



**UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MÉXICO**

**PROGRAMA DE MAESTRÍA Y DOCTORADO EN INGENIERÍA  
FACULTAD DE QUÍMICA**

**MODELAMIENTO DEL TRANSPORTE DE GASES EN  
PELÍCULAS DE COPOLÍMEROS PET/PEN Y  
TERPOLÍMEROS PET/PEN/PEI CON ALTAS  
PROPIEDADES DE BARRERA**

**T E S I S**  
QUE PARA OBTENER EL GRADO DE:  
**DOCTOR EN CIENCIAS QUÍMICAS  
(INGENIERÍA QUÍMICA – PROCESOS)**  
P R E S E N T A :  
**M. en C. MIGUEL ÁNGEL HERNÁNDEZ RIVERA**

ASESOR: DR. M. JAVIER CRUZ GÓMEZ



MÉXICO, D.F.

2010



Universidad Nacional  
Autónoma de México



**UNAM – Dirección General de Bibliotecas**  
**Tesis Digitales**  
**Restricciones de uso**

**DERECHOS RESERVADOS ©**  
**PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL**

Todo el material contenido en esta tesis esta protegido por la Ley Federal del Derecho de Autor (LFDA) de los Estados Unidos Mexicanos (México).

El uso de imágenes, fragmentos de videos, y demás material que sea objeto de protección de los derechos de autor, será exclusivamente para fines educativos e informativos y deberá citar la fuente donde la obtuvo mencionando el autor o autores. Cualquier uso distinto como el lucro, reproducción, edición o modificación, será perseguido y sancionado por el respectivo titular de los Derechos de Autor.

## **AGRADECIMIENTOS**

A mi esposa, Graciela Ricárdez Marín, por su amor y comprensión. Gracias Chelo de mi vida.

A mis hijas: Mariela, Ángeles, Alejandra y Karina

Al Dr. M. Javier Cruz Gómez, por darme la oportunidad de trabajar en su laboratorio y por haber fungido como mi asesor de tesis.

A mi compañero y amigo Dr. Néstor Noé López Castillo, por todo el apoyo recibido.

Al comité tutorial, Dr. M. Javier Cruz Gómez, Dr. Gustavo García de la Mora y Dr. Dmitri Likhatchev Likatcheva, por la atención recibida durante el desarrollo de este trabajo.

Al comité revisor, Dr. M. Javier Cruz Gómez, Dr. Gustavo García de la Mora, Dr. Fernando Rojas González, Dr. Alfonso Durán Moreno, Dr. Antonio Sánchez Solís, por el tiempo dedicado en la revisión y corrección de este trabajo.

A la Facultad de Química de la Universidad Nacional Autónoma de México, por darme la oportunidad de ser parte de su comunidad

Al Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología, por el apoyo recibido mediante beca de posgrado

A todos los amigos y compañeros del L-212: Ramón, Sonia, Daniel, Miriam, Fernando, José Farca, Israel, .....

## RESUMEN

El transporte del oxígeno y del dióxido de carbono a través de un sistema de películas de copolímeros basados en poli(tereftalato de etileno) [PET] y poli(2,6-naphthalato de etileno) [PEN] fue explorado. La difusividad y la permeabilidad de ambos gases disminuyeron con el aumento de contenido de la PEN. Los coeficientes de difusión del oxígeno y del dióxido de carbono disminuyeron el 74% y el 82% respectivamente, de PEN puro a PEN puro. La presencia de mitades más tiesas de PEN tenía un efecto sobre el comportamiento térmico de las mezclas de PET/PEN. En la gama completa de composición probada de mezclas, el análisis de calorimetría diferencial de barrido (DSC) exhibió un solo valor de la temperatura de transición vítrea. Aumentando el contenido de la PEN, el volumen libre fraccional (FFV) de las mezclas disminuyó y los coeficientes de difusión se correlacionaron bien con el FFV. La ecuación de Doolittle proporcionó el mejor ajuste y demostró que el comportamiento del transporte del gas está mejor entendido al tomar en consideración la energía cohesiva de mezclas. La rigidez de cadena aumentó debido a la presencia de segmentos de la PEN, reflejado en la temperatura de transición vítrea e influenció a la longitud de paso de penetración de las moléculas y de su frecuencia de salto media.

## **ABSTRACT**

The transport of oxygen and carbon dioxide through a set of films of random copolymers based on poly(ethylene terephthalate) [PET] and poly(ethylene 2,6-naphthalate) [PEN] was explored. Diffusivity and permeability of both gases decreased with increasing PEN content. The oxygen and carbon dioxide diffusion coefficients decreased 74% and 82% respectively, from pure PET to pure PEN. The presence of stiffer PEN moieties had an effect on the thermal behavior of PET/PEN blends. In the complete range of tested composition of blends, the differential scanner calorimeter (DSC) analysis displayed a single value of thermal glass transition temperature. By increasing the PEN content, the fractional free volume (FFV) of the blends decreased and the diffusion coefficients correlated well with FFV. The Doolittle equation provided the best fit and showed that the gas transport behavior is better understood when taking into consideration the cohesive energy of blends. The chain rigidity increased due to the presence of PEN segments, reflected in the glass/rubber transition temperature and influenced the length step of penetrating molecules and its average jump frequency.

## ÍNDICE

	PAG
<b>AGRADECIMIENTOS</b>	
<b>RESUMEN</b>	
<b>ÍNDICE</b>	i
<b>ÍNDICE DE FIGURAS</b>	iii
<b>ÍNDICE DE TABLAS</b>	vi
<b>Capítulo I</b> Introducción y Objetivos	1
<b>Capítulo II</b> Antecedentes	4
2.1. Introducción	4
2.2. Aplicaciones Tecnológicas de las Membranas	5
2.3. Transporte de Gases a través de Membranas Poliméricas	7
2.3.1. Fundamentos	7
2.3.2. Transporte de gases en polímeros elásticos	11
2.3.3. Transporte de gases en polímeros vítreos	12
2.3.4 Factores que afectan el transporte de gases a través de materiales poliméricos	21
2.3.5 Modificación de la microestructura de un polímero	28
<b>Capítulo III</b> Métodos y Técnicas Experimentales para el Estudio del Transporte de Gases en Membranas Poliméricas	38
3.1. Introducción	38
3.2. Obtención de copolímeros PET/PEN y PET/PEN/PEI por mezclado reactivo	39
3.3. Elaboración de las membranas	40
3.4. Caracterización	40
3.4.1. Calorimetría diferencial de barrido (DSC)	41

3.4.2. Resonancia magnética nuclear	42
3.4.3. Determinación de la masa molecular	43
3.4.4. Determinación de la densidad	45
3.4.5. Determinación del grado de cristalinidad	45
3.5. Medición de las propiedades de transporte de O <sub>2</sub> y de CO <sub>2</sub>	46
<b>Capítulo IV Resultados, Discusión y Sugerencias</b>	48
4.1. Introducción	48
4.2. Copolímeros PET/PEN y PET/PEN/PEI por mezclado reactivo	49
4.2.1. Caracterización de los polímeros comerciales PET, PEN, PET/PEI y de los productos del mezclado reactivo	49
4.3.- Transporte de gases	64
4.3.1.- Transporte de oxígeno y bióxido de carbono en los copolímeros PET/PEN	64
4.3.2.- Solubilidad	72
4.3.3.- Polímeros PET/PEI/PEN	75
<b>Conclusiones</b>	81
<b>Bibliografía</b>	84

## ÍNDICE DE FIGURAS

	PAG
<b>Figura 2.1.</b> Representación del transporte de un gas a través de una membrana.	9
<b>Figura 2.2.</b> Representación esquemática de las condiciones de frontera para la solución analítica de la Ecuación (2.6).	19
<b>Figura 2.3.</b> Curva típica de difusión y el tiempo de retraso. Extrapolando la línea correspondiente a la sección del estado estacionario hasta el eje del tiempo se encuentra el tiempo de retraso como la intercepción ( $\theta$ ).	20
<b>Figura 2.4.</b> Variación del volumen en exceso de un polímero, por abajo y por encima de su transición vítrea.	22
<b>Figura 2.5.</b> Estructuras comparativas del PET y del PEN.	29
<b>Figura 2.6.</b> Representación esquemática de la transesterificación en fundido de la mezcla PET/PEN. Conforme aumenta el tiempo de proceso disminuye la longitud de los segmentos homogéneos.	34
<b>Figura 2.7.</b> Etapa de transesterificación durante la síntesis de copolímeros PET/PEN, esta reacción se efectúa a temperaturas de 170-190°C, a presión atmosférica y en presencia de catalizadores organometálicos de metales de transición.	36
<b>Figura 2.8.</b> Etapa de policondensación durante la síntesis de copolímeros PET/PEN, esta reacción se efectúa a temperaturas de hasta 280°C, a vacío y en presencia de $Sb_2O_3$ como catalizador.	37
<b>Figura 4.1.</b> Termograma para pellets de PET puro. Se observa una $T_g$ de 80.6°C.	49
<b>Figura 4.2.</b> Termograma para pellets de PEN puro. Muestra una $T_g$ de 121.6°C.	50
<b>Figura 4.3.</b> Termograma para pellets del copolímero comercial PET/PEI. Se observa un solo valor de $T_g$ a 79.62°C.	50
<b>Figura 4.4.</b> Comparación de los datos experimentales de la temperatura de transición vítrea de los copolímeros PET/PEN con la ecuación de Fox en función de la composición de PEN. Los círculos representan los valores	52



experimentales de  $T_g$  y la línea continua representa a la predicción mediante la ecuación de Fox (ecuación 4.1).

**Figura 4.5.** Señales protónicas alifáticas para una mezcla física de PET/PEN 50/50 en masa. 54

**Figura 4.6.** Espectro de resonancia magnética de  $^1\text{H}$  para el copolímero comercial PET/PEI en ácido trifluoroacético/ $\text{CDCl}_3$ . 55

**Figura 4.7.** Espectro de resonancia de protones alifáticos en un copolímero PET/PEN 50/50 en masa. La señal (*c*) ubicada entre los picos de los protones del PET y del PEN corresponde a los protones alifáticos colocados entre un anillo bencénico y uno naftalénico. 57

**Figura 4.8.** Estructuras de las secuencias presentes en los copolímeros PET/PEN y ubicación de las señales de resonancia. TET representa a una unidad etilénica entre dos grupos tereftalatos, NEN es la unidad etilénica entre dos grupos naftalatos y TEN es la unidad etilénica colocada entre los grupos tereftalato y naftalato. 58

**Figura 4.9.** Variación de la viscosidad intrínseca de los copolímeros PET/PEN en función del contenido de PEN. Se empleó una mezcla 60/40 de fenol/tetracloroetano como disolvente a  $25^\circ\text{C}$ . 61

**Figura 4.10.** Dependencia de la densidad y del volumen libre fraccional con el contenido de PEN en la mezclas PET/PEN. 62

**Figura 4.11.** Difusividad y Permeabilidad del Oxígeno a través de membranas de PET/PEN con diferentes composiciones másicas a  $25^\circ\text{C}$ . 65

**Figura 4.12.** Efecto del contenido de PEN sobre Difusividad y la Permeabilidad de  $\text{CO}_2$  a  $25^\circ\text{C}$  en membranas con diferentes contenidos de PEN. 66

**Figura 4.13.** Ajuste de los datos de la difusividad del  $\text{O}_2$  a la ecuación (4.11). 68

**Figura 4.14.** Ajuste de los datos de la difusividad del  $\text{CO}_2$  a la ecuación (4.11). Los círculos representan los datos experimentales, en tanto que la curva es el ajuste de la ecuación (4.11). 69

**Figura 4.15.** Solubilidad del bióxido de carbono en mezclas PET/PEN a  $25^\circ\text{C}$ . Los círculos representan los valores experimentales de la solubilidad en los copolímeros y la curva es un ajuste no lineal de la ecuación (4.14), tratando a  $I$  75

como un parámetro ajustable.

**Figura 4.16.** Comportamiento de la permeabilidad (P) y de la difusividad (D) del O<sub>2</sub> en mezclas PET/PEI/PEN con respecto a la cantidad de PEN a 25°C,  $P \times 10^1$  y  $D \times 10^8$ . 77

**Figura 4.17.** Comportamiento de la permeabilidad (P) y de la difusividad (D) del CO<sub>2</sub> en mezclas PET/PEI/PEN con la cantidad de PEN a 25°C,  $P \times 10^1$  y  $D \times 10^9$ . 78

**Figura 4.18.** Relación entre la energía de cohesión de las mezclas ternarias PET/PEI/PEN y la difusividad del oxígeno a 25°C. ○ representa a los puntos experimentales y la curva es el ajuste de la ecuación (4.11) a los datos experimentales. 79

**Figura 4.19.** Relación entre la energía de cohesión de las mezclas ternarias PET/PEI/PEN y la difusividad del dióxido de carbono a 25°C. ○ representa a los puntos experimentales y la curva es el ajuste de la ecuación (4.11) a los datos experimentales. 80

## ÍNDICE DE TABLAS

	PAG
<b>Tabla 2.1</b> Coeficientes de permeabilidad al O <sub>2</sub> y al agua de algunos polímeros.	6
<b>Tabla 2.2</b> Propiedades comparativas del PEN y del PET.	31
<b>Tabla 4.1</b> Datos térmicos y grado de cristalinidad de los copolímeros PET/PEN. T <sub>m</sub> es la temperatura de fusión, T <sub>c</sub> es la temperatura de cristalización, T <sub>g</sub> es la temperatura de transición vítrea y X <sub>c</sub> es el grado de cristalinidad determinado por SEM.	53
<b>Tabla 4.2</b> Señales de <sup>1</sup> H en la resonancia magnética del copolímero comercial PET/PEI en ácido trifluoroacético/CDCl <sub>3</sub> . <i>a</i> , <i>b</i> , <i>c</i> , <i>d</i> y <i>e</i> corresponden a la asignación de protones de la figura 4.6.	56
<b>Tabla 4.3</b> Grado de transesterificación y de aleatoriedad de las mezclas reactivas PET/PEN.	59
<b>Tabla 4.4</b> Masas moleculares calculadas por viscosimetría para los polímeros comerciales.	60
<b>Tabla 4.5</b> Permeabilidad de oxígeno y bióxido de carbono en copolímeros PET/PEN.	72
<b>Tabla 4.6</b> Caracterización térmica de las mezclas PET/PEI/PEN y parámetros de transporte del O <sub>2</sub> y del CO <sub>2</sub> .	76

# Capítulo I

## Introducción y Objetivos

Durante las últimas tres o cuatro décadas, los polímeros han logrado una sólida posición en el mercado de empaques para productos de consumo humano, tales como bebidas y alimentos, debido a sus notables propiedades de barrera a los gases, especialmente al oxígeno y al bióxido de carbono. Las propiedades de transporte de gases en membranas poliméricas no solo son importantes en la industria de empaques, sino que también han demostrado su enorme potencial en el terreno de los procesos de separación, en el que se muestran como la mejor alternativa a los procesos tradicionales que involucran altos costos de energía y al medio ambiente. La razón principal del éxito que los polímeros tienen en la actualidad, al usarlos como materiales de empaque, se debe al menor costo energético para la manufactura de los envases plásticos comparados con los costos energéticos implícitos para fabricar un envase de aluminio o de vidrio.

Algunas características relevantes que un contenedor debe tener son: buena resistencia al impacto, prevenir o retardar la pérdida de componentes volátiles,

impedir la entrada de algunos constituyentes atmosféricos, tales como oxígeno o humedad, a través de las paredes del recipiente, proteger el contenido de la acción de la radiación ultravioleta de la luz solar, etc. Simultáneamente, el empaque ayuda en la retención de propiedades deseables en el producto empacado, tales como color, sabor, forma y estructura química.

Debido a los múltiples beneficios prácticos exhibidos por los polímeros, se han realizado muchos esfuerzos para entender los fenómenos involucrados durante el transporte de un gas o un vapor a través de una membrana así como para sintetizar nuevos polímeros o copolímeros con mejores propiedades de barrera o de separación de gases. Los avances más importantes en el campo de los polímeros corresponden a los polímeros sintéticos, los cuales no solo exhiben mejores propiedades térmicas y mecánicas que los polímeros naturales, sino que también poseen un amplio rango de propiedades de barrera y de separación de gases, que permite emplearlos como materiales de empaque para alimentos y bebidas o para la producción industrial de gases de alta pureza. Muchos polímeros se emplean en la actualidad como materiales de empaque, sobresaliendo el poli(tereftalato de etileno), PET, que ha sido utilizado extensivamente en las tres últimas décadas para la fabricación de envases para bebidas carbonatadas y contenedores para alimentos y jugos.

Sin embargo, es posible mejorar algunas propiedades del PET mediante la copolimerización con otros polímeros como el poli(naftalato de etileno), PEN, y/o con el poli(isoftalato de etileno), PEI, los cuales aportan una considerable mejora en las propiedades de barrera a los gases, especialmente al oxígeno y al bióxido de carbono, así mismo el PEN es más resistente a la radiación ultravioleta de la luz solar. Al copolimerizar al PET con el PEN se obtienen materiales con mejores propiedades de barrera a los gases y más resistentes a la luz ultravioleta. Una ventaja adicional es que también mejora la resistencia térmica, por lo que los envases de PEN puro o de un copolímero PET/PEN pueden ser esterilizados con agua caliente sin que se afecte la forma del contenedor.

Los objetivos de este trabajo fueron mejorar las propiedades térmicas y de barrera del PET mezclándolo con PEN y con PEI y medir experimentalmente los parámetros de transporte, coeficiente de difusión, solubilidad y permeabilidad, para oxígeno y bióxido de carbono en copolímeros PET/PEN y PET/PEN/PEI con diferentes composiciones en masa. Estos parámetros se calcularon a partir de mediciones en una celda experimental de permeación empleando la técnica del tiempo de retraso que permite determinar los tres parámetros anteriores en una sola medición.

El comportamiento térmico de los materiales se determinó por calorimetría diferencial de barrido (DSC), en tanto que la densidad se determinó en una columna de gradiente de densidad empleando una solución acuosa de nitrato de calcio. A partir de los datos de densidad se determinó el volumen libre fraccional y se buscó correlacionar éste con el coeficiente de difusión a través de la ecuación de Doolittle. El grado de cristalinidad de los materiales se determinó mediante la técnica de difracción de rayos X.

# Capítulo II

## Antecedentes

### 2.1. Introducción

La solubilidad y difusividad de gases y líquidos en polímeros puede variar en varios órdenes de magnitud dependiendo de la naturaleza química de la sustancia que se transporta, de las condiciones bajo las cuales se efectúa el proceso y de la estructura química del polímero, su conformación, cristalinidad y movilidad de las cadenas. Estas diferencias proveen oportunidades para el uso de los polímeros en numerosas aplicaciones tecnológicas que incluyen la fabricación de empaques para alimentos y bebidas, en los que las propiedades de barrera son indispensables para prevenir efectos dañinos al producto por acción del oxígeno y de la humedad ambientales, la separación de mezclas de gases y líquidos y transporte de cargas eléctricas a través de una membrana de una celda de combustible, entre otras aplicaciones que involucran la transferencia de masa o de cargas eléctricas a través de un material polimérico. Para conseguir las propiedades requeridas para una aplicación específica y obtener el desempeño deseado, se ha recurrido a la síntesis de materiales nuevos, al mezclado físico de materiales existentes, a la combinación

química polímeros comerciales, a la aplicación de cargas o refuerzos a materiales disponibles, etc.

## 2.2. Aplicaciones Tecnológicas de las Membranas

Las aplicaciones industrialmente importantes de las membranas poliméricas son básicamente tres: 1) como elementos con propiedades de barrera a los gases, 2) como elementos para procesos de separación y 3) como medio de transporte de cargas eléctricas en una celda de combustible. Materiales con buenas propiedades de barrera al oxígeno y al vapor de agua son importantes para películas de empaque, recipientes para alimentos y bebidas y para el encapsulado de partes electrónicas que deben poseer un sello protector en contra de la humedad, de la radiación y de la contaminación iónica. En general, polímeros con grupos funcionales nitrilo como el poliacrilonitrilo (PAN) y polímeros relacionados como el polimetacrilonitrilo (PMAN) tienen altas propiedades de barrera. Otro polímero extensamente estudiado por sus propiedades de barrera al O<sub>2</sub> y al CO<sub>2</sub> es el PET, una de cuyas más importantes aplicaciones es en la manufactura de contenedores para alimentos. Tal como se muestra en la Tabla 2.1, las poliolefinas tales como el polietileno y el polipropileno, dadas sus características hidrofóbicas, son materiales con buenas propiedades de barrera al agua, pero por otro lado no poseen buenas propiedades de barrera al oxígeno. Algunos polímeros polares como el poli(alcohol vinílico) son buenas barreras a los gases pero pobres barreras al agua. Otros polímeros como el poli(cloruro de vinilideno), (Saran<sup>®</sup>) posee bajas permeabilidades tanto a los gases como al vapor de agua. Por otro lado, tanto el PET como el poli(cloruro de vinilo) poseen propiedades balanceadas, y muy similares, respecto a la permeabilidad al agua y como barrera al oxígeno. El conocimiento de estas propiedades facilita la correcta selección de los materiales para uso específicos.

**Tabla 2.1.-** Coeficientes de permeabilidad al O<sub>2</sub> y al agua de algunos polímeros (Bandrup, 1998; Fried, 2003).



Polímero	P(O <sub>2</sub> ) <sup>a</sup>	P(agua) <sup>b</sup>
Poli(alcohol vinílico)	~0.0001	~5000.
Poliacrilonitrilo	~0.0020	2.450
Poli(cloruro de vinilideno)	0.0120	~0.052
Polimetacrilonitrilo	0.0120	3.320
Poli(tereftalato de etileno)	0.4200	3.200
Poli(cloruro de vinilo)	0.4800	2.500
Poli(acetato de vinilo)	3.3000	107.000
Polipropileno	10.8000	0.420
Polietileno(LDPE)	30.0000	0.830
Poliisobutileno	90.0000	9.200
Polidimetilsiloxano	~3000.0000	80.500

<sup>a</sup>P x 10<sup>11</sup> cm<sup>3</sup>-cm/cm<sup>2</sup>-s-cmHg a 0% de humedad,

<sup>b</sup>P x 10<sup>11</sup> g-cm/cm<sup>2</sup>-s-cmHg

Otras aplicaciones de las membranas, relacionadas con el transporte de materia a través de la matriz polimérica, corresponden a los procesos de separación de gases o líquidos, los cuales constituyen procesos tecnológicos de gran relevancia industrial. Estos procesos basados en membranas resultan atractivos por varias razones: (a) el proceso es simple, (b) existen numerosas aplicaciones, las cuales pueden ser estudiadas por las mismas formulaciones básicas, (c) no hay cambios de fase, excepto en el proceso de pervaporación, lo que permite un considerable ahorro energético, (d) los procesos comúnmente se efectúan a presión atmosférica con el consecuente ahorro de energía, y finalmente (e) los procesos industriales pueden optimizarse debido a que pueden ser adicionados módulos hasta lograr el nivel de separación deseado. La diversidad de sistemas de separación hace difícil establecer un criterio claro de clasificación, por lo que los sistemas se clasifican típicamente por el tipo de membrana empleado o por la fuerza o gradiente que impulsa al gas o líquido a través de la membrana. Los tipos de membranas usados en procesos de separación se clasifican en porosas, no porosas y membranas líquidas.

Las membranas porosas son estudiadas en términos de sus tamaños de poros y a su vez pueden ser microporosas (tamaños de poros en el rango de 200 a 300 nm) y membranas ultraporosas (con tamaños de poros menores de 10 nm), por otro lado, la estructura de las membranas no porosas está relacionada con la existencia de pasajes discontinuos en la matriz polimérica, los cuales son creados y destruidos por movimientos térmicamente inducidos de las cadenas del polímero, de modo que el transporte de algún gas o vapor está basado en su movimiento a través de estos pasajes temporales (Meares, 1954). Una membrana líquida es una emulsión estable de una solución acuosa de un reactivo y una fase hidrocarbúrica inmiscible y se emplea principalmente en la separación de líquidos. La membrana líquida o película líquida separa dos fases una de la otra, estas fases pueden ser líquidas o gaseosas. El transporte de una fase a la otra ocurre cuando se aplica una fuerza impulsora en una de las fases, esta fuerza impulsora puede ser un gradiente en el potencial químico que también se expresa en términos de concentración (Mulder, 1991).

### **2.3. Transporte de Gases a través de Membranas Poliméricas**

#### **2.3.1. Fundamentos**

El transporte de moléculas pequeñas a través de polímeros y la habilidad de éstos para separar mezclas de gases fueron observados y descritos analíticamente desde hace más de un siglo. En 1866 Graham empleó una membrana de hule natural para enriquecer aire ambiental, pasando del 21% al 41% el contenido de oxígeno. Este investigador sugirió que la permeación de una molécula de gas que se difunde a través de una membrana densa de polímero se efectúa mediante un proceso de tres etapas: el gas se disuelve primero en el lado de la membrana expuesto a alta presión, posteriormente se difunde a través de la membrana hasta el lado de baja presión y, finalmente, se desorbe en este lado de la membrana (Mulder, 1991; Ghosal y Freeman, 1994). Otras importantes observaciones realizadas fueron:

1. Un incremento en la temperatura provoca una disminución en la solubilidad del gas, pero aumenta la permeabilidad.
2. La exposición prolongada a elevada temperatura afecta la capacidad de retención de la membrana.
3. Las diferencias en la permeabilidad pueden ser explotadas para aplicaciones en separaciones de gases.
4. Variaciones en el espesor de la membrana alteran la velocidad de difusión pero no las características de separación del polímero.

