

MATERIALES DE BARRERA PARA ENVASES Y EMPAQUES PLASTICOS



Por: Ing. Edwin Perea Rayo
Profesional CCA - ASTIN

INTRODUCCION

El término barrera se refiere a la propiedad del empaque, que disminuye o elimina el paso de ciertas sustancias a través de su estructura. Estas sustancias pueden ser gaseosas o líquidas. El efecto de barrera depende del espesor de la capa y de las condiciones ambientales (temperatura, diferencia de presiones, así como la humedad del aire). El contenido de humedad ejerce una influencia en las velocidades de permeación.

Se entiende por materiales plásticos barrera aquellos polímeros con un efecto de barrera alto, es decir con una permeabilidad lo más pequeña posible a oxígeno, dióxido de carbono, vapor de agua, aceites, grasas, aromas, etc.

Las razones para desear que un empaque impida el paso de tales sustancias son variadas, pero se puede aducir que la razón más común es la de proteger el contenido del empaque. Dos materiales con un efecto de barrera muy alto son el copolímero de cloruro de vinilideno (PVDC) y el copolímero de etileno - alcohol vinílico (EVOH).



PERMEABILIDAD

La permeabilización ocurre normalmente cuando un gas o vapor orgánico entra en contacto con un polímero. Específicamente, la permeabilización es el flujo de un vapor desde un potencial químico hacia uno de nivel más bajo a través de una matriz. El proceso involucra varias etapas, la más lenta de las cuales es el movimiento habitual a través de las regiones no cristalinas del polímero (las regiones cristalinas no transportan vapor). Las moléculas permeantes pasan entre

los vacíos temporales en las regiones poliméricas amorfas. Estos vacíos son el resultado del movimiento parcial dependiente de la temperatura de las cadenas poliméricas. La magnitud de la velocidad de difusión depende tanto del permeante como del polímero.

Los factores que mejoran las propiedades barrera de un polímero están relacionadas con la tensión del arreglo molecular y las fuerzas que restringen el movimiento fraccional de un polímero. El tipo y densidad de las fuerzas de cohesión también son importantes. Las fuerzas de cohesión más débiles son las fuerzas de vanderwaals en las poliolefinas, mientras que las fuerzas polares en nylon, acrilonitrilo y polivinil alcohol son mucho más fuertes y más efectivas.

Los factores relacionados con el permeante son la volatilidad, el tamaño y la forma de la molécula. La volatilidad controla la concentración máxima; el tamaño y la forma están relacionadas con el movimiento a través de las vacancias temporales que se crean en el polímero. Las moléculas lineales penetran más fácilmente que las moléculas cíclicas.

El caso más simple de difusión es cuando un gas pasa a través de una membrana elástica (por ejemplo helio a través de un globo).

La velocidad de penetración se describe sencillamente por la Ley de Fick, ecuación (1).

$$J = D(C/X) \quad (1)$$

Donde:

J = Flujo permanente, volumen/ (área x tiempo)

D = Coeficiente de difusión, área/ tiempo

C = Concentración

X = Espesor de película

La permeabilidad P es el flujo por unidad de gradiente de concentración, ecuación (2).

$$P = \frac{J}{\frac{\Delta c}{\Delta x}} = J \cdot \frac{\Delta x}{\Delta c}$$

$$P = \left\{ \frac{\text{Flujo x espesor}}{\text{área x tiempo x dif. de concentración}} \right\} \text{Temp.}$$

Las unidades de P a menudo se expresan como:

$$\frac{\text{cm}^3 \cdot \text{espesor}}{\text{m}^2 \cdot \text{día} \cdot \text{atmósfera}}$$

Como lo predice la Ley de Fick, el flujo debe aumentar linealmente con el gradiente de concentración a través del polímero.

El flujo se reporta como el volumen o peso de la sustancia que permea la estructura.

El área indicada en las unidades es el área de la pared perpendicular a la dirección del flujo.

El tiempo es el que toma la ejecución de la medida de permeabilidad.

La diferencia de concentración es aquella a la cual se ejecutó la medida de permeabilidad.

La permeabilidad se mide a una temperatura dada y esta última siempre se menciona con el valor de la primera.

MATERIALES PLÁSTICOS DE BARRERA (PVDC Y EVOH)

Los envases de materiales plásticos para productos delicados, como productos alimenticios, bebidas y medicinas, exigen materiales de envasado, que cumplan numerosas condiciones. Por un lado, es preciso, que soporten esfuerzos mecánicos a distintas temperaturas (por ejemplo para el envasado en caliente a 80 °C o la conservación o esterilización a 120°C aproximadamente, para bolsas hervibles, para envases de ración para microondas, para alimentos congelados), pero también deben ser sellables en caliente. Por otro, deben ser inertes frente al producto envasado y ser impermeables a oxígeno, aromas y otras sustancias, incluso con un almacenamiento de larga duración.

