

00580

1



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE
MEXICO

FACULTAD DE QUIMICA

OPTIMIZACION DE LAS PROPIEDADES DE
BARRERA A GASES DEL POLIETILEN
TEREFTALATO (PET)

T E S I S
QUE PARA OBTENER EL GRADO DE:

MAESTRO EN INGENIERÍA
(INGENIERÍA QUÍMICA)

P R E S E N T A :
I.Q. AMADEO ARMANDO CABRERA GARAY

Director de tesis:
Dr. Dmitri Likhatchev



TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

MEXICO, D. F.

2002



Universidad Nacional
Autónoma de México

Dirección General de Bibliotecas de la UNAM

Biblioteca Central



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.



BIOL. FRANCISCO J. INCERA UGALDE.
Jefe de la Unidad de Administración del Posgrado.
Presente.

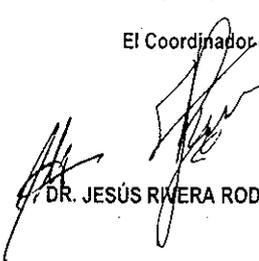
Me es grato informarle que el alumno **CABRERA GARAY AMADEO ARMANDO** presentará próximamente su examen para obtener el grado de Maestro en Ingeniería, Campo de Conocimiento Ingeniería Química, Área Materiales, Campo Disciplinario Polímeros (Clave 4039-6) ante el siguiente jurado:

Presidente: Dr. Modesto Javier Cruz Gómez (FQ)
Vocal: Dra. Judith Cardoso Martínez (UAM I)
Secretario: Dr. Eduardo Vivaldo Lima (FQ)
Primer Suplente: Dr. Ángel Enrique Chávez Castellanos (FQ)
Segundo Suplente: Dr. Enrique Saídívar Guerra (GIRSA)

Sin otro particular de momento, aprovecho la ocasión para enviarle un cordial saludo.

Atentamente
"POR MI RAZA HABLARÁ EL ESPÍRITU"
Ciudad Universitaria, D. F., 10 de julio de 2002.

El Coordinador



DR. JESÚS RIVERA RODRÍGUEZ

C.c.p. Integrantes del Jurado.
C.c.p. Departamento de Control Escolar de la Facultad de Química.
C.c.p. Interesado.
*ggm.

Dedicado a:

A mi mamá Martha Garay Patlán:

Por todo tu tiempo, tus cuidados, el cariño y las palabras de aliento que me das.

A mi papá Amadeo Cabrera Herrera:

También por el cariño que me das y por apoyarme siempre en todas mis decisiones.

A mis hermanos Maricela, Antonio, Oscar, Pablo, Julián, a mi cuñada Elizabeth, a mis

sobrinos Alexis, Iván, Lupita.

A mis abuelos Carmen Patlán, Filiberto Garay, Manuel Cabrera, Alejandra Herrera.

A toda mi familia que fueron siempre el motor que me impulso a cumplir con todas las metas que me fije y que gracias a *Dios* he cumplido.

AGRADECIMIENTOS

Al Dr. Dmitri Likhatchev por su asesoría en este trabajo de tesis y por haberme brindado un espacio en su grupo de investigación.

Al M. en C. Miguel Ángel Hernández Rivera nuevamente por su valiosa colaboración para desarrollar este trabajo.

Al Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología por haberme brindado su apoyo económico y haberme permitido seguir mi preparación y de esta manera poder contribuir con el crecimiento de México.

Al Dr. Sergei Nazarenko investigador del Case Western Reserve University por las mediciones de las propiedades de transporte que se efectuaron en aquella institución en el marco de colaboración con el Instituto de Investigaciones en Materiales de la UNAM.

Al Dr. Alfredo Maciel por su colaboración en la determinación de las pruebas mecánicas, al I.Q. Antonio Sánchez por su apoyo en la operación del equipo de procesamiento de polímeros, al Q. Miguel Ángel Canseco por su ayuda en la determinación de las propiedades térmicas y finalmente al I.Q. Gerardo Cedillo Valverde y a la Q. Alejandrina Acosta Huerta por su ayuda en la Resonancia Magnética Nuclear.

A todos mis compañeros y amigos de la Facultad de Química y del IIM por todos los buenos momentos que compartimos, estoy seguro que nos volveremos a encontrar. Buena Suerte.

Al Instituto de Investigaciones en Materiales de la UNAM y a todas las personas que trabajan ahí. Muchas Gracias.

A la Facultad de Química, a sus maestros, por haberme dado las herramientas que me permitirán desarrollarme profesionalmente y así poner en alto el nombre de nuestra institución.

Finalmente a mi alma mater, la *Universidad Nacional Autónoma de México*, mi segundo hogar durante siete años, por haberme permitido aprender a aprender, a soñar, y hasta a reír, por que en ella también se vive. Va un *goya* por ti y por México.

A todos gracias.

MALDICIÓN

Si yo te olvido
que se vaya contigo
mi memoria,
que las noches
se pueblen de insomnios
y lagartos.

Que mis manos
se queden congeladas,
que un terremoto
me lo quite todo.

Si yo te olvido
que todos los días
se conviertan en lunes
que no haya luz,
ni asombro
ni esperanza.

Si yo te olvido,
olvidaré también
mi nombre
el color de mi pelo
a leer y escribir,
a respirar.

Si yo te olvido
que no pueda amanecer
más nunca
que el agua se enturbie
que la vista se nuble
que el corazón se pare
y vuelva a caminar
sólo para advertirme
que no debo olvidarte.

No sé cómo soy, con los ojos cerrados.



CONTENIDO

Introducción	1
Capítulo I	6
1. Antecedentes.	6
1.1. Politereftalato de etileno (PET): desarrollo y síntesis.	6
1.2. Propiedades físicas y químicas del PET.	8
1.2.1. Principales aplicaciones.	10
1.2.2. Importancia y proyección comercial del PET.	11
1.3. Polinaftalato de etileno (PEN): desarrollo y síntesis.	13
1.4. Propiedades físicas y químicas del PEN.	15
1.4.1. Principales aplicaciones.	17
1.5. Las mezclas poliméricas y su importancia en el desarrollo de nuevos materiales.	18
1.5.1. Fundamentos termodinámicos de la miscibilidad y su impacto en las propiedades de las mezclas poliméricas.	19
1.5.2. Las mezclas PET/PEN.	21
1.5.3. Importancia de la reacción de transesterificación en las mezclas PET/PEN.	23
1.6. Procesos de transporte de gases en los polímeros vítreos.	27
1.6.1. Modelo de absorción dual para la difusión de moléculas de gas en polímeros vítreos.	31
1.6.2. Principales factores que afectan el proceso de transporte de gases en polímeros vítreos.	37
1.6.3. Estudios realizados sobre la permeabilidad a gases en el PET.	39
Objetivos y Metas	42
Capítulo II	43
2. Desarrollo Experimental	43
2.1. Materias Primas.	43
2.2. Preparación de las películas de las mezclas PET/PEN para las medidas de las propiedades de barrera.	44
2.2.1. Secado del material.	44
2.2.2. Descripción de la cámara de mezclado.	45
2.2.3. Procesamiento de las mezclas PET/PEN.	46
2.2.4. Elaboración de las películas a partir de las resinas de las mezclas PET/PEN.	48
2.3. Medición de las propiedades de barrera de las películas.	49
2.4. Caracterización de las resinas y películas de las mezclas PET/PEN.	50

2.4.1.	Resonancia Magnética Nuclear Protónica (RMN ¹ H).	50
2.4.2.	Calorimetría Diferencial de Barrido (DSC).	51
2.4.3.	Medición de la viscosidad inherente.	53
2.5.	Determinación de las pruebas de tensión a las películas de las mezclas PET/PEN.	54
2.6.	Instrumentación.	55
Capítulo III		58
3.	Resultados y Discusión.	58
3.1.	Procesamiento de las resinas y obtención de las películas de las mezclas PET/PEN.	58
3.1.1.	Optimización de la preparación de las resinas para la elaboración de las películas de las mezclas PET/PEN.	58
3.2.	Determinación de las propiedades térmicas de las resinas y de las películas de las mezclas PET/PEN.	62
3.2.1.	Caracterización de las resinas y películas de las mezclas PET/PEN mediante Calorimetría Diferencial de Barrido (DSC).	62
3.3.	Determinación de la microestructura de las resinas y películas de las mezclas PET/PEN mediante Resonancia Magnética Nuclear Protónica (RMN ¹ H).	70
3.4.	Determinación de la viscosidad inherente de las resinas y películas de las mezclas PET/PEN.	77
3.5.	Propiedades de tensión de las películas de las mezclas PET/PEN.	80
3.6.	Propiedades de barrera al O ₂ y CO ₂ de las películas de las mezclas PET/PEN.	82
3.6.1.	Resultados de las propiedades de barrera al O ₂ en las películas de las mezclas PET/PEN.	84
3.6.2.	Resultados de las propiedades de barrera al CO ₂ en películas de las mezclas PET/PEN.	88
3.7.	Factores que influyen en el proceso de transporte al O ₂ y CO ₂ en las películas de las mezclas PET/PEN.	
3.7.1.	Influencia de la reacción de transesterificación en la permeabilidad al O ₂ y al CO ₂ .	92
3.7.2.	Relación de la temperatura de transición vítrea y el grado de cristalinidad con las propiedades de barrera al O ₂ y al CO ₂ en las películas de las mezclas PET/PEN.	95
Capítulo IV		99
4.	Conclusiones.	99
	Referencias.	10

**TESIS CON
FALLA DE ORIGEN**

INTRODUCCIÓN

La utilización de los polímeros en diferentes aplicaciones industriales ha crecido enormemente en los últimos años, hasta el grado de que en la actualidad varios de éstos han llegado casi a sustituir a algunos materiales que comúnmente se utilizaban para una determinada aplicación. Tal es el caso de la fabricación de los envases y contenedores para bebidas carbonatadas y alimentos. Anteriormente, para la elaboración de éstos se empleaba el vidrio y el aluminio, del cual se elaboraban las botellas y latas, respectivamente. Sin embargo, para la manufactura de éstos es necesario emplear grandes cantidades de energía, hecho que eleva sus costos de producción, además su manipulación representa un peligro potencial ya que son materiales que pueden causar severos daños a la salud cuando su manejo no es adecuado.

Por esta razón, el uso de los polímeros en el sector de empaque ha tenido un gran crecimiento, debido a que los costos de producción son menores, presentan más ligereza y sobre todo porque ofrecen propiedades físicas y químicas que satisfacen a este uso. Una de las características que deben tomarse en cuenta cuando se emplean esta clase de materiales para la elaboración de envases y contenedores, es que éstos tengan buenas propiedades de barrera a gases y vapores. En el caso del envasado de alimentos y de bebidas carbonatadas, la permeabilidad debe ser baja principalmente al dióxido de carbono (CO_2) y oxígeno (O_2), ya que éstos pueden causar que su vida de almacenamiento se reduzca.

Uno de los materiales poliméricos que han incursionado con gran éxito desde hace mucho tiempo en esta área es el poli(tereftalato de etileno), PET, ya que combina buenas propiedades físicas y químicas con atractivos costos comerciales. Los contenedores y envases hechos de este material presentan excelente claridad óptica, buena resistencia a la tensión e impacto, una barrera relativamente alta a la difusión de gases y una razonable estabilidad térmica. Estas características han convertido a este poliéster en el material más usado para la elaboración de éstos productos, de ahí que su fabricación esté en continuo crecimiento. Su producción paso de las 500 toneladas en 1970 a más de 9 millones de toneladas en 1997 tan sólo en los Estados Unidos. Se espera que la demanda siga creciendo en el mundo, sobre todo en países donde el consumo de bebidas carbonatadas es grande, como es el caso de México y Brasil.

Sin embargo, en los últimos años han surgido nuevas necesidades de uso que el PET no ha podido satisfacer. Cuando este material es sometido a un proceso de esterilización o cuando es requerido para envasar productos que para su llenado debe hacerse en caliente, su estabilidad dimensional y térmica se abaten, ya que se somete a una temperatura mayor a la de su temperatura de transición vítrea. En estas condiciones, el envase pierde su forma convirtiéndose en un material inservible para un posterior uso. Además, sus propiedades de barrera a gases, no resultaron ser tan buenas ya que en períodos relativamente cortos de tiempo, los gases pueden pasar y los productos que están envasados se echan a perder, a causa de la degradación o desgasificación.

Por estas razones, es de fundamental importancia mejorar las propiedades térmicas y de barrera a gases del PET, a fin de que se convierta en un poliéster de alto desempeño, capaz de hacer frente a esas necesidades de uso. Tal mejoramiento necesariamente implicaría ya sea la modificación de su estructura química o un cambio en su morfología, con el fin que sus características físicas sean superiores a las que posee. Por lo que es necesario someter a este polímero a un proceso de transformación extra, en el cual se alcancen tales requerimientos.

La cristalización y la orientación aumentan de manera considerable las propiedades de barrera y térmicas de este material. En ambas lo que se busca es elevar el grado de cristalinidad, es decir, que las cadenas se acomoden en orden y formen zonas cristalinas, las cuales reducen la disponibilidad de espacios por los cuales las moléculas de las especies permeantes se puedan transportar, hasta el grado de que estas regiones son consideradas casi impermeables.

En la actualidad, además de las anteriores, existen dos formas adicionales para modificar y aumentar las características físicas y químicas del PET. Una de ellas contempla la síntesis de copolímeros a base de PET, es decir, la sustitución en pequeñas cantidades molares (hasta un 10% en mol) de la unidad tereftálica del PET por otro tipo de unidades de mayor rigidez o con mayor impedimento estérico. La otra alternativa es mediante el mezclado reactivo del PET con otros poliésteres de alto desempeño frente a barrera a gases como el poli(2,6-naftalen dicarboxilato de etileno), PEN, entre otros.

La copolimerización ofrece una alternativa muy atractiva para aumentar las propiedades de barrera a gases del PET. Se ha demostrado que la modificación del PET con ciertos comonómeros hacen que éstas mejoren notablemente, debido quizás a la supresión de los movimientos moleculares que no permiten la generación continua espacios por donde los gases se puedan transportar. Estos comonómeros que pueden sustituir a la unidad de tereftalato en pequeñas proporciones son los ácidos isoftálico, ftálico y 2,6-naftalendicarboxílico.

El mezclado de PET con PEN ofrece una oportunidad muy importante para aumentar el desempeño de las propiedades de barrera y térmicas del PET. El mezclado reactivo de PET con PEN ha sido conocido desde hace algún tiempo, pero sólo en recientes trabajos hechos por empresas transnacionales líderes en este ramo han llevado esta tecnología para atender a diversas empresas que se dedican a la elaboración de productos para empaque de alimentos. El mezclado de estos materiales puede hacerse en equipos convencionales de procesamiento de polímeros tales como extrusores e inyectores. En la mayoría de las investigaciones referente a estas mezclas se han hecho utilizando el proceso de extrusión.

Es bien conocido que el PET y PEN son inmiscibles, pero debido a que éstos que poseen estructuras químicas muy parecidas por ser poliésteres, cuando están fundidos, reaccionan y se presenta un fenómeno de compatibilidad de fases. La reacción de transesterificación aumenta la compatibilidad de los componentes de las mezclas, así como disminuye que haya una separación potencial de fases y pérdida de claridad óptica, factor que debe cuidarse mucho cuando se requiere que el material resultante vaya a ser empleado para la manufactura de envases y recipientes para productos de consumo humano.

La reacción de transesterificación contempla una recombinación de las cadenas, es decir, hay una formación de un copolímero, que es el agente compatibilizante, el cual está formado por la unión de las unidades de tereftalato con naftalato mediante la parte alifática de los dos polímeros. El mecanismo de reacción bajo la cual se lleva a cabo este proceso es el de intercambio directo de ésteres. El grado de transesterificación, que podría entenderse como el grado de avance de la reacción, es un parámetro muy importante para determinar en qué proporción se está generando este copolímero y de qué tipo, es decir, si es en bloques o aleatorio, el cual tiene un efecto muy importante en las propiedades finales de la mezcla.

El proceso mediante el cual se da la reacción de transesterificación contempla una serie de pasos. Ocurre primero en las interfaces de los homopolímeros, creando copolímeros en bloques que tienen la capacidad de ser miscibles, es decir, se forma el agente compatibilizante, los cuales se difunden desde el sitio de la reacción hasta donde se encuentran los componentes puros. Entonces, las reacciones de transesterificación continúan tomando lugar dentro de las fases puras. Conforme la reacción de transesterificación avanza, el tamaño de los bloques de los copolímeros que se formaron primero disminuyen hasta convertirse en un polímero aleatorio.

En el proceso de transporte de gases en los polímeros intervienen muchos factores, entre los cuales están la solubilidad, difusividad de las especies permeantes dentro del polímero, el empaquetamiento de las cadenas, la complejidad de la formación de los grupos laterales, polaridad, cristalinidad, orientación, cargas, humedad y plastificantes. Algunos de estos factores están directamente relacionados con la morfología del material y por lo tanto con la reacción de transesterificación, que es la que de alguna manera determina la morfología del mismo. Es interesante entonces el entender cuales son los parámetros fundamentales que controlan el proceso de transporte de gases en las mezclas PET/PEN, ya que hasta el momento no se ha realizado un estudio completo del comportamiento de estas mezclas frente a gases como son el dióxido de carbono (CO_2) y oxígeno (O_2). Debido a la complejidad de la morfología de la mezcla, la relación entre el proceso de transesterificación y los de transporte de gases aún no han sido entendidos.

La permeación es la rapidez con la que pasa un gas o un vapor a través de un polímero. Este fenómeno se lleva a cabo por tres pasos: primero se da la absorción de la especie permeante dentro del polímero, después se da la difusión de estas mismas a través del material, que se mueven debido a la formación de un gradiente de concentraciones, y finalmente la desorción de las especies permeantes hasta la superficie. Las condiciones de temperatura y presión juegan un papel muy importante durante el transporte de las moléculas de los gases a través de las membranas poliméricas, ya que tienen una influencia principalmente en el proceso de absorción.

En general, los elastómeros son los polímeros más permeables, le siguen los plásticos amorfos y finalmente los menos permeables son los plásticos semicristalinos. Si un material es amorfo, por estar desordenado molecularmente, la formación de huecos o espacios por donde las moléculas de gas se transportan es mayor, en cambio, un material cristalino el orden es mayor y por consiguiente la cantidad de estos espacios es menor por lo que la permeabilidad también lo es.

Sin embargo, el proceso de transporte de gases en polímeros no sigue el proceso convencional de difusión, ya que las especies se están transportando a lo largo de un gradiente de concentraciones en un medio anisotrópico, es decir, hay una influencia muy importante de el estado físico del material. Existen varias teorías que pueden explicar cómo se da este fenómeno, entre las cuales de las más importante están las que se refieren a la del volumen libre, el modelo de la matriz gas-polímero y la del modo de absorción dual en polímeros vítreos. Anteriormente, el proceso de difusión de gases era tradicionalmente discutido en términos de los conceptos de volumen libre, el cual se entiende como el espacio generado entre las cadenas de los polímeros ya sea por impedimentos estéricos propios de la estructura química o por un cambio en la conformación de los segmentos de las cadenas a causa de los movimientos brownianos.

Aunque el contenido total del volumen libre es el factor que domina este proceso, la distribución del volumen libre y su dinámica también afecta a éste significativamente. El concepto de volumen libre en relación con el transporte de gases debe reconocer que hay una dependencia entre la temperatura y la naturaleza de la especie penetrante, por lo que el volumen libre puede ser "estático" (insensible a los movimientos térmicos de las macromoléculas) o "dinámico" (donde hay una redistribución de éste debido a movimientos térmicos).

El modelo de absorción dual, en cambio, maneja términos que tienen que ver con aspectos de fisicoquímica, ya que considera que el mecanismo mediante el cual se da el proceso de solubilidad está gobernado por la absorción de tipo Langmuir a bajas presiones. De acuerdo con este modelo, las moléculas permeantes permanecen la mayor parte del tiempo en las cavidades formadas mientras que el papel del mecanismo de la disolución intermolecular de Henry es despreciable.

En cambio el modelo de la matriz gas-polímero supone que solo hay una población de especies permeantes y que por lo tanto solo hay un tipo de interacción entre el soluto y la matriz polimérica. Es bien conocido que de la presencia de las especies que penetran en la matriz causan perturbaciones en las propiedades físicas del material. Se manifiesta principalmente en los cambios de los movimientos cooperativos de la cadena principal, en el comportamiento viscoelástico y la disminución de la T_g cuando se incrementa la concentración de las especies permeantes.

Se han hecho estudios relativos a la permeabilidad únicamente del PET, en los cuales se supone que la forma en la que se transportan los gases, se describe mediante el modelo de absorción dual. El cual postula que estos dos modos de absorción (Langmuir y Henry) conducen a la permanencia en equilibrio de dos poblaciones diferentes de moléculas gaseosas, una de ellas las cuales estaban disueltas mediante un mecanismo similar al observado cuando se disuelve un gas en un líquido y la que se absorbe como si se tratara de un gas que se absorbe en un sólido catalítico y describe mediante la isoterma de Langmuir.

En la actualidad solo se ha hecho un estudio sobre el proceso de transporte del CO_2 en películas tanto de PET como de PEN por separado. El objetivo era determinar cual era el efecto de la orientación sobre las propiedades de barrera a gases así como comparar los modelos de absorción de gases. En lo referente a los modelos encontraron que cualquiera de ellos explicaba adecuadamente este proceso, en cuanto a la permeabilidad se halló que, el PEN es menos permeable que el PET.

TESIS CON FALLA DE ORIGEN

Introducción

Sobre la permeabilidad del PET modificado se han hecho pocos estudios, uno de ellos parte de la síntesis de copolímeros y su efecto en las propiedades de barrera a gases. Sin embargo, en la actualidad sólo se ha efectuado un estudio de estas mezclas PET/PEN mediante películas biorientadas obtenidas mediante "casting", es decir, disolviendo los políesteres en solventes adecuados y aplicando esta solución en una superficie plana, dejando secar este para formar la película. En ellos estudiaron la permeabilidad a diversos gases entre ellos el O_2 y el CO_2 , sin embargo, como se trata de mezclas físicas, no se analizó el impacto de la reacción de transesterificación en este proceso. Hasta ahora no se ha efectuado ningún estudio de permeabilidad de las mezclas PET/PEN obtenidas mediante procesamiento reactivo ni se ha estudiado cual es el efecto de la transesterificación, cristalización y condiciones de procesamiento de éstas.

En el presente trabajo se hizo la modificación química del PET vía procesamiento reactivo con el fin de mejorar sus propiedades de barrera a gases, térmicas y mecánicas. Para ello se mezclaron el PET y PEN en diferentes proporciones en peso en una cámara de mezclado, en primer instancia a estas mezclas se les denominó resinas. Posteriormente, las resinas fueron transformadas a películas mediante un proceso de moldeado por compresión. Tanto las resinas como las películas fueron caracterizadas mediante calorimetría diferencial de barrido, resonancia magnética nuclear y se les determinó su viscosidad inherente, a fin de conocer la diferencia en propiedades entre ellas. Es importante también evaluar el cambio de la viscosidad con respecto a la concentración cuando estos materiales son sometidos al procesamiento reactivo, por que es un indicativo de la posible degradación de los materiales.

El estudio de las propiedades de barrera a gases, tales como el oxígeno y dióxido de carbono se hizo en las películas, a las cuáles también se les hicieron pruebas mecánicas, principalmente en los aspectos de resistencia a la tensión, su porcentaje de elongación y finalmente el valor del módulo de Young. Este trabajo de investigación se centra en el estudio de las propiedades de barrera a gases como el dióxido de carbono y oxígeno a través de películas de las mezclas PET/PEN. Además se establece cuál es la relación que hay entre la reacción de transesterificación con la permeabilidad.

También se estudia cuál es el efecto de la cristalinidad de las películas y su impacto en las medidas de permeabilidad. El mejoramiento de las propiedades térmicas es otro aspecto de gran importancia que fue evaluado en función del valor de la temperatura de transición vítrea y su dependencia con la concentración. El objetivo general es establecer cuáles son los principales factores que controlan el proceso de transporte de estos gases y su interrelación con los procesos moleculares que se dan en éste.

Capítulo I

1. Antecedentes

1.1. Poli(tereftalato de etileno), PET: desarrollo y síntesis.

El poli(tereftalato de etileno) forma parte de la familia de los poliésteres, los cuales fueron sintetizados por primera vez por Wallace Hume Carothers en 1929, quien a partir de sus estudios sobre la condensación de compuestos bifuncionales logró obtenerlos. Estos materiales estaban formados principalmente por unidades alifáticas, por lo que sus propiedades físicas y químicas no eran muy buenas. Después los químicos ingleses J.R. Whinfield y J.T. Dickson lograron la síntesis de los primeros poliésteres semiaromáticos, que por combinar partes alifáticas con anillos aromáticos contaban con propiedades superiores a los obtenidos por Carothers, debido a la rigidez de los segmentos que causaba la inclusión de estas estructuras aromáticas.¹

La síntesis del PET en forma industrial se lleva a cabo en una serie de dos etapas. En la primera de ellas llamada de prepolimerización, se obtiene el precursor que se produce a partir de las reacciones de esterificación o condensación dependiendo del tipo de monómero inicial que se emplee. En la segunda etapa, el oligómero es sujeto a un proceso de policondensación a vacío. En las dos fases del proceso de la producción de este material, la polimerización se lleva a cabo en masa, es decir, con ausencia de un solvente.

En la prepolimerización se pueden emplear dos tipos de monómeros, uno de ellos es el ácido tereftálico (TPA), que mediante una reacción de condensación a una temperatura que va de los 200-250°C con el etilenglicol (EG), se produce al precursor del polímero y como subproducto al agua. El otro es el tereftalato de dimetilo (DMT) que mediante la esterificación catalizada (se emplean acetatos de metales de transición) a una temperatura de 180°C con el etilenglicol (EG), se forma el mismo producto y metanol, aunque industrialmente se utiliza al DMT con más frecuencia. El oligómero formado en cualquiera de las dos rutas se da el nombre de tereftalato de bis(2-hidroxietilo), (BHET).^{1, 2, 3}

Posteriormente el BHET reacciona consigo mismo en un proceso de policondensación en masa, el cual se lleva a cabo a temperaturas que van de los 270 a 290°C y a condiciones de vacío (0.5-2 torr), en presencia de catalizadores de antimonio(III) o germanio(IV), además de una agitación mecánica vigorosa. Es en esta etapa donde se da el crecimiento de las cadenas, por lo que la viscosidad del sistema aumenta a causa del incremento en el peso molecular, lo que no permite que haya una difusión adecuada de las moléculas reaccionantes. La policondensación es una reacción reversible, por lo que el vacío permite que el subproducto, el etilenglicol, salga del sistema y así la reacción no alcanza el equilibrio, sin embargo, en el polímero quedan trazas de éste restándole pureza. El peso molecular obtenido hasta esta etapa alcanza aproximadamente los 33,000 g/gmol, que para la fabricación de botellas es insuficiente.^{1, 3}

Para lograr que el peso molecular del PET sea el adecuado para la fabricación de botellas y contenedores para alimentos, al material que se obtiene en la etapa anterior en forma de "pellets", se somete a un proceso adicional, que es conocido como polimerización en fase sólida, en el cual los "pellets" amorfos se calientan por debajo de su punto de fusión bajo una atmósfera inerte, donde son cristalizados y nuevamente polimerizados. Dos puntos clave para que este material alcance un peso molecular adecuado son la cristalización y el tiempo de residencia adecuado de éste en el reactor de policondensación.^{1,4}

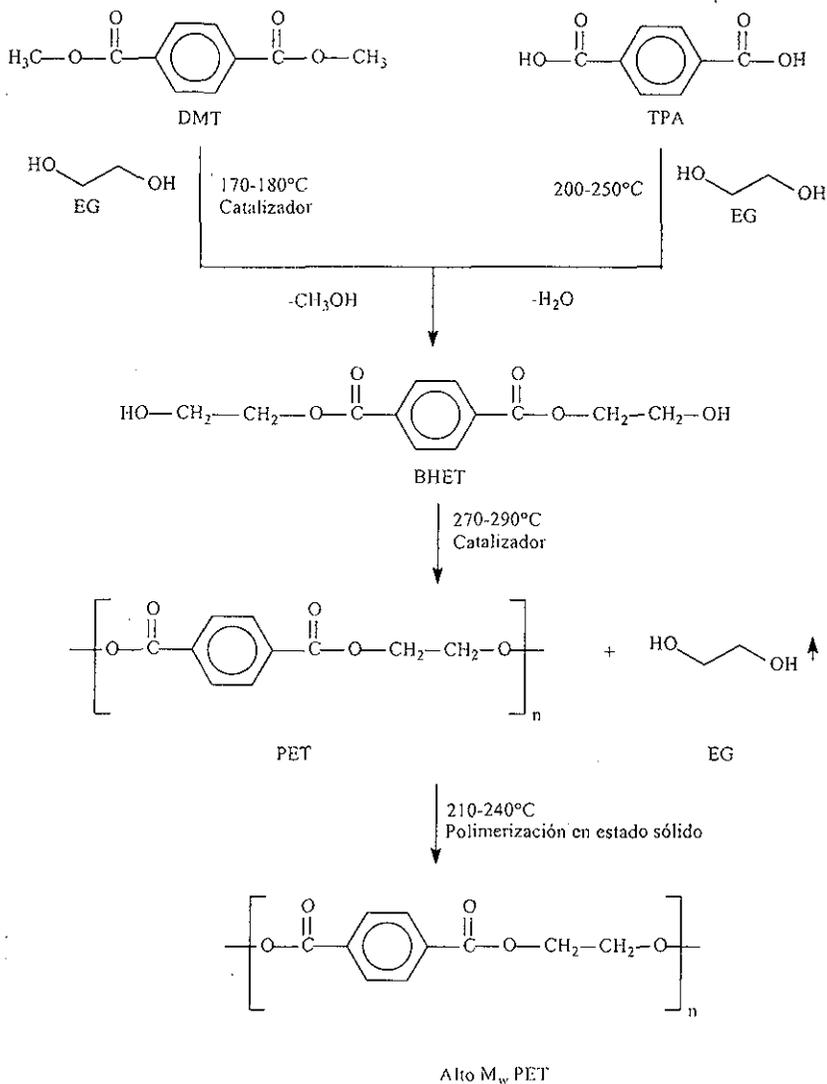


Figura 1.1.1. Ruta de síntesis para la fabricación de PET grado botella.

1.2. Propiedades físicas y químicas del PET.

La principal característica estructural del PET, como es la poca flexibilidad en el movimiento libre de sus segmentos de cadena, se debe a la rigidez que le da la presencia del anillo aromático unido a grupos éster, por lo que le proporcionan a este material propiedades físicas y químicas excelentes. Presenta buena resistencia a la tensión e impacto, constante dieléctrica relativamente baja, buena barrera a los gases y humedad, una notable transparencia óptica, buena resistencia térmica y química. Sus propiedades mecánicas mejoran notablemente cuando este material es orientado, esto es, su arreglo estructural es más compacto, lo que significa que las interacciones entre los segmentos son más fuertes dando como resultado una menor movilidad molecular, lo que ocasiona que el material tenga una mayor resistencia.^{1,4,5}

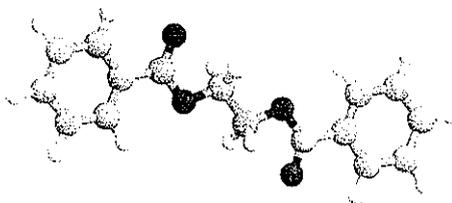


Figura 1.1.2. Segmento estructural del PET, donde se muestra la poca movilidad debido a la presencia del anillo aromático.

La poca movilidad molecular también provoca que la generación del volumen libre entre los segmentos de las cadenas se reduzca, por lo que los espacios por los cuales puedan penetrar los gases o los vapores de agua sean muy pequeños, razón por la cual el PET presente buenas propiedades de barrera a gases, principalmente al dióxido de carbono (CO_2) y oxígeno (O_2). Del mismo modo este arreglo estructural le otorga al PET excelentes características térmicas, destacándose su temperatura de fusión ($250-255^\circ C$), una temperatura de descomposición termooxidativa alrededor de los $350^\circ C$, su temperatura de distorsión térmica está entre los $70^\circ C$ y una temperatura de transición vítrea alrededor de los $78^\circ C$.^{2,5}

En cuanto a la resistencia química, ésta depende en gran medida del grado de cristalinidad con la cual se haya obtenido este material y que están relacionadas con las condiciones finales de proceso, es decir, si el polímero después de haber sido obtenido ha sufrido o no, un enfriamiento súbito. El PET semicristalino resiste los hidrocarburos alifáticos y aromáticos, grasas, éteres y alcoholes. Su desempeño se reduce cuando se usa para contener agua caliente, vapor, ácidos y bases concentradas, hidrocarburos halogenados y cetonas. El PET amorfo resiste los mismo agentes químicos que el PET semicristalino, salvo que en esta forma sí resiste a los hidrocarburos halogenados.^{1,2}

El PET semicristalino es un termoplástico blanco opaco, posee resistencia mecánica media, pero rigidez y dureza elevadas. Su resistencia al impacto es baja, sin embargo tiene una buena resistencia a la abrasión. Posee alta absorción de agua, buena resistencia a la fisura por tensión, elevada impermeabilidad a los gases, vapor de agua y aromas.^{1,2}

PROPIEDAD	UNIDADES	VALOR
Densidad	g/cm ³	1.38
Absorción de agua	%	0.1
Resistencia a la tensión	N/ mm ²	81
Elongación punto de ruptura	%	70
Temperatura de deflexión		
1.86 N/ mm ²	°C	80
0.45 N/ mm ²	°C	115
Resistencia dieléctrica	kV/ cm	600

Tabla 1.2.1. Principales propiedades del PET semicristalino.

El PET amorfo es un termoplástico transparente. La claridad óptica que presenta se debe al desorden de las cadenas que lo conforman, lo que permite que la luz que incide sobre él pase toda, ya que no hay un empaquetamiento que origine que las longitudes de onda sean reflejadas. En cuanto a su resistencia mecánica, presenta menor rigidez y dureza, pero mejor resistencia al impacto. Su intervalo de temperaturas de uso continuo se encuentra entre -40 a 60 °C y a vacío hasta 100 °C. Se cristaliza por encima de los 90° C provocando cierta turbidez a menos que se haya orientado o sometido a tratamiento térmico con anterioridad, como es el enfriamiento súbito.^{1,4}

Los grados ingeniería de PET suelen ser materiales quebradizos debido a su estructura cristalina, por lo que su resistencia al impacto es poca; cuando se requiere que ésta sea mayor, se recomienda usar modificadores de impacto tales como los policarbonatos, polietileno o elastómeros. Debido a que el PET es relativamente susceptible a la autooxidación, por tener en su estructura segmentos de ésteres que son fácilmente oxidables, para evitar esto se utilizan agentes antioxidantes. Estos antioxidantes son del grupo amino y se pueden agregar durante la policondensación o la "peletización" a concentraciones del 1%.¹

El PET presenta una baja permeabilidad hacia al oxígeno y al dióxido de carbono, entre otros gases; esta propiedad puede ser mejorada considerablemente cuando el material es sujeto a un proceso de biorientación, en el cual las cadenas del material se alinean de forma horizontal y vertical, lo que da como resultado la formación de fibras, que de alguna forma contribuye a que el volumen libre disminuya. En la industria del envase, esta cualidad permite el desarrollo de botellas para bebidas carbonatadas sustituyendo al vidrio, ya que este material tiene más ventajas principalmente en: seguridad en su manipulación, ligereza y economía.¹

PROPIEDAD	UNIDADES	VALOR
Densidad	g/cm ³	1.34
Absorción de agua	%	0.16
Resistencia a la tensión	N/ mm ²	55
Elongación punto de ruptura	%	300
Temperatura de deflexión		
1.86 N/ mm ²	°C	70
0.45 N/ mm ²	°C	72
Resistencia Dieléctrica	kV/ cm	450

Tabla 1.2.2. Principales propiedades del PET amorfo.