Fick, en 1855, por analogía con la ley de Fourier de la conducción de calor, propuso la ley de difusión de masa. Esta ley establece que el flux  $J$ , para la difusión en una sola dirección, está representado por:

$$J = -D \frac{\partial C}{\partial x} \quad (2.1)$$

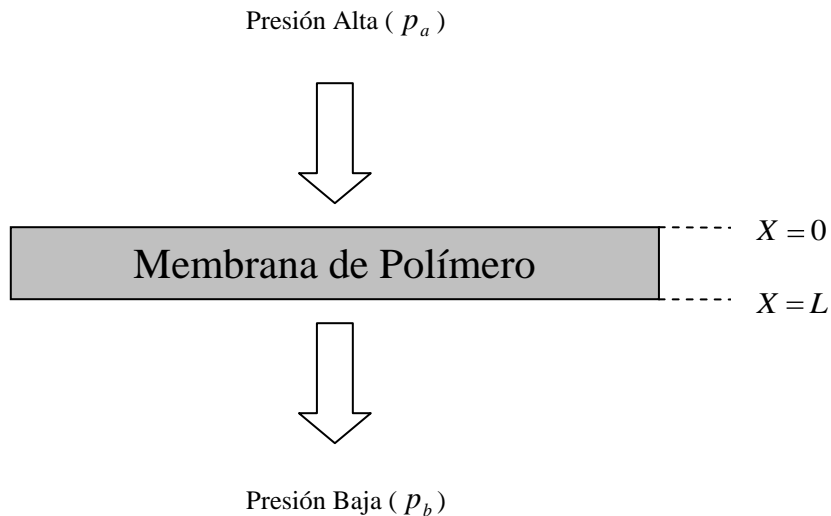
Donde  $D$  es el coeficiente de difusión,  $\frac{\partial C}{\partial x}$  es el gradiente de concentración aplicado a través de la membrana y  $C$  es la concentración del gas disuelto, expresado como la cantidad de gas por centímetro cúbico de membrana.

Si el sistema gas-polímero se comporta de acuerdo con la ley de Henry, es posible una solución cuantitativa del modelo de solución-difusión de Graham. La disolución del gas está basada en la ley de solubilidad de Henry, en la que la concentración del gas en el interior de la membrana es directamente proporcional a la presión del gas, tal como se muestra en la ecuación 2.2:

$$C = Sp \quad (2.2)$$

Donde  $S$  representa la solubilidad y  $P$  es la presión. Bajo condiciones estacionarias y asumiendo que los coeficientes de difusión y de solubilidad son independientes de la concentración, el flux de gas que pasa a través de una membrana, tal como se muestra en la figura 2.1, puede ser expresado como:

$$J = DS \left( \frac{p_a - p_b}{L} \right) = P \left( \frac{\Delta p}{L} \right) \quad (2.3)$$



**Figura 2.1.-** Representación del transporte de un gas a través de una membrana.

Donde  $\Delta p$  es el gradiente de presión aplicado a través del espesor  $L$  de la membrana,  $P$  se define como la permeabilidad de la membrana, la cual se expresa en distintas unidades, siendo la más común el *Barrer*, donde

$$1 \text{ Barrer} = 10^{-10} \frac{\text{cm}^3(\text{STP})}{\text{cm s cmHg}}$$

La solubilidad ( $S$ ) es un parámetro termodinámico y proporciona una medida de la cantidad de gas adsorbido por la membrana bajo condiciones de equilibrio. La

solubilidad de gases en polímeros elastoméricos es muy baja y puede ser descrita mediante la ley de Henry. Sin embargo con vapores o líquidos orgánicos, los cuales no pueden ser considerados como ideales, la ley de Henry no es aplicable. Por otra parte, la difusividad ( $D$ ) es un parámetro cinético que indica que tan rápido una molécula se transporta a través de una membrana. La difusividad depende de la geometría de la molécula que se transporta, a medida que el tamaño molecular aumenta, el coeficiente de difusión disminuye. Sin embargo, en sistemas en los que se presentan interacciones polímero-gas el coeficiente de difusión depende de la concentración y aún moléculas orgánicas grandes que tienen la habilidad de plastificar al polímero presentan coeficientes de difusión grandes.

La solubilidad de gases en polímeros es generalmente bastante baja (<0.2% en volumen) lo cual permite asumir que el coeficiente de difusión es constante. Tales casos, donde se cumple la ley de Fick, pueden considerarse como sistemas ideales. Por otro lado, la solubilidad de líquidos y vapores orgánicos puede ser relativamente alta, dependiendo de las interacciones específicas que se presenten, y en estos casos el coeficiente difusivo es función de la concentración, esto es, la difusividad se incrementa con la concentración de la sustancia orgánica en el polímero.

### **2.3.2. Transporte de gases en polímeros elásticos**

## *Adsorción*

La ley de Henry, ecuación (2.2), describe con bastante exactitud la solubilidad de gases en membranas de polímeros en estado elástico. Este modelo empírico es válido en los casos de gases de masa molar pequeña y a bajas presiones (características para comportamiento ideal), cuando se observan desviaciones respecto a esta predicción se debe generalmente a la presencia de procesos de hinchamiento de la matriz polimérica por la presencia del gas. Las desviaciones del comportamiento ideal de la fase gaseosa se corrigen, por lo general, sustituyendo la presión por la fugacidad del gas en la ecuación (2.2).

## *Difusión*

El transporte de gases a través de membranas de polímeros en estado elástico es descrito en términos de la ley de Fick de la difusión, ecuación (2.1), si se cumple la ley de Henry entonces el coeficiente difusivo resulta independiente de la concentración de gas en la matriz polimérica. Los polímeros en este estado muestran selectividades bajas, por lo que no se les emplea para separar mezclas de gases. Como en el caso anterior, se recurre a la fugacidad para corregir desviaciones de la fase gaseosa.

En resumen, el transporte de gases en polímeros en estado elástico está bien definido mediante la ley de Henry para la solubilidad y las leyes de Fick para la difusión. Estas membranas poseen características térmicas y mecánicas desfavorables por lo que sus aplicaciones industriales se limitan a la adsorción de pequeñas cantidades de vapores orgánicos a partir de alguna corriente de proceso.

### **2.3.3. Transporte de gases en polímeros vítreos**

El transporte de gases a través de polímeros vítreos ha sido objeto de intensas investigaciones debido a las propiedades de barrera y a la habilidad exhibidas por este tipo de polímeros para separar gases. Varios modelos han sido propuestos para describir el transporte de gases basados en consideraciones estadísticas, mecánico-estructural y termodinámicas. Estos modelos se agrupan en tres teorías básicas:

- 1) Teoría de la cavidad vacía, en la que se supone que cierta cantidad de trabajo debe realizarse en la matriz polimérica para crear o expandir una cavidad para la molécula de gas. El éxito en la creación o expansión de una cavidad permite la difusión de una molécula gaseosa a través de la membrana.
- 2) Teoría del complejo activado, la cual describe el movimiento de las moléculas de gas en términos de la energía que deben tener para vencer una barrera energética, opuesta al movimiento difusional, debida a la matriz polimérica.
- 3) Teoría de la fluctuación, la cual se basa en la existencia de fluctuaciones térmicas en la matriz de polímero que provocan la generación de cavidades por donde pasan las moléculas de gas.

Las tres teorías anteriores tienen como base a la teoría del volumen libre propuesta por Fujita en 1960 (Vieth, 1991), la cual establece que el movimiento de las moléculas de gas es función de la disponibilidad de cierta cantidad de volumen libre en la matriz polimérica, y de que las moléculas de gas posean la energía suficiente para vencer la barrera energética impuesta por las fuerzas atractivas entre las cadenas.

El concepto de volumen libre se basa en la existencia de tres componentes del volumen específico de un polímero: (a) el volumen ocupado por las moléculas de

polímero, (b) el volumen libre intersticial, el cual se considera pequeño y distribuido uniformemente en todo el material y (c) el volumen libre de cavidades o agujeros, el cual es lo suficientemente grande para permitir la difusión de un gas. Este volumen también es referido como un volumen libre en exceso, y en el caso de los polímeros vítreos adquiere mayor relevancia debido a que el estado vítreo no es un estado de equilibrio. El volumen libre se expresa matemáticamente mediante (Lee, 1980):

$$V_f = V_T - V_0 \quad (2.4)$$

Donde  $V_f$  es el volumen libre del polímero,  $V_T$  es el volumen total observado a la temperatura  $T$  y  $V_0$  es el volumen ocupado por las cadenas de polímero a 0 K.  $V_0$  puede ser calculado a partir de la relación de Bondi (1964),  $V_0 = 1.3V_w$ , siendo  $V_w$  el volumen de van der Waals evaluado a partir del método de contribución de grupos (van Krevelen, 1990; Bicerano, 1993).

Una propiedad importante de los polímeros es la temperatura de transición vítrea que establece la diferencia entre los estados elástico y vítreo de un polímero amorfo. La temperatura de transición vítrea con frecuencia se define como el punto en donde el coeficiente de expansión del polímero cambia. Por debajo de su temperatura de transición vítrea un polímero se considera un sólido y se conoce como polímero vítreo. Por otro lado, un polímero en un estado por encima de su transición vítrea es un polímero elástico y muestra propiedades parecidas a las de un fluido viscoso. El concepto de volumen libre ha sido empleado para describir cualitativamente la naturaleza no equilibrada de un polímero. La simplicidad de la teoría del volumen libre, siendo un modelo de un solo parámetro, ha sido la razón principal de la amplia aplicación que ha tenido en los estudios de transporte de gases a través de membranas poliméricas. Con respecto a los fenómenos involucrados en el transporte de un gas, se considera que son más importantes las interacciones



polímero-gas que el comportamiento de no equilibrio del polímero (Sefcik *et al.*, 1983).

Para explicar el mecanismo implícito en el transporte de las moléculas de un gas a través del volumen libre existente en la matriz polimérica, el sistema polímero-gas se define en términos de moléculas de un líquido que pasan a través de una membrana líquida. La teoría de Cohen y Turnbull y la teoría de Brandt, propuestas en 1959 (Pace y Datyner, 1979-a), consideran el transporte a través de un líquido como esferas rígidas. La primera teoría considera al fenómeno difusivo como producto de la redistribución del volumen libre dentro del líquido, en tanto que el modelo de Brandt describe el proceso en términos de una barrera de energía de activación. Posteriormente, Dibenedetto y Paul (1964) propusieron otro modelo empleando el mismo concepto que Cohen y Turnbull respecto a la distribución del volumen libre, pero consideran un empaquetamiento diferente de las cadenas a nivel molecular. Todas las teorías anteriores asumen que las regiones no cristalinas de un polímero poseen un orden aproximadamente semicristalino, debido a la presencia de haces o manojos de cadenas de polímero paralelas y de varios nanómetros de longitud. Los resultados de estudios de difracción de rayos X para varios polímeros no cristalinos sugieren la existencia de cierto orden tanto en la dirección de las cadenas como perpendicular a ellas, se ha postulado que estos grupos de cadenas poseen un número de coordinación de cuatro (Pace y Datyner, 1979-a). Estos ordenamientos son diferentes a los empaquetamientos correspondientes a las regiones cristalinas en un polímero semicristalino.

El modelo propuesto por Cohen y Turnbull supone que cuatro cadenas vecinas forman un confinamiento con suficiente volumen libre como para alojar varias moléculas de gas, el transporte se explica entonces en términos de variaciones de la densidad, dentro del confinamiento, provocando la apertura del mismo, conduciendo al desplazamiento de una molécula hacia otro confinamiento vecino.

La repetición de este proceso produce el transporte de un gas a través de la membrana.

Por otro lado, el modelo propuesto por Di Benedetto y Paul describe el transporte de las moléculas de gas como un desplazamiento paralelo a las cadenas de polímero, supone que la molécula gaseosa es atrapada en un haz de cadenas poliméricas bajo condiciones de equilibrio. Durante una fluctuación térmica la expansión de las cadenas cercanas a la molécula genera un pasaje cilíndrico permitiendo que la molécula gaseosa realice un *salto difusional* al otro extremo de este pasaje. Al cerrarse el pasaje, la molécula gaseosa está en una nueva posición bajo equilibrio térmico. En una escala macroscópica, este movimiento coincide con un pequeño desplazamiento de la molécula de gas a lo largo de la longitud de la cadena. El resultado final de estos desplazamientos aleatorios es la difusión del gas a través de la membrana de polímero.

Pace y Datyner (1979-a; -b; -c), partiendo de la idea de que existen dos modos básicos de transporte de un gas a través de los haces de cadenas de polímeros; desplazamientos paralelos y perpendiculares de una molécula gaseosa respecto a las macrocadenas; propusieron una elaborada teoría para el transporte de un gas a través de una membrana de polímero. Estos investigadores consideraron el caso de una molécula que se mueve a lo largo de un haz de cadenas de polímero y que es detenida únicamente por un enredamiento de las cadenas o por una región cristalina. Los movimientos subsecuentes de la molécula de gas los explican en términos de *saltos* al interior de haces vecinos, similar a lo propuesto por Cohen y Turnbull. Ha sido considerado que estos saltos de las moléculas entre los manojos de cadenas es el evento limitante de la velocidad de difusión, siendo la difusión o movimiento a largo de las cadenas de polímeros unas tres veces más rápido que el movimiento debido a los saltos perpendiculares de la molécula de gas. Este comportamiento en el transporte fue entonces matemáticamente expresado en

términos de la densidad del polímero, de su energía de cohesión y de la energía de Lennard-Jones. Los requerimientos energéticos mínimos para los *saltos difusionales* paralelos y perpendiculares fueron expresados como dependientes del diámetro de la molécula que se difunde, de la rigidez de las cadenas de polímeros y de la energía de cohesión entre ellas. Todas estas descripciones son conceptualmente válidas para explicar el transporte de gases a través de polímeros vítreos. Pero en ausencia de datos experimentales, poco o nada puede decirse con certeza respecto al proceso de transporte de gases en este tipo de polímeros. Para todo propósito práctico han sido empleados modelos fenomenológicos en lugar de describir el proceso de permeación observado.

### *Adsorción*

El transporte de un gas a través de un polímero vítreo es tratado desde el punto de vista del modelo solución-difusión. La falla mostrada por la ley de Henry para explicar la mayor capacidad de adsorción de un polímero vítreo se corrige con la hipótesis de que pueden estar presentes dos o más formas de adsorción o permanencia de las moléculas gaseosas en materiales poliméricos cuando las pruebas de permeabilidad se llevan a cabo a temperaturas inferiores a la  $T_g$  del polímero. Los primeros intentos para explicar la solubilidad de moléculas gaseosas pequeñas en polímeros vítreos, empleando este enfoque, datan de 1954 (Meares, 1954). El mecanismo fue delineado en su forma final por Barrer, Michaels y Vieth como el modelo de adsorción dual (Vieth, 1991). El modelo supone que el polímero consiste de una matriz continua de cadenas junto con micro cavidades vacías (micro agujeros). Estos micro agujeros, presentes en micro dominios discretos y continuos se deben a la naturaleza no equilibrada del estado vítreo. El mecanismo de la adsorción dual es modelado entonces en términos de la ley de Henry de la solubilidad en la matriz continua de polímero y de un proceso de llenado de microcavidades o microagujeros residuales en el polímero, producto de cantidades

de volumen no relajado en el estado amorfo y que se describe mediante una isoterma de adsorción tipo Langmuir (Vieth *et al.*, 1964; Koros *et al.*, 1977; Koros y Paul, 1978-a; -b; Koros y Paul, 1980; Keio, 1980; Brolly *et al.*, 1996), semejante a la adsorción de un gas en un catalizador sólido. Las suposiciones básicas del modelo son: 1) los dos modos ocurren simultáneamente, 2) los dos modos están siempre en equilibrio, 3) las moléculas gaseosas adsorbidas en el modo de Langmuir están completamente inmóviles, 4) solo las moléculas disueltas son capaces de difundirse, 5) el coeficiente de difusión es independiente de la concentración. La evidencia experimental ha demostrado que a medida que la temperatura del polímero se aproxima al valor de su  $T_g$  la contribución de Langmuir en la adsorción total decrece hasta desaparecer por completo cuando la temperatura sobrepasa la  $T_g$ . Cualitativamente esto se explica como una desaparición de los sitios de adsorción de Langmuir debido a la intensa movilidad de las cadenas del polímero producto de efectos térmicos.

Junto al modelo dual, otros modelos han sido propuestos para explicar el transporte de gases a través de polímeros vítreos. Una forma particular de relación funcional entre el coeficiente de difusión y la concentración de gas corresponde al modelo de la matriz de polímero-gas (Sefcik y Schaefer, 1983; Sefcik *et al.*, 1983). En este modelo, a diferencia del modelo del modo dual, se asume la existencia de una población única de moléculas gaseosas en el interior del polímero y los cambios observados en las propiedades del polímero se deben a las interacciones entre el gas y el polímero. Se establece que el gas adsorbido interactúa con las cadenas de polímero afectando los movimientos cooperativos de las macrocadenas, conduciendo entonces al transporte del gas a través de la matriz polimérica. Esta interacción es observable, por ejemplo, en una disminución en la  $T_g$  del polímero como resultado del incremento en la concentración del gas en la matriz de polímero (Sefcik *et al.*, 1983), en este modelo se asume un solo modo de adsorción de las

moléculas de gas en el polímero. Un incremento en la movilidad de las cadenas es provocado por una reducción del potencial entre las mismas, conduciendo a un mayor coeficiente de difusión y, por consiguiente, a un coeficiente de solubilidad menor. Esta hipótesis provee una interpretación cualitativamente correcta para explicar el hecho de que la difusión y por consiguiente la permeabilidad de un gas en un polímero aumenta con la temperatura. El mecanismo del modo dual explica este comportamiento en función de la desaparición gradual de los sitios de adsorción de Langmuir, sin embargo, poca evidencia experimental sustenta la hipótesis de la coexistencia de dos poblaciones distintas de moléculas de gas en el seno de la matriz polimérica.

### *Difusión*

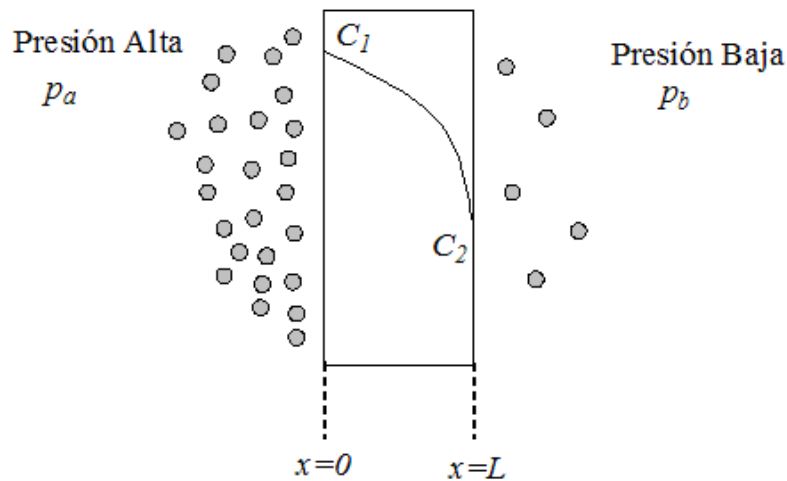
El estudio de la difusión de moléculas gaseosas a través de membranas de polímeros en estado vítreo se basa en la ley de Fick de la difusión. Cuando se supone inmovilización completa para las moléculas de gas adsorbidas en el modo de Langmuir, el flux de gas que se difunde está dado por la ecuación (2.1). Uno de los postulados del modo dual establece que el coeficiente difusivo es independiente de la concentración de gas en la matriz polimérica. La solución más simple de la ecuación (2.1) ocurre en el estado estacionario, cuando:

$$J = -D \left( \frac{\partial C}{\partial x} \right) = \text{constante} \quad (2.5)$$

O lo que es lo mismo:

$$\frac{\partial}{\partial x} \left[ -D \left( \frac{\partial C}{\partial x} \right) \right] = 0 \quad (2.6)$$

La solución analítica de la Ecuación (2.6) condujo al desarrollo de una técnica para determinar el coeficiente de difusión, llamada tiempo de retraso, y que combina la evaluación del transporte en el estado estacionario con el análisis del estado transitorio. Bajo las condiciones de frontera mostradas en la Figura 2.2.



**Figura 2.2.-** Representación esquemática de las condiciones de frontera para la solución analítica de la Ecuación (2.6).

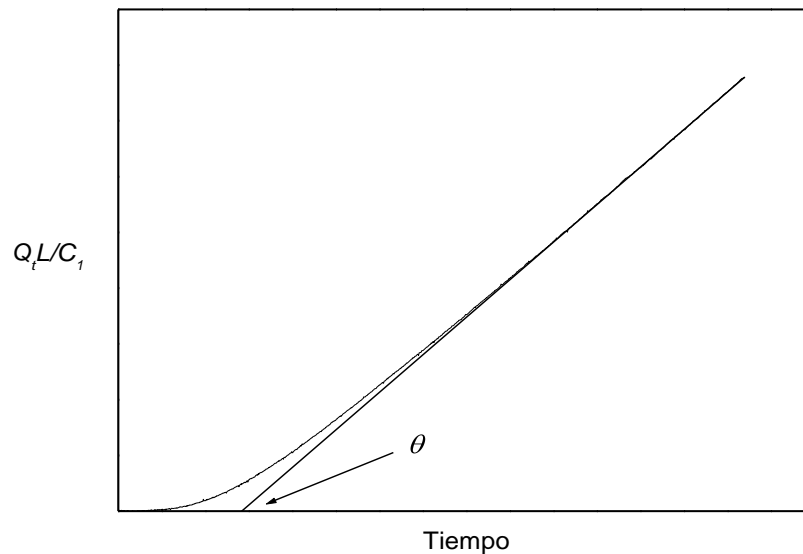
La concentración de gas es igual a  $C_1$  cuando  $x=0$  y a  $C_2$  para  $x=L$ , se considera además que inicialmente la membrana puede tener una concentración inicial y uniforme de gas  $C_0$ ; la solución analítica resultante es de la forma (Crank, 1956):

$$Q_t = \frac{DC_1}{L} \left[ t - \frac{L^2}{6D} \right] - \frac{2LC_1}{\pi^2} \sum_{n=1}^{\infty} \frac{(-1)^n}{n^2} \exp\left( \frac{-Dn^2 \pi^2 t}{L^2} \right) \quad (2.7)$$

Comúnmente el experimento de permeación se diseña de modo que  $C_0$  y  $C_2$  sean iguales a cero. El estado estacionario se alcanza a tiempos muy grandes, por lo que los términos exponenciales de la ecuación (2.7) son despreciables y entonces la ecuación (2.7) se reduce a:

$$Q_t = \frac{DC_1}{L} \left[ t - \frac{L^2}{6D} \right] \quad (2.8)$$

Una gráfica de  $Q_t L / C_1$  (o de  $Q_t$ ) contra  $t$  dará una línea recta cuya intersección con el eje del tiempo tendrá un valor equivalente a  $\theta = L^2 / 6D$ , tal como se muestra en la Figura 2.3.



**Figura 2.3.-** Curva típica de difusión y el tiempo de retraso. Extrapolando la línea correspondiente a la sección del estado estacionario hasta el eje del tiempo se encuentra el tiempo de retraso como la intercepción ( $\theta$ ).

El parámetro  $\theta$  es conocido como el tiempo de retraso y cuyo valor, una vez determinado, hace posible la evaluación del coeficiente de difusión  $D$ . El coeficiente de permeabilidad se calcula con los datos del flux en estado estacionario y con la ecuación (Prabhakar *et al.*, 2005):

$$P = \frac{22415 VL}{ARTp} \left( \frac{dp}{dt} \right) \quad (2.9)$$

Donde  $V$  es el volumen aguas abajo,  $L$  es el espesor de la membrana,  $dp/dt$  es la velocidad de incremento de la presión en el lado de baja presión,  $A$  es el área de la membrana,  $R$  es la constante universal de los gases,  $T$  es la temperatura absoluta a la que se efectúa la medición y  $P$  es la presión absoluta en el lado de alta presión.

Posteriormente se calcula el coeficiente de solubilidad ( $S$ ) mediante  $P = DS$ .

Cuando la presión  $P_a$ , Figura 2.2, se mantiene constante durante un experimento de permeación, la concentración de gas  $C_1$  es también constante y una vez alcanzado el estado estacionario el coeficiente de difusión resultante es independiente de la concentración.