Estas condiciones complejas sólo pueden ser satisfechas con frecuencia con combinaciones de diferentes materiales plásticos en forma de materiales laminados multicapa. Para ello dieron buenos resultados los materiales plásticos

de barrera con una impermeabilidad grande, sobre todo los copolímeros de cloruro de vinilideno (PVDC) y los copolímeros de etileno-alcohol vinílico (EVOH o EVAL).

COPOLIMERO DE CLORURO DE VINILIDENO (PVDC)

Los copolímeros de cloruro de vinilideno (PVDC) son materiales termoplásticos parcialmente cristalinicos con un contenido en masa de cloruro de vinilideno del 50% al menos, que se copolimerizan con uno o varios comonomeros, como por ejemplo metiléster del ácido acrílico, metiléster del ácido metacrílico, acrilonitrilo, cloruro de vinilo y ácidos carboxílicos no saturados. El transformador puede disponer de estos copolímeros en tres formas distintas: latex, laca o producto de moldeado.

Como látex en forma de dispersión acuosa de las partículas de polímero sirven para el recubrimiento. Los tipos de producto con una impermeabilidad grande contienen copolímeros con un contenido en masa de VDC del 80 al 94%. La propiedad más destacada de la dispersión es la capacidad de formar una película de polímero compacta, después de la evaporación del agua. Este proceso puede tener lugar con temperaturas relativamente bajas, que se hallan por debajo de la zona de fusión del polímero.

Como laca, es decir en forma de solución en un disolvente orgánico, se utilizan estos copolímeros igualmente para recubrimientos. La permeabilidad máxima se obtiene con copolímeros con un contenido en masa de PVDC del 88 al 93%.

La tercera forma en la que se utiliza el PVDC, es el producto de moldeo para coextrusión. Estos tipos de producto tienen contenido en masa de PVDC del 75 al 90% y el comonomero es cloruro de vinilo.

	Permeabilidad a vapor de agua ¹⁾ g-µm/(m ² ·d)	Permeabilidad a gases ²⁾	
		oxígeno cm ³ ·µm/(m ² ·d·bar)	anhídrico carbónico cm ³ ·µm/(m ² ·d·bar)
PVDC			
Latex (Ixtan WA-PA)	17	53	83
Laca (Ixtan WN-PN)	18	18	55
Lámina extrusionada (Ixtan WV-RV)	48	145	-
EVOH (Clarene)	~ 1800	22	350

COPOLIMEROS DE ETILENO - ALCOHOL VINILICO -EVOH

Los copolímeros de etileno - alcohol vinílico para capas centrales impermeables a gases son copolímeros estadísticos con un contenido en masa de alcohol vinílico del 66 al 82%. Se fabrican a partir de copolímeros de etileno - acetato de vinilo por saponificación y son, como el PVDC, materiales termoplásticos parcialmente cristalinos.

VENTAJAS Y DESVENTAJAS

Las ventajas del PVDC residen, por un lado, en la gran variedad de sus formas de aplicación, ya mencionadas, para la fabricación de láminas multicapa y, por otro, en las propiedades y en los recubrimientos fabricados con él, tales como:

Permeabilidad extremadamente pequeña para agua, vapor de agua, gases secos y húmedos, así como aromas, véase la tabla 1.

Resistencia a aceites, grasas y numerosos productos químicos.

Capacidad de sellado en caliente y con ultrasonido.

Resistencia a desgaste, transparencia y brillos altos.

1 según DIN 53 122 T 1 (38 °C; 90% hum. rel. del aire)

2 según DIN 53 380 (a 23 °C y 0% hum. rel. del aire)

Tabla 1. Permeabilidad de PVDC y de EVOH

Capacidad de impresión.

Sin embargo, el PVDC también posee algunos inconvenientes, como son:

Reducida estabilidad térmica en la transformación, que exige un equipamiento resistente a la corrosión de las máquinas de transformación.

Reducida resistencia a radiaciones ultravioleta, por lo que tiende a fragilizarse, e insuficiente reutilización del desecho de producción.

Reducida resistencia a bases y disolventes.

Frente al PVDC, el material plástico de barrera EVOH se caracteriza por las siguientes propiedades positivas:

Transformación sencilla por extrusión e inyección y posibilidad de la utilización del material de desecho regenerado.