1.2.1. Principales aplicaciones del PET.

Las propiedades químicas y físicas del PET permiten que éste tenga un buen desempeño en un gran número de usos. Una de las principales aplicaciones en que este polímero ha sido empleado es para la fabricación de envases y recipientes ya que posee una buena barrera a gases, transparencia óptica y resistencia química, entre los cuales destacan la fabricación de botellas, tarros y frascos para envasar bebidas, alimentos, productos cosméticos y farmacéuticos. En el caso del envasado de alimentos o bebidas, la transparencia óptica juega un papel muy importante, ya que permite ver las características de los productos que se están envasando por lo que se puede comprobar su calidad con solo verlo.^{1,6}

La presentación en forma de película ha tenido un remarcado éxito comercial debido a la combinación de cualidades tales como tenacidad, durabilidad, excelentes características dieléctricas, además de tener una buena estabilidad hidrolítica, química y térmica, posee buena permeabilidad a la humedad y gases. Todo ello, lo convierten en un material apropiado para incursionar en aplicaciones tan diversas como cintas magnéticas, sistemas de aislamiento eléctrico o como material de empaque.^{1,4}

Los principales usos que se les da a las películas, abarcan el empaque de productos que son muy sensibles a la humedad y que requieren larga vida de anaquel como los dulces, galletas, fármacos, reactivos y polvos para preparar bebidas. En el sector industrial cubre una amplia variedad de películas: listones para la transferencia térmica, ventanas para celdas solares, lentes de seguridad, etiquetas y cintas adhesivas de contacto. También puede ser utilizado en las películas para proyectores, microfichas, dibujo y para la fabricación de películas fotográficas.¹

Las fibras hechas a base de este material presentan buena resistencia mecánica, por lo que se emplea principalmente en la elaboración de telas tejidas y cordelces, partes para cinturones de seguridad, hilos de costura y refuerzos de llantas. Por su baja elongación y alta tenacidad, en refuerzos para mangueras además en partes de bicicleta, botones, broches, etc. Su resistencia química le permite ser usado en cerdas de brocha para pinturas y cepillos industriales.^{1,2}

A pesar de la enorme variedad de aplicaciones en las que PET es utilizado, existen condiciones de uso en las cuales este material no cuenta con un rendimiento del todo satisfactorio. Por ejemplo, este material es sometido a temperaturas mayores que su temperatura de uso continuo o de su T_g (temperatura de transición vítrea), como en el envasado de ciertos alimentos o para esterilizar pierde su estabilidad mecánica. Esto se debe a que su resistencia térmica se abate, lo que trae como consecuencia que bajo esas circunstancias el material se reblandezca perdiendo su forma original debido a que las cadenas poliméricas del poliéster empiezan a moverse o vibrar por el efecto de la temperatura sobre ellas.

1.2.2. Importancia y proyección comercial del PET.

El gran número de aplicaciones que este material puede satisfacer, además de que sus costos de producción que son relativamente bajos, lo han colocado en la actualidad como uno de los poliésteres termoplásticos de mayor demanda comercial, razón por lo que es producido en grandes volúmenes. Su demanda se incrementa considerablemente en el mundo año tras año, por ejemplo, en 1999 la producción mundial en todas las presentaciones de PET alcanzó las 25,205,000 de toneladas. Una de las principales aplicaciones del PET, la fibra, alcanzó el 65% de esta cantidad, después el sector de los envases tuvo un 25 %, y finalmente las películas, piezas de ingeniería y las láminas constituyen el 10 % restante. De acuerdo con los pronósticos hechos por especialistas del grupo Tecnon Ltd para el año 2007 se espera que el consumo alcance casi las 41,000,000 de toneladas, proyección basada en la futura sustitución de materiales que tradicionalmente se usan en diversas áreas industriales.⁷

En el sector de resinas para envasado, la producción mundial en 1999 fue de 5.8 millones de toneladas. La demanda por región estuvo dominada por América del Norte con 2.4 millones de toneladas, 0.365 en América del Sur, 1.7 para el oeste y este de Europa, y el resto para Asia, África y Japón. En el caso de México el consumo fue aproximadamente de 290,000 toneladas anuales.⁷ En el año 2001 se alcanzó la capacidad instalada para la elaboración de este material que hasta ese año se tuvo por lo que es necesario aumentar ésta para abastecer a este mercado.¹

En los mercados internacionales también se espera que el consumo de la resina para la fabricación de envases siga aumentando, tal es el caso de las regiones del mundo donde todavía el agua purificada se sigue envasando en contenedores de PVC y vidrio, por ejemplo, situación que actualmente se da en Europa. En estas zonas se espera que haya pronta sustitución de estos materiales por PET. Las siguientes proyecciones para cada región están basadas en la sustitución de estos materiales para el período 2001-2007¹:

Región	Crecimiento anual
Estados Unidos, Canadá y México	7.30%
Europa, Medio Oriente y África	15.0%
Asia Pacífico	18.0%
América Latina	6.5%

Se prevé que para el período 2001-2007 haya un crecimiento del 8.2% anual en el consumo mundial de envases, con lo cual se alcanzaría una demanda global de 12 millones de toneladas, por lo que se tendrá que aumentar la capacidad productiva en más de 5 millones de toneladas lo que equivale a instalar más de 30 nuevas plantas.⁷ Las perspectivas del incremento en la producción y consumo del PET, específicamente en resinas para empaques, convierten a este poliéster en uno de los más importantes termoplásticos, resaltando su enorme impacto económico, aunado también a que en los últimos años se ha impulsado la reutilización de este material colocándolo como el de mayor índice de reciclamiento del mundo.¹

En lo que respecta a México, el PET es el material polimérico de mayor consumo en los últimos 15 años ya que representa actualmente el 10% del total de plásticos industriales y se espera que su demanda siga aumentando. La segmentación del mercado del PET en México está dominado por los envases para bebidas carbonatadas donde alcanzó en 1998 el 61.2% de la producción total, dominando los envases no retornables con un 42.1% seguidos de los retornables con un 19.1%.¹ Esto ha convertido a México en uno de los principales productores y consumidores de envases principalmente para las bebidas carbonatadas en el mundo.

1.3. Poli(naftalato de etileno), PEN : desarrollo y síntesis.

El poli(naftalato de etileno), PEN, es un poliéster que fue sintetizado casi en la misma década en la que fue obtenido el PET, esto es alrededor de 1957; sin embargo, debido a los diferentes problemas que se presentaron para lograr que éste fuera obtenido industrialmente, su investigación y desarrollo se estancó durante mucho tiempo. Este polímero, que combina en su estructura la rigidez de un anillo naftalénico con la flexibilidad de un grupo alifático de cadena corta, esta estructura le confiere características físicas y químicas superiores al poli(tereftalato de etileno), PET, éste último posee una gran demanda y que es ampliamente utilizado en todo el mundo en una gran variedad de aplicaciones.

El PEN supera en muchas propiedades al PET. Por ejemplo, en la barrera al oxígeno y dióxido de carbono es cuatro veces más impermeable, por lo que puede sustituir a este último en fabricación de envases para el llenado en caliente de alimentos o bebidas. Su mayor estabilidad dimensional, térmica y además de poseer un alto módulo de Young, permiten la fabricación de películas flexibles de alta calidad que pueden ser usadas en la industria fotográfica, de audio y video, al igual que en la eléctrico-electrónica.⁸

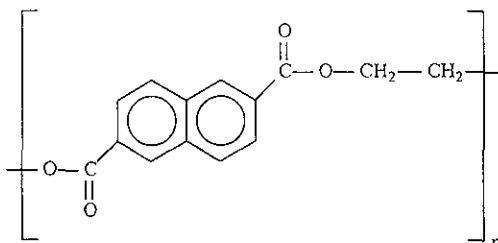


Figura 1.3.1. Estructura química del PEN.

Una de las principales razones por las cuales el uso de PEN no se ha generalizado es el alto costo de producción de los monómeros. Uno de los monómeros principales a partir del cual se sintetiza, el 2,6-naftalato de dimetilo, (2,6-NDC), es muy caro en comparación con los que se usan para producir al PET, los cuáles son de cuatro a cinco veces más caros. Una de las primeras empresas que en 1994 comenzaron a producir los monómeros de partida en la síntesis de PEN, el ácido 2,6-naftalendicarboxílico (2,6-NDA) y el 2,6-naftalato de dimetilo, fue Amoco Chemicals Inc. En 1998 la producción de este compuesto alcanzó las 27,000 toneladas. En 1997 la empresa Eastman construyó la primera planta en el mundo que produciría en forma continua PEN con una capacidad de 10,000 toneladas métricas, usando como monómero de partida al 2,6-NDC.⁹

Este poliéster puede ser sintetizado mediante dos rutas, una vía esterificación directa y la otra por un proceso de intercambio de ésteres. También puede obtenerse por medio de un proceso de policondensación interfacial, sin embargo, éste último no es utilizado, ya que el PEN es poco soluble en los disolventes que se emplean para este método, como la dimetilformamida, lo que provoca que el polímero formado precipite tan pronto como es formado y de esta manera inhibe la reacción impidiendo obtener un producto de alto peso molecular.¹⁰

Aunque se puede obtener el PEN de alto peso molecular a partir del proceso de esterificación directa, la calidad del ácido 2,6-naftalendicarboxílico (2,6-NDA) no es la adecuada ya que comercialmente se produce con una pureza menor al 95%, lo que influye en la calidad final del producto. De esta forma el proceso de transesterificación es generalmente preferido para producirlo. El monómero que se usa para este fin es el 2,6-naftalato de dimetilo (2,6-NDC) que alcanza una pureza cercana al 98%.¹⁰

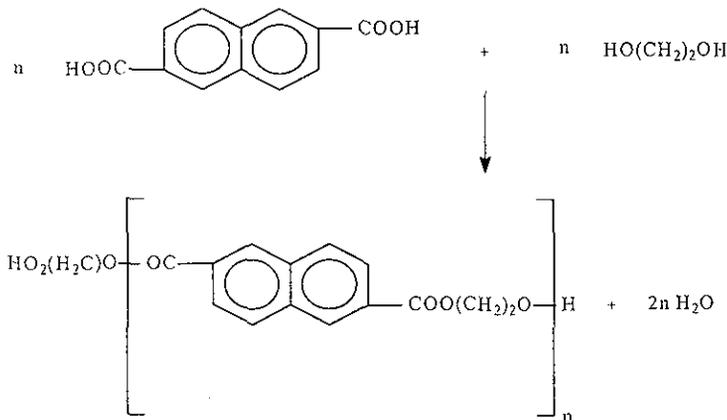


Figura 1.3.2. Esquema de reacción en la formación de PEN a partir del 2,6-NDA.

Al igual en la producción de PET, en la elaboración de PEN se tiene que pasar por dos etapas, una donde se forma el oligómero naftalato de 2,6-bis-(hidroxietilo), (BHEN), resultado de la transesterificación entre el 2,6-NDC con etilenglicol, y una segunda etapa donde ya se forma el PEN a través de la policondensación del precursor a elevadas temperaturas y presión reducida.¹⁰

Los catalizadores empleados para la formación del oligómero, BHEN, son sales organometálicas, siendo el más activo de todos ellos el Pb. Para la etapa de policondensación se emplean complejos organometálicos de Bi y Sb, de esta manera el tiempo requerido para esta etapa deberá ser ajustado con la cantidad de catalizador empleado para minimizar la degradación del PEN a largos periodos de reacción.

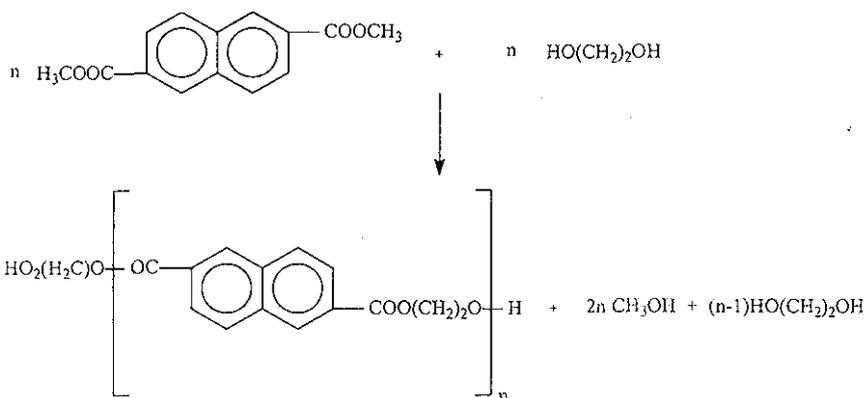


Figura 1.3.3. Esquema de reacción en la formación de PEN a partir del 2,6-NDC.

1.4. Propiedades físicas y químicas del PEN.

La superioridad en características que tiene el PEN sobre el PET se debe principalmente a su arreglo estructural, ya que el PEN tiene un fragmento naftalénico en sus cadenas, lo que implica que la libre rotación de los segmentos alifáticos dentro de esta misma esté restringida por la presencia de éste, provocando que la cadena sea más rígida. Esta rigidez de las cadenas le confieren al PEN buenas propiedades mecánicas, lo que se refleja en un alto esfuerzo a la tensión y módulo de Young, así como una baja elongación. Por ejemplo, en la fabricación de cintas para audio y video estas características les proporcionan una mayor fidelidad durante la reproducción.^{10, 11}

El PEN posee una temperatura de transición vítrea (T_g) alrededor de los 124°C y una temperatura de fusión entre los $262\text{-}273^\circ\text{C}$. Su desempeño a elevadas temperaturas, permite el llenado en caliente sin presentar problemas de distorsión de pared. Este material soporta temperaturas de llenado hasta de 98°C exhibiendo encogimientos de menos del 1%, los cuales son adecuados para fabricar envases que contengan productos que requieran ser sometidos a procesos de esterilización o pasteurización.² Un parámetro que depende de las características térmicas de este material es la estabilidad dimensional; esto quiere decir que aún cuando el módulo del PEN es alto, lo que generalmente implica un encogimiento térmico mayor, éste permanece bajo especialmente alrededor de los 100°C , sin importar qué tanto se siga incrementando el valor del módulo.¹⁰

La presencia de grupos funcionales éster en la estructura química del PEN, provoca que este material sea higroscópico, es decir, tiene la capacidad de tomar humedad de la atmósfera. A pesar de esta característica, este poliéster, tiene cuatro veces más resistencia a la hidrólisis que el PET cuando son fundidos. Asimismo este polímero es resistente a la mayoría de los disolventes, excepto a los ácidos sulfúrico, nítrico y clorhídrico concentrados, lo que implica que su variedad de aplicaciones sea más grande.^{10, 11}

Con respecto a la barrera a la difusión de gases es también superior a la del PET, su permeabilidad al vapor de agua, O₂ y CO₂ es únicamente de 1/3 a 1/5 de los valores correspondientes al primero, lo que lo convierten en un material adecuado para el envasado de bebidas carbonatadas y alimentos en general. Otra característica de este polímero es su comportamiento frente a los rayos UV, bajo estas circunstancias el PEN bloquea la luz en una longitud de onda por debajo de los 380 nanómetros, lo que quiere decir que tiene mucho mejor estabilidad frente a los rayos del sol que el PET.^{10, 11} La permeabilidad del PEN muestra que su estabilidad térmica es mejor que la del PET, manteniendo su valor normal para nitrógeno hasta los 65°C. En el caso del dióxido de carbono muestra una variación menor con respecto al PET. Las propiedades de barrera mejoradas del PEN, lo hacen adecuado para producir envases pequeños.²

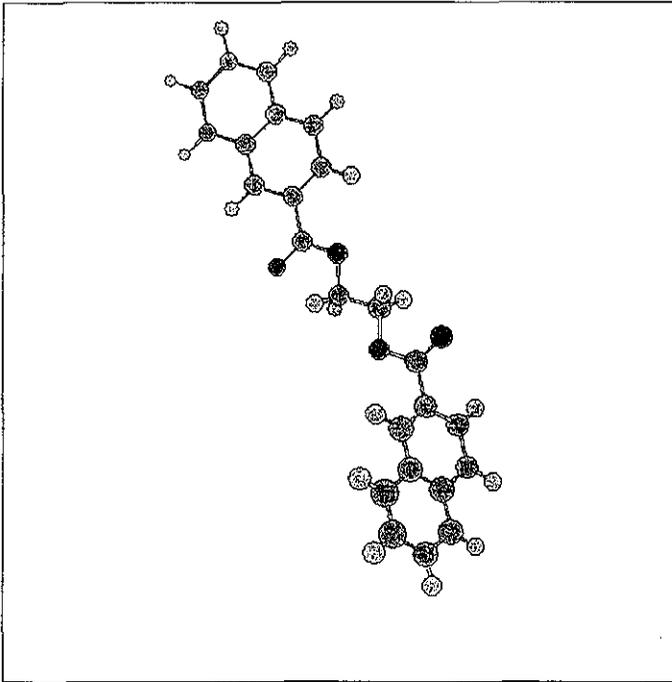


Figura 1.4.1. Segmento característico del PEN donde se nota la menor movilidad en sus cadenas.

1.4.1. Principales aplicaciones del PEN.

Dado que el PEN tiene propiedades térmicas, mecánicas, de barrera a gases además de una resistencia química superiores al PET, su variedad de aplicaciones desde luego aumenta. En el sector de envases ofrece una variedad de ventajas, por ejemplo, su transparencia óptica, resistencia química, alta estabilidad térmica y una alta barrera al O₂ y CO₂, de esta manera se puede usar en envases para alimentos, bebidas carbonatadas, y cervezas. En general, las aplicaciones del PEN son para productos que deben ser envasados en sistemas de llenado en caliente, aunado a su protección contra los rayos UV.^{9, 10, 11, 12}

Propiedad	PEN	PET
Transmisión de vapor de agua. cm ³ mm/ 100in ² 24 hr @38°C y 90% humedad	2.12	4.31
Permeación al oxígeno, cm ³ mm/ 100 in ² 24 hr-atm @ 30°C y 68% humedad	1	4.8
Permeación al CO ₂ , cm ³ mm/ 100 in ² 24 hr-atm @ 30°C y 0% humedad	3.1	4.8
Temperatura de llenado en caliente (°C)	100	71.1

Tabla 1.4.1.1 Comparación de propiedades de los contenedores de PET y PEN.

Las películas de PEN pueden ser utilizadas cuando son soldadas sobre ellas partes electrónicas soportando temperaturas de hasta 260°C durante por un período de 10 segundos, también pueden ser utilizadas en capacitores, encapsulado de celdas solares y placas para identificación con código de barras. En audio y video, la tendencia a la miniaturización ha forzado el desarrollo de especímenes más delgados, permitiendo mayor duración de estas en los cassetes de tamaño estándar. Un proceso similar está sucediendo en la industria de películas fotográficas, donde existe la necesidad de producir cartuchos de película más compactos para cámaras de menor tamaño.^{2, 8, 13}

Como fibra, el PEN también puede cubrir una gran variedad de aplicaciones, ya que propiedades térmicas y mecánicas puede ser un atractivo candidato para el reforzamiento de ciertos materiales que están sujetos a una alta exigencia de resistencia, como las llantas.⁶ Con las características que este material posee se convierte en un serio candidato para sustituir a muchos materiales en diversas aplicaciones. Especialmente en el área de envases y contenedores tendría un rendimiento adecuado, sin embargo sus altos costos no han permitido su introducción al mercado. Por esta razón, el combinar sus excelentes propiedades con los bajos costos de producción del PET, mediante las mezclas, resulta sumamente atractivo.

1.5. Las mezclas poliméricas y su importancia en el desarrollo de nuevos materiales.

En una mezcla polimérica hay presentes más de dos polímeros o copolímeros y éstas a su vez pueden clasificarse en función de la homogeneidad que presenten. Son miscibles cuando son homogéneas a nivel molecular, lo que implica un valor negativo de la energía libre de mezclado, esto es, $\Delta G_m \approx \Delta H_m \leq 0$; cuando son inmiscibles estos valores son positivos. La miscibilidad de una mezcla polimérica es definida en términos del equilibrio termodinámico, que debe ser considerado sólo dentro de los rangos de variables independientes (temperatura, presión, peso molecular, estructura de la cadena, etc), bajo las cuales la energía de mezclado es negativa. La condición para que $\Delta G_m < 0$ pueda existir, es que el valor del coeficiente de interacción polímero-polímero, χ_{12} , sea negativo.¹⁴

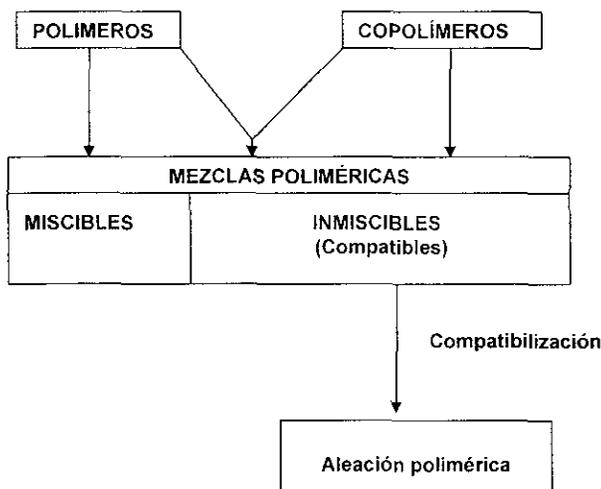


Figura 1.8.1. Esquema de la formación y clasificación de las mezclas poliméricas.

Los métodos para detectar la miscibilidad entre dos polímeros son variados, por ejemplo se puede determinar por medio de un diagrama de fases, midiendo las propiedades termodinámicas o en algunos casos por su apariencia física. Existe un método que es ampliamente usado para este fin, que consisten en evaluar la dependencia de la concentración con la temperatura de transición vítrea (T_g): la presencia de dos T_g se toma como un indicativo de inmiscibilidad y una T_g como de miscibilidad. Aunque tal hecho no siempre garantiza que esto suceda, ya que la morfología del material puede estar en bloques por lo que los valores de T_g sean dos diferentes aunque el sistema ya haya alcanzado la miscibilidad.

La enorme importancia comercial que en los últimos años han alcanzado las mezclas poliméricas ha permitido no sólo el desarrollo de nuevos materiales sino que además ha traído consigo un desarrollo tecnológico paralelo, al grado de que diversas empresas incluso ya han patentado varias de éstas. En el caso del PET, ya ha sido objeto de patentabilidad por parte de la empresa General Electric Co, cuando fue mezclado con PBT (politereftalato de butileno) cuyo producto se llama Valox 800, también Dupont ha patentado un producto llamado comercialmente Zytel-ST, que es una mezcla de PET con pequeñas cantidades de un elastómero poliolefinico.¹⁴

Existen diversas formas por las cuales puede obtenerse una mezcla polimérica, sin embargo, sólo una de ellas es la más utilizada por razones económicas, el mezclado mecánico, que puede hacerse mediante equipos convencionales de procesamiento de polímeros tales como extrusores, inyectoras, cámaras de mezclado. Para obtener una excelente mezcla polimérica los equipos de procesamiento deben cumplir lo siguiente: uniformidad en el campo de esfuerzos al corte y elongacionales; control flexible de temperatura, presión y tiempo de residencia; capacidad para homogeneizar líquidos con grandes diferencias en viscosidad; eficiente homogeneización antes de la degradación y flexibilidad para cambiar los parámetros de mezclado. De ahí que las mezclas poliméricas se constituyan hoy en día como un importante factor para mejorar diversos materiales cuyo rendimiento no es adecuado en ciertas condiciones de uso.¹⁴

1.5.1. Fundamentos termodinámicos de la miscibilidad y su impacto en las propiedades de las mezclas poliméricas.

La termodinámica es una llave fundamental para entender como se da el proceso de miscibilidad en las mezclas poliméricas, así como su comportamiento y propiedades. Sin embargo, debido a los bajos valores de los coeficientes de difusión que tiene las macromoléculas, las condiciones para que se dé el equilibrio termodinámico son difíciles de alcanzar. En las mezclas poliméricas la entropía combinatorial es despreciable, debido a los altos pesos moleculares de los polímeros, por lo tanto, la miscibilidad está determinada por el término de interacción de la ecuación de Flory-Huggins, que describe el comportamiento de las soluciones poliméricas, la cual está expresada matemáticamente como:

$$\Delta G_m / RTV \cong \chi_{12} \phi_1 \phi_2 \dots \dots \dots (1.5.1.1)$$

donde R , T , V , ϕ_i son: la constante universal de los gases, la temperatura absoluta, el volumen molar del sistema y la fracción volumétrica del componente i ($i=1,2$), respectivamente. La ecuación 1.5.1.1 establece que para que haya miscibilidad en una mezcla polimérica el valor de χ_{12} debe ser negativo. Esta condición puede ser alcanzada por la presencia de interacciones específicas entre el par de polímeros o fuerzas repulsivas entre los segmentos de un polímero. Existen diversas formas de explicar de forma teórica cuales son las condiciones termodinámicas mediante las mezclas poliméricas pueden alcanzar la miscibilidad, este desarrollo teórico se viene dando por generaciones siendo Flory y Huggins los pioneros, a partir de entonces se han establecido muchos modelos.

El modelo termodinámico más utilizado para predecir el equilibrio de fases y por lo tanto la miscibilidad en sistemas multicomponentes que contienen polímeros es el de rejilla-gas. Este modelo considera que una mezcla binaria aleatoriamente distribuida, con sitios vacantes y ocupados, se comporta como un líquido puro. En forma general esta teoría establece que son cuatro los factores que determinan la miscibilidad entre polímeros: a) las áreas de interacción de los segmentos poliméricos, b) las dimensiones de los segmentos enrollados como función de la temperatura, masa molar y concentración, c) la distribución de la masa molar de los segmentos enrollados y d) el volumen libre.¹⁴

Termodinámicamente hablando miscibilidad significa una sola fase a nivel molecular; los métodos que son más utilizados para determinar a ésta se les conoce en la literatura como indirectos, ya que basan su análisis en las características morfológicas del material. También puede hacerse mediante los diagramas de fase donde se puede encontrar el punto de equilibrio o por la medición directa de los parámetros de interacción polímero/polímero. En la Figura 1.5.1.1. se describen las técnicas con las cuales se puede determinar de manera indirecta la miscibilidad y el tamaño de los dominios que se pueden detectar.¹⁴

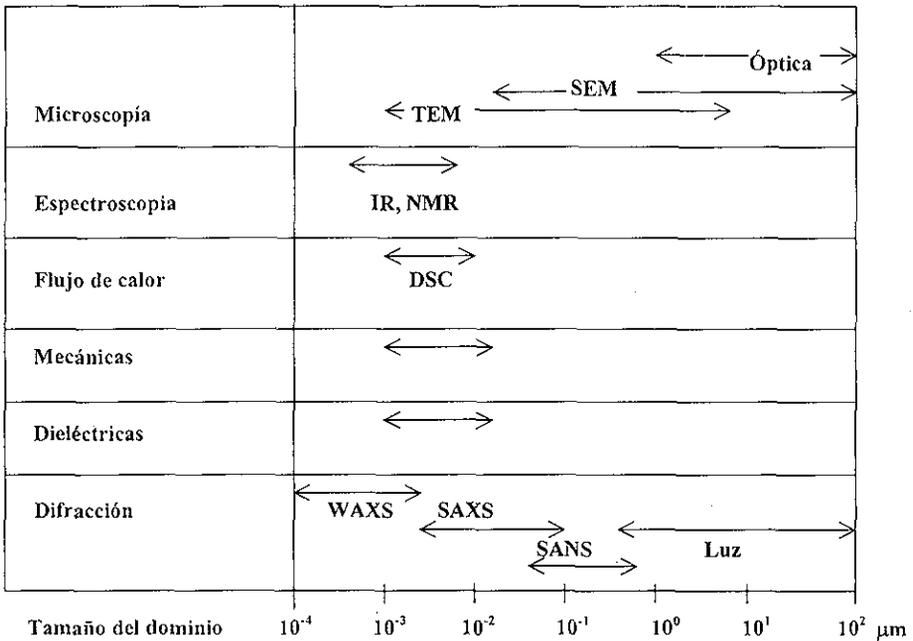


Figura 1.5.1.1. Diferentes técnicas que se utilizan para la determinación de la miscibilidad.

1.5.2. Las mezclas PET/PEN.

El poli(naftalato de etileno), PEN, es un polímero de gran interés desde el punto de vista científico e industrial, ya que es fácil de procesar y tiene propiedades químicas y físicas superiores a las del PET. La estructura química del PEN es similar a la del PET con la diferencia de que el PEN tiene un anillo naftalénico en vez de un anillo de benceno, además de que los dos son materiales reciclables. Sin embargo, el PEN no ha tenido gran aceptación comercial porque éste es más caro que el PET. El mezclado de PEN con PET vía procesamiento reactivo es una opción para resolver este problema. Particularmente lo que se busca es el mejoramiento de las propiedades de barrera a gases y térmicas, ya que permitiría el resolver el problema del bajo rendimiento del PET en cuestiones de la elaboración de envases y recipientes para alimentos.

El interés por mejorar las propiedades fisicoquímicas del PET ha sido estudiado en años recientes por diversos grupos de investigación, cuyo objetivo principal se ha centrado en la combinación de propiedades con el PEN. Ello significaría que se obtendría un material que tuviera características intermedias y que además tendría la ventaja de que el PET por ser un polímero más barato sea la base de esta nueva resina, creciendo más su importancia comercial. Las mezclas PET/PEN han sido sujeto de investigación debido precisamente al potencial de desarrollo principalmente para la fabricación de envases, pero también para otro tipo de aplicaciones que hasta el momento no han sido investigadas. Inicialmente las mezclas de estos dos materiales, se hicieron físicamente, es decir, mediante la disolución de éstos en solventes apropiados para después ser precipitados y posteriormente sometidos a un tratamiento térmico donde los polímeros reaccionaban. Tales estudios se enfocaban principalmente a la determinación de la miscibilidad mediante la calorimetría diferencial de barrido (DSC) y la resonancia magnética nuclear protónica (RMN ^1H) en donde se determinaba su grado de miscibilidad en función de los valores de las temperaturas de transición vítrea y de la cuantificación de la reacción de transesterificación.⁸ No fue hasta 1993 cuando Stewart *et.al*¹⁵ efectuaron el primer estudio acerca de las mezclas PET/PEN bajo procesamiento reactivo; allí se encontró que el sistema polimérico pudo alcanzar una homogeneidad de fases debido a que la reacción que se da entre ellos forma un copolímero que es el que genera un material parcialmente miscible.

Asimismo, reportaron que las condiciones de proceso tales como temperatura, composición y tiempo de mezclado son las que finalmente tienen una relación directa con la reacción de transesterificación, llamada así porque los grupos que reaccionan son ésteres que forman parte de las cadenas de los dos polímeros. También pudieron concluir que a medida que la reacción de transesterificación avanza, las propiedades de las mezclas mejoran notablemente. En particular mencionan que la transparencia óptica es la que se ve más favorecida por este fenómeno, importante cualidad que se busca mejorar sobre todo cuando las mezclas PET/PEN se utilizan para la elaboración de envases para bebidas carbonatadas. Las herramientas analíticas que les ayudaron a determinar si el sistema era miscible o no fueron la resonancia magnética nuclear protónica y la calorimetría diferencial de barrido.

TESIS CON FALLA DE ORIGEN

Optimización de las propiedades de barrera a gases del Polietilén tereftalato (PET)

A partir de ahí se han realizado diversos estudios acerca de estas mezclas, se han investigado principalmente sus propiedades térmicas, mecánicas, reológicas, morfológicas, el impacto de la reacción de transesterificación en ellas y recientemente el mecanismo de reacción que ésta sigue. Uno de los más importantes, fue el que realizaron Kyotani *et.al*¹⁶, ya que hicieron un estudio completo de las mezclas PET/PEN mediante extrusión reactiva en diferentes proporciones en peso y a diferentes tiempos de residencia dentro de un extrusor. Las propiedades de tensión, térmicas, reológicas, así como un análisis de la morfología mediante microscopía electrónica fueron las principales características que se investigaron. Los resultados mostraron que las propiedades finales de las mezclas dependen en gran medida de la composición de cada uno de los polímeros. De igual forma concluyeron que el tiempo de residencia tiene un efecto muy importante ya que *afecta directamente al grado de avance de la reacción de transesterificación que en este estudio aumentó en forma considerable y por ende también las propiedades.*¹⁶ En la actualidad el estudio de las mezclas PET/PEN se ha enfocado más al estudio de la morfología resultante de los factores que controlan el proceso de mezclado además de sus propias características físicas como es el grado de cristalinidad.

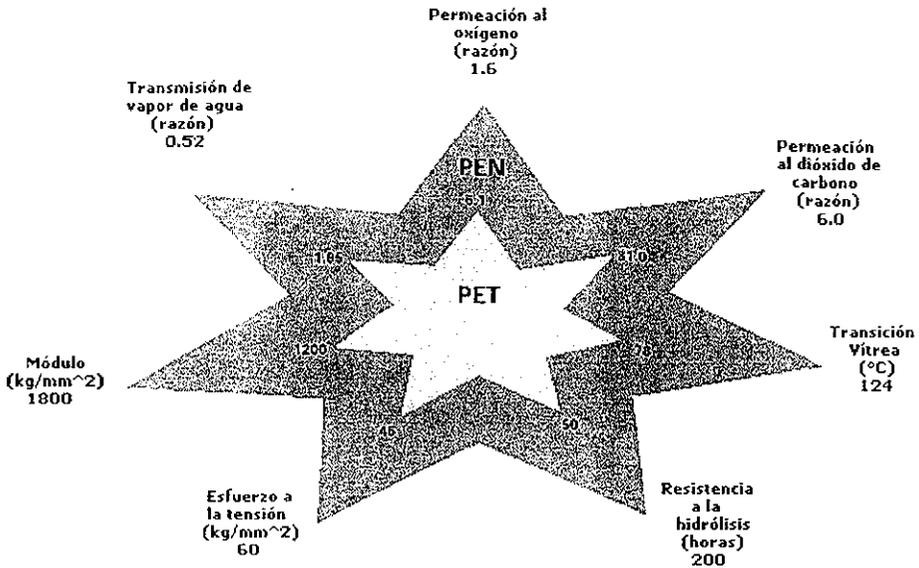


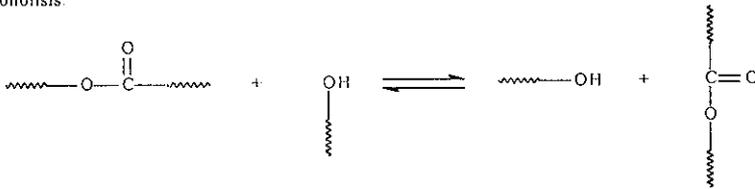
Figura 1.5.1.1. Comparación de propiedades entre PEN y PET.

1.5.3. Importancia de la reacción de transesterificación en las mezclas PET/PEN.

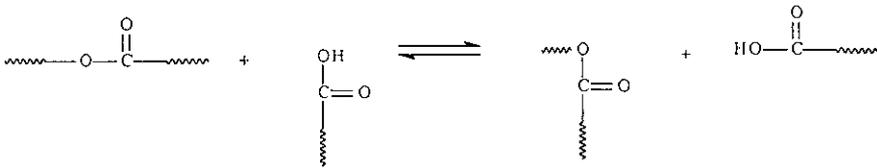
Un polímero es prácticamente inmisible con otro, sin embargo, éstos pueden alcanzar una miscibilidad parcial si las estructuras químicas de los materiales son muy similares en la mezcla. Por ejemplo, existen las mezclas de poliamida/poliamida y de poliéster/poliéster las cuales presentan miscibilidad. Se sabe también que en estado fundido se da la reacción de transesterificación en las mezclas de poliéster/poliéster, la cual juega un papel muy importante en la miscibilidad de las mezclas PET/PEN.¹⁶

La reacción de transesterificación se puede dar por tres diferentes mecanismos: la alcoholisis, la acidólisis y el directo intercambio de ésteres (ver Fig.1.5.2.1). En la alcoholisis y la acidólisis se requiere que las cadenas tengan grupos funcionales terminales hidroxilo y carboxílicos respectivamente, para ello el peso molecular de estas especies es bajo, para que puedan existir. En el intercambio directo de ésteres el peso molecular no importa por que la reacción es de tipo transmolecular.¹⁷

Alcoholisis:



Acidólisis:



Intercambio de ésteres:

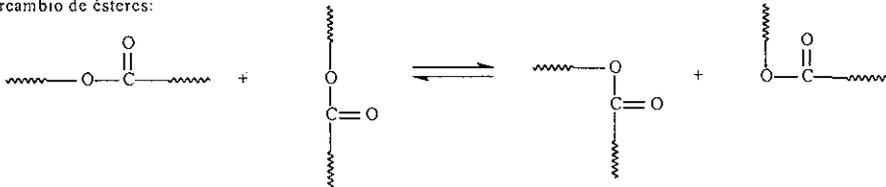


Figura 1.5.2.1. Principales mecanismos que contempla la reacción de transesterificación.