### **2.3.4 Factores que afectan el transporte de gases a través de materiales poliméricos**

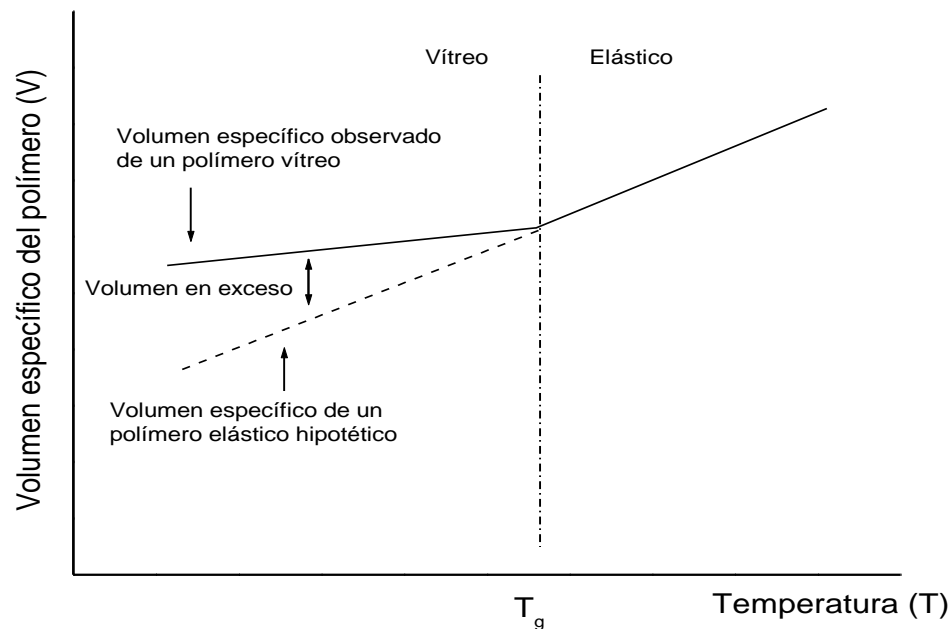
Varios factores afectan el proceso de difusión de un gas o vapor a través de un material polimérico, los más importantes son:

#### *El estado del polímero*

En polímeros en estado elástico, la adsorción de un gas es similar a la adsorción de gases en líquidos de bajo peso molecular y la concentración del gas en el polímero obedece la ley de Henry:  $C = k_D P$ , donde  $k_D$  es la constante de la ley de Henry y  $P$  es la presión del gas en contacto con el polímero. La difusión de gases en polímeros en este estado en que no han sufrido algún tipo de rearrreglo estructural, por ejemplo orientación o cristalización, típicamente obedece la ley de Fick. A presiones bajas de gas, el coeficiente de difusión es frecuentemente independiente de la concentración y como consecuencia, la permeabilidad es independiente de la presión y está dada por  $P = k_D D$ , donde  $D$  es el coeficiente de difusión. Por el contrario, en polímeros en estado vítreo los procesos de adsorción y transporte de



gases son sustancialmente diferentes debido principalmente al hecho de que los polímeros vítreos son materiales en un estado de no-equilibrio. A diferencia de los polímeros elásticos, los cuales son materiales en equilibrio, los polímeros vítreos tienden, con el tiempo, a adquirir el estado de equilibrio. Este fenómeno, conocido como envejecimiento físico, se relaciona con la existencia de cantidades de volumen en exceso, Figura 2.4.



**Figura 2.4.-** Variación del volumen en exceso de un polímero, por abajo y por encima de su transición vítrea.

Las isotermas de adsorción para gases en polímeros vítreos son curvas cóncavas respecto a la presión a bajas presiones y lineales a presiones altas. A altas concentraciones de gas, la difusividad y la permeabilidad se pueden incrementar sustancialmente debido a efectos de plastificación. Este proceso ocurre cuando las moléculas de gas disuelven la matriz de polímero a suficiente concentración para forzar a las cadenas de polímero a separarse e incrementar su movilidad segmental, de modo que se incrementa el volumen libre disponible para la difusión y la

oportunidad de que se incrementen los saltos difusivos exitosos de las moléculas gaseosas.

### *Condensabilidad del gas*

La solubilidad de un gas en un polímero generalmente se incrementa al incrementarse la condensabilidad del gas. La condensabilidad de un gas comúnmente se expresa mediante el valor de su temperatura crítica, ( $T_c$ ), de la temperatura normal de ebullición ( $T_b$ ) o la constante de fuerza de Lennard-Jones. Estas variables han sido usadas para establecer correlaciones con la solubilidad de un gas en un polímero. Entre mayor sea la temperatura crítica, más fácilmente condensa un gas y por tanto es más soluble que otro que posea una temperatura crítica menor. Por ejemplo, en muchos polímeros, el  $\text{CO}_2$  ( $T_c = 31^\circ\text{C}$ ) es mucho más soluble que el  $\text{CH}_4$  ( $T_c = -82.1^\circ\text{C}$ ), que el  $\text{O}_2$  ( $T_c = -118.4^\circ\text{C}$ ) o que el  $\text{N}_2$  ( $T_c = -147^\circ\text{C}$ ) (Ghosal y Freeman, 1994)

### *Tamaño y forma de las moléculas gaseosas*

En general, el coeficiente de difusión disminuye al aumentar el tamaño de la molécula gaseosa que se difunde y hay evidencias de que la forma también afecta a este parámetro de transporte. Moléculas oblongas o asimétricas, como el  $\text{CO}_2$ , se difunden más rápidamente que las moléculas esféricas o simétricas de volumen molecular equivalente, como el metano (Chern y Brown, 1990).

### *Polaridad*

La solubilidad de un gas es también sensible a las interacciones polímero-gas. Existen evidencias experimentales de estas interacciones, por ejemplo, Pilato *et al.* (1975) sugiere que el CO<sub>2</sub> interactúa favorablemente con los grupos sulfona en una polisulfona debido a que induce la presencia de interacciones dipolo-dipolo, en ese mismo sentido, Koros (1985) reporta haber encontrado una correlación entre la selectividad hacia la solubilidad de CO<sub>2</sub>/CH<sub>4</sub> y la concentración de grupos polares carbonilo y sulfona en los polímeros estudiados.

### *Temperatura*

La difusión de gases en polímeros es un proceso térmicamente activado, de modo que el comportamiento térmico de este proceso se expresa mediante una ecuación tipo Arrhenius,  $D = D_0 \exp(-E_D / RT)$ , donde  $D_0$  es una constante y  $E_D$  es la energía de activación de la difusión (Vieth, 1991). El coeficiente de difusión se incrementa apreciablemente al incrementarse la temperatura del proceso, siempre y cuando el polímero no sufra algún rearrreglo morfológico, tal como cristalización, en el rango de temperaturas de interés. La permeabilidad usualmente se incrementa con la temperatura, de modo que se le representa también como un proceso activado:  $P = P_0 \exp(E_p / RT)$ , donde  $P_0$  es una constante y  $E_p$  es la energía de activación de la permeación. A diferencia de los dos procesos anteriores, la solubilidad es un proceso menos sensible a los cambios de temperatura y se le representa mediante una función de temperatura del tipo de la ecuación de van't Hoff:  $S = S_0 \exp(-\Delta H_s / RT)$ , donde  $S_0$  es una constante y  $\Delta H_s$  es la entalpía molar de adsorción (Freeman, 1994).

### *Volumen libre*

La difusividad de un gas a través de un polímero depende fuertemente del volumen libre, expresado comúnmente como el volumen libre fraccional (*FFV*), éste se define como la fracción del volumen específico total del polímero que no está ocupado por moléculas de polímero y en consecuencia está disponible para la difusión. Típicamente, el volumen libre y el coeficiente de difusión se relacionan mediante la ecuación de Doolittle (McDowell, 1998):

$$D = D_0 \exp\left(\frac{-B}{FFV}\right) \quad (2.9)$$

Donde  $D_0$  y  $B$  son constantes características de un sistema polímero-gas y el volumen libre fraccional se evalúa con frecuencia mediante (Lee, 1980):

$$FFV = \frac{V_T - V_0}{V_T} \quad (2.10)$$

$V_T$  y  $V_0$  han sido definidos previamente en la Ecuación (2.4). El volumen libre fraccional del polímero constituye un parámetro muy útil para correlacionar e interpretar datos de difusividad y permeabilidad en un grupo de polímeros.

#### *Movilidad de las cadenas poliméricas y microestructura*

Se considera que la difusión de un gas a través de un polímero está limitada por la movilidad segmental de las cadenas poliméricas, que resulta en la separación de las cadenas para generar un espacio de sección transversal suficiente para que la molécula que se difunde pase (Meares, 1954). Este proceso se facilita mediante un incremento en la movilidad segmental de las cadenas de polímero. La introducción en la cadena principal del polímero de enlaces flexibles, tales como -O- y -CH<sub>2</sub>-, que

poseen una barrera energética baja a la rotación intrasegmental incrementa la movilidad torsional y por consiguiente el coeficiente de difusión. Por otro lado, la inclusión en la cadena macromolecular de grupos rigidizantes tales como anillos aromáticos reduce la movilidad torsional y por consiguiente se reduce también la movilidad del gas que se difunde. Algunos grupos rigidizantes son también polares, de modo que incrementa la densidad de energía cohesiva cadena-cadena y promueven la interacción polímero-gas (Jacobson, 1994). La difusividad de un gas depende, principalmente, de la compleja interrelación entre la movilidad de las cadenas y el volumen libre. Por ejemplo, la incorporación de grupos laterales voluminosos puede incrementar el volumen libre fraccional y por consiguiente tiende a incrementar la difusividad; pero también estos mismos grupos tienden a restringir la movilidad torsional y con ello reducir la difusividad.

### *Cristalinidad*

Las regiones cristalinas en un polímero son virtualmente impermeables a la difusión de un gas, además restringen el movimiento de las regiones amorfas contiguas a una región cristalina dando como resultado que la molécula de gas tenga que recorrer un trayecto mayor. Por lo tanto, ambos efectos tienden a reducir el coeficiente de difusión de un gas (Michaels, *et al.*, 1963-a; -b ). La presencia de regiones cristalinas reduce el tamaño de las regiones amorfas provocando una disminución de la solubilidad; esta disminución de solubilidad y difusividad se traduce en una disminución de la permeabilidad. Michaels *et al.*, (1963-b) establecieron una ecuación sencilla para corregir datos de difusividad de gases a través de polímeros parcialmente cristalinos, lo definieron como “*factor de impedancia*” mediante la relación:

$$D = \frac{D^*}{\tau} \quad (2.11)$$

Donde  $D^*$  es la constante de difusión en el polímero completamente amorfo,  $D$  es la constante de difusión observada en el polímero parcialmente cristalino y  $\tau$  es el factor de impedancia. Estos investigadores encontraron que el factor de impedancia es aproximadamente equivalente al inverso de la fracción amorfa en el polímero,  $\alpha$ , esto es,  $\tau \cong 1/\alpha$ .

### *Masa molar del polímero*

En un polímero de baja masa molar existe un gran número de extremos, por lo tanto hay una importante contribución al movimiento segmental debida a estos extremos (Freeman *et al.*, 1990). A medida que aumenta la masa molar, la concentración de grupos terminales disminuye y con ella la movilidad segmental y el volumen libre fraccional también disminuyen. En resumen, al aumentar la masa molar, se espera una disminución de la difusividad de un gas, sin embargo a altos valores de la masa molar, cuando la concentración de grupos terminales es pequeña, un aumento posterior de la masa molar no tiene influencia significativa sobre el valor de la difusividad (Toi y Paul, 1992). Al igual que la difusividad, la solubilidad de un gas es usualmente insensible a la masa molar a altos valores de ésta (Toi y Paul, 1992). La movilidad segmental de las cadenas de polímeros y su empaquetamiento, reflejado en el volumen libre fraccional  $\bar{V}_{fV}$ , son consideradas las variables más importantes que inciden sobre la permeabilidad de un gas en un polímero (Ghosal y Freeman, 1994).

### *Presión*

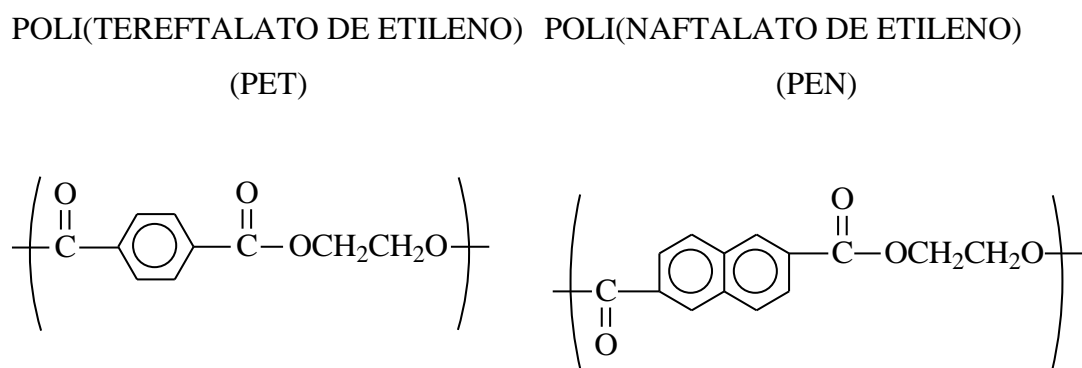
La difusividad, la solubilidad y por lo tanto la permeabilidad de un gas, pueden variar apreciablemente con la variación de la presión en un experimento de permeación. El comportamiento de esos parámetros frente a la presión es diferente dependiendo de si el polímero está en estado elástico o en estado vítreo o si el gas que se transporta es un gas permanente tal como H<sub>2</sub>, He, N<sub>2</sub>, O<sub>2</sub>, o un gas más soluble y fácilmente condensable como el CO<sub>2</sub> (Stern y Fang, 1972; Koros *et al.*, 1976; Sheu *et al.*, 1988).

### **2.3.5 Modificación de la microestructura de un polímero**

Una de las áreas de investigación más activas en el campo de los polímeros es la referente a la búsqueda de materiales combinados, mezclas o copolímeros que permitan bajar los costos de producción y al mismo tiempo mejorar las propiedades de los materiales combinados, más que a la búsqueda de nuevos homopolímeros, frecuentemente más caros.

Uno de los polímeros que más ha sido investigado desde este enfoque es el PET, que ha sido copolimerizado o mezclado con otros materiales para mejorar algunas de sus propiedades, mecánicas (Porter y Wang, 1992), pero sobre todo sus propiedades de barrera a los gases, especialmente a O<sub>2</sub> y CO<sub>2</sub> (Light y Seymour, 1982, Polyakova *et al.*, 2001). Una de las principales aplicaciones del PET es como material de empaque, sobre todo de contenedores para diversos productos especialmente recipientes para bebidas carbonatadas en las que la pérdida de CO<sub>2</sub> puede revestir efectos importantes. Una desventaja importante del PET es su relativamente baja resistencia térmica, posee una T<sub>g</sub> aproximadamente de 80°C (Bandrup, 1998), que lo limita para ser usado en la fabricación de envases retornables ya que el proceso de esterilización convencional implica el lavado de los envases con agua alcalina cercana al punto de ebullición del agua.

La estabilidad térmica del PET puede mejorarse al mezclarlo o copolimerizarlo con otro polímero de mayor resistencia térmica. Un candidato ideal es el poli(naftalato de etileno), PEN. En la Figura 2.5 se muestran las unidades estructurales básicas de ambos polímeros. Ambos polímeros son poliésteres aromáticos, la única diferencia es la presencia del anillo doble en el PEN, el cual le confiere propiedades térmicas y de barrera a los gases superiores a las del PET.



**Figura 2.5.-** Estructuras comparativas del PET y del PEN

El sistema PET/PEN ha llamado fuertemente la atención de numerosos grupos de investigación tanto en las universidades como en la industria; se han llevado a cabo investigaciones referentes a la obtención de mezclas y copolímeros PET/PEN por mezclado reactivo (Dae *et al.*, 1996) o por copolimerización directa de los monómeros (McDowell *et al.*, 1998; Wang, 1994; Lu, 1995).

Las propiedades más relevantes del PEN comparadas con las correspondientes del PET se muestran en la Tabla 2.2. El PEN posee una resistencia térmica notablemente superior al PET, reflejada en una  $T_g$  de 124°C (Bandrup, 1998) aunado a esto, también ofrece mejores propiedades de barrera a los gases y al vapor de agua. Lo anterior hace de este poliéster un material especialmente atractivo para la producción de envases retornables y recipientes para llenado en caliente. Su resistencia al paso del oxígeno y al dióxido de carbono es también mejor que la del



PET, estos valores son de alrededor de 1/3 a 1/5 de los correspondientes al PET. Su mayor estabilidad dimensional, módulo de Young y estabilidad térmica permiten la fabricación de películas flexibles de alta calidad para aplicaciones en fotografía, audio y video, así mismo se han encontrado aplicaciones en las industrias eléctrica y electrónica (Wang, 1994), como materiales aislantes de alta resistencia a la temperatura y circuitos impresos flexibles. Las propiedades del PET pueden mejorarse notablemente por copolimerización con el PEN, obteniéndose materiales que combinan las atractivas propiedades del PEN con los menores costos de producción del PET.

**Tabla 2.2.-** Propiedades comparativas del PEN y del PET (Bandrup, 1998; Amoco Chemicals, 1995).

<b>PROPIEDAD</b>	<b>PEN</b>	<b>PET</b>
Temperatura de transición vítrea (°C)	124	80
Temperatura de fusión (°C)	265	255
Encogimiento térmico (% , 150°C)	0.90	1.50
Módulo de Young (Mpa)	5000	3800
Resistencia a la deflexión térmica (°C)	160	120
Módulo elástico (Mpa)	265	190
Elongación a la ruptura (%)	80	140
Resistencia a la tensión (kg/cm <sup>2</sup> )	60	40
Resistencia a la radiación (MGY)	11	2
Resistencia a la hidrólisis (hr)	200	50
Absorción de humedad (%)	0.30	0.40
Permeabilidad al CO <sub>2</sub> (g/m <sup>2</sup> , 24 hr)	3.70	13
Permeabilidad al O <sub>2</sub> (g/m <sup>2</sup> , 24 hr)	0.80	2.10
Permeabilidad al vapor de agua (g/m <sup>2</sup> , 24 hr)	6.70	21.30

Se ha encontrado, que aún bajas concentraciones de PEN en un copolímero PET/PEN ofrece potenciales mejoras de resistencia al calor, resistencia a la luz ultravioleta y propiedades mecánicas del PET (Amoco, 1996). Ha sido reportado que la copolimerización de pequeñas cantidades de 2,6-naftalato de dimetilo (2,6-DMN) con tereftalato de dimetilo (DMT), aún en el orden de 2-3% mejora de manera significativa las propiedades de barrera a la luz ultravioleta del PET (Amoco, 1996). De igual manera la adición de 2,6-DMN en mayores concentraciones (4-5%) mejora notablemente la retención de propiedades mecánicas del PET a altas temperaturas (Amoco, 1995). Fibras con 5-10% de PEN mostraron excelentes propiedades mecánicas y una resistencia a la luz ultravioleta superior a la del homopolímero PET, además de controlar la cristalización térmica y proveer una coloreabilidad más uniforme (Amoco, 1995). Los copolímeros PET/PEN se han obtenido por dos métodos: co-extrusión reactiva de los homopolímeros y copolimerización directa de los monómeros iniciales.

#### *Co-extrusión reactiva de los homopolímeros*

Un método adecuado para obtener copolímeros de PET con otros poliésteres, como el PEN es mediante el tratamiento de mezclas físicas de los homopolímeros en un equipo de extrusión. Los parámetros más importantes de este tipo de procesamiento son la temperatura de extrusión, la velocidad de extrusión y el tamaño del extrusor. Estos dos últimos influyen fuertemente en el tiempo de residencia de los materiales en el equipo y éste a su vez posee una influencia determinante, a una temperatura determinada, sobre el grado de transesterificación que se logre, así como sobre las reacciones de degradación que se presenten. Aunque este método hace el proceso de manufactura algo sofisticado en el sentido de que los homopolímeros deben ser previamente sintetizados, proporciona, en cambio, la ventaja de que puede controlarse el grado de aleatoriedad. Considerando que las propiedades térmicas y mecánicas de un copoliéster están fuertemente

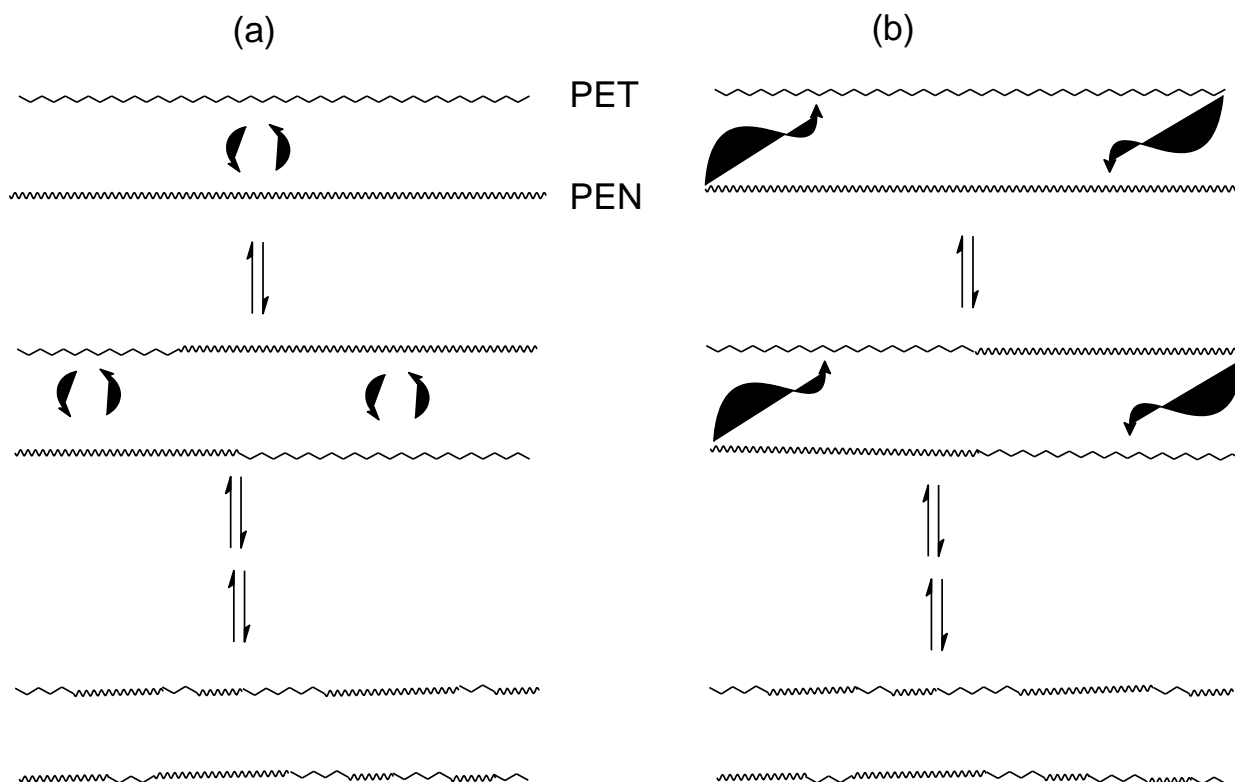
relacionadas con el grado de aleatoriedad, este método podría ser interesante y recomendable en la industria.

Ha sido reportado (Dae *et al.*, 1996) que las mezclas físicas de PEN/PET son inmiscibles, lo que se manifiesta por una separación de fases y por la existencia de dos valores de la temperatura de transición vítrea, que coinciden con los valores de esta propiedad para cada homopolímero. Sin embargo cuando estas mezclas se someten a tratamientos térmicos en rangos apropiados de temperatura ocurre la reacción de transesterificación entre las dos estructuras moleculares diferentes, el grado de miscibilidad está directamente relacionado con el grado de avance de la reacción de transesterificación. Este mismo comportamiento ha sido observado en otras mezclas de poliésteres que inicialmente son inmiscibles, Wen-ge Zheng y Zong-neng Qi (1994) reportaron que como resultado de la transesterificación en las mezclas de policarbonato/PET, la compatibilidad aumenta a medida que lo hace el grado de transesterificación, como resultado la habilidad de cristalización del PET y la cristalinidad misma de éste disminuyen en las mezclas.

Mark E. Stewart *et al.*, (1993) llevaron a cabo la co-extrusión de varias mezclas de PET/PEN con diferentes relaciones de composición y tiempos de retención en el extrusor, se encontró que el porcentaje de transesterificación se incrementó en cada paso y que el grado final de transesterificación depende, en primer lugar, de la temperatura y del tiempo de procesado. En la Figura 2.6 se esquematiza la reacción de transesterificación entre PET y PEN. Otros factores como la composición de la mezcla y el contenido de catalizador poseen poco efecto o ninguno sobre el grado de transesterificación final alcanzado. Concluyeron además que para lograr una adecuada transparencia en el material extruído se requiere por lo menos un 10% de transesterificación. Se observó una disminución de la temperatura de fusión de 10-13°C entre el primer y el segundo pasos, lo cual se explica a partir

de consideraciones termodinámicas expuestas en la teoría de Flory-Huggins (Fried, 2003).

