, según se detalló en el Apartado 3.2 y criogénicamente fracturadas en nitrógeno líquido. Posteriormente, se aplicó un hilo conductor de una solución de plata coloidal sobre la superficie de las muestras y se recubrieron con Au.

3.6.2. Morfología

3.6.2.1. Mezclas binarias EVOH/PA

En las Figuras 3.28 y 3.29 se observan algunas de las micrografías SEM de las superficies fracturadas criogénicamente, correspondientes a las mezclas de EVOH/PA con porcentajes 75:25 y 25:75 respectivamente. En todas ellas se observa la presencia de una fase minoritaria dispersa en la matriz, indicando una clara separación de fases.

Para la mezcla 75:25 se puede observar como la aplicación de fuerzas de cizalla elevadas durante el proceso de mezclado en fundido da lugar a una dispersión homogénea y muy fina de la fase poliamida en la matriz de EVOH. Las partículas dispersas de PA presentan una forma esférica bien definida y un diámetro aproximado entre 2 y 0.5 μm .

Como se pone de manifiesto en la Figura 3.29, conforme se incrementa la cantidad de poliamida presente en la mezcla, para composiciones por encima de la zona de inversión de fases, la superficie de las partículas y de los huecos dejados por las esferas de EVOH en la matriz de poliamida presentan un aspecto mucho más liso. Asimismo, se observa también como durante el proceso de

fractura un gran número de estas partículas ha sido arrancado de sus lugares anteriores, indicando una pobre adhesión entre la fase EVOH y la fase poliamida.

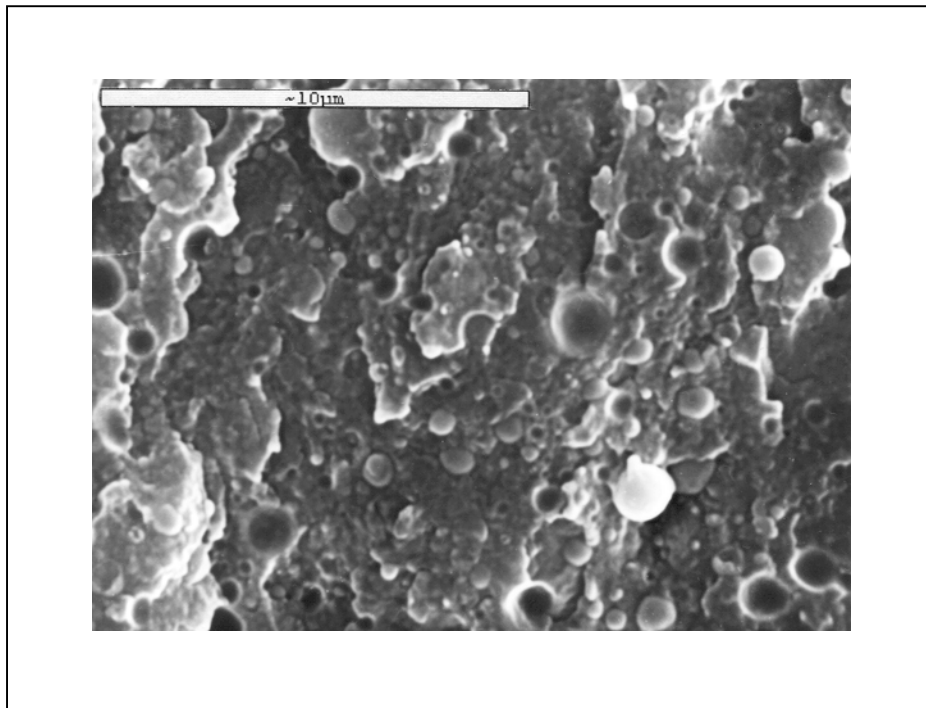


Figura 3.28: Micrografía SEM de la superficie fracturada de una mezcla EVOH/PA con porcentaje 75/25.

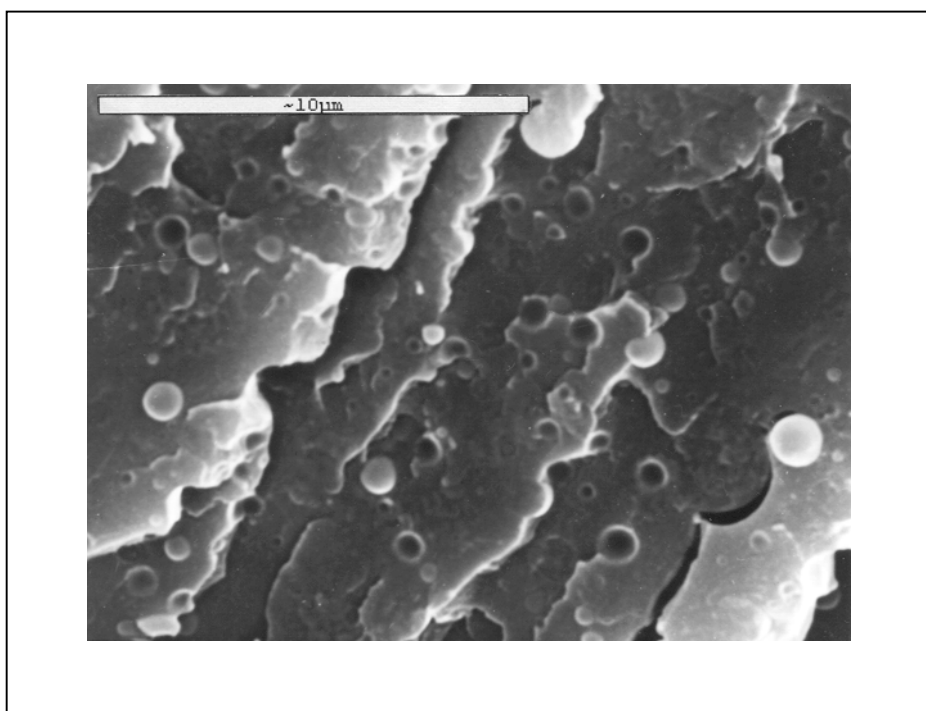


Figura 3.29: Micrografía SEM de la superficie fracturada de una mezcla EVOH/PA con porcentaje 25/75.

3.6.2.2. Mezclas binarias EVOH/Ionómero

Como en el caso anterior, la morfología observada en todas las mezclas binarias de EVOH con ionómero determina la existencia de mezclas incompatibles. En aquellas mezclas mayoritarias en EVOH, como la observada en la Figura 3.30 y que corresponde a una mezcla 90:10, la fase dispersa de ionómero muestra una forma esférica bien definida y un diámetro similar a las mezclas anteriores con poliamida amorfa.

Conforme se incrementa el contenido de ionómero en la mezcla, Figuras 3.31 y 3.32 el tamaño medio de las partículas disminuye ligeramente, entorno a 1 y 0.2 μm. Asimismo, la forma de las partículas sugiere una menor regularidad, es decir, las partículas de mayor tamaño presentan una forma esférica, en tanto que aquellas más pequeñas tienden a mostrar una apariencia menos definida.

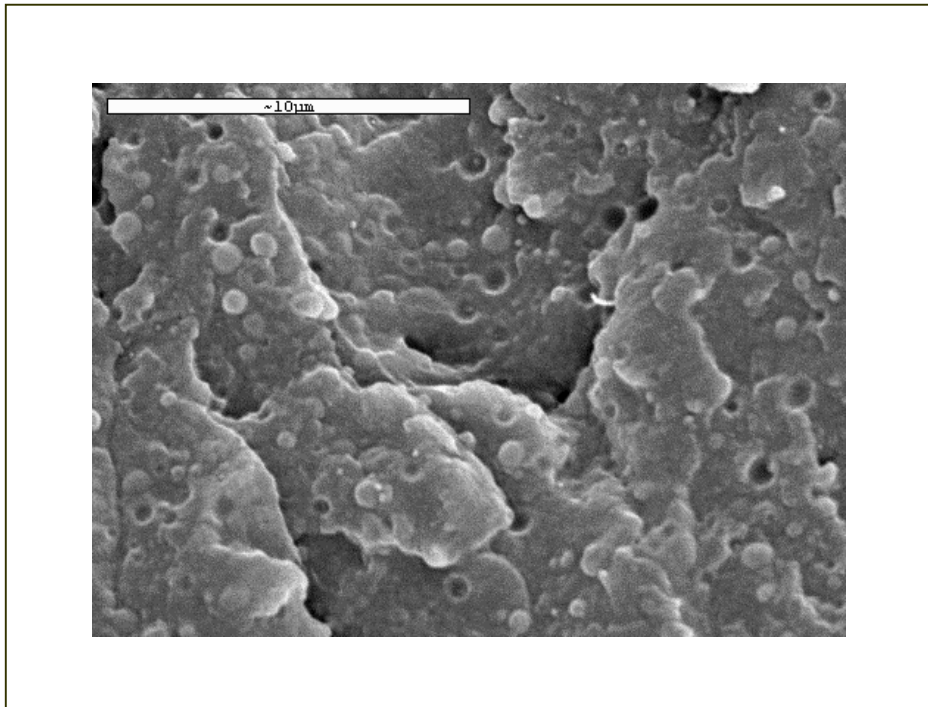


Figura 3.30: Micrografía SEM de la superficie fracturada de una mezcla EVOH/Ionomero con porcentaje 90/10.

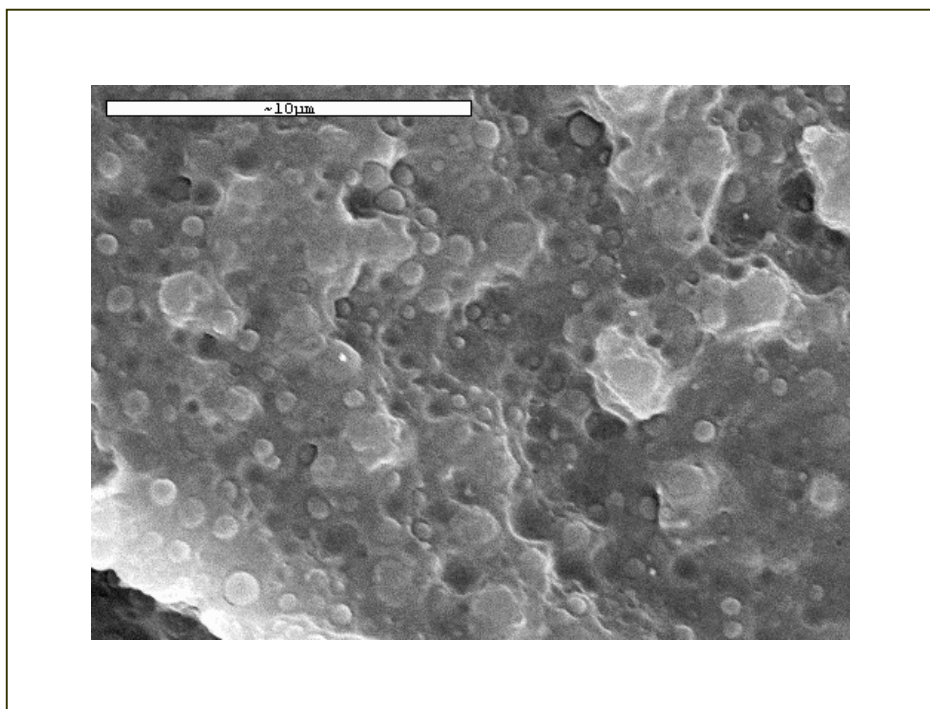


Figura 3.31: Micrografía SEM de la superficie fracturada de una mezcla EVOH/Ionómero con porcentaje 50/50.

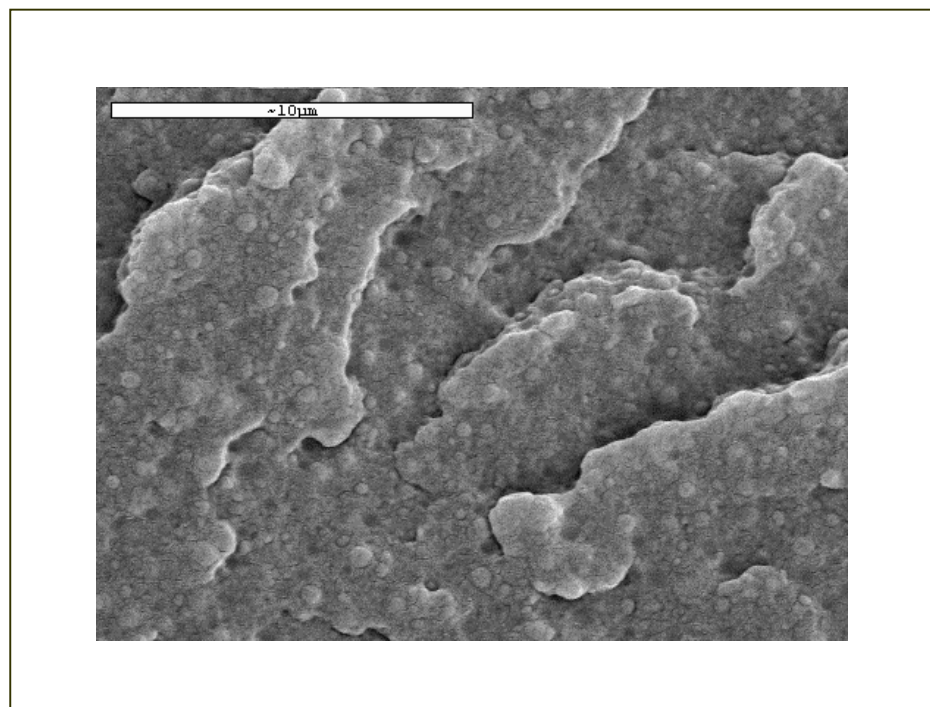


Figura 3.32: Micrografía SEM de la superficie fracturada de una mezcla EVOH/Ionómero con porcentaje 30/70.

Por otra parte, en las mezclas EVOH/Ionómero con composiciones mayoritarias en EVOH, las partículas esféricas dispersas de ionómero sobresalen de los agujeros producidos en la matriz de EVOH, tal y como ocurre para las mezclas EVOH/PA (ver Figuras 3.29 y 3.30). Sin embargo, en aquellas composiciones próximas a la zona de inversión de fases o donde la concentración en ionómero es mayoritaria, las partículas dispersas aparecen incrustadas en la zona interna de las cavidades, dejando una separación entre su superficie y la de la matriz. Estos resultados muestran que para mezclas con alto contenido en ionómero, iguales o superiores al 50%, se establece entre las dos fases una cierta adhesión en la interfase, que se ve refrendada por el hecho de que, a diferencia de las mezclas con proporciones mayoritarias de EVOH, el número de cavidades vacías dejadas por las partículas durante el proceso de fractura es menor. Esa conclusión confirma los datos que se obtuvieron mediante DSC (ver Apartado 3.3.3.3).

3.6.2.3. Mezclas ternarias EVOH/PA/Ionómero

Es interesante observar que con la adición de un pequeño porcentaje de ionómero a las mezclas binarias de EVOH/PA, entorno a un 10%, se producen cambios visibles en la morfología de las mezclas, tal y como se observa en la Figura 3.33.

Las mezclas ternarias EVOH/PA/Ionómero muestran una distribución de partículas más fina que las mezclas binarias sin ionómero, y cuyo tamaño medio puede variar entre 0.4 y 0.2 μm . Este hecho pone de manifiesto que la incorporación de ionómero en las mezclas favorece la existencia de una mejor compatibilidad entre los componentes con respecto a las mezclas binarias.

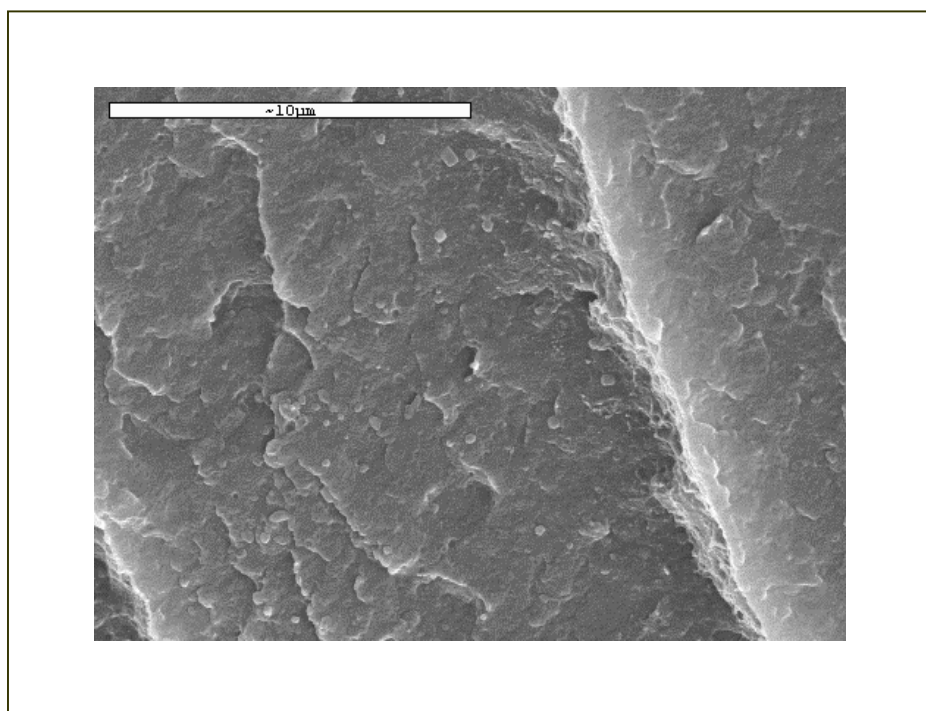


Figura 3.33: Micrografía SEM de la superficie fracturada de una mezcla EVOH/PA/Ionómero con porcentaje 70/20/10.

3.6.2.4. Comparación entre mezclas

A partir de los resultados obtenidos en el estudio morfológico de las distintas mezclas, donde se observa la formación para todo el rango de composiciones de una fina dispersión de partículas en la matriz, se puede concluir que en todas ellas se alcanza un comportamiento claramente inmisible.

Las mezclas binarias EVOH/Ionómero con composiciones iguales o mayoritarias en el componente ionómero, muestran un mayor grado de adhesión en la interfase, confirmado por la presencia de un número elevado de partículas dispersas adheridas en la matriz.

Las mezclas ternarias EVOH/PA/Ionómero con composiciones mayoritarias en EVOH presentan una morfología en la que se puede apreciar una dispersión de partículas de tamaños más finos que en las mezclas binarias, debido presumiblemente al efecto compatibilizador del componente ionómero cuando está en cantidades del orden del 10%.

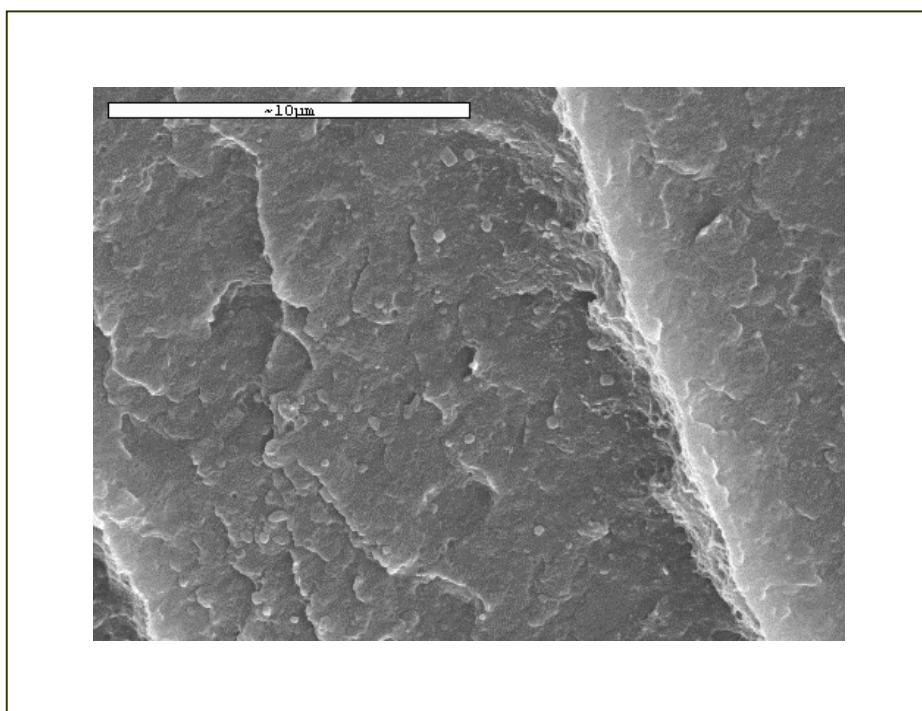


Figura 3.33: Micrografía SEM de la superficie fracturada de una mezcla EVOH/PA/Ionómero con porcentaje 70/20/10.

3.6.2.4. Comparación entre mezclas

A partir de los resultados obtenidos en el estudio morfológico de las distintas mezclas, donde se observa la formación para todo el rango de composiciones de una fina dispersión de partículas en la matriz, se puede concluir que en todas ellas se alcanza un comportamiento claramente inmisible.

Las mezclas binarias EVOH/Ionómero con composiciones iguales o mayoritarias en el componente ionómero, muestran un mayor grado de adhesión en la interfase, confirmado por la presencia de un número elevado de partículas dispersas adheridas en la matriz.

Las mezclas ternarias EVOH/PA/Ionómero con composiciones mayoritarias en EVOH presentan una morfología en la que se puede apreciar una dispersión de partículas de tamaños más finos que en las mezclas binarias, debido presumiblemente al efecto compatibilizador del componente ionómero cuando está en cantidades del orden del 10%.

3.7. Análisis Dinámico-Mecánico (DMA)

3.7.1. Introducción

La teoría clásica de la elasticidad está relacionada con las propiedades mecánicas de los sólidos elásticos, por la cual, de acuerdo con la ley de Hooke, la tensión es siempre directamente proporcional a la deformación (para pequeñas deformaciones) pero independiente de la velocidad de deformación:

$$\sigma = E \varepsilon \quad [\text{Ec. 3.17}]$$

donde σ es la tensión o fuerza realizada por unidad de superficie de muestra perpendicular al esfuerzo, ε es la deformación provocada por unidad de longitud de muestra en la dirección del esfuerzo, y E es el módulo elástico o módulo de Young, el cual determina la respuesta de un material elástico al ser sometido a una fuerza.

Pueden definirse diferentes módulos de elasticidad en función de la forma en que sea aplicada la fuerza deformante, así hablaremos de módulo de elasticidad en tracción (E) cuando el material sea deformado mediante estiramiento; módulo de flexión (B) cuando la deformación así lo sea, o módulo de cizalla (G) cuando sean aplicadas fuerzas idénticas en la misma dirección y sentido contrario sobre cada una de las caras del material (en diferente plano). Estos módulos no son independientes entre sí, sino que se hallan relacionados para el caso de materiales isotrópicos por la siguiente Ecuación:

$$E = 2G (1 + \nu) = 3B (1 - 2\nu) \quad [\text{Ec. 3.18}]$$

donde E es el módulo de Young, G es el módulo de cizalla y B es el módulo en compresión. El parámetro ν se conoce como la relación de Poisson, siendo una constante relacionada con los cambios dimensionales que sufre un material al ser sometido a diferentes tensiones. Más exactamente, la relación de Poisson se define como la relación entre la variación en el ancho del material por unidad de ancho y la variación en la longitud por unidad de longitud.

La teoría clásica de la hidrodinámica está relacionada con la teoría de los líquidos viscosos, para la cual, de acuerdo con la ley de Newton, la tensión es siempre directamente proporcional a la velocidad de deformación, pero independientemente de la propia deformación:

$$\sigma = \eta \left(\frac{dv}{dz} \right) \quad [\text{Ec. 3.19}]$$

donde (dv/dz) es el gradiente de velocidades en la dirección perpendicular al flujo, y η es la viscosidad.

Evidentemente, estos hechos son idealizaciones de comportamientos; aunque el comportamiento de muchos sólidos se aproxima a la ley de Hooke para deformaciones infinitesimales, y el de muchos líquidos se aproxima a la ley de Newton para velocidades de deformación infinitesimales, bajo otras condiciones se observan desviaciones de estos comportamientos, pudiendo distinguirse dos tipos fundamentales.

En el primero, en el que se aplica una deformación finita a un sólido (especialmente aquellos lo suficientemente blandos como para ser deformados sustancialmente sin rotura), las relaciones tensión-deformación son mucho más complicadas (deformación no-Hookeiana); de manera similar, en estado fluido con velocidades de deformación finitas, muchos fluidos (especialmente disoluciones poliméricas y polímeros sin disolver y sin entrecruzar) presentan importantes desviaciones de la ley de Newton (flujo no-Newtoniano). La línea de división entre infinitesimal y finito, depende, desde luego, del nivel de precisión considerado, y este varía mucho de un material a otro.

La segunda, aún en el caso de que la deformación y la velocidad de deformación sean infinitesimales, un sistema puede exhibir un comportamiento que combine características del estado líquido y del estado sólido. Por ejemplo, un cuerpo el cual no es lo suficientemente sólido no mantiene una deformación constante bajo una tensión constante pero continuará deformándose lentamente con el tiempo (*creep* o *arrastre*). Cuando uno de estos cuerpos es sometido a una deformación constante, la tensión requerida para mantenerla disminuye gradualmente (*relaxes* o *relajación*). Por otra parte, un cuerpo que no

es lo suficientemente líquido puede, mientras fluye bajo tensión constante, almacenar parte de la energía suministrada, en lugar de disiparla toda como calor; y puede recuperar parte de su deformación cuando quitamos la tensión (recuperación elástica).

Cuando tales cuerpos son sometidos a tensiones oscilatorias sinusoidales, la deformación no está exactamente en fase con la tensión (como ocurriría para un sólido perfectamente elástico) ni 90° fuera de fase (como ocurriría con un líquido puramente viscoso), pero sí en un sitio intermedio. Parte de la energía aportada es almacenada y recuperada en cada ciclo, y parte es disipada en forma de calor. Los materiales que presentan este comportamiento se conocen como viscoelásticos. Si tanto la deformación como la velocidad de deformación son infinitesimales, y la relación tensión-deformación y su dependencia con el tiempo se pueden describir mediante ecuaciones diferenciales lineales con coeficientes constantes, tendremos un comportamiento viscoelástico lineal; luego, para un experimento determinado la relación de la tensión con la deformación será una función del tiempo (o de la frecuencia) solamente, y no de la magnitud de la deformación.

La determinación de las propiedades mecánico dinámicas de los materiales poliméricos, así como la interpretación de las mismas, tiene un enorme interés tanto desde el punto de vista práctico como científico.

Los equipos más comúnmente utilizados para la medida de las propiedades dinámico-mecánicas determinan la deformación de un material como respuesta a fuerzas vibratorias. Generalmente, la fuerza aplicada y la deformación resultante varían sinusoidalmente con el tiempo. A partir de estos ensayos podemos obtener el módulo dinámico, el módulo de pérdida y la pérdida mecánica o fricción interna. Los módulos indican la rigidez del material, y pueden ser medidos de diferentes formas, en cizalla, en tracción o en flexión, dependiendo del equipo experimental. La pérdida mecánica o fricción interna nos da la cantidad de energía disipada como calor durante la deformación.

Los materiales perfectamente elásticos no tienen pérdida mecánica, almacenándose la energía de forma potencial cuando el material es deformado. Esta se convierte en cinética cuando la fuerza aplicada deja de

actuar, recuperando el material su forma habitual. Los líquidos viscosos son un ejemplo del otro extremo de comportamiento, donde toda la energía aportada al material es utilizada en deformarse, siendo disipada como calor.

Los materiales poliméricos son un ejemplo de materiales viscoelásticos, es decir, poseen tanto características de líquidos viscosos, como de sólidos elásticos. Cuando los materiales poliméricos son deformados, parte de la energía aportada es almacenada como energía potencial, mientras otra parte es disipada como calor. La energía disipada como calor es la que se manifiesta como pérdida mecánica o fricción interna.

Las pruebas dinámicas, en comparación con otro tipo de pruebas mecánicas, presentan algunas ventajas, como es el hecho de poder realizar un ensayo sobre un amplio rango de temperaturas y frecuencias en un periodo de tiempo relativamente corto, y de que a partir de los resultados es posible predecir todo el comportamiento del material así como estimar otras propiedades mecánicas.

De la misma forma, la investigación de los módulos y pérdida mecánica sobre un amplio rango de temperaturas y frecuencias nos permite un conocimiento profundo de la estructura químico-física de los polímeros y de la variación de sus propiedades. Así, estos parámetros dinámicos se han utilizado para determinar la región de transición vítrea, el espectro de relajación, el grado de cristalinidad, la orientación molecular, el grado de entrecruzamiento, separación de fases, cambios estructurales o morfológicos como consecuencia del procesado, así como la composición química en mezclas poliméricas o copolímeros.

3.7.2. Principios del análisis dinámico-mecánico

Con el objeto de determinar las propiedades dinámico mecánicas, tales como módulo dinámico o de almacenamiento E' (relacionada con la fracción de energía retenida por el polímero en cada periodo), módulo de pérdida E'' (fracción de energía disipada), y la pérdida o fricción interna ($\tan(\delta) = E''/E'$), se pueden utilizar diferentes métodos. Estos miden la respuesta (deformación) de un material sometido a fuerzas periódicas. De este modo los parámetros

vibracionales — amplitud, frecuencia, tipo de oscilación y propagación de la onda — se convierten en importantes variables en este análisis.

Son cuatro las clases de vibraciones utilizadas habitualmente en análisis dinámico-mecánico¹⁰²:

- *Vibraciones libres.* Si las propiedades mecánicas del material bajo investigación son lineales (por ejemplo, si sus propiedades son independientes de la amplitud de la vibración), entonces a una frecuencia de oscilación determinada el periodo y la disminución logarítmica define su comportamiento. Este es el principio básico de los experimentos de vibración libre.
- *Vibraciones de resonancia.* Cuando se aplica sobre un sistema mecánico una oscilación cuya amplitud es fija (pero en la cual podemos variar la frecuencia), la amplitud de la vibración resultante pasa a través de un máximo a una determinada frecuencia conocida como frecuencia de resonancia del sistema. El valor de la frecuencia de resonancia depende de las propiedades elásticas del sistema, mientras la amplitud de la resonancia nos da una medida de las fuerzas disipadas.
- *Propagación de ondas*¹⁰³: Diferentes tipos de ondas elásticas o inelásticas pueden propagarse a través de sólidos. La velocidad de propagación de estas ondas depende de la constante elástica y de la densidad del material. De esta manera, las constantes dinámicas elásticas pueden calcularse a partir de la velocidad de propagación de las ondas en un medio determinado. Cuando el material objeto de estudio presenta un comportamiento viscoso además de la respuesta elástica, los parámetros que describen las fuerzas disipadas pueden ser determinados a partir de la medida de la cantidad de energía disipada, relación de fase entre la tensión y la deformación, y la relación entre las amplitudes de la tensión (o deformación) en dos puntos diferentes a lo largo de la muestra.

- *Excitación sinusoidal y respuesta.* En estudios viscoelásticos de materiales poliméricos el método de excitación sinusoidal y respuesta es ampliamente utilizado, y el que se ha utilizado en este trabajo. En este caso, las fuerzas aplicadas y las deformaciones resultantes varían sinusoidalmente con el tiempo. La relación viene, habitualmente, especificada por la frecuencia en ciclos/seg. Para un comportamiento viscoelástico lineal, la deformación variará sinusoidalmente, aunque fuera de fase de la tensión (Figura 3.34). Este retraso de fase resulta del tiempo necesario para la reordenación molecular y

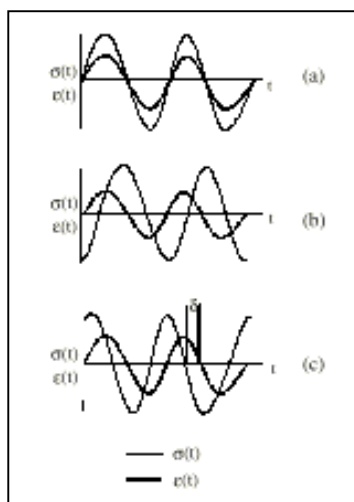


Figura 3.34: Representación esquemática de la relación entre esfuerzo y deformación para una excitación sinusoidal¹⁰⁵. (a) comportamiento elástico puro, (b) comportamiento viscoso puro, (c) comportamiento viscoelástico.

está asociado a fenómenos de relajación¹⁰⁴.

En este último caso, la tensión σ , y la deformación ϵ , pueden expresarse como:

$$\sigma = \sigma_0 \text{sen}(wt + \delta) \quad [\text{Ec. 3.20}]$$

$$\epsilon = \epsilon_0 \text{sen}(wt) \quad [\text{Ec. 3.21}]$$

donde t es el tiempo, w es la frecuencia angular, y δ es el ángulo de fase. La Ecuación [3.20] puede ser escrita:

$$\sigma = \sigma_0 \text{sen}(wt) \cos(\delta) + \sigma_0 \cos(wt) \text{sen}(\delta) \quad [\text{Ec. 3.22}]$$

mostrando que la tensión puede considerarse consistente en dos componentes, una en fase con la deformación y de amplitud $\sigma_0 \cos(\delta)$, y otra 90° fuera de fase con la deformación y de amplitud $\sigma_0 \sin(\delta)$. Si dividimos estas componentes por la deformación, podremos expresar la relación tensión/deformación a través del módulo E' en fase con la deformación (real) y el módulo E'' fuera de fase 90° con la deformación (imaginaria):

$$\sigma = \varepsilon_0 E' \sin \omega t + \varepsilon_0 E'' \cos \omega t \quad [\text{Ec. 3.23}]$$

donde:

$$E' = \frac{\sigma_0}{\varepsilon_0} \cos \delta \quad [\text{Ec. 3.24}]$$

$$E'' = \frac{\sigma_0}{\varepsilon_0} \sin \delta \quad [\text{Ec. 3.25}]$$

El tratamiento matemático de las cargas cíclicas puede simplificarse mucho utilizando una notación compleja para la tensión y la deformación, obteniéndose:

$$\sigma^* = \sigma_0 e^{i(\omega t + \delta)} \quad [\text{Ec. 3.26}]$$

$$\varepsilon^* = \varepsilon_0 e^{i\omega t} \quad [\text{Ec. 3.27}]$$

donde $i = \sqrt{-1}$. El módulo complejo E^* se podrá expresar como:

$$E^* = \frac{\sigma^*}{\varepsilon^*} = \frac{\sigma_0}{\varepsilon_0} e^{i\delta} = \frac{\sigma_0}{\varepsilon_0} (\cos \delta + i \sin \delta) = E' + iE'' \quad [\text{Ec. 3.28}]$$

donde E' es la relación de la amplitud de la componente en fase de la tensión con la amplitud de la deformación y E'' es la relación de la amplitud de la componente fuera de fase de la tensión con la amplitud de la deformación. Al módulo E' se le denomina módulo elástico de almacenamiento dado que es directamente proporcional a la cantidad de energía almacenada en cada ciclo

(Figura 3.35). El módulo E'' es conocido como el módulo elástico de pérdida dado que es directamente proporcional a la energía disipada como calor por ciclo cuando el material es deformado.

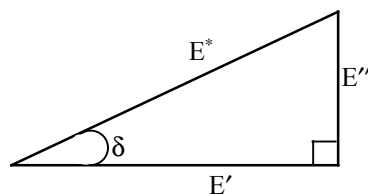


Figura 3.35: Descomposición del módulo complejo en sus partes real e imaginaria en función del desfase.

En muchos casos E'' es bastante menor que E' , y por lo tanto $|E^*| \approx E'$. Consecuentemente se acostumbra a definir el comportamiento mecánico dinámico de los materiales poliméricos en términos de E' y $\tan\delta$, estando esta última definida como:

$$\tan \delta = \frac{E''}{E'} \approx \frac{\Delta}{\pi} \quad [\text{Ec. 3.29}]$$

Esta última relación se conoce, a menudo, como tangente o factor de pérdida y es la relación entre la energía disipada y la energía potencial máxima almacenada por ciclo. En vez de la $\tan \delta$, a veces es utilizada la disminución logarítmica o amortiguamiento mecánico, $\Delta = \pi \tan\delta$, en función del equipo de medida disponible.

El factor de pérdida, $\tan \delta$, y en particular el módulo de pérdida, E'' , es sensible, además de a muchos movimientos moleculares, a varias transiciones. Estas transiciones o relajaciones se denominan α , β , γ ,... en orden decreciente de temperatura y están asociadas a diferentes tipos de movimiento de la cadena principal o grupos laterales. Entre ellas, la transición principal, relajación α , está asociada a movimientos cooperativos de segmentos de cadena principal. Esta transición se relaciona con la transición vítrea, T_g .

Entre otras aplicaciones, la técnica es adecuada para el estudio de la miscibilidad alcanzada en mezclas de polímeros y copolímeros. En presencia de mezclas miscibles, los picos de $\tan \delta$ correspondientes a los componentes puros

desaparecerán, dando lugar a un único pico intermedio como consecuencia de la miscibilidad.

3.7.3. Metodología experimental

Se empleó un equipo Perkin-Elmer DMA-7e, como el mostrado en la Figura 3.36a, para el análisis de los cambios producidos en las distintas transiciones térmicas así como en los módulos de almacenamiento E' , y pérdida E'' , de las mezclas binarias EVOH/PA y EVOH/Ionómero y ternarias EVOH/PA/Ionómero. Las muestras fueron ensayadas utilizando el accesorio de flexión en tres puntos, ver Figura 3.36b, que se compone de una plataforma de 5mm y un vástago central, equipado con una cuchilla en el extremo de apoyo sobre la probeta que oscila en la dirección z (perpendicular a la muestra). El método de ensayo fue el de excitación sinusoidal y respuesta previamente descrito.

La temperatura a la que aparecen los máximos de las relajaciones depende tanto de la frecuencia como de la variable elegida (E'' ó $\tan\delta$) para representar los resultados, lo cual hace necesario consignar estos datos en los resultados experimentales. Puesto que la temperatura de transición vítrea puede determinarse mediante otras técnicas, se suelen expresar los resultados de las medidas dinámico-mecánicas en condiciones que proporcionen datos comparativos, es decir, a frecuencias bajas (1 Hz, generalmente) y en función de máximos del módulo de pérdida, pues en estas condiciones la temperatura de transición vítrea obtenida es comparable con la que suministran las medidas calorimétricas. En cualquier caso, mediante calorimetría se determinan temperaturas de transición vítrea que pueden llegar a ser 15°C más bajas que las procedentes de medidas dinámico-mecánicas¹⁰⁶.

Se activaron los controles dinámico y estático al comienzo de cada ensayo con el fin de mantener el desplazamiento en la región de la transición vítrea y asegurar un contacto continuo entre el extremo de la prueba o vástago y la muestra. Se fijó un valor para la fuerza estática de un 20% superior a la fuerza dinámica aplicada, al tiempo que la amplitud del desplazamiento dinámico se mantuvo constante en 15 μ m. Para la determinación de las distintas relajaciones térmicas, se realizaron barridos a frecuencia constante con una velocidad de

calentamiento de 5°C/min entre las temperaturas de -100°C y 165°C. La calibración de la temperatura se llevó a cabo utilizando agua e indio.

Se realizaron ensayos dinámico-mecánicos sobre los sistemas poliméricos binarios y ternarios, a partir de film obtenidos por moldeo por compresión y expuestos a dos condiciones de ensayo: secas y saturadas en agua (100%HR),

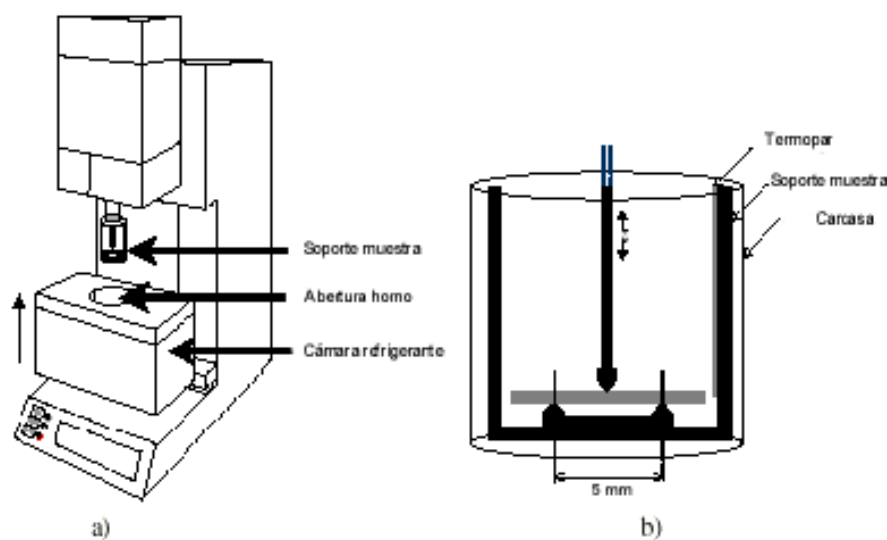


Figura 3.36: Esquema de un *DMA-7e* fabricado por Perkin-Elmer a) analizador y b) montaje de la muestra.

según se detalla en el Apartado 3.2.

3.7.4. Comportamiento viscoelástico de las mezclas secas.

3.7.4.1. Comportamiento viscoelástico de los componentes puros

En las Figuras 3.37, 3.38 y 3.39 se muestran los comportamientos viscoelásticos (módulo de pérdida E'' , módulo de almacenamiento E' y desfase $\tan \delta$) del copolímero EVOH, PA amorfa e ionómero, respectivamente.

a) Copolímero EVOH

La Figura 3.37 representa el espectro dinámico-mecánico para el copolímero EVOH obtenido mediante enfriado brusco desde el fundido, en el que se puede observar la variación de E' , E'' y $\tan \delta$ con la temperatura. Atendiendo a la curva de $\tan \delta$, el EVOH exhibe tres relajaciones β , α y α_c a las temperaturas de -31°C, 56°C y 116.5°C, respectivamente. La relajación β que aparece a -31°C es también

conocida como sub- T_g . La interpretación de su origen no está completamente establecida. Algunos autores¹⁰⁷ atribuyen esta relajación a movimientos locales en la región interfacial debidos a rotaciones de segmentos de cadena poliolefinicos. Otros en cambio, la asocian con la relajación de los enlaces de hidrógeno entre los grupos hidroxilo existentes en la fase cristalina^{108,109,110}. Según Takayanagi¹¹¹ esta relajación se debe a movimientos locales de torsión correspondientes a aquellos segmentos de cadena alrededor de los cuales las moléculas de agua absorbidas han roto los enlaces de hidrógeno. Sin embargo, esta relajación, que parece estar causada por la presencia de pequeñas cantidades de agua absorbida, puede ser observada también en muestras sometidas a un proceso de secado.

La relajación que aparece a 56°C se denominada relajación α o principal. Se considera la transición vítrea del copolímero debido a su intensidad y a la disminución tan acusada que experimenta el módulo de almacenamiento en esta región, consecuencia del movimiento cooperativo de grandes segmentos de las cadenas. Además, a estas frecuencias tan bajas aparece a una temperatura próxima a la T_g calorimétrica, si bien suele ser sensiblemente superior a la hallada por medidas calorimétricas¹⁰⁶. Esta temperatura marca el límite inferior de la movilidad de largo alcance de segmentos de cadena, y por ello implica una barrera energética mayor que cualquier otra relajación secundaria del estado vítreo.

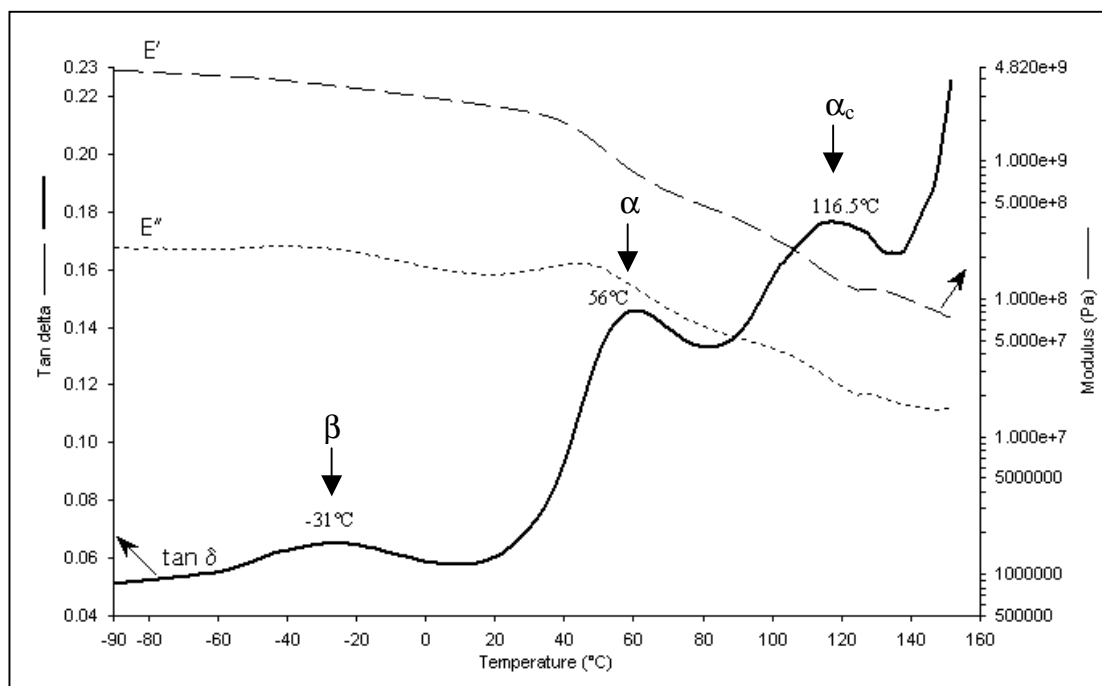


Figura 3.37: Variación de E'' , E' y $\tan \delta$ con la temperatura para el copolímero EVOH.

Se ha observado en el EVOH otra relajación a 116.5°C (transición α_c) que por analogía con el polietileno y otros polímeros altamente cristalinos, se asocia con una baja movilidad en la fase cristalina¹¹². Esta relajación está influenciada por el movimiento en la fase cristalina de cristales con menor perfección, consecuencia del enfriamiento brusco aplicado durante el proceso de obtención.

A muy bajas temperaturas, en la zona vítrea, el movimiento de las cadenas macromoleculares se encuentra congelado. Por ello, el copolímero presenta un valor elevado de módulo de almacenamiento, $E'_{-90^\circ\text{C}}$. A medida que se aumenta la temperatura, es posible una movilidad parcial en las cadenas (relajación β) observándose un descenso gradual del módulo. Finalmente, en la región de la transición vítrea donde tiene lugar la relajación α , el módulo E' del copolímero EVOH muestra un descenso moderado, como consecuencia de una mayor movilidad en la fase amorfa. No obstante, el copolímero EVOH sigue exhibiendo cierta resistencia mecánica, producto de la cristalinidad presente en el material.

b) Poliamida amorfa

La dependencia con la temperatura de las variables representativas del comportamiento viscoelástico (módulo de pérdida E'' , módulo de

almacenamiento E' y desfase $\tan \delta$) para la PA amorfa se muestra en la Figura 3.38. Se observa en $\tan \delta$ una intensa relajación viscoelástica a 129°C , correspondiente a la relajación principal α y asociada a la elevada fracción de fase amorfa presente en el polímero.

El módulo de almacenamiento E' , presenta un valor inicial en estado vítreo, inferior al copolímero EVOH, sin embargo, éste valor se mantiene prácticamente inalterable con la temperatura, llegando a ser superior al EVOH en el intervalo de temperaturas comprendido entre el comienzo de la relajación principal α del EVOH y la de la propia PA amorfa. Por encima de esta temperatura las propiedades de módulo disminuyen de forma acusada debido a su naturaleza amorfa, perdiendo rápidamente su consistencia mecánica.

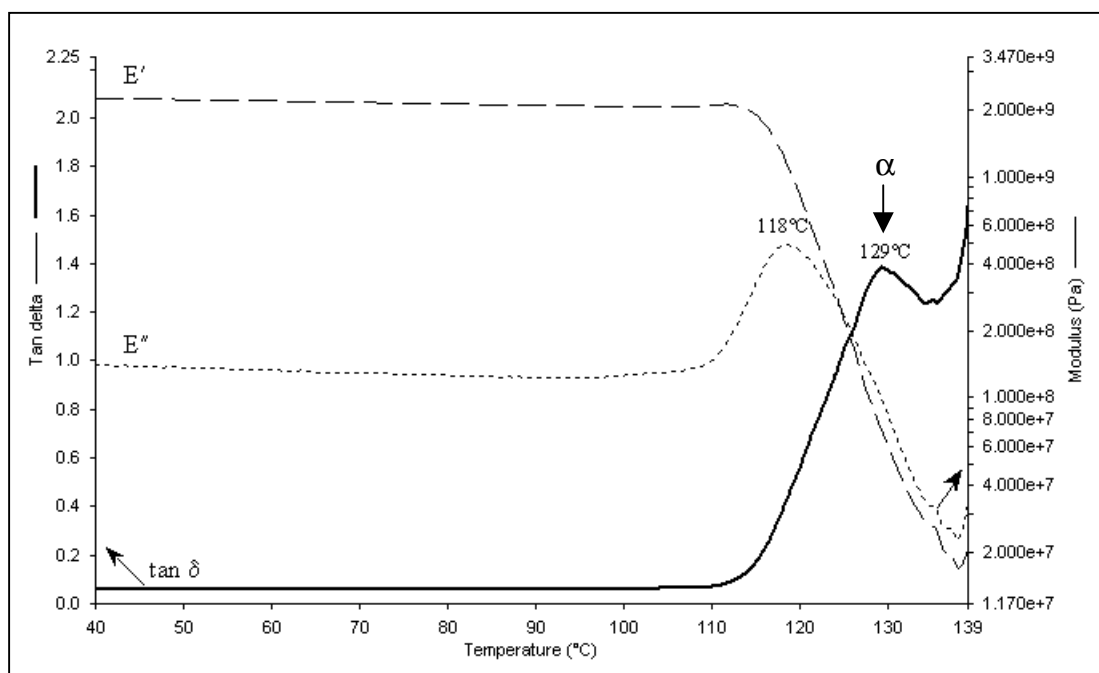


Figura 3.38: Variación de E'' , E' y $\tan \delta$ con la temperatura para la PA amorfa.

c) Ionómero

La Figura 3.39 muestra el comportamiento viscoelástico (E'' , E' y $\tan \delta$) para el ionómero. Como ya se vió en el Apartado 3.3.3.3 mediante DSC, en algunos ionómeros empleados en mezclas con EVOH se pueden identificar dos

transiciones o relajaciones. Según Samios y col.¹¹³ estas relajaciones están asociadas a: (i) relajación β' (a -17°C) producida por movimientos de segmentos de cadena corta poliolefinicos y grupos carboxilato sin ionizar y (ii) transición orden-desorden en el agregado iónico¹¹⁴.

En nuestro caso, el ionómero utilizado solamente muestra la presencia en la curva $\tan \delta$ de una relajación sumamente ancha entorno a la temperatura de 48°C , presumiblemente asociada con la transición orden-desorden en el agregado iónico, por encima de la cual el material presenta una excesiva flexibilidad. La formación de agregados iónicos puede aumentar el módulo, ya que actúa como un entrecruzador¹¹⁵. No obstante, el módulo de almacenamiento, E' , muestra un descenso gradual a medida que las atracciones iónicas van desapareciendo.

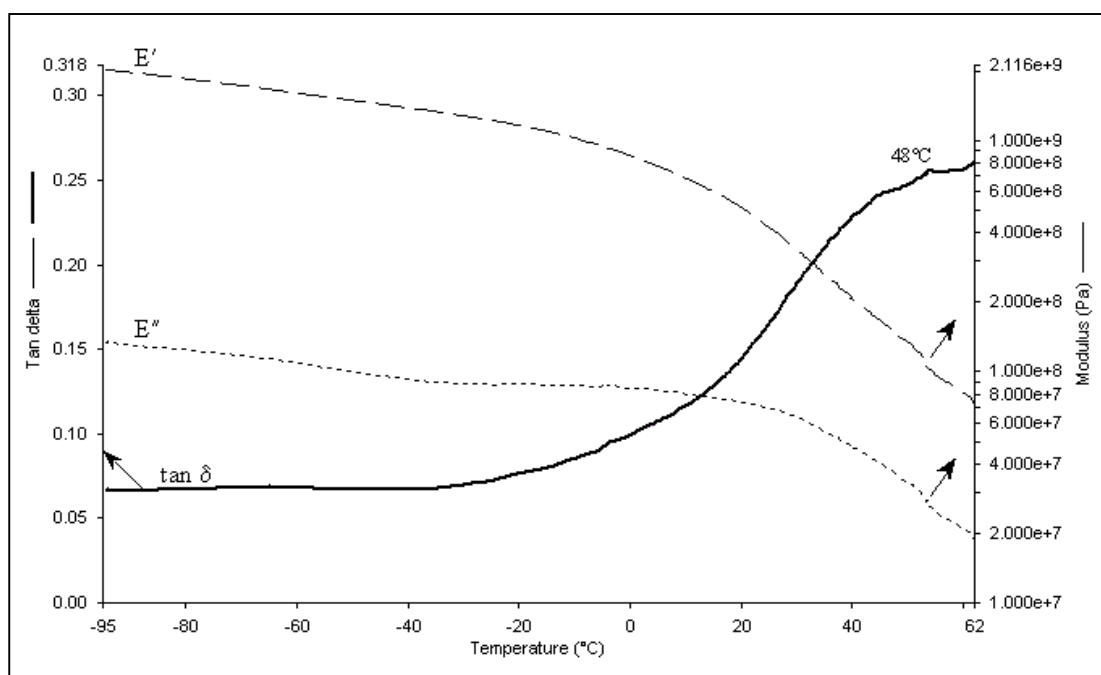


Figura 3.39: Variación de E'' , E' y $\tan \delta$ con la temperatura para el ionómero.

3.7.4.2. Alteración de la señal dinámico-mecánica del EVOH con el proceso de obtención y el tratamiento térmico de recocido.

Es frecuente el empleo del análisis dinámico-mecánico (DMA) como técnica complementaria a la hora de abordar estudios de miscibilidad en mezclas de polímeros, siendo en particular utilizada en numerosos casos para analizar la compatibilidad del EVOH con otros polímeros. Sin embargo, se ha observado que la forma de las curvas de DMA del EVOH es extremadamente dependiente de factores como las condiciones empleadas en su obtención (enfriamiento lento o brusco) y la aplicación de tratamientos térmicos posteriores (recocido).

a) Influencia del proceso de obtención

Para lograr un esclarecimiento más completo de la influencia de las condiciones de obtención sobre las relajaciones que tienen lugar en el copolímero EVOH, se prepararon muestras a diferentes velocidades de enfriamiento desde el fundido: – lento (muestra enfriada lentamente en la prensa de platos calientes), brusco (muestra enfriada en agua)–. Antes de ser ensayadas las muestras fueron sometidas a un secado a 110°C durante 1 hora para eliminar la influencia del agua. En la Figura 3.40 se representan las curvas $\tan \delta$ para las

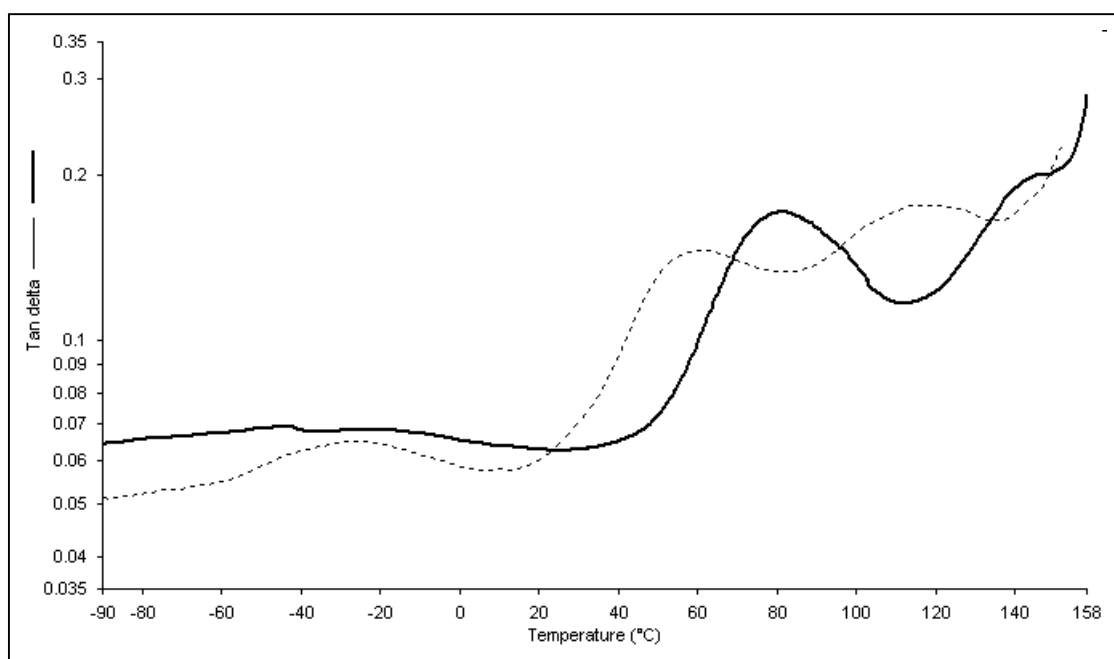


Figura 3.40: Variación de $\tan \delta$ con la temperatura para el copolímero EVOH obtenido mediante: (----) enfriamiento brusco; (—) enfriamiento lento.

muestras obtenidas a diferentes velocidades de enfriamiento desde el fundido.

A la vista de los resultados se deduce que los picos de las relajaciones del EVOH se ven alterados en posición e intensidad, como consecuencia del proceso de obtención seguido. En particular, la muestra obtenida mediante enfriamiento lento presenta un valor para la relajación principal α superior al observado en la muestra enfriada bruscamente. Este desplazamiento hacia temperaturas mayores del pico de la relajación α y su mayor resolución, ocurren como consecuencia del perfeccionamiento de la fase cristalina durante el proceso de enfriamiento lento. Según los resultados obtenidos mediante la técnica de rayos X (WAXS) y analizados en el Apartado 3.5.3, el proceso de enfriamiento lento origina cambios estructurales sobre el EVOH que favorecen la obtención de una estructura cristalina monoclinica con mayor estabilidad que la estructura ortorrómbica alcanzada durante el enfriamiento brusco, así como un incremento en la cristalinidad y quizás también un aumento de la rigidez en la fase amorfa.

Por otra parte, la muestra enfriada bruscamente permite la suficiente movilidad en la fase cristalina como para que se observe la relajación α_c . Sin embargo, no sucede así en la muestra obtenida mediante enfriamiento lento, dado que el mayor perfeccionamiento de la fase cristalina desplaza la relajación α_c hacia temperaturas mayores, en las que ya el copolímero EVOH no tiene suficiente consistencia mecánica como para que se pueda medir en el analizador dinámico-mecánico.

La relajación β (o también denominada sub- T_g) disminuye en intensidad y se desplaza ligeramente hacia temperaturas mayores, a medida que aumenta la perfección alcanzada en la fase cristalina de la muestra obtenida por enfriamiento lento.

b) Influencia del tratamiento de recocido

Para poder estudiar la influencia del tratamiento térmico de recocido sobre las relajaciones viscoelásticas en el copolímero EVOH, se procedió al secado de una muestra obtenida mediante enfriamiento brusco y posterior recocido a diferentes temperaturas y tiempos. En la Figura 3.41 se representa la curva $\tan \delta$ de una muestra secada a 110°C durante 1 hora, posteriormente recocida a 150°C durante 30 minutos, y de nuevo recocida a 170°C durante 30 min. En esta

Figura se puede observar que las tres relajaciones exhibidas originalmente por la muestra seca, cambian de posición e intensidad a medida que el tratamiento de recocido es más severo. Como también se pudo apreciar mediante WAXS (ver Apartado 3.5.3), el tratamiento de recocido origina cambios estructurales sobre el EVOH similares a los alcanzados durante un proceso de enfriamiento lento desde el fundido y que dan lugar a una transformación de estructura ortorrómbica a monoclinica. Asimismo, el tratamiento de recocido sobre la muestra obtenida mediante enfriamiento brusco produce un perfeccionamiento de la fase cristalina, que conlleva una pérdida de movilidad (aumento de la rigidez). De este modo, se observa en la relajación α (asociada con la T_g del polímero) un desplazamiento hacia temperaturas superiores a medida que se intensifican las condiciones de recocido, ya que la transición vítrea está asociada fundamentalmente a la fase amorfa del sistema.

La relajación α_c , observada en todas las muestras obtenidas tras enfriamiento brusco desde el fundido se desplaza también hacia temperaturas superiores. A la vista de los resultados se deduce que a medida que se incrementa la severidad del recocido se favorece el perfeccionamiento de la fase cristalina y por ello se imponen unas mayores restricciones al movimiento. De esta forma la relajación α_c en la muestra recocida a 170°C durante 30 minutos ya no llega a detectarse, dado que sucedería a temperaturas más elevadas.

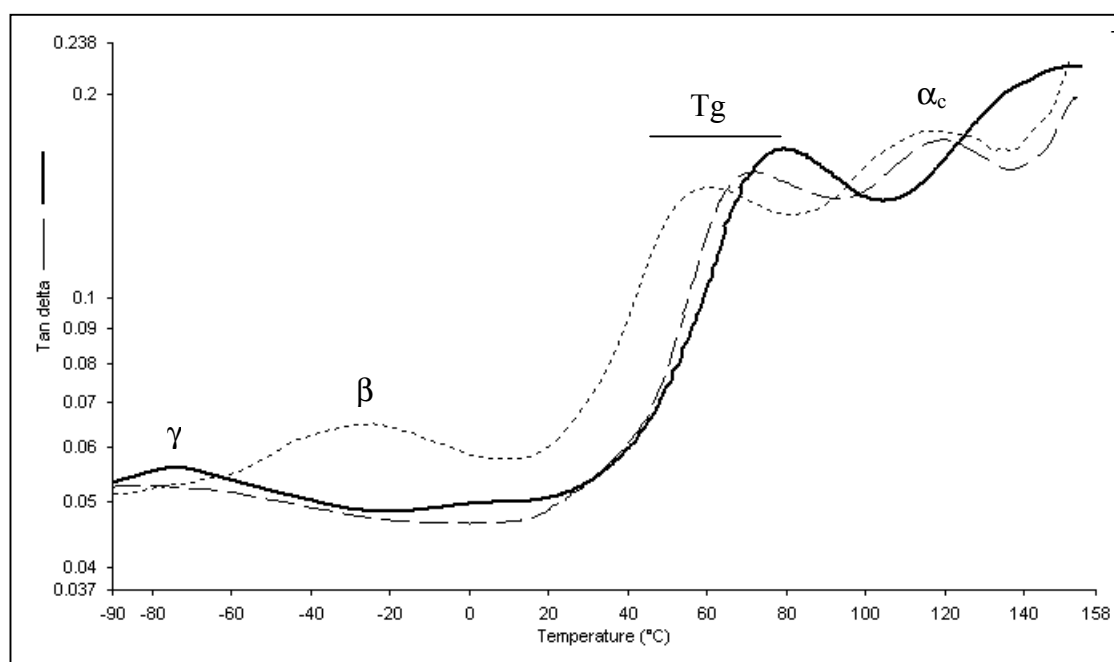


Figura 3.41: Variación de tan δ con la temperatura para una muestra de EVOH obtenida mediante enfriamiento brusco y sometida posteriormente a progresivos tratamientos térmicos: (---) secado a 110°C durante 1h; (- -) recocido a 150°C durante 30min; (—) recocido a 170°C durante 30min.

Por otro parte, la relajación β del copolímero EVOH (asociada al movimiento en la región interfacial) experimenta una disminución en su intensidad a medida que se reduce la región interfacial, como resultado de la mejora producida en la fase cristalina con el incremento de la temperatura de recocido. Asimismo, también se produce un desplazamiento de la relajación β hacia temperaturas más altas, como se puede apreciar en la muestra expuesta al recocido de mayor temperatura (170°C, 30 min), donde la relajación aparece a la temperatura de 6.2°C.

En esta última muestra, recocida a 170°C durante 30 min, aparece visible a la temperatura -75°C un pico presumiblemente asociado a la relajación γ . Esta relajación puede haberse desplazado a temperaturas mayores, producto del tratamiento de recocido. De cualquier modo, su origen no está del todo esclarecido y pudiera estar provocado por el movimiento de las unidades metilénicas de la fracción de comonomero etileno. Debido a que la cunidad mayoritaria es el alcohol vinílico, la intensidad de esta relajación es sumamente pequeña.

Como se ha podido comprobar, los citados efectos tienen una marcada influencia sobre la morfología del polímero obtenida, y en particular sobre la forma de la señal dinámico-mecánica (DMA). Por tanto, se debe tener un especial cuidado en el análisis de los resultados de DMA en términos de compatibilidad entre polímeros. A continuación, se estudiará la compatibilidad en las distintas mezclas binarias y ternarias.

3.7.4.3. Estudio de miscibilidad en las mezclas binarias y ternarias mediante análisis dinamo-mecánico.

a) Mezclas binarias EVOH/PA

La Figura 3.42 muestra el comportamiento viscoelástico (módulo de pérdida, E'') de la mezcla binaria EVOH/PA en la región de la relajación principal α , para una composición particular de 80/20 (enfriada bruscamente desde el fundido). En esta Figura se observa que los picos correspondientes a las relajaciones α de los componentes puros, en particular 67°C para el EVOH y 118°C para la PA,

prácticamente no se alteran en la mezcla 80/20, resultando 68.3°C y 117°C respectivamente. Este comportamiento ha sido observado también en el resto de mezclas estudiadas.

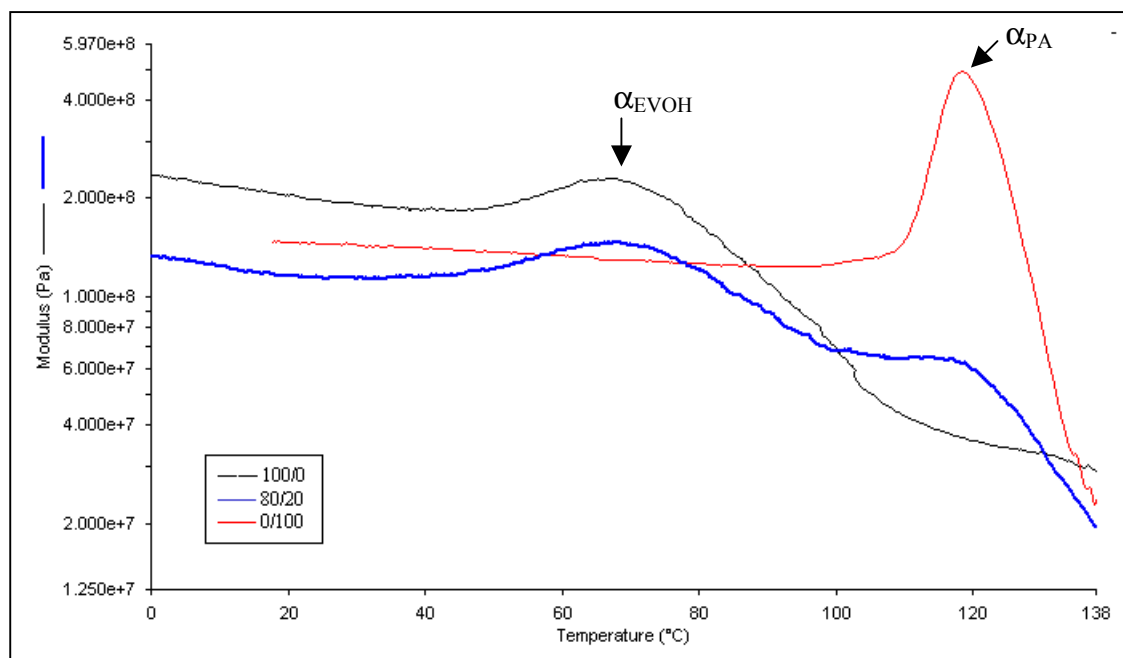


Figura 3.42: Variación del módulo de pérdida, E'' , con la temperatura para la mezcla binaria EVOH/PA a las composiciones indicadas.