Recientemente se ha desatado una polémica en torno a qué mecanismo y orden de reacción realmente ésta sigue, ya que muchos autores aseguraban que el mecanismo por el cuál se daba es el de directo intercambio de ésteres y que la reacción era de primer orden. Mientras otros autores mostraban que el mecanismo no era éste sino que por medio de la alcoholisis. Sin embargo, en un estudio hecho mediante compuestos modelo bajo condiciones controladas de atmósfera, temperatura y composición se demostró que el directo intercambio de ésteres es el mecanismo que sigue; con un orden de reacción de dos. Se ha encontrado que son muchos factores los que afectan la cinética de la reacción de transesterificación entre los cuales se puede destacar el tiempo de mezclado, temperatura de fundido, catalizador y composición.^{18,39}

La reacción de transesterificación, ocurre primero en las interfaces de la mezcla, creando un copolímero en bloques, el cual se difunde desde el seno de la reacción hacia el interior de los componentes puros, que de alguna manera actúa como un agente compatibilizante. Entonces, la reacción continúa dentro de las fases puras, a medida que la transesterificación progresa, la secuencia de las longitudes del copolímero formado por bloques disminuye hasta hacer un polímero más aleatorio. Debido a la complejidad de la morfología de la mezcla el proceso de transesterificación y difusión aún no ha sido bien entendido.

Un parámetro que caracteriza la microestructura de estos copoliésteres es el grado de aleatoriedad, el cual puede ser determinado mediante resonancia magnética nuclear protónica (RMN^1H). El grado de aleatoriedad, es decir, como es la distribución de tamaños de cada uno de los bloques que forman al copolímero, es independiente de la composición, sus valores pueden variar desde 0 a 2 y es inversamente proporcional a la longitud del bloque de copolímero. Si se tiene un valor de 2 existe un copolímero alternado, 1 para un aleatorio y 0 para una mezcla física.

Los copolímeros formados a partir de la reacción de intercambio en las mezclas dificulta la cristalización de éstas, y consecuentemente el grado de cristalinidad disminuye, dependiendo del grado de transesterificación, formando así un material amorfo y por ende con claridad óptica, aspecto muy importante cuando se requiere elaborar envases o contenedores para alimentos. Por eso la reacción de transesterificación tiene papel muy importante, ya que es la que propicia la miscibilidad del sistema, aumentando las propiedades de la mezclas PET/PEN, moviéndose éstas dentro de los límites de las características de los dos homopolímeros.

Una de las herramientas analíticas que han permitido estudiar la reacción de transesterificación en las mezclas PET/PEN es la resonancia magnética nuclear protónica (RMN^1H). La región de interés está en la zona de 4.5 a 5.0 ppm, donde los protones de los fragmentos alifáticos emiten sus señales resonantes. Si los protones alifáticos están entre dos unidades de tereftalato consecutivas, TET, su desplazamiento químico aparecerá en 4.80 ppm aproximadamente, cuando los protones se encuentran entre dos unidades de naftalato, NEN, su señal corresponde a un desplazamiento de alrededor de 4.90 ppm.

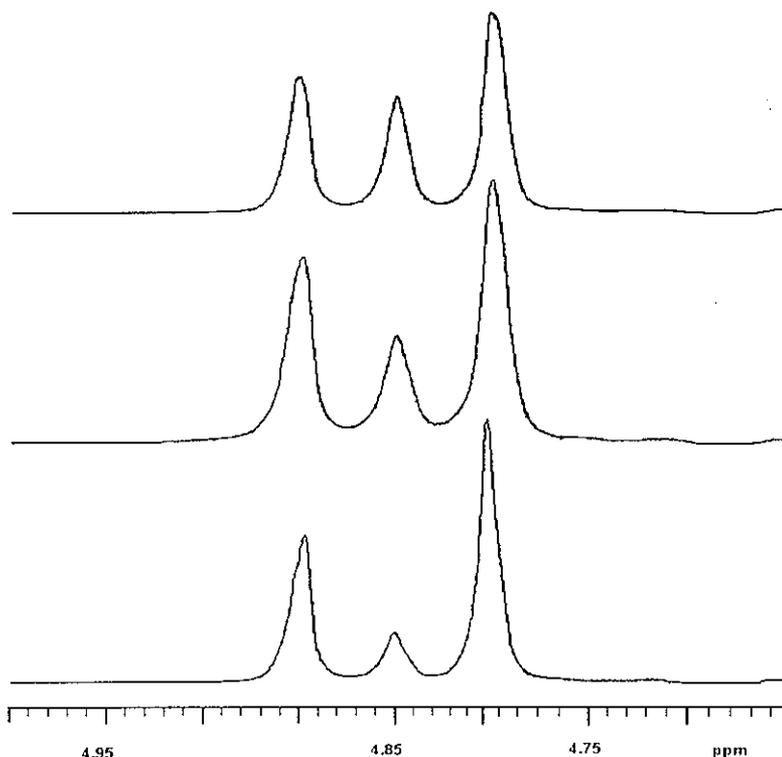


Figura 1.5.2.2. Espectro de RMN ¹H de las mezclas PET/PEN donde se muestra como va creciendo la señal del copolímero conforme avanza el tiempo de reacción.

Las secuencias donde las unidades de tereftalato son adyacentes a las unidades de naftalato, TEN, son formadas por la reacción de transesterificación. El desplazamiento químico para los protones de las unidades alifáticas en tales condiciones es de 4.85 ppm, una señal intermedia entre los dos homopolímeros. De esta manera es posible seguir la reacción observando la evolución de la nueva señal como función del tiempo, concentración y temperatura.¹⁹ Con la información que este tipo de análisis proporciona es posible hacer el cálculo del tamaño de las longitudes de los segmentos que conforman al copolímero, es posible también calcular la probabilidad de encontrar una unidad de tereftalato cerca de una unidad de naftalato y viceversa, la suma de estas probabilidades da como resultado el poder evaluar el grado de aleatoriedad del material.

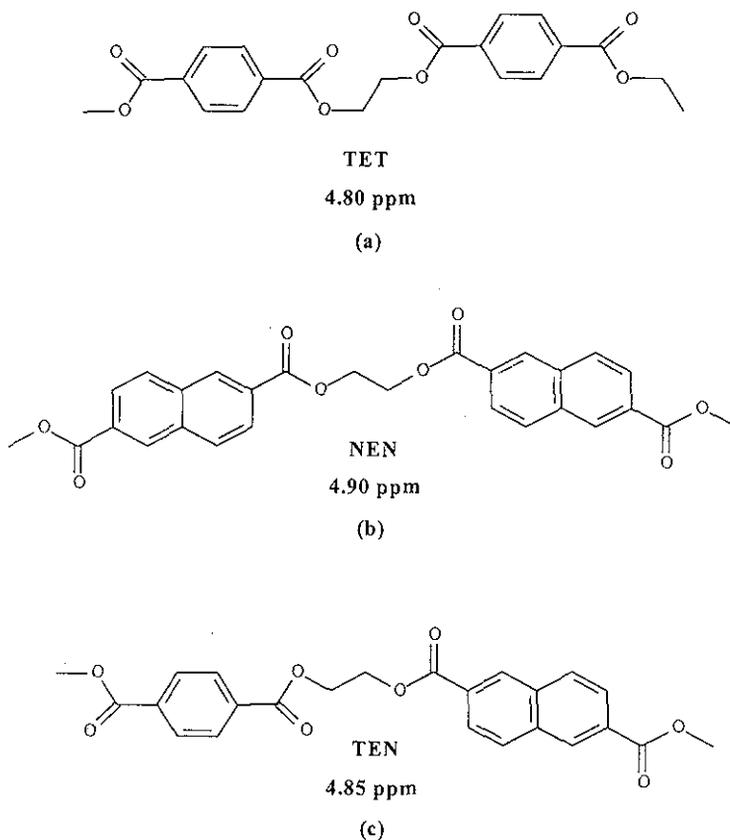


Figura 1.5.2.1. Desplazamientos químicos de los protones alifáticos de las cadenas de a) PET, b) PEN y c) del producto resultante de la reacción de transesterificación entre ellos.

El grado de aleatoriedad con la que se forma el copolímero depende en gran medida de la reacción de transesterificación y tiene una enorme influencia en las propiedades finales de la mezcla. Ihm *et.al.*⁸ encontraron que cuando el grado de aleatoriedad es más grande que 0.5 el sistema muestra una sola T_g , después de haber alcanzado este porcentaje el cambio del valor de esta transición será mínimo. El grado de aleatoriedad es también afectado por la temperatura y el tiempo, sin embargo no tiene ninguna dependencia con la composición. Esto sugiere que la reacción de transesterificación toma lugar sin importar las cantidades presentes de PET o PEN.

1.6. Proceso de transporte de gases en polímeros vítreos.

La permeabilidad a gases y vapores es una de las propiedades más importantes que deben tomarse en cuenta cuando se emplea un material plástico para la fabricación de envases para bebidas, alimentos y recipientes, los cuales son sensibles al oxígeno o a vapores orgánicos. Tradicionalmente este tipo de productos habían sido almacenados en materiales metálicos y de vidrio, sin embargo, los polímeros han incursionado en este sector con gran éxito debido a que son más ligeros y ofrecen mayor seguridad cuando éstos son manipulados sobre todo por menores de edad.

En un sentido general, la permeabilidad es la rapidez mediante la cual pasan las moléculas de gases o vapores a través de los polímeros. El mecanismo mediante el cual se da el proceso de permeación contempla tres etapas. Primero se da la absorción de las especies permeantes dentro del polímero, después, estas especies se difunden a través del polímero y finalmente la desorción de las especies permeantes hacia la superficie del polímero o por la evaporación o remoción por otros mecanismos.²⁰

Los principales factores que afectan la permeabilidad son: la solubilidad y la difusividad de la especie penetrante dentro del polímero, el empaquetamiento de las cadenas del polímero y la influencia del tamaño de los grupos laterales, polaridad, cristalinidad, orientación, la presencia de cargas, humedad y la plastificación. Por ejemplo, los polímeros que cuentan con alta cristalinidad son menos permeables a causa de que su estructura ordenada tiene menor cantidad de cavidades por los cuales las moléculas pueden pasar.²⁰

Con frecuencia los polímeros en forma de película son los que se usan para hacer las mediciones de permeabilidad a gases, en los cuales el proceso de transporte de gases es más fácil de estudiar. En términos simples el fenómeno de difusión en materiales lo describe la primera ley de Fick, la cual analiza este proceso en estado estacionario.²⁰

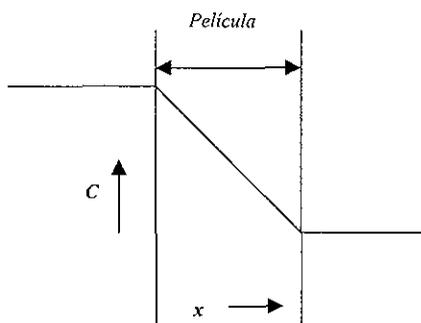


Figura 1.6.1. Comportamiento de la permeabilidad a través de una película bajo estado estacionario.

La ecuación de la primera ley de Fick que describe a este proceso es:

$$J = -D \frac{\partial c}{\partial x} \dots\dots\dots(1.6.1.)$$

La cantidad de especies permeantes que han pasado a través de la sección transversal de la película por unidad de tiempo la proporciona el flux J . El coeficiente de permeabilidad, P , puede ser definido en términos de la combinación de la difusividad, D , del gas disuelto dentro del polímero y la solubilidad del gas, S , esto es, $P = DS$. La permeabilidad no es propiamente un flux, sino una medida comúnmente utilizada para saber cómo es la difusión cuando ésta es constante.²⁰ En cambio, el coeficiente de permeabilidad (P) tiene una gran importancia práctica, ya que indica cuáles son las propiedades de barrera o de separación ofrecidas por un polímero, el cuál puede ser expresado como cm^3 de gas, en condiciones estándar de presión y temperatura, que pasan por segundo a través de un área de superficie de cierto espesor cuando hay una diferencia de presión a través de la película.⁴¹

Sin embargo, la absorción y transporte de gases a través de películas o membranas en polímeros no es un proceso convencional de difusión que pueda ser descrito únicamente mediante las leyes de Fick, sino que se debe tener en consideración no sólo la dependencia del coeficiente de difusión con la concentración, sino también el estado físico del material a través del cual ocurre el transporte.²¹

Se han desarrollado un número importante de modelos para describir cómo es el proceso de transporte de gases en polímeros. Estos modelos pueden ser divididos desde dos diferentes enfoques que son el de volumen libre y a nivel molecular. Los modelos que usan la teoría del volumen libre buscan relacionar el coeficiente de difusión con el volumen libre del sistema sin hacer una descripción microscópica del mismo. En contraste, los modelos moleculares son dirigidos hacia el análisis de los movimientos cooperativos que hay entre las cadenas y las especies permeantes con la consideración de las fuerzas intermoleculares.

El proceso de difusión de gases era tradicionalmente discutido en términos de conceptos de volumen libre, en el cuál su distribución y dinámica pueden afectar la difusión significativamente. El volumen libre tiene una dependencia de la temperatura y la naturaleza de la especie permeante, es decir, el volumen libre puede ser estático (insensible a los movimientos térmicos de las macromoléculas) y dinámico (que puede ser redistribuido por movimientos térmicos), de ahí su relación con el transporte de gases.

El volumen libre es un concepto molecular que es usado con frecuencia para la interpretación estructural de las propiedades de transporte. La permeación de pequeñas moléculas a través de un polímero amorfo es visto como un mecanismo de saltos, es decir, la molécula permeante pasa casi la mayoría del tiempo en las cavidades formadas por el volumen libre y ocasionalmente salta a una cavidad vecina. Este salto se da porque hay una formación de un canal entre las dos cavidades vecinas. Es decir, la permeación de gases depende del número y tamaño de cavidades (volumen libre estático) en la matriz polimérica y la frecuencia con la que se forman los canales (volumen libre dinámico).²²

Como se muestra en la Figura 1.5.2.3 también existe una relación muy importante entre la generación del volumen libre y la temperatura de transición vítrea, ya que a una temperatura menor a la cual se presenta la transición vítrea la cantidad de volumen libre total es constante, por encima de ésta el volumen libre puede variar.²³

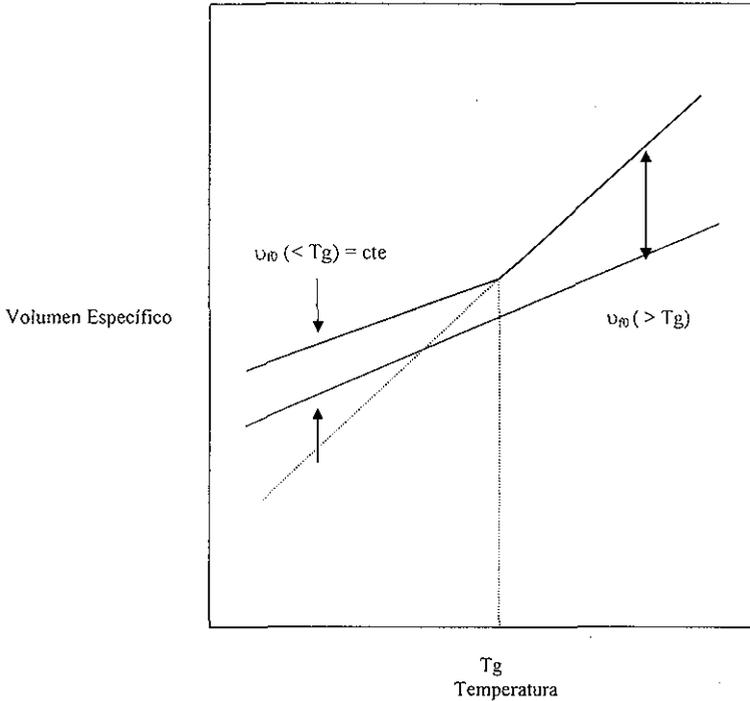


Figura 1.5.2.3. Esquema donde se presenta la dependencia del volumen libre (v_f) con la temperatura.

Esto quiere decir que en la zona donde el sistema está por debajo de la temperatura de transición vítrea, el volumen libre total es fijo y único, por lo que el coeficiente de difusión es constante también. Si el fenómeno de difusión se da por arriba de esta temperatura de transición, entonces sí habrá una dependencia del coeficiente de difusión con la concentración. Esta dependencia se expresará mediante la siguiente relación de la fracción de volumen libre:

$$v_f = v_{f0} + \gamma v_1 \dots\dots\dots (1.6.1.)$$

donde v_{f0} es la fracción de volumen libre del polímero puro, v_1 es la fracción de volumen de la especie penetrante y γ es una medida de la habilidad de la especie para incrementar el volumen libre en el sistema.²³

Sin embargo, aunque por debajo de la temperatura de transición vítrea no hay una generación de volumen libre; las macromoléculas que conforman a los polímeros presentan movimientos oscilatorios y vibracionales, lo que genera volumen libre adicional, la frecuencia de ocurrencia es lo suficientemente grande como para tener un efecto importante en el proceso de transporte a gases, ya que permite la formación de canales que ocasiona que la especie salte de una cavidad a otra. De esta forma podría entenderse el fenómeno de permeación como un proceso dinámico donde la generación de volumen libre es la que permite que las moléculas de gas se difundan.

El salto de la molécula que se difunde desde una posición de equilibrio a otra de no equilibrio puede ser explicado como un equivalente de cómo el sistema vence una energía de barrera, es decir, la energía necesaria para formar una cavidad de dimensiones apropiadas para alojar a una molécula de una especie permeante o la resistencia al transporte de una posición a otra, la cual puede ser expresada como una relación del tipo Arrhenius con una energía de activación (E_D). En este caso el coeficiente de difusión puede expresarse como:

$$D = D_0 \exp\left(\frac{E_D}{RT}\right) \dots\dots\dots (1.6.2)$$

donde es clara la dependencia del coeficiente de difusión con la temperatura, así la energía de activación del salto de la especie permeante de una posición a otra es la que va a determinar el valor del coeficiente de difusión.²² El coeficiente de difusión está relacionado con un salto difusivo, que es una característica del polímero y una frecuencia de saltos que está relacionada con la movilidad de los segmentos del polímero.⁴⁰

En la representación del proceso de difusión de las moléculas de gas a través de la matriz polimérica se considera que éstas son esféricas y están inmersas en una región amorfa con una estructura hipotética localmente ordenada. La molécula que se difunde puede moverse por el corrimiento longitudinal a lo largo del eje de los canales que se forman entre las cadenas o en regiones de baja densidad local o por el salto en ángulos rectos cuando las cadenas adyacentes estén lo suficientemente separadas (ver Figura 1.5.2.4). El primer proceso es mucho más rápido que se de que en el caso del salto y es el que domina hasta que este movimiento de la especie permeante se encuentre con una barrera del tipo morfológico, es decir, se presenten factores como un enmañaramiento de las cadenas, o que la molécula se encuentre con regiones cristalinas haga que este proceso se vea afectado y entonces se requiera más energía que cuando se da la separación de cadenas (volumen libre dinámico).²⁹

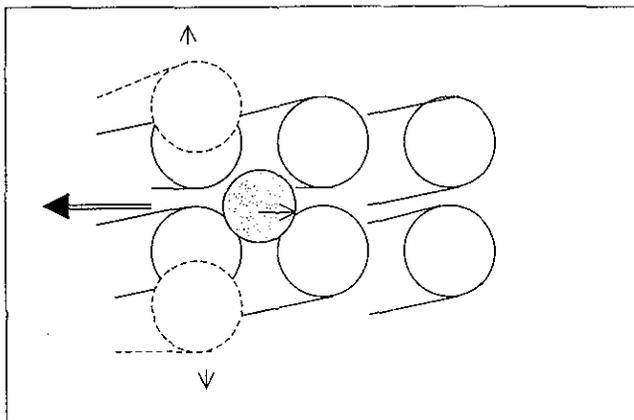


Figura 1.5.2.4. Molécula de gas que se difunde en dos formas a lo largo del eje de las cadenas y mediante el salto entre ellas.

Las moléculas de gas se mueven libremente dentro de los canales que se forman entre las cadenas, los cuales pueden ser más cortos o largos dependiendo de la densidad de empaque de las cadenas que se dan localmente. Las especies permeantes sólo pueden ir a la siguiente región de difusión, cuando las dos cadenas adyacentes estén bajo suficiente movimiento molecular que cause una separación entre las éstas, y que sea más grande que las dimensiones de la molécula que se está transportando a lo largo de la matriz polimérica. El proceso de difusión de una molécula que se transporte, desde el punto de vista fenomenológico es el resultado de dos eventos dinámicos: el primero, de movimientos de alta frecuencia ($> 10^{10}$ Hz) de la especie que se mueve dentro de los canales que se forman entre las cadenas; y el segundo de movimientos cooperativos de baja frecuencia (10^4 - 10^8 Hz) de las cadenas del polímero que permiten que la molécula que se transporta entre a otro canal.²⁹

1.6.1. Modelo de absorción dual para la difusión de moléculas de gas en polímeros vítreos.

El modelo de absorción dual asume que hay dos tipos de poblaciones de moléculas de gas que son absorbidas dentro del polímero, una de ellas absorbida por un mecanismo ordinario de disolución expresada por una relación lineal de Henry y otra absorbida por el proceso de llenado de huecos descrito por las relaciones de Langmuir. Los huecos representan regiones de volumen estático sin relajación dentro del polímero antes de la temperatura de transición vítrea.²³ En este modelo, la absorción de Langmuir es la que domina en el mecanismo de solubilidad a bajas presiones, ya que las moléculas penetrantes preexisten principalmente en las cavidades, mientras que el papel del mecanismo de disolución intermolecular de Henry se vuelve despreciable.

Es interesante hacer notar que la solubilidad en polímeros vítreos se correlaciona bien con la cantidad en exceso de volumen libre estático, ver Figura 1.61.1. En contraste la difusión es afectada por el volumen libre estático solo de una manera compleja en la rapidez de difusión de las moléculas de gas disueltas.²⁴ Este modelo de absorción ha sido estudiado desde tres perspectivas: (a) considerando que las moléculas adsorbidas en sitios específicos del tipo Langmuir permanecen inmóviles en virtud de las fuerzas de atracción entre el gas y los segmentos de cadena polimérica sobre los cuales la absorción ha ocurrido, en tanto que las moléculas disueltas mediante el mecanismo de Henry poseen completa libertad para difundirse; (b) ambas poblaciones de moléculas poseen la misma movilidad y (c) las moléculas adsorbidas no están completamente inmovilizadas sino que poseen cierta movilidad para difundirse.²⁵

El término que implica la ley de Henry o la región donde se disuelven las moléculas de gas, representa una absorción del tipo líquido, donde el equilibrio existente entre las cadenas del polímero se rompe para que las especies permeantes se acomoden en ellas. El segundo modo de absorción, esto es, la llamada región de Langmuir es una consecuencia del estado vítreo, donde la cantidad del exceso de volumen libre permite que haya sitios para que éstas se absorban, requiriendo menos energía para la formación de un sitio para que las moléculas de gas se acomoden. Es de esperarse que el exceso de volumen libre resultante del estado vítreo tenga una influencia muy importante en la absorción y transporte de gases en los polímeros vítreos.

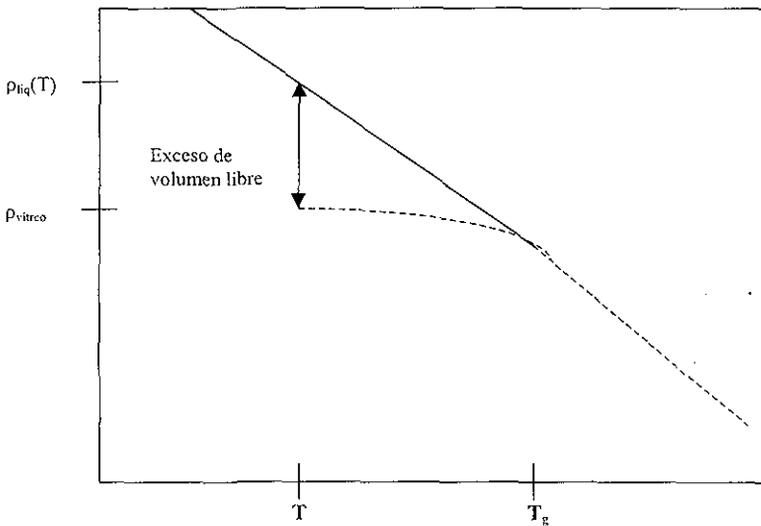


Figura 1.61.1. Diagrama donde se muestra la definición de exceso de volumen libre.

En el proceso de llenado de las cavidades con las moléculas de gas, ocurre porque los polímeros vítreos poseen una distribución de tamaños de sitios en el exceso de volumen libre, como resultado de esta variación de tamaños, se tienen varias energías para la absorción de pequeñas moléculas. La energía libre para cada sitio puede ser dividida en dos términos:

$$G = G_{el} + G_r \dots \dots \dots (1.6.1.1.)$$

G_{el} es una contribución resultante de la expansión elástica de un sitio que se requiere para acomodar una molécula de gas, mientras G_r es la cantidad restante. Para un sitio que es más grande que la molécula de gas no hay un esfuerzo elástico para insertar a la molécula por lo que $G_{el} = 0$, ver Figura 1.6.1.2. Para un sitio que es más pequeño que la molécula de gas el término G_{el} es significativo.³⁸

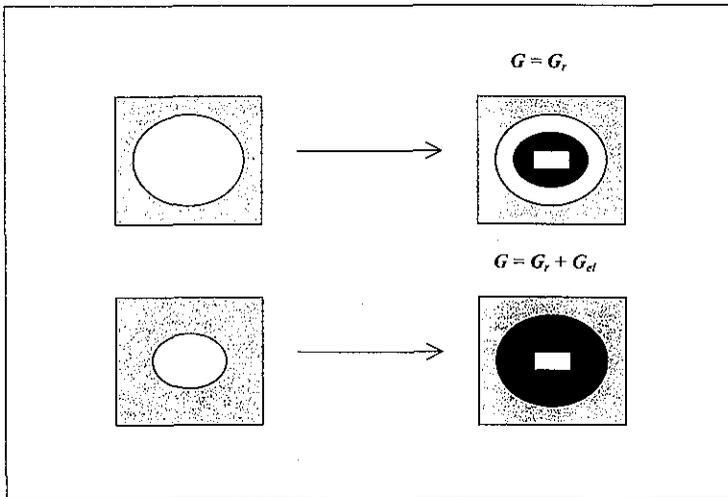


Figura 1.6.1.2. Esquema donde se muestra la absorción de una molécula de gas (color negro) en una cavidad grande y en una pequeña

El modelo de absorción dual, el cual describe el proceso de absorción-desorción y transporte de un gas en un polímero, puede representarse matemáticamente mediante la siguiente ecuación:

$$C = C_D + C_H = k_D + \frac{C'_H b p}{1 + b p} \dots \dots \dots (1.6.1.2.)$$

donde C_D es la concentración de gas absorbida por disolución, C_H es la concentración de gas absorbida por el proceso de llenado de huecos del mecanismo de Henry, k_D es la constante de la ley de Henry y b es una constante de afinidad de Langmuir.²³

El concepto de absorción por inmovilización parcial fue desarrollado para explicar la dependencia de las medidas de los coeficientes de permeabilidad y difusión en estado estacionario sobre la presión del gas. Este modelo supone que una fracción, F , de la población de huecos es fija, que de acuerdo con la ley de Fick se puede expresar en términos del flux molar como:

$$J = -D_D \frac{dC_m}{dz} \dots\dots\dots(1.6.1.3)$$

donde D_D y C_m son el coeficiente de difusión y la concentración molar respectivamente de las moléculas de gas que se mueven.

En la ecuación 1.6.1.3 substituyendo $C_m = C_D + F C_H$ y desarrollando la derivada, resulta en una ecuación que tiene la siguiente forma:

$$J = -D_D \frac{dC_D}{dz} - D_H \frac{dC_H}{dz} \dots\dots\dots(1.6.1.4)$$

donde $D_H = F D_D$, la ecuación 1.6.1.4 es una interpretación alternativa en términos de los fluxes difusivos para cada población de moléculas de gas con coeficientes de difusión separados D_D y D_H .^{23,34}

Entonces se puede mostrar que cuando se presentan hay un equilibrio entre las poblaciones que están disueltas y las que permanecen en las cavidades del polímero, el flux total puede expresarse de la siguiente forma combinando las ecuaciones 1.6.1.2 y 1.6.1.3:

$$J = -D_D [F + \alpha C_D] \frac{dC}{dz} = -D_{eff}(C) \frac{dC}{dz} \dots\dots\dots(1.6.1.5)$$

donde $D_{eff} = -D_D [F + \alpha C_D]$ es un coeficiente de difusión efectivo el cual es dependiente de la concentración molar del gas y la constante $\alpha = b / k_D$. Existen estudios donde se ha demostrado que cuando la temperatura a la cual se hacen las mediciones de permeabilidad en el polímero sobrepasa el valor de su T_g , la contribución de Langmuir en la absorción disminuye hasta desaparecer totalmente; esto significa que la absorción y difusión de un gas a altas temperaturas se explica solamente por las leyes de Henry y de Fick. La descripción matemática resultante del modo de absorción dual de inmovilización parcial provee una base relativamente simple y aparentemente adecuada para la descripción de las propiedades de barrera a un gas en los polímeros amorfos.²⁵

Otra observación importante es que cuando el polímero se encuentra a una temperatura inferior a la T_g , la solubilidad tiene un comportamiento lineal después a medida que se va aumentando la presión, lo que se interpreta como una saturación completa de los sitios de Langmuir y por lo tanto el mecanismo dominante es el de Henry, esto permite realizar una separación cualitativa de las dos contribuciones a partir de la cual se evalúan los parámetros de la isoterma de Langmuir y el coeficiente de solubilidad de Henry.²⁶

Sin embargo, en este tipo de situaciones donde el polímero se encuentra por encima o debajo de la temperatura de transición vítrea, no se puede evaluar completamente el coeficiente de difusión de la ley de Fick, (D_{eff}), el cual depende de la concentración, éste debe ser calculado a partir de los datos experimentales de permeabilidad. El procedimiento generalmente utilizado para evaluar D consiste en emplear los datos del flux en el estado estacionario de un experimento de permeabilidad.²⁷

Existe además otro tipo de enfoques diferentes al modelo de absorción de gases en polímeros; que explican el transporte de gases en polímeros. Uno de ellos es el que relaciona el coeficiente de difusión y la concentración del gas, cuyo nombre es el de modelo de la matriz de polímero-gas. La principal diferencia que existe entre éste y el del modelo del modo dual, es que solo hay una población única de moléculas de gas dentro del polímero y que las interacciones se dan principalmente entre las especies permeantes y la matriz del polímero, cuya interacción se manifiesta en una disminución de la T_g del polímero debido al incremento de la concentración del gas.²⁸

Diversos autores han sugerido que el proceso de transporte de un gas a través de un polímero se da mediante dos diferentes tipos de mecanismos. Uno de ellos es la difusión a lo largo de la dirección de las cadenas y el otro es mediante saltos a través de las cadenas y que éstos son los que controlan el proceso de difusión a gran escala. Este modelo supone que las interacciones que se dan entre la matriz polimérica y el gas que se transporta, facilitan que los saltos se den a través de las cadenas y lo que tiene un efecto muy importante en las variaciones del coeficiente de difusión, cuyo comportamiento es resultado de los cambios conformacionales de las cadenas debido a los movimiento de vibración y oscilación de las macromoléculas.²⁹

Un incremento en la movilidad de las cadenas provoca que haya una reducción en el potencial de interacción entre ellas y esto conduce a que el valor del coeficiente de difusión se incremente y disminuya el coeficiente de solubilidad. De esta manera al aumentar la temperatura, la difusión y por ende la permeabilidad de un gas a través de un polímero también aumentan. En cambio el modelo de modo dual explica este mismo fenómeno en términos de una desaparición de los sitios específicos de absorción de tipo Langmuir, sin que se haya presentado alguna evidencia experimental que lo avale.³⁰

El modelo de la matriz gas-polímero puede expresarse matemáticamente de la siguiente forma:

$$S = S_0 \exp(-\alpha \cdot C) \quad \dots \dots \dots (1.6.1.6)$$

donde S es la solubilidad, y α es una constante de interacción molecular entre la molécula permeante y las cadenas del polímero.

Esta teoría también ha sido extendida para evaluar el comportamiento del coeficiente de difusión. Si la frecuencia de los movimientos cooperativos aumenta, el coeficiente D también, en donde se puede deducir la siguiente expresión, en la cuál β es un constante de movilidad molecular:

$$D = D_0(1 + \beta C)\exp(\beta C) \dots\dots\dots(1.6.1.8)$$

Finalmente la expresión para la permeabilidad está en función de los coeficientes de solubilidad y difusividad, donde, C es la concentración de salida de la muestra.

$$P = D_0 S_0 \exp(C(\beta - \alpha)) \dots\dots\dots(1.6.1.9)$$

El proceso de absorción puede ser considerado que consiste de dos procesos termodinámicos separados: a) la condensación del gas, que se considera como un proceso exotérmico, y b) el mezclado del gas condensado con el polímero, proceso endotérmico. En otras palabras, la entalpía de absorción es igual a la suma de la entalpía de condensación, ΔH_c , y la entalpía molar parcial de mezclado, ΔH_m :

$$\Delta H_s = \Delta H_c + \Delta H_m \dots\dots\dots(1.6.1.10)$$

Para gases permeantes, la entalpía de condensación es siempre pequeña así que ΔH_s está formada principalmente por la entalpía de mezclado molar, la cual es pequeña en ausencia de interacciones entre los polímeros.

1.6.2. Principales factores que afectan al proceso de transporte de gases en polímeros vítreos.

Los principales factores que tienen una relación directa con el proceso de transporte de gases en los polímeros son la microestructura, la cristalización del material y el tamaño de las especies que se permean. La microestructura del material afecta a las componentes que integran a la permeabilidad; una de ellas es la termodinámica que es representada por la solubilidad y la componente cinética que se manifiesta a través de la difusión. La permeabilidad a los gases en los poliésteres aromáticos y copolímeros disminuye cuando la estructura de estos es modificada por la unión de los comonomeros en diferentes posiciones químicas.

Las principales componentes que forman la permeabilidad como lo son la solubilidad y la difusión, dependen en gran medida de la configuración y conformación que el material tenga, es decir, de acuerdo a los posibles arreglos que los grupos laterales puedan tomar en el espacio, va a tener un efecto muy importante en la generación o no del volumen libre así como en el tamaño de las cavidades donde las especies permeantes se alojan. La solubilidad se va a dar de acuerdo a el tamaño de las cavidades que se formen y que dependen en gran medida de la estericidad que tengan los grupos laterales en las cadenas además.

La difusividad está relacionada con la generación del volumen libre dinámico, es decir, con los canales que se crean cuando los segmentos de las cadenas se mueven, lo que permiten que las especies permeantes se difundan a través del polímero. Este último aspecto tiene que ver con la conformación del material y se relaciona con la microestructura del material.

La cristalinidad es un parámetro muy importante cuando se hacen estudios de permeabilidad, ya que la morfología se ve afectada por este fenómeno. De esta forma la cristalinidad pueda cuantificarse mediante el grado de cristalinidad, de ahí que haya materiales totalmente cristalinos, semicristalinos y amorfos. El grado de cristalinidad puede determinarse experimentalmente por diversos métodos como lo son la densidad, los rayos X, análisis térmico entre otros.

Cuando un polímero es totalmente cristalino, se le considera como un material impermeable debido a el ordenamiento de sus cadenas, el cuál se pudo haber alcanzado mediante la síntesis o si fue inducida por otros medios. La formación de estructuras cristalinas impiden la movilidad de los segmentos de las cadenas en los polímeros, lo que ocasiona que el volumen libre no se forme ni se genere por los movimientos naturales de los grupos laterales que conforman a los segmentos. En cambio los polímeros amorfos son los más permeables, ya que sus estructuras totalmente desordenadas tienen una mayor movilidad lo que permite que el volumen libre sea mayor, lo que significa que las especies permeantes se difundan más fácilmente.

Los polímeros semicristalinos son considerados como una mezcla consistente de una matriz amorfa permeable la cual está inmersa en otra cristalina donde los gases no son permeables ni son solubles. Este efecto puede ser explicado en términos de dos factores: primero la inclusión de cristalitas impermeables que disminuyen la cantidad del material amorfo a través del cual las moléculas de gas pueden permear. Segundo, las cristalitas impermeables incrementan la tortuosidad del camino por donde las especies se transportan.

Este hecho afecta la solubilidad total del permeante en el material, manifestándose posteriormente en una disminución del coeficiente de difusión.³¹ El eficiente empaquetamiento de las cadenas en cristales o en regiones ordenadas reduce la disponibilidad de volumen libre hasta convertir a estas zonas prácticamente en impermeables. El efecto de la cristalinidad sobre el coeficiente de difusión puede ser expresado como:

$$(\tau\beta) = D^* / D \dots \dots \dots (1.6.2.1)$$

donde D^* es la difusión constante en el polímero completamente amorfo a la misma temperatura. El parámetro τ está referido como el factor de impedancia geométrica, el cual toma en cuenta la reducción local en el área disponible para la difusión por el incremento de la longitud del camino efectivo debido a la presencia de las cristalitas. El parámetro β está relacionado con la cantidad de la impedancia de la difusión resultado de la disminución de la movilidad de las cadenas producida por el efecto de entrecruzamiento, que la formación de la cristalitas provoca.³¹

Existen otros factores que están muy relacionadas con el proceso de transporte de gases en polímeros como lo son la polaridad de los grupos laterales, de las cargas presentes, de los plastificantes, etc, pero todos finalmente tienen que ver con la microestructura del material y por lo tanto con la generación de volumen libre y el carácter de éste va a depender precisamente de la influencia que tengan éstos en la movilidad de las cadenas así como en la formación de cavidades donde las moléculas de gas se solubilizan primero y luego se difunden, además de su capacidad para poder afectar de alguna forma la cristalización, en los efectos que tengan en la condensabilidad de los gases, etc.

