

Caracterización de Empaques Poliméricos Mediante Calorimetría Diferencial de Barrido Y Análisis Termogravimétrico

Gladis Iveth Aguilar Díaz, Alexandra Abigail Alguera Rivas, German Rodrigo Araujo Barahona, María Dolores Rovira Quezada *

Universidad Centroamericana “José Simeón Cañas”

Departamento de Ingeniería de Procesos Y Ciencias Ambientales

San Salvador, El Salvador

00016012@uca.edu.sv

00024813@uca.edu.sv

00025412@uca.edu.sv

mrovira@uca.edu.sv

Abstract—La Calorimetría Diferencial de Barrido (DSC) y el Análisis Termogravimétrico (TGA) son ampliamente utilizados para estudiar las propiedades térmicas de los polímeros. En el presente trabajo se hizo uso de estas técnicas para caracterizar diversas muestras de empaques flexibles comerciales en el país y así definir los materiales más comúnmente utilizados. Para todas las muestras sus componentes fueron identificados a través de su punto de fusión. Los polímeros más utilizados en dichos empaques son el polietileno y el polipropileno, los polímeros EVOH y PA-6 se encontraron presentes en los empaques de productos lácteos y embutidos, donde cumplen la función de incrementar la barrera al oxígeno. Los resultados DSC revelaron la heterogeneidad entre las propiedades térmicas de los diferentes tipos de polietilenos y polipropilenos analizados y la necesidad de borrar el historial térmico con la finalidad de obtener curvas DSC con mejor resolución que faciliten el proceso de identificación de polímeros. Por otra parte, los análisis TGA confirmaron las diferencias entre los distintos tipos de polietilenos y polipropilenos, y mediante la derivada de la curva termogravimétrica (DTG) fue posible ubicar el inicio de la descomposición térmica de los polímeros EVOH y PA-6 en 330°C y 350°C, respectivamente, mientras que los polietilenos y polipropilenos presentaron el inicio de su descomposición cerca de los 430°C.

Palabras Clave— Cristalinidad, Descomposición Térmica, DSC Historial Térmico, TGA.

I. INTRODUCCIÓN

Las técnicas de identificación de materiales poliméricos son de gran interés, principalmente en la aplicación del control y aseguramiento de calidad de materias primas, así como en los análisis de desarrollo e innovación de nuevos parámetros en el proceso de manufactura de plásticos. Dentro de los métodos más comunes para la caracterización y estudio de los polímeros está la calorimetría diferencial de barrido (DSC) y el análisis termogravimétrico (TGA), ambas técnicas son empleadas en este estudio [1].

La calorimetría diferencial de barrido (DSC) es una técnica en la cual se mide la diferencia en el flujo de calor entre una sustancia y una referencia, como una función de la temperatura y/o tiempo, mientras ambas son sometidas a un programa de temperatura controlada, constituye una herramienta fundamental en el análisis térmico, la información que puede generarse a partir de la aplicación de esta técnica permite tener una comprensión detallada del comportamiento de las estructuras cristalinas y amorfas de los diferentes componentes poliméricos en función de la temperatura; capacidades caloríficas, puntos de fusión y cristalización, pureza de compuestos cristalinos, entalpías de reacción, transiciones de primer y segundo orden, son ejemplos de los parámetros térmicos que pueden ser estudiados en el campo de polímeros a través del DSC[2].

El análisis termogravimétrico (TGA) es una técnica experimental que mide los cambios de masa de una muestra, mientras ésta es calentada, enfriada o retenida isotérmicamente en una atmósfera determinada, se emplea principalmente para el análisis cuantitativo de componentes volátiles, en los materiales poliméricos, representa una herramienta muy útil para determinar la composición de aditivos y plastificantes, como para conocer las etapas de descomposición térmica y estudiar la cinética y mecanismos de reacción de los polímeros [3].

El presente estudio se enfoca en las técnicas de caracterización de pellets y películas flexibles de empaque de alimentos procesados, para ello se aplican las técnicas de análisis térmico, mediante los puntos de fusión obtenidos en las curvas de DSC pueden identificarse los componentes de los materiales poliméricos, los resultados se validan de forma más detallada a partir de las temperaturas de descomposición por medio de las derivadas de las curvas termogravimétricas (DTG).

II. MATERIALES Y MÉTODOS

A. Muestras problema

Las muestras analizadas consistieron en pellets de los polímeros de mayor aplicación en empaques flexibles y muestras de empaques multicapa encontrados comercialmente, en la tabla I se presenta la descripción de las muestras.

TABLA I
DESCRIPCIÓN DE LAS MUESTRAS ANALIZADAS.