Los valores de las relajaciones viscoelásticas han sido determinados sobre la curva de módulo de pérdida (E'') en lugar de la curva $\tan \delta$, dado que se identifica mejor el pico correspondiente a la relajación principal α (asociado con la transición vítrea), y además existe una mayor aproximación con los valores obtenidos mediante DSC, como puede observarse en la Tabla 3.16.

En términos generales, estos resultados obtenidos mediante DMA parecen indicar la ausencia de compatibilidad (miscibilidad) en las mezclas, ya apuntada anteriormente con los estudios de DSC y SEM.

b) Mezclas binarias EVOH/Ionómero

La Figura 3.43 muestra el comportamiento viscoelástico (módulo de pérdida, E'') de la mezcla binaria EVOH/Ionómero en la región de la relajación principal α para varias composiciones. Las curvas E'' de las mezclas ensayadas EVOH/Ionómero se hallan comprendidas entre las de los componentes puros y tienden a aproximarse a éstas en función de la composición. De una manera

cualitativa, la asociación de estos componentes en la mezcla permite que puedan formarse entre si enlaces de puente de hidrógeno y/o interacciones iónicas, dando lugar a un aumento de la rigidez en el ionómero y a la flexibilización del EVOH.

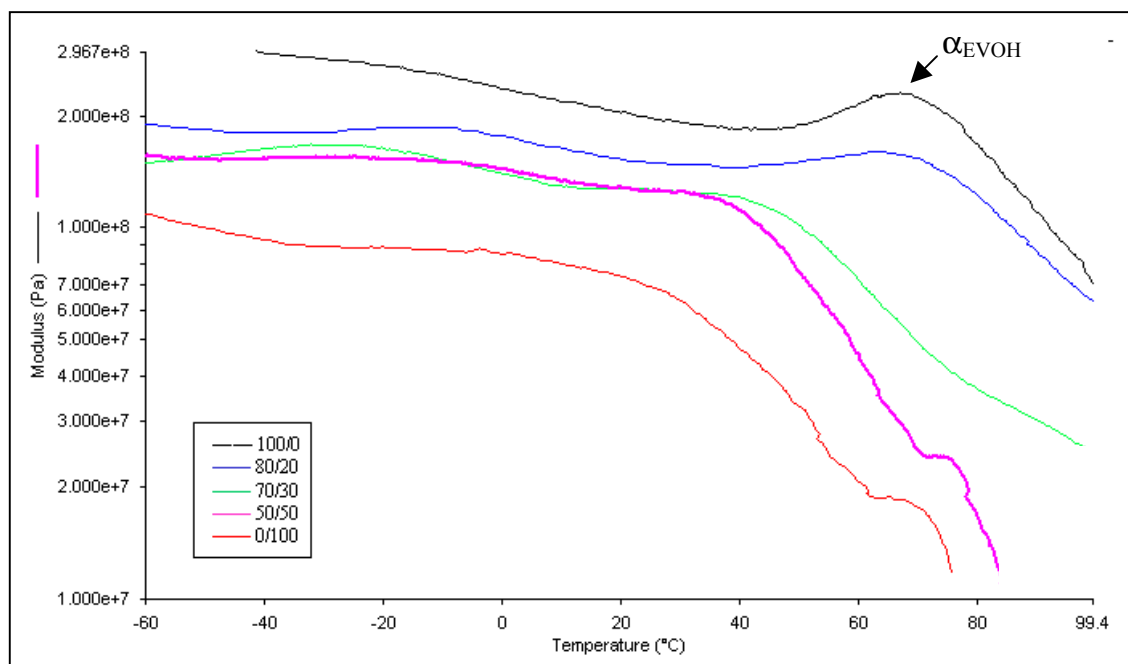


Figura 3.43: Variación del módulo de pérdida, E'' , con la temperatura para la mezcla binaria EVOH/Ionómero a las composiciones indicadas.

La relajación principal α del EVOH, asociada con la transición vítrea de estos copolímeros, se observa claramente en la mezcla 80/20 a una temperatura de 65°C , similar a la del componente puro. En el resto de mezclas EVOH/Ionómero no puede observarse esta relajación α , debido al efecto flexibilizante que ejerce la amplia relajación del ionómero sobre el EVOH. Sin embargo, en estas mezclas es posible localizar la relajación β que tiene lugar en el EVOH a una temperatura inferior. Esta relajación se muestra como un pico sumamente ancho que disminuye en intensidad a medida que aumenta el contenido de ionómero en la mezcla. Además, su localización sucede a temperaturas sensiblemente menores para la mezcla 70/30, debido a la mayor facilidad de movimiento que se produce en la región interfacial por la presencia de ionómero.

c) Mezclas ternarias EVOH/PA/Ionómero

La Figura 3.44 muestra el comportamiento viscoelástico (módulo de pérdida, E'' y $\tan \delta$) de la mezcla ternaria EVOH/PA/Ionómero para tres composiciones determinadas. El aumento del contenido de ionómero flexibiliza la mezcla ternaria a temperaturas por encima de la temperatura ambiente, mientras que la presencia de poliamida amorfa incrementa la rigidez de la mezcla hasta temperaturas cercanas a su relajación principal.

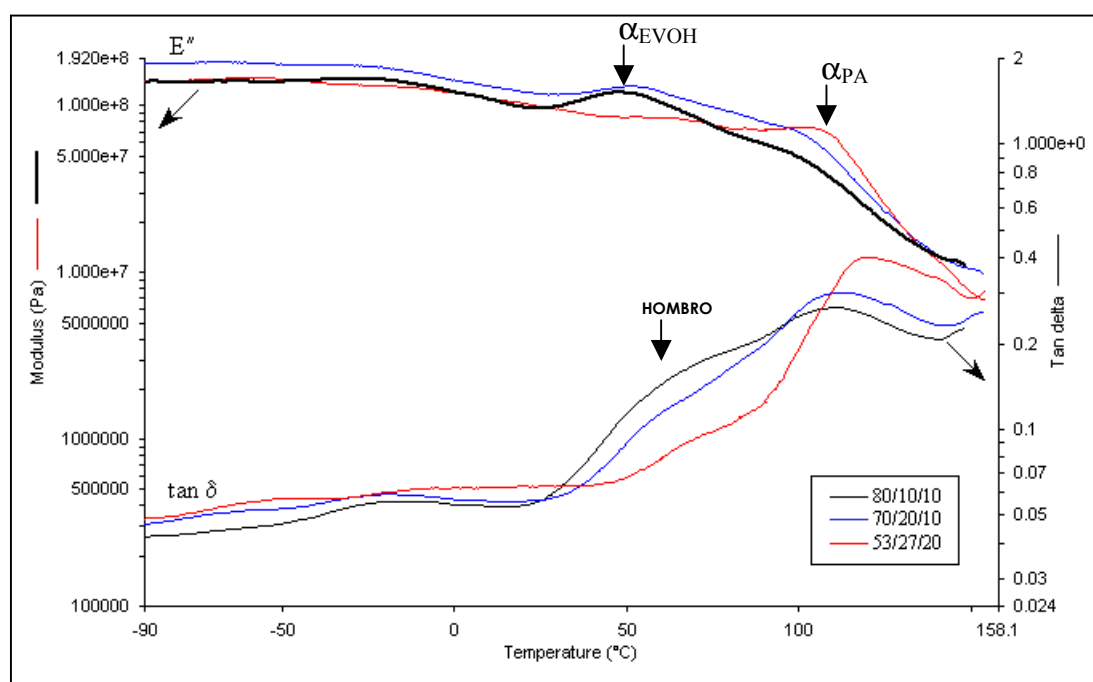


Figura 3.44: Variación del módulo de pérdida, E'' , con la temperatura para la mezcla ternaria EVOH/PA/Ionómero a las composiciones indicadas.

El análisis de la miscibilidad en estas mezclas ternarias se hace extremadamente difícil, a partir del estudio de los picos correspondientes a las relajaciones principales de cada componente. Por una parte, se encuentra el efecto de la superposición de la relajación principal α de la PA amorfa con la relajación α_c asociada al movimiento en la fase cristalina del EVOH. Ambas relajaciones aparecen a la misma temperatura cuando las muestras son obtenidas mediante enfriamiento brusco. Por otro lado, el proceso de obtención empleado (enfriamiento brusco) en las muestras da lugar a un hombro ancho (T_g) en la curva $\tan \delta$ que puede inducir, a priori, a la existencia de algún tipo de

interacción (compatibilidad) entre los grupos funcionales presentes en la mezcla ternaria.

Con el fin de eliminar la influencia de estos factores, en el estudio de la miscibilidad de las mezclas, se procedió a someter la muestra 80/10/10 a un recocido a 150°C durante 30 min. La Figura 3.45 pone de manifiesto la falta de miscibilidad encontrada en las mezclas ternarias. La aplicación del tratamiento de recocido ha permitido desplazar la relajación α_c del EVOH hacia temperaturas superiores, así como definir mejor la señal dinámico-mecánica, de tal modo que es posible observar claramente sobre las curvas E'' y $\tan \delta$ las dos relajaciones principales correspondientes al EVOH y PA amorfa. Las temperaturas a las que aparecen estas dos relajaciones prácticamente coinciden con las de los componentes puros.

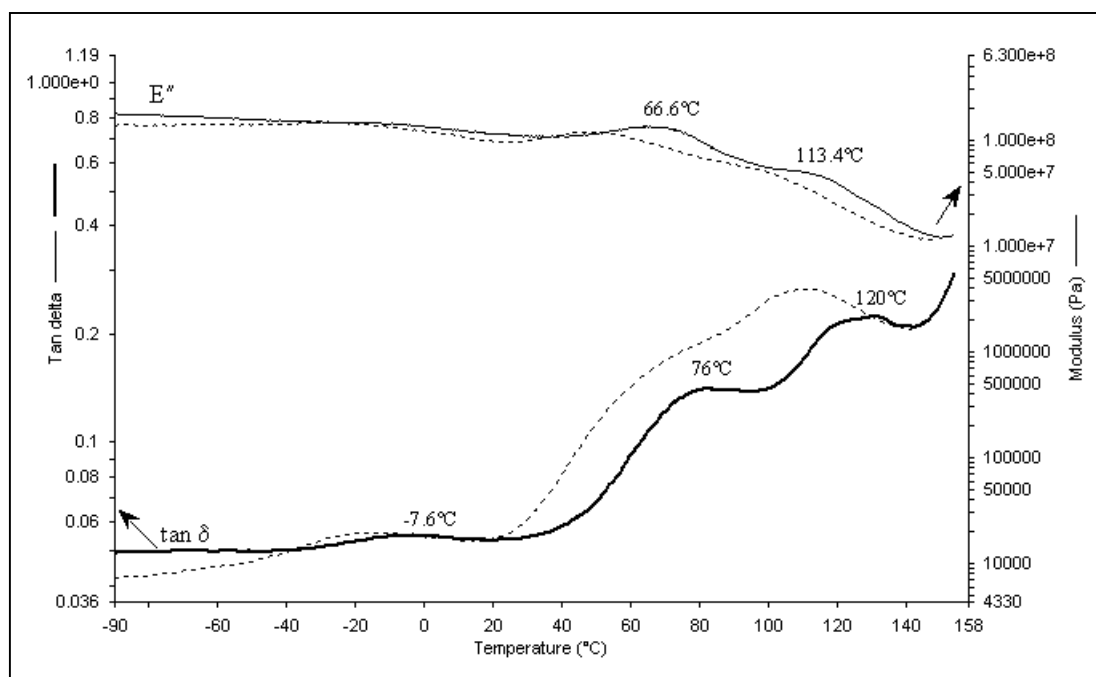


Figura 3.45: Variación de E'' y $\tan \delta$ con la temperatura para una muestra 80/10/10 de EVOH/PA/Ionómero obtenida mediante enfriamiento brusco y sometida posteriormente a progresivos tratamientos térmicos: (----) secado a 110°C durante 1h; (—) recocido a 150°C durante 30 min.

3.7.5. Efecto del agua absorbida sobre el comportamiento viscoelástico de los componentes puros y de las mezclas

Como ya es sabido, la absorción de agua produce un efecto plastificante en polímeros hidrofílicos, reduciendo sus características mecánicas (módulo E'' y E') y desplazando la aparición de su relajación principal α a temperaturas más bajas.

Se han ensayado muestras de los componentes puros y mezclas saturadas en agua (100%HR), al objeto de analizar la influencia del agua absorbida sobre el comportamiento viscoelástico en cada uno de los casos.

3.7.5.1. Comportamiento viscoelástico de los componentes puros saturados en agua (100%HR)

a) Copolímero EVOH saturado

El efecto del agua absorbida sobre las relajaciones viscoelásticas del copolímero EVOH se muestra en la Figura 3.46. La presencia de grupos —OH en el EVOH hace que éste sea altamente higroscópico y que sus propiedades mecánicas y medidas se vean afectadas por la presencia de agua. Cabe señalar, que los grupos —OH pueden formar fuertes enlaces intra e intermoleculares del tipo puente de hidrógeno que son destruidos por las moléculas de agua absorbidas o reemplazados por otros más lábiles, resultando una mayor movilidad en la región amorfa. De este modo, la relajación α en el EVOH saturado aparece a temperaturas más bajas, pues los movimientos en la transición vítrea están asociados a la región amorfa del copolímero. La temperatura a la que se produce la relajación principal α , considerando la curva de módulo de pérdida, E'' , sufre un desplazamiento desde la temperatura de 67°C para el copolímero EVOH seco hasta un valor de -6°C para el EVOH saturado, resultando por tanto una reducción máxima en temperaturas de 73°C, como se ilustra en la Tabla. 3.16.

El efecto plastificante del agua impide apreciar otras relajaciones viscoelásticas, como la relajación β , que era claramente visible en el copolímero EVOH seco y que en este caso, ha sido desplazada a temperaturas inferiores, quedando fuera del rango estudiado. Igualmente, la relajación α_c asociada a la fase cristalina del copolímero resulta difícil de identificar, mostrándose como un hombro ancho próximo a la temperatura a la que el material pierde su consistencia mecánica.

El hecho de que exista una mayor movilidad en las zonas amorfas, implica un descenso más acusado del módulo de almacenamiento E' en la región de la transición vítrea, en comparación con el copolímero EVOH seco.

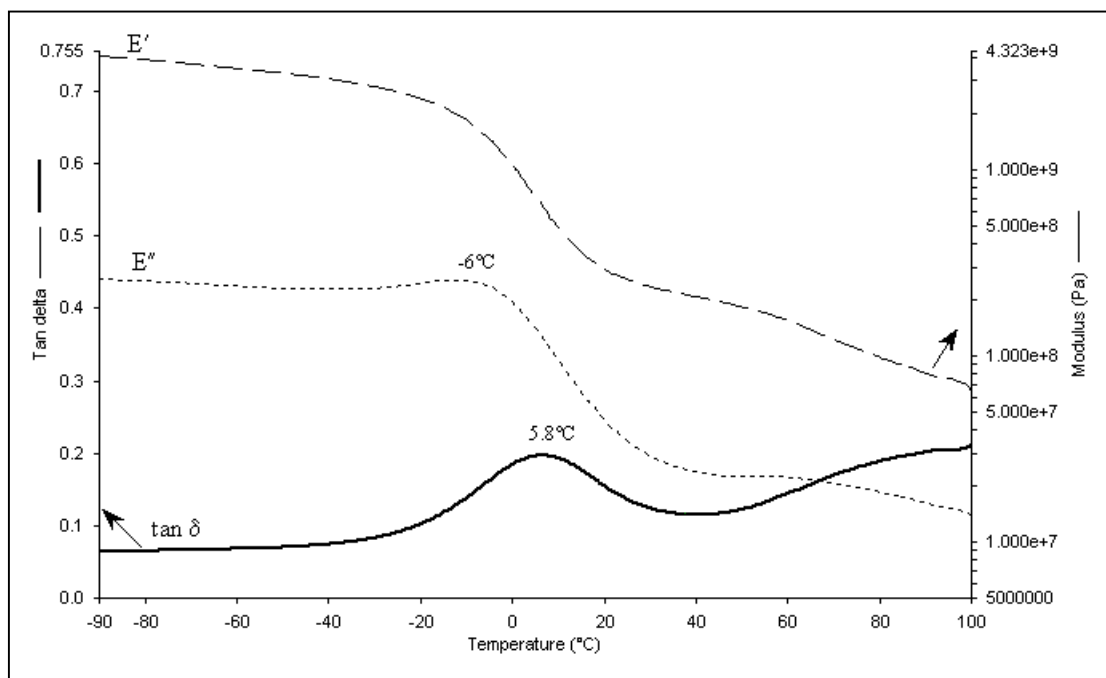


Figura 3.46: Variación de E'' , E' y $\tan \delta$ con la temperatura para el copolímero EVOH saturado en agua (100%HR).

b) Poliamida amorfa saturada

La Figura 3.47 muestra el comportamiento viscoelástico (módulos E' , E'' y $\tan \delta$) de la PA amorfa saturada en agua (100%HR). Como ya se ha estudiado previamente en el Apartado 3.4.4.1 de esta Memoria, la PA presenta también un marcado carácter higroscópico que favorece la absorción de agua en las zonas amorfas. La mayor facilidad de movimiento en estas regiones se produce como consecuencia de la rotura y sustitución de los enlaces intra e intermoleculares existentes entre los grupos amida por otros con moléculas de agua más débiles.

El efecto del agua absorbida en la PA reduce la aparición de la relajación principal a una temperatura de 40°C en la curva $\tan \delta$, mostrándose como un pico intenso que indica la gran movilidad de la fase amorfa. Asimismo, es posible observar otra relajación de menor intensidad, entorno a la temperatura de -85°C, asociada presumiblemente a movimientos de segmentos de cadena formados por grupos amida no enlazados a otros grupos amida o reemplazados por enlaces del mismo tipo pero con moléculas de agua¹¹⁶.

Por otra parte, el módulo de almacenamiento, E' , presenta en la zona vítrea un valor similar a la PA seca. Este valor de módulo se mantiene prácticamente constante hasta alcanzar la temperatura de transición vítrea, por encima de la cual tiende a descender de forma acusada.

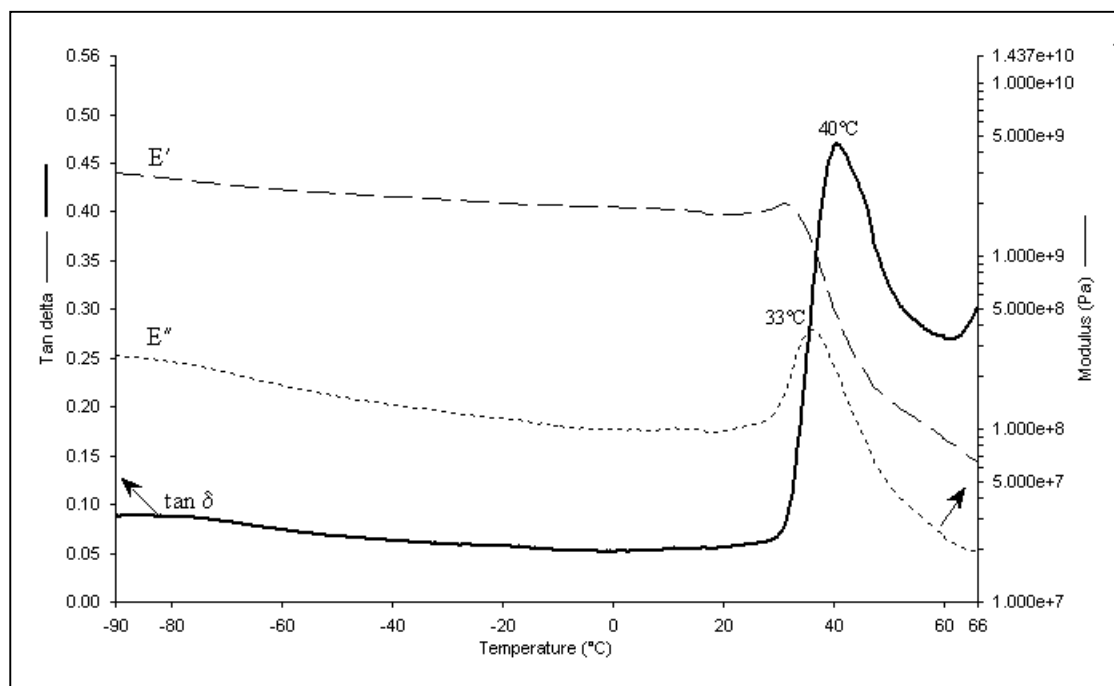


Figura 3.47: Variación de E'' , E' y $\tan \delta$ con la temperatura para la PA amorfa saturada en agua (100%HR).

c) Ionómero saturado

El ionómero saturado muestra en la curva de módulo de pérdida, E'' , tal y como se observa en la Figura 3.48, la presencia de dos relajaciones viscoelásticas. El agua absorbida desplaza la relajación asociada con la transición orden-desorden en el agregado iónico del ionómero hacia temperaturas menores localizándose a -26°C . A su vez, es posible observar con nitidez otra relajación a la temperatura de 38.3°C . En una primera apreciación se puede ver que este pico coincide con la relajación principal de la PA amorfa (33°C), lo cual hace presuponer que esta relajación α esté asociada con la fase cristalina poliamídica presente en el ionómero. Esta relajación no es visible en el caso del ionómero seco, debido por una parte a la baja proporción en que participa en la mezcla, lo cual impide que pueda ser detectada en la curva de módulo E'' y por otro porque esta relajación queda englobada en la región descendente de la transición orden-desorden a cuyas temperaturas el módulo es ya muy pequeño. Al desplazarse esta relajación a temperaturas inferiores por

efecto del agua, permite que la relajación α pueda ser observada con mayor claridad.

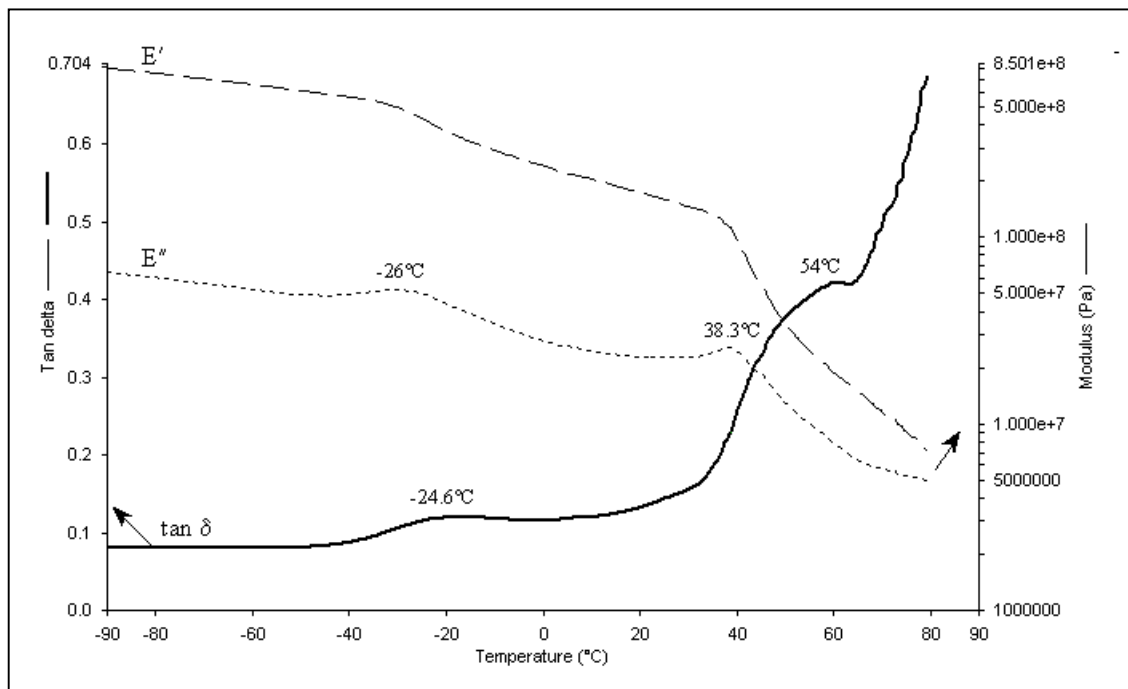


Figura 3.48: Variación de E'' , E' y $\tan \delta$ con la temperatura para el Ionómero saturado en agua (100%HR).

3.7.5.2. Comportamiento viscoelástico de las mezclas saturadas en agua (100%HR)

Se ha estudiado también el comportamiento viscoelástico en las mezclas binarias y ternarias saturadas en agua (100%HR). En la Figura 3.49 se muestra la variación del módulo de pérdida, E'' , con la temperatura para algunas mezclas seleccionadas. Al igual que en los componentes puros, la absorción de agua desplaza la aparición de las relajaciones viscoelásticas a temperaturas más bajas. En la Tabla 3.16 se muestran los valores viscoelásticos medidos para las relajaciones principales de los componentes puros y algunas mezclas binarias y ternarias, que han sido determinados mediante análisis dinámico-mecánico y calorimetría (DSC), en muestras secas y saturadas en agua (100%HR).

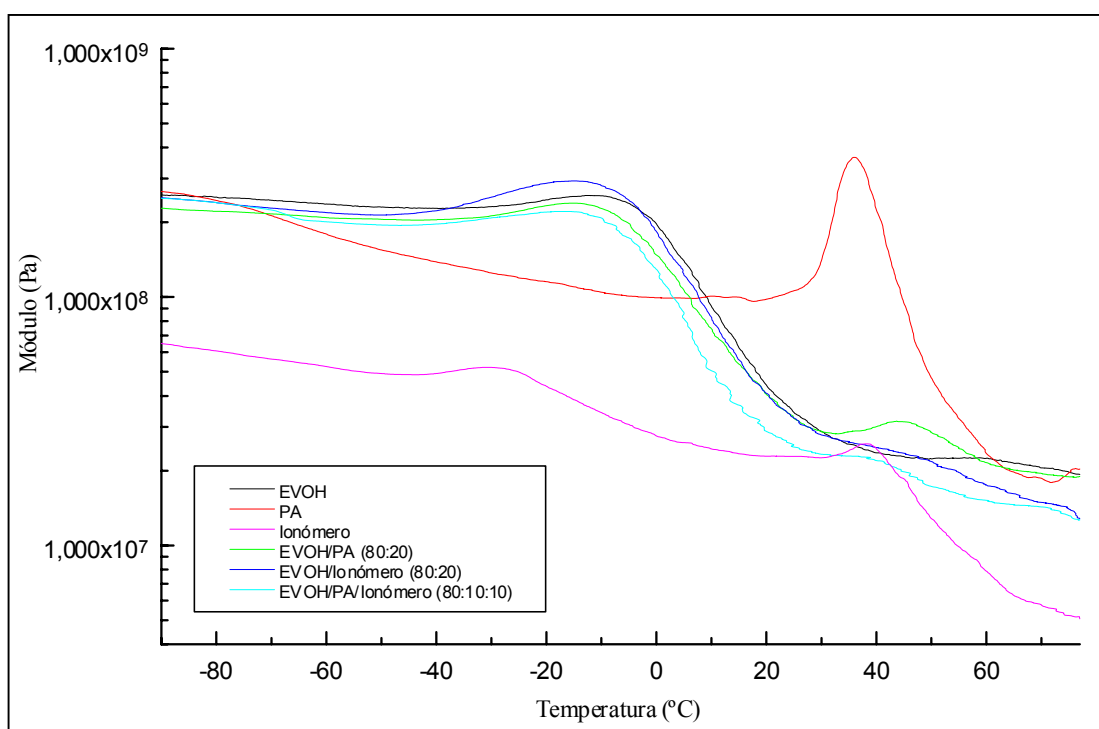


Figura 3.49: Variación del módulo de pérdida, E'' , con la temperatura para los componentes puros y algunas composiciones de mezclas binarias EVOH/PA, EVOH/Ionómero y ternarias EVOH/PA/Ionómero saturadas en agua (100%HR).

Para las mezclas binarias EVOH/PA el efecto del agua resulta ser más acusado sobre la relajación principal α del EVOH que sobre la de la PA. La aparición de la relajación α del EVOH en la mezcla 80/20, medido sobre la curva del módulo de pérdida, aparece a una temperatura inferior (-9.0°C) respecto al EVOH puro saturado en agua (-6.0°C). Por el contrario, el desplazamiento hacia temperaturas menores que sufre la relajación principal de la PA en la mezcla 80/20 por efecto del agua es menor que en el componente puro. Como se observa en la Tabla, la relajación principal de la PA en la mezcla 80/20 saturada aparece a 46°C , siendo 33°C la temperatura para la PA pura saturada. Este

hecho parece estar relacionado con la forma en la que se encuentra el agua dentro del polímero. Como ya se vió en el Apartado 3.4, el agua más efectiva en el proceso de plastificación es aquella denominada estructural y que está unida de forma intensa a grupos funcionales. En este caso, el agua tiene mayor avidez por los grupos funcionales hidroxilo —OH presentes en el EVOH. Asimismo, la presencia de un pequeño porcentaje de PA en la mezcla facilita la aparición de un mayor volumen libre en la interfase entre la matriz y la fase dispersa de mezclas no miscibles termodinámicamente, y que favorece el efecto plastificante del agua.

Tabla 3.16: Valores viscoelásticos para las mezclas binarias y ternarias secas y saturadas en agua (100%HR).

MUESTRA		SECAS (0%HR)				SATURADAS (100%HR)			ΔT ($T_g^{0\%HR} - T_g^{100\%HR}$)	
		DMA (módulo E')		DSC		DMA (módulo E')			ΔT^{EVOH} (°C)	ΔT^{PA} (°C)
		T_g^{EVOH} (°C)	T_g^{PA} (°C)	T_g^{EVOH} (°C)	T_g^{PA} (°C)	T_g^{EVOH} (°C)	T_g^{PA} (°C)	Ionóm (°C)		
EVOH/PA	100/0	67.0	–	59.2	–	-6.0	–	–	73.0	–
	80/20	68.3	117.0	61.5	126.7	-9.9	46.3	–	78.2	70.7
	0/100	–	118.0	–	127.0	–	33.0	–	–	85.0
EVOH/Ionómero	80/20	65.3	–	61.5	–	-15.1	–	–	80.4	–
	0/100	–	–	–	–	–	–	-26.0	–	–
EVOH/PA/Ionómero	80/10/10	66.6	113.4	62.6	–	-10.0	47.0	–	76.6	66.4

En la mezcla binaria EVOH/Ionómero 80/20 saturada en agua también se observa como la relajación principal del EVOH se desplaza hacia temperaturas más bajas (-15.1°C) respecto al EVOH puro saturado (-6.0°C). Como en el caso anterior, este comportamiento puede estar influenciado por el mayor volumen libre creado en la interfase y que da lugar a un mayor efecto plastificante sobre el EVOH.

En el caso de la mezcla ternaria EVOH/PA/Ionómero (80/10/10) saturada en agua, el desplazamiento de las relajaciones principales del EVOH (-10°C) y de la PA (47°C) sigue la tendencia esperada, a la vista de los resultados en las mezclas binarias saturadas.

Así pues, la incorporación tanto de PA como de ionómero en las mezclas saturadas da como resultado un desplazamiento de la relajación principal del componente EVOH hacia temperaturas inferiores inducido por un mayor proceso de plastificación.

Referencias Bibliográficas

- ¹ **A.I. Fetell**, *TAPPI Polymers, Laminations and Coatings Conference*, August 24-28, Toronto, Canada (1997)
- ² **K.A. Mauritz**; *J M S Rev. Macromol. Chem. Phys.*, C28, 65-98 (1988)
- ³ **W.J. Macknight; W.P. Taggart; R.S. Stein**, *J. Polymer Sci. Polymer Symp.*, 45, 113-128 (1974)
- ⁴ **D.J. Yarusse, S.L. Couper**, *Macromolecules*, 16, 1871-1880 (1983)
- ⁵ **A. Eisenberg; B. Hird; R.B. Moore**, *Macromolecules*, 23, 4098-4107 (1990)
- ⁶ **L. Mandelkern**, *Farad. Dis. Chem. Soc.* 68, 310 (1979).
- ⁷ **D.J. Plazek**, *J. Polym. Sci., Polym. Phys. Ed.* 20, 1533 (1982).
- ⁸ **P.J. Flory**, *J. Chem. Phys.* 10, 51 (1942).
- ⁹ **L.A. Wood, V. Bekkedahl**, *J. Appl. Phys.* 17, 362 (1946).
- ¹⁰ **L.A. Wood**, *Rubber Chem. Technol.* 36, 103 (1963).
- ¹¹ **L. Mandelkern**, *Crystallization of Polymer*, McGraw-Hill, New York (1982).
- ¹² **E. Martuscelli, F. Riva, C. Sellitti, C. Silvestre**, *Polymer*, 26, 270 (1985).
- ¹³ **J.M. Cowie**, *Encyclopedia of Polymer Science and Engineering—Supplement Volume*, 2nd ed. p. 456, John Wiley & Sons, New York (1989).
- ¹⁴ **P.J. Flory**, *Principles of Polymer Chemistry*, Cornell University Press, Ithaca, New York (1953).
- ¹⁵ **M.L. Huggins**, *J. Chem. Phys.* 9, 440 (1941).
- ¹⁶ **M. Aubin, R.E. Prud'homme**, *Macromolecules* 13, 3655 (1980).
- ¹⁷ **Z.L. Zhou, A. Eisenberg**, *J. Polym. Sci. Phys. Edn.* 21, 595 (1983).
- ¹⁸ **F. Kekufuta, H. Shimizu, J. Nakamara**, *Macromolecules* 14, 1178 (1981).
- ¹⁹ **C.A. Cruz, J.W. Barlow, D.R. Paul**, *Macromolecules* 12, 726 (1979).
- ²⁰ **J.W. Barlow, D.R. Paul**, *Polym. Eng. Sci.* 21, 985 (1981).
- ²¹ **S.E. Howe, M.M. Coleman**, *Macromolecules* 19, 72 (1986).
- ²² **B.-W. Jo, J.-H. Chang, J.-L. Jin**, *Polym. Eng. Sci.* 35, 1615 (1995).
- ²³ **R.S. Porter, L. Wang**, *Polymer* 33, 2019 (1992).
- ²⁴ **T. Nishi, T.T. Wang**, *Macromolecules* 8, 909 (1975).
- ²⁵ **M.M. Coleman, J.F. Graf, P.C. Painter**, *Specific Interactions and the Miscibility of Polymer Blends*, Technomic Publishing Co., Inc., Lancaster, Pa. (1991).
- ²⁶ **M.M. Coleman, X. Yang, H. Zhang, P.C. Painter**, *J. Macromol. Sci.-Phys.*, B32(3), 295 (1993).
- ²⁷ **G.M. Venkatesh, R.D. Gilbert, R.E. Fornes**, *Polymer* 26, 45 (1985).
- ²⁸ **S.Y. Lee, S.C. Kim**, *J. Appl. Polym. Sci.*, 67, 2001 (1998).

- 29 **S. Petris, P. Laurienzo, M. Malinconico, M. Pracella, M. Zendron, *J. Appl. Polym. Sci.*, 68, 637 (1998).**
- 30 **P. Russo, D. Acierno, L. Di Maio, G. Demma, *European Polym. J.*, 35, 1261 (1999).**
- 31 **T.O. Ahn, C.K. Kim, B.K. Kim, H.M. Jeong, J.D. Hum, *Polym. Eng. Sci.*, 30, 341 (1990).**
- 32 **I. Akiba, S. Akiyama, *Polym. J.*, 26, 873 (1994).**
- 33 **M. Uno, L.J. Norton, E.J. Kramer, H. Oda, *J. Mater. Sci.*, 33, 853 (1998).**
- 34 **Y. Nir, M. Narkis, A. Siegmann, *Polymer Eng. Sci.*, 38, 1890 (1998).**
- 35 **Y. Liu, J.A. Donovan, *Polymer* 36, 4797 (1995).**
- 36 **M.R. Kamal, H. Garmabi, S. Hozhabr, L. Arghyris, *Polymer Eng. Sci.*, 35, 41(1995).**
- 37 **A. Prasad, P. Jackson, *Polym. Mater. Sci. Eng.*, 75, 281 (1996).**
- 38 **C.K. Samios, N.K. Kalfoglou, *Polymer* 39, 3863 (1998)**
- 39 **C.P. Papadopoulou, N.K. Kalfoglou, *Polymer* 38, 4207 (1997).**
- 40 **B. Wunderlich, S.Z.D. Cheng, K. Loufakis, *Encyclopedia of Polymer Science and Engineering*, Wiley, New York, p. 767 (1989).**
- 41 **V.B.F. Mathot, *Calorimetry and thermal analysis of polymers*, Hanser Publishers, New York, (1994).**
- 42 **B. Wunderlich, *J. Phys. Chem.*, 69, 2078 (1965).**
- 43 **B. Wunderlich, *Macromolecular Physics* vol.2, Academic Press, New York, p. 168-169 (1976).**
- 44 **G. Wegner, W. Fisher, A. Muñoz-Escalona, *Makromol. Chem.*, Suppl. 1, 521 (1975).**
- 45 **H.H. Wang, M.F. Lin, *J. Appl. Polym. Sci.*, 43, 259 (1991).**
- 46 **M. Takayanagi, T. Ogata, M. Morikawa, T. Kai, *J. Macromol. Sci.*, B17, 591 (1980).**
- 47 **A. Lilaonitkul, L.C. West, S.L. Cooper, *J. Macromol. Sci.*, B12, 563 (1976).**
- 48 **T.S. Ellis, *Polymer* 29, 2015 (1988).**
- 49 **M. Tokoh, K. Yonezu, Y. Tanaka, T. Okaya, *Chemistry Express*, 2(8), 519-522 (1987).**
- 50 **R. Chou, I.H. Lee, *J. Plastic Film & Sheeting*, 13, 74 (1997).**
- 51 **T.O. Ahn, H.M. Jeong, *Polymer (Korea)*, 10, 245 (1986).**
- 52 **T.O. Ahn, H.M. Jeong, *Polymer (Korea)*, 11, 112 (1987).**
- 53 **G.C. Alfonso, T.P. Russell, *Macromolecules* 19, 1143 (1986).**
- 54 **C. Fonseca, J.M. Pereña, R. Benavente, M.L. Cerrada, A. Bello, E. Perez, *Polymer*, 36, 1887 (1995).**
- 55 **T.G. Fox, *Bull. Am. Phys. Soc.*, 1, 123 (1956).**
- 56 **M. Gordon, J.S. Taylor, *J. Appl. Chem.*, 2, 495 (1956).**

- ⁵⁷ **A. Eisenberg, J.S. Kim**, *Introduction to Ionomers*, John Wiley & Sons, New York (1998).
- ⁵⁸ **A. Apicella, H.B. Hopfenberg, S. Piccarolo**, *Polym. Eng. Sci.* 22, 382 (1982).
- ⁵⁹ **M. Avrami**, *J. Chem. Phys.*, 7, 1103 (1939); 8, 212 (1940); 9, 177 (1941).
- ⁶⁰ **E. Turska, S. Gogolewski**, *Polymer*, 12, 617 (1971).
- ⁶¹ **E. Turska, S. Gogolewski**, *Polymer*, 12, 629 (1971).
- ⁶² **E. Martuscelli**, *Polymer Eng. Sci.*, 24(8), 563 (1984).
- ⁶³ **T. Ozawa** *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, 38, 1881 (1965).
- ⁶⁴ **J. H. Flynn, L.A. Wall**, *Polym. Letters*, 4, 323 (1966).
- ⁶⁵ **CH. Tselios, D. Bikiaris, J. Prinos, C. Panayiotou**, *J. Appl. Polym. Sci.*, 64, 983 (1997).
- ⁶⁶ **M^a L. Cerrada**, *Tesis Doctoral, Universidad Complutense de Madrid* (1995).
- ⁶⁷ **T. Okaya, K. Ikari**, *Polyvinyl Alcohol-Developments*, Ch. 8, C.A. Finch, Ed., John Wiley and Sons, London (1992).
- ⁶⁸ **G. Serpe, N. Chaupart**, *J. Polym. Sci., Part B: Polym. Phys.*, 34, 2351 (1996).
- ⁶⁹ **L.S. Slade, H. Levine, J. Ievolella, M. Wang**, *J. Food Eng.*, 22, 143 (1994).
- ⁷⁰ **K. Nakamura, T. Hatakeyama, H. Hatakeyama**, *Polymer*, 24, 871 (1983).
- ⁷¹ **J. Pritchard**, “*Poly(vinyl alcohol): Basic Properties and Uses*”, Gordon and Breach, London (1970).
- ⁷² **N. Peppas, E. Merrill**, *J. Appl. Polym. Sci.*, 20, 1457 (1976).
- ⁷³ **I. Sakurada**, “*Polyvinyl Alcohol Fibers. International fiber science and technology series; 6*”, Marcel Dekker, Inc. (1985).
- ⁷⁴ **R. Iwamoto, M. Miya, S. Mima**, *J. Polym. Sci., Part B: Polym. Phys.*, 17, 1507 (1979).
- ⁷⁵ **R.M. Hodge, T.J. Bastow, G.H. Edward, G.P. Simon, A.J. Hill**, *Macromolecules*, 29, 8137 (1996).
- ⁷⁶ **R.M. Hodge, G.H. Edward, G.P. Simon**, *Polymer*, 37, 1371 (1996).
- ⁷⁷ **Brown G.L.**, *Water in Polymers*, Ch. 26, p. 441-450, S.P. Rowland, Ed., ACS Symposium Series 127, Washington, D.C. (1979).
- ⁷⁸ **S. Aucejo, C. Marco, R. Gavara**, *J. Appl. Polym. Sci.*, 74, 1201 (1999).
- ⁷⁹ **Nakajima T., Gocho H., Nakamura S.**, *Sen-i Gakkaishi*, 33, 45 (1977).
- ⁸⁰ **Zimm B.H.**, *J. Chem. Phys.*, 21, 934 (1953).
- ⁸¹ **Zimm B.H., Lundberg J.L.**, *J. Phys.Chem.*, 60, 425 (1956).
- ⁸² **Welsh W.J.**, *Physical Properties of Polymers Handbook*, Ch. 43, James E. Mark, Ed., American Institute of Physics Press, New York (1996).
- ⁸³ **Yonezu K., Tokoh M., Okaya T.**, *Chem. Express*, 2, 571 (1987).
- ⁸⁴ **C.W. Bunn; H.S. Peiser**, *Nature.*, 159, 161 (1947)
- ⁸⁵ **D. Bodily; B. Wunderlich**, *J. Polym. Sci., Part A-2*, 4, 25 (1966)

- 86 **K. Nakamae; M. Kameyama; T. Matsumoto**, *Polym. Eng. Sci.*, 19, 572 (1979)
- 87 **K.H. Illers**, *Eur. Polym. J., Supplement*, 133 (1969)
- 88 **T. Matsumoto; K. Nakamae; N. Ogoshi; M. Kawasoe; H. Oka**, *Kobunshi Kagaku.*, 28, 610 (1971)
- 89 **T. Nishino; K. Takano; K. Nakamae**, *Polymer*, 36(5), 959 (1995)
- 90 **T. Matsumoto; K. Nakamae; H. Oka; S. Kawarai; T. Ochiuni**, *Sen-i Gakkaishi*, 35, T152 (1975)
- 91 **R.E. Prud'homme**, *Polym. Eng. Sci.*, 22, 1138 (1982)
- 92 **M.L. Cerrada; E. Pérez; J.M. Pereña; R. Benavente**, *Macromolecules*, 31, 2559 (1998)
- 93 **H.P. Klugg, L.E. Alexander**, “*X-ray Diffraction Procedures*”, J. Wiley, N.Y. (1954)
- 94 **J.B. Faisant, A. Ait-Kadi, M. Bousmina, L. Deschenes**, *Polymer*, 39, 533 (1998)
- 95 **K.S. Hwang, C.A. Lin, C.H. Lin**, *J. Appl. Polym. Sci.*, 52, 181 (1994)
- 96 **X V.A. Bershtain, V.M. Egorov**, “*Differential Scanning Calorimetry of Polymers*”, Ed. Ellis Horwood (1994)
- 97 **F.J. Balta-Calleja, C.G. Vonk**, “*X-ray Scattering of Synthetic Polymers*”, Amsterdam, Elsevier (1989)
- 98 **J.M. Lagarón, M.E. Vickers, A.K. Powell, N.S. Davidson**, *Polymer* 41, 3011 (2000)
- 99 **J.M. Lagarón, N.M. Dixon, W. Reed, J.M. Pastor, B.J. Kip**, *Polymer* 40, 2569 (1999)
- 100 **J.M. Lagarón, S. Lopez-Quintana, J.C. Rodríguez, J.M. Pastor**, *Polymer* 41, 2999 (2000)
- 101 **J.M. Lagarón, A.K. Powell, N.S. Davidson**, *Macromolecules* 33, 1030 (2000)
- 102 **Ferry J.D.**, *Viscoelastic Properties of Polymers*, Wiley, New York (1961).
- 103 **Murayama T.**, *Dynamic Mechanical Analysis of Polimeric Material*, Elsevier, Amsterdam (1978).
- 104 **McCrum N.G., Read B.E., Williams G.**, *Anelastic and Dielectric Effects in Polimeric Solids*, Wiley, London (1967).
- 105 **Wilkes G.L.**, *Encyclopedia of Physical Science and Technology*, “*Polymers, mechanical behavior*”, 11 (1987).
- 106 **J.M. Pereña**, *Rev. Plast. Mod.*, 350, 167 (1985).
- 107 **N. K. Kalfoglou, C. K. Samios, C. P. Papadopoulou**, *J. Appl. Polym. Sci.*, 68, 589 (1998).
- 108 **S. Petris, P. Laurienzo, M. Malinconico, M. Pracella, M. Zendron**, *J. Appl. Polym. Sci.*, 68, 637 (1998).
- 109 **R.K. Tubbs**, *J. Polym. Sci Part A*, 3, 4181 (1965).

- ¹¹⁰ **M. Nagura, S. Matsuzana, K. Yamura, H. Ishikawa**, *Polym.J.*, 14, 69 (1982).
- ¹¹¹ **M. Takayanagi**, *Anelastic and Dielectric Effects in Polimeric Solids*, N.G. McCrum, B.E. Read, G. Williams, Eds., Wiley, London (1967).
- ¹¹² **Y. Nir, M. Narkis, A. Siegmann**, *Polymer Eng. Sci.*, 38, 1890 (1998).
- ¹¹³ **C.K. Samios, N.K. Kalfoglou**, *Polymer* 39, 3863 (1998)
- ¹¹⁴ **K. Tadano, E. Hirasawa, H. Yamamoto, S. Yano**, *Macromolecules*, 22, 226 (1989)
- ¹¹⁵ **E. Hirasawa, H. Yamamoto, K. Tadano, S. Yano**, *Macromolecules*, 22, 2776 (1989)
- ¹¹⁶ **H.K. Chuang, C.D. Han**, *J. Appl. Polym. Sci.*, 30, 2431 (1985).

Comportamiento mecánico

4.1. Comportamiento Esfuerzo-Deformación

4.1.1. Introducción

Los polímeros se caracterizan por su elevado y heterogéneo peso molecular, por la posibilidad de adoptar, como consecuencia de lo anterior, un número muy elevado de conformaciones moleculares en el espacio, y por la existencia de importantes fuerzas intermoleculares, factores que condicionan su peculiar, y a la vez versátil, comportamiento mecánico, que es uno de los aspectos más relevantes cuando se trata de utilizar los polímeros en aplicaciones prácticas.

Las macromoléculas presentan propiedades diferentes de las de los sistemas viscosos (en los cuales la velocidad de deformación es proporcional a la fuerza aplicada y todo el trabajo sobre el sistema se disipa en forma de calor) y de los sistemas elásticos (en los cuales la deformación es proporcional a la fuerza aplicada y el trabajo es almacenado como energía potencial). Por el contrario, la naturaleza viscoelástica de los polímeros hace que al someterlos a un campo de fuerzas externo, su respuesta (una deformación) no se efectúe instantáneamente. El cese del campo de fuerzas pone de manifiesto la tendencia de las macromoléculas a regresar al estado inicial, por lo que parte de la deformación se recupera, y, por ello, se denomina deformación elástica, estando constituida por dos contribuciones: una de tipo entrópico, originada por el aumento del orden, que en la mayoría de los casos es dominante, y otra de tipo hookeano, que tiene un valor muy pequeño y está causada por la deformación de los ángulos y longitudes de enlace. Otra parte de la deformación no es recuperable, viene originada por el desplazamiento del

centro de gravedad de una macromolécula con respecto al de las vecinas y se denomina deformación viscosa.

En la deformación macroscópica de los polímeros se conjugan las contribuciones elásticas y viscosas, dependiendo de las escalas de tiempo y temperatura. Por tanto, las propiedades mecánicas de los polímeros dependen en gran medida de su composición y estructura, así como del tiempo, velocidad de aplicación de las fuerzas y de la temperatura.

Por otra parte es evidente, que hay una relación directa entre el comportamiento esfuerzo-deformación de un material polímero y el proceso de termoconformado empleado para conformar un producto a partir de una lámina. Asimismo, las temperaturas de conformado utilizadas habitualmente en polímeros suelen encontrarse próximas a la T_g para polímeros amorfos y T_m para polímeros semicristalinos. En cada polímero se establece una ventana de temperaturas de termoconformado que viene definida por la temperatura mínima y máxima de conformado. La temperatura de conformado mínima representa la temperatura más baja a la que un polímero puede ser conformado sin provocar grietas o desgarros en el material, o bien sin requerir la aplicación de fuerzas excesivas. Normalmente en los materiales amorfos, la temperatura mínima de conformado se fija entorno a 20–30°C por encima de la T_g . La temperatura máxima de conformado constituye la temperatura por encima de la cual el polímero pandea excesivamente. La ventana de temperaturas de conformado para polímeros semicristalinos suele ser más estrecha que en polímeros amorfos, recomendándose una temperatura varios grados por debajo de la temperatura de fusión.

Como se vio en el Apartado 3.3.3.5, los copolímeros EVOH son polímeros que presentan una elevada velocidad de cristalización, que es además creciente con el contenido de la fracción etilénica en el material. Esta rapidez en la cristalización del material influye decisivamente sobre su comportamiento mecánico y por tanto sobre su termoconformabilidad. Según Chou¹ se ha podido comprobar que una rápida cristalización da lugar a una reducción de la ventana

de temperaturas de termoconformado en la que es posible orientar o conformar los copolímeros EVOH.

En este capítulo se pretende estudiar y caracterizar la influencia de parámetros tales como tiempo-temperatura, velocidad de deformación y grado de humedad sobre el comportamiento mecánico del copolímero EVOH, así como de sus mezclas binarias y ternarias con poliamida e ionómero.

4.1.2. Fundamentos teóricos

Numerosos factores estructurales, junto con la composición química, son responsables del peculiar comportamiento mecánico de los polímeros².

- Peso molecular
- Entrecruzamiento y ramificación
- Cristalinidad y morfología cristalina
- Copolimerización
- Plastificación
- Orientación molecular
- Cargas
- Mezclas
- Separación de fases y orientación en bloques

En relación con los factores estructurales y moleculares mencionados, en la determinación del comportamiento mecánico son importantes las siguientes variables externas:

- Temperatura e historia térmica
- Tiempo, frecuencia, o velocidad de deformación
- Presión
- Amplitudes del esfuerzo y de la deformación
- Tipo de deformación
- Entorno ambiental

Se ha desarrollado una amplia variedad de ensayos mecánicos, muchos de los cuales están normalizados³. El objetivo de tal normalización es proporcionar simplicidad y uniformidad a los ensayos, por lo cual no siempre se logra con ellos la información básica o específica requerida para un estudio concreto. Los ensayos mecánicos más empleados, junto con el parámetro o propiedad que miden y su campo principal de aplicación, son:

- *Esfuerzo-deformación*: Esfuerzo necesario para deformar la muestra a una velocidad constante. Usados para la determinación de parámetros ingenieriles de los materiales polímeros.
- *Dinámico-mecánico*: Respuesta de un material a un esfuerzo (o deformación) sinusoidal u otro tipo de sollicitación periódica. Permiten estudiar los movimientos moleculares y el comportamiento viscoelástico de los polímeros.
- *Fluencia*: Deformación experimentada por un material sometido durante un periodo de tiempo a un esfuerzo o carga constante. Son ensayos muy útiles para el diseño de piezas de material polimérico.
- *Relajación de esfuerzos*: Esfuerzo o carga requerido/a para mantener constante una deformación previa del material. Son experimentos muy valiosos para el entendimiento teórico de las propiedades mecánicas de los polímeros.
- *Microdurezas*: Resistencia que opone un determinado material a ser deformado plásticamente, como consecuencia de la acción producida sobre el material de un penetrador o indentador. Permite medir la dureza de un material, así como extraer correlaciones importantes con otros parámetros mecánicos.
- *Impacto*: Resistencia a la rotura bajo condiciones específicas, al golpear el material a alta velocidad. Este tipo de ensayo proporciona información sobre la tenacidad del polímero. Los ensayos esfuerzo-deformación a alta velocidad pueden considerarse un tipo especial de ensayos de impacto^{4,5}.

Los ensayos esfuerzo-deformación son los más comúnmente utilizados, aunque a veces la interpretación tecnológica de los resultados sea difícil debido a las posibles fluctuaciones del esfuerzo⁶ originadas por defectos en el material y también a la posible concurrencia de diferentes procesos durante la deformación, tales como la reestructuración de las entidades cristalinas en polímeros semicristalinos, y la reorientación de los segmentos de cadena en polímeros amorfos.

Los ensayos esfuerzo-deformación proporcionan información sobre tres propiedades mecánicas básicas –rigidez, resistencia a la tracción y tenacidad– de gran utilidad en la mayoría de las aplicaciones de los polímeros. La primera de estas propiedades representa la resistencia del material a la deformación cuando se aplican fuerzas externas y evidencia el comportamiento elástico de la macromolécula en la región de bajas deformaciones. Además, resulta más fácil relacionarla con la estructura molecular que cualquier otra propiedad mecánica; de ahí su gran importancia en los diseños ingenieriles. Una medida de la rigidez es el módulo elástico o módulo de Young, E , el cual se define como la relación entre el esfuerzo aplicado, σ , y la deformación resultante, ϵ , es decir:

$$E = \frac{\sigma}{\epsilon} \quad [\text{Ec. 4.1}]$$

La Ecuación [4.1] es válida para pequeñas deformaciones, inferiores al 1%, incluidas dentro del denominado límite elástico. Es de destacar que, incluso a estas pequeñas deformaciones, el módulo de Young aumenta al hacerlo la velocidad de deformación, hecho que indica que E no está únicamente determinado por la energía elástica de la deformación de ángulos, longitudes de enlace y distancias intermoleculares, sino que también implica desplazamientos dependientes del tiempo entre átomos y pequeños grupos de átomos⁷. Dada la dependencia del módulo de Young con la velocidad de deformación, para propósitos prácticos este valor se obtiene con velocidades de deformación bajas, utilizadas normalmente en los instrumentos de ensayo del laboratorio.

La resistencia a la tracción es el esfuerzo máximo que un material puede soportar antes de romper. El efecto de la velocidad de deformación sobre esta propiedad es mucho más acusado que sobre la rigidez.

La tenacidad representa el trabajo requerido para romper un material. Esta propiedad puede definirse de varias formas, una de las cuales es considerarla como el área bajo la curva esfuerzo-deformación². De este modo, la tenacidad es una indicación de la energía que puede absorber un material antes de romper.

Todos los procesos de estirado uniaxial llevan implícitas deformaciones longitudinales. Asumiéndose que las deformaciones tienen lugar a volumen constante, se debe de cumplir que:

$$Al = A_0 l_0 \quad [\text{Ec. 4.2}]$$

y por tanto, la deformación nominal, ε , se puede expresar en función de la longitud inicial de la muestra como:

$$\varepsilon = \frac{\Delta l}{l_0} = \lambda - 1 \quad [\text{Ec. 4.3}]$$

donde λ es la relación de estirado, es decir, el cociente entre la longitud en un instante determinado y la inicial de la probeta. Asimismo, la deformación real se puede obtener mediante el sumatorio de todas las deformaciones diferenciales a lo largo de la longitud de la muestra:

$$\varepsilon_{real} = \int_{L_0}^L \frac{dl}{l} = \ln\left(\frac{l}{l_0}\right) = \ln(\lambda) \quad [\text{Ec. 4.4}]$$

Para valores bajos de deformación, $\varepsilon \ll l_0$, la deformación nominal se aproxima bastante a la deformación real. Sin embargo, para valores de deformación nominal del 20%, el error cometido respecto a la deformación real puede llegar a ser entorno al 10%.

En las curvas esfuerzo-deformación, al igual que ocurre con la deformación, también se puede distinguir entre dos tipos de esfuerzo, nominal y real. El esfuerzo nominal representa la carga aplicada en cada instante de tiempo mientras se produce la deformación uniaxial dividida por el área correspondiente a la sección transversal inicial:

$$\sigma_a = \frac{P}{A_0} \quad [\text{Ec. 4.5}]$$

Por otra parte, el esfuerzo real se define como la carga dividida por la sección transversal en cada instante de tiempo. Dado que la sección transversal de la muestra se reduce conforme se incrementa el alargamiento, el esfuerzo real puede seguir aumentando.

Para propósitos prácticos también es más satisfactorio y de mayor utilidad el conocimiento de los datos de las curvas de tracción referidas al esfuerzo real, en lugar de al esfuerzo nominal. Sin embargo, la dificultad experimental que supone el conocimiento de la sección en cada instante ha conducido al desarrollo de diversos métodos que proporcionan las curvas esfuerzo-deformación reales⁸⁻¹².

$$\sigma_{real} = \frac{P}{A_t} \quad [\text{Ec. 4.6}]$$

sabiendo que:

$$A_t = \frac{A_0 l_0}{l} = \frac{A_0}{1 + \epsilon} \quad [\text{Ec. 4.7}]$$

El esfuerzo real se podrá expresar como:

$$\sigma_{real} = \frac{P}{A_t} = \frac{(1 + \epsilon)P}{A_0} = (1 + \epsilon)\sigma_a \quad [\text{Ec. 4.8}]$$

En la Figura 4.1 se muestra una representación convencional de las curvas esfuerzo-deformación para un material dúctil, considerando los criterios de

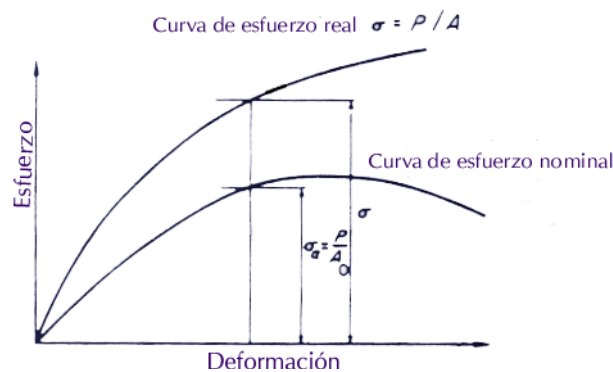


Figura 4.1: Comparación entre la curva de esfuerzo nominal y real.

esfuerzo nominal y real.

Los polímeros manifiestan diversos comportamientos esfuerzo-deformación cuando varían la temperatura o la velocidad de deformación, debido a su naturaleza viscoelástica. La Figura 4.2 muestra los distintos comportamientos en función de la temperatura, a una velocidad de deformación constante. A temperaturas bajas el esfuerzo aumenta linealmente al aumentar la deformación hasta el punto de rotura, que ocurre a bajas deformaciones (~10%), donde el polímero rompe de manera frágil (*curva 1*). Al elevar la temperatura (*curva 2*) se observa un punto de fluencia y el esfuerzo cae antes de la rotura, a veces con aparición de un estrechamiento o cuello; éste es un comportamiento de rotura dúctil, aunque todavía se alcanzan deformaciones pequeñas (20–30%). A temperaturas más altas (*curva 3*), siempre que se verifiquen ciertas condiciones, tiene lugar la propagación del cuello a lo largo de toda la probeta, dando lugar al proceso de estirado en frío y al endurecimiento por deformación. En este caso los alargamientos son generalmente grandes, de hasta el 1000%. A temperaturas aún más elevadas (*curvas 4 y 5*), se observa una deformación progresivamente homogénea, de modo que el polímero se comporta como un elastómero y el esfuerzo aumenta de forma gradual con la deformación hasta el punto de rotura, alcanzándose en éste deformaciones elevadas (superiores 1000%). Este comportamiento tiene lugar por encima de la temperatura de transición vítrea en los polímeros amorfos y los esfuerzos desarrollados son muy bajos. Finalmente, a temperaturas superiores en las que el polímero es extremadamente blando, el valor de la deformación a rotura puede de nuevo, disminuir¹³.

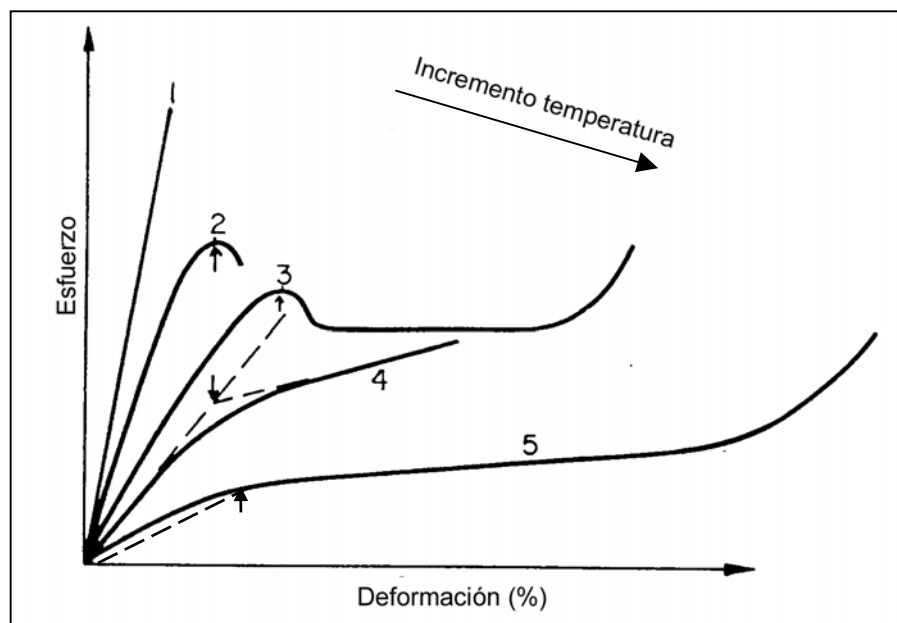


Figura 4.2: Curvas de esfuerzo-deformación de materiales polímeros a diferentes temperaturas: Comportamiento frágil (curva 1), dúctil (curvas 2 y 3) y elastómero (curva 5). Definiciones del punto de fluencia (marcados con flechas): esfuerzo máximo (curvas 2 y 3), método de las tangentes (curva 4) y deformación definida al 2% (curva 5).

Así pues, las propiedades obtenidas de las curvas esfuerzo-deformación muestran cambios importantes en la zona de temperaturas próximas a la transición vítrea. Por ello, la T_g debe ser considerada la característica más importante de un material con respecto a sus propiedades mecánicas, sobre todo en los polímeros amorfos. En los semicristalinos, el grado de cristalinidad y la morfología cristalina tienen también efectos pronunciados sobre su comportamiento mecánico, y puesto que ambos factores pueden variar ampliamente, también lo harán las propiedades mecánicas. En concreto, los ensayos esfuerzo-deformación resultan afectados por la cristalinidad.

Uno de los procesos de deformación en fase sólida más empleado es el estirado en frío, durante el cual se produce una orientación molecular uniaxial, beneficiosa a veces para el producto acabado, puesto que conduce a un aumento de la resistencia a la tracción respecto del material original no orientado. El comportamiento característico de estrechamiento y estirado en frío se muestra en la curva 3 de la Figura 4.2. En las etapas iniciales, la deformación de la muestra tiene lugar de modo homogéneo y la curva convencional esfuerzo-deformación manifiesta un incremento regular del esfuerzo al aumentar la deformación. En el máximo de la curva, la sección transversal de la muestra se

reduce, es decir, se forma un cuello de tal modo que un aumento posterior del alargamiento conduce a una caída en el esfuerzo. La continuación de la deformación se debe a la propagación del cuello a lo largo de la muestra. En estos casos la deformación plástica se concentra, entera o principalmente, en una pequeña región de la muestra, dependiendo la naturaleza de esta deformación de la geometría de la muestra y de la naturaleza de los esfuerzos aplicados.

En el caso de no aparición de un máximo, y por lo tanto de un valor claro del esfuerzo de fluencia (σ_y), éste se puede calcular mediante la aplicación del Criterio de Considère⁶ Este método consiste en representar el esfuerzo real o verdadero, (σ_{ver}), frente a $(1 + \epsilon)$, tal y como se muestra en la Figura 4.3.

$$\frac{P}{A_0} = \frac{\sigma}{1 + \epsilon} = \frac{\sigma}{\lambda} \quad [\text{Ec. 4.9}]$$

El punto de tangencia entre esta curva y una recta de pendiente σ/λ que pasa por el origen (punto $\lambda = 0$) permitirá obtener un valor teórico del esfuerzo de

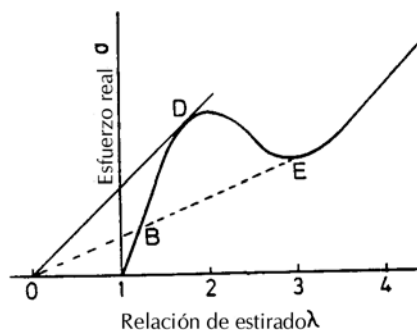


Figura 4.3: Aplicación del Criterio de Considère para el cálculo del punto de fluencia sobre la curva esfuerzo real-deformación de un polímero con proceso de estirado en frío.

fluencia del material.

Se ha dibujado una primera línea tangente desde O a D, referida al punto de límite elástico. En este punto $d\sigma/d\lambda = \sigma/\lambda$ se cumple que el esfuerzo nominal corresponde a un máximo. A medida que tiene lugar la deformación en el material, la pendiente de $d\sigma/d\lambda$ disminuye progresivamente hasta que se alcanza el punto E sobre la curva, donde comienza la etapa de endurecimiento por deformación. El esfuerzo disminuye hasta un valor representado por la pendiente de la línea OE (de nuevo $d\sigma/d\lambda = \sigma/\lambda$).

El Criterio de Considère puede ser empleado para estimar si en un polímero se dará solamente la etapa de formación de cuello, o si además tendrá lugar una etapa posterior de estirado en frío. Para ello se muestran tres posibles situaciones, representadas en la Figura 4.4:

1. Cuando $d\sigma/d\lambda$ es siempre mayor que σ/λ , y por tanto no se puede dibujar una línea tangente sobre la curva esfuerzo real-deformación desde $\lambda = 0$. En este caso, el polímero deformará gradualmente con el incremento de la carga sin formar cuello.
2. Cuando $d\sigma/d\lambda = \sigma/\lambda$ ocurre en un punto. El polímero deformará progresivamente hasta alcanzar el punto donde $d\sigma/d\lambda = \sigma/\lambda$, a partir del cual se formará cuello. La sección geométrica del cuello se irá reduciendo hasta que la carga medida empiece a disminuir y se produzca la fractura.
3. Cuando $d\sigma/d\lambda = \sigma/\lambda$ ocurre en dos puntos. Es en este caso cuando se produce la formación de cuello y el proceso posterior de estirado en frío, claramente diferenciados por las dos tangentes.



Figura 4.4: Representación de tres tipos de curvas de esfuerzo real-deformación en polímeros: (a) $d\sigma/d\lambda > \sigma/\lambda$; (b) $d\sigma/d\lambda = \sigma/\lambda$ en un punto, y (c) $d\sigma/d\lambda = \sigma/\lambda$ en dos puntos.