El tamaño de las moléculas de los gases que se permean determinan la rapidez con la que se difunden en un polímero determinado, ya que el volumen libre generado es diferente en las distintas clases de polímeros. Por ejemplo, en los elastómeros los movimientos concertados de algunos segmentos adyacentes en las cadenas hacen que los huecos sean de mayor tamaño, por lo que los gases se difunden fácilmente, en cambio, tales movimientos son más restringidos en polímeros vítreos por lo que el tamaño de las cavidades es menor. En forma general el tamaño de las moléculas que se transportan en los polímeros va de los 2 a 5 Å para muchas moléculas.²⁰

Molécula	Diámetro (nm)	Molécula	Diámetro (nm)
He	0.26	C ₂ H ₄	0.39
H ₂	0.289	Xe	0.39
NO	0.317	C ₃ H ₈	0.43
CO ₂	0.33	n-C ₄ H ₁₀	0.43
O ₂	0.346	C ₃ H ₆	0.45
N ₂	0.364	CF ₄	0.47
CH ₄	0.38	i-C ₄ H ₁₀	0.50

Tabla 1.6.2.1. Diámetro cinético de varias moléculas.

1.6.3. Estudios realizados sobre la permeabilidad a gases en el PET.

Son pocos los estudios que se han efectuado sobre el proceso de transporte de gases principalmente al dióxido de carbono (CO_2) y oxígeno (O_2), cuando el PET es modificado para mejorar sus propiedades de barrera. En un principio los estudios de permeabilidad de estos materiales era por separado, de ahí surgieron precisamente las primeras investigaciones del proceso de permeabilidad en polímeros vítreos, especialmente en el PET. Michaels *et al.*^{32,33} fueron los primeros en estudiar el proceso de permeabilidad de gases en películas de este material a varias temperaturas y presiones, ellos estudiaron la solubilidad y difusividad de gases tales como el oxígeno, dióxido de carbono, metano, helio, etc. Los modelos de absorción que utilizaron fueron el de modo dual y el de matriz-polímero, finalmente concluyeron que las principales componentes de la permeabilidad, esto es, la solubilidad y la difusividad, eran afectadas por la cristalinidad del material y que la temperatura hacía que ésta aumentará. Además, de que el modelo que mejor describía este proceso es el de matriz-polímero aunque el modelo de modo de absorción dual también tenía un buen comportamiento.

A partir de ahí han surgido un número importante de publicaciones en torno al estudio de la permeabilidad a gases en el PET, se han discutido principalmente la efectividad de los modelos que explican el proceso de absorción en ellos, asimismo de los principales factores que afectan el proceso de transporte de gases así como el efecto de la temperatura en el transporte de gases.

En 1996. Broly *et al.*³⁴ hicieron el último estudio sobre la permeabilidad al CO_2 en películas de PET y PEN orientadas y sin orientar, con la diferencia de que realizaron el estudio de permeabilidad por los dos caras de las películas. De igual forma estudiaron qué modelo de absorción era el más adecuado para conocer el comportamiento de éstas cuando son sujetas a un proceso de permeación de gases. Concluyeron que la orientación tiene un efecto muy importante en la solubilidad y difusividad, ya que cuando aumenta la orientación éstas disminuyen, también que el modelo de modo de absorción dual se ajustaba mejor que el modelo de matriz-polímero.³⁴

En cuanto a la modificación química del PET vía copolimerización se han hecho tres estudios; en dos de ellos Poliakova *et al.*²² modificaron la estructura química del PET mediante la copolimerización con otros comonomeros y se les hicieron pruebas de permeabilidad al oxígeno (O_2). De acuerdo con el modelo de absorción dual se pudo distinguir que de las moléculas penetrantes absorbidas en el volumen libre y aquellas que se encuentran disueltas en la matriz polimérica. En el caso de la absorción de oxígeno en el PET se encontró que la contribución del mecanismo de absorción que sigue la ley de Henry es despreciable, en cambio el proceso que domina es el de llenado de huecos del volumen libre, y que la solubilidad es proporcional a la cantidad de volumen libre. La correlación observada entre la solubilidad y la temperatura de transición vítrea confirma la dependencia de la solubilidad con el volumen total de cavidades en la matriz polimérica (volumen libre estático) y es independiente de los movimientos térmicos de las cadenas del polímero.²²

En esta serie de artículos se han estudiado las propiedades de barrera al oxígeno en copolímeros sintetizados a partir de dimetil tereftalato (DMT) con diferentes comonómeros tales como isoftalato, ftalato, 1,5-naftalato, 1,8-naftalato, 2,6-naftalato y con compuestos de antraceno en diferentes posiciones de unión, todos ellos presentes en un 10% en mol. En uno de ellos, Polyakova *et.al.*^{22, 35} estudiaron el efecto de agregar pequeñas cantidades de comonómero en las propiedades de transporte al oxígeno. Encontró que agregando pequeñas cantidades de estos compuestos (hasta un 2.5% en mol) se afectaba significativamente la permeabilidad, los comonómeros más lineales disminuían la permeabilidad.

En contraste, pequeñas cantidades de comonómero que tenían grupos laterales muy voluminosos aumentaban la permeabilidad, probablemente ocasionado por el mayor tamaño de los espacios por los cuáles las moléculas de gas se transportaron. De esta forma, el tamaño y la cantidad de los comonómeros que usaron para la modificación química del PET, afectan en mayor proporción a la difusividad y por lo tanto la permeabilidad.

Además Polyakova *et.al.*³⁶ también estudiaron el efecto de la cristalización en las propiedades de barrera al oxígeno en copolímeros basados en la modificación del PET con diferentes comonómeros. Relacionaron principalmente la cristalización con la permeabilidad, encontraron que al aumentar la cristalinidad la permeabilidad disminuye y por lo tanto la generación de volumen libre se ve afectada por la cristalización y por el tamaño de los comonómeros que se emplearon.

El único estudio realizado concretamente sobre las mezclas PET/PEN hechas mediante "casting" (disolución en un solvente para posteriormente evaporarlo), obtenidas en diferentes proporciones en mol, lo encabeza McGonigle *et.al.*³⁷ quienes hicieron pruebas de permeabilidad a diferentes gases, entre ellos el oxígeno y el dióxido de carbono en películas de PET/PEN orientadas biaxialmente, se reportaron los valores de los coeficientes de permeabilidad, solubilidad y difusividad, además también estudian el efecto del cambio en la morfología, como lo es el grado de cristalinidad, la orientación de las moléculas y su papel en la generación del volumen libre en los principales parámetros del transporte de gases.

Hasta la fecha de realización de la búsqueda bibliográfica para esta tesis, no se había publicado ningún artículo en donde se hayan hecho estudios de permeabilidad al oxígeno y dióxido de carbono en las mezclas PET/PEN obtenidas mediante procesamiento reactivo. La importancia de entender y analizar el comportamiento de este tipo de materiales tenga repercusiones tanto académicas como industriales, ya que permitiría sentar las bases para un desarrollo tecnológico con importantes expectativas económicas.

La finalidad de este trabajo de investigación es encontrar las condiciones en las cuales es posible obtener un material que combine en mayor proporción las principales propiedades de los dos polímeros, además de obtener películas las cuales permitan el estudio de permeabilidad y ver cual es el efecto de la composición en los principales parámetros que describen el proceso de transporte de gases en los polímeros.

Además, también se analizará el efecto del grado de cristalinidad en las propiedades de barrera al oxígeno y dióxido de carbono. Todo con el fin de tratar de entender cuáles son los factores que controlan el proceso transporte de gases, ya que esto permitiría que se pueda conocer en que rango de composición y en que condiciones las mezclas son menos permeables. De igual forma, el efecto de la reacción de la transesterificación juega un papel muy importante porque es la que finalmente fija la arquitectura molecular del material. Su efecto en la mezclas estará dado por el tiempo de reacción, temperatura y composición, y se analizará mediante resonancia magnética nuclear protónica (RMN^1H).

De la importancia que tiene el mejoramiento de las propiedades de barrera a gases y térmicas del PET, se desprende el siguiente objetivo y metas:

OBJETIVO

- Encontrar las condiciones de trabajo bajo las cuales las propiedades de barrera al CO_2 y O_2 , y de ingeniería del PET son mejoradas mediante el mezclado reactivo con un poliéster de alto rendimiento como el poli (naftalato de etileno), (PEN), en diferentes proporciones en peso.

METAS

- Encontrar las condiciones más adecuadas de procesamiento para obtener resinas con un grado de transesterificación cercano al 10%.
- Determinar las propiedades térmicas, así como el grado de transesterificación tanto de las resinas como de las películas de las mezclas PET/PEN.
- Determinar las propiedades mecánicas como parte complementaria al desarrollo de un nuevo material de ingeniería, así como la viscosidad inherente para conocer el posible efecto de la degradación del material.
- Estudiar el proceso de transporte de gases mediante la medición de la permeabilidad al dióxido de carbono (CO_2) y oxígeno (O_2) en películas de mezclas PET/PEN con diferentes relaciones en peso de los homopolímeros, así como determinar cuál es el efecto del grado de transesterificación en este proceso.
- Comprender el proceso de permeabilidad, difusión y solubilidad a gases tales como el CO_2 y O_2 en las películas de las mezclas PET/PEN.
- Establecer cuáles son los principales factores que controlan el proceso de permeabilidad en las películas de las mezclas PET/PEN, tales como la microestructura del material obtenido, la cristalinidad y cuál es el efecto de la reacción de transesterificación.

Capítulo II

2. Desarrollo Experimental

2.1. Materias primas.

Los materiales usados en esta tesis y sus principales características se encuentran resumidas en las Tablas 2.1.1., 2.1.2., y 2.1.3. Se incluyen los poliésteres empleados, así como los solventes utilizados en las diferentes etapas de este trabajo. El poli(tereftalato de etileno), *PET*, y el poli(naftalato de etileno), *PEN*, fueron proporcionados como resinas grado botella en forma de “pellets”, por los proveedores Celanese y Eastman respectivamente.

Polímero	Proveedor	M_w (g/mol)	$[\eta]^*$ (dL/g)	T_g^* (°C)	T_m^* (°C)	d (g/cm ³)
Politereftalato de etileno	CELANESE	32162	0.79	80.26	249.72	1.36
Poli(naftalato de etileno)	EASTMAN	24538	0.51	121.57	274.79	---

Tabla 2.1.1. Características de los polímeros empleados en la elaboración de las mezclas.
*Valores determinados experimentalmente.

Los principales disolventes que se emplearon para la determinación de la viscosidad inherente, así como los disolventes deuterados que se emplearon para disolver las muestras que se sometieron a el análisis de resonancia magnética nuclear protónica (*RMN*¹*H*) eran un grado reactivo, por lo que no fue necesario que se sometieran a un proceso adicional de purificación.

Disolvente	Formula	Proveedor	Toxicidad	Props. Físicas
Tetracloroetano	$Cl_2CHCHCl_2$	ALDRICH	Causa náuseas, vómito y dolores abdominales, cuando se someten a largos periodos de exposición	$PM=167.85$ g/mol $M_p = -44^\circ C$ $B_p = 146.5^\circ C$ $\rho = 1.586$ g/cm ³
Fenol	C_6H_6O		Venenosos y cáusticos. Se absorbe rápidamente por la piel.	$PM = 94.11$ g/mol $M_p = 41^\circ C$ $B_p = 182^\circ C$ $\rho = 1.071$ g/cm ³

Tabla 2.1.2. Características de los solventes utilizados en la determinación de la viscosidad.

Disolvente	Formula	Proveedor	Toxicidad	Propiedades
Ac. Trifluoroacético	CF ₃ CO ₂ D	ALDRICH	Los vapores irritan los ojos y el sistema respiratorio. Su inhalación lleva a una considerable destrucción de los tejidos y puede ser fatal.	PM = 114.02 g/mol Mp = -15.4°C Bp = 72.4°C ρ = 1.48 g/cm ³
Cloroformo	CDCl ₃	ALDRICH	En una sobre exposición causa mareos, desorientación, dolor de cabeza, fatiga, anestesia, irritación de ojos y piel al contacto. Sustancia cancerígena.	PM = 119.38 g/mol Mp = -63.5°C Bp = 62°C ρ = 1.484 g/cm ³

Tabla 2.1.3. Características de los disolventes empleados para la determinación de RMN ¹H.

2.2. Preparación de las películas de las mezclas PET/PEN para las medidas de las propiedades de transporte.

2.2.1. Secado de los polímeros.

Debido a que estos materiales son higroscópicos, ya que son capaces de atrapar humedad de la atmósfera por lo que pueden ser susceptibles a la degradación. Por esta razón, antes de que éstos sean sometidos al procesamiento se debe eliminar el agua retenida, por que cuando se someten a altas temperaturas se pueden presentar reacciones de hidrólisis que puede ocasionar una degradación prematura de los materiales. Los polímeros en forma de pellets se colocaron en recipientes extendidos de vidrio (refractarios) a manera de tener una superficie lo más expuesta posible para que el calentamiento fuera más homogéneo. Se colocaron los refractarios en una estufa de marca *Cole Parmer* con capacidad de hacer vacío en el sistema, que en este caso fue 0.84 atm de vacío. Los materiales permanecieron dentro del equipo durante 20 horas a una temperatura de 60°C.

Inmediatamente después de este tratamiento de secado, se colocaron éstos en frascos contenedores de vidrio color ámbar y tapa de rosca para mantenerlos fuera de contacto de la humedad presente en la atmósfera, se mantuvieron sellados con papel parafilm en un lugar seco listos para su procesamiento. El material seco no puede mantenerse en confinamiento durante grandes periodos, por lo tanto, después de secado el material se debe procesar casi inmediatamente. El tiempo de almacenaje fue de 5 días.

2.2.2. Descripción de la cámara de mezclado.

La cámara de mezclado utilizada en la parte experimental está formada por cuatro zonas, todas ellas cuentan con un sistema de calentamiento independiente además de un sistema de entrada y salida de gases inertes con el fin de controlar la atmósfera dentro de la cámara, aspecto muy importante a cuidar durante el fundido y mezclado, ya que el fin es evitar la degradación del material debido a las altas temperaturas y a los esfuerzos mecánicos a los cuales se someten los materiales durante el procesamiento reactivo. La medición de la temperatura se hacía con un termopar que esta en contacto directo con la zona específica a calentar. Las principales partes que integran a este equipo de procesamiento son: la región donde se encuentra el sistema de rotores, el cual, después se acopla a esta primera parte a una especie de contenedor con los espacios necesarios para que los rotores se ajusten a éstos, donde se lleva a cabo el fundido y mezclado, por último viene la tapa que cubre la zona de mezclado. La zona más importante de la cámara de mezclado es donde se lleva a cabo el fundido del material, cuya temperatura de fundido es medida por un termopar independiente. Este sistema de mezclado está acoplado a un sistema que permite que tanto los rotores se muevan por medio de un motor externo, así como se produzca el calentamiento de cada zona, además que permite fijar las revoluciones por minutos o torque que el equipo va a aplicar a los materiales fundidos. También cuenta con un sistema de enfriamiento con aire para controlar la temperatura de operación en todas las zonas. La marca del equipo es *Rheomix HAAKE*.

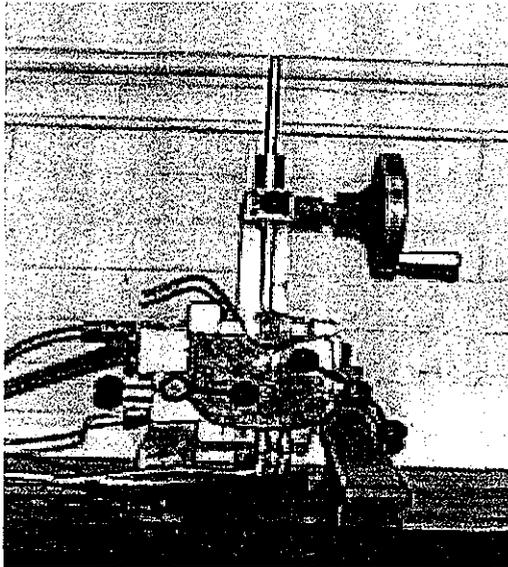


Figura 2.2.2.1. Esquema de la cámara de mezclado

2.2.3. Procesamiento de las mezclas PET/PEN

La cámara de mezclado donde se hizo el procesamiento fue modificado para crear una atmósfera inerte, con el fin de evitar la presencia del oxígeno, el cuál promueve aún más la degradación de los materiales. De esta forma la atmósfera que se usó durante el procesamiento fue de nitrógeno y se probaron varios tiempos de procesamiento para finalmente reportar el más adecuado. Es importante señalar que para llegar a las condiciones finales de proceso se tuvieron que hacer modificaciones en las variables de proceso, tales como tiempos y catalizador. Para verificar que los materiales, cuando sean procesados no sufrirán degradación alguna a causa de la presencia de agua, se determinó su estabilidad térmica. Se midió su pérdida de peso frente a la temperatura mediante el análisis termogravimétrico, el cual se efectuó en un equipo de TGA modelo 2950 de la marca *TA Instruments*, con una velocidad de calentamiento de 20°C/min en atmósfera de nitrógeno. De acuerdo con los resultados el peso de los dos homopolímeros se mantiene constante mucho después de la temperatura de procesamiento, como se puede ver en la Figura 2.2.3.1. A altas temperaturas los materiales se empiezan a degradar por completo, por lo que aún operando en condiciones extremas los polímeros mantienen una buena estabilidad térmica, hay que tomar en cuenta que la atmósfera no permite que los materiales se degraden con tanta facilidad que como lo tendrían en la presencia de una atmósfera más agresiva como la de oxígeno, donde la degradación comienza alrededor de los 350°C.

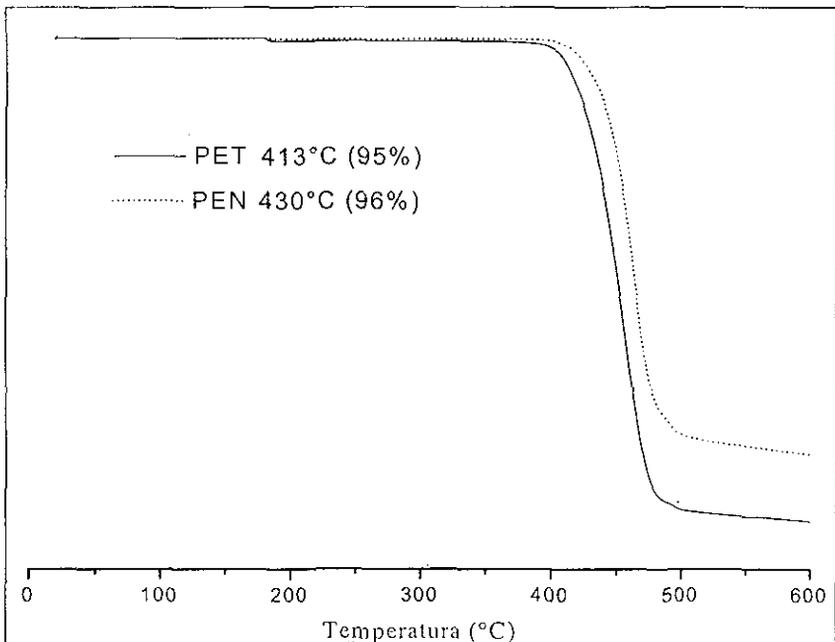


Figura 2.2.3.1. Estabilidad térmica de los homopolímeros antes de ser procesados.

Una vez comprobado que los polímeros eran estables térmicamente y de que el intervalo de temperaturas, desde que éstos se funden hasta que se degradan es muy amplio, el siguiente paso es preparar las mezclas PET/PEN para ser procesadas en una cámara de mezclado, se utilizaron las siguientes proporciones en peso de cada uno de los poliésteres, la primera cifra corresponde a la cantidad de PET y la segunda a la de PEN: 90/10, 70/30, 60/40, 50/50, 30/70 y 10/90. También los homopolímeros fueron sometidos a las mismas condiciones de procesamiento que las mezclas. Las condiciones de procesamiento finales después de haber probado con varias situaciones se muestran en la Tabla 2.2.3.1.

Variable de proceso	Valor
Flujo de nitrógeno	0.42m ³ /h
Velocidad de mezclado	20 rpm
Temperatura	280°C
Tiempo de procesamiento (real)	6 min
Carga total	45g
Trióxido de antimonio (Sb ₂ O ₃)	2% en mol

Tabla 2.2.3.1. Condiciones de operación de la cámara de mezclado

El procedimiento seguido para la preparación de las mezclas PET/PEN fue el siguiente:

- Se fijó la temperatura de operación de la cámara de mezclado a 280°C, la cuál tardó en estabilizarse aproximadamente 10 minutos. Cuando ésta permaneció estable durante 3 o 4 minutos se procedió a cargar la materia prima.
- Posteriormente se suministraron en forma continua y constante a la cámara la carga de los dos polímeros previamente homogeneizados, cuyo peso total fue de 45 g, manteniéndose las condiciones de operación programadas: temperatura (280°C), velocidad (20 rpm), flujo de nitrógeno (0.42m³/h).
- Debido a que cuando el material suministrado a la cámara necesitaba ser fundido a altas temperaturas, se requirió abrir la cámara, se provoca un descenso de temperatura de aproximadamente 30°C, por lo que se debe esperar cerca de 10 minutos a que la temperatura fuera aumentando nuevamente, y el tiempo real de procesamiento comenzó desde el momento en que recuperó esa pérdida de temperatura.
- Después que se cumple con el tiempo de procesamiento (6 min), se suspendió el calentamiento y el mezclado. Se abrió la cámara completamente y se retiró la mezcla polimérica fundida a la cual se le nombró *resina*.

2.2.4. Elaboración de las películas a partir de las resinas de las mezclas PET/PEN.

La obtención de las películas se hizo a partir de las resinas obtenidas del procesamiento de los dos poliésteres en la cámara de mezclado en diferentes proporciones. Dado que las resinas tenían una forma irregular, éstas se sometieron a un proceso de homogeneización de su tamaño, de esta manera se aumentó el área superficial, por lo que la elaboración de las películas resultó ser más fácil. Para este fin se empleó un molino marca *Colortronic*, del cual se obtuvieron pequeños fragmentos de las mezclas, aproximadamente de 2 a 5 mm de diámetro.

La técnica que se empleó para la elaboración de las películas se conoce como de moldeado por compresión, ya que involucra un proceso de calentamiento del material hasta llegar a fundirlo al mismo tiempo que se le aplica cierta presión para formar la película, para esto se utilizó una prensa con calentamiento de marca *Carver* capaz de ejercer una presión máxima de 20, 000 psi. A continuación se detalla el procedimiento que se utilizó para obtenerlas:

- a) Se pesan 2.5g de la muestra previamente molida y se colocan en forma distribuida en el centro de una lámina cuadrada de aluminio recubierta con teflón (importado por *McMaster-Carr*) de aproximadamente 15 cm de longitud por cada lado. Por encima de la muestra se coloca otra lámina de iguales características de forma que quede el material entre las dos láminas, éstas se colocan dentro de los dos platos de la prensa que esta programada a una temperatura de 265°C (510 °F) sin ejercer ninguna presión.
- b) El material tarda en fundir completamente de 3 a 5 minutos aproximadamente, dependiendo del contenido de PEN en la muestra, ya que al aumentar la concentración de PEN, la muestra tarda mayor tiempo en fundirse. Una vez fundido el material se somete a un proceso en serie de compresión-descompresión a una presión de 18, 000 psi (6 a 8 repeticiones) de manera continua a fin de obtener una película de espesor relativamente homogéneo y para eliminar las burbujas de aire que se forman cuando los materiales se están fundiendo.
- c) Al término de este tratamiento, la película se somete a una presión total de 18 000 psi durante 1 minuto.
- d) Inmediatamente después la película se somete a un proceso de enfriamiento súbito, sumergiendo las láminas de teflón en agua a temperatura ambiente.
- e) Este proceso de enfriado súbito tarda aproximadamente 30 segundos, después de esto, la película se retira de las láminas de teflón manteniéndose aún sumergida en agua, para facilitar su desprendimiento.

A las películas obtenidas se les determina el espesor mediante un micrómetro de marca *Mitutoyo Absolute*. Se mide el espesor de diferentes zonas de la película y se calcula el promedio. Esta determinación es importante, ya que las pruebas de permeabilidad dependen en gran medida de los espesores de las películas.

2.3. Medición de permeabilidad de las películas.

Las mediciones de permeabilidad tanto al oxígeno (O_2) como al dióxido de carbono (CO_2) fueron hechas en el Departamento de Macromoléculas del Case Western Reserve University (CWRU) a cargo del Dr. Sergei Nazarenko. Las propiedades de barrera al oxígeno fueron hechas en el equipo *OX-TRAN*® 2/20 (Mocon), el cual mide coeficientes de difusividad, solubilidad, permeación al oxígeno (O_2), en un rango de temperaturas que va de los 10-40°C con un porcentaje de humedad de 0% y de 35-90%. Las permeabilidades pueden ser evaluadas desde los 10^{-5} hasta 1 barrer (1 barrer es igual a $10^{-10} \text{ cm}^3 \cdot \text{cm} \cdot \text{cm}^{-2} \cdot \text{s}^{-1} \cdot \text{cmHg}^{-1}$). La temperatura a la cual se hicieron estas mediciones fue 25°C y a una presión de 1atm.

Para las determinaciones de las propiedades de barrera al dióxido de carbono (CO_2) se usó el equipo *PERMATRAN-C 4/40* (Mocon) el cual mide coeficientes de permeabilidad, solubilidad y de difusión al CO_2 en un rango de temperaturas que van de los 5-50°C y a una humedad relativa que van de 0% y de 35-90%. Las permeabilidades pueden ser evaluadas desde 10^{-3} hasta 10 barrers. Se trabajó a las mismas condiciones de temperatura y presión que el caso anterior.

Las dimensiones y espesor de las películas de las mezclas PET/PEN a las cuales se les determinaron sus propiedades de barrera son parámetros importantes que es muy importante determinar. Para hacer este tipo de análisis fue necesario exponer cierta área superficial neta de estos materiales, que en este caso fue de aproximadamente 10 cm^2 . En la Tabla 2.3.1 se encuentran los valores de los espesores promedio de todas las películas de acuerdo a la concentración.

Concentración (PET/PEN)	Espesor (μm)
PET	70.1
90/10	72.9
70/30	73.4
60/40	76.1
50/50	63.6
30/70	72
10/90	91.4
PEN	78.2

Tabla 2.3.1. Espesores de películas de las mezclas PET/PEN

2.4. Caracterización de las películas y resinas de las mezclas PET/PEN.

2.4.1. Resonancia Magnética Nuclear Protónica (RMN ^1H).

Para la determinación de la microestructura y el grado de transesterificación de las películas y resinas de las mezclas PET/PEN se utilizó una de las técnicas analíticas más usadas para la determinación de la estructura química de muchos compuestos orgánicos, la resonancia magnética nuclear protónica (RMN ^1H). Esta técnica permite la cuantificación de los protones de la parte alifática de cada uno de los materiales, siendo diferente la señal que emiten cada uno de ellos (ver figuras 2.4.1.1 y 2.4.1.2) y además permite ver el cambio en las señales de desplazamiento debido al cambio del entorno molecular cuando los poliésteres ya han reaccionado.

Para el análisis espectroscópico de las mezclas PET/PEN, las muestras (aproximadamente 20 mg) fueron disueltas en una mezcla de ácido trifluoroacético y cloroformo deuterados en una relación 30/70 en volumen. Los experimentos de RMN ^1H se realizaron en un espectrómetro de marca *Bruker Avance 400*, con una frecuencia de 400 MHz. El equipo cuenta con un magneto de 9.3950 T, además de un "software" XWIN-NMR 3.0 que permite la fácil manipulación de los espectros.

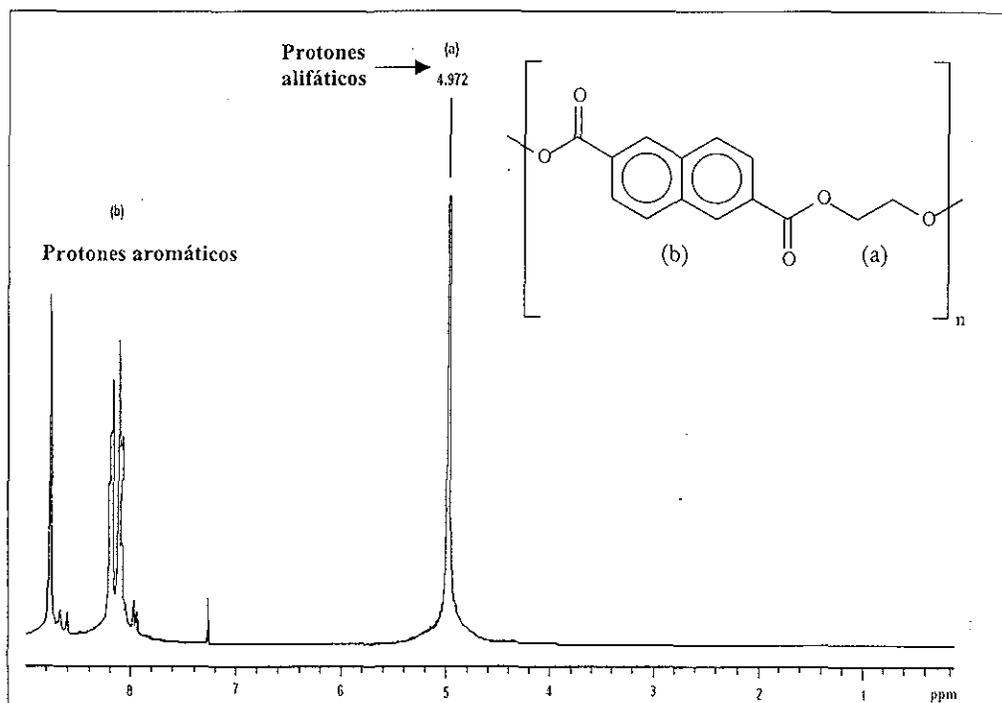


Figura 2.4.1.1. Espectro de RMN ^1H del poli(naftalato de etileno)

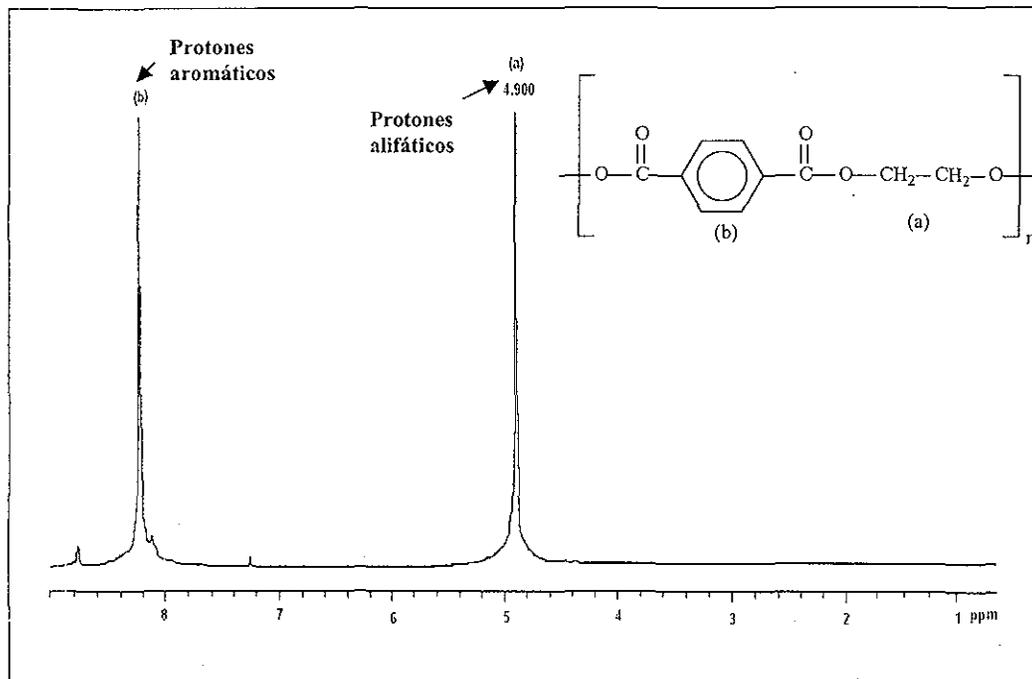


Figura 2.4.1.2. Espectro de RMN^1H del poli(tereftalato de etileno).

2.4.2. Calorimetría Diferencial de Barrido (DSC).

Las propiedades térmicas de los materiales que son importantes determinar son el valor de la temperatura de transición vítrea y el porcentaje de cristalinidad, factores muy importantes a conocer en el comportamiento de las películas de las muestras de PET/PEN en el proceso de transporte de gases, para ello se utilizó uno de los métodos más precisos para conocer el comportamiento térmico de muchos materiales, entre ellos los polímeros, la calorimetría diferencial de barrido. Se empleó un aparato DSC de marca *TA Instruments* modelo 2920 con un rango de temperatura de -180°C a 725°C y un error de reproducibilidad de $\pm 0.05^\circ\text{C}$. Para tener una mejor visualización de las transiciones térmicas se empleó el siguiente método tanto en las resinas como en las películas: se someten cada una de las muestras a un calentamiento desde 30°C hasta 95°C en atmósfera de nitrógeno a una velocidad de calentamiento de $10^\circ\text{C}/\text{min}$ manteniéndose a esta última temperatura por 3 minutos; posteriormente se enfrían la muestras hasta 30°C a una velocidad de enfriamiento de $10^\circ\text{C}/\text{min}$. Finalmente se calienta la muestra desde 30°C hasta 300°C a una velocidad de calentamiento de $10^\circ\text{C}/\text{min}$. En los dos últimos pasos también se emplea una atmósfera de nitrógeno. A continuación se muestran los DSC de los dos poliésteres puros (ver Figuras 2.4.2.1 y 2.4.2.2)

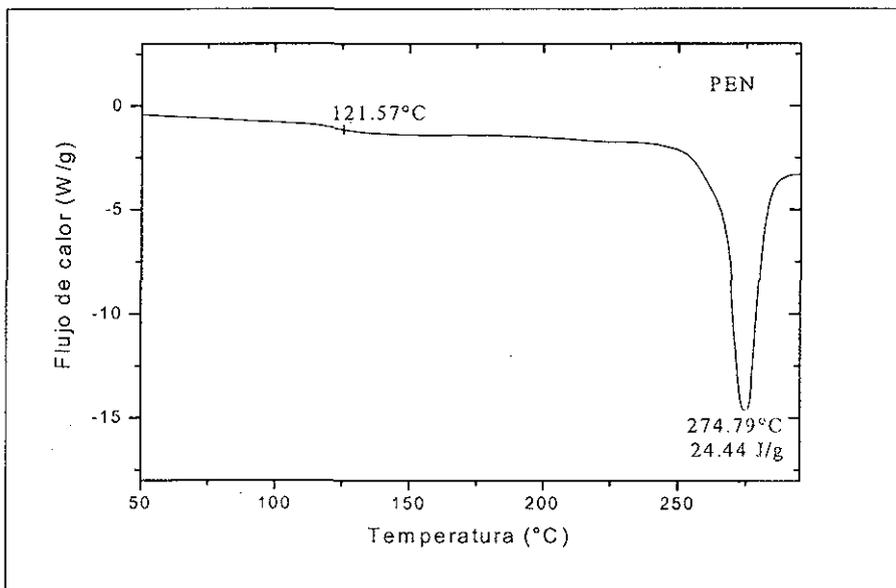


Figura 2.4.2.1. Termograma del Poli(naftalato de etileno)

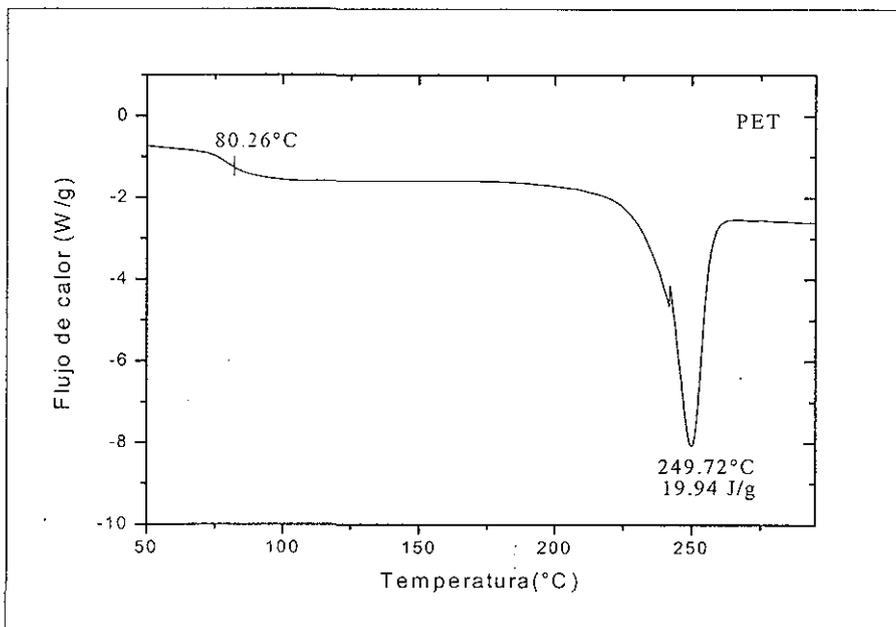


Figura 2.4.2.2. Termograma del Poli(tereftalato de etileno).