No. de muestra	Polímero(s)	Descripción
1	LDPE	Pellet
2	LLDPE	Pellet
3	LLDPE	Pellet
4	LLDPE	Pellet
5	HDPE	Pellet
6	PP Homopolímero	Pellet
7	PP Copolímero	Pellet
8	PP Terpolímero	Pellet
9	Desconocido	Empaque de producto de limpieza
10	Desconocido	Empaque de hortalizas
11	Desconocido	Empaque de Queso
12	Desconocido	Empaque de Embutidos
13	Desconocido	Empaque de Jugo Pounche
14	Desconocido	Empaque de Queso
15	Desconocido	Empaque de Embutidos

B. Metodología Experimental

Los análisis de calorimetría diferencial de barrido se llevaron a cabo en un DSC 3+ de Mettler Toledo, calibrado con un estándar de indio. Los análisis TGA y la pesada de muestra se realizaron en una TGA 2 de Mettler Toledo con una exactitud del 0.005%. En los análisis DSC se utilizaron aproximadamente 10mg por muestra, mientras que en los análisis TGA se usaron 20mg.

El programa de temperatura DSC consistió en un primer calentamiento desde 25°C hasta 250°C a una velocidad de 10°C/min, sosteniendo la temperatura de 250°C por 5 minutos, seguido de un enfriamiento controlado de 250°C hasta 25°C a una velocidad de 10°C/min, y subsecuentemente, un segundo calentamiento hasta 250°C

a 10°C/min., se utilizó nitrógeno como gas de purga a una velocidad de flujo de 20mL/min.

Los análisis TGA se llevaron a cabo en una atmósfera de nitrógeno a una velocidad de flujo de 50mL/min, las muestras fueron calentadas desde una temperatura de 30°C hasta 600°C a una velocidad de 20°C/min.

III. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

A. Análisis DSC de polietilenos y polipropilenos

En la tabla II se presentan los calores de fusión del primer (ΔH_1) y segundo calentamiento (ΔH_2) realizados para las distintas muestras de polietilenos y polipropilenos analizadas, es importante señalar que los valores del calor de cristalización durante la etapa de enfriamiento controlado (ΔH_c) fueron bastantes cercanos al calor de fusión del segundo calentamiento, lo que indica que efectivamente los cristales formados fundieron en el segundo calentamiento de las muestras, también en la tabla II se muestran las temperaturas de fusión de pico (T_{mp}).

Además, para estas muestras se calcularon los porcentajes de cristalinidad en el primer y segundo calentamiento ($\%C_1$ y $\%C_2$, respectivamente) utilizando la ecuación 1, donde ΔH_f es el calor de fusión del polímero en cuestión obtenido como la integral de flujo de calor (curva DSC) en el rango de fusión y ΔH_f^0 es el calor de fusión del polímero 100% cristalino, estos últimos valores usualmente son obtenidos a través de ensayos de difracción de rayos X [4], el calor de fusión 100% del polietileno es de 292.94J/g, mientras que el polipropileno tiene un valor de 206.74 J/g [5].

$$\%C_i = \frac{\Delta H_{f_i}}{\Delta H_f^0} \cdot 100 \quad (\text{Ec. 1})$$

Como puede observarse en varios casos el porcentaje de cristalinidad disminuyó levemente tras el primer calentamiento y enfriamiento controlado, lo que es indicativo que la velocidad de enfriamiento con la que fueron formadas las fases cristalinas de las muestras 1, 3, 4 y 7 fue parecida, pero inferior a los 10°C/min [6].

TABLA II
CALORES DE FUSIÓN Y PORCENTAJES DE CRISTALINIDAD DE MUESTRAS DE POLIETILENOS Y POLIPROPILENOS.

Muestra	ΔH_1 (J/g)	ΔH_2 (J/g)	ΔH_c (J/g)	$\%C_1$	$\%C_2$	T_{mp} (°C)
1	93.50	90.28	90.44	31.9	30.8	110.46
2	100.40	95.7	95.81	34.3	32.7	123.69
3	94.42	94.96	95.17	32.2	32.4	105 y 120

4	80.62	77.31	77.55	27.5	26.4	110 y 121
5	147.46	164.58	167.34	50.3	56.2	131.27
6	80.68	90.58	90.5	39.0	43.8	164.71
7	65.14	60.74	61.24	31.5	29.4	139.28
8	41.45	43.47	44.06	20	21	134.96

Entre las muestras de polietilenos, la muestra 5 (HDPE) fue la que presentó los mayores valores de cristalinidad, seguida de la muestra 2 (LLDPE) y la muestra 1 (LLDPE), además al observar las curvas DSC del segundo calentamiento de estas (ver figura 1) se logra apreciar un comportamiento térmico muy diferente entre las muestras, particularmente llama la atención que las muestras 2, 3 y 4 compuestas todas por LLDPE presenten una discordancia tan marcada; mientras la muestra 2 presenta un solo pico endotérmico en 124°C, las muestras 3 y 4 muestran dos picos, uno cercano a los 120°C y otro en 110-115°C, esto se debe a que el LLDPE es obtenido a través de la copolimerización del etileno con diferentes olefinas como el butano, hexano, octano y 4-metil-1-pentano, dependiendo de la olefina utilizada se obtienen LLDPE con diferente distribución de pesos moleculares y por ende diferentes características térmicas [7].