Cabe resaltar que las consideraciones anteriores no tienen en cuenta la dependencia del esfuerzo de fluencia o límite elástico con la velocidad de estirado, de tal modo que el esfuerzo de fluencia puede incrementarse con el aumento de la velocidad de estirado. A medida que se incrementa la velocidad de estirado, la sección transversal del cuello se reduce más rápidamente, dando

lugar a un incremento en el esfuerzo de fluencia, que tiende a estabilizar el cuello.

El origen de la caída del esfuerzo nominal o real en la curva esfuerzo-deformación ha sido un tema de controversia, pues a veces se ha atribuido a un calentamiento adiabático y otras a una reducción geométrica de la sección transversal al formarse el cuello⁶.

La generación de calor durante los procesos de estirado es conocida desde hace tiempo¹⁴. Este calentamiento hizo sugerir que el aumento local de la temperatura causaba la formación del cuello y su propagación, como consecuencia de un reblandecimiento por deformación, reflejado en la consiguiente caída del esfuerzo^{15,16}. La estabilidad del proceso de estirado se atribuyó a la del proceso adiabático de transferencia de calor a través del cuello durante la extensión. El aumento de temperatura no es cuestionable ya que se ha comprobado mediante medidas directas de la temperatura usando termopares¹⁷, estudios calorimétricos¹⁸ y, más recientemente, cámaras infrarrojas¹⁹.

La explicación del calentamiento adiabático se estableció, al menos en parte, porque no se consideró el proceso de fluencia independientemente del de estirado. Un análisis del poli(tereftalato de etileno) estirado en frío^{20,21} mostró que el proceso de estirado está afectado por la generación adiabática de calor a velocidades de deformación superiores a $0.1 \text{ cm} \cdot \text{min}^{-1}$, pero no así el proceso de fluencia. Si la deformación se realiza a baja velocidad el calor generado se difunde lejos del cuello, hacia la zona no estirada de la muestra, lo suficientemente rápido como para evitar el incremento de la temperatura, aunque provoca la disminución del esfuerzo de fluencia y de la fuerza necesaria para propagar el cuello. En estas condiciones de baja velocidad de estirado la caída del esfuerzo en la curva esfuerzo-deformación se justifica mediante consideraciones geométricas²⁰, al no compensarse la disminución de la sección transversal con un grado adecuado de endurecimiento por deformación. Este último efecto proviene generalmente de la orientación molecular, la cual incrementa el módulo y la resistencia a la tracción. Sin embargo, el endurecimiento de polímeros semicristalinos puede proceder parcialmente de la recristalización inducida por deformación⁶.

Aunque el aumento de la velocidad de estirado produce un incremento del módulo de Young, para velocidades elevadas (generalmente superiores a $10 \text{ cm} \cdot \text{min}^{-1}$) el módulo disminuye en lugar de aumentar. Esta disminución se suele atribuir al calentamiento adiabático comentado anteriormente, que se considera significativo incluso para velocidades de estirado relativamente bajas, de $1 \text{ cm} \cdot \text{min}^{-1}$. Liu y Harrison²² explican estos resultados manteniendo que en el caso del polipropileno y para velocidades de estirado inferiores a $10 \text{ cm} \cdot \text{min}^{-1}$ la etapa inicial de formación del cuello es prácticamente un proceso isoterma y ocurre por deslizamiento entre cadenas, mientras que para velocidades superiores a $10 \text{ cm} \cdot \text{min}^{-1}$ el cuello se forma a través de la propagación de microvacíos e imperfecciones de la probeta, por lo cual los valores del módulo de Young y del esfuerzo en el punto de fluencia disminuyen, en lugar de aumentar, para estirados realizados a velocidades superiores a dicha velocidad crítica. Estos resultados confirmaban otras investigaciones previas, como la constancia de temperaturas durante el proceso de formación de cuello, encontrada mediante el uso de radiación infrarroja²³, o la disminución del módulo de Young y del esfuerzo en el punto de fluencia para velocidades de estirado superiores a $5 \text{ cm} \cdot \text{min}^{-1}$, en los casos del poli(tereftalato de etileno) y del polietileno de alta densidad²³, resultados que hacen sostener a estos autores la existencia de una velocidad de deformación crítica, diferente para cada polímero, a partir de la cual disminuyen el módulo y el esfuerzo de fluencia.

El punto de la curva en el que se mide el esfuerzo de fluencia es otro aspecto conflictivo de los diagramas esfuerzo-deformación. Una definición sencilla es considerarlo como el esfuerzo mínimo para el que se produce una deformación permanente⁶. Se puede presentar como un máximo bien definido (*curvas 2 y 3*, Figura 4.2), en cuyo caso se puede considerar como el esfuerzo máximo observado²⁴, o bien puede ser una región de curvatura pronunciada que se aproxima a pendiente cero (tangente horizontal) en la curva esfuerzo-deformación (*curva 4*, Figura 4.2), requiriéndose una extrapolación para calcularlo²⁴. Una alternativa en algunos casos consiste en intentar definir una pendiente lineal inicial sobre la curva esfuerzo-deformación y posteriormente dibujar una línea paralela a ésta para una deformación definida arbitrariamente, como 2% (*curva 5*, Figura 4.2).

En polímeros, a diferencia de lo que ocurre en muchos metales, sólo se había observado un único máximo en la curva esfuerzo-deformación y en él se combinaban el efecto de los cambios geométricos y la caída del esfuerzo^{25,26}. Pero resultados experimentales posteriores han mostrado la existencia en el polietileno de dos puntos de fluencia²⁷⁻²⁹. El fenómeno del doble punto de fluencia sugiere dos procesos actuando paralelamente²⁹. El primero de ellos (a bajas deformaciones), parece estar asociado a un reblandecimiento por deformación intrínseco, es parcial o totalmente recuperable y está favorecido a bajas temperaturas y altas velocidades de estirado. El segundo se origina como consecuencia de la formación del cuello, es irrecuperable y se halla favorecido a elevadas temperaturas y pequeñas velocidades de deformación.

A nivel molecular existen diversas teorías sobre el comportamiento de fluencia y estirado en frío. No obstante, este comportamiento puede tener lugar por varios mecanismos posibles, y la importancia relativa de los diferentes mecanismos debe variar de un polímero a otro. Así, la fluencia y el estirado en frío de los polímeros consisten en una combinación compleja de fractura de cadena, formación de fisuras y agrietamiento, junto con orientación molecular y deslizamiento de cadenas³⁰. La formación de microvacíos y de fisuras predomina en la mayor parte de los polímeros frágiles, mientras que el deslizamiento de cadena y los efectos fibrilares de orientación dominan el comportamiento de los polímeros dúctiles.

El estirado en frío se da tanto en polímeros amorfos como cristalinos. En los primeros, este proceso tiene lugar a temperaturas por debajo de la temperatura de transición vítrea pero, en los semicristalinos se puede producir tanto por debajo como por encima de la T_g . El estirado cambia la morfología cristalina de estructura esferulítica de cadenas plegadas por una morfología fibrilar de cadenas más extendidas, en la cual las cadenas de los cristalitos están altamente orientadas en la dirección de estirado.

4.1.3. Metodología experimental

Las propiedades mecánicas de los componentes puros y de las mezclas binarias EVOH/PA, EVOH/Ionómero y ternarias EVOH/PA/Ionómero a temperatura ambiente (25°C) fueron examinadas por medio de una Máquina Universal de

Ensayos (Instron Modelo 4469 Serie H1907), de acuerdo con el procedimiento descrito en la norma ASTM D638.

En el estudio de las propiedades mecánicas se han utilizado dos tipos de morfologías extremas obtenidas mediante los procesos de moldeo por compresión y coextrusión.

➤ *Películas moldeadas por compresión desde el fundido*

Las probetas utilizadas en el ensayo de tracción fueron troqueladas con la ayuda de un troquel normalizado de dimensiones 75x12,5x4 mm de las películas obtenidas mediante moldeo por compresión (ver Apartado 3.2). Todas las muestras fueron ensayadas a una velocidad de estirado de 10 mm·min⁻¹. Los ensayos de tracción se realizaron tanto sobre muestras secas (0% HR) como saturadas en agua (100% HR).

Para cada uno de los casos se realizaron al menos una media de 5 ensayos promediando los resultados y calculando las desviaciones estándar. Con el fin de hacer comparables las velocidades de estirado y deformación se fijó una misma longitud inicial entre mordazas de 40 mm.

➤ *Películas obtenidas por coextrusión*

Para un mejor entendimiento de los parámetros mecánicos en las mezclas binarias y ternarias, se han realizado también ensayos de tracción sobre muestras de películas obtenidas por coextrusión, tal y como se describe en el Apartado 5.2.5. En este caso, se seleccionaron varias composiciones para cada mezcla, de acuerdo con los resultados obtenidos en el Capítulo 3. Asimismo, las composiciones de las muestras coextruidas utilizadas en estos ensayos fueron (ver Apartado 5.1):

- EVOH/PA: 100/0; 80/20; 70/30; 0/100
- EVOH/Ionómero: 80/20; 70/30
- EVOH/PA/Ionómero: 80/10/10

Aunque inicialmente también se obtuvo film de ionómero coextruido entre láminas de polietileno de baja densidad (LDPE), la buena adherencia que presentaban entre sí estos materiales impidió el pelado de la capa central de

ionómero, por lo que no se pudieron llevar a cabo los ensayos de tracción en este material.

Todas las muestras fueron previamente troqueladas con unas dimensiones 115x25x6 mm. Los procesos de deformación uniaxial se realizaron a dos velocidades de estirado 10 y 50 mm·min⁻¹ y se utilizaron para ello muestras orientadas en la dirección de 0° (dirección de la máquina) y 90° (dirección transversal) con el objeto de estudiar la influencia del procesado del film sobre la homogeneidad estructural del polímero.

Por otra parte, se utilizaron también muestras expuestas a tres humedades relativas, 0%, 65% y 97%, con la finalidad de analizar la influencia del agua sobre las propiedades mecánicas. El procedimiento seguido en el acondicionamiento de estos films coextruidos fue, la eliminación previa de las dos capas externas de protección de polietileno del sistema multicapa, secado de las muestras en una estufa a vacío a 70°C durante 24 h y posterior exposición:

- *Humedad relativa 0%*: las muestras fueron mantenidas en una estufa a vacío a 70°C durante 48 h.
- *Humedad relativa 65%*: las muestras fueron expuestas a las condiciones ambientales del laboratorio durante 5 semanas.
- *Humedad relativa 97%*: las muestras fueron mantenidas en un desecador herméticamente sellado en presencia de una disolución saturada de sulfato potásico (K₂SO₄) durante 5 semanas y a una temperatura de 23°C.

Al igual que en las muestras moldeadas por compresión, se realizaron para cada caso una media de 5 ensayos promediando los resultados.

En las curvas esfuerzo-deformación el alargamiento puede darse en porcentaje ε (%), o bien en función de la relación de estirado λ , cociente entre las longitudes final e inicial de la probeta. La relación entre estos dos parámetros es:

$$\varepsilon(\%) = (\lambda - 1) \times 100 \quad [\text{Ec. 4.10}]$$

En todas las gráficas del presente trabajo se han representado los esfuerzos reales y deformaciones porcentuales, ε (%), aunque para las Tablas y discusión se han utilizado también relaciones de estirado.

Asimismo, se ha incluido también en las Tablas el cálculo del parámetro tenacidad (J/m^3). Aunque este parámetro puede definirse de diferentes formas, en este trabajo se ha determinado en términos del área bajo la curva esfuerzo-deformación, siendo por tanto, una indicación de la energía que el material puede absorber antes de la rotura.

A partir de las curvas de esfuerzo-deformación se calcularon los parámetros de módulo de Young (E), esfuerzo (σ_Y) y deformación (ε_Y) en el límite elástico, esfuerzo (σ_R) y deformación (ε_R) en el punto de rotura, la relación máxima de estirado a rotura (λ_R) y la tenacidad del material. Los resultados se recogen en diferentes Tablas (páginas 190-192) y Figuras, siendo los datos numéricos valores medios de los distintos ensayos realizados junto con la desviación estándar obtenida, mientras que las gráficas (σ - ε) corresponden a muestras concretas.

4.1.4. Influencia de la composición de la mezcla

La influencia de la composición sobre el comportamiento mecánico de las mezclas se ha analizado utilizando para ello muestras obtenidas por moldeo por compresión desde el fundido, dado que este método permite obtener una morfología isótropa. En el caso de las muestras obtenidas por coextrusión, éstas llevan asociadas procesos de orientación durante el estirado del film que afectan a las propiedades mecánicas del material, como se verá más adelante en este capítulo. No obstante, aunque se han encontrado algunas diferencias en los resultados obtenidos en el ensayo de tracción cuando se comparan ambos tipos de muestras, debidas posiblemente a geometrías de probetas diferentes, los parámetros mecánicos obtenidos presentan un mismo comportamiento.

Los resultados obtenidos para las mezclas ensayadas a 23°C y $10 \text{ mm}\cdot\text{min}^{-1}$ se exponen en la Tabla 4.1 de la página 190 y en las Figuras 4.5 ~ 4.8, en las que se puede apreciar una desviación negativa del comportamiento fijado por la regla de las mezclas y que nos indica una pobre compatibilidad entre componentes².

4.1.4.1. Componentes puros

Como se ha comentado anteriormente, la temperatura de transición vítrea es una de las características más importante de un material con respecto a sus propiedades mecánicas. A la temperatura del ensayo, el copolímero EVOH se encuentra por debajo de su temperatura de transición vítrea, correspondiente a 59°C. De ahí, que en ausencia de humedad presente un valor de módulo de Young elevado, debido a la existencia de las fuertes interacciones intra e intermoleculares (autoasociación) originadas por la formación de enlaces de puente de hidrógeno a través de sus grupos hidroxilo, como se puede observar en la Tabla 4.1.

A 10 mm·min⁻¹, el copolímero EVOH estira a través de la formación de cuello, mostrando un valor elevado del esfuerzo en el punto de fluencia. Por encima de este punto el cuello sigue propagándose hasta alcanzar un determinado valor de deformación, tal y como se observa en la Figura 4.5. A la temperatura de 25°C, utilizada en todos los experimentos, el copolímero EVOH no llega a presentar una deformación típica de estirado en frío, en la que se debe evidenciar un punto de fluencia bien definido, la propagación posterior del cuello a lo largo de la probeta y una etapa final de endurecimiento por deformación. El hecho de que la muestra no llegue a alcanzar la etapa de endurecimiento por deformación y se produzca la rotura antes de la propagación del cuello a lo largo de la probeta denota una cierta fragilidad, atribuible en parte, al grado de cristalinidad presente en el material³¹, así como a las tensiones impuestas a la fase amorfa por los cristalitos durante el proceso de cristalización llevado a cabo en el enfriamiento brusco. La rotura presenta un aspecto blanquecino originado posiblemente por la formación de microvacíos⁶.

La PA amorfa muestra un comportamiento frágil a la temperatura del ensayo, dado que su temperatura de transición vítrea, T_g , determinada por calorimetría diferencial se da a 127°C. En estas condiciones, las probetas presentan una pequeñísima elongación previa a la rotura, y que sucede antes de alcanzarse el punto de fluencia. El alto módulo pone de manifiesto la elevada rigidez de la poliamida, aunque ésta es algo inferior a la del copolímero EVOH (Tabla 4.1 y Figura 4.5). El valor del esfuerzo a rotura es ligeramente superior al mostrado por el copolímero EVOH, si bien no supera el esfuerzo de fluencia de éste.

El ionómero presenta, debido a su estructura formada por agregados iónicos, un comportamiento dúctil y tenaz a temperatura ambiente. Como se puede apreciar en la figura, el ionómero presenta menor módulo elástico y resistencia a rotura que los otros dos componentes, así como una deformación homogénea sin existencia de un punto de fluencia claro, alcanzándose valores elevados de deformación antes de la aparición de la rotura.

La Figura 4.6 muestra las curvas esfuerzo-deformación para algunas muestras obtenidas por coextrusión. Como se puede apreciar, el comportamiento mecánico medido en los films difiere ligeramente del obtenido en las muestras moldeadas por compresión desde el fundido. La obtención de valores de deformación a rotura superiores en las muestras coextruidas puede deberse al hecho de ensayar films flexibles de bajo espesor que son capaces de combarse y plegarse sobre sí mismo a medida que se aplica la carga durante el estirado, lo que permite alcanzar deformaciones algo mayores en comparación con las muestras rígidas de espesor 0.85 mm.

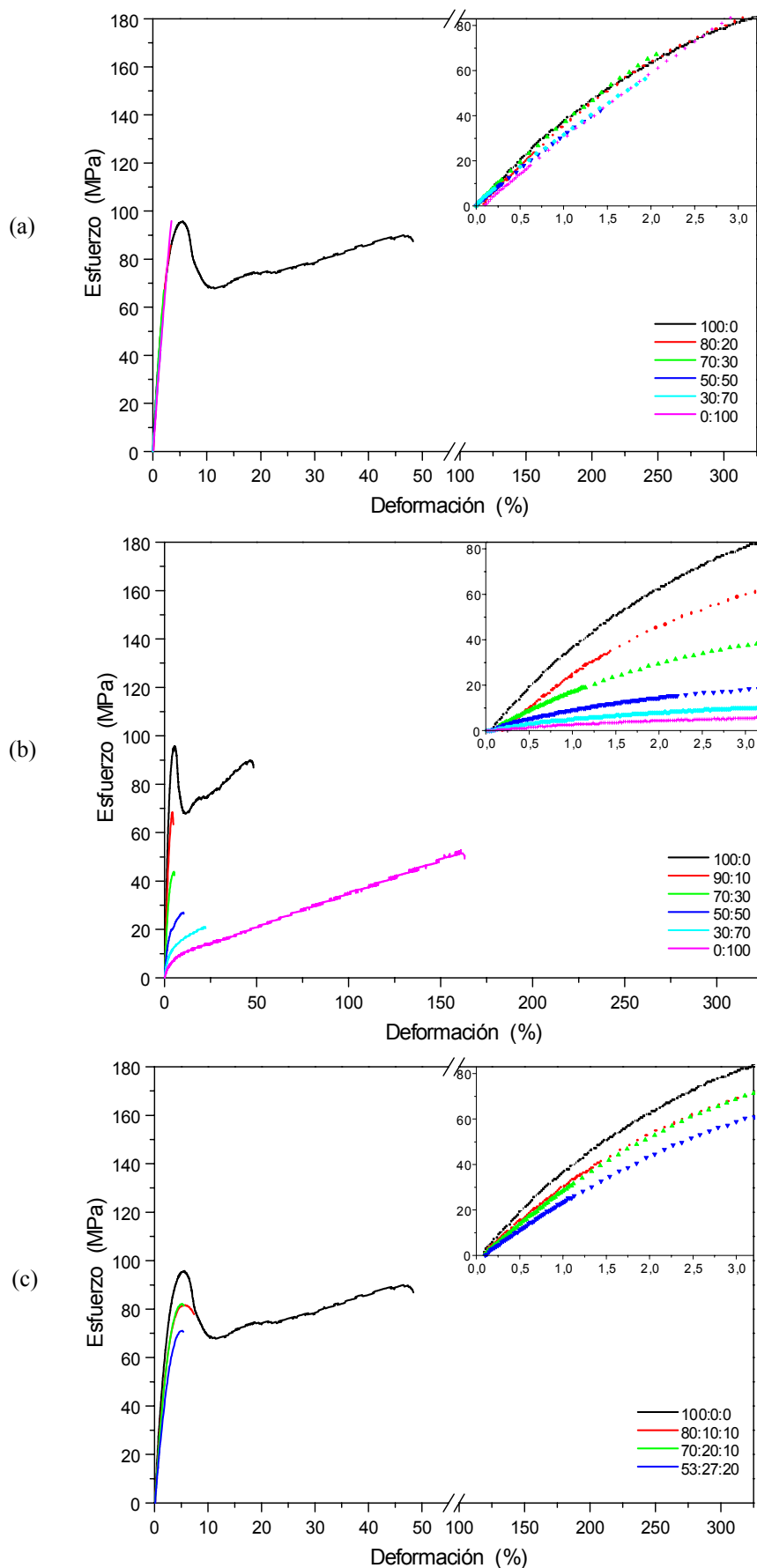


Figura 4.5: Curvas esfuerzo-deformación para las mezclas secas obtenidas por moldeo desde el fundido y ensayadas a una velocidad de $10 \text{ mm}\cdot\text{min}^{-1}$: (a) EVOH/PA, (b) EVOH/Ionómero (c) EVOH/PA/Ionómero.

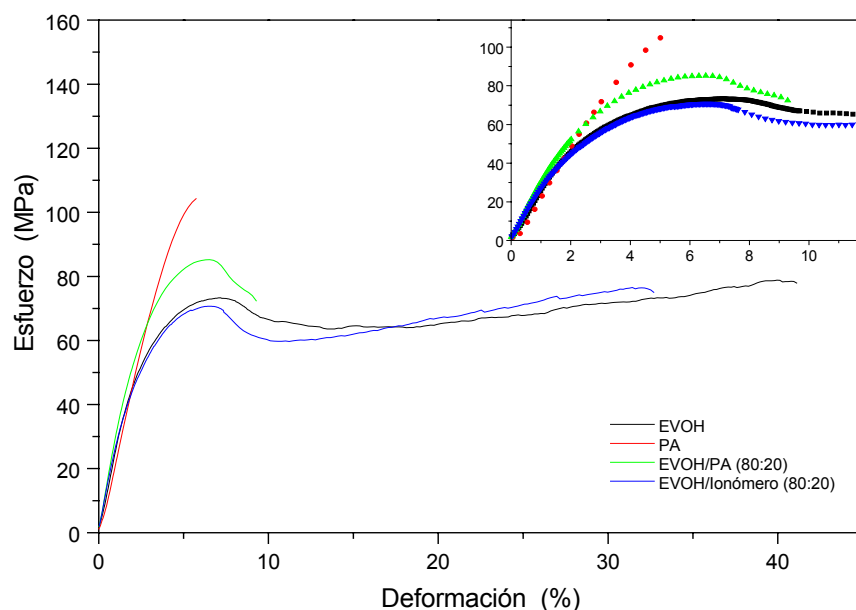


Figura 4.6: Curvas esfuerzo-deformación para algunas mezclas secas obtenidas por coextrusión y ensayadas a una velocidad de $10 \text{ mm}\cdot\text{min}^{-1}$.

4.1.4.2. Mezclas binarias EVOH/PA

El módulo de elasticidad se define como la relación entre el esfuerzo en tracción y la deformación proporcional producida para el rango en el que esta relación es constante³⁴. En la Figura 4.7 se representan los resultados obtenidos de la variación del módulo de Young con el contenido de EVOH presente en la mezcla. Para las muestras EVOH/PA se observa una disminución no lineal en el módulo de Young conforme se incrementa la cantidad de poliamida amorfa, exhibiendo una desviación negativa del comportamiento fijado por la regla de las mezclas. A pesar de que en las mezclas con alto contenido de EVOH, como la 80/20, se sigue en gran medida la linealidad impuesta por la regla de las mezclas, esta desviación negativa es máxima en la zona de inversión de fases.

Por otra parte, el parámetro deformación a rotura resulta particularmente útil en la estimación de la integridad mecánica de la mezcla y del grado de adhesión en la interfase, en el caso de un sistema de fases separadas³². La fragilidad de la mezcla se incrementa con la adición de PA amorfa, como se muestra en las Figuras 4.8 y 4.9 donde se representan la variación en la deformación a rotura con el contenido de EVOH y la tenacidad,

respectivamente. Como consecuencia de esta fragilidad, la deformación se reduce drásticamente a medida que aumenta el contenido de PA y la rotura se produce en todas las mezclas casi de manera instantánea, sin alcanzar el punto de fluencia. Esta misma tendencia puede observarse al analizar la tenacidad de las mezclas EVOH/PA.

En suma, la falta de linealidad en los valores mecánicos obtenidos en función de la composición de EVOH sugiere una ausencia de miscibilidad en toda la mezcla, como también ha sido confirmado en el capítulo anterior mediante la utilización de otras técnicas como DSC, SEM y DMA.

4.1.4.3. Mezclas binarias EVOH/Ionómero

Como consecuencia de la incorporación de ionómero se observa una reducción en la rigidez de las mezclas con respecto al EVOH puro, determinada por un descenso acusado en el parámetro módulo de elasticidad E , tal y como se observa en la Figura 4.7 y Tabla 4.1. Asimismo, esta drástica disminución en el módulo de elasticidad de las mezclas EVOH/Ionómero, se aleja de forma negativa de la linealidad impuesta por la regla de las mezclas.

Por otra parte, se ha visto que el ionómero a temperatura ambiente presenta deformaciones porcentuales elevadas, superiores a las del EVOH en condiciones secas, sin presentar un punto de fluencia definido (ver Figura 4.5). Esta misma evolución debería observarse en las mezclas, a medida que se incrementa el contenido de ionómero, si existiera compatibilidad. Esto sucede así en el proceso inicial de deformación, ya que al igual que en el ionómero, en aquellas mezclas con proporciones de ionómero por encima de 10% no es posible identificar un punto de fluencia claro. Sin embargo, como se observa en las Figuras 4.7~ 4.9, las mezclas no consiguen mejorar los valores de tenacidad y deformación a rotura obtenidos para el EVOH puro, indicando una baja adhesión en la interfase.

Este comportamiento mostrado por las mezclas EVOH/Ionómero puede explicarse considerando los mecanismos de fractura que ocurren en sistemas poliméricos no miscibles, en los cuales las partículas de la fase dispersa actúan como concentradores de tensiones, introduciendo puntos débiles en el material³³. Como resultado, la rotura en las mezclas se produce a esfuerzos y deformaciones inferiores en comparación con los componentes puros.

4.1.4.4. Mezclas ternarias EVOH/PA/Ionómero

La ausencia de compatibilidad en las mezclas binarias hace prever que la incorporación conjunta de un porcentaje de PA e ionómero en las mezclas ternarias EVOH/PA/ionómero tampoco mejorará, a temperatura ambiente, las propiedades mecánicas presentadas por el EVOH puro. En todas ellas, se produce una reducción en el módulo de elasticidad respecto del EVOH (ver Figura 4.7), que resulta ser más acusada a medida que se incrementa el contenido de ionómero. Igualmente, todas las mezclas experimentan un comportamiento frágil con deformaciones porcentuales inferiores a las conseguidas en el EVOH, confirmando la falta de compatibilidad en dichas mezclas.

No obstante, la tenacidad mostrada por las mezclas ternarias resulta ser ligeramente superior, en comparación con las mezclas binarias de proporciones similares, como se aprecia en la Figura 4.9. Este hecho parece estar relacionado con la posibilidad de que exista un cierto grado de interacción entre la poliamida y el ionómero, ya que éste último contiene un pequeño porcentaje de poliamida que puede favorecer la presencia de mayores atracciones entre componentes, como ya se comentó en el Apartado 3.6.2.

En resumen, se ha observado a través de las propiedades mecánicas estudiadas, módulo de elasticidad, deformación a rotura y tenacidad, que la formación de mezclas tanto binarias como ternarias conduce en todos los casos a una reducción de los valores mecánicos obtenidos respecto de los componentes puros.

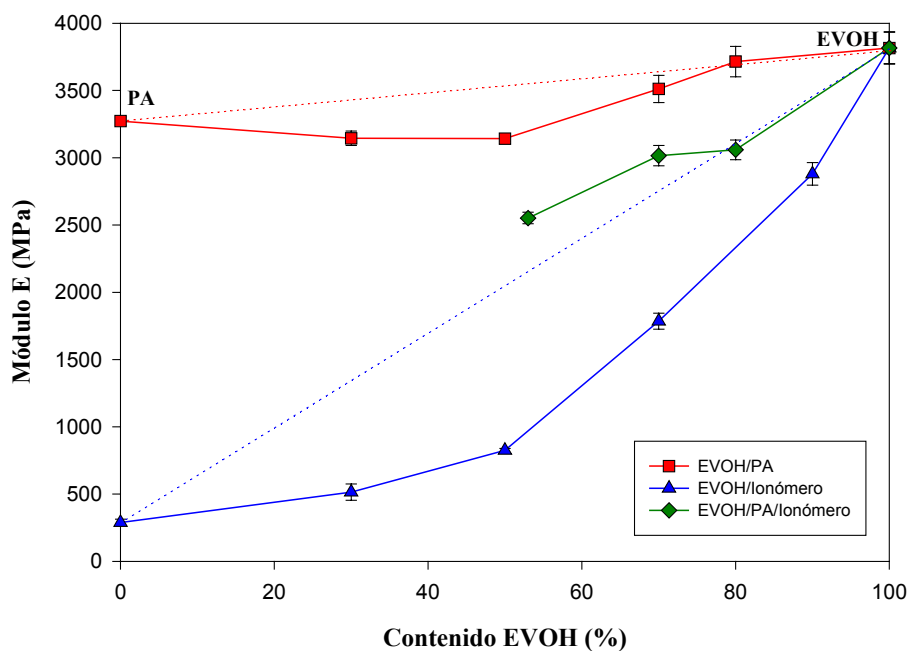


Figura 4.7: Variación del módulo de elasticidad (E) en función del contenido de EVOH, para las mezclas EVOH/PA, EVOH/Ionómero y EVOH/PA/Ionómero obtenidas por moldeo desde el fundido. Las barras de error representan la desviación estándar.

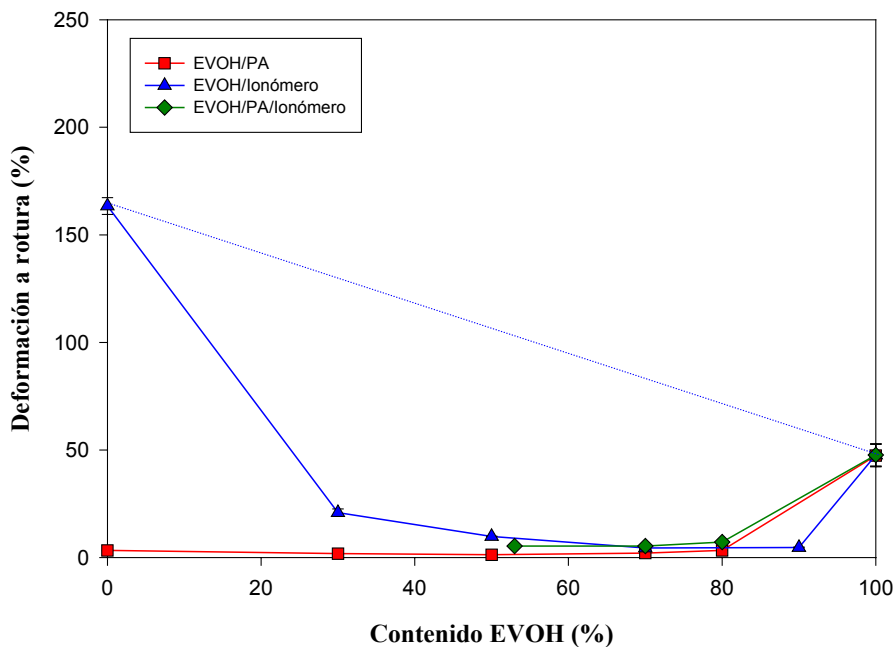


Figura 4.8: Variación de la deformación a rotura en función del contenido de EVOH, para las mezclas EVOH/PA, EVOH/Ionómero y EVOH/PA/Ionómero obtenidas por moldeo desde el fundido. Las barras de error representan la desviación estándar.

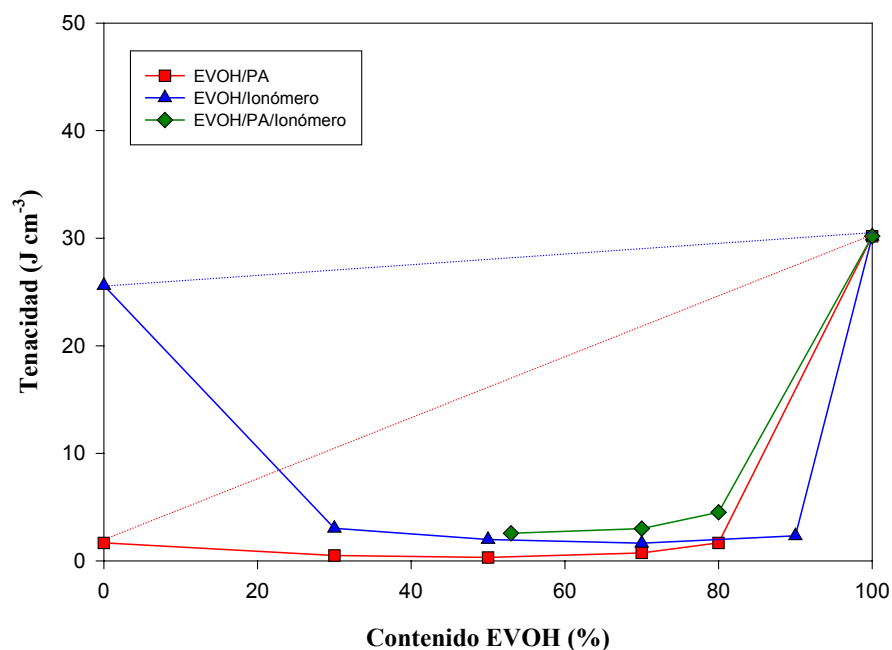


Figura 4.9: Variación de la tenacidad en función del contenido de EVOH, para las mezclas EVOH/PA, EVOH/Ionómero y EVOH/PA/Ionómero obtenidas por moldeo desde el fundido. Las barras de error representan la desviación estándar.

4.1.5. Influencia de la orientación

La orientación en los polímeros es un fenómeno de gran importancia tanto teórica como técnica, pues su entendimiento proporciona una información muy útil sobre su estructura y las propiedades de ellos y, además, permite su correcta aplicación y el aprovechamiento máximo de sus propiedades.

Las técnicas de procesado en estado sólido, como el estirado de fibras o fabricación de films, están basadas en procesos de deformación plástica que introducen una cierta anisotropía en el polímero. En particular, en la obtención de films están incluidas variables importantes como la extrusión, orientación y velocidad de procesado. Estas variables hacen que durante el procesado, las cadenas macromoleculares se orientan preferentemente en una dirección específica, p.e. la dirección de la máquina, consiguiéndose que el producto final obtenga unas propiedades físicas que difieren de las presentadas por el mismo polímero no orientado. Sin embargo, en algunos casos como puede ser el moldeo por inyección, dicha orientación no es una cualidad deseable, ya que, si el artículo es altamente anisótropo presentará regiones de debilidad mecánica.

La anisotropía está estrechamente conectada con la orientación de las cadenas en las regiones amorfa y cristalina y con la disposición de ambas. Para relaciones de estirado pequeñas, las cadenas en la red del cristal están mayoritariamente orientadas en la dirección axial y la orientación de éstas se incrementará levemente con el estirado posterior. Sin embargo, en la mayoría de los sistemas formados por polímeros orientados el grado de anisotropía mecánica es menor del esperado, es decir, no se alcanzan los valores de los módulos teóricos en la dirección del eje de la cadena. En polímeros amorfos, el grado de anisotropía mecánica se correlaciona muy bien con la orientación molecular; en este sentido, la proporción de cadenas moleculares totalmente extendidas y alineadas a lo largo de la dirección de estirado juega un papel importante en la rigidez obtenida y esta proporción aumenta sistemáticamente con la orientación molecular global. En cualquier caso, el alto grado de desorden en la fase amorfa hace que no se alcancen grados elevados de alineación.

Por otra parte, los polímeros semicristalinos se pueden considerar como materiales compuestos por regiones alternantes cristalinas y amorfas. Si bien las primeras pueden alcanzar alineaciones elevadas mediante los procesos de fabricación, no sucede así en las segundas, las cuales, como se ha comentado, están menos orientadas.

Desde un punto de vista ingenieril, a fin de poder modificar las propiedades finales de los materiales, es importante entender los procesos de orientación y en consecuencia ser capaces de controlar el grado de orientación de las fases cristalinas y amorfas presentes en el material.

A nivel molecular se han propuesto diferentes modelos cuantitativos que tratan de explicar el comportamiento mecánico de polímeros y que se ajustan a dos grandes categorías, según se considere como característica principal la orientación molecular o el carácter bifásico de los polímeros semicristalinos:

➤ *Modelo de agregados*

El *modelo de agregados*³⁵ considera al polímero como un agregado de unidades anisótropas, que tienden a alinearse cuando el polímero se estira o pasa a formar fibras. Los cálculos de las constantes elásticas del agregado

pueden realizarse a partir de dos suposiciones diferentes, considerando el esfuerzo homogéneo o la deformación homogénea. Este modelo es de fase única, por lo que se aplica fundamentalmente a polímeros amorfos, aunque también ha sido empleado satisfactoriamente para el poli(terftalato de etileno)³⁶ y para el polietileno de baja densidad (LDPE)^{35, 37}.

➤ *Modelo de sólido compuesto*

El *modelo de serie-paralelo* de Takayanagi³⁸ asume una naturaleza bifásica para los polímeros semicristalinos y considera los módulos en tracción paralelo y perpendicular a la dirección de estirado, en polímeros altamente orientados. Esta suposición es acorde con el modelo de moléculas interconectivas agregadas de Peterlin³⁹ quien propuso que el módulo de Young de una fibra orientada está determinado esencialmente por la proporción de moléculas interconectivas tensas, las cuales producen enlaces entre los bloques cristalinos en la dirección de la fibra. Otros autores⁴⁰ proponen la existencia de puentes intercristalinos (pequeños grupos de cadenas cristalinas) que unen los diferentes bloques cristalinos y proporcionan continuidad en el cristal, de modo que se obtienen valores de módulo más acordes con los esperados.

Las fases cristalina y amorfa se pueden disponer tanto en serie (aditividad de capacitancias), en dirección paralela a la de estirado, como en paralelo (aditividad de módulos), en dirección perpendicular a la de estirado. La fase cristalina se considera totalmente orientada y se tiene en cuenta el efecto de las moléculas interconectivas tensas o de los puentes cristalinos, para permitir que alguna porción de material cristalino esté en paralelo con el material amorfo.

Este modelo se ve limitado por no considerar la deformación a cizalla, no teniendo en cuenta por ello la orientación de las laminillas. Ward y col.^{41, 42} propusieron un modelo de *compuesto laminado* en el que demostraron que la cizalla interlaminar es un mecanismo de deformación clave para lograr una compresión satisfactoria de la anisotropía mecánica.

En el estudio de la influencia de la orientación sobre las propiedades mecánicas de las diferentes mezclas, se han seleccionado solamente las muestras obtenidas por coextrusión, por ser aquellas en las que pueden

encontrarse cambios en los valores mecánicos obtenidos como consecuencia del proceso de estirado aplicado durante la fabricación de los films. Asimismo, los ensayos de tracción se han realizado sobre muestras tomadas en la dirección paralela y normal a la dirección de estirado, denominándose los valores obtenidos con los subíndices 0° y 90° , respectivamente.

Con objeto de desarrollar un estudio comparativo de los resultados en las distintas mezclas y evitar las diferencias en los factores de forma, las probetas fueron troqueladas de una misma película estirada en las dos direcciones seleccionadas. El estirado se realizó a temperatura ambiente y la velocidad empleada fue la misma que para el estudio de la influencia de la composición de la mezcla, es decir, $10 \text{ mm} \cdot \text{min}^{-1}$.

4.1.5.1. Estudio experimental del comportamiento mecánico de las mezclas en diferentes direcciones.

La Figura 4.10 muestra las curvas de tracción esfuerzo-deformación en las direcciones de estirado 0° y 90° , para algunas muestras seleccionadas. Aunque solamente se representan un grupo de muestras para las dos orientaciones, el comportamiento mecánico observado en las mezclas seleccionadas para cada orientación es representativo y puede ser reproducido en todo el rango estudiado.

La desviación negativa en el comportamiento mecánico fijado por la regla de las mezclas, que se ha observado en el apartado anterior tanto en las mezclas binarias como ternarias, da lugar también a diferencias en los valores mecánicos obtenidos según la orientación ensayada. Los parámetros mecánicos determinados para todas las muestras ensayadas se recogen en la Tabla 4.3 de la página 191.

a) Módulo de elasticidad a diferentes orientaciones

Atendiendo a los datos mostrados en la Tabla 4.3, se observa que el módulo de elasticidad correspondiente al film de EVOH puro, a la velocidad de estirado de $10 \text{ mm} \cdot \text{min}^{-1}$, es más elevado en aquellas muestras orientadas en la dirección de deformación 90° . Este hecho puede explicarse analizando la morfología inicial del material y aquella desarrollada durante el proceso de deformación del film.

En materiales semicristalinos como el EVOH, las lamelas cristalinas son orientadas uniaxialmente en la dirección de estirado de la máquina. Por tanto, como una primera aproximación, este material puede considerarse como un "compuesto" con una fase cristalina dura y una fase amorfa blanda apiladas en la dirección de estirado. En la dirección de deformación 0° , el material se comporta como un compuesto deformado en condiciones de isoesfuerzo, p.e. la fase cristalina y la fase amorfa se deforman en serie, por lo tanto el módulo está dominado por la fase amorfa. Por otro lado, en la dirección de deformación de 90° , el material puede considerarse un compuesto deformado en condiciones de isodeformación, p.e. la fase cristalina y la fase amorfa se deforman en paralelo, de tal modo que el módulo está dominado por la fase cristalina dura. Por ello, aunque el módulo de la fase cristalina (lamela) en la orientación 90° (perpendicular a la dirección de la cadena) es mucho más bajo que en la orientación 0° (paralela a la dirección de la cadena), el módulo para la muestra en la orientación 90° es mayor que para la muestra en la orientación 0° . Según algunos autores⁴³, la presencia de enlaces de tipo puente de hidrógeno puede incrementar el módulo y la resistencia en polímeros orientados, especialmente en la dirección perpendicular.

En el caso de los films de poliamida pura, el valor de módulo es más elevado en la dirección de deformación de 0° , debido al mayor grado de orientación molecular conseguido en las cadenas poliméricas en la dirección de estirado, lo cual está en consonancia con el comportamiento observado en otros polímeros amorfos. Sin embargo, el alto grado de desorden que existe en el material hace que no se alcancen grados elevados de alineación, dando lugar a un módulo inferior al obtenido en el copolímero EVOH.

Por otra parte, tanto las mezclas binarias EVOH/PA y EVOH/Ionómero estudiadas, como las ternarias EVOH/PA/Ionómero presentan un valor de módulo inferior en la orientación de 90° . Teniendo en cuenta que en todas las mezclas estudiadas la fracción mayoritaria corresponde al polímero semicristalino EVOH, es razonable considerar que el comportamiento mecánico mostrado seguirá un modelo de sólido compuesto semejante al observado en el componente de EVOH puro. Sin embargo, el hecho de que no exista miscibilidad en las mezclas hace que la presencia de una fase dispersa de otro componente en la mezcla

actúe dificultando el proceso de orientación de la fracción cristalina del EVOH. De este modo, se produce un efecto predominante de orientación molecular de segmentos de cadena en la dirección de estirado, que da lugar a un mayor módulo de elasticidad en la dirección de 0° .

b) Deformación plástica a diferentes orientaciones

Otras propiedades como el esfuerzo (σ_Y) y deformación (ϵ_Y) a fluencia y el esfuerzo (σ_R) y deformación (ϵ_R) a rotura están relacionados con los procesos de deformación plástica que ocurren en polímeros y que consisten en una combinación compleja de mecanismos de fractura de cadena, así como procesos de orientación molecular y deslizamiento de cadenas⁴⁴. Como puede observarse en la Figura 4.10, el comportamiento mecánico de los films depende enormemente de la orientación producida durante la deformación.

Considerando el modelo de compuesto laminado propuesto anteriormente para el film de EVOH puro, su deformación en la dirección de estirado, 0° , debería ocurrir por separación laminar. Este mecanismo de deformación puede justificarse por la presencia de un emblanquecimiento en las muestras estiradas en la dirección axial y su desaparición una vez se retira la carga aplicada. Se han obtenido comportamientos similares a partir de estudios de deformación plástica en algunos otros polímeros como polietileno⁴⁵ y polipropileno(PP)⁴⁶. A medida que tiene lugar el estirado en frío, la lamela cristalina se va fragmentando y alargando para conseguir mayores deformaciones, dando lugar a la formación de un cuello en la muestra. El deslizamiento de las cadenas de la fase cristalina, ya orientadas en la dirección de estirado, también causa un mayor grado de endurecimiento por deformación, como se muestra en las curvas de esfuerzo-deformación. Por el contrario en la orientación 90° , dado que la lamela cristalina está orientada más o menos perpendicular a la dirección de aplicación de la carga, se produce una mayor dificultad para que ocurran los procesos de deformación a nivel de la lamela cristalina y capas amorfas, vía separación laminar, cizalla de la lamela y rotación laminar, de manera que se puedan posicionar en la orientación de estirado 90° . Por ello, el grado de deformación alcanzado durante el proceso de estirado en frío en las muestras orientadas en la dirección 90° es menor que en la orientación de estirado de la máquina 0° , indicando una mayor fragilidad del material.

La poliamida, como se ha visto anteriormente, presenta un comportamiento frágil a temperatura ambiente, con valores bajos de deformación en ambas orientaciones. No obstante, aunque la fragilidad es elevada, se observa un valor de deformación ligeramente superior en la orientación 0° , tal y como se muestra en la Tabla 4.3. Este comportamiento puede deberse a un mayor grado de orientación molecular en la dirección de estirado durante el proceso de coextrusión, como también parece indicar la obtención de un valor de esfuerzo a rotura mayor en esta dirección.

Las curvas esfuerzo-deformación para las mezclas binarias EVOH/PA y EVOH/Ionómero muestran una menor deformación en aquellas que fueron ensayadas en la dirección transversal 90° . La presencia de una morfología de fases dispersas, claramente visible en todas las mezclas (ver Apartado 3.6), indica una mayor dificultad para que puedan darse, en las muestras orientadas a 90° , los procesos de fraccionamiento de las fases cristalinas y deslizamiento de cadenas, así como la rotación y orientación molecular en la dirección de estirado.

La presencia en las mezclas EVOH/PA con alto contenido de EVOH, de un componente fragilizante como es la poliamida amorfa que dificulta el movimiento de las cadenas de la fase cristalina de EVOH, da lugar a deformaciones a rotura en los films en las que no llega a alcanzarse la formación de cuello para la orientación de 90° .

La adición de un pequeño porcentaje de ionómero en la mezcla EVOH/Ionómero permite obtener deformaciones, en la orientación de 90° por encima de las obtenidas en la mezcla EVOH/PA, aunque siempre inferiores a las obtenidas en la dirección de la máquina 0° . El efecto flexibilizante del ionómero facilita, en cierta medida, el deslizamiento y orientación de las cadenas en la dirección de estirado. El proceso de estirado en la muestra con orientación 90° da lugar a la formación de un cuello en la probeta, reflejado como una reducción de la sección transversal de la muestra y un máximo en la curva esfuerzo-deformación, de valor menor que en la orientación 0° . La continuación de la deformación da lugar a la propagación del cuello a lo largo de la muestra con un incremento progresivo de la resistencia a la tracción como

consecuencia de la existencia de un proceso de endurecimiento por deformación.

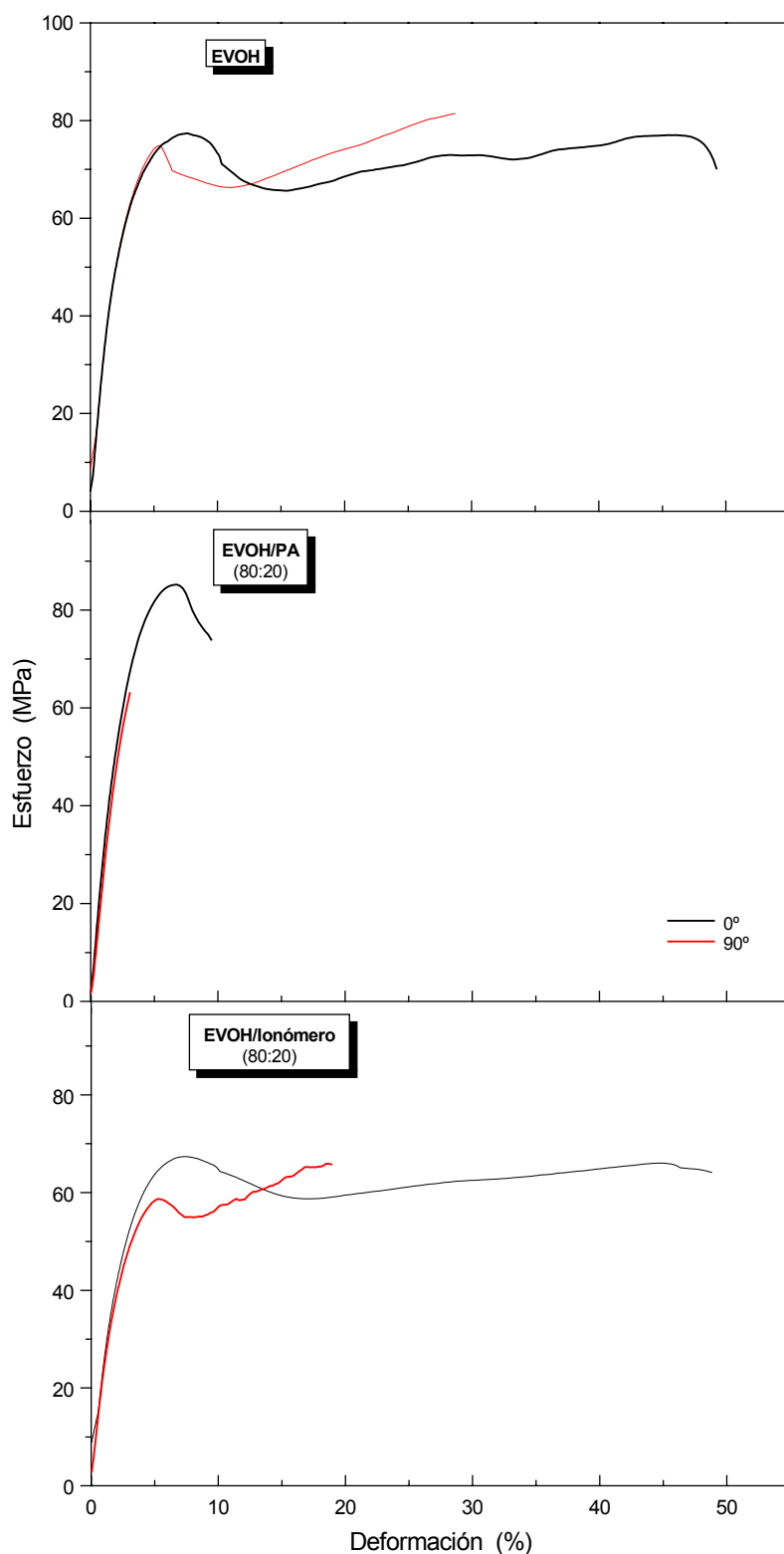


Figura 4.10: Curvas esfuerzo-deformación para varias muestras coextruidas estiradas a una velocidad de $10\text{mm}\cdot\text{min}^{-1}$, a 25°C y con dos orientaciones: 0° y 90° .

4.1.6. Influencia de la velocidad de estirado

En general, el efecto de la velocidad de estirado afecta a los valores del módulo, del punto de fluencia y al desarrollo de la deformación. *A priori*, sobre las bases del principio de superposición tiempo-temperatura (aunque la ecuación de WLF no puede usarse para describir la relación tiempo-temperatura por debajo de la T_g sino que el comportamiento está más próximo al de Arrhenius) se espera que el módulo de elasticidad y el esfuerzo de fluencia o rotura aumenten, y la deformación a rotura disminuya, a medida que la velocidad de estirado es mayor ^{47, 48}.

Para polímeros frágiles los efectos producidos por la velocidad de estirado son pequeños, sin embargo para materiales con un comportamiento dúctil, la influencia puede ser importante cuando se emplean velocidades que varían de forma notable. En materiales dúctiles el esfuerzo de fluencia (σ_Y) se considera que aumenta linealmente con el logaritmo de la velocidad de deformación $d\varepsilon/dt$ según la ecuación:

$$\sigma_Y = \sigma_Y^0 + K \log \frac{d\varepsilon}{dt}$$

[Ec. 4.11]

donde σ_Y^0 corresponde al esfuerzo de fluencia cuando $d\varepsilon/dt = 1$ a la temperatura especificada, y K es una constante.

Al igual que en el caso anterior, se han seleccionado solamente las muestras obtenidas por coextrusión para el estudio de la influencia de la velocidad de estirado sobre las propiedades mecánicas de las diferentes mezclas. En particular, los ensayos de tracción se han realizado a dos velocidades de estirado $10 \text{ mm} \cdot \text{min}^{-1}$ y $50 \text{ mm} \cdot \text{min}^{-1}$, utilizando muestras troqueladas de los films.

4.1.6.1. Estudio experimental del comportamiento mecánico de las mezclas a diferentes velocidades de estirado.

La Figura 4.11 muestra las curvas de tracción esfuerzo-deformación a dos velocidades de estirado $10 \text{ mm} \cdot \text{min}^{-1}$ y $50 \text{ mm} \cdot \text{min}^{-1}$, para algunas muestras ensayadas a la temperatura de 23°C . Como se puede observar, la muestra de EVOH ensayada a 23°C y una velocidad de estirado de $50 \text{ mm} \cdot \text{min}^{-1}$ presenta un valor de módulo de elasticidad y de esfuerzo de fluencia superior al obtenido

para una velocidad de $10 \text{ mm} \cdot \text{min}^{-1}$, ya que a velocidades de estirado pequeñas las cadenas macromoleculares pueden reorganizarse a medida que tiene lugar el proceso de deformación, mientras que conforme se incrementa la velocidad la orientación de las cadenas queda congelada.

Aunque se alcanza un punto de fluencia bien definido, la fragilidad que presenta este material a esta temperatura provoca que la rotura de la muestra se produzca antes de que el cuello se haya transmitido a lo largo de toda la probeta, obteniéndose un valor de deformación a rotura inferior a la muestra ensayada a una velocidad de $10 \text{ mm} \cdot \text{min}^{-1}$. Asimismo, se observa un valor de esfuerzo a rotura superior al de la muestra ensayada a $10 \text{ mm} \cdot \text{min}^{-1}$, hecho que indica un mayor grado de endurecimiento por deformación.

La fragilidad observada anteriormente en las mezclas EVOH /PA debida a la adición de poliamida y al hecho de encontrarnos a una temperatura inferior a la T_g de ambos materiales, se muestra también con las dos velocidades de estirado, obteniéndose en ambos casos deformaciones a rotura muy bajas. En particular, la rotura ocurre inmediatamente después de la formación del cuello.

Aunque el comportamiento de la mezcla resulta ser frágil para las composiciones ensayadas, se sigue cumpliendo que a velocidades de $50 \text{ mm} \cdot \text{min}^{-1}$ los valores de esfuerzo de fluencia y el módulo de elasticidad son ligeramente superiores a los obtenidos a $10 \text{ mm} \cdot \text{min}^{-1}$.

La presencia en la mezcla del ionómero favorece la obtención de deformaciones mayores que en el EVOH puro. A diferencia de lo que cabría esperar, los resultados que se exponen en la Tabla 4.3 y en la Figura 4.11 indican que las mezclas EVOH/Ionómero estiradas uniaxialmente a $50 \text{ mm} \cdot \text{min}^{-1}$ presentan mayores deformaciones a rotura que las muestras a ensayadas a $10 \text{ mm} \cdot \text{min}^{-1}$, observándose como la deformación transcurre a través de las etapas correspondientes a la propagación del cuello a lo largo de la probeta y el endurecimiento por deformación en la última etapa del estirado, con valores de esfuerzo a rotura por encima de los obtenidos para las mezclas estiradas a una velocidad menor.

Se sabe desde hace tiempo, que durante los procesos de estirado, la formación y propagación de cuello está asociada con un aumento local de la temperatura². En las muestras EVOH/Ionómero, el ionómero tiene un efecto plastificante que se ve incrementado por un aumento local de la temperatura, producto de la utilización de velocidades más elevadas como $50 \text{ mm} \cdot \text{min}^{-1}$. Esto, unido al hecho de que el ionómero presenta un punto de fusión entorno a 95.4°C (medido por DSC), indica la existencia de un mayor grado de flexibilización en las cadenas del ionómero.

Otra característica exhibida por estas mezclas EVOH/Ionómero estiradas a $50 \text{ mm} \cdot \text{min}^{-1}$ es la existencia de un mayor módulo de elasticidad y esfuerzo de fluencia en comparación las muestras estiradas a baja velocidad.

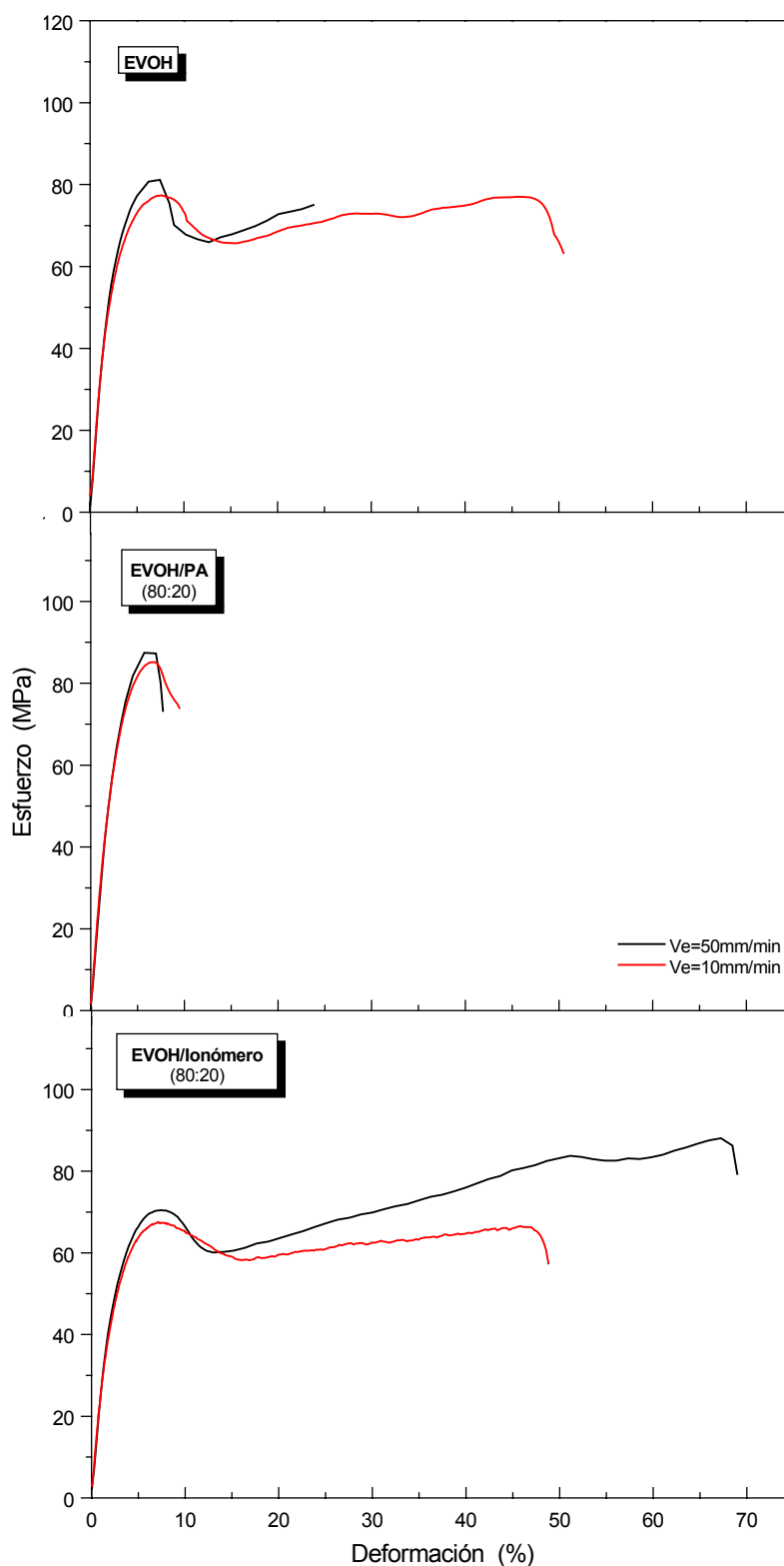


Figura 4.11: Curvas esfuerzo-deformación para varias muestras coextruidas estiradas a una velocidad de $10 \text{ mm} \cdot \text{min}^{-1}$ y $50 \text{ mm} \cdot \text{min}^{-1}$ a 25°C y con orientación 0° .

4.1.7. Influencia de la humedad

Con objeto de establecer el efecto del agua absorbida sobre el comportamiento esfuerzo-deformación de las distintas muestras estudiadas, éstas fueron expuestas a diferentes condiciones ambientales antes de su ensayo a tracción en la Máquina Universal de Ensayos

En general, el agua absorbida actúa como plastificante dando lugar a una disminución de la T_g , pudiendo provocar asimismo, un débil descenso en el grado de cristalinidad del polímero². Por todo ello, es de esperar que el módulo de Young y los esfuerzos de fluencia y a rotura disminuyan, mientras que la deformación a rotura y la tenacidad puedan aumentar. Este comportamiento es el que se observa en todas las mezclas ensayadas. Las propiedades más afectadas son el módulo de elasticidad y la deformación a rotura, mientras que el esfuerzo en el punto de fluencia y en el de rotura se alteran en menor medida. La variación de las propiedades mecánicas con la humedad, también depende de la composición de la mezcla, de forma que al aumentar el contenido del componente minoritario, las propiedades se modifican en mayor medida.

El estudio del efecto de la humedad, tanto en los componentes puros como en las mezclas binarias y ternarias, se realizó con muestras obtenidas por los dos métodos de preparación comentados anteriormente, moldeo por compresión desde el fundido y coextrusión. Para el caso de las muestras obtenidas por compresión desde el fundido solamente se han estudiado los dos casos extremos: 0% HR y 100% HR. Sin embargo, para los films obtenidos por coextrusión, además del estado seco, se han seleccionado dos humedades relativas, una intermedia 65% HR y otra próxima al estado de saturación 97%HR.

Los resultados obtenidos para las distintas muestras ensayadas se recogen en las Tablas 4.2, 4.4 y Figuras 4.12 ~ 4.15. Aunque pueden apreciarse ciertas diferencias en los valores numéricos medidos de algunos parámetros mecánicos cuando se comparan los resultados de las muestras obtenidas por ambos métodos y ensayadas a 23°C y humedad relativa determinada, éstas diferencias pueden ser debidas a factores geométricos introducidos al ensayar probetas con dimensiones distintas. No obstante, se observa una tendencia similar en la

variación de cada uno de los parámetros mecánicos para el rango de composiciones ensayado.

4.1.7.1. Estudio experimental del comportamiento mecánico de las mezclas a diferentes humedades relativas.

La Figura 4.12 muestra las curvas de tracción esfuerzo-deformación a varias humedades relativas 0%, 65% y 97% para algunas muestras coextruidas.

a) Módulo de elasticidad y esfuerzo de fluencia

En el caso del copolímero EVOH, el módulo de elasticidad disminuye con el incremento de la humedad relativa (HR), siendo el efecto sobre éste menos intenso para valores bajos de HR. Esta reducción drástica en sus propiedades mecánicas es consecuencia del efecto plastificante producido por el agua. La interacción de los grupos hidroxilo presentes en el copolímero EVOH con las moléculas de agua desplazan su temperatura de transición vítrea a valores por debajo de 0°C, de acuerdo con los datos obtenidos por DMA (ver Apartado 3.7.5.1). En este caso, la muestra ensayada se encuentra por encima de su T_g y por tanto presenta un comportamiento dúctil y tenaz, como se refleja en los datos mostrados en las Tablas y en la Figura 4.12. En comparación con la muestra coextruida seca, la muestra expuesta a una humedad del 97% presenta un descenso en el valor del módulo superior al 85% y que resulta ser bastante aproximada al descenso determinado en las muestras saturadas en agua y conformadas desde el fundido. Por otro lado, el efecto del agua impide obtener un valor claro de esfuerzo de fluencia, a diferencia de las muestras secas donde se evidencia un máximo durante el proceso de formación de cuello. La determinación del esfuerzo de fluencia en las muestras saturadas se realizó aplicando el criterio de Considère.

Para el caso de la PA amorfa, la pérdida de módulo por la acción plastificante del agua no es tan acusada como en el caso del copolímero EVOH. La reducción medida sobre las muestras conformadas desde el fundido alcanza entorno al 35%. Esta reducción es algo menor para las muestras coextruidas, posiblemente debido a la dificultad que presenta la poliamida amorfa para alcanzar el estado de equilibrio en presencia de un ambiente saturado y que puede haber introducido un cierto error experimental. No obstante, la fragilidad

de la muestra continua siendo alta, debido a que todavía nos encontramos por debajo de la T_g . La absorción de agua en las regiones amorfas de la poliamida desplaza la temperatura de transición vítrea hacia temperaturas más bajas, entorno a los 35°C (medido por DMA), quedando por encima de la temperatura de ensayo de las muestras. La poliamida mantiene su elevada fragilidad, incluso en condiciones de saturación, de forma que las muestras rompen justo antes de haberse alcanzado el punto de fluencia.

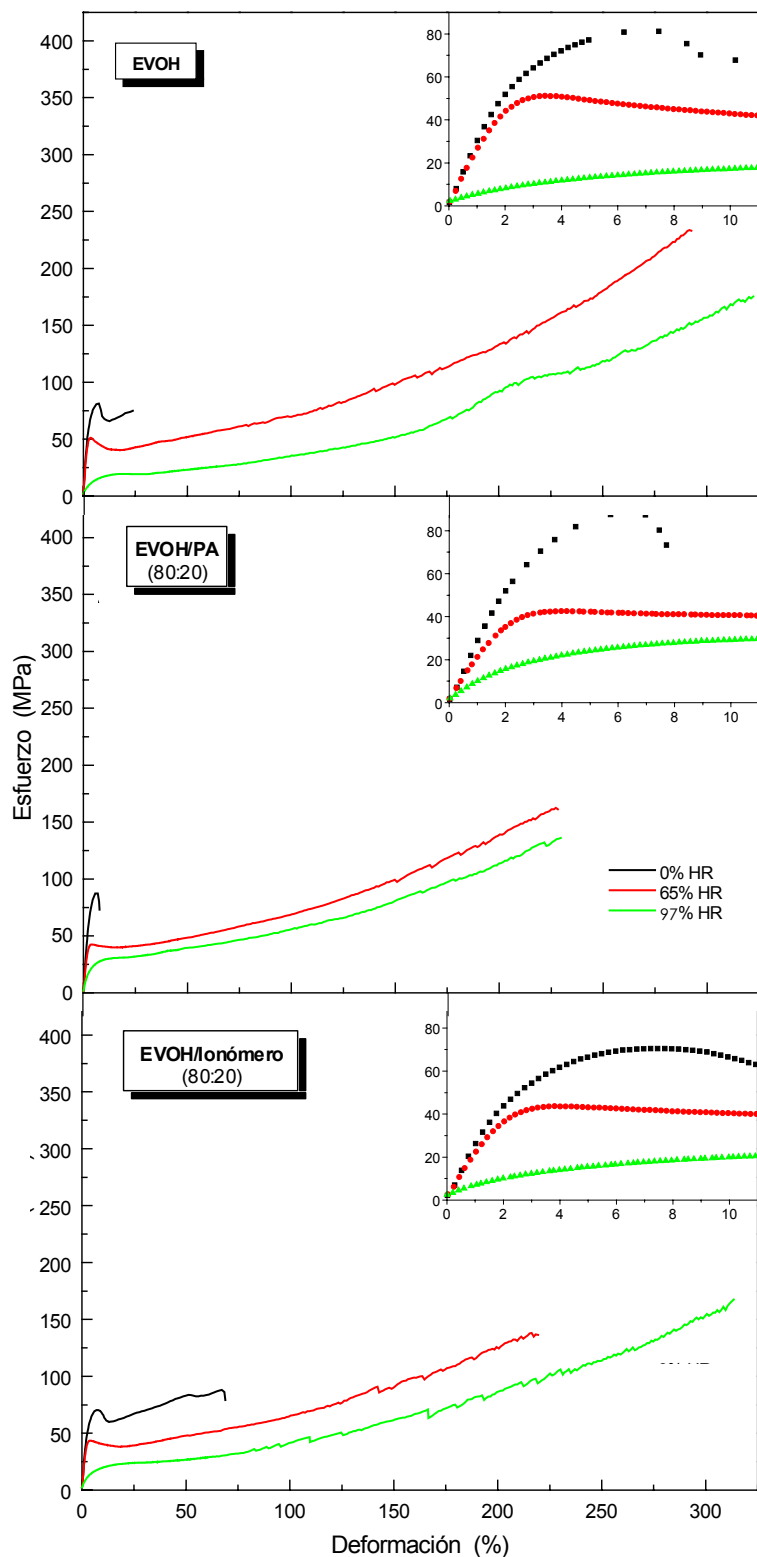


Figura 4.12: Curvas esfuerzo-deformación para varias muestras coextruidas ensayadas a una velocidad de $50 \text{ mm}\cdot\text{min}^{-1}$ y expuestas a diferentes humedades relativas.