2.4.3. Medición de la Viscosidad Inherente.

Cuando un material es sometido a operaciones de procesamiento, una de las propiedades que es importante conocer para determinar si los materiales han sufrido algún proceso de degradación es la viscosidad. La medición de la viscosidad de un sistema polimérico es muy importante, ya que es ahí donde se establece una relación directa con el peso molecular de los polímeros y su cambio cuando éstos sufren una transformación. Una de las características principales de los polímeros es el poseer pesos moleculares elevados, y es mediante el cálculo de la viscosidad intrínseca que se puede tener una representación del cambio del peso molecular que le ocurre a un polímero cuando es procesado con otro. Si embargo, para el sistema PET/PEN aún no se ha determinado cuál es el cambio del peso molecular cuando son procesados.

El equipo empleado para la determinación de la viscosidad se menciona a continuación: un viscosímetro de Ubbelohde del No. 1B, marca *Cannon Instruments*; un baño térmico de la misma marca con control de temperatura; un cronómetro digital, una parrilla de calentamiento de marca *Cannon* y matraces volumétrico de 25 mL. El disolvente utilizado fue una mezcla de fenol/tetracloroetano en relación 60/40 en peso. Las muestras analizadas fueron tanto resinas como películas, incluyendo en éstas muestras de los homopolímeros procesados.

Las concentraciones de las muestras utilizadas fueron de aproximadamente 0.5 g/dL, utilizando la siguiente técnica para la medición de la viscosidad: primero se pesan 0.63 g de cada una de las muestra tanto de película como de resina y se disuelven en 20 mL de la mezcla de solventes a una temperatura aproximada de 120°C con agitación vigorosa. Una vez disuelto completamente el material, la solución se filtra y se deja enfriar a temperatura ambiente. Esta solución se afora en un matraz de 25 mL con la solución de fenol/tetracloroetano.

Para la medición de la viscosidad, primero se miden los tiempos de elución de la solución pura (mezcla del fenol y tetracloroetano), para esto se vierte en el viscosímetro perfectamente limpio la mezcla de solventes, éste se sumerge en un baño de agua calentado previamente a una temperatura de $25^{\circ}\text{C} \pm 0.05^{\circ}\text{C}$ y se hacen las mediciones de este tiempo por lo menos cinco veces para después sacar un promedio. Una vez que se determinó el tiempo promedio de elución del solvente el siguiente paso es medir los tiempos de escurrimiento de cada una de las muestras disueltas en la mezcla de solventes. En cada nueva determinación fue necesario que el viscosímetro estuviera limpio, por lo que se lavó con una solución de mezcla crómica, para eliminar los residuos orgánicos que quedaban dentro del viscosímetro.

2.5. Determinación de las pruebas de tensión a las películas de las mezclas PET/PEN.

Las propiedades mecánicas de los materiales son de las más importantes características a determinar cuando se requiere saber, si un polímero es apto para ser usado en una determinada aplicación. En el caso de las películas la prueba más importante es la de tensión. Para hacer estas determinaciones se hicieron probetas con dimensiones fijadas por la norma ASTM D 1708-96, las cuales se muestran en el siguiente esquema:

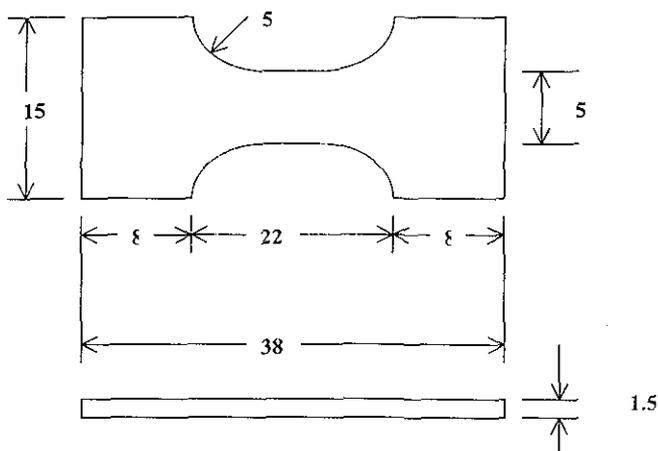


Figura 2.5.1. Diagrama de la probeta utilizada en la determinación de las pruebas de tensión, todas las medidas están en milímetros.

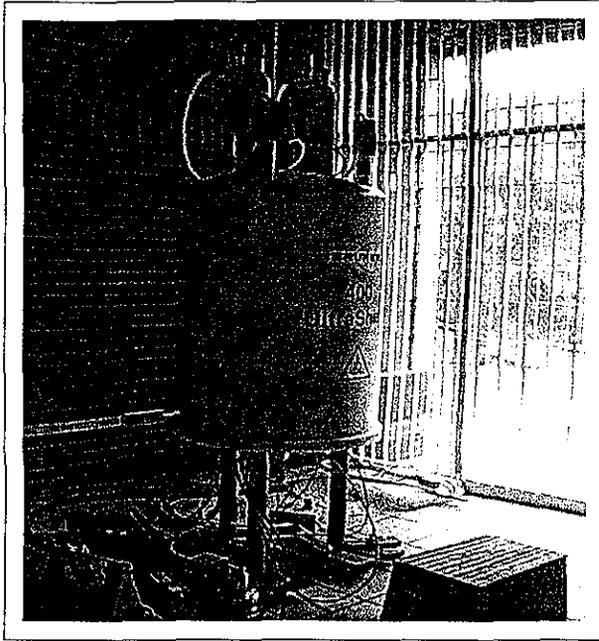
Las pruebas de tensión se hicieron en una máquina universal de pruebas mecánicas del tipo *Instron* a una velocidad de estiramiento de 10mm/min; se hicieron siete repeticiones para después determinar los promedios. A cada uno de los especímenes también se le midió el espesor en diferentes zonas de la probeta, especialmente en la zona donde la probeta se sujetaría por medio de unas mordazas en la máquina y también en la región central de la probeta, donde se da realmente el proceso de tensión del material. Después de haber medido en cada zona su espesor se determina también un valor promedio. Se considera también que los experimentos se efectúan a temperatura ambiente y a presión atmosférica.

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

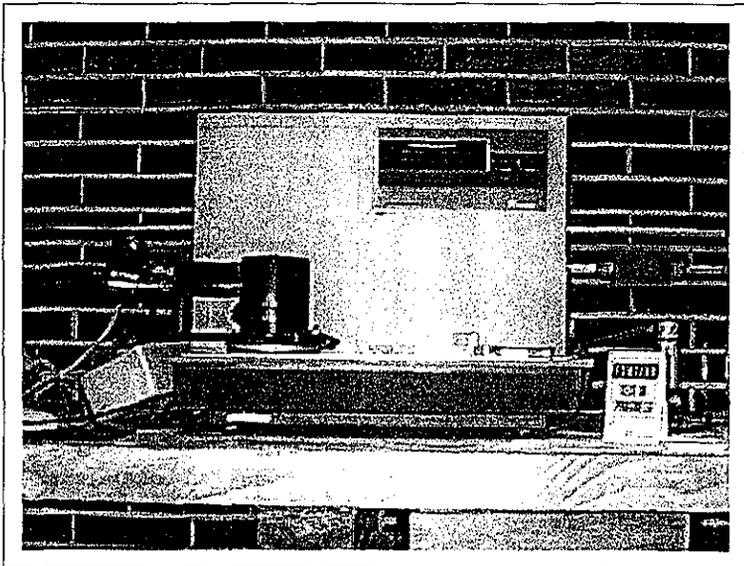
2.6. Instrumentación.

En el desarrollo experimental se emplearon los siguientes equipos:

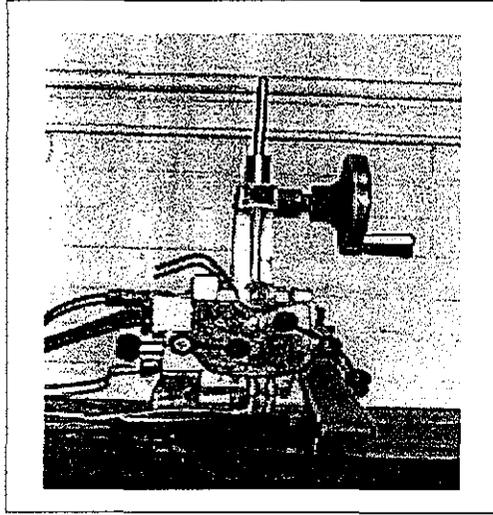
- *Equipo de resonancia magnética nuclear protónica.*



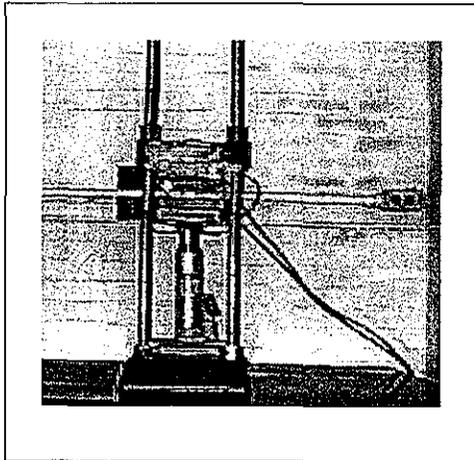
- *Calorímetro Diferencial de Barrido (DSC).*



➤ *Cámara de mezclado.*

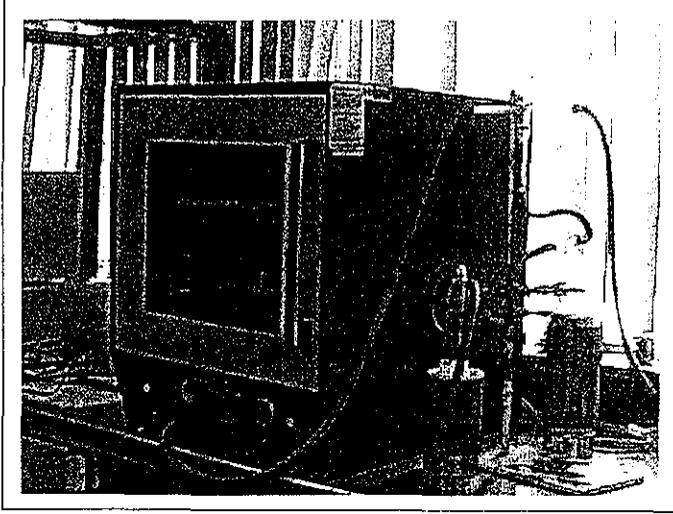


➤ *Prensa con calentamiento.*



TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

- *Estufa de secado con sistema de vacío.*



**TESIS CON
FALLA DE ORIGEN**

Capítulo III

3. Resultados y Discusión.

3.1. Procesamiento de las resinas y obtención de las películas de las mezclas PET/PEN.

3.1.1. Optimización de la preparación de las resinas para la elaboración de las películas de las mezclas PET/PEN.

Para la obtención de las resinas con las características adecuadas para que pudieran ser utilizadas en la elaboración de las películas y posteriormente a éstas se les hicieron pruebas de permeabilidad se llevó a cabo un proceso de "optimización" en el procesamiento. Las condiciones severas en las cuales se operó el mezclado reactivo de los polímeros fue de una temperatura de 280°C y a una rapidez de mezclado de 20 rpm; bajo en estas circunstancias era necesario conocer la estabilidad térmica de los poliésteres, el PET y PEN. De acuerdo con la Figura 3.1.1.1. la estabilidad térmica de los dos materiales es aceptable, ya que no hay una pérdida de peso significativa por encima de la temperatura a la cual se efectúa el mezclado.

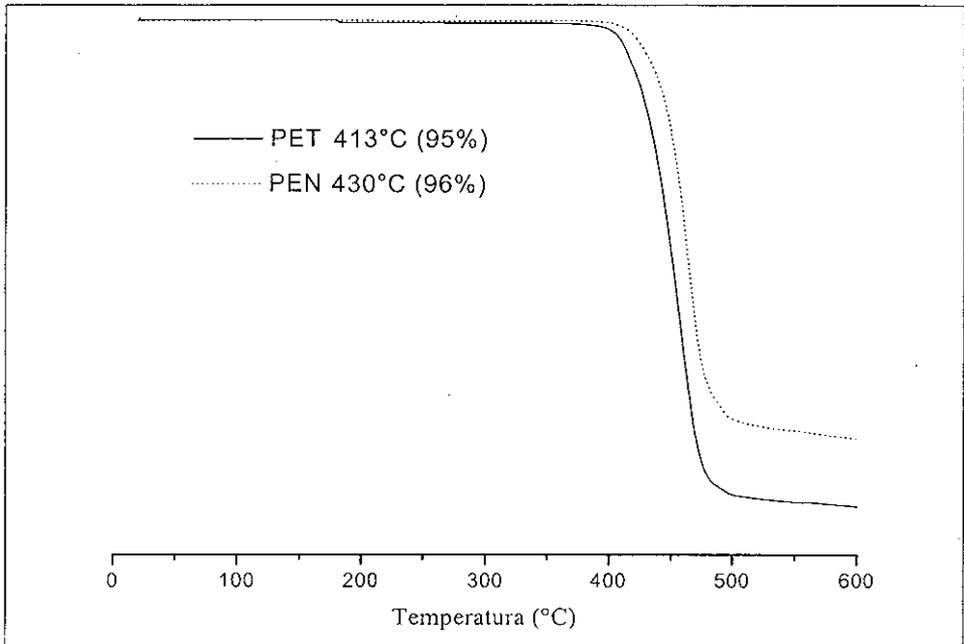


Figura 3.1.1.1. Termogramas del PET y PEN donde se ve su estabilidad térmica.

Una vez establecida la estabilidad térmica de los materiales, es necesario conocer el comportamiento de éstos dentro de la cámara de mezclado. Fueron diversas las pruebas que se hicieron para que se obtuviera un material lo más homogéneo posible; en una de las primeras pruebas, las resinas obtenidas tenían un aspecto amarillento, indicador de degradación y de la suciedad que se encontraba dentro de la cámara debido a material degradado con anterioridad. Por esta razón fue necesario adecuar la cámara de mezclado para crear una atmósfera inerte dentro de ella, para evitar precisamente que los polímeros se degradaran, además de que la cámara se limpiaba perfectamente después de cada corrida. Otra de las razones por la cual se decidió hacer esta modificación fue porque al elaborar películas con las primeras resinas, éstas eran quebradizas y por lo tanto inservibles para las mediciones de las propiedades de transporte.

Otro de los aspectos que se cuidaron cuando se estaba efectuando el procesamiento era controlar el tiempo de mezclado, al probar con diferentes tiempos (6, 9 y 12 minutos) se notó que el valor de la T_g no variaba y por lo tanto se escogió el menor para evitar la degradación de los poliésteres debido a los esfuerzos mecánicos y a la alta temperatura. Se efectuó el mezclado de los materiales en diferentes proporciones en peso, sin embargo, como puede observarse en la Figura 3.1.1.2. en un espectro de RMN ^1H el grado de transesterificación no es elevado.

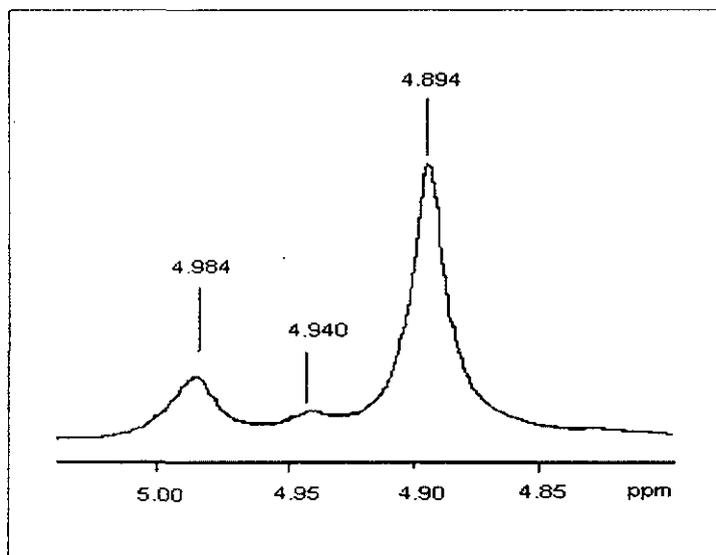


Figura 3.1.1.2. Espectro de RMN ^1H de la muestra 60/40 donde se muestra el grado de transesterificación.

Asimismo, se buscaba que las propiedades térmicas de los nuevos materiales aumentaran, en particular el valor de la temperatura de transición vítrea (T_g). Para esta serie de corridas el valor de T_g fue bajo en comparación con el valor teórico calculado mediante la ecuación de Fox para esta muestra (60/40). De acuerdo con la Figura 3.1.1.3 el valor de la T_g para la muestra 86.52°C esta por debajo del valor teórico casi por 10°C que es de 95.05°C.

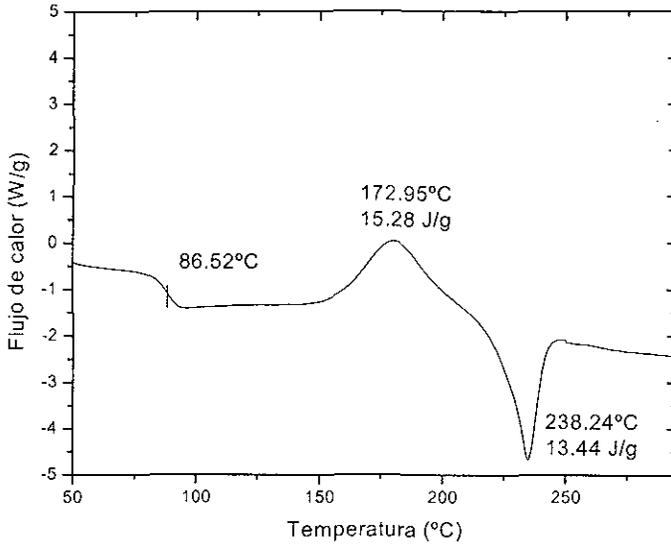
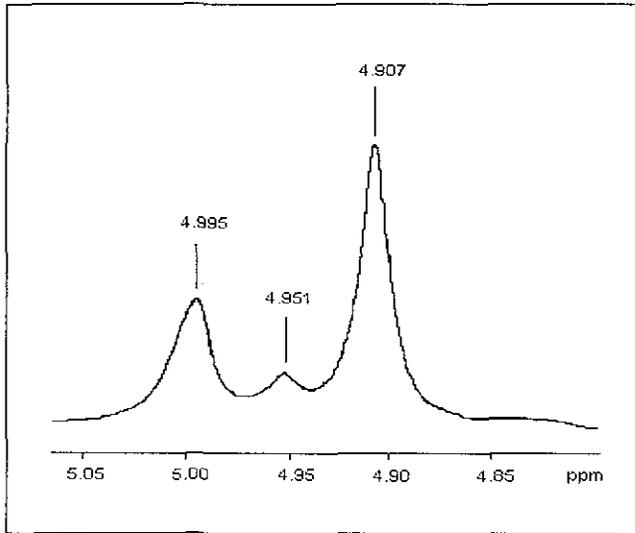


Figura 3.1.1.3. Termograma de la muestra 60/40 como resina donde se muestran los valores de transición.

El contar con resinas con un adecuado nivel de transesterificación es muy importante para que las medidas de permeabilidad sean representativas de un material que oponga una mayor resistencia al paso de los gases por la matriz polimérica. Para lograr obtenerlas, fue necesario emplear un catalizador, que en este caso fue el trióxido de antimonio (Sb_2O_3), que comúnmente se utiliza en la etapa de policondensación en la síntesis del PET. La temperatura así como el tiempo de procesamiento fueron los mismos. La cantidad de catalizador fue de un 2% en moles totales que se cargaban a la cámara. De acuerdo con la Figura 3.1.1.4, el grado de transesterificación fue ligeramente mayor hasta lograr en algunos casos un porcentaje mayor al 10%. De igual forma en la Figura 3.1.1.5 se puede notar un aumento en el valor de la T_g en comparación de las obtenidas sin catalizador. De esta manera se contó con materiales de fases más homogéneas, hecho debido principalmente a la compatibilización que se alcanzó durante el mezclado de los dos poliésteres. A partir de estas resinas que cuentan un mayor grado de transesterificación se elaboraron las películas que fue utilizadas para las medidas de las propiedades de barrera a gases.



TESIS CON
 FALLA DE ORIGEN

Figura 3.1.1.4. Espectro de RMN¹H de la muestra 60/40 con mayor grado de transesterificación.

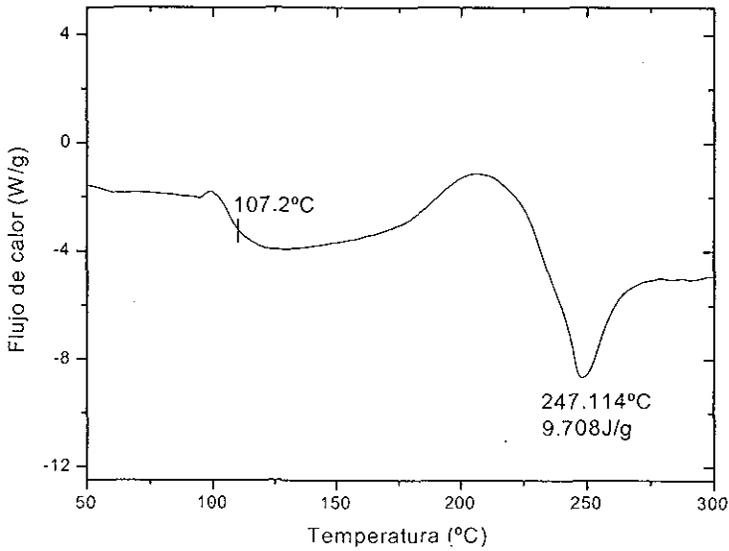


Figura 3.1.1.5. Termograma de la resina con composición 60/40 procesada con catalizador donde se observa un aumento en el valor de la T_g.

3.2. Determinación de las propiedades térmicas de las resinas y películas de las mezclas PET/PEN y su relación con las propiedades de transporte.

3.2.1. Caracterización de las resinas y películas de las mezclas PET/PEN mediante calorimetría diferencial de barrido.

Las propiedades térmicas son de las características más importantes a determinar cuando se analiza un material; en el caso de las mezclas PET/PEN lo que se buscó fue mejorar la resistencia térmica del PET, un indicador de esto es la temperatura de transición vítrea (T_g), ya que a medida que la cantidad PEN aumenta, la T_g también lo hace. Además de esta importante propiedad, las transiciones de fase también lo son, porque es una medida indirecta del grado de cristalinidad que las mezclas tienen. En la Tabla 3.2.1.1 se resumen la variación de los valores de las propiedades térmicas de las resinas con respecto a la composición.

Muestra	T_m (°C)	T_c (°C)	ΔH_m (J/g)	ΔH_c (J/g)	T_g (°C)
PET	249.72	-	19.94	12.37	80.1
90/10	249.08	161.72	14.78	-	89.1
70/30	242.89	-	13.28	-	99.8
60/40	247.44	-	9.708	-	107.2
50/50	240.12	-	5.059	-	110.6
30/70	263.09	-	16.24	-	108.9
10/90	269.58	-	19.44	-	118.6
PEN	274.26	-	24.44	-	120.66

Tabla 3.2.1.1 Propiedades térmicas de las resinas de las mezclas PET/PEN.

Los valores de T_g tienden a aumentar conforme la cantidad de PEN aumenta, como puede verse en las mezclas con un 10, 30, 40, 50, 70 y 90% de contenido en peso del PEN. La mayoría de las resinas que se obtuvieron de la cámara de mezclado eran semicristalinas, por lo que no presentaron una temperatura de cristalización (T_c) y si una de fusión (T_m), es decir, no hay un cambio de fase, excepto para la mezcla 90/10.

Es importante destacar que en todos los casos hay un mejoramiento en el valor de las propiedades térmicas, principalmente de la T_g , sin embargo, es notorio que no hay un regularidad en el comportamiento de este parámetro, ya que aunque los valores de T_g en todas las resinas aumentan conforme la presencia del PEN es mayor, pero sucede de una forma muy marcada. Este hecho podría deberse a que la probabilidad que se forme un copolímero al azar con bloques de segmentos de PEN de mayor tamaño que los de PET, por lo que esta técnica pueda estar detectando esa tipo de morfología.

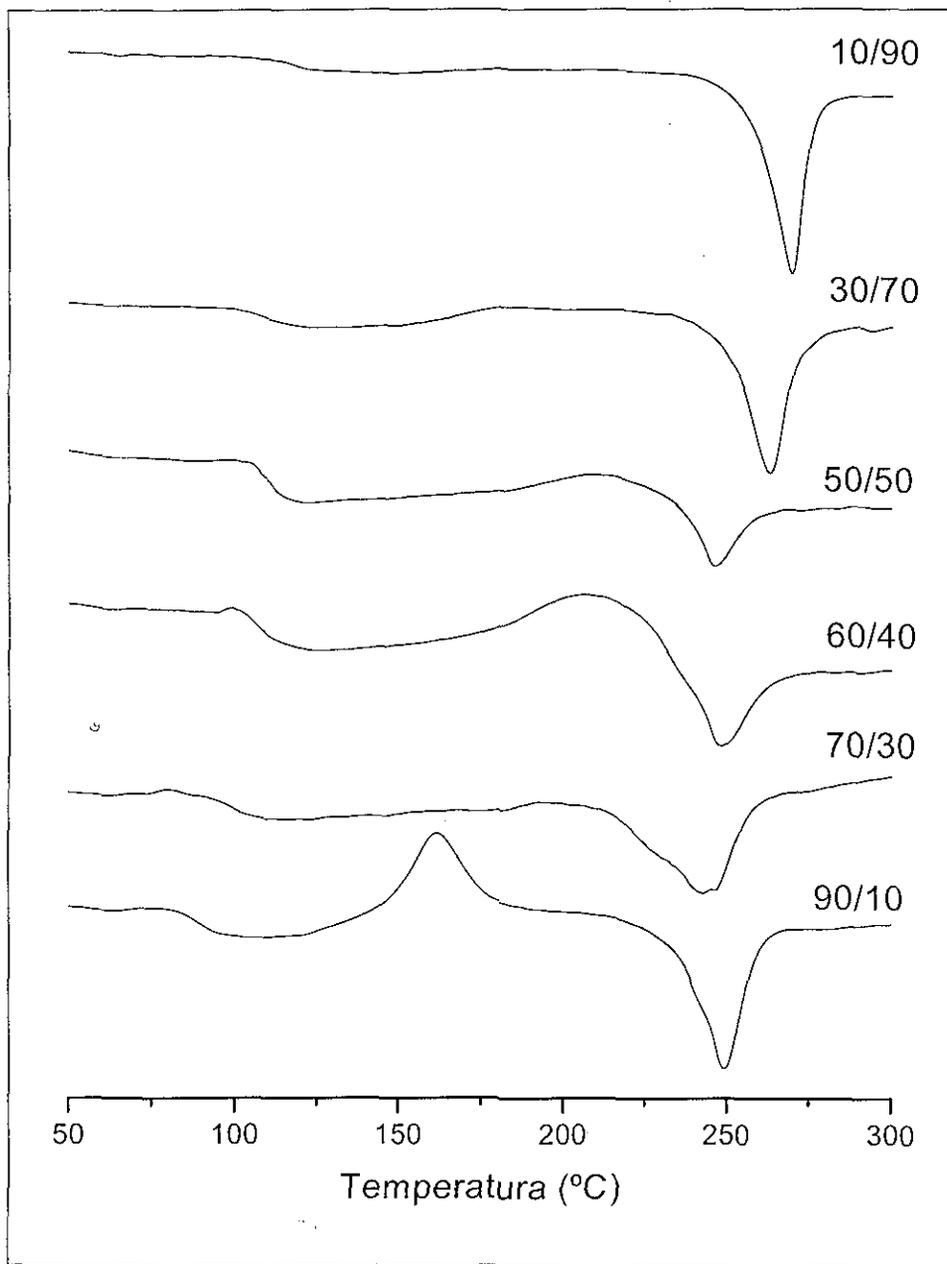


Figura 3.2.1.1. Termogramas de las resinas de las mezclas PET/PEN.

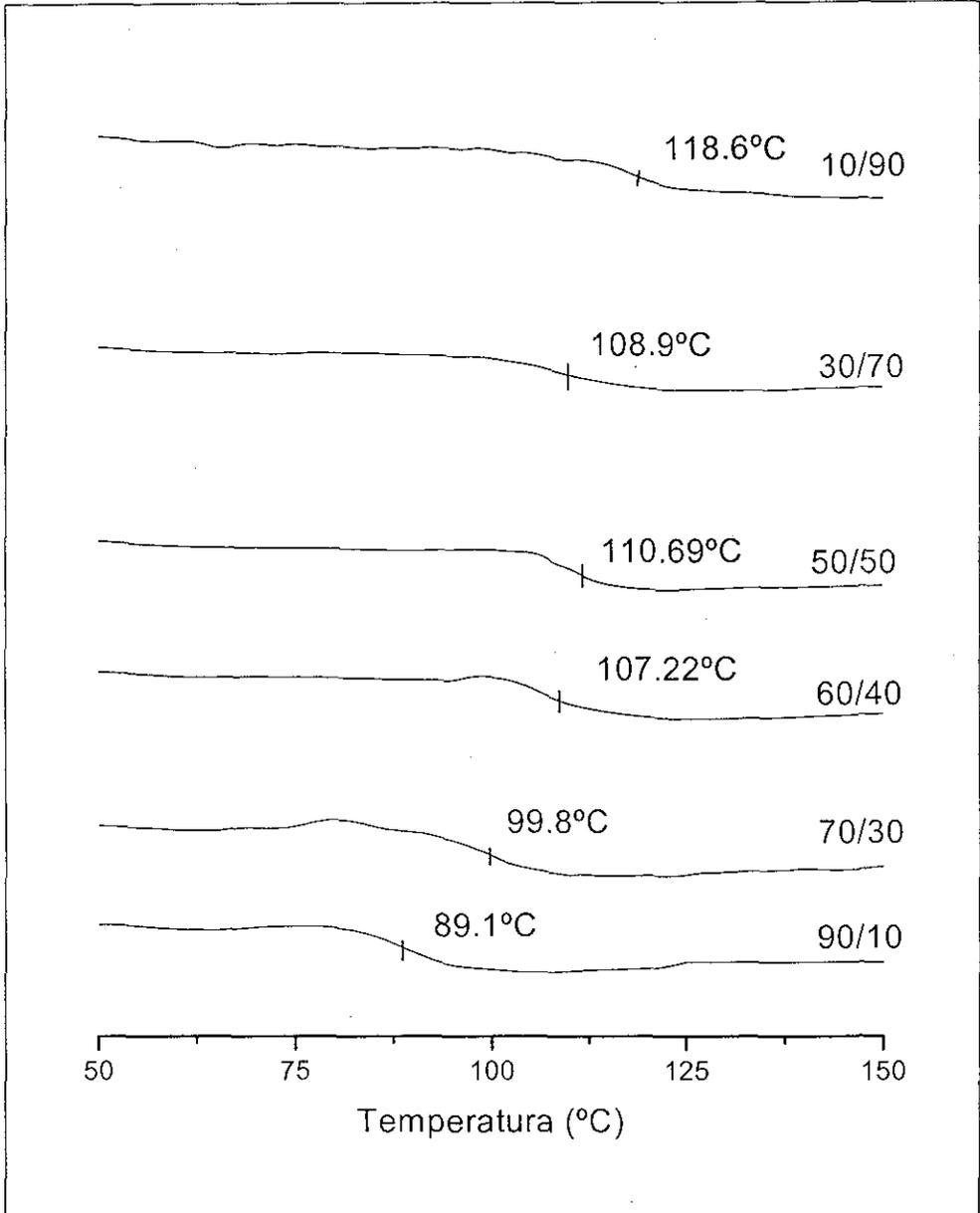


Figura 3.2.1.2. Acercamiento donde se muestra la temperatura de transición vítrea para las resinas de las mezclas PET/PEN.

En el caso de las películas, por ser materiales amorfos la transición de fases se da en todas las muestras. Aquí se presenta una variación importante en el valor de T_g , ya que en los termogramas se muestran valores diferentes a los que se encontraron en las resinas. De hecho el valor de las T_g 's es menor para las películas e inclusive se puede notar en los termogramas (Figura 3.2.1.3) que puede haber la posible presencia de dos valores de transición, tal vez se deba a que durante el proceso de calentamiento las resinas para formar la película hubo un reacomodamiento de las cadenas para lograr que se formara un copolímero en bloques o esa discontinuidad se deba al mismo proceso de calentamiento-enfriamiento durante la determinación en la calorimetría.

Muestra	T_m (°C)	T_c (°C)	ΔH_m (J/g)	ΔH_c (J/g)	T_g (°C)
PET	245.05	133.39	37.04	25.38	75.15
90/10	242.50	138.44	31.81	22.32	76.90
70/30	237.03	161.45	25.08	21.78	84.72
60/40	229.04	185.65	17.40	16.52	89.85
50/50	239.25	189.49	16.44	15.14	95.99
30/70	256.66	172.46	29.27	26.66	102.76
10/90	261.52	180.26	36.85	30.78	115.63
PEN	266.75	179.33	33.72	21.39	122.02

Tabla 3.2.1.2 Propiedades térmicas de las películas de las mezclas PET/PEN.

De igual forma que en las resinas, el aumento en el valor de las T_g en las películas aumentan al aumentar la cantidad de PEN, sin embargo, el incremento en el valor de las transiciones no corresponden con la cantidad de PEN en las mezclas. Una forma de poder comparar los resultados de los valores de las temperaturas de transición vítrea con datos teóricos es mediante la ecuación de Fox formulada en 1956, en la cual se considera el porcentaje en peso de cada uno de los polímeros que conforman la mezcla (w_i) y el valor de la transición vítrea para cada uno de ellos (T_{gi}), para finalmente poder conocer la T_g de la mezcla, la cuál se expresa de la siguiente forma:

$$\sum_i w_i \left(1 - \frac{T_g}{T_{gi}} \right) = 0$$

En la Figura 3.2.1.5 puede verse el comportamiento de la T_g de las resinas y películas con respecto a la ecuación de Fox, el error es relativamente grande sobre todo en las regiones donde la cantidad de PEN no es tan rica.