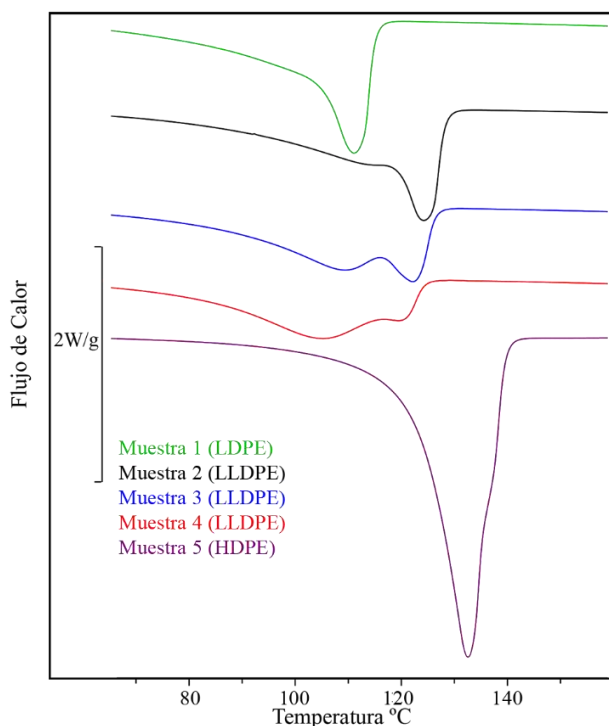


Fig. 1 Curvas DSC del segundo calentamiento de los diferentes tipos de polietilenos analizados (exotérmico hacia arriba).

Por otra parte, los polipropilenos analizados también presentaron heterogeneidad tanto en sus porcentajes de cristalinidad como en sus

curvas DSC, siendo la muestra 6 (polipropileno homopolímero) la que presentó mayores porcentajes de cristalinidad, seguida de la muestra 7 (polipropileno copolímero), resultando ser la muestra 8 (polipropileno terpolímero) la de menor cristalinidad, además de que todas presentaron comportamientos de fusión muy diferentes (ver figura 2), lo que se debe principalmente a que el polipropileno homopolímero resulta de la polimerización únicamente del propileno, consiguiéndose un material más cristalino, por otro lado, el polipropileno copolímero es obtenido mediante la copolimerización del propileno con una olefina, un tercer componente es agregado en el caso del terpolímero, es por eso que en estos últimos dos se observan menores puntos de fusión y la formación de múltiples picos de fusión asociados con la presencia de diferentes fases cristalinas [8].

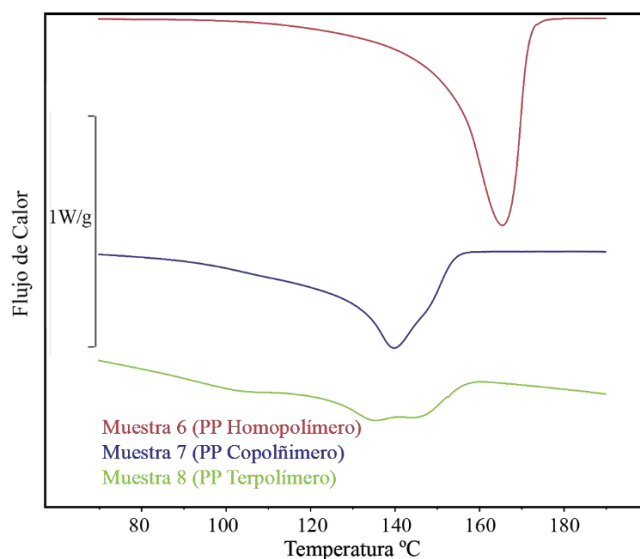


Fig. 2 Curvas DSC de los diferentes tipos de polipropilenos analizados (exotérmico hacia arriba).

B. Historial térmico de mezclas poliméricas

En la figura 3 se muestra el primer y segundo calentamiento de una muestra de empaque flexible, en el primer calentamiento se observa un pico endotérmico de fusión en 123°C con ciertas irregularidades, sin embargo, tras realizarse el enfriamiento controlado se pueden apreciar dos picos de fusión en 111.3°C y 123°C, atribuibles a la presencia de dos polímeros.

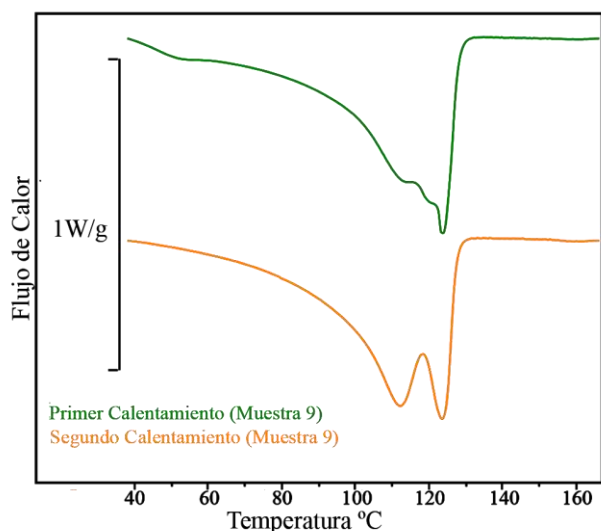


Fig. 3 Curvas DSC del primer y segundo calentamiento de la muestra 9 (exotérmico hacia arriba).