Otro importante estudio de mezclas PET/PEN fue llevado a cabo por Dae Woo Ihm *et al.* (1976) quienes prepararon mezclas con diferentes composiciones y las trataron térmicamente en un equipo de calorimetría diferencial de barrido (DSC) por diferentes tiempos y regímenes de calentamiento. Al igual que Stewart *et al.* (1993) concluyeron que la mezcla física de estos materiales presenta fases separadas, es decir son inmiscibles, observándose una  $T_g$  para cada polímero. Sin embargo después de someter las mezclas a un régimen de calentamiento determinado (hasta 285°C a una velocidad de calentamiento de 20°C/min, manteniéndolas por 5 minutos a esta temperatura y enfriándolas posteriormente hasta temperatura ambiente) se observó un solo valor de  $T_g$  localizado entre las  $T_g$ 's de los homopolímeros. Este proceso se esquematiza en la figura 2.6.



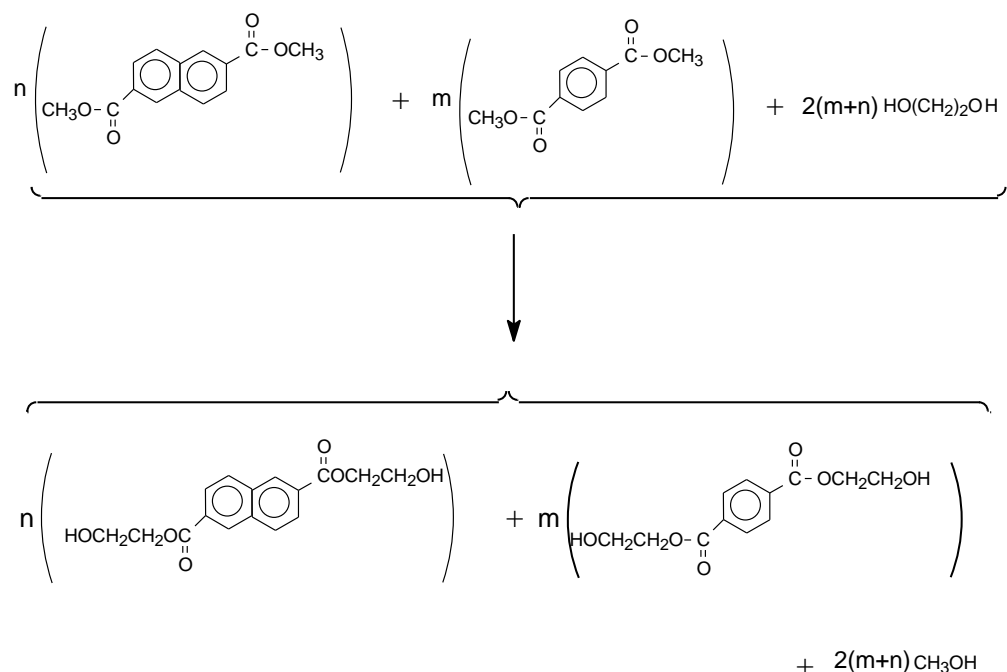
**Figura 2.6.-** Representación esquemática de la transesterificación en fundido de la mezcla PET/PEN. Conforme aumenta el tiempo de proceso disminuye la longitud de los segmentos homogéneos.

El valor numérico de esta temperatura depende de la composición inicial de la mezcla analizada; este comportamiento es típico de sistemas miscibles y refleja inequívocamente un adecuado grado de transesterificación. La mayoría de las investigaciones publicadas referentes a la transesterificación de mezclas físicas PET/PEN coinciden en que la miscibilidad de los componentes es el resultado del avance de la reacción de transesterificación. Sin embargo Guo (1996) y Guo y Morton (1997) sostienen que la transesterificación entre las cadenas poliméricas no es un requisito para la miscibilidad, si no que por el contrario, para que haya transesterificación es necesario que primero haya miscibilidad entre las fases.

Una variante de la co-extrusión reactiva consiste en emplear una cámara mezcladora, la cual funciona como un reactor por lotes, en este caso el control de la temperatura, de la atmósfera y del tiempo de residencia constituyen las variables operacionales más importantes.

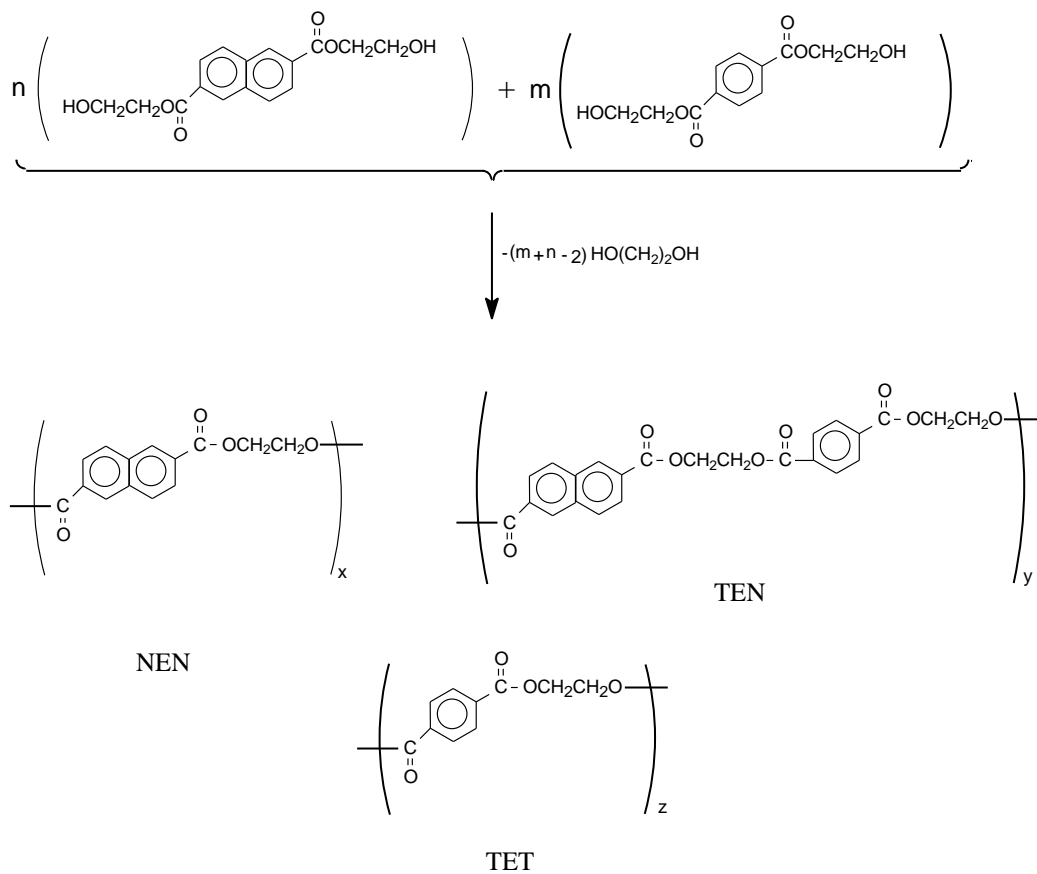
### *Copolimerización*

Los copolímeros PET/PEN se obtienen también mediante copolimerización directa de los monómeros DMT y 2,6-DMN con etilenglicol y empleando catalizadores a base de acetatos de algunos metales de transición (los más citados en la literatura técnica son: Co, Mn, Pb, Zn) en la primera etapa, en tanto que en la etapa final se emplea  $\text{Sb}_2\text{O}_3$ . La primera etapa corresponde a la reacción de intercambio éster entre los grupos metoxi de los diésteres aromáticos y los grupos hidroxilo del etilenglicol, con liberación de metanol, a presión atmosférica y hasta  $190^\circ\text{C}$  de temperatura, Figura 2.7. La transesterificación es generalmente el proceso preferido para manufacturar el PEN y sus copolímeros con PET. Los productos intermedios formados en la reacción mostrada en la Figura 2.7 son el bis (hidroxitereftalato de etilo) y el bis (hidroxinaftalato de etilo). El metanol liberado se extrae fácilmente del medio de reacción en virtud de su mayor presión de vapor respecto a las demás sustancias presentes.



**Figura 2.7.-** Etapa de transesterificación durante la síntesis de copolímeros PET/PEN, esta reacción se efectúa a temperaturas de 170-190°C, a presión atmosférica y en presencia de catalizadores organometálicos de metales de transición.

Una vez concluida la primera fase de la reacción, se inicia la segunda etapa, la cual se realiza a vacío y a una temperatura promedio de 280°C (Wang, 1994; Lu, 1995), de acuerdo con el esquema de reacción mostrado en las Figura 2.8. La reversibilidad de la reacción, y por tanto, el crecimiento de las cadenas poliméricas dependen en gran medida de la transferencia de masa del etilenglicol del seno de la mezcla reactante hacia la superficie de la misma, en donde es extraído por el vacío. La obtención de un copolímero completamente aleatorio mediante este proceso (Lu, 1995, Dae, 1996) sugiere que las reactividades de los grupos funcionales de los dos intermediarios de la primera fase son prácticamente iguales.



**Figura 2.8.-** Etapa de policondensación durante la síntesis de copolímeros PET/PEN, esta reacción se efectúa a temperaturas de hasta 280°C, a vacío y en presencia de Sb<sub>2</sub>O<sub>3</sub> como catalizador.



## **Capítulo III**

### **Métodos y Técnicas Experimentales para el Estudio del Transporte de Gases en Membranas Poliméricas**

#### **3.1. Introducción**

Algunos materiales amorfos o semicristalinos con propiedades de barrera a los gases, especialmente al oxígeno y al bióxido de carbono, poseen aplicaciones importantes en la industria de los alimentos y bebidas. El desarrollo de materiales poliméricos con propiedades mejoradas de barrera a gases y el estudio del transporte de gases y vapores a través de membranas poliméricas requieren el empleo de técnicas experimentales específicas. Éstas permitirán conocer las propiedades y estructura de los materiales y que junto con métodos matemáticos servirán para correlacionar estas propiedades y características estructurales con los parámetros de transporte. En este capítulo se describen las técnicas experimentales para la caracterización de los materiales empleados, la obtención de las membranas, así

como la metodología usada para realizar los experimentos de permeación en una celda experimental.

### **3.2. Obtención de copolímeros PET/PEN y PET/PEN/PEI por mezclado reactivo**

Los homopolímeros poli (tereftalato de etileno) y poli (naftalato de etileno) empleados fueron materiales comerciales, proporcionados por la empresa EASTMAN, en tanto que las muestras de poli (tereftalato de etileno-co-isoftalato de etileno), PET/PEI, fueron obsequiadas por la Compañía KOSA. Todas las muestras fueron suministradas en forma de pellets. Las muestras de polímeros fueron secadas a vacío durante 24 horas a una temperatura de 70°C antes de realizarles cualquier análisis o procesamiento. Los homopolímeros PET y PEN y los copolímeros PET/PEI, secos y caracterizados de acuerdo a lo descrito más adelante, se sometieron a un proceso de transesterificación en fundido. La transesterificación se llevó a cabo con diferentes relaciones en masa de los polímeros originales en una cámara de mezclado de la compañía HAAKE. El proceso se efectuó a 285°C en atmósfera inerte, se empleó un flujo de N<sub>2</sub> de 20 ft<sup>3</sup>-h<sup>-1</sup>, para prevenir la degradación de los materiales mediante reacciones de oxidación. El tiempo de reacción y la velocidad de mezclado fueron 15 minutos y 20 rpm, respectivamente. Los homopolímeros PET y PEN se sometieron al mismo proceso en la cámara de mezclado con la finalidad homogenizar las propiedades de los materiales. La carga típica consistió en una cantidad total de 30 g, al final del tiempo de proceso, el material tratado se descargó y enfrió hasta temperatura ambiente. Las composiciones en masa empleadas para PET/PEN fueron: 100/0, 90/10, 70/30, 60/40, 50/50, 30/70, 10/90 y 0/100. La muestra de PET/PEI se mezcló con 25 y 50% en masa de PEN y se procesó en la cámara de mezclado bajo las mismas condiciones de operación descritas anteriormente.

### **3.3. Elaboración de las membranas**

Debido a que mediante la técnica de disolución-eliminación del disolvente (con una mezcla de fenol/tetracloroetano 5/95 en volumen) no fue posible obtener películas con el espesor y la textura necesarios para las pruebas de permeabilidad de gases, las membranas fueron elaboradas por prensado térmico a 285°C. En general se empleó el procedimiento siguiente: (1) se calentó la prensa hasta la temperatura de prensado y se esperó el tiempo necesario para que el valor de la temperatura se estabilizara, (2) el material triturado se colocó entre dos trozos de película de aluminio recubierta con teflón (McMaster Co.) y se introdujo entre los platos de la prensa, (3) se permitió que el material fundiera, este tiempo depende de la composición de la mezcla en proceso y de la temperatura de la prensa, pero fluctuó entre 3 y 5 minutos, (4) una vez fundido el material, se presionó hasta 5,000 psi y se liberó rápidamente la presión para expulsar el aire contenido en el material fundido, este procedimiento se repitió varias veces tan rápido como fue posible, (5) se presionó nuevamente hasta 5,000 psi y se dejó esta presión por otros 6 minutos, (6) se liberó la presión y las placas conteniendo la película se sumergieron rápidamente en agua helada para prevenir la cristalización del material.

### **3.4. Caracterización**

Los análisis de caracterización realizados fueron: calorimetría diferencial de barrido (DSC), resonancia magnética nuclear de  $^1\text{H}$  y determinación de la masa molecular por viscosimetría. Estos análisis se realizaron tanto con los materiales originales como con los materiales obtenidos por transesterificación en la cámara de mezclado. En el caso de las membranas empleadas para las pruebas de transporte de gases se determinó además la densidad, el espesor y el grado de cristalinidad. Esta

última propiedad se determinó directamente a partir de mediciones de difracción de rayos X.

### **3.4.1. Calorimetría diferencial de barrido (DSC)**

Esta técnica de caracterización se basa en la medición del cambio en la diferencia de las velocidades de flujo de calor hacia una muestra problema y hacia una muestra de referencia cuando están sujetas a un programa controlado de temperatura. Permite la determinación de las transiciones entálpicas endotérmicas y/o exotérmicas, que experimenta un material cuando se le somete a un programa de calentamiento o de enfriamiento rigurosamente controlado. Estas transiciones de fase en el material provocan cambios en el flujo de calor suministrado o eliminado y se representa en un termograma, que es una gráfica de la energía suministrada o eliminada del sistema contra la temperatura promedio. Con este tipo de gráficas se visualiza fácilmente a que temperatura ocurre una transición. Las propiedades térmicas, de interés en esta investigación, que pueden ser determinadas mediante este método son: a) la temperatura de transición vítrea, b) la temperatura de cristalización y c) la temperatura de fusión, además de las entalpías asociadas correspondientes a la fusión y a la cristalización. Estas propiedades juegan un papel importante en el uso final que se le puede dar a un material determinado. Dado que la temperatura de transición vítrea no es una transformación termodinámica de equilibrio, el valor de la  $T_g$  obtenido para una muestra determinada depende de la velocidad de calentamiento o de enfriamiento a la que se realice la prueba.

#### *Materiales originales y productos de la transesterificación*

El análisis térmico se realizó empleando un equipo de Calorimetría Diferencial de Barrido DSC 2920 de TA Instruments, en atmósfera de  $N_2$  y con una velocidad de calentamiento de  $20^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ , el barrido de temperatura cubrió el rango

de 40 a 300°C. Mediante esta técnica se determinaron las temperaturas de transición vítrea, de fusión y de cristalización. Se efectuó también este análisis para una mezcla física 50/50 en masa de los homopolímeros PET y PEN. Ésta se obtuvo mediante co-disolución de los homopolímeros en una mezcla de fenol/tetracloroetano 5/95 en volumen (ambos reactivos adquiridos a la compañía Sigma Aldrich y empleados tal como se recibieron), la disolución se calentó hasta 120°C con agitación magnética y reflujo. Después de lograr la disolución completa, la mezcla se dejó enfriar hasta temperatura ambiente y entonces se adicionó metanol para precipitar los polímeros. El precipitado resultante se separó por filtración y el material recuperado se lavó con metanol varias veces para eliminar los disolventes, se secó con aire durante 12 horas en embudo Buchner y finalmente la muestra se sometió a un secado posterior a 70°C a vacío y durante 24 horas. Las muestras de materiales obtenidas del tratamiento en la cámara de mezclado también fueron sometidas al proceso de secado y caracterizadas mediante esta técnica bajo las mismas condiciones operacionales.

### **3.4.2. Resonancia magnética nuclear**

El análisis de caracterización mediante resonancia magnética de protones se realizó en un equipo VARIAN UNITY 300 a 300 MHz. Las muestras, tanto de los materiales originales como de los materiales procedentes del tratamiento en la cámara de mezclado, se disolvieron en cloroformo deuterado (Sigma Aldrich) para el análisis. Para el caso de los protones alifáticos (procedentes del etilenglicol) de los materiales, el rango de interés es el comprendido entre 4.8 a 5.0 ppm del espectro de RMN de  $^1\text{H}$  (Martínez, *et al.*, 2000; Wan, 1997; Guo y Morton, 1997; Collins, *et al.*, 2000; Dae, *et al.*, 1996). El contenido de PEI en las muestras PET/PEI y PET/PEN/PEI se determinó a partir de la señal de cualquiera de los protones asimétricos del anillo aromático en la estructura de la unidad repetitiva del PEI en el rango de 7 a 9 ppm del espectro de RMN de  $^1\text{H}$  (Martínez, *et al.*, 2000; Wan, 1997)

### 3.4.3. Determinación de la masa molecular

La masa molecular de los materiales poliméricos se determinó a partir de las mediciones de la viscosidad intrínseca y la ecuación de Mark-Houwink-Sakurada (M-H-S). La viscosidad intrínseca se determinó de acuerdo al procedimiento siguiente: una muestra de  $0.1000 \pm 0.001$  g se adicionó a 25 mL de una solución de fenol/tetracloroetano, de composición 60/40 en masa. La mezcla se calentó a una temperatura de  $100^{\circ}\text{C}$  hasta disolución completa de la muestra de material polimérico en la mezcla de disolventes empleada. Una vez conseguida la disolución completa, la disolución se enfrió hasta temperatura ambiente y se aforó a 25 mL con una cantidad adicional de la misma mezcla de disolventes. Los tiempos de flujo tanto de la mezcla de disolventes (fenol/tetracloroetano) como de las disoluciones de polímeros se midieron en un viscosímetro Ubbelohde tipo 1B, a una temperatura de  $25^{\circ}\text{C} \pm 0.01^{\circ}\text{C}$  controlada mediante un baño termorregulado (Cole Parmer). Los tiempos de flujo se transformaron a viscosidades relativas,  $\eta_r$ , mediante la ecuación:

$$\eta_r = \frac{t}{t_0} \quad (3.1)$$

Donde:

$t$  = tiempo promedio de flujo de la disolución (s)

$t_0$  = tiempo promedio de flujo de la mezcla de disolventes (s)

Cada una de las mediciones de tiempo de flujo se realizó cinco veces y el valor empleado para calcular la viscosidad relativa corresponde a la media aritmética de las cinco determinaciones.

Una vez determinadas las viscosidades relativas, éstas se transformaron en viscosidades intrínsecas mediante la ecuación de Billmeyer (Cheung *et al.*, 1979):

$$\bar{\eta} = 0.25 \left( \frac{\eta_r - 1 + 3 \ln \eta_r}{C} \right) \quad (3.2)$$

Donde:

$\bar{\eta}$  = viscosidad intrínseca

$\eta_r$  = viscosidad relativa definida por la ecuación (3.1) y

$C$  = concentración de la disolución en g/dL.

Las viscosidades intrínsecas calculadas mediante la ecuación (3.2) se emplearon en el cálculo de las masas moleculares mediante la ecuación de M-H-S:

$$\bar{\eta} = kM^\alpha \quad (3.3)$$

Donde  $k$  y  $\alpha$  son constantes para cada par polímero-disolvente a una temperatura dada y  $M$  es la masa molecular (Stevens M. P., 1990). Los valores de estas constantes para el PET, con el disolvente empleado, se tomaron de datos publicados (Bandrup, 1998), sin embargo, para el PEN y sus copolímeros con PET y para los copolímeros PET/PEI y PET/PEN/PEI no se encontraron valores de estas constantes en la literatura abierta. Por lo tanto, los valores de las masas moleculares de estos últimos materiales reportados aquí son valores aproximados, ya que en los cálculos se tomaron los valores de las constantes reportadas para el PET.

#### 3.4.4. Determinación de la densidad

Esta propiedad se determinó en las muestras de membranas para cada composición empleando una columna de gradiente de densidad, el cual se construyó a partir de dos disoluciones acuosas de nitrato de calcio (J. T. Baker) con densidades de 1.29 g-cm<sup>-3</sup> y de 1.42 g-cm<sup>-3</sup>, respectivamente. Para la construcción de la curva de calibración de altura *versus* densidad se emplearon flotadores de vidrio de densidad conocida, en el rango de 1.30 a 1.40 g-cm<sup>-3</sup>, a partir de la cual se determinaron las densidades de las muestras de membranas. Las densidades se midieron a la temperatura de 25°C ±0.1°C, la que se controló mediante un baño termorregulado (Cole Parmer). El valor numérico de la densidad para cada membrana corresponde al promedio aritmético de tres determinaciones en la columna de gradiente.

#### 3.4.5. Determinación del grado de cristalinidad

El grado de cristalinidad,  $X_c$ , de los materiales empleados se determinó a partir de los datos térmicos obtenidos por DSC, de acuerdo con la siguiente relación (McDowell *et al.*, 1998):

$$X_c = \frac{\Delta H_m - \Delta H_c}{\Delta H_0}, \quad (3.4)$$

Donde  $\Delta H_m$  y  $\Delta H_c$  son las entalpías de fusión y de cristalización observadas en una muestra de material, respectivamente, y  $\Delta H_0$  corresponde a la entalpía de fusión del PET o del PEN perfectamente cristalino, cuyos valores son iguales a 140 y 103 J/g, respectivamente (McDowell *et al.*, 1998; van Krevelen, 1990). Adicionalmente, el grado de cristalinidad se determinó también mediante la técnica de Difracción de rayos X.



### 3.5. Medición de las propiedades de transporte de O<sub>2</sub> y de CO<sub>2</sub>

Las propiedades de transporte, permeabilidad  $\bar{P}$ , solubilidad  $\bar{S}$  y difusividad  $\bar{D}$ , de oxígeno y bióxido de carbono en las membranas de PET/PEN y PET/PEN/PEI se determinaron mediante la técnica del tiempo de retraso (Crank, 1956; Vieth, 1991) empleando un equipo experimental de permeación. Este equipo consiste de una celda de volumen constante en medio de la cual se colocó la membrana de polímero sobre un disco perforado de teflón. Este disco y la membrana separan las zonas de alta y baja presión de la cámara, la presión en la zona de alta presión permaneció prácticamente constante durante las mediciones debido a que las membranas estudiadas son membranas densas con baja permeabilidad, que solo permiten el paso de pequeñas cantidades de gas. En ambos lados de la celda de permeación se colocaron transductores adecuados para monitorear los cambios de presión. Se registraron los pequeños incrementos de presión en el lado de baja presión, en el que se efectuó vacío ( $10^{-4}$  Torr) previo a cada corrida de permeación. Las muestras de polímero empleadas fueron discos circulares de 2.01 cm<sup>2</sup> de área.

Para llevar a cabo los experimentos de permeación, las membranas se fijaron sobre el disco perforado y se sometieron a vacío durante 18 horas a fin de remover el oxígeno residual del sistema y eliminar cualquier gas adsorbido en la membrana. Los experimentos de permeación en cada membrana se realizaron por duplicado y a una temperatura controlada de 25°C. El oxígeno empleado (Praxair) tuvo una pureza del 99% y se mantuvo una presión absoluta de dos atmósferas en el lado de alta presión. Después de realizar el experimento de permeación con O<sub>2</sub>, el equipo de permeación con la membrana se sometió de nuevo a un proceso de degasado a vacío durante otras 18 horas con el fin de preparar el sistema para la permeación del dióxido de carbono. La presión y la temperatura durante los experimentos de permeación del CO<sub>2</sub> (Praxair) fueron las mismas que para el O<sub>2</sub>. El coeficiente de

permeabilidad,  $P$ , fue calculado cuando la velocidad del incremento de la presión en el lado de baja presión,  $(dp/dt)$ , alcanzó el valor correspondiente al estado estacionario empleando la expresión siguiente (Prabhakar, *et al.*, 2005):

$$P = \frac{22415 VL}{ARTp} \left( \frac{dp}{dt} \right) \quad (3.5)$$

donde  $V$  es el volumen del lado de baja presión,  $L$  es el espesor de la membrana,  $A$  es el área de la membrana,  $R$  es la constante universal de los gases,  $T$  es la temperatura absoluta a la que se realizaron las mediciones y  $p$  es la presión absoluta en el lado de alta presión. El coeficiente de difusión,  $D$ , se calculó de acuerdo con la relación siguiente (Crank, 1956; Vieth, 1991):

$$D = \frac{L^2}{6\theta} \quad (3.6)$$

Donde  $\theta$  es el tiempo de retraso. Una vez que los coeficientes de permeabilidad y de difusividad han sido calculados, el coeficiente de solubilidad,  $S$ , se determinó a partir de la relación (Crank, 1956; Vieth, 1991):

$$P = DS \quad (3.7)$$

# Capítulo IV

## Resultados, Discusión y Conclusiones

### 4.1. Introducción

En este capítulo se presentan y discuten los resultados obtenidos en el curso de esta investigación. Los resultados experimentales de las pruebas de permeación muestran claramente que al mezclar al PET con cantidades crecientes de PEN se mejoran notablemente las propiedades de barrera al O<sub>2</sub> y al CO<sub>2</sub>, respecto al homopolímero PET. La presencia de los segmentos más rígidos de PEN en la cadena de PET se manifiesta también en un incremento de la temperatura de transición vítrea de los copolímeros PET/PEN, tal como lo demuestran las pruebas de calorimetría. Las propiedades de barrera al oxígeno y al dióxido de carbono de los copolímeros PET/PEN se mejoran ligeramente con la inclusión de pequeñas cantidades de poli (isofalato de etileno), aunque esto provoca un efecto negativo en la resistencia térmica de los materiales ensayados, debido a que el poli (isofalato de etileno) posee una temperatura de transición vítrea menor que las de los otros dos poliésteres empleados.