La obtención de un valor bajo de agua absorbida por el ionómero cuando éste es expuesto a condiciones de saturación (~2%, ver Apartado 3.4.4.2), apenas produce variaciones sobre sus propiedades mecánicas. El módulo de elasticidad para el ionómero seco y saturado en agua, medido sobre las muestras conformadas desde el fundido, presenta un valor reducido en relación con los anteriores componentes, tal y como se puede apreciar en la Figura 4.13. Sin embargo, resulta sorprendente que el valor de módulo de Young para el ionómero saturado sea ligeramente superior al mostrado por el ionómero seco, lo cual puede también deberse a la introducción de un mayor error experimental en las medidas realizadas sobre muestras con valores pequeños de rigidez.

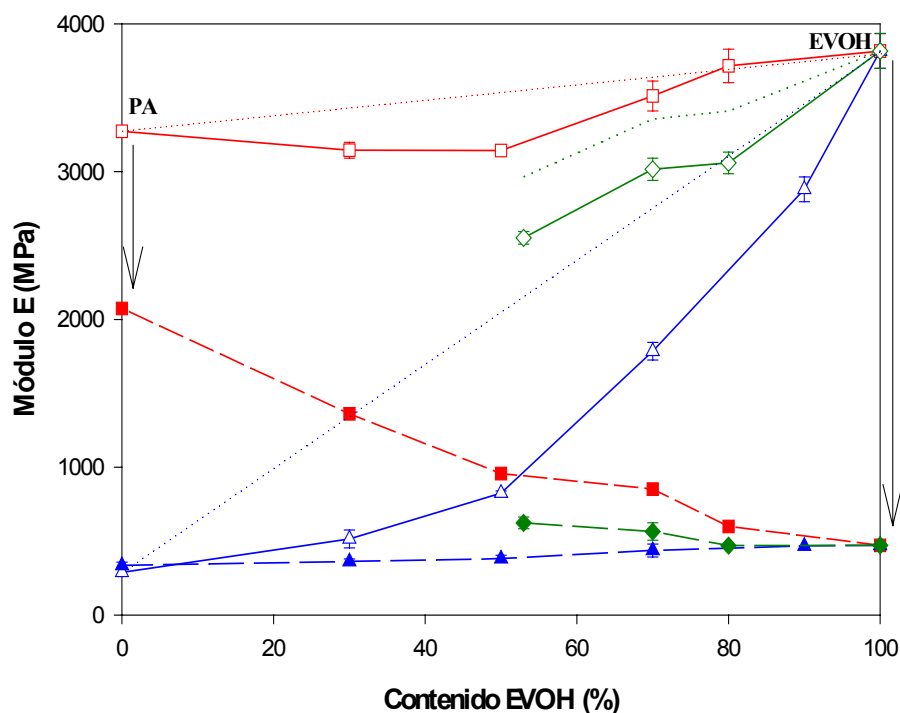


Figura 4.13: Variación del módulo de elasticidad (E) en función del contenido de EVOH, para las mezclas EVOH/PA (*, *), EVOH/Ionómero (*, *) y EVOH/PA/Ionómero (*, *) obtenidas por moldeo desde el fundido con muestras secas y saturadas en agua, respectivamente. Las barras de error representan la desviación estándar.

Como se ha comentado anteriormente, la acción plastificante producida por la absorción de agua es más acusada sobre el EVOH que sobre la PA amorfa. De este modo, la pérdida de módulo de Young, será más pronunciada en aquellas mezclas EVOH/PA con composiciones mayoritarias de copolímero EVOH. La Figura 4.13 muestra como el valor del módulo de Young se reduce

progresivamente a medida que se incrementa el contenido de EVOH presente en la mezcla, sin seguir la linealidad impuesta por la regla de las mezclas. A medida que se incrementa el contenido de PA, es probable que se produzca un cambio en la cohesión del material, a través de la presencia de enlaces puente de hidrógeno, que afecta a la flexibilidad de las cadenas poliméricas.

De la misma forma, en las mezclas EVOH/Ionómero se observa que todas ellas presentan un valor de módulo inferior a las mezclas EVOH/PA, con tendencia decreciente a medida que se incrementa el contenido de ionómero, debido al efecto plastificante del agua sobre el EVOH y al reducido valor de módulo presentado por el ionómero.

Las mezclas ternarias EVOH/PA/Ionómero ensayadas presentan también una reducción del módulo de elasticidad con el incremento de humedad relativa, dependiente de la cantidad introducida de ambos componentes minoritarios.

Como se puede observar en las Tablas 4.2 y 4.4, el esfuerzo de fluencia en aquellas mezclas en las que se ha podido determinar, sigue una tendencia decreciente similar al módulo de elasticidad, a medida que se incrementa la humedad relativa. Este comportamiento se ha podido observar para ambos tipos de muestras preparadas.

b) Deformación a rotura

Los cambios observados en la deformación a rotura de las muestras coextruidas, en función de la humedad relativa, se recogen en la Figura 4.14. En ella puede observarse como aumenta la deformación a rotura a medida que se incrementa la HR y como los films presentan un comportamiento cada vez más dúctil.

La deformación a rotura en el EVOH sigue un comportamiento creciente con el aumento de la HR, sin embargo la poliamida muestra una elevada fragilidad en todo el rango de humedades dando lugar a valores mínimos de deformación.

La fragilidad introducida por la PA en las mezclas EVOH/PA se muestra a través de los valores obtenidos de deformación a rotura decrecientes con el contenido de PA para todas las humedades estudiadas. Cabe destacar que

para una humedad relativa del 65%, las mezclas con alto contenido de EVOH muestran una tendencia creciente en la deformación a rotura, similar al EVOH puro, y debido posiblemente a una mayor contribución de este componente en la mezcla. Sin embargo, a humedades superiores (97%) la influencia de la fragilidad de la PA se hace más patente, dando lugar a unos valores de deformación a rotura que no experimentan aumento, sino más bien una ligera disminución con el incremento del contenido de PA en la mezcla.

La presencia de agua aumenta las relaciones de estirado alcanzadas en los componentes puros y a su vez en las mezclas EVOH/Ionómero. Sin embargo, cuando se estudian las mezclas secas, las deformaciones a rotura obtenidas son mayores a medida que se incrementa el contenido de ionómero presente en la mezcla. Esta circunstancia puede explicarse teniendo en cuenta el efecto flexibilizante introducido en la mezcla por el ionómero, que facilita un mayor estiramiento de las cadenas poliméricas del material. Este efecto comienza a ser visible a partir de la mezcla 70/30. Por debajo de este contenido de ionómero, la mezcla sigue un comportamiento que está regido por la fase predominante de EVOH. Para humedades relativas del 65%, la mayor plastificación sufrida por el EVOH, hace que se equiparen los valores de deformación alcanzados del EVOH puro y de la mezcla 70/30. Si se incrementa la humedad relativa hasta valores de 97%, la tendencia anterior da lugar a una inversión en los valores de deformación a rotura medidos, alcanzándose valores máximos en el componente de EVOH puro e inferiores en aquellas mezclas con mayor contenido de ionómero.

Por último, a la vista de los resultados obtenidos en las mezclas binarias, la mezcla ternaria EVOH/PA/Ionómero (80/10/10) sigue un comportamiento de acuerdo con lo esperado, atendiendo al contenido de ambos componentes minoritarios.

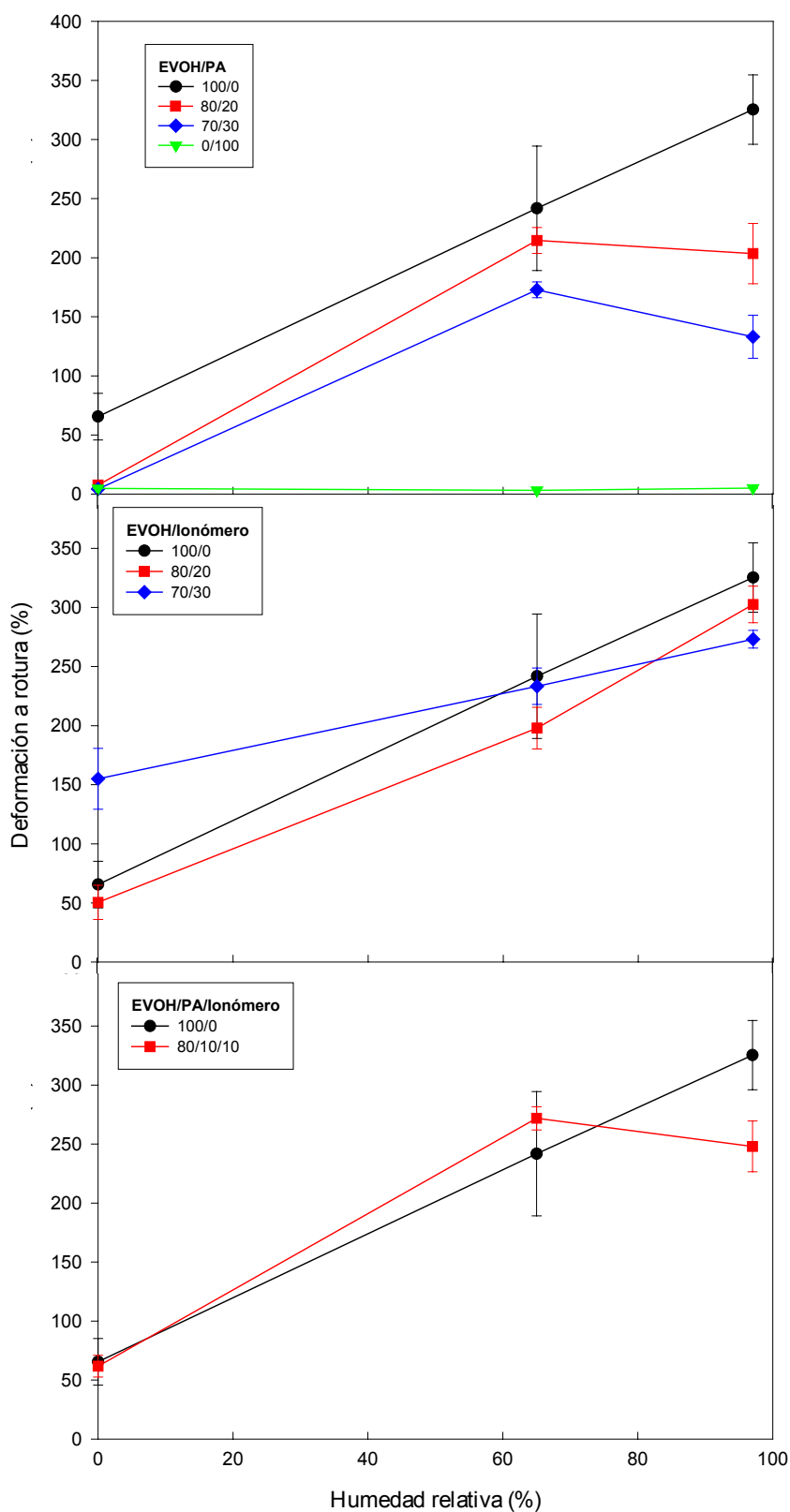


Figura 4.14: Variación de la deformación a rotura en función de la humedad relativa para mezclas binarias y ternarias coextruidas. Las barras de error representan la desviación estándar.

c) Tenacidad

En la Figura 4.15 se muestra la variación de la tenacidad con la humedad relativa para las muestras coextruidas. La presencia de agua en el copolímero EVOH posibilita un aumento regular de la energía absorbida a medida que la deformación en el material es mayor, ya que permite que el proceso de endurecimiento por deformación sea más prolongado. Para humedades relativas entre 0 y 65%, la obtención de mayores relaciones de estirado implica un aumento de la tenacidad en el material. Sin embargo, por encima de este nivel de humedad la disminución del módulo de elasticidad y del esfuerzo de fluencia da como resultado una reducción de la tenacidad. Por otra parte, la poliamida muestra una baja tenacidad en todo el rango de humedades debido a la elevada fragilidad del material, como se ha comentado anteriormente.

En el caso de las mezclas binarias EVOH/PA ensayadas, éstas muestran una tendencia similar al EVOH puro, aunque los valores de tenacidad obtenidos son inferiores. A bajas humedades, las mezclas se encuentran en el estado vítreo y los movimientos de las cadenas moleculares están impedidos. Asimismo, la falta de cohesión observada en las mezclas provoca que cuando se somete al material a un estiramiento exista muy poca disipación de la carga aplicada y el film se fracture de una manera frágil, dando lugar a una baja tenacidad. Por el contrario, a humedades relativas mayores, el efecto plastificante producido por el agua en la fracción de EVOH presente en la mezcla posibilita un comportamiento más dúctil en ésta, ya que las cadenas poliméricas pueden orientarse con mayor facilidad en la dirección de aplicación de la carga, consiguiéndose mayores deformaciones y a su vez mayores valores de tenacidad.

La tenacidad mostrada por las mezclas EVOH/Ionómero sigue un comportamiento similar al observado con la deformación a rotura, dado que ambos parámetros están directamente relacionados. Cabe destacar que a 0% HR la mezcla 70/30 muestra un valor de tenacidad mayor que el EVOH puro, debido a la influencia del ionómero, el cual se mantiene prácticamente constante hasta humedades del 65%. Para esta humedad, el efecto plastificante del agua sobre el EVOH tiene una mayor contribución en la mezcla en comparación con la flexibilidad aportada por el ionómero. Aunque en este caso,

las deformaciones a rotura para el EVOH puro y la mezcla 70/30 son muy similares, el mayor módulo presentado por el EVOH da lugar a una mayor tenacidad. Para humedades mayores (97%) la tenacidad disminuye también en todos los casos como consecuencia de la reducción del módulo y del esfuerzo de fluencia.

La mezcla ternaria sigue un comportamiento marcado por la fase predominante de EVOH, mostrando valores de tenacidad inferiores a éste en todo el rango de humedades.

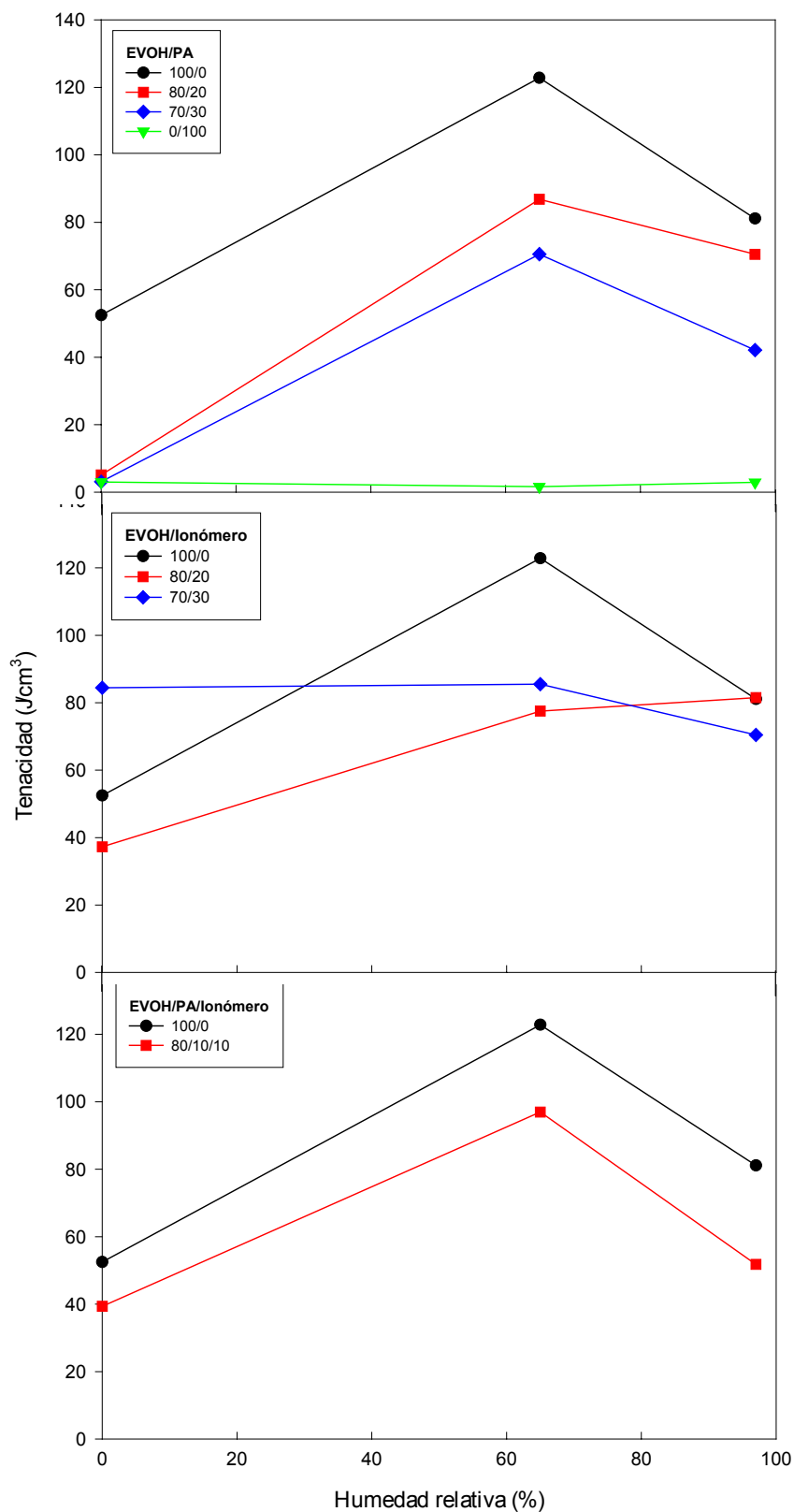


Figura 4.15: Variación de la tenacidad en función de la humedad relativa para las mezclas binarias y ternarias coextruidas.

Tabla 4.1: Propiedades mecánicas en tracción de las mezclas binarias y ternarias secas (0%HR) obtenidas por moldeo desde el fundido y ensayadas a una velocidad de estirado de $V_e=10 \text{ mm}\cdot\text{min}^{-1}$.

Muestra	σ_Y (MPa)	ϵ_Y (%)	σ_R (MPa)	ϵ_R (%)	λ_R (%)	E (MPa)	Tenacidad (J/cm ³)
<i>MEZCLAS EVOH/POLIAMIDA</i>							
100/0	95.7 ± 1.7	5.5 ± 0.2	89.7 ± 3.1	47.4 ± 5.2	1.5 ± 0.1	3816.0 ± 118.0	30.18
80/20	^a	^a	83.7 ± 2.6	3.3 ± 0.1	1.0 ± 0.0	3715.0 ± 113.0	1.67
70/30	-	-	61.1 ± 8.4	2.1 ± 0.2	1.0 ± 0.0	3511.0 ± 101.0	0.74
50/50	-	-	40.3 ± 3.2	1.3 ± 0.4	1.0 ± 0.0	3142.0 ± 19.2	0.31
30/70	-	-	49.8 ± 5.1	1.8 ± 0.2	1.0 ± 0.0	3145.0 ± 53.8	0.49
0/100	-	-	92.3 ± 3.6	3.3 ± 0.2	1.0 ± 0.0	3273.0 ± 31.5	1.66
<i>MEZCLAS EVOH/IONOMERO</i>							
100/0	95.7 ± 1.7	5.5 ± 0.2	89.7 ± 3.1	47.7 ± 5.2	1.5 ± 0.1	3816.0 ± 118.0	30.18
90/10	64.6 ± 3.4	3.7 ± 0.2	55.1 ± 2.7	4.7 ± 0.2	1.0 ± 0.0	2880.0 ± 83.8	2.32
70/30	-	-	41.3 ± 2.5	4.5 ± 0.7	1.0 ± 0.0	1785.0 ± 59.5	1.63
50/50	-	-	26.9 ± 0.1	9.8 ± 0.2	1.1 ± 0.0	825.0 ± 14.8	1.98
30/70	-	-	21.5 ± 0.5	20.9 ± 1.7	1.2 ± 0.0	515.0 ± 60.5	3.02
0/100	-	-	51.6 ± 3.6	163.4 ± 3.9	2.6 ± 0.0	289.0 ± 24.3	25.60
<i>MEZCLAS EVOH/PA/IONOMERO</i>							
80/10/10	84.9 ± 5.6	5.3 ± 0.2	77.1 ± 1.1	7.2 ± 0.6	1.1 ± 0.0	3059.0 ± 72.9	4.51
70/20/10	-	-	80.5 ± 1.6	5.3 ± 0.3	1.0 ± 0.0	3015.0 ± 75.3	3.00
53/27/20	-	-	72.6 ± 1.9	5.3 ± 0.2	1.0 ± 0.0	2552.0 ± 42.6	2.56

^a No alcanza el punto de fluencia**Tabla 4.2:** Propiedades mecánicas en tracción de las mezclas binarias y ternarias saturadas en agua (100%HR) obtenidas por moldeo desde el fundido y ensayadas a una velocidad de estirado de $V_e=10 \text{ mm}\cdot\text{min}^{-1}$.

Muestra	σ_Y (MPa)	ϵ_Y (%)	σ_R (MPa)	ϵ_R (%)	λ_R (%)	E (MPa)	Tenacidad (J/cm ³)
<i>MEZCLAS EVOH/POLIAMIDA</i>							
100/0	21.3 ± 1.5	16.3 ± 0.4	161.9 ± 14.5	325.1 ± 3.6	4.3 ± 0.0	471.0 ± 0.8	87.81
80/20	22.1 ± 0.6	18.0 ± 0.1	96.7 ± 6.8	251.0 ± 16.9	3.5 ± 0.1	599.0 ± 19.6	58.69
70/30	-	-	22.2 ± 0.7	4.2 ± 0.3	1.1 ± 0.0	852.0 ± 39.9	0.65
50/50	-	-	14.6 ± 2.0	1.5 ± 0.4	1.0 ± 0.0	957.0 ± 9.6	0.23
30/70	-	-	21.2 ± 1.5	1.4 ± 0.2	1.0 ± 0.0	1362.0 ± 39.6	0.17
0/100	-	-	51.3 ± 2.2	8.3 ± 2.1	1.1 ± 0.0	2074.0 ± 20.5	3.17
<i>MEZCLAS EVOH/IONOMERO</i>							
100/0	21.3 ± 1.5	16.3 ± 0.4	161.9 ± 14.5	325.1 ± 3.6	4.3 ± 0.0	471.0 ± 0.1	87.81
90/10	18.5 ± 2.8	14.4 ± 0.6	43.9 ± 5.3	161.9 ± 10.7	2.6 ± 0.1	467.0 ± 1.4	26.88
70/30	17.9 ± 0.3	17.8 ± 1.8	94.9 ± 9.1	268.8 ± 14.1	3.7 ± 0.1	437.0 ± 44.1	49.14
50/50	16.6 ± 0.4	14.7 ± 1.4	44.3 ± 13.1	185.9 ± 30.1	2.7 ± 0.4	381.0 ± 22.9	31.51
30/70	14.5 ± 0.2	13.1 ± 4.3	46.4 ± 7.4	197.8 ± 15.5	3.0 ± 0.1	362.0 ± 17.7	28.21
0/100	14.6 ± 0.3	15.8 ± 3.9	59.6 ± 8.2	240.3 ± 12.3	3.3 ± 0.2	335.0 ± 23.1	31.90
<i>MEZCLAS EVOH/PA/IONOMERO</i>							
80/10/10	21.4 ± 0.9	16.3 ± 1.8	109.1 ± 10.3	245.0 ± 23.2	3.4 ± 0.2	469.0 ± 10.1	56.21
70/20/10	22.5 ± 2.0	15.3 ± 1.9	80.6 ± 15.9	202.4 ± 5.1	2.9 ± 0.2	565.0 ± 59.6	40.74
53/27/20	23.1 ± 1.0	12.4 ± 0.8	37.4 ± 9.2	80.5 ± 8.6	2.0 ± 0.2	624.0 ± 39.3	22.29

^a No alcanza el punto de fluencia

Tabla 4.3: Propiedades mecánicas en tracción de films coextruidos de las mezclas binarias y ternarias ensayadas a las velocidades de estirado de $V_e=10 \text{ mm}\cdot\text{min}^{-1}$ y $50 \text{ mm}\cdot\text{min}^{-1}$ en las orientaciones de 0° y 90° .

Muestra	V_e (mm/min)	Orient	σ_Y (MPa)	ϵ_Y (%)	σ_R (MPa)	ϵ_R (%)	λ_R (%)	E (MPa)	Tenacidad (J/cm ³)
<i>MEZCLAS EVOH/POLIAMIDA</i>									
100/0	10	0°	77.3 ± 2.6	7.4 ± 0.2	77.5 ± 1.0	42.7 ± 9.9	1.4 ± 0.1	2754.0 ± 66.4	28.69
		90°	76.6 ± 0.8	6.1 ± 0.5	76.0 ± 4.5	36.5 ± 5.1	1.2 ± 0.1	2825.0 ± 75.6	23.59
	50	0°	84.2 ± 4.4	7.4 ± 0.4	99.5 ± 12.7	35.5 ± 19.7	1.2 ± 0.2	3137.0 ± 183.0	52.47
		90°	83.3 ± 2.7	5.8 ± 0.6	98.7 ± 14.9	31.2 ± 18.6	1.2 ± 0.2	3198.0 ± 96.1	49.74
80/20	10	0°	82.1 ± 2.2	6.2 ± 0.4	70.0 ± 11.2	9.1 ± 1.7	1.1 ± 0.0	2706.0 ± 92.7	6.19
		90°	-	-	61.6 ± 2.3	3.0 ± 0.2	1.0 ± 0.0	2657.0 ± 68.9	1.17
	50	0°	86.1 ± 3.6	6.0 ± 0.4	73.6 ± 5.9	7.6 ± 0.7	1.1 ± 0.0	2929.0 ± 110.0	5.10
		90°	-	-	65.7 ± 1.1	3.0 ± 0.0	1.0 ± 0.0	2902.0 ± 72.9	1.25
70/30	10	0°	-	-	93.1 ± 4.8	4.1 ± 0.4	1.0 ± 0.0	2526.0 ± 153.0	2.59
		90°	-	-	63.0 ± 7.3	2.4 ± 0.4	1.0 ± 0.0	2119.0 ± 95.6	0.96
	50	0°	-	-	103.0 ± 4.9	4.3 ± 0.3	1.0 ± 0.0	2770.0 ± 142.0	3.08
		90°	-	-	71.9 ± 3.7	2.7 ± 0.1	1.0 ± 0.0	2360.0 ± 154.0	1.20
0/100	10	0°	-	-	100.6 ± 3.9	5.2 ± 0.9	1.1 ± 0.0	2622.0 ± 153.0	3.58
		90°	-	-	92.2 ± 3.9	4.4 ± 0.2	1.0 ± 0.0	2585.0 ± 42.4	2.24
	50	0°	-	-	105.1 ± 3.4	4.8 ± 0.2	1.1 ± 0.0	2831.0 ± 152.0	3.00
		90°	-	-	98.1 ± 3.5	4.6 ± 0.2	1.1 ± 0.0	2727.0 ± 61.7	2.79
<i>MEZCLAS EVOH/IONOMERO</i>									
100/0	10	0°	77.3 ± 2.6	7.4 ± 0.2	77.5 ± 1.0	42.7 ± 9.9	1.4 ± 0.1	2754.0 ± 66.4	28.69
		90°	76.6 ± 0.8	6.1 ± 0.5	76.0 ± 4.5	36.5 ± 5.1	1.2 ± 0.1	2825.0 ± 75.6	23.59
	50	0°	84.2 ± 4.4	7.4 ± 0.4	99.5 ± 12.7	35.5 ± 19.7	1.2 ± 0.2	3137.0 ± 183.0	52.47
		90°	83.3 ± 2.7	5.8 ± 0.6	98.7 ± 14.9	31.2 ± 18.6	1.2 ± 0.2	3198.0 ± 96.1	49.74
80/20	10	0°	68.1 ± 1.8	6.9 ± 0.4	67.8 ± 8.1	36.7 ± 9.6	1.4 ± 0.1	2340.0 ± 117.0	23.00
		90°	58.6 ± 0.7	8.7 ± 5.5	63.2 ± 3.2	21.7 ± 3.8	1.2 ± 0.0	2094.0 ± 55.0	10.34
	50	0°	75.8 ± 3.2	6.9 ± 0.4	80.2 ± 5.9	50.5 ± 14.5	1.4 ± 0.1	2671.0 ± 115.0	37.25
		90°	60.7 ± 0.6	5.0 ± 0.3	65.9 ± 3.6	19.5 ± 3.4	1.2 ± 0.0	2286.0 ± 34.8	12.96
70/30	10	0°	55.4 ± 3.4	7.3 ± 0.4	53.7 ± 4.0	46.8 ± 0.4	1.5 ± 0.0	1807.0 ± 33.8	18.30
		90°	41.5 ± 0.6	5.4 ± 0.2	39.7 ± 0.5	10.2 ± 0.7	1.1 ± 0.1	1473.0 ± 39.7	3.69
	50	0°	64.7 ± 2.2	7.3 ± 0.4	127.5 ± 14.8	155.0 ± 25.8	2.4 ± 0.3	2208.0 ± 42.8	84.39
		90°	47.2 ± 2.6	5.6 ± 0.8	50.3 ± 2.3	17.7 ± 4.1	1.1 ± 0.1	1670.0 ± 34.5	8.51
<i>MEZCLAS EVOH/PA/IONOMERO</i>									
80/10/10	10	0°	68.2 ± 2.6	6.2 ± 0.5	67.3 ± 3.6	36.5 ± 5.6	1.4 ± 0.1	2395.0 ± 80.9	23.32
		90°	63.2 ± 0.8	4.8 ± 0.3	64.2 ± 5.2	20.7 ± 1.7	1.2 ± 0.0	2387.0 ± 57.9	11.22
	50	0°	75.4 ± 1.0	6.7 ± 0.3	93.6 ± 8.0	61.8 ± 9.2	1.6 ± 0.1	2569.0 ± 61.4	39.32
		90°	67.4 ± 2.4	5.5 ± 2.1	81.5 ± 7.5	36.8 ± 1.6	1.4 ± 0.0	2571.0 ± 43.2	23.96

Tabla 4.4: Propiedades mecánicas en tracción de las mezclas binarias y ternarias obtenidas de films coextruidos y ensayadas a una velocidad de estirado de $V_e = 50 \text{ mm}\cdot\text{min}^{-1}$ para diferentes humedades relativas: 0%, 65% y 97%.

Muestra	HR (%)	σ_Y (MPa)	ϵ_Y (%)	σ_R (MPa)	ϵ_R (%)	λ_R (%)	E (MPa)	Tenacidad (J/cm^3)
<i>MEZCLAS EVOH/POLIAMIDA</i>								
100/0	0	84.2 ± 4.4	7.4 ± 0.4	99.5 ± 12.7	65.5 ± 19.7	1.6 ± 0.2	3137.0 ± 183.0	52.47
	65	51.5 ± 0.5	3.4 ± 0.1	150.4 ± 73.4	241.8 ± 52.7	2.9 ± 0.7	2579.0 ± 50.8	122.82
	97	19.4 ± 0.8	16.9 ± 0.4	175.4 ± 10.1	325.3 ± 29.4	4.2 ± 0.1	325.0 ± 21.5	81.10
80/20	0	86.1 ± 3.6	6.0 ± 0.4	73.6 ± 5.9	7.6 ± 0.7	1.1 ± 0.0	2929.0 ± 110.0	5.10
	65	43.0 ± 2.0	3.8 ± 0.1	135.9 ± 20.4	214.6 ± 11.0	3.0 ± 0.2	2032.0 ± 146.0	86.84
	97	28.9 ± 2.2	13.1 ± 0.3	122.3 ± 19.5	203.5 ± 25.5	3.2 ± 0.1	727.0 ± 104.0	70.50
70/30	0	-	-	103.0 ± 4.9	4.3 ± 0.3	1.0 ± 0.0	2810.0 ± 142.0	3.08
	65	44.4 ± 1.7	3.8 ± 0.2	115.9 ± 10.8	172.8 ± 6.7	2.6 ± 0.2	2090.0 ± 77.1	70.55
	97	33.7 ± 2.8	12.0 ± 0.3	78.4 ± 9.7	133.1 ± 18.2	2.3 ± 0.1	864.0 ± 42.3	42.10
0/100	0	-	-	105.1 ± 3.4	4.8 ± 0.2	1.1 ± 0.0	2831.0 ± 152.0	3.00
	65	-	-	87.2 ± 3.7	3.2 ± 0.1	1.0 ± 0.0	2793.0 ± 74.3	2.62
	97	-	-	81.3 ± 3.1	4.6 ± 0.2	1.0 ± 0.0	2682.0 ± 112.0	2.81
<i>MEZCLAS EVOH/IONOMERO</i>								
100/0	0	84.2 ± 4.4	7.4 ± 0.4	99.5 ± 12.7	65.5 ± 19.7	1.6 ± 0.2	3137.0 ± 183.0	52.47
	65	51.5 ± 0.5	3.4 ± 0.1	150.4 ± 73.4	241.8 ± 52.7	2.9 ± 0.7	2579.0 ± 50.8	122.82
	97	19.4 ± 0.8	16.9 ± 0.4	175.4 ± 10.1	325.3 ± 29.4	4.2 ± 0.1	325.0 ± 21.5	81.10
80/20	0	75.8 ± 3.2	6.9 ± 0.4	80.2 ± 5.9	50.5 ± 14.5	1.4 ± 0.1	2671.0 ± 115.0	37.25
	65	46.3 ± 2.1	3.9 ± 0.2	117.9 ± 12.2	197.9 ± 17.6	2.9 ± 0.2	2159.0 ± 144.6	77.48
	97	22.9 ± 1.2	21.0 ± 2.1	151.7 ± 22.3	302.5 ± 15.5	4.0 ± 0.2	405.0 ± 49.1	81.50
70/30	0	64.7 ± 2.2	7.3 ± 0.4	127.5 ± 14.8	155.0 ± 25.8	2.4 ± 0.3	2208.0 ± 42.8	84.39
	65	37.9 ± 3.4	4.0 ± 0.2	127.1 ± 16.9	233.3 ± 15.4	3.3 ± 0.2	1724.0 ± 148.4	85.51
	97	24.2 ± 1.7	21.4 ± 0.7	124.4 ± 5.3	273.1 ± 7.4	3.7 ± 0.1	466.0 ± 50.0	70.40
<i>MEZCLAS EVOH/PA/IONOMERO</i>								
80/10/10	0	75.4 ± 1.0	6.7 ± 0.3	93.6 ± 8.0	61.8 ± 9.2	1.6 ± 0.1	2569.0 ± 61.4	39.32
	65	35.5 ± 0.4	4.3 ± 0.2	164.6 ± 29.1	271.8 ± 9.9	3.5 ± 0.4	1579.0 ± 63.7	96.92
	97	20.1 ± 1.4	21.1 ± 1.4	114.2 ± 11.3	248.0 ± 21.5	3.5 ± 0.1	341.0 ± 38.5	51.80

4.2 Microdurezas Vickers

4.2.1. Introducción

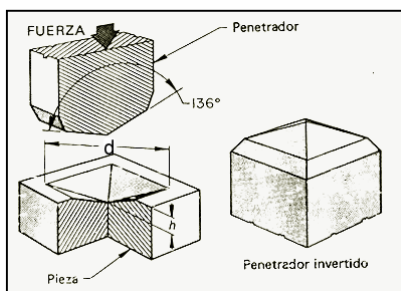
Es ampliamente aceptado desde hace tiempo, la dificultad que existe para definir con precisión científica el concepto de dureza. En particular, el problema radica en la dificultad de la medida. En una de las definiciones más simples la dureza se considera como la medida de la resistencia a la deformación permanente⁴⁹. La determinación cuantitativa de la dureza depende, por tanto, del método de medida, es decir, del tipo de deformación del material durante el ensayo. De acuerdo con este criterio se pueden establecer seis clases de ensayos⁵⁰:

- De penetración estática, en los que un penetrador normalizado produce una muesca en el material por efecto de una fuerza (carga) determinada. El valor de la dureza se determina en función de la carga y de las dimensiones de la huella.
- De rayado, que clasifican a cada material de acuerdo con su capacidad de rayar a o ser rayado por otros. Es el ensayo más antiguo.
- De rayado instrumental, en los que se desliza un penetrador a lo largo de la superficie del material bajo una carga dada. El valor de la dureza se obtiene a partir de la anchura del surco producido por el desplazamiento del penetrador. Este ensayo está muy extendido en la determinación de la dureza en recubrimientos de pinturas.
- De rebote, que miden la altura alcanzada por una masa normalizada al rebotar tras caer desde una altura determinada.
- De amortiguamiento, que calculan la dureza a partir de la disminución de amplitud del movimiento de un péndulo que desliza su extremo sobre la superficie del material.
- De abrasión, que miden la resistencia al desgaste por erosión, abrasión o corte en diversas operaciones de mecanizado.

Los resultados obtenidos en estos ensayos dependen de las propiedades elásticas, plásticas y viscosas del material, aunque de forma compleja, ya que

cada ensayo se fundamenta en alguna de estas propiedades y las diferentes escalas de dureza no se relacionan fácilmente. Este hecho obliga a que la correlación entre escalas solamente pueda realizarse mediante un calibrado previo con el material a ensayar.

Entre los diferentes métodos de medida de dureza, los de penetración estática son de gran importancia tecnológica. De estos métodos, el primero que se desarrolló fue el ensayo Brinell (1900). El penetrador Brinell es una esfera de acero endurecido que se deja caer sobre la superficie del material por efecto de una carga constante. La dureza se define como el cociente entre la carga aplicada y el área de la huella, y viene a ser la presión promedio sobre la superficie de contacto. No obstante, este ensayo presenta algunos inconvenientes como es el hecho de que no se mantiene la similitud geométrica de las huellas al variar la carga y que el campo de esfuerzos bajo el penetrador depende del tamaño de la huella, incluso en el caso de materiales idealmente plásticos. Por tanto, para obtener valores de dureza reproducibles se debe ajustar para cada material el valor de la relación P/D^2 , en la que P es la carga aplicada y D el diámetro del penetrador. Como solución a estos problemas se propuso un ensayo alternativo basado en un penetrador de diamante de forma piramidal. Este ensayo propuesto en 1920 por Smith y Sandland fue desarrollado posteriormente por la empresa Vickers-Armstrong. El penetrador Vickers es una pirámide de base cuadrada cuyas caras opuestas forman un ángulo de 136° , definiéndose la dureza de forma similar a la Brinell, de acuerdo con la expresión:



$$HV = \frac{2 \sin 68^\circ P}{d^2} \text{ (MPa)} \quad [\text{Ec. 4.12}]$$

donde HV es la dureza Vickers, P (en N) es la carga aplicada y d (en mm) es la longitud de la diagonal media de la superficie proyectada de la huella. La forma piramidal del penetrador sirve para mantener la similitud geométrica de las huellas y garantizar que la dureza Vickers, para materiales idealmente plásticos, es independiente de la carga y del tamaño de la huella. Por otra parte, como la

punta del penetrador es de diamante su deformación durante el ensayo de dureza es despreciable.

Además del penetrador Vickers se han desarrollado otros métodos alternativos al Brinell, como el Knoop (de forma también piramidal, pero de base rómbica, utilizados ampliamente en recubrimientos), y el Rockwell (de forma cónica). Todos estos ensayos, Brinell, Vickers y Rockwell son de uso muy extendido en control de calidad y caracterización de materiales metálicos, debido sobre todo a su facilidad de realización. En este caso las cargas usadas habitualmente oscilan entre 10 y 300 kg, aunque también se han desarrollado instrumentos que pueden trabajar con cargas inferiores a 1 kg. Estos aparatos producen huellas cuyas diagonales son del orden de micrómetros, se miden mediante un microscopio y se denominan microdurómetros.

La medida de microdureza puede considerarse en muchos casos como un ensayo no destructivo, ya que el tamaño de las huellas es muy pequeño comparado con el objeto a medir. La sencillez y precisión de este ensayo hace posible la obtención de medidas en zonas muy localizadas de la muestra.

4.2.1.1. Relación entre microdureza y estructura en polímeros

Como se ha comentado, el ensayo de microdureza Vickers mide la resistencia que opone un determinado material a la deformación plástica producida por un penetrador o indentador. Sin embargo, esta respuesta no siempre se mantiene constante en polímeros semicristalinos debido al complejo comportamiento viscoelástico que muestran y a las diferentes regiones que se encuentran presentes en estos materiales, como ha sido demostrado por algunos autores^{51,52}. Aplicando ciertas correlaciones es posible obtener expresiones que relacionan la microdureza y la estructura o morfología del polímero. Estas relaciones permiten usar la microdureza como una técnica no destructiva.

a) Grado de cristalinidad

Se ha encontrado que un incremento de la cristalinidad en el polímero da lugar a un aumento del módulo de relajación de esfuerzos⁵³, es decir un aumento de la rigidez del material. Algunos autores han observado que la cristalinidad

aumenta linealmente con la microdureza en varios polietilenos⁵⁴ y otros polímeros⁵⁵⁻⁵⁷.

Estos resultados pueden explicarse mediante el modelo bifásico de la estructura de los polímeros. En una primera aproximación, un polímero semicristalino puede considerarse como un material compuesto formado por una matriz blanda (fase amorfa) y un relleno rígido (fase cristalina). Utilizando este modelo, el aumento del contenido de relleno incrementará la resistencia a la deformación plástica. Obviamente, el modelo bifásico es una aproximación muy simple y no tiene en cuenta que en la deformación de polímeros juega un papel esencial otras características estructurales como el contenido interfacial, las moléculas interconectantes, el espesor de las laminillas o la estructura esferulítica. Por ello, se han propuesto modelos más refinados que toman en consideración algunos de estos parámetros y proporcionan una interpretación más precisa de los fenómenos relacionados con los ensayos de microdureza⁵⁸.

En estos modelos se ha establecido que los polímeros semicristalinos presentan tres regiones claramente diferenciadas: la región cristalina formada por segmentos de cadena dispuestos en una conformación ordenada, la región interfacial y la región amorfa con una disposición desordenada. Las regiones cristalinas contribuyen sobre las propiedades elásticas del material y por tanto, se hace necesario el conocimiento de parámetros como el nivel de cristalinidad y la cantidad de regiones amorfas. De este modo, las propiedades exhibidas por los polímeros semicristalinos dependerán en gran medida del balance entre estas regiones, así como de otros factores tales como el peso molecular y la historia térmica del material.

b) Miscibilidad en mezclas

Los estudios de microdureza también han proporcionado información sobre algunas peculiaridades estructurales de mezclas de polímeros, como son el grado de interpenetración de los componentes de la mezcla⁵⁹ y la separación de fases⁶⁰. En el caso de mezclas con separación de fases, observable bajo el microscopio, fue posible la medición de la microdureza de cada fase, y los valores así obtenidos coincidían con los de los componentes de la mezcla. Se observó también que los valores de microdureza de varias mezclas diferentes

variaban linealmente con la composición y la línea recta extrapolada conducía a los valores de microdureza de los componentes puros.

c) Influencia de la historia térmica y composición en copolímeros EVOH

Por otra parte, se ha estudiado también la influencia de la composición y de la historia térmica en la microdureza de copolímeros EVOH⁶¹. Los resultados mostraron que la microdureza se incrementaba con el contenido del comonomero alcohol vinílico para fracciones molares comprendidas entre 50 y 70% molar. Asimismo, los resultados obtenidos sobre muestras de EVOH recocidas a temperaturas elevadas reflejaron el pronunciado aumento de la microdureza que tiene lugar como consecuencia del aumento en el perfeccionamiento de la estructura cristalina.

4.2.1.2. Relación entre microdureza y propiedades mecánicas

El apartado anterior ha puesto de manifiesto la influencia de algunos parámetros estructurales sobre los resultados de microdureza. Si tenemos en cuenta que aquellos parámetros rigen las propiedades mecánicas de los polímeros, es de esperar algún tipo de relación entre las propiedades mecánicas (módulo elástico y esfuerzo de fluencia) y los resultados de microdureza. No obstante, solo existen unos pocos trabajos donde se analiza la relación entre variables del proceso de conformado, propiedades mecánicas y microdurezas^{54-55,62-65}.

a) Módulo elástico

Como se ha visto anteriormente, la microdureza es una función lineal creciente con el grado de cristalinidad de polímeros semicristalinos. Dado que el módulo está relacionado con el grado de cristalinidad, Baltá-Calleja⁶² sugirió inicialmente una expresión que permitía relacionar el módulo elástico con la microdureza:

$$MV = a E^b \quad [\text{Ec. 4.13}]$$

en la que los parámetros a y b son constantes para cada familia de polímeros semicristalinos. Sin embargo, un estudio más reciente sobre la aplicación del ensayo de microdurezas en diferentes grados comerciales de polietilenos, ha

permitido encontrar una disminución lineal en la deformación plástica producida por un penetrador o indentador con el incremento de la microdureza y del módulo, dando lugar a una relación lineal entre la microdureza y el módulo⁵²:

$$MV = \beta E \quad [\text{Ec. 4.14}]$$

Por tanto, los valores de dureza pueden ser utilizados como valores relativos de módulo.

b) Esfuerzo en el punto de fluencia

Se ha encontrado que la relación entre microdureza y esfuerzo en el punto de fluencia, Y , para diferentes polietilenos es⁵⁴:

$$MV = 3Y - 12 \quad [\text{Ec. 4.15}]$$

donde los parámetros de la función lineal están medidos en MPa. La Ecuación 15 puede escribirse también de la siguiente forma:

$$\frac{MV}{Y} = 3 - \frac{12}{Y} \quad [\text{Ec. 4.16}]$$

que muestra la desviación del cociente MV/Y respecto del valor 3. Este cociente se conoce por el nombre de Tabor y este autor propuso el valor 3 para los materiales plásticos ideales⁶⁶. Los primeros resultados sobre la relación entre microdureza y esfuerzo en el punto de fluencia para polímeros mostraron la imposibilidad de extender el análisis de Tabor a estos materiales, mientras que estudios posteriores pusieron de manifiesto que la relación MV/Y aumenta al hacerlo la cristalinidad del polímero y se aproxima a 3 para los valores de cristalinidad mayores, tanto de polietilenos⁵⁴ como de polipropilenos⁵⁵ y copolímeros EVOH⁵⁶.

En este apartado se pretende, a partir del estudio de microdurezas, aportar más información sobre el comportamiento mecánico de las mezclas binarias y ternarias, así como tratar de encontrar alguna correlación entre la microdureza y las propiedades mecánicas macroscópicas, en particular con el módulo elástico (E) y el esfuerzo de fluencia (Y). Estas correlaciones se esperan que puedan darse, ya que como se ha visto, ambas propiedades mecánicas, al igual que la

microdureza, experimentan variaciones dependiendo principalmente del grado de cristalinidad presente⁶⁷.

4.2.2. Metodología experimental

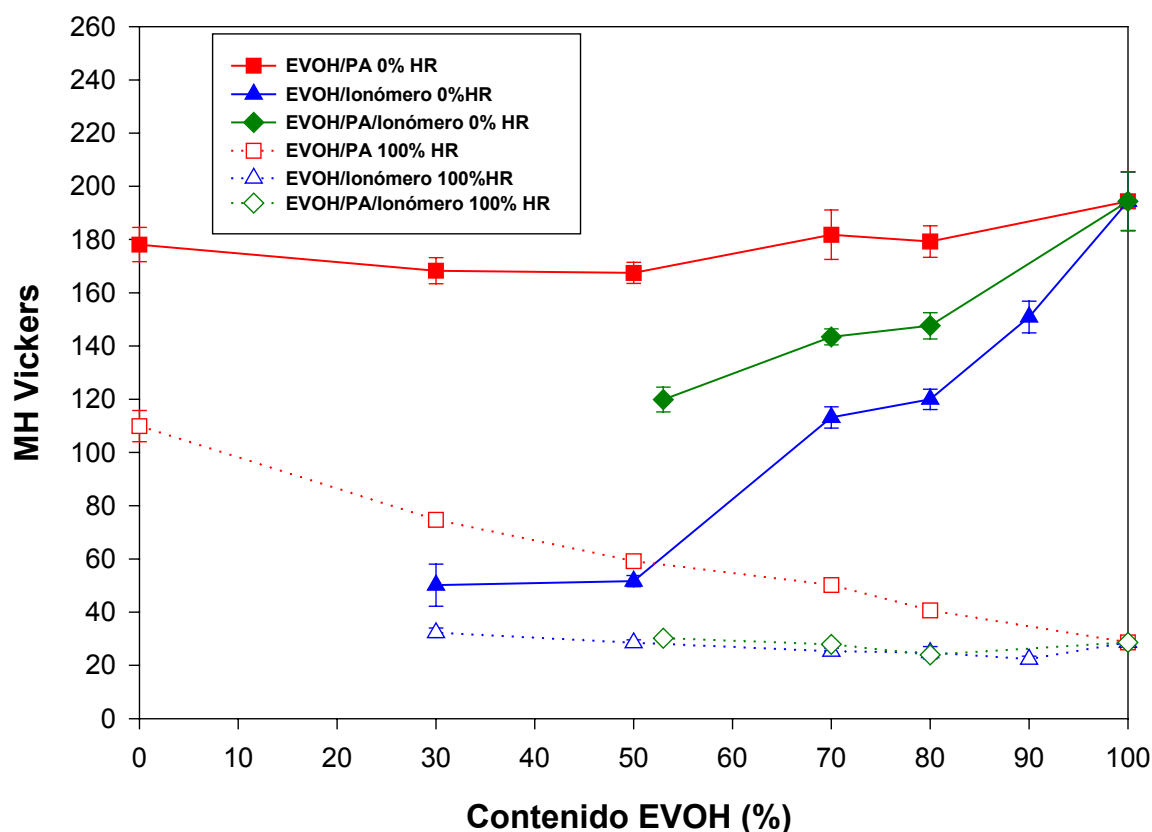
En este estudio se emplearon muestras obtenidas por moldeo por compresión, según se describe en el Apartado 3.2, de las mezclas binarias EVOH/PA, EVOH/Ionómero y ternarias EVOH/PA/Ionómero expuestas a dos condiciones de ensayo: secas (0% HR) y saturadas en agua (100% HR).

Las medidas de microdurezas fueron realizadas mediante un microdurómetro Shimadzu equipado con un penetrador Vickers con forma piramidal (ángulo $2\alpha=136^\circ$). Con el fin de asegurar la reproducibilidad de las medidas, estas fueron tomadas a temperatura ambiente (23°C) con una carga de 0.49 N y un tiempo de aplicación de 25 segundos. Los valores de microdurezas MV fueron calculados a partir de la medición de la diagonal de la huella obtenida en la indentación, de acuerdo con la Ecuación 4.12.

4.2.3. Resultados y discusión

La Figura 4.16 muestra la variación de la microdureza en función del contenido de EVOH presente en las mezclas binarias EVOH/PA, EVOH/Ionómero y ternarias EVOH/PA/Ionómero. Los símbolos rellenos representan las muestras que han sido previamente secadas en una estufa a vacío, mientras que los símbolos huecos corresponden a muestras saturadas en agua (100%HR).

Al analizar las muestras secas se observa que el copolímero EVOH presenta un valor de microdureza elevado, debido al grado de cristalinidad presente en el material. Este valor de microdureza obtenido disminuye con la adición de PA amorfa y/o ionómero en las mezclas binarias y ternarias, mostrando en todas ellas una desviación negativa del comportamiento fijado por la regla de las mezclas. En el caso de las mezclas binarias EVOH/PA, el valor de microdureza se reduce ligeramente con el aumento del contenido de PA amorfa. Esta reducción en la microdureza es más acusada en las mezclas binarias EVOH/ionómero para composiciones elevadas de ionómero. Asimismo, las mezclas ternarias muestran un comportamiento intermedio entre ambas mezclas binarias debido a la



presencia de ambos componentes.

La absorción de agua en las mezclas saturadas conduce a una drástica reducción en los valores de microdureza medidos, como consecuencia del efecto plastificante producido por el agua en el EVOH y la PA y que ya ha sido analizado en otros apartados (3.4.4, 3.7.5 y 4.1.7). Según se observa en la Figura 4.16, la influencia del agua sobre la microdureza es más acusada en aquellas mezclas con contenidos mayores de copolímero EVOH debido a la naturaleza

hidrófila de los grupos hidroxilo, que tienden en presencia de agua, a romper los enlaces puente de hidrógeno establecidos para combinarse con las moléculas de agua, dando lugar un proceso de plastificación en el material. Las mezclas binarias EVOH/PA saturadas presentan un aumento gradual en su microdureza a medida que se incrementa el contenido de PA amorfa, debido a que la acción plastificante del agua no es tan acusada como en el caso del copolímero EVOH. En el caso de las mezclas binarias EVOH/Ionómero y ternarias EVOH/PA/Ionómero saturadas la microdureza prácticamente no se altera con el contenido de EVOH, manteniéndose un valor de microdureza bastante bajo en todo el rango de composiciones. Este comportamiento puede deberse a la parecida dureza que presentan el ionómero y el EVOH húmedo.

Resulta sorprendente la analogía que existe entre estos valores y los datos de módulo obtenidos de los ensayos esfuerzo-deformación, tanto para muestras secas como saturadas, como se puede observar en la Figura 4.13. Este hecho podría sugerir la existencia de alguna correlación entre ambos parámetros.

4.2.3.1. Estudio de la correlación entre microdurezas –módulo de elasticidad en mezclas

Con el propósito de obtener una correlación entre la microdureza y las propiedades mecánicas, se han representado los valores obtenidos de microdurezas y módulos de elasticidad para cada una de las mezclas. En dicha representación se han incluido los valores tanto de las muestras secas como saturadas. Sabiendo que el agua actúa sobre estos polímeros como agente plastificante reduciendo sus propiedades mecánicas, parecería razonable esperar que se mantenga una relación lineal entre ellos.

En general, la representación de los valores experimentales de microdureza para cada una de las mezclas permitió observar una tendencia creciente con el incremento del módulo de elasticidad, por lo que se procedió al ajuste de estos valores por el método de mínimos cuadrados, obteniéndose una misma línea recta teórica y que aparece representada en las Figuras 4.17, 4.18 y 4.19. Esta misma correlación lineal válida para todas las mezclas puede ser convenientemente expresada mediante la ecuación:

$$HV = \frac{E}{20} \quad [\text{Ec.4.17}]$$

Esta correlación lineal difiere ligeramente de la encontrada por Flores y col.⁶⁸ ($HV=E/10$) en polietilenos. Con el fin de comprobar la bondad de nuestro ajuste, se determinó la microdureza y módulo elástico de un polietileno de baja densidad, representándose posteriormente junto al resto de valores en la Figura 4.20. Se pudo observar que la correlación obtenida se ajustaba bastante bien para el valor del polietileno estudiado. Por tanto, las diferencias en la correlación encontrada pueden ser atribuidas a la gran dispersión en el ajuste de los valores de módulo elástico en los datos medidos por Flores y col.⁶⁸, al estar comprendidos en un rango muy estrecho.

El hecho de que esta correlación obtenida sea válida para todas las mezclas estudiadas, en las que hay combinación importante de muestras de polímeros con diferentes naturaleza y cristalinidad, que cubren un amplio espectro de comportamientos mecánicos, como es el de las muestras secas con elevada rigidez y saturadas en agua de mayor plasticidad, sugiere que es posible encontrar una relación lineal entre la microdureza y el módulo elástico, válida para cualquier polímero y no restringida únicamente a polímeros semicristalinos.

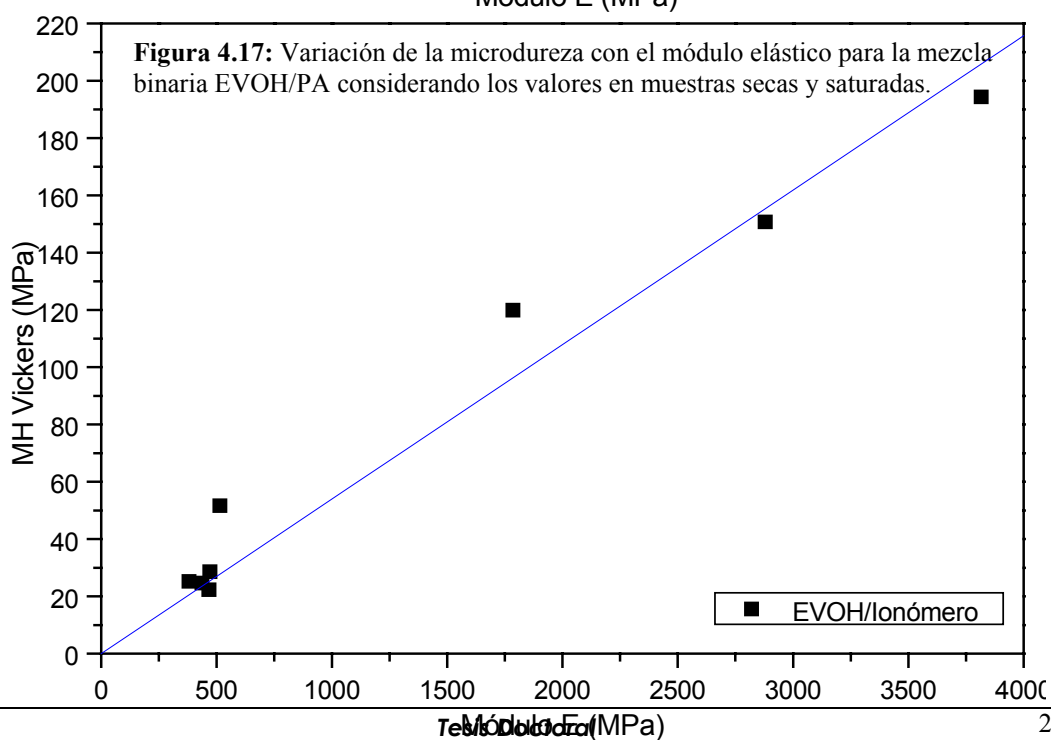
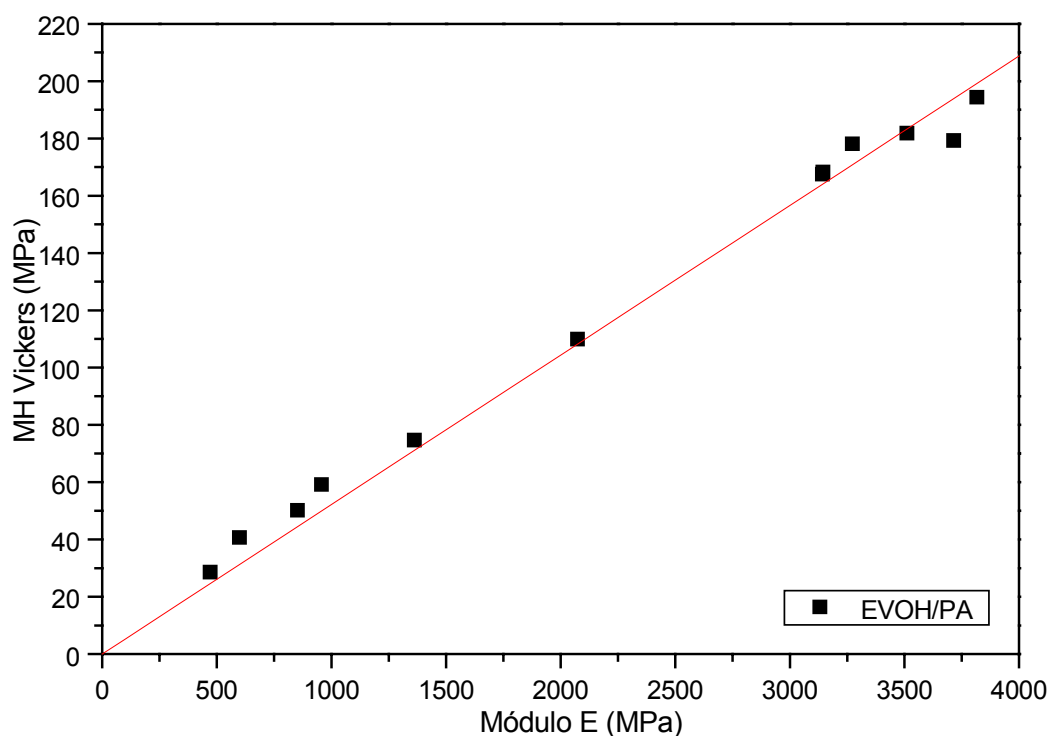


Figura 4.18: Variación de la microdureza con el módulo elástico para la mezcla binaria EVOH/Ionómero considerando los valores en muestras secas y saturadas.

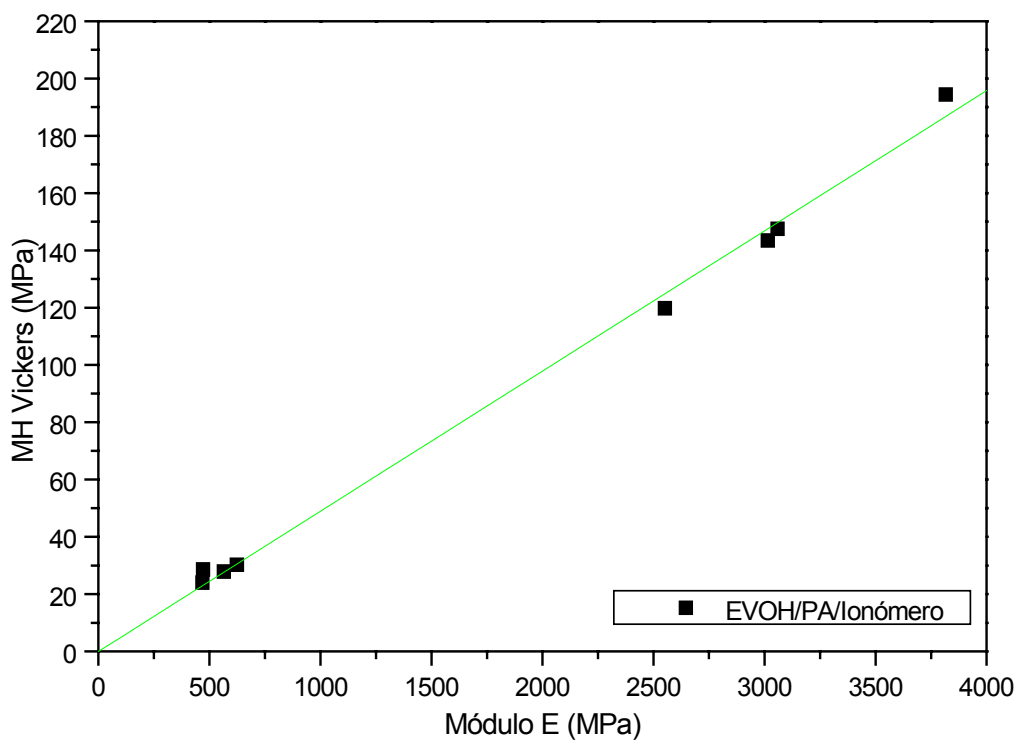


Figura 4.19: Variación de la microdureza con el módulo elástico para la mezcla ternaria EVOH/PA/Ionómero considerando los valores en muestras secas y saturadas.

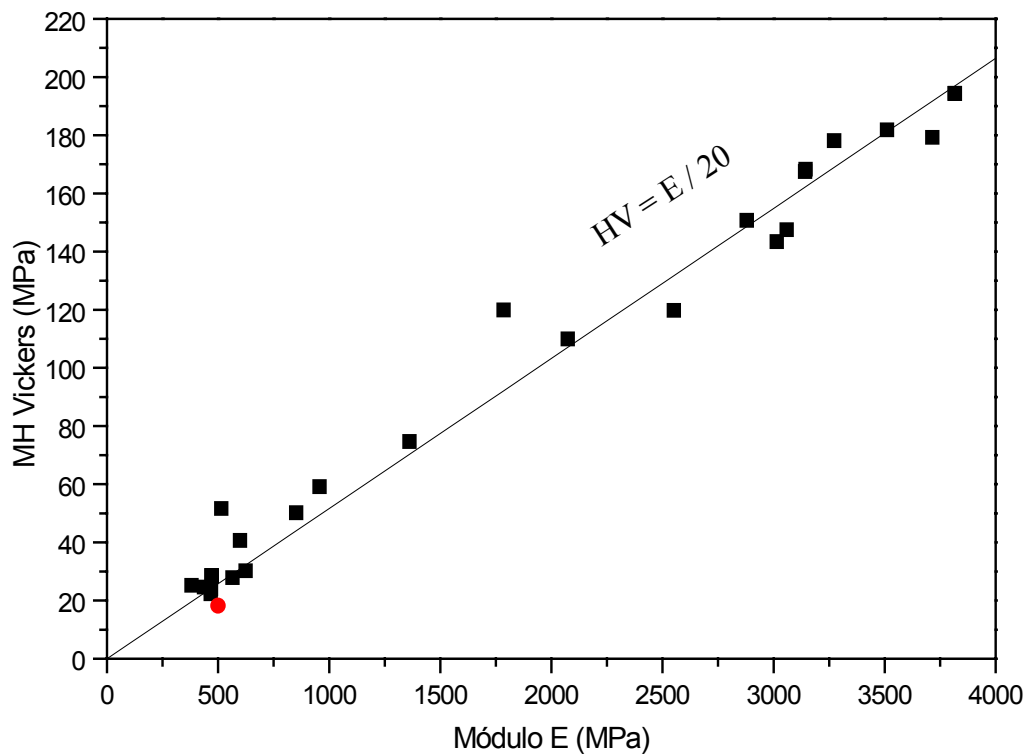


Figura 4.20: Correlación lineal entre la microdureza y el módulo elástico considerando: ■, valores de las mezclas binarias y ternarias secas y saturadas; ●, polietileno (PE).

4.2.3.2. Correlación entre microdurezas–esfuerzo de fluencia

La Figura 4.21 muestra la representación de la microdureza como una función del esfuerzo de fluencia para todas las mezclas binarias y ternarias estudiadas. Los valores de esfuerzo de fluencia corresponden a los valores determinados en los ensayos de tracción sobre aquellas muestras, tanto secas como saturadas en agua (100%HR) (ver Apartado 4.1.4), que presentaban un punto de fluencia definido. Estos valores se ajustan a una línea recta que pasa por el origen y cuya relación es:

$$HV \approx 2 Y \quad [\text{Ec.4.18}]$$

Esta relación se desvía considerablemente de la postulada por la teoría de la plasticidad ($HV/Y \sim 3$) para materiales plásticos ideales⁶⁶. Sin embargo, se ha obtenido esta misma ecuación para algunas muestras de polietileno conformadas por compresión desde el fundido⁶⁸.