Un fenómeno similar se pudo observar en el primer y segundo calentamiento de la muestra 10 (ver figura 4), donde en el primer calentamiento se observa una ancha región de fusión entre 80-130°C y otra entre 145-175°C, al realizarse el segundo calentamiento se logran observar dos picos de fusión mejor definidos en 110°C y 121°C con un tercer pico también mejor definido en 163.30°, lo que significa que la muestra está constituida por tres polímeros insolubles entre sí.

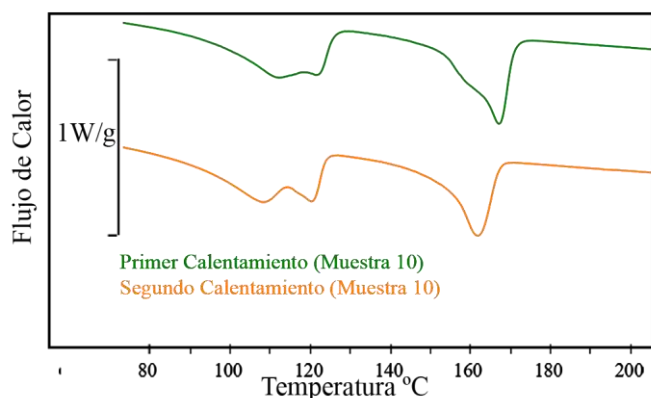


Fig. 4 Curvas DSC del primer y segundo calentamiento de la muestra 10. (exotérmico hacia arriba)

C. Identificación de polímeros

La identificación de los polímeros presentes en las muestras de empaques flexibles se realizó comparando las temperaturas de fusión en las curvas DSC contra los rangos de fusión encontradas en la literatura para diferentes polímeros comunes usados en el rubro del empaque flexible, las que se muestran en la tabla III.

TABLA III
RANGO DE FUSIÓN DE DISTINTOS POLÍMEROS.

Polímero	Rango de Fusión °C
Poliétileno de baja densidad (LDPE)	105 – 115 [9]
Poliétileno lineal de baja densidad (LLDPE)	115 – 125 [10]
Polipropileno isotáctico (PP-i)	160 – 168 [10]
Polipropileno atáctico (PP-a)	139 – 145 [10]
Etil-vinil-alcohol (EVOH)	170 – 190 [10]
Poliamida 6 (PA-6)	218 – 225 [10]

Tomando la información del segundo calentamiento de las muestras 9 y 10 (figuras 3 y 4) se pueden identificar los polímeros LDPE y LLDPE en la primera y los polímeros LDPE, LLDPE y PP en la segunda. En la figura 5 se presentan las curvas DSC del segundo calentamiento de las muestras 11 a 15, para la muestra 11 (ver figura 5a) se observa una curva con cuatro picos de fusión en 104.3°C, 124.2°C, 172.3°C y 217.7°C, de acuerdo con la tabla IV el empaque está compuesto por: LDPE, LLDPE, etil-vinil-alcohol (EVOH) y poliamida 6 (PA-6). En la figura 5b se observan dos picos de fusión en 110.2 °C y 218.5°C, por lo que la muestra 12 presenta una mezcla binaria inmiscible compuesta por LDPE y PA-6. La figura 5c presenta la curva DSC de la muestra 13 en la que se observan cuatro picos de fusión cuyas temperaturas son 112.8 °C, 124.2 °C, 183.7 °C y 223.3 °C, siendo los polímeros identificados: LDPE, LLDPE, EVOH y PA-6. La curva DSC de la muestra 14 se presenta en la figura 5d, donde se observan tres picos de fusión en 121.3 °C, 161 °C y 217.7 °C, estos valores corresponden a una mezcla inmiscible de LLDPE, PP y PA-6. Finalmente, la figura 5e presenta la curva DSC de la muestra 15 cuyos picos de fusión corresponden a las temperaturas de 107.2 °C, 121.3 °C, 138.3°C, 189.3°C y 220.5°C, al comparar con la tabla III, es evidente que estos valores de fusión indican que la muestra está compuesta por una mezcla inmiscible de LDPE, LLDPE, Polipropileno atáctico (PP-a), EVOH y PA-6, en la tabla IV se presentan los polímeros identificados en las diferentes muestras analizadas.

Como puede observarse en todas las muestras la mezcla LDPE/LLDPE es la que se encuentra con mayor frecuencia, es bien conocida la gran aplicación de estos dos polímeros en conjunto por las buenas propiedades que aportan a los empaques flexibles, mientras que el LLDPE presenta mayor resistencia a la tracción, resistencia a la perforación y elongación, el LDPE tiene mejores propiedades de sellado térmico, abarcando temperaturas más bajas de sellado en un rango mayor [11].