## 4.2. Copolímeros PET/PEN y PET/PEN/PEI por mezclado reactivo

### 4.2.1. Caracterización de los polímeros comerciales PET, PEN, PET/PEI y de los productos del mezclado reactivo

#### *Calorimetría diferencial de barrido*

Las figuras 4.1 y 4.2 muestran los termogramas para PET y PEN puros. Los valores de la  $T_g$  obtenidos para ambos homopolímeros coinciden con datos publicados en diversas referencias (Bandrup, 1998). La figura 4.3 muestra el termograma obtenido para el copolímero comercial poli (tereftalato de etileno-co-isoftalato de etileno), PET/PEI.

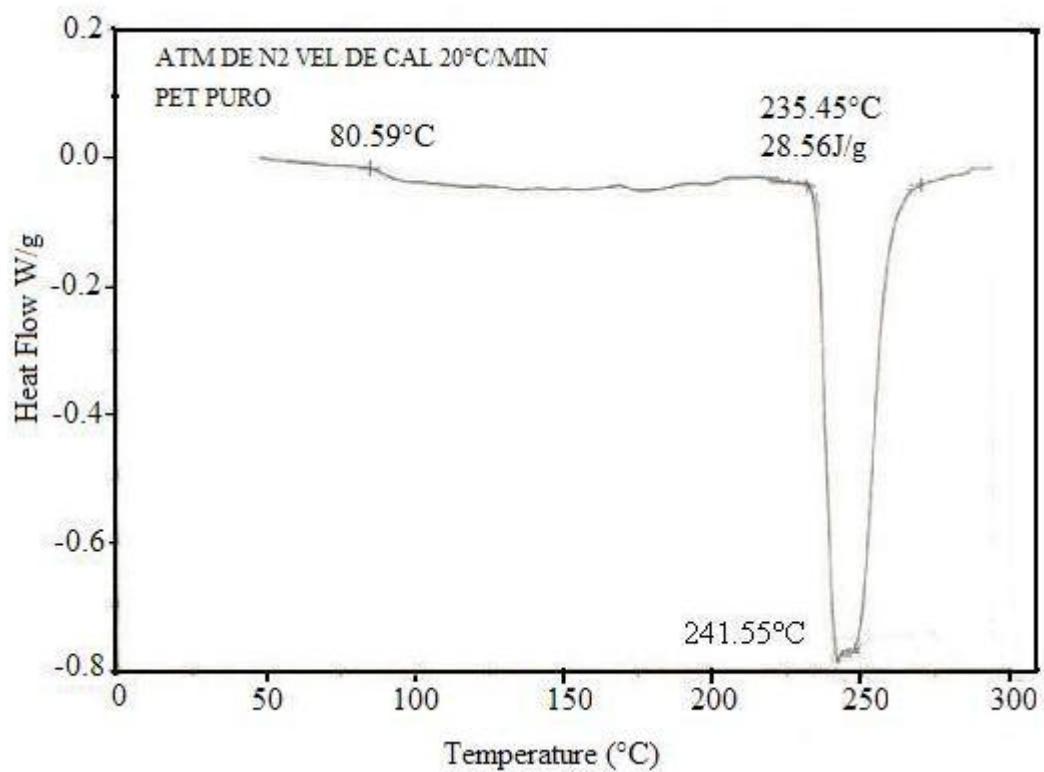


Fig. 4.1.- Termograma para pellets de PET puro. Se observa una  $T_g$  de 80.6°C.

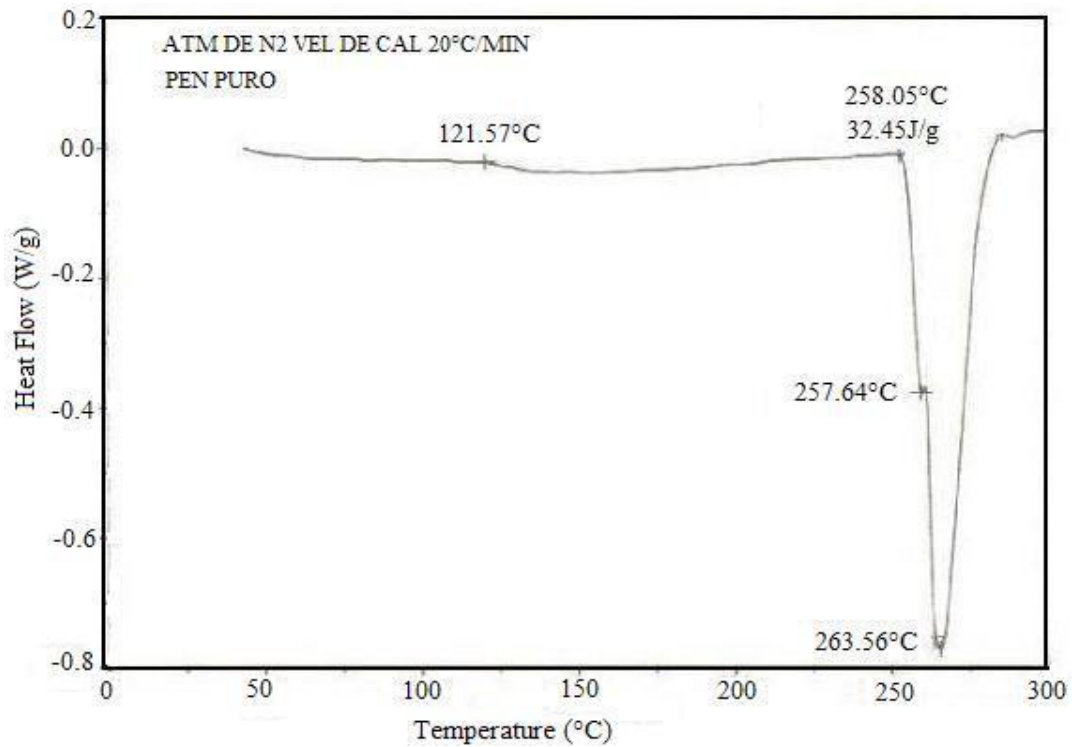


Fig. 4.2.- Termograma para pellets de PEN puro. Muestra una  $T_g$  de 121.6°C.

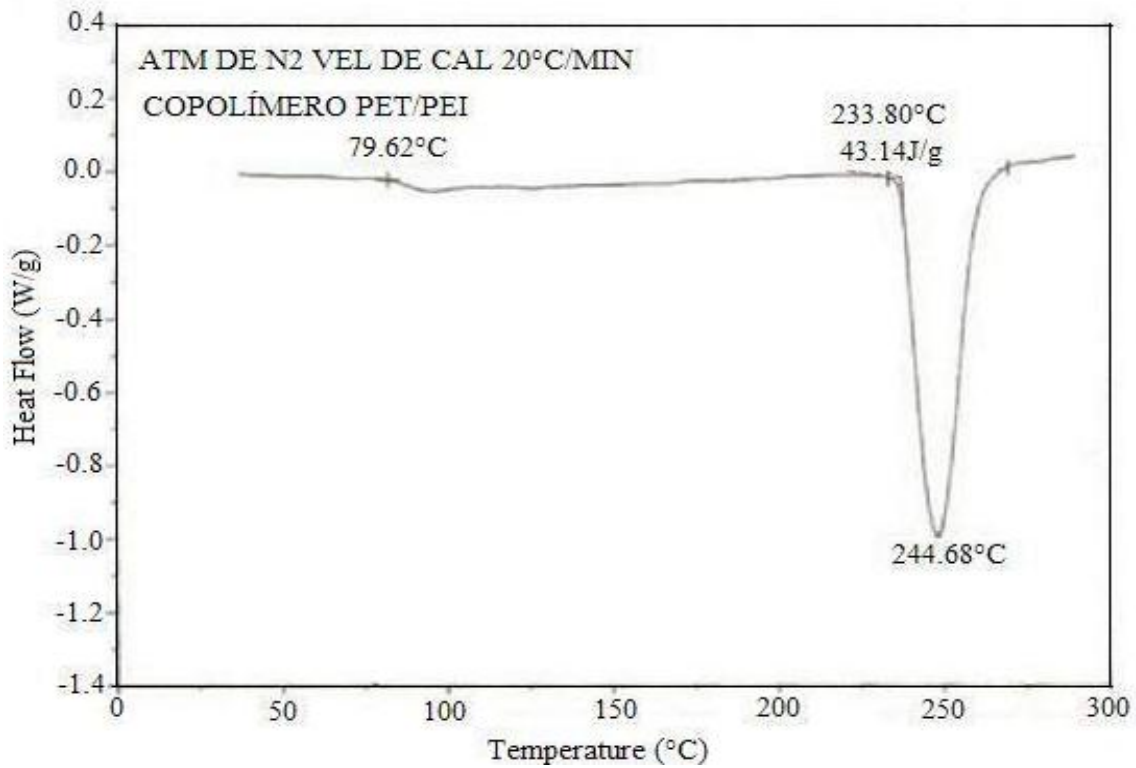


Fig. 4.3.- Termograma para pellets del copolímero comercial PET/PEI. Se observa un solo valor de  $T_g$  a 79.62°C.

Tomando el valor publicado de la  $T_g$  para el homopolímero PEI de 68°C (Light y Seymour, 1982; Polyakova, *et al.*, 2001), el valor de la  $T_g$  del PET mostrado en la figura 4.1 y la ecuación de Fox (Wen-ge *et al.*, 1994):

$$\frac{1}{T_g} = \frac{w_{PET}}{T_{g,PET}} + \frac{w_{PEI}}{T_{g,PEI}} \quad (4.1)$$

Donde,  $w_{PET}$  y  $w_{PEI}$  corresponden a la fracciones másicas del PET y del PEI,  $T_{g,PET}$  y  $T_{g,PEI}$  representan las temperaturas de transición vítrea del PET y del PEI, respectivamente y  $T_g$  corresponde a la temperatura de transición vítrea del copolímero comercial PET/PEI, se calculó un contenido de PEI en el copolímero de 6.6% en masa. También se determinaron las transiciones vítreas de los copolímeros PET/PEN y del terpolímero PET/PEI/PEN mediante calorimetría. Los resultados experimentales de la  $T_g$  de los copolímeros PET/PEN determinada por calorimetría, fig. 4.4, muestran buena concordancia con la predicción de la ecuación (4.1). Se encontró un solo valor para la  $T_g$  de cada mezcla, independientemente de la composición. Estos resultados concuerdan con lo publicado por Dae, *et al.*, 1996, quienes realizaron la transesterificación de varias mezclas PET/PEN en un DSC, durante un tiempo de alrededor de 5 minutos a 280°C. El grado de transesterificación obtenido aquí fue también muy similar al publicado por estos investigadores. Lo anterior se debe a que a pesar de haberse logrado grados de transesterificación relativamente bajos, los segmentos de cada homopolímero son lo suficientemente cortos como para mostrar una transición vítrea por sí solos, es decir se trata de un copolímero cuyas propiedades resultan de la aportación de cada homopolímero.

Los resultados experimentales de las temperaturas de transición vítrea muestran buena concordancia ( $R^2 = 0.998$ ) con los valores predichos por la ecuación (4.1). En la Tabla 4.1 se proporciona información adicional obtenida de las pruebas de calorimetría y el grado de cristalinidad,  $X_c$ , de los materiales obtenidos mediante el proceso de mezclado reactivo. Se observa un nivel relativamente bajo de cristalinidad que mostró poco efecto sobre los parámetros difusionales. Elevados grados de cristalinidad se reflejan en una disminución de la permeabilidad y la difusividad debido a que las regiones cristalinas son prácticamente impermeables al transporte de gases. Las regiones cristalinas aumentan la longitud del recorrido de una molécula gaseosa al constituirse como una barrera a la difusión. Adicionalmente, restringen el movimiento intrasegmental de las cadenas poliméricas.

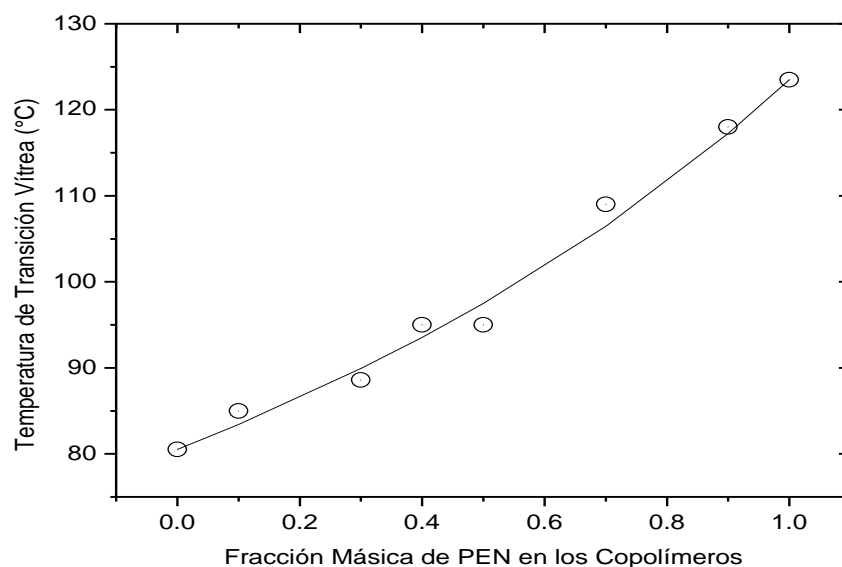


Fig. 4.4.- Comparación de los datos experimentales de la temperatura de transición vítrea de los copolímeros PET/PEN con la ecuación de Fox en función de la composición de PEN. Los círculos representan los valores experimentales de  $T_g$  y la línea continua representa a la predicción mediante la ecuación de Fox (ecuación 4.1).

El grado de cristalinidad  $X_c$  se determinó mediante difracción de rayos X de acuerdo con el método de Hermans-Weidinger (Greco, Musto y Riva, 1989), a partir de la relación entre el área cristalina ( $A_c$ ) y el área total difractada ( $A_c + A_a$ ):

$$X_c = \frac{A_c}{A_c + A_a} * 100 \quad (4.2)$$

Tabla 4.1. Datos térmicos y grado de cristalinidad de los copolímeros PET/PEN.  $T_m$  es la temperatura de fusión,  $T_c$  es la temperatura de cristalización,  $T_g$  es la temperatura de transición vítrea y  $X_c$  es el grado de cristalinidad determinado por difracción de rayos X.

Composición	$T_m$ (°C)	$T_c$ (°C)	$T_g$ (°C)	% $X_c$
PET	245.05	133.39	80.6	18.0
90/10	237.96	144.39	84.97	17.2
70/30	230.83	172.28	90.00	18.5
60/40	222.74	185.64	95.00	14.0
50/50	246.12	181.13	100.00	20.9
30/70	251.79	180.31	109.00	16.6
10/90	262.18	180.35	118.00	12.5
PEN	266.75	179.33	121.57	15.5

### *Resonancia magnética nuclear de protones*

Los protones alifáticos procedentes del etilenglicol en los homopolímeros PET, PEI y PEN generan señales en el intervalo de 4.8 a 5.0 ppm del espectro de RMN de  $^1\text{H}$  (Yamadera y Murano, 1967; Martínez *et al.*, 2000; Wan, 1997; Guo, 1997; Collins *et al.*, 2000; Dae, *et al.*, 1996). La figura 4.5 muestra la ubicación de las señales de resonancia protónica de los segmentos alifáticos de PET y de PEN en una mezcla física 50/50 en masa de PET/PEN, obtenida por disolución-precipitación, y la figura 4.6 muestra el espectro de resonancia correspondiente al copolímero comercial PET/PEI.



Las señales protónicas para poliésteres aromáticos en esta región han sido empleadas para identificar la presencia de heterosecuencias en una cadena polimérica y para determinar la extensión de la reacción de transesterificación en el caso de sistemas reactivos en fundido. La integración de las señales permite realizar estudios cinéticos así como determinar el grado de aleatoriedad de las heterosecuencias.

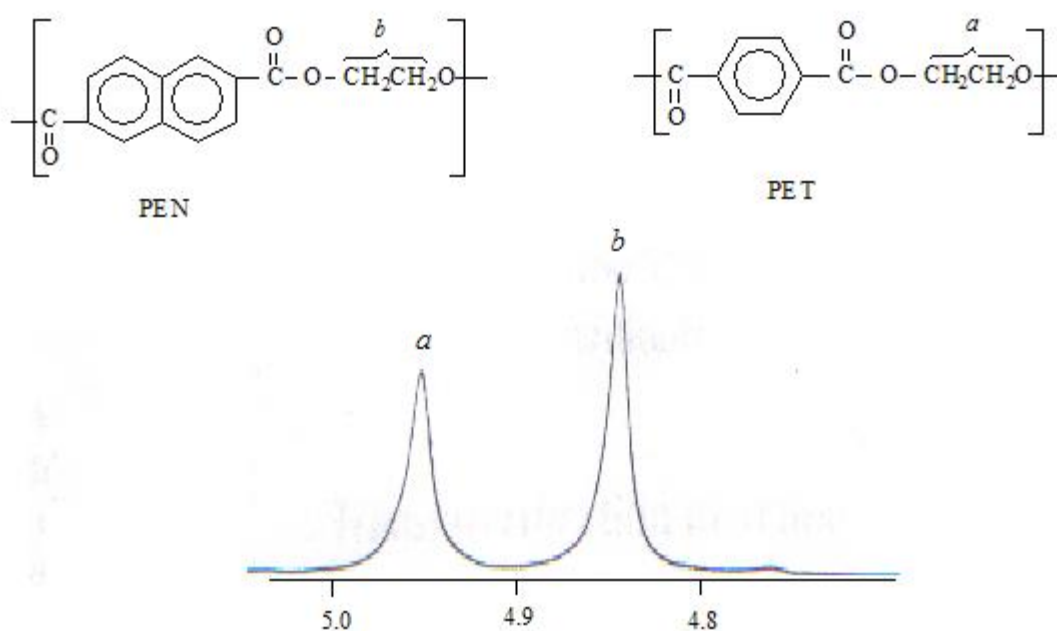


Fig. 4.5.- Señales protónicas alifáticas para una mezcla física de PET/PEN 50/50 en masa

El pico correspondiente a las señales de los protones alifáticos residuales del etilenglicol en el PET aparecen a 4.86 ppm, en tanto que para el PEN aparecen a 4.96 ppm.

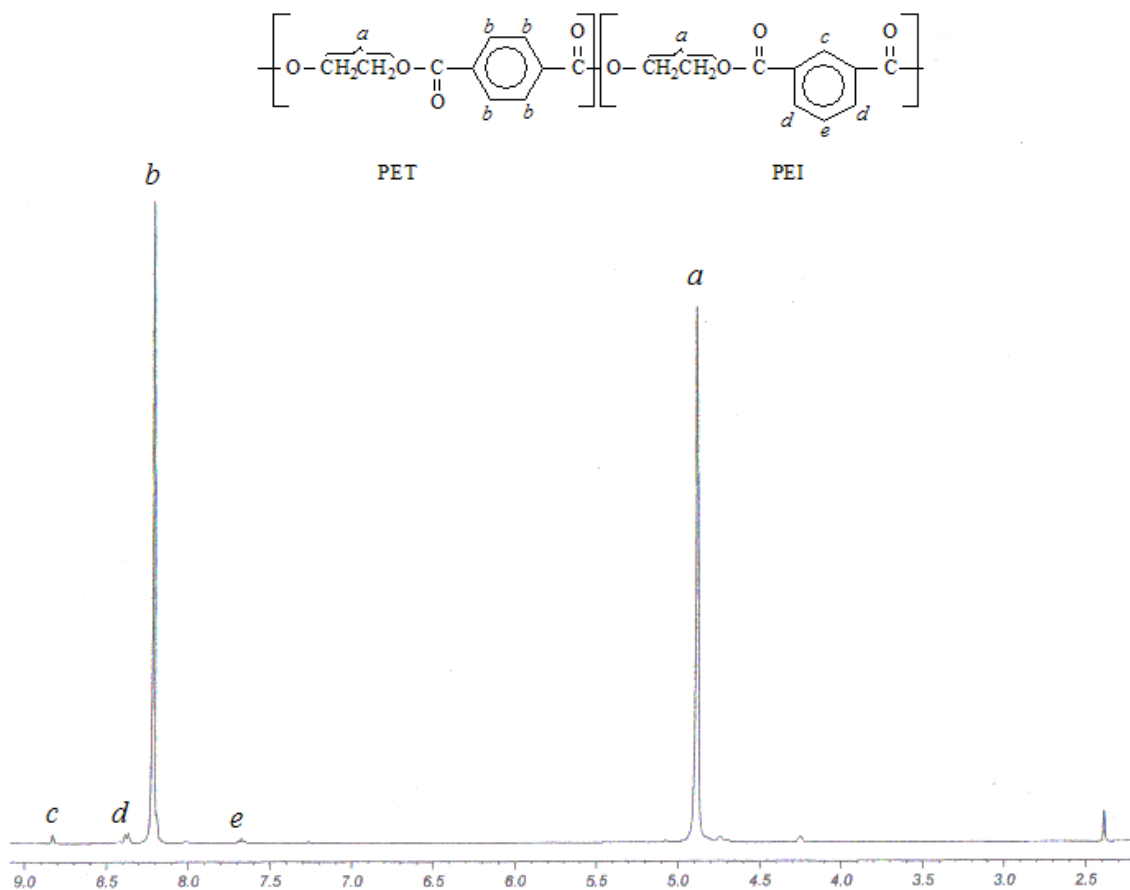


Fig. 4.6.- Espectro de resonancia magnética de  $^1\text{H}$  para el copolímero comercial PET/PEI en ácido trifluoroacético/ $\text{CDCl}_3$ .

En la figura 4.6 se aprecia que no hay diferencia entre las señales correspondientes a los protones alifáticos de los segmentos de PET y de PEI en el copolímero, lo cual concuerda con lo publicado en la literatura (Yamadera, *et al.*, 1967, Abis *et al.*, 1992). Esta observación es válida independientemente de la sensibilidad del equipo de resonancia (Ha *et al.*, 1997). La asignación de las señales se realizó de acuerdo con la tabla siguiente (Martínez, A. *et al.*, 2000):

Tabla 4.2.- Señales de  $^1\text{H}$  en la resonancia magnética del copolímero comercial PET/PEI en ácido trifluoroacético/ $\text{CDCl}_3$ . *a*, *b*, *c*, *d* y *e* corresponden a la asignación de protones de la figura 4.6

Segmento	Señal (ppm)				
	<i>a</i>	<i>b</i>	<i>c</i>	<i>d</i>	<i>e</i>
PET	4.89	8.22			
PEI	4.89		8.9	8.41	7.68

A partir de los datos de resonancia de protones se calculó también la composición del copolímero comercial PET/PEI. Se tomaron las señales integradas del protón *c* (8.9 ppm) del anillo de la unidad isoftalato y las señales correspondientes a los protones *b* (8.22 ppm) de la unidad tereftalato. Se obtuvo una fracción molar de PEI igual a 6.0% (promedio de tres determinaciones), este resultado concuerda bastante bien con el calculado a partir de los datos de calorimetría y la ecuación (4.1).

Los materiales producidos mediante mezclado reactivo se analizaron también por resonancia magnética de protones, siendo la zona de interés la correspondiente a la región alifática en donde se observó una señal a 4.91 ppm entre los dos picos que se observaron en el espectro de la mezcla física mostrado en la figura 4.6. Esta nueva señal se debe a la presencia de protones alifáticos colocados entre un anillo bencénico, procedente del PET, y uno naftalénico, procedente del PEN, figuras 4.7 y 4.8.