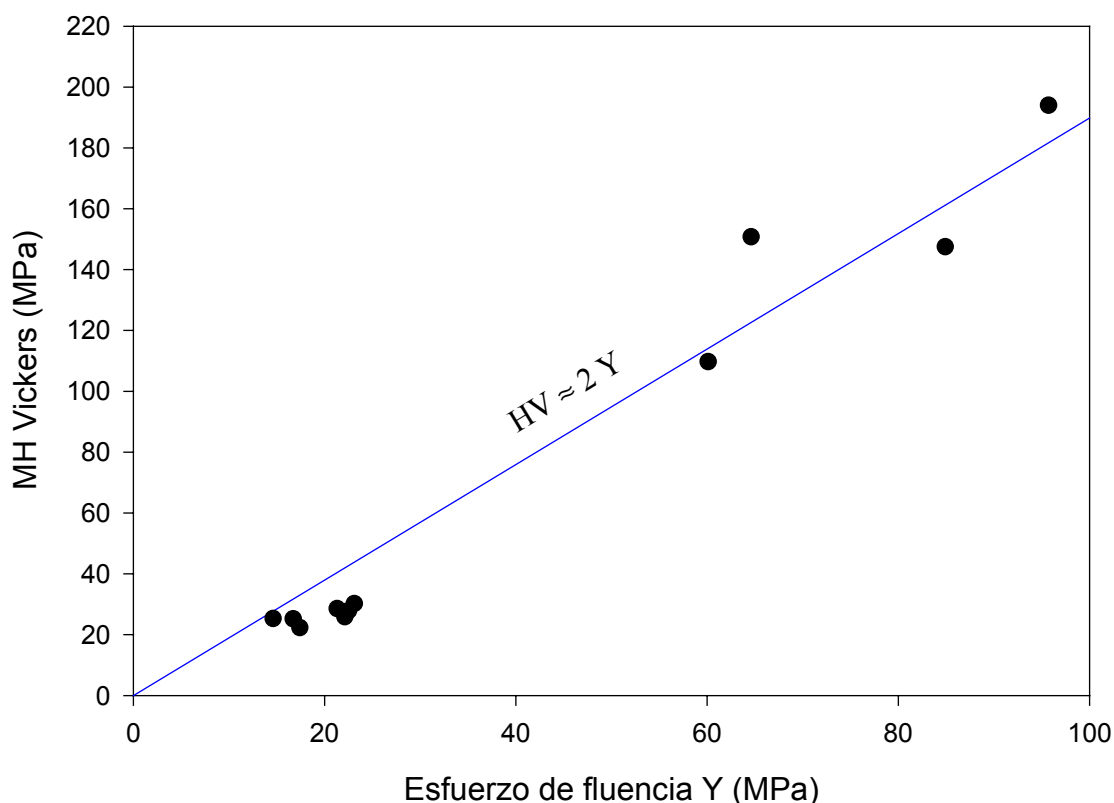


Figura 4.21: Variación de la microdureza con el esfuerzo de fluencia en tracción para los valores de las mezclas binarias y ternarias secas y saturadas.

Struik desarrolló un modelo que permitía relacionar el esfuerzo de fluencia con el módulo elástico y en el que se tenía en cuenta las fuerzas intermoleculares establecidas entre moléculas, para el cual propuso la predicción⁶⁹:

$$Y \approx \frac{E}{30} \quad [\text{Ec.4.19}]$$

La Ecuación [4.19] se ajustaba adecuadamente para algunos polímeros semicristalinos y amorfos sometidos a ensayos de tracción. En el caso de las mezclas binarias y ternarias estudiadas, los valores de módulo elástico y esfuerzo de fluencia, para muestras secas y saturadas, se han representado en la Figura 4.22. El ajuste realizado a una línea recta que pasa por el origen de coordenadas, permitió obtener una relación similar a la obtenida por Struik ($Y \approx E/37$), confirmando la existencia de una relación lineal entre el módulo elástico y el esfuerzo de fluencia, tanto para polímeros semicristalinos como amorfos.

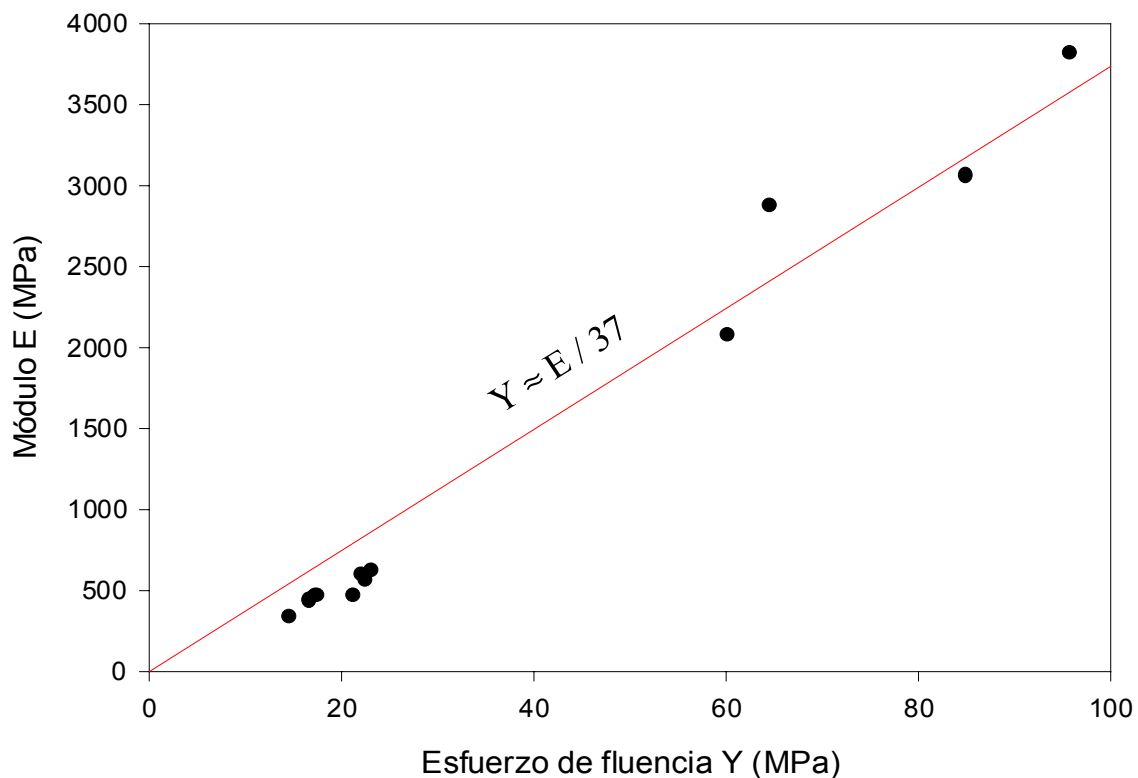


Figura 4.22: Variación de la microdureza con el esfuerzo de fluencia en tracción para los valores de las mezclas binarias y ternarias secas y saturadas.

- De la misma forma que Lorenzo y col.⁵² encontraron una correlación lineal entre la microdureza y el módulo para diferentes grados de polietilenos, en nuestro caso se ha podido encontrar también una correlación lineal en las mezclas estudiadas ($HV=E/20$). Aunque las ecuaciones estimadas en ambos casos difieren ligeramente, el espectro de muestras analizado en este estudio abarca comportamientos muy dispares, como puede ser el mostrado por las mezclas saturadas en agua con elevada plasticidad y el de las mezclas secas con contenidos elevados en EVOH y/o PA de extraordinaria rigidez, lo cual permite asegurar una mayor fiabilidad en la correlación encontrada. Asimismo, es posible que esta correlación lineal entre la microdureza y el módulo elástico sea válida para otros polímeros, independientemente del grado de cristalinidad presente en el material.
- Se ha podido encontrar también una correlación lineal entre la microdureza y el esfuerzo de fluencia ($HV\approx 2Y$) que se desvía de la postulada por la teoría de la plasticidad.
- El hecho de encontrar un comportamiento lineal entre la microdureza y los parámetros mecánicos de módulo de elasticidad y esfuerzo de fluencia, ha permitido establecer también una relación lineal entre ambos parámetros ($Y\approx E/40$), que se aproxima a la obtenida mediante ajuste experimental ($Y\approx E/37$). No obstante, esta relación difiere ligeramente del modelo predicho por Struik ($Y\approx E/30$) para algunos polímeros semicristalinos y amorfos.

Referencias Bibliográficas

- ¹ **R. Chou, I.H. Lee**, *J. of Plastic Film & Sheeting*, 13, 74, (1997)
- ² **L.E. Nielsen, R.F. Landel**, “*Mechanical Properties of Polymers and Composites*”, Second Edition, Marcel Dekker, Inc. New York (1994)
- ³ “*Polymers: An Encyclopedic Sourcebook of Engineering Properties*”, J.I. Kroshwitz, Ed., John Wiley and Sons, New York (1987)
- ⁴ **ASTM Standards D1822-68 and D2289-69**, American Society for Testing and Materials, Philadelphia
- ⁵ **S. Strells**, “*High Speed Testing*”, vol. 1, A.G.H. Dietz and F.R. Eirich, Eds., Interscience, New York (1960)
- ⁶ **I.M. Ward**, “*Mechanical Properties of Solid Polymers*”, 2nd Ed., John Wiley and Sons, Chischester (1990)
- ⁷ **H.H. Kausch**, “*Polymer Fracture*”, Springer-Verlag, Berlin (1978)
- ⁸ **A. Cross, R.N. Haward**, *Polymer*, 19, 677 (1978); 21, 1226 (1980)
- ⁹ **F. Biddleston, D.J. Kemmish, J.N. Hay, P.J. Mills, R.E. Wetton, A.M. Rowe**, *Polym. Testing*, 6, 163 (1986)
- ¹⁰ **A.M. Donald, E.J. Kramer**, *J. Polym. Sci., Polym. Phys. Ed.*, 20, 899 (1982)
- ¹¹ **A. Nadai**, *Theory of Flow and Fracture of Solids*, McGraw-Hill, New York (1950)
- ¹² **E. Orowan**, *Rept. Prog. Phys.*, 12, 185 (1949)
- ¹³ **T.S. Carswell, H.K. Nason**, *Mod. Plastics*, 21, 121 (1944)
- ¹⁴ **R.N. Haward**, *Trans. Faraday Soc.*, 39, 267 (1943)
- ¹⁵ **I. Marshall, A.B. Thompson**, *Proc. Royal Soc.*, A221, 541 (1954)
- ¹⁶ **F.H. Müller**, *Rubber Chem. Technol.*, 30, 1027 (1957)
- ¹⁷ **G.P. Andrianova, A.S. Kechekyan, V.A. Kargin**, *J. Polym. Sci. A-2*, 9, 1919 (1971)
- ¹⁸ **G.P. Andrianova, B.A. Arutyunov, Y.V. Popov**, *J. Polym. Sci., Polym. Phys. Ed.*, 16, 1139 (1978)
- ¹⁹ **J.W. Maher, R.N. Haward, J.N. Hay**, *J. Polym. Sci., Polym. Phys. Ed.*, 18, 2169 (1980)
- ²⁰ **P.I. Vincent**, *Polymer*, 1, 7 (1960)
- ²¹ **S.W. Allison, I.M. Ward**, *Brit. J. Apply. Phys.*, 18, 1151 (1967)
- ²² **T. Liu, I.R. Harrison**, *Polymer*, 29, 233 (1988)
- ²³ **H. Springer, W. Schenk, G. Hinrichse**, *Colloid Polym. Sci.*, 261, 9 (1983)
- ²⁴ **R.A. Duckett**, “*Structure and Properties of Oriented Polymers*”, Ch.11, I.M. Ward Ed., Appl. Sci. Pub. Ltd., London (1975)
- ²⁵ **W. Whitney, R.D. Andrews**, *J. Polym. Sci. Part C*, 16, 2981 (1967)
- ²⁶ **N. Brown, I.M. Ward**, *J. Polym. Sci. Part A-2*, 6, 607 (1968)

- 27 **R. Popli, L. Mandelkern**, *J. Polym. Sci., Polym. Phys. Ed.*, 25, 441 (1987)
- 28 **R. Seguela, F. Rietsch**, *J. Mater. Sci. Lett.*, 9, 46 (1990)
- 29 **N.W. Brooks, R.A. Duckett, I.M. Ward**, *Polymer*, 33, 1872 (1992)
- 30 **R. Benavente, J.M. Pereña**, *Polym. Eng. Sci.*, 27, 913 (1987)
- 31 **D.W. Van Krevelen**, “*Properties of Polymers*”, Elsevier Scientific Publishing Co., Amsterdam (1978)
- 32 **O. Olabisi, L.M. Robeson, M.T. Shaw**, “*Polymer-Polymer Miscibility*”, Academic Press, New York, p.287 (1979)
- 33 **W.J. Macknight, R.W. Lenz, P.V. Musto, R.J. Somani**, *Polym. Eng. Sci.* 25, 1124 (1985).
- 34 **G.L. Robertson**, “*Food Packaging: Principles and Practice*”, Marcel Dekker, Inc., New York, (1993)
- 35 **I.M. Ward**, *Proc. Phys. Soc.*, 80, 1176 (1962).
- 36 **S.W. Allison, I.M. Ward**, *Brit. J. Appl. Phys.*, 18, 1151 (1967)
- 37 **V.B. Gupta, I.M. Ward**, *J. Macromol. Sci. B*, 1, 373 (1967)
- 38 **M. Takayanagi, K. Imada, T. Kajiyama**, *J. Polym. Sci. C*, 15, 263 (1966)
- 39 **A. Peterlin**, “*Structure and Properties of Oriented Polymers*”, Ch. 2, I.M. Ward Ed. Applied Science Publishers, London (1975)
- 40 **A.G. Gibson, G.R. Davies, I.M. Ward**, *Polymer*, 19, 683 (1978)
- 41 **Z.H. Stachurski, I.M. Ward**, *J. Polym. Sci. A2*, 6, 1817 (1968)
- 42 **A.J. Owen, I.M. Ward**, *J. Mater. Sci.*, 6, 485 (1971)
- 43 **M. Takano, L.E. Nielsen**, *Polym. Eng. Sci.*, 17, 229 (1977).
- 44 **A. Garton, D.J. Carlsson, L.L. Holmes, D.M. Wiles**, *J. Appl. Polym. Sci.*, 25, 1505 (1980).
- 45 **J.C. Seferis**, “*Polymer Handbook*”, 3^a Ed. J. Bandrup, E. Immergut, Eds. J. Wiley and Sons, New York (1989)
- 46 **V.B. Gupta, I.M. Ward**, *J. Macromol. Sci.B*, 2, 89 (1968)
- 47 **O. Ishai**, *J. Appl. Polym. Sci.*, 11, 963 (1967)
- 48 **L. Nicholais, A.T. DiBenedetto**, *J. Appl. Polym. Sci.*, 15, 1585 (1971)
- 49 **N.A. Ashby**, *N.Z. Engng.*, 6, 33 (1951)
- 50 **V. Lorenzo, J.M. Pereña**, *Rev. Plast. Mod.*, 78, 559 (1999)
- 51 **V. Lorenzo, J.M. Pereña, J.G. Fatou, J.A. Méndez Morales, J.A. Aznárez**, *J. Mater. Sci., Lett.* 6, 756 (1987)
- 52 **V. Lorenzo, J.M. Pereña, J.G. Fatou, J.A. Méndez Morales, J.A. Aznárez**, *J. Mater. Sci.* 23, 3168 (1988)
- 53 **L.E. Nielsen, R.F. Landel**, “*Mechanical Properties of Polymers and Composites*”, Marcel Dekker, Inc., New York, (1994)
- 54 **V. Lorenzo, J.M. Pereña, J.G. Fatou**, *Angew. Makromol. Chem.*, 172, 25 (1989)

- ⁵⁵ **V. Lorenzo, J.M. Pereña, J.G. Fatou**, *J. Mater. Sci. Lett.*, 8, 1455 (1989)
- ⁵⁶ **C. Fonseca, J.M. Pereña, J.G. Fatou**, *J. Mater. Sci. Lett.*, 10, 739 (1991)
- ⁵⁷ **Y. Deslandes, E. Alva Rosa, F. Brisse, T. Meneghini**, *J. Mater. Sci.* 26, 2769 (1991)
- ⁵⁸ **F.J. Baltá-Calleja**, *Trends Polym. Sci.*, 2, 419 (1994)
- ⁵⁹ **F.J. Baltá-Calleja, C. Santa Cruz, C. Sawatari, T. Asano**, *Macromolecules*, 23, 5352 (1990)
- ⁶⁰ **V. Lorenzo, C. Marco, M.A. Gómez, J.G. Fatou**, *J. Mater. Sci. Lett.*, 9, 1011 (1990).
- ⁶¹ **C. Fonseca, J.M. Pereña, R. Benavente, M.L. Cerrada, A. Bello, E. Perez**, *Polymer*, 36, 1887 (1995)
- ⁶² **F.J. Baltá-Calleja**, *Adv. Polym. Sci.*, 66, 117 (1985)
- ⁶³ **J. Bowman, M. Bevis**, *Colloid Polym. Sci.*, 255, 954 (1977)
- ⁶⁴ **J. Martinez Salazar, F.J. Baltá Calleja**, *J. Mater. Sci.* 18, 1077 (1983)
- ⁶⁵ **F.J. Baltá Calleja, H.G. Kilian**, *Colloid Polym. Sci.* 263, 697 (1985)
- ⁶⁶ **D. Tabor**, “*The Hardness of Metals*”, Clarendon, Oxford, (1951)
- ⁶⁷ **R. Popli, L. Mandelkern**, *J. Polym. Sci., Polym. Phys. Ed.*, 25, 441 (1987)
- ⁶⁸ **A. Flores, F.J. Baltá Calleja, G.E. Attenburrow, D.C. Bassett**, *Polymer* 41, 5431 (2000)
- ⁶⁹ **J.C. Merino, B. Martín, J.M. Pastor**, *Meas. Sci. Technol.*, 2, 740 (1991)

Obtención de films multicapa por coextrusión

5.1. Selección de Muestras

La utilización de copolímeros EVOH en la industria del envasado de alta barrera precisa de sistemas multicapa en los que se garantice su protección frente a la humedad. Actualmente, la coextrusión es una de las técnicas empleada en la obtención de estas estructuras compuestas por diferentes polímeros. En el caso de las mezclas que se están estudiando, éstas han sido obtenidas mediante un proceso de moldeo por compresión desde el fundido. Esta técnica aporta una gran sencillez en cuanto al método de preparación de muestras, sin embargo no es representativa del proceso utilizado habitualmente por la industria del envasado. Por ello, se han seleccionado algunas mezclas binarias y ternarias que serán fabricadas mediante el proceso de coextrusión y usadas posteriormente para la realización de los ensayos mecánicos, de medida de permeabilidades y de termoconformado, como se describe en los diferentes capítulos.

Para evitar el contacto directo de las muestras con la humedad ambiental, se fabricaron films multicapa en los que las muestras seleccionadas estaban encapsuladas entre films de polietileno de baja densidad (LDPE), por ser un material con elevada barrera al agua y bajo coste. Asimismo no se incorporó ningún adhesivo entre las capas, dado que en nuestro caso, las capas externas únicamente tienen una función de protección y por tanto, fueron retiradas justo en el momento de la realización de los diferentes ensayos.

En particular, las muestras seleccionadas fueron:

- EVOH/PA: 100/0; 80/20; 70/30; 0/100

- EVOH/Ionómero: 80/20; 70/30
- EVOH/PA/Ionómero: 80/10/10



Figura 5.1: Esquema de los films multicapa coextruidos fabricados.

Se eligieron muestras con composiciones elevadas de EVOH, ya que la condición principal impuesta, fue la de mantener unas propiedades barrera elevadas en la mezcla, las cuales son aportadas por este componente. Por otra parte, aunque no se pudo detectar miscibilidad, las mezclas con alto contenido de EVOH mostraban una desviación menor de la linealidad impuesta por la regla de las mezclas, indicando una mayor atracción entre componentes.

En el estudio del comportamiento mecánico de las mezclas se optó por utilizar films de bajo espesor, dado que éstos permiten alcanzar en menor tiempo el estado de equilibrio cuando se utilizan diferentes humedades relativas para el análisis del efecto del agua sobre sus propiedades mecánicas y barrera. No obstante, en el estudio de la termoconformabilidad de las mezclas se utilizaron muestras con mayores espesores, tal y como se detalla en el Apartado 8.5.

5.2. Tecnología de la Coextrusión

5.2.1. Introducción

La coextrusión se basa en la obtención de una estructura multicapa a partir de la extrusión conjunta de dos o más polímeros. En particular, los procesos de coextrusión constan de dos o más extrusoras acopladas a un cabezal, de manera que dos o más flujos de plástico fundido convergen y se unen a la entrada del cabezal, se desplazan luego como flujos adyacentes por el interior del cabezal, emergiendo finalmente para solidificar y conformar de este modo el producto coextruido.

La necesidad de obtener envases con mayores prestaciones, en los que se requiere la utilización de films cada vez más complejos, ha posibilitado un desarrollo importante de la tecnología basada en la coextrusión. De este modo, hoy en día el fabricante de films dispone de líneas de procesado de altas velocidades equipadas de manera que proporcionan una producción eficiente con productos de mayor calidad.

Básicamente, existen dos métodos para la producción de films y películas multicapa según el proceso seguido para juntar los diferentes flujos de plástico fundido:

- Coextrusión por soplado
- Coextrusión de film plano

En la Figura 5.2 se representa de forma esquemática la obtención de una estructura multicapa compuesta por tres capas poliméricas mediante la utilización de ambos métodos de coextrusión.

En el proceso de *coextrusión por soplado* la combinación de los diferentes flujos de fundido provenientes de las extrusoras se realiza a través de un cabezal anular con orificios concéntricos¹, tal y como se describe en la Figura 5.2 (a). Las distintas capas que componen la estructura salen del cabezal, todavía en estado viscoso, formando una *burbuja* o tubo inflado. A medida que la lámina asciende va enfriándose progresivamente hasta solidificar, gracias a la ayuda del aire frío insuflado dentro de la burbuja. En el extremo superior de la burbuja se encuentra

el marco plegador encargado de colapsar el tubo. El aire atrapado dentro de la burbuja permite determinar el ancho del tubo a medida que el plástico sale del cabezal.

El aire frío que solidifica la lámina procede de un anillo de aire que rodea al cabezal. Los equipos más sofisticados de coextrusión por soplado están provistos también de un sistema de enfriamiento interno de burbuja. Estos sistemas recirculan el aire atrapado dentro de la burbuja para extraer el calor. Esto permite al transformador enfriar la lámina más rápidamente y producir a velocidades más elevadas. También produce una película de mayor transparencia, aunque no tanto como en los sistemas de coextrusión de lámina plana.

El sistema en su totalidad debe tener la altura suficiente para enfriar el material antes de su manejo en los rodillos principales de arrastre. Si la película todavía está muy caliente, se pegará a sí misma. Sin embargo, debe estar suficientemente blanda y flexible para que no se arrugue al pasar por el marco plegador. Muchos sistemas nuevos disponen de torres regulables en altura. Al subir o bajar la torre, el transformador puede fijar la altura y temperatura apropiadas para evitar arrugas.

La *coextrusión de film plano* está basada en el principio de dar forma a las distintas masas fundidas que han sido previamente plastificadas y homogeneizadas en cada una de las extrusoras, para después introducirlas en un cabezal de alimentación en el que pasan a formar parte de una estructura multicapa plana, enfriada y estabilizada mediante el contacto con un cilindro o calandra²(ver Figura 5.1 b). Dependiendo del espesor que tenga el producto coextruido, cabe hablar de forma arbitraria, de film delgado (10 a 50 μm), película (100 a 400 μm) y lámina termoconformable (0.2 a 2.5 mm). Los primeros dos tipos mencionados son producidos en líneas con calandra, por el contrario la lámina termoconformable con espesores superiores a 0.3 mm precisa de líneas especiales en las que el contacto con el cilindro de enfriamiento se produce por medio de un rodillo de presión con una abertura definida.

Mediante la combinación de diversas extrusoras en un cabezal plano es posible coextruir film multicapa y realizar combinaciones de polímeros similares o

incluso diferentes. En comparación con los films soplados, los films planos poseen una transparencia, brillo, cristalinidad, rigidez y tolerancia de espesores mejor, mientras que los films soplados ofrecen ventajas con relación a la resistencia a tensiones en la dirección de la máquina y en la dirección transversal, así como mayor facilidad de modificación en el ancho del film cambiando la relación de soplado.

En ambos procesos de coextrusión, el producto obtenido (films y láminas) es muy similar, por ello existen una serie de parámetros comunes como son la temperatura y presión del fundido, velocidad del husillo y línea de solidificación, que deben tenerse en cuenta.

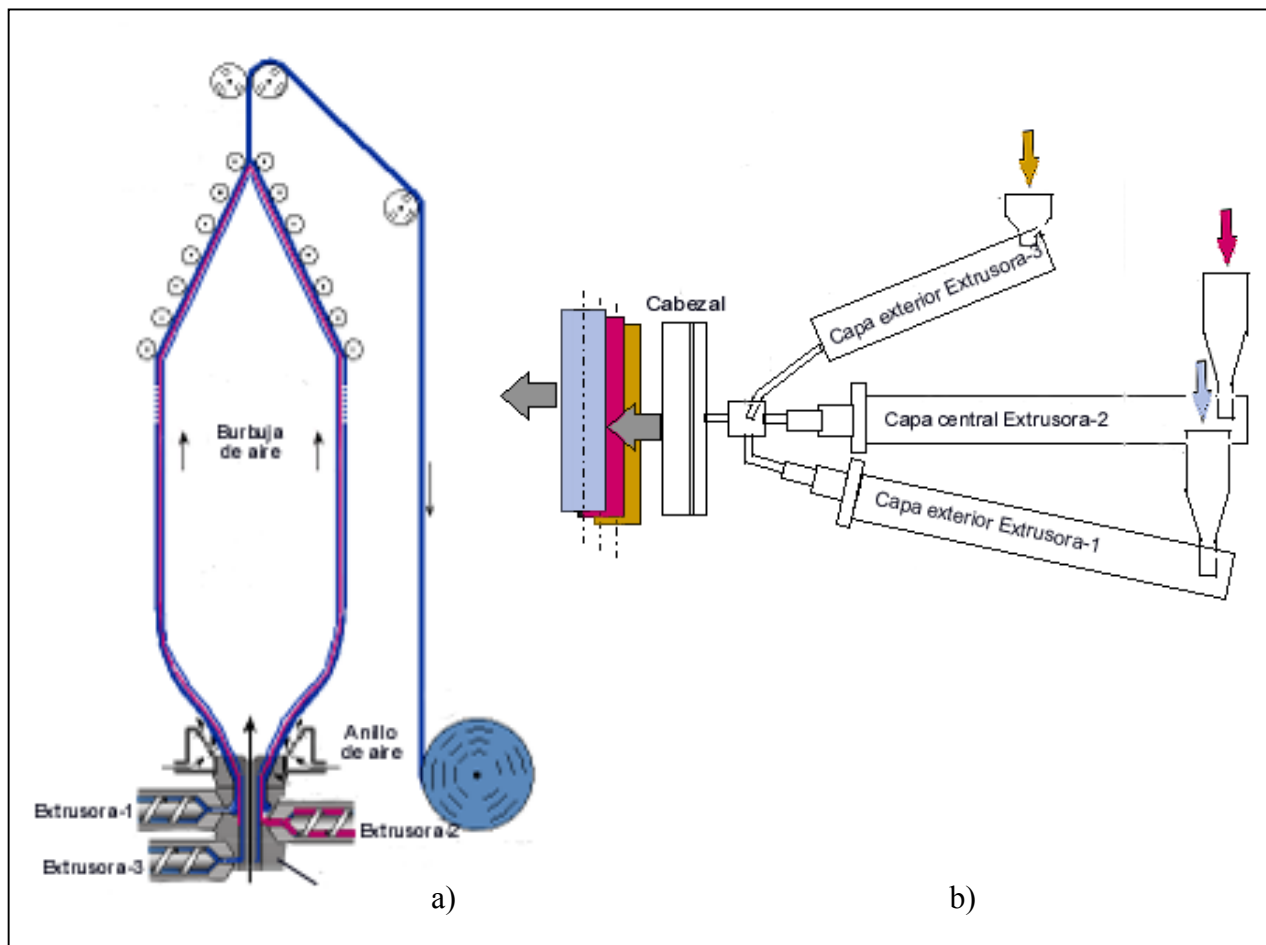


Figura 5.2: Representación esquemática del equipamiento empleado en los procesos de coextrusión: a) coextrusión por soplado, b) coextrusión de film plano.

5.2.2. Sistemas de coextrusión

Un factor primordial en todo proceso de coextrusión es el diseño adecuado del cabezal, éste debe tener una forma adecuada para reunir los diferentes flujos de plástico y poder controlar entre otros, el espesor de las diferentes capas del producto. Para ello, se han desarrollado diversos tipos de cabezales, basados fundamentalmente en la forma en que los distintos flujos plásticos pueden combinarse en el cabezal:

- Completamente separados
- Inicialmente por separado y luego juntos
- Juntos

5.2.2.1. Cabezales de coextrusión de combinación externa

Estos cabezales están normalmente fabricados con sólo dos ranuras de salida, ya que más ranuras harían el diseño y fabricación del cabezal extremadamente complicado. Como se observa en la Figura 5.3 (a) para un cabezal de película plana, los dos flujos de plástico fundido emergen en el mismo punto de la boquilla, coincidiendo prácticamente con su salida, por lo que en este instante, cuando los distintos componentes se ponen en contacto aún en estado fundido, el coextruido puede pasar por un sistema de rodillos de presión para favorecer el grado de adhesión de los componentes. Este sistema de rodillos es necesario cuando se añade una tercera capa, o cuando la velocidad de extrusión es muy elevada, ya que en esos casos las capas formadas pueden salir con algo de aire atrapado en su interior que dará lugar a defectos de adhesión entre capas.

La combinación de las capas es más simple en el cabezal de coextrusión de film soplado (Figura 5.2 b); aquí puede aprovecharse la presión interior de la burbuja para ejercer a su vez un efecto de presión sobre los componentes aún no endurecidos.

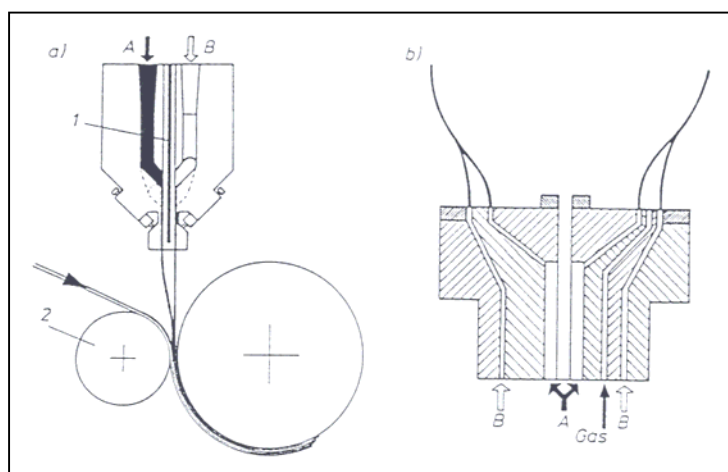


Figura 5.3: Cabezales de coextrusión: a) cabezal para film plano, 1 separación calor, 2 cilindro presión; b) cabezal de film soplado.

La coextrusión ofrece una distribución de temperaturas más uniforme en el material, lo que puede realizarse al coextruir una capa exterior de menor viscosidad sobre un interior de viscosidad elevada. Puesto que las fuerzas de cizalla más elevadas tienen lugar en la pared, la coextrusión con la capa de menor viscosidad más próxima a la pared reduce la generación de calor por

dispersión viscosa y asegura una mayor proximidad de la temperatura del material a los valores de consigna. Esta observación resulta particularmente interesante en el caso de polímeros poco estables térmicamente, y puede ayudar a evitar rugosidades en la pared del extruido y la fractura del fundido.

5.2.2.2. Cabezal con bloque alimentador

Una estructura multicapa puede ser obtenida mediante cabezales convencionales usando un adaptador para alimentar las corrientes de plástico individuales que se combinan en una pequeña sección transversal intercambiable antes de entrar en la boquilla, según se muestra en la Figura 5.4. La ventaja de este sistema radica en su simplicidad a la hora de apilar o redistribuir las diferentes capas, así como en su bajo coste. Por el contrario presenta el inconveniente de que todos los materiales deben tener una temperatura de procesado y un comportamiento de flujo parecido, ya que la presencia de propiedades reológicas diferentes en los polímeros que se combinan puede dar lugar a la aparición de distorsiones interfaciales. Además, no existe la posibilidad de controlar el espesor en cada una de las capas, tan sólo un control del espesor global. A pesar de esto, la mayoría de las líneas de coextrusión disponen de sistemas con bloque alimentador.

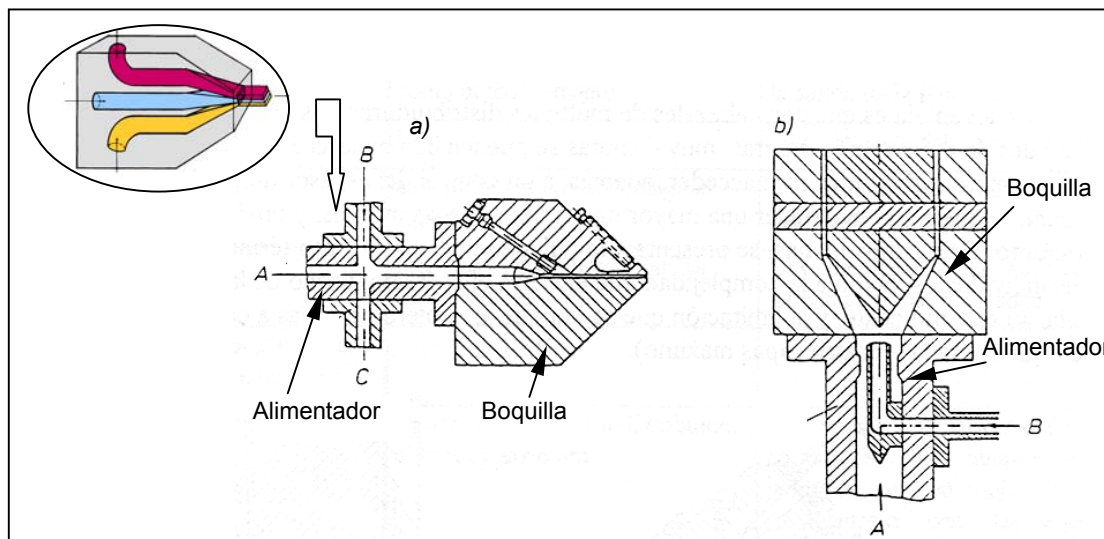


Figura 5.4: Distribuidores de alimentación para las distintas capas: a) cabezal de film plano (3 capas) con una sección de la combinación de capas en el distribuidor; b) cabezal de film soplado (2 capas).

Hoy en día es posible encontrar diversos tipos de adaptadores o bloques de alimentación, con diferentes diseños que permiten controlar las velocidades de flujo establecidas en cada canal de alimentación, de tal modo que a la entrada de la boquilla muestren velocidades aproximadamente iguales. Entre ellos destacan los sistemas Dow, Reifenhäuser y Cloeren³. El sistema Dow emplea un distribuidor en forma de rejilla que permite juntar un gran número de corrientes de flujo fundido. En el distribuidor tipo Reifenhäuser una deslizadora permite que las corrientes se encuentren a velocidades iguales. Por otra parte, el distribuidor Cloeren difiere del distribuidor Reifenhäuser en que los elementos del sistema que pueden controlar el proceso de unión de las corrientes, están dispuestos en forma de espigas que pueden corregir su posición. Este último es uno de los más utilizados actualmente.

5.2.2.3. Cabezal multicanal (múltiples distribuidores)

En este tipo de cabezal, cada flujo de plástico fundido entra en el cabezal por separado a través de canales individuales que terminan por unirse en el final del orificio de salida de la boquilla (ver Figura 5.5). Para cada capa de polímero existe un distribuidor, de tal forma que cada flujo de plástico está confinado dentro de un canal específico⁴.

Este diseño permite el ajuste individual de cada corriente de plástico fundido, así como el control del espesor total del coextruido mediante un ajuste del orificio de salida de la boquilla.

Entre las ventajas que presenta la utilización de cabezales de múltiples distribuidores destaca la posibilidad de combinar polímeros con propiedades reológicas y temperaturas de procesado muy distintas, con un mínimo de distorsión interfacial y una buena adhesión mutua entre las capas. Asimismo, se puede acceder a un control del espesor de capa individual, lo que permite obtener una mayor uniformidad de las mismas, y obviamente, del conjunto. Por otra parte, presenta como inconvenientes la dificultad de aislamiento térmico de los canales individuales, unido a la complejidad que encierra el correcto diseño de la boquilla, su elevado coste, y la limitación que se impone al número de capas a combinar (suele estar limitada a un máximo de cuatro capas).

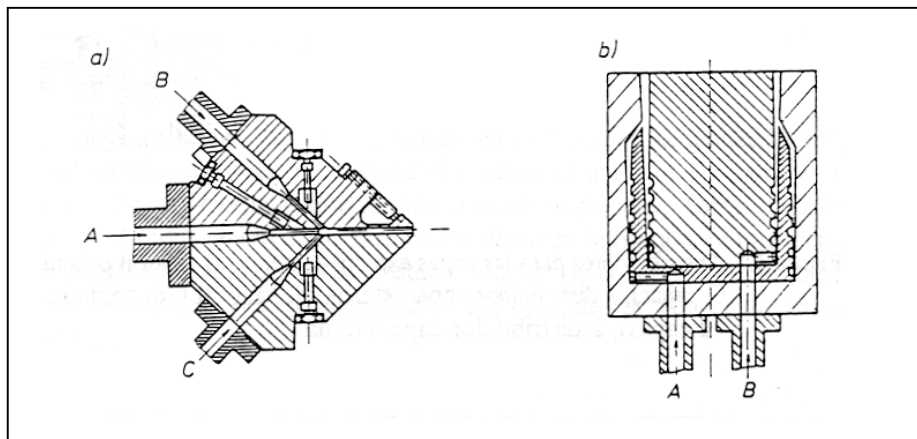


Figura 5.5: Cabezales con múltiples distribuidores: a) cabezal de film plano (3 capas); b) cabezal de film soplado (2 capas).

Los cabezales con múltiples distribuidores no han tenido la misma aceptación que los cabezales con bloque alimentador, debido básicamente al hecho de que son más caros y menos flexibles en cuanto a la configuración de las capas. En la Tabla 5.1 pueden verse algunas diferencias entre los dos tipos principales de cabezales.

Los modelos más recientes presentan un mayor grado de flexibilidad y admiten un número mayor de combinaciones en las estructuras cuando se les incorpora uno o más bloques de alimentación.

Los diseños más comunes de cabezales con múltiples distribuidores incorporan 2,3 y posiblemente 5 distribuidores separados. La restricción básica, es el tamaño físico. Por esta razón, a menudo se usan conectados con uno o más bloques de alimentación. Esto incrementa, en gran medida el grado de flexibilidad, al aumentar el número de capas que pueden formar parte de la estructura.

Tabla 5.1: Algunas características destacables de los procesos de coextrusión mediante cabezal multicanal y cabezal con bloque alimentador.

Criterio de selección	Proceso de alimentación bloque	Proceso múltiples distribuidores
Diferencias básicas	Los flujos de material fundido se unen fuera del cuerpo de la boquilla (entre la extrusora y la boquilla) y fluyen a través de la boquilla como único elemento	Cada flujo de material fundido tiene un distribuidor propio. Cada polímero fluye independientemente de los otros y se encuentran justo antes de la salida de la boquilla
Costos de inversión	Bajo	Alto; depende del número de capas
Número de capas	Casi ilimitado, ya se consiguen superiores a 11 capas	Limitado, normalmente 2, pero son posibles 3 y 5 capas
Manejo	Fácil, no es posible regular las capas individuales	Más complejo, ya que las capas individuales son reguladas
Desviación en el espesor de las capas individuales	$\pm 10\%$	$\pm 5\%$
Control del flujo	Ajustes tipo bola, sin distribuidor ni barra restrictora	Con barras restrictoras o divisores de flujo en cada canal. En soplado el flujo se controla con la velocidad individual de cada extrusora.
Rango de viscosidades	Limitada a 1:2 ó 1:3	Mayor de 1:3
Extrusión capa externa (<10%)	Recomendable ancho cabezal >1m	Recomendable ancho cabezal <1m
Flexibilidad	Buena, fácil variación en el número y posición de las capas mediante intercambio de piezas	Baja, número de capas prefijado.

5.2.3. Metodología experimental

Se utilizó la tecnología de la coextrusión para obtener films de los componentes puros, así como de las mezclas seleccionadas en el Apartado 5.1. De este modo, se fabricaron estructuras multicapa (3 capas) en donde el film, objeto de nuestro estudio, fue encapsulado entre capas de polietileno de baja densidad (LDPE) como medida de protección frente a la humedad ambiental.

Con el propósito de alcanzar un mayor grado de homogeneización en las mezclas seleccionadas se incorporó una etapa previa de mezclado (compounding). En esta fase, se hizo pasar cada una de las mezclas, en las proporciones fijadas para los componentes, a través de una extrusora de doble husillo contra-rotativa ZK25, COLLIN, con una relación $D=25$, $L/D=30$. El producto

extrusionado fue nuevamente granceado y almacenado en un equipo deshumidificador.

La elevada higroscopicidad que presentan algunos de los componentes de las mezclas, como es el caso del copolímero EVOH y la poliamida amorfa, obligó a mantener el material granceado dentro de un equipo deshumidificador durante al menos 24 h a 80°C, antes de su utilización en el proceso de coextrusión.

El equipo de coextrusión utilizado en la fabricación de los films multicapa pertenece a la casa comercial COLLIN y se compone de los siguientes elementos:

- Extrusora monohusillo vertical, COLLIN, D=25, L/D=25, con husillo para poliolefinas.
- Extrusora monohusillo convencional, COLLIN, D=30, L/D=30, con husillo para poliamidas.
- Extrusora monohusillo convencional, COLLIN, D=25, L/D=25, con husillo para poliolefinas.
- Cabezal tipo percha con bloque de alimentación para procesado de film plano de hasta tres capas. Calandra con sistema de bobinado (ancho 300 mm)

Para controlar la temperatura fijada en el cabezal, las extrusoras constan de 4 y 5 zonas de calefacción con refrigeración por aire, sensores de presión y de temperatura del fundido en la zona de dosificación, así como salida de datos a un programa de control de pantalla gráfica por ordenador. Asimismo, la zona de alimentación de las extrusoras se encuentra refrigerada por agua.

5.2.4. Comportamiento reológico

Inicialmente, se ha realizado un estudio de las propiedades reológicas de los diferentes polímeros utilizados en el proceso. Este estudio es particularmente importante, ya que el equipo de coextrusión del que se dispone está compuesto de un cabezal con bloque alimentador, en el que las capas deben fluir uniformemente siguiendo un patrón de flujo laminar. Para evitar la aparición de inestabilidades, las viscosidades de los diferentes polímeros combinados deben ser lo más similares posible.

Existen diversos tipos de inestabilidades de flujo que son habituales en los procesos de coextrusión de estructuras multicapa⁵⁻⁷, como pueden ser:

- Inestabilidad originada por diferencias en la viscosidad (encapsulación)
- Inestabilidad interfacial

El término *encapsulación* hace referencia a un proceso en el que a medida que el flujo avanza por el canal, después de haber transcurrido el tiempo suficiente, o cuando las viscosidades de los polímeros son muy diferentes, el fluido de menor viscosidad tiende a envolver al fluido de mayor viscosidad. Además, este envolvimiento será mayor cuanto mayor sea la diferencia de viscosidades,

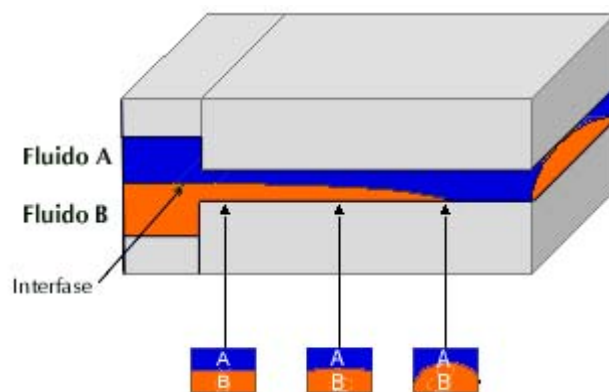


Figura 5.6: Representación esquemática del flujo laminar de dos corrientes paralelas de plástico fundido a través de un cabezal plano.

tal y como se observa en la Figura 5.6.

Por otro lado, tratar de igualar las viscosidades de varios fluidos no es una tarea sencilla. Esto se debe a que la viscosidad de dichos materiales depende de la temperatura y de la velocidad de cizalla. Así, bajo unas condiciones

determinadas de trabajo, se pueden tener viscosidades similares, pero al cambiar alguna de estas condiciones (temperatura o velocidad de cizalla) las viscosidades tenderán a ser diferentes.

Otro tipo de inestabilidad puede tener lugar en las interfases del flujo multicapa. La *inestabilidad interfacial* toma la forma semejante al desplazamiento de una onda interfacial cuya amplitud aumenta conforme la onda se desplaza por el canal de flujo. Esas ondulaciones en la interfase provocan un mal acabado superficial y pueden aparecer cuando la relación de viscosidades de los polímeros se desvía de la unidad, como consecuencia de las diferencias de velocidad establecidas entre los materiales. El espesor individual de las capas es un parámetro de respuesta que no se puede controlar.

La coextrusión de multicapas es especialmente susceptible de esas inestabilidades ya que las viscosidades de los polímeros de las capas en contacto rara vez son las mismas.

En nuestro caso, se realizó la caracterización reológica de los materiales utilizados con el propósito de obtener la variación de la viscosidad en función de la velocidad de cizalla y de la temperatura de procesado. El equipo utilizado fue un reómetro rotacional dinámico PHYSICA UDS200 acoplado con un cono de 25 mm de diámetro y 1° de conicidad (MK 203/5). Todos los materiales fueron previamente sometidos a un proceso de secado mediante estufa a vacío. Por otro lado, los barridos de velocidad de cizalla fueron efectuados con corriente de nitrógeno para evitar posibles degradaciones, y las temperaturas empleadas en este estudio fueron 190°C, 200°C, 220°C y 240°C, seleccionadas dentro del rango de las temperaturas de extrusión.

En la Figura 5.7 se muestra la variación de la viscosidad en función de la velocidad de cizalla para varias muestras seleccionadas a 200°C, 220°C y 240°C. Como se puede observar a la temperatura de 200°C, la mezcla que contiene poliamida amorfa como fase dispersa (EVOH/PA 80/20), presenta una mayor viscosidad en todo el rango de velocidades de deformación estudiado. Asimismo, el copolímero EVOH muestra a velocidades bajas, cercanas al régimen newtoniano, un valor de viscosidad inferior a las demás muestras estudiadas. Sin embargo, a velocidades de deformación elevadas, su mayor grado de

cristalinidad hace que la viscosidad varíe muy poco, mostrando un valor ligeramente superior a algunas otras mezclas, como la mezcla ternaria EVOH/PA/Ionómero (80/10/10). Resulta sorprendente el hecho de que la incorporación de un pequeño porcentaje de PA e ionómero en la mezcla ternaria dé lugar a una curva de viscosidad que disminuye de forma más acusada, respecto de las mezclas binarias EVOH/PA, EVOH/Ionómero (80/20), a medida que aumenta la velocidad de deformación.

A la temperatura de 220°C, las viscosidades de las diferentes muestras aparecen mucho más próximas en todo el rango de velocidades de cizalla estudiado. De nuevo en este caso, la mezcla ternaria es la que presenta un valor menor de viscosidad, a las velocidades de deformación utilizadas habitualmente en el procesado de materiales plásticos ($\dot{\gamma} > 10 \text{ seg}^{-1}$).

Cuando se examinan las viscosidades de las diferentes muestras a la temperatura de 240°C, se puede ver que a esta temperatura el copolímero EVOH mantiene un valor de viscosidad mayor en todo el rango de velocidades de cizalla estudiado, como consecuencia de la cristalinidad presente en el material que impide en mayor medida la movilidad de sus cadenas. A velocidades de cizalla elevadas, éstas diferencias se acrecientan de forma notable. Por el contrario, la mezcla de EVOH que incorpora PA presenta una menor viscosidad en todo el rango de velocidades de deformación, dado que se ha alcanzado la temperatura a la que las cadenas desordenadas de la poliamida pueden deslizarse sin apenas resistencia, alcanzándose un mayor grado de fluidez en la mezcla. Asimismo, la mezcla con ionómero, a pesar de su elevada flexibilidad, presenta un valor de viscosidad superior a la mezcla EVOH/PA y ternaria EVOH/PA/Ionómero, el cual se va reduciendo con el incremento de la velocidad de cizalla. El hecho de que esta mezcla presente un valor de viscosidad por encima del exhibido por aquellas que contienen poliamida amorfa, puede deberse a la presencia de una pequeña fracción de poliamida cristalina en la formulación del ionómero, que le permite mantener un valor alto de viscosidad a estas temperaturas.

Atendiendo al comportamiento reológico mostrado por las diferentes muestras a las temperaturas de extrusión descritas, se optó por seleccionar la temperatura de 220°C, como temperatura óptima de procesado para todas las

mezclas, por ser aquella en la que las curvas de viscosidad para las distintas muestras ensayadas, presentan un comportamiento similar.

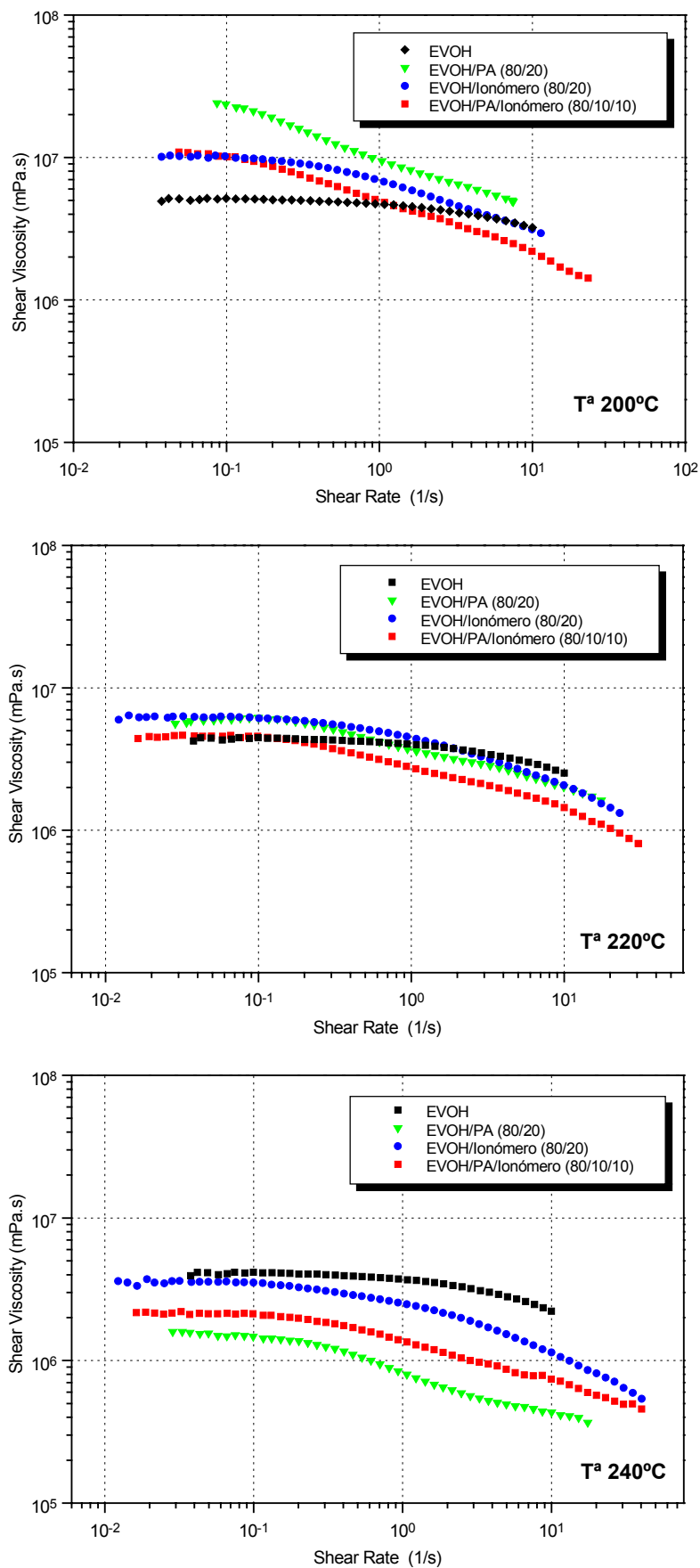


Figura 5.7: Variación de la viscosidad con la velocidad de cizalla para el EVOH, EVOH/PA (80/20), EVOH/Ionómero (80/20), EVOH/PA/Ionómero (80/10/10) a las temperaturas 200°C, 220°C y 240°C.

5.2.5. Proceso de coextrusión del multicapa

Todo proceso de coextrusión comienza con el calentamiento progresivo de las extrusoras, hasta alcanzar los valores de temperatura fijados para cada zona. Este periodo de calentamiento será más o menos corto dependiendo de cada extrusora. Se seleccionó un rango de temperaturas creciente desde 150°C hasta 220°C en la zona de salida.

Una vez las extrusoras alcanzaron la temperatura fijada en cada zona y se encontraba estabilizada, se procedió a la alimentación con material previamente deshumidificado a través de la tolva. Al igual que ocurre con la temperatura, se necesitó de un período inicial de transición en el cual se ajustó la velocidad de husillo, hasta llegar a la zona de trabajo donde se mantiene constante hasta la finalización del proceso. En general, todo el procedimiento descrito supone un mínimo de varias horas hasta que se alcanza el régimen de trabajo.

La dificultad que presenta el cabezal de coextrusión utilizado para poder controlar el espesor individual de las capas que componen el multicapa obligó a variar la velocidad del husillo en cada extrusora hasta alcanzar una combinación adecuada.

El multicapa obtenido para las distintas muestras presentó una variación de espesores a lo largo del ancho de la lámina, donde por lo general, los bordes mostraron espesores ligeramente inferiores respecto a los medidos en el centro de la lámina.

Para la realización de los ensayos mecánicos se obtuvieron films multicapa de las mezclas seleccionadas en el Apartado 5.1 con un espesor total del multicapa entorno a $100 \pm 10 \mu\text{m}$. Asimismo, el espesor obtenido en la capa central resultó ser de $30 \pm 10 \mu\text{m}$. La dificultad de no poder controlar el espesor individual de cada capa en este sistema de coextrusión, además de tener que ajustar de forma muy precisa las velocidades de flujo para cada capa, hizo que los espesores obtenidos en la capa central, utilizada para los ensayos, variaran sensiblemente de una mezcla a otra.

Referencias Bibliográficas

- ¹ **M. Mignin**, “*Machine Flexibility Considerations of Blow Molding Equipment*”. Proceeding of Barrier Pack’88, Chicago, Illinois (1988)
- ² **F.R. Nissel**, “*Coextrusion Machinery, Flat*”. M. Bakker, Ed., The Wiley Encyclopedia of Packaging Technology, John Wiley & Sons, New York (1986)
- ³ **W. Michaeli**, “*Extrusion Dies: Design and Engineering Computations*”, Hanser Publishers, Munich (1984)
- ⁴ **C. Rauwendaal**, “*Polymer Extrusion*”, Hanser Publishers, Munich (1986)
- ⁵ **J.F. Agassant, A. Fortin, Y. Demay**, *Polymer Eng. Sci.*, 34, 1101 (1994)
- ⁶ **H. Mavridis, R.N. Shroff**, *Polymer Eng. Sci.*, 34, 559 (1994)
- ⁷ **W.J. Schrenk, T. Alfrey**, “*Coextrusion Multilayer Polymer Films and Sheets*” in *Polymer Blends*, Vol 2, D.R. Paul, N. Seymour, Eds., Academic Press, New York (1978)

Comportamiento barrera al oxígeno

6.1. Introducción

A lo largo de los últimos años diversas áreas como la ingeniería química o la química han manifestado un gran interés en el desarrollo de nuevos materiales ligados a procesos o dispositivos que controlan y regulan la permeabilidad de líquidos, gases y vapores a través de los mismos. Los polímeros han sido los materiales que más han ayudado a crear y desarrollar una tecnología basada en los fenómenos de transporte. La importancia de este comportamiento ha conducido al desarrollo acelerado de los sistemas de membranas de separación, películas y embalajes altamente impermeables o de permeabilidad selectiva, y al aumento, en general, del uso de materiales poliméricos para diversas aplicaciones, como es el campo del envasado, con la consecuente exposición a diversos agentes ambientales¹. En todas estas aplicaciones subyace una ciencia básica, los fenómenos de transporte de moléculas pequeñas en y a través de polímeros.

El estudio de los fenómenos de transporte de masa experimentó un desarrollo importante a partir de los trabajos de Adolf Fick. En 1855, Fick publicó un trabajo en el que enunciaba las leyes de transferencia de masa, que son las que hoy en día se utilizan para el cálculo de los coeficientes de difusión y que llevan su nombre, estudiando el paso de sales en disolución a través de una membrana y basándose en la ley de difusión de calor de Fourier y en la ley de difusión de la electricidad de Ohm.

En 1879 se definió por primera vez el coeficiente de permeabilidad (P) como el resultado de los procesos de sorción y difusión, definiéndose como el producto de los coeficientes de Difusión (D) y de Solubilidad (S)².

$$P = D \cdot S \quad [\text{Ec. 6.1}]$$

Lord Raleigh determinó, a principios del siglo XX, las permeabilidades relativas al oxígeno, nitrógeno y argón en caucho. Knudsen propuso un modelo de difusión, que hoy día lleva su propio nombre, para el caso en que no son aplicables las ecuaciones de Poiseuille³, y ya en 1920, Daynes desarrolló el método del tiempo de retardo ("time-lag") para el cálculo de coeficientes de solubilidad y de difusión⁴.

Hasta la fecha los métodos descritos para la medida de permeabilidad a través de una membrana son cuatro:

- Método de pérdida de volumen del penetrante a presión constante.
- Método de volumen constante, en el que el gas permea a una cámara de volumen constante y se mide el incremento de presión que se produce en el interior de la misma a medida que pasa el gas.
- Método de flujo continuo, en el que se analiza la concentración del penetrante en el flujo continuo de gas portador.
- Método gravimétrico, en el que se mide el aumento de peso que sufre un material al absorber en su masa el gas o vapor al que se expone.

A partir de los años 20 la tecnología de las membranas empieza a desarrollarse y se utilizan membranas para procesos de laboratorio como la microfiltración (1920) y la ultrafiltración de los procesos de clarificación del vino (1930).

Desde 1940 las teorías de los procesos de difusión hasta ahora enumeradas comienzan a desarrollarse más. Entre los años 30 y 50 se miden permeabilidades y difusiones, así como su variación con la temperatura, de distintos gases a través de diferentes polímeros y se describen varios métodos de resolución de las

ecuaciones de Fick para membranas de distintas geometrías y bajo diversas condiciones de contorno⁵⁻⁷.

Los últimos avances en la tecnología de membranas se producen en los años 80, en los que se comienza a utilizar membranas para la separación controlada de gases y en el área de la ingeniería genética.

Para la determinación de los parámetros que caracterizan los fenómenos de transferencia de masa se siguen utilizando estos métodos hoy en día aunque, con un importante perfeccionamiento tecnológico de los aparatos de medición.

6.2. Fenómenos de Transporte de Gases en Polímeros

El polímero que forma parte del material de envase se puede considerar como una membrana de separación entre el alimento y el entorno. Es necesario pues, profundizar en el conocimiento de los factores que gobiernan el transporte de moléculas pequeñas a través de polímeros cuando éstos se utilizan como membranas que separan dos medios distintos.

La transferencia de masa en materiales no porosos como son los polímeros, es un proceso realmente complejo que fue descrito por primera vez en 1829 por Graham, y que se publicó posteriormente en forma de artículo⁸. En 1855, Adolf Fick desarrolló las ecuaciones fundamentales del proceso de difusión, desde entonces y hasta hoy se han publicado numerosas revisiones^{1, 9-15}.

En estos materiales, el proceso de permeación es un proceso bimodal que envuelve una serie de etapas de sorción y difusión:

1. Adsorción o absorción del gas en la superficie de la membrana donde la concentración es mayor (sorción).
2. Difusión a través de la membrana hacia la superficie de menor concentración.
3. Desorción del permeante en la parte de la membrana de menor concentración (sorción).

Como sorción se entiende el proceso por el que una molécula entra o abandona el material, por tanto, el término incluye la absorción/adsorción y la desorción. Las manifestaciones más evidentes de este proceso son la retención, la partición y la extracción de componentes inicialmente contenidos en el material del envase.

La difusión es el proceso por el que moléculas presentes en el material se desplazan por los huecos del mismo (volumen libre) debido a saltos activados (Figura 6.1). Ésta se produce a través de vías cambiantes que van formándose y destruyéndose por cambios conformacionales de las cadenas poliméricas.

El término permeación se utiliza para describir todo el proceso de transporte de masa a través de la membrana, mientras que el término difusión se refiere únicamente al movimiento de las moléculas dentro de la matriz de la membrana¹⁵. El proceso de permeación queda descrito por los coeficientes de solubilidad (S) y difusión (D) tal y como se describe en la Ecuación [6.1].

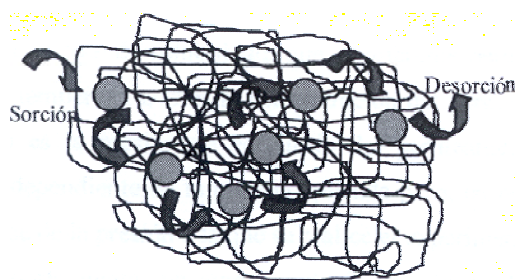


Figura 6.1: Transferencia de masa en materiales no porosos. Proceso de difusión por salto activado.

Por una parte, el coeficiente de solubilidad describe la disolución del permeante en el polímero y representa una propiedad termodinámica del sistema polímero/permeante. Por otra, el coeficiente de difusión describe el movimiento de las moléculas del permeante dentro del polímero y representa una propiedad cinética del sistema polímero/permeante¹⁶.

6.3. Factores que afectan a la Permeabilidad

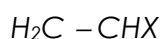
El conocimiento de los factores que afectan a las propiedades de transporte de cualquier material puede ser decisivo a la hora de diseñar un envase. Por otra parte, un buen entendimiento de este tipo de fenómenos será de gran ayuda a la hora de interpretar y comprender de mejor forma la globalidad del proceso, abriendo la puerta a la elaboración de modelos que permitan predecir el comportamiento del envase para un determinado producto. Estos factores son inherentes al material polimérico, el permeante y el entorno.

6.3.1. El polímero

La permeabilidad de un material plástico es función directa de dos factores claves. El primero de ellos es la forma en que las cadenas de polímero están unidas entre sí y el tipo de atracción que se establece entre el polímero y permeante. Cuanto mayor sea la cohesión interna y menor la atracción por el permeante, mejor barrera será el material en cuestión. El segundo es el volumen libre que queda entre las cadenas¹⁷. La difusión del penetrante a través del polímero se realiza alcanzando los huecos que las cadenas dejan libres y pasando de una a otra cavidad mediante saltos activados. Obviamente, cuantos menos y menores sean los huecos, menos posibilidades de encontrar paso tendrá el permeante. A continuación se comenta la influencia que diferentes propiedades del polímero pueden tener sobre las características barrera de la película.

➤ Estructura química

La estructura química influye de forma muy importante en el proceso de permeabilidad de un material a los gases, ya que es determinante del resto de sus propiedades (polaridad, cohesión, densidad, etc.). Si se toma como estructura general de un polímero:



Según sea el grupo funcional que represente X el valor de permeabilidad varía considerablemente. Si X es un grupo OH, y consideramos que la permeabilidad de este material es de 1 ($P=1$), el cambio del grupo OH por un ciano (CN)

provoca un aumento de la permeabilidad en cuatro veces, si X es un grupo cloro su permeabilidad será 100 veces superior, si es un grupo metilo la permeabilidad será 1500 veces mayor y si es un hidrógeno la permeabilidad es 48000 veces mayor^{1, 18}.

➤ **Cristalinidad**

La cristalinidad es una medida del grado de ordenación de las moléculas en un polímero. Es un hecho conocido que incluso la molécula más pequeña de gas no puede penetrar y difundirse a través de un cristal polimérico¹⁹. Así pues, cuanto mayor sea el grado de cristalinidad en un polímero, menor será la transferencia de materia. Si un polímero fuera 100% cristalino su permeabilidad sería prácticamente nula, pero este tipo de polímero no puede obtenerse a escala industrial. Siempre tiene regiones amorfas a través de las cuales se puede producir transporte molecular^{20,21}.

El efecto de la cristalinidad puede verse claramente en la Tabla 6.1, donde se comparan los valores de la permeabilidad al oxígeno de varios polímeros con diferentes grados de cristalinidad²².

Tabla 6.1: Efecto de la cristalinidad sobre la permeabilidad al oxígeno.

Polímero	Cristalinidad (%)	P (cc.cm/cm ² s cmH g)
LDPE	43	2.9
HDPE	74	0.58
Nylon 6	0	0.045
Nylon 6	60	0.007

➤ **Orientación**

En el momento de formación de una película polimérica con cierta cristalinidad puede realizarse una orientación de las cadenas mediante un estirado controlado²³. El fundamento de este proceso es la alineación de las áreas cristalinas del polímero, de forma que se entorpezca el paso de moléculas

permeantes. Algunos autores opinan que puede incluso fomentar un aumento de la cristalinidad²⁴.

En la Tabla 6.2 se recogen algunos valores de permeabilidad al oxígeno para polímeros con y sin orientación. Se observa en todos los casos una mejora del film como barrera al oxígeno. Sin embargo, la alineación de los cristales aumenta la tortuosidad del camino del permeante, por tanto, la orientación, reduce la permeabilidad únicamente en el caso de polímeros semicristalinos²². Nótese el escaso cambio producido en el poliestireno, como era de esperar, al no tener zonas cristalinas que puedan ser alineadas.

Tabla 6.2: Efecto de la orientación de las cadenas sobre la permeabilidad al oxígeno.

Polímero	Orientación (%)	Cristalinidad	P (cc.cm/cm ² s cmH g)
PP	-	0.4	1.6
PP	300	0.4	0.91
Nylon 6	-	0.45	0.015
Nylon 6	400	0.60	0.007
PS	300	0	2.6
PS	-	0	2.3

➤ Rigidez de la cadena

Generalmente, los polímeros con temperatura de transición vítrea por encima de la temperatura ambiente, presentan buenas propiedades barrera frente a gases, tal y como puede observarse en la Tabla 6.3. Dado que en el proceso de difusión intervienen de forma activa los cambios configuracionales, si las cadenas tienen muy poca movilidad se reducen las posibilidades de salto molecular. En la Tabla 6.3 se recogen las permeabilidades al oxígeno de varias películas, con las T_g para las mismas²².

Tabla 6.3: Efecto de la movilidad de la cadena sobre la permeabilidad al oxígeno.

Polímero	T _g (°C)	P (cc.cm/cm ² s cmH g)
PE	-113	2.9
PP	-13	1.6
Poliacetato de vinilo	28	0.35
PET (α = 0.70)	75	0.037
Polimetacrilonitrilo	120	0.003

➤ Volumen libre

El volumen libre de un polímero es el volumen vacío que está atrapado en el estado sólido. Es por este volumen por el que se desplaza el penetrante. Por lo general, los polímeros con poca simetría y con grupos voluminosos producen elevado volumen libre y, por tanto, son más permeables²⁵. Hay que señalar que la historia térmica y mecánica de la película influye en gran medida en esta magnitud. En la Tabla 6.4 se recogen los valores de permeabilidad al oxígeno para algunos materiales junto con la fracción de volumen libre de los mismos.