TABLA IV

POLÍMEROS IDENTIFICADOS EN LAS DISTINTAS MUESTRAS DE EMPAQUE FLEXIBLES ANALIZADAS.

Muestra	Polímeros identificados
9	LDPE/LLDPE
10	LDPE/LLDPE/PP
11	LDPE/LLDPE/EVOH/PA-6
12	LDPE/PA-6
13	LDPE/LLDPE/EVOH/PA-6
14	LLDPE/PP/PA-6
15	LDPE/LLDPE/PP-a/EVOH/PA-6

buenas barreras al vapor de agua, éstas presentan una baja barrera al oxígeno, por lo que capas de los polímeros EVOH y PA-6 son empleados en empaques de lácteos, embutidos y carne, en los que es requerido mantener el producto en bajas concentraciones de oxígeno con la finalidad de evitar reacciones que puedan comprometer el sabor y aroma, además de permitir extender la vida en anaquel. Los empaques de esta naturaleza son diseñados para conseguir buenas propiedades de termoencogimiento que permitan a la película adherirse a la superficie del producto, complementado con las propiedades de buena sellabilidad y claridad para que el consumidor pueda observar el producto, todas estas propiedades son alcanzadas combinando varias capas de diferentes polímeros [12], como ilustran los resultados presentados en la tabla IV.

Además de la mezcla de polipropilenos se observó la presencia de otros polímeros tales como la PA-6 y el EVOH, es bien sabido que, si bien la combinación LDE/LLDPE da como resultado empaques con

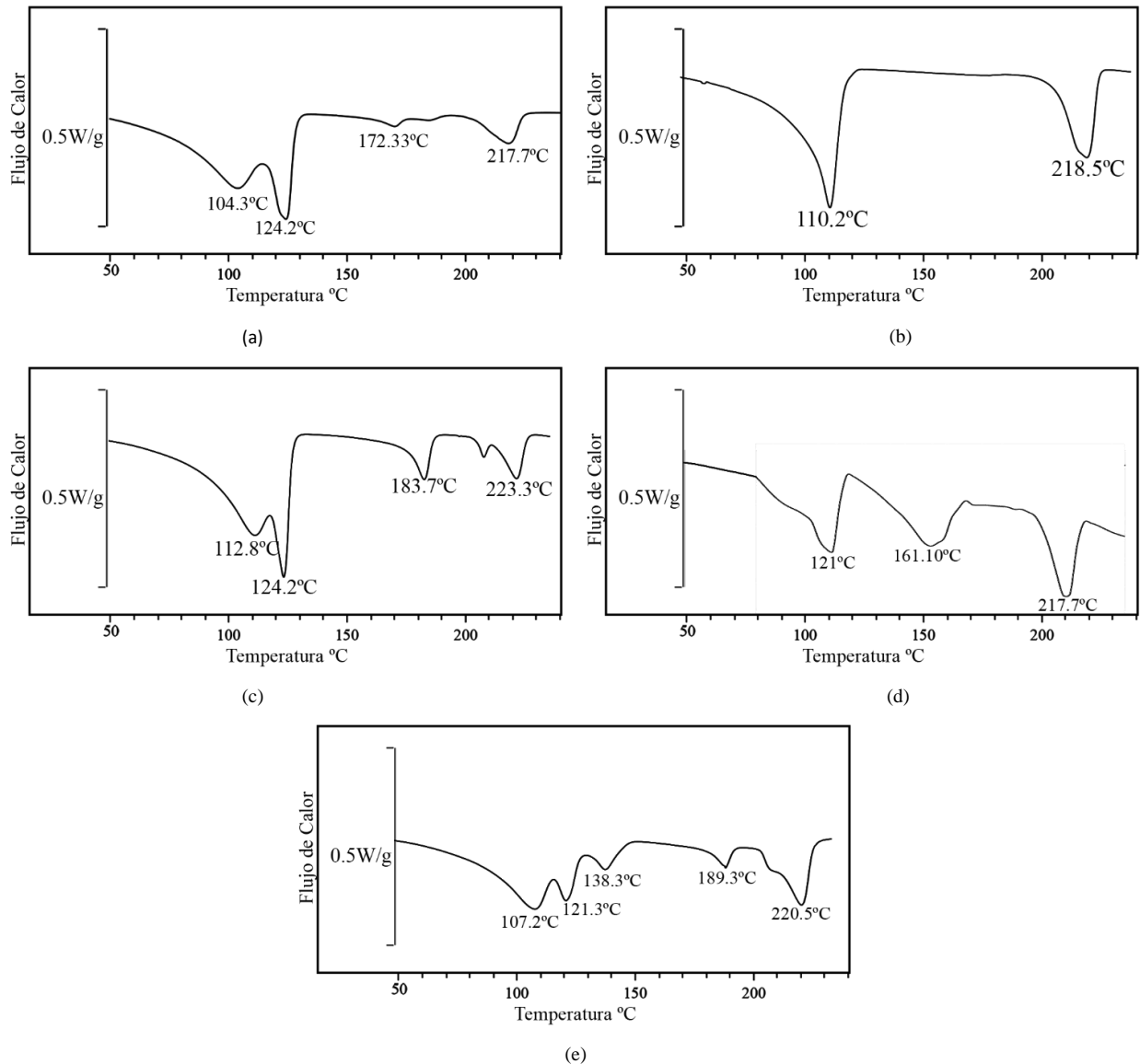


Fig. 5 Curvas DSC del segundo calentamiento: (a) muestra 11, (b) muestra 12, (c) muestra 13, (d) muestra 14, (e) muestra 15.