Las láminas de EVOH son altamente impermeables a gases secos y a aromas. Con un contenido en comonomero de vinilalcohol alto, el EVOH es aproximadamente 10

veces menos permeable que los recubrimientos de PVDC, 20 veces menos permeable que las láminas de PVDC extrusionadas y unas 80 veces menos permeable que los copolímeros de acrilonitrilo. Por otro lado, los copolímeros con un contenido en comonomero de etileno más alto poseen una permeabilidad comparable a la del PVDC.

Resistencia a aceites, grasas, hidrocarburos aromáticos y clorados, cetonas, éter, alcoholes superiores, ácidos, bases y soluciones salinas débiles y a radiaciones ultravioleta.

Transparencia y superficie brillante.

Como inconvenientes de los copolímeros de EVOH cabe mencionar:

Higroscopicidad

Capacidad de embutición limitada con temperaturas bajas.

Elevada rigidez.

Reducida resistencia a alcoholes inferiores y a ácidos fuertes.

Estos inconvenientes son tanto más manifiestos cuanto mayor sea el contenido en comonomero de alcohol vinílico.

En las aplicaciones usuales se fabrican con los dos copolímeros PVDC y EVOH láminas o recubrimientos brillantes, transparentes, que se pueden imprimir sin un tratamiento previo y que cumplen las normas legales referentes a envases para productos alimenticios.

Ninguno de los dos materiales de barrera se presta por sí solo para todas las aplicaciones para productos de envasado, sino que para determinadas aplicaciones es especialmente ventajoso el empleo de PVDC, mientras que para otras se presta mejor el EVOH, véase la tabla 2.

La utilización de PVDC parece especialmente interesante en aquellos casos en los que no sólo interesa la permeabilidad a gases, sino también otras ventajas, como la impermeabilidad a vapor de agua y la capacidad de sellado en caliente. Esto es, por ejemplo, válido para láminas de PVC rígido, que, para la fabricación de blister se recubren o coextrusionan en la industria farmacéutica con PVDC, así como para el recubrimiento de papel y de láminas de PP orientadas, pero también en aquellos casos en los que las propiedades de barrera del material de envasado frente a gases se garantizan ya con capas de PVDC muy finas de 1 a 10 µm. La utilización de una capa de EVOH sería antieconómico, a causa de su mayor precio.

Propiedad	Unidad	EVOH	PVDC
Espesor	µm	15	30
Temperatura de fusión	°C	180	150 a 160
Resistencia a rotura en el sentido de la máquina	MPa	80	84
transversalmente al sentido de la máquina	MPa	52	100
Alargamiento de rotura en el sentido de la máquina	%	160	38
transversalmente al sentido de la máquina	%	200	52
Módulo de elasticidad en el sentido de la máquina	MPa	1960	320
transversalmente al sentido de la máquina	MPa	1860	330
Contenido en humedad	%	3,8	0,1
Permeabilidad relativa a vapor de agua	-	1	0,22
Permeabilidad relativa a oxígeno	-	1	150
Turbidez	%	1,8	6,0

Tabla 2. Comparación de las propiedades del EVOH y PVDC

Por el contrario, el EVOH es, no sólo por razones económicas, sino también técnicas, la alternativa más favorable del PVDC en aquellos casos en los que se exige una elevada protección contra gases y por lo tanto una capa de barrera más gruesa, entre ellos para botellas coextrusionadas a base de PP o de HDPE, o para aplicaciones que exigen las propiedades especiales del EVOH, por ejemplo su resistencia a radiaciones ultravioleta.

Resumiendo, se puede decir, que los dos materiales de barrera estudiados se complementan más que compiten entre sí. Ambos contribuyen en gran medida a la protección del producto envasado y brindan así a la industria del envasado nuevas perspectivas, incluso para las aplicaciones de los materiales plásticos tradicionales.

BIBLIOGRAFIA

- M. BOYSEN, Rheinberg. -- Materiales plásticos de barrera para envases en un estudio comparativo. -- PLASTICOS UNIVERSALES, Vol. 1, No. 3, 1987 p. 157-161.
- SERRANO, Carlos. --Diseño de empaques con materiales de barrera. -- TECNOLOGIA DEL PLASTICO, No. 55 jun.-jul. 1994, p. 5-6.
- FINLAYSON, Kier M. --Plastics film technology volume one.
- BEKUM. --El mejoramiento de las propiedades de barrera. -- Catálogo de coextrusión. 23p. il.