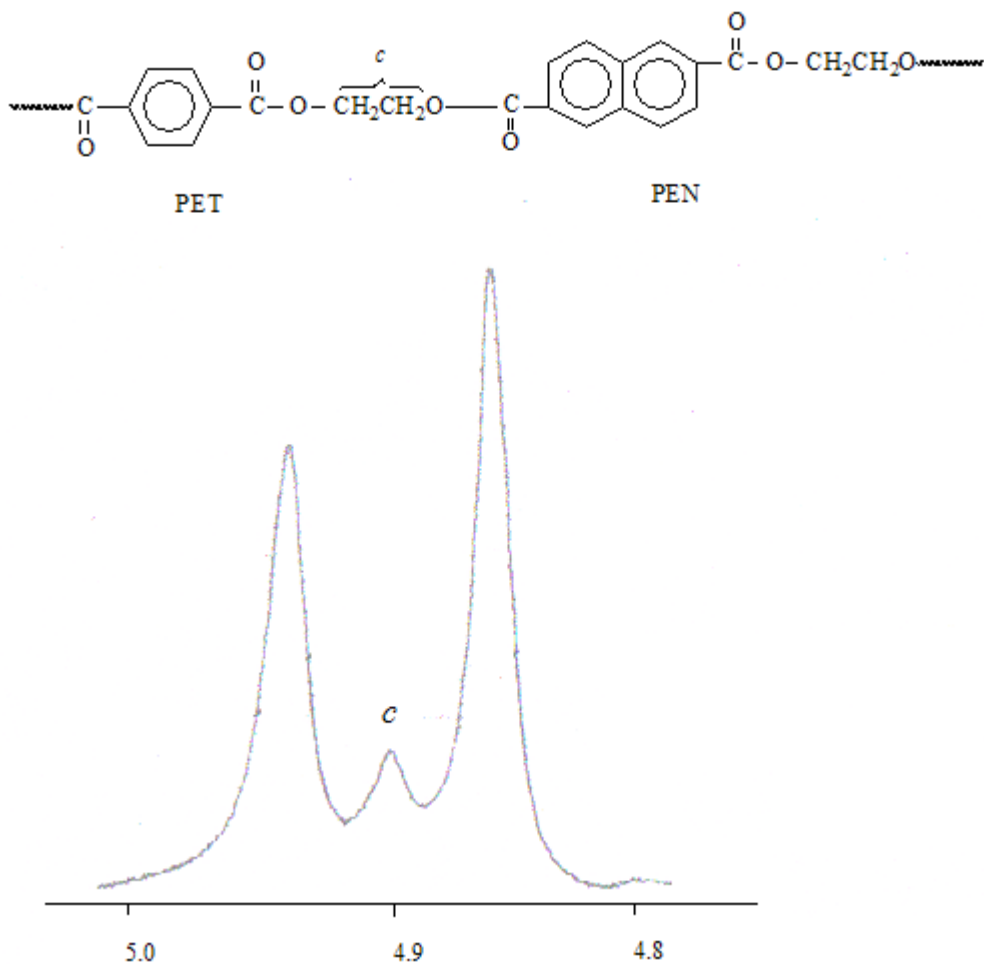


Fig. 4.7 Espectro de resonancia de protones alifáticos en un copolímero PET/PEN 50/50 en masa. La señal (c) ubicada entre los picos de los protones del PET y del PEN corresponde a los protones alifáticos ubicados entre un anillo bencénico y uno naftalénico.

Todas las demás mezclas obtenidas por mezclado reactivo se analizaron por resonancia magnética de protones y con los datos obtenidos en la región alifática, se determinó el grado de transesterificación de las mezclas PET/PEN de acuerdo con procedimientos publicados (Yamadera y Murano, 1967), Tabla 4.3.

Las mezclas físicas de PET y PEN, así como las de PET y policarbonato (PC), son completamente inmiscibles en todos los intervalos de composiciones, sin embargo, durante el procesado en fundido ocurre la transesterificación y al incrementarse la extensión de la reacción la compatibilidad de las mezclas se incrementa de

completamente incompatible a parcialmente compatible y finalmente completamente compatible. Adicionalmente, con el incremento del grado de transesterificación, la habilidad de cristalización y el grado de cristalinidad del PET disminuyen (Wen-ge Z, Zong-neng Q, Fu-song W., 1994).

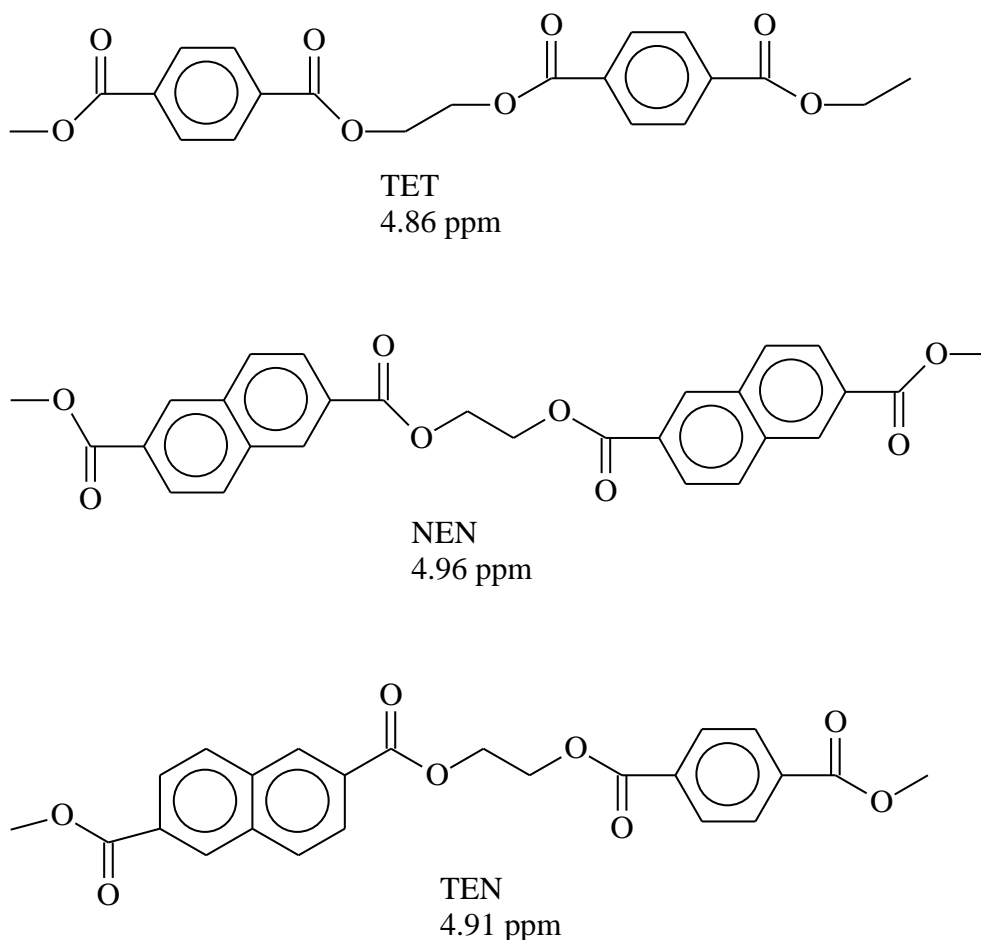


Fig. 4.8 Estructuras de las secuencias presentes en los copolímeros PET/PEN y ubicación de las señales de resonancia. TET representa a una unidad etilénica entre dos grupos tereftalatos, NEN es la unidad etilénica entre dos grupos naftalatos y TEN es la unidad etilénica colocada entre los grupos tereftalato y naftalato.

Los grados de transesterificación y de aleatoriedad de las mezclas mostrados en la Tabla 4.3 se calcularon a partir de la integración de las señales protónicas alifáticas y de acuerdo con el procedimiento siguiente desarrollado por Yamadera y Murano (1967) y detallado por Dae, *et al.*, (1996).

Tabla 4.3 Grado de transesterificación y de aleatoriedad de las mezclas reactivas PET/PEN.

Composición (PET/PEN)	Grado de transesterificación (f)	Grado de aleatoriedad (B)
90/10	0.081	0.212
70/30	0.15	0.357
60/40	0.11	0.231
50/50	0.15	0.30
30/70	0.12	0.265
10/90	0.105	0.271

El grado de transesterificación o grado de heterosecuencias ( $f$ ) está dado por:

$$f = \frac{I_{TEN}}{I_{TET} + I_{TEN} + I_{NEN}} \quad (4.4)$$

donde  $I_{TET}$ ,  $I_{TEN}$  y  $I_{NEN}$  representan a las intensidades de las señales de resonancia magnética de protones para las unidades etilénicas mostradas en la Figura 4.8 Por otra parte, para calcular el grado de aleatoriedad ( $B$ ) se determina primero la probabilidad de encontrar una unidad tereftalato junto a una unidad naftalato ( $P_{NT}$ ) en una heterocadena:

$$P_{NT} = \frac{\left(\frac{I_{TEN}}{2}\right)}{\left(\frac{I_{TEN}}{2}\right) + I_{NEN}} \quad (4.5)$$

y la probabilidad de encontrar una unidad naftalato junto a una unidad tereftalato ( $P_{TN}$ ) en una macrocadena:

$$P_{TN} = \frac{\left(\frac{I_{TEN}}{2}\right)}{\left(\frac{I_{TEN}}{2}\right) + I_{TET}} \quad (4.6)$$

Finalmente, el grado de aleatoriedad se determina mediante:

$$B = P_{NT} + P_{TN} \quad (4.7)$$

El grado de aleatoriedad es un parámetro útil para establecer la composición microestructural de un copolímero:  $B = 1$  para copolímeros aleatorios,  $B = 2$  para copolímeros alternados,  $B \approx 0$  para copolímeros en bloques o mezclas físicas de polímeros.

*Masa Molecular de los homopolímeros PET y PEN y del copolímero PET/PEI*

A partir de las ecuaciones (3.2) y (3.3) se determinaron las masas moleculares de los materiales iniciales. Para el homopolímero PEN y para el copolímero PET/PEI se emplearon los mismos valores de los parámetros  $k$  y  $\alpha$  de la ecuación de M-H-S publicados para el PET, por lo que los valores de las masas moleculares para PEN y para el copolímero PET/PEI descritos aquí son solo aproximados. En la tabla 4.2 se muestran los resultados obtenidos para estos tres materiales.

Tabla 4.4.- Masas moleculares calculadas por viscosimetría para los polímeros comerciales.

Polímero	Viscosidad relativa	Concentración, g/dL	Viscosidad intrínseca $[\eta]$ , dL/g	Masa molecular, g/gmol
PET	1.3301	0.4204	0.705	21 800
PET/PEI	1.3110	0.4087	0.687	16 130
PEN	1.3805	0.4178	0.807	17 700

Una vez realizado el proceso de transesterificación de los materiales iniciales (PET y PEN) para obtener los copolímeros PET/PEN, se determinaron las viscosidades intrínsecas para estos materiales por medio del mismo procedimiento descrito previamente. Las viscosidades de los copolímeros resultantes variaron entre aquellos valores correspondientes al PET y al PEN, tal como se muestra en la figura 4.9.

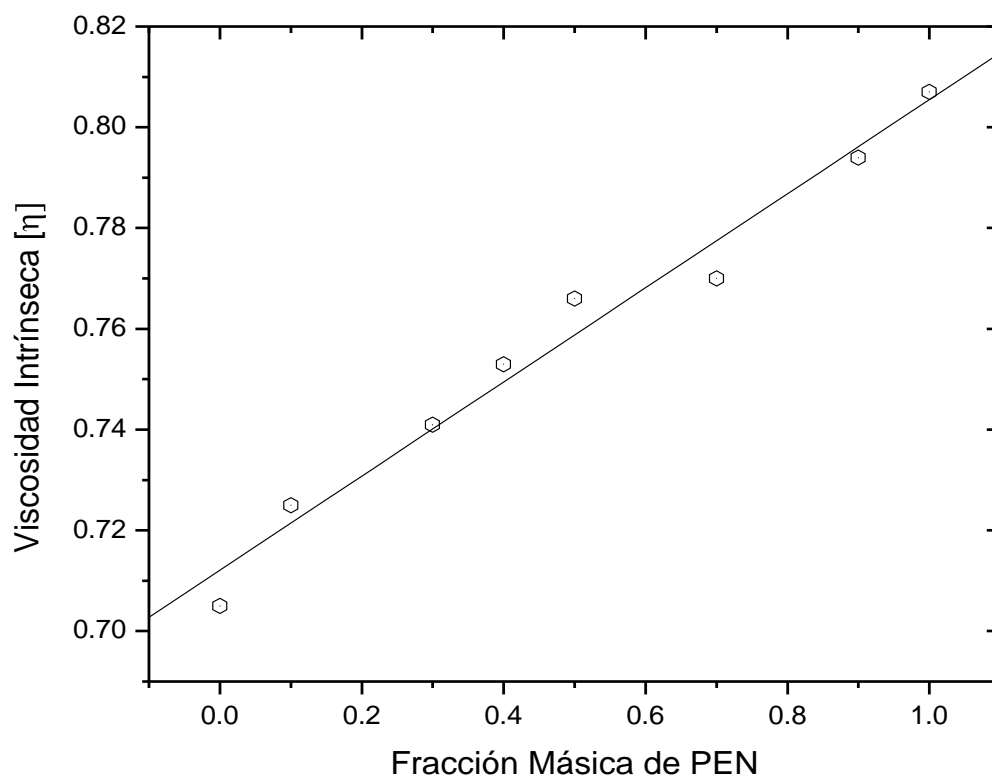


Fig. 4.9 Variación de la viscosidad intrínseca de los copolímeros PET/PEN en función del contenido de PEN. Se empleó una mezcla 60/40 de fenol/tetracloroetano como disolvente a 25°C.

#### *Resultados de la medición de la Densidad*

##### *Copolímeros PET/PEN*

Los valores de la densidad de los copolímeros PET/PEN se muestran en la figura 4.10 como función del contenido másico de PEN. En general, la densidad de los



materiales producidos por mezclado reactivo disminuye linealmente con el contenido de PEN. Considerando que los copolímeros obtenidos en este trabajo resultaron con relativamente bajos grados de cristalinidad, estos resultados contrastan con lo descrito por McDowell *et al.*, (1998) quienes encontraron que la densidad de la fase amorfa en copolímeros PET/PEN aleatorios y semicristalinos resultó mayor que la densidad de la fase amorfa de cualquiera de los homopolímeros. Estos investigadores encontraron también que solo aquellos copolímeros con menos de 10% en masa de cualquiera de los homopolímeros presentaron grados apreciables de cristalinidad. En el caso estos copolímeros semicristalinos es posible que la densidad de las regiones amorfas sea mayor que la esperada debido a que las regiones cristalinas tienen influencia rigidizante sobre las regiones amorfas vecinas.

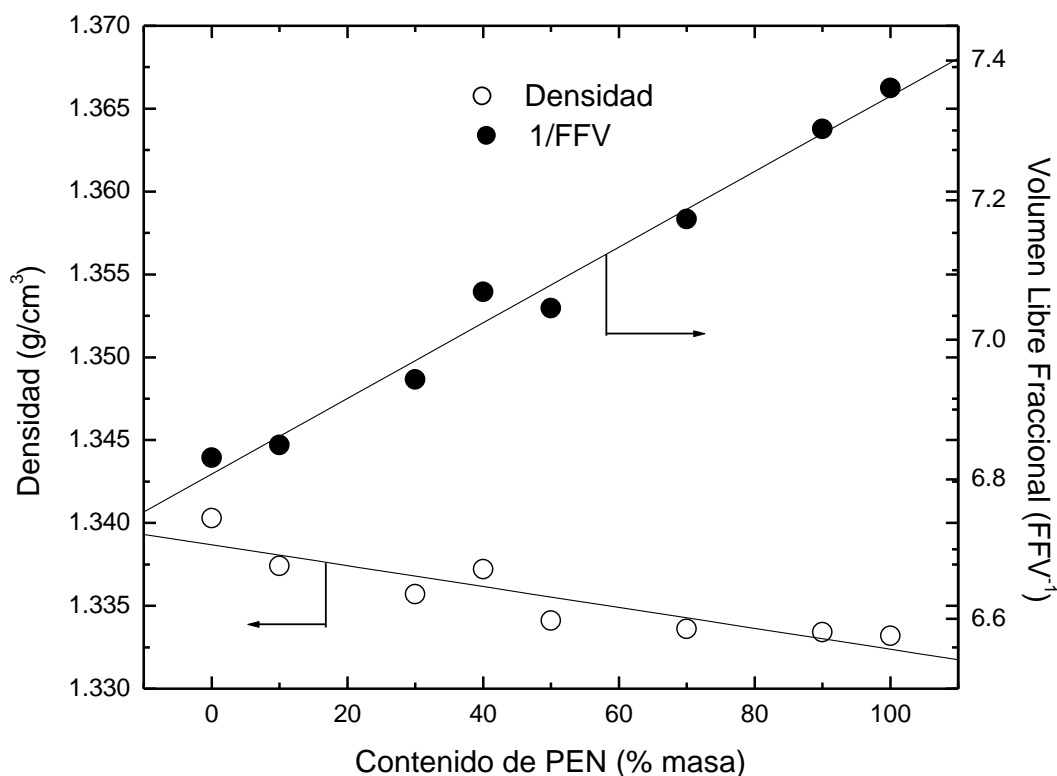


Fig. 4.10 Dependencia de la densidad y del volumen libre fraccional con el contenido de PEN en la mezclas PET/PEN.

Lo que no está claro es por qué la densidad de estas regiones amorfas es mayor que la correspondiente densidad de las regiones amorfas del PET semicristalino, el cual es el más denso de los dos homopolímeros. Si embargo, en las publicaciones de Polyakova *et al.*, (2001) y McGonigle *et al.*, (2001) para un conjunto de copolímeros PET/PEN se observa la misma tendencia en la densidad que la observada en este trabajo e incluso en el trabajo de McDowell *et al.*, (1998) se muestra esta tendencia pero en los copolímeros amorfos. Las respuestas a estas discrepancias podrían estar en la historia térmica y en el procesamiento a que son sometidos los materiales, ya que estos factores influyen en el grado de cristalinidad así como en el empaquetamiento de las fases amorfas y cristalinas. En este sentido, Liu, Hu, Schiraldi, Hiltner y Baer (2004) midieron el grado de cristalinidad de la fase amorfa del PET semicristalino mediante datos de la solubilidad del oxígeno encontrando que la densidad de la fase amorfa del PET disminuye a medida que aumenta la cristalinidad de las muestras, esta disminución es atribuida a las restricciones de las cadenas amorfas atadas a los segmentos de cadenas que participan en la formación de cristales.

Un parámetro íntimamente relacionado con la densidad y con el transporte de gases a través de un polímero es el volumen libre fraccional, definido mediante (Lee, 1980):

$$FFV = \frac{V_T - V_0}{V_T} \quad (4.8)$$

Donde  $V_T$  es el volumen específico molar de un polímero amorfo, en  $\text{cm}^3/\text{mol}$ , a la temperatura  $T(K)$ . Éste se determina a partir de la densidad del polímero, normalmente medida a 298.15K, y de la masa molecular de la unidad estructural del polímero.  $V_0$  es el valor del volumen a la temperatura del cero absoluto, se calcula a partir de la aproximación de Bondi (1968):  $V_0 = 1.3V_w$ , siendo  $V_w$  el volumen de van der Waals evaluado a partir de la teoría de contribución de grupos (van Krevelen,

1990; Bicerano, 1993). El volumen libre de los copolímeros ( $V_T - V_0$ ) se incrementa a medida que se incrementa el contenido de PEN. Consecuentemente, basado solamente en esta consideración, se esperaría que la difusividad y la permeabilidad de CO<sub>2</sub> y de O<sub>2</sub> a través de estos materiales se incrementaran con el contenido de PEN debido a que se incrementa el volumen libre. Sin embargo, tal como se mostrará más adelante, la difusividad y la permeabilidad a estos gases disminuyen con el contenido de PEN en las mezclas.

### **4.3.- Transporte de gases**

#### **4.3.1.- Transporte de oxígeno y bióxido de carbono en los copolímeros PET/PEN**

Las figuras 4.11 y 4.12 muestran que la difusividad y la permeabilidad de O<sub>2</sub> y CO<sub>2</sub> disminuyen con el contenido de PEN. Se distinguen dos tipos de volumen libre: el volumen libre estático (relacionado con la densidad de un polímero) y el volumen libre dinámico (atribuido a cambios conformacionales y movimientos segmentales de una macromolécula). La solubilidad de un gas en un polímero se relaciona con el volumen libre estático, en tanto que la difusividad y la permeabilidad se relacionan con el volumen libre dinámico (Polyakova, 2001). Ciertamente el poli (naftalato de etileno) provee una mayor cantidad de volumen libre en el copolímero, pero por otro lado, la introducción de las unidades naftalatos en la cadena de PET provoca disminución en la movilidad segmental de las cadenas del PET.

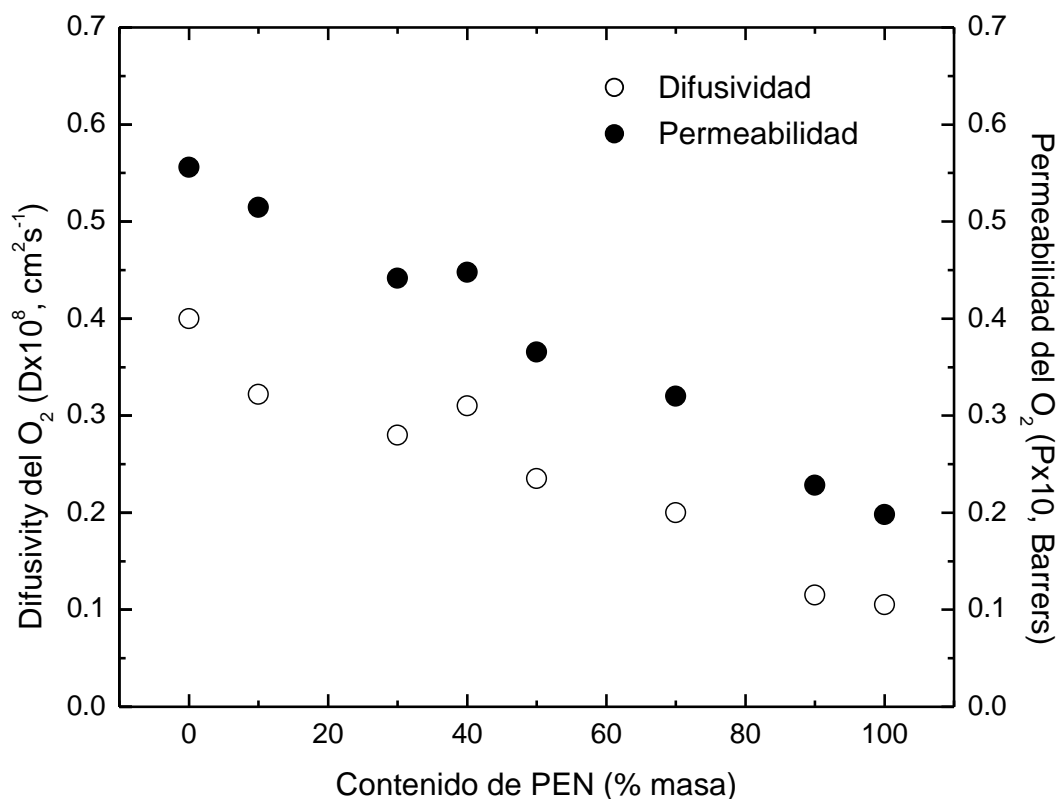


Figura 4.11. Difusividad y Permeabilidad del Oxígeno a través de membranas de PET/PEN con diferentes composiciones másicas a 25°C.

Esto se refleja en una disminución de la difusividad y la permeabilidad tanto del oxígeno como del bióxido de carbono. La mayor rigidez y estabilidad térmica del PEN se manifiesta en una mayor  $T_g$  de los copolímeros PET/PEN, Fig. 4.4. El efecto de la rigidez introducido por las unidades naftalato en la cadena del PET supera el efecto del incremento de volumen libre provocado por estas unidades. A medida que la  $T_g$  aumenta, se tiene mayor rigidez en la cadena del copolímero y menor volumen libre dinámico hay disponible para la difusión de un gas.

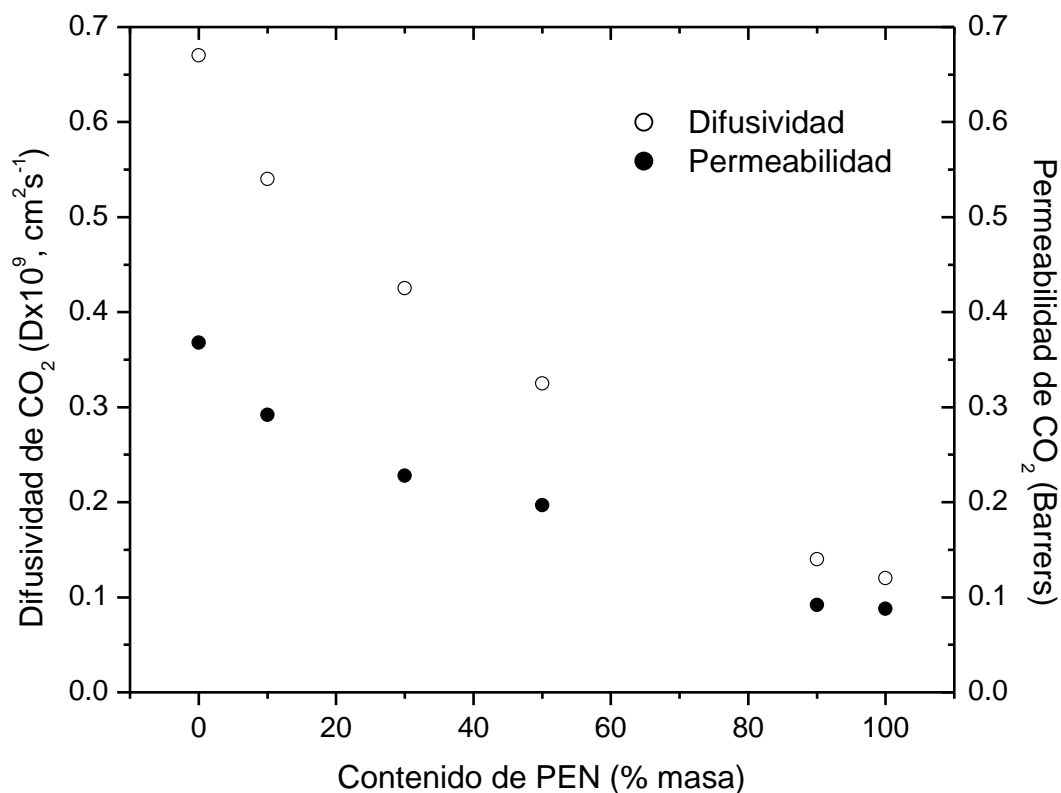


Figura 4.12. Efecto del contenido de PEN sobre la Difusividad y la Permeabilidad de CO<sub>2</sub> a 25°C en membranas con diferentes contenidos de PEN.