D. Análisis TGA de polímeros puros

En la figura 6 se presentan las curvas TGA de los diferentes tipos de polietilenos analizados con sus respectivas derivadas (curva DTG), como se puede observar, el polietileno con mayor estabilidad térmica es el HDPE de la muestra 5, seguido del LLDPE de la muestra 2 y el LDPE de la muestra 1, este comportamiento es coincidente con los hallazgos de Park et al. [13], quienes encontraron que la energía de activación aparente de la descomposición térmica del polietileno disminuye con el aumento de las ramificaciones presentes en el polímero, siendo el HDPE el que menor cantidad de ramificaciones presenta.

Resulta interesante, además, ver las diferencias existentes entre los patrones de descomposición térmica de los diferentes LLDPE, heterogeneidad que también pudo observarse en los registros DSC, incluso, las muestras 3 y 4 presentan una etapa de descomposición entre 320°C-400°C que no se encuentra en los otros tipos de polietilenos, diferenciables por la aparición de un leve pico en la curva DTG, lo que indica una considerable diferencia en la composición química de estas muestras con respecto a los demás.

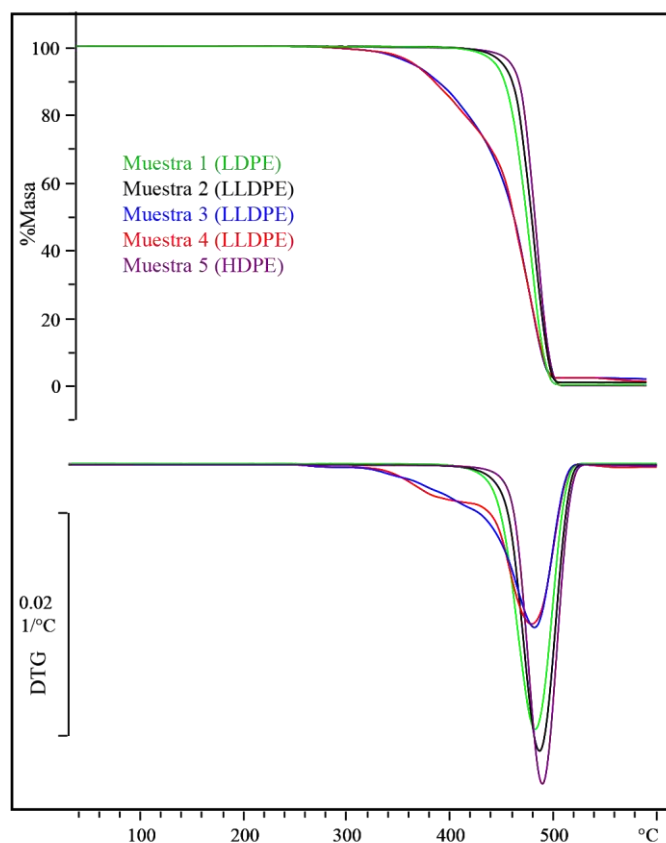


Fig. 6 Curvas TG/DTG de las diferentes muestras de polietilenos analizados.

En la figura 7 se presentan las curvas TG y DTG de los diferentes tipos de polipropilenos analizados, se puede apreciar que la muestra 8 (PP terpolímero) es el que presenta mayor estabilidad térmica, mientras que la muestra 6 (PP homopolímero) es el que se empieza a degradar a la menor temperatura, en todos los casos la temperatura de máxima velocidad descomposición ronda los 470°C.