Tabla 6.4: Efecto del volumen libre sobre la permeabilidad al oxígeno.

Polímero	Volumen libre	P (cc.cm/cm ² s cmH g)
PS	0.176	2.6
PMMA	0.132	0.1
PVdC	0.098	0.03
PVOH	0.03	0.00002

➤ Cohesión entre cadenas

Otro factor que marca claramente el comportamiento de las películas macromoleculares como elementos barrera a gases y vapores es la fuerza con que las cadenas se atraen entre sí. Si existen grandes fuerzas que mantienen unidas las cadenas en el polímero, se producen menos cambios

conformacionales y se crean menos huecos dificultándose, así, el paso de sustancias a su través¹⁷.

➤ **Regularidad y simetría**

La regularidad en la polimerización y la simetría afectan el transporte molecular en los materiales poliméricos, dado que de ellas depende la posible cristalinidad del polímero, la densidad y la movilidad de las cadenas²⁶.

➤ **Aditivos y plastificantes**

Los aditivos, plastificantes, y otros polímeros y cargas adicionados al material plástico con objeto de modificar sus propiedades, generalmente aumentan la permeabilidad del material, debido a que se introducen entre la estructura del polímero provocando un debilitamiento de la misma y favoreciendo la aparición de huecos. Su presencia en muchos casos debilita las interacciones entre cadenas teniendo un efecto de lubricante y permitiendo la movilidad de las cadenas²⁵.

6.3.2. El permeante

Varias son las características que pueden influir en su permeabilidad a través de un determinado polímero.

➤ **Forma y tamaño**

La forma y tamaño son dos características importantes del permeante respecto a su transporte a través de una película polimérica. En general, el coeficiente de difusión disminuye al aumentar el tamaño del penetrante²⁷. Por otra parte, el coeficiente de difusión también es sensible a la forma que tenga el penetrante, los penetrantes con menor impedimento estérico (pequeños y esféricos) presentan mayor movilidad para pasar de un hueco a otro dentro de la malla polimérica²⁸. Pequeñas diferencias en la forma de la molécula pueden causar diferencias importantes en los valores de permeabilidad. En moléculas grandes, la linealidad de cadena con posibilidad de rotación en sus enlaces favorece la permeabilidad²⁹.

6.3.3. La temperatura

Para todos los sistemas polímero/permeante los parámetros P , D y S presentan una clara dependencia con la temperatura³⁰. El coeficiente de difusión, D , presenta una dependencia con la temperatura de tipo Arrhenius:

$$D = D_0 \exp\left(\frac{-E_d}{RT}\right) \quad [\text{Ec. 6.2}]$$

donde D es el coeficiente de difusión, D_0 es una constante, T es la temperatura en grados Kelvin, R es la constante de los gases y E_d es la energía de activación para la difusión.

De igual forma, la sorción, proceso termodinámico, está relacionada con la temperatura según la ecuación de Van't Hoff mediante una entalpía de disolución ΔH^31 :

$$S = S_0 \exp\left(\frac{-\Delta H_s}{RT}\right) \quad [\text{Ec. 6.3}]$$

donde S es el coeficiente de solubilidad y S_0 es una constante para cada pareja polímero/permeante. De la definición del coeficiente de permeabilidad se desprende que:

$$P = D_0 S_0 \exp\left(\frac{-(E_d + \Delta H_s)}{RT}\right) = P_0 \exp\left(\frac{-E_p}{RT}\right) \quad [\text{Ec. 6.4}]$$

y por tanto,

$$E_p = E_d + \Delta H_s \quad [\text{Ec. 6.5}]$$

donde E_p es la energía de activación para el proceso global de permeación.

La difusión es un proceso que necesita energía al tratarse de un proceso activado, por tanto, E_d es positivo en todos los casos. El calor de disolución puede ser positivo o negativo. Suele ser positivo para gases permanentes como oxígeno, nitrógeno, hidrógeno, dióxido de carbono, etc. De esta forma la permeabilidad aumenta con la temperatura gracias a los dos factores. Ahora bien, para gases condensables, el calor de disolución suele ser negativo, pero como quiera que el valor absoluto es habitualmente inferior al de la energía de activación para la difusión, la permeabilidad aumenta con la temperatura aunque su dependencia será menor.

6.4. Medida de la Permeabilidad al Oxígeno

Se ha analizado la permeabilidad al oxígeno en las mezclas binarias y ternarias coextruidas. Las medidas se han realizado a $23 \pm 0.5^\circ\text{C}$ a 0% y 80% de humedad relativa. En todos los casos la presión ha sido de 1 atm. Las muestras se han acondicionado previamente al análisis en una estufa de vacío durante un mínimo de 96 horas.

Para la medida de la permeabilidad al oxígeno se ha utilizado un equipo Ox-Tran 2/20, (MOCON, Modern Controls, Inc., Minneapolis, MN, EEUU). El equipo está formado por una célula de teflón que, al colocar la película de polímero, queda dividida en dos cámaras. Al comienzo del experimento se pasa una corriente de nitrógeno por ambas cámaras de la célula para eliminar el oxígeno atmosférico que llevaría a una medida errónea hasta que no se detecta oxígeno en ninguna de ellas, momento en que se hace circular por la parte exterior de la célula una corriente de oxígeno con un flujo de 10 mL/min y, por la parte interna, se recoge el oxígeno permeado con una corriente de gas, mezcla de nitrógeno e hidrógeno (99/1) con un flujo de 10 mL/min, que se utiliza como gas portador. Antes de entrar en la célula de medida, el gas portador pasa a través de un catalizador, de forma que el hidrógeno reacciona con la poca cantidad de oxígeno que pueda haber contaminado el gas portador formando vapor de agua, asegurando así que sólo el gas permeado es recogido por el gas portador y llevado al sensor. El sensor es una célula coulombimétrica que produce una señal eléctrica directamente proporcional a la cantidad de oxígeno presente. El área de permeación es de 50 cm^2 . El equipo se calibra mensualmente con un film de referencia cuya permeabilidad es de $61 \pm 1 \text{ cc/m}^2/\text{día}$ a una temperatura de $23 \pm 0.5^\circ\text{C}$.

6.4.1. Medidas previas de permeabilidad al oxígeno publicadas

Se han incluido los datos de permeabilidad al oxígeno obtenidos de publicaciones comerciales de los productores con materiales similares a los empleados en este trabajo^{33,34}. Estos datos han sido tomados únicamente para las mezclas con composiciones similares a las estudiadas y se muestran en la Tabla 6.5.

Tabla 6.5: Valores de permeabilidad al oxígeno publicados para mezclas con EVOH medidos a 23°C

Muestras	Composición	PO ₂ [cc· μm / m ² · día · atm]
		80%HR (23°C)
EVOH	100/0	57.5
PA	100/0	787.3
EVOH/PA	70/30	19.7
EVOH/Ionómer	90/10	15.0
EVOH/Ionómer	80/20	27.5

Según estos datos divulgados por los productores, es posible alcanzar una mejora substancial en las propiedades barrera del EVOH a humedades elevadas cuando se le adicionan estos componentes.

6.4.2. Resultados y discusión

En la Figura 6.2 y Tabla 6.6 se muestran los valores experimentales de la permeabilidad al oxígeno a 23°C para las mezclas seleccionadas a dos humedades relativas, 0% y 80% HR. En este caso, los datos presentados a continuación son valores estimativos y deben ser tomados con tales, dado que hasta el momento solamente se han podido realizar ensayos de permeabilidad al oxígeno sobre dos muestras (seca y húmeda) en cada una de las mezclas seleccionadas. Asimismo, se han seleccionado dos condiciones extremas de humedad en las que se incrementa considerablemente la incertidumbre de la medida, debido a que a 0% HR nos encontramos en el límite inferior de detección del equipo con este tipo de materiales de alta barrera, y a humedad relativa alta (80% HR) resulta difícil realizar un buen control de la humedad (5% de error absoluto).

Tabla 6.6: Valores de permeabilidad al oxígeno a través de películas de las mezclas con contenidos diferentes de EVOH medidos a 23°C

Muestras	PO ₂ [cc· μm / m ² · día · atm]	
	0%HR	80%HR
EVOH	8.17	47.13
EVOH/PA (80/20)	13.25	106.02
EVOH/Ionómero (80/20)	13.14	131.39
EVOH/Ionómero (70/30)	17.99	137.11
EVOH/PA/Ionómero (80/10/10)	14.25	109.34

A falta de ensayos más exhaustivos sobre un mayor número de muestras y a otras humedades relativas, se observa que el copolímero EVOH deteriora en 6 veces su capacidad barrera al oxígeno entre 0% y 80% HR. Estos valores guardan bastante similitud con los recogidos por la literatura³².

Por otra parte, las mezclas estudiadas en condiciones de 0% de humedad relativa presentan un valor de permeabilidad ligeramente superior a la del copolímero EVOH, siendo en todos los casos inferior a 2 veces la permeabilidad del EVOH puro, y estando por tanto dentro del rango de los materiales de alta barrera. El orden de permeabilidades obtenido de mayor a menor para condiciones de 0% de humedad es:

EVOH/Ion (70/30) > EVOH/PA/Ion (80/10/10) > EVOH/Ion (80/20) > EVOH/PA (80/20) > EVOH

Aunque las diferencias son muy pequeñas para las composiciones de las mezclas estudiadas, se puede observar una mayor permeabilidad en aquellas mezclas con contenidos mayores de ionómero. Este comportamiento puede estar inducido por el mayor volumen libre presente en este componente, debido a la no presencia de fuertes interacciones inter- e intramoleculares.

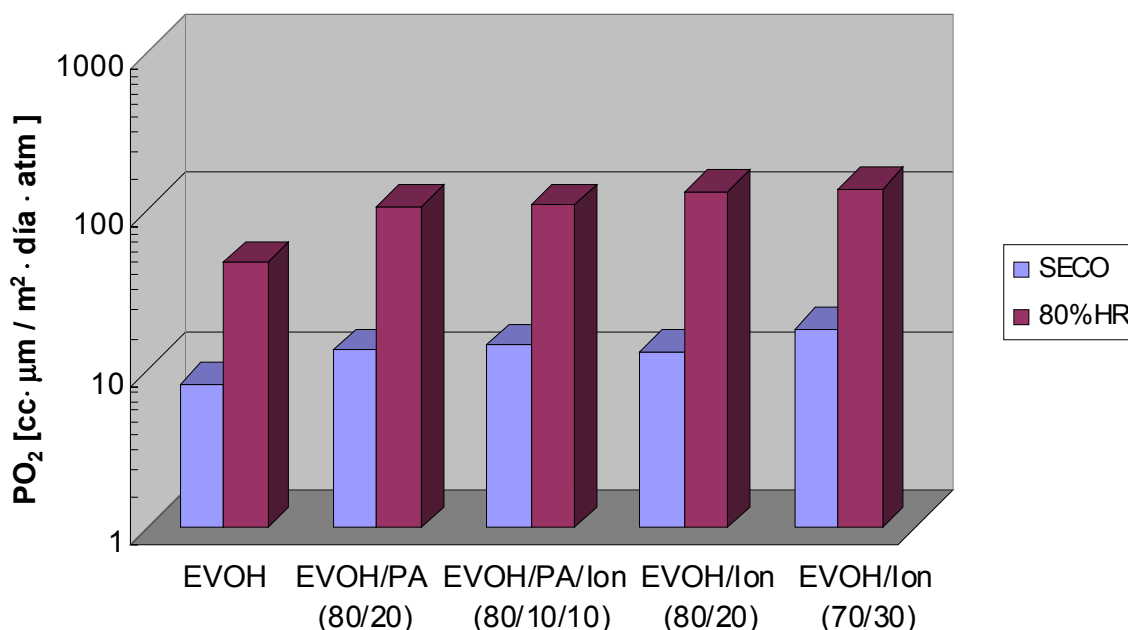


Figura 6.2: Permeabilidad al oxígeno a través de películas de las mezclas con contenidos diferentes de EVOH, medida a 23°C y a dos humedades relativas 0% y 80% HR.

A diferencia de lo divulgado en las publicaciones comerciales y que se muestra en la Tabla 6.5, húmedo, las mezclas deterioran sus propiedades barrera al oxígeno en una cantidad mayor que en seco con respecto al EVOH. Sin embargo, su aumento en la permeabilidad al oxígeno es inferior a 3 veces el aumento del EVOH puro. El orden de permeabilidades es:

EVOH/Ion (70/30) > EVOH/Ion (80/20) > EVOH/PA/Ion (80/10/10) > EVOH/PA (80/20) > EVOH

Así pues, la permeabilidad estimada para las mezclas varía entre 2 y 3 veces la permeabilidad del copolímero EVOH puro para condiciones de 0% HR y 80% HR, respectivamente. Comparando estos resultados con los publicados por los productores, se observa que hay diferencias notables y que deberán de comprobarse con un mayor número de ensayos. No obstante, el tiempo invertido

en la realización de cada uno de estos ensayos (mínimo de 15 días para las muestras a 0%HR y de 3 semanas para las muestras a 80%HR) nos ha limitado la posibilidad de tener resultados más fiables y por tanto queda abierto este apartado para un estudio posterior más profundo.

A pesar de que es necesario ensayar un mayor número de muestras para poder asumir la validez de estos resultados, como se ha comentado, se puede observar que todas las mezclas presentan un comportamiento dentro de la definición de materiales de alta barrera, en particular las mezclas con poliamida estudiadas EVOH/PA (80/20) y EVOH/PA/Ionómero (80/10/10). Asimismo, estas mezclas presentan mejores propiedades barrera al oxígeno que los copolímeros EVOH de mayores contenidos en el comonómero etileno (38 % y 44% mol), utilizados hoy en día para conseguir estructuras multicapa termoconformadas con EVOH.

Referencias Bibliográficas

- ¹ **S.A. Stern**, *J. Membr. Sci.*, 94, 1 (1994)
- ² **V. S. Wroblewski**, *Wied. Ann. Phys.*, 8, 29 (1879)
- ³ **M. Knudsen**, *Annalen der Physik.*, 28, 75 (1909)
- ⁴ **H.A. Daynes**, *Proc. Roy. Soc.*, 97A, 286 (1920)
- ⁵ **R.M. Barrer**, *Trans. Faraday Soc.*, 35, 628 (1939)
- ⁶ **R.M. Barrer**, “*Diffusion in and through Solids*”, Macmillan Cambridge University Press, New York (1951)
- ⁷ **W. Jost**, “*Diffusion in Solids, Liquids, Gases*”, Academic Press, New York (1952)
- ⁸ **T. Graham**, *On the Law of the Diffusion of Gases*, The London and Edinburgh Philosophical Magazine and Journal of Science, II, 175, 269, 351 (1833)
- ⁹ **C.E. Rogers**, en “*Physics and Chemistry of the Organic Solid State*”, D. Fox, M.M. Labes, A. Weissberg, Eds., Interscience: Nueva York, Cap. 6, 509 (1965)
- ¹⁰ **J. Crank, J.S. Park**, “*Diffusion in Polymers*”, Academic Press, Londres (1968)
- ¹¹ **S.A. Stern**, “*Industrial Processing with Membranes*”, R.E. Lacey, S. Loeb, Cap.13, 279, Wiley-Interscience, New York (1972)
- ¹² **C.E. Rogers, M. Fels, N.N. Li**, “*Separation by permeation through polymeric membranes*”. En Recent Developments in Separation Science, N.N. Li ed., Cap. 2, 107, Chemical Rubber, Cleveland (1972)
- ¹³ **J. Crank**, “*The Mathematics of Diffusion*”, 2nd Ed, Clarendon, Oxford, 414 (1975)
- ¹⁴ **S.A. Stern**, “*Membrane Separation Process*”, P. Maeres Ed., Cap. 8, 295. Elsevier Scientific, Amsterdam (1976)
- ¹⁵ **S.A. Stern, H.L. Frisch**, *Ann. Rev. Mater. Sci.*, 11, 523 (1981)
- ¹⁶ **J. Koszinowski, O. Piringer**, *J. Plast. Film. Sheet.*, 3, 96 (1987)
- ¹⁷ **K.S. Miller, J.M. Krochta**, *Trends in Food Sci. Technol.*, 8, 228 (1997)
- ¹⁸ **B. Pascat**, “*Study of some factors affecting permeability*”, Food Packaging and Preservation Theory and Practice M. Mathlouthi Ed., Elsevier, Nueva York (1986)
- ¹⁹ **W.J. Koros, M.W. Hellums**, “*Transport Properties*”, P. Maeres Ed., Cap. 8, 295. Elsevier Scientific, Amsterdam (1976)
- ²⁰ **K. Hirose, B.R. Harte, J.R. Guiacin, J. Miltz, C. Stine**, *Sorption of d-limonene by sealant films and effect on mechanical properties. ACS Symp, Ser. 365*, 28 (1988)
- ²¹ **G.W. Halek**, *Relationship between polymer structure and performance in food packaging application. ACS Symp Ser, 365*, 195 (1988)
- ²² **M. Salame**, *J. Polym. Sci.:Part B: Polym. Phys.*, 24, 563 (1989)
- ²³ **H. Sha, I.R. Harrison**, *J. Polym. Sci.:Part B: Polym. Phys*, 30, 915 (1992)

- ²⁴ **D.H. Weinkauf, D.R. Paul**, *Effects of structural order on barrier properties*. *ACS Symp. Ser.* 423, 60 (1990)
- ²⁵ **Y. Maeda, D.R. Pal**, *J. Polym. Sci. Polym. Phys*, Ed. 25, 1005 (1987)
- ²⁶ **C. Booth, C. Price**, *Permeation properties*. *En comprehensive polymer science*, Pergamon Press, Oxford, 643 (1989)
- ²⁷ **R.T. Chern, W.J. Koros, E.S. Sanders, S.H. Chen, H.B. Hopfenberg**, *Implications of the dual mode sorption and transport models for mixed gas permeation*. *ACS Symp. Ser.*, 223, 47 (1984)
- ²⁸ **G.J. Van Amerongen**, *Rubber Chem. Technol.*, 37, 1065 (1964)
- ²⁹ **S.C. Fayoux, A.M. Seuvre, A.J. Voilley**, *Packag. Technol. Sci.*, 10, 145 (1997)
- ³⁰ **D.W. Van Krevelen**, *Properties of polymers*, 3rd ed., Elsevier, Nueva York, 76 (1990)
- ³¹ **C.E. Rogers**, *Permeability and chemical resistance of polymers*. Cap. 9. *En Engineering desing of plastics*. Barer, E.Ed. Rheinhold, Nueva York (1964)
- ³² **A.L. Blackwell**, "Plastic Film Technology"; Ed. K.M. Finlayson, Technomic Publishing, Lancaster, 41-50 (1989)
- ³³ **A.I. Fetell**, *TAPPI Polymers, Laminations and Coatings Conference*, August 24-28, Toronto, Canada (1997)
- ³⁴ **R. Chou, I.H. Lee**, *J. Plastic Film & Sheeting*, 13, 74 (1997).

Aplicación del método de los elementos finitos al modelado del termoconformado

7.1. Simulación del Termoconformado

Aunque no es el objeto de este estudio, se ha realizado una pequeña revisión del *estado del conocimiento* del método de los elementos finitos aplicado a la simulación del termoconformado. Esta revisión describe de forma breve las formulaciones más habituales de elementos finitos empleadas en la simulación del estiramiento producido mediante lámina flexible y lámina rígida. Por otra parte, también se muestran las ecuaciones finales empleadas por los diferentes programas comerciales de simulación para intentar describir y aproximarse al comportamiento que tiene lugar en el material durante el conformado, pudiendo considerarse el material como elástico no-lineal (Ogden, Mooney-Rivlin), o viscoelástico (K-BKZ). La elección del modelo que describe el comportamiento del material durante el termoconformado (elástico no lineal o viscoelástico) debe realizarse cuidadosamente si se desea obtener una buena predicción de la distribución de espesores. El modelo elástico no lineal se utiliza habitualmente en termoconformados sencillos sobre moldes poco profundos. Sin embargo, cuando se precisan termoconformados profundos, donde interviene una geometría más compleja para el molde o la contribución de un elemento de empuje para conseguir un mayor grado de estiramiento en la lámina, resulta más indicado el empleo de un modelo que tenga en cuenta las características viscoelásticas del material.

7.1.1. Introducción

El término termoconformado se utiliza para describir una serie de técnicas relacionadas con el procesado de polímeros, en las que las láminas termoplásticas son reblandecidas mediante calor y posteriormente moldeadas mediante la utilización de vacío, presión, y/o de estirado mecánico. La lámina puede ser estirada sobre un molde macho (conformado positivo) o dentro de un molde hembra (conformado negativo). A medida que la lámina caliente entra en contacto con el molde, el calor se va perdiendo y el material recupera su rigidez.

Las geometrías de los productos termoconformados son normalmente sencillas (tarrinas, bandejas de alimentos, recipientes diversos, últimamente también carcasas para ordenadores o equipos electrónicos). El proceso de termoconformado compite asimismo con otros procesos habituales como son el

moldeo por inyección o por extrusión soplado. Las principales ventajas que presenta el termoconformado en comparación con otros procesos son:

- ◆ Coste relativamente bajo de los equipos de termoconformado, así como de los moldes empleados.
- ◆ Facilidad de conformado de piezas de gran superficie con bajo espesor.

Por el contrario presenta algunas desventajas como son:

- ◆ Formas de los productos limitadas.
- ◆ Dificultades en la obtención de la distribución de espesores requerida.
- ◆ Dificultad para controlar la orientación molecular.
- ◆ Limitaciones en la temperatura de servicio, ya que puede inducir contracciones o recuperaciones elásticas en el material.

Durante el proceso de termoconformado, el espesor final alcanzado en la pieza es controlado mediante el ajuste del calentamiento de la lámina y del grado de preestirado conseguido mediante el insuflado de aire comprimido y/o la contribución de un pistón. Los parámetros críticos empleados en el control del espesor final de la pieza han sido obtenidos generalmente mediante ensayos de prueba y error. Desgraciadamente, este tipo de criterios de análisis han provocado que el desarrollo de nuevos parámetros de diseño y de control del proceso térmico haya sido improductivo y a la vez costoso. Por otro lado, el proceso de prueba y error no permite realizar análisis comparativos dinámicos entre distintos diseños de moldes y diferentes materiales. La capacidad de poder predecir la distribución del material en una pieza de geometría arbitraria haría posible valorar diferentes diseños y alternativas de procesado antes de la fabricación de cualquier pieza. Por tanto se conseguirían diseños con mayor eficiencia del material, así como una notable reducción en el tiempo invertido en desarrollar el producto.

En resumen, se puede decir que el objetivo de la simulación del termoconformado es proporcionar unas pautas racionales sobre el diseño del molde y el comportamiento del material bajo unas determinadas condiciones, así como permitir un diseño óptimo de la pieza final empleando la cantidad mínima de material. De este modo es posible comparar el comportamiento simulado de

diferentes materiales variando la configuración del molde y las condiciones de procesado. Asimismo, se evita la necesidad de realizar procedimientos ineficaces y costosos de tipo prueba-error.

A continuación se presenta una descripción de la aplicación del método de elementos finitos en la simulación del proceso de termoconformado. Previamente, se muestra un breve resumen de los diferentes espesores utilizados en los procesos de termoconformado.

7.1.2. Espesor de las láminas

En general, el proceso de termoconformado puede diferenciarse por el espesor de lámina empleado. Existen dos categorías perfectamente diferenciadas, como son *lámina flexible* y *lámina rígida*, aunque recientemente se han ido introduciendo nuevas subcategorías en la clasificación del proceso.

- *Termoconformado de lámina flexible* indica que el espesor empleado en la lámina es menor de 1.5 mm. Asimismo, esta categoría puede subdividirse en:
 - *Conformado de film*, cuando el espesor de la lámina sea menor de 0.25 mm.
 - *Conformado de lámina fina*, cuando el espesor de la lámina se encuentra entre 0.25 mm y 1.5 mm.

- *Termoconformado de lámina rígida* indica que el espesor empleado en la lámina es mayor de 3 mm. De nuevo, esta categoría puede subdividirse en:
 - *Conformado de lámina gruesa*, cuando el espesor de la lámina se encuentra entre 3 mm y 10 mm.
 - *Conformado de plancha*, cuando el espesor de la lámina es mayor de 10 mm.

La lámina flexible normalmente se suministra en la forma de bobinas, siendo la forma habitual en la que se requieren en la mayoría de las aplicaciones para envase y embalaje. Por el contrario, la lámina rígida se suministra como láminas precortadas, apiladas y empaquetadas.

7.1.3. Aplicación del modelado mediante elementos finitos al proceso de termoconformado

Los problemas actuales con los que se enfrenta la industria del termoconformado son, en su mayor parte, debidos a las grandes variaciones de espesor que se producen a lo largo de toda la pieza, en particular en aquellas regiones típicamente más delgadas como son los bordes y aristas del producto final. Otros problemas que también están presentes son la inestabilidad física que se produce durante el estirado de la lámina (en la mayoría de casos puede dar lugar a la rotura de la lámina), además de la contracción y el combado de la pieza final. Todos estos problemas tienen una gran influencia sobre las prestaciones y el coste de la pieza. Las variaciones no uniformes de espesor en las paredes y la ruptura de la lámina pueden presentarse por dos razones principales: la geometría del molde y las condiciones de procesado. No obstante, se incluyen también otros factores que pueden influir en la variación de espesores de la pieza, como son las dimensiones iniciales de la lámina, la distribución de temperaturas en la superficie de la lámina, el comportamiento esfuerzo-deformación del material, la dinámica del estirado de la lámina, y los fenómenos de enfriamiento y solidificación que ocurren en la cavidad del molde.

La modelización matemática puede proporcionar una visión más completa sobre el comportamiento del moldeado y las posibles mejoras a realizar en el proceso, ayudando en la selección de nuevos diseños de molde, en los que es posible comparar la conformabilidad que presentan diferentes materiales poliméricos para un proceso de termoconformado dado.

Estas ventajas eliminan la necesidad de realizar costosos ensayos *prueba-error* para optimizar el proceso y minimizar la pérdida de material. Los avances que se han venido produciendo en los últimos años en tecnología computacional y métodos numéricos han hecho posible simular problemas de conformado cada vez más complejos.

Entre las ventajas que presenta la utilización del método de elemento finitos, respecto a otros métodos numéricos, destaca el hecho de que la formulación no se restringe a una única geometría particular, y además existe la posibilidad de poder adaptar este método a un comportamiento no lineal del material.

A la hora de modelizar mediante elementos finitos deben tenerse en cuenta algunas consideraciones importantes. Entre estas consideraciones se incluyen las elevadas deformaciones, el comportamiento no lineal del material, la incompresibilidad, el contacto entre el polímero y las paredes del molde, las inestabilidades físicas y numéricas durante el proceso de estirado de la lámina, el comportamiento viscoelástico dependiente del tiempo y los efectos térmicos. Mientras algunas de estas cuestiones, como son las elevadas deformaciones, deben ser detalladas rigurosamente en la formulación, otras como el contacto entre el polímero y las paredes del molde, pueden ser incluidas de manera simplificada sin efectos adversos en la exactitud del modelo. La decisión de qué parámetros del proceso de termoconformado deberían ser incluidos, excluidos o simplificados en la formulación de elementos finitos depende por entero de las especificaciones del problema a analizar. Por ejemplo, para conformados a vacío o presión, donde el conformado de la lámina ocurre muy rápidamente, el comportamiento viscoso del material puede no ser significativo. Sin embargo, en el termoconformado profundo asistido mecánicamente, la operación de conformado requiere generalmente de un mayor tiempo, por lo que la inclusión del comportamiento viscoelástico dependiente del tiempo en el material puede tener una influencia significativa sobre los resultados finales. Debido a la cantidad limitada de datos de que se dispone, éstas decisiones han de estar basadas en criterios ingenieriles o experiencias prácticas.

Zamani y col.¹ realizaron un primer trabajo de revisión del estado del arte en cuanto a la aplicación del método de elementos finitos en la simulación del proceso de termoconformado. Su revisión abarca el período entre los años 1966 y 1988. En general, estas primeras aplicaciones dieron buenos resultados en los problemas a los que fueron aplicados. Sin embargo, la utilidad de los modelos desarrollados como herramientas de diseño y su aplicación a los problemas generales del termoconformado no fue del todo resuelta, debido al rango limitado de problemas investigados. Estos trabajos sin embargo, fueron muy importantes ya que establecieron las bases para investigaciones futuras.

A partir de ese momento, los modelos de elementos finitos han ido aumentando en complejidad, y la comparación entre los resultados de la simulación y las medidas reales se ha hecho más rigurosa y extensa. Como

resultado de ello, los modelos de elementos finitos actualmente disponibles se han convertido en herramientas de trabajo que permiten optimizar la distribución de espesores y minimizar la pérdida de material. Además, permiten estimar la conformabilidad de varios polímeros bajo diferentes condiciones de presión y temperatura. En las secciones siguientes se muestra una revisión del estado de la ciencia del método de los elementos finitos en la simulación del termoconformado. La revisión comprende los detalles de varias formulaciones de elementos finitos y la relación de materiales usados. Se han incluido también algunos ejemplos de programas informáticos empleados en la simulación del termoconformado.

7.1.3.1. Formulación del método de los elementos finitos

En el método de los elementos finitos la pieza a analizar se divide en un número de pequeñas subdivisiones o elementos discretos. Las variables a aproximar se interpolan dentro de cada elemento usando *funciones de forma*. Para constatar la validez de las ecuaciones diferenciales o la existencia de un modelo variacional, pueden construirse ecuaciones de elementos finitos que permitan obtener una solución aproximada del proceso de modelización y que satisfagan las condiciones de contorno. En la literatura científica es posible encontrar algunos trabajos sobre el método de los elementos finitos y su aplicación²⁻⁵

En la simulación del proceso de termoconformado hay dos tipos distintos de formulación de elementos finitos; aquellos que emplean la aproximación a una lámina flexible y los que no, p.e. las formulaciones de láminas rígidas. Cada formulación tiene ciertas ventajas y desventajas. Éstas serán descritas a continuación junto con los detalles de cada aproximación.

a) Formulación con lámina flexible

En las formulaciones con lámina flexible la resistencia a flexión del polímero en caliente es despreciable, asumiéndose que el espesor de la lámina es mucho más pequeño que sus otras dimensiones. Esta aproximación es bastante razonable para la mayor parte de la estructura exceptuando posiblemente cerca de las zonas de agarre, donde la lámina puede experimentar una curvatura importante. La mayoría de los modelos de elementos finitos formulados

para la simulación de procesos de termoconformado utilizan la aproximación a una lámina flexible (Allard⁶, Warby y Whiteman⁷, Nied y col.⁸, deLorenzi y Nied⁹, Taylor y col.¹⁰ y Kouba y col.¹¹⁻¹²).

En general, el desplazamiento de la lámina flexible se expresa referido a un sistema de coordenadas cartesiano fijo. Los vectores de posición de un punto cualquiera P de la superficie de la lámina pueden estar referidos a un sistema de coordenadas móvil (configuración relativa \bar{x}) y de referencia (configuración de referencia \bar{X}). Ambos parámetros se relacionan entre sí a través de la expresión:

$$\bar{x} = \bar{X} + \bar{u} \quad [\text{Ec. 7.1}]$$

donde \bar{u} es el vector de desplazamiento. Dado que las ecuaciones de elementos finitos resultantes no son lineales, deberán resolverse de manera incremental. Para ello, se refieren todas las variables a una condición de equilibrio conocida y previamente calculada; posteriormente se linealizan las ecuaciones hasta obtener una solución aproximada para la nueva configuración. La solución puede mejorarse por iteración. Por lo general, tanto la configuración inicial en el instante de tiempo 0, como la última configuración de equilibrio en el instante t, pueden usarse como posibles configuraciones de referencia. Si todas las variables estáticas y cinemáticas se refieren a la configuración inicial, la formulación se denomina Lagrangiana Total (L.T.). Si por el contrario todas las variables se refieren a la última configuración de equilibrio, la formulación se identifica como Lagrangiana Última (L.U.). En cada caso, la elección de la formulación más adecuada dependerá a su vez del modelo elegido para describir el comportamiento del polímero. Normalmente la formulación empleada es la de L.T., tanto en las simulaciones del termoconformado de tipo hiperelástico, por ejemplo Mooney-Rivlin¹³, Ogden¹⁴, como en las de tipo viscoelástico K-BKZ. En este caso, la energía asociada a las medidas de esfuerzo y deformación puede expresarse por el tensor de tensiones \bar{S} de Piola-Kirchoff y el tensor de deformaciones \bar{E} de Green-Lagrange. El tensor de deformación de Green-Lagrange se define como:

$$\bar{E} = \frac{1}{2}(\bar{C} - \bar{I}) \quad [\text{Ec. 7.2}]$$

donde el $\overline{\overline{C}}$ es el tensor de deformación Cauchy-Green e $\overline{\overline{I}}$ es la matriz de identidad. La relación normalmente se expresa en términos de las direcciones principales de tensión λ_i del tensor de tensiones $\overline{\overline{U}}$, o como función de los invariantes del tensor de deformación $\overline{\overline{C}}$. Los invariantes del tensor de deformación pueden ser calculados fácilmente. Las direcciones principales de tensión pueden determinarse a partir del tensor de deformación de Cauchy-Green mediante la relación $\overline{\overline{U}}^2 = \overline{\overline{C}}$. De aquí es posible obtener dos de las direcciones principales, λ_1 y λ_2 , y calcular el tercero λ_3 , normal a la superficie de la lámina, empleando la restricción de incompresibilidad $\lambda_1\lambda_2\lambda_3=1$. La restricción de incompresibilidad puede expresarse en términos de los invariantes del tensor de deformación como:

$$I_3 = \det \overline{\overline{C}} = 1 \quad [\text{Ec. 7.3}]$$

En las formulaciones con lámina flexible, la condición de incompresibilidad se cumple siempre.

Las ecuaciones de elementos finitos provienen de la aplicación del principio de trabajo virtual, en el que se requiere que la velocidad a la que se realiza el trabajo virtual interior sea igual a la exterior para una velocidad arbitraria que cumpla las condiciones impuestas por la cinemática². Asumiendo que puede desprejarse el término de inercia, la expresión de trabajo virtual para la malla deformada usando la descripción de T.L. queda como:

$$\int_{A_0} \overline{\overline{S}} : \delta \overline{\overline{E}} h_0 dA_0 = \int_A p \overline{\overline{n}} \delta \overline{\overline{v}} dA \quad [\text{Ec. 7.4}]$$

donde A y A_0 son las áreas de la lámina flexible deformada y sin deformar, respectivamente. La presión aplicada se representa por p , mientras que $\overline{\overline{n}}$ define el vector normal a la superficie de la lámina deformada, h_0 , es el espesor inicial y $\overline{\overline{v}}$ es el vector de velocidad de la lámina. Las ecuaciones de equilibrio de elementos finitos necesarias para el análisis diferencial se obtienen a través de la variación y linealización de la expresión del trabajo virtual, Ecuación 7.4, seguida por la introducción de elementos finitos discretos. Los elementos utilizados para la

discretización de la lámina normalmente^{9,11,15} emplean variaciones lineales de los desplazamientos dentro del elemento. Además, los elementos son normalmente triangulares ya que éstos permiten que los bordes curvos sean más fácilmente modelizados.

En notación matricial, la Ecuación [7.4] puede expresarse como:

$$\{K\} \cdot \{x\} = \{F\} \quad [\text{Ec. 7.5}]$$

donde la matriz desconocida $\{x\}$ corresponde al vector coordenadas nodales del modelo. La matriz de rigidez global $\{K\}$ y el vector de carga global $\{F\}$ se obtienen a partir de las matrices de rigidez y de los vectores de carga referidas a las coordenadas locales de cada elemento, tal y como se detalla en la referencia⁴.

En general, en el cálculo de las matrices y vectores asociados al método de los elementos finitos, es necesario calcular las derivadas de las funciones de forma con respecto a las coordenadas globales. Las funciones de forma dependen explícitamente de las coordenadas locales, con lo que tales derivadas no son inmediatas. Empezando por una configuración de equilibrio conocida, normalmente el estado inicial de la lámina sin deformar, se aplica un pequeño incremento de carga y se determinan los incrementos en el desplazamiento. La solución puede ser mejorada aplicando un método iterativo, normalmente el método standard de Newton-Raphson. Como la geometría de la lámina puede cambiar drásticamente, incluso para pequeños incrementos de carga, el vector de carga y la matriz de rigidez son recalculados durante el procedimiento de iteración usando la geometría existente en ese instante, mientras se mantiene la carga constante. Se considera que la solución ha convergido cuando después de varias iteraciones, las deformaciones incrementales se vuelven menores que los valores preestablecidos. Si la lámina se encuentra sobre un molde, se hacen los cálculos de colisión para determinar si un nodo ha contactado o ha penetrado en su superficie. Cuando esto ocurre dentro de una tolerancia establecida, el nodo se fija permanentemente a la superficie del molde en el punto de contacto. Esto se aproxima a las condiciones de conformado reales, donde se observa muy poco desplazamiento entre el

polímero y el molde. La carga se sigue incrementando progresivamente y el procedimiento iterativo se repite hasta que la presión deseada se ha alcanzado o todos los nodos han contactado con la superficie del molde.

Los dos modelos de lámina flexible más utilizados para el proceso de termoconformado han sido desarrollados por deLorenzi y Nied^{9,15} y Kouba y col.^{11,12}. Ambos emplean formulaciones de elementos finitos similares, sin embargo el modelo desarrollado por Kouba y col. incorpora los modelos elástico no lineal y viscoelástico para describir el comportamiento del material, mientras que el desarrollado por deLorenzi y Nied incluye solamente el comportamiento elástico no lineal. Además, el modelo de Kouba y col. considera un preestirado de la lámina en un proceso de termoconformado con estiramiento mecánico. Esto no puede simularse utilizando la formulación de deLorenzi y Nied. Una descripción más detallada de los diversos modelos empleados para describir el comportamiento del material en la simulación del termoconformado viene dada en el Apartado 7.1.3.2.

b) Formulación con lámina rígida

En una formulación con lámina rígida, la resistencia a la flexión de la lámina no se considera despreciable como en el caso de la formulación con lámina flexible. Por consiguiente, deben incluirse también en el modelo los efectos de la flexión y la cizalla transversal. En este caso, los esfuerzos y deformaciones no serán constantes a lo largo del espesor de la lámina sino que podrán variar. Mientras esto proporciona un modelo más exacto de la deformación de la lámina, la formulación de un modelo de elementos finitos con lámina rígida es mucho más compleja que para el caso de lámina flexible. La complejidad añadida se debe al hecho de que, (i) la condición de incompresibilidad en la formulación de lámina rígida normalmente no puede satisfacerse exactamente, aunque debe ser impuesta mediante algún tipo de restricción numérica (p.e. multiplicadores de Lagrange), y (ii) el modelo de elementos finitos de lámina rígida es mucho más complejo que el modelo de lámina flexible.

Quizás el primer modelo de elementos finitos de lámina rígida fue desarrollado por Oden², y se empleó para simular el estiramiento libre de una lámina de espesor finito asumiéndose un comportamiento elástico no lineal del

material. El modelo, sin embargo, no fue ampliado para incluir un molde, por lo que el proceso de termoconformado no pudo ser simulado. No fue hasta hace poco, con los trabajos de Song¹⁶⁻¹⁷ y Igl y Osswald¹⁸ cuando los modelos de elementos finitos de lámina rígida se aplicaron en la simulación de los procesos de termoconformado. Igl y Oswald emplearon un modelo de elementos finitos para estudiar el termoconformado de compuestos poliolefínicos reforzados con fibra de madera. Song desarrolló un modelo de elementos finitos de lámina rígida que puede simular termoconformados sencillos mediante vacío y estirado mecánico, asumiendo una respuesta elástica no lineal del material. Aunque estas simulaciones aportan una inestimable ayuda en el proceso de termoconformado, la complejidad añadida de la formulación con lámina rígida hace que sólo sea considerada en algunos problemas. Asimismo, se ha encontrado que en la mayoría de los problemas típicos de termoconformado la aproximación a una lámina flexible permite obtener resultados muy similares a los proporcionados por el modelo de lámina rígida e incluso para láminas relativamente gruesas¹¹. La principal ventaja de los modelos de lámina rígida es que pueden predecirse los efectos localizados, tales como flexión y cizalla cerca de las zonas de agarre de la lámina y esquinas, así como la concentración de esfuerzos cerca del pistón. En la mayoría de los procesos de termoconformado estos efectos no son críticos, y por tanto es difícil de justificar la complejidad añadida y el trabajo de simulación requerido cuando se utilizan los modelos de lámina rígida.

7.1.3.2. Comportamiento del material

Para que un modelo sea aplicado con éxito en una simulación numérica de un material, éste debe ser capaz de describir la respuesta del material bajo las condiciones de procesado aplicadas. Idealmente, debería proporcionar una buena representación del comportamiento esfuerzo-deformación del plástico tanto para pequeñas como grandes deformaciones en un amplio rango de temperaturas y velocidades de deformación. Durante el proceso de estiramiento, dentro de la cavidad del molde, la lámina se somete principalmente a un estiramiento biaxial. De este modo, las características de alargamiento del polímero juegan un papel importante en el proceso de termoconformado. Experimentalmente se ha encontrado que una característica importante del

comportamiento mecánico de los materiales poliméricos como es el endurecimiento por deformación influye de forma significativa sobre la distribución de espesores en la pieza acabada. Throne¹⁹ ha observado que durante la etapa de termoconformado el parámetro módulo elástico para materiales poliméricos se encuentra normalmente entre 0.07 Mapa y 1.0 Mapa. Por otra parte, las velocidades de deformación empleadas en el proceso oscilan entre 0.1 sec^{-1} a 10 sec^{-1} .

Es sabido que los termoplásticos en estado semifundido poseen una fuerte componente viscosa que les permite fluir cuando se aplica un esfuerzo suficiente. De igual forma poseen también una componente elástica significativa que se resiste a fluir y que tiende a mantener las propiedades y la forma inicial de la lámina. Como resultado de las simulaciones de termoconformado mediante el método de los elementos finitos, el comportamiento del polímero puede ser modelado usando un modelo elástico no lineal o un modelo viscoelástico.

a) Modelos elásticos no lineales

Existen experimentos²⁰⁻²² que evidencian que cuando los polímeros son estirados a elevadas velocidades de deformación, a temperaturas por encima de la transición vítrea, su comportamiento puede ser modelizado correctamente usando las ecuaciones desarrolladas en un principio para materiales similares al caucho. Este comportamiento se atribuye a la rotación de cadenas y al desenrollamiento de cadenas moleculares de polímeros con bajos efectos viscoelásticos. También se ha demostrado experimentalmente²³ que el comportamiento mecánico de materiales poliméricos por encima de la temperatura de transición vítrea es fundamentalmente incompresible.

El hecho de asumir un comportamiento elástico no lineal en el material simplifica enormemente la formulación de las ecuaciones de elementos finitos, pero no tiene en cuenta la componente viscosa del polímero. Un estudio más profundo del comportamiento elástico no lineal se puede encontrar en los trabajos realizados por algunos autores como Green y Zerna²⁴, Green y Adkins²⁵, Eringen²⁶.

Para un material isótropo, la relación esfuerzo-deformación se define frecuentemente usando una función de energía de deformación W referida a las

deformaciones de Green-Lagrange. Haciendo referencia a un material hiperelástico, los esfuerzos vienen dados por:

$$\bar{S} = \frac{\partial W}{\partial E} \quad [\text{Ec. 7.6}]$$

donde \bar{S} es el segundo tensor de tensiones de Piola-Kirchoff. Una vez definida la función W de manera apropiada, los esfuerzos ya se pueden determinar. Dos formas diferentes y casi exclusivas de definir la función W en las simulaciones de termoconformado han dado lugar a dos modelos, el de Mooney-Rivlin y de Ogden.

- **MODELO DE MOONEY-RIVLIN:** En el modelo de Mooney-Rivlin¹³ se asume que la función de energía de deformación W para un material incompresible se puede expresar como una función polinómica de los dos primeros invariantes, I_1 e I_2 , del tensor de deformación de Cauchy-Green, \bar{C} (o mejor dicho como una función polinómica de (I_1-3) y (I_2-3) , de manera que las tensiones sean cero cuando no exista deformación). La expresión generalizada de la función de energía de deformación viene dada por¹³:

$$W = \sum_{i=0}^M \sum_{j=0}^N A_{ij} (I_1-3)^i (I_2-3)^j \quad [\text{Ec. 7.7}]$$

donde A_{ij} son constantes determinadas experimentalmente y la constante $A_{00}=0$, ya que $W=0$ en el estado sin deformar. Si solamente se mantienen los dos primeros términos, A_{10} y A_{01} , la expresión de Mooney-Rivlin queda como:

$$W = A_{10} (I_1-3) + A_{01} (I_2-3) \quad [\text{Ec. 7.8}]$$

Cuando $A_{01}=0$ el modelo se denomina de tipo neo-Hooke. Los componentes del tensor de tensión \bar{S} pueden calcularse sustituyendo la Ecuación 7.8 en la Ecuación 7.6 y realizando la derivada parcial. En este caso, el esfuerzo normal a la superficie de la lámina, S_{33} , se considera despreciable.

- **MODELO DE OGDEN:** En el modelo de Ogden¹⁴, la energía de deformación W es función de las direcciones principales de tensión, en lugar de los invariantes del tensor de deformación, y viene dada por:

$$W = \sum_{n=1}^m \frac{\mu_n}{\alpha_n} (\lambda_1^{\alpha_n} + \lambda_2^{\alpha_n} + \lambda_3^{\alpha_n} - 3) \quad [\text{Ec. 7.9}]$$

donde λ_1 , λ_2 y λ_3 son las direcciones principales de tensión. Las constantes μ_n y α_n se determinan mediante el ajuste del modelo a los datos experimentales de esfuerzo-deformación, cuyos valores pueden ser negativos o fraccionarios. Sin embargo, las constantes deben proporcionar una función de energía de deformación siempre positiva. Teniendo en cuenta la suposición de incompresibilidad es posible asumir que la tercera dirección principal, λ_3 , pueda ser expresada en función de λ_1 y λ_2 , utilizando la restricción $\lambda_1 \cdot \lambda_2 \cdot \lambda_3 = 1$. El sumatorio hasta m en la Ecuación 7.9 se aplica a tantos términos como sean necesarios para poder caracterizar el comportamiento del material. Normalmente n es igual a 1, 2, ó 3. Como en el modelo de Mooney-Rivlin, los componentes del tensor de tensión se determinan sustituyendo la Ecuación 7.9 en la Ecuación 7.6 y efectuando la derivada parcial correspondiente. De nuevo se asume que el esfuerzo normal a la superficie de la lámina es despreciable.

Dado que el modelo de Ogden viene en función de las direcciones principales de tensión, en lugar de los invariantes, I_1 e I_2 , la interpretación física de las relaciones de esfuerzo-deformación resulta mucho más sencilla. Otra ventaja de este modelo es que proporciona un mejor ajuste a los valores experimentales esfuerzo-deformación que el modelo de Mooney-Rivlin.

b) Modelos viscoelásticos

A pesar de que los modelos elásticos no lineales describen eficazmente la respuesta de un material bajo ciertas condiciones, deben ser aplicadas con cautela en situaciones reales de termoconformado, dado que no consideran los efectos de tipo viscoso. Por ejemplo, se ha observado que los efectos viscoelásticos en termoconformado relativamente lentos son sumamente importantes²⁷. Hylton da varios ejemplos de cómo puede evaluarse la

termoconformabilidad de un polímero dado, en base a determinadas propiedades viscoelásticas.

Posiblemente, el primer modelo de elementos finitos que tuvo en cuenta los efectos viscoelásticos fue el formulado por Kouba y col. ². En su formulación los valores de relajación de esfuerzos obtenidos a diferentes temperaturas y velocidades de deformación se ajustan a una ecuación K-BKZ²⁸ modificada por la introducción de una función de amortiguamiento o también denominada de Wagner. La ecuación usada es del tipo integral y viene dada por:

$$\bar{S} = \int_{-\infty}^t m(t-t')h(I_1, I_2)\bar{B}(t, t')dt' \quad [\text{Ec. 7.10}]$$

donde t' es el tiempo inicial, t es el tiempo final, $\bar{B}(t, t')$ es el tensor de deformación de Finger y $m(t-t')$ y $h(I_1, I_2)$ son las funciones de memoria y amortiguamiento, respectivamente. La función de amortiguamiento propuesta por Wagner y Demarmels²⁹ se puede expresar como:

$$h(I_1, I_2) = \frac{1}{1 + a\sqrt{(I_1-3)(I_2-3)}} \quad [\text{Ec. 7.11}]$$

donde a es un parámetro del material y I_1 e I_2 son invariantes del tensor de deformación de Finger \bar{B} . La función de memoria, relacionada con el gráfico de relajación de esfuerzos, viene dada por:

$$m(t-t') = \sum a_i e^{-\frac{(t-t')}{\tau_i}} \quad [\text{Ec. 7.12}]$$

donde τ_i son los tiempos de relajación, a_i son las constantes del material e i es el número de procesos de relajación considerados. Asumiendo que la presión aplicada y la deformación de la lámina comienzan en el instante de tiempo $t=0$, el esfuerzo en las dos direcciones principales ($i=1,2$) tangente a la superficie de la lámina viene dada por:

$$\bar{S}(t) = \int_0^t m(t-t')h(I_1, I_2)[L_i^2(t, t') - L_3^2(t, t')]dt' + h(t)[L_i^2(t) - L_3^2(t)] \int_{-\infty}^0 m(t-t')dt' \quad [\text{Ec. 7.13}]$$

donde $L_i(t,t')$ es la relación de estirado en la dirección principal i (siendo $i=1,2$) en el instante de tiempo t referido a t' , y $L_3(t,t')$ es la relación de estirado perpendicular a la superficie de la lámina en el instante de tiempo t referido a t' . Los efectos de la temperatura han sido tenidos en cuenta también en el modelo ya que las constantes del modelo son función de la temperatura.

Otra aproximación que incluye el comportamiento viscoso en la simulación del proceso de termoconformado es la presentada por Vantal y col.³⁰. Emplean una aproximación similar a la usada en el conformado de los metales. Para la deformación del polímero sólido por debajo de la temperatura de transición vítrea se utiliza una relación visco-elasto-plástica de la forma:

$$\bar{\sigma} = k_p(T) \cdot F(\bar{\epsilon}, \bar{\dot{\epsilon}}) \quad [\text{Ec. 7.14}]$$

Los parámetros $\bar{\sigma}$, $\bar{\epsilon}$ y $\bar{\dot{\epsilon}}$ son el esfuerzo real, la deformación real y la velocidad de deformación real, respectivamente. La variación de la respuesta del material con la temperatura se incluye a través de la función $k_p(T)$. Por encima de la temperatura de transición vítrea el polímero se modeliza usando una relación de tipo viscoelástico. Los parámetros del material son determinados ajustando el modelo a los valores obtenidos en el ensayo de tracción para un amplio rango de temperaturas y velocidades de deformación. En comparación con otros modelos descritos anteriormente, éste precisa de la formulación de elementos finitos del tipo Lagrangiano Último (L.U.), ya que esta relación solamente es válida para pequeñas deformaciones.

7.1.3.3. Algunos programas informáticos empleados en la simulación del termoconformado

En los últimos años se han desarrollado algunos softwares comerciales basados en el método de los elementos finitos, y que permiten realizar simulaciones de procesos de termoconformado. A continuación se describen de forma somera varios de estos programas, indicando aquellas características más destacables.

a) T-FORMCAD 5.0

El programa T-FORMCAD fue desarrollado inicialmente por el CAPPA-D (*Centre for Advanced Polymer Processing and Design*) de la Universidad de McMaster (Canadá). Las primeras versiones fueron comercializadas directamente bajo licencia McMaster. En 1994 los derechos fueron transferidos a Polydynamics, Inc. (Ontario, Canadá), quien consiguió mejorar la rapidez de cálculo del programa con las versiones 4.0 y 5.0. El programa es a su vez compatible con otro software empleado en la generación de mallas 3-D mediante elementos finitos y denominado HYPERMESH. Este ha sido desarrollado por Altair Computing, Inc. y permite crear geometrías complejas, tanto para el molde como para la lámina, así como el mallado mediante elementos finitos.

Este programa puede emplearse para la simulación de la deformación producida en láminas poliméricas cuando son sometidas a estiramiento biaxial dentro de moldes de geometrías tridimensionales, mediante la aplicación de presión o vacío. Un ejemplo de la simulación realizada por el programa en un molde negativo se muestra en la Figura 7.1. La simulación del termoconformado producido por estiramiento mecánico (mediante un pistón) todavía no ha sido implementada en la versión actual. Como resultado se obtiene una estimación de la distribución de espesores a lo largo de toda la pieza (Figura 7.2).

Una característica destacable de este programa es la simplificación del proceso de estiramiento producido en la lámina plástica a un comportamiento elástico no lineal. Este comportamiento es ajustado mediante el modelo de Odgen, a partir de valores experimentales de esfuerzo-deformación, tal y como se muestra en la Figura 7.3.

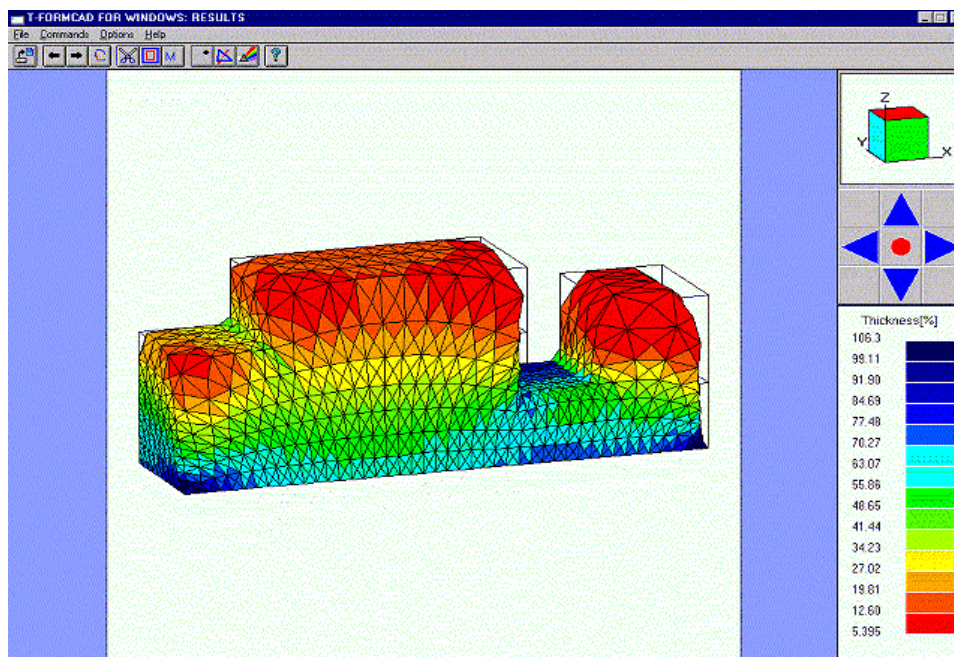


Figura 7.1: Simulación del estiramiento producido en una lámina dentro de un molde negativo, mediante la utilización del programa T-Formcad.

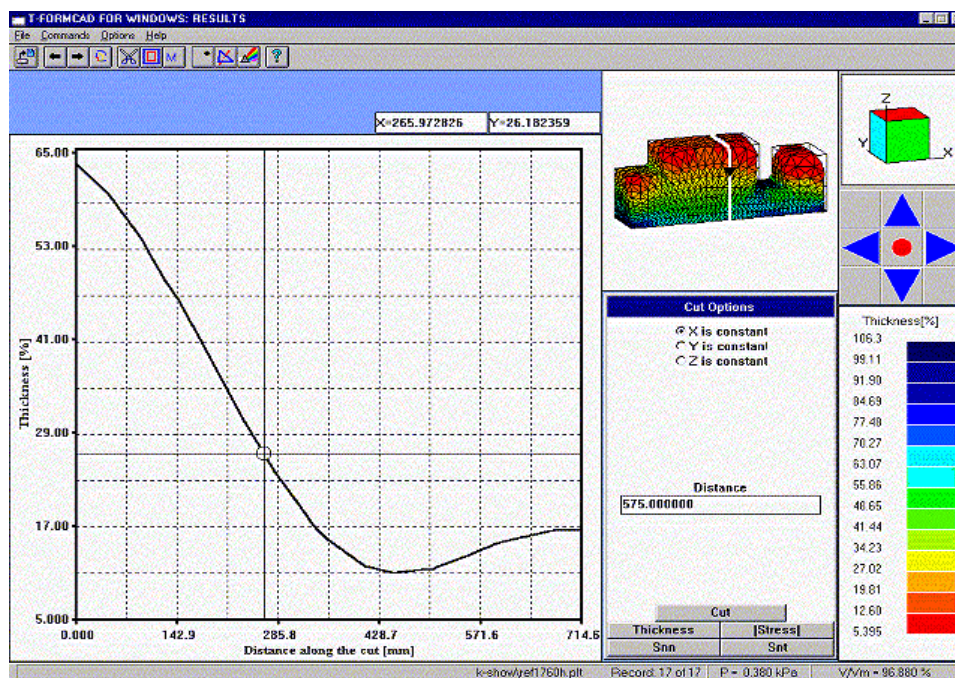


Figura 7.2: Distribución de espesores a lo largo de una sección definida, mediante la utilización del programa T-Formcad.

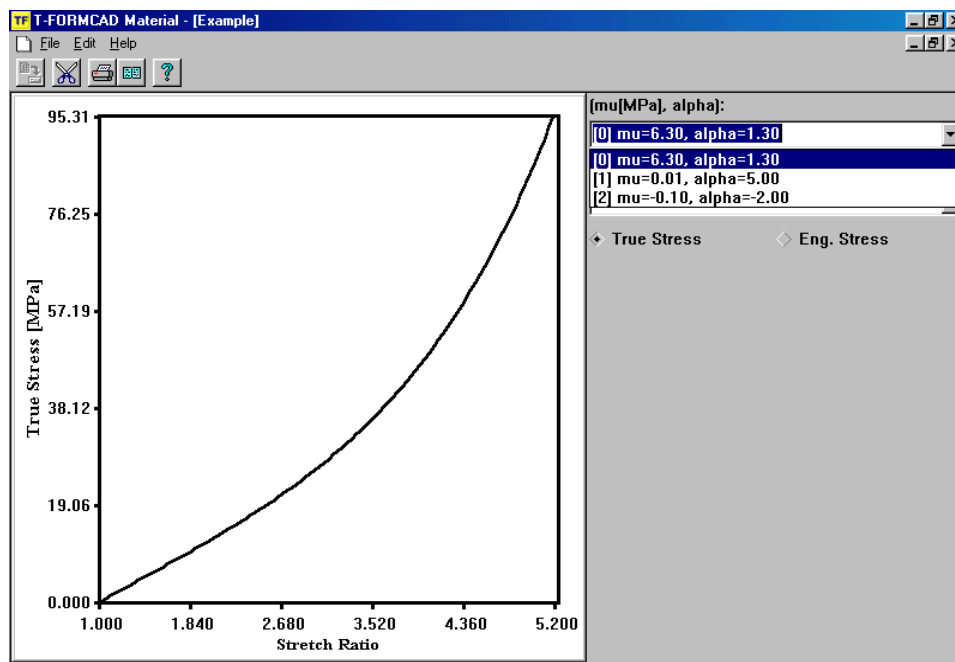


Figura 7.3: Ajuste de los valores experimentales esfuerzo-deformación mediante el modelo elástico no lineal de Odgen.

b) C-MOLD (Thermoforming)

El programa C-MOLD V.99.1 desarrollado inicialmente para la simulación de procesos de inyección de plásticos por *Advanced CAE Technology* y comercializado recientemente por *MoldFlow Corporation* (Ithaca,USA), incorpora también un módulo de simulación del proceso de termoconformado. Este programa es de concepción similar al anterior y permite estimar la deformación producida en láminas poliméricas cuando son sometidas a estiramiento biaxial dentro de moldes de geometrías tridimensionales, a través de la utilización de presión, vacío o estirado mecánico.

El programa presenta una elevada rapidez de cálculo para geometrías sencillas. No obstante, tiene como inconvenientes el hecho de que no resulta fácil la obtención de la variación de espesores producida sobre la pieza termoconformada para una sección determinada, dado que el programa no dispone de esta opción. Asimismo, tampoco cuenta con un módulo para el ajuste de los valores experimentales esfuerzo-deformación según el modelo de Odgen.

El análisis mediante elementos finitos de la conformabilidad que presentan las mezclas objeto de estudio en este trabajo, se ha realizado utilizando este programa, por lo que se mostrarán más detalles del funcionamiento de este programa con los resultados de la simulación.

c) T-SIM

El programa T-SIM ha sido desarrollado por *Accuform* (República Checa) exclusivamente para la simulación de procesos de termoconformado. Este incorpora una amplia variedad de opciones que complementan la simulación, sin perder sencillez en su manejo.

Entre las características más importantes de este programa destacan la posibilidad de simular procesos de termoconformado sobre moldes negativos o positivos con la incorporación de una etapa de estirado mecánico. Asimismo, introduce otra serie de parámetros importantes del proceso como son la variación del módulo de relajación viscoelástico con la temperatura, a través de la ecuación WLF (Williams, Landel y Ferry); la descripción de la fricción entre la

lámina de material estirado y el pistón, y la transferencia de calor entre material/molde y material/aire.

Igualmente, incorpora otro programa T-SIMFIT para la realización del ajuste de los valores experimentales esfuerzo-deformación, obtenidos a diferentes velocidades de estirado y temperaturas, a un modelo de tipo viscoelástico, en particular al modelo K-BKZ. Este modelo incorpora una función de amortiguamiento de Wagner para un mejor ajuste de los valores del material (polímeros con etapas de endurecimiento por deformación en su comportamiento).

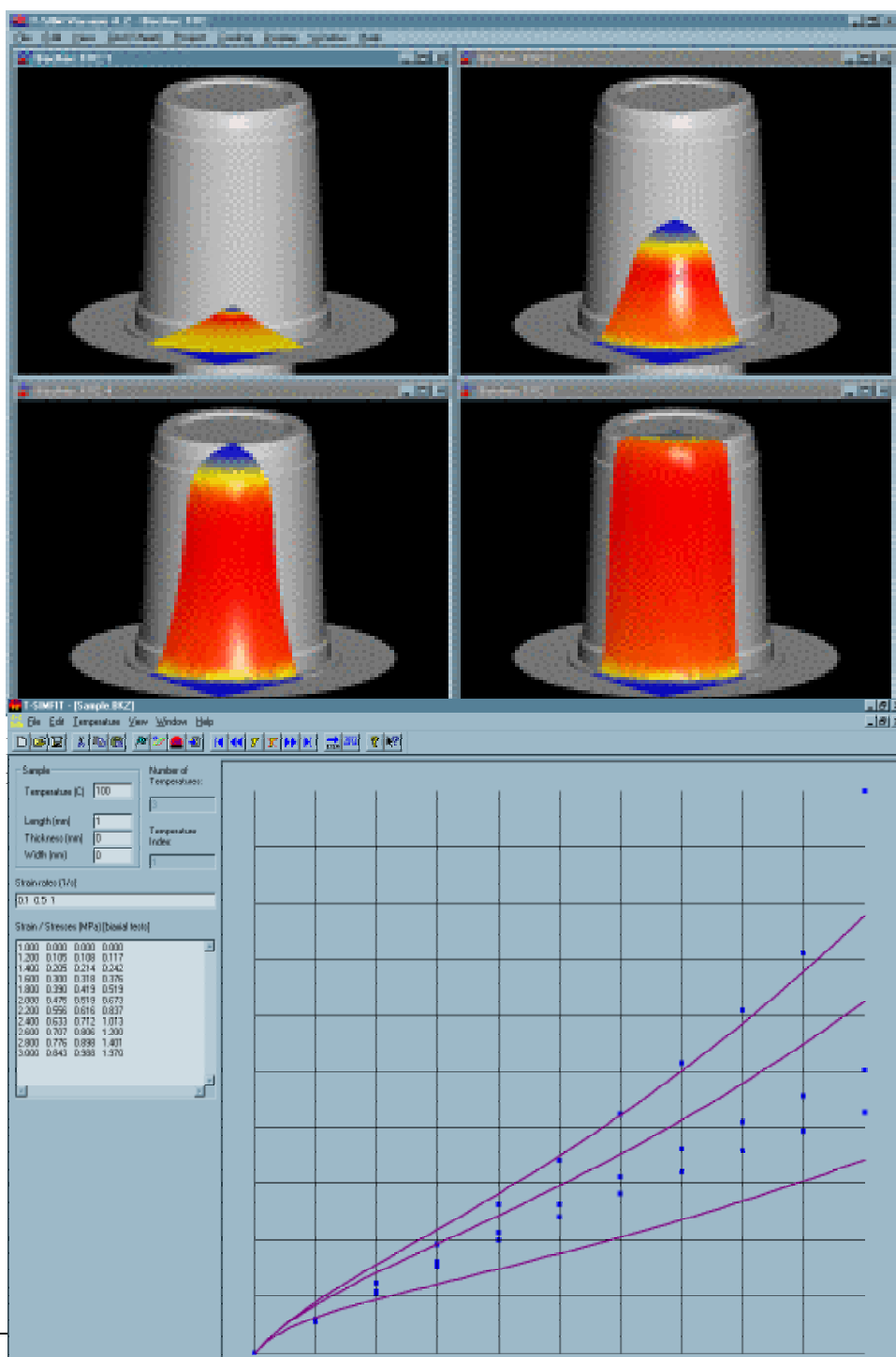


Figura 7.5: Ajuste de los valores experimentales esfuerzo-deformación al modelo viscoelástico K-BKZ mediante el programa T-SIMFIT.

Son escasos los valores experimentales que se pueden encontrar en la literatura científica referidos a ensayos de tracción uniaxial o biaxial en polímeros, especialmente cuando son obtenidos a velocidades de estirado y temperaturas en el rango de las empleadas en los procesos de termoconformado. Se ha podido comprobar que el modelo de Ogden resulta más adecuado para la simulación de termoconformados sencillos en cavidades o moldes de geometrías simples, mientras que el modelo K-BKZ se adecua más cuando la simulación incluye conformados profundos, con geometría de molde compleja o estirado mecánico.

Aunque en los últimos años se ha producido un avance importante en las posibilidades ofrecidas por los programas de simulación del termoconformado mediante elementos finitos, todavía es preciso introducir ciertas mejoras que ayuden a aproximarse con mayor fiabilidad al proceso real de termoconformado. Algunos de estos trabajos futuros están dirigidos a desarrollar modelos menos complejos que simulen el comportamiento viscoelástico del material, también se deberían incluir los efectos térmicos sobre el material en función del tiempo, así como el deslizamiento de la lámina que está en contacto con la superficie del elemento de empuje o estirado mecánico.

7.2. Ejemplos de Simulación de un Proceso de Termoconformado a vacío sobre un Molde Positivo

El objetivo principal de esta simulación es poder comparar la conformabilidad que presentan las diferentes mezclas estudiadas, así como predecir la distribución de espesores que tendrá la pieza conformada sobre un molde positivo cuando la lámina ha sido previamente calentada a una temperatura uniforme y rápidamente sometida a un proceso de termoconformado a vacío. Estos resultados nos permitirán, en el Capítulo siguiente, evaluar su correlación con respecto a los valores experimentales obtenidos en el proceso real de termoconformado.

7.2.1. Metodología experimental

Se ha utilizado el módulo de termoconformado del programa C-Mold para la realización de la simulación de un proceso de termoconformado a vacío sobre un molde positivo. Para ello, se han elegido dos diseños sencillos de molde con diferente relación de estirado, y cuya geometría rectangular y de cono truncado ha sido denominada de tipo *bandeja* y *vaso*, respectivamente. Ambos diseños se han seleccionado como productos representativos de aquellos empleados en el sector del envasado de alimentos. En las Figuras 7.6 y 7.7 se muestran las dimensiones de los moldes utilizados en la simulación.