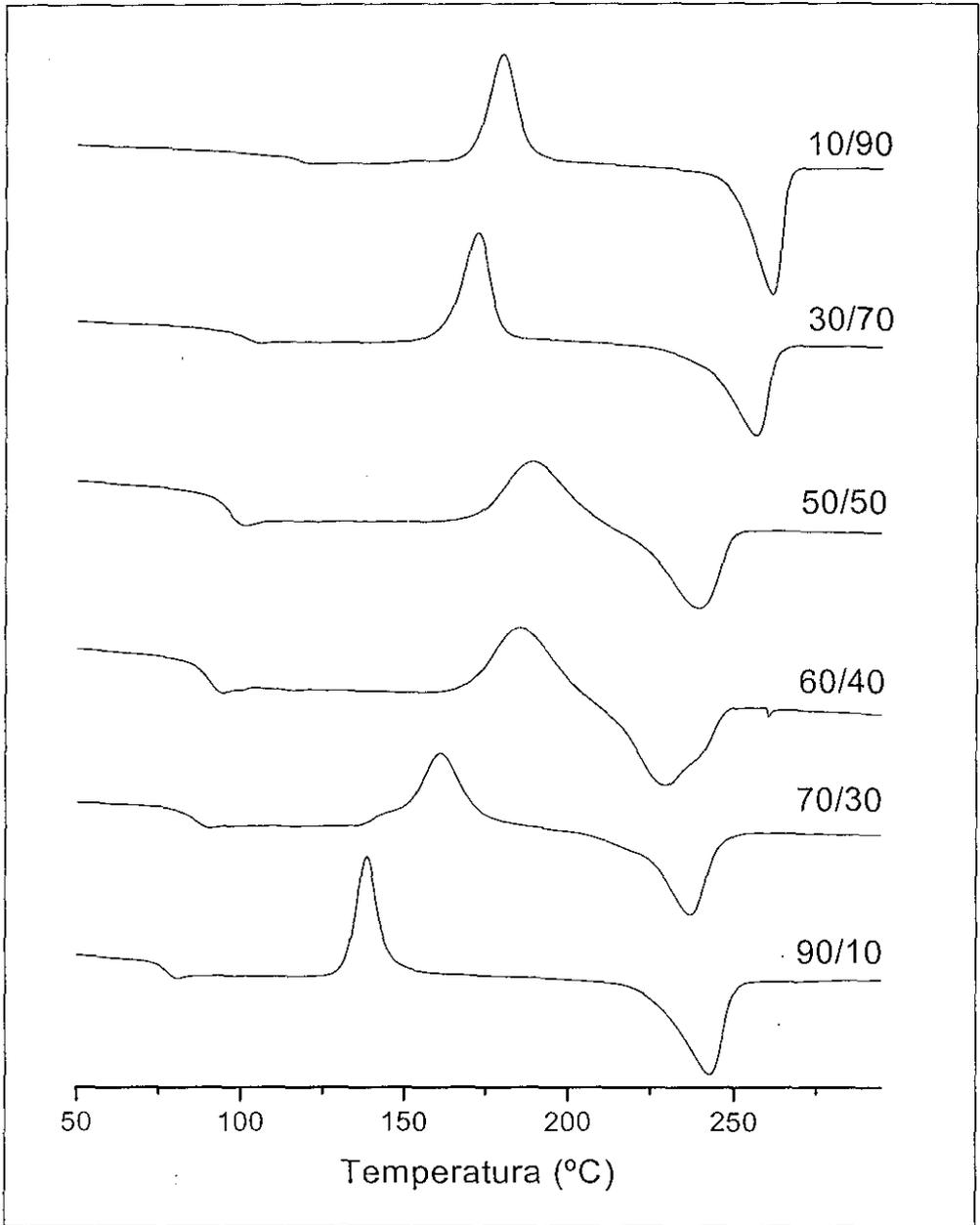


Figura 3.2.1.3. Termogramas de las películas de las mezclas PET/PEN.

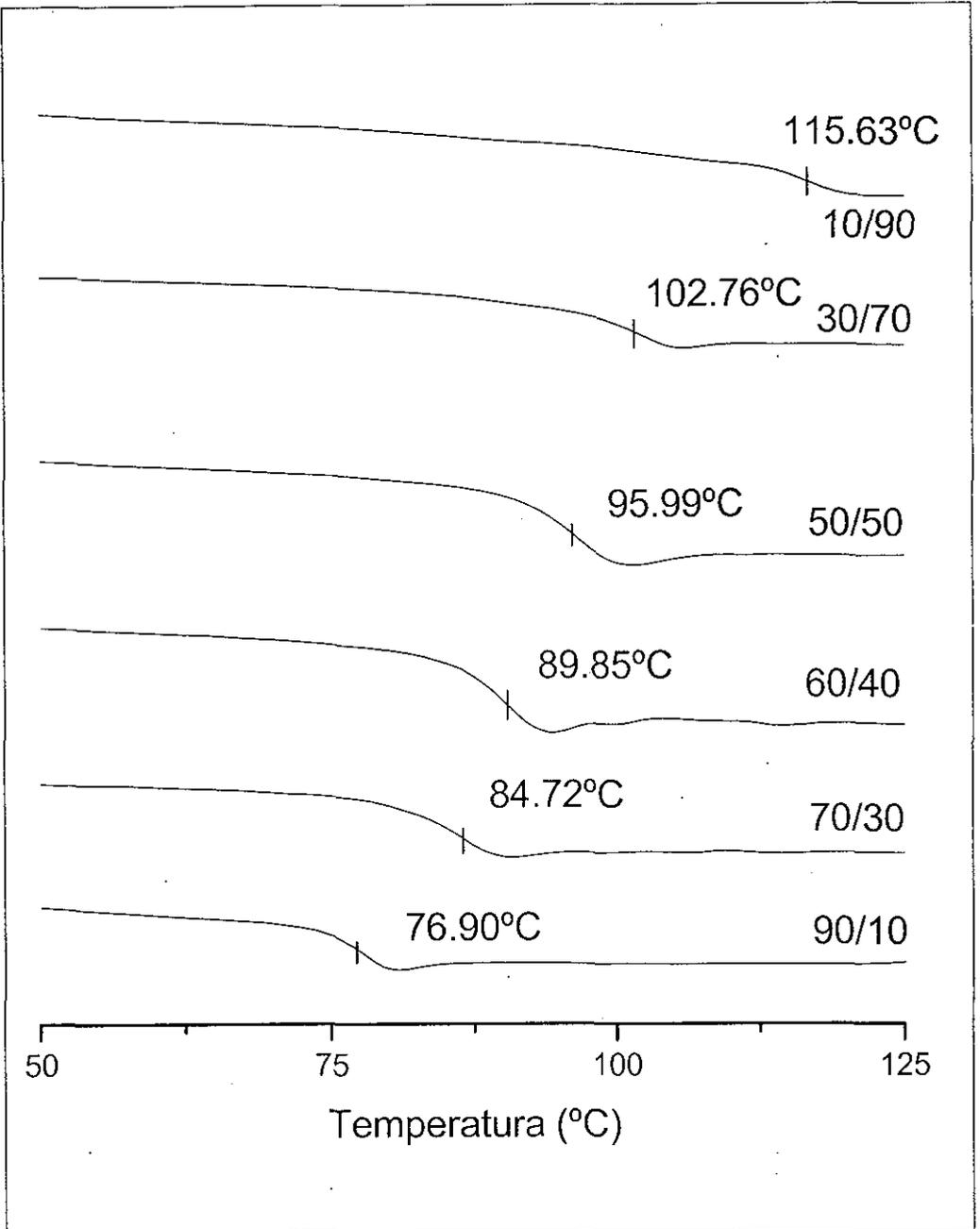


Figura 3.2.1.4. Ampliación de la zona donde aparecen las Tg de las películas de las mezclas PET/PEN.

La ecuación de Fox generalmente tiene una tendencia lineal, en la Figura 3.2.1.5 se muestra la variación de la T_g con respecto a la composición; se puede observar que la mayor diferencia se presenta en las mezclas con composiciones de 90/10, 70/30, 60/40 y 50/50, las demás composiciones se acercan más al valor teórico. Además puede verse también que en algunos casos las variaciones de las T_g tanto en las resinas como en las películas fue menor de los 10°C. En la mayoría de los casos la T_g de las resinas es mayor que la de las películas.

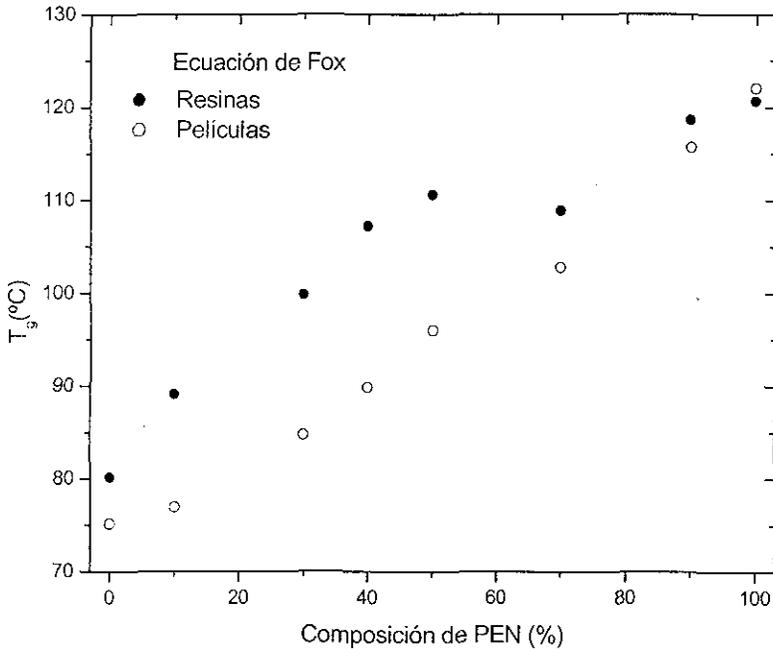


Figura 3.2.1.5 Comportamiento de la T_g con respecto a la composición.

La diferencia que hay entre las T_g de las películas y resinas puede explicarse en términos de la historia térmica éstas. Cuando las resinas fueron sacadas de la cámara de mezclado la velocidad a la cual se enfriaron fue mucho más lenta en comparación con la de las películas que se sometieron a una velocidad de enfriamiento mayor, esto pudo haber ocasionado que las cadenas en las resinas se reacomodaran en forma diferente y que por lo tanto haya dejado un material semicristalino, razón por la cual en los termogramas de las resinas no aparece esa zona discontinua después de que se manifiesta la transición vítrea en las películas.

En las películas se presenta esta discontinuidad después de la T_g , y se manifiesta más cuando hay más presencia de PET. El tratamiento térmico posterior junto con la presión mecánica a la que fueron sometidas las resinas, además del enfriamiento súbito pudo haber ocasionado en éstas un efecto de relajación molecular después de la transición, producto de la formación de una fase predominantemente amorfa.

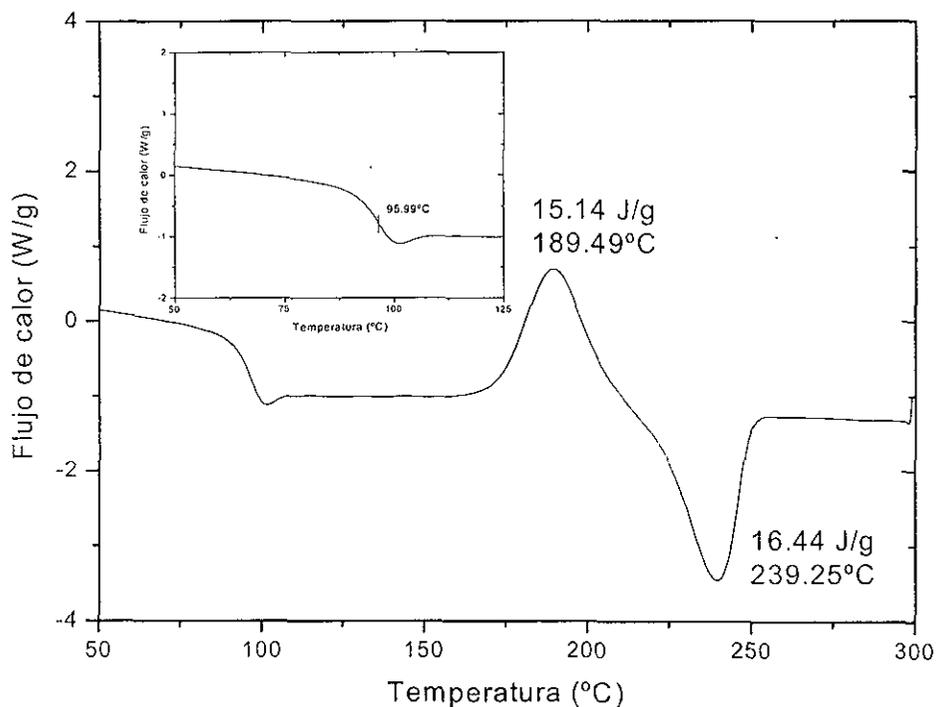


Figura 3.2.1.6. Termograma de la película con composición 50/50 donde se muestra la expansión, en la cual se ve la relajación del material después de la transición vítrea.

En la Figura 3.2.1.6 se puede ver la discontinuidad después de la T_g , que podría considerarse como una segunda transición, sin embargo, la fase amorfa en el estado vítreo está fuera del equilibrio termodinámico, y éste se alcanza mediante un proceso de relajación en condiciones ambientales constantes. Durante este proceso, hay una relajación estructural, donde la entalpía, entropía, volumen y otras propiedades físicas cambian continuamente o simplemente por ser amorfas se haya provocado una disminución de la T_g debido a la mayor movilidad de las cadenas. De esta forma cuando una muestra ha sido sujeta a un tratamiento térmico en el rango de la T_g y después calentada a una temperatura mayor a ésta, se muestra un pico después de la transición vítrea, sinónimo de la relajación estructural⁴³. Como puede observarse en la Figura 3.2.1.4, en la mayoría de los termogramas de las películas se observa ese fenómeno, cabe recordar que las películas a las cuales se les hicieron las medidas de permabilidad eran casi amorfas, resultado del enfriamiento súbito a las que fueron expuestas.

3.3. Determinación de la microestructura de las películas de las mezclas de PET/PEN mediante resonancia magnética nuclear (RMN^1H).

Los polímeros están formados de un gran conjunto de macromoléculas de diferentes tamaños, lo que ocasiona que cuando se desea mezclar dos polímeros, éste proceso no se da, debido a que la entropía que se necesita para que se dé el mezclado, no es lo suficientemente grande para que el valor de la energía libre de mezclado sea negativa y se dé precisamente éste. Sin embargo, mediante el proceso que en este trabajo se utilizó fue posible conseguir que las mezclas alcanzaran cierto grado de miscibilidad. Debido a que los materiales poseen estructuras químicas muy similares y por estar fundidos los dos polímeros a altas temperaturas, en estas condiciones se forman copolímeros mediante la reacción de transesterificación, que actúa como compatibilizador, hecho que promueve la miscibilidad en el sistema.

Una medida directa de la miscibilidad es mediante el cálculo del grado de transesterificación que puede hacerse mediante el análisis de los espectros de resonancia magnética nuclear protónica, primero de las resinas que se obtuvieron de la cámara de mezclado y después de las películas que estuvieron sujetas al proceso de permeación. Esto se hace con el fin de detectar un posible cambio en la microestructura del material debido al proceso de calentamiento adicional que sufrió la resina para formar la película. La estructura de los copolímeros PET/PEN es analizada mediante las señales de resonancia principalmente de los tres diferentes tipos de unidades de etileno que existen en las mezclas. En primer lugar se tienen a las unidades formadas por una unidad de etileno entre dos grupos de tereftalato a las cuales se le denomina como TET, en segundo lugar se encuentran entre dos entidades de naftalato como NEN, y finalmente las que se encuentran formadas por una unidad de etileno entre un grupo de tereftalato y otro de naftalato que reciben la asignación de TEN (ver Figura 3.3.1).

Cada una de estas unidades emite una señal diferente, siendo la más alta para la unidad NEN, la más baja para TET y entre las dos señales esta la de TEN. Mediante las intensidades integradas de cada una de las señales de todas las unidades presentes se puede cuantificar el grado de transesterificación, el cuál puede expresarse de la siguiente forma:

$$f_{TEN} = \frac{I_{TEN}}{I_{TET} + I_{TEN} + I_{NEN}} \dots\dots\dots (3.3.1.)$$

donde I_{TEN} , I_{TET} , I_{NEN} son las intensidades integradas de cada una de las diferentes unidades que se encuentran presentes en la mezcla. En la figura 3.3.2 se muestran los espectros de resonancia de las resinas, se puede notar que a medida que la cantidad de PEN aumenta la señal de en medio que corresponde a la del copolímero formado va disminuyendo en intensidad, en cambio en el intervalo de concentraciones donde la cantidad de PEN no es tan elevada, esta misma señal tiene un crecimiento más marcado.

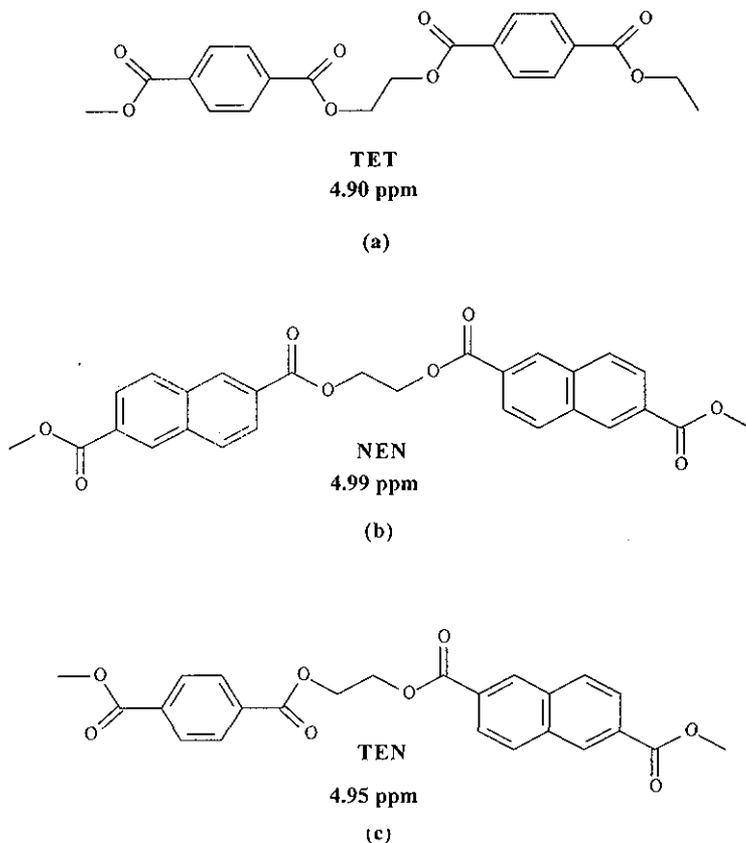


Figura 3.3.1. Estructura de los componente presentes en las mezclas PET/PEN, así como las señales donde emite cada de las resinas y películas de las mezclas PET/PEN.

En la Figura 3.3.1 se presenta la posible estructura que podría alcanzar el material después de que se ha dado la reacción, sin embargo, la forma en que se puede determinar el tipo de microestructura es mediante la resonancia magnética nuclear protónica. Son muchos los factores que influyen para lograr que estos materiales alcancen una mejor miscibilidad, entre ellos se pueden mencionar los que están relacionados con el mismo proceso de mezclado de los materiales, por ejemplo, el mezclado que se da entre ellos, ya que es una medida de qué tanto contacto tienen las interfases de cada uno de los homopolímeros y que de alguna manera permite que los copolímeros se difundan para que la reacción se efectúe.

Asimismo, es muy importante conocer el grado de aleatoriedad y tipo del copolímero, la probabilidad de encontrar una unidad de tereftalato unida a una de naftalato, así como una de naftalato junto a una de tereftalato y finalmente el número promedio de secuencia de tamaño de segmentos tanto de PET como de PEN, los cuales son muy útiles para determinar ciertas características de la microestructura del material. La probabilidad de encontrar una de unidad de tereftalato junto a una unidad de naftalato puede calcularse como:

$$P_{NT} = \frac{\frac{I_{TEN}}{2}}{(I_{TEN} / 2) + I_{NEN}} \dots\dots\dots (3.3.2)$$

La probabilidad de encontrar una unidad de naftalato cerca de una de tereftalato se calcula de forma similar mediante la ecuación 3.3.2.

$$P_{TN} = \frac{\frac{I_{TEN}}{2}}{(I_{TEN} / 2) + I_{TET}} \dots\dots\dots (3.3.3)$$

El número promedio de longitudes de secuencias de PET y PEN (L_n) se obtienen mediante las siguientes ecuaciones:

$$L_{nPET} = \frac{1}{P_{NT}} \dots\dots\dots (3.3.4)$$

$$L_{nPEN} = \frac{1}{P_{TN}} \dots\dots\dots (3.3.5)$$

Finalmente, el grado de aleatoriedad del copolímero formado, B , es calculado como:

$$B = P_{NT} + P_{TN} \dots\dots\dots (3.3.6)$$

Dependiendo del valor de B , es posible determinar qué tipo de copolímero se tiene, para $B=1$ es un copolímero alternante o totalmente al azar, $B=2$ para un copolímero en bloques y $B=0$ para una mezcla física. El grado de aleatoriedad puede entenderse como el contenido de heterosecuencias (f_{TEN}) en las mezclas PET/PEN dividida por la aleatoriedad del copolímero que corresponde a la misma composición de PET y PEN.⁸

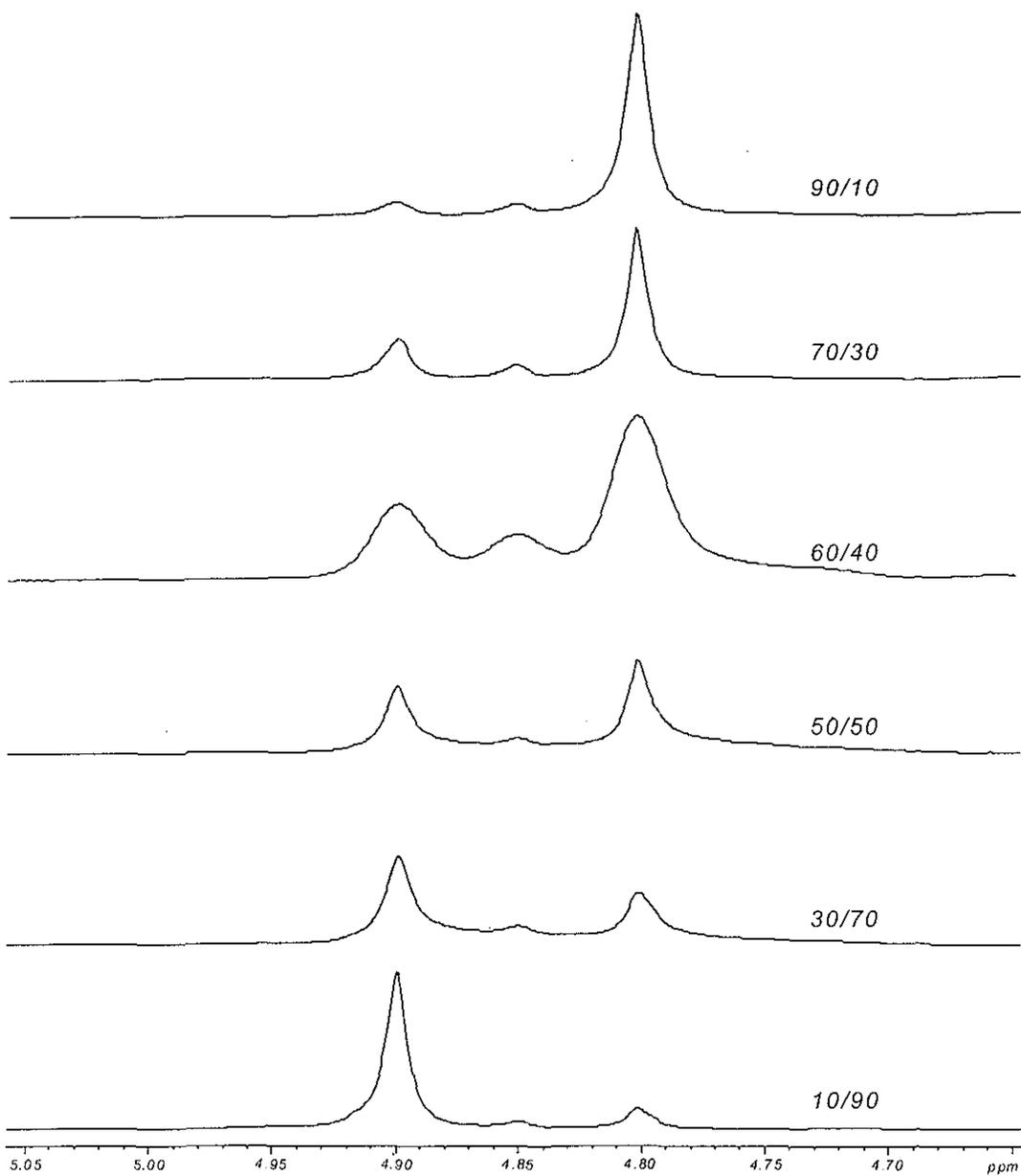


Figura 3.3.2. Espectros de resonancia magnética nuclear protónica de las resinas.

En el caso de las resinas, la fracción de heterosecuencias o grado de transesterificación fue en algunos casos muy bajo, sobre todo cuando la cantidad de PEN es muy elevada. La concentración en la cual se presentó un mayor valor de transesterificación fue donde las cantidades de los dos homopolímeros es equilibrada, esto quiere decir que la reacción se favorece en estas condiciones. Por lo que respecta al grado de aleatoriedad, este fue menor a uno en todos los casos; esto implica que los copolímeros formados tiene cierta aleatoriedad.

Muestra	I_{TET}	I_{TEN}	I_{NEN}	P_{NT}	P_{TN}	L_{nPEN}	L_{nPET}	f_{TEN}	B
90/10	6.56	0.81	1.31	0.2361	0.0581	4.2354	17.21	0.09331	0.2942
70/30	4.90	0.79	1.75	0.1841	0.0745	5.4318	13.428	0.1061	0.2595
60/40	4.60	1.01	2.80	0.1527	0.0989	6.5487	10.111	0.1200	0.2516
50/50	2.86	0.77	2.32	0.1423	0.1186	7.0274	8.731	0.1294	0.2609
30/70	2.17	0.64	3.90	0.0758	0.1285	13.192	7.782	0.0953	0.2043
10/90	1.41	0.60	5.33	0.0532	0.1754	18.796	5.7012	0.0817	0.2286

Tabla 3.3.1. Resultados del análisis de RMN ¹H de las películas.

En cuanto a las películas el comportamiento cambió notablemente, ya que el grado de transesterificación así como la aleatoriedad son ligeramente más elevados. En la Tabla 3.3.2 se resumen los datos que se obtuvieron de los espectros de resonancia de las resinas.

Muestra	I_{TET}	I_{TEN}	I_{NEN}	P_{NT}	P_{TN}	L_{nPEN}	L_{nPET}	f_{TEN}	B
90/10	4.63	0.40	0.84	0.1923	0.0414	5.2000	24.1500	0.06814	0.2337
70/30	3.63	0.73	1.56	0.1896	0.0913	5.2742	10.9400	0.1233	0.2809
60/40	6.27	0.85	2.17	0.1637	0.0638	6.1087	15.6720	0.09149	0.2275
50/50	3.88	0.87	3.33	0.1116	0.1008	8.6580	9.9206	0.1076	0.2163
30/70	2.72	0.92	4.56	0.0916	0.1446	10.9130	6.9156	0.1121	0.2362
10/90	0.81	0.48	4.22	0.0538	0.2285	18.5800	4.376	0.0871	0.2823

Tabla 3.3.2. Resultados del análisis de los espectros de resonancia de las resinas.

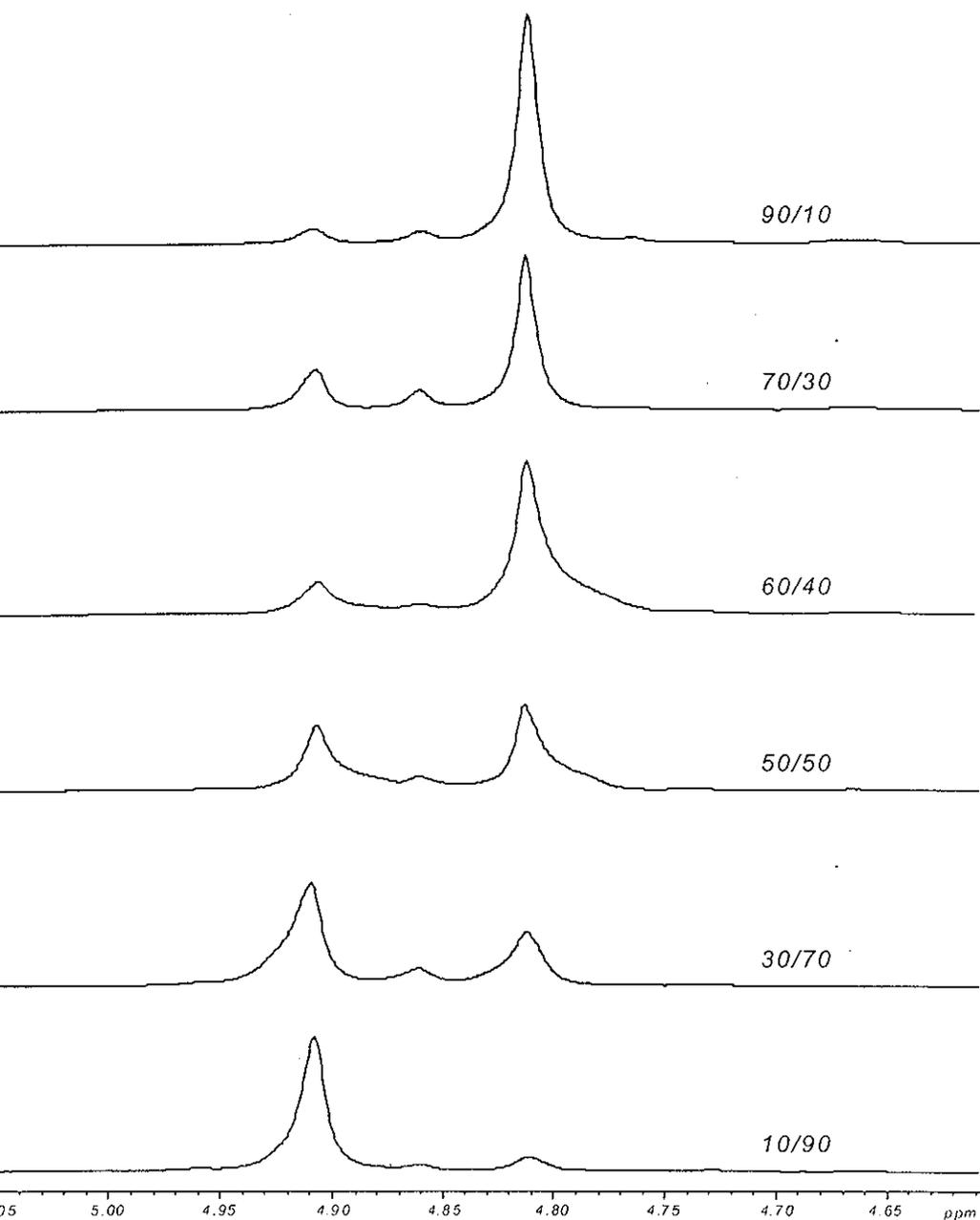


Figura 3.3.3. Espectros de resonancia magnética nuclear protónica de las películas.

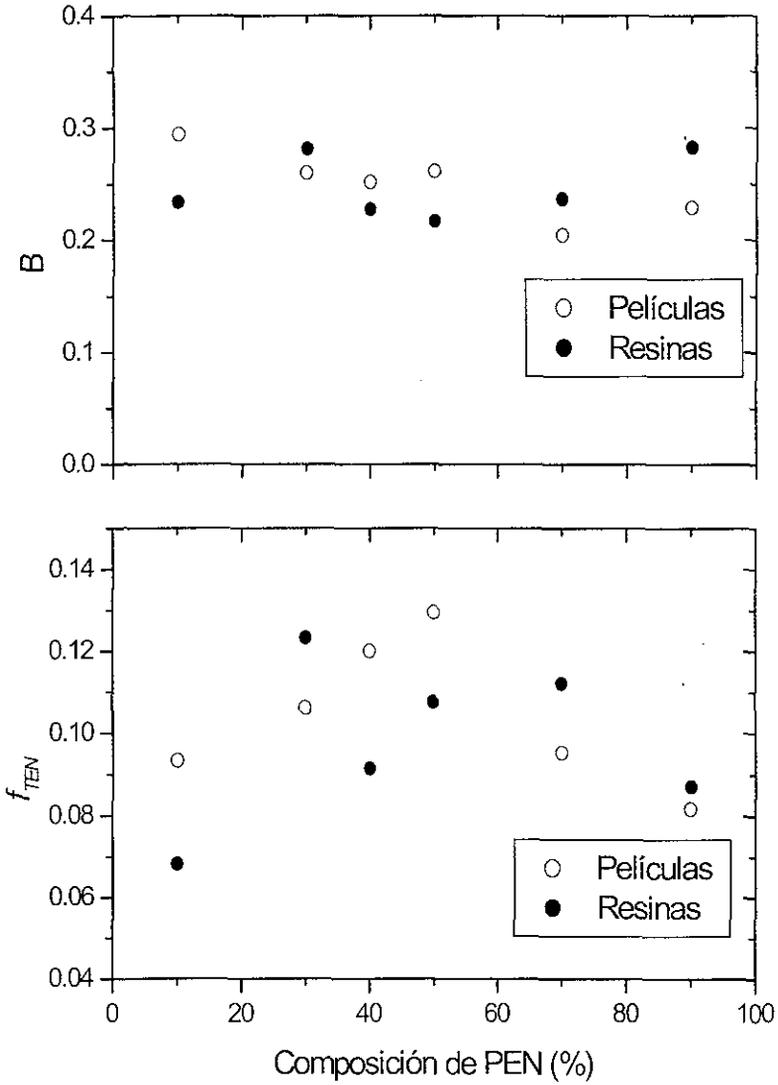


Figura 3.3.4. Variación del grado de aleatoriedad y el grado de transesterificación con respecto a la composición.

3.4. Determinación de la viscosidad inherente de las resinas y películas de las mezclas PET/PEN.

La medición de la viscosidad inherente (η_{inh}) es un parámetro muy importante como una medida indirecta del cambio del peso molecular de los polímeros después del procesamiento, asimismo también es un indicativo de la posible degradación que los materiales hayan sufrido en el equipo a causa de los esfuerzos mecánicos que a éstos se le aplicaron dentro de él. Es importante comparar los valores de las η_{inh} tanto de las resinas como de las películas, ya que las historias térmicas y mecánicas cambian cuando son sometidos a procesos adicionales. Para poder calcular la η_{inh} es necesario hacer previamente un análisis de cómo se comportan los disolventes puros dentro del viscosímetro para después compararlos con la solución de los materiales. Al cociente del tiempo de elusión de la solución (t) entre el tiempo de escurrimiento de la mezcla de solventes (t_0) se le conoce como viscosidad relativa (η_r), la cual se expresa con la ecuación 3.4.1.

$$\eta_r = \frac{t}{t_0} \dots\dots\dots (3.4.1)$$

Sin embargo, la última expresión no tiene ninguna relación explícita con la concentración, es por eso que es necesario emplear otra ecuación donde se exprese esta dependencia que de alguna forma contenga implícito el efecto del peso molecular. De esta manera el cálculo de la η_{inh} está basado en la viscosidad relativa y la concentración, la cual debe ser expresada en g/dL, así las unidades de ésta son dL/g.

$$\eta_{inh} = \frac{\ln \eta_r}{C} \dots\dots\dots (3.4.2)$$

	PET	90/10	70/30	60/40	50/50	30/70	10/90	PEN
η_r	1.4762	1.6889	1.3448	1.4255	1.4881	1.4093	1.3695	1.7749
C (g/dL)	0.501	0.505	0.502	0.495	0.505	0.502	0.503	0.500
η_{inh} (dL/g)	0.7790	1.0446	0.5925	0.7094	0.7951	0.6862	0.6216	1.1468

Tabla 3.4.1. Variación de la η_{inh} de las resinas con respecto a la composición.

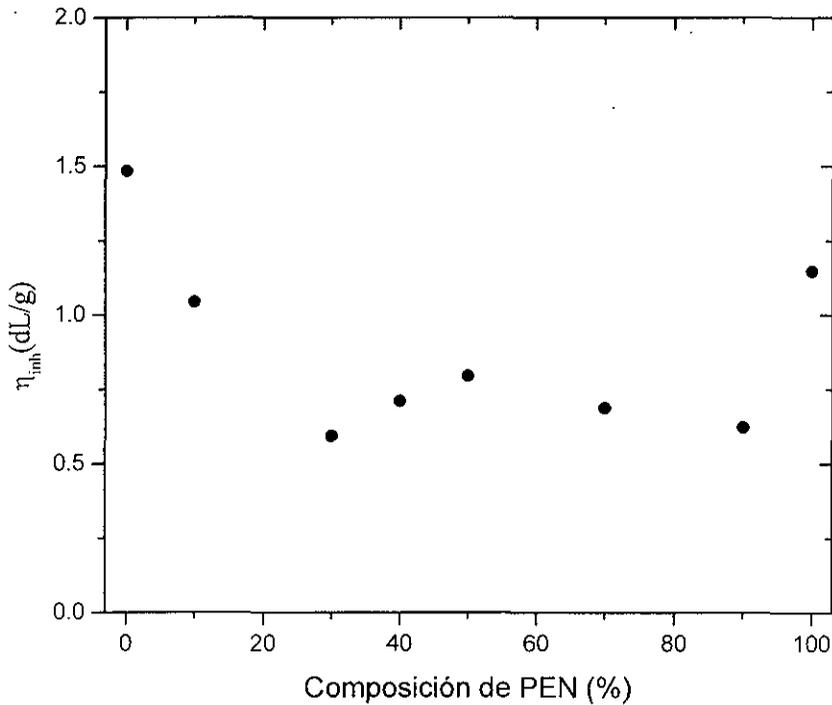


Figura 3.4.1 Comportamiento de la η_{inh} de las resinas con respecto a la composición.