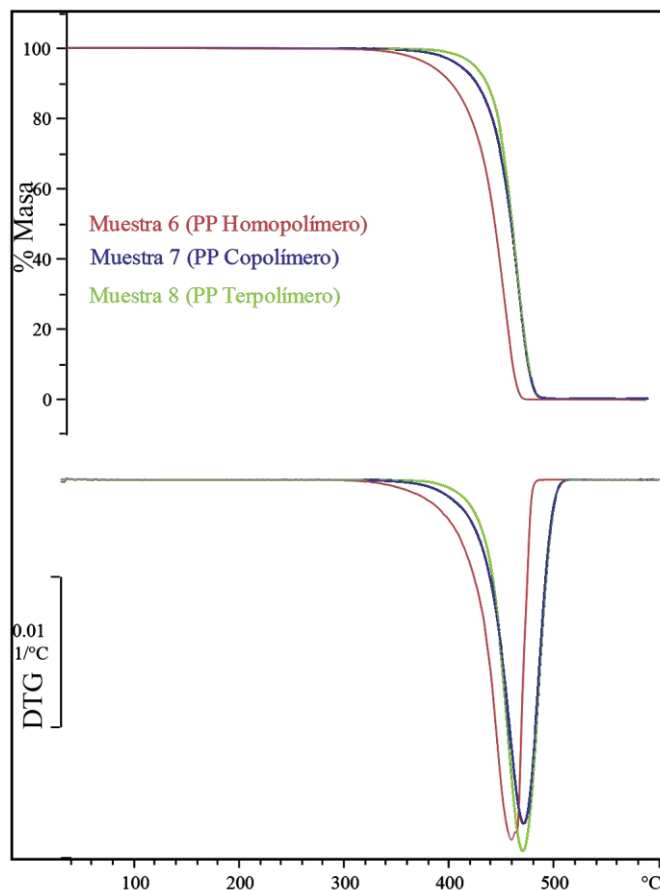


Fig. 7 Curvas TG/DTG de las diferentes muestras de polipropilenos analizados.

E. Análisis TGA de empaques multicapa

En la figura 8. se presentan las curvas TG y DTG de los distintos empaques multicapa analizados, cabe señalar que en todos ellos se observa una pequeña pérdida de masa comprendida entre los 60°C-140°C, atribuible a la evaporación de agua, ya que los polímeros EVOH y PA-6 contenidos en estos empaques son higroscópicos, es así que las muestras 12, 14 y 15 presentan porcentajes de humedad entre el 1.6%-1.7%, mientras que la muestra 11 y 13 tienen un porcentaje cercano al 0.8%, conocer la humedad contenida en este tipo de empaques puede resultar muy importante desde el punto de vista técnico, puesto que la humedad disminuye la barrera al oxígeno de los polímeros en cuestión [14].

En todas las gráficas se reconocen mediante la curva DTG dos etapas de descomposición, la primera inicia aproximadamente en 330°C, dicha primera etapa es atribuible al inicio de la descomposición de la PA-6 y el EVOH, que inician a degradarse aproximadamente en 330°C y 350°C, respectivamente [16] [17] mientras que en la segunda etapa que inicia cercana a 430°C estaría empezando la descomposición de los polímeros más estables tales como el LLDPE, LDPE y PP.

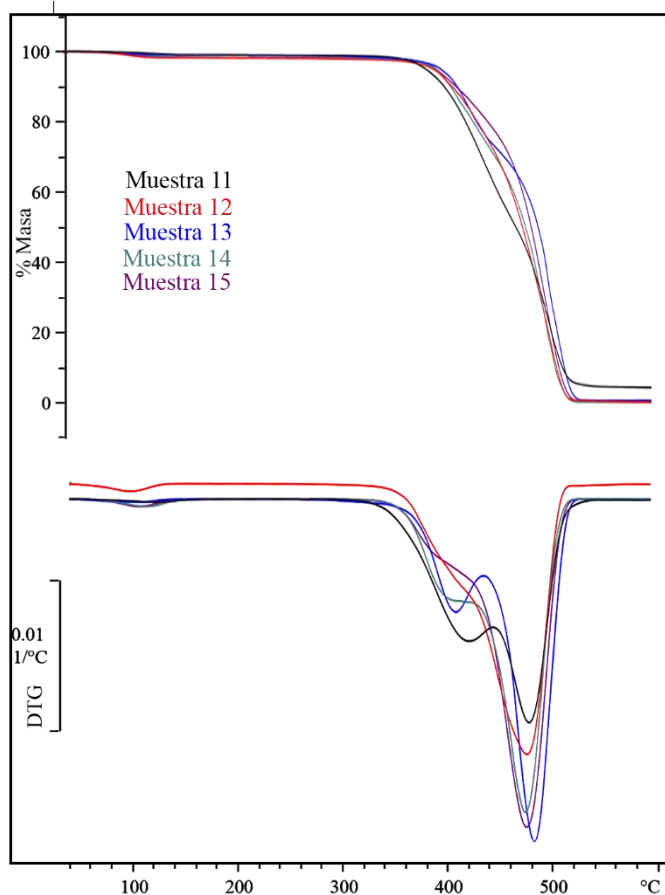


Fig. 8 Curvas TG/DTG, etapas de descomposición de la muestra 11 – 15.

En la tabla V se presentan las diferentes temperaturas características de pérdida del 5, 50 y 90% de masa en las muestras, además de la temperatura de máxima velocidad de descomposición encontrada como el máximo de la curva DTG de cada una, que en todos los casos rondó los 480°C.

TABLA V
TEMPERATURAS DE DESCOMPOSICIÓN TÉRMICA DE LOS EMPAQUES
MULTICAPA ANALIZADOS.