Los materiales poliméricos empleados en la simulación del termoconformado han sido el copolímero EVOH, las mezclas binarias EVOH/PA y EVOH/Ionómero con una composición 80/20, y la mezcla ternaria EVOH/PA/Ionómero de composición (80/10/10). Las láminas flexibles de estos materiales fueron obtenidas mediante coextrusión con un espesor medio en la capa central utilizada de $80 \pm 10 \mu\text{m}$, tal y como se describe en el Capítulo 5.

Debido a la dificultad para obtener los parámetros mecánicos a las temperaturas de conformado, necesarios para realizar la simulación, se seleccionó una única temperatura, 120°C , dentro del rango de interés. Asimismo, como no se pudo disponer de una cámara de acondicionamiento para la realización de ensayos de tracción uniaxial a temperatura en la Máquina Universal de Ensayos, la determinación del comportamiento esfuerzo-

deformación en las muestras anteriores a la temperatura de 120°C se realizó utilizando para ello el analizador dinámico-mecánico (DMA). No obstante, debido a la limitación física del equipo en cuanto a la separación máxima permitida entre mordazas y a la elevada deformación alcanzada en la mayoría de las muestras a esta temperatura, resultó imposible la determinación en las muestras de los valores de esfuerzo y deformación a rotura.

Los valores experimentales esfuerzo-deformación de las muestras obtenidos a la temperatura de 120°C fueron posteriormente ajustados al modelo elástico no lineal de Odgen, para extraer los parámetros que describen el comportamiento del material y que son requeridos en la simulación que realiza el programa C-Mold.

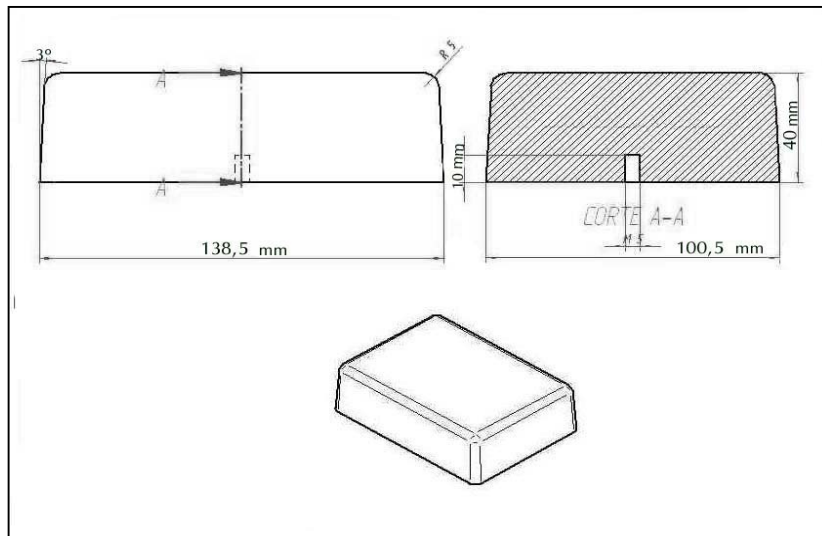


Figura 7.6: Dimensiones del molde tipo *bandeja* utilizado en la simulación.

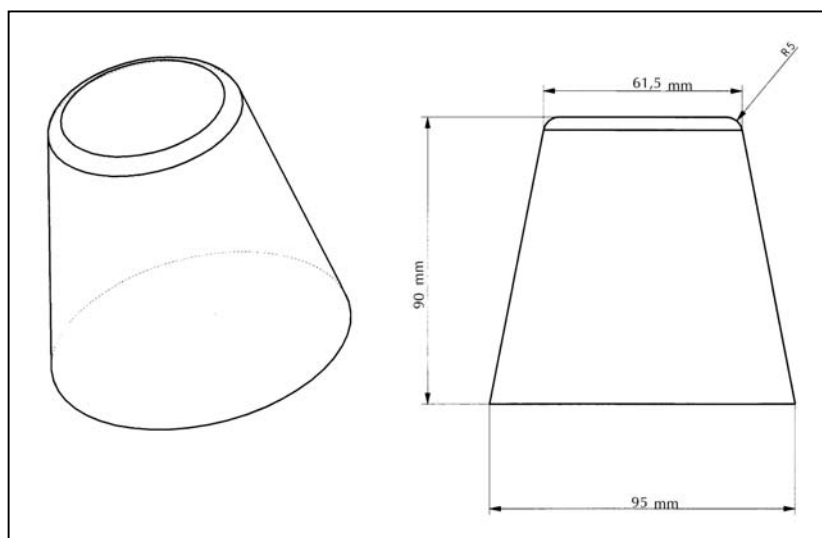


Figura 7.7: Dimensiones del molde tipo *vaso* utilizado en la simulación.

7.2.2. Ajuste de los valores experimentales al modelo de Odgen

En la Figura 7.8 se muestran los valores experimentales esfuerzo-relación de estirado obtenidos en el ensayo de tracción uniaxial (DMA) para cada una de las muestras seleccionadas, a una temperatura de 120°C y una velocidad de

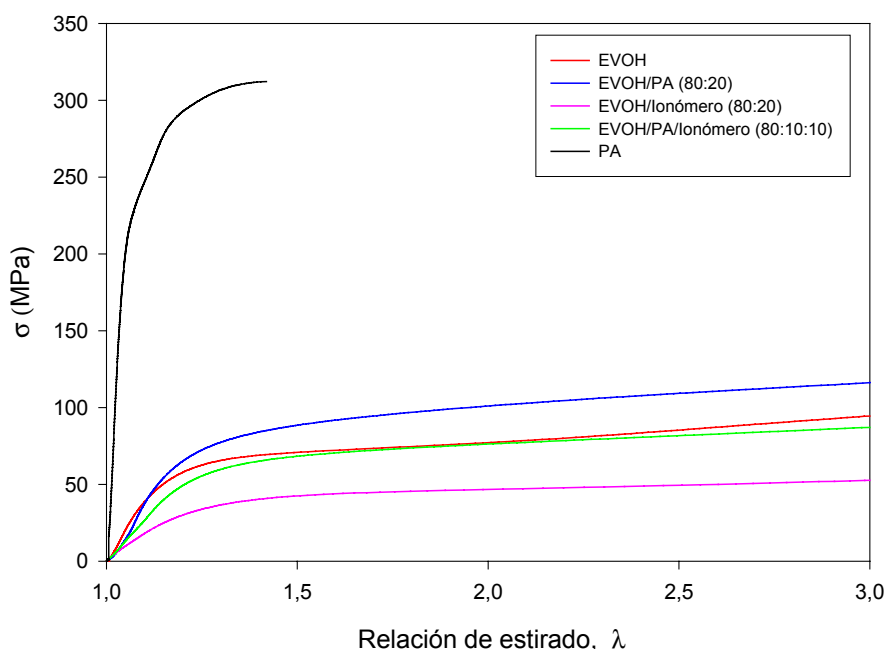


Figura 7.8: Curvas experimentales esfuerzo-relación de estirado obtenidas a la temperatura de 120°C.

estirado de 100 mN/min.

Estos valores se ajustaron a una curva no lineal mediante mínimos cuadrados, según el modelo de Odgen formado por el sumatorio de dos términos (Ecuación [7.9]; $i=1,2$). Los valores obtenidos en el ajuste de cada una de las muestras para los parámetros del modelo μ y α se recogen en la Tabla 7.1. Un ejemplo del ajuste obtenido con el modelo de Odgen se muestra en la Figura 7.9 para la mezcla ternaria EVOH/PA/Ionómero (80/10/10).

Tabla 7.1: Parámetros de Odgen obtenidos del ajuste en cada una de las muestras.

MUESTRA	Parámetros de Odgen			
	μ_1 (MPa)	α_1	μ_2 (MPa)	α_2
EVOH	5.31	2.94	1.00	0.52
EVOH/Ionómero (80/20)	1.99	3.10	1.89	0.59
EVOH/PA (80/20)	4.32	2.95	1.49	0.50
EVOH/PA/Ionómero (80/10/10)	2.16	3.55	3.85	0.19
PA	16.99	13.89	5.00	1.00

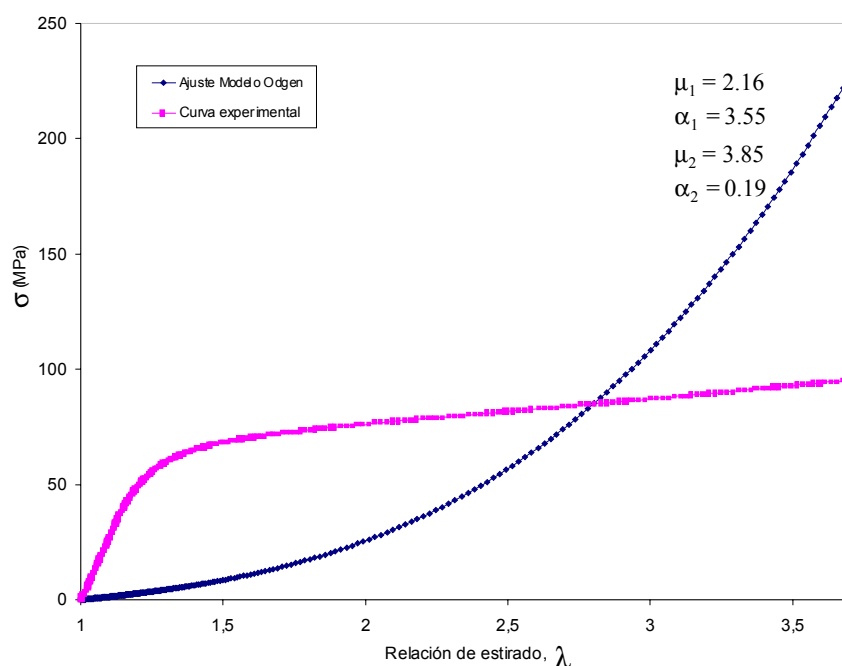


Figura 7.9: Curva de ajuste con el modelo de Odgen para los valores esfuerzo-relación de estirado de la muestra EVOH/PA/Ionómero (80/10/10) a 120°C.

7.2.3. Proceso de simulación

El proceso de simulación se realizó utilizando los dos moldes positivos definidos anteriormente y que se describen en las Figuras 7.6 y 7.7. El cálculo iterativo se realizó mediante una estación de trabajo INDY R4400SC a 175 MHz y 128 Mb RAM, equipada con un sistema operativo IRIX 6.2, y en la que se estimó un tiempo medio de 3 horas para poder completarse el proceso iterativo en cada uno de los casos.

7.2.3.1. Proceso de simulación utilizando un molde positivo tipo bandeja

La malla de elementos finitos empleada en la simulación del termoconformado de la pieza, denominada tipo *bandeja*, se muestra en la Figura 7.10.

La malla utilizada en el cálculo está compuesta por 2720 elementos triangulares de tamaños 10, 5 y 3 cm. El empleo de elementos lineales de tipo triangular mejora la estabilidad de la solución, además de simplificar los cálculos cuando la lámina entra en contacto con la superficie del molde y de adaptarse mejor que otros elementos a las superficies curvas. Sin embargo, el empleo de moldes positivos lleva siempre asociado la formación de pequeños pliegues en la

base del molde, debido a la imposibilidad de los elementos triangulares de poder adaptarse fielmente a las esquinas⁹. En este caso, la malla ha sido refinada con elementos triangulares de menor tamaño (3 y 5 cm) en aquellas regiones que darán lugar a la formación de aristas y bordes. Aun así, en la etapa final mostrada, la malla no llega a alcanzar una copia exacta de la geometría del molde, dado que no es posible lograrlo con un número finito de elementos. No obstante, estas simulaciones son válidas para estimar las distribuciones de espesores en las piezas, si bien estos espesores serán menos precisos en las zonas correspondientes a las aristas y bordes.

La malla mostrada se obtuvo de forma iterativa realizando análisis sucesivos, ya que no se conocen a priori las coordenadas finales de los nodos en la lámina deformada. Es de esperar que en un futuro próximo se pueda conseguir una mayor eficiencia en el cálculo iterativo, si el modelo es capaz de refinarse automáticamente conforme la lámina se deforma.

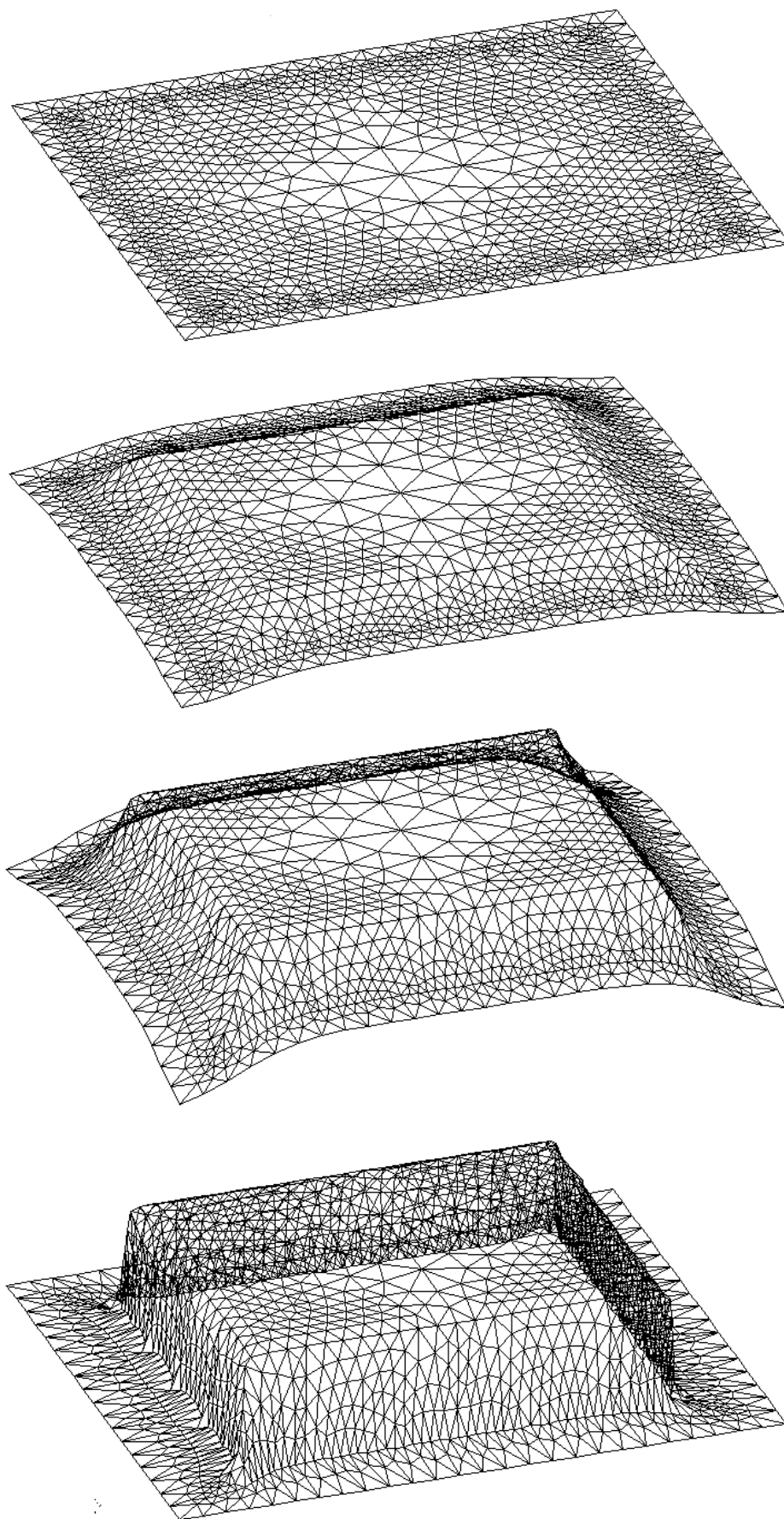


Figura 7.10: Diferentes etapas de la simulación mediante elementos finitos del termoconformado de una lámina sobre un molde positivo de geometría tipo *bandeja*.

7.2.3.2. Proceso de simulación utilizando un molde positivo tipo vaso

De igual forma, se optó por realizar el proceso de simulación sobre un molde que permitiese conseguir mayores relaciones de estirado en la lámina, dentro del rango habitual empleado para termoconformados profundos. En este caso se seleccionó una geometría de cono truncado designada como tipo vaso.

En la Figura 7.11 se muestra la malla de elementos finitos empleada para la realización de la simulación del termoconformado en la pieza, así como algunas de las etapas intermedias del proceso.

La malla utilizada en el cálculo está compuesta por 3054 elementos triangulares cuyos tamaños varían entre 10, 5 y 3 cm. Al igual que en el caso anterior, la malla ha sido refinada con elementos triangulares de menor tamaño (3 y 5 cm) en aquellas regiones que darán lugar a la formación de bordes y aristas. Nuevamente, la imposibilidad de los elementos triangulares para poder adaptarse perfectamente a la base del molde, ha dado lugar a la generación de pliegues localizados entre algunos de estos elementos.

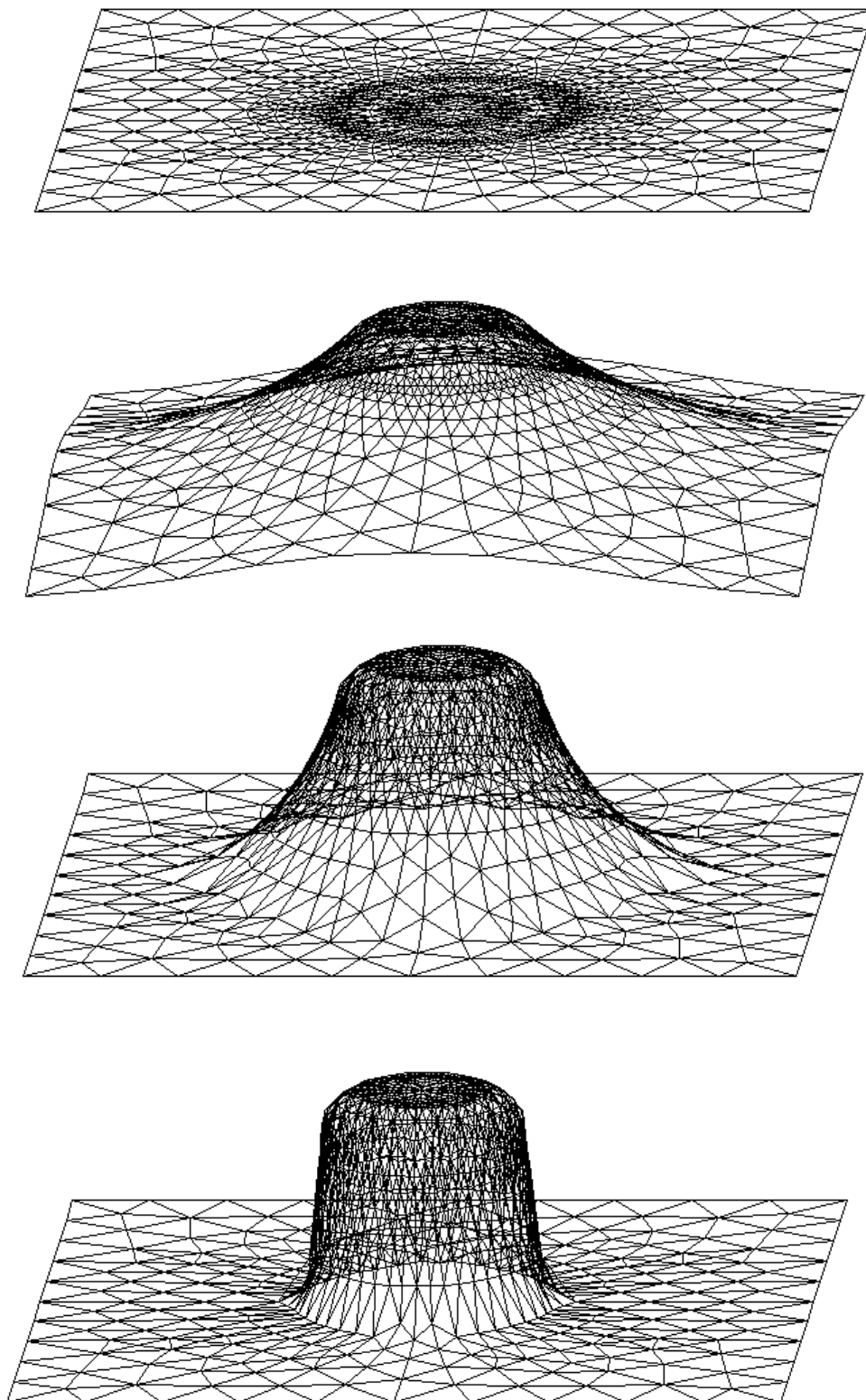


Figura 7.11: Diferentes etapas de la simulación mediante elementos finitos del termoconformado de una lámina sobre un molde positivo de geometría tipo *vaso*.

7.2.4. Evaluación de la distribución de espesores

Se ha determinado la distribución de espesores alcanzada en la simulación del termoconformado sobre un molde positivo con geometría de tipo *bandeja* y de tipo *vaso*, empleando para ello, láminas de las mezclas EVOH/PA (80/20), EVOH/Ionómero (80/20) y EVOH/PA/Ionómero (80/10/10).

En el análisis mediante elementos finitos realizado sobre ambos tipos de molde, cabe destacar que no se han observado diferencias importantes en la distribución de espesores obtenida para cada una de las muestras estudiadas. Este hecho puede deberse a que el programa de modelado mediante elementos finitos que se ha empleado, no tiene en cuenta un gran número de variables propias del material y que pueden afectar a su comportamiento durante el estirado. Además, la presencia en todas las mezclas de un contenido elevado de EVOH (80%) hace que las variaciones en el comportamiento de las distintas láminas, encontradas mediante la simulación del conformado, sean muy pequeñas. No obstante, se muestra en las Figuras 7.12 y 7.13 la distribución de espesores obtenida para la mezcla ternaria EVOH/PA/Ionómero (80/10/10) en el proceso de simulación realizado sobre un molde positivo de tipo *bandeja* y de tipo *vaso*, respectivamente. La variación de espesores alcanzada, se muestra en la pieza final a través de una gradación de colores. En este caso particular, el color rojo indica las zonas de la pieza de mayor espesor y que corresponden al espesor inicial de la lámina (80 μm), mientras que el color azul señala las zonas de la pieza que exhiben una mayor reducción de espesor. La reducción de espesores en la pieza conformada con geometría de tipo *bandeja* varía desde un espesor inicial de 0.08 mm hasta 0.025 mm en las zonas más críticas, mientras que por otro lado, la pieza conformada con geometría de tipo *vaso* sufre una reducción menor desde 0.08 mm hasta 0.047 mm.

Como puede apreciarse en ambas figuras, las caras superiores de los moldes son zonas en las que la reducción de espesor es nula, dado que son las primeras en contactar con el molde, enfriándose de forma instantánea sin sufrir estiramiento. Posteriormente, a medida que evoluciona el proceso de estirado bajo la aplicación de vacío, se produce una mayor reducción de espesores en aquellas zonas que contactan con las paredes del molde. En la configuración de tipo *vaso* se observa que la máxima reducción tiene lugar en el tercio superior de

las paredes de la pieza moldeada, mientras que por el contrario, la mayor reducción en la configuración de tipo *bandeja* tiene lugar en el borde inferior de ésta, posiblemente debido a un exceso de presión de vacío seleccionado en los parámetros del modelado, por encima del necesario para conformar la pieza.

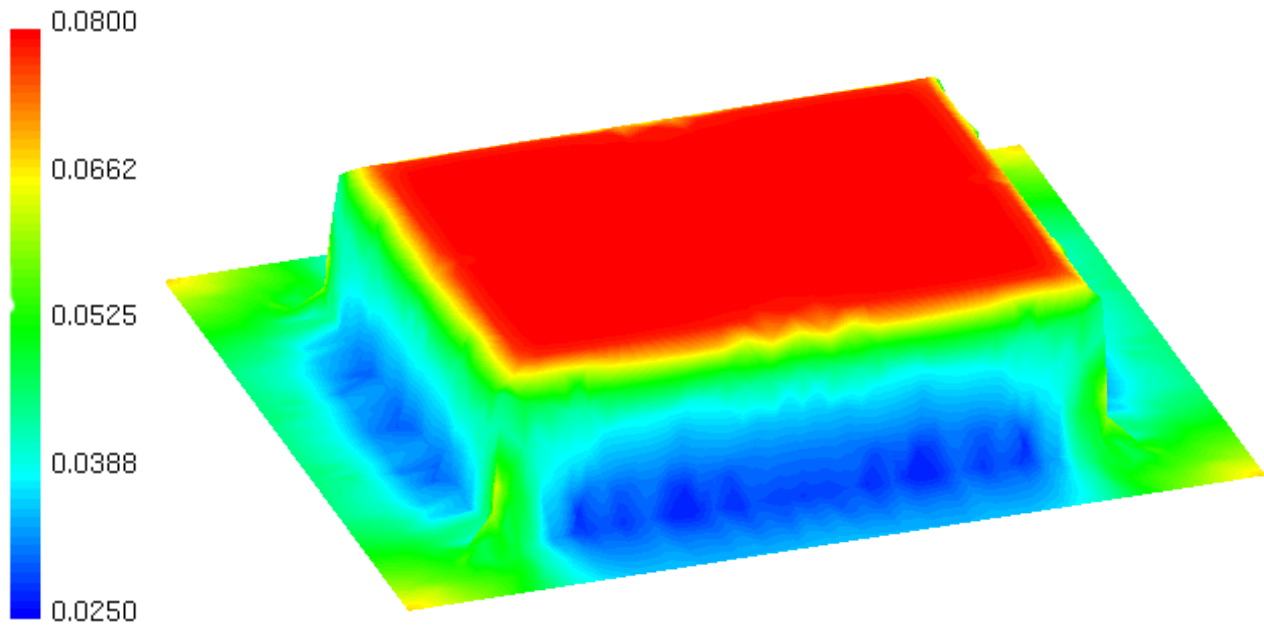


Figura 7.12: Distribución de espesores obtenida para la mezcla ternaria EVOH/PA/Ionómero mediante el análisis por elementos finitos del conformado a vacío sobre un molde positivo de tipo *bandeja*.

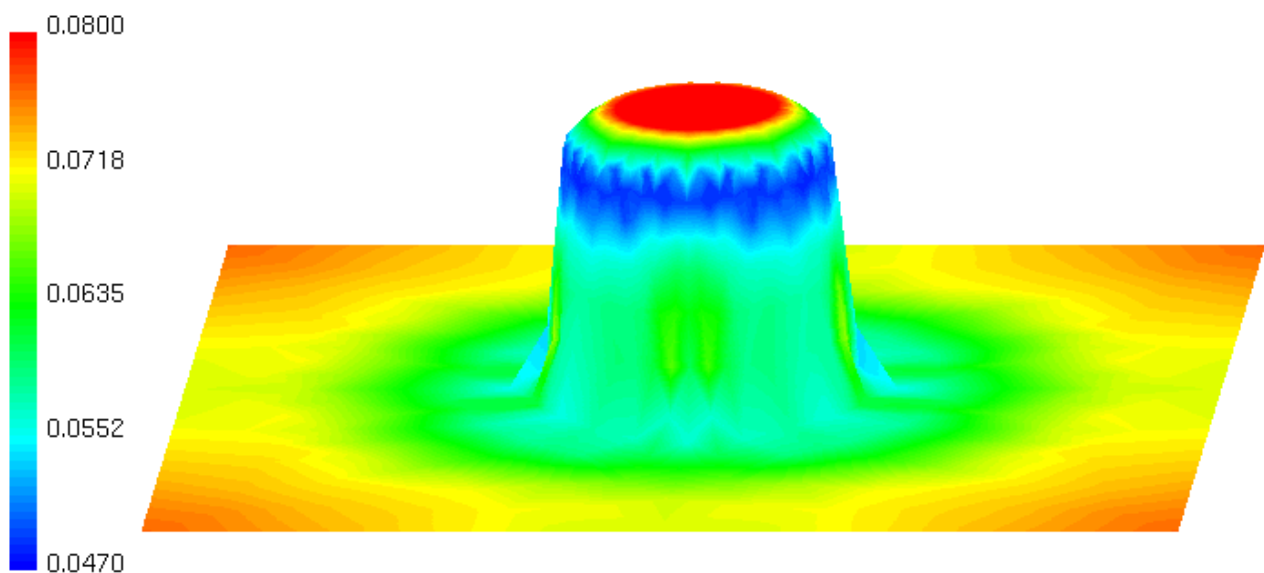


Figura 7.13: Distribución de espesores obtenida para la mezcla ternaria EVOH/PA/Ionómero mediante el análisis por elementos finitos del conformado a vacío sobre un molde positivo de tipo *vaso*.

Un estudio más detallado de los espesores medidos en las láminas correspondientes a las mezclas estudiadas se presenta en las Figuras 7.14, y 7.15. La Figura 7.14 muestra la distribución de espesores normalizada (t/t_0) obtenida en la simulación del conformado sobre el molde positivo tipo *bandeja*, a lo largo de una sección paralela a la dirección longitudinal. Asimismo, la Figura 7.15 muestra la distribución de espesores normalizada para las distintas mezclas, empleando en este caso un molde positivo tipo *vaso*. En la figura anexa a cada gráfico se identifica mediante una línea roja dibujada sobre el molde, la zona en la que se ha determinado los espesores.

Para cada diseño de molde se ha obtenido un perfil de espesores característico en el que no se observan, prácticamente, variaciones entre las distintas mezclas estudiadas. No obstante, en el caso particular de la pieza conformada sobre el molde tipo *vaso* (Figura 7.15), la mezcla EVOH/Ionómero muestra en algunos puntos un valor mayor de reducción debido posiblemente a la formación de pliegues en la base de la pieza.

Comparando la distribución de espesores obtenida para ambos diseños de molde, se puede observar una mayor reducción (entorno a 60%) en la pieza conformada con la geometría de tipo *bandeja*, respecto de la pieza con geometría de tipo *vaso* (40%). Atendiendo a la relación de estirado que se puede alcanzar en cada geometría de molde, definido éste parámetro como el grado de deformación que experimenta la lámina cuando es conformada sobre el molde, se observa que la relación de estirado es mayor en la pieza conformada con geometría tipo *bandeja* que en la obtenida con la de tipo *vaso*. Según las dimensiones de cada molde, la relación de estirado obtenida no se corresponde con lo esperado, tal y como se estudiará en el Apartado 8.6.2.

En el caso de la pieza conformada a partir del molde con geometría de tipo *bandeja*, se produce una reducción excesiva del espesor en las zonas críticas, debido posiblemente a un dimensionado erróneo de la malla inicial. De este modo, la distancia entre el marco exterior de fijación de la lámina y la base de la pieza conformada resulta ser demasiado pequeña. Así pues, esta limitación en el proceso de deformación de la lámina en las proximidades a la pieza lleva consigo un sobreestirado de la lámina en las zonas de mayor reducción de la pieza durante el conformado. Por otra parte, la malla definida para el modelado

sobre un molde tipo vaso, se ha dimensionado teniendo en cuenta este factor. De ahí que la reducción de espesores desde los extremos de la lámina sea más progresiva a medida que se va incrementando la presión durante el conformado.

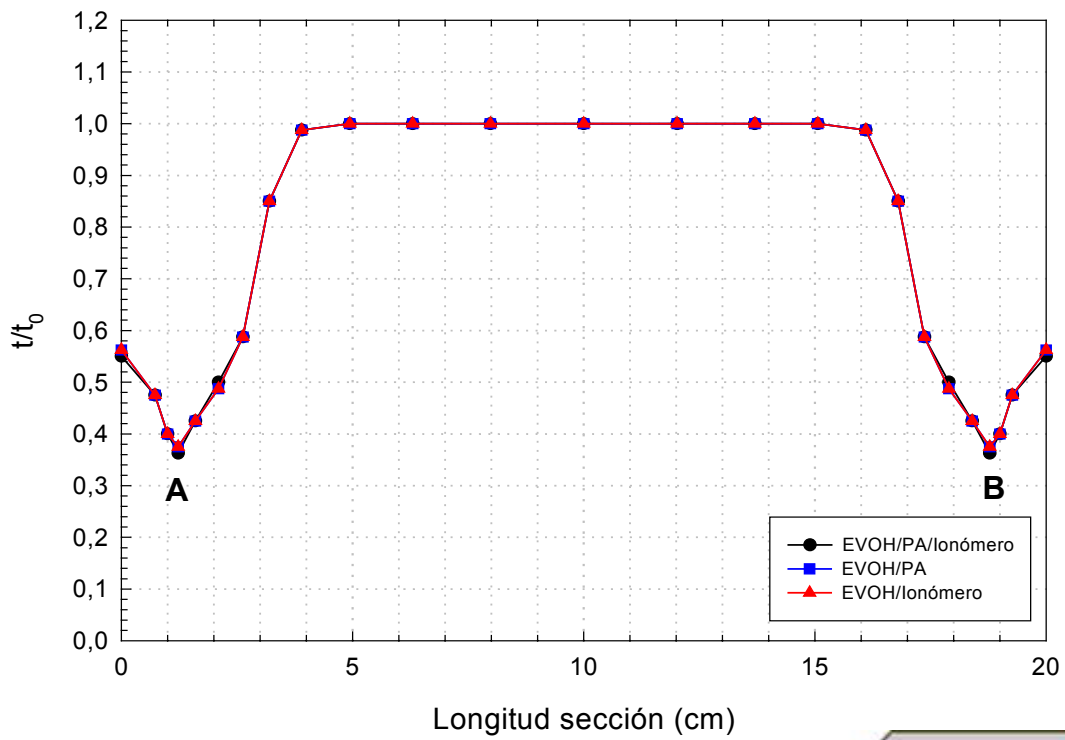


Figura 7.14: Distribución de espesores obtenida a lo largo de una sección definida utilizando un molde tipo *bandeja*.

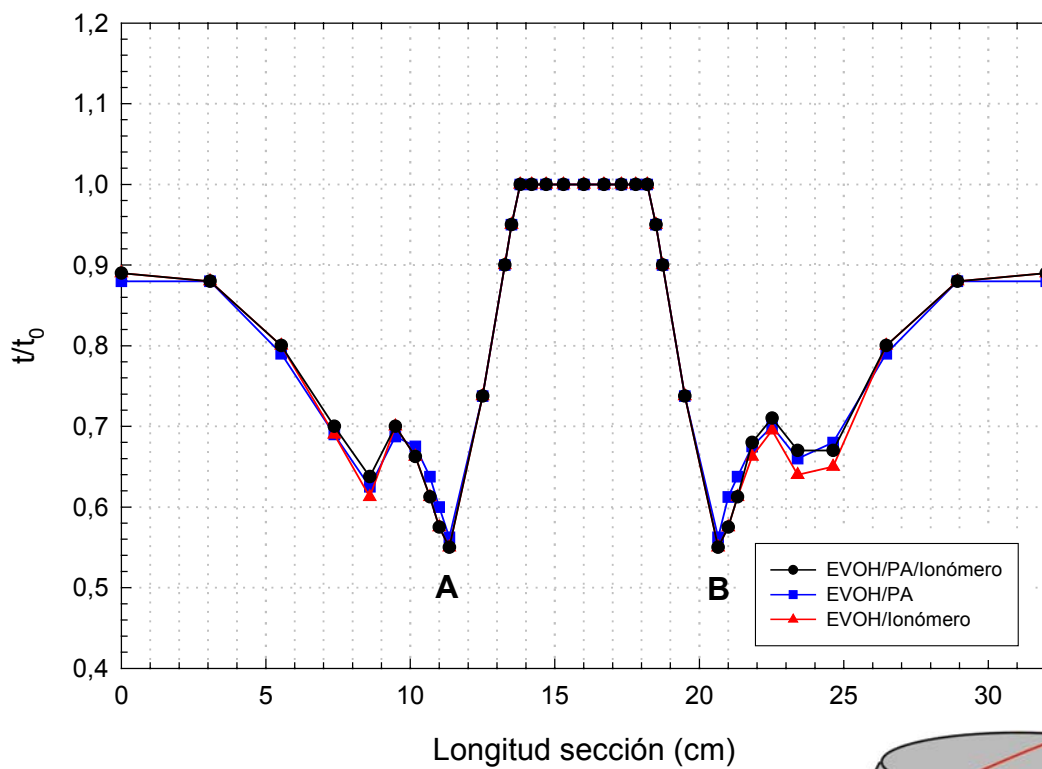
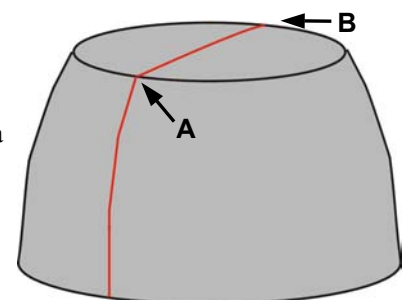


Figura 7.15: Distribución de espesores obtenida a lo largo de una sección definida utilizando un molde tipo *vaso*.



Son numerosas las variables que influyen en el análisis mediante elementos finitos del termoconformado y que deben ser estudiadas de forma independiente para poder alcanzar un modelado óptimo lo más próximo posible al comportamiento real. En nuestro caso particular muchas de esas variables, como pueden ser la temperatura del molde, el control de la presión aplicada, las características térmicas de la lámina, no han sido tenidas en cuenta o definidas adecuadamente y eso hace que se establezcan algunas diferencias con respecto al proceso real. Sin embargo, no es el interés principal de este trabajo el intentar profundizar en la simulación del termoconformado, sino simplemente analizar la evolución de la lámina durante el conformado sobre ambos diseños de moldes y establecer una distribución de espesores que posteriormente será contrastada con los resultados experimentales obtenidos en el termoconformado (Capítulo 8).

Referencias Bibliográficas

- ¹ **N.G. Zamani, D.F. Watt, M. Esteghamatian**, *Int. J. Num. Meth. Eng.*, 28, 2681 (1989)
- ² **J.T. Oden**, *Finite Elements of Non-linear Continua*, McGraw-Hill, New York (1972).
- ³ **K.J. Bathe**, *Finite Element Procedures in Engineering Analysis*, Prentice-Hall Inc., Englewood Cliffs (1982)
- ⁴ **O.C. Zienkiewicz, R.L. Taylor**, *The Finite Element Method Volume 1: Basic Formulation and Linear Problems*, McGraw-Hill Book Company, London (1988)
- ⁵ **O.C. Zienkiewicz, R.L. Taylor**, *The Finite Element Method Volume 2: Solid and Fluid Mechanics Dynamics and Non-linearity*, McGraw-Hill Book Company, London (1991)
- ⁶ **R. Allard, J.M. Charrier, A Ghosh, M. Maeangou, M.E. Ryan, S. Shrivastava, R. Wu**, *J. Polym. Eng.*, 6, 363 (1986)
- ⁷ **M.K. Warby, J.R. Whiteman**, *Comput. Meth. Appl. Mech. Eng.*, 68, 33 (1988)
- ⁸ **H.F. Nied, C.A. Taylor, H.G. Delorenzi**, *Polym. Eng. Sci.*, 30, 1314 (1990)
- ⁹ **H.G. deLorenzi, H.F. Nied**, Finite Element Simulation of Thermoforming and Blowmolding. *Modeling of Polymer Processing: Recent Developments*, A.I. Isayev (ed.), Munich, 117 (1991)
- ¹⁰ **C.A. Taylor, H.G. Delorenzi, D.O. Kazomer**, *Polym. Eng. Sci.*, 32, 1163 (1992)
- ¹¹ **K. Kouba, O. Bartos, J. Vlachopoulos**, *Polym. Eng. Sci.*, 32, 699 (1992)
- ¹² **K. Kouba, M.O. Ghafur, J. Vlachopoulos, W.P. Haessly**, Some New Results in Modelling of Thermoforming. *SPE Tech. Papers*, 52, 850 (1994)
- ¹³ **M. Mooney**, *J. Appl. Phys.*, 11, 582 (1940)
- ¹⁴ **R.W. Odgen**, *Proc. R. Soc. Lond.*, A326, 565 (1972).
- ¹⁵ **H.F. Nied, C.A. Taylor, H.G. deLorenzi**, *Polym. Eng. Sci.*, 30, 1314 (1990)
- ¹⁶ **W.N. Song, F.A. Mirza, J. Vlachopoulos**, *J. Rheol.*, 35, 93 (1991)
- ¹⁷ **W.N. Song, F.A. Mirza, J. Vlachopoulos**, *Int. Polym. Proc.*, 3, 248 (1992)
- ¹⁸ **S.A. Igl, T.A. Osswald**, "A Study of the Thermoformability of Wood Fibre Filled Polyolefin Composites". *SPE Tech. Papers*, 50, 122 (1992)
- ¹⁹ **J.L. Throne**, *Technology of Thermoforming*, Hanser Publishers, New York (1996)
- ²⁰ **L.R.G. Treloar**, *Proc. R. Soc. Lond.*, A351, 301 (1976)
- ²¹ **L.R. Schmidt, J.F. Carley**, *Int.J. Eng. Sci.*, 13, 563 (1975a)
- ²² **L.R. Schmidt, J.F. Carley**, *Polym. Eng. Sci.*, 15, 51 (1975b)
- ²³ **I.M. Ward**, *Mechanical Properties of Solid Polymers*, John Wiley & Sons, New York (1983)
- ²⁴ **A.D. Green, W. Zema**, *Theoretical Elasticity*, Oxford University Press, New York (1954)

- ²⁵ **A.D. Green, J.E. Adkins**, *Large Elastic Deformations*, Oxford University Press, New York (1960)
- ²⁶ **A.C. Eringen**, *Nonlinear Theory of Continuous Media*, McGraw-Hill, New York (1962)
- ²⁷ **D. Hylton**, *Laboratory Techniques for Predicting Material Thermoformability: A review*. SPE Tech.
- ²⁸ **R.I. Tanner**, *Engineering Rheology*, Oxford University Press, New York (1985)
- ²⁹ **M.H. Wagner, A. Demarmels**, *J. Rheol.*, 34, 943 (1990)
- ³⁰ **M.H. Vantal, M. Bellet, B. Monasse, J.C. Jammet, R. Andro**, *PPS Tech. Papers*, 10, 317 (1994)

Proceso de termoconformado

8.1. Introducción

Una de las tecnologías más importantes dentro del procesado de materiales plásticos para el sector del empaquetado es sin duda alguna el termoconformado. Esta técnica de transformación se puede definir como secundaria, no porque sea poco importante, sino simplemente porque se emplean productos semielaborados tales como láminas, películas y films, en lugar de materiales en estado de granza, polvo o líquido. Asimismo, el proceso es tan simple que en la práctica se han desarrollado numerosas formas y variantes para realizar el termoconformado.

En particular, uno de los métodos más habituales de termoconformado consta de la sujeción de una lámina de plástico mediante un marco de fijación, el calentamiento del material hasta llevarlo a un estado maleable y el posterior estirado sobre el molde hasta alcanzar el conformado final de la pieza mediante la aplicación de vacío. Este es un proceso cíclico, discontinuo y en el que se aplican velocidades de deformación elevadas. El proceso de deformación que tiene lugar en la lámina depende de varios parámetros, entre ellos destaca la temperatura de la lámina, el nivel de esfuerzo aplicado y el comportamiento esfuerzo-deformación del material. Para algunos polímeros, la termoconformabilidad se ha determinado mediante ensayos de tracción¹ y de fluencia^{2,3} a temperatura elevada. Aunque ninguno de estos ensayos realmente reproduce la naturaleza del estirado biaxial ocurrido en la lámina, ambos pueden emplearse para estimar el rango de temperaturas de conformado, a la vez que se puede obtener una evaluación preliminar de los demás parámetros de procesado.

8.2. Comparación entre Molde Positivo y Molde Negativo

Los procesos de termoconformado se pueden realizar mediante la utilización de un molde positivo o negativo, según se describe en la Figura 8.1. En el proceso de conformado con molde positivo la pieza es conformada sobre la superficie del molde, al contrario del proceso sobre molde negativo donde la pieza es conformada dentro del molde. Ambos procesos presentan ventajas e inconvenientes, algunas de las cuales se describen de forma esquemática en la



Figura 8.1: Esquema del conformado mediante molde positivo y negativo.

Tabla 8.1:

Tabla 8.1: Diferencias en la utilización de molde positivo o negativo en el proceso de termoconformado.

Características	Molde Positivo	Molde Negativo
Control dimensional en el proceso de conformado	Dimensiones del molde corresponden a la cara <i>interna</i> de la pieza, y se pueden controlar de forma precisa.	Dimensiones del molde corresponden a la cara <i>externa</i> de la pieza, y se pueden controlar de forma precisa.
Control dimensional de los bordes sobrantes	Las dimensiones de los bordes sobrantes se pueden controlar de forma precisa.	Las dimensiones de los bordes sobrantes se pueden controlar de forma precisa.
Aspecto de la pieza	Mayor brillo en la superficie externa	Mayor brillo en la superficie interna
	No se producen marcas sobre la superficie externa.	Pueden aparecer algunas marcas procedentes del molde en la superficie externa. En la cara interna pueden aparecer marcas debidas al elemento empujador.
	No es posible obtener una forma exterior detallada y definida.	Si es posible obtener una forma exterior detallada y definida.
	La parte exterior de la pieza no puede ser texturizada mediante el contacto con la superficie del molde	Puede obtenerse una pieza con una determinada textura, mediante el texturizado de la superficie del molde.
	Se precisan ángulos de salida sobre las caras del molde con el fin de facilitar la extracción de la pieza.	En muchos casos no se precisa ángulos de salida en el molde.

Distribución del material	Las esquinas de la pieza acabada pueden presentar espesores mayores.	Las esquinas de la parte inferior de la pieza pueden presentar espesores menores.
	La realización en la lámina de un preestirado mediante burbuja antes del contacto con el molde, puede mejorar la distribución del material.	La utilización de un preestirado mediante burbuja y ayudado por un elemento empujador caliente puede mejorar la distribución del material.
Costes	Menor coste.	Más caro que el molde positivo.

8.3. Métodos de Conformado

Una de las ventajas del termoconformado es su gran versatilidad unida a unos costes de fabricación razonables. Las características finales obtenidas en la pieza conformada dependerán en gran medida de la técnica de termoconformado seleccionada, ya que constituye uno de los parámetros principales del proceso, por encima de variables como pueda ser el diseño de la herramienta o el sistema de calentamiento, que únicamente contribuyen a mejorar la calidad del producto termoconformado.

El sistema de termoconformado más simple es el estirado de una lámina en estado semiplástico sobre un molde. A medida que la lámina contacta con la superficie del molde, el proceso de estirado se detiene, y como resultado, las partes de la lámina que primero contactan con el molde presentan un espesor mayor que el resto. En la mayoría de casos en los que se emplea una lámina flexible de bajo espesor, el grado de conformado y por tanto su relación de estirado suele ser pequeña. En estos casos, el conformado se puede conseguir con cualquiera de los métodos de termoconformado basados en una única etapa. No obstante, cuando se requiere de conformados *profundos*, las técnicas tradicionales no resultan suficientes, y se precisa de métodos de conformado más complejos en los que se combinan un mayor número de etapas, además de incluir técnicas de preestirado por diversos medios –soplado previo o estirado mecánico– que permiten alcanzar mayores relaciones de estirado en el material de una forma progresiva^{5,14}

A continuación, se muestra una breve descripción de la técnica de conformado a vacío tanto sobre molde positivo como negativo, por ser aquella empleada en nuestra experimentación.

8.3.1. Conformado a vacío - molde positivo

La lámina de plástico se fija en el marco y se calienta a una determinada temperatura de conformado. Cuando toda la superficie de la lámina ha alcanzado la temperatura fijada, se le hace bajar sobre el molde positivo. A medida que la lámina contacta con la superficie del molde solidifica y el proceso de estirado se detiene. El conformado se complementa realizando el vacío entre el molde y la lámina. Como resultado, se producirá una reducción de espesor

mayor en los bordes de la parte inferior, es decir, aquellas zonas de la lámina que primero entran en contacto con el molde presentarán un espesor mayor que el resto.

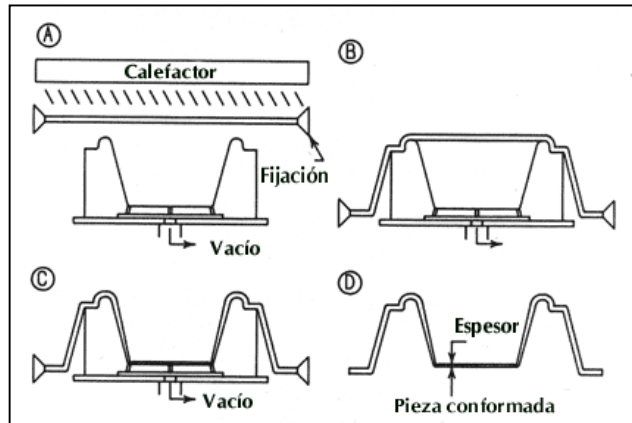


Figura 8.2: Secuencia del conformado a vacío utilizando un molde positivo.

8.3.2. Conformado a vacío- molde negativo

La lámina de plástico caliente se fija sobre el borde del molde hembra y se realiza después el vacío, causando una depresión en el interior que empuja la lámina hacia el molde. Aquellas zonas de la lámina que contactan más tarde con el molde son por lo general las más delgadas.

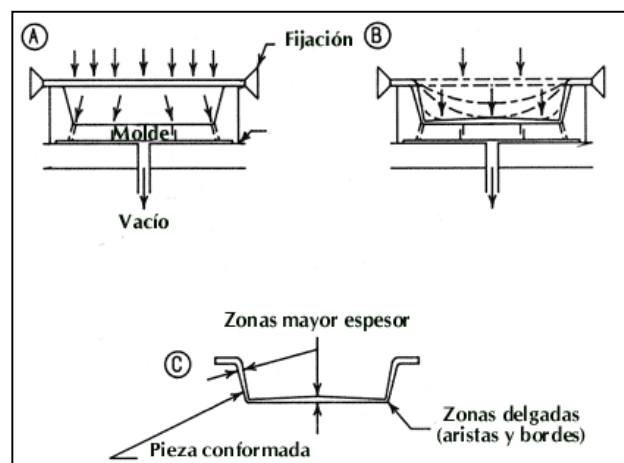


Figura 8.3: Secuencia del conformado a vacío utilizando un molde negativo.

8.4. Comportamiento del Material

En general, cualquier termoplástico puede ser usado en un proceso de termoconformado. Sin embargo, algunos presentan mejor conformabilidad, al no rasgarse o reducirse demasiado en áreas críticas tales como aristas o bordes. La facilidad del conformado depende, entre otros factores, de las características del material, espesores máximo y mínimo, además de la posibilidad del material de mantener los gradientes de calor en su superficie.

Atendiendo a su estructura, los polímeros amorfos son más fáciles de termoconformar que los semicristalinos, ya que estos presentan una amplia zona de reblandecimiento, a diferencia de los semicristalinos en los que el rango de temperaturas de procesado es más reducido. Por encima de la temperatura de transición vítrea (T_g), la mayoría de los polímeros amorfos presenta suficiente movilidad en las cadenas como para deformarse e incluso fluir bajo carga. Para el caso de polímeros semicristalinos expuestos a una temperatura por encima de su T_g , solamente podrán deformarse y alargarse, en función del nivel de cristalinidad presente, aquellos segmentos de cadena que no pertenecen a los dominios cristalinos.

Por lo general, la temperatura de conformado empleada para materiales amorfos se encuentra entre 70-100°C por encima de su T_g , mientras que para polímeros semicristalinos este rango es bastante más estrecho, limitándose a unos pocos grados por debajo de su temperatura de fusión (T_m).

Habitualmente, son muy pocos los polímeros semicristalinos que son empleados en procesos de termoconformado y que básicamente se reducen a polietilenos (PE), polipropilenos (PP) y poliésteres (PET). Sin embargo, la naturaleza semicristalina de estos polímeros aporta una serie de ventajas al envase conformado, entre las que destacan un incremento de las características mecánicas y de las propiedades barrera a gases.

En general, como se ha podido ver en el Apartado 4.1.5 el comportamiento mecánico de los materiales poliméricos puede verse influenciado, en gran medida, por las orientaciones moleculares que tienen lugar como consecuencia del estiramiento realizado durante el proceso de transformación. Este efecto se

acentúa en polímeros semicristalinos debido a los posibles cambios en las orientaciones y/o en las microestructuras de los dominios cristalinos, que pueden inducir una anisotropía pronunciada en las propiedades presentadas por el material termoconformado.

Un parámetro importante del proceso de termoconformado es la resistencia en caliente que presenta la lámina de material, es decir, la capacidad para poder ser estirado dentro de una cavidad o sobre un molde sin desgarrarse o reducir excesivamente su espesor¹⁵. Otras características importantes del proceso contemplan el rango de temperaturas de conformado, la absorción de agua, la estabilidad térmica y dimensional, y el calor específico. Todas ellas, definen el tiempo requerido en cada una de las etapas del proceso de conformado.

8.4.1. Diferencias entre el conformado en fase fundida y a presión en fase sólida (SPPF)

Algunas de las últimas innovaciones introducidas en el termoconformado han aparecido debido a la creciente demanda asociada con los envases barrera coextruidos⁶.

El proceso de *conformado en fase fundida* se aplica a láminas que presentan una elevada resistencia en fundido a las temperaturas de conformado. Algunos de los polímeros que se suelen termoconformar en fase fundida son el PS, ABS, PVC y PC. No obstante, todos estos polímeros son amorfos y presentan una amplia zona de ablandamiento, en lugar de un punto de fusión definido asociado con las regiones cristalinas. Este rango de ablandamiento tan extenso hace que el cambio de la viscosidad con la temperatura sea gradual permitiendo algunas variaciones en la temperatura de la lámina durante el conformado.

Una desventaja del proceso del proceso de termoconformado en fase fundida es la necesidad de tener que aplicar dos calentamientos, p.e. calentamiento asociado con el proceso de extrusión de la lámina, seguido de un recalentamiento durante el proceso de conformado. Ambos calentamientos llevan implícitos un gasto extra de tiempo, dinero y energía. Recientemente, ha aparecido una alternativa a esta cuestión basada en el termoconformado de la lámina extruida cuando todavía se encuentra en el estado plástico. No obstante,

este sistema introduce algunos problemas en la regulación de las velocidades de extrusión y conformado.

Otra solución pasa por conseguir conformar la lámina sin aplicar un calentamiento previo, tal y como se realiza con láminas metálicas. Se han llevado a cabo algunos trabajos con láminas de ABS, pero solamente se han podido alcanzar conformados poco profundos con una gran cantidad de tensiones residuales.

En el proceso de *conformado a presión en fase sólida* (SPPF) la lámina es calentada, aunque la temperatura de conformado empleada se sitúa por debajo del punto de fusión del polímero. Este proceso fue desarrollado inicialmente por Shell Chemical Co. en la década de los 70 para conformar el polipropileno (PP), debido a la limitada consistencia que posee este material a temperaturas próximas al punto de fusión bajo condiciones de presión normales⁸. A la temperatura de conformado en fundido el polipropileno exhibe una elevada fluidez, la cual lleva consigo un excesivo combamiento de la lámina que impide su conformado.

El proceso de conformado a presión en fase sólida realiza las mismas operaciones que tienen lugar en el proceso de conformado en fase fundida, pero esto se hace de una forma más adecuada a las características del polímero⁹. Como su propio nombre indica, el termoconformado se realiza a temperaturas por debajo del punto de fusión donde el PP está todavía en estado sólido y presenta una elevada viscosidad. De este modo, para poder conformar la lámina sólida se precisa de la aplicación de un mayor nivel de esfuerzo proveniente de la utilización combinada de aire presurizado y un pistón. Sin embargo, se consigue una mejora en la transparencia y resistencia de los envases de polipropileno. Esta técnica requiere de un control más preciso del calentamiento, así como de las demás fases del proceso.

El desarrollo del poliéster cristalino (C-PET) ha permitido un avance en la concepción del proceso, ya que hasta la aparición de este material todo el proceso se iniciaba y terminaba con el polímero en un único estado. Durante el termoconformado del PET cristalino se combinan dos procesos como son el conformado de una lámina amorfa de PET mediante la aplicación de presión y el

aumento de la cristalinidad en el material durante su conformado, que puede llegar a ser entre un 30-35%¹⁰. En este caso, se ha conseguido transformar un material con unas propiedades iniciales en otro con propiedades diferentes.

Asimismo, se han desarrollado modelos que permiten predecir el comportamiento de polímeros durante el conformado en fase sólida a partir de los resultados obtenidos en ensayos mecánicos¹¹.

Una de las cualidades principales de los copolímeros EVOH, como son sus propiedades barrera a gases, dependen en gran medida del grado de orientación y de cristalinidad alcanzado durante el proceso de termoconformado. La aplicación del proceso de conformado en fase sólida a estos copolímeros se presenta como una alternativa interesante al método de conformado en fase fundida.

8.4.2. Limitaciones en la conformabilidad del copolímero EVOH

El conformado en fase sólida del copolímero EVOH de bajo contenido en etileno (p.e. 32% etileno) puede ser difícil de alcanzar, particularmente en conformados profundos y a velocidades elevadas. El principal problema que se plantea, son las grietas que comúnmente aparecen cuando se incrementa la relación de estirado. Según algunos autores, este comportamiento se atribuye a la rápida cristalización que acompaña a los procesos de orientación y que en el caso particular del EVOH, resulta ser más acusada ya que son polímeros altamente cristalinos. Como consecuencia de ello, la ventana térmica de conformado para copolímeros EVOH con un 32% de etileno se reduce a un rango de temperaturas muy estrecho.

Bien es cierto, que hoy en día se pueden encontrar otros grados comerciales de copolímeros EVOH con un mayor contenido de comonomero etileno (EVOH 38%, 44%mol etileno) y que presentan una mayor facilidad para termoconformarse, debido a que su velocidad de cristalización no alcanza un máximo dentro del rango de temperaturas empleadas en el conformado en fase sólida. No obstante, esa mejora en su termoconformabilidad lleva implícita una merma en sus propiedades barrera^{12,16}.

Otra limitación que suelen presentar los copolímeros EVOH se deriva de la necesidad que tienen estos materiales de tener que formar parte de estructuras multicapa coextruidas para que sus propiedades barrera no se vean alteradas. En la industria del envasado, es habitual encontrar polímeros como el polipropileno (PP), polietileno (PE), poliestireno (PS) y poliéster (PET) en las capas estructurales externas que componen los sistemas multicapa coextruidos. En estos casos, se produce la casuística de que la ventana de termoconformado de esos polímeros estructurales no se solapa con la del EVOH. Para el caso particular del polipropileno y poliestireno, el rango de temperaturas de conformado en fase sólida óptimo tiene lugar entre 150°C-160°C y 110°C-135°C, respectivamente. En comparación, el rango de conformado empleado para un copolímero EVOH con un contenido de etileno del 32% se produce entre 90-100°C, o por encima de 160°C¹³. De este modo, cuando se desea obtener un envase termoconformado basado en una estructura multicapa PP//EVOH//PP, empleando para ello la temperatura óptima de conformado en fase sólida para el polipropileno, la capa barrera de EVOH puede sufrir desgarros como consecuencia del proceso de estirado. Por el contrario, a la temperatura de conformado en fase fundida del PP, el EVOH se encuentra demasiado fluido, dado que se encuentra a una temperatura por encima de su punto de fusión.

Por otra parte, en aquellos casos donde el envase deba ser sometido a procesos de esterilizado, puede no ser adecuada la utilización de procesos como el termoconformado en fase sólida, ya que la presencia de un elevado grado de orientación en el material lleva asociado habitualmente distorsiones durante el tratamiento térmico (~120°C). En cambio, los envases termoconformados en fase fundida de este tipo, poseen una menor orientación interna y pueden ser esterilizados sin presentar distorsiones.

8.5. Metodología Experimental

Se ha estudiado la termoconformabilidad de las mezclas binarias y ternarias coextruidas, seleccionadas en el Apartado 5.1. Para ello, se han empleado láminas de 33x33 cm con un espesor nominal de 95 μm , a las que anteriormente se les había eliminado las capas protectoras de polietileno. Las láminas fueron mantenidas durante 12 horas en una estufa a vacío antes de su termoconformado, siendo las temperaturas fijadas de 80°C para las mezclas sin ionómero y 60°C para aquellas que contenían dicho componente.

Se realizó un proceso de termoconformado a vacío sobre molde positivo utilizando para ello una termoconformadora HEK Maxiformer, equipada con una zona de calentamiento superior mediante resistencias cerámicas.

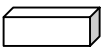

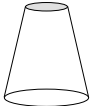
En este estudio se seleccionaron cuatro temperaturas de conformado 100°C, 120°C, 140°C y 150°C, por ser el rango de temperaturas de interés en el que, a diferencia del EVOH, se suelen termoconformar otros polímeros que son utilizados habitualmente en estructuras multicapa.

La temperatura en la lámina se controló mediante el tiempo de calentamiento. Tan pronto como fue alcanzada la temperatura máxima fijada en la lámina, a través de la medida de una sonda de temperatura, el calentamiento se interrumpió y se procedió al termoconformado de forma inmediata. En todos los casos, se procuró mantener una condición isoterma en toda la lámina antes del termoconformado. Los tiempos aproximados de calentamiento empleados en las diferentes mezclas fueron de 10 min. Asimismo, el proceso se realizó de forma manual, por lo que en algunos casos la repetitividad en las condiciones de ensayo pudo verse afectada por la rapidez en la bajada del marco con la lámina caliente o en la aplicación del vacío.

En el proceso de termoconformado se emplearon tres moldes macho con diferentes geometrías y relaciones de estirado, como muestra representativa de productos destinados al sector del envasado y que se describen en la Tabla 8.2. La relación de estirado superficial representa el cociente entre el área de la superficie de la pieza conformada y el área de partida. En nuestro caso, se han

seleccionado varias relaciones de estirado que comprenden tanto conformados poco profundos ($R_a=2.37$) como profundos ($R_a=3.55$ y $R_a=4.44$).

Tabla 8.2: Características de los moldes empleados en el termoconformado.

Molde	Geometría	Dimensiones (mm)	Relación de estirado superficial (R_a)
A		a x b x h 140x100x40	2,37
B		R=47,5 r =30 h=90	3,55
C		R= 20 r =10 h= 55	4,44

Por otra parte, los moldes se fabricaron en aluminio (geometría A) y resina de poliéster (geometrías B, C). Todos ellos fueron atemperados a 60°C antes de su utilización en el termoconformado.

Sobre la superficie de todas las láminas ensayadas se dibujó previamente una gradilla cuadrada, 1x1 cm, con el propósito de poder apreciar mejor las zonas que experimentaron un mayor grado de deformación durante el termoconformado.

8.6. Resultados y Discusión

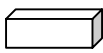


Los resultados obtenidos en los ensayos de termoconformado a vacío serán discutidos en base al grado de conformabilidad y a la distribución de espesores alcanzada en la pieza:

8.6.1. Evaluación de la conformabilidad

La conformabilidad representa un parámetro de gran utilidad a la hora de establecer el límite inferior de la ventana de conformado, definido este como la temperatura más baja a la que se ha de calentar la lámina para que se pueda conformar la pieza sin la aparición de defectos visibles.

En la Tabla 8.3 se detallan los resultados obtenidos en los ensayos de termoconformado realizados con las láminas extruidas de EVOH, EVOH/PA (80/20), EVOH/Ionómero (80/20) y EVOH/PA/Ionómero (80/10/10), sobre tres geometrías de molde positivo distintas. Para cada una de las geometrías de molde (definidas como A, B y C) se han realizado ensayos de termoconformado a vacío a las temperaturas de 100°C, 120°C, 140°C y 150°C.

Tabla 8.3: Conformabilidad de las mezclas estudiadas a diferentes temperaturas

Geometría	Molde	Rango Temp. (°C)	Muestras			
			EVOH	EVOH/PA (80/20)	EVOH/Ion (80/20)	EVOH/PA/Ion (80/10/10)
	A	100°C	X	X	✓	X
		120°C	X	X	✓	✓
		140°C	X	X	✓	✓
		150°C	X	≈	✓	✓
	B	100°C	X	X	✓	X
		120°C	X	X	✓	≈
		140°C	X	X	✓	✓
		150°C	X	≈	✓	✓
	C	100°C	X	X	✓	X
		120°C	X	X	✓	≈
		140°C	X	X	✓	✓

		150°C	X	≈	✓	✓
--	--	-------	---	---	---	---

✓ Buena conformabilidad; ≈ Aparición de pequeños defectos; X Rotura

Los ensayos de termoconformado realizados sobre la lámina de EVOH muestran la aparición de zonas de desgarro o rotura en la pieza conformada, para todas las temperaturas y geometrías estudiadas. En las Figuras 8.4, 8.8 y 8.12 se muestran algunas imágenes del proceso de termoconformado realizado sobre las tres geometrías de molde. Todos estos resultados indican que el EVOH presenta dificultades para poder termoconformarse correctamente en el rango de temperaturas estudiado, ya sea en conformados profundos o poco profundos. La presencia de un alto grado de cristalinidad en el material, a las temperaturas de ensayo, puede dar lugar a una excesiva resistencia en caliente de la lámina que impide el estiramiento progresivo de ésta sobre el molde, y por tanto el conformado de la pieza sin la aparición de desgarros. Asimismo, un tiempo de calentamiento prolongado puede dar lugar a la formación de una estructura cristalina más ordenada que incrementa todavía más la resistencia en caliente¹⁷, como se indicó en el Apartado 3.7.4 por medio de la transición α_c (116°C) asociada con una fase cristalina del EVOH de menor perfección. Por ello, deberían evitarse los tiempos de calentamiento largos antes del conformado.

Por otra parte, la mezcla EVOH/PA (80/20) también presenta dificultades para termoconformarse adecuadamente en el rango de temperaturas estudiado. La adición en la mezcla de un componente con elevada fragilidad como es la poliamida amorfa, favorece la rotura de la lámina durante el conformado a temperaturas inferiores o próximas a la T_g (127°C medido por DSC). Según se comentó anteriormente, los polímeros amorfos presentan un rango de temperaturas de termoconformado óptimo entre 70°C-100°C por encima de su T_g . En nuestro caso, la poliamida amorfa mantiene todavía una rigidez excesiva a las temperaturas estudiadas. En particular, a la temperatura de conformado de 150°C la fracción de poliamida amorfa en la mezcla empieza a mostrar una mayor movilidad en sus cadenas, que favorece la deformación gradual de la lámina sobre el molde. Sin embargo, aunque se llega a alcanzar el conformado de toda la pieza para las tres geometrías de molde analizadas, en todas ellas se pueden observar pequeños defectos superficiales, como poros o fisuras, en las

zonas de mayor deformación. En este caso, nos encontramos en el límite inferior de conformado para la mezcla EVOH/PA en estado fundido, ya que como es sabido, el EVOH (con un 32% etileno) puede termoconformarse en fase fundida a partir de 160°C¹³. En las Figuras 8.5, 8.9 y 8.13 se muestra el resultado del proceso de termoconformado a vacío realizado sobre una lámina EVOH/PA (80/20) a las temperaturas de 120°C y 140°C, empleando las tres geometrías de moldes.

