

COMPORTAMIENTOS NO-FICKIANOS DE LOS FILMS METALIZADOS EN NIVELES DE HUMEDAD RELATIVA ALTOS

Resumen

Debido a sus altas propiedades de barrera, los films metalizados de monopolímero se utilizan a menudo para materiales de embalaje tradicionales y sostenibles. A base de sustratos de poliolefina, se consideran reciclables cuando la fina capa de revestimiento contiene muy poca metalización. Para diversas aplicaciones, los films metalizados deben examinarse por sus propiedades de barrera, como el ratio de transmisión de vapor de agua (WVTR). Sin embargo, ya sea históricamente o en la actualidad, medir el WVTR de films metalizados ha demostrado ser un desafío para obtener valores repetibles debido a su misterioso comportamiento no-fickiano (es decir, el material cambia con el aumento de la exposición a la humedad). Por eso, qué es lo que se debería saber sobre films metalizados y cuáles serían los mejores métodos de laboratorio para obtener resultados más precisos?

Problemas al testear films metalizados

La medición del ratio de transmisión de vapor de agua (WVTR) de los films metalizados puede ser un desafío. Incluso para el mismo material, diferentes laboratorios informaron diferentes resultados de WVTR cuando se utilizó humedad relativa (RH) extrema, como 90% RH, ya que diferentes laboratorios pueden tener sus propios criterios para finalizar un test. Algunos tests pueden detenerse prematuramente antes de alcanzar el estado de equilibrio final.

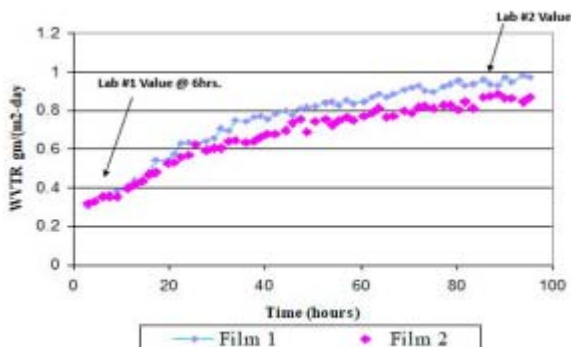


Fig. 1. Typical Non-Fickian material WVTR test data curve at high RH

Fig 1. Muestra cómo el WVTR puede continuar cambiando incluso cerca de 100 horas de test cuando se provoca el film a 38° C, 90% de HR. Por lo tanto, varias duraciones de test pueden producir datos WVTR bastante diferentes. Se sugiere que este tipo de materiales exhibieron un comportamiento no-fickiano.

¿Qué es el comportamiento no-fickiano?

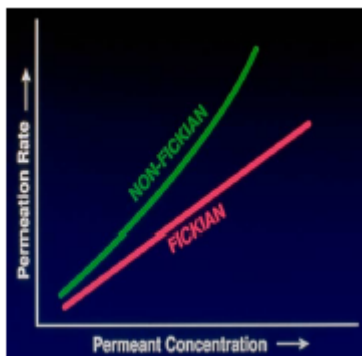


Fig. 2. Illustration of Fickian and Non-Fickian Behavior

Según la ley de difusión de Fick, un proceso de difusión que obedece a las leyes de Fick se llama difusión normal o de Fick; de lo contrario, se denomina difusión no-fickiana. De manera similar, para los materiales Fick (o aquellos que obedecen la Ley Fick), la permeabilidad es lineal con la concentración para todos los rangos de concentración. Algunos materiales se ven afectados negativamente por la absorción de humedad y, por lo tanto, se reduce la barrera; se denominan materiales no-fickianos. (Figura 2.).

El conocimiento más común nos dice que el agua, que es altamente polar, solo reaccionará de esta manera con grupos poliméricos polares que dependen de enlaces de hidrógeno. Algunos ejemplos famosos de material no-fickiano son el nailon y el EVOH. Otros grupos polares como PEI; aunque absorben agua, no se ven afectados ya que sus propiedades de barrera no dependen de los enlaces de hidrógeno. Sin embargo, los siguientes estudios nos dirán que los films metalizados también pueden tener comportamientos no-fickianos.