En la Figura 3.4.1 el comportamiento de la η_{inh} es muy irregular, el cuál se puede atribuir al efecto que pudieron haber tenido los esfuerzos mecánicos y la temperatura se hizo el procesamiento. Sin embargo, si sólo se analiza el comportamiento de la viscosidad en las mezclas no hay una variación muy marcada. También se puede notar una disminución en el valor de la η_{inh} conforme aumenta la cantidad de PEN, debido a que éste último tiene un peso molecular bajo.

Durante el procesamiento de las mezclas PET/PEN en la cámara de mezclado, se creó una atmósfera inerte para evitar precisamente que hubiese algún tipo de degradación debido a las altas temperaturas, pero el material también es sujeto a esfuerzos por lo que se puede ver en la pasada Figura 3.4.1 que hay un cambio de la viscosidad. Ello no quiere decir que el procesamiento no tenga repercusiones en este comportamiento. Para conocer los efectos del mezclado de los poliésteres es necesario hacer un estudio más detallado para poder conocer el comportamiento del material dentro del equipo de procesamiento.

Finalmente, las viscosidades de las películas son un indicativo del efecto de la historia térmica y mecánica que las resinas sufrieron al ser formadas. En la Tabla 3.4.2 se presenta el comportamiento de la viscosidad inherente de las películas con respecto a la composición, se puede ver que la diferencia entre cada uno de los valores es poca. Tal hecho puede deberse a que por ser materiales más ligeros, la forma física entre ellos no es muy diferente.

	PET	90/10	70/30	60/40	50/50	30/70	10/90	PEN
η_r	1.3144	1.4508	1.4497	1.4159	1.3278	1.4116	1.3797	1.4875
C (g/dL)	0.495	0.501	0.501	0.491	0.493	0.502	0.503	0.507
η_{inh} (dL/g)	0.54687	0.7442	0.7428	0.6955	0.5670	0.6895	0.6146	0.7942

Tabla 3.4.2. Comportamiento de la η_{inh} de las películas con respecto a la composición.

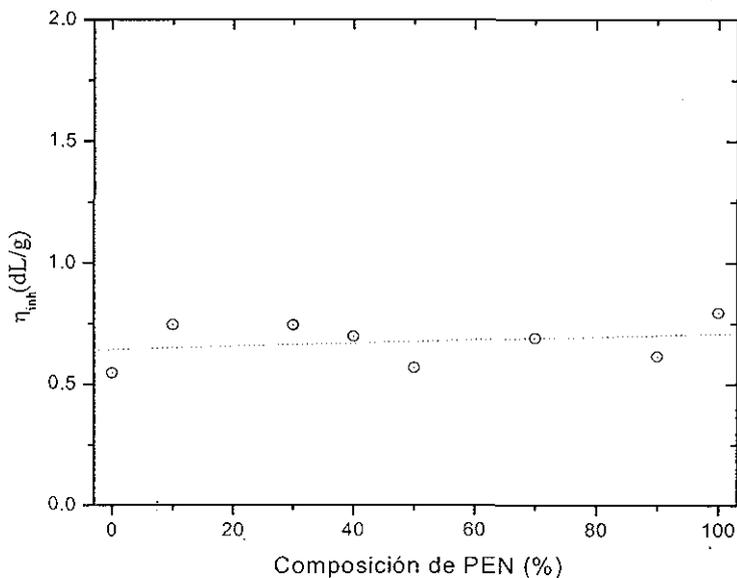


Figura 3.4.2. Comportamiento de la η_{inh} de las películas con respecto a la composición.

3.5. Propiedades de tensión de las películas de las mezclas PET/PEN.

La determinación de las propiedades mecánicas de las películas forma parte del desarrollo de nuevos materiales; en este caso la resistencia mecánica no solamente depende de las características de cada uno de los homopolímeros sino también de la microestructura de las películas. En la Figura 3.5.1 se ve el comportamiento del porcentaje de deformación contra la composición, a medida que aumenta la cantidad de PEN la deformación disminuye en forma considerable. Todos los valores presentados en el gráfico corresponden a los promedios de las pruebas que se efectuaron (por cada composición se hicieron siete probetas). La mayor resistencia a la deformación que mostraron las películas tenían un mayor contenido de PEN. Esto se debe a la mayor restricción para que las cadenas se puedan orientar en cierta dirección debido a la presencia del PEN y por lo tanto les da mayor rigidez.

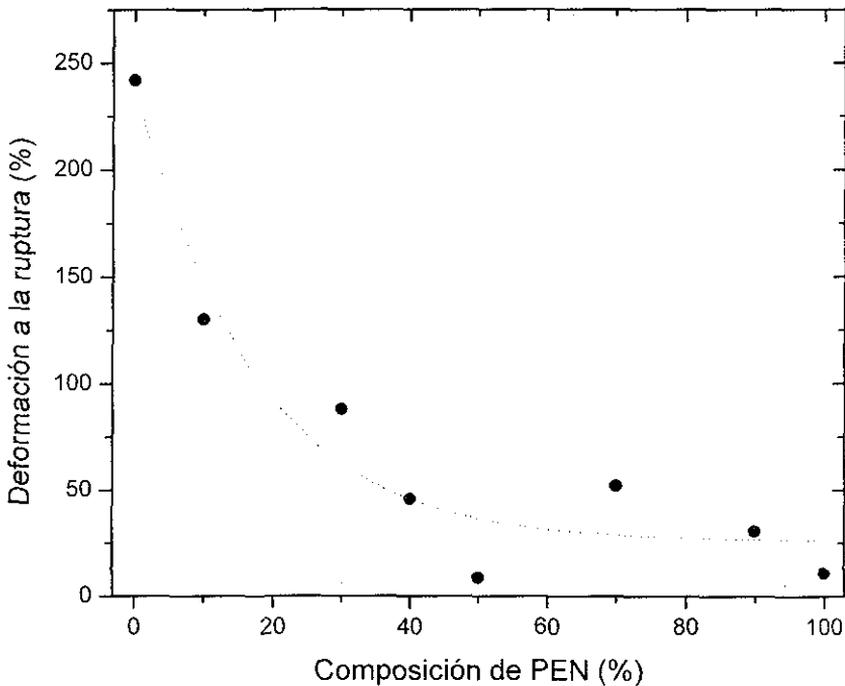


Figura 3.5.1. Variación del porcentaje de deformación en el punto de ruptura de las películas de las mezclas PET/PEN.

Por ser el PEN un material de alto rendimiento sus propiedades mecánicas en general son mejores, es por esa razón que tanto el módulo de Young como el esfuerzo a la ruptura se mejoran notablemente conforme aumenta la cantidad de PEN en las mezclas. En la figuras 3.5.2 y 3.5.3 puede verse este comportamiento.

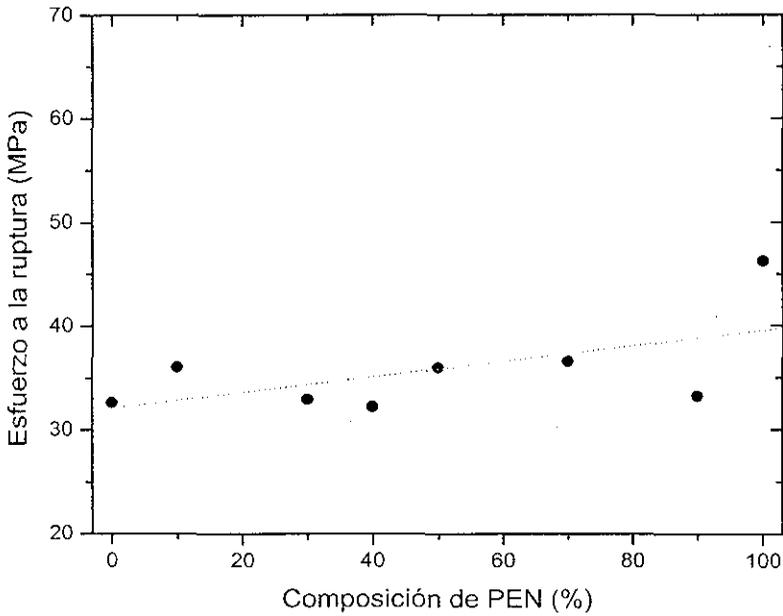


Figura 3.5.2. Comportamiento del esfuerzo en el punto de ruptura de las películas de PET/PEN con respecto a la concentración de PEN.

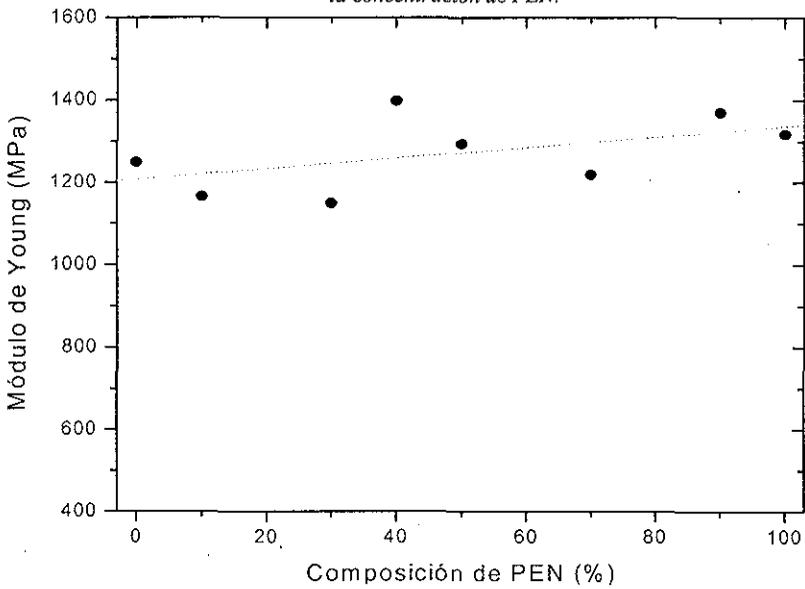


Figura 3.5.3. Comportamiento del módulo de Young de las películas de PET/PEN.

3.6. Propiedades de barrera a gases en las películas de las mezclas de PET/PEN.

El mecanismo de permeación de gases en los materiales poliméricos involucra a la solubilidad y la difusividad, fenómenos que a su vez actúan bajo principios termodinámicos y cinéticos. En las mediciones de las propiedades de barrera lo primero que se determina es el cantidad del gas que pasa a través de la película, esto es, la cantidad de gas que pasa a través de una área superficial conocida por unidad de tiempo. Para determinar las propiedades de barrera a gases en los polímeros existen dos técnicas, las cuáles son las de medición directa y la del tiempo de retraso. En la de medición directa, ya existen equipos en donde se determinan tanto el coeficiente de permeabilidad como el de difusión, y la solubilidad se conoce empleando la ecuación 3.6.3. En el caso en que la cantidad del gas permeante y el gradiente de presiones puedan determinarse con exactitud, entonces el coeficiente de difusión puede evaluarse directamente. La concentración del gas penetrante en la interfase es muy difícil de determinar, pero puede conocerse mediante la solubilidad del gas en el polímero. En forma general se asume que un sistema polímero-gas se comporta de acuerdo con la ley de Henry, la cual puede expresarse de la siguiente forma:

$$C = kp \dots\dots\dots(3.6.1.)$$

Donde C es la concentración del gas en el polímero, p es la presión del gas en la interfase y k es el coeficiente de la ley de Henry, combinando la ecuación 3.6.1 con la expresión del flux para la ley de Fick e integrando la misma se obtiene:

$$J = \frac{Dk\Delta p}{l} \dots\dots\dots(3.6.2)$$

donde: l es el espesor de la película y Δp es la diferencia de presiones en ambas caras de la película. Un parámetro importante en la caracterización de las propiedades de barrera de un material es la permeabilidad P , definida mediante la relación:

$$P = D S \dots\dots\dots(3.6.3)$$

donde P es el coeficiente de permeabilidad, D es el coeficiente de difusión y S representa a la solubilidad.

Las mediciones hechas en el Case Western Reserve University se hicieron mediante la técnica de medición directa, en la cuál midió la cantidad de los gases en el estado estacionario (J_0), el coeficiente de permeabilidad se determinó como se muestra en la ecuación 3.6.6.

$$P = J_0 l p^{-1} \dots\dots\dots(3.6.6)$$

Donde l es el espesor de la película y p es la presión del gas permeante. La difusividad se calculó a partir del incremento inicial del flux de los gases. La solubilidad se obtuvo mediante la ecuación 3.6.3.³⁶

3.6.1. Resultados de las propiedades de barrera al O_2 en las películas de las mezclas PET/PEN.

El oxígeno es uno de los gases que puede ocasionar que los alimentos que son envasados en contenedores de PET sufran procesos de descomposición. Es por ello que el estudio de las propiedades de barrera al oxígeno en las mezclas es de suma importancia para encontrar las condiciones bajo las cuales su paso a través de la matriz polimérica sea mínimo. Así, se encontró que el coeficiente de solubilidad al O_2 aumentó de forma casi lineal con relación al contenido de PEN en las mezclas, aunque con ligeras variaciones, principalmente cuando las cantidades de PEN son pequeñas (ver Figura 3.6.1.1). Conforme aumenta la cantidad de PEN la solubilidad del oxígeno en las mezclas es mayor, sin embargo, en algunos casos la solubilidad es menor.

El aumento en el valor del coeficiente de solubilidad conforme la cantidad de PEN aumenta en las mezclas se debe a que como la flexibilidad de las cadenas es menor, debido a que la presencia del doble anillo aromático impide que los segmentos de las cadenas tengan una mayor movilidad, por lo que la generación de volumen libre es menor, de esta forma las moléculas de oxígeno se solubilizan y de alguna manera se condensan dentro de las cavidades formadas.⁴⁴

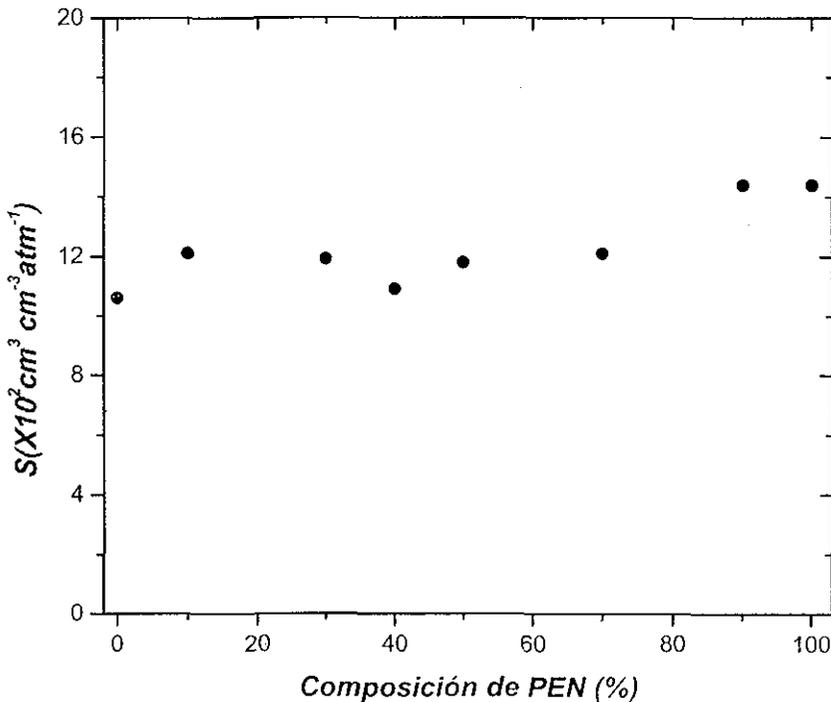


Figura 3.6.1.1. Comportamiento del coeficiente de solubilidad al O_2 con respecto a la composición en las películas de las mezclas PET/PEN.

La difusividad al oxígeno fue la propiedad de transporte que se determinó en este trabajo. Aunque la solubilidad del oxígeno es mayor conforme la cantidad de PEN en las películas era mayor, sin embargo, la difusividad tiene un comportamiento diferente. Conforme las moléculas de oxígeno pasan a través de las cavidades formadas en el material resultante, éstas las van solubilizando primero, pero no pueden seguir moviéndose porque el camino que debería formarse para que éstas pudieran seguir transportándose se ve disminuido por la poca disponibilidad de volumen libre entre las cadenas del copolímero formado. De esta forma a medida que aumenta la cantidad de PEN en las películas, el volumen libre es menor, de tal forma que las todas moléculas de gas no puedan pasar, por lo que la difusividad va disminuyendo (ver Figura 3.6.1.2). La difusión es un proceso dinámico que implica que los segmentos de las cadenas se muevan para que se dé el salto de una cadena a otra, de manera que las moléculas se transporte. Además, la formación de canales entre las cadenas que permiten también la difusión. La rigidez de las cadenas del copolímero debido al doble anillo aromático que proporciona el PEN no permite que se den los movimientos cooperativos de los segmentos necesarios para que se dé la difusión y ésta fue cada vez menor conforme la cantidad de PEN es mayor.

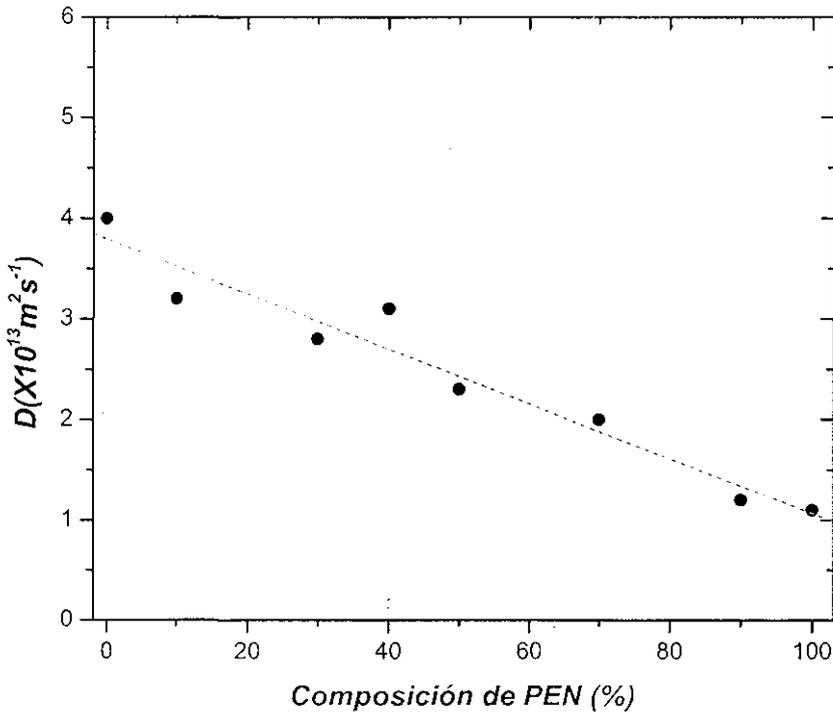


Figura 3.6.1.2. Comportamiento del coeficiente de difusión al O_2 con respecto a la composición en las mezclas de las películas de PET/PEN.

La permeabilidad es función tanto de la solubilidad como de la difusión de las moléculas de oxígeno a través de la matriz polimérica, sin embargo, la difusión es la que finalmente determina que cantidad de moléculas se puedan transportar a través de las cadenas de los copolímeros, por lo que la permeabilidad está más relacionada con ella, ya que por definición la permeabilidad se refiere a que cantidad de moléculas pasan por una determinada área en un determinado tiempo, en tanto que la solubilidad como se da en la primera etapa de contacto entre el gas y el material no tiene un efecto importante.

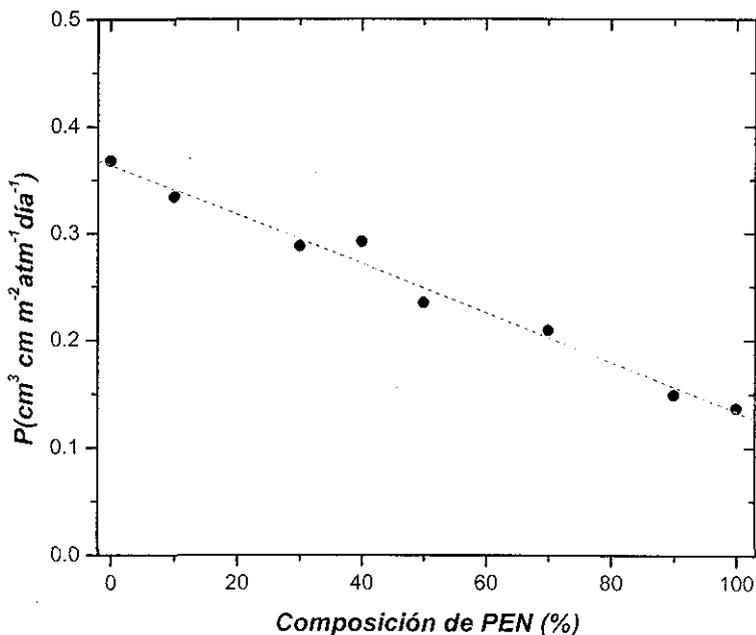


Figura 3.6.1.3. Comportamiento del coeficiente de permeabilidad al O_2 en las películas de las mezclas de PET/PEN.

En la Figura 3.6.1.3 se puede observar el comportamiento lineal decreciente del coeficiente de permeabilidad. Este coeficiente es términos prácticos es el más importante de determinar por que es un indicativo de la cantidad de moléculas de oxígeno que pueden pasar a través del material en un determinado tiempo de exposición, que en este caso se trata de un copolímero formado por unidades combinadas de PET y PEN, por lo que conociendo este importante parámetro es posible fijar las condiciones de diseño de un envase hecho a partir de las películas de las mezclas PET/PEN, que aunque no tienen el mismo espesor que las usadas comercialmente es un buen indicativo de cual debería ser éste para que la permeación fuera menor.

En uno de los pocos estudios hechos en la determinación de las propiedades de transporte del sistema polimérico entre PET y PEN, Polyakova *et.al.*³⁵ estudiaron los copolímeros obtenidos mediante la síntesis directa entre el etilenglicol, tereftalato de dimetilo y naftalato de dimetilo para producir un copolímero que combinará las unidades características de los dos polímeros. En la Figura 3.6.1.4 se comparan las propiedades de barrera gases, tanto las películas hechas a partir de las mezclas obtenidas vía procesamiento reactivo y copolímeros de PET/PEN obtenidos por este grupo de investigación.

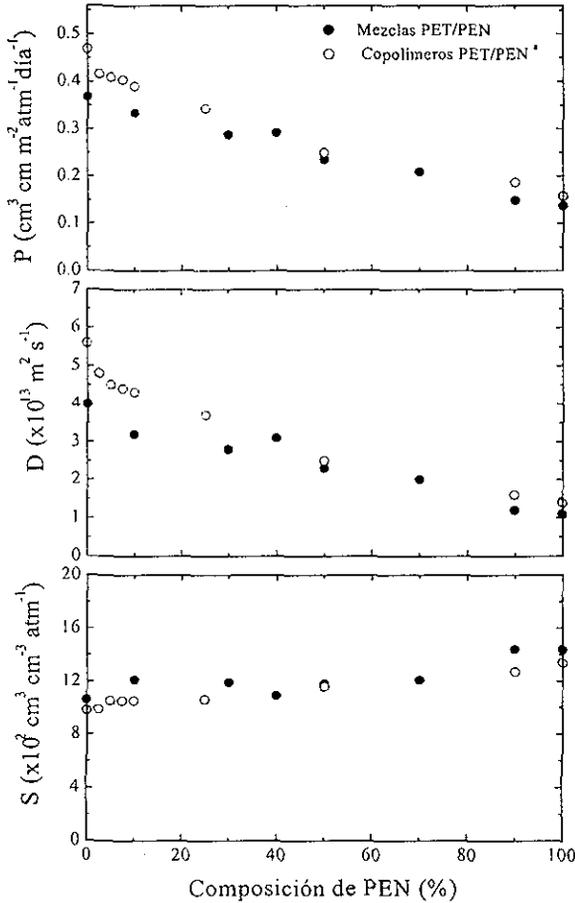


Figura 3.6.1.4 Comparación de los coeficientes de permeabilidad, difusión y solubilidad entre las mezclas de PET/PEN obtenidas vía procesamiento reactivo y los copolímeros obtenidos por Polyakova *et.al.*³⁵

3.6.2. Resultados de las propiedades barrera al CO_2 en las películas de las mezclas PET/PEN.

En la elaboración de envases para bebidas carbonatadas se debe tener cuidado que el dióxido de carbono, CO_2 , presente en la mayoría de las bebidas no se escape y pierda precisamente esta característica. En la actualidad no se ha hecho ningún estudio de las propiedades de transporte a este gas en las mezclas PET/PEN, por tal motivo es muy importante determinar las propiedades de barrera a este gas. En primera instancia se determinó la solubilidad del dióxido de carbono en las películas de las mezclas PET/PEN, como se puede ver en la Figura 3.6.2.1 hay un comportamiento lineal creciente y se puede notar que cuando hay pequeñas cantidades de PEN (hasta un 40% en peso) la solubilidad es casi constante, cuando la presencia del PEN es mayor, el coeficiente de solubilidad aumenta.

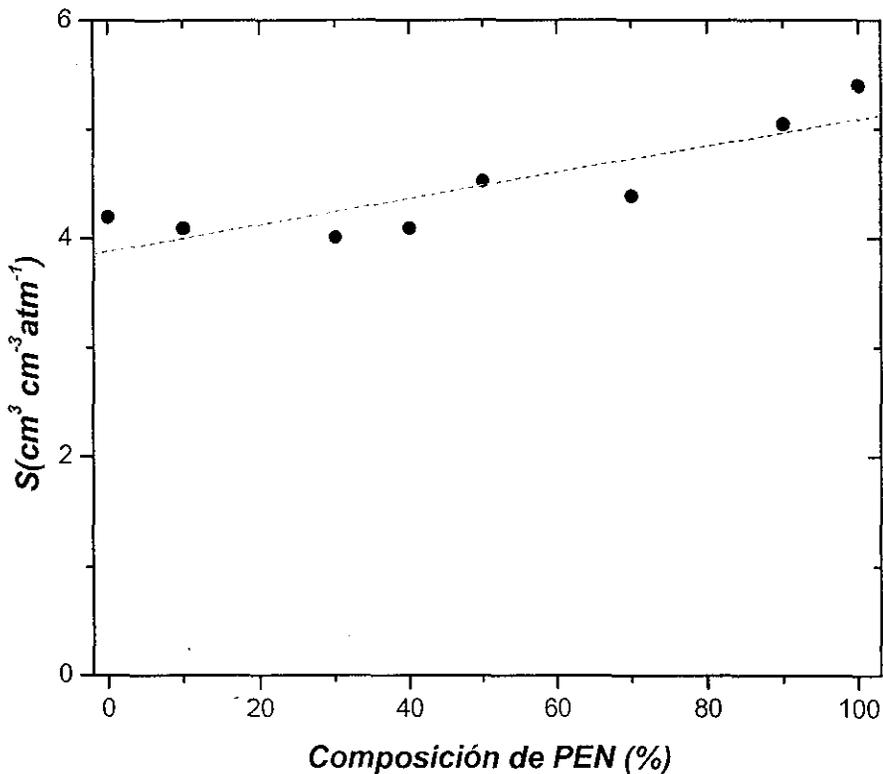


Figura 3.6.2.1. Comportamiento del coeficiente de solubilidad al CO_2 en las películas de las mezclas PET/PEN.

En cuanto al comportamiento del coeficiente de difusión, éste presenta una tendencia similar al que se presenta en el oxígeno, sin embargo, los ordenes de la magnitud de los coeficientes son diferentes, tal hecho se debe a que hay una diferencia en el diámetro cinético de las moléculas, el del O_2 es de 0.346 nm, mientras que para CO_2 es de 0.33nm; por lo que las moléculas de oxígeno se difunden más lentamente, mientras que las del dióxido de carbono lo hacen en forma más rápida. En la Figura 3.6.2.2. se presenta el comportamiento del coeficiente de difusión en función de la composición. En todo momento se supone que no hay una dependencia de este coeficiente con la concentración, ya que se trabaja a una temperatura menor a la de transición vítrea.

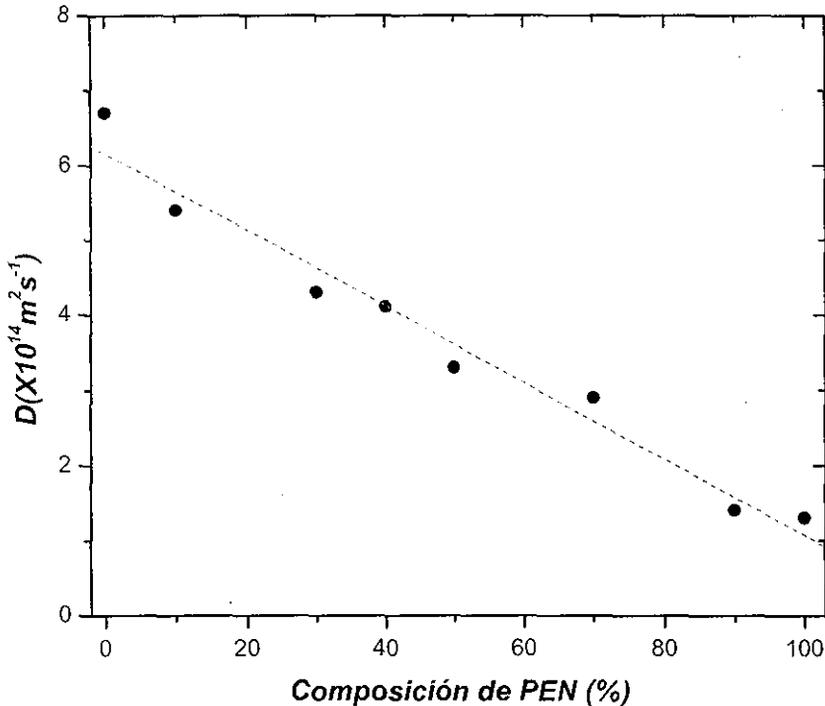


Figura 3.6.2.2 Comportamiento del coeficiente de difusión al CO_2 en las películas de las mezclas PET/PEN.

Las mezclas que son ricas en PEN presentan una mayor resistencia a que las moléculas de oxígeno se transporten en comparación con las moléculas de dióxido de carbono, las cuáles son más pequeñas y menos polares por lo que posiblemente sea esta una razón por la cual les cueste menos trabajo difundirse en la matriz polimérica, ya que el material es muy polar, por lo que no hay algún tipo de repulsión que permita que se muevan con mayor facilidad. Hecho que se ve reflejado en que la magnitud del coeficiente de difusión sea mayor que en el caso del oxígeno que es una molécula más polar.

Finalmente, la variación del coeficiente de permeabilidad con respecto a la cantidad de PEN en las mezclas es muy similar a la que se presenta en el caso del oxígeno (ver Figura 3.6.2.3). De igual forma el comportamiento de la variación del coeficiente de difusión al CO_2 y el de permeabilidad tienen la misma tendencia. En este caso la magnitud del coeficiente de permeabilidad es mayor que en el caso del oxígeno, esto quiere decir que las películas de las mezclas PET/PEN son más permeables al CO_2 que al O_2 .

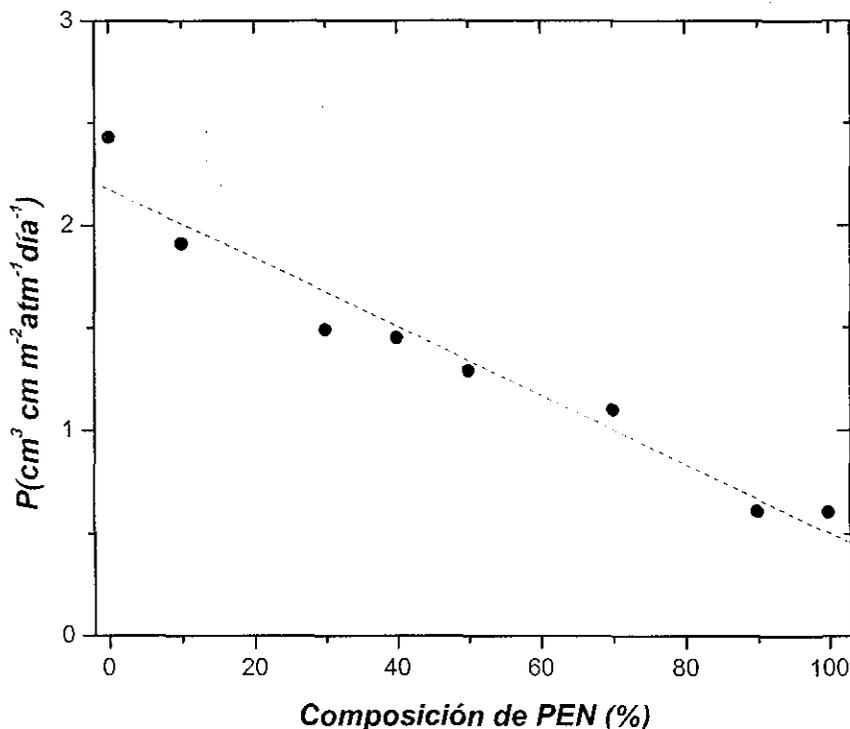


Figura 3.6.2.3. Comportamiento del coeficiente de permeabilidad al CO_2 en las películas de las mezclas PET/PEN.

Es importante destacar que los valores de los coeficientes de permeabilidad, solubilidad, difusividad están dentro del rango que el da las publicaciones que en este trabajo se citan, razón por la cual es posible hacer la comparación con otros trabajos de investigación, principalmente en el caso del oxígeno. Conocer el comportamiento de las propiedades de transporte al CO_2 en las mezclas PET/PEN es muy importante ya que permitirá entender cuáles son los factores que controlan el proceso de transporte de este gas. El dióxido de carbono por ser una molécula menos polar y más pequeña es retenida por menor tiempo dentro de la matriz polimérica, hecho que es notable en un mayor valor de los coeficientes de permeabilidad y difusión. Ya que le cuesta menos trabajo transportarse en los canales de la matriz polimérica, por lo que es más permeable a este gas.

Tanto en las propiedades de transporte al O_2 como al CO_2 , el arreglo que tienen las cadenas del material resultante tiene un importante efecto principalmente en la difusión de la moléculas de gas dentro de la matriz polimérica. En la actualidad la morfología de este material no ha sido del todo entendida, principalmente por que el grado de reacción de transesterificación, el grado de aleatoriedad del copolímero formado y la cristalinidad de este material tienen una gran influencia en ésta ⁴². La conformación de las cadenas del copolímero no ha sido detallada, pero si se supone que puede tener un arreglo como el que se presenta en la Figura 3.6.2.4 la disponibilidad del volumen libre es fija, es decir, aunque se presentan los movimientos naturales de los átomos que integran cada uno de los segmentos, éstos no pueden moverse cooperativamente con mucha frecuencia para dar la posibilidad de que las moléculas de gas puedan saltar de una cavidad a otra, de esta forma la difusión se da pero se ve muy impedida.

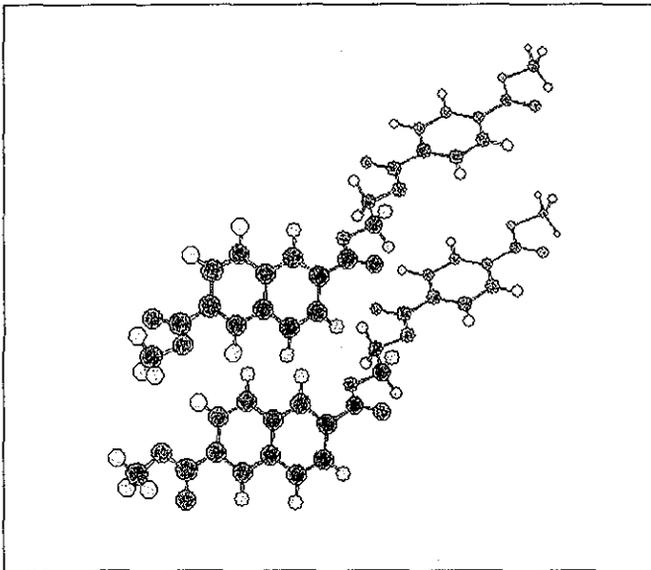


Figura 3.6.2.4. Conformación que las cadenas del copolímero podrían tener y su efecto en las propiedades de transporte.