Como se observa en la Tabla 8.3 la adición de un componente con elevada flexibilidad, como es el caso del ionómero en la mezcla EVOH/Ionómero (80/20), favorece el estirado continuo de la lámina sobre el molde positivo. Según se determinó mediante calorimetría (DSC), el ionómero presenta un pico de fusión definido a 95.4°C correspondiente a la fracción etilénica del polímero y un pico de menor intensidad a 198°C asociado a la fracción secundaria de poliamida semicristalina. En el rango de temperaturas de conformado entre 100°C-150°C el ionómero presente en la mezcla muestra una alta flexibilidad que facilita el estirado de la lámina hasta lograr el conformado final de la pieza sin ningún defecto visible para los tres tipos de moldes utilizados. Algunos de los resultados del proceso de termoconformado con láminas de EVOH/Ionómero (80/20) se muestran en las Figuras 8.6, 8.10 y 8.14. En la Figura 8.6, correspondiente al conformado sobre el molde tipo bandeja de menor relación de estirado, se observa como las líneas de la gradilla que fue dibujada sobre la lámina mantienen sus dimensiones en la zona de contacto con la cara superior del molde, mientras que se produce una cierta deformación en la zona delimitada por las aristas. Para conformados más profundos como los representados en las Figuras 8.10 y 8.14 se observa con mayor claridad aquellas zonas de la lámina que sufren una mayor grado de estiramiento, y que se localizan en la parte superior de la pared de los moldes. Durante el desarrollo del proceso de conformado seguido por la lámina bajo la acción de la presión de vacío, ésta solidifica rápidamente cuando contacta con la cara superior del molde y comienza a deformarse desde el borde superior del molde hasta llegar a conformar toda la pieza, produciéndose el mayor estiramiento justo en la zona del borde superior del molde, tal y como se obtuvo en el proceso de simulación (ver Apartado 7.2.4). Por otra parte, se puede observar en ambos procesos (Figuras 8.10 y 8.14), la aparición de pequeños pliegues sobre la base del molde,

asociados posiblemente a un control defectuoso de la presión de vacío aplicada durante el conformado.

Al igual que en el caso anterior, la incorporación de un pequeño porcentaje de ionómero en la mezcla ternaria EVOH/PA/Ionómero (80/10/10) posibilita de nuevo, el estirado homogéneo de la lámina. No obstante, este porcentaje resulta demasiado bajo para permitir un buen estirado de la lámina a temperaturas de conformado entorno a 100°C, produciéndose desgarros en la pieza como consecuencia de la excesiva rigidez que muestran la poliamida amorfa y el EVOH. A la temperatura de 120°C, la lámina puede conformarse correctamente para relaciones de estirado no muy elevadas, como puede ser la obtenida mediante el molde tipo A (R_a 2,37) y que se representa en la Figura 8.7. Sin embargo, para conformados profundos, como pueden ser los conseguidos a través de los moldes B y C, la lámina presenta algunos pequeños defectos superficiales o imperfecciones, lo cual nos indica que estaríamos muy próximos al límite inferior de la ventana de conformabilidad para esta mezcla. De este modo, cuando se emplean temperaturas de conformado mayores, en particular 140°C y 150°C, la lámina presenta la suficiente flexibilidad como para poder ser conformada con las tres geometrías de molde estudiadas. En las Figuras 8.11 y 8.15 se muestra el resultado del proceso de conformado de la lámina ternaria EVOH/PA/Ionómero a la temperatura de 140°C sobre los moldes con geometría B y C.

Comparando la conformabilidad obtenida con las mezclas EVOH/Ionómero (80/20) y EVOH/PA/Ionómero (80/10/10) sobre los moldes B y C (de mayor relación de estirado) se puede observar, que aunque ambas mezclas permiten alcanzar el conformado de toda la pieza en el rango de temperaturas entre 140°C y 150°C, el proceso de estiramiento seguido no es igual. A través de las líneas dibujadas sobre la lámina, se puede apreciar un mayor estiramiento en la mezcla binaria EVOH/Ionómero en la zona de la pared del molde. Por el contrario, la presencia de un pequeño porcentaje de poliamida en la mezcla ternaria ayuda a mantener una mayor consistencia en la lámina a las temperaturas de conformado, posibilitando a su vez un estiramiento más homogéneo de la lámina, tal y como se muestra en las Figuras 8.10, 8.11 y 8.14, 8.15.

Así pues, se puede concluir que la adición de pequeñas cantidades de ionómero en mezclas binarias EVOH/ionómero, o bien en mezclas ternarias EVOH/PA/ionómero, permite aumentar la ventana de termoconformado del EVOH en fase sólida en el rango 120°C-150°C, en el que es posible termoconformar otros polímeros como el PP y PS que son habituales en los sistemas multicapa. Siendo la mezcla ternaria estudiada, en particular, la que presenta un proceso de estiramiento más uniforme.

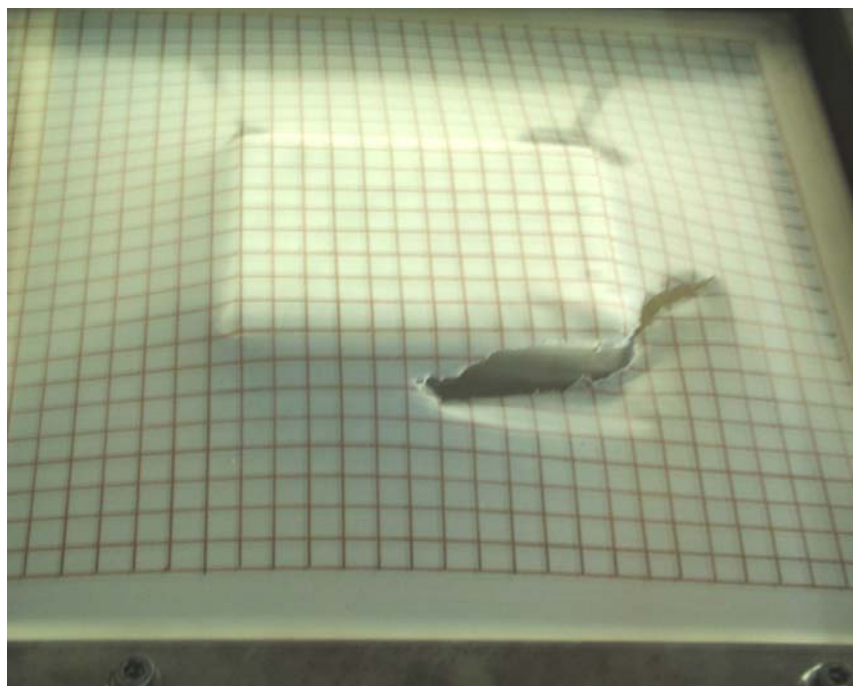


Figura 8.4: Conformado a vacío de una lámina de EVOH a una temperatura de 120°C sobre un molde positivo de geometría tipo A.

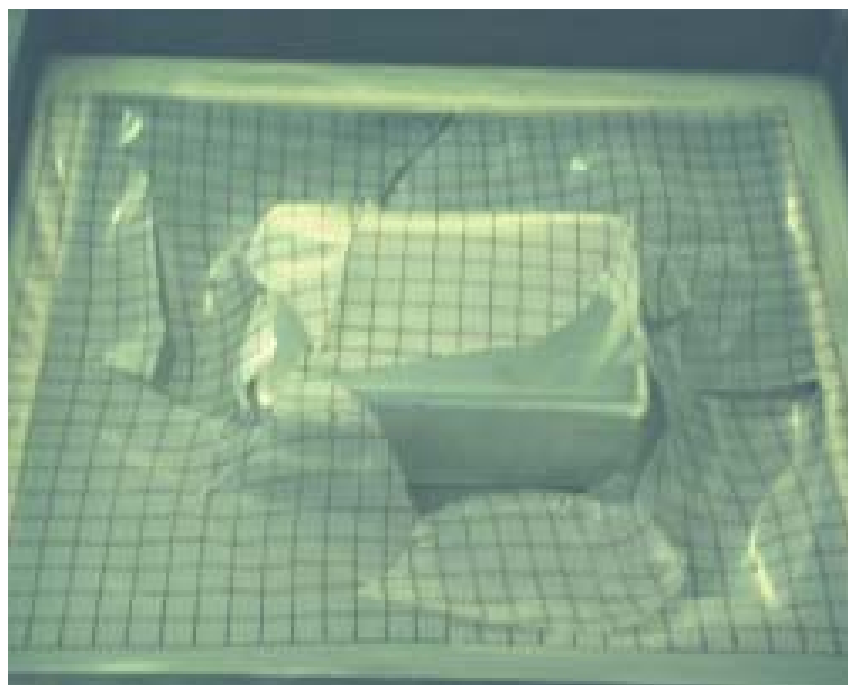


Figura 8.5: Conformado a vacío de una lámina de EVOH/PA (80/20) a una temperatura de 120°C sobre un molde positivo de geometría tipo A.

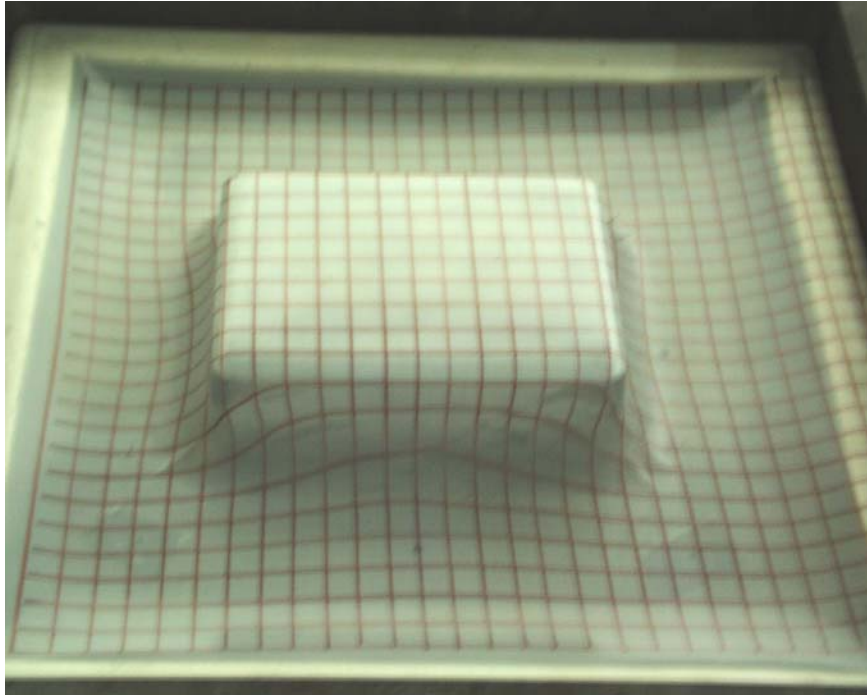


Figura 8.6: Conformado a vacío de una lámina de EVOH/Ionómero (80/20) a una temperatura de 120°C sobre un molde positivo de geometría tipo A.

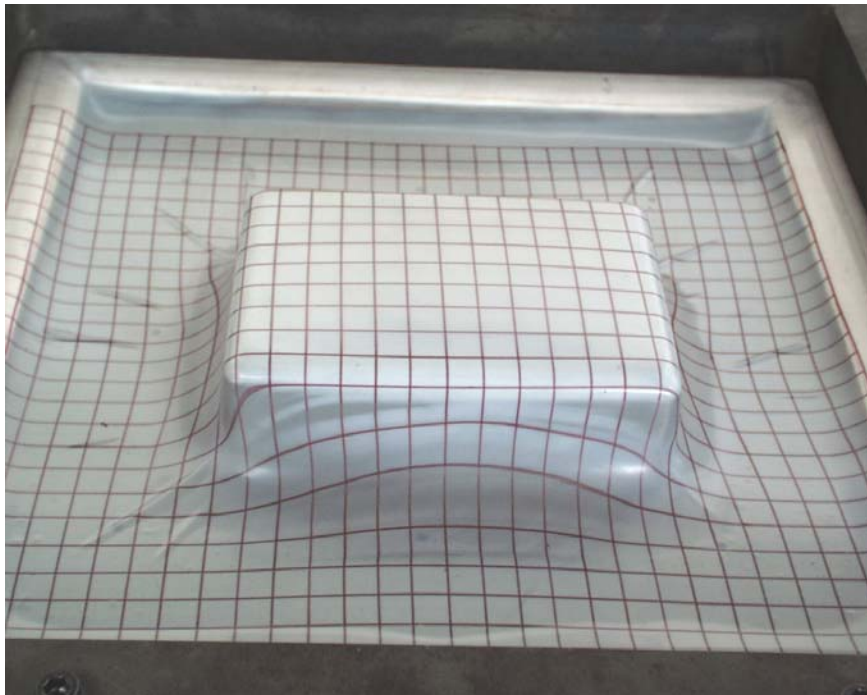


Figura 8.7: Conformado a vacío de una lámina de EVOH/PA/Ionómero (80/10/10) a una temperatura de 120°C sobre un molde positivo de geometría tipo A.

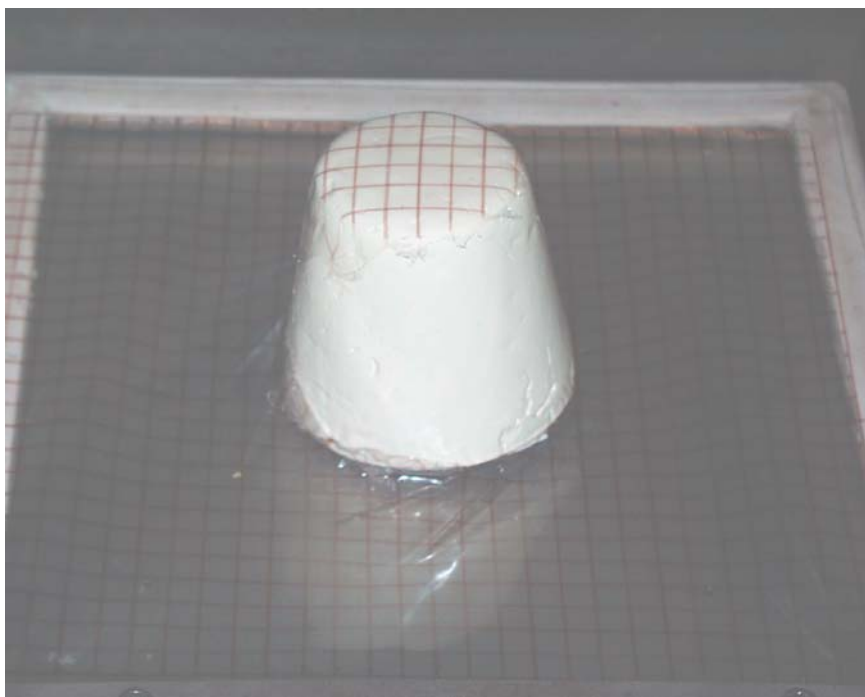


Figura 8.8: Conformado a vacío de una lámina de EVOH a una temperatura de 140°C sobre un molde positivo de geometría tipo B.

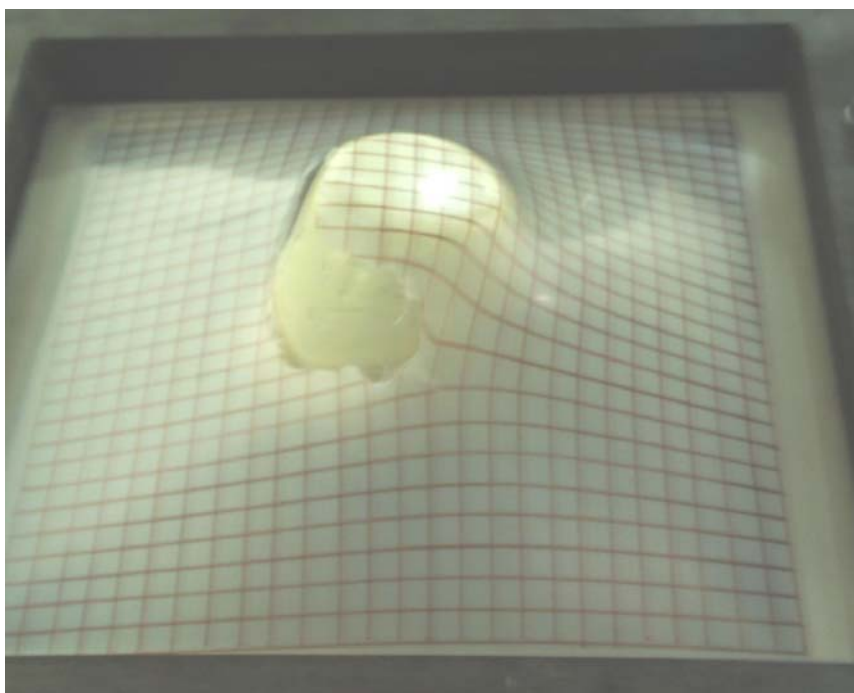


Figura 8.9: Conformado a vacío de una lámina de EVOH/PA (80/20) a una temperatura de 140°C sobre un molde positivo de geometría tipo B.

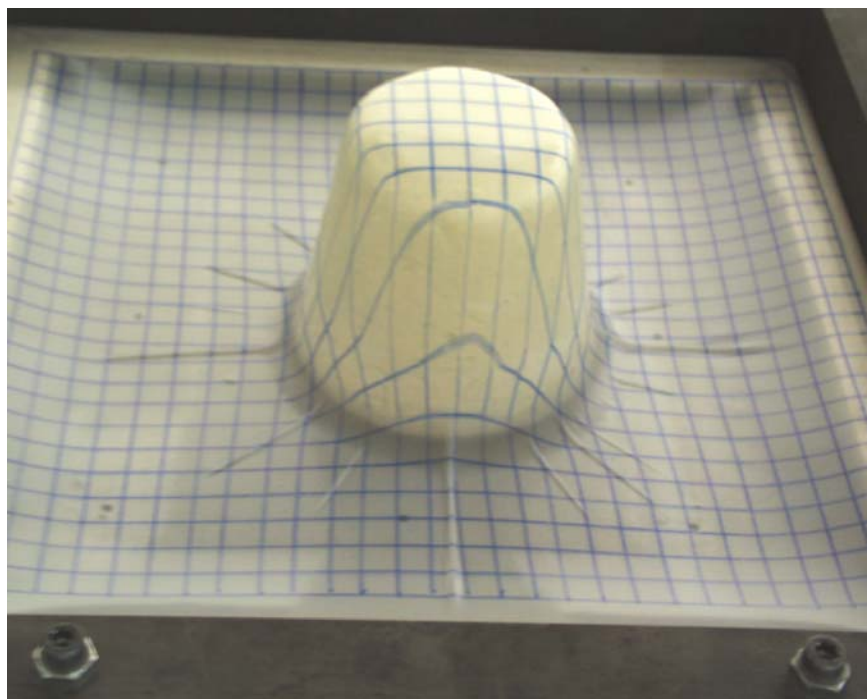


Figura 8.10: Conformado a vacío de una lámina de EVOH/Ionómero (80/20) a una temperatura de 140°C sobre un molde positivo de geometría tipo B.

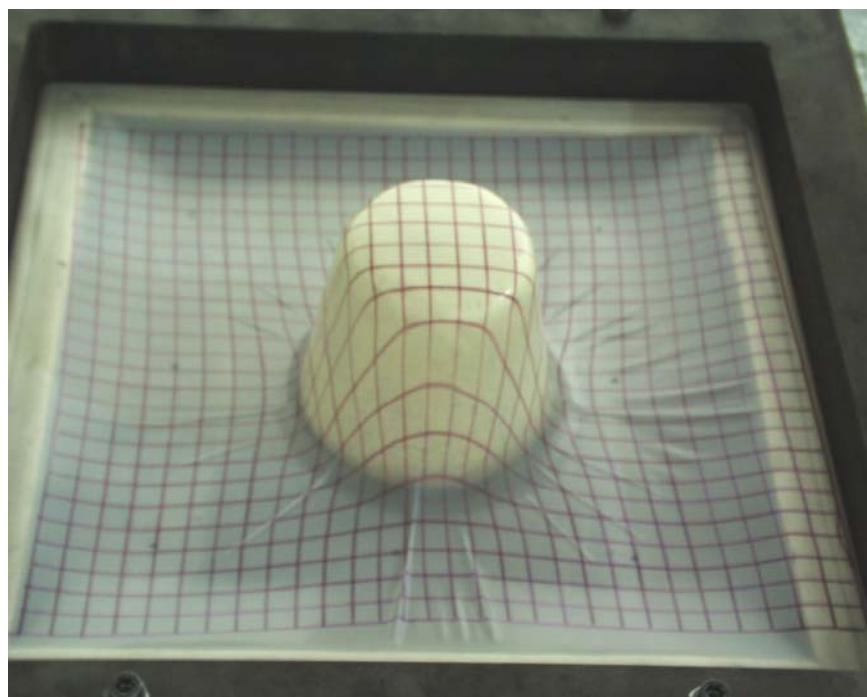


Figura 8.11: Conformado a vacío de una lámina de EVOH/PA/Ionómero (80/10/10) a una temperatura de 140°C sobre un molde positivo de geometría tipo B.

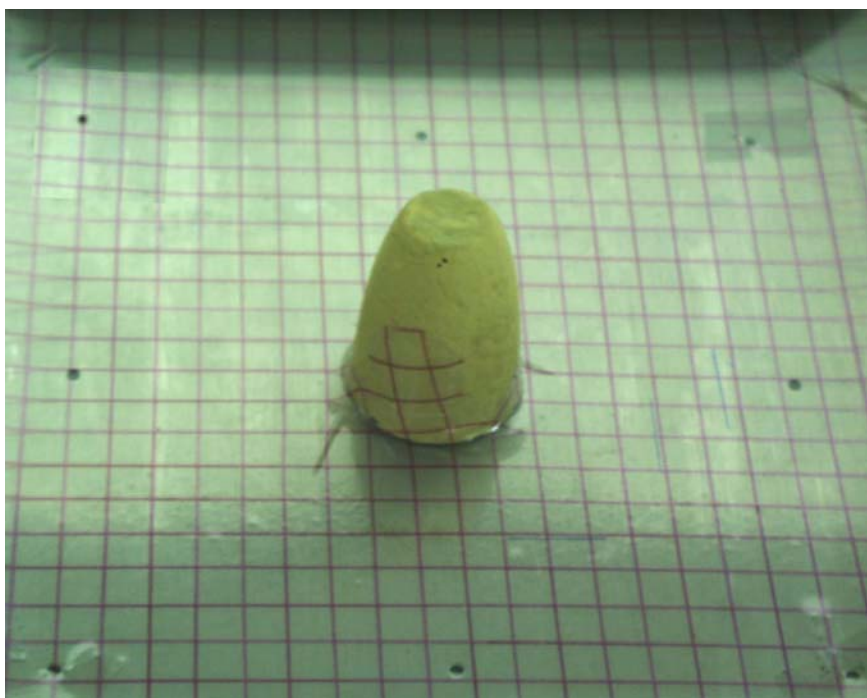


Figura 8.12: Conformado a vacío de una lámina de EVOH a una temperatura de 140°C sobre un molde positivo de geometría tipo C.

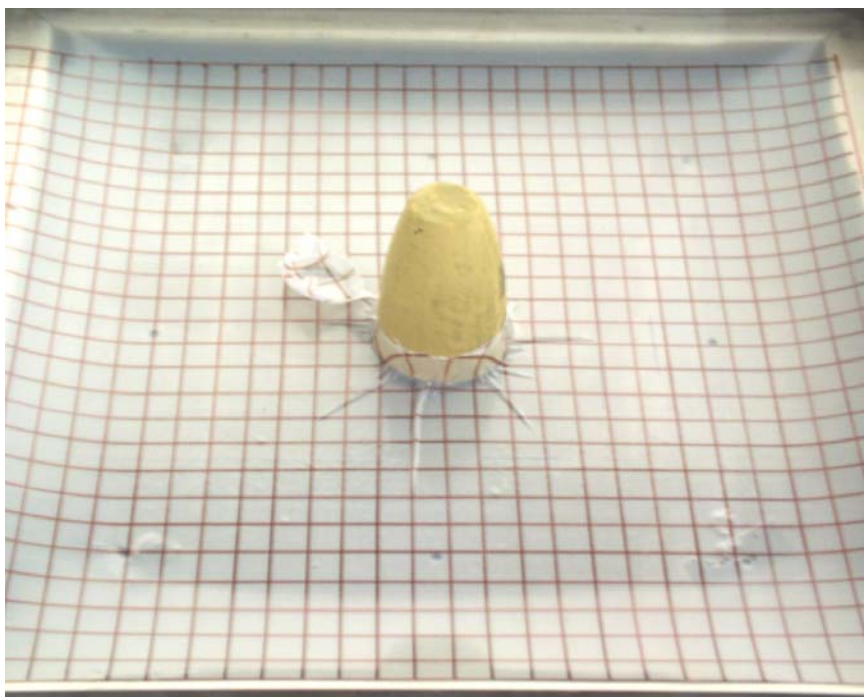


Figura 8.13: Conformado a vacío de una lámina de EVOH/PA (80/20) a una temperatura de 140°C sobre un molde positivo de geometría tipo C.

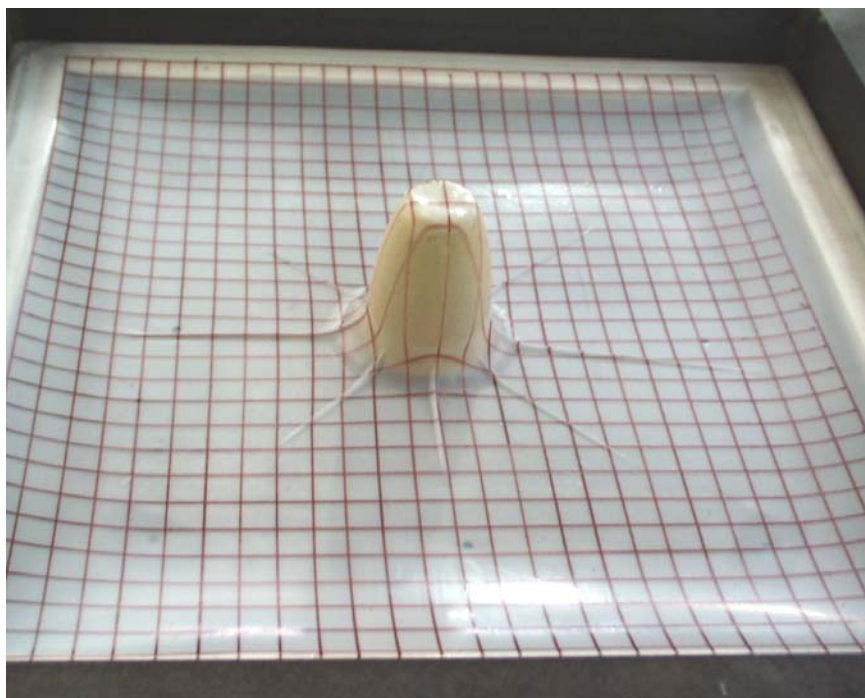


Figura 8.14: Conformado a vacío de una lámina de EVOH/Ionómero (80/20) a una temperatura de 140°C sobre un molde positivo de geometría tipo C.

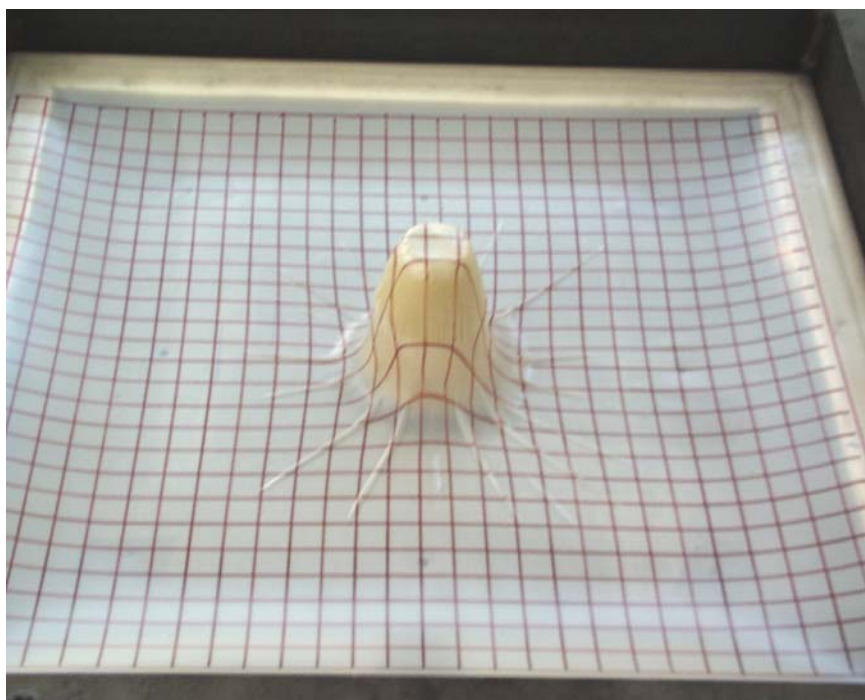


Figura 8.15: Conformado a vacío de una lámina de EVOH/PA/Ionómero (80/10/10) a una temperatura de 140°C sobre un molde positivo de geometría tipo C.

8.6.2. Distribución de espesores

Un parámetro importante en los procesos de termoconformado es la distribución de espesores que se obtiene en las piezas conformadas. Este parámetro pasa a ser crítico en el termoconformado de estructuras multicapa para la industria del envasado, en las que intervienen materiales como el EVOH que aportan unas excelentes propiedades barrera a gases. De este modo, una reducción excesiva de los espesores en aquellas zonas delicadas, como consecuencia de la aplicación de relaciones de estirado elevadas (conformado profundo), puede comprometer las propiedades barrera esperadas en el envase.

Mediante un reloj comparador Mitutoyo con precisión de micras se determinó la variación de espesores a lo largo de una sección definida por un plano de simetría. Esta sección aparece reflejada como una línea roja en la figura anexa a cada gráfico y es representativa de cada tipo de molde empleado. Únicamente, se ha determinado la variación de espesores para las mezclas EVOH/Ionómero (80/20) y EVOH/PA/Ionómero (80/10/10), por ser aquellas que mostraron una buena conformabilidad sin problemas de rotura o presencia de defectos visibles.

En la Figura 8.16 se muestra la distribución de espesores normalizada (t/t_0) para las láminas EVOH/Ionómero (80/20) termoconformadas en el rango de temperaturas estudiado y a lo largo de una sección definida sobre un molde positivo de geometría C. Este molde es el que permite alcanzar mayores relaciones de estirado en la lámina termoconformada (R_a teórico=4.44). En este caso, la mezcla EVOH/Ionómero muestra una distribución de espesores muy similar para todas las temperaturas de termoconformado, debido a la elevada flexibilidad que aporta el ionómero en la mezcla. Como era de esperar, las zonas que primero contactan con el molde y que corresponden a la cara superior del molde, presentan una reducción de espesores muy pequeña. El contacto con la superficie del molde hace que solidifique rápidamente la lámina y que no pueda seguir reduciéndose. Sin embargo, a medida que continua produciéndose el estirado de la lámina como consecuencia del vacío aplicado, tiene lugar una fuerte reducción de espesores desde el borde superior hacia la base del molde, según lo observado en el estudio de la conformabilidad. En estas zonas, la relación entre el espesor final y el inicial, t/t_0 , llega a disminuir hasta 0.12, o lo que es lo mismo, se produce una reducción entorno al 88% respecto al espesor inicial.

Como se ha comentado, la elevada flexibilidad que posee el ionómero facilita el estirado y conformado de la lámina caliente sobre el molde positivo en todo el rango de temperaturas estudiado. No obstante, la mezcla termoconformada a 150°C presenta una menor reducción de espesor en las zonas críticas, debido posiblemente a que ambos componentes presentan una mayor fluidez a la temperatura de conformado, lo cual permite que se pueda alcanzar un estirado más progresivo. En este caso, la lámina muestra una menor resistencia en caliente, lo que origina un mayor grado de combamiento durante la etapa de calentamiento. Como consecuencia de ello, se produce un estiramiento inicial superior al presentado por las demás muestras antes de la aplicación de vacío, tal y como indica la presencia de una reducción mayor en la zona de la lámina que primero entra en contacto con el molde. De este modo, la reducción de espesores en la pared del molde tiene lugar de manera más progresiva, llegando a un valor máximo, respecto al espesor inicial, ligeramente inferior al alcanzado con las demás temperaturas.

Por otra parte, se observan muy pocas variaciones en los espesores de las láminas EVOH/Ionómero (80/20) termoconformadas en el rango de temperaturas 100°C-150°C, para las geometrías A y B con menores relaciones de estirado.

La distribución de espesores normalizada (t/t_0) para las láminas EVOH/PA/Ionómero (80/10/10) termoconformadas a lo largo de una sección definida sobre un molde positivo de geometría C se representa en la Figura 8.17. Al igual que en el caso anterior, la zona de la lámina que contacta primero con la cara superior del molde presenta una reducción de espesores casi nula, siendo la zona del tercio superior de la pared del cono donde tiene lugar la mayor reducción de espesores. Asimismo, se observa en la distribución de espesores correspondiente a la lámina conformada a 150°C, la aparición de dos pequeños picos fijados a una distancia de 6.5 y 14.5 cm del comienzo de la sección y que son debidos a la formación de pliegues durante el proceso de conformado. La reducción máxima de espesores alcanzada en la lámina ternaria conformada con el molde tipo C llega a ser entorno al 80% respecto al espesor inicial.

En las Figura 8.18 se muestra la distribución de espesores normalizada (t/t_0) para las láminas EVOH/PA/Ionómero (80/10/10) termoconformadas sobre un molde positivo con geometría A. Para conformados poco profundos, como es el caso representado en esta figura, se obtiene una distribución de espesores muy similar en todo el rango de temperatura de conformado estudiado, con una reducción máxima aproximada del 50%. La utilización de un molde rectangular de lados diferentes, da lugar en algunos casos, a un estiramiento no uniforme de la lámina durante el proceso de conformado, dado que no existe una distancia equivalente entre las caras del molde y el marco de sujeción. Este efecto se puede observar en la lámina conformada a una temperatura de 140°C, en la que se obtiene un perfil de espesores no simétrico.

Para el caso del termoconformado de láminas de EVOH/PA/Ionómero (80/10/10) sobre un molde positivo con geometría B, la distribución de espesores normalizada (t/t_0) que se ha obtenido se muestra en la Figura 8.19. Puede observarse como la lámina calentada a 150°C presenta una reducción de espesores más uniforme, debido a un mayor estiramiento durante la etapa de calentamiento, como se demuestra también por una mayor disminución del espesor en la zona de la lámina que contacta con la cara superior del molde. No obstante, en la zona de mayor reducción el valor máximo es muy similar.

La relación entre el espesor final y el inicial, t/t_0 , llega a disminuir hasta 0.30, obteniéndose por tanto una reducción máxima entorno al 70% respecto al espesor inicial.

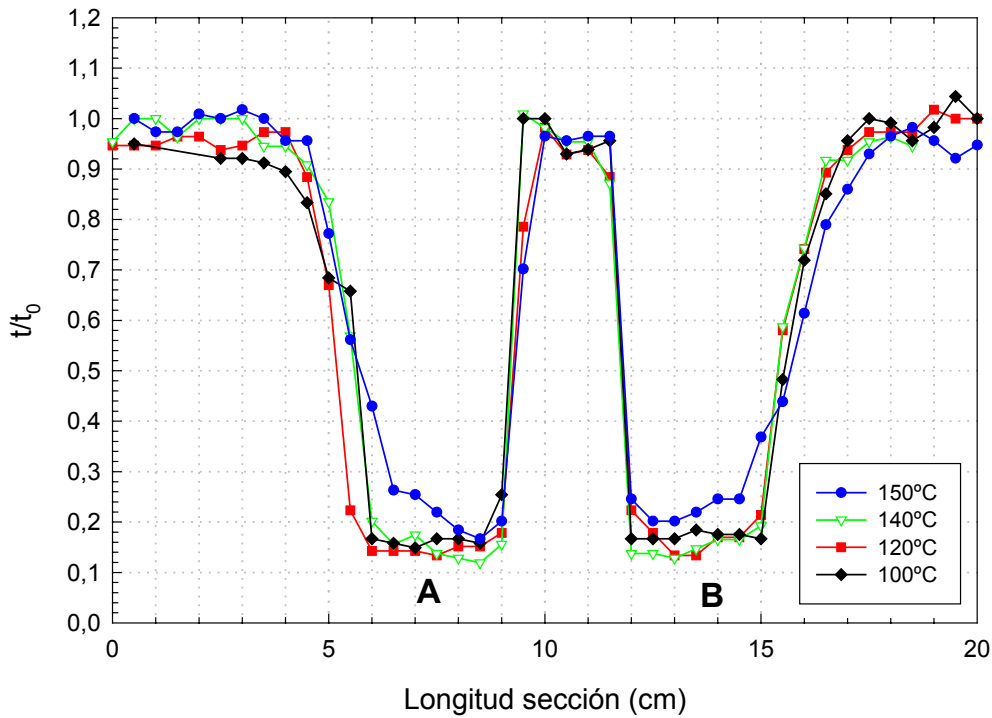


Figura 8.16: Distribución de espesores normalizada obtenida en la mezcla EVOH/Ionomero (80/20) a lo largo de una sección definida, para varias temperaturas y utilizando un molde con geometría C

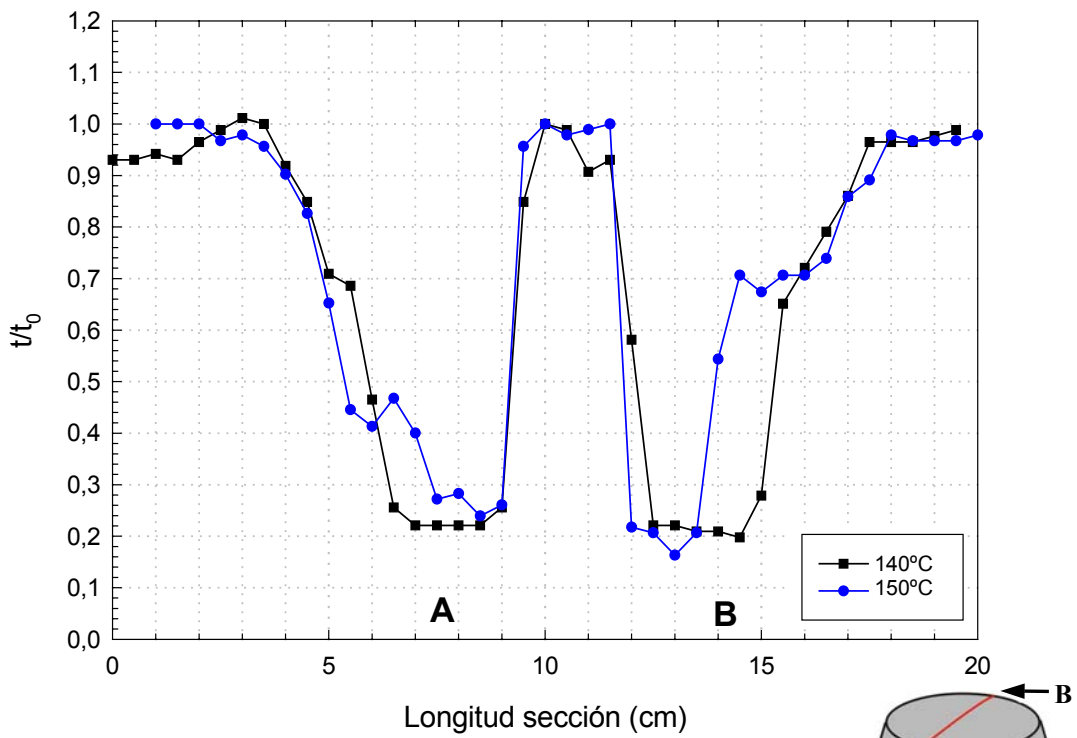


Figura 8.17: Distribución de espesores normalizada obtenida en la mezcla EVOH/PA/Ionomero (80/10/10) a lo largo de una sección definida, para varias temperaturas y utilizando un molde con geometría C.

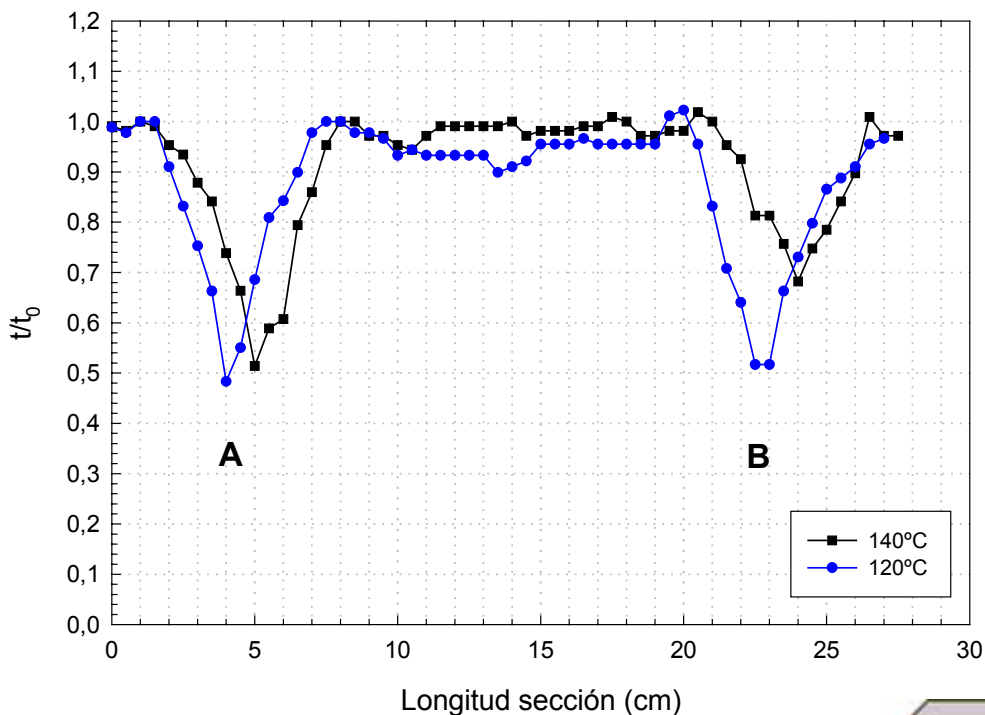


Figura 8.18: Distribución de espesores normalizada obtenida en la mezcla EVOH/PA/Ionómero (80/10/10) a lo largo de una sección definida, para varias temperaturas y utilizando un molde con geometría A.

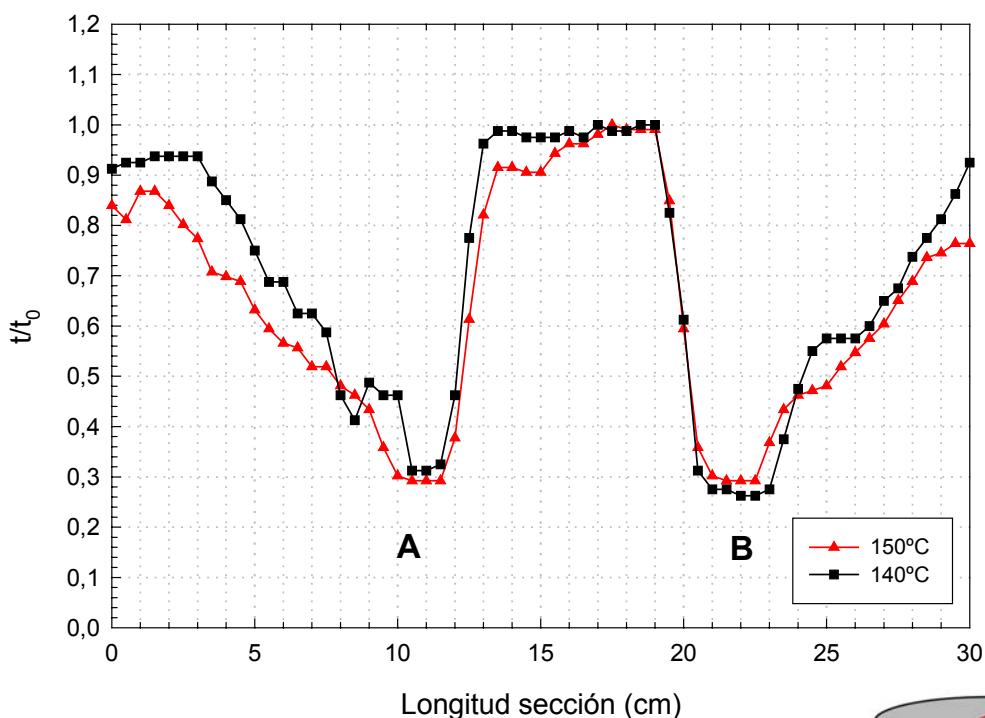


Figura 8.19: Distribución de espesores normalizada obtenida en la mezcla EVOH/PA/Ionómero (80/10/10) a lo largo de una sección definida, para varias temperaturas y utilizando un molde con geometría B.

8.6.2.1. Comparación entre la distribución de espesores normalizada obtenida con las mezclas EVOH/Ionómero (80/20) y EVOH/PA/Ionómero (80/10/10)

En la Figura 8.20 se muestra la distribución de espesores normalizada (t/t_0) obtenida para láminas de EVOH/Ionómero (80/20) y EVOH/PA/Ionómero (80/10/10) a una temperatura de conformado de 140°C y a lo largo de una sección definida sobre un molde con geometría C. Puede observarse como aunque a esta temperatura ambas mezclas permiten alcanzar el conformado de toda la pieza, la reducción de espesores en aquellas zonas sometidas a mayor deformación es más acusada en la mezcla EVOH/Ionómero que en la ternaria EVOH/PA/Ionómero. Se ha determinado una reducción de espesor máxima aproximada del 80% en la mezcla ternaria frente al 88% en la mezcla binaria EVOH/Ionómero. Para este tipo de molde en el que se consiguen alcanzar conformados profundos, la presencia de un mayor espesor en las zonas críticas de la pieza garantiza unas propiedades barrera a gases mayores, así como una mayor consistencia de la pieza.

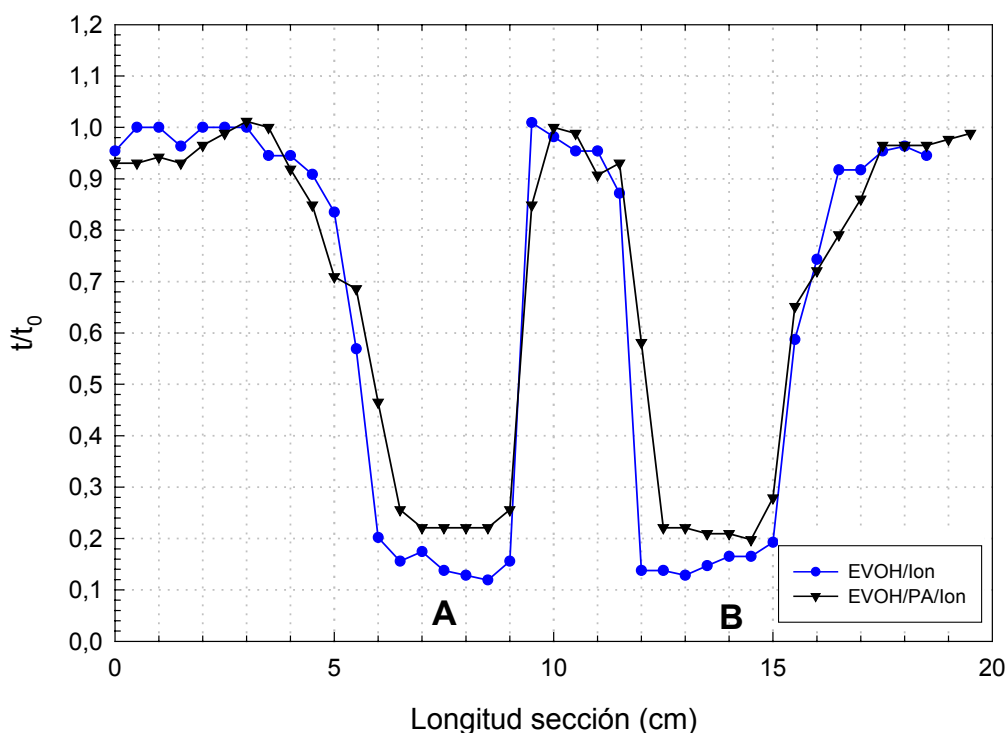


Figura 8.20: Comparación entre la distribución de espesores normalizada obtenida a lo largo de una sección definida para una temperatura de conformado de 140°C, utilizando un molde de geometría C en las mezclas EVOH/Ionómero (80/20) y EVOH/PA/Ionómero (80/10/10).

En la Figura 8.21 se muestra la distribución de espesores normalizada (t/t_0) obtenida para láminas de EVOH/Ionómero (80/20) y EVOH/PA/Ionómero (80/10/10) a una temperatura de conformado de 140°C y a lo largo de una sección definida sobre un molde con geometría A. En este caso, en el que la pieza conformada presenta una menor relación de estirado, ambas mezclas muestran perfiles de espesores muy similares con una reducción máxima en las zonas de mayor deformación entorno a 50%. De nuevo, se puede observar en ambas casos la obtención de un perfil de espesores no simétrico, debido como ya se ha comentado, a una desigualdad en la distancia existente entre las caras del molde y el marco de sujeción. Cuando se compara con la distribución de espesores obtenida a través del análisis realizado mediante elementos finitos sobre el molde denominado tipo *bandeja*, se puede observar que este perfil se adapta con bastante precisión en la zona correspondiente a la cara superior del molde, sin embargo se produce una mayor reducción de espesores en la zona próxima al borde inferior del molde. Esa desviación respecto al comportamiento real obtenido fue asociada en el capítulo anterior a un dimensionado incorrecto de la lámina, de tal modo que la distancia entre el molde y el marco de sujeción resultaba ser excesivamente pequeña.

Por otra parte, la Figura 8.22 muestra la distribución de espesores normalizada (t/t_0) obtenida para láminas de EVOH/Ionómero (80/20) y EVOH/PA/Ionómero (80/10/10) a una temperatura de conformado de 140°C y a lo largo de una sección definida sobre un molde con geometría B. En ella se puede observar una mayor deformación para la lámina de EVOH/Ionómero, próximo al 83%, respecto de la lámina ternaria con una reducción de espesor máxima entorno al 72%. Comparando estos resultados con los obtenidos para la pieza conformada con el molde de geometría C (Figura 8.20), puede apreciarse una diferencia similar en cuanto a la reducción máxima de espesor obtenida, y que se aproxima a un 8-10%. Asimismo, se incluye también en esta gráfica la distribución de espesores obtenida en la simulación mediante elementos finitos realizada sobre el molde denominado tipo *vaso*. En este caso, el perfil de espesores también se adapta con bastante precisión en la zona correspondiente a la cara superior del molde, desviándose del comportamiento real en la zona de mayor deformación. Al contrario que en el caso anterior, la reducción de espesores obtenida en estas zonas mediante la simulación, es menor en comparación con los valores del

termoconformado. Esa desviación puede estar relacionada con la forma en la que se ha aplicado la presión de vacío en ambos casos. En el análisis mediante elementos finitos, la presión seleccionada se aplica de forma progresiva en cada una de las etapas del proceso de simulación, mientras que en el proceso real, al no existir ningún control, el vacío se aplica de forma brusca mediante la apertura de una palanca a medida que se hace bajar de forma manual la lámina caliente.

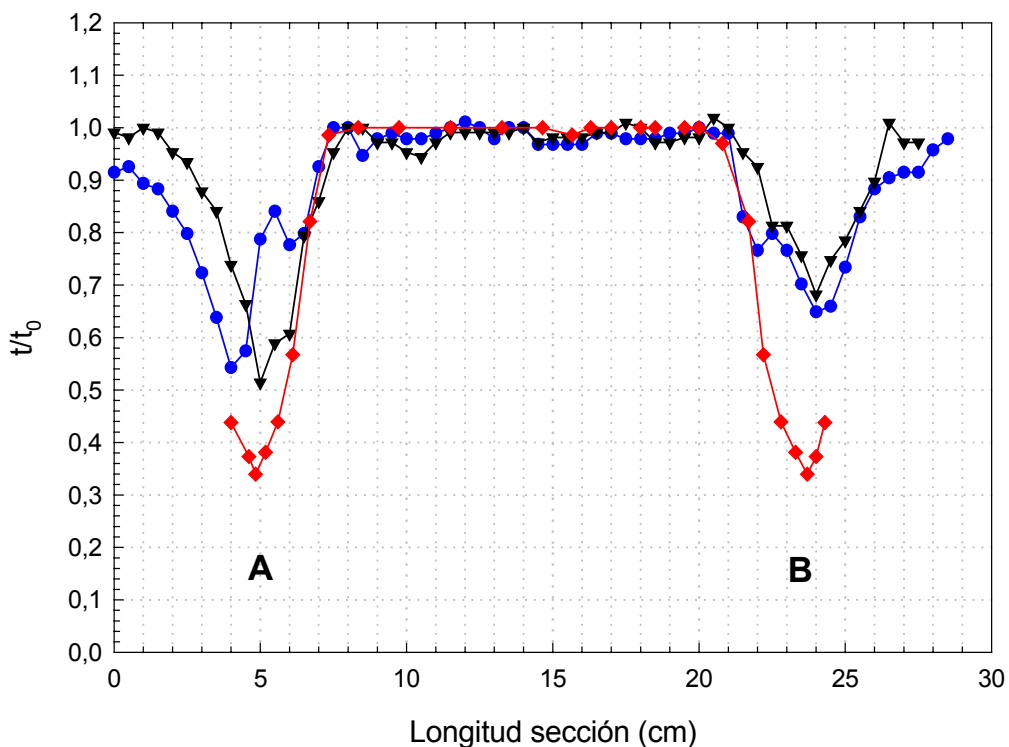


Figura 8.21: Comparación entre la distribución de espesores normalizada obtenida a lo largo de una sección definida para una temperatura de conformado de 140°C, utilizando un molde de geometría A en las mezclas EVOH/Ionómero (80/20) —●— y EVOH/PA/Ionómero (80/10/10) —▼—. Diferencias con la distribución encontrada en la simulación mediante elementos finitos a 120°C —◆—.

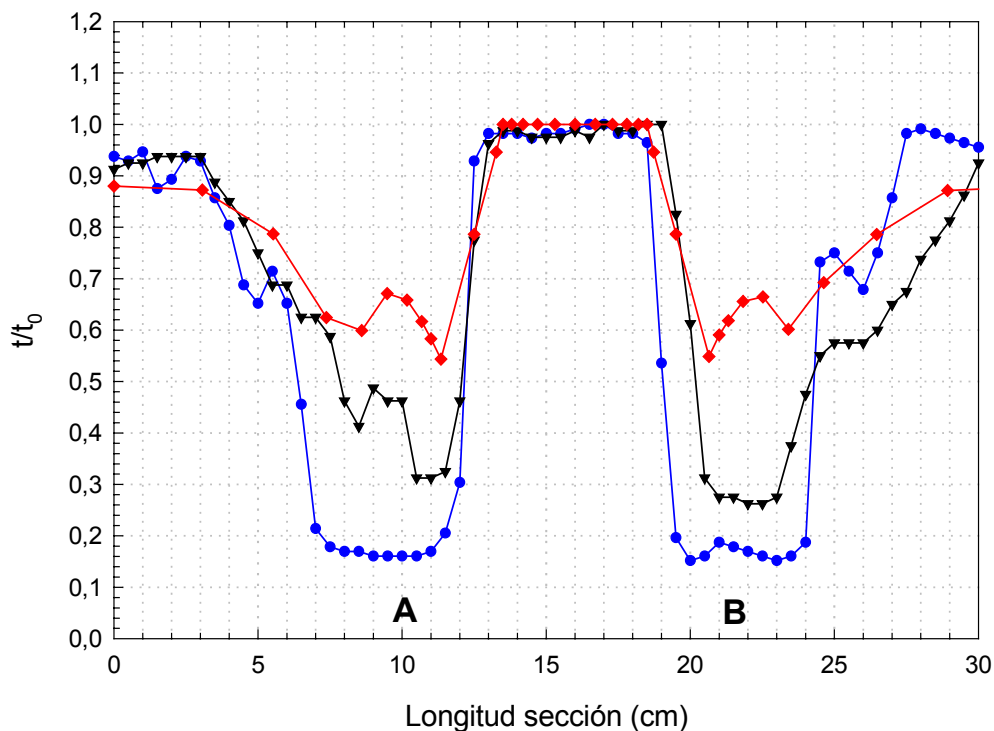


Figura 8.22: Comparación entre la distribución de espesores normalizada obtenida a lo largo de una sección definida para una temperatura de conformado de 140°C, utilizando un molde de geometría B en las mezclas EVOH/Ionómero (80/20) —●— y EVOH/PA/Ionómero (80/10/10) —▼—. Diferencias con la distribución encontrada en la simulación mediante elementos finitos a 120°C —◆—.

Referencias Bibliográficas

- ¹ **V.E. Malpass, C.H. White**, SPE J., 27, 232 (1971)
- ² **P. Lund**, ANTEC '88, 496 (1988)
- ³ **R.L. Harris, P.F. Bruins**, "Basic Principles of Thermoforming", P.F. Bruins, Ed. Gordon and Breach (1973)
- ⁴ **D.H. Morton-Jones**, "Polymer Processing Engineering", Chapman & Hall, London, (1989)
- ⁵ **H. Seachtling**, "International Plastics Handbook for the Technologist, Engineer, and User", 3^a ed., Cincinnati, Hanser/Gardner, (1995)
- ⁶ **Anónimo**, *Is Multilayer Thermoforming Practical Now?*, Modern Plastics, 67 (1989)
- ⁷ **A. Mimaroglu**, *Materials & Design*, 16, 67 (1995)
- ⁸ **J. Foster**, "Solid Phase Pressure Forming: Using Polypropylene in Thermoforming", Emerging Container Technologies Conference, The Packaging Institute, USA, Downers, Grove IL, (1981)
- ⁹ **L.L. Scheiner**, *Mod. Packaging*, 34, 41 (1978)
- ¹⁰ **J.L. Throne**, *Adv. Polym. Tech.*, 8, 131 (1988)
- ¹¹ **R. Chou, I.H. Lee**, *J. Plastic Film & Sheeting*, 13, 74 (1997)
- ¹² **H. Yoshida; K. Tomizawa; Y. Kobayashi**, *J. Appl. Polym. Sci.*, 24, 2277 (1979)
- ¹³ *Technical Information of EVAL Series*, EVAL Co. of America
- ¹⁴ **J.L. Throne**, "Technology of Thermoforming", Hanser, New York (1996)
- ¹⁵ **J.F. Zappala**, *Three criteria for selecting thermforming materials*, Modern Plastics, March, 83 (1998)
- ¹⁶ **Anónimo**, *Thermoformable EVOH is designed to meet flexible packaging needs*, Modern Plastics, January, 109 (1997)
- ¹⁷ **M. Mogilevsky, A. Siegmann, S. Kenig**, *Polym. Eng. Sci.*, 38, 322 (1998)

Conclusiones y Desarrollos Futuros

9.1. Conclusiones

El presente trabajo ha constituido un intento por profundizar en el estudio de mezclas binarias y ternarias basadas en un copolímero EVOH y al que se le ha adicionado una poliamida amorfa y/o un ionómero, con la finalidad de mejorar la termoconformabilidad del copolímero EVOH puro en procesos de conformado profundo y manteniendo a su vez, unas buenas propiedades barrera a gases.

El trabajo experimental se ha centrado, en una primera parte, en el estudio y caracterización de las mezclas binarias y ternarias mediante la utilización de diversas técnicas como DSC, TGA, WAXS, SEM, DMA. Como parte importante de esta caracterización, se ha llevado a cabo también un estudio del comportamiento mecánico de las mezclas, así como algunas medidas de permeabilidad al oxígeno en seco y en húmedo. Asimismo, se ha realizado un análisis mediante el método de los elementos finitos sobre diversos diseños de moldes, con el propósito de predecir la evolución del conformado y la distribución de espesores alcanzada en la pieza. Estos resultados han sido comparados con los obtenidos en un proceso real de termoconformado positivo a vacío sobre distintos moldes.

Del trabajo realizado se pueden resaltar las siguientes conclusiones:

1. Los estudios de caracterización llevados a cabo en las mezclas binarias y ternarias de sus propiedades térmicas, mecánicas y morfológicas, mediante el empleo de técnicas como DSC, SEM, DMA, TGA (*capítulo 3*) y utilizando muestras obtenidas tanto por moldeo por compresión desde el fundido como por extrusión, indican que los sistemas no presentan miscibilidad desde un punto de vista termodinámico. Sin embargo, en algunas mezclas,

especialmente las que incorporan ionómero, es posible observar la existencia de un cierto grado de interacción en la interfase, como se pone de manifiesto a través de las

pequeñas variaciones encontradas en las transiciones térmicas determinadas mediante DSC y DMA, así como en la forma y distribución de las partículas de la fase dispersa encontradas en las micrografías SEM de dichas mezclas.

2. La adición de contenidos elevados de ionómero en las mezclas binarias EVOH/Ionómero puede tener un efecto compatibilizador, como se observa mediante ensayos térmicos (DSC, DMA, TGA) y de microscopía (SEM), si bien dichas composiciones no son apropiadas para la obtención de películas de alta barrera a oxígeno. La presencia de ionómero en mezclas ternarias EVOH/PA/Ionómero parece inducir cierta compatibilidad en muestras con contenidos elevados de EVOH.
3. Mediante el análisis termogravimétrico (TGA) y medidas gravimétricas de sorción de agua, se ha podido determinar el contenido máximo de agua absorbida por las diferentes mezclas. Estos resultados muestran que el copolímero EVOH presenta el mayor porcentaje de agua absorbida (~9,5%), seguido de la poliamida amorfa (~8,5%) y en último lugar el ionómero, material que muestra la menor higroscopicidad de todos (~1,7%). Por otra parte las mezclas presentan, en general, valores de sorción de agua altos, siendo en algunos casos ligeramente superiores a los establecidos por la regla de las mezclas.
4. Mediante ensayos mecánicos y de microdureza, se ha observado que las mezclas binarias EVOH/PA presentan un comportamiento frágil con respecto al EVOH puro, mientras que por el contrario las mezclas binarias EVOH/Ionómero muestran un comportamiento mucho más flexible. En el caso de las mezclas EVOH/Ionómero esta flexibilidad se ve incrementada con el aumento de la velocidad de deformación. En todas las mezclas se ha observado una desviación negativa de las propiedades mecánicas con respecto a la regla de las mezclas, siendo dicha desviación menor para aquellas mezclas con contenidos elevados en EVOH. La existencia de una desviación negativa apoya la falta de miscibilidad observada durante la

etapa de caracterización. La absorción de agua en las mezclas induce una reducción drástica de las propiedades mecánicas (plastificación). Para el caso de las mezclas con poliamida este efecto plastificante es menos acusado que para el EVOH puro. Finalmente, se ha encontrado una excelente correlación entre la microdureza y parámetros mecánicos, tales como módulo de elasticidad y esfuerzo de fluencia. Estas correlaciones permiten obtener una estimación de las propiedades mecánicas a partir de ensayos relativamente sencillos de microdurezas.

5. El análisis mediante elementos finitos realizado con dos geometrías distintas de molde ha permitido predecir la evolución del conformado y la distribución de espesores en ensayos de termoconformado sobre molde positivo a vacío. El análisis por elementos finitos no ha permitido encontrar diferencias apreciables entre las tres mezclas estudiadas, ya que en el modelado no se han tenido en cuenta todas las variables reales.
6. A partir de ensayos reales de termoconformado positivo a vacío realizados sobre varias geometrías de molde y en un rango de temperaturas entre 100°C-150°C se ha observado que al igual que el EVOH puro, las mezclas binarias EVOH/PA no presentan buena termoconformabilidad en todo el rango de temperaturas estudiado, como era previsible a partir de la fragilidad observada en estas mezclas. En estas muestras se observa la presencia de defectos superficiales, fisuras, e incluso desgarros. Las mezclas EVOH/Ionómero pueden termoconformarse con facilidad en todo el rango de temperaturas 100°C-150°C, aunque se produce una reducción de espesores bastante importante, probablemente causado por su excesiva flexibilidad. Asimismo, la mezcla ternaria EVOH/PA/Ionómero 80/10/10 presenta una excelente conformabilidad cuando el proceso se realiza a temperaturas entre 120-150°C. A la vista de los resultados obtenidos en la medida de espesores realizada en las distintas piezas conformadas, se puede concluir que la mezcla ternaria EVOH/PA/Ionómero presenta una distribución más uniforme, incluso para el caso de termoconformado profundo.
7. Del apartado anterior se puede concluir también que la presencia de ionómero en pequeños porcentajes en las mezclas binarias EVOH/Ionómero y

mezclas ternarias EVOH/PA/Ionómero, permite ensanchar la ventana térmica de termoconformado del EVOH hasta solaparse con las ventanas de conformado de otros polímeros como puedan ser el PP y PS. Estos resultados tienen una gran relevancia a la hora de termoconformar sistemas multicapa que incorporan EVOH como material alta barrera.

8. Mediante ensayos de permeabilidad se ha constatado que la barrera al oxígeno en todas las mezclas ensayadas disminuye con respecto al valor obtenido para el copolímero EVOH puro en condiciones de humedad 0% y 80%HR. No obstante, la disminución de las propiedades barrera a oxígeno de las mezclas parece ser como máximo de 2 veces la permeabilidad del EVOH puro en seco (0%HR) y de 3 veces a 80%HR. Asimismo, se observa que las mezclas que menor reducción de propiedades barrera presentan son aquellas que incluyen poliamida en su composición. En cualquier caso las mezclas estudiadas siguen comportándose como materiales de alta barrera.

9.2. Desarrollos Futuros

A la vista de los resultados obtenidos hay todavía cuestiones de interés que no han sido abordadas en este trabajo y que quedan abiertas a posibles trabajos futuros. Algunas de estas consideraciones se plantean a continuación:

1. Los ensayos esfuerzo-deformación que se han realizado en este trabajo, para estudiar el comportamiento mecánico de las mezclas, han sido llevados a cabo a temperatura ambiente. Únicamente, se estudiaron las muestras a la temperatura de 120°C, al objeto de determinar los parámetros mecánicos necesarios para realizar la simulación del termoconformado. Por ello, sería conveniente poder completar el estudio con ensayos que aporten una información más precisa sobre el comportamiento mecánico que tiene lugar en las mezclas a diferentes temperaturas y dentro de la ventana térmica de interés para el conformado, con el propósito de desarrollar un modelo predictivo mediante el método de los elementos finitos que reproduzca de manera más ajustada el comportamiento de las mezclas en procesos reales de termoconformado.

2. Además de los ensayos de tracción en la Máquina Universal de Ensayos, también podrían realizarse ensayos de fluencia en el equipo DMA en el mismo intervalo de temperaturas anterior y empleando diferentes cargas.
3. Conocidas las limitaciones que presenta el copolímero EVOH utilizado en este trabajo para termoconformarse en el rango de temperaturas en el que lo hacen aquellos polímeros utilizados en los sistemas multicapa, como es el caso del poliestireno (PS) y polipropileno (PP), y teniendo en cuenta por otro lado, que las propiedades barrera obtenidas en las mezclas vendrán impuestas por el contenido introducido de EVOH, un factor de estudio importante sería la determinación del porcentaje máximo de copolímero EVOH que podría ser introducido en la mezcla para que se mantuvieran unas propiedades barrera altas y al mismo tiempo pudiera ser termoconformado formando parte de un sistema multicapa.
4. Asimismo se plantea el desarrollo de sistemas multicapa que incorporen las mezclas propuestas en este trabajo como capas barrera. De este modo, en función de la aplicación, estos sistemas deberán estar formados por la combinación de diferentes tipos de capas estructurales y las correspondientes capas adhesivas.
5. Parte de estos desarrollos futuros deben ir destinados a caracterizar y conocer mejor el producto coextruido una vez ha sido termoconformado. Algunos trabajos que se plantean podrían ser la determinación de la variación de la cristalinidad para diferentes grados de estirado, el estudio de la anisotropía presente en diferentes puntos de la pieza como consecuencia de los procesos de orientación producido durante el termoconformado, así como la medida de las propiedades barrera a gases, aromas y vapor de agua en todas las muestras conformadas.
6. Otro campo de interés puede ser el estudio del efecto sobre la estructura y propiedades barrera de los productos termoconformados que ejercen los procesos llevados a cabo a temperaturas y humedades elevadas, tales como la esterilización y pasteurización.

Algunos de estos aspectos serán abordados, en breve, como parte del trabajo a realizar en el proyecto que ha sido firmado recientemente entre los grupos: Instituto de Agroquímica y Tecnología de Alimentos (IATA), Universitat Jaume I y la multinacional japonesa Nippon Gohsei.