Resumen del estudio histórico de AMETEK MOCON sobre film de PET metalizado

A principios de 2000, AMETEK MOCON realizó un estudio de perfil WVTR en un tipo de film metalizado a base de PET (75 gauge OPP/Impresión y adhesivo/48 gauge met-PET) a diferentes niveles de HR, y con diferentes tipos de analizadores de permeabilidad de vapor de agua. El propósito de este estudio fue revelar la verdadera causa de las inconsistencias en los datos reportados y averiguar si esto se debió al método de test, el instrumento o las condiciones de test.

El primer test fue en un MOCON PERMATRAN-W 3/31 (ASTM F -1249) (Figura 3). Los tests se llevaron a cabo durante 48 horas en cada nivel en secuencia desde las condiciones de HR más baja hasta las más altas. De acuerdo con este método, un lado de la muestra se provocó con una HR específica constante mientras que el flujo del otro lado pasó por un detector de infrarrojos modulado y se cuantificó. El estudio se realizó a 37,8°C con 50%, 75%, 90% y 100% HR. A modo de comparación, también se incluye en el gráfico una curva de comportamiento de Fick calculada (basada en el valor testado del 50% de Fd-I). (Fig. 3.)

ESTUDIOS HISTÓRICOS Y RECIENTES SOBRE FILMS METALIZADOS

Cuando se compara con la respuesta Fickiana predicha como se muestra en la Fig. 3, el material actuó claramente de una manera no-Fickiana. El valor de WVTR casi se duplicó de 90% RH a 100% RH. El resultado del test WVTR al 100% de HR fue casi 10 veces mayor que los datos calculados si el material fuera Fickiano. Esto significa que las condiciones de HR más altas tuvieron un mayor impacto en la calidad de barrera del material que las condiciones de HR más bajas. Se realizó un segundo test (al 50% de HR) en la misma muestra exacta después del análisis de 100% HR. Los resultados indicaron que la barrera anterior al 50% de HR no era recuperable después de haber sido expuesta a 100% HR. Otros tests con el mismo material en varios instrumentos MOCON Legacy indicaron que los resultados son similares a los obtenidos con PERMATRAN-W 3/31 y mostraron comportamientos No-Fickianos.

Estudios recientes de AMETEK MOCON sobre una nueva generación de films metalizados

En el rápido avance de 2021, se han inventado y fabricado más films metalizados. ¿Están mejorando y están libres de los comportamientos de No-Fickianos? AMETEK MOCON probó el WVTR con algunos nuevos Nms metalizados utilizando nuestra nueva generación de analizadores de permeabilidad. Esta vez hubo dos tipos de films metalizados con OPET y BOPP como sustratos, respectivamente.

Los estudios se realizaron en un analizador de permeabilidad MOCON Legacy PERMATRAN-W 3/33, y dos analizadores de próxima generación PERMATRAN-W 3/34 y AQUATRAN 3/38 (Fig. 4.) Los estudios WVTR se realizaron en las siguientes condiciones de test & 37.8° C, con niveles de humedad relativa del 50%, 75%, 85%, 90% y 100%.

Resultados del test

Las siguientes tablas de datos (Tabla 1 y 2) y el gráfico (Fig. 5) demuestran la tendencia del perfil WVTR desafiado por diferentes niveles de HR tanto para films metalizados basadas en OPET como basadas en BOPP. Se promediaron tres resultados de cada uno de los tres analizadores de permeabilidad WVTR diferentes (9 puntos de datos en total) para generar cada punto de datos en el gráfico. Los analizadores de permeabilidad utilizados fueron el PERMATRAN-W 3/33, EL PERMATRAN-W 3/34 y el AQUATRAN 3/38.

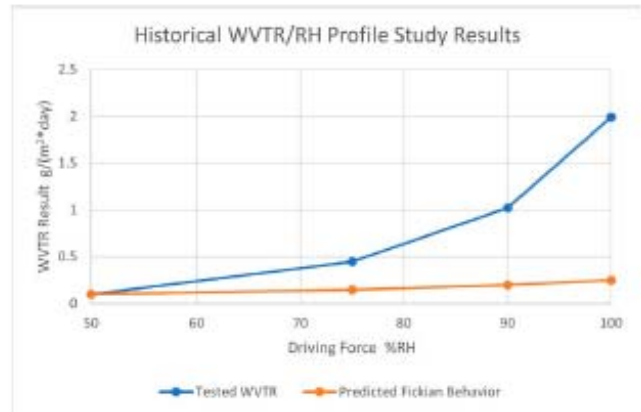


Fig. 3 WVTR tested results vs calculated Fickian behavior values



Fig. 4. MOCON Permeation Instruments

Substrate	%RH	Average WVTR g/(m² · day)	Std. Dev.
OPET	50	0.111	0.085
OPET	75	0.322	0.121
OPET	85	0.518	0.189
OPET	90	0.609	0.203
OPET	100	1.291	0.359