Muestra	11	12	13	14	15
T5%	372.58	379.75	386.72	381.31	381.73
T50%	455.32	461.55	476.11	464.46	469.87
Tmax	483.33	481	488.67	479.73	480.67
T90%	498.14	492.74	500.22	491.49	495.23

IV. CONCLUSIONES

En el primer calentamiento de los ensayos DSC hechos a dos muestras de empaques flexibles se vio reflejado el historial térmico de éstas en su procesamiento, de tal manera que los registros del segundo calentamiento, tras el enfriamiento controlado presentaron diferencias importantes en lo que respecta a resolución de los picos endotérmicos de compuestos con puntos de fusión cercanos, por lo que se vuelve evidente la necesidad del primer calentamiento y enfriamiento controlado para una adecuada apreciación del comportamiento térmico de los polímeros y con fines de reproducibilidad.

Con los registros DSC es posible identificar los componentes de muestras poliméricas complejas, como se pudo constatar en la identificación del banco de muestras analizado, entre los polímeros identificados resaltó la frecuencia del uso de la mezcla binaria LDPE/LLDPE y la presencia de EVOH y PA-6 en empaques de lácteos y embutidos.

La curva DTG es una herramienta muy útil para diferenciar etapas de descomposición en muestras donde éstas, debido a su cercanía se solapan, gracias a ella en los diversos empaques de embutidos y lácteos analizados fue posible asociar la etapa de descomposición que inicia en 330°C con el inicio de la descomposición del EVOH y la PA-6, y la etapa que inicia 430°C con la de los polímeros térmicamente más estables como LDPE, LLDPE y PP, previamente identificados mediante análisis DSC.

REFERENCIAS

- [1] J. D. Menczel, J. Lawrence, R. B. Prime, H. E. Bair, M. Reading and S. Swier, Thermal analysis of polymers-Fundamentals and Applications, Hoboken, New Jersey: John Wiley & Sons, Inc., 2009.
- [2] A. Schindler, M. Doedt, S. Gezgin, J. Menzel and S. Schmölzer, "Identification of polymers by means of DSC, TG, STA and computer-assisted database search," Journal of Thermal Analysis and Calorimetry, vol. 129, pp. 833-842, Agosto 2017.

- [3] G. R. Heal, "Thermogravimetry and derivative thermogravimetry," in Principles of thermal analysis and calorimetry, Great Britain, Royal Society of Chemistry, pp. 10 - 54, 2002.
- [4] G. Höhne, W. Hemminger and H. Flammersheim, Differential Scanning Calorimetry, Nueva York: Springer-Verlag Berlin Heidelberg, 2003.
- [5] Mettler Toledo, "Identification of thermoplastic polymers: melting point analysis by DSC," Thermal Analysis UserCom , no. 44, pp. 23 - 25, 2016.
- [6] A. Wasiak, P. Sajkiewicz and A. Woźniak, "Effects of cooling rate on crystallinity of i - polypropylene and polyethylene terephthalate crystallized in nonisothermal conditions," Journal of Polymer Science Part B: Polymer Physics, 37(20), pp. 2821 - 2827, 1999.
- [7] A. Prasad, "A Quantitative Analysis of Low Density Polyethylene and Linear Low Density Polyethylene Blends by Differential Scanning Calorimetry and Fourier Transform Infrared Spectroscopy Methods," Polymer Engineering and Science , 38(10), p. 1716, 2004.
- [8] J. Karger – Kocsis (Ed). Polypropylene structure, blends and composites: Volume 3 composites., Springer Science & Business Media, 2012
- [9] Slovaft, "Polietileno de baja densidad bralen," 2005. [Online]. Available: https://mol.hu/images/pdf/Vallalatiugyfeleknek/polimer_termekek/tanusitvan_yok/KBU%20BRALEN%20pre%20ESP_%20vers.4.0_jul_2013.pdf.
- [10] E. Häsänen, Composition Analysis and Compatibilization of post-consumer recycled multilayer plastic films, Tampere: Tampere University of Technology, 2016.
- [11] E. Abdel - Bary, (Ed). Handbook of plastic films, iSmithers Rapra Publishing, 2003.
- [12] S. Ebnesajjad, (Ed). Plastic films in food packaging: material, technology and applications, William Andrew, 2012.
- [13] J. W. Park, S. C. Oh, H. P. Lee, H. T. Kim and K. O. Yoo, "Kinetic analysis of thermal decomposition of polymer using a dynamic model," Korean Journal of Chemical Engineering, 17(5), pp. 489 - 496, 2000.
- [14] Z. Zhang, I. J. Britt and M. A. Tung, "Permeation of Oxygen and Water Vapor Through EVOH Films as Influenced by Relative Humidity," Journal of Applied Polymer Science, 82(8), 2001.
- [15] K. Dowan, H. Kwon and S. Jongchul, "EVOH Nanocomposite Films with Enhanced Barrier Properties under High Humidity Conditions," Polymer COMPOSITES, 35(4), pp. 644 - 654, 2013.
- [16] W. Wu, C. Wan and Y. Zhang, "Graphene oxide as a covalent-crosslinking agent for EVM-g-PA6 thermoplastic elastomeric nanocomposites," RSC Advances, 5(49), pp. 39042 - 39051, 2015.