Una relación frecuentemente empleada para relacionar la difusividad de un gas y el volumen libre del polímero, a través del cual se transporta, es la ecuación de Doolittle (Ghosal y Freeman, 1994),  $D = A \exp(-B/FFV)$ .  $A$  y  $B$  son constantes empíricas características de cada sistema gas-polímero; el volumen libre fraccional,  $FFV$ , está definido por la ecuación (4.8). Sin embargo, tomando como base la ecuación de Doolittle e introduciendo el concepto de energía de cohesión del polímero es posible una mejor interpretación del fenómeno difusivo. Este enfoque supone que la difusión de un gas a través de un polímero no solo es función del volumen libre estático, calculado a partir de la densidad, sino también de la energía de cohesión del polímero. La energía necesaria para separar el medio que rodea a una molécula gaseosa y generar un espacio con la suficiente sección transversal para

que la molécula gaseosa pase es equivalente a la energía de cohesión del polímero. Entonces, la ecuación de Doolittle puede escribirse como:

$$\ln D = \ln A - \frac{B}{FFV} + C \left( \frac{e_{coh}}{RT} \right) \quad (4.9)$$

Donde  $C$  es un parámetro ajustable,  $e_{coh}$  es la energía de cohesión,  $T$  es la temperatura absoluta a la que se midió la difusividad y  $R$  es la constante universal de los gases. Introduciendo la densidad y la masa molecular de las unidades estructurales de los homopolímeros PET y PEN en la ecuación del volumen libre fraccional, ecuación (4.8), se obtiene:

$$FFV = \frac{(1 - w_{PEN})MW_{PET} + w_{PEN}MW_{PEN} - 1.3\rho[(1 - w_{PEN})V_{W,PET} + w_{PEN}V_{W,PEN}]}{(1 - w_{PEN})MW_{PET} + w_{PEN}MW_{PEN}} \quad (4.10)$$

Con esta modificación el volumen libre fraccional queda en función del contenido de PEN ( $w_{PEN}$ ) en las mezclas de polímeros y de las masas molares de las unidades estructurales de los polímeros,  $MW_{PET}$  y  $MW_{PEN}$ .  $V_{W,PET}$  y  $V_{W,PEN}$  son los volúmenes de van der Waals de las unidades repetitivas de PET y PEN, respectivamente. Combinando la ecuación anterior con la ecuación de Doolittle se obtiene la siguiente relación:

$$\ln D = \ln A - \frac{B[(1 - w_{PEN})MW_{PET} + w_{PEN}MW_{PEN}]}{(1 - w_{PEN})MW_{PET} + w_{PEN}MW_{PEN} - 1.30\rho[(1 - w_{PEN})V_{W,PET} + w_{PEN}V_{W,PEN}]} + C \left( \frac{e_{coh}}{RT} \right) \quad (4.11)$$

Las figuras 4.13 y 4.14 muestran el ajuste no lineal de los datos experimentales de la difusividad del oxígeno a la ecuación anterior. De acuerdo con Meares, (1954), la

energía de activación,  $E_D$ , es la energía necesaria para abrir una cavidad cilíndrica de sección transversal equivalente a  $(1/4)\pi d^2$ , donde  $d$  es el diámetro de la molécula que se difunde.

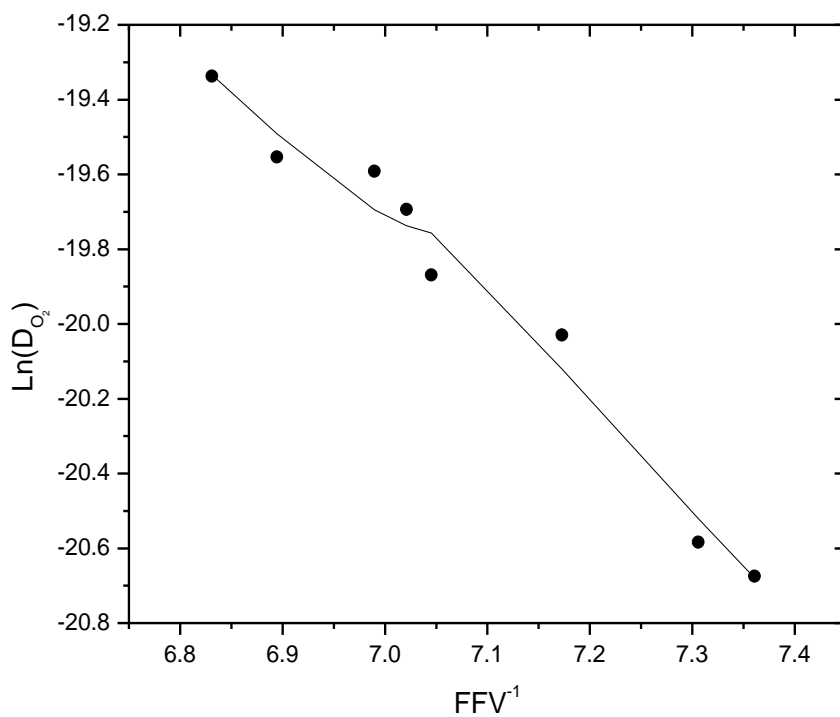


Fig. 4.13.- Ajuste de los datos de la difusividad del  $O_2$  a la ecuación (4.11). Los círculos negros representan a los datos experimentales y la curva es el ajuste de la ecuación (4.11).

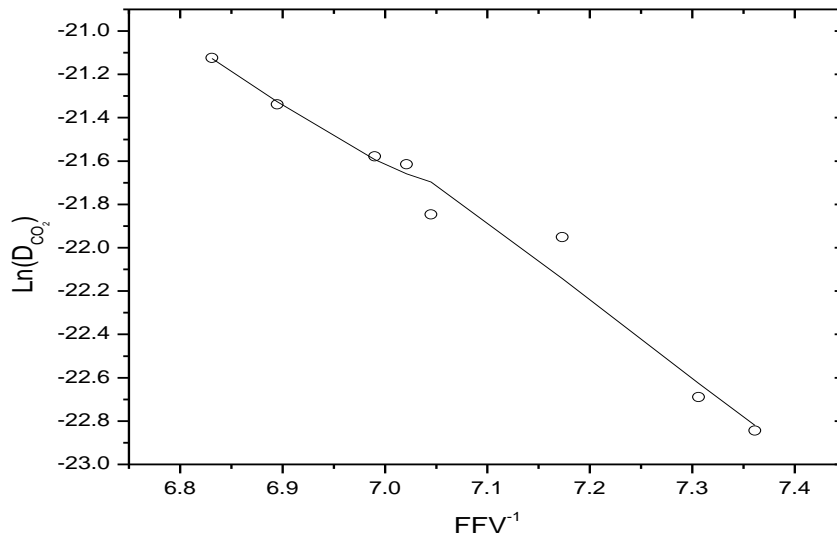


Fig. 4.14.- Ajuste de los datos de la difusividad del CO<sub>2</sub> a la ecuación (4.11). Los círculos representan los datos experimentales, en tanto que la curva es el ajuste de la ecuación (4.11).

Si la profundidad de la cavidad es  $\lambda$  entonces su volumen es  $(1/4)\pi d^2 \lambda$ . La energía requerida para producir un mol de estas cavidades, en un medio cuya densidad de energía de cohesión es  $e_{coh}$  puede ser considerada igual a la energía de activación de la difusión del gas (Meares, 1954):

$$\frac{1}{4RT} \pi d^2 N \lambda e_{coh} = E_D \quad (4.12)$$

$N$  es el número de Avogadro. De acuerdo con la ecuación (4.11), un ajuste no lineal de  $\ln D$  proporciona el parámetro  $C$  cuyo valor se iguala a  $0.25\pi d^2 N \lambda / RT$  a partir del cual se calcula la longitud media de un *salto difusivo*,  $\lambda$ , de la molécula gaseosa.

Los resultados numéricos obtenidos para los valores del parámetro  $C$  en las mezclas de poliésteres fueron 0.0138 para O<sub>2</sub> y 0.0130 para CO<sub>2</sub>; a partir de los cuales se calcularon los siguientes valores de  $\lambda$ : 6.04 Å para O<sub>2</sub> y 6.24 Å para el



CO<sub>2</sub>. Los valores de  $\lambda$  calculados aquí son consistentes con aquellos calculados por Meares (1954), quien estimó experimentalmente un valor promedio de 9 Å para el *salto difusivo* de varios gases en poli (acetato de vinilo) a temperaturas por debajo de su transición vítrea. La longitud media del *salto difusivo* del oxígeno y del bióxido de carbono en las mezclas de poliésteres estudiadas aquí es menor a la determinada experimentalmente por Meares, debido a que las mezclas investigadas en este trabajo poseen mayor rigidez. Sin embargo Liu, Hiltner y Baer (2004) determinaron la longitud del salto difusivo en copolímeros PET-4,4' bibenzoato a partir de la energía de activación de la difusión encontrando un valor alrededor de 14Å. Este valor es aproximadamente el doble del calculado en este trabajo, la diferencia puede deberse a que en este trabajo se empleó una sola temperatura de medición (25°C) y Liu *et al.*, (2004) trabajaron en un intervalo de temperaturas hasta los 40°C, lo que incrementó la energía cinética de las moléculas gaseosas y por consiguiente su velocidad, incrementándose además la frecuencia de los movimientos segmentales de las macrocadenas. De acuerdo con Pace y Datyner (1979) y Sefcik y Schaefer (1983), el coeficiente de difusión y la longitud promedio del salto difusivo se relacionan con la frecuencia del *salto difusivo* ( $\nu$ ) mediante la relación:  $D = (1/6)\lambda^2\nu$ .  $\nu$  se interpreta como la frecuencia de apertura de las cadenas poliméricas para que una molécula gaseosa se difunda. Para el oxígeno en PET y PEN puros los valores calculados fueron  $6.6 \times 10^6 \text{ s}^{-1}$  y  $1.7 \times 10^6 \text{ s}^{-1}$ . En tanto que para el bióxido de carbono en los mismos polímeros los valores obtenidos fueron  $1.0 \times 10^6 \text{ s}^{-1}$  y  $0.18 \times 10^6 \text{ s}^{-1}$ , respectivamente. Como se observa, independientemente de que sea el oxígeno o el bióxido de carbono el gas que se difunda a través de PET o PEN, el valor calculado para  $\nu$  es menor para PEN que para PET. La diferencia en los valores de la frecuencia del *salto difusional* refleja el efecto de la rigidez de la cadena polimérica sobre el transporte de gases en este tipo de polímeros.

El volumen total de gas que pasa a través de una película de polímero se define como el coeficiente de permeabilidad. La permeabilidad es un parámetro

menos fundamental que el coeficiente de difusión, sin embargo en la práctica es la característica más importante para determinar si un material posee buenas propiedades de barrera o no a los gases. La permeabilidad al O<sub>2</sub> y al CO<sub>2</sub> del PEN puro resultó ser del orden del 65% y del 76% del valor correspondiente al PET puro. Los resultados experimentales muestran que a medida que se incrementa el contenido de PEN, las permeabilidades tanto al oxígeno como al bióxido de carbono disminuyen. Esto se debe principalmente a la disminución en la movilidad segmental de las cadenas poliméricas debido a la inclusión de las unidades naftalato más rígidas que las unidades tereftalato. En este sentido, Light y Seymour (1982) encontraron que existe relación entre movimientos moleculares sub-transición vítrea y el transporte de gases en copolímeros basados en PET. De acuerdo con sus investigaciones, las unidades de naftalato restringen los movimientos moleculares que ocurren en la región de relajación  $\beta$  y por lo tanto tienden a disminuir la permeabilidad a los gases. Una característica de los gases que afecta la difusividad y permeabilidad es el tamaño de la molécula, expresado por el diámetro de Lennard-Jones. Para el O<sub>2</sub> este diámetro es 3.47 Å en tanto que para el CO<sub>2</sub> es de 3.94 Å (Reid, Prausnitz y Poling, 1987), por lo tanto, y debido a su mayor tamaño molecular, el bióxido de carbono debería permear menos que el oxígeno en estos materiales. Sin embargo, los resultados experimentales de la Tabla 4.5 muestran que el CO<sub>2</sub> permea más fácilmente que el O<sub>2</sub>.

Tabla 4.5 Permeabilidad de los copolímeros PET/PEN al oxígeno y bióxido de carbono.

Composición (PET/PEN)	Permeabilidad (Barrers)	
	Oxígeno	Bióxido de Carbono
100/0	0.0556	0.368
90/10	0.0515	0.292
70/30	0.0442	0.228
60/40	0.0448	0.222
50/50	0.0365	0.197
30/70	0.0320	0.169
10/90	0.0228	0.091
0/100	0.0198	0.088

$$1 \text{ Barrer} = 10^{-10} \frac{\text{cm}^3(\text{STP})}{\text{cm s cmHg}}$$

Esta observación experimental podría explicarse desde el punto de vista de las diferencias en la solubilidad entre el oxígeno y el bióxido de carbono en los materiales estudiados.

#### 4.3.2.-Solubilidad

Los resultados experimentales obtenidos mostraron que la solubilidad del O<sub>2</sub> en las mezclas se incrementó con el contenido de PEN. Este comportamiento resultó consistente con lo informado por Polyakova *et al.*, (2001) para una serie de copolímeros de PET/PEN con diferentes composiciones. En general, la solubilidad del oxígeno se incrementa al incrementar el contenido de PEN en las mezclas, en PEN puro resultó 36% más soluble que en PET puro. El comportamiento lineal de los datos de solubilidad con la composición de PEN en este trabajo y en el descrito por Polyakova *et al.*, (2001) resultó compatible con un modelo simple que ha sido aplicado con éxito para describir la solubilidad de gases no polares en algunos copolímeros y mezclas de polímeros (Csernica, Baddour y Cohen, 1989):

$$S = w_{PEN}(S_{PEN} - S_{PET}) + S_{PET} \quad (4.13)$$

Donde  $w_{PEN}$  es la fracción másica de PEN en el copolímero o mezcla,  $S$  es la solubilidad del copolímero y  $S_{PET}$  y  $S_{PEN}$  son las solubilidades de los homopolímeros puros PET y PEN. Este modelo empírico predice una variación lineal de la solubilidad con el contenido de PEN en las mezclas y representa una buena aproximación para representar los datos experimentales.

Sin embargo, los gases polares son más solubles en polímeros con grupos funcionales polares tales como los poliésteres (Ghosal y Freeman, 1994). La concentración de grupos funcionales éster,  $-\text{COO}-$ , en el PET es  $1.40 \times 10^{-2} \text{ mol}\cdot\text{cm}^{-3}$  en tanto que en el PEN es  $1.1 \times 10^{-2} \text{ mol}\cdot\text{cm}^{-3}$ . De acuerdo con Koros *et al.*, (1985) y Sheu *et al.*, (1988), al incrementar la concentración de grupos polares como  $-\text{COO}-$  ó  $-\text{SOO}-$  en un polímero se incrementa la solubilidad de gases polares como el  $\text{CO}_2$  debido a que se presentan interacciones polares. Por lo tanto, a partir de esta observación experimental, se espera que el bióxido de carbono sea menos soluble en PEN que en PET, sin embargo, los datos de solubilidad en mezclas PET/PEN no siguen esta observación experimental. La solubilidad del  $\text{CO}_2$  en las mezclas PET/PEN no sugiere tendencia lineal y el modelo anterior, expresado por la ecuación (4.13), no puede ser empleado. La solubilidad del  $\text{CO}_2$  fue entonces analizada mediante una relación semiempírica derivada para mezclas binarias homogéneas (Stevens, 1990), en la cual una propiedad particular  $Y$  puede ser cuantificada mediante:

$$Y = Y_1\Phi_1 + Y_2\Phi_2 + I\Phi_1\Phi_2 \quad (4.14)$$

Donde  $Y_1$  y  $Y_2$  representan a los valores de una propiedad en dos homopolímeros,  $\Phi_1$  y  $\Phi_2$  son las fracciones volumétricas de cada polímero puro e  $I$  es un parámetro de interacción ajustable que describe el mezclado de los dos polímeros.

La figura 4.15 muestra la aplicación del modelo expresado por la ecuación (4.14) a los datos de solubilidad del  $\text{CO}_2$  en mezclas PET/PEN. Un ajuste no lineal de los datos a la ecuación (4.14) proporciona un valor de -2.5357 para el parámetro  $I$ . Un valor negativo denota un comportamiento no sinérgico de las mezclas con respecto al valor ponderado de la propiedad en cuestión en los homopolímeros (Stevens, 1990). Este modelo predice un mínimo para la solubilidad en  $S = 4.024$  para una fracción de PEN igual a 0.263 el cual fue determinado a partir de la ecuación (4.14) pero no se tiene evidencia experimental debido a que en esta investigación no se preparó y analizó una mezcla con esa composición de PEN.

El mecanismo de la solubilidad de un gas o un vapor en una membrana polimérica depende de la actividad del gas o del vapor y de si el polímero está en estado elástico o en estado vítreo. La solubilidad de vapores orgánicos con muy bajas actividades y gases a presiones bajas y moderadas en líquidos y polímeros en estado elástico sigue leyes simples como la ley de Henry.

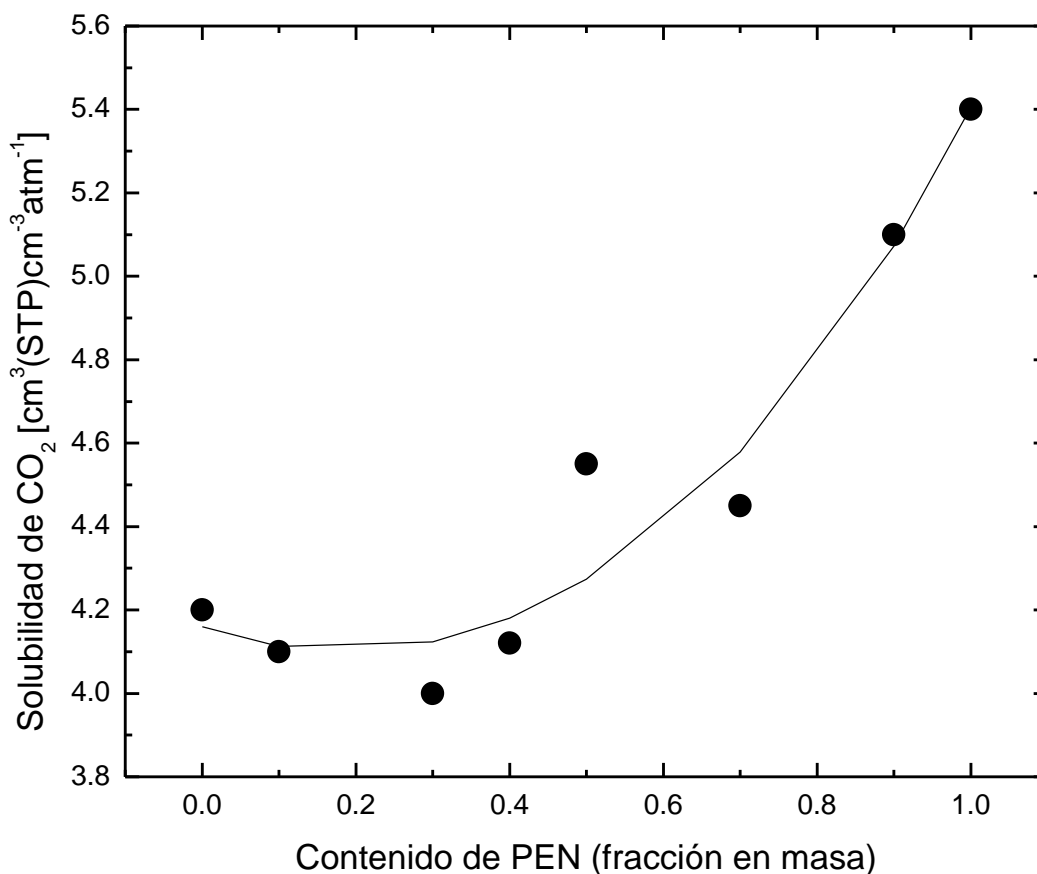


Fig. 4.15.- Solubilidad del bióxido de carbono en mezclas PET/PEN a 25°C. Los círculos representan los valores experimentales de la solubilidad en los copolímeros y la curva es un ajuste no lineal de la ecuación (4.14), tratando a  $I$  como un parámetro ajustable.

#### 4.3.3.- Polímeros PET/PEI/PEN

Con el propósito de explorar las propiedades de barrera al oxígeno y al bióxido de carbono en mezclas más complejas, se prepararon mezclas de PEN con el copolímero comercial PET/PEI mediante el mismo procedimiento de mezclado reactivo descrito en el Capítulo 3. Se prepararon muestras con 25, 50 y 75% en masa de PEN y el resto del copolímero PET/PEI. Así mismo, se determinaron las temperaturas de transición vítrea de las mezclas por calorimetría diferencial de

barrido y se midieron sus propiedades de transporte respecto al oxígeno y al bióxido de carbono. Los resultados se muestran en la tabla 4.6.

Tabla 4.6.- Caracterización térmica de las mezclas PET/PEI/PEN y parámetros de transporte del O<sub>2</sub> y del CO<sub>2</sub>.

Composición en masa (PET/PEI)/PEN	T <sub>g</sub> (°C)	Oxígeno			Bióxido de Carbono		
		P (Barrers)	Dx10 <sup>8</sup> (cm <sup>2</sup> - s <sup>-1</sup> )	S [cm <sup>3</sup> (STP) cm <sup>-3</sup> atm <sup>-1</sup> ]	P (Barrers)	Dx10 <sup>8</sup> (cm <sup>2</sup> -s <sup>-1</sup> )	S [cm <sup>3</sup> (STP) cm <sup>-3</sup> atm <sup>-1</sup> ]
100/0	79.6	0.0526	0.385	0.104	0.3520	0.0636	4.206
75/25	86.05	0.0424	0.338	0.107	0.3041	0.0568	4.069
50/50	98.1	0.0382	0.235	0.112	0.2204	0.0401	4.177
25/75	105.3	0.026	0.175	0.122	0.1798	0.0319	4.284
0/100	121.6	0.0198	0.105	0.143	0.0889	0.012	5.63

Las permeabilidades del copolímero comercial PET/PEI a 25°C al O<sub>2</sub> y al CO<sub>2</sub> resultaron ligeramente inferiores a las correspondientes permeabilidades de los mismos gases en el homopolímero PET, según se observa en las tablas (4.5) y (4.6) y figura 4.16.

La densidad del homopolímero PEI es mayor que la densidad del PET, lo que indica que las cadenas de PEI tienen un arreglo más compacto, lo cual se refleja en un valor más bajo de permeabilidad a los gases que para el PET. En los copolímeros PET/PEI estudiados aquí, el contenido de PEI resultó muy bajo, por lo tanto el efecto sobre las propiedades de transporte de gases es también bajo.

Sin embargo, a medida que se incrementó la cantidad de PEN en las mezclas ternarias PET/PEI/PEN, la permeabilidad del material resultante, tanto al oxígeno como al bióxido de carbono, disminuyó sensiblemente.