Table 1. OPET-based Metalized Film Average WVTR Results (from 9 separate tests)

Substrate	%RH	Average WVTR g/(m² · day)	Std. Dev.
BOPP	50	0.052	0.016
BOPP	75	0.087	0.015
BOPP	85	0.117	0.016
BOPP	90	0.149	0.030
BOPP	100	0.243	0.074

Table 2. BOPP-based Metalized Film WVTR Results (from nine separate tests)

LOS NUEVOS ESTUDIOS DE FILMS METALIZADOS CUENTAN MÁS HISTORIAS

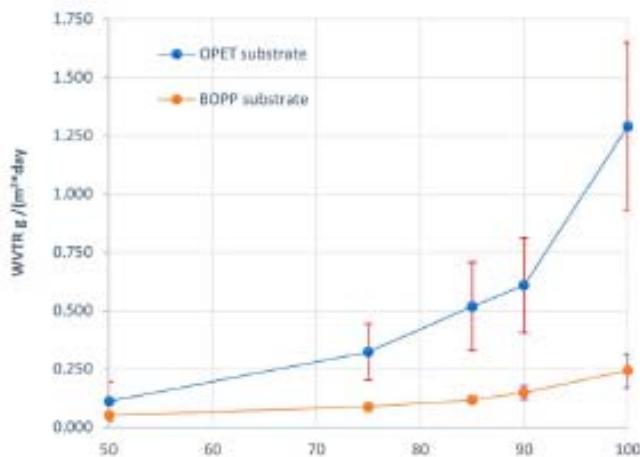


Fig 5. WVTR Comparison for OPET-based and BOPP-based metalized films

mejor consistencia, esta estructura comenzó a mostrar un comportamiento no-fickiano después del 85% de HR.

En primer lugar, parece que los films metalizados basadas en OPET y BOPP exhibieron comportamientos no-fickianos en ciertos grados, y el material basado en OPET mostró una ruptura de la barrera relativamente más severa a niveles de HR más altos. En segundo lugar, la desviación estándar de los resultados del test mostró una mayor dispersión en los valores para el film metalizada basada en OPET. El film basada en OPET también mostró una mayor desviación con el aumento de los niveles de HR%. Si bien el WVTR de el film metalizada a base de BOPP mostró una

Para explicar las rupturas de barrera más severas de las basadas en OPET, podría comenzar con el PET como un polímero polar, por lo que es más probable que se una a las moléculas de agua. Por lo tanto, la capa metalizada sobre sustratos de PET podría verse comprometida más fácilmente debido a la expansión del sustrato en un ambiente de alta humedad.

El BOPP, por otro lado, es no polar e hidrofóbico, lo que lo hace más estable bajo niveles moderados de humedad. Esta film comenzó a mostrar un comportamiento no-fickiano en desafíos de HR más altos, lo que puede deberse a alguna sinergia no reconocida entre la capa metalizada y una mayor humedad.

Debido a las razones y observaciones anteriores, es fundamental analizar WVTR a la HR real para films metalizados.

No se recomienda testear WVTR en un nivel y luego extrapolar WVTR a otros niveles de HR. Para los tests de comparación de estas films metalizados, se recomienda una HR más moderada como test de gas de test (0% de HR de referencia entre los fabricantes de films metalizados y sus clientes) (por ejemplo, 70-75% de HR).

Conclusión

- Los films metalizados exhiben un comportamiento no-Fickiano a niveles de humedad más altos, por lo que no se recomienda extrapolar los resultados de WVTR a otras condiciones de humedad relativa.
- Los sustratos con naturaleza ligeramente hidrófila o polar muestran comportamientos no-fickianos más severos.
- Para evitar un impacto de HR más alto en la barrera de este tipo de film metalizada, la humedad relativa debe controlarse a niveles moderados.
- Si se necesita una alta humedad relativa, como 90% de humedad relativa, para realizar el test, es posible que se necesite más tiempo de test para que el material no-fickiano alcance el equilibrio final y revele su verdadero nivel de barrera.