En los resultados de las propiedades de transporte al CO_2 , debido a que es una molécula más polar, las interacciones entre los grupos carbonílicos de las cadenas del copolímero son mayores y se presenta una cierta repulsión cuando éstas pasan a través de las cadenas. En cambio las moléculas de CO_2 se solubilizan de igual manera que el oxígeno, sin embargo, a pesar de que el dióxido de carbono es una molécula ligeramente más pequeña se difunde más lentamente por lo que es menos permeable a este gas. En el caso del O_2 a pesar de que es una molécula polar, las interacciones que se dan entre ellas y las cadenas no afecta en gran medida su movimiento en la matriz polimérica.

3.7. Factores que influyen en el proceso de transporte al O_2 y CO_2 en las películas de las mezclas PET/PEN.

3.7.1. Influencia de la reacción de transesterificación en la permeabilidad al CO_2 y O_2 de las películas de las mezclas PET/PEN.

El grado de transesterificación tiene estrecha relación con las propiedades de barrera, ésta define qué tipo de copolímero se tiene y cuál es la longitud de cada uno de los segmentos que lo conforman. De acuerdo con los resultados encontrados en los espectros de resonancia de las películas, el número de unidades de PET está más relacionado con la permeabilidad de los gases, ya que conforme disminuye el número de unidades de este polímero la permeabilidad disminuye también y por ende la difusividad disminuye por la reducción en la frecuencia de creación de canales por los cuales las moléculas de gas se pueden transportar a consecuencia de la presencia del PEN. De esta manera la reacción de transesterificación es la que define el tamaño de los segmentos que conforman al copolímero formado y por consiguiente con la conformación que las cadenas del material pueden adoptar y por lo tanto con la cantidad de volumen libre (ver Figuras 3.7.1.1, 3.7.1.2 y 3.7.1.3)

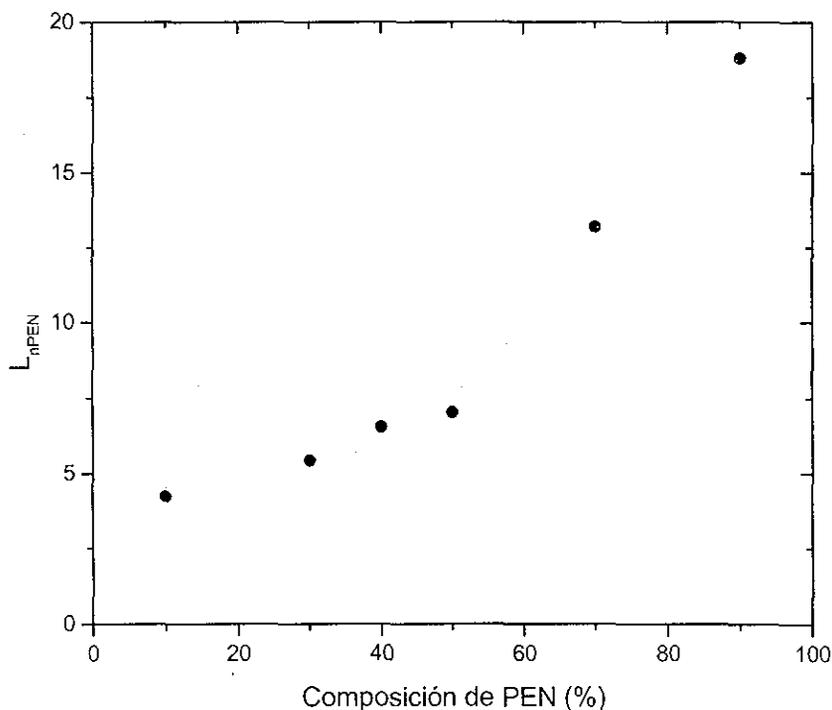


Figura 3.7.1.1. Tamaño de los segmentos de PEN en los copolímeros formados con respecto a la composición.

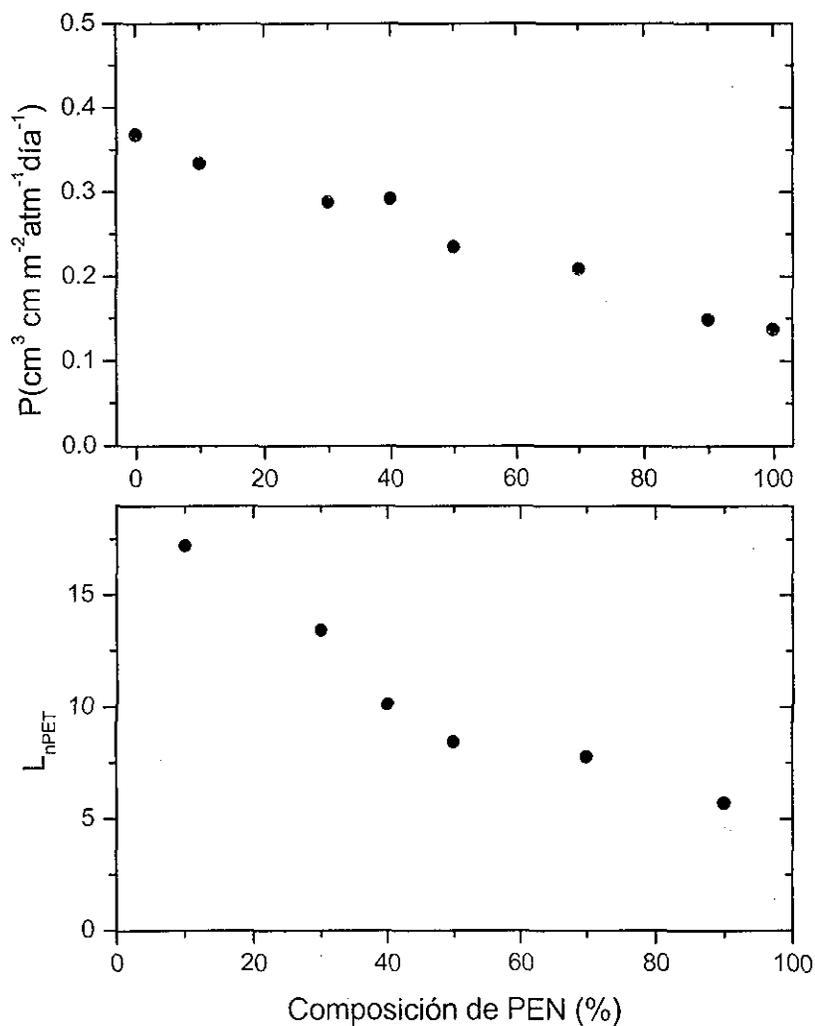


Figura 3.7.1.2. Variación de la permeabilidad al oxígeno y el número de segmentos de PET en las películas.

Al igual que en el caso de la permeabilidad al oxígeno, el dióxido de carbono sigue un comportamiento muy similar cuando el tamaño de los segmentos de PEN va aumentando gradualmente, es importante hacer notar que en los dos casos, aunque el crecimiento no es a la misma velocidad, siguen una misma tendencia.

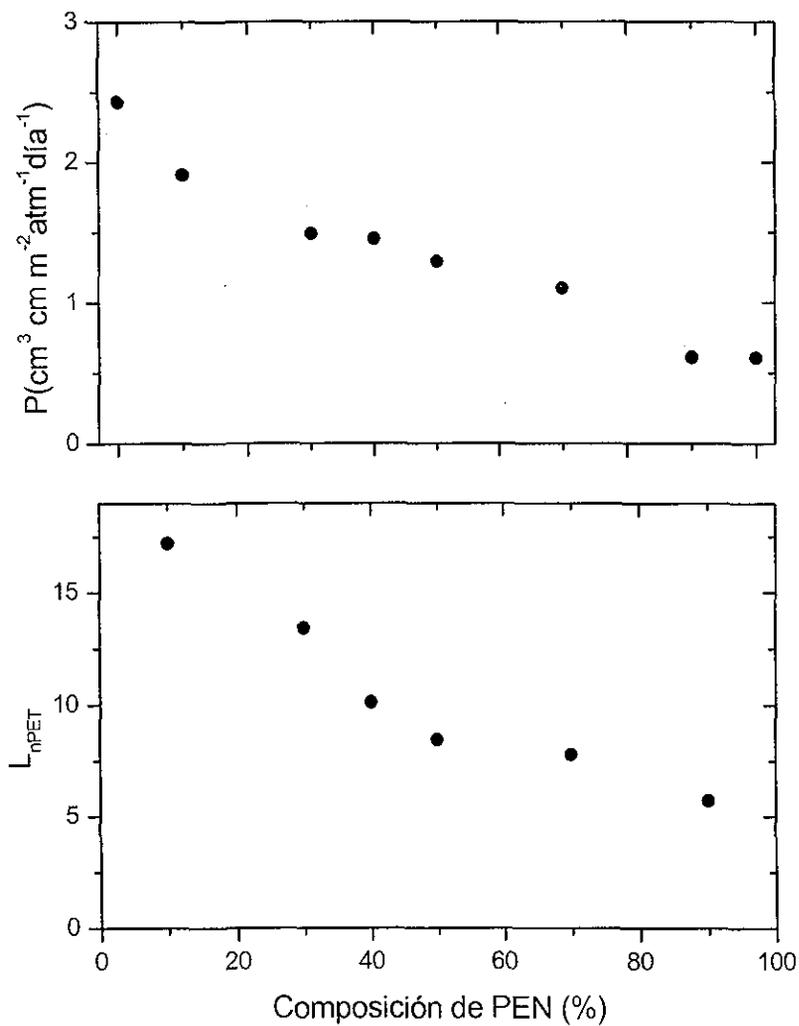


Figura 3.7.1.3. Variación del coeficiente de permeabilidad al CO_2 y el tamaño de segmentos de PET en las películas.

3.7.2. Relación de la temperatura de transición vítrea y el grado de cristalinidad con las propiedades de barrera al O_2 y al CO_2 en las películas de las mezclas PET/PEN.

Polyakova *et.al.*²² en sus estudios sobre la copolimerización del sistema PET/PEN, encontraron que de acuerdo con los conceptos de volumen libre, la absorción o solubilidad del oxígeno en el PET en estado vítreo se da mediante el llenado de las cavidades existentes. Esto implica que la solubilidad debe ser proporcional a la cantidad de volumen libre, ya que el número de moléculas que se solubilizan es el mismo de los espacios disponibles para ser llenados. Además también demostraron que el cambio en la solubilidad es similar al cambio en el valor de la T_g con respecto a la composición. En el caso de las películas de las mezclas de PET/PEN mostraron el mismo comportamiento, cuando éstas fueron sujetas a la permeación al oxígeno tanto el coeficiente de solubilidad como las T_g para cada composición siguieron la misma tendencia como lo muestra la Figura 3.7.2.1.

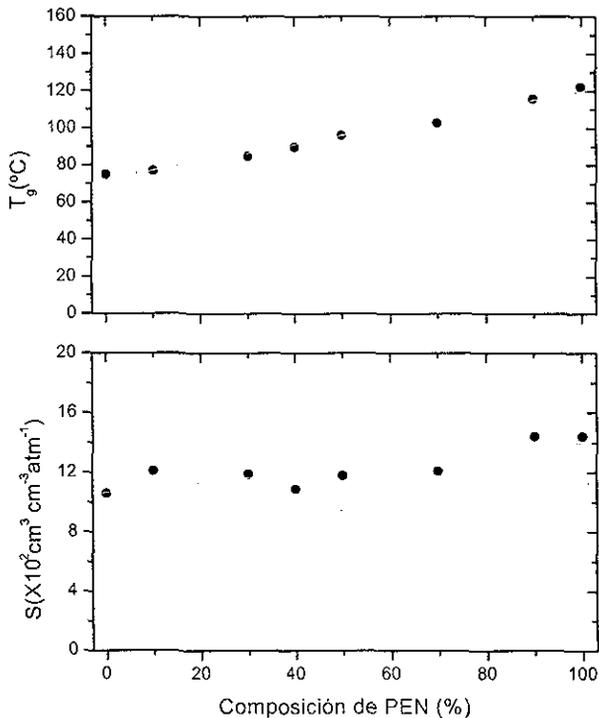


Figura 3.7.2.1. Comportamiento del coeficiente de solubilidad al O_2 y T_g con respecto a la composición en las películas PET/PEN.

En el caso del dióxido de carbono se presenta una situación muy similar a la del oxígeno en donde el coeficiente de permeabilidad y la T_g tienen un comportamiento muy parecido, y la explicación podría ser que la movilidad en las cadenas de los copolímeros formados esté restringida; además, la transición vítrea está asociada a movimientos cooperativos entre los segmentos de las cadenas y por ende con la generación del volumen libre estático, de ahí la relación con la solubilidad que también depende del volumen libre estático, porque es ahí donde se da la primera interacción entre las moléculas de gas y la matriz polimérica, es decir, el llenado de las cavidades que se forman entre los segmentos por las moléculas de oxígeno y dióxido de carbono y los movimientos que generan la transición vítrea son fenómenos que son simultáneos. En la Figura 3.7.2.2 se presenta el comportamiento del coeficiente de solubilidad al CO_2 y la T_g con respecto a la composición.

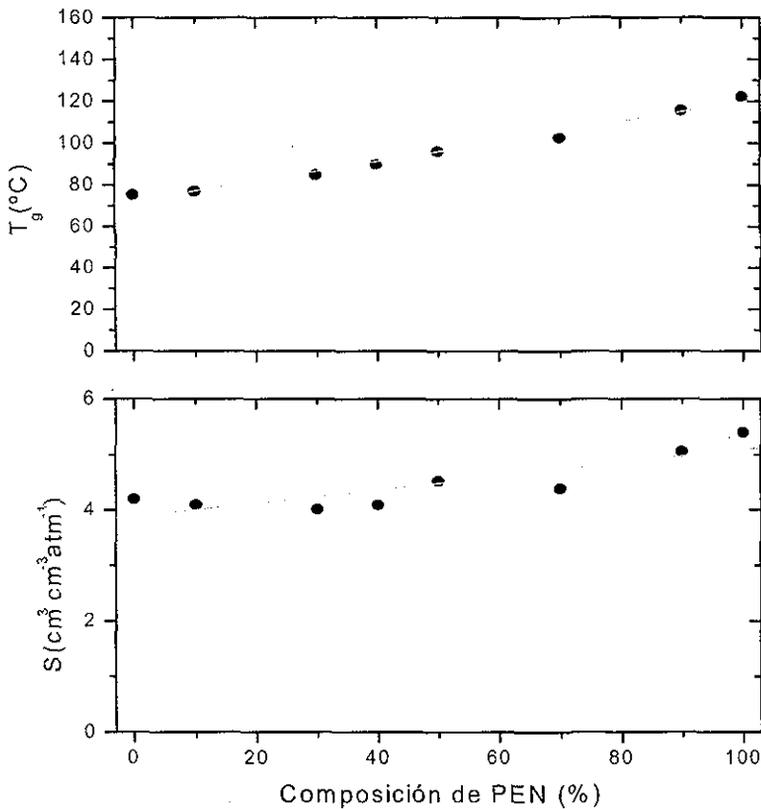


Figura 3.7.2.2 Comportamiento del coeficiente de solubilidad al CO_2 y la T_g con respecto a la composición en las películas de mezclas PET/PEN.

El porcentaje de cristalización fue se realizó mediante el análisis de las muestras por densidad, pruebas realizadas en el Case Western Reserve University. Para ello se empleó una columna de gradiente a 23°C donde las películas son sumergidas en una mezcla de soluciones de densidad conocida; para calcular la cristalinidad de las películas se empleó la siguiente relación ²⁷:

$$X_p = \frac{\rho - \rho_a}{\rho_c - \rho_a}$$

donde ρ es la densidad de la muestra semicristalina, ρ_a es la densidad de los polímeros totalmente amorfos y ρ_c de la densidad del polímero perfectamente cristalino. Los valores usados para PET y PEN fueron ρ_a 1.3347 y 1.3267 g cm⁻³ respectivamente, en tanto que sus valores de ρ_c 1.4534 y 1.4109 g cm⁻³, respectivamente. En la Figura 3.7.2.3 se presenta el comportamiento de la variación de la densidad y del porcentaje de cristalización con respecto a la composición, en ésta puede notarse que las películas con composición 10/90 y 90/10 presentan cristalinidades muy altas, la tendencia en el comportamiento de las demás composiciones se mantuvieron por debajo del 10%, que son valores razonables ya que las películas eran completamente amorfas.

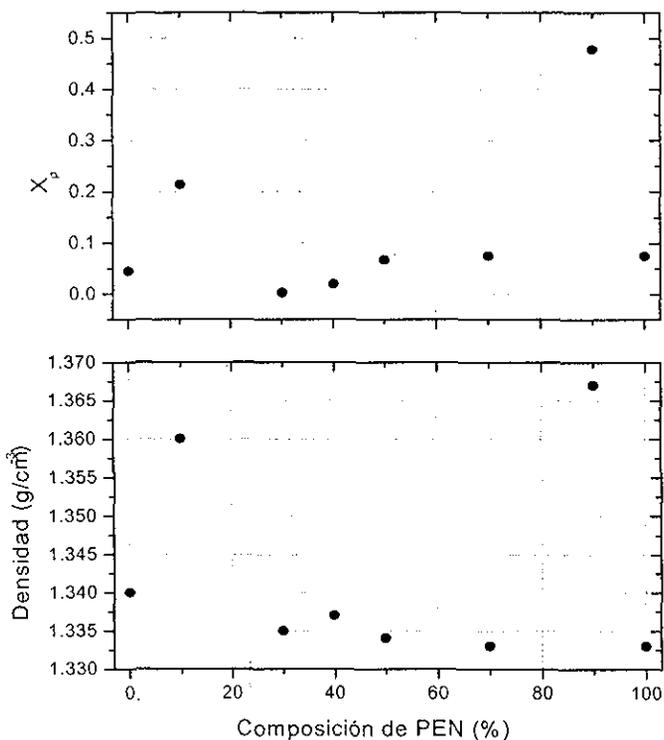


Figura 3.7.2.3. Comportamiento de la densidad y el grado de cristalinidad con respecto a la composición en las películas.

La relación entre el grado de cristalinidad y las propiedades de transporte es muy difícil de establecer, ya que hay que cuantificar la fase amorfa con mucha precisión, sin embargo puede observarse que por el aumento en la cantidad de PEN, la solubilidad tanto al oxígeno como al dióxido de carbono aumentan, no así la difusividad ni la permeabilidad. Es evidente que al aumentar la cristalinidad de las películas la permeación disminuye debido a que las regiones cristalinas no permiten el transporte de las moléculas de gases. Sin embargo, en las mezclas PET/PEN no se puede generalizar ese postulado, ya que su comportamiento es muy irregular. En las Tablas 3.7.2.1 y 3.7.2.2 se resumen los datos de las propiedades de barrera y los porcentajes de cristalinidad para el oxígeno y el dióxido de carbono.

Muestra	X_p (%)	$S(\text{cm}^3\text{cm}^{-3}\text{atm}^{-1})$	$D(\text{X}10^{13}\text{m}^2\text{s}^{-1})$	$P(\text{cm}^3\text{cm m}^{-2}\text{atm}^{-1}\text{día}^{-1})$
PET	4.46	10.6	4	0.368
90/10	21.31	12.1	3.2	0.334
70/30	0.251	11.9	2.8	0.288
60/40	1.93	10.9	3.1	0.292
50/50	6.69	11.8	2.3	0.235
30/70	7.48	12.1	2	0.209
10/90	47.86	14.4	1.2	0.149
PEN	7.47	14.4	1.1	0.137

Tabla 3.7.2.1. Variación de los porcentajes de cristalinidad y las propiedades de transporte al oxígeno.

Muestra	X_p (%)	$S(\text{cm}^3\text{cm}^{-3}\text{atm}^{-1})$	$D(\text{X}10^{14}\text{m}^2\text{s}^{-1})$	$P(\text{cm}^3\text{cm m}^{-2}\text{atm}^{-1}\text{día}^{-1})$
PET	4.46	4.1977	6.7	2.43
90/10	21.31	4.0937	5.4	1.91
70/30	0.251	4.0105	4.3	1.49
60/40	1.93	4.0932	4.1	1.45
50/50	6.69	4.5244	3.3	1.29
30/70	7.48	4.3901	2.9	1.10
10/90	47.86	5.0512	1.4	0.61
PEN	7.47	5.3982	1.3	0.606

Tabla 3.7.2.2. Variación del porcentaje de cristalinidad y de las propiedades de transporte al dióxido de carbono.

Capítulo IV

4. Conclusiones y recomendaciones.

Las propiedades de barrera a gases en los polímeros constituyen una importante área de investigación y desarrollo en diversos sectores industriales, en el caso de los materiales para la fabricación de recipientes para alimentos y envases para bebidas carbonatadas recientemente han adquirido una gran relevancia sobre todo porque México es un gran consumidor de este tipo de productos. En este trabajo de investigación en particular se estudiaron las propiedades de transporte al oxígeno y dióxido de carbono en las mezclas de PET/PEN, obtenidas mediante procesamiento reactivo en diferentes proporciones en peso. Cabe mencionar que en la literatura se ha publicado muy poco al respecto en la obtención de estos materiales por este método.

El análisis de resultados establece que el proceso de transporte de las moléculas de oxígeno y dióxido de carbono depende en gran medida de la microestructura del material. De esta forma se pueden puntualizar los siguientes aspectos en cuanto a los resultados obtenidos en las medidas de los parámetros de transporte:

- El coeficiente de solubilidad tanto al oxígeno como al dióxido de carbono en las películas aumenta a medida que la cantidad de PEN también aumenta, debido a que la generación del volumen libre dinámico es menor, debido a la restricción de los movimientos de los segmentos ocasionada por la poca flexibilidad de las cadenas, lo que trae como consecuencia que las moléculas de gas se condensen dentro de las cavidades.
- El comportamiento del coeficiente de difusividad en los dos casos tiene una tendencia a disminuir cuando la cantidad de PEN aumenta en las mezclas, esto puede entenderse principalmente porque las moléculas de gas se solubilizan más, y el paso de ellas está restringido por la baja frecuencia de saltos que éstas deberían hacer para poder transportarse a través del polímero, debido a la restricción en los movimientos cooperativos de los segmentos.
- Los valores del coeficiente de permeabilidad para los dos gases tienden a disminuir conforme aumenta la cantidad de PEN en las películas, así como sucedió con la difusividad, la permeabilidad es una medida del número de moléculas de gas que pasan a través de la película y la difusión está restringida por lo mismos factores.
- Las películas son más permeables al dióxido de carbono que al oxígeno, ya que los valores del coeficiente de difusión son mayores en el caso del dióxido de carbono lo que implica que pasan más moléculas de este gas por las películas.

Uno de los principales factores que controla la microestructura de este material es la reacción de transesterificación. De acuerdo con los datos del análisis de los espectros de RMN ^1H se encontró que el grado de transesterificación apenas alcanzó el 12% en las películas, mientras que en las resinas fue ligeramente menor, esto permite inferir que durante la obtención de las películas hubo un proceso adicional de reacción debido a las resinas estuvieron sometidas a un calentamiento extra que ocasionó que la estructura del material cambiara un poco. A este respecto se puede puntualizar lo siguiente:

- La reacción de transesterificación determina el tipo de copolímero que se forma, que en este caso se acerca al de uno al azar, sin embargo, el grado de aleatoriedad es bajo ya que el valor de este fluctúa alrededor de 0.23 tanto en las películas como en las resinas.
- El tamaño de los segmentos de PET, que se determina mediante el análisis de resonancia disminuye conforme aumenta el contenido de PEN, al mismo tiempo que la tendencia en el coeficiente de permeabilidad también disminuye, por lo que hay una relación directa entre el tamaño de los segmentos de PET y la permeabilidad de los dos gases en las películas.
- Por las condiciones en las cuales se procesaron los materiales y la atmósfera que se utilizó, se supuso que la degradación de los materiales fue mínima.

En el mejoramiento de las propiedades del PET, también se contemplaron las características térmicas, en este sentido los resultados permiten establecer lo siguiente:

- Los valores de la T_g , tanto en las resinas como en las películas, aumentan conforme aumenta la cantidad de PEN, en algunos casos este aumento coinciden con los valores teóricos y se presentan ciertas diferencia entre el valor de las resinas y de las películas debido al proceso adicional que sufrieron las resinas.
- El cambio en el valor de las T_g de las películas se debe a una reestructuración en la conformación del material, debido al cambio de una estructura semicristalina en las resinas a una predominantemente amorfa en las películas. Asimismo, la discontinuidad que se observa en los termogramas de las películas se debe principalmente a un fenómeno de relajación estructural de la fase amorfa en los materiales, que se manifiesta mediante la entalpía de relajación.
- La relación entre la T_g y el coeficiente de solubilidad es fuerte, a medida que la cantidad de PEN aumenta estos valores siguen la misma tendencia a aumentar, debido a que tanto la solubilidad como la transición vítrea son causa de que en el material se den movimientos cooperativos entre los segmentos, además de los movimientos naturales de las cadenas del material.

- La cristalinidad de las películas es baja, ya que éstas son amorfas en un gran porcentaje. El comportamiento de esta importante característica es muy difícil de relacionar con las propiedades de transporte, ya que se necesitaría conocer como se da el proceso de transporte a estos gases en materiales completamente amorfos. Los datos de densidad proporcionados también por el Case Western Reserve University indican que la cristalinidad de las películas apenas alcanza el 10%. A pesar de que estos valores son relativamente bajos, los materiales obtenidos pueden ser fácilmente comparables con inclusive copolímeros de PET y tienen el mismo comportamiento.

En cuanto a los valores de la viscosidad inherente y de las propiedades mecánicas es información complementaria que sirve para potenciar el uso de estos materiales.

- Los valores de la viscosidad inherente tanto de las resinas como de las películas muestran que hay una degradación del material. Sin embargo, en los espectros de resonancia no se observó ninguna señal que indicará la presencia de grupos terminales que pudieran formarse a causa de la degradación. Por lo que se puede considerar que los materiales no se degradaron durante el procesamiento ni en la elaboración de las películas.
- Las propiedades de tensión, como son el esfuerzo y deformación a la ruptura, de las películas son comparables con aquellas que se obtuvieron por otros métodos, en particular la incorporación de PEN mejoró de forma sustancial estas propiedades.

En resumen se puede concluir que los principales factores que controlan el proceso de transporte de gases tales como el oxígeno y dióxido de carbono son: tipo de copolímero y la longitud de los segmentos que lo conforman ya que las propiedades de transporte están más relacionadas con la microestructura del material y su conformación. Este hecho está ligado con la reacción de transesterificación que a su vez tiene una relación muy estrecha con las condiciones de procesamiento. Asimismo, la correspondencia entre las propiedades térmicas y la solubilidad se debe a la historia térmica del material y a su morfología. De esta manera se puede decir que los factores que tienen un efecto importante en las medidas de las propiedades de barrera a gases tiene que ver con el diseño molecular que se alcance durante el procesamiento de los materiales.

Se logró la optimización de las propiedades de barrera a gases como el oxígeno y dióxido de carbono, térmicas y mecánicas del PET a partir de la incorporación en diferentes proporciones del PEN. Sin embargo, el emplear grandes cantidades de PEN no es práctico, ya que su costo es elevado. A pesar de este impedimento aún a bajas concentraciones de PEN, las propiedades del PET aumentaron en forma significativa. Para determinar cuál sería la mezcla óptima para utilizarse en la fabricación de envases y contenedores de alimentos, es necesario hacer una investigación en cuanto a los costos de los materiales así como de los requerimiento energéticos para poder procesarlos.

Recomendaciones.

Dado que las propiedades de barrera y térmicas dependen en gran medida de la microestructura del material y ésta a su vez está relacionada con el grado de transesterificación; lo que se recomienda es aumentar el grado de transesterificación mediante la temperatura, así como aumentar la velocidad de mezclado y hasta el uso de un catalizador que promueva de forma más efectiva la reacción de intercambio de ésteres. Asimismo, como el objetivo es mejorar las propiedades de barrera y térmicas del PET, se pueden utilizar otro tipo de poliésteres con mejores propiedades de barrera inclusive que las del PEN; pronto una compañía transnacional líder en la producción de polímeros lanzará al mercado un nuevo copoliéster a base de PET con unidades de isofalato que por sus características químicas posee mejores propiedades de barrera y que por supuesto será un material caro.

REFERENCIAS

- ¹ Centro Empresarial del Plástico, *Poliéster Termoplástico*, 1998.
- ² Enciclopedia del Plástico 2000. Tomo I. Centro Empresarial del Plástico.
- ³ Dzieciol M, Trzeszczyński J, *Studies of Temperature Influence on Volatile Thermal Degradation Products of Poly(ethylene terephthalate)*, *J. Of. Polym. Sci.*, **69**, 2377 (1998).
- ⁴ Occhiello E, Abis L, *New polymeric materials for containers manufactured based on PET/PEN copolymers and blends*, *Polymer for Advanced Technologies.*, **7**, 365 (1996).
- ⁵ Jabarin S, *The Polymeric Materials Encyclopedia*, 1996.
- ⁶ Amoco NDC, *Extending the Use of Polyesters in Packaging*, Bulletin FA-13B, Amoco Chemical, April 1996.
- ⁷ Información de datos económicos acerca del PET, Tecnon Ltd.
- ⁸ Ihm D.W., Chang C.G., *et al.*, *Miscibility of Poly(ethylene terephthalate)/Poly(ethylene 2,6-naphthalate) Blends by Transesterification*, *J. of Polym. Sci. Part A : Polym Chem.*, **34**, 1305 (1994).
- ⁹ Amoco NDC, *Elements.*, Vol.4., Spring'97.
- ¹⁰ Chun-Shan Wang and Yih-Min Sun, *Studies on the Formation of PEN.II. Polymerization of Bis(hydroxyethyl)naphthalate by Various Metallic Catalyst*, *J. of Polym. Sci. Part A: Polym. Chem.*, **32**, 1305 (1994).
- ¹¹ Hernández M.A., *et al.*, *Boletín de la Sociedad Polimérica de México*, **1**, 9 (1999).
- ¹² Amoco NDC, *Extending Use of Polyesters in Films*, Bulletin FA-16B, Amoco Chemicals, January 1996.
- ¹³ Amoco NDC, *High Performance Fiber Applications*, Bulletin FA-14A, Amoco Chemicals, October 1995.
- ¹⁴ Utracki L.A., *Polymer Alloys and Blends*, Hanser: Munich (1989).
- ¹⁵ Stewart M.E., Cox A.J. and Naylor D.M., *Reactive Processing of Poly(ethylene 2,6-naphthalene dicarboxylate)/ Poly(ethylene terephthalate) blends*, *Polymer*, **34**, 4060 (1993).
- ¹⁶ Kyotani M., Pudjastuti W. and Saeed A., *Rheological, Thermal, and Mechanical Properties of Poly(ethylene naphthalate)/Poly(ethylene terephthalate) Blends*, *J. Macromol. Sci: Phys*, **38**, 197 (1999).

- ¹⁷Collins S, Peace S and Richards R, *Transesterification in Poly(ethylene terephthalate)*. *Molecular Weight and End Group Effects*, *Macromolecules*, **33**, 2981 (2000).
- ¹⁸Alexandrova L, Cabrera A, Hernández M.A., Abadie M.J.M., Manero O, Likhatchev D, *Transesterification in poly(ethylene terephthalate)/poly(ethylene 2,6-naphthalate dicarboxylate) blends: Model compounds study*, *Polymer* (in print).
- ¹⁹Kenwright A.M., Peace S.K., Richards R.W., *Transesterification in Poly(ethylene 2,6-naphthalene dicarboxylate)/poly(ethylene terephthalate) blends: the influence of hydroxyl end groups*, *Polymer*, **40**, 5851 (1999).
- ²⁰Sperling L.H., *Introduction to Physical Polymer Science*, John Wiley & Sons, Inc, 1992.
- ²¹Frisch H.L., *Sorption and Transport in Glassy Polymers-A Review*, *Polym. Eng. Sci.*, **20**, 2 (1980).
- ²²Polyakova A, Connor D.M., Collard D.M., Schiraldi D.A., Hiltner A, Baer E, *Oxygen-barrier properties of polyethylene terephthalate modified with a small amount of aromatic comonomer*, *J. Polym. Sci.: Part B: Polym. Phys.*, **39**, 1900 (2001).
- ²³Barbari T.A., *Dual-mode free volume model for diffusion of gas molecules in glassy polymers*, *J. Polym. Sci., B: Polym. Phys.*, **35**, 2228 (1995).
- ²⁴Koros W.J. and Paul D.R., *Sorption and Transport of CO₂ Above and Below the Glass Transition of Poly(ethylene terephthalate)*, *Polym. Eng. Sci.*, **20**, 14 (1980).
- ²⁵Petropoulos J.H., *A generalized, topologically consistent dual mode transport for glassy polymer-gas systems*, *J. Polym. Sci., Part B: Polym. Phys.*, **27**, 603 (1989).
- ²⁶Vieth W.R., Alcalay H.H and Frabetti A.J., *Solution of gases in oriented Poly(ethylene terephthalate)*, *J. of Appl. Polym. Sci.*, **8**, 2125 (1964).
- ²⁷Slee J.A., Orchard G.A., Bacer D.I. and Ward I.M., *The transport of oxygen through oriented poly(ethylene terephthalate)*, *J. of Polym. Sci.: Part B: Polym. Phys.*, **27**, 79 (1989).
- ²⁸Sefcik M.D., Schaefer J. and May F.L., *Diffusivity of gases and main-chain cooperative motions in plasticized Poly(vinyl Chloride)*, *J. of Polym. Sci.: Polym. Phys.*, **21**, 1041 (1983).
- ²⁹Peace R.J. and Datyner A., *Statistical mechanical model of diffusion of complex penetrants in polymers. I. Theory*, *J. Polym. Sci., Polym. Phys.*, **17**, 1675 (1979).

- ³⁰Cain E, and Wen W, Inglefield P.T., Carley B.J. and Bendler J.T., *Dual-mode interpretation of spin relaxation for $^{13}\text{CO}_2$ sorbed in Polycarbonate*, *J. Polym. Sci., Polym. Phys.*, **29**, 1009 (1991).
- ³¹Vieth W.R., *Diffusion in and through polymers*, Hanser: Munich (1991).
- ³²Michaels A.S., Vieth W.R. and Barrie J.A., *Solution of gases in Polyethylene Terephthalate*, *J.of. Appl. Phys.*, **34**, 1 (1963).
- ³³Michaels A.S., Vieth W.R. and Barrie J.A., *Diffusion of gases in Polyethylene Terephthalate*, *J.of. Appl. Phys.*, **34**, 13 (1963).
- ³⁴Brolly J.B., Bower D.I. and Ward I.M., *Diffusion and Sorption of CO_2 in Poly(ethylene terephthalate) and Poly(ethylene naphthalate)*. *J. of. Polym. Sci.:Part B. Polym. Phys.*, **34**, 769 (1996).
- ³⁵Polyakova A, Connor D.M., Schiraldi D.A., Hiltner A, Baer E, *Oxygen-barrier properties of copolymers based on ethylene terephthalate*, *J. Polym. Sci.: Part B: Polym. Phys.*, **39**, 1889 (2001).
- ³⁶Polyakova A, Connor D.M., Collard D.M., Schiraldi D.A., Hiltner A, Baer E, *Effect of crystallization on oxygen-barrier properties of copolyesters based on ethylene terephthalate*, *J. Polym. Sci.: Part B: Polym. Phys.*, **39**, 1911 (2001).
- ³⁷McGonigle E.A., Liggat J.J., Pethrick R.A., Jenkins S.D., Daly J.H., Hayward D., *Permeability of N_2 , Ar, He, O_2 and CO_2 through biaxially oriented polyester films-dependence on free volume*, *Polymer*, **42**, 2413 (2001).
- ³⁸Jordan S.S. and Koros W.J., *A free volume distribution model of gas sorption and dilation in glassy polymers*, *Macromolecules*, **28**, 2228 (1995).
- ³⁹Cabrera A.A., *Estudio cinético de la reacción de transesterificación entre PET/PEN: Estudio con compuestos modelo*, *Tesis Licenciatura, Facultad de Química, UNAM* (2001).
- ⁴⁰Meares P., *The diffusion of gases through polyvinyl acetate*, *J. Am. Chem. Soc.*, **76**, 3415 (1954).
- ⁴¹Crank J., *The Mathematics of Diffusion*, 2nd Edition, Clarendon Press, Oxford, 1975.
- ⁴²Patchek T.D., Jabarin S.A., *Structure and morphology of PET/PEN*, *Polymer*, **42**, 8975 (2001).
- ⁴³Alves N.M., Mano J.F., Balaguer E, Meseger Dueñas J.M., and Gómez Ribelles J.L., *Glass transition and structural relaxation in semi-crystalline poly(ethylene terephthalate): a DSC study*, *Polymer*, **43**, 4111 (2002).