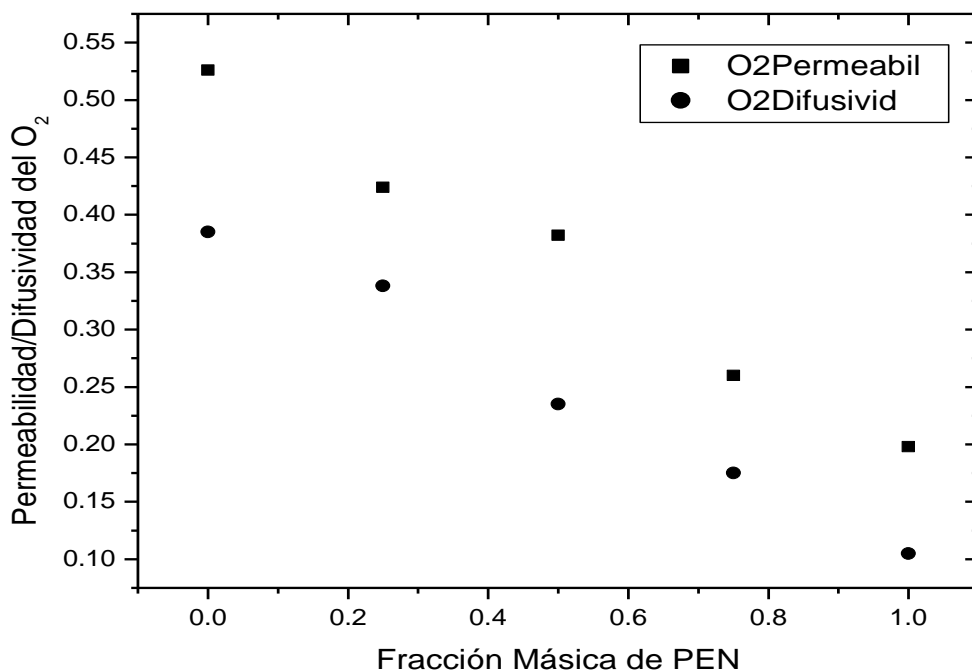


Fig. 4.16.- Comportamiento de la permeabilidad (P) y de la difusividad (D) del O<sub>2</sub> en mezclas PET/PEI/PEN con respecto a la cantidad de PEN a 25°C,  $P \times 10^1$  y  $D \times 10^8$ .

Lo mismo ocurrió con la difusividad, presentando una tendencia aproximadamente lineal respecto al contenido de PEN según se observa en la figura 4.17. El efecto del contenido de PEN en las muestras de terpolímero resultó similar al observado en el caso de los copolímeros PET/PEN, es decir, aumentó el valor de la temperatura de transición vítrea y disminuyó los valores de la difusividad y la permeabilidad de O<sub>2</sub> y de CO<sub>2</sub>. Estos efectos se deben a la mayor rigidez de la cadena del homopolímero PEN por la presencia del doble anillo aromático en su estructura.

El homopolímero PEI por sí mismo posee excelentes propiedades de barrera al oxígeno y al bióxido de carbono, la difusividad y la permeabilidad a estos gases son incluso inferiores a las correspondientes del PEN (Light y Seymour, 1982; Polyakova *et al.*, 2001), sin embargo presenta los inconvenientes de la dificultad para la síntesis (Wan *et al.*, 1997) y la menor temperatura de transición vítrea.



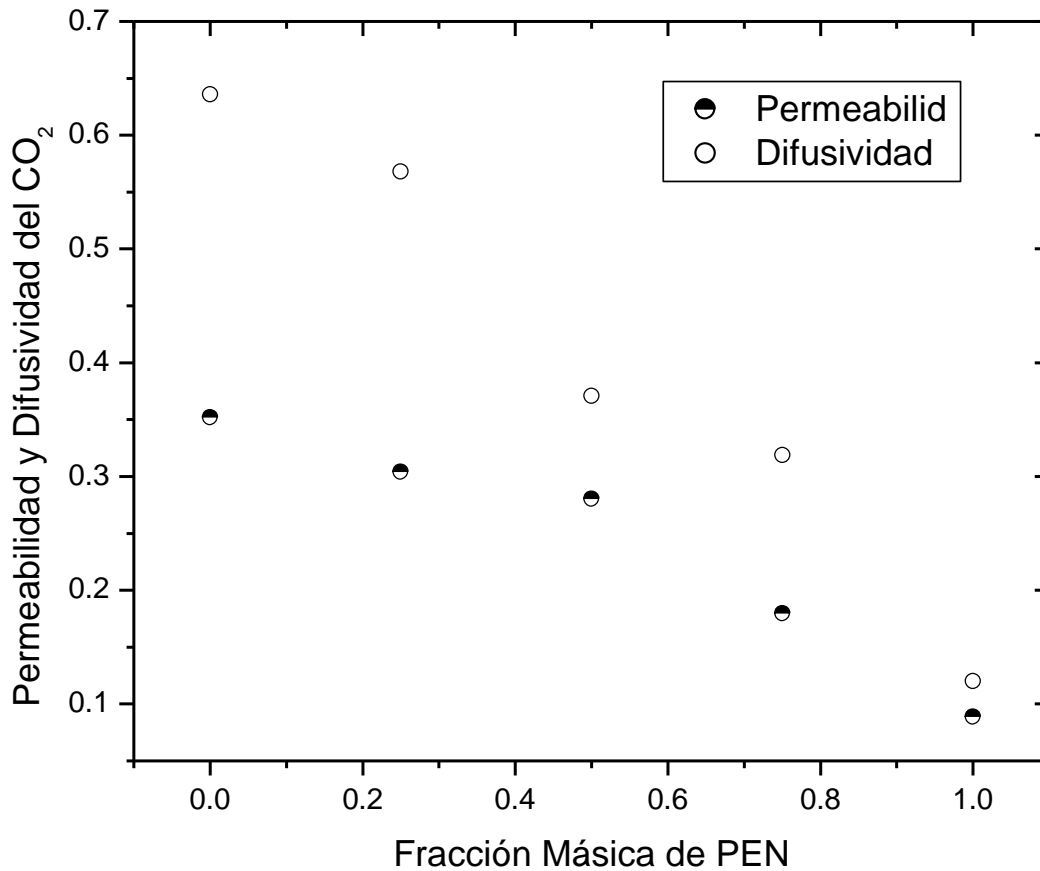


Fig. 4.17.- Comportamiento de la permeabilidad (P) y de la difusividad (D) del CO<sub>2</sub> en mezclas PET/PEI/PEN con el contenido de PEN a 25°C,  $P \times 10^1$  y  $D \times 10^9$ .

El ajuste no lineal de los datos experimentales de la difusividad del O<sub>2</sub> a la ecuación (4.11) se muestra en la figura 4.18. El valor de la constante arbitraria  $C$  tuvo un valor de 0.01591, que a partir de la ecuación (4.12), proporciona un valor medio del *salto difusivo* ( $\lambda$ ) de 6.96 Å. En tanto que para el bióxido de carbono  $C$  resultó ser igual a 0.01604 que generó un valor de  $\lambda$  igual a 7.715 Å. Se calculó también el parámetro de frecuencia de apertura de las cadenas poliméricas para que una molécula gaseosa se transporte,  $\nu$ . Para el oxígeno en el copolímero comercial PET/PEI y en PEN puro se obtuvieron los valores de  $4.77 \times 10^6 \text{ s}^{-1}$  y  $1.30 \times 10^6 \text{ s}^{-1}$ ,

respectivamente. En tanto que para el bióxido de carbono, para este mismo parámetro, se obtuvieron los valores de  $6.63 \times 10^5 \text{ s}^{-1}$  y  $1.21 \times 10^5 \text{ s}^{-1}$ , respectivamente.

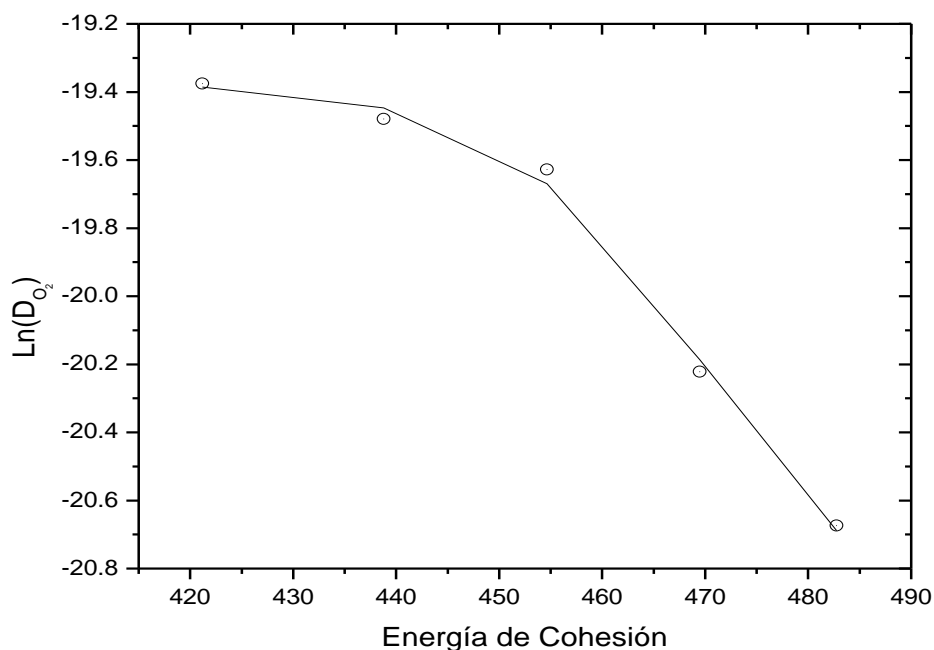


Fig. 4.18 - Relación entre la energía de cohesión de las mezclas ternarias PET/PEI/PEN y la difusividad del oxígeno a 25°C.  $\circ$  representa a los puntos experimentales y la curva es el ajuste de la ecuación (4.11) a los datos experimentales.

Los valores de la difusividad calculados en este trabajo concuerdan con los encontrados por Light y Seymour (1982) quienes estudiaron el transporte de oxígeno a través de un copolímero PET/PEI 50/50. Están en concordancia también con lo publicado por Polyakova *et al.* (2001) quienes analizaron el transporte de oxígeno a través de una serie de copoliésteres PET/PEI. La disminución de la difusividad y la permeabilidad, tanto del oxígeno como del bióxido de carbono, observada en los polímeros PET/PEI/PEN refleja la mayor rigidez de las cadenas debido a la presencia de los segmentos provenientes del PEN. La figura 4.19 muestra la relación entre la difusividad del dióxido de carbono y la energía de cohesión de los copolímeros PET/PEI/PEN.

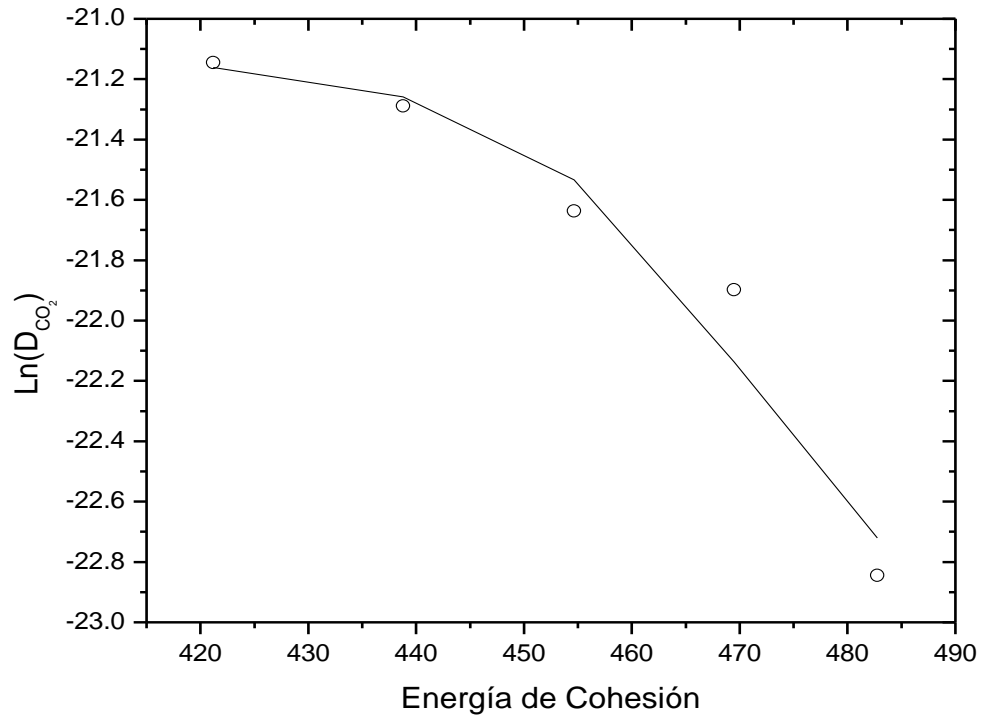


Fig. 4.19. - Relación entre la energía de cohesión de las mezclas ternarias PET/PEI/PEN y la difusividad del dióxido de carbono a 25°C.  $\circ$  representa a los puntos experimentales y la curva es el ajuste de la ecuación (4.11) a los datos experimentales.

## Conclusiones

Se preparó una serie de copolímeros PET/PEN y PET/PEI/PEN con diferentes composiciones mediante mezclado reactivo en fundido. Los materiales fueron empleados para elaborar membranas para estudiar el transporte de oxígeno y bióxido de carbono en este tipo de copoliésteres. Para identificar las propiedades de estos materiales, se caracterizaron por rayos X, microscopía electrónica de barrido (SEM), DSC, determinación de la densidad y viscosidad. El grado de transesterificación de las mezclas obtenidas se determinó por resonancia magnética nuclear de protones en la región alifática del espectro.

Los resultados de las mediciones de DSC mostraron un solo valor de  $T_g$  para cada mezcla, independientemente de la composición, que además resultó cercano al valor predicho por la ecuación de Fox para mezclas compatibles. Las densidades de los copolímeros se incrementaron monótonamente con el contenido de PEN, pasando de  $1.3403 \text{ g-cm}^{-3}$  en PET a  $1.3332 \text{ g-cm}^{-3}$  en PEN. El volumen libre de las mezclas de los polímeros PET/PEN se incrementó con el contenido de PEN y por lo tanto, a medida que aumenta el contenido de PEN una mayor cantidad de volumen libre está disponible para la permeación de un gas.

Por lo anterior, es razonable esperar mayores difusividades y permeabilidades de  $O_2$  y  $CO_2$  a través de membranas de PEN puro que a través de las membranas de los copolímeros PET/PEN y del PET puro. Sin embargo los resultados experimentales muestran lo contrario, al menos dentro del intervalo de cristalinidad observado en esta investigación. Con los datos de las difusividades de  $O_2$  y  $CO_2$  se realizó un ajuste no lineal de la ecuación de Doolittle incluyendo un término para la energía de cohesión de los polímeros y sus mezclas. Este enfoque proporciona un mejor entendimiento del proceso de permeación dado que es posible calcular la longitud promedio del *salto difusional* de la molécula que se difunde así como su frecuencia.

La longitud del salto para ambos gases fue casi la misma pero la menor frecuencia del *salto* en el PEN refleja la mayor rigidez de la cadena polimérica. Esta mayor rigidez proviene principalmente de una disminución de la movilidad segmental de las cadenas de polímeros debido a la existencia de las secuencias más rígidas de PEN enlazadas a los segmentos menos rígidos del PET. Este incremento en la rigidez resulta en una mayor energía de activación de la difusión, disminución de la frecuencia de apertura de las cadenas y en una reducción del coeficiente de difusión. Debido a que el CO<sub>2</sub> es un gas que interactúa con polímeros polares, su solubilidad resultó mayor que la del O<sub>2</sub> en este conjunto de polímeros. La difusividad y la permeabilidad, tanto del oxígeno como del bióxido de carbono disminuyeron con el incremento en el contenido de PEN en las mezclas.

La introducción del término de energía de cohesión en la ecuación de Doolittle permitió una mejor interpretación del proceso de transporte de un gas a través de una membrana densa de poliésteres. Por medio de este procedimiento se determinó la longitud del *salto difusional* promedio, encontrándose un valor de alrededor de 6 Å para el oxígeno y de 6.24 Å para el CO<sub>2</sub>.

La permeabilidad del O<sub>2</sub> y del CO<sub>2</sub> en PEN puro resultó ser del orden del 65% y el 76% del valor correspondiente al PET puro. Los resultados experimentales muestran que a medida que se incrementa el contenido de PEN, las permeabilidades tanto al oxígeno como al bióxido de carbono disminuyen. Esto se debe principalmente a la disminución en la movilidad segmental de las cadenas poliméricas debido a la inclusión de las unidades naftalato más rígidas que las unidades tereftalato.

Resultó interesante la observación experimental que muestra como la solubilidad del CO<sub>2</sub> se incrementó con el contenido de PEN y se realizó un ajuste no lineal por mínimos cuadrados teniendo un parámetro ajustable. El valor calculado de este

parámetro permitió concluir que los copolímeros PET/PEN no son mezclas sinérgicas. El análisis de SEM mostró que las membranas son densas y no porosas. La solubilidad del O<sub>2</sub> en las mezclas también se incrementó con el contenido de PEN. En general, la solubilidad del oxígeno se incrementa al incrementar el contenido de PEN en las mezclas, en PEN puro resultó 36% más soluble que en PET puro. El comportamiento lineal de los datos de solubilidad con la composición de PEN en este trabajo resultó compatible con un modelo simple que ha sido aplicado con éxito para describir la solubilidad de gases no polares en algunos copolímeros y mezclas de polímeros.

## Referencias Bibliográficas

- Abis L., Po' R., Spera S., Bacchilega G., *Makromol. Chem.*, 1992, 193, 1859-1866
- Amoco Chemicals, 1995 • Bulletin FA-15a
- Amoco Chemicals, 1995, Bulletin FA-14a
- Amoco Chemicals, 1996 • Bulletin FA-13b
- Bandrup, J., Immergut, E. H., Grulke, E.A., *Polymer Handbook*, 1998
- Bicerano, J., *Prediction of Polymer Properties*, Cap. 3. Marcel Dekker, 1993.
- Bondi, A., *J. of Physical Chemistry*, 1964, Vol. 68, No. 3, 441-451
- Brolly, J. B., Bower, D. I., Ward, I. M. *J. of Polym. Sci.: Part B: Polym. Phys.*, 1996, 34, 769-780.
- Chern R. T., Brown N. F., *Macromolecules*, 1990, 23, 2370
- Cheung P, Roberts C. W, Wagener K. B., *J. of Appl. Polym. Sci.*, 1979, Vol. 24, 1809-1830
- Collins S., Kenwrieth A. M., Pawson C., Peace S. K, *Macromolecules* 2000, 33, 2974-2980
- Crank, J. *The Mathematics of Diffusion*, Oxford University Press, 1967
- Crank, J. *The Mathematics of Diffusion*, Oxford University Press, 1967
- Csernica J., Baddour R. F., Cohen R. E., *Macromolecules*, 1989, 22, 1493-1500
- Dae W. I., Soo Y. P., Cheol, G. C., Yoon S. K., *J. of Polym. Sci., Polym. Chem.*, 1996, 34, 2841-2850.
- Di Benedetto A. T., Paul D. R., *J. of Poly. Sci.*, 1964, A, 2, 1001.
- Freeman, B. D., Bokobza L., Gergot P., *Macromolecules*, 1990, 23, 2566
- Fried R. J., *Polymer Science and Technology, Second Edition*, 2003, Prentice Hall
- Ghosal K., Freeman B. D., *Polymers for Advanced Technologies*, 1994, Vol. 5, 673-697
- Greco R., Musto P., and Riva F., *J. Appl. Polym. Sci.*, 37, 789 (1989).
- Guo M., Morton M., *Polym. Preprints*, 38, 1, 884-885, 1997.

- Guo M., *Polym. Preprints*, 37, 1, 227-229, 1996.
- Ha, W. S.; Chun, Y. K.; Jang, S. S.; Rhee, D. M.; Park, C. R. *J. Polym. Sci., Part B: Polym. Phys.* 1997, 35, 309.
- Hardy L., Espuche E., Seytre G., Stevenson I. *J of Appl. Polym. Science*, 2003, Vol. 89, 1849-1857
- Jacobson S. H., *Polymers for Advanced Technologies*, 1994, Vol. 5, 724-732
- Keio T., *Polymer Engineering and Science*, 1980, Vol. 20, No. 1, 30-35
- Koros W. J., *J. of Polym. Sci.: Polym. Phys. Ed.*, 1985, 23, 1611
- Koros W. J., Paul D. R., *J. of Applied Polymer Science*, 1977, Vol. 21, 2899-2904
- Koros W. J., Paul D. R., *J. of Polymer Sci.: Polym. Physics Ed.*, 1978-b, Vol. 16, 2171-2187
- Koros W. J., Paul D. R., *J. of Polymer Sci.: Polym. Physics Ed.*, 1978-a, Vol. 16, 1947-1963
- Koros W. J., Paul D. R., *Polymer Engineering and Science*, 1980, Vol. 20, No. 1, 14-19
- Koros W. J., Paul D. R., Rocha A. A., *J. of Polym. Sci.: Polym. Phys. Ed.* 1976, Vol. 14, 687-702
- Lee, W. M., *Polymer Engineering and Science*, 1980; 20(1):65-69
- Light R. R., Seymour R. W., *Polym. Eng. and Sci.* 1982, Vol. 22, No. 14, 857-864
- Liu R. Y. F., Hu Y. S., Hibbs M. R., Schiraldi D. A., Hiltner A., *J. of Polym. Sci.: Part B: Polymer Physics*, 2003, Vol. 41, 289-307
- Liu R. Y. F., Hu Y. S., Schiraldi D. A., Hiltner A., Baer E., *J. of Appl. Polym Science*, 2004, 94, 671-677
- Liu R. Y. F., Hiltner A., Baer E., *J. of Polym. Sci.: Part B: Polym. Physics*, 2004, 42, 493-504
- Lu Tsu-Shang, Sun Yih-Min, Wang Chun-Shang, *J. of Polym. Sci.: Part A: Polym. Chemistry*, 1995, Vol. 33, 2841-2850
- Martínez A., Kint D. P. R., Muñoz-Guerra S., *Macromolecules* 2000, 33, 4596-4598



- McDowell, C. C., Freeman, B. D., McNelly, G. W., Haider, M. I., Hill, A. J., *J of Polym Sci, Part B*; 1998; 36:2981-3000
- McGonigle E. A., Ligat J. J., Pethrick R. A., *Polymer*, 2001, 42, 2413-2426
- Meares, P., *Am. Chem. Soc.*, 1954, 76, 3415-3422.
- Michaels A. S., Vieth, W. R., Barrie J. A., *J. of Applied Physics*, 1963-a, Vol. 34, No. 1, 1-12
- Michaels A. S., Vieth, W. R., Barrie J. A., *J. of Applied Physics*, 1963-b, Vol. 34, No. 1, 13-20
- Mulder, Marcel, *Basic Principles of Membrane Technology*, 1991, Kluwer Academic Publishers
- Pace R. J., Datyner A., *J. of Polym. Sci.: Polymer Physics Edition*, 1979-a, Vol. 17, 437-451
- Pace R. J., Datyner A., *J. of Polym. Sci.: Polymer Physics Edition*, 1979-b, Vol. 17, 453-464
- Pace R. J., Datyner A., *J. of Polym. Sci.: Polymer Physics Edition*, 1979-a, Vol. 17, 465-476
- Pilato L., Litz L., Hargitay B., *Polym. Prepr. Am. Chem. Soc. Div. Polym. Chem.*, 1975, 16, 42
- Polyakova, A., Liu, R., Schiraldi, D. A., Hiltner, A., Baer, E., *J. of Polym Sci. : Part B: Polym. Phys.* 2001, 39, 1889-1899
- Porter, R. S., Wang L. H., *Polymer*, 1992, Vol. 33, No. 10, 2019-2030
- Prabhakar, R. S., De Angelis, M. G., Sarti, G. C., Freeman, B. D., *Macromolecules* 2005, 38, 7043-7055
- Reid, Prausnitz y Poling, *The properties of Gases and Liquids*, 1987, Apéndice B, pag. 733-734
- Sefcik M. D., Schaefer J., *J. of Polym. Sci.: Polym. Phys. Ed.*, 1983, 21, 1055-1062
- Sefcik M. D., Schaefer J., May F. L., Raucher D., Dub, S. M. *J. of Polym. Sci.: Polym. Phys. Ed.*, 1983, 21, 1041-1054

- Sheu F. R., Chern, R. T., Stannet V. T., *J. of Polym. Sci.: Part B: Polym. Phys.*, 1988, Vol. 26, 883-892
- Stern, S. A., Fang, S. M., Frisch H. L., *J. of Polymer Sci.: Part A-2*, 1972, Vol. 10, 201-219
- Stevens M. P., *Polymer Chemistry: An Introduction, Second Ed.*, Oxford University Press, 1990.
- Stewart M. E., Cox J., and Naylor D. M., *Polymer*, 34, 4060, 1993.
- Toi, K., Paul D. R., *Macromolecules* 1982, 15, 1104
- Van Krevelen, D. W., *Properties of Polymers*, Ámsterdam: Elsevier; 1990
- Vieth W. R., Alcalay H. H., Frabetti, A. J., *J. of Applied Polymer Science*, 1964, Vol. 8, 2125-2138
- Vieth W. R., *Diffusion in and Through Polymers*, Hanser Publishers, 1991
- Wan Shik Ha, Yong K. C., Seung S. J., Do M., R., Chong R. P., *J. of Polym. Sci.: Part B: Polym. Phys.*, 1997, Vol. 35, 309-315
- Wang Chun-Shang, Sun Yih-Min, *J. of Polym. Sci.: Part A: Polym. Chemistry*, 1994, Vol. 32, 1295-1304
- Wen-ge Z, Zong-neng Q, Fu-song W., *Polymer International* 1994, 34:307-311
- Yamadera R., Murano M., *J. of Polym. Sci.: Part A-1*, 1967, Vol. 5, 